

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C02F 9/14

//(C02F9/14,1:66,

1:72,3:00,

3:10)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02136127.4

[43] 公开日 2004年1月21日

[11] 公开号 CN 1468816A

[22] 申请日 2002.7.19 [21] 申请号 02136127.4

[71] 申请人 上海电力学院

地址 200090 上海市杨浦区平凉路2103号

[72] 发明人 王罗春

[74] 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

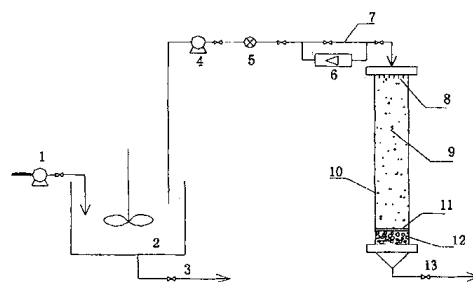
代理人 吴宝根

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

[54] 发明名称 催化氧化—生化联合处理难降解有机废水的方法及装置

[57] 摘要

本发明涉及一种催化氧化—生化联合处理难降解有机废水的方法及其装置，其特点是，首先在有机催化剂的条件下经化学氧化转化为能生化降解的有机废水，然后再经矿化垃圾生物反应器进行后续生化处理，以较低的处理费用使难生化降解有机废水处理达标。本发明设计科学，结构合理，处理费用低，处理效果好。经本发明处理后，废水的COD<sub>Cr</sub>能降至100mg/L。



ISSN 1008-4274

- 1、一种催化氧化—生化联合处理难降解有机废水的方法，其特征在于，该方法包括下列步骤：
  - (1) 调节被处理水的 pH 为 2.0，在废水中投入氧化剂和催化剂；
  - (2) 待催化氧化反应完成后，调节被处理水的 pH 为 7.0 左右；
  - (3) 在步骤 (1)、(2) 的同时，用生活污水对矿化垃圾生物反应器进行生物接种至出水水质稳定；
  - (4) 催化氧化处理后的废水的上清液通过布水器从顶部注入矿化垃圾生物反应器，处理后的废水从矿化垃圾生物反应器的底部排出。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述的催化氧化处理被处理废水时，所投加的氧化剂与催化剂的摩尔比为 80:1。
- 3、实现权利要求 1 所述方法的装置，其特征在于，该装置由泵 (1)、化学反应器 (2)、排泥管 (3)、蠕动泵 (4)、时间控制器 (5)、流量计 (6)、管道 (7)、布水器 (8)、矿化垃圾生物反应器 (10) 组成；泵 (1) 的吸入口接废水泵入水管，排出口通过管道接入化学反应器 (2)；蠕动泵 (4) 的吸入口通过管道接入化学反应器 (2)，排出口通过管道 (7) 接入矿化垃圾生物反应器 (10) 的布水器 (8)；时间控制器 (5) 和蠕动泵 (4) 相串联。
- 4、根据权利要求 3 所述的装置，其特征在于，所述的矿化垃圾生物反应器 (10) 填料塔为圆柱形，填料塔顶部为布水器 (8)，填料塔上部置有矿化垃圾填料 (9)，下部置有碎石层 (12)，两者隔有一筛孔板 (11)，经处理后的废水由出水管道 (13) 排出。
- 5、根据权利要求 3 所述的装置，其特征在于：所述化学反应器 (2) 为间歇式反应器，反应器的底部设有排泥管 (3)。
- 6、根据权利要求 3 所述的装置，其特征在于：所述矿化垃圾填料 (9) 为直径小于 1cm 的矿化垃圾，矿化垃圾层的高度为 90cm。
- 7、根据权利要求 3、4 所述的装置，其特征在于：所述的在填料塔下部置有碎石层 (12) 高度为 8cm 的碎石，其中上部 3cm 高的碎石直径为 1 cm，

下部 5cm 高的碎石直径为 2 cm。

## 催化氧化—生化联合处理难降解有机废水的方法及装置

### 技术领域

本发明涉及以化学方法和生物方法联合处理难降解有机废水的方法及装置。

### 背景技术

难生化降解有机废水处理一直是污水处理面对的难题，亦即是近年来研究的热门课题。人们一般采用两类方法进行处理：一是利用臭氧或 Fenton 试剂或 UV/Fenton 试剂等纯化学氧化法，在一定条件下，使难降解有机物完全氧化，变成无机物和  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ；二是利用臭氧或 Fenton 试剂或 UV/Fenton 试剂等纯化学氧化法，在一定条件下，使难降解有机物部分氧化，变成可生化降解的有机物和  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ，然后用厌氧法或活性污泥法进行后续的生物处理，使可生化降解的有机物完全矿化，变成无机物和  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 。但上述方法大多数处于实验阶段，尚未进入生产性应用。

本发明的目的是提供一种经催化氧化反应后再进行后续生化处理的、处理费用较低、并能达标的难生化降解有机废水处理方法及装置。

本发明的技术方案是这样来实现的，该方法及其装置是使被处理的难生化降解的有机废水首先在有催化剂的条件下经化学氧化转化为能生化降解的有机废水、然后再经矿化垃圾生物反应器进行后续生化处理。其方法的步骤为：

- (1) 调节被处理水的 pH 为 2.0，在废水中投入氧化剂和催化剂；
- (2) 待催化氧化反应完成后，调节被处理水的 pH 为 7.0 左右；
- (3) 在步骤 (1)、(2) 的同时，用生活污水对矿化垃圾生物反应器进行生物接种至出水水质稳定；
- (4) 催化氧化处理后的废水的上清液通过布水器从顶部注入矿化垃圾生物反应器，处理后的废水从矿化垃圾生物反应器的底部排出。

为实现上述方法的装置，其特点是，该装置由化学反应器、泵、蠕动泵、

间控制器、流量计、管道、布水器、矿化垃圾生物反应器组成，泵的吸入口接废水泵入水管，排出口通过管道接入化学反应器；蠕动泵的吸入口通过管道接入化学反应器，排出口通过管道接入矿化垃圾生物反应器的布水器；时间控制器和蠕动泵相串联。

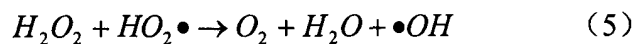
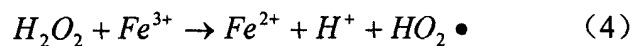
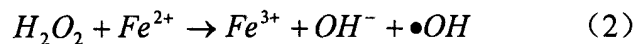
本发明的设计原理是：在 pH=2.0 的酸性条件下，根据难生化降解有机废水的有机物浓度加入适量氧化剂  $H_2O_2$ ，控制氧化剂  $H_2O_2$  和催化剂  $Fe^{2+}$  的摩尔比为 80:1，部分氧化废水中的难生化降有机物，使废水的  $BOD_5$  与  $COD_{Cr}$  之比值由不足 0.1 上升至 0.3。用生活污水对矿化垃圾生物反应器进行接种，调节经催化氧化处理废水的  $pH \approx 7.0$ ，用蠕动泵将此废水注入矿化垃圾生物反应器的布水器，使其均匀地加入到反应器中。根据难生物降解有机废水的性质和其有机物的浓度，调节进水负荷和停留时间，使反应器出水  $COD_{Cr} \leq 100mg/L$ ，达到排放标准。

本发明难生化降解有机废水催化氧化部分氧化废水中的难生化降有机物的机理是：

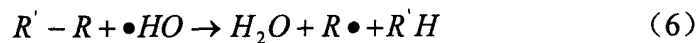
#### 一、羟基自由基 $\cdot OH$ 的生成



同时



#### 二、有机物的部分氧化



本发明设计科学，结构合理，处理费用低，处理效果好。经本发明处理后，

废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  能降至 100mg/L，达到排放标准。

附图说明

图 1 为反应装置图

本发明的方法及装置由以下实施例进一步详细说明。

由图 1 所示，实现本发明方法的装置包括：泵 1、化学反应器 2、排泥管 3、蠕动泵 4、时间控制器 5、流量计 6、管道 7、布水器 8、矿化垃圾生物反应器 10。泵 1 的吸入口接废水泵入水管，排出口通过管道接入化学反应器 2，催化氧化过程产生的污泥由化学反应器 2 的排泥管 3 排出；蠕动泵 4 的吸入口通过管道接入化学反应器 2，排出口通过管道 5 接入矿化垃圾生物反应器 10 的布水器 8；时间控制器 5 和蠕动泵 4 相串联。矿化垃圾生物反应器 10 填料塔为圆柱形，填料塔顶部为布水器 8，填料塔上部置有矿化垃圾填料 9，下部置有碎石层 12，两者隔有一筛孔板 11，经处理后的废水由出口管道 13 排出。化学反应器 2 为间歇式反应器。

矿化垃圾生物反应器 10 的填料塔为圆柱形，其高度为 100cm、内径为 50cm。该矿化垃圾生物反应器 10 自上至下包括布水器 8、矿化垃圾填料层 9、筛孔板 11 和碎石层 12。矿化垃圾填料粒径小于 1cm，矿化垃圾层高度为 90cm。碎石层高度为 8cm，其中上部碎石直径约为 1 cm、高度为 3cm，下部碎石直径约为 2 cm、高度为 5cm。出水排出口 13 在矿化垃圾生物反应器 10 的最底端。

一个电厂离子交换树脂再生废水的处理实施例。该电厂除盐系统的离子交换树脂再生废水，日产量达数百吨， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 200~300 mg/L。其  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  虽然不高，但由于含有大量在  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  测定过程中重铬酸钾无法氧化的腐殖质、富里酸等难生化降解高分子化合物。故一般的废水处理方法如絮凝法、常规化学氧化法、生化法均很难凑效。因此，本实施例用化学氧化和生物法联合处理的方法及为此方法而设置的如上所述的装置，1、将废水泵入化学反应器 2，将废水的 pH 值调节至 2.0，向每升废水加入 8ml30% 的过氧化氢和一定量的硫酸亚铁，控制氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂  $\text{Fe}^{2+}$  的摩尔比为 80:1。2、反应 4 小时后，调节其 pH 值约为 7.0，使废水中的污泥沉淀完全。3、与步骤 1、2 的同时，以生活污水对矿化垃圾生物反应器 10 进行生物接种至出水水质稳定。4、将经 Fenton 试剂

( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) 催化氧化预处理后废水的上清液通过布水器 8 由蠕动泵 4 泵入矿化垃圾生物反应器 10, 控制进水流速, 使矿化垃圾生物反应器矿化垃圾上层无积水。待进水完成后将化学反应器底部污泥通过排泥管排出。处理后的出水由反应器底部出口 13 排出, 从而完成电厂离子交换树脂再生废水的催化氧化与矿化垃圾生物反应器联合处理。经此法处理后, 出水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  下降至  $100 \text{ mg/L}$  以下,  $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ , 符合电厂的废水排放标准。该法与 Fenton 试剂单独处理相比, 费用可以节省 80%, 且出水水质要优于 Fenton 试剂单独处理。

