



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102417258 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 18

(21) 申请号 201110356732. 0

(22) 申请日 2011. 11. 11

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

(72) 发明人 雷利荣 李楠 李友明

(51) Int. Cl.

C02F 9/04(2006. 01)

C02F 1/78(2006. 01)

C02F 103/28(2006. 01)

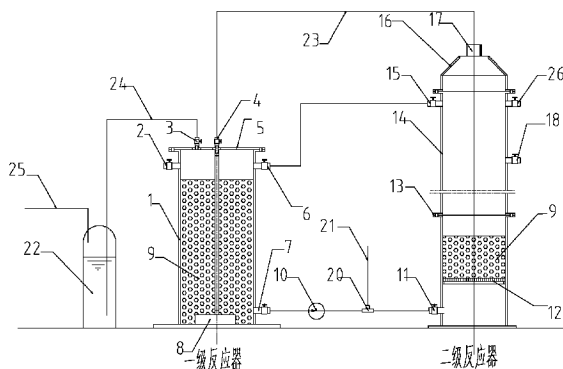
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置及其处理方法

(57) 摘要

本发明公开了催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置及其处理方法。该装置包括均内置有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂的一级反应器和二级反应器、尾气接受瓶以及射流器和泵；一级反应器槽体上设置有第一进水口、第一出水口、回流口，顶盖上设置有第一进臭氧口和尾气口，槽体内设置有曝气器；二级反应器槽体上设置有第二进水口、第二出水口及第三出水口和取样口，其顶盖上设置有第二尾气口。废水首先进入一级反应器，再泵送至射流器、二级反应器，进行催化剂协同臭氧处理，实现对废水中有机物的有效降解。本发明处理效果好、臭氧利用率高、操作维护方便、投资省，COD 去除率在 60% 以上，色度去除率达到 92% 以上。



1. 催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置,其特征在于包括尾气接受瓶(22)、泵(10)、射流器(20)、一级反应器和二级反应器;

所述一级反应器包括内含有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9)的一级反应器槽体(1)及其顶盖(5),在一级反应器槽体(1)内底部设置有曝气器(8),槽体上设置有第一进水口(2)、第一出水口(7),顶盖(5)上设置有第一尾气口(3)以及第一进臭氧口(4);

所述二级反应器包括二级反应器槽体(14)及其顶盖(16);二级反应器槽体(14)内设置有支撑布气板(12),支撑布气板(12)上承载有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9),槽体上设置有第二进水口(11)及第二出水口(26),顶盖(16)上设置有第二尾气口(17);

第一进臭氧口(4)一端通过管道与曝气器(8)连接,另一端再通过第二尾气管(23)与第二尾气口(17)连接;第一出水口(7)、泵(10)、射流器(20)及第二进水口(11)通过管道依次连接,射流器(20)上设置有进臭氧管(21);

尾气接受瓶(22)通过第一尾气管(24)与第一尾气口(3)连接,并且尾气接受瓶(22)还设置有通向大气空间的排气管(25)。

2. 根据权利要求1所述的装置,其特征在于所述一级反应器槽体(1)还设置有回流口(6),二级反应器槽体(14)还设置有第三出水口(15),回流口(6)与第三出水口(15)通过管道连接,该连接管道上安装有阀门。

3. 根据权利要求1或2所述的装置,其特征在于所述二级反应器槽体(14)上还设置有取样口(18)。

4. 根据权利要求3所述的装置,其特征在于所述二级反应器槽体(14)为一体成型或者拼装成型。

5. 根据权利要求4所述的装置,其特征在于所述二级反应器槽体(14)为拼装成型时,槽体通过密封件(13)进行密封。

6. 根据权利要求5所述的装置,其特征在于所述活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9)的活性吸附材料为活性炭,过渡金属氧化物为Mn、Ni、Ti、Zr的氧化物中的一种以上。

7. 根据权利要求6所述的装置,其特征在于所述活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9)中任一种氧化物的质量均为活性炭质量的2%~10%。

8. 权利要求1至7之一所述催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置进行废水处理的方法,其特征在于步骤如下:

制浆废水从一级反应器的第一进水口(2)进入一级反应器槽体(1)内,与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9)混合接触后,从第一出水口(7)流出,由泵(10)泵送至射流器(20),与从进臭氧管(21)流送至射流器(20)内的臭氧气体混合后,形成气水混合物,气水混合物经二级反应器的第二进水口(11)进入二级反应器槽体(14)内,与反应器内支撑布气板(12)上承载的活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9)接触进行催化剂催化臭氧协同处理,处理后的气水混合物到达二级反应器槽体(14)的顶部后进行气水分离,分离后的尾气从第二尾气口(17)经第二尾气管(23)流送至第一进臭氧口(4),并进入曝气器(8),为一级反应器提供臭氧,臭氧与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂(9)

和制浆废水混合接触后发生催化臭氧处理,处理后产生的尾气再从第一尾气口(3)经第一尾气管(24)排入尾气接收瓶(22),经吸收残余臭氧后经排气管(25)进入大气环境;在二级反应器槽体(14)顶部气水分离产生的废水则从第二出水口(26)排出。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于所述在二级反应器槽体(14)顶部气水分离产生的废水从第三出水口(15)经回流口(6)进入一级反应器槽体(1),进行循环处理,再从第二出水口(26)排出。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其特征在于所述制浆废水的pH值为8~12、水温为19℃~30℃。

催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置及其处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制浆造纸废水的处理工艺,具体涉及催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置及其处理方法。

背景技术

[0002] 臭氧是一种强氧化剂,氧化还原电位为 2.07,对大多数有机物具有很强的氧化降解能力,且具有反应速度快的特点。臭氧既可用于生物处理前对废水进行预处理,提高废水可被微生物降解的能力,改善废水的生物处理效果;臭氧也可用于生物处理后对废水进行深度处理,以降解去除在废水的生物处理过程中未能去除的残余有机物,以及对废水的脱色。已有研究表明,臭氧氧化降解难生物降解有机物、发色有机物和毒性有机物效果良好。在利用臭氧处理废水的过程中,对于具有较高色度的废水,色度的去除率很高,经臭氧处理后色度去除率甚至达到 98% 以上;但是对废水中有机物的去除率并不高,总有机碳 (TOC) 或化学需氧量 (COD) 去除率一般不超过 40%。因此,近年来,通过研制和添加催化剂以提高臭氧处理过程中对有机物的降解效果成为国内外研究的热点。

[0003] 制浆造纸工业是我国废水和污染物排放的重要源头之一,物化结合生物处理工艺是制浆造纸工业废水处理主要的技术。但是,在当前的技术条件下,制浆中段废水经物化结合生物处理后并不能达到国家排放标准,因此在排放到环境水体前必须进行深度处理。已有应用臭氧来处理制浆造纸工业废水方面的研究,在去除废水的色度、提高其可生物处理性方面取得了较为明显的效果,但是臭氧对制浆废水中有机物的去除效果并不理想。另一方面,在臭氧处理废水过程中,存在着臭氧利用率较低的问题,大量的未参与反应的臭氧随着尾气排出,使处理成本较高。

发明内容

[0004] 为解决上述相关技术存在的缺陷和不足,本发明的目的在于提供催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置及其处理方法,该装置设计有内置有活性吸附材料负载过渡金属氧化物为催化剂的两级反应器,催化臭氧处理制浆造纸废水,可用于制浆造纸废水的处理和制浆造纸废水二级生物处理出水的深度处理。

[0005] 催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置包括尾气接受瓶 22、泵 10、射流器 20、一级反应器和二级反应器;

[0006] 所述一级反应器包括内含有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 的一级反应器槽体 1 及其顶盖 5,在一级反应器槽体 1 内底部设置有曝气器 8,槽体上设置有第一进水口 2、第一出水口 7,顶盖 5 上设置有第一尾气口 3 以及第一进臭氧口 4。

[0007] 所述二级反应器包括二级反应器槽体 14 及其顶盖 16;二级反应器槽体 14 内设置有支撑布气板 12,支撑布气板 12 上承载有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9,槽体上设置有第二进水口 11 及第二出水口 26,顶盖 16 上设置有第二尾气口 17。

[0008] 第一进臭氧口 4 一端通过管道与曝气器 8 连接,另一端再通过第二尾气管 23 与第

二尾气口 17 连接；第一出水口 7、泵 10、射流器 20 及第二进水口 11 通过管道依次连接，射流器 20 上设置有进臭氧管 21；

[0009] 尾气接受瓶 22 通过第一尾气管 24 与第一尾气口 3 连接，并且尾气接受瓶 22 还设置有通向大气空间的排气管 25。

[0010] 作为优选的，所述一级反应器槽体 1 还设置有回流口 6，二级反应器槽体 14 还设置有第三出水口 15，回流口 6 与第三出水口 15 通过管道连接，该连接管道上安装有阀门。

[0011] 作为优选的，所述二级反应器槽体 14 上还设置有取样口 18。

[0012] 所述二级反应器槽体 14 为一体成型或者拼装成型，为拼装成型时，槽体通过密封件 13 进行密封。

[0013] 所述活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 的活性吸附材料为活性炭，过渡金属氧化物为 Mn、Ni、Ti、Zr 的氧化物中的一种以上。

[0014] 所述活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 中任一种氧化物的质量均为活性炭质量的 2%~10%。

[0015] 利用上述催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置进行废水处理方法，步骤如下：

[0016] 制浆废水从一级反应器的第一进水口 2 进入一级反应器槽体 1 内，与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 混合接触后，从第一出水口 7 流出，由泵 10 泵送至射流器 20，与从进臭氧管 21 流送至射流器 20 内的臭氧气体混合后，形成气水混合物，气水混合物经二级反应器的第二进水口 11 进入二级反应器槽体 14 内，与反应器内支撑布气板 12 上承载的活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 接触进行催化剂催化臭氧协同处理，处理后的气水混合物到达二级反应器槽体 14 的顶部后进行气水分离，分离后的尾气从第二尾气口 17 经第二尾气管 23 流送至第一进臭氧口 4，并进入曝气器 8，为一级反应器提供臭氧，臭氧与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 和制浆废水混合接触后发生催化臭氧处理，处理后产生的尾气再从第一尾气口 3 经第一尾气管 24 排入尾气接收瓶 22，经吸收残余臭氧后经排气管 25 进入大气环境；在二级反应器槽体 14 顶部气水分离产生的废水则从第二出水口 26 排出。

[0017] 所述在二级反应器槽体 14 顶部气水分离产生的废水从第三出水口 15 经回流口 6 进入一级反应器槽体 1，进行循环处理，再从第二出水口 26 排出。

[0018] 为进一步实现本发明目的，所述制浆废水的 pH 值为 8~12、水温为 19℃~30℃。

[0019] 二级反应器槽体内催化剂的活性吸附材料除采用活性炭之外，还可以为 γ -氧化铝。

[0020] 所述活性炭负载过渡金属氧化物催化剂通过如下方法制备：

[0021] a) 将颗粒活性炭洗涤后干燥；

[0022] b) 将 Mn、Ni、Ti、Zr 等盐的一种以上溶于去离子水，形成含过渡金属的盐溶液，再将其与上述颗粒活性炭混合后在 100rpm~300rpm 的速度下振荡 2 小时，温度调节为 19~30℃；

[0023] c) 将经步骤 (b) 处理的含有活性炭颗粒的盐溶液在旋转蒸发器中蒸发至干得到负载有过渡金属的活性炭颗粒，旋转蒸发器温度设定为 50~60℃；

[0024] d) 将步骤 (c) 所得到的活性炭颗粒干燥后，在 400~700℃ 焚烧 2~6 小时并冷却、过 80 目筛，得到活性炭负载过渡金属氧化物催化剂。

[0025] 臭氧是一种强氧化剂,对多数有机物具有氧化降解能力,对废水的脱色及增强废水的可生物降解性具有良好的效果,但是单独臭氧处理对废水中有机物的去除率不高,且处理成本较高。而本发明的处理方法则是利用臭氧的氧化性、催化剂的吸附性能和臭氧与催化剂发生表面催化作用产生的自由基的强氧化性来处理制浆废水。

[0026] 在废水处理过程中,当有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂存在时,由于活性吸附材料本身具有较强的吸附性能,废水中的一部分有机物和溶解在废水中的臭氧逐渐吸附在其表面上并富集起来,导致活性吸附材料表面有机物和臭氧浓度均较高,与相邻的吸附态臭氧发生反应而被氧化降解。由于活性吸附材料表面有机物浓度较高,因此反应效率较高,速度很快。

[0027] 与此同时,臭氧分子与活性吸附材料以及过渡金属氧化物发生表面催化反应,生成了新生态的自由基(主要是 $\cdot\text{OH}$),对废水中有机物的降解产生了重要的影响。这些自由基或以溶解态存在于废水中,或者吸附在活性吸附材料表面上,有效地氧化降解废水中及吸附在活性吸附材料表面上的有机物。

[0028] 因此,可以认为,活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化臭氧处理制浆废水不仅利用了臭氧分子的强氧化性和活性吸附材料的吸附性能,而且臭氧分子与活性吸附材料及负载在活性吸附材料表面的过渡金属氧化物发生表面催化反应生成了新生态的自由基,对废水中有机污染物的氧化降解发挥了重要作用,有效提高了对废水 COD_{cr} 和色度的去除效果。

[0029] 由此可见,本发明通过臭氧的氧化性、催化剂的吸附性、臭氧与催化剂发生表面催化作用产生的自由基的强氧化性的联合协同作用,有效提高了对废水中有机物的降解去除效果。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0031] 1、本发明通过设计两级反应系统,将在二级反应器中未参与反应的臭氧送到一级反应器,再进行催化臭氧处理废水,臭氧的利用率可提高15~19%左右;

[0032] 2、本发明在两级反应系统之间还设置了废水回流处理工段,采用臭氧与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂协同处理工艺,利用臭氧的氧化性、催化剂的吸附性、臭氧与催化剂发生表面催化作用产生的自由基的强氧化性的联合协同作用,提高废水中有机污染物的氧化降解效果,有效提高了对废水 COD_{cr} 和色度的去除效果, COD 去除率在60%以上,色度去除率达到92%以上;

[0033] 3、本发明装置运行费用较低、操作维护方便、投资省。

附图说明

[0034] 图1是本发明催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置的示意图。

具体实施方式

[0035] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明,但本发明要求保护的范围不局限于实施例表述的内容。

[0036] 本发明所述的催化剂协同臭氧处理制浆废水的装置包括尾气接受瓶22、泵10、射流器20、一级反应器和二级反应器;

[0037] 所述一级反应器包括内含有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 的一级反应器槽体 1 及其顶盖 5, 在一级反应器槽体 1 内底部设置有曝气器 8, 槽体上设置有第一进水口 2、第一出水口 7、回流口 6, 顶盖 5 上设置有第一尾气口 3 以及第一进臭氧口 4。

[0038] 所述二级反应器包括二级反应器槽体 14 及其顶盖 16; 二级反应器槽体 14 内设置有支撑布气板 12, 支撑布气板 12 上承载有活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9, 槽体上设置有第二进水口 11、第二出水口 26、第三出水口 15 及取样口 18, 顶盖 16 上设置有第二尾气口 17。

[0039] 第一进臭氧口 4 一端通过管道与曝气器 8 连接, 另一端再通过第二尾气管 23 与第二尾气口 17 连接; 第一出水口 7、泵 10、射流器 20 及第二进水口 11 通过管道依次连接, 射流器 20 上设置有进臭氧管 21; 回流口 6 与第三出水口 15 通过管道连接, 该连接管道上安装有阀门 (图中未示出)。

[0040] 尾气接受瓶 22 通过第一尾气管 24 与第一尾气口 3 连接, 并且尾气接受瓶 22 还设置有通向大气空间的排气管 25。

[0041] 当制浆废水 COD_{Cr} 值比较大的时候, 经二级反应器处理后的废水从第三出水口 15 回流, 经回流口 6 进入一级反应器, 进行循环处理, 再从第二出水口 26 排出。

[0042] 二级反应器槽体 14 为拼装成型, 槽体通过密封件 13 进行密封。

[0043] 制浆废水从一级反应器的第一进水口 2 进入一级反应器槽体 1 内, 与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 混合接触后, 从第一出水口 7 流出, 由泵 10 泵送至射流器 20, 与从进臭氧管 21 流送至射流器 20 内的臭氧气体混合后, 形成气水混合物, 气水混合物经二级反应器的第二进水口 11 进入二级反应器槽体 14 内, 与反应器内支撑布气板 12 上承载的活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 接触进行催化剂催化臭氧协同处理, 处理后的气水混合物到达二级反应器槽体 14 的顶部后进行气水分离, 分离后的尾气从第二尾气口 17 经第二尾气管 23 流送至第一进臭氧口 4, 并进入曝气器 8, 为一级反应器提供臭氧, 臭氧与活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂 9 和制浆废水混合接触后发生催化臭氧处理, 处理后产生的尾气再从第一尾气口 3 经第一尾气管 24 排入尾气接收瓶 22, 经吸收残余臭氧后经排气管 25 进入大气环境; 在二级反应器槽体 14 顶部气水分离产生的废水则从第二出水口 26 排出。

[0044] 槽体内的催化剂为活性炭负载过渡金属氧化物催化剂, 采用浸渍法制备。其中过渡金属氧化物为 Mn、Ni、Ti、Zr 的氧化物中的一种以上; 过渡金属氧化物中任一种氧化物的质量均为催化剂质量的 2%~10%。其制备过程为: a) 将颗粒活性炭洗涤后干燥; b) 将 Mn、Ni、Ti、Zr 等盐的一种以上溶于去离子水, 形成含过渡金属的盐溶液, 再将其与上述颗粒活性炭混合后在 100rpm~300rpm 的速度下振荡 2 小时, 温度调节为 19~30℃; c) 将经步骤 (b) 处理的含有活性炭颗粒的盐溶液在旋转蒸发器中蒸发至干得到负载有过渡金属的活性炭颗粒, 旋转蒸发器温度设定为 50~60℃; d) 将步骤 (c) 所得到的活性炭颗粒干燥后, 在 400~700℃ 焚烧 2~6 小时并冷却、过 80 目筛, 得到活性炭负载过渡金属氧化物催化剂。

[0045] 以下各实施例均采用上述装置进行废水处理, 无需说明则不进行循环处理, 催化剂也按照上述方法制备。

[0046] 实施例 1

[0047] 采用本发明提供的装置及方法处理制浆中段废水二级生物处理出水, 水温 30℃,

COD_{cr} 为 319 ~ 350mg/L, 色度为 470C. U.。

[0048] 采用活性炭负载氧化锰为催化剂, 氧化锰的质量为活性炭的 10% (wt, %)。将乙酸锰的水溶液与活性炭混合后在 300rpm、30℃ 下振荡 2 小时, 于 60℃ 下蒸发至干, 然后干燥, 再在 600℃ 下焚烧 3 小时, 冷却后过筛, 制得催化剂。

[0049] 制浆废水二级生物处理出水流量 2.5L/min、pH 值为 8, 进臭氧管中气体流量为 1L/min, 臭氧浓度为 40mg/L, 处理后的废水 COD_{cr} 去除率为 63.9%, 色度去除率为 95%, 废水的 COD_{cr} 去除率比单独臭氧处理提高 28.9%。

[0050] 该单独臭氧处理的装置结构同本发明所提供的装置, 仅去除反应器槽体内内置的活性吸附材料负载过渡金属氧化物催化剂, 以下实施例同此例。

[0051] 实施例 2

[0052] 采用本发明提供的装置及方法处理制浆中段废水二级生物处理出水, 水温 30℃, COD_{cr} 为 319 ~ 350mg/L, 色度为 470C. U.。

[0053] 采用活性炭负载氧化钛为催化剂, 氧化钛的质量为活性炭的 5% (wt, %)。将硫酸钛的水溶液与活性炭混合后在 200rpm、20℃ 下振荡 2 小时, 于 50℃ 下蒸发至干, 然后干燥, 再在 400℃ 下焚烧 5 小时, 冷却后过筛, 制得催化剂。

[0054] 制浆废水二级生物处理出水流量 2.5L/min、pH 值为 9, 进臭氧管中气体流量为 1L/min, 臭氧浓度为 40mg/L, 结果废水 COD_{cr} 去除率为 65.8%, 色度去除率为 96%, 废水的 COD_{cr} 去除率比单独臭氧处理提高 30.8%。

[0055] 实施例 3

[0056] 采用本发明提供的装置及方法处理制浆中段废水二级生物处理出水, 水温 30℃, COD_{cr} 为 319 ~ 350mg/L, 色度为 470C. U.。

[0057] 采用活性炭负载氧化锰和氧化镍为催化剂, 氧化锰和氧化镍的质量均为活性炭的 10% (wt, %), 将乙酸锰和硝酸镍的水溶液与活性炭混合后在 100rpm、30℃ 下振荡 2 小时, 于 60℃ 下蒸发至干, 然后干燥, 再在 500℃ 下焚烧 4 小时, 冷却后过筛, 制得催化剂。

[0058] 制浆废水二级生物处理出水流量 2.5L/min、pH 值为 10, 进臭氧管中气体流量为 1L/min, 臭氧浓度为 40mg/L, 结果废水 COD_{cr} 去除率为 71.4%, 色度去除率为 96%, 废水的 COD_{cr} 去除率比单独臭氧处理提高 36.4%。

[0059] 实施例 4

[0060] 采用本发明提供的装置及方法处理制浆中段废水二级生物处理出水, 水温 30℃, COD_{cr} 为 319 ~ 350mg/L, 色度为 470C. U.。

[0061] 采用同实施例 3 的催化剂, 废水二级生物处理出水流量 2.5L/min、pH 值为 8, 进臭氧管中气体流量为 1L/min, 臭氧浓度为 40mg/L, 结果废水 COD_{cr} 去除率为 69.7%, 色度去除率为 95%, 废水的 COD_{cr} 去除率比单独臭氧处理提高 34.7%。

[0062] 实施例 5

[0063] 采用本发明提供的装置及方法处理桉木 CTMP 化学预处理废液, 废液的 COD_{cr} 为 4000 ~ 4500mg/L, 色度为 8000 ~ 8500C. U.。因废液的 COD_{cr} 值比较大, 所以要在两级反应器之间进行循环处理, 即废水从第三出水口 15 排出后, 经管道回流至回流口 6, 再进入一级反应器槽体 1 内继续进行处理, 由第二出水口 26 排出。

[0064] 采用活性炭负载氧化锰、氧化镍、氧化钛和氧化锆为催化剂, 氧化锰、氧化镍、氧化

钛和氧化锆的质量分别为活性炭的 10%、10%、3% 和 2% (wt, %)。将乙酸锰、硝酸镍、硫酸钛和硝酸锆的水溶液与活性炭混合后在 300rpm、25℃ 下振荡 2 小时, 于 50℃ 下蒸发至干, 然后干燥, 再在 600℃ 下焚烧 3 小时, 冷却后过筛, 制得催化剂。

[0065] 废液流量 2.5L/min、pH 值为 9.5, 进臭氧管中气体流量为 1L/min, 臭氧浓度为 40mg/L, 结果废液 COD_{cr} 去除率为 60.5%, 色度去除率为 92%, 废液的 COD_{cr} 去除率比单独臭氧处理提高 28.5%。

