



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108698856 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201680066498.9

(22)申请日 2016.09.14

(30)优先权数据

1516253.0 2015.09.14 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2016/052849 2016.09.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/046589 EN 2017.03.23

(71)申请人 德蒙福特大学

地址 英国莱斯特郡

(72)发明人 凯瑟琳·哈德尔斯曼

乔治·池·唐叶

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 何冲 黄隶凡

(51)Int.Cl.

G02F 1/30(2006.01)

G02F 1/32(2006.01)

G02F 1/72(2006.01)

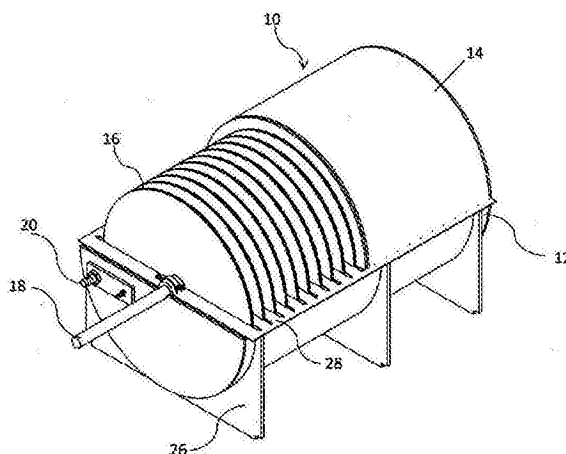
权利要求书3页 说明书29页 附图10页

(54)发明名称

旋转接触器反应器

(57)摘要

本发明涉及一种用于处理液体流的反应器，所述反应器包括：液体流入口、用于保持液体流的反应区、设于反应区中的至少一个用于旋转通过液体流的旋转接触器、以及液体出口，其中，所述至少一个旋转接触器包括织物网。



1. 用于处理液体流的反应器,所述反应器包括:液体流入口、用于保持液体流的反应区、设于反应区中的至少一个用于旋转通过液体流的旋转接触器,以及液体出口,其中,所述至少一个旋转接触器包括织物网。

2. 根据权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述反应区包括液体流上方的顶部空间,其中反应区中的至少一个旋转接触器设置为旋转通过液体流和顶部空间。

3. 根据权利要求1或2所述的反应器,其特征在于,还包括用于将微波能量引入所述反应器的装置。

4. 根据权利要求2所述的反应器,其特征在于,还包括用于将微波能量引入所述反应器的装置,所述装置配置为将微波能量引导至所述顶部空间,并且优选直接引导至所述至少一个旋转接触器。

5. 根据权利要求4所述的反应器,其特征在于,用于引入微波能量的所述装置包括至少一个波导,所述至少一个波导配置为将微波能量引入所述顶部空间。

6. 根据权利要求5所述的反应器,其特征在于,所述至少一个波导管具有圆形或矩形横截面,其可以是单个或开槽的。

7. 根据权利要求4所述的反应器,其特征在于,所述引入微波能量的装置包括至少一个同轴线,所述至少一个同轴线配置为将微波能量引入所述顶部空间。

8. 根据权利要求3至7中任一项所述的反应器,其特征在于,所述微波能量以相对于水平面的角度 θ 被引入。

9. 根据权利要求3至8任一项所述的反应器,其特征在于,所述引入微波能量的装置配置为,沿着反应器的长度在多个位置处引入微波能量。

10. 根据权利要求3至9中任一项所述的反应器,其特征在于,通过一个或多个模式搅拌器、反射板和/或移动板将微波分散在反应器内,所述模式搅拌器、反射板和/或移动板附接或不附接到所述至少一个接触器。

11. 根据权利要求3至10任一项所述的反应器,还其特征在于,包括至少一个观察窗,所述观察窗配置为透光透但不透微波。

12. 根据权利要求3至11中任一项所述的反应器,其特征在于,所述引入微波能的装置包括连续磁控管、脉冲磁控管、固态功率器件中的一个或多个或其任何组合。

13. 根据前述权利要求任一项所述的反应器,其特征在于,还包括用于将紫外线能量引入所述反应器的装置。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在于,还包括一个或多个挡板。

15. 根据权利要求2至14中任一项所述的反应器,其特征在于,还包括配置为将液体流与顶部空间分隔的板。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在于,还包括一个或多个排放口,其配置为从反应区排出液体。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在于,还包含一个或多个泵,其配置为泵送液体通过反应区。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在于,还包括温度、pH、流速和/或浓度传感器中的一个或多个。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在于,还包括一个或多个微波传

感器。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述至少一个旋转接触器是盘。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,存在至少两个旋转接触器。

22. 根据权利要求21所述的反应器,其特征在於,所述接触器沿着所述反应区的长度均匀间隔开。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述反应器和/或至少一个接触器由包括金属、聚合物或陶瓷的材料制造。

24. 根据权利要求1至22中任一项所述的反应器,其特征在於,所述反应器和/或至少一个接触器由包括不锈钢、铝、聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯、玻璃增强聚合物或其混合物的材料制造。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述织物网设置在所述至少一个旋转接触器的一个面上。

26. 根据权利要求1至24中任一项所述的反应器,其特征在於,所述织物网设置在所述至少一个接触器的两个或更多个面上,优选地,所述织物网设置在所述至少一个接触器的两个面上。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述织物网包括催化剂。

28. 根据权利要求27所述的反应器,其特征在於,所述催化剂是纤维状催化剂,优选地,所述催化剂是改性PAN纤维状催化剂。

29. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述织物网包括离子交换材料。

30. 根据权利要求29所述的反应器,其特征在於,所述离子交换材料是纤维状离子交换材料,并且优选所述离子交换材料是改性PAN纤维状离子交换材料。

31. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述织物网包括微波吸收材料。

32. 根据权利要求31所述的反应器,其特征在於,所述微波吸收材料包括含碳黑、多壁碳纳米管(MWCNT)、石墨烯、二氧化钛、钛酸锶、铁离子、钢、金属氧化物、陶瓷氧化物或其混合物。

33. 根据权利要求1至26中任一项所述的反应器,其特征在於,所述织物网还包括催化剂、离子交换材料、紫外线吸收材料和/或微波吸收材料中的一种或多种。

34. 根据前述权利要求中任一项所述的反应器,其特征在於,所述液体流是废弃物流或废水流。

35. 用于在如前述权利要求中任一项所述的反应器中处理液体流的方法,所述方法包括以下步骤:通过液体流入口将液体流供给至所述反应器;将液体流保持在反应区中停留时间 t_1 ;以角速度 v_1 旋转反应区中的一个或多个接触器,由此使液体与接触器上的织物网接触;并通过液体出口从反应器排出液体。

36. 根据权利要求35所述的方法,其特征在於,氧化剂在液体流进入反应区之前、在反

应区中和/或在离开反应区之后时投入液体流。

37. 根据权利要求36所述的方法,其特征在於,所述氧化剂包括过氧化物,优选为选自过氧化氢、释放过氧化氢的化合物、产生过氧化氢的化合物、有机和无机过氧酸及其盐、和/或大气氧气。

38. 根据权利要求36或37所述的方法,其特征在於,向所述液体流投入所述氧化剂,使得所述液体流中氧化剂浓度在液体流的0.01-50g/L之间。

39. 根据权利要求36或37所述的方法,其特征在於,向所述液体流投入所述氧化剂,使得所述液体流中氧化剂浓度在液体流的0.1-25g/L之间。。

40. 根据权利要求36或37所述的方法,其特征在於,向所述液体流投入所述氧化剂,使得所述液体流中氧化剂浓度在液体流的0.1-5g/L之间。

41. 根据权利要求35至40中任一项所述的方法,其特征在於,将微波能量施加至所述反应区。

42. 根据权利要求35至40中任一项所述的方法,其特征在於,将微波能量施加至所述顶部空间。

43. 根据权利要求35至40中任一项所述的方法,其特征在於,将微波能量施加至所述至少一个旋转接触器。

44. 根据权利要求35至43中任一项所述的方法,其特征在於,所述微波频率可以是任何合适的频率,但优选为2.45Ghz或915MHz。

45. 根据权利要求35至44中任一项所述的方法,其特征在於,所述t1在0.1-48小时的范围内。

46. 根据权利要求35至44中任一项所述的方法,其特征在於,所述t1在0.5-24小时的范围内。

47. 根据权利要求35至44中任一项所述的方法,其特征在於,所述t1在1-15小时的范围内。

48. 根据权利要求35至47中任一项所述的方法,其特征在於,所述v1在0.1-180度/秒之间。

49. 根据权利要求35至47中任一项所述的方法,其特征在於,所述v1在3-180度/秒之间。

50. 根据权利要求35至47中任一项所述的方法,其特征在於,所述v1在6-60度/秒之间。

51. 根据权利要求35至50中任一项所述的方法,其特征在於,所述反应区中的温度在0-70°C之间。

52. 根据权利要求35至50中任一项所述的方法,其特征在於,所述反应区中的温度在10-50°C之间,优选在20-40°C之间。

53. 根据权利要求35至52中任一项所述的方法,其特征在於,所述反应区中的压力在1至60巴之间,优选在1至10巴之间,更优选所述反应区中的压力为1巴。

54. 根据权利要求35至53中任一项所述的方法,其特征在於,所述液体流的粘度在0.2-20,000cP之间,或优选在0.3-3,000cP之间。

55. 根据权利要求1至34所述的反应器在处理废弃物流或废水流中的用途。

56. 基本上如本申请参照附图所描述的装置。

旋转接触器反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及用于液体流处理的反应器和方法。

背景技术

[0002] 全球人口数量正在以指数速度增长,由此造成全球废弃物产生。随着废弃物产生量的增加,废弃物处理技术和废弃物管理得到了重点关注,以开发能够处理未来世界递增的废弃物流的新型改进技术。

[0003] 废水流的处理具有特别的环境和安全意义。在世界各地,因市政和工业过程使用而受污染的废水被排入河流和海洋,造成水污染。取决于所含的污染物,受污染的水可能会对环境造成严重影响,并可能影响一系列性质,如水的酸度、温度和富营养化。受污染的废水可能含有有毒物质以及可能在人体或动物宿主中产生水传播疾病的病原体。

[0004] 世界上许多国家通过设定允许释放到环境中或回收用于人类消费的污染物水平,从而实施废水立法来管理水质。

[0005] 废水的处理通常是一个多阶段过程,涉及初级、二级有时甚至三级处理阶段。

[0006] 目前,废水的初级处理的主要方法包括不同变化的沉降或沉淀过程。初级处理过程用于从废水中去除污泥、油脂、油和大颗粒物质。

[0007] 在初级处理阶段后,废水经受二级处理阶段。处理废水流的二级方法的示例包括使用旋转生物接触器(RBC)、滴流过滤器、膜生物反应器、人造湿地、好氧制粒、曝气塘或活性污泥。

[0008] 生物废水处理过程依靠细菌去除污染物。细菌容易受到冲击负荷、中毒、温度、pH变化的影响,并且通常需要长达24小时以上的停留时间。

[0009] 对于水密集型的工业过程,处理废水的速度通常难以与过程中水消耗的速度相匹配。因此,废水处理在许多工业操作中可能是瓶颈。为了解决这个瓶颈,可以使用更多数量的废弃物流处理单元,或者可以使用更大容量的废弃物流处理单元。对于大型工厂或市政处理厂,所述处理单元可占用大量空间,否则可用于其他操作。

发明内容

[0010] 因此,本发明的目的是提供能够处理大体积的液体流的液体流处理的设备和方法。本发明的另一个目的是提供能够在少量空间中处理大量废弃物流的设备和方法。

[0011] 根据本发明的第一方面,提供了一种用于液体流处理的反应器,所述反应器包括:液体流入口、用于保持液体流的反应区、至少一个设置于反应区中且用于旋转通过液体流的旋转接触器,以及液体出口,其中,所述至少一个旋转接触器包括织物网。

[0012] 优选地,所述反应区包括液体流上方的顶部空间,其中反应区的至少一个旋转接触器设置为旋转通过液体流和顶部空间。

[0013] 提供以这种方式旋转通过液体流和顶部空间的接触器,有利于允许在接触器的表面上形成一层来自液体流的液体。令接触器旋转离开液体流进入顶部空间,从而使接触器

上的液体层在接触器上的停留时间增加,允许以更长时间在接触器的表面上进行与处理液体流有关的化学反应。

[0014] 所述织物网为液体流中的液体相互作用提供更大表面积,从而增加在所述至少一个旋转接触器的表面上发生的反应速率。这有利地允许反应器处理更高流速的液体流,并且可以减小反应器的尺寸。

[0015] 优选地,所述反应器还包括用于将微波能量引入所述反应器的装置。优选地,用于引入微波能量的装置的位置设定为,将微波能量引导到顶部空间中,并且优选直接引导到所述至少一个旋转接触器上。优选地,通过一个或多个端口将微波引入所述反应器。

[0016] 优选地,用于引入微波能量的装置包括至少一个波导。优选地,如果提供波导,则所述波导配置为将微波能量引入并聚焦到顶部空间中。优选地,所述波导具有圆形或矩形横截面,其可以是单个或开槽的。至少有一条同轴线可用于将微波能量引入并聚焦到顶部空间中。可选地或附加地,除了至少一个波导之外,可以使用同轴线。

[0017] 以这种方式将微波引入反应器,通过提供局部加热来提高反应速率。微波通常可以导入反应器中。可选地,如果反应器设置有顶部空间,则微波可以被引导到位于顶部空间中的至少一个旋转接触器的部分上。

[0018] 优选地,所述反应器还包括一个或多个用于将微波分散在反应器内部周围的装置,所述反应器由引入微波的装置引入。更优选地,分散微波的装置是模式搅拌器,所述模式反应器可以包括或不包括开槽波导。

[0019] 优选地,微波能量相对于水平面以角度 θ 引入。优选地,所述角度 θ 相对于水平面为 $0-90^\circ$ 。更优选地,所述角度 θ 为 $45-90^\circ$,更优选为 $65-90^\circ$ 。

[0020] 优选地,用于引入微波能量的装置配置为在沿着反应器的长度的多个位置处引入微波能量。优选地,用于引入微波能量的所述装置位于反应器的顶部、底部或侧面中的一个或多个位置。优选地,通过一个或多个模式搅拌器、反射板和/或移动板将微波分散在反应器内,所述模式搅拌器、反射板和/或移动板可以可选地连接到所述至少一个接触器。

[0021] 优选地,分散微波的装置帮助微波在反应器内更加彻底均匀地分散,并且减少了微波“热点”或“死点”形成的可能性,使得反应器中的处理更均匀。

[0022] 优选地,分散微波的一个或多个装置可以位于反应器的顶部空间中。优选地,分散微波的装置位于一个或多个端口附近,并且更优选地附接到至少一个旋转接触器。

[0023] 优选地,所述反应器还包括至少一个观察窗,所述观察窗配置为透光但不透微波。这有利地使得反应器的使用者能够看到反应器内部而没有接触微波能量的风险。

[0024] 优选地,用于引入微波能量的装置包括连续磁控管、脉冲磁控管、固态功率器件中的一个或多个或其任何组合。

[0025] 优选地,所述反应器包括用于将紫外线能量引入反应器的装置。优选地,所述紫外线引入装置配置为将紫外线能量聚焦到顶部空间(如果提供的话)。

[0026] 用于将紫外能量引入反应器的装置可以位于反应器内的任何位置(例如反应区中的任何位置,包括液体流中),并且可以采取任何合适的形式,例如紫外灯或日光(或其组合)。优选地,引入紫外线能量的装置位于顶部空间中。更优选地,引入紫外线能量的装置靠近至少一个接触器,例如所述装置可以位于多个旋转接触器之间。

[0027] 紫外线能量能使反应器内发生类光芬顿反应(photo-Fenton-like reaction),最

终有助于液体流的处理,例如通过过氧化氢的光解提供羟基自由基来源。羟基自由基有助于有机化合物的分解。紫外线能量还通过还原过渡金属阳离子(例如, Fe^{3+} 离子)来帮助处理液体流。UV能量还通过使用类光芬顿反应促进 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 循环,从而有助于催化反应。

[0028] 优选地,所述反应区的体积为至少5升。优选地,所述反应器还包含一个或多个挡板。所述一个或多个挡板可用于在液体流中产生湍流,并确保被处理的液体流混合良好。这有利地防止在液体流内形成电流,从而防止某些区域无法与至少一个旋转接触器接触。优选地,所述反应器还包括配置为将液体流与顶部空间分隔的板。

[0029] 提供将液体流与顶部空间分隔的板具有许多优点。将液体流与顶部空间分隔的板的存在,可以防止液体飞溅到顶部空间并流出反应器。除此之外,如果所述反应器包括用于引入微波和/或紫外线能量的装置,则所述板可以用作微波/紫外线反射器。以这种方式将板用作微波和/或紫外线反射器,能够防止微波和/或紫外线被液体流中的大量液体吸收,并且保持微波和/或紫外线能量处于顶部空间中,使得至少一个旋转接触器可接触更多的微波和/或紫外线辐射,因此增加了微波和/或紫外线能量对液体流处理的作用。

[0030] 优选地,所述反应器还包含一个或多个排放口,其配置为从反应区排出液体。优选地,所述反应器还包含一个或多个泵,所述泵配置为泵送液体通过反应区。优选地,所述反应器还包括温度、pH、流速和/或浓度传感器中的一个或多个。优选地,所述反应器还包含一个或多个微波传感器。

[0031] 通过将微波能量引入反应器,微波的相消干涉可能会导致反应器内存在“死点”,无法受益于微波的加热效应。可以在反应器内使用一个或多个微波传感器,以有利地确定在操作期间反应器内是否存在任何死点。微波传感器可以具有与将微波能量引入反应器的装置通信或与反应器的使用者通信的能力,由此在确认死点时,可以改变微波引入方向以去除死点。

[0032] 优选地,所述至少一个旋转接触器是盘。优选地,存在至少两个旋转接触器。优选地,接触器沿着反应区的长度均匀地间隔开,或者可选地,接触器可以根据不规则或规则尺寸来分组。

[0033] 优选地,所述反应器由包含金属、陶瓷、聚合物或其混合物的材料制造。更优选地,反应器由包含不锈钢、铝、聚丙烯、聚乙烯、高密度聚乙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、玻璃增强塑料、玻璃或其混合物的材料制成。

[0034] 优选地,所述至少一个接触器由包括金属、陶瓷、矿物、聚合物或其混合物的材料制造。更优选地,所述至少一个接触器由包括不锈钢、铝、聚丙烯、聚乙烯、高密度聚乙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、玻璃增强塑料、玻璃、石英或其混合物的材料制成

[0035] 优选地,所述织物网设置在至少一个旋转接触器的一个面上,并且更优选地,所示织物网设置在接触器的两个面上。更优选地,所示织物网设置在至少一个接触器的两个或更多个面上。

[0036] 优选地,所述织物网包含催化剂,更优选纤维状催化剂,更优选所述催化剂包含改性聚丙烯腈(PAN)纤维状催化剂。优选地,可以选择催化剂以帮助从液体流中去除某些污染物,例如以帮助去除有机材料(例如孢子)、生物膜、病原体、金属、盐、氨、杀虫剂、药物和内分泌干扰物。

[0037] 改性PAN纤维状催化剂有利地提供了金属连接催化剂,其可以在环境温度下在pH

值为2-11宽范围(包括天然pH(7.5-8.5))的连续流动过程中使用,并且不需要去除废金属。

[0038] 提供固定在织物网上的催化剂,意味着催化剂从接触器浸出到被处理的液体流中的量最小,因此几乎没有污泥产生。由于催化剂的使用几乎不产生污泥,反应器下游金属污泥去除过程的需求减少或完全消除。

[0039] 优选地,所述织物网包括离子交换材料。优选地,所述离子交换材料包括含有离子交换官能团的改性PAN纤维状材料的变体。优选地,所述离子交换官能团包括肟、酰胺、羧酸盐和胺以及酰肼。优选地,所述织物网包括螯合离子交换材料。优选地,所述螯合离子交换材料包括含有螯合离子交换官能团的改性PAN纤维状材料的变体。

[0040] 所述螯合离子交换材料有利地协助反应器修复含有金属阳离子(例如锌、铅、铁、锰、镍、铬、镉、铜、银、钴和汞)的液体流。所述离子交换材料通过将离子交换材料上的氢和/或钠离子与溶液中的金属阳离子交换来实现这一点。一旦过渡金属螯合到材料上,则有可能在过渡金属和阴离子之间形成化合物,例如硫化物和/或含氧阴离子(例如,掺入铁的螯合离子交换材料可以帮助修复含有阴离子的液体流,例如硫化物或含氧阴离子(例如硫酸盐、亚砷酸盐、铬酸盐、钒酸盐、亚硒酸盐和磷酸盐))。

[0041] 优选地,所述织物网包括可包含碳黑、多壁碳纳米管(MWCNT)、石墨、石墨烯、二氧化钛、钛酸锶、铁离子、金属氧化物、陶瓷氧化物或其混合物的微波吸收材料。

[0042] 优选地,在织物网上使用微波吸收材料有助于接触器吸引更多进入反应器的微波能量,这增加了微波对至少一个旋转接触器的加热效果。

[0043] 优选地,所述反应器还包含一种或多种催化剂、离子交换材料、紫外线吸收材料和/或微波吸收材料。优选地,待处理的液体流是废弃物流或废水流。换言之,优选地,所述反应器的配置为处理废弃物流或废水流。

[0044] 根据本发明的第二方面,提供了一种在如前述权利要求中任一项所述的反应器中处理液体流的方法,所述方法包括以下步骤:通过液体流入口将液体流供给至所述反应器;将液体流保持在反应区中停留时间 t_1 ;以角速度 v_1 旋转反应区中的一个或多个接触器,由此使液体与接触器上的织物网接触;并通过液体出口从反应器排出液体。

[0045] 优选地,在液体流进入反应区之前、在反应区中和/或在离开反应区之后,在液体流中投入氧化剂。优选地,氧化剂(例如过氧化氢)被催化剂活化以形成反应性物质例如羟基自由基,其能够比单独的氧化剂(例如,如果在不存在催化剂的情况下使用过氧化氢)更快地降解污染物并且杀死微生物。

[0046] 优选地,所述氧化剂包含过氧化物,优选选自过氧化氢、释放过氧化氢的化合物、产生过氧化氢的化合物、有机和无机过氧酸及其盐,或其混合物。可选地或附加地,除了过氧化物之外,所述氧化剂还包括大气氧。

[0047] 有利的是,当存在氧化剂时,催化剂可以产生许多反应性自由基,包括羟基自由基,然后其帮助有机化合物分解。已经发现,因为金属被连接到改性PAN催化剂上的支撑件上,所以催化剂可以连续流动工艺多年才需要更换。优选地,催化剂可以原位再生。

[0048] 优选地,在液体流中投放氧化剂使液体流中的氧化剂浓度在液体流的0.01-50g/L之间,更优选在液体流的0.1-25g/L之间,更优选在液体流的0.1至5g/L之间。

[0049] 优选地,将微波能量施加到(或聚焦在)反应区、顶部空间和/或至少一个旋转接触器上。

- [0050] 优选地, t_1 的范围为0.1-48小时, 更优选0.5-24小时, 更优选1-15小时。
- [0051] 所使用的微波频率可以是任何合适的频率, 但是优选微波频率是2.45GHz或915MHz。
- [0052] 优选地, 角速度 v_1 为0.1-180度/秒, 更优选为3-180度/秒, 更优选为6-60度/秒。优选地, 反应区中的温度为0-70℃, 更优选为10-50℃, 更优选为20-40℃。
- [0053] 优选地, 反应区中的压力为1-60巴, 更优选为1-10巴, 更优选为1巴。优选地, 反应区中的压力是大气压。优选地, 液体流的粘度为0.2cP-20,000cP, 更优选为0.3cP-3,000cP。
- [0054] 本发明可以以各种方式进行, 现在将参照附图, 通过举例的方式描述根据本发明所述的用于处理液体流的反应器和方法的实施例, 其中:
- [0055] 图1是用于处理液体流的反应器的实施例的透视图;
- [0056] 图2是图1中所示的用于处理液体流的反应器的实施例的横截面图;
- [0057] 图3是图1中所示的用于处理液体流的反应器的实施例的纵截面图;
- [0058] 图4是用于处理液体流的反应器单元的实施例的透视图;
- [0059] 图5显示了实施例1的结果。
- [0060] 图6显示了实施例1的结果。
- [0061] 图7显示实施例1的结果 (COD去除量随过氧化氢给药量变化的函数);
- [0062] 图8显示了实施例3的结果;
- [0063] 图9显示了实施例3的结果;
- [0064] 图10-12显示了实施例5的结果;
- [0065] 图13显示了实施例4的结果。
- [0066] 图14显示了实施例6的结果;
- [0067] 图15显示了实施例7的结果。
- [0068] 图16显示了实施例8的结果; 以及
- [0069] 图17显示了实施例12的结果。

具体实施方式

[0070] 根据本发明的用于处理液体流 (例如液体废弃物流) 的反应器在图1至图4中以条目10大致示出。根据本发明的反应器能够处理的液体流的类型并无限制, 例如反应器可以用于处理来自污水处理厂的液体流、来自非污水源的液体流、工业废液体流或采矿或垃圾填埋渗滤液、或者甚至是这些液体流的组合。本申请所述的反应器不限于特定类型的液体流的处理。所述处理可以包括例如去除液体流的组分、提供热处理、提供机械处理或其组合。

[0071] 所述反应器和方法可以处理的液体流的类型不受限制, 特别是其可以从液体流中除去的污染物类型不受限制。如本申请所述的反应器可以例如配置为去除生物有机材料 (例如孢子、病原体或生物膜)、金属、盐、氨和/或其他有机材料中的一种或多种, 例如杀虫剂、除冰液、药物和内分泌干扰物。

[0072] 图1至3的反应器10包括主体12、罩14、接触器16、轴18、液体流入口20、液体出口22、排放口24、反应器支撑件26和板28。

[0073] 图1示出了主体12和罩14, 每个都基本上都是半圆柱形。可选地, 其可以是任何其它

合适的形状,只要允许反应器容纳废弃物流及容纳接触器16。反应器10的罩14和主体12一起形成反应区。

[0074] 图1中示出的反应器10的示例性实施例提供了罩14。罩14的主要功能是完全容纳接触器16,以防止残渣在操作过程中落入反应器10并造成对反应器(可能导致对接触器16)的损坏,并且防止任何废弃物流逸出反应器10。反应器10还提供板28。在某种意义上,板28具有与罩14类似的功能,其防止任何液体废弃物流(从主体12)逸出反应器10。板28可以与罩14组合使用或作为罩14的替代物使用。板28安装在主体12的顶部,并具有多个切口部分,使得接触器16能够穿过它们。

[0075] 主体12的尺寸使得每个接触器16的大约一半位于其内部体积内。可选地,主体12的尺寸可使得每个接触器16的少于一半处于主体12的内部体积内。相反地,主体12的尺寸可以使得每个接触器16的一半以上被容纳在主体的内部容积内。

[0076] 主体12配置为沿着其纵轴线支撑轴18,使得轴18能够以顺时针或逆时针方向旋转。接触器16是圆形盘。接触器可以包括任何合适的材料,例如金属、聚合物、陶瓷或其混合物。所述接触器用于支撑织物网,所述织物网可以包括纤维状固相催化剂和/或离子交换材料。优选地,所述纤维状固相催化剂包括无机金属络合物。更优选地,所述催化剂是改性聚丙烯腈(PAN)纤维状催化剂。所述织物网还可以包括掺入金属氧化物的聚合物纤维状复合材料以及经改性以掺入催化剂的纤维素和角蛋白纤维材料中的一种或多种。

[0077] 如上所述,所述织物网可附加地或可选地包括螯合离子交换材料,所述螯合离子交换材料具有用于修复被金属阳离子(例如镉、铬、铜、镍、锌、铅或汞)污染的废弃物流的离子交换性质和/或用于去除这些金属的氧化金属阴离子的络合性质。所述离子交换材料可以包括具有阳离子交换官能团的树脂,所述阳离子交换官能团包括羧酸盐、胍、酰胺、胺及其混合物。所述离子交换材料还可以包括改性聚丙烯腈离子交换网。

[0078] 所述离子交换材料通过离子交换材料表面的官能团上的氢和/或钠交换溶液中的金属阳离子,来帮助从废弃物流中除去金属阳离子。

[0079] 虽然图1中的接触器16示为圆盘形,但是它们也可以是任何其它形状,例如接触器16可以是扇形、椭圆形或正多边形,所述正多边形例如正方形、矩形、三角形、五角形、六角形、八角形等。

[0080] 接触器16可以是完整盘形或多个扇形。接触器16可以具有任何厚度,但通常厚度为0.5-15mm。接触器16的配置为可以附接到轴18。

[0081] 轴18配置为支撑接触器16,并将其固定为相对于轴18保持不动。接触器16可以以任何合适的方式附接到轴18。接触器16附接到护套30上,所述护套30的形状为圆柱形并且其配置为滑动到轴18上。然后用轴螺钉32将护套30固定在相对于轴18的固定位置。可选地,接触器16可以直接附接到轴18上。接触器16沿轴18的长度均匀设置,使用均匀尺寸间隔件而间隔开。然而,它们可选地可以使用不同尺寸的间隔件,以任何不规则设置或分组设置而彼此间隔开。

[0082] 主体12包括液体流入口20和液体出口22。入口20和出口22位于主体12的相对端部上并位于轴18下方。入口20基本上位于主体12的一侧,然而,它可以可选地位于主体12的任何位置。类似地,出口22可以位于主体12上的任何位置。将入口20和出口22定位在主体12的相对端部,可促使废弃物流沿着主体12的纵向长度行进,并且与接触器16具有最大接触时

间。尽管图4示出了出口22和入口20相对于主体12的底部具有基本上相同的高度,但是可选地,出口22的位置可以相对于主体12的底部低于入口20,以增强流体借由重力流过出口22。

[0083] 主体12和罩14的形状不必相同。例如,主体12可以是半圆柱形,而罩14可以是直角棱镜形,反之亦然。主体12和罩14可以以任何合适的方式连接在一起。优选地,它们设有形成气密或水密密封的凸缘表面。

[0084] 尽管图1、2和3示出了入口20和出口22位于主体12上,但它们也可以位于罩14上。可选地,入口20可以位于主体12上,出口22可以位于罩14上,反之亦然。

[0085] 可以为入口20、主体12或罩14中的一个或多个提供至少一个可选的入口,以使反应器的使用者能够向废液体流中投放化学品。例如,可以向液体流中投入氧化剂(例如过氧化氢)以辅助液体流处理过程。

[0086] 主体12装配有反应器支撑件26,所述反应器支撑件26配置为将反应器10支撑在预定位置。图1所示的预定位置使反应器10处于基本上垂直于基本平坦的表面的位置。然而,反应器支撑件26可以配置为使得它们升高反应器10的近端部或远端部以相对于从入口20到出口22的基本上平坦的表面产生倾斜或下降。

[0087] 图1的反应器支撑件26为板的形式,其具有一个被模制以对主体12提供支撑的面,并且具有使主体12(和反应器10)能够基本上水平地处于表面上的相对平坦面。反应器支撑件26被定位成使得它们的平面垂直于主体12的纵向轴,但是反应器支撑件26不限于图1中所示的实施例,并且其可以采取任何合适的形式以使其能够支撑反应器10处于任何期望的位置。反应器支撑件26可以可选地装配有固定装置,以允许反应器10附接或固定到外表面。所述固定装置在图1至4中未示出,但可以是例如包括用于包含用于对接固定装置的孔的凸缘表面,例如螺钉、钉子或螺栓。

[0088] 主体12还包括沿其纵向长度设置的内部挡板34。图3所示的挡板34具有与主体12的横向截面表面大致相同的形状。提供挡板是为了促进通过反应器的废弃物流的混合。图1的挡板34不允许废弃物流穿过它们并迫使废弃物流绕行。然而,挡板34可以可选地设有穿孔(切除部分),所述穿孔使得废弃物流能够通过挡板,同时向废弃物流提供湍流。图3中所示的反应器10的实施例设置有三个挡板34。然而,本发明的反应器不限于该数量的挡板,并且可可选地不具有挡板或任何数量的挡板。

[0089] 排放口24基本上位于主体12的中心底部,并且配置为允许主体12排出液体废弃物流(如果需要的话)。排放口24可以采取任何合适的形式,例如它可以是阀门、龙头或塞子。主体12可以可选地在任何位置设置有任何数量的类似的排放口,以实现更有效的排液,或者在存在多个挡板34的情况下,使得由挡板产生的隔室排液。

[0090] 主体12、罩14、轴18、入口20、出口22、排放口24、反应器支撑件26、挡板34的制造材料,可根据反应器10将用于何种应用(即,将被处理的是什么液体流)而变化。用于酸性条件的优选结构材料,可以不同于用于碱性条件的优选结构材料。这些部件可以由任何合适的材料制造,例如金属(例如不锈钢)、聚合物(例如聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯、玻璃增强塑料和聚甲基丙烯酸甲酯)、玻璃、石英、橡胶、木材或复合材料。

[0091] 反应器10设置有用以以预定角速度在反应区内旋转轴18(以及附接到轴18的接触器16)的装置。所述旋转装置可以是例如电动机。

[0092] 本申请的反应器可以以下面的方式操作。待处理的液体流经由液体流入口20进入

反应器10。一旦进入反应器10,液体流即被保持在反应区中并与接触器16接触(如上所述,接触器16由包含纤维状催化剂和/或离子交换材料的织物网所覆盖的盘形成)。

[0093] 接触器16在轴18上旋转通过反应区中的液体流和顶部空间。由于接触器16的特性,当它们从反应区中的液体中旋出时,由于它们从主体12中的液体中旋出,其表面上保留了一层液体膜。因此,一旦接触器16的一部分旋转出液体和本体12,该部分将旋转到液体上方的反应器10的顶部空间中。

[0094] 接触器16的旋转增加了液体在接触器上的停留时间。如果在该过程中使用氧化剂,则停留时间的增加有助于纤维状催化剂与氧化剂(例如过氧化氢)组合作用,以产生羟基自由基。所述羟基自由基通过氧化分解过程分解接触器上的膜中的污染物,并杀死微生物,从而产生简单有机酸和二氧化碳。

[0095] 废弃物流沿着反应器10的长度朝向出口22行进,在那里处理过的废弃物流可以直接释放到环境中,或者可以经受进一步的下流处理。

[0096] 废弃物流在反应器10内的停留时间可以根据反应器的尺寸和处理要求(即需要处理多少废弃物流)而变化。所述停留时间可以通过控制进入反应器10的流量的泵或通过控制出口已处理废弃物流量的阀门来控制。以这种方式,所述设备可以以间歇方式或连续方式操作。

[0097] 本发明的发明人发现,在该过程中,一些污染物难以分解。为了提高催化反应的速率,发明人已经发现微波可以用于向反应器的特定区域提供局部加热。

[0098] 图4显示了用于处理液体流的反应器单元(通常为50)的示例,其配置为使用微波提高催化剂反应的速率。反应器单元50可以适合例如用于试验性工厂和小规模废弃物流处理操作。反应器单元50不限于此规模,并且可以小得多且适合于例如在实验室中使用。或者,反应器单元50可以大得多,以使其可以以大型市政和/或工业规模使用。

[0099] 反应器单元50包括具有外罩46的反应器10,所述外罩46配制为围绕反应器10。外罩46可以可选地包括竖立装置,所述竖立装置配置为垂直地将反应器10抬离表面,以充当支架。

[0100] 反应器单元50可以包括任何数量的用于通风和温度控制的通风口,和/或照明装置(诸如灯),以照亮反应器单元50或反应器10的内部,并让用户能够在低光照条件下观察内部特征。

[0101] 外罩46设有外罩入口40、外罩出口42和外罩排放口24,其分别配置为接收反应器10的入口20、出口22和排放口44。外罩入口40、外罩出口42和外罩排放口44可以为孔口的形式,以允许来自反应器10的生产线(入口20、出口22和排放口24)通过,或者它们可以通过一个或多个阀门或管道接头、管道连接器与它们各自的反应器管线流体连通。

[0102] 外罩46包括窗口48,以允许使用者看到反应器单元50内部以查看内部部件(例如反应器10)。图4中示例性反应器单元50上设有的窗口48是可选特征。反应器单元50可以可选地不设窗口或设有任意数量的不同形状或尺寸的窗口,并且可以设置在外罩46上的任何位置。窗口48可以包括任何合适的材料,例如金属布线/网格、玻璃、铁氟龙(Teflon)、石英、聚合物(例如聚四氟乙烯)、复合混合物或其混合物。例如,该窗口可以包括覆盖有玻璃、石英、聚合物(例如聚四氟乙烯)、复合混合物或其混合物的金属布线/网。

[0103] 反应器单元50的外罩46设置有微波发射装置(未示出),以及用于将所述微波发射

装置相对于反应器10固定(或支撑)在固定位置的多个固定装置(端口)54。微波发射装置配置为向反应器10的特定区域提供局部加热。这些特定区域可以是反应器单元10的任何部分,并且可以以角度 θ 成角度。图4中的角度 θ 相对于水平面基本上为 90° 。然而,角度 θ 可以是能够以用户所需的方式使微波进入反应器的任何合适的角度。优选地,微波发射装置将微波(微波能量)提供给反应器10的内部,更优选提供给接触器16。更优选地,微波发射装置将微波提供给存在于顶部空间(在反应区中的液体之上)的接触器16的部分。

[0104] 固定端口之间的间隔,可以根据由微波发射装置发射的微波频率和功率而变化。固定装置54的数量也可以根据反应器10和外罩46的尺寸以及所需的功率而变化。

[0105] 反应器单元50的外罩46设有多个温度传感器端口52。所述多个温度传感器端口52成角度以便产生合适的聚焦角,以使得其中的温度传感器(图中未示出)能够检测反应器内特定部位处的温度。例如,端口52可以成角度,使得温度传感器能够检测旋转接触器、板28或反应器的任何其它方面的温度。

[0106] 反应器单元50的外罩46不限于图4所示的温度传感器端口52的数量。外罩46可以例如设有一个或多个温度传感器端口52。

[0107] 固定装置54、传感器端口52、外罩46、窗口48、外罩入口40、外罩出口42以及外罩排放口44配置为,在操作微波发射装置时实质减少或完全防止任何微波辐射逸出反应器单元50。固定装置54、外罩46、窗口48、外罩入口40、外罩出口42和外罩排放口44可以由使得它们能够做到这一点的任何合适材料制造,并且它们可以包括任何能够反射/包含微波的材料,例如不锈钢。诸如垫圈之类的密封装置也可用于帮助减少或完全防止任何微波辐射逸出反应器单元50。

[0108] 为了减少或完全防止微波逃逸出反应器单元50,窗口48可以由透明或半透明并且能够反射/包含微波的材料制成。优选地,用于窗口48的材料是包括多个开口的微波栅,所述开口的尺寸设定为反射微波。任何逸出反应器单元50的微波都可能造成环境和安全问题。

[0109] 尽管图4中的反应器单元50的实施例示出了固定装置54(以及因此微波发射装置)位于外罩46的顶部上,反应器单元50不限于该实施例,并且微波发射装置可以位于反应器单元50中的任何合适的位置。可选地,微波发射装置可以位于外罩46上或反应器10上。微波发射装置(和固定装置54)的数量通常由反应器单元50和反应器10的长度确定。各微波发射装置(和固定装置54)之间的间隔距离由所使用的微波频率的波长确定。优选地,间隔距离是所使用的微波波长的一半的倍数(通常是波长的两倍)。

[0110] 为了使微波能够被传送到反应器10的特定区域,反应器10的任何部分可以由合适的材料制成或配置为允许微波传送。例如,如果反应器10具有罩14,则罩14可以由允许微波传送的材料制成,例如合适的金属栅、玻璃、塑料或其混合物。可选地,反应器10可以包括接收微波的端口,并且让微波进入反应器10(图中未示出)。所述端口可以在反应器10的任何部分上,但优选在罩14上,并且最优选在罩14的顶部上。

[0111] 微波发射装置可以通过使用至少一个磁控管,来产生任何合适频率的微波,然后所述微波可以通过波导或同轴线(所述波导或同轴线将微波引导到反应器10的特定区域)分布到反应器(或反应器的端口)。例如,微波发射装置可以使用磁控管产生微波,然后所述微波可以通过波导被引导到反应器10的罩14上的端口,然后在那里微波被引入反应器10的

顶部空间和接触器16。

[0112] 如果使用波导来将微波引导到反应器10的特定区域,则可以使用任何合适的波导,例如可以使用矩形波导(用于2.45GHz微波的WR430和WR340以及用于915MHz微波的WR975和WR915)、圆形的、直的、圆锥形的或开槽波导。

[0113] 圆锥形波导减少了波导的低阻抗和谐振腔的高阻抗之间的任何不匹配。开槽波导可位于接触器16之间,并可以将微波直接引导到接触器的表面上(与位于接触器上方或接触器侧面的波导端口(其可导致接触器与微波接触不均匀)的用途相反)。波导可以由任何合适的材料制造,并且可以包括铝、黄铜、铜、银或其混合物。

[0114] 任何微波频率都可以用于本申请描述的装置。可以选择微波源以适应其应用。通常使用2.45GHz和915MHz的频率,2.45GHz和915GHz频率可分别使用至多30KW和75KW的单个源。

[0115] 在操作期间,微波发射装置将微波发射到接触器16的表面上,优选在液面之上。微波将冲击接触器16,同时它们旋转进出反应区中的液体。由于接触器16的性质,当它们从液体中旋出时,其因从主体12中的液体中旋出而在其表面上保留了一层液体膜。因此,一旦接触器16的一部分旋转出液体和主体12,它就旋转到反应器10的顶部空间中,在那里所述部分受到微波的作用。处于废弃物流中的接触器部分也可能受到微波的作用。然而,由于微波穿透深度浅,接触器16在液体内的部分所经受的微波强度与接触器16在顶部空间中的部分相比将显著降低。微波的穿透深度取决于所用微波的波长和液体的性质(或微波接触的材料)。

[0116] 对于工业微波设备中通常使用的频率(例如2.45GHz和915MHz),水是特别好的微波吸收剂。如果水存在于废弃物流中,则对于本发明的设备来说可能是个问题,因为相比于接触器上的废弃物流薄膜和接触器本身,大部分微波将被大量废弃物流中的水吸收。

[0117] 为了解决这个问题,可以在反应器10设置板28,以通过提供隔离物来分离大量液体与顶部空间,以增强接触器(及其上的液体薄层)与反应器顶部空间中的微波的接触。如果任何微波被引导到主体12中,则板28用于将至少部分但优选大部分微波反射回顶部空间并防止微波被大量液体吸收。

[0118] 接触器和/或织物网或其中的任何复合材料,可以包括专门设计用于吸收用于装置中的特定频率微波材料。例如,具有高损耗因数的微波吸收材料,如炭黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)、铁离子、五羰基铁、二氧化钛、钛酸锶、石墨或其混合物。所述材料可以以微米和/或纳米尺寸的颗粒或更大尺寸的颗粒(例如大颗粒)结合到接触器和/或织物网上。任何其他合适的材料都可以用作微波吸收剂,并且可以根据特定类型的待处理废弃物流而选择。例如,如果废弃物流包含水,则理想地,选择在水具有低微波吸收率的微波频率处具有高微波吸收率的材料。

[0119] 所述微波吸收材料可以以任何合适的方式结合到接触器和/或织物网上或结合到接触器和/或织物网中。优选地,在织物网改性以产生离子交换或催化材料之前,使用编织、织造、化学结合和/或通过结合到网中将材料结合到接触器和/或织物网上。

[0120] 优选地,微波从0.05m到1m,优选0.1m到0.5m的距离被发射到接触器16上,并且更优选地,微波从0.25m的距离被发射到接触器16上,使得接触器16与高浓度的微波辐射接触。

[0121] 在有或没有微波照射的情况下,轴18的转速以及接触器可以改变,以改变接触器在顶部空间和大量液体中的停留时间。

[0122] 反应器单元50可以配备任何数量的微波传感器,以测量反应器单元50的任何部分处的微波场密度。

[0123] 微波发射装置可以可选地包括模式搅拌器和/或冷却系统。所述模式搅拌器配置为增强反应器10和/或反应器单元50内的微波的均匀混合,并且促进均匀的微波场强度以减少任何微波热点。所述冷却系统配置为向微波发射装置提供冷却,以防止其在操作期间过热。微波发射装置还可以包括电子通信装置,所述电子通信装置配置为允许微波发射装置向计算机控制系统/用户传输信息,和/或从计算机控制系统/用户或从反应器单元50的其他部件接收信息(包括控制指令),例如任何微波传感器、温度传感器、深度传感器等等。

[0124] 为了实现过程控制,可以提供传感器,监测入口20处、反应器10内部、出口22处和端口52处(如上所述)的条件(温度、废弃物流/已处理废弃物流的组成、pH、流速、微波强度)。所提供的任何传感器,可以提供为具有电子通信装置,使得它们可以传送和/或接收来自其他传感器和/或外部设备的信息。

[0125] 可以使用光纤传感器和/或红外传感器来监测反应器单元50中的任何位置(包括反应器10内部)的温度。任何温度传感器可以可选地将温度数据反馈给温度控制装置,所述温度控制装置然后可以控制反应器单元50内的温度,以避免反应器单元50的任何部件过热或受热不足。

[0126] 微波传感器可以配置为与微波分布装置(例如模式搅拌器)通信以改善反应器单元50内部的微波分布。

[0127] 根据本发明所述的反应器单元50(在图4中示出)的实施例,示出了封闭在外盖46中的反应器10。然而,反应器单元50不限于此,并且可以可选地涉及反应器单元50,其中外罩46以与罩14类似的方式装配到反应器10上。

[0128] 可以对所描述的实施例进行各种修改,而不脱离本发明的范围。

[0129] 现在将通过举例的方式描述根据本发明所述的反应器和方法的有效性。

[0130] 实施例1-废弃物流A的处理

[0131] 废弃物流A每周进入中间散装容器(IBC)暂存。然后,以预定的流速将保持IBC中的废弃物流A泵入根据本发明所述的反应器中,所述反应器封装在集成的国际标准化组织(ISO)容器中。然后将来自反应器的经处理的废弃物流A泵入二级IBC暂存,随后泵入主要已处理废弃物流储罐中。当废弃物流A泵送通过反应器(没有任何预处理)时,同时将过氧化氢储存液以预定的流速泵入反应器中以达到所需的过氧化物浓度。在两个位置投放过氧化氢储存液:在反应器的入口和紧接在反应器内的挡板之后。

[0132] 实施例1中的反应器的体积为31升。所述反应器包括18个内部接触器盘,每个盘直径为50cm,并在两侧覆盖有固体纤维状改性的PAN催化剂网。接触器盘的转速为2rpm。实施例1的变量显示在下表1中。

[0133] 表1-

	初始过氧化氢 (H ₂ O ₂) 浓度	1 g/L、3 g/L和5 g/L
	停留时间	14 hrs; 22 hrs
[0134]	固体纤维状改性PAN催化剂网 片再生/洗涤频率	1次/月; 1次/2个月
	温度	环境温度 (随自然季节变化)

[0135] 通过反应器体积除以废弃物流通过反应器的总流速 (总流速 = 过氧化物流速 + 废弃物流的流速) 来计算废弃物流通过反应器的停留时间。

[0136] 在实施例1的试验期间,在6个月时间内每周收集入口 (进水) 和出口 (出水) 样品用于分析。每周对废弃物流A分析的参数包括:pH、有机化合物水平 (化学需氧量 (COD) 和生化需氧量 (BOD))、氨、硫化物、可溶性甲烷、悬浮固体、碱度 (碳酸钙 (CaCO₃))。表2中提供了从4年时间内的进水分析中获得的实验数据的总结,并且其显示了废弃物流A的组成变化。表3示出了6个月时间内平均进水和平均已处理出水数据的比较。表2和3中的数据是使用3g/L剂量的过氧化氢获得的。

[0137] 除上述内容外,还每六个月对地下水指令 (Groundwater Directive) (80/68/EEC) 列表I和II中提供的物质进行详细分析。在进水和出水流中分析了危险物质清单I和II的总共181种有机化合物。该分析结果如表4所示。在181种有机化合物中,在进水废弃物流A中仅发现了19种有机化合物。这19种有机化合物在进水和出水中的平均浓度如表4所示。

[0138] 所用的反应器如本发明所述,并装有温度、pH传感器和数据记录仪。数据记录仪的数据每月下载一次。

[0139] 表2-

[0140]

描述	含量限度 (LOQ)	最小值	最大值	平均值	标准偏差
pH (实验室)		7.5	8.6	8	0.25
氨态氮 (N: mg/L)	0.4	920	2400	1537.6	385.4
可溶氯 (mg/L)	5	2200	6600	3914	985
硝酸盐 (N: mg/L)	0.3	0.3	20	2.3	5.01
亚硝酸盐 (N: mg/L)	0.03	0.03	4	0.29	0.65
硫酸盐, 可溶硫 (mg/L) *	2	2	47	6	9
硫化物 (mg/L)	0.1	0.1	21	4.4	5.3
碱度 (CaCO ₃ : mg/L)	20	3700	8600	6173	1103
BOD (mg/L)	2	410	4100	2047	1119
COD (mg/L)	20	2800	8000	5060	1580
甲烷 (溶解的) (mg/L)	0.003	0.78	8.5	3.788	1.85
悬浮固体 (mg/L)	5	10	580	150	101

[0141] 表3-

[0142]

决定因素	进水	出水	去除率%
pH (实验室)	8.08	8.38	
氨态氮 (N: mg/L)	1344	843	37.27
氯 (mg/L)	3858	3425	11.24
硫化物 (mg/L)	6.53	0.22	96.60
碱度 (CaCO ₃ : mg/L)	6016	3807	36.72
BOD (mg/L)	1506	188	87.64

[0143]	COD (mg/L)	5329	2628	50.68
	甲烷 (溶解的) (mg/L)	4.18	0.03	99.32
	悬浮固体 (mg/L)	277	91	67.27

[0144] 表2和图8和9显示进水强度存在显著变化,表3和图8和9显示本申请所述的反应器(关于BOD去除示例)能够成功地应对进水中的这些变化。废弃物流A的pH较为稳定在8左右。废蒸汽A含有高水平的氨(920-2400mg/L)、高水平的COD(2800-8000mg/L)以及痕量的铅、汞、镉、铜和锌。在废弃物流A中发现大量的镍(平均值=2.76mg/L)、铬(平均浓度=2.95mg/L)和铁(5.77mg/L),并且废弃物流A中的可溶性甲烷的水平也很高(平均浓度=3.788mg/L)。

[0145] BOD和COD数据通常用于评估废水中有机污染物的水平,而不是单独评估废水中所含的所有污染物。BOD和COD测量值是衡量废水因有机污染而消耗多少氧气的指标。因此,废水处理过程应旨在将BOD和COD物质减少到最小值。

[0146] 在实施例1中,确定了进水和出水的BOD和COD,以评估处理技术对有机污染物分解的有效性。

[0147] 实施例1的结果表明,本申请的方法和设备去除了BOD组分,平均去除率为88%。除此之外,发现反应器去除BOD组分的性能不受废水流进水中BOD化合物变化(约100-4000mg/L BOD)的影响。图5和6中可以看到进水中去除了BOD化合物。

[0148] 进水中COD化合物的去除率,可以看作是图7中过氧化氢剂量的函数。令人惊讶地发现,将过氧化氢的用量从3g/L增加到5g/L(增加67%的剂量),仅使得COD化合物去除率增加10%。

[0149] 表4-

	变量	进水 ($\mu\text{g/L}$)	出水 ($\mu\text{g/L}$)	%去除率	
[0150]	1	TPH >C8-C10	110	<100	>9
	2	TPH >C10-C16	670	210	69
	3	TPH >C16-C24	350	110	69

4	TPH >C24-C40	200	160	20
5	TPH >C6-C40	1400	510	64
6	苯	2.2	<1.0	>55
7	甲苯	10	<2.0	>80
8	乙苯	5.7	<1.0	>82
9	间, 对-二甲苯	16	<2.0	>88
10	邻-二甲苯	5.3	<1.0	>81
11	1,3,5-三甲基苯	1.5	<1.0	>33
12	1,2,4-三甲基苯	7.1	<1.0	>86
13	对-异丙基甲苯	3.3	<1.0	>70
14	萘	4.6	<1.0	>78
15	苯酚	81	<4.0	>95
16	2-甲基苯酚	6.1	<4.0	>34
17	滴丙酸	4.1	<0.10	>98
18	倍硫磷 (fenthion)	1.6	0.29	82
19	甲拌磷 (phorate)	3.7	<0.002	~100

[0152] 如表4所示,本发明的设备和方法对于大部分有机化合物的分解是有效的。这些结果证实,本发明的设备和方法不会向废弃物流A引入地下水指令(80/68/EEC)的列表I和II中的任何危险有机物。相反,它对化学分解有机污染物是有效的。

[0153] 对于所使用的三种过氧化氢浓度,发现1g/L浓度对于去除废弃物流A中的有机物有效性最低,并且发现5g/L最有效。使用5g/L的过氧化氢还使得盘上有机物(粘液)的积聚速度减慢。

[0154] 过氧化氢浓度为3g/L时,发现反应器的性能没有显著下降,但粘液的积聚速率增加。

[0155] 实施例1的结果总结:

[0156] • BOD的去除率达88%

[0157] • COD的去除率达51% (在使用3g/L过氧化物和在自然pH下)

[0158] • 可溶性甲烷的去除率超过96%

[0159] • 硫化物的去除率达97%

[0160] • 氨的去除率达37%

[0161] • TSS的减少率高达67%

[0162] • 杰出的去除有机污染物;

[0163] • 反应器中使用的催化剂织物已成功用于处理未加工的垃圾填埋场渗滤液1年以

上,且没有失活迹象;

[0164] • 发现进水和出水pH值之间没有显著差异,因此该催化系统在其自然pH值7.5和8之间处理渗滤液;以及

[0165] • 该系统在季节间BOD减少方面的表现没有显著差异(年内温度从-1℃到35℃不等)。

[0166] 实施例2-废弃物流B的处理

[0167] 使用根据本发明所述的反应器测试废弃物流B。进行一项为期2个月的试验,以确定反应器从废弃物流中去除内分泌干扰物化学物质(EDC)的能力,最特别是雌酮(E1)、17β-雌二醇(E2)和17α-炔雌醇(EE2)。

[0168] 从包含EDC的废弃物流B中取出进水样品。废弃物流B经过反应器处理,即采集出水样品。实施例2中的反应器与实施例1中使用的反应器相同。表5显示了该试验的变量。

[0169] 表5-

	试验1	试验2
[0170] 初始过氧化氢(H ₂ O ₂) 浓度	100 mg/L	40 - 100 mg/L
停留时间	5 hrs	3 hrs
温度	环境温度(随自然季节变化)	

[0171] 试验1的进水COD浓度为40mg/L,TOC浓度为11mg/L。进水中EDC的平均浓度为E1~11.4ng/L、E2~0.97ng/L、EE2~0.48ng/L。

[0172] 试验2的进水COD浓度为40mg/L,TOC浓度为11mg/L。进水中EDC的平均浓度为E1~56ng/L、E2~10ng/L、EE2~0.7ng/L。

[0173] 表6-

[0174]

化学品	试验1-%去除率	试验2-%去除率
铝	79.0	91
氯	-2.2	
铜	53.8	84
铁	81.4	90
可溶性铁	-12.2	33
铅	57.3	87
锰	88.9	78
镍	22.7	54
锌	3.5	
pH	7.24升至7.8	
碱度	22.2	20
颜色	8.0	3
氨	18.7	76
氯	-4.2	
硝酸盐	-8.1	
正磷酸盐	35.5	29
硫酸盐	-6.9	
TSS	87.0	92
TOC	-54.1	18
莠去津 (atrazine)	3.4	19
西玛津 (simazine)	-3.6	22
去草净 (terbutryn)	33.5	37
E1	82.7	73
E2	86.4	87
EE2	67.7	17
阿司匹林 (aspirin)	27.9	18
布洛芬 (ibuprofen)	-11.4	20
三氯生 (triclosan)	30.1	42

[0175]	卡 巴 咪 嗪 (carbamazepine)	11.0	0
--------	----------------------------	------	---

[0176] 实施例3-使用微波处理处理废弃物流C。

[0177] 通过实验,比较使用微波处理废弃物流的结果与使用类似条件处理但不存在微波的结果,来确定微波在本发明方法中的有效性。

[0178] (1) 微波辅助催化实验-

[0179] 在实验室中使用CEM Mars 6微波反应器作为微波源,进行双酰草胺(carbetamide)和绿麦隆(chlorotoluron)的微波辅助催化。

[0180] 使用100ml圆底烧瓶作为反应容器。反应混合物中双酰草胺的初始浓度为20mg/L。使用4g包含铁(III)阳离子的纤维状改性PAN催化剂,并向反应混合物中投放300ppm过氧化氢。混合物的pH值为4.6。不控制温度,并使用光纤温度传感器对其进行监测。

[0181] 在反应容器内使用磁力搅拌装置以确保混合良好。一旦准备好反应混合物,将反应容器置于提供有连续波80W微波功率的微波腔内。

[0182] 在线监测反应器内双酰草胺的百分比和反应温度。

[0183] 然后使用绿麦隆替代双酰草胺重复该实验。

[0184] (2) 非微波催化实验-

[0185] 再次重复上述用双酰草胺和绿麦隆进行微波催化实验的实验技术,但是反应混合物在微波反应器中不经受微波,并且有一些其他微小变化。

[0186] 上述用于微波催化的实验结果显示,在整个反应时间内温度稳定增加。这种温度升高归因于微波对反应混合物的热效应。为了模拟与非微波催化实验相同的升温,对于该第二实验,使用包括加热基板的常规反应站,以使反应混合物具有与微波辅助催化反应相同的温度曲线。实验(1)和(2)的结果显示在图8和图9中,所述图8和图9分别显示了双酰草胺和绿麦隆的实验结果。

[0187] 图8显示与没有微波辅助相比,微波辅助催化显示双酰草胺去除率提高32%。与没有温度控制的非微波辅助催化反应相比,微波辅助提供了2.6倍的改进。

[0188] 图9显示,15分钟后,从反应混合物中除去的绿麦隆为60%。相比之下,在没有微波辅助的15分钟后,除去的绿麦隆为43%。因此,在相同的温度下,与无微波辅助相比,微波辅助催化作用在绿麦隆去除方面表现出约40%的提高。在没有微波辅助并且没有控制温度以监测微波辅助实验的温度的情况下,15分钟后仅除去25%的绿麦隆。

[0189] 实施例4-在反应器接触器上使用离子交换材料处理废弃物流D。

[0190] 使用根据本发明所述,的反应器以连续流动过程处理废弃物流D达6个月的时间。使用的反应器容积为60L,并且包括30个覆盖有改性PAN离子交换材料的接触器盘。盘的旋转速度为每分钟10转(每秒60度),停留时间为2小时。没有对废弃物流D进行预处理。在试验期间,每天收集进水和出水样品用于分析。连续操作8周后,使用5% HCl溶液成功进行离子交换材料的再生。

[0191] 表7-

[0192]

参数	进水 (mg/L)			出水 (mg/L)			去除率 (%)
	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	
pH (非 mg/L)	7.2	6.6	6.87	7.7	7	7.4	N/A
悬浮固体	193	5	67	35	5	9	87.16
总碱度	190	141	174	162	78	112	35.59
总酸度	28.1	0	5.8	0	0	0	100
Ba总量	0.13	0.04	0.07	0.06	0.04	0.04	35.29
可溶性 Ba	0.06	0.04	0.05	0.05	0.03	0.04	13.56
Ni总量	0.081	0.064	0.073	0.059	0.037	0.052	28.83
可溶性 Ni	0.081	0.066	0.074	0.062	0.034	0.051	30.84
Cr总量	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	9.09
可溶性 Cr	0.005	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001	0.00
Cd总量	0.486	0.257	0.342	0.309	0.16	0.241	29.52
可溶性 Cd	0.471	0.19	0.291	0.308	0.15	0.224	23.02
Cu总量	0.019	0.001	0.008	0.004	0.001	0.002	74.67
可溶性 Cu	0.01	0.001	0.004	0.01	0.001	0.003	30.23

[0193]

Pb 总量	0.611	0.01	0.203	0.029	0.001	0.005	97.53
可溶性 Pb	0.17	0.011	0.04	0.01	0.001	0.002	95.24
Zn 总量	84.62	57.87	68.557	28.65	7.804	19.33	71.8
可溶性 Zn	72.78	52.59	62.948	28.66	7.64	16.621	73.6
Mn 总量	0.64	0.34	0.425	0.24	0.1	0.18	57.65
可溶性 Mn	0.42	0.3	0.368	0.26	0.1	0.181	50.82
Fe 总量	12.2	0.33	2.543	2.54	0.17	0.418	83.55
可溶性 Fe	0.7	0.17	0.326	0.25	0.16	0.198	39.13
As 总量	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	37.5
可溶性 As	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00
B 总量	0.06	0.02	0.046	0.06	0.03	0.045	2.17
Al 总量	1.17	0.05	0.348	0.48	0.02	0.078	77.75
可溶性 Al	0.09	0.01	0.028	0.07	0.01	0.027	3.57
可溶性 Si	4.4	3.4	3.925	4.2	2.6	3.683	6.16

[0194] 如表7所示,发现实施例4的反应器系统有效去除废弃物流D中的金属。特别地,所述系统能够从锌污染严重的废弃物流D(进水平均为60mg/L)中去除超过70%的锌。所述系统在去除酸度(100%)、悬浮固体(87.13%)和碱度(35.59%)方面也是有效的。下表8总结了在离子交换材料再生之前和之后处理废弃物流D的一些方面。

[0195] 表8-

[0196]

参数	合计	再生前	再生后
处理时长(天)	170	79	91
平均流速(L/hr)	32.22	28.18	35.60
处理矿水体积(m ³)	131.46	53.43	77.75
平均进水/出水 Zn 浓度(ppm)	49.14/17.23	53.43/15.51	45.36/18.73
平均 Zn 去除效率(%)	64.18	70.40	58.78
Zn 暴露/去除量(kg)	6.46/4.15	2.85/2.01	3.53/2.07

[0197]	平均进水/出水 Cd 浓度 (ppb)	188.8/146.2	248.5/192.3	137.1/106.2
	平均 Cd 去除效率 (%)	22.37	21.54	23.08
	Cd 暴露/去除量 (kg)	24.82/5.55	13.28/2.86	10.66/2.46
	平均进水/出水 Pb 浓度 (ppb)	53.00/14.00	42.30/8.70	62.00/18.50
	平均 Pb 去除效率 (%)	75.04	77.73	72.75
	Pb 暴露/去除量 (kg)	6.95/5.22	2.26/1.76	4.82/3.51

[0198] 因此,从131.46m³废弃物流D中除去了4.15kg Zn、5.55g Cd和5.22g Pb。

[0199] 实施例5-使用紫外线处理废弃物流E的样品

[0200] 进行实验以确定废弃物流处理中的紫外线能量的有效性。实施例5的实验以实验室规模进行,以模拟根据本发明所述的采用紫外线处理的反应器的设备和条件。以下列出的实施例7、8和12涉及根据本发明所述的在反应器中使用紫外线处理。

[0201] 用和不用紫外线处理包含水和乙酰氨基酚(醋氨酚)的废弃物流样品:(1)在过氧化氢和包含铁(III)阳离子的改性PAN纤维状催化剂存在下,(2)在仅有过氧化氢存在下,和(3)在包含铁(III)阳离子的改性PAN纤维状催化剂存在下。

[0202] 使用双蒸水和醋氨酚(来自Fischer Scientific)在反应容器(石英锥形烧瓶)中制备废弃物流样品。醋氨酚的含量为20ppm。如果使用过氧化氢,则其含量为100ppm或50ppm。在需要催化剂的实验中加入3克改性PAN纤维状催化剂。在反应容器中使用水夹套以将反应容器的内容物保持在约20℃的温度。制备的溶液pH为7。对于需要紫外线处理的实验,将四个峰值波长为253.7nm的8W功率的紫外灯放置在带夹套的反应容器周围。

[0203] 对于情况(1)、(2)和(3),没有紫外线处理的实施例5的结果显示在图10中。图11显示了对于情况(1)、(2)和(3),具有紫外线处理的实施例5的结果。图12显示了使用50ppm浓度的过氧化氢、3g改性PAN纤维状催化剂和20ppm初始浓度的醋氨酚,有和没有紫外线处理的醋氨酚降解的直接比较。

[0204] 图10和11显示了有和没有紫外线处理的醋氨酚的降解。图10和图11显示,当仅存在在催化剂时,对醋氨酚几乎没有吸附作用,单独的紫外线不会降解醋氨酚。根据图10所示的数据,已经发现,单独的过氧化氢不会显著降解醋氨酚。图11中的数据表明,用紫外线和过氧化氢处理在160分钟内降解的醋氨酚达到90%,并且当掺入催化剂时,仅需90分钟即可达到相同的降解水平。

[0205] 图12显示,在紫外线能量存在的情况下,在80分钟内达到了90%的醋氨酚去除率,而没有紫外线处理则需要180分钟。图12显示50ppm的过氧化氢足以达到当使用100ppm过氧化氢时(如图10和11所示)所达到的90%醋氨酚降解。

[0206] 实施例6-使用紫外线处理废弃物流F样品

[0207] 进行实验以确定废弃物流处理中的紫外线能量的有效性。

[0208] (1)在过氧化氢和包含铁(III)阳离子的改性PAN纤维状催化剂存在下,有和没有

紫外线处理,和(2)有紫外线处理,有和没有过氧化氢,但没有催化剂存在下,处理包含水和克霉唑(clotrimazole)的废弃物流样品(废弃物流F)。

[0209] 所述废弃物流样品在敞口盘反应器中进行处理,其中游离催化剂块自由漂浮在盘中。将低功率UVc灯放置在盘反应器上方,以将盘反应器的内容物与UV能量接触。在200mL的反应体积中使用10g催化剂和50mg/L H₂O₂。将反应保持在pH 3并使用循环器将反应温度保持在25°C下。使用反应器上方总共32瓦的低压UVc灯,在5cm的距离照射,获得2.2mW/cm²的最大UV辐照度。本实验模拟了将紫外线能量引入根据本发明所述的反应器顶部空间的情况。

[0210] 将300μL以乙腈制备的初始5g/L的克霉唑溶液稀释在在双蒸水中,以制备10mg/L克霉唑溶液(溶液温度保持在23-25°C以防止沉淀)。使用具有5微米填料的C-18反相柱(250mm×4.6mm)进行克霉唑的HPLC分析。流动相组合为70:30乙腈:水(V/V)。

[0211] 实施例6的结果示于图14和表9中,其经受有和没有紫外线处理、过氧化氢和催化剂。

[0212] 表9-

[0213]	优先列表化	降解 50%所需时间				降解 90%所需时间			
[0214]	合物	(mins)				(mins)			
		UV	UV/ H ₂ O ₂	CAT	UV/ CA T	UV	UV/ H ₂ O ₂	CAT	UV/ CA T
[0214]	温度	25°C	25°C	25°C	25	25°C	25°C	25°C	25°C
[0214]	盘反应器	40.0	9.0	8.3	3.0	>120	44.0	28.0	8.3

[0215] 在表9中,UV是指单独的紫外线处理,UV/H₂O₂指与紫外线处理与过氧化氢组合(不存在催化剂),CAT是指包含催化剂和过氧化氢的芬顿(Fenton)催化体系,UV/CAT指UV辅助催化芬顿催化系统。

[0216] 图14和表9的数据显示,单独使用UV时克霉唑的去除速率增加,并且通过使用UV/H₂O₂体系,尤其是UV/CAT体系,获得去除克霉唑的显著协同作用。

[0217] 实施例7-使用紫外线和微波处理废弃物流G样品

[0218] 进行实验以确定紫外线和微波能量在废弃物流处理中的有效性。废弃物流G包含水和克霉唑,并且在过氧化氢和包含铁(III)阳离子的改性PAN纤维状催化剂存在下处理:(1)有和没有紫外线处理,(2)有和没有微波,以及(3)同时使用紫外线和微波处理。

[0219] 在分批型模式下操作的根据本发明所述的旋转盘反应器处理废弃物流G。将反应器放置在CEM Mars 6微波炉内。将微波炉门的塑料片取下,并将8个低功率的8瓦UVc灯附接到门的外部,使得紫外光穿过微波炉门中紧密间隔的金属栅进入容纳旋转盘反应器的微波炉的空腔。

[0220] 所述反应器具有8个直径10cm的旋转盘,每个盘都覆盖有包含改性PAN纤维状催化

剂的催化网。反应体积为1.2L,其包含50mg/L过氧化氢和10mg/L克霉唑溶液。将300 μ L以乙腈制备的初始5g/L的克霉唑溶液稀释在在双蒸水中,以制备10mg/L克霉唑溶液(溶液温度维持在23-25 $^{\circ}$ C以防止沉淀)。将反应保持在pH 3,反应器中心盘上的UV通量密度为0.57mW/cm²(用带有UV检测器的ILT 1400辐射仪测量)。每2分钟从反应器内取样。使用HPLC分析分析这些样品以确定克霉唑降解水平。微波程序如下:100瓦功率,设定在35 $^{\circ}$ C的恒定温度下30分钟。

[0221] 上面概述的实施例7的实验程序的困难在于,每次打开微波炉的门取样时,关闭UVc灯和微波炉的电源。因此,每个采样点都有60秒的停机时间,发现其对每2分钟取样获得的结果具有显著影响。

[0222] 使用具有5微米填料的C-18反相柱(250mm \times 4.6mm)进行克霉唑和双酰草胺的HPLC分析,其为时间的函数。流动相组合为70:30乙腈:水(V/V)。标准储备溶液在乙腈(5g/L)中制备克霉唑。

[0223] 除了催化反应之外,实施例7的结果显示在图15和表10中,包括有和没有紫外线处理、有和没有微波处理。

[0224] 表10-

	降解 50%所需时间 (mins)				降解 90%所需时间 (mins)			
	CAT	UV/ CA T	MW /CA T	UV/M W/CAT	CA T	UV/ CA T	MW /CA T	UV/M W/CA T
[0225] 温度	~25 $^{\circ}$ C	~25 $^{\circ}$ C	35 $^{\circ}$ C	35 $^{\circ}$ C	~25 $^{\circ}$ C	~25 $^{\circ}$ C	35 $^{\circ}$ C	35 $^{\circ}$ C
旋转反 应器	10.50	1.90	4.80	1.05	>30. 00	13.4 0	13.4 5	3.25

[0226] 其中CAT指如上所述的芬顿催化体系,UV/CAT指UV辅助的芬顿催化体系,MW/CAT指微波辅助的芬顿催化体系,以及UV/MW/CAT指UV和微波辅助的芬顿催化体系。

[0227] 图15和表10的数据表明,通过UV和微波能量辅助的催化反应,克霉唑的去除速率有所提高,但是最显著的提高是UV和微波能量同时与催化反应偶联(提高10倍)。

[0228] 实施例8-使用紫外线和微波处理废弃物流H样品

[0229] 实施例8进行的实验类似于上述实施例7所进行的实验,然而实施例8的不同之处在于克霉唑的溶液被替换为10mg/L在蒸馏水中制备的双酰草胺溶液,使用市售的含有600g/kg双酰草胺的农药“Crawler $^{\circ}$ ”的颗粒制剂来制备。

[0230] 实施例8的结果显示在图16和表11中。每2分钟取样一次,在图16中标为“每2分钟有一次干扰”。每隔10分钟也采取单独的样品(标记为“10分钟无干扰或不被干扰”),以克服上面关于实施例7讨论的采样难度。

[0231] 表11-

	降解 50%所需时间 (mins)				降解 90%所需时间 (mins)			
	CAT	UV/ CA T	MW/ CAT	UV/M W/CAT (a)	CAT	UV/ CA T	MW /CA T	UV/M W/CAT (a)
温度	18°C	18 °C	35°C	35°C	18°C	18 °C	35°C	35°C
旋转反应器	26.0 0	15.8 0	8.50	2.20	79.0 0	60.0 0	22.0 0	5.00

[0233] 以上实施例7中给出了CAT、UV/CAT、MW/CAT和UV/MW/CAT的定义。(a) = 从UV+MW+无干扰的芬顿获得的数据,如图16所示。

[0234] 图16和表11的数据显示通过用UV和微波能量辅助的催化反应提高了双酰草胺的去除速率,但是最显著的提高是在通过将紫外线和微波处理与催化反应偶联时发现的(超过10倍提高)。数据还显示,将微波能量与催化剂偶联不依赖于于采样时间是每2分钟还是每10分钟。据认为,这是因为微波的主要作用是提供热能,并且在60秒的采样时间内打开门时,温度下降可忽略。

[0235] 进行了以下实施例9-11,以确定根据本发明所述的反应器以连续流动为基础并使用微波处理的废弃物流处理的有效性。

[0236] 实施例9至11中使用的反应器如本发明所述,并且是不锈钢微波反应器,其包括长850cm、宽610cm的内罐,其有效体积为80L。反应器罐中有16个盘,每个所述盘直径为51.5cm,其均被催化网覆盖。催化网的织物包含含有改性聚丙烯腈纱线和3%炭黑的铁(III)阳离子。所述反应器还包括:用于以10rpm旋转反应器中的催化盘的变速电动机和轴系统、用于将微波部分与水罐隔离的内部微波扼流器、三个具有位于控制柜内的高电压电源的2kW微波发生器单元(GU020)以及位于炉部分的遥控头。所述遥控头安装有微波循环器和用于保护的虚拟负载。在循环器之后安装了手动三柱调谐器,以优化进入目标的正向功率并使反射功率最小化。磁控管受到发射波导中的电弧探测器的保护,所述发射波导也进行空气吹扫以防止冷凝和净化。在控制柜内部,每个发电机单元电源都有一个本地自诊断控制面板和保险丝盘。反应器还包括用于冷却磁控管的制冷单元。

[0237] 发射波导包括3个微波入口:WG 9A Br/wr345 Amer、电动模式搅拌器和空气通风。使用微波扼流圈将容器与水罐隔离,并提供一个单独的控制柜,其包含控制面板、控制继电器、接触器和熔断器。使用一对红外高温计来测量盘表面的温度,这可以控制过程温度。控制系统能够改变磁控管的功率变化,从而保持反应器中的恒定温度。pH传感器安装在反应器的入口和出口处。

[0238] 将不锈钢反应罐和盘放在尺寸为1008.4米长×611.5米宽×971.0米高的不锈钢容器中,所述容器设有观察口和照明装置以及微波炉顶。所述容器由不锈钢框架支撑。通过反应器外壳顶部的3个端口将微波导入反应器的顶部,每个端口连通矩形波导,通向控制面板中的2kW磁控管。微波从磁控管到反应器的距离总共为3400cm。

[0239] 通过分别通入反应器各隔室的两个端口,向反应器中投放过氧化氢。过氧化氢被输送到反应器罐中的废水中,反应器罐通过金属板与微波隔离。

[0240] 反应器、带有磁控管和波导管的控制面板,以及进口和出口罐容纳在20英尺ISO容器中。泵站有水位传感器来帮助指示何时需要重新注水。容器中还使用冰箱临时储存样品。所述反应器以电线连接来接收三相电源(400V,32安培,中性和接地)连接,以给容器中的反应器、灯和其他电气设备供电。所述容器具有两个通风口,并且微波发生器上方的风扇式空气加热器还防止来自反应器温热废水的电气部件凝结。

[0241] ISO容器中的其他设备包括:用于回收已处理水的热能的换热器、用于进料和过氧化氢的计量泵、用于泵送已处理水的计量站、用于测量处理前、处理后热交换器前和处理后热交换器后的温度和pH值的内联温度和pH传感器以及数据记录仪、用于容纳待泵入反应器的稀释过氧化物溶液的过氧化物罐。过氧化氢(35%w/w)保存在连接的合适容器中。使用2米长的分配器分配过氧化氢以进一步稀释。

[0242] 实施例9-使用微波处理废弃物流H

[0243] 在实施例9中,使用含有600g/kg双酰草胺的农药“Crawler”的商用颗粒制剂在蒸馏水中配制包含10mg/L双酰草胺的废水进料(废弃物流H),将废弃物流投入到反应器中,使得其在反应器中的停留时间为6小时。向反应器中投入过氧化氢以达到罐中浓度为500mg/L。向过氧化氢保持罐中的稀过氧化氢投入适量的浓HCl(35%w/v),以在反应器罐中达到3的pH值。将微波功率设定为30°C的温度并且反应器持续运行5天,实现对大于95%的双酰草胺降解。在第6天关闭微波并且反应器罐中的温度稳定在9°C,得到双酰草胺仅降解25%。

[0244] 实施例10-使用微波处理废弃物流H。

[0245] 进行实施例10以测试反应器在处理来自含农药的喷雾器的冲洗水中的有效性。5m³的保持罐中装满稀草甘膦(glyphosphate,除草剂)。

[0246] 然后将草甘膦与10mg/L的每种以下商业农药中一起投放: Vivendi[®] 200(200g/L二氯吡啶酸)Edge 400(400g/L拿草特(propyzamide))、Duplosan[®] KV(600g/L丙酸)、Reldan[®] 22(225g/L毒死蜱(chlorpyrifos))、Proline[®] 275(27g/L丙硫菌唑(prothioconazole))、Pastor[®] Pro(50g/L二氯吡啶酸、75g/L使它隆(fluroxypyr)和100g/L trychlopyr)、Cyper 100(100g/L氯氰菊酯)、Centaur[®] (200g/L cyproconazole)、Staff 500(500mg/L 2,4-D二甲酯形式)、Samson[®] extra(60g/L烟嘧磺隆)、Regatta[®] (400g/L氟噻草胺(flufenacet)和100g/L吡氟酰草胺(diflufenican))、Stunt(250g/L抗倒酯(trinexapac-ethyl))、Rubric[®] (125g/L氟环唑)、Alto Elite[®] (40g/L环丙唑醇和375g/L百菌清(chlorothalonil))、Lingo[®] (45g/L广灭灵(clomazone)和250mg/L利谷隆(linuron))、Bromotril[®] P(240g/L bromotrill)

[0247] 微波发生器的盘上温度设定为30°C并且盘旋转速度设定为10rpm。进入反应器的废水流速设定为150mL/min,过氧化氢流速为3.8mL/min,以使反应器罐中的最终过氧化物浓度为500mg/L。每周两次在废水刚进入反应器之前从入口和出口收集废水样品,送到UKCAS认可的实验室进行分析。分析样品的碱度、pH值、氨态氮、BOD、COD、TSS、硝酸盐、总氮、磷酸盐、磷和包括铁在内的一系列金属。还对样品进行了分析,以确定是否存在uron和三

嗪、酸性除草剂和有机氯农药。同样,每周收集两次样品进行化学需氧量(COD)分析(使用Hach®COD分析标准程序)。

[0248] 入口pH平均值约为7.7,入口物流温度为~12-13℃,而罐内的大量废水在热交换器前的出口温度为27℃。热交换器恢复到15℃,用于预热入口并节省微波功率。

[0249] 出口pH最初为4.5,但在3天后上升至7.5至8.5之间。热交换器后的出口温度平均为15℃。因此,一旦达到这种稳定状态,微波功率就会降低。

[0250] 入口COD范围为40-160mg/L,出口范围为20-80mg/L,处理后的废水中COD的去除率一致为60%,这与pH值无关,所述pH值在4.5-7.7测试范围内。

[0251] 入口总悬浮固体(TSS)含量在4mg/L至25mg/L之间变化,并且反应器出口处的TSS测量值在2-4mg/L范围内,其与入口TSS浓度无关。可以看出从反应器出来的样品更清晰。

[0252] 总磷的入口值最初高达5000mg/L,当过氧化氢的给料量为500ppm并且pH为4.5时,其被完全去除。前3天过去后,pH值升至7.5-8.5,去除率下降至17%。据信,磷的去除率减少是由于初始磷负荷高,导致磷络合的位置变得饱和。

[0253] 入口处的锰浓度约为40mg/L,并且对出口物流的分析发现去除了全部锰。即使锰的入口值升至140mg/L,也实现了全部锰的去除。入口铁值平均为0.02mg/L,在试验结束时上升至0.225mg/L和0.25mg/L之间。出口值最初提高到0.3mg/L,并开始下降到0.02mg/L,因为在制造过程中,由于不完全催化剂洗涤产生的松散铁从催化剂上冲下。在试验结束时,当入口铁值增加到0.225mg/L和0.25mg/L之间时,去除率在45和80%之间。

[0254] 实施例11-使用微波处理废弃物流I。

[0255] 实施例11中进行的实验测试了反应器分解蔬菜洗涤水的能力的有效性。将含有975-1610mg/L的COD的清洗蔬菜的废水通入两个连续的澄清器,然后使用计量泵(10-120L/hr)泵送其到反应器中。在反应器中的停留时间为8小时(但根据进料体积的不同而变化为至多15小时),并且初始过氧化物浓度为1g/L。温度设定在30℃。每周收集两次样品,并在UKAS认可的实验室分析COD。

[0256] 在试验期间,入口处废水的初始pH为6.7,并且在通过反应器之后出口处的pH为4.7。这些入口和出口pH值读数在试验的前5天保持不变。在试验的前5天过去后,如实施例9中所述酸化pH以在反应器罐中达到3的pH,再保持10天。发现当初始pH值为4.7时仅有约14-20%的COD被除去。当处理过程的pH值降至3时,COD去除率增加至45-50%

[0257] 实施例12-使用紫外线处理废弃物流J样品

[0258] 进行实施例12以确定根据本发明所述的实验室规模旋转盘反应器在连续流动基础上操作并对废弃物流采用紫外线的有效性。

[0259] 废弃物流J是人工生产的,用于模拟石油开采中的出水。进入反应器的废弃物流的化学成分列于表12。

[0260] 表12-

化合物/参数	通常范围 (ppm)	采纳浓度 (ppm)
pH	4.3-10	3
水中油 mg/L	6.9-700	30 (作为十六烷、十三烷和 BTEX 的混合物)
烷基酚 mg/L	0.04-25	25 (作为 3,5-二甲基苯酚 (DMP))
COD mg/L	48-1220	650
碳酸氢盐 mg/L	150-2000	200 (作为钠盐)
氯 mg/L	80-200000	2000 (作为钠盐)
总脂肪酸 mg/L	2-4900	500 (作为醋酸)

[0261] [0262] 在过氧化氢和包含铁(III)阳离子的改性PAN纤维状催化剂存在下,没有紫外线处理,处理废弃物流J。

[0263] 实施例12中使用的旋转盘式反应器与实施例7中描述的反应器相同,所述反应器体积为950mL,并且盘设定为以46rpm旋转。8个旋转盘覆盖有包含改性PAN纤维状催化剂的催化剂网,连续投入过氧化氢以在反应器罐中达到1000mg/L的浓度。总流量为3.3mL/min。

[0264] 通过HPLC分析在210nm下检测二甲基苯酚和过氧化氢的浓度,流动相为乙腈和水40:60v/v,固定相为Grace™ RP HPLC柱,其内径为4.6mm,长度为250mm,以及5微米的内部填充材料。对于COD分析,Hach®Lange DR 3800分光光度计与Hach®COD比色皿测试瓶一起使用,适用于范围在100-2000mg/L的高氯化物负载。通过单独的校准得到剩余的过氧化氢对COD的影响,并从COD结果中减去。

[0265] 通过傅立叶变换红外光谱仪(使用Bruker Alpha Platinum ATR设备)和10mm 1型二氧化硅比色皿监测水中油分析。使用下列峰:使用 3030cm^{-1} 的C-H、 2960cm^{-1} 的亚甲基CH-H和 2930cm^{-1} 的甲基CH-H来定量油,使用根据IP 426/98方法改进的三峰法分析水中油(根据“Department of Energy and Climate Change 2014;Yang 2011”);使用5至90mg/l的用四氯乙烯制的异辛烷和正十六烷进行校准。

[0266] 图18显示了5种不同体系下3,5-二甲基苯酚(DMP)的降解:

[0267] A-48小时内除旋转盘外无其他处理;

[0268] B-紫外线单独处理并旋转盘4天;

[0269] C-UV/H₂O₂处理并旋转盘4天;以及

[0270] D-用催化网在旋转圆盘上进行紫外线/催化处理。

[0271] E-使用热交换器在35°C下催化12天以提高反应器罐内的温度。

[0272] 体系A、B、C和D在22°C下进行。体系E的换热器是反应器罐中的铜管,其附接到设定在35°C的常规水循环器。反应器罐中的进料溶液温度的升高可以通过常规加热(如上述热

交换器)或通过使用根据本发明的微波来实现。

[0273] 结果显示使用旋转盘而没有其它形式处理的体系A使DMP减少18%，单独使用UV处理的体系B使DMP减少37%，使用UV和H₂O₂处理的体系C使DMP减少40%，使用UV和催化处理的体系D使DMP减少83-97%，而在35℃的升高温度下经催化处理的体系E使DMP降低97%。

[0274] 减少水中油的结果与3,5-二甲基苯酚的结果类似。

[0275] 在体系E结束时，用四氯乙烯处理圆盘上的催化网，以解吸任何吸附在网上的DMP或水中的油，并进行如上所述的分析。发现在催化网上留有的未经处理的DMP和水中的油可忽略不计，网上留有4.05mg DMP和0.45mg水中的油。在448小时期间进水中流入反应器的DMP总量=>2217mg，而同一期间进入反应器进行处理的水中的总油量=>2000mg。

[0276] 实施例13-使用紫外线处理废弃物流K样品

[0277] 进行实施例13以确定实验室规模的间歇式反应器使用紫外线能量处理对废弃物流的消毒有效性。

[0278] 废弃物流包含大肠杆菌悬浮液，并且所有测试独立进行至少三次，并且在清洁条件下遵循标准BS EN 1276悬浮测试方法。

[0279] 具有磁力搅拌器的200mL烧杯作为间歇式反应器，总反应体积为37.5mL。将3.75mL大肠杆菌悬浮液和3.75mL牛血清白蛋白(BSA)加入烧杯中，并用无菌蒸馏水补足至37.5mL。将3g包含铁(II)阳离子的改性PAN催化剂与过氧化氢一起用于消毒反应中，所述过氧化氢最终浓度为3%w/w。然后如实施例6所述将烧杯放置在光解单元中，所述光解单元在22℃的温度下有总计24瓦的低压UVc灯。

[0280] 对于上述的中和，使用15mg/100mL过氧化氢酶溶液在磷酸盐缓冲液中进行。然后将1mL等分试样的中和溶液稀释1000倍，将100μL等分试样在Sabouraud agar板上置于easySpiralpro®加速细菌接种仪(由Interscience提供)上，并在37℃培养48小时。培养后，计算活菌数和对数减少量。

[0281] 根据测试程序，悬浮液中大肠杆菌的初始活菌数在1.5x 10⁸cfu/ml至5x10⁸cfu/ml之间。

[0282] 表13给出了用(1)单独的过氧化氢，(2)包含铁(III)阳离子的改性PAN催化剂和过氧化氢以及(3)包含铁(III)阳离子的改性PAN催化剂和过氧化氢以及UV能量消毒时，大肠杆菌的对数减少量和标准偏差(SD)。

[0283] 表13-

大肠杆菌的 Log ₁₀ 减少量随时间的变化						
	仅					
	H ₂ O ₂	SD	Cat/H ₂ O ₂	SD	UV/Cat/H ₂ O ₂	SD
[0284] 大肠杆菌 30 s	1.28	0.16	1.49	0.26	2.94	0.46
大肠杆菌 3 min	1.81	0.59	2.48	0.25	5.77	0.09
大肠杆菌 5 min	5.19	0.31	5.77	0.09	5.77	0.09

[0285]	大肠杆菌 10 min	5.77	0.09	5.77	0.09	5.77	0.09
	对照 A	0.36	0.09				
	对照 B	0.34	0.05				
	对照 C	0.38	0.04				

[0286] 对照A、B和C包含0.3g/L BSA和无菌蒸馏水。对照A评估在测试条件下没有任何致死效应。对照B评估中和对有机体的毒性。对照C评估稀释-中和验证,并确保实验条件对生物体没有不利影响。对照A、B和C的方法在标准BS EN 1276悬浮试验方法中的清洁条件下给出。

[0287] 表13的数据表明,对照显示出可以忽略的杀菌效果。表13还表明,当UV与催化剂和过氧化氢结合时,在3分钟内对数减少量达到5.77,而催化剂和过氧化氢的对数减少量仅为2.48,而单独的过氧化氢对数减少量为1.81。

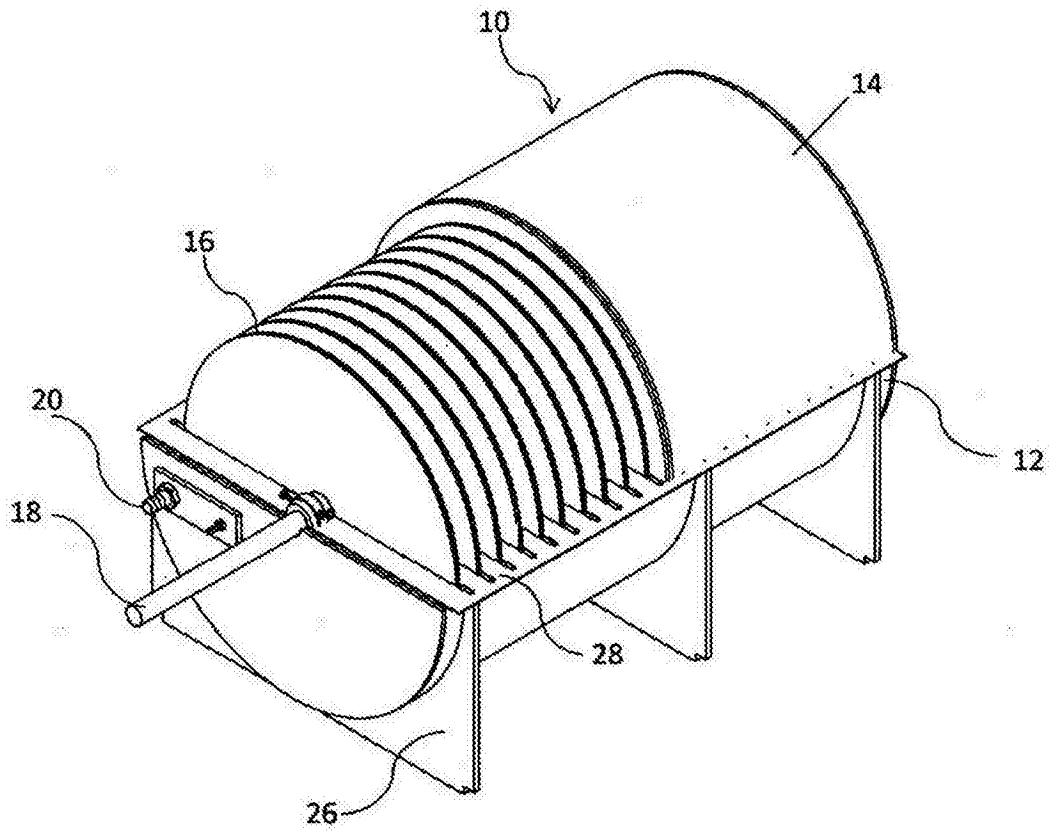


图1

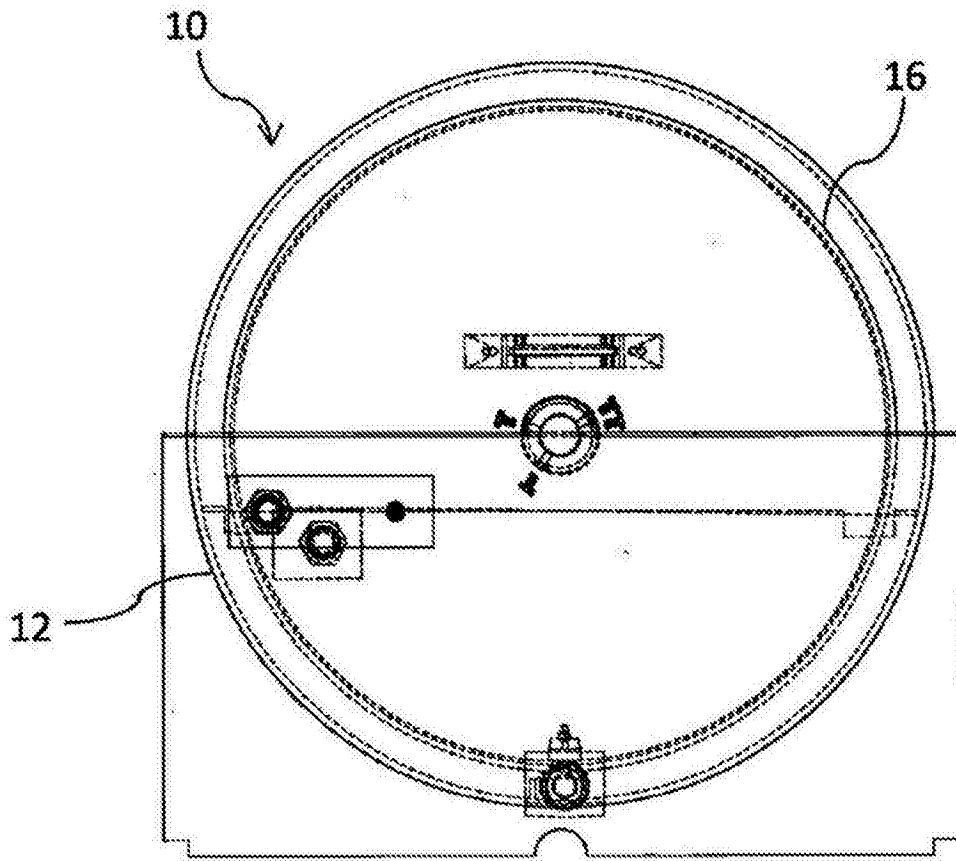


图2

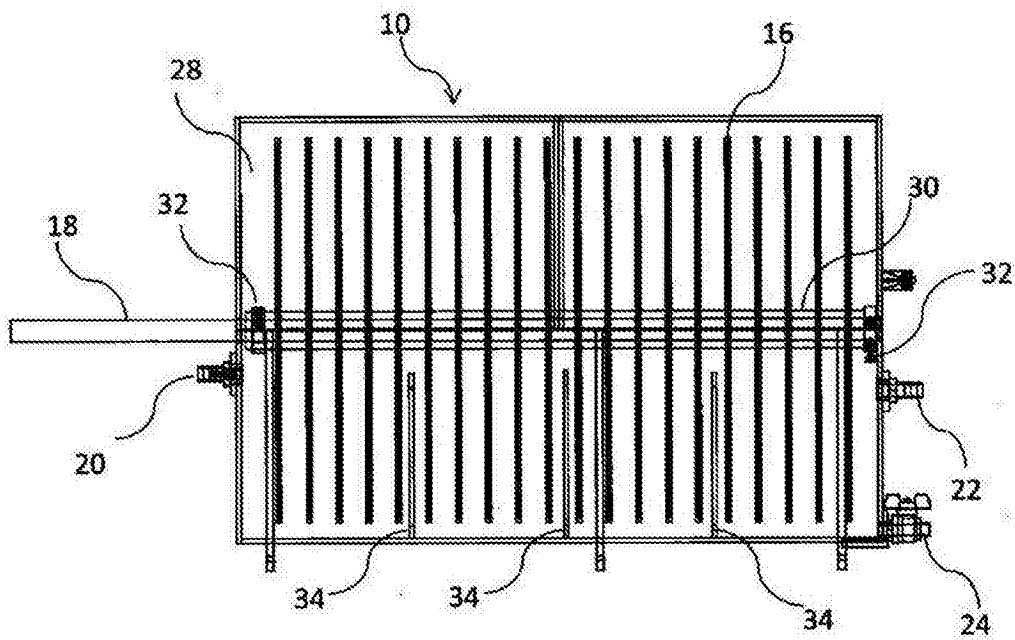


图3

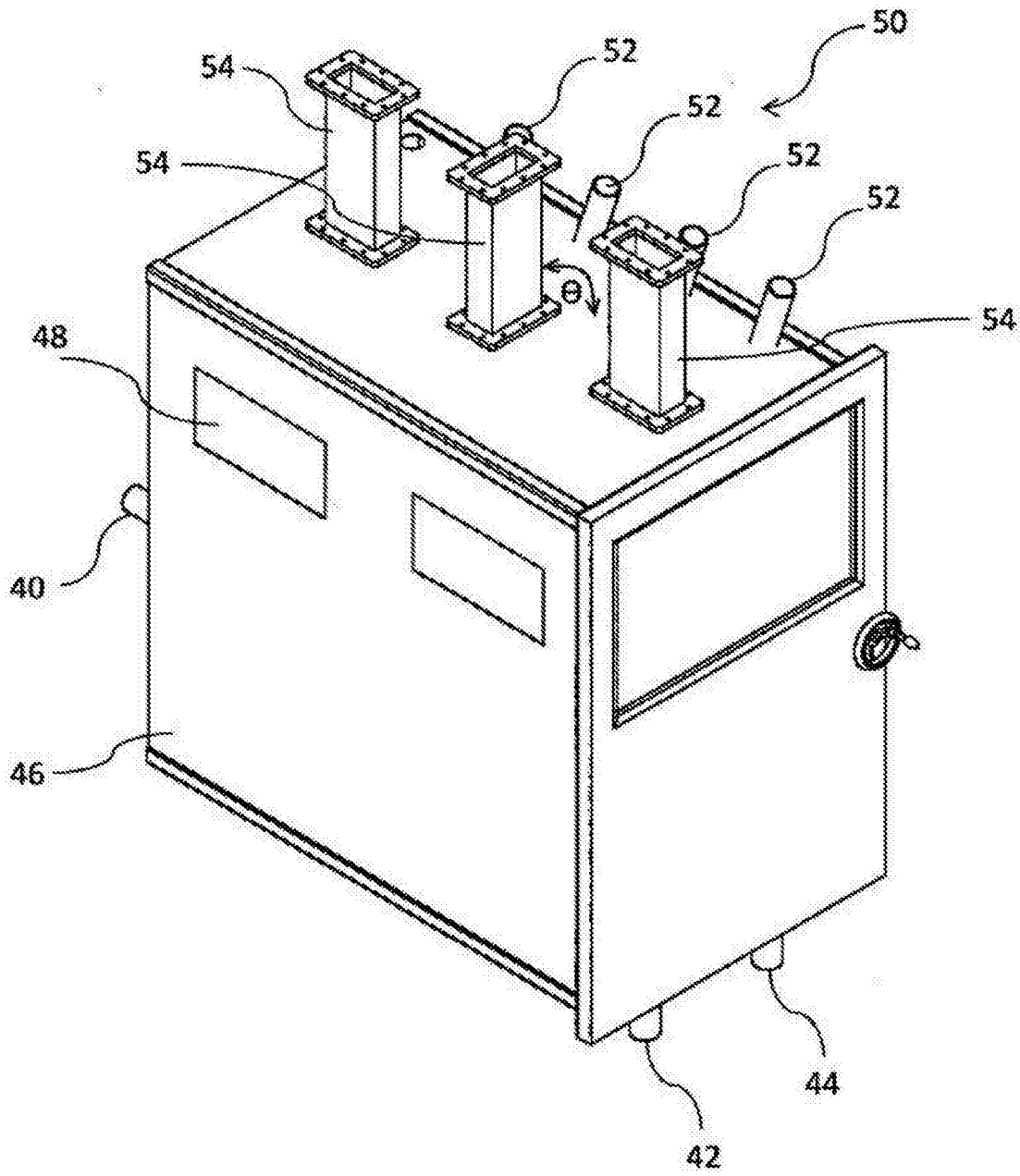


图4

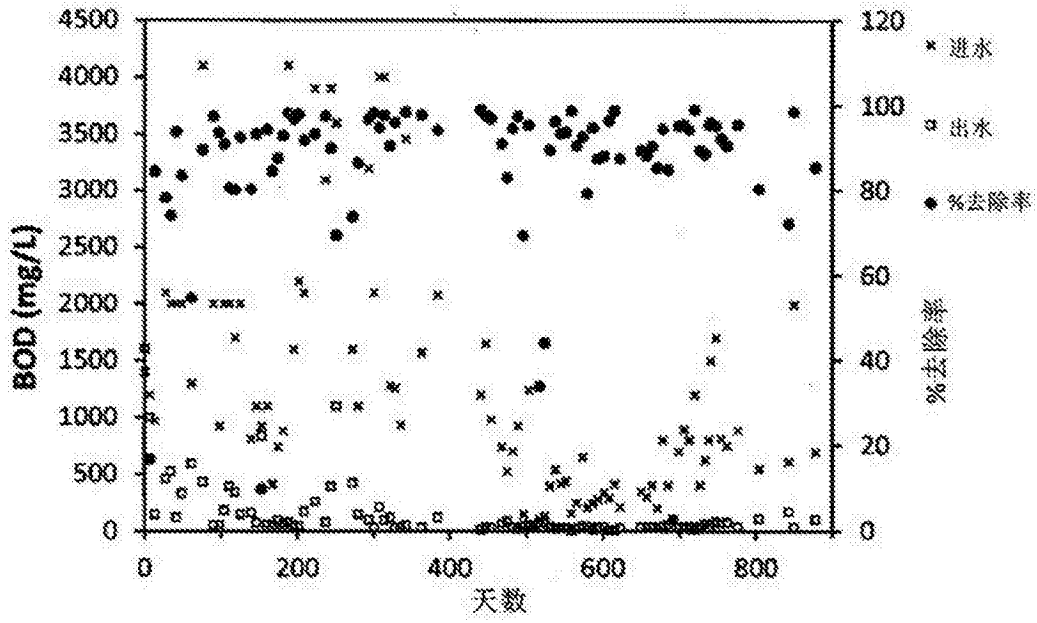


图5

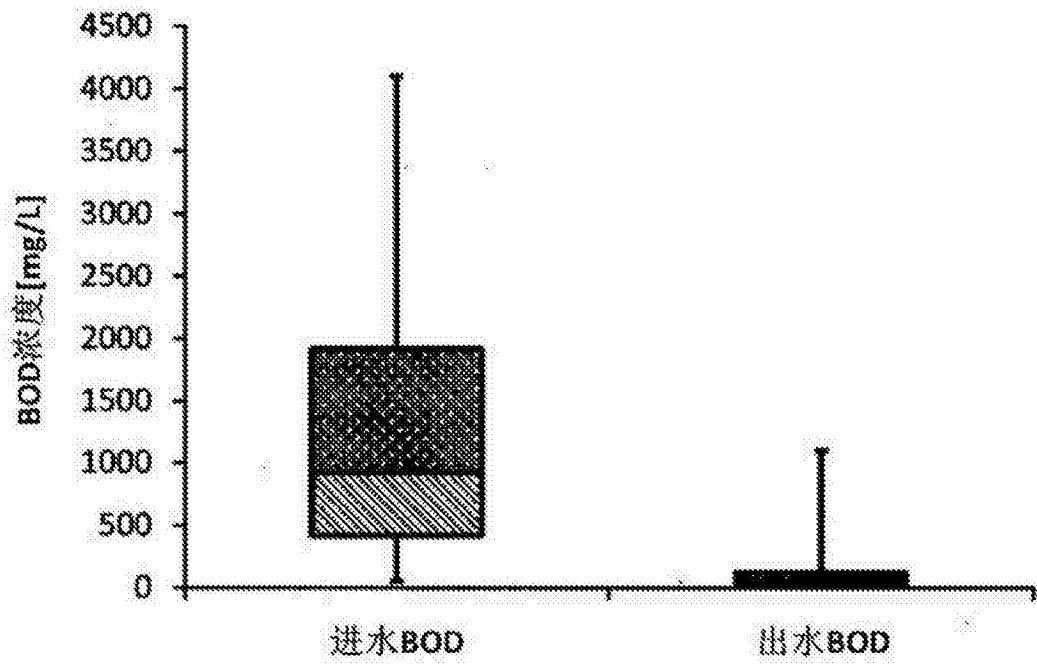


图6

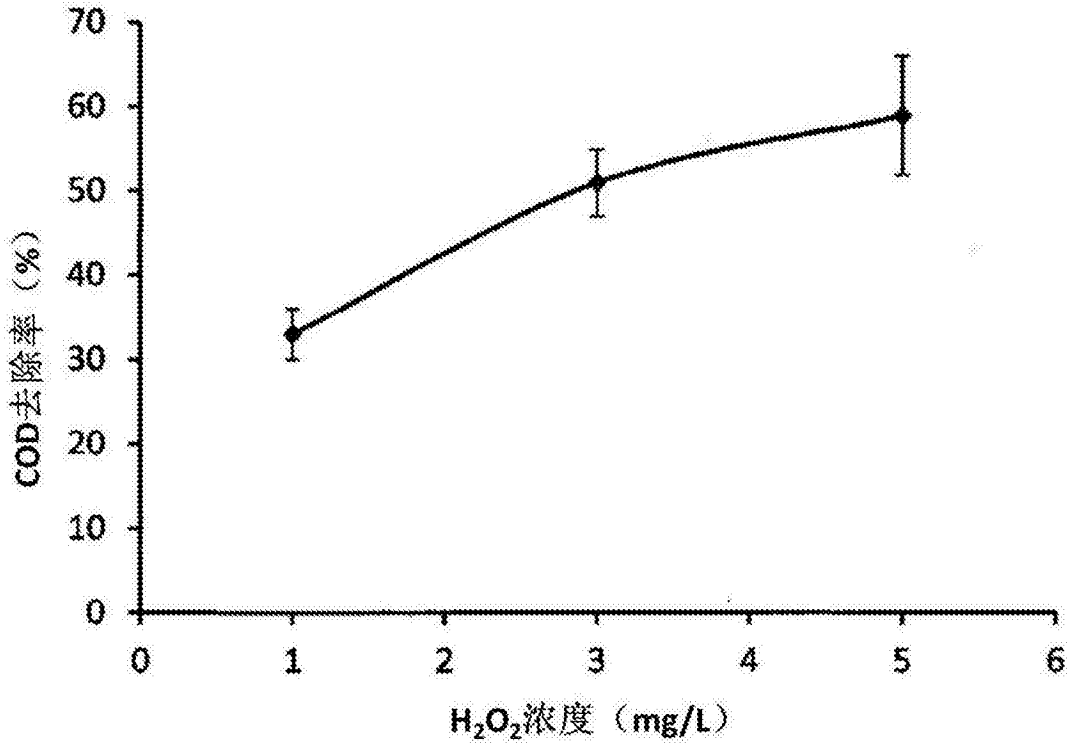


图7

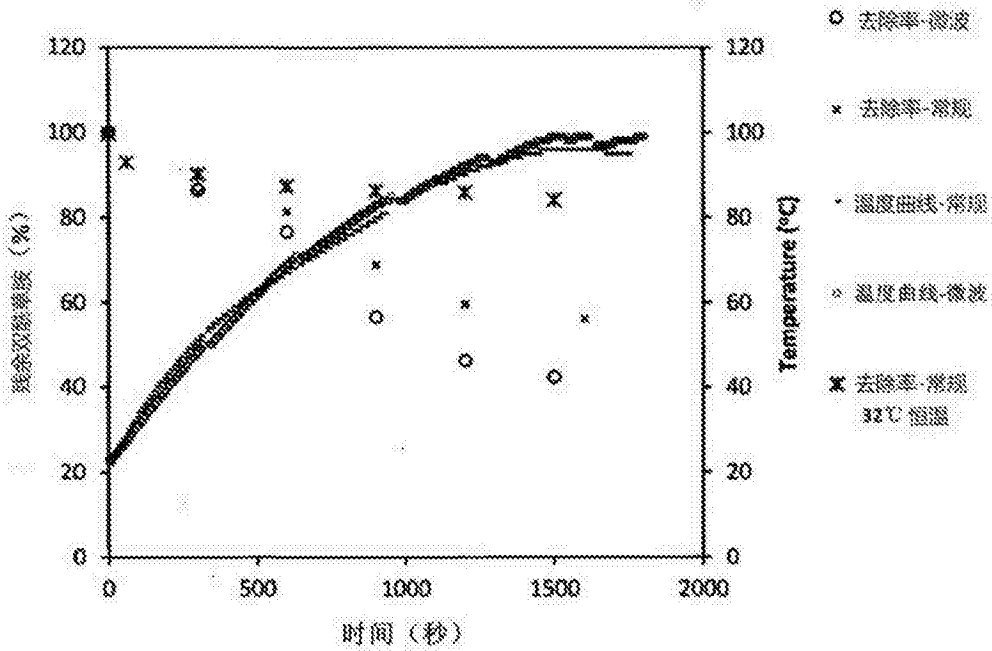


图8

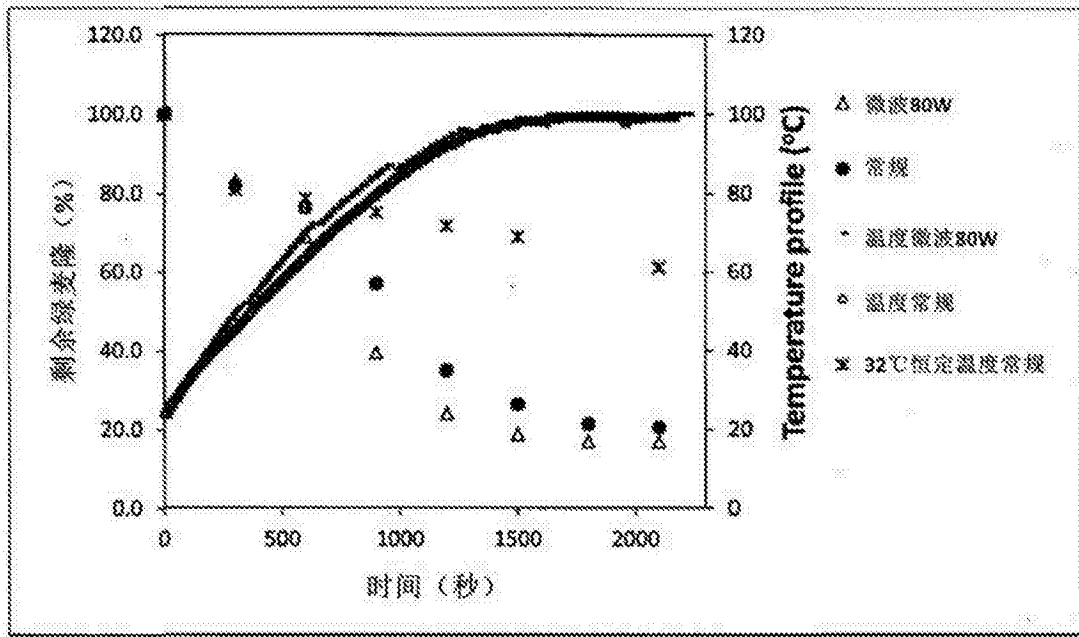


图9

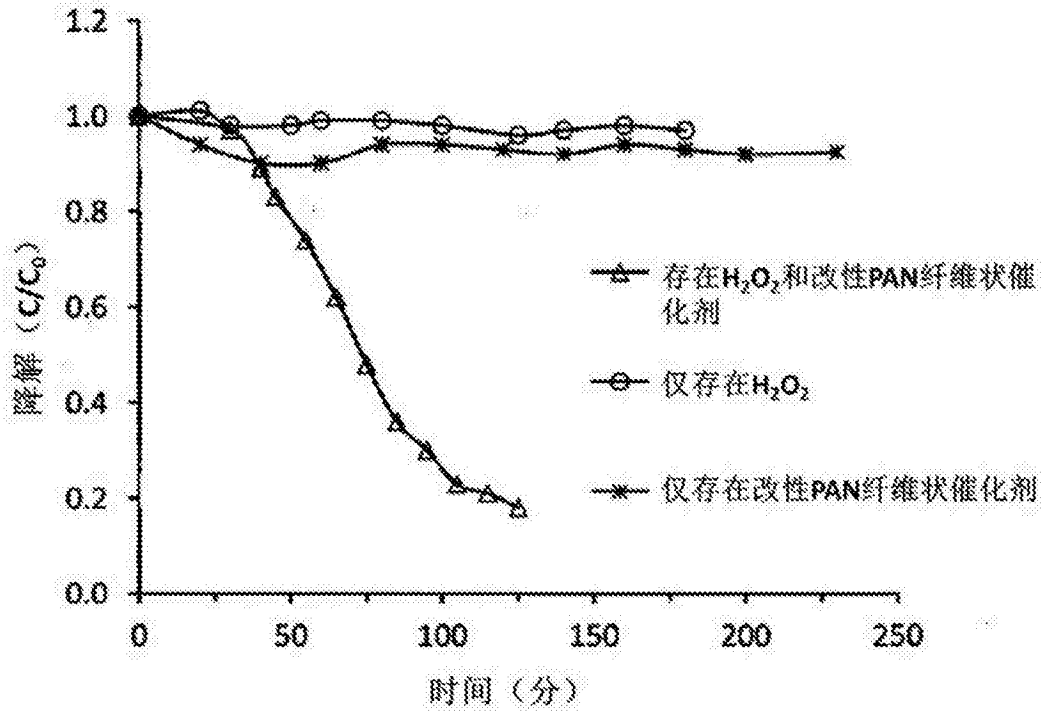


图10

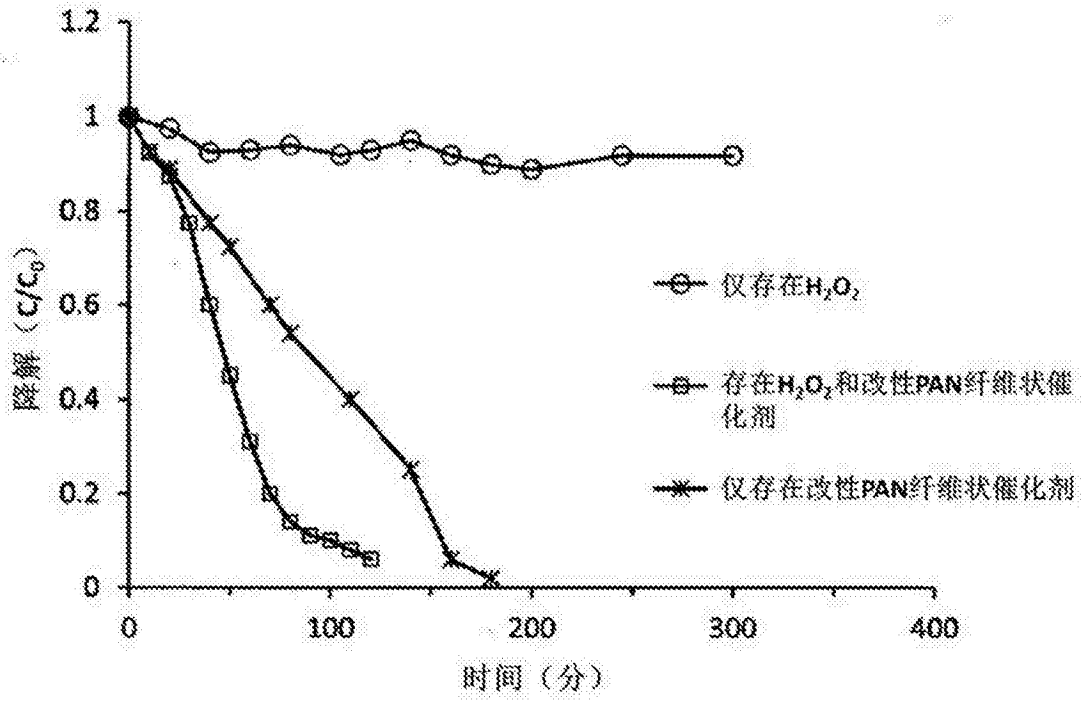


图11

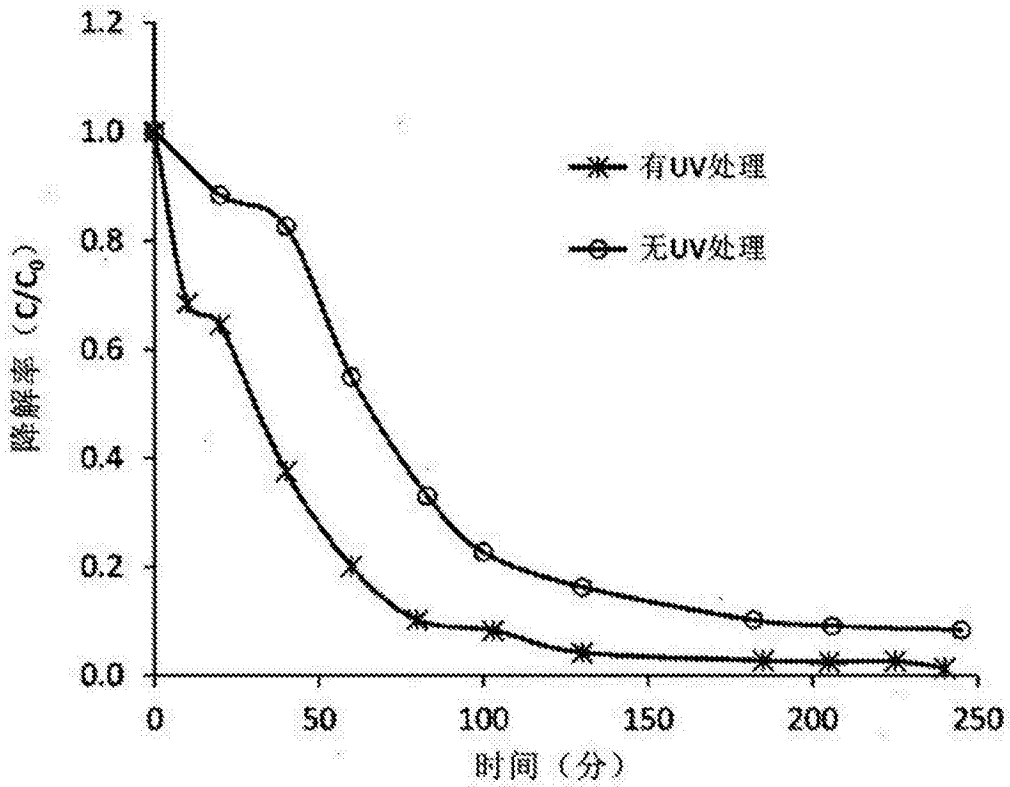


图12

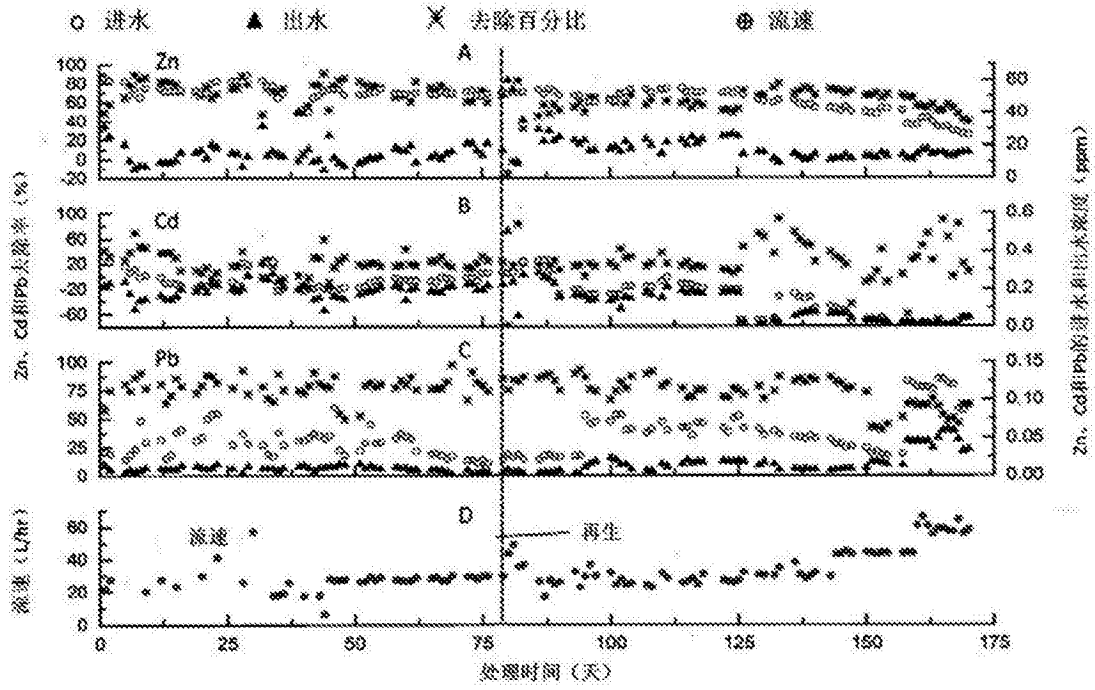


图13

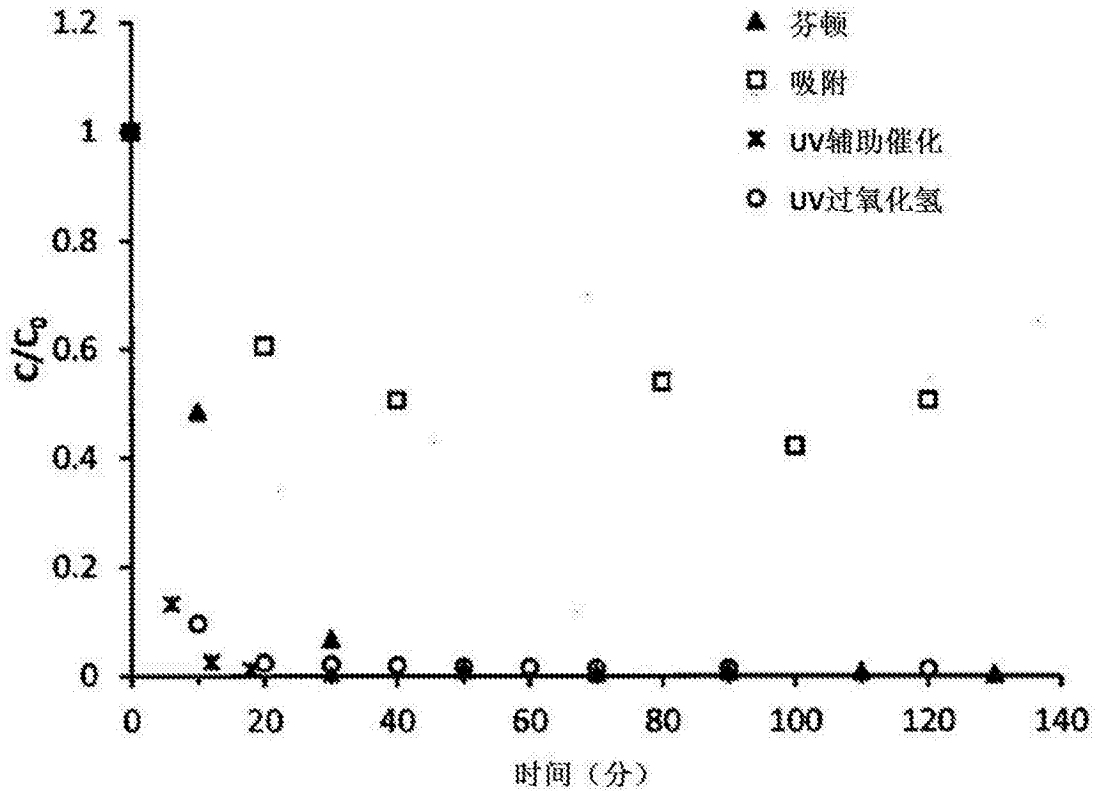


图14

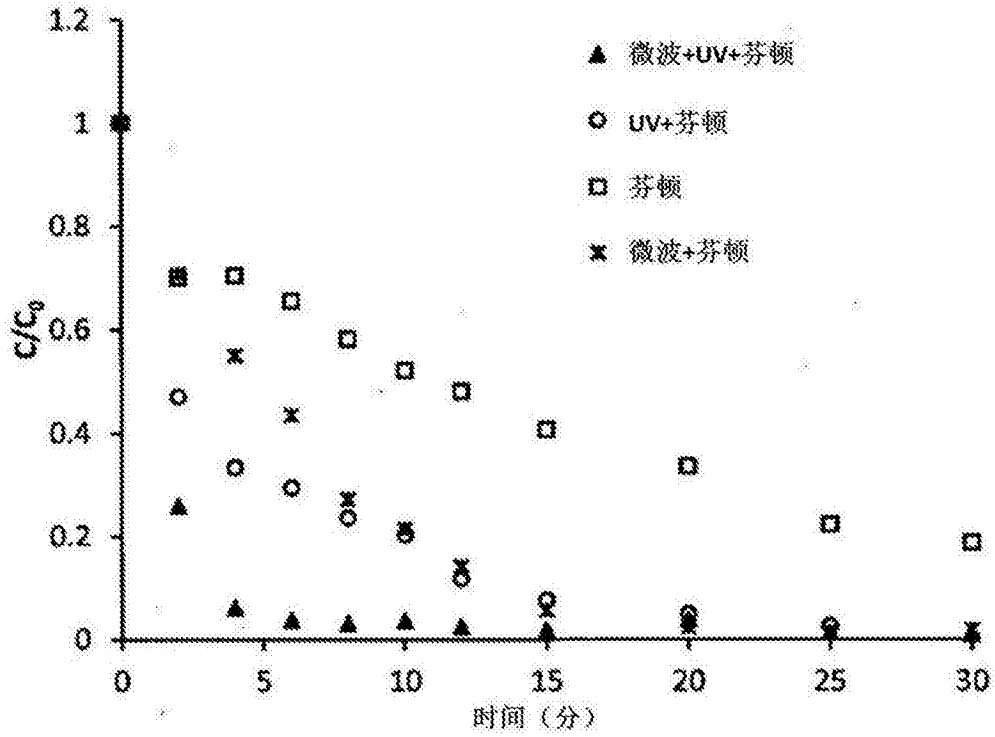


图15

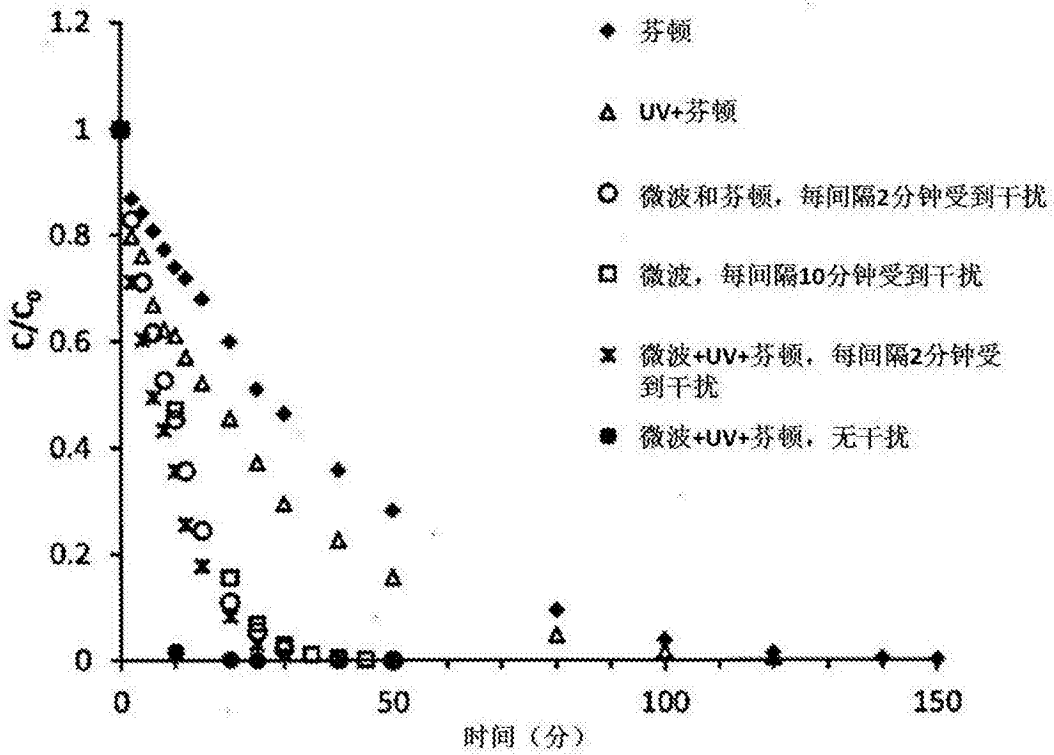


图16

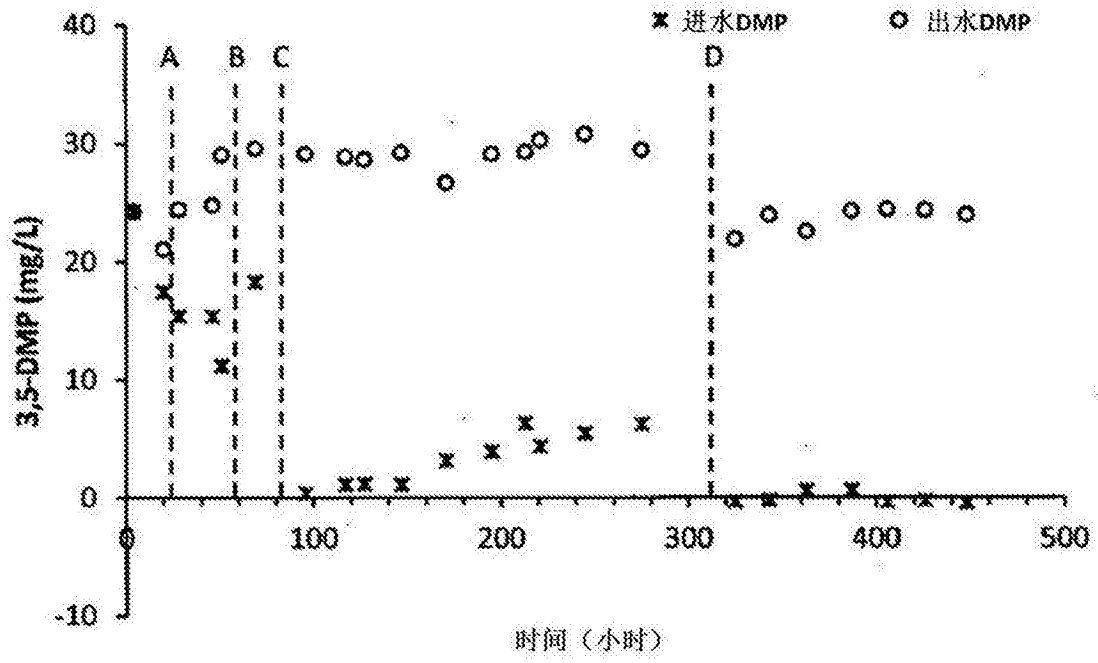


图17