(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105753133 B
(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201610095107.8

(22)申请日 2016.02.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105753133 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(73)专利权人 博天环境集团股份有限公司
地址 100082 北京市海淀区西直门北大街60号首钢国际大厦12A

(72)发明人 乔瑞平 耿翠玉 蒋玮 陈广升

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413
代理人 王春伟 刘继富

(51)Int.Cl.
C02F 1/78(2006.01)
C02F 9/04(2006.01)
B01J 23/889(2006.01)
B01J 29/48(2006.01)
B01J 29/78(2006.01)

(56)对比文件
CN 104150578 A,2014.11.19,
CN 104787869 A,2015.07.22,
CN 103111290 A,2013.05.22,
JP 特开平9-267096 A,1997.10.14,
CN 205387496 U,2016.07.20,
CN 102897953 A,2013.01.30,
CN 102070238 A,2011.05.25,
韩芳等."混凝-臭氧联用技术深度处理煤气化废水的研究".《工业给排水》.2015,第41卷(第10期),

审查员 石敏

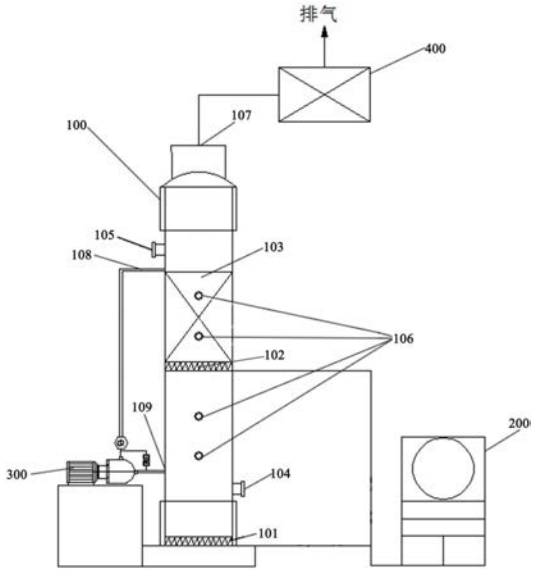
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

一种臭氧催化氧化塔及应用其处理煤气化废水的方法

(57)摘要

本发明实施例公开了一种臭氧催化氧化塔，包括氧化塔本体、臭氧发生器、循环泵和尾气破坏装置；氧化塔本体包括第一微孔曝气盘、第二微孔曝气盘、催化剂层、进水口、出水口、至少一个氧化剂加药口、排气口、循环进水口和循环出水口；第一微孔曝气盘位于氧化塔本体底部；第二微孔曝气盘位于第一微孔曝气盘上方；催化剂层位于第二微孔曝气盘上方；在第一微孔曝气盘和第二微孔曝气盘之间的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有进水口和循环进水口；在催化剂层上方的塔体侧壁上由下至上依次设置有循环出水口和出水口；在进水口和循环出水口之间的氧化塔本体侧壁上设置有至少一个氧化剂加药口。该氧化塔可缩短臭氧在塔内的停留时间，提高臭氧利用率。



CN 105753133 B

1.一种处理煤气化废水的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将煤气化废水的pH值调至4～10,之后进行混凝沉淀处理,将经混凝沉淀处理获得的上清液的pH值调至7～9后,将其输送至臭氧催化氧化塔内进行臭氧催化氧化处理,并向臭氧催化氧化塔内投加氧化剂;同时进行内循环;上清液在臭氧催化氧化塔内的停留时间为10～60分钟;臭氧催化氧化塔中的催化剂为Poten-SOT型臭氧氧化催化剂;臭氧和氧化剂在所述氧化塔内的上清液中的投加量分别为50～350mg/L和50～300mg/L;

所述臭氧催化氧化塔包括氧化塔本体、臭氧发生器、循环泵和尾气破坏装置;

所述氧化塔本体包括第一微孔曝气盘、第二微孔曝气盘、催化剂层、进水口、出水口、至少一个氧化剂加药口、排气口、循环进水口和循环出水口;

第一微孔曝气盘位于氧化塔本体底部;第二微孔曝气盘位于第一微孔曝气盘上方;催化剂层位于第二微孔曝气盘上方;第一微孔曝气盘和第二微孔曝气盘分别通过管路与臭氧发生器相连通;

在第一微孔曝气盘和第二微孔曝气盘之间的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有进水口和循环进水口;在催化剂层上方的塔体侧壁上由下至上依次设置有循环出水口和出水口;在进水口和循环出水口之间的氧化塔本体侧壁上设置有4个氧化剂加药口,并且氧化剂加药口在氧化塔本体侧壁上竖直分布;在氧化塔本体顶部设置有排气口,排气口通过管路与尾气破坏装置相连通;循环泵的进水端通过管路与循环出水口相连通,循环泵的出水端通过管路与循环进水口相连通;

所述第二微孔曝气盘位于第一微孔曝气盘到出水口高度的1/2处;

所述Poten-SOT型臭氧氧化催化剂由以下步骤制得:

将臭氧氧化催化剂载体进行预处理;所述预处理为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗,再将其浸泡在酸溶液中1～48h,然后洗涤至中性,最后干燥处理;

将预处理后的臭氧氧化催化剂载体进行至少一次浸渍处理,所述浸渍处理为将预处理后的臭氧氧化催化剂载体浸泡在浸渍溶液中,20～100℃浸泡6～48h,之后干燥处理;所述浸渍溶液为含有锰、镍、铁、铈、钴和铜中至少3种金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐或氯化物的混合溶液;所述至少3种金属元素在浸渍溶液中的浓度分别为0.01～1.00mol/L;

将浸渍后的臭氧氧化催化剂载体进行焙烧处理;

所述臭氧氧化催化剂载体选自颗粒状多孔陶瓷、颗粒状活性氧化铝、颗粒状分子筛、煤基柱状活性炭、颗粒状果壳活性炭或颗粒状多硅斜发沸石,并且其粒径为3～6mm,比表面积≥250m^2/g,抗压强度＞100N,堆积密度＞0.17g/mL。

2.如权利要求1所述的方法,其特征在于,将煤气化废水的pH值调至6～9。

3.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述浸渍溶液为锰、镍、铁、铈、钴和铜中6种金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐或氯化物的混合溶液,其中,锰、镍、铁、铈、钴和铜元素的物质的量之比为(1～50):(1～50):(1～50):(1～50):(1～30):(1～30),并且锰、镍、铁、铈、钴和铜元素在浸渍溶液中的浓度分别为0.01～0.50mol/L。

4.如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述预处理为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗,再将其浸泡在0.01～1.00mol/L的硝酸溶液中10～30小时,然后洗涤至中性,最后干燥处理。

5.如权利要求4所述的方法,其特征在于,将水洗后的臭氧氧化催化剂载体浸泡在0.05

～0.15mol/L的硝酸溶液中10～24小时。

6.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述混凝沉淀处理为先向混凝沉淀池中加入无机混凝剂，以100～300转/分的转速搅拌0.5～3.0分钟，再向混凝沉淀池中加入有机絮凝剂，以100～300转/分的转速搅拌0.5～3.0分钟，之后调节转速至30～100转/分，搅拌10～30分钟，最后静止沉淀。

7.如权利要求6所述的方法，其特征在于，所述无机混凝剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝、硫酸铝中的至少一种；所述有机絮凝剂为阳离子聚丙烯酰胺、阴离子聚丙烯酰胺、部分水解的聚丙烯酰胺中的至少一种；所述无机混凝剂和所述有机絮凝剂在调好pH值的煤气化废水中的投加量分别为100～1000mg/L和1～30mg/L；氧化剂为过氧化氢、次氯酸钠、二氧化氯和氯气中的至少一种。

8.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述内循环的回流比为3:5～6:5。

一种臭氧催化氧化塔及应用其处理煤气化废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水处理领域，特别涉及一种臭氧催化氧化塔及应用其处理煤气化废水的方法。

背景技术

[0002] 煤气化废水的水质成分复杂，其中含有大量的酚类、联苯、吡啶、吲哚和喹啉等有机污染物，还含有氰、无机氟离子和氨氮等有毒有害物质，污染物浓度高，色度也高，属较难生化降解的高浓度有机工业废水。因此煤气化废水的处理，一直是国内外废水处理领域的一大难题。

[0003] 为了解决上述难题，中国申请号为201110045621.8的发明专利申请公开了一种臭氧催化氧化处理炼化废水反渗透浓水的工艺方法，在常温常压条件下采用臭氧催化氧化工艺对炼化废水反渗透浓水进行处理。具体工艺流程是反渗透浓水经过调节池均质后，经供水泵进入预曝气罐，水在罐中与由臭氧发生器提供的臭氧充分混合反应，出水经提升泵进入催化氧化反应塔，出水可达综合排放标准(GB8978-1996)中的一级标准。预曝气罐和催化氧化反应塔排放的尾气进入尾气净化器，净化后的气体排放。该方法对于有机污染物的氧化处理需要先将炼化废水反渗透浓水送入预曝气罐中经臭氧氧化处理，再送入催化氧化塔中进一步利用催化剂进行氧化处理。由此可见，在预曝气罐中没有充分发挥臭氧对于有机污染物的氧化作用，还需要将炼化废水反渗透浓水再送入催化氧化塔中进一步利用催化剂进行氧化处理。这样的氧化处理过程需要两次泵的抽提，过程略显繁琐，并且需要两种装置(预曝气罐和催化氧化塔)，在实际处理炼化废水反渗透浓水工程中占地面积大，投资和运行成本高。

发明内容

[0004] 本发明实施例公开了一种臭氧催化氧化塔，用于解决煤气化废水在氧化处理过程中需要多个反应装置，导致过程繁琐、投资和运行成本高的问题。技术方案如下：

[0005] 一种臭氧催化氧化塔，该氧化塔包括氧化塔本体、臭氧发生器、循环泵和尾气破坏装置；

[0006] 所述氧化塔本体包括第一微孔曝气盘、第二微孔曝气盘、催化剂层、进水口、出水口、至少一个氧化剂加药口、排气口、循环进水口和循环出水口；

[0007] 第一微孔曝气盘位于氧化塔本体底部；第二微孔曝气盘位于第一微孔曝气盘上方；催化剂层位于第二微孔曝气盘上方；第一微孔曝气盘和第二微孔曝气盘分别通过管路与臭氧发生器相连通；

[0008] 在第一微孔曝气盘和第二微孔曝气盘之间的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有进水口和循环进水口；在催化剂层上方的塔体侧壁上由下至上依次设置有循环出水口和出水口；在进水口和循环出水口之间的氧化塔本体侧壁上设置有至少一个氧化剂加药口；在氧化塔本体顶部设置有排气口，排气口通过管路与尾气破坏装置相连通；循环泵的进

水端通过管路与循环出水口相连通，循环泵的出水端通过管路与循环进水口相连通。

[0009] 在本发明的一种优选实施方式中，所述第二微孔曝气盘位于第一微孔曝气盘到出水口高度的1/2处。

[0010] 在本发明的一种优选实施方式中，在进水口和循环出水口之间的氧化塔本体侧壁上设置有2个氧化剂加药口，优选为4个氧化剂加药口。

[0011] 本发明还公开了一种处理煤气化废水的方法，包括以下步骤：

[0012] 将煤气化废水的pH值调至4～10，优选为6～9，之后进行混凝沉淀处理，将经混凝沉淀处理获得的上清液的pH值调至7～9后，将其输送至上述臭氧催化氧化塔内进行臭氧催化氧化处理，并向臭氧催化氧化塔内投加氧化剂；同时进行内循环；上清液在臭氧催化氧化塔内的停留时间为10～60分钟；臭氧催化氧化塔中的催化剂为Poten-SOT型臭氧氧化催化剂；臭氧和氧化剂在所述氧化塔内的上清液中的投加量分别为50～350mg/L和50～300mg/L；

[0013] 所述Poten-SOT型臭氧氧化催化剂由以下步骤制得：

[0014] 将臭氧氧化催化剂载体进行预处理；所述预处理为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗，再将其浸泡在酸溶液中1～48h，然后洗涤至中性，最后干燥处理；

[0015] 将预处理后的臭氧氧化催化剂载体进行至少一次浸渍处理，所述浸渍处理为将预处理后的臭氧氧化催化剂载体浸泡在浸渍溶液中，20～100℃浸泡6～48h，之后干燥处理；所述浸渍溶液为含有锰、镍、铁、铈、钴和铜中至少3种金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐或氯化物的混合溶液；所述至少3种金属元素在浸渍溶液中的浓度分别为0.01～1.00mol/L；

[0016] 将浸渍后的臭氧氧化催化剂载体进行焙烧处理。

[0017] 在本发明的一种优选实施方式中，所述臭氧氧化催化剂载体选自颗粒状多孔陶瓷、颗粒状活性氧化铝、颗粒状分子筛、煤基柱状活性炭、颗粒状果壳活性炭或颗粒状多硅斜发沸石，并且其粒径为3～6mm，比表面积≥250m^2/g，抗压强度＞100N，堆积密度＞0.17g/mL。

[0018] 在本发明的一种更优选实施方式中，所述浸渍溶液为锰、镍、铁、铈、钴和铜中6种金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐或氯化物的混合溶液，其中，锰、镍、铁、铈、钴和铜元素的物质的量之比为(1～50)：(1～50)：(1～50)：(1～50)：(1～30)：(1～30)，并且锰、镍、铁、铈、钴和铜元素在浸渍溶液中的浓度分别为0.01～0.50mol/L。

[0019] 在本发明的一种优选实施方式中，所述预处理为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗，再将其浸泡在0.01～1.00mol/L的硝酸溶液中10～30小时，优选地，0.05～0.15mol/L的硝酸溶液中10～24小时，然后洗涤至中性，最后干燥处理。

[0020] 在本发明的一种优选实施方式中，所述混凝沉淀处理为先向混凝沉淀池中加入无机混凝剂，以100～300转/分的转速搅拌0.5～3.0分钟，再向混凝沉淀池中加入有机絮凝剂，以100～300转/分的转速搅拌0.5～3.0分钟，之后调节转速至30～100转/分，搅拌10～30分钟，最后静止沉淀。

[0021] 在本发明的一种更优选实施方式中，所述无机混凝剂为聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁、聚合硫酸铝、硫酸铝中的至少一种；所述有机絮凝剂为阳离子聚丙烯酰胺、阴离子聚丙烯酰胺、部分水解的聚丙烯酰胺中的至少一种；所述无机混凝剂和所述有机絮凝剂在调好pH值的煤气化废水中的投加量分别为100～1000mg/L和1～30mg/L；氧化剂为过

氧化氢、次氯酸钠、二氧化氯和氯气中的至少一种。

[0022] 在本发明的一种优选实施方式中，所述内循环的回流比为3:5～6:5。

[0023] 本发明实施例公开了一种臭氧催化氧化塔，只需一个臭氧催化氧化塔即可完成煤气化废水的氧化处理过程，使得氧化处理过程操作简单，而且降低了投资和运行成本。同时，该氧化塔采用两次曝气的结构设计，缩短了臭氧在塔内的停留时间，提高了臭氧的利用率。此外，对废水中的污染物进行梯度氧化反应，先在臭氧与氧化剂作用下，将容易降解的污染物去除掉，再在臭氧、臭氧氧化催化剂和氧化剂三者共同作用下，将稳定性高、难降解的污染物去除掉，从而减少了催化剂用量，降低了废水处理的运行成本。本发明实施例还公开了应用该氧化塔处理煤气化废水的方法，工艺简单，可有效去除煤气化废水中的污染物，出水指标远高于《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级排放标准。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0025] 图1为本发明实施例提供的一种臭氧催化氧化塔的结构示意图。

具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0027] 参见图1，本发明技术方案：一种梯度臭氧催化氧化塔，该氧化塔至少包括：氧化塔本体100、臭氧发生器200、循环泵300和尾气破坏装置400；氧化塔本体100包括第一微孔曝气盘101、第二微孔曝气盘102、催化剂层103、进水口104、出水口105、至少一个氧化剂加药口106、排气口107、循环进水口109和循环出水口108；第一微孔曝气盘101位于氧化塔本体100底部；第二微孔曝气盘102位于第一微孔曝气盘101上方；催化剂层103位于第二微孔曝气盘102上方；第一微孔曝气盘101和第二微孔曝气盘102分别通过管路与臭氧发生器200相连通；在第一微孔曝气盘101和第二微孔曝气盘102之间的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有进水口104和循环进水口109；在催化剂层103上方的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有循环出水口108和出水口105；在进水口104和循环出水口108之间的氧化塔本体侧壁上设置有至少一个氧化剂加药口106；在氧化塔本体顶部设置有排气口107，排气口107通过管路与尾气破坏装置400相连通；循环泵300的进水端通过管路与循环出水口108相连通，循环泵300的出水端通过管路与循环进水口109相连通。

[0028] 在实际应用中，在第一微孔曝气盘和第二微孔曝气盘与臭氧发生器连接的管路上分别设置有气体流量计，可根据废水的化学需氧量(COD)来调节臭氧发生器产生的臭氧量及两个微孔曝气盘曝出的臭氧量，通常第一微孔曝气盘的曝气量与第二微孔曝气盘的曝气量之比可以为1:3～3:1。

[0029] 在本发明的技术方案中，优选地，第二微孔曝气盘102位于第一微孔曝气盘101到出水口105高度的1/2处。此结构设计使得第二微孔曝气盘将氧化塔划分为两个反应区，下方是氧化反应区，上方是催化氧化反应区。在氧化区，臭氧和氧化剂共同作用处理废水；在催化氧化反应区，臭氧、臭氧氧化催化剂和氧化剂共同作用处理废水，不但缩短了臭氧在氧化塔内的停留时间，而且减少了臭氧催化剂的用量，从而节约了废水处理的运行成本。

[0030] 在本发明的技术方案中，在进水口104和循环出水口108之间的氧化塔本体侧壁上设置有2个氧化剂加药口106，优选为4个氧化剂加药口106，并且氧化剂加药口在氧化塔本体侧壁上竖直分布。有利于氧化剂与废水、臭氧和臭氧氧化催化剂实现快速充分地接触，避免因氧化剂局部浓度过高或过低而影响对废水的处理效果。

[0031] 进一步需要说明的是，上述的各改进的技术方案，既可以单独实施，也可以组合在一起来实施，具体采用哪种实施方式，可以由本领域技术人员根据实际处理情况来确定，本发明在此不作具体限定。

[0032] 当上述各改进的技术方案组合在一起时，可以如图1所示，该氧化塔包括：氧化塔本体100、臭氧发生器200、循环泵300和尾气破坏装置400；氧化塔本体100包括第一微孔曝气盘101、第二微孔曝气盘102、催化剂层103、进水口104、出水口105、4个氧化剂加药口106、排气口107、循环进水口109和循环出水口108；第一微孔曝气盘101位于氧化塔本体100底部；第二微孔曝气盘102位于第一微孔曝气盘101到出水口105高度的1/2处；催化剂层103位于第二微孔曝气盘102上方；第一微孔曝气盘101和第二微孔曝气盘102分别通过管路与臭氧发生器200相连通；在第一微孔曝气盘101和第二微孔曝气盘102之间的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有进水口104和循环进水口109；在催化剂层103上方的氧化塔本体侧壁上由下至上依次设置有循环出水口108和出水口105；在进水口104和循环出水口108之间的氧化塔本体侧壁上设置有4个氧化剂加药口106；在氧化塔本体顶部设置有排气口107，排气口107通过管路与尾气破坏装置400相连通；循环泵300的进水端通过管路与循环出水口108相连通，循环泵300的出水端通过管路与循环进水口109相连通。

[0033] 本发明提供的臭氧催化氧化塔的工艺流程为：臭氧发生器装置200产生的臭氧分为两部分，一部分经管路进入第一微孔曝气盘101，另一部分经管路上进入第二微孔曝气盘102。待处理的废水由进水口104进入氧化塔本体100内部，依次经过第一微孔曝气盘101所在的臭氧氧化反应区和第二微孔曝气盘102所在的臭氧催化氧化反应区，同时氧化剂，如过氧化氢分别从4个氧化剂加药口106进行投加，废水先经过臭氧与氧化剂共同处理，易降解的有机物先被氧化降解掉，再经过臭氧、臭氧氧化催化剂和氧化剂三者共同处理，其中难降解的有机物被降解为有机小分子物质或二氧化碳和水，处理后废水经出水口105排出；剩余的臭氧在氧化塔顶部收集，从排气口107进入尾气破坏装置400去除掉。同时，为了进一步增加臭氧利用率及氧化效率，氧化塔本体100内的废水从循环出水口108进入循环泵300内，再从循环进水口109返回到氧化塔本体100内，对废水进行均质混合和反复多次处理。

[0034] 本发明还公开了一种处理煤气化废水的方法，包括以下步骤：将煤气化废水的pH值调至4～10，优选为6～9，之后进行混凝沉淀处理，将经混凝沉淀处理获得的上清液的pH值调至7～9后，将其输送至上述臭氧催化氧化塔内进行臭氧催化氧化处理，并向臭氧催化氧化塔内投加氧化剂；同时进行内循环；上清液在臭氧催化氧化塔内的停留时间为10～60分钟；臭氧催化氧化塔中的催化剂为Poten-SOT型臭氧氧化催化剂；臭氧和氧化剂在所述氧

化塔内的上清液中的投加量分别为50～350mg/L和50～300mg/L；

[0035] Poten-SOT型臭氧氧化催化剂由以下步骤制得：将臭氧氧化催化剂载体进行预处理；所述预处理为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗，再将其浸泡在酸溶液中1～48h，然后洗涤至中性，最后干燥处理；将预处理后的臭氧氧化催化剂载体进行至少一次浸渍处理，所述浸渍处理为将预处理后的臭氧氧化催化剂载体浸泡在浸渍溶液中，20～100℃浸泡6～48h，之后干燥处理；所述浸渍溶液为含有锰、镍、铁、铈、钴和铜中至少3种金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐或氯化物的混合溶液；所述至少3种金属元素在浸渍溶液中的浓度分别为0.01～1.00mol/L；将浸渍后的臭氧氧化催化剂载体进行焙烧处理。

[0036] 本发明公开的处理煤气化废水的方法，先采用混凝沉淀处理降低后续臭氧氧化处理过程的负荷，在臭氧氧化处理过程中，利用博天环境集团股份有限公司自主研发的Poten-SOT型臭氧氧化催化剂，强化臭氧催化氧化作用。该工艺方法操作简单，在实际应用中，占地面积小，适合在很多新建或提标改造项目中应用。

[0037] 需要说明的是，将煤气化废水的pH值调至4～10，优选为6～9，更利于混凝沉淀过程中，废水中大分子有机物的沉降，沉淀后的上清液送入臭氧催化氧化塔中进行臭氧催化氧化处理，废水先与氧化剂和臭氧反应，其中容易降解的污染物先被降解掉，随着水面上升，废水又与Poten-SOT型臭氧氧化催化剂接触，在催化剂的作用下，臭氧分解产生了更多的羟基自由基(xOH)，羟基自由基具有极强的氧化能力，无选择性地快速氧化分解甚至矿化废水中的绝大多数高稳定性、难降解的污染物。在实际废水处理过程中，由于不同工艺来源的煤气化废水的水质差别比较大，因此，调节煤气化废水的pH值之前，可以首先对煤气化废水进行均质处理，以减轻对后续处理的冲击负荷。废水的pH值调节是本领域常规手段，所用到的酸碱调节剂，本领域技术人员可根据实际情况选择，本发明在此不作具体限定，例如酸类调节剂可以为硫酸、硝酸、乙酸、柠檬酸中的至少一种，碱类调节剂可以为氢氧化钠、氢氧化钙、氧化钙、氧化镁、碳酸钠、生石灰中的至少一种。

[0038] 对于Poten-SOT型臭氧氧化催化剂的制备方法中预处理和焙烧处理是本领域制备催化剂的常规手段，本领域技术人员可根据实际情况自行选择预处理和焙烧处理的条件，本发明在此不作具体限定。预处理可以为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗，再将其浸泡在酸溶液中1～48h，然后洗涤至中性，最后干燥处理，优选为先将臭氧氧化催化剂载体进行至少一次水洗，再将其浸泡在0.01～1.00mol/L的硝酸溶液中10～30小时，优选地，0.05～0.15mol/L的硝酸溶液中10～24小时，然后洗涤至中性，干燥处理。干燥处理的温度和时间，本领域技术人员也可自行选择，可以为60～90℃干燥10～48h。对于焙烧处理的温度和时间可以为400～500℃焙烧2～4h。本发明对臭氧氧化催化剂载体的浸渍处理采用至少一次浸渍处理，优选为2～5此浸渍处理，使得臭氧氧化催化剂的活性组分在载体的表层和内部均有负载，并且负载牢固，可有效地减小了活性组分的溶出。

[0039] 需要进一步说明的是，本发明公开的处理煤气化废水的方法，优选废水中的化学需氧量的浓度不超过1000mg/L。

[0040] 在本发明的技术方案中，臭氧氧化催化剂载体选自颗粒状多孔陶瓷、颗粒状活性氧化铝、颗粒状分子筛、煤基柱状活性炭、颗粒状果壳活性炭或颗粒状多硅斜发沸石，并且其粒径为3～6mm，比表面积≥250m^2/g，抗压强度＞100N，堆积密度＞0.17g/mL。此参数下的载体制备出的臭氧氧化催化剂不但催化效果好，而且在处理废水时易呈现流态化，并不易

破损。

[0041] 在本发明的技术方案中，浸渍溶液为锰、镍、铁、铈、钴和铜中6种金属元素的硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐或氯化物的混合溶液，其中，锰、镍、铁、铈、钴和铜元素的物质的量之比为(1～50):(1～50):(1～50):(1～50):(1～30):(1～30)，并且锰、镍、铁、铈、钴和铜元素在浸渍溶液中的浓度分别为0.01～0.50mol/L。此参数下的活性组分在臭氧氧化催化剂的负载量适中，能够实现更高的催化活性，同时还能高效合理利用浸渍溶液。

[0042] 在本发明的技术方案中，本领域技术人员可根据实际经验进行混凝沉淀处理，优选为先向混凝沉淀池中加入无机混凝剂，以100～300转/分的转速搅拌0.5～3.0分钟，再向混凝沉淀池中加入有机絮凝剂，以100～300转/分的转速搅拌0.5～3.0分钟，之后调节转速至30～100转/分，搅拌10～30分钟，最后静止沉淀。无机混凝剂和有机絮凝剂，尤其是有机絮凝剂能与废水中的大部分污染物产生粘结架桥作用，形成表面积很大的网状结构，使污染物从废水中分离而沉降，搅拌的转速逐渐减缓，是为了不破坏已形成的网状结构，以有利于废水中大分子有机物物质的沉降，在上述搅拌速率和搅拌时间下，废水中大分子有机物质的沉降效果更佳。

[0043] 需要说明的是，本领域技术人员可以根据实际经验选择无机混凝剂和有机絮凝剂和氧化剂的投加种类和投加量，优选地，无机混凝剂为聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硫酸铝(PAS)、硫酸铝(AS)中的至少一种；有机絮凝剂为阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM)、部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)中的至少一种；无机混凝剂和有机絮凝剂在调好pH值的煤气化废水中的投加量分别为100～1000mg/L和1～30mg/L；氧化剂为过氧化氢、次氯酸钠、二氧化氯和氯气中的至少一种；。

[0044] 需要说明的是臭氧催化氧化处理过程中，为了使臭氧催化氧化塔内的废水达到出水指标，通常需要进行内循环，以实现废水与氧化剂、臭氧和臭氧氧化催化剂充分接触混合和反复处理废水。本领域技术人员可根据废水的水质确定内循环的回流比。在本发明的技术方案中，优选地，内循环的回流比为3:5～6:5。

[0045] 下面将结合具体实施例对本发明的技术方案进行描述，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0046] 实施例所用到的试剂均市售可得。

[0047] (一)、Poten-SOT型臭氧氧化催化剂的制备

[0048] 实施例1

[0049] 载体预处理步骤，选用煤基柱状活性炭(直径6mm，比表面积≥800m^2/g，抗压强度＞96N，堆积密度＞0.45g/ml)为臭氧氧化催化剂载体材料，用清水清洗5次，再在0.03mol/L的稀硝酸浸泡处理40h，最后再用清水洗涤至上清液pH为中性，在60℃的烘箱中烘制48h备用；

[0050] 浸渍处理步骤，配制终浓度分别为0.60mol/L硝酸锰、0.02mol/L硝酸镍、0.02mol/L硝酸铁、0.05mol/L氯化铈、0.08mol/L醋酸铜的混合盐溶液，将预处理后的臭氧氧化催化剂载体材料按照140g/L的投加量投入上述混合盐溶液中，在80℃的水浴中震荡浸渍8h，浸渍完成后滤出浸渍物，在78℃的烘箱中干燥28h，重复上述浸渍操作2次，备用；

[0051] 焙烧处理步骤，将多重浸渍后的固体颗粒在焙烧温度为480℃的马弗炉中焙烧4h，

即得到Poten-SOT型臭氧氧化催化剂。

[0052] 实施例2

[0053] 载体预处理步骤，选用多孔陶瓷小球(粒径为5mm，比表面积≥240m^2/g，抗压强度＞140N，堆积密度＞0.17g/ml)为臭氧氧化催化剂载体材料，用清水清洗2次，再在0.08mol/L的稀硝酸浸泡处理24h，最后再用清水洗涤至上清液pH为中性，在90℃的烘箱中烘制24h备用；

[0054] 浸渍处理步骤，配制终浓度均为0.10mol/L的硝酸锰、硝酸镍、硝酸铁、硝酸铈、硝酸钴、硝酸铜的混合盐溶液，将预处理后的臭氧氧化催化剂载体材料按照150g/L的投加量投入上述混合盐溶液中，在80℃的水浴中震荡浸渍24h，浸渍完成后滤出浸渍物，在90℃的烘箱中干燥24h，重复上述浸渍操作2次，备用；

[0055] 焙烧处理步骤，将多重浸渍后的固体颗粒在焙烧温度为400℃的马弗炉中焙烧6h，即得到Poten-SOT型臭氧氧化催化剂。

[0056] 实施例3

[0057] 载体预处理步骤，选用分子筛(型号为ZSM-5，粒径为6mm，比表面积≥350m^2/g，抗压强度＞120N，SiO_2/Al_2O_3为25～400，堆积密度＞0.75g/ml)为臭氧氧化催化剂载体材料，用清水清洗4次，再在0.04mol/L的稀硝酸浸泡处理28h，最后再用清水洗涤至上清液pH为中性，在65℃的烘箱中烘制45h备用；

[0058] 浸渍处理步骤，配制终浓度分别为0.02mol/L的硝酸锰、0.60mol/L的硫酸镍、0.60mol/L的氯化铁、0.60mol/L的硫酸铈、0.40mol/L氯化钴、0.40mol/L氯化铜的混合溶液，将预处理后的臭氧氧化催化剂载体材料按照40g/L的投加量投入上述混合盐溶液中，在85℃的水浴中震荡浸渍30h，浸渍完成后用滤出浸渍物，在80℃的烘箱中干燥24h，重复上述浸渍操作4次，备用；

[0059] 焙烧处理步骤，将多重浸渍后的固体颗粒在焙烧温度为550℃的马弗炉中焙烧6h，即得到Poten-SOT型臭氧氧化催化剂。

[0060] 实施例4

[0061] 载体预处理步骤，选用多硅斜发沸石(粒径为5mm，比表面积≥500m^2/g，堆积密度＞0.45g/ml，磨损率≤0.5％W)为臭氧氧化催化剂载体材料，用清水清洗2次，再在0.03mol/L的稀硝酸浸泡处理48h，最后再用清水洗涤至上清液pH为中性，在85℃的烘箱中烘制30h备用；

[0062] 浸渍处理步骤，配制浓度分别为0.05mol/L的硝酸锰、0.50mol/L的硝酸镍、0.50mol/L的硝酸铁、0.50mol/L的硝酸铈、0.25mol/L硝酸钴、0.25mol/L硝酸铜的混合溶液，将预处理后的臭氧氧化催化剂载体材料按照90g/L的投加量投入上述混合盐溶液中，在70℃的水浴中震荡浸渍48h，浸渍完成后滤出浸渍物，重复上述浸渍操作3次，备用；

[0063] 焙烧处理步骤，将多重浸渍后的固体颗粒在焙烧温度为400℃的马弗炉中焙烧4h，即得到臭氧氧化催化剂。

[0064] (二)、下面通过具体实施例，对发明提供的方法进行详细描述，各实施例中所使用的臭氧催化氧化塔为本发明提供的第二微孔曝气盘位于第一微孔曝气盘到出水口高度的1/2处，并且具有2个氧化剂加药口的臭氧催化氧化塔。

[0065] 实施例5

[0066] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为650.0mg/L、色度400倍、pH值为7.78、UV_{254}为7.120。

[0067] 保持煤气化废水pH值不变，投加PFS为500mg/L，以150转/分的转速搅拌0.5分钟后，投加5mg/L的APAM，继续以150转/分的转速搅拌0.5分钟后，减低转速至35转/分，搅拌30分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0068] 保持混凝沉淀池出水pH值不变，实施例1制备的臭氧氧化催化剂，投加量为50g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为300mg/L，双氧水投加量为60mg/L，反应时间为50min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为4:5；

[0069] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为35.0mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.183；处理后水质COD_{Cr}的去除率为94.6％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.4％。

[0070] 实施例6

[0071] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为655.2mg/L、色度400倍、pH值为7.8、UV_{254}为7.250。

[0072] 用氢氧化钠调节煤气化废水pH值至9，投加PAC为800mg/L，以100转/分的转速搅拌1.0分钟后，投加10mg/L的CPAM，继续以100转/分的转速搅拌1.0分钟后，减低转速至50转/分，搅拌20分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0073] 用稀氢氧化钠调节混凝沉淀池出水pH值至9，实施例2制备的臭氧氧化催化剂，投加量为60g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为260mg/L，双氧水投加量为50mg/L，反应时间为40min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为3:5；

[0074] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为40.3mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.195；处理后水质COD_{Cr}的去除率为93.8％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.3％。

[0075] 实施例7

[0076] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为640mg/L、色度400倍、pH值为7.4、UV_{254}为7.135。

[0077] 用乙酸调节煤气化废水pH值至5，投加PAFC为200mg/L，以300转/分的转速搅拌2.0分钟后，投加15mg/L的HPAM，继续以300转/分的转速搅拌2.0分钟后，减低转速至80转/分，搅拌10分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0078] 用碳酸钠调节混凝沉淀池出水pH值至7，实施例3制备的臭氧氧化催化剂，投加量为100g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为280mg/L，双氧水投加量为62mg/L，反应时间为60min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为1:1；

[0079] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为43.6mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.206；处理后水质COD_{Cr}的去除率为93.2％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.1％。

[0080] 实施例8

[0081] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为661.0mg/L、色度400倍、pH值为7.6、UV_{254}为7.027。

[0082] 用硝酸调节煤气化废水pH值至5，投加AS为1000mg/L，以150转/分的转速搅拌3.0

分钟后，投加10mg/L的CPAM，继续以200转/分的转速搅拌2.0分钟后，减低转速至100转/分，搅拌15分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0083] 用生石灰调节混凝沉淀池出水pH值至8，实施例4制备的臭氧氧化催化剂，投加量为120g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧和二氧化氯投加量分别为220mg/L和80mg/L，反应时间为45min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为6:5；

[0084] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为45.4mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.169；处理后水质COD_{Cr}的去除率为93.1％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.6％。

[0085] 实施例9

[0086] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为650.4mg/L、色度400倍、pH值为7.7、UV_{254}为7.231。

[0087] 用柠檬酸调节煤气化废水pH值至4，投加PAS为100mg/L，以200转/分的转速搅拌1.5分钟后，投加25mg/L的APAM，继续以200转/分的转速搅拌1.5分钟后，减低转速至30转/分，搅拌20分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0088] 用氯化镁调节混凝沉淀池出水pH值至7，实施例3制备的臭氧氧化催化剂，投加量为150g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为240mg/L，次氯酸钠投加量为100mg/L，反应时间为60min，臭氧催化氧化塔的循环设计的回流比为6:5；

[0089] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为36.8mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.196；处理后水质COD_{Cr}的去除率为94.3％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.3％。

[0090] 实施例10

[0091] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为650.5mg/L、色度400倍、pH值为7.7、UV_{254}为7.273。

[0092] 用氯化钙调节煤气化废水pH值至8，投加AS为100mg/L，投加PFS为400mg/L，以200转/分的转速搅拌1.0分钟后，投加15mg/L的APAM，投加1mg/L的HPAM，继续以200转/分的转速搅拌1.0分钟后，减低转速至40转/分，搅拌20分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0093] 用碳酸钠调节混凝沉淀池出水pH值至8，实施例1制备的臭氧氧化催化剂，投加量为130g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为210mg/L，氯气投加量为120mg/L，反应时间为40min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为3:5；

[0094] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为47.2mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.210；处理后水质COD_{Cr}的去除率为92.7％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.1％。

[0095] 实施例11

[0096] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为648.4mg/L、色度400倍、pH值为7.7、UV_{254}为7.036。

[0097] 用硝酸调节煤气化废水pH值至6，投加PAC为300mg/L，投加PAFC为300mg/L，以260转/分的转速搅拌2.0分钟后，投加10mg/L的HPAM，继续以200转/分的转速搅拌2.5分钟后，减低转速至60转/分，搅拌20分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0098] 用硫酸调节混凝沉淀池出水pH值至7，实施例2制备的臭氧氧化催化剂，投加量为

80g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为160mg/L，双氧水投加量为200mg/L，反应时间为40min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为6:5；

[0099] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为44.8mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.196；处理后水质COD_{Cr}的去除率为93.1％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.2％。

[0100] 实施例12

[0101] 废水取自博天环境集团股份有限公司的某煤制气工程项目二沉池生物氧化出水，废水主要指标为COD_{Cr}为654.5mg/L、色度400倍、pH值为7.8、UV_{254}为7.116。

[0102] 用氢氧化钠调节煤气化废水pH值至8，投加PAC为200mg/L，投加PAFC为500mg/L，投加PFS为300mg/L，以200转/分的转速搅拌0.5分钟后，投加5mg/L的HPAM，投加10mg/L的APAM，投加5mg/L的CPAM，继续以150转/分的转速搅拌2.5分钟后，减低转速至80转/分，搅拌30分钟后，停止搅拌、静置沉淀30min后过滤；

[0103] 用柠檬酸调节混凝沉淀池出水pH值至7，实施例4制备的臭氧氧化催化剂，投加量为20g/L，臭氧反应连续曝气，臭氧投加量为290mg/L，双氧水投加量为100mg/L，反应时间为30min，臭氧催化氧化塔的内循环设计的回流比为6:5；

[0104] 通过以上各单元处理后，处理后的出水指标为COD_{Cr}为46.2mg/L、色度4倍、UV_{254}为0.195；处理后水质COD_{Cr}的去除率为93.0％，色度的去除率为99.0％，UV_{254}的去除率为97.3％。

[0105] 需要说明的是，在实际废水处理工程中，废水的每个处理单元的处理水量是一定的。本领域技术人员可根据每个单元的处理废水的量来确定所需试剂的投加量，通常每个单元试剂的投加量可以以每升废水的投加量来计算。进一步需要说明的是，COD代表化学需氧量，是指在一定条件下，氧化1L水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量，以氧的质量浓度(以mg/L为单位)表示。测定化学需氧量的标准方法是重铬酸钾法。用重铬酸钾法测定的化学需氧量叫COD_{Cr}。

[0106] 由上述实施例可知，煤气化废水经本发明的方法处理后，出水指标远高于《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级排放标准，并且该工艺方法操作简单，在实际应用中，占地面积小，适合在很多新建或提标改造项目中应用。

[0107] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换、改进等，均包含在本发明的保护范围内。

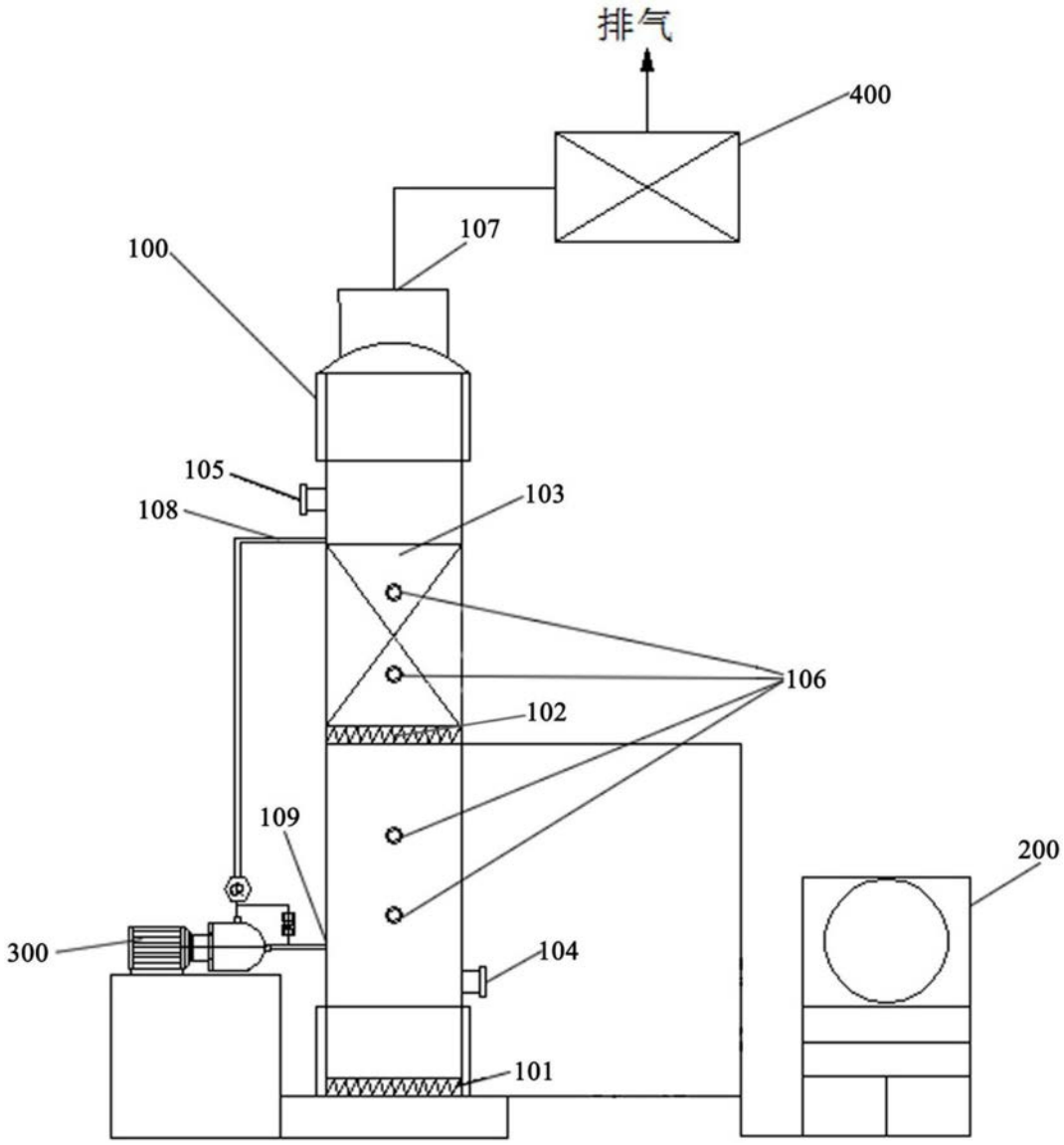


图1