



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101659484 B

(45) 授权公告日 2011.12.21

(21) 申请号 200810119446.0

(22) 申请日 2008.08.29

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 高峰 马欣 桑军强 李本高
张莉 张利强

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/66 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/70 (2006.01)

(56) 对比文件

胡立芳等. Fenton 氧化技术处理含苯胺固体
废渣的可行性研究. 《环境科学》. 2008, 第 29 卷
(第 1 期), 104-108.

审查员 张佳

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种废渣循环利用的催化氧化方法

(57) 摘要

一种废渣循环利用的催化氧化方法, 包括:
(1) 待处理的废水进入氧化反应器中, 加酸调节
pH 值, 加入氧化剂和催化剂二价铁离子 $[Fe^{2+}]$ 进
行催化氧化反应; (2) 反应完毕后的废水加碱调
节 pH 值, 进入沉降池中进行絮凝沉降; (3) 沉降
完毕, 上清液排出, 沉降下来的废渣进入还原反应
器中, 加酸调节 pH 值, 将废渣溶解为三价铁离子
 $[Fe^{3+}]$ 溶液, 同时加入还原剂使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ;
(4) 将还原后的 Fe^{2+} 溶液循环至氧化反应器中作
为催化剂进行催化氧化反应。与传统催化氧化法
相比, 本发明减少了废铁渣的排放量, 降低了处理
废铁渣的成本, 保护了环境; 同时减少了催化氧
化过程中催化剂的使用量, 节约了资源。

1. 一种废渣循环利用的催化氧化方法,包括:

(1) 待处理的废水进入氧化反应器中,加酸调节 pH 值,加入氧化剂和催化剂二价铁离子进行催化氧化反应;

(2) 反应完毕后的废水加碱调节 pH 值,进入沉降池中进行絮凝沉降;

(3) 沉降完毕,上清液排出,沉降下来的废渣进入还原反应器中,加酸调节 pH 值,将废渣溶解为三价铁离子 $[\text{Fe}^{3+}]$ 溶液,同时加入还原剂使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,所说的还原剂是铁屑、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠中的一种,还原反应器中,调节废水的 pH 值为 0-4,还原剂与 Fe^{3+} 的摩尔比 1 : 10⁻² : 1;

(4) 将还原后的 Fe^{2+} 溶液循环至氧化反应器中作为催化剂进行催化氧化反应。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所说的氧化剂是双氧水、次氯酸钠、次氯酸钾和臭氧中的一种。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在氧化反应器中,调节废水的 pH 值为 1-6。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,氧化剂与废水中的有机物的质量浓度之比为 5 : 1-1 : 100。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,氧化剂与 Fe^{2+} 的摩尔比为 10 : 1-1 : 3。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,沉降池中,调节废水的 pH 值为 5-9。

一种废渣循环利用的催化氧化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于污水处理的催化氧化处理方法,尤其是一种催化氧化处理废水过程中产生的废渣循环再利用的方法。

背景技术

[0002] 长期以来,环境中低 B/C 比有机废水的处理一直是水处理技术中的难点,也是困扰世界各国环境界的重要难题。该类废水由于 B/C 比低,可生化性差,很难直接采用生化的方法处理,通过普通的过滤和絮凝等常规方法处理基本没有效果,而活性炭吸附等深度处理技术成本又过高,膜分离技术由于投资昂贵和膜污染等实际问题,在应用上也存在一定难度。

[0003] 近年来以催化氧化为代表的高级氧化技术处理低 B/C 比有机废水的研究取得了显著的进展。由于催化氧化技术具有操作简单,反应快速等特点,因而得到了广泛的研究。但在实际应用中,催化氧化采用 Fe^{2+} 离子做催化剂,反应过程中 Fe^{2+} 离子被氧化成 Fe^{3+} 产生后生成了氢氧化铁沉淀,由于催化氧化处理废水,尤其是处理高浓度难降解废水过程中, Fe^{2+} 离子用量较大,因而产生的氢氧化铁废渣较多,而这些废渣又难于处理,这就使催化氧化的工业化的应用受到了较大的限制,因而有必要采用方法减少催化氧化处理废水过程中产生的废渣量,使催化氧化技术在工业上得到更广泛的应用。

[0004] 目前,国内外的文献对于减少催化氧化处理方法的报道主要集中在催化氧化技术的催化技术的改进提高以及催化氧化与其他处理技术联用来处理废水方面,例如:

[0005] a. CN1724420A 提出一种化学氧化—曝气生物滤池联合水处理的方法,该方法采用芬顿试剂—曝气生物滤池工艺处理化工厂二级生化处理废水出水的 COD 可降至 30mg/L。

[0006] b. CN16366893A 提出一种用光助芬顿反应、絮凝和微生物降解联用处理废水的方法,其 COD 去除率可达 98.9%。

[0007] c. CN1235668C 提出了一种反渗透浓缩液中阻垢剂的电催化氧化方法,采用该方法可破坏掉反渗透浓缩液的阻垢剂,再通过混凝使溶液中的成垢盐类析出,从而可将浓缩液作为进水重新利用。

发明内容

[0008] 本发明提出了一种通过催化氧化处理废水的方法,该方法可使产生的废渣循环回用,从而减少催化氧化反应过程中产生的废渣量,使催化氧化技术在工业上得到更为广泛的应用。

[0009] 本发明提供的方法包括:

[0010] (1) 待处理的废水进入氧化反应器中,加酸调节 pH 值,加入氧化剂和催化剂二价铁离子 [Fe^{2+}] 进行催化氧化反应;

[0011] (2) 反应完毕后的废水加碱调节 pH 值,进入沉降池中进行絮凝沉降;

[0012] (3) 沉降完毕,上清液排出后直接排放或进行下一步处理;沉降下来的全部或部

分废渣进入还原反应器中,在还原反应器中加入酸调节 pH 值,将废渣溶解为三价铁离子 $[\text{Fe}^{3+}]$ 溶液,同时加入还原剂使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ;

[0013] (4) 将还原后的 Fe^{2+} 溶液循环至氧化反应器中作为催化剂进行催化氧化反应。

[0014] 所说氧化剂可以是双氧水、次氯酸钠、次氯酸钾、臭氧中的一种,优选双氧水。

[0015] 所说催化剂是二价铁离子,可以来自于硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁中的一种或几种,优选硫酸亚铁。

[0016] 所说的还原剂可以是铁屑、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、连二亚硫酸钠中的一种。

[0017] 本发明加入的酸可以是硫酸、盐酸、硝酸中的一种,优选硫酸。

[0018] 本发明中加入的碱可以是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠中的一种,优选氢氧化钠。

[0019] 在氧化反应器中,调节废水的 pH 值为 1-6,优选 2-5。氧化剂与废水中的有机物的质量浓度之比为 5:1-1:100,优选 2:1-1:20。氧化剂与 Fe^{2+} 的摩尔比为 10:1-1:3,优选 5:1-1:2。停留时间 30-120 分钟。

[0020] 沉降池中,调节废水的 pH 值为 5-9,优选 6-8。停留时间为 0.5-5 小时。

[0021] 在还原反应器中,调节废水的 pH 值为 0-4,优选 0.5-2。还原剂与 Fe^{3+} 的摩尔比 1:10-2:1,优选 1:1,还原池中的停留时间为 10-120 分钟。

[0022] 与传统催化氧化法相比,本发明具有如下优点:1、减少了废铁渣的排放量,降低了处理废铁渣的成本,同时保护了环境。2、减少了催化氧化过程中催化剂的使用量,节约了资源。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明的详细流程。待处理的废水进入氧化反应器中,加入酸调节废水的 pH 值,同时加入氧化剂和 Fe^{2+} 进行催化氧化反应。反应完毕后的废水加入碱调节 pH 值后进入沉降池中进行絮凝沉降。沉降完毕后,上清液排出后直接排放或进行下一步处理;而沉降下来的全部或部分废渣进入还原反应器中,在还原反应器中加入酸调节 pH 值将废渣溶解为 Fe^{3+} 溶液,同时加入还原剂使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,将还原后的 Fe^{2+} 溶液回用至氧化反应器中作为催化剂进行催化氧化反应。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的说明,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。

[0025] 实施例 1

[0026] 处理某炼油厂不达标外排废水,采用 H_2O_2 为氧化剂, Fe_2SO_4 为催化剂,铁屑为还原剂,所用的酸碱为浓 H_2SO_4 和 NaOH 。操作条件确定为: H_2O_2 /废水的 COD 质量浓度比 1:3, H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔浓度比为 1:2,还原剂与 Fe^{3+} 的摩尔比为 1:1;氧化反应池 pH 为 3,还原反应池 pH 为 1,沉降池 pH 为 6.5,氧化反应池停留时间 30 分钟,沉降池停留时间为 1 小时,还原池停留时间为 20 分钟;还原剂与 Fe^{3+} 摩尔浓度比为 1:1。采用本发明的催化氧化处理方法和传统催化氧化处理方法处理废水的数据比较见表 1。表 1 的结果表明采用本发明的方法处理废水,废渣和催化剂使用量明显减少。

[0027] 表 1 处理炼厂不达标外排废水

[0028]

处理方法	废渣排放量 (kg/t 废水)	催化剂投加量 (kg/t 废水)
传统催化氧化法	18	0.8
实施例 1	10	0.4

[0029] (废渣重量按 98%含水量计)

[0030] 实施例 2

[0031] 处理某化纤厂废水,采用 H_2O_2 为氧化剂, Fe_2SO_4 为催化剂,亚硫酸氢钠为还原剂,所用的酸碱为浓 H_2SO_4 和 NaOH 。操作条件确定为: H_2O_2 / 废水的 COD 质量浓度比 1 :10, H_2O_2 与 Fe^{2+} 摩尔浓度比为 1 :1,还原剂与 Fe^{3+} 的摩尔比为 1 :1 ;氧化反应池 pH 为 5,沉降池 pH 为 6.5,还原反应池 pH 为 1.5 ;氧化反应池停留时间 30 分钟,沉降池停留时间为 1 小时,还原池停留时间为 30 分钟。采用本发明的催化氧化处理方法和传统催化氧化处理方法处理废水的数据比较见表 2。表 2 的结果表明采用本发明的方法处理废水,废渣和催化剂使用量显著减少。

[0032] 表 2 处理化纤厂废水

[0033]

处理方法	废渣排放量 (kg/t 废水)	催化剂投加量 (kg/t 废水)
传统催化氧化方法	50	2.5
实施例 2	10	0.5

[0034] (废渣重量按 98%含水量计)

[0035] 实施例 3

[0036] 处理某制药厂废水,采用次氯酸钠为氧化剂, Fe_2SO_4 为催化剂,连二硫酸钠为还原剂,所用的酸碱为浓 H_2SO_4 和 NaOH 。操作条件确定为: H_2O_2 / 废水的 COD 质量浓度比 1 :5,氧化剂与 Fe^{2+} 摩尔浓度比为 1 :3 ;氧化反应池 pH 为 3,沉降池 pH 为 6.5,还原反应池 pH 为 1.2 ;氧化反应池停留时间 30 分钟,沉降池停留时间为 1 小时,还原池停留时间为 30 分钟。采用本发明的催化氧化处理方法和传统催化氧化处理方法处理废水的数据比较见表 2。表 3 的结果表明采用本发明的方法处理废水,废渣和催化剂使用量显著减少。

[0037] 表 3 两种催化氧化处理方法处理工厂反渗透浓水

[0038]

处理方法	废渣排放量 (kg/t 废水)	催化剂投加量 (kg/t 废水)
传统催化氧化方法	30	2
实施例 3	6	0.3

[0039] (废渣重量按 98%含水量计)

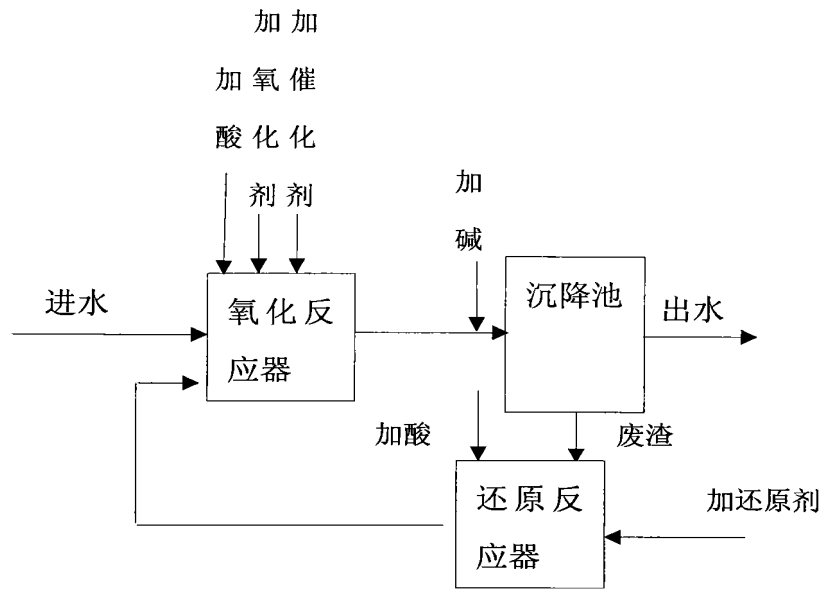


图 1