



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663609 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310728200. 4

(22) 申请日 2013. 12. 26

(71) 申请人 湘潭大学

地址 410012 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘

(72) 发明人 周继承 杨叶兵 殷诚 龙伟

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司

公司 11372

代理人 吴大建 刘华联

(51) Int. Cl.

C02F 1/30(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

C02F 101/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法。该方法将微波辐射在微波催化剂的表面来产生强氧化性基团用于氧化处理高 COD 有机废水,使其中的有机胺等有机物氧化降解为 CO₂和水或无机酸根离子。本发明方法具有高效去除有机物、使 COD 值从 5000 ~ 60000 多的高浓度工业废水可降低到 100 以内或者易于生化降解的优势。该方法使用过程中不需要另外加入诸如双氧水、O₃、ClO₂活化过硫酸盐等的强氧化剂,是一种高效、低能耗、占地面积少、工艺简单、成本低廉、易于工业化且无二次污染的有机废水处理的新方法,解决了印染、农药、制药、造纸、化工等行业高浓度、高盐度,难生化处理高 COD 有机废水的难题。

1. 一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法,该方法将微波辐射在微波催化剂的表面来产生强氧化性基团用于氧化处理所述高 COD 有机废水,使其中的有机物氧化降解为 CO_2 和水或无机酸根离子。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述强氧化性基团为羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述微波催化剂由活性炭表面负载过渡金属锰氧化物构成,并且所述微波催化剂的比表面积至少为 $800 \sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述微波催化剂的比表面积至少为 $800 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。
5. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法,其特征在于,所述金属锰的负载量是 $0.06\text{wt}\% \sim 5\text{wt}\%$ 。
6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述微波催化剂用量按高 COD 有机废水体积计为 $30 \sim 50\text{g}/\text{L}$ 。
7. 根据权利要求 1 \sim 6 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述微波的功率在 $100\text{W} \sim 1000\text{W}$ 之间。
8. 根据权利要求 1 \sim 7 中任意一项所述的方法,其特征在于,所述微波处理采用一段或多段的方式进行,采用一段的方式进行微波处理时,高 COD 有机废水的 COD 值为 $5000 \sim 10000\text{mg}/\text{L}$, pH 为 $9.0 \sim 14$;采用多段的方式进行微波处理时,高 COD 有机废水的 COD 值为 $5000 \sim 26000\text{mg}/\text{L}$, pH 为 $9.0 \sim 14$ 。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于,采用一段的方式进行微波处理时,所述氧化处理的时间是 $2 \sim 5\text{h}$ 。
10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,有机废水经过微波催化氧化处理 COD 值降低到 100 以下。

一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高浓度有机废水处理技术领域,涉及一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法。

背景技术

[0002] 水是人类赖以生存的基本物质,是生命的源泉,也是各种工业生产中以及农作物生长过程中不可缺少的一种物质。人类在生产生活过程中不仅从数量上消耗水资源,而且对水质也带来了不良影响,导致产生各种污染,影响水质安全,特别是生活污水和工业废水中所含的杂质进入天然水体,甚至完全改变天然水体原有的物质平衡状态,破坏人类周围的自然环境,给人类社会的生活和生产带来恶劣的影响。目前影响中国水环境质量的主要是有机物污染,尤其是工业废水,其成分复杂、水质波动大、色度深、有机有毒物含量高、可生化性差等特点,是处理难度很大的污水。随着中国工业的发展,化工开发区的建设和工业废水集中处理已成为一个发展方向,这就使得混合化工废水的治理成为一个亟需解决的问题。随着工业化的发展,工业废水成分变得日渐复杂多样化,对其的处理显得更加重要。

[0003] 传统的处理高 COD 有机废水的方法有生化法、物理法、物理化学法。化学法主要有化学氧化法、萃取法、吸附法、焚烧法、催化氧化法等。

[0004] 生物处理方法其工艺较成熟、设备简单、处理能力大、运行成本低、也是废水处理中目前应用最广的方法。但是其需要达到一个最佳处理条件(温度, pH),同时由于有机物毒性较强,如果没有针对有化合物处理的酶,其甚至导致微生物中毒身亡,生物处理方法工艺流程长,外加物质量大且费用高,需要处理效果好,需要延长生化时间,增大各处理段的池容;增大处理厂的面积,对旧厂改造或者新厂的建议都不利,特别是对于一些难降解的有机物,采用生物处理法很难达到良好的处理效果。

[0005] 传统的物理化学处理方法如絮凝和气提法等只是把污染物从液相转移到固相和气相,并没有消除有机污染物,这样会造成二次污染。

[0006] 萃取法利用相似相容原理,利用有机溶剂将水中有机物萃取至有机溶剂中,达到与水分离的目的;这种工艺涉及萃取、被萃取有机物与溶剂、水相的分离,只有当被萃取有机物有回收利用价值时,这种方法才能体现出优势;但是,一般被萃取有机物组分复杂,无回收价值,必须进一步处理,从而需要二次处理过程。吸附法不是降解有机物而是将有机物进行转移,造成二次污染。焚烧法是在焚烧炉中加入某些燃料油将有机污染物燃烧,能使有机污染物得到较彻底地矿化,最简单有效的方法,但是燃烧时有 CO_2 、 NO_x 、 SO_x 、 HCl 、甚至更具毒性的二噁英类物质释放出来造成大气污染。同时,焚烧时需要大量的燃料油,一般处理一吨废水需要与其相当的燃料油,处理成本昂贵。

[0007] 催化湿式氧化法,在 20 世纪 70 年代开始,日本相继应用湿式催化装置处理各种有机废水,如日本三菱石油化学公司处理乙烯生产废水洗涤液,其操作条件是: 200°C , 3.45Mpa, 停留 60min, 处理量为 $120\text{M}^3/\text{d}$ 进水 COD 为 $7.5 \sim 15\text{g/L}$, COD 去除率为 $67\% \sim 80\%$; 日本川崎朝日化学公司处理丙烯腈生产废水,其操作条件为: 250°C , 7Mpa, 停留 90min, 处

理量 $790\text{M}^3/\text{d}$, 进水 COD 为 $37 \sim 46\text{g/L}$, 出水 COD 为 $14.8 \sim 16.1\text{g/L}$, COD 去除率为 $60\% \sim 65\%$ 。从 80 年代到 90 年代有较多的研究报道, 目前该技术仍在研究深化中。杜鸿章和尹乘龙等人曾报道了“难降解高浓度有机废水催化湿式氧化净化技术”, 见《水处理技术》, 1997 年第 23 卷第 2 期第 83 ~ 87 页。该项技术的问题在于高温 ($200 \sim 300^\circ\text{C}$)、高压 ($2 \sim 25\text{Mpa}$) 环境下反应, 实际应用中处理费用高, 氧化剂消耗量大, 因废水与反应器直接接触, 容易对反应器的材质腐蚀, 所以对反应器的材质要求高, 需要大量的高压高温蒸汽或电加热, 属于传导加热, 消耗大量的能源。

[0008] 微波作为一种电磁波, 被誉为 20 世纪最伟大的发明之一, 与传统加热相比, 微波具有加热快、加热效率高、加热均匀等特点。已经有大量研究表明, 对于化学反应, 微波除具有热效应之外, 还具有非热效应。微波处理高浓度有机废水在国内外正在兴起, 主要原理是利用微波可以穿透非金属容器, 对容器内的固定催化剂进行激发, 而催化剂是浸泡在高浓度的有机污染的化工废水中。在催化剂与微波的共同作用下, 对容器中的有机废水中的有机物分子迅速进行氧化分解, 使原先大分子有机物瞬间分解成小分子的有机物并进而分解成无机物分子或无机化合物, 彻底降解或消解了因大分子有机物而造成的工业废水的污染, 也就是将这类高浓度有机废水变成了没有有机物的矿化水, 从而消除了工业废水的高浓度有机废水的污染。但是, 目前普遍的使用微波催化氧化处理高浓度有机废水的关键是必须在微波反应容器中加入大量的氧化剂, 而在工程实践中一般是加入双氧水, 利用双氧水的分解产生的原子氧与催化剂共同对溶液中的有机物产生氧化反应, 才能迅速将有机物氧化分解。这就要消耗一定量的氧化剂(双氧水), 由于双氧水的价格较高, 在对废水催化氧化时, 因消耗大量的双氧水而产生较高的运行费用, 这对有些企业是难以承受的。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足, 提供一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法。该方法可处理高 COD 有机废水, 通过微波催化氧化反应技术氧化废水中的有机胺等有机物, 将有机物彻底矿化为 CO_2 、 H_2O 或无机酸根离子。本发明方法具有高效去除有机物、使 COD 值从 $5000 \sim 60000$ 多的高浓度工业废水可降低到 100 以内或者易于生化降解的优势。本方法是一种新型的微波催化反应处理高 COD 有机废水的方法, 不需要另外加入强氧化剂, 例如双氧水、 O_3 、 ClO_2 活化过硫酸盐等, 具有工艺简单, 成本低廉, 易于工业化且无二次污染等特点。

[0010] 为此, 本发明提供了一种微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法, 该方法将微波辐射在微波催化剂的表面来产生强氧化性基团用于氧化处理将高 COD 有机废水, 使其中的有机物氧化降解为 CO_2 和水或无机酸根离子。

[0011] 根据本发明, 所述强氧化性基团为羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。

[0012] 在处理高 COD 有机废水过程中, 本发明方法将微波辐射在微波催化剂的表面上, 在微波辐射的环境下, 多孔性固体微波催化剂不断吸收微波, 由此微波与微波催化剂作用产生微波催化效应并由此来使微波催化剂表面吸附的水和 / 或 OH^- 和溶解的 O_2 生成强氧化性基团, 例如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 等, 强氧化性基团再进一步与废水中的有机物发生氧化反应并将高 COD 有机废水中的有机物氧化降解为 CO_2 和水或无机酸根离子, 使得高 COD 有机废水易于生化处理或者直接达到排放标准。本发明方法在处理高 COD 有机废水过程中不另

外加入诸如双氧水、 O_3 、 ClO_2 以及活化过硫酸盐等的强氧化剂。

[0013] 根据本发明,所述微波催化剂由活性炭表面负载过渡金属锰氧化物构成,并且所述微波催化剂的比表面积至少为 $800 \sim 1200m^2/g$ 。优选所述微波催化剂的比表面积为 $800 \sim 1000m^2/g$ 。本发明的发明人研究发现,微波催化剂的比表面积并不是越大越好,事实上比表面积范围在 $800 \sim 1000m^2/g$ 微波催化剂对微波的吸收性能好,而在催化剂的比表面积大于 $1000m^2/g$ 时,催化剂对微波的吸收性能有所下降,在催化剂的比表面积大于 $1200m^2/g$ 时,催化剂对微波的吸收性能反而不好。

[0014] 在本发明的一个实施例中,所述金属锰的负载量是 $0.06wt\% \sim 5wt\%$ 。

[0015] 本发明的一个优选实施例中,所述的活性炭在负载过渡金属之前需经过除杂预处理和酸化处理,例如,可以将所述活性炭经水煮,洗去灰分,再干燥;再例如,可以将所述活性炭经 5% 的硝酸在 $65^\circ C$ 恒温水浴中加热回流 2h,洗至中性,再干燥。

[0016] 本发明中,所述微波催化剂可以采用等体积浸渍法制备。例如,可以首先以硝酸锰为原料,活性炭作为载体,等体积浸渍 20h,设置干燥箱温度为 $65^\circ C$,干燥 8h;再将干燥箱温度调至 $110^\circ C$,干燥 8h;然后在马弗炉中在 $250^\circ C$ 条件下煅烧 2h,即得。

[0017] 在本发明的一个实施例中,所述微波催化剂用量按高 COD 有机废水体积计为 $30 \sim 50g/L$ 。

[0018] 本发明中所述用语“高 COD 有机废水”是指 COD 值大于 $10000mg/L$ 的有机废水。

[0019] 所述的高 COD 有机废水,其成分复杂,浓度高,毒性较强。

[0020] 在本发明的另一个实施例中,所述微波的功率在 $100W \sim 1000W$ 之间。

[0021] 根据本发明,所述微波处理采用一段或多段的方式进行,采用一段的方式进行微波处理时,高 COD 有机废水的 COD 值为 $5000 \sim 10000mg/L$, pH 为 $9.0 \sim 14$;采用多段的方式进行微波处理时,高 COD 有机废水的 COD 值为 $5000 \sim 26000mg/L$, pH 为 $9.0 \sim 14$ 。

[0022] 据本发明人研究发现,微波催化氧化处理制备分子筛的高 COD 有机废水过程中,当 pH 值较低时,会发生 SiO_2 沉积,会污染催化剂,使该方法不能有效处理该废水。

[0023] 在本发明的一个实施例中,采用一段的方式进行微波处理时,所述氧化处理的时间是 $2 \sim 5h$ 。

[0024] 本发明中,有机废水经过微波催化氧化处理 COD 值降低到 100 以下。

[0025] 在本发明的一个具体实施方式中,本发明通过如下方式实现:

[0026] 1) 采用等体积浸渍法制备微波催化剂:将载体活性炭用去离子水煮沸、反复洗涤,去除活性炭表面的灰分和杂质,于 $110^\circ C$ 干燥箱中干燥 12h。称取一定量的分析纯硝酸盐溶液 ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 溶于去离子水中,加入干燥后的活性炭,等体积浸渍 20h 后,放置干燥箱中分别于 $65^\circ C$ 和 $110^\circ C$ 下干燥 12h。将干燥后的样品置于马弗炉内于 $250^\circ C$ 焙烧 2h,即得实验所需活性炭负载金属氧化物的微波催化剂。

[0027] 2) 按高 COD 有机废水体积计为 $30 \sim 50g/L$ 的用量把微波催化剂加入到装有初始 COD 值 $5000 \sim 10000mg/L$ 有机废水的反应器中。在微波功率 $100 \sim 1000W$,氧化处理时间为 $2 \sim 5h$ 的温和条件下进行反应,多孔性固体微波催化剂不断吸收微波,产生强氧化性基团 $\cdot OH$ 与废水中的有机物发生氧化反应,将高 COD 有机废水的值降低,使得高 COD 有机废水达到生化处理条件或者直接达到排放标准。

[0028] 本发明中,有机废水 COD 值采用 GB11914-89 水质化学需氧量的测定。

[0029] 本发明所提供的微波催化氧化处理高 COD 有机废水的方法可处理高 COD 有机废水,其包括采用本领域现有技术难以处理的有机废水,该方法将微波辐射在微波催化剂的表面来产生强氧化性基团用于氧化处理高 COD 有机废水,使其中的有机胺等有机物氧化降解为 CO₂ 和水或无机酸根离子。本发明方法具有高效去除有机物、使 COD 值从 5000 ~ 60000 多的高浓度工业废水可降低到 100 以内或者易于生化降解的优势。

[0030] 本发明方法是一种新型的微波催化反应处理高 COD 有机废水的方法,采用本发明方法对高 COD 有机废水进行催化氧化处理过程中,不需要另外加入诸如双氧水、O₃、ClO₂ 活化过硫酸盐等的强氧化剂或者其他试剂,是一种高效、低能耗、占地面积少,工艺简单,成本低廉,易于工业化且无二次污染的有机废水处理的新技术,解决了印染、农药、制药、造纸、化工等行业高浓度、高盐度,难生化处理高 COD 有机废水的难题。

具体实施方式

[0031] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围,下列实施例中未提及的具体实验方法,通常按照常规实验方法进行。

[0032] COD 值采用 GB11914-89 水质化学需氧量的测定

[0033] 重铬酸钾法来测定 COD,就是将重铬酸钾溶液加入到水样中,在强酸性物质如浓硫酸等介质下,以银盐作为催化剂,经过沸腾回流后用试亚铁灵作为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定水样中剩余的重铬酸钾,计算硫酸亚铁铵的消耗量,最后换算成消耗的氧的浓度,即 COD 浓度。

[0034] 用重铬酸钾法测定 COD 时,用下面的公式计算 COD 的值:

$$[0035] \quad COD(mg/L) = \frac{C(V_1 - V_2) \times 8000}{V_0}$$

[0036] 其中, C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度;

[0037] V₁——空白实验中消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积(mL);

[0038] V₂——水样测定时消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积(mL);

[0039] V₀——水样的体积(mL);

[0040] 8000——0.25O₂ 的摩尔质量用 mg/L 为单位时的换算值。

[0041] 从而 COD 的去除率:

[0042]

$$COD \text{ 去除率} = \frac{\text{反应开始的 COD 值} - \text{出水的 COD 值}}{\text{反应开始的 COD 值}} \times 100\%$$

[0043] 实施例

[0044] 实施 1:

[0045] 使用活性炭载金属铜氧化物的微波催化剂 4.5g,量取 150ml 初始 COD 值为 6752.13mg/L 的有机废水,在微波功率 400W,维持 pH 值为 8.0 ~ 9.0 之间,反应时间 3h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 305.62,然后计算出降解率为 95.47%。

[0046] 实施 2:

[0047] 使用活性炭载金属铜氧化物的微波催化剂 4.5g,量取 150ml 初始 COD 值为

6988.92mg/L 的有机废水,在微波功率 400W,维持 pH 值为 8.0 ~ 9.0 之间,反应时间 3h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 269.07mg/L,然后计算出降解率为 96.15%。

[0048] 实施 3:

[0049] 使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 4.5g,量取 150ml 初始 COD 值为 9838.08mg/L 的有机废水,在微波功率 400W,维持 pH 值为 8.0 ~ 9.0 之间,反应时间 4h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 777.64mg/L,然后计算出降解率为 92.09%。

[0050] 实施 4:

[0051] 实施 3 反应后的废水经使用使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 3g,量取 100ml,COD 值为 777.64mg/L 的有机废水,在微波功率 400W,反应时间 30min 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 45mg/L,已经达到国家排放标准,经两段反应后降解率达到 99.54%。

[0052] 实施 5:

[0053] 使用单纯的活性炭 4.5g,量取 150ml 初始 COD 值为 6569.92mg/L 的有机废水,在微波功率 400W,维持 pH 值为 8.0 ~ 9.0 之间,反应时间 4h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 1930.752mg/L,然后计算出降解率为 70.6%。

[0054] 实施 6:

[0055] 使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 7.5g,量取 150ml 初始 COD 值为 6921.88mg/L 的有机废水,在微波功率 400W,维持 pH 值为 8.0 ~ 9.0 之间,反应时间 1.5h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 263.132mg/L,然后计算出降解率为 96.19%。

[0056] 实施 7:

[0057] 使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 2.039kg,称取 80Kg 初始 COD 值为 6140mg/L 的有机废水,在微波功率 2.4KW,反应时间 1h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 1090mg/L,然后计算出的降解率为 82.2%。

[0058] 实施 8:

[0059] 使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 1.99kg,称取 76Kg 初始 COD 值为 5454.55mg/L 的有机废水,在微波功率 2.4KW,反应时间 4h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 90.91mg/L,然后计算出的降解率为 98.33%。

[0060] 实施 9:

[0061] 使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 1.99kg,称取 76Kg 初始 COD 值为 18600mg/l 的有机废水,在微波功率 2.4KW,反应时间 2h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 5454.55mg/l,计算出降解率为 70.67%。

[0062] 再次使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 1.99kg,称取 76Kg 初始 COD 值为 5454.55mg/l 的有机废水,在微波功率 2.4KW,反应时间 4h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 90.91mg/l,然后计算出的降解率为 98.33%。

[0063] 实施 10:

[0064] 使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 2.039kg,称取 80Kg 初始 COD 值为

26140mg/l 的有机废水,在微波功率 2.4KW,反应时间 2h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 6100mg/l,然后计算出的降解率为 76.7%。

[0065] 再次使用活性炭载金属锰氧化物的微波催化剂 2.039kg,称取 80Kg 初始 COD 值为 6100mg/l 的有机废水,在微波功率 2.4KW,反应时间 4h 之后,取上清液通过国家标准分析方法检测其 COD 值为 89mg/l,然后计算出的降解率为 98.5%。

[0066] 通过上述实施例可以看出,本发明方法将微波辐射在微波催化剂的表面来产生强氧化性基团用于氧化处理高 COD 有机废水,使其中的有机胺等有机物氧化降解为 CO₂ 和水或无机酸根离子。该方法具有高效去除有机物、使 COD 值从 5000 ~ 60000 多的高浓度工业废水可降低到 100 以内或者易于生化降解的优势。

[0067] 采用本发明方法对高 COD 有机废水进行催化氧化处理过程中,不需要另外加入诸如双氧水、O₃、ClO₂ 活化过硫酸盐等的强氧化剂或者其他试剂,是一种高效、低能耗、占地面积少,工艺简单,成本低廉,易于工业化且无二次污染的有机废水处理的新方法。

[0068] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,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,均应包含在本发明的保护范围之内。