(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108622992 B
(45)授权公告日 2022.05.24

(21)申请号 201810215769.3
(22)申请日 2018.03.15
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108622992 A
(43)申请公布日 2018.10.09
(30)优先权数据
2017-050354 2017.03.15 JP
(73)专利权人 株式会社日本触媒
地址 日本大阪府
(72)发明人 熊凉慈
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C02F 1/72(2006.01)
(56)对比文件
JP 2003236567 A,2003.08.26
JP 2003236567 A,2003.08.26
JP 2015223534 A,2015.12.14
CN 1229401 A,1999.09.22
CN 202007218 U,2011.10.12
审查员 王梨

权利要求书5页 说明书21页 附图9页

(54)发明名称

废水处理装置和废水处理方法

(57)摘要

提供一种能够防止水垢成分在催化剂表面析出,从而能够高度维持催化剂处理性能的废水处理装置以及废水处理方法。一种处理装置,该处理装置为废水处理装置,从废水供应侧起,依次具有分散板(2)、分散板(1)、填充物层和催化剂层,将所述分散板(2)与所述分散板(1)之间的距离设为H1,将所述分散板(1)与所述填充物层的废水供应侧界面之间的距离设为H2,将所述填充物层的层长设为H3,并将所述H2与所述H3的总和设为H6时,所述H6大于100mm,且所述H6与所述H1的比(H6/H1)为0.1以上且100以下。

CN 108622992 B

1.一种处理装置,该处理装置为废水处理装置,

从废水供应侧起,依次具有分散板2、分散板1、填充物层和催化剂层,所述催化剂含有选自钛、铁、铝、硅、锆和铈中的至少一种金属、其氧化物或其复合氧化物或者活性炭,

将所述分散板2与所述分散板1之间的距离设为H1,将所述分散板1与所述填充物层的废水供应侧界面之间的距离设为H2,将所述填充物层的层长设为H3,并将所述H2与所述H3的总和设为H6时,

所述H6大于100mm,且所述H6与所述H1的比(H6/H1)为0.1以上且100以下。

2.根据权利要求1所述的处理装置,所述H6/H1为0.2以上。

3.根据权利要求1所述的处理装置,所述H6/H1为0.3以上。

4.根据权利要求1所述的处理装置,所述H6/H1为80以下。

5.根据权利要求1所述的处理装置,所述H6/H1为50以下。

6.根据权利要求1所述的处理装置,反应容器是圆筒状的,其直径为200～3000mm且长度为1000～20000mm。

7.根据权利要求1所述的处理装置,所述废水处理装置是向上流动的圆筒形装置。

8.根据权利要求1所述的处理装置,在所述催化剂层的废水排出侧进一步设置填充物层。

9.根据权利要求8所述的处理装置,所述填充物层的层长(H5)为30～1000mm。

10.根据权利要求8所述的处理装置,所述填充物层所含的填充物的大小大于催化剂的大小。

11.根据权利要求1所述的处理装置,所述H1为10mm以上且1000mm以下。

12.根据权利要求11所述的处理装置,所述H1为20mm以上。

13.根据权利要求11所述的处理装置,所述H1为30mm以上。

14.根据权利要求11所述的处理装置,所述H1为900mm以下。

15.根据权利要求11所述的处理装置,所述H1为750mm以下。

16.根据权利要求1所述的处理装置,所述分散板1和所述分散板2中的至少一者为多孔板,所述多孔板的孔数为每1m^2有5个以上且200个以下。

17.根据权利要求16所述的处理装置,所述分散板的形状为单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板。

18.根据权利要求17所述的处理装置,所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板的开孔率为0.005%以上且30%以下。

19.根据权利要求17所述的处理装置,所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板的开孔率为0.05%以上。

20.根据权利要求17所述的处理装置,所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板的开孔率为0.1%以上。

21.根据权利要求17所述的处理装置,所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板的开孔率为0.5%以上。

22.根据权利要求17所述的处理装置,所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板的开孔率为1%以上。

23.根据权利要求17所述的处理装置,所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰

撞板的多孔板的开孔率为10％以下。

24.根据权利要求17所述的处理装置，所述单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板的开孔率为5％以下。

25.根据权利要求17所述的处理装置，所述多孔板或带碰撞板的多孔板的孔数为每1m^{2}有10个以上。

26.根据权利要求17所述的处理装置，所述多孔板或带碰撞板的多孔板的孔数为每1m^{2}有25个以上。

27.根据权利要求17所述的处理装置，所述多孔板或带碰撞板的多孔板的孔数为每1m^{2}有150个以下。

28.根据权利要求17所述的处理装置，所述多孔板或带碰撞板的多孔板的孔数为每1m^{2}有120个以下。

29.根据权利要求1所述的处理装置，所述填充物层为双层结构。

30.根据权利要求29所述的处理装置，所述双层结构的填充物层中，将废水供应侧的填充物层设为填充物层1，且将催化剂层侧的填充物层设为填充物层2时，所述填充物层2的层长为30mm以上且500mm以下。

31.根据权利要求30所述的处理装置，所述填充物层2的层长为50mm以上。

32.根据权利要求30所述的处理装置，所述填充物层2的层长为100mm以上。

33.根据权利要求30所述的处理装置，所述填充物层2的层长为400mm以下。

34.根据权利要求30所述的处理装置，所述填充物层2的层长为300mm以下。

35.根据权利要求29所述的处理装置，所述双层结构的填充物层中，将废水供应侧的填充物层设为填充物层1，且将催化剂层侧的填充物层设为填充物层2时，所述填充物层1所含的填充物1的平均粒径d1、所述填充物层2所含的填充物2的平均粒径d2和所述催化剂层所含的催化剂的平均粒径d0满足d1＞d2＞d0的关系。

36.根据权利要求35所述的处理装置，d2/d1为0.2以上。

37.根据权利要求35所述的处理装置，d2/d1为0.3以上。

38.根据权利要求35所述的处理装置，d2/d1为0.4以上。

39.根据权利要求35所述的处理装置，d2/d1小于1.00。

40.根据权利要求35所述的处理装置，d2/d1小于0.95。

41.根据权利要求1所述的处理装置，所述催化剂层所含的催化剂为湿式氧化催化剂。

42.根据权利要求1所述的处理装置，所述催化剂含有选自氧化钛、氧化锆、氧化铁、钛-锆复合氧化物、钛-铁复合氧化物中的至少一种氧化物。

43.根据权利要求1所述的处理装置，所述催化剂含有：

第1成分，选自铁、钛、硅、铝、锆和铈中的至少一种金属、其氧化物或其复合氧化物或者活性炭；以及，

第2成分，选自锰、钴、镍、钨、铜、银、铂、钯、铑、金、铟、钌中的至少一种金属或其金属化合物。

44.根据权利要求1所述的处理装置，在所述催化剂含有两种成分的情况下，含有75～99.95重量％的第1成分和0.05～25重量％的第2成分，所述第1成分和所述第2成分的总和为100重量％；在进一步含有选自不具有催化剂活性的载体、无机纤维、粘合剂成分中的至

少一种的第3成分的情况下，第1成分和第2成分的重量比不考虑第3成分地由第1成分的重量和第2成分的重量求出。

45.根据权利要求41所述的处理装置，所述催化剂的形状为粒状或蜂窝状，所述粒状为弹丸状、球状或环状。

46.根据权利要求41所述的处理装置，在所述催化剂为粒状的固体催化剂的情况下，平均粒径为1～30mm。

47.一种处理方法，该处理方法为废水处理方法，使用从废水供应侧起至少依次具有气体-液体扩散部1、气体-液体扩散部2、气体-液体扩散部3和催化剂层的装置，所述催化剂含有选自钛、铁、铝、硅、锆和铈中的至少一种金属、其氧化物或其复合氧化物或者活性炭，

所述废水中分散有气体，

该处理方法满足以下(1)～(3)：

(1)所述气体-液体扩散部1～3中的所述废水的滞留时间均为0.5秒以上；

(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为5秒以上；以及

(3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的0.1～100倍。

48.根据权利要求47所述的处理方法，(1)所述气体-液体扩散部1～3中的所述废水的滞留时间为2～300秒。

49.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为10秒以上。

50.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为35秒以上。

51.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为60秒以上。

52.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为2500秒以下。

53.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为1500秒以下。

54.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为750秒以下。

55.根据权利要求47所述的处理方法，(2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为300秒以下。

56.根据权利要求47所述的处理方法，(3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的0.2倍以上。

57.根据权利要求47所述的处理方法，(3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的0.3倍以上。

58.根据权利要求47所述的处理方法，(3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的80倍以下。

59.根据权利要求47所述的处理方法，(3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气

体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的50倍以下。

60.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为5秒以上。

61.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为8秒以上。

62.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为10秒以上。

63.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为1800秒以下。

64.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为500秒以下。

65.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为100秒以下。

66.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部3中的废水的滞留时间为50秒以下。

67.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部2中的废水的滞留时间为5秒以上。

68.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部2中的废水的滞留时间为700秒以下。

69.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部1中的废水的滞留时间为1秒以上。

70.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部1中的废水的滞留时间为2秒以上。

71.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部1中的废水的滞留时间为2500秒以下。

72.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部1中的废水的滞留时间为1000秒以下。

73.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部1中的废水的滞留时间为600秒以下。

74.根据权利要求47所述的处理方法，所述扩散部1中的废水的滞留时间为300秒以下。

75.根据权利要求47所述的处理方法，所述催化剂含有选自氧化钛、氧化锆、氧化铁、钛-锆复合氧化物、钛-铁复合氧化物中的至少一种氧化物。

76.根据权利要求47所述的处理方法，所述催化剂含有：

第1成分，选自铁、钛、硅、铝、锆和铈中的至少一种金属、其氧化物或其复合氧化物或者活性炭；以及，

第2成分，选自锰、钴、镍、钨、铜、银、铂、钯、铑、金、铟、钌中的至少一种金属或其金属化合物。

77.根据权利要求47所述的处理方法，在所述催化剂含有两种成分的情况下，含有75～99.95重量％的第1成分和0.05～25重量％的第2成分，所述第1成分和所述第2成分的总和为100重量％；在进一步含有选自不具有催化剂活性的载体、无机纤维、粘合剂成分中的至少一种的第3成分的情况下，第1成分和第2成分的重量比不考虑第3成分地由第1成分的重量和第2成分的重量求出。

78.根据权利要求47所述的处理方法，所述催化剂的形状为粒状或蜂窝状，所述粒状为弹丸状、球状或环状。

79.根据权利要求47所述的处理方法，在所述催化剂为粒状的固体催化剂的情况下，平均粒径为1～30㎜。

80.根据权利要求47所述的处理方法，所述气体-液体扩散部3为孔隙率20～90容量％的填充物层。

81.根据权利要求47所述的处理方法，所述气体-液体扩散部1在废水供应侧的界面具有分散板1，所述气体-液体扩散部2在与所述气体-液体扩散部1之间的界面具有分散板2，

此时,所述分散板1和所述分散板2分别具有1个以上的孔,所述分散板1和所述分散板2中的至少一者具有开孔率0.005%～30%的多孔板结构。

82.根据权利要求81所述的处理方法,所述开孔率为0.05%以上。

83.根据权利要求81所述的处理方法,所述开孔率为0.1%以上。

84.根据权利要求81所述的处理方法,所述开孔率为0.5%以上。

85.根据权利要求81所述的处理方法,所述开孔率为1%以上。

86.根据权利要求81所述的处理方法,所述开孔率为10%以下。

87.根据权利要求81所述的处理方法,所述开孔率为5%以下。

88.根据权利要求47所述的处理方法,进一步满足以下(i)～(iv):

(i)所述催化剂层中的LHSV为0.1hr^{-1}～10hr^{-1};

(ii)所述催化剂层中的废水的温度为80℃～370℃;

(iii)所述催化剂层中的压力为保持废水的至少一部分为液相的压力;以及

(iv)所述气体的含氧量为废水中的被氧化物的理论需氧量的0.5倍～5.0倍。

89.根据权利要求88所述的处理方法,所述LHSV为0.2hr^{-1}～5hr^{-1}。

90.根据权利要求88所述的处理方法,所述LHSV为0.3hr^{-1}～3hr^{-1}。

91.根据权利要求88所述的处理方法,所述废水的温度为100℃～270℃。

92.根据权利要求88所述的处理方法,所述废水的温度为110℃～270℃。

93.根据权利要求88所述的处理方法,所述废水的温度为200℃～270℃。

94.根据权利要求88所述的处理方法,所述催化剂层中的压力为所述催化剂层中的废水温度下的饱和蒸汽压力的2倍以下。

95.根据权利要求88所述的处理方法,所述催化剂层中的压力为所述催化剂层中的废水温度下的饱和蒸汽压力的1.5倍以下。

96.根据权利要求88所述的处理方法,所述气体的含氧量为废水中的被氧化物的理论需氧量的0.7倍以上。

97.根据权利要求88所述的处理方法,所述气体的含氧量为废水中的被氧化物的理论需氧量的3.0倍以下。

废水处理装置和废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理装置和废水处理方法。

背景技术

[0002] 从化工设备、食品加工设备、金属加工设备、金属镀覆设备、印刷制版设备、照相处理设备等各种工业设备排出的废水，会通过湿式氧化法、湿式分解法、臭氧氧化法、过氧化氢氧化法等各种方法进行净化处理。

[0003] 例如，如果是在反应塔中填充固体催化剂的湿式氧化法，通常来说，主要是从固体催化剂填充层(催化剂层)的下部导入废水和含氧气体对废水进行净化处理。因此，由于导入的废水和含氧气体的作用，容易发生催化剂层内的固体催化剂移动、振动等运动，由固体催化剂磨损、废水中所含的水垢成分(Cu、Fe等重金属类和Ca、Al等)在催化剂表面析出从而导致的催化剂处理性能下降等问题的发生是难以避免的。

[0004] 对于从反应塔下部导入的废水等导致的固体催化剂磨损，专利文献1公开了一种废水处理装置，其通过在催化剂层下方设置金属等填充物层(下部填充物层)，可以防止固体催化剂磨损，同时可将废水等均匀地提供到催化剂层，因此能够抑制催化剂处理效率下降。

[0005] 专利文献2公开了通过将无催化剂湿式氧化反应层设置在固体催化剂层之前，来提高固体催化剂层的处理效率。另外，专利文献3公开了通过在固体催化剂层的上部设置气液分散部件来改善处理效率。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:特许第5330751号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2001-276855号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2004-098023号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题的确，专利文献1公开了通过设置下部填充物层，可以防止催化剂磨损，抑制催化剂处理效率下降。

[0012] 但是，专利文献1公开的废水处理装置存在这样的问题:如果废水中含有水垢成分(Cu、Fe等重金属类和Ca、Al等)，则水垢成分会以离子状态到达催化剂层并在催化剂表面析出，从而损害催化剂的活性。

[0013] 另一方面，专利文献2中虽然通过设置无催化剂湿式氧化反应层，提高了固体催化剂层的耐久性，但是其废水处理能力不足，需要配备第1处理工序和第2处理工序的反应塔，且需要对其分别进行控制，因此在成本上是不利的。

[0014] 另外，专利文献3中虽然通过设置气液分散部件，改善了固体催化剂层的处理效率，但与专利文献1所述的技术方案同样地存在由于水垢成分导致的耐久性不足。

[0015] 为此，本发明的目的在于提供一种废水处理装置和废水处理方法，能够防止水垢成分以离子状态到达催化剂层，即能够防止水垢成分在催化剂表面析出，从而能够高度维持催化剂的处理性能，同时结构简单且成本低廉。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人为了解决上述技术问题进行了大量研究。首先，研究了将专利文献1公开的技术与专利文献2公开的技术合到一起的方式，具体来说，是研究了将专利文献1的反应塔下部与专利文献2的无催化剂湿式氧化反应层相结合的方式，但未能获得足够的效果。为此，考虑可能是由于气液的分散性差，并参考专利文献3在无催化剂湿式氧化反应层上设置了分散板，但也未能获得足够的效果。进而对分散板的设置进行各种分析之后，结果发现通过配备至少2块分散板，并将其设置在特定的范围内，可以解决上述技术问题，从而完成了本发明。

[0018] 即，本发明的第一方面涉及一种处理装置，该处理装置为废水处理装置，从废水供应侧起，依次具有分散板2、分散板1、填充物层和催化剂层，将所述分散板2与所述分散板1之间的距离设为H1，将所述分散板1与所述填充物层的废水供应侧界面之间的距离设为H2，将所述填充物层的层长设为H3，并将所述H2与所述H3的总和设为H6时，所述H6大于100mm，且所述H6与所述H1的比(H6/H1)为0.1以上且100以下。

[0019] 本发明的第二方面涉及一种处理方法，该处理方法为废水处理方法，使用从废水供应侧起至少依次具有气体-液体扩散部1、气体-液体扩散部2、气体-液体扩散部3和催化剂层的装置，

[0020] 所述废水中分散有气体，

[0021] 该处理方法满足以下(1)～(3)：

[0022] (1)所述气体-液体扩散部1～3中的所述废水的滞留时间均为0.5秒以上；

[0023] (2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为5秒以上；以及

[0024] (3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的0.1～100倍。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明，可提供一种废水处理装置和废水处理方法，能够防止水垢成分在催化剂表面析出，从而能够高度维持催化剂的处理性能，同时结构简单且成本低廉。

附图说明

[0027] 图1是示出本发明一个实施方式中的废水处理方法的示意图。

[0028] 图2是示出实施例和比较例中使用的废水处理装置的示意图。

[0029] 图3-1是示出实施例中使用的废水处理装置的示意图。

[0030] 图3-2是示出实施例中使用的废水处理装置的示意图。

[0031] 图3-3是示出实施例中使用的废水处理装置的示意图。

[0032] 图3-4是示出实施例中使用的废水处理装置的示意图。

[0033] 图3-5是示出比较例中使用的废水处理装置的示意图。

[0034] 图4是示出实施例中使用的废水处理装置的示意图。

[0035] 图5是示出本发明的分散板的一例的示意图。

具体实施方式

[0036] 以下详细说明用于本发明的具体实施方式，但本发明的保护范围应以权利要求书的记载为准，并不限于下述实施方式。

[0037] ＜第一方面：废水处理装置＞

[0038] 根据本发明的一个方面，提供一种处理装置，该处理装置为废水处理装置，从废水供应侧起，依次具有分散板2、分散板1、填充物层和催化剂层，将所述分散板2与所述分散板1之间的距离设为H1，将所述分散板1与所述填充物层的废水供应侧界面之间的距离设为H2，将所述填充物层的层长设为H3，并将所述H2与所述H3的总和设为H6时，所述H6大于100mm，且所述H6与所述H1的比(H6/H1)为0.1以上且100以下。

[0039] 本发明的废水处理装置中，将分散板2与分散板1之间的距离设为H1，将分散板1与填充物层的废水供应侧界面之间的距离设为H2，将填充物层的层长设为H3，并将催化剂层的层长设为H4(单位：mm)。如果在催化剂层的废水排出侧也设置填充物层，则将该填充物层的层长设为H5。另外，将H2与H3的和设为H6。

[0040] 分散板2与分散板1之间的距离(H1)是指，从分散板2的废水排出侧的面到分散板1的废水供应侧的面为止的距离。

[0041] 分散板中，废水供应侧和排出侧的面为如下定义。在废水处理装置与地面垂直设置，从废水处理装置的下部供应废水，从废水处理装置的上部排出废水的情况下，分散板的废水排出侧的面(上表面)和废水供应侧的面(下表面)是指，以各面中最高部位与最低部位之间的中间位置为准的面。该定义同样适用于分散板的表面不平坦的情况或倾斜的情况。不过，如果是像图2中的分散板15-2那样具有碰撞板的情况，则是以除碰撞板以外最高部位与最低部位之间的中间位置为准。另外，通常来说，废水排出侧的面和废水供应侧的面与相对于废水的供应方向垂直的面(地面)平行。此时，废水供应侧和排出侧的面平行。

[0042] 分散板1与填充物层的废水供应侧界面之间的距离(H2)是指，从分散板1的废水排出侧的面到填充物层的供应侧界面为止的距离。

[0043] 填充物层的废水供应侧和排出侧的界面为如下定义。由于填充物层中填充有填充物，因此废水供应侧和排出侧露出的面有时不是完全的平面。在废水处理装置与地面垂直设置，从废水处理装置的下部供应废水，从废水处理装置的上部排出废水情况下，废水供应侧界面(上表面)和排出侧界面(下表面)是指，以在填充物层的上表面或下表面露出的填充物中最低部位与最高部位之间的中间位置为准的面。该定义同样适用于填充物层露出的面倾斜的情况。另外，通常来说，废水排出侧界面和废水供应侧界面与相对于废水的供应方向垂直的面(地面)平行。此时，废水排出侧界面和废水供应侧界面平行。

[0044] 填充物层的层长(H3)是指，从填充物层的废水供应侧界面到废水排出侧界面为止的距离。在催化剂层的废水排出侧设置了填充物层的情况下，对于该填充物层的层长(H5)，也采用与H3相同的定义。

[0045] 催化剂层的层长(H4)是指，从催化剂层的废水供应侧界面到废水排出侧界面为止的距离。

[0046] 催化剂层中填充有催化剂(例如，固体催化剂)作为填充物，关于催化剂层的废水

供应侧界面和废水排出侧界面的定义与填充物层相同。

[0047] 本发明的废水处理装置通过具有如上所述的结构，能够防止水垢成分在催化剂表面析出，从而能够高度维持催化剂的处理性能。

[0048] 现有技术中，已知设置多个分散板对提高气液的混合效率是有效的。但是，如果是含有水垢成分(Cu、Fe等重金属类和Ca、Al等)的废水，则需要更高的分散技术。水垢成分的特点包括，通过湿式氧化处理对废水进行处理时，加热前以离子形态溶于其中的水垢成分，通过在氧存在下的加温加压，一部分会以氧化物和氢氧化物等固体的形态析出。因此，有的条件下，溶于废水中的水垢成分可能会以离子的状态到达催化剂层，并在催化剂表面析出而损害催化剂的活性。为此，本发明将H6与H1的比(H6/H1)设在恰当的范围内，且将H6设在100mm以上，可使得水垢成分在到达催化剂层之前就以固体形态析出，从而可防止水垢成分在催化剂表面析出。

[0049] 另外，作为防止水垢成分直接积存于催化剂层的分散缓冲层，填充物层也是必需的。存在下侧填充物层时，可促进填充物层内水垢成分析出，从而防止其在催化剂表面析出。同时，能够获得比现有技术更高的分散效果，可防止水垢成分局部析出和堆积，催化剂能够长期地维持高处理性能。

[0050] 本发明的废水处理装置中，H6大于100mm。H6在100mm以下时，水垢成分不会均匀地分散，且水垢成分会以离子的状态到达催化剂层，因此催化剂表面可能会被水垢成分污染。从可更好地抑制水垢成分析出于催化剂的角度出发，H6优选为大于150mm，更优选为大于250mm。H6的上限没有特别限制，例如小于2000mm。H6小于2000mm时，可以抑制经分散板混合微型化的气泡再度聚集使得气液接触效率下降。

[0051] 本发明的废水处理装置中，H6与H1的比(H6/H1)为0.1以上且100以下。H6/H1小于0.1或大于100时，分散板2和分散板1之间气液的混合效果不足，会发生水垢成分偏流，导致水垢成分局部堆积，使得处理效率下降。H6/H1优选为0.2以上，更优选为0.3以上。H6/H1优选为80以下，更优选为50以下。在这样的范围内时，能更好地发挥上述效果。

[0052] H1只要满足上述比(H6/H1)，并没有特别限制，例如可以是10mm以上，优选为20mm以上，更优选为30mm以上。另外，H1在1000mm以下，优选为900mm以下，更优选为750mm以下。H1在10mm以上且1000mm以下时，由于气液可充分进行分散混合，因此可抑制催化剂的处理效率下降，且可抑制水垢成分以离子的状态到达催化剂层。

[0053] 对于本发明的废水处理装置的大小，只要满足上述H6和H6/H1，则没有特别限制，采用废水处理中通常使用的反应塔或反应容器的大小即可。本发明的废水处理装置的形状也没有特别限制，采用废水处理中通常使用的反应塔或反应容器的形状即可。作为反应塔或反应容器，可使用直径200～3000mm和长度1000～20000mm的圆筒状设备。

[0054] 本发明的废水处理装置可适用于各种处理废水的方法。作为废水处理方法，可列举出湿式氧化法，湿式分解法，臭氧氧化法，过氧化氢氧化法等。作为废水处理方法，从可获得高级别的处理水质、具有优异的经济性的角度出发，优选湿式氧化法。因此，本发明的一个实施方式提供基于湿式氧化法的废水处理中使用的废水处理装置。

[0055] [废水]

[0056] 本发明的废水处理装置可处理的废水的种类没有特别限制。利用本发明的废水处理装置，可有效处理包含有机化合物、氮化合物以及硫化合物的任意一种以上的废水。

[0057] 作为所述有机化合物，可例示出：环氧乙烷、环氧丙烷等环氧化合物，甲醇、乙醇、乙二醇等醇化合物，丙烯酸、甲基丙烯酸、对苯二甲酸等，以及这些的酯等的羧酸和/或其衍生物等。作为所述氮化合物，可例示出：胺、亚胺等有机氮化合物，氨、肼等具有氮氢键的无机氮化合物等。作为所述硫化合物，可例示出：硫化氢、硫化钠、硫化钾、氢硫化钠、硫代硫酸盐、亚硫酸盐等无机硫化合物，硫醇类、磺酸类等有机硫化合物。另外，不限于仅含上述化合物的废水，还可含有二恶烷、二恶英类、氯氟烃类、邻苯二甲酸二乙基己酯、壬基酚等有机卤素化合物、环境激素化合物等有害物质。

[0058] 作为含有这种化合物的废水，可例示出从化工设备、电子零件制造设备、食品加工设备、金属加工设备、金属镀覆设备、印刷制版设备、照相设备等各种工业设备排出的废水，从火力发电、核发电等发电设备等排出的废水等。

[0059] 作为工业用废水的具体例子，可例示出从EOG制造设备、醇制造设备、脂肪族羧酸和其酯的制造设备、芳香族羧酸或芳香族羧酸酯的制造设备排出的废水，另外还有从造纸/制浆、纺织、钢铁、乙烯/BTX、煤气化、肉类处理、化学产品处理等等各种工业领域的工厂排出的废水。

[0060] 另外，不仅限于工业用废水，也可例示出下水道污水、排泄物等生活废水。

[0061] 即，本发明中的“废水”，不限于从上述的工业设备排出的所谓的工业废水，只要是包含有机化合物、氮化合物以及硫化合物的任意一种以上的液体，则全都涵盖在内，并不特别限定这样的液体的供应源(产生源)。

[0062] [水垢成分]

[0063] 进一步地，本发明的废水处理装置适合于含有水垢成分的废水的处理。如上所述，专利文献1公开的废水处理装置，在废水中含有水垢成分(Cu、Fe等重金属类和Ca、Al等)的情况下，水垢成分可能会以离子的状态到达催化剂层，并在催化剂表面析出，损害催化剂的活性。而本发明的废水处理装置能够抑制水垢成分在催化剂表面析出，因此能够高度维持催化剂的处理效率。

[0064] 水垢成分是指，选自重金属类、铝、磷、硅、钙和镁组成的组中的至少一种元素。对于重金属类，并不特别限定，例如可列举出镉(Cd)、镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、银(Ag)、铁(Fe)、锡(Sn)、锑(Sb)、铅(Pb)、铊(Tl)、汞(Hg)、砷(As)、铬(Cr)、铋(Bi)等。

[0065] 对于废水中所含的水垢成分的浓度并不特别限定。本发明的废水处理装置与现有技术不同，能够在含0.1mg/L以上水垢成分的废水的处理中发挥效果。水垢成分的浓度可以在0.5mg/L以上。另外，水垢成分的浓度在1g/L以下时，能充分发挥本发明的效果。

[0066] [分散板]

[0067] 本发明的废水处理装置从废水供应侧起依次具有分散板2、分散板1、填充物层和催化剂层。即，本发明的废水处理装置具有至少2块分散板。作为分散板，可以采用如图5示例给出的单孔板、带碰撞板的单孔板、多孔板或带碰撞板的多孔板。作为分散板，可设置同类型的分散板，也可设置不同的分散板。本发明的废水处理装置通过将分散板2和分散板1按规定的距离(H1)设置，能够产生本发明的效果。另外，根据需要，增设的分散板可设于比分散板2更靠近废水供应侧(上游侧)的位置。需要说明的是，虽然分散板可以由1块板构成，但从安装和拆卸的操作性的角度出发，优选由可分割成2块以上的形状构成。

[0068] 单孔板和多孔板的开孔率(包括带碰撞板的情况)通常为0.005％以上且30％以

下。所述开孔率优选为0.05％以上，更优选为0.1％以上，进一步优选为0.5％以上，尤其优选为1％以上。另外，所述开孔率优选为10％以下，更优选为5％以下。在这样的范围内时，可通过搅拌作用防止偏流，使废水中所含的气体分布均匀。因此，可以加大气液接触从而提高催化剂的处理性能。

[0069] 分散板的开孔率通过下式计算得出。

[0070] 【数学式1】

[0071] $$开孔率[\%] = \frac{孔整体的截面积}{分散板整体的截面积} \times 100$$

[0072] 对于多孔板(包括带碰撞板的情况)的孔数，通常为每1m^{2}有5个以上且200个以下。从充分获得分散效果的角度出发，孔数优选为每1m^{2}有10个以上，更优选为每1m^{2}有25个以上。另外，从维持多孔板强度的角度出发，孔数优选为每1m^{2}在150个以下，更优选为每1m^{2}在120个以下。

[0073] 对于孔的形状，虽然并不特别限定，但圆柱形或圆锥台形由于制作容易，因此优选。另外，对于孔的布置，虽然并不特别限定，但如果是单孔板优选布置在中心，如果是多孔板优选整体上布置的尽量均衡。

[0074] 本发明的优选实施方式中，分散板1和分散板2的至少一者为多孔板，所述多孔板的孔数为每1m^{2}有5个以上且200个以下。通过这种结构，可抑制水垢成分析出于催化剂，因此能更高度地维持催化剂的处理性能。

[0075] 对于分散板1与填充物层的废水供应侧界面之间的距离H2，只要满足H2与下述填充物层的层长H3之和(H6)大于100mm，并没有特别限制，从废水的分散效果的角度出发，优选10mm以上。

[0076] 带碰撞板的单孔板和带碰撞板的多孔板上设置的碰撞板的直径，相对于孔径优选为0.5～10.0倍，更优选为1.0～5.0倍，进一步优选为1.5～3.0倍。另外，碰撞板与单孔板或多孔板的间隔，相对于孔径优选为0.05～5.0倍，更优选为0.1～3.0倍，进一步优选为0.2～1.0倍。在这样的范围内时，废水和气体可更高效率地与碰撞板碰撞，可在碰撞板的周向上均衡地分散。

[0077] [填充物层]

[0078] 本发明的废水处理装置在分散板1的废水排出侧具有填充物层。通过这种结构，可防止催化剂磨损，且可使得废水不发生偏流，尽可能均匀地流向催化剂层。进而可防止水垢成分在催化剂表面析出。

[0079] 填充物层填充有金属材质或陶瓷材质的填充物。填充物由选自铁、铜、不锈钢(SUS)、哈氏合金、铬镍铁合金、钛、锆、二氧化钛、氧化锆、氮化硅或碳氮化物组成的组中的至少一种构成。填充物可以是单独一种，也可以是两种以上或合金。通过湿式氧化法处理废水的情况下，作为填充物，从耐磨损性、耐腐蚀性和强度的角度出发，优选不锈钢(SUS)、锆、哈氏合金、铬镍铁合金或钛，更优选为不锈钢(SUS)或氧化锆。

[0080] 作为填充物的形状，没有特别限制，可以列举出弹丸状(pellet)、球状、块状、环状、鞍状、多面体状等粒状；纤维状、链状、串珠状等连续体的形状等等。对于填充物的形状，从可易于向反应塔中填充的角度出发，优选为粒状，更优选为弹丸状、球状或环状。

[0081] 对于填充物的大小，只要能获得上述效果，没有特别限制。例如，如果是粒状填充

物，平均粒径为3mm以上，优选为4mm以上，更优选为5mm以上。另外，平均粒径为30mm以下，优选为20mm以下，更优选为15mm以下。

[0082] 需要说明的是，本说明书中，粒状的填充物和后述固体催化剂的平均粒径是指，粒径的算术平均值。另外，粒径是指填充物或固体催化剂的最大径。例如，球状的填充物或固体催化剂的粒径指的是直径，弹丸状的填充物或固体催化剂的粒径是指其对角线的长度。

[0083] 对于填充物的平均粒径d1与下述催化剂层所含的催化剂的平均粒径d0，从废水的分散效果的角度出发，优选d1＞d0。

[0084] 填充物的比重(是指真比重，与通常使用的体积比重、填充比重和表观比重不同)没有特别限制，可以适当选择。作为比重，通常为2.5以上，优选4～12。

[0085] 对于填充物层的孔隙率，没有特别限制，通常为20～90容量％(基于填充物层的总体积)，优选为30～70容量％，更优选为35～60容量％，尤其优选为35～55容量％。

[0086] 对于填充物层中填充的填充物，不需要材质、形状、大小、比重等相同，只要能够实现本发明的效果，可以采用2种以上的填充物。另外，根据使用方式、使用情况，可以适当选择合适的填充物。

[0087] 对于填充物，通常采用将由金属网、格栅等单独或组合制成的支撑座安置在反应塔中，在其上填充的方法。

[0088] 对于填充物层的层长(H3)，只要与上述H2之和(H6)大于100mm，则没有特别限制，通常为10mm以上，从防止水垢成分直接积存在催化剂层上的角度出发，优选为50mm以上，更优选为80mm以上，进一步优选为100mm以上。H3的上限没有特别限制，可以是300mm以下，从成本的角度出发，优选为250mm以下。

[0089] 本发明的优选实施方式中，从进一步提高废水分散效果的角度出发，填充物层为双层结构。即，本发明的废水处理装置优选在填充物层和催化剂层之间，进一步具有填充物层。填充物层为双层结构时，能更高度地维持催化剂的处理性能。

[0090] 将废水供应侧的填充物层作为填充物层1，将催化剂层侧的填充物层作为填充物层2时，填充物层1所含的填充物的平均粒径d1与填充物层2所含的填充物的平均粒径d2的关系可以是d1＞d2，也可以是d1＜d2。对于d1和d2，从废水的分散效果的角度出发，优选d1＞d2。d1＞d2时，d2与d1的比(d2/d1)优选为0.2以上，更优选为0.3以上，进一步优选为0.4以上。另外，d2/d1优选为小于1.00，更优选为小于0.95。

[0091] 本发明的优选实施方式中，填充物层1所含的填充物1的平均粒径d1，填充物层2所含的填充物2的平均粒径d2和下述催化剂层所含的催化剂的平均粒径d0，满足d1＞d2＞d0的关系。从废水供应侧起，使填充物层1、填充物层2和催化剂层中的填充物或催化剂的平均粒径逐渐减小，从而可进一步提高废水的分散效果。d2与d1的比(d2/d1)参见上述。另外，d0与d2的比(d0/d2)优选为0.2以上，更优选为0.3以上，进一步优选为0.4以上。另外，d0/d2优选为小于1.00，更优选为小于0.95。

[0092] 填充物层1和填充物层2所含的填充物的材质、形状和比重可相同也可不同。

[0093] 对于填充物层的层长，将填充物层1的层长设为H3，将填充物层2的层长设为H7。层长的定义参见上述。另外，H6为H2、H3和H7之和。即使填充物层为双层结构，上述H6的优选范围也是相同的。

[0094] 从废水的分散效果的角度出发，填充物层2的层长(H7)优选为30mm以上，更优选为

50mm以上，进一步优选为100mm以上。另外，H7优选为500mm以下，优选为400mm以下，更优选为300mm以下。不过，设定H7时，要保证H6和H6/H1没有脱离上述的范围。

[0095] 因此，本发明的优选实施方式中，所述填充物层2的层长为30mm以上且500mm以下。

[0096] 本发明的废水处理装置可以在催化剂层的废水排出侧进一步具有填充物层。

[0097] 例如，如图2所示，废水处理装置为向上流动的圆筒形装置时，为了通过从上方施加负荷来压住催化剂，在催化剂层的废水排出侧进一步设置填充层(上部填充物层)。通过设置上部填充物层，可以抑制催化剂磨损。上部填充物层的层长(H5)没有特别限制，可以在30～1000mm的范围适当选择。另外，作为上部填充物层所含的填充物，可以使用上述的填充物。不过，对于上部填充物层所含的填充物的大小，为了防止填充物进入催化剂层，优选使用比催化剂的大小更大的填充物。

[0098] [催化剂层]

[0099] 本发明的废水处理装置从废水排出侧依次具有分散板2、分散板1、填充物层和催化剂层。催化剂层所含的催化剂通常为固体催化剂。固体催化剂只要是废水处理中常用的，均可使用，没有特别限制。作为固体催化剂，可以列举出含有选自钛、铁、铝、硅、锆和铈中的至少一种金属、其氧化物或其复合氧化物或者活性炭等的催化剂。其中，优选使用氧化钛、氧化锆、氧化铁、钛-锆复合氧化物、钛-铁复合氧化物等氧化物。

[0100] 固体催化剂除了上述成分(第1成分)以外还可含有其它成分(第2成分)。作为含有两种成分的固体催化剂，可列举出含有选自铁、钛、硅、铝、锆和铈中的至少一种金属、其氧化物或其复合氧化物或者活性炭(第1成分)，和选自锰、钴、镍、钨、铜、银、铂、钯、铑、金、铟、钌中的至少一种金属或其金属化合物(第2成分)的催化剂。固体催化剂优选第1成分为氧化钛、氧化锆、氧化铁、钛-锆复合氧化物或钛-铁复合氧化物，第2成分为铂。含有两种成分的固体催化剂中，优选含有75～99.95重量％的第1成分和0.05～25重量％的第2成分。需要说明的是，第1成分和第2成分的总和优选为100重量％。不过，也可适当含有不具有催化剂活性的载体、无机纤维、粘合剂成分等第3成分，对于此时的第1成分和第2成分的重量比，不考虑第3成分，由第1成分的重量和第2成分的重量求出。

[0101] 上述固体催化剂优选用于采用湿式氧化法的氧化处理中。从高级别的处理水质和经济性的角度出发，本发明的废水处理装置适于采用湿式氧化法的废水处理中。因此，本发明的优选实施方式中，催化剂层所含的催化剂为湿式氧化催化剂。

[0102] 对于固体催化剂的形状，只要是废水处理中通常使用的形状，则没有特别限制。作为固体催化剂的形状，可列举出弹丸状、球状、环状等粒状;蜂窝状等。

[0103] 对于固体催化剂的大小，只要能够获得上述效果，则没有特别限制。例如，如果是粒状的固体催化剂，平均粒径可以是例如1～30mm，优选为1.5～20mm，更优选为2～15mm。另外，对于固体催化剂的平均粒径，从废水的分散效果的角度出发，优选与相对于催化剂层更靠近废水供应侧的填充物层所含的填充物的平均粒径相比更小。

[0104] 固体催化剂可以单独使用一种，也可以组合使用两种以上。

[0105] 催化剂层的层长H4由催化剂的填充量决定。催化剂的填充量并不特别限定，可根据目的适当确定。通常，推荐以每个催化剂层的空间速度达到$0.1hr^{-1}$～$10hr^{-1}$、更优选为$0.2hr^{-1}$～$5hr^{-1}$、进一步优选为$0.3hr^{-1}$～$3hr^{-1}$的方式，调整催化剂的填充量。空间速度在$0.1hr^{-1}$以上时，可确保催化剂的填充量，避免设备大型化。另外，空间速度在$10hr^{-1}$以下时，

可充分进行反应塔内的废水的氧化-分解处理。

[0106] ＜第二方面:废水处理方法＞

[0107] 根据本发明的另一方面,提供一种处理方法,该处理方法为废水处理方法,使用从废水供应侧起至少依次具有气体-液体扩散部1、气体-液体扩散部2、气体-液体扩散部3和催化剂层的装置,

[0108] 所述废水中分散有气体,

[0109] 该处理方法满足以下(1)～(3):

[0110] (1)所述气体-液体扩散部1～3中的所述废水的滞留时间均为0.5秒以上;

[0111] (2)所述气体-液体扩散部3与所述气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为5秒以上;以及

[0112] (3)所述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的0.1～100倍。

[0113] 本方面的装置中,催化剂层与上述的废水处理装置(第一方面)的催化剂层相同,因此不再赘述。

[0114] 本方面的装置具有使水垢成分和气体(尤其是氧气)均匀分散的单元,即气体-液体扩散部1～3。

[0115] 气体-液体扩散部1(本说明书中,也称为“扩散部1”)是从废水供应侧起,气体-液体分散部与气体-液体分散部之间的空间、或分散板与填充物层的废水供应侧的面之间的空间;或填充物层。扩散部1相当于例如图2中H1所示的范围。

[0116] 气体-液体扩散部2(本说明书中,也称为“扩散部2”)是从废水供应侧起,气体-液体分散部与气体-液体分散部之间的空间,分散板与填充物层的废水供应侧的面之间的空间、或填充物层的废水排出侧的面与填充物层的废水供应侧的面之间的空间;或填充物层。扩散部2相当于例如图2中H2所示的范围。

[0117] 气体-液体扩散部3(本说明书中,也称为“扩散部3”)是从废水供应侧起,气体-液体分散部与催化剂层的废水供应侧的面之间的空间、或填充物层的废水排出侧的面与催化剂层的废水供应侧的面之间的空间;或填充物层。扩散部3相当于例如图2中H3所示的范围。填充物层为双层结构时,两层的总和为扩散部3,相当于例如图4中H3+H7所示的范围。

[0118] 本方面的处理方法中,气体-液体分散部1～3中的至少一者是填充物层。填充物层可以是1层,也可以是2层以上。需要说明的是,本方面的装置的填充物层与上述的废水处理装置(第一方面)具有的填充物层相同,因此不再赘述。

[0119] 气体-液体分散部是指,通过搅拌作用防止偏流,可使废水中所含的气体分布均匀的部件,作为其例子,可列举出分散板。本方面的装置的分散板与上述的废水处理装置(第一方面)的分散板相同,因此不再赘述。

[0120] 本方面的处理方法中,废水中分散有气体。本方面的装置通过具有至少3个气体-液体扩散部,可以加大气液接触从而提高催化剂的处理性能。

[0121] 本方面的处理方法中,气体-液体扩散部中的废水的滞留时间满足上述(1)～(3)的条件。

[0122] 以下,针对(1)～(3)进行说明。

[0123] (1)气体-液体扩散部1～3中的废水的滞留时间均为0.5秒以上。该废水的滞留时

间小于0.5秒时，气液的混合效果不足，不能实现本发明的效果。废水的滞留时间优选为2～300秒。

[0124] (2)气体-液体扩散部3与气体-液体扩散部2中的废水的滞留时间的总和为5秒以上。该废水的滞留时间的总和小于5秒时，可能水垢成分不会均匀分散，且水垢成分会以离子的状态到达催化剂层，导致催化剂表面被水垢成分污染。所述废水的滞留时间的总和的下限优选为10秒以上，更优选为35秒以上，进一步优选为60秒以上。所述废水的滞留时间的总和的上限没有特别限制，另外，扩散部2与扩散部3中的废水的滞留时间的总和优选为2500秒以下，更优选为1500秒以下，进一步优选为750秒以下，尤其优选为300秒以下。

[0125] (3)上述(2)的废水的滞留时间的总和为所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间的0.1～100倍。上述(2)的废水的滞留时间的总和相对于所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间为小于0.1倍或大于100倍时，气液的混合效果不足，会发生水垢成分偏流，导致水垢成分局部堆积，处理效率下降。上述(2)的废水的滞留时间的总和相对于所述气体-液体扩散部1中的废水的滞留时间，优选为0.2倍以上，更优选为0.3倍以上，另外优选为80倍以下，更优选为50倍以下。

[0126] 气体-液体扩散部为填充物层的情况下，只要废水的滞留时间为0.5秒以上，不需要考虑填充物层的孔隙率。填充物层的孔隙率通常为20～90容量％(基于填充物层的总体积)，优选为30～70容量％，更优选为35～60容量％。孔隙率降低时，填充物层中的乱流程度就会升高，可以得到与增大废水的滞留时间相同的效果。需要说明的是，对于气体-液体扩散部由2层以上的填充物层构成，气体-液体扩散部中的废水的滞留时间也满足上述(1)～(3)的条件。

[0127] 气体-液体扩散部中的废水的滞留时间，可根据所供应的废水的流速和装置的尺寸适当控制。另外，废水的滞留时间可按照实施例中所述的方法算出。

[0128] 优选实施方式中，所述扩散部3为孔隙率20～90容量％(基于填充物层的总体积)的填充物层。所述孔隙率优选为30～70容量％，更优选为35～60容量％，尤其优选为35～55容量％。另外，所述扩散部3为填充物层时，所述扩散部2和所述扩散部1更优选为不是填充物层的形态。

[0129] 优选实施方式中，所述扩散部3为双层结构的填充物层。填充物层为双层结构时，能更高度地维持催化剂的处理性能。

[0130] 所述扩散部3中的废水的滞留时间为0.5秒以上，优选为5秒以上，更优选为8秒以上，尤其优选为10秒以上。如果小于0.5秒，则不能充分获得本发明的效果。废水的滞留时间的上限没有特别限制，但如果滞留时间过长，则到达催化剂层的废水的气体与液体的分散性会下降，且扩散部3为填充物层时压力损失会升高，导致能量损失，而效果却不会提高。因此，扩散部3中的废水的滞留时间优选为1800秒以下，更优选为500秒以下，进一步优选为100秒以下，尤其优选为50秒以下。

[0131] 所述扩散部2中的废水的滞留时间为0.5秒以上，扩散部2与扩散部3中的废水的滞留时间的总和为5秒以上。扩散部2中的废水的滞留时间的上限没有特别限制，但如果废水的滞留时间过长，则可能出现供应到扩散部3的废水中的气体与液体的分散性下降的情况，另外，相对于要处理的废水量，装置会变得过大，从经济上来看也是不利的。因此，扩散部2中的废水的滞留时间优选为700秒以下。

[0132] 所述扩散部1中的废水的滞留时间为0.5秒以上，优选为1秒以上，更优选为2秒以上。废水的滞留时间的上限没有特别限制，但如果滞留时间过长，则可能出现供应到所述扩散部2的废水中的气体与液体的分散性下降的情况，另外，相对于要处理的废水量，装置会变得过大，从经济上来看也是不利的。因此，扩散部1中的废水的滞留时间的上限优选为2500秒以下，更优选为1000秒以下，进一步优选为600秒以下，尤其优选为300秒以下。

[0133] 一个实施方式中，本方面的处理方法的所述气体-液体扩散部1在废水供应侧界面具有分散板1，所述气体-液体扩散部2在与所述气体-液体扩散部1之间的界面上具有分散板2，此时，所述分散板1和所述分散板2分别具有1个以上的孔，所述分散板1和所述分散板2中的至少一者为开孔率0.005％～30％的多孔板结构。

[0134] 所述多孔板结构的开孔率优选为0.05％以上，更优选为0.1％以上，进一步优选为0.5％以上，尤其优选为1％以上。另外，所述开孔率优选为10％以下，更优选为5％以下。在这样的范围内时，通过搅拌作用防止偏流，可使得废水中所含的气体分布均匀。因此，可以加大气液接触从而提高催化剂的处理性能。

[0135] 至于分散板的开孔率的计算方法，多孔板的孔数和孔的形状，因为与上述的废水处理装置(第一方面)的分散板相同，因此不再赘述。

[0136] 作为本发明中其它反应条件，可列举出以下的(i)～(iv)。

[0137] 本方面的处理方法优选为进一步满足以下(i)～(iv)：

[0138] (i)所述催化剂层中的LHSV为0.1hr^{-1}～10hr^{-1}；

[0139] (ii)所述催化剂层中的废水的温度为80℃～370℃；

[0140] (iii)所述催化剂层中的压力为保持废水的至少一部分为液相的压力；以及

[0141] (iv)所述气体的含氧量为废水中的被氧化物的理论需氧量的0.5倍～5.0倍。

[0142] 以下，针对(i)～(iv)进行说明。

[0143] (i)催化剂层中的LHSV(液体空间速度：Liquid Hourly Space Velocity)

[0144] LHSV为0.1hr^{-1}～10hr^{-1}，优选为0.2hr^{-1}～5hr^{-1}，进一步优选为0.3hr^{-1}～3hr^{-1}。LHSV为0.1hr^{-1}以上时，可以用经济高效大小合适的设备来实施。另外，LHSV为10hr^{-1}以下时，反应塔内的废水的氧化-分解处理可充分进行。

[0145] (ii)催化剂层中的废水的温度

[0146] 催化剂层中的废水的温度为80℃～370℃，优选为100℃～270℃，更优选为110℃～270℃，尤其优选为200℃～270℃。废水的温度大于370℃时，为了保持废水的液相状态需要施加很高的压力，在这种情况下，可能会使得设备大型化，且可能使得运行成本上升。废水的温度如果小于80℃，则废水中的被氧化物的氧化-分解处理可能难以高效地进行。

[0147] (iii)催化剂层中的压力

[0148] 本方面的装置中，催化剂层中的压力为保持废水的至少一部分为液相的压力。为了保持废水的至少一部分为液相，优选根据废水处理温度适当调整压力。

[0149] 具体为以下示例：

[0150] • 处理温度为80℃以上且小于95℃时

[0151] 只要在大气压以上即可，从经济性的角度出发，虽然大气压下亦可，但为了提高处理效率，优选进行加压

[0152] • 处理温度为95℃以上且小于170℃时

[0153] 0.2～1MPa(表压、Gauge)左右的压力

[0154] •处理温度为170℃以上且小于230℃时

[0155] 1～5MPa(Gauge)左右的压力

[0156] •处理温度为230℃以上时

[0157] 大于5MPa(Gauge)的压力。

[0158] 需要说明的是,所述处理温度的范围中压力的上限是标准参考,可根据处理效率与装置的耐压性的平衡进行决定。具体的上限值为21Mpa以下,优选为10MPa以下,尤其优选为8MPa以下。或者压力的上限为,催化剂层中的废水温度下的饱和蒸汽压力的2倍以下,优选1.5倍以下。

[0159] (iv)气体的含氧量

[0160] 根据后述的“理论需氧量”的定义,气体的含氧量为废水中的被氧化物的理论需氧量的0.5倍～5.0倍。该含氧量优选为废水中的被氧化物的理论需氧量的0.7倍以上,另外,优选为5.0倍以下,更优选为3.0倍以下。

[0161] 本方面的处理方法中,作为废水处理装置,优选使用上述第一方面的处理装置。

[0162] ＜本发明的具体方式的说明＞

[0163] 以下对使用本发明的第一方面的废水处理装置(本说明书中,也称为“本发明的废水处理装置”)处理废水的方法进行具体说明。图1为示出作为氧化处理工序之一采用湿式氧化处理的情况下废水处理方法的一实施方式的示意图,并非用于限定作为本发明一个方面的废水处理装置所用的处理方法。

[0164] 从废水供应源供应的废水,经由废水供应线10提供到废水供应泵3,进一步输送到热交换器2。此时的空间速度并不特别限定,根据催化剂的处理能力适当决定即可。

[0165] 本发明的废水处理装置中,湿式氧化处理可在存在或不存在含氧气体的任一条件下进行,如果提高废水中的氧浓度,则可以提高废水中所含的被氧化物的氧化-分解效率,所以优选使废水中混入含氧气体。

[0166] 在存在含氧气体的条件下进行湿式氧化处理时,优选例如将含氧气体从含氧气体供应线11导入,经压缩机4升压后,在废水供应到热交换器2之前,混入废水。本发明中的“含氧气体”是指,含有分子状氧和/或臭氧的气体,这种气体可以是纯氧、富氧气体、空气、双氧水、其它设备中产生的含氧气体等,含氧气体的类型并不特别限定,从经济的角度出发,在这些当中推荐使用空气。

[0167] 向废水供应含氧气体时的供应量并不特别限定,只要供应对提高废水中的被氧化物的氧化-分解处理能力来说有效的量即可。对于含氧气体的供应量,可通过例如在含氧气体供应线11上设置含氧气体流量调节阀(未图示),来适当调节向废水供应的量。推荐优选的含氧气体的供应量为废水中的被氧化物的理论需氧量的0.5倍以上,更优选为0.7倍以上,优选为5.0倍以下,更优选为3.0倍以下。

[0168] 需要说明的是,本发明中“理论需氧量”是指,将废水中的有机化合物、氮化合物等被氧化物氧化和/或分解为氮、二氧化碳、水、灰分所需的氧量,本发明中,通过化学上的需氧量(COD(Cr))来表示理论需氧量。

[0169] 输送到热交换器2的废水被预加热。但如果是在热交换器2的内部废水的1/2以上会气化的条件下,有时会发生:废水中的有机物、水垢成分在热交换器2内堆积,使热交换效

率下降、管道堵塞;快速的体积膨胀使出口侧管道部分承受负载;由于在反应塔中液化而引起的蒸汽锤现象等造成的故障。因此,优选能承受住与加热温度相应的压力的结构。

[0170] 所述热交换器2预加热后的废水,提供到具备加热单元8(加热器或热介质)的反应塔1(本发明的废水处理装置)。加热单元8优选具备将反应塔内的废水温度加热到上述“(ii)催化剂层中的废水的温度”中所述范围的能力。

[0171] 另外,热交换器2和反应塔1优选为能承受住上述“(iii)催化剂层中的压力”中所述压力的结构。

[0172] 需要说明的是,加热废水的过程并不特别限定,可以像上述那样在反应塔外进行预加热之后在反应塔内进一步加热,或者也可以仅在反应塔内加热。另外,对于废水的加热方法并不特别限定,可以采用加热器、热交换器,也可以在反应塔内设置加热器对废水进行加热。还可以将蒸气等热源提供给废水。

[0173] 如果是在加压下进行处理,在反应塔的下游设置压力调整机构即可。例如,如图1所示在气液分离器的废气出口侧设置压力控制阀7等,用公知的手段控制即可。对于压力的控制范围,控制在反应塔内可维持所述“(iii)催化剂层中的压力”中所述的条件即可。

[0174] 需要说明的是,本发明中使用的湿式氧化处理中,反应塔的数量、种类、形状等并不特别限定,反应塔可以是单个或多个组合使用。反应塔可以是单管式也可以是多管式。设置多个反应塔的情况下,可根据目的将反应塔任意配置成串联或并联等。

[0175] 作为向反应塔供应废水的方法,可以使用气液向上并流、气液向下并流、气液逆流等各种形式,设置多个反应塔的情况下,可以结合两种或更多的供应方法。

[0176] 反应塔中,使用上述湿式氧化催化剂时,可以提高废水中所含的有机化合物、氮化合物和硫化合物的任意一种以上等被氧化物的氧化-分解处理效率,维持长期优异的催化剂活性和催化剂耐久性,且使得废水可得到高级别净化的处理水。

[0177] 使用多个反应塔的情况下,可以分别使用不同的催化剂。另外,填充了催化剂的反应塔(本发明的废水处理装置)和不使用催化剂的反应塔也可以组合。

[0178] 废水中的被氧化物在反应塔内进行氧化-分解处理,本发明中的“氧化-分解处理”是指,例如,将乙酸变为二氧化碳和水的氧化分解处理;将乙酸变为二氧化碳和甲烷的脱碳酸分解处理;将硫化物或氢硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐变为硫酸盐的氧化处理;将二甲亚砜变为二氧化碳、水、硫酸根离子等灰分的氧化和氧化分解处理;将尿素变为氨和二氧化碳的水解处理;将氨或肼变为氮气和水的氧化分解处理;将二甲亚砜变为二甲砜或甲磺酸的氧化处理等,即,其包括:将易分解性的被氧化物分解为氮气、二氧化碳、水、灰分等的分解处理;将难分解性的有机化合物或氮化合物进行低分子量化的分解处理、或者进行氧化的氧化处理等各种氧化和/或分解。

[0179] 需要说明的是,经不使用催化剂的湿式氧化处理得到的处理液中,经常会有被氧化物中难分解性的有机化合物低分子量化后的残留,低分子量化后的有机化合物作为低分子量的有机酸、尤其是乙酸残留的情况很多。但是,采用本发明这种使用催化剂的方法,通过提高反应温度、增大催化剂量等,可降低其残留量。

[0180] 图1示出了具体的处理例,废水在反应塔1中氧化-分解处理后,从处理液线12作为处理液被取出,根据需要在冷却器9中适度冷却后,通过气液分离器5分离为气体和液体。此时,用液面控制器LC检测液面状态,优选通过液面控制阀6进行控制使气液分离器内的液面

保持不变。另外，用压力控制器PC检测压力状态，优选通过压力控制阀7进行控制使气液分离器内的压力保持不变。

[0181] 对于压力控制阀的位置，可以设置在气液分离器之前等，在能够维持/控制反应塔内的处理条件的范围内，可适当变化。

[0182] 在此，气液分离器内的温度并不特别限定，但由于在反应塔中对废水进行氧化-分解处理而得到的处理液中包含二氧化碳，因而优选为，例如通过升高气液分离器内的温度而使废水中的二氧化碳排出，或者利用空气等气体，对气液分离器分离后的液体进行鼓泡处理，从而排出液体中的二氧化碳。

[0183] 对于处理液的温度控制，可在将处理液提供到气液分离器5之前通过热交换器2、冷却器9等冷却单元进行冷却，或者也可以在气液分离后设置热交换器(未图示)、冷却器(未图示)等冷却单元冷却处理液。

[0184] 气液分离器5分离得到的液体(处理液)从处理液排出线14排出。排出的液体也可以再提供到生物处理、膜分离处理等各种公知的工序进行进一步的净化处理。还可以将经湿式氧化处理得到的处理液的一部分，直接返回到湿式氧化处理前的废水中，或从废水供应线的任意位置供应到废水中，从而提供到湿式氧化处理。例如经湿式氧化处理得到的处理液可作为废水的稀释水使用，从而降低废水的TOD浓度、COD浓度。另外，气液分离器5分离得到的气体从气体排出线13排放到外界。需要说明的是，排出的废气可进一步提供到其它工序。另外，进行本发明所用的湿式氧化处理时，也可以将热交换器用于加热器和冷却器，可以将这些适当组合使用。

[0185] 实施例

[0186] 以下通过实施例和比较例更具体地说明本发明，但本发明并不限于这些示例。

[0187] [实施例1]

[0188] 实施例1的反应塔具体如图2所示。在直径600mm、长度9000mm的圆筒状反应塔1中所设的由格栅和金属网构成的支撑座上，填充直径6mm、长度5～8mm(平均长度6.5mm)的圆柱状SUS制弹丸(平均粒径8.5mm)，在高度方向上占100mm(H3)(下部填充物层16;扩散部3)。该弹丸的比重为约7.9，孔隙率为43％。

[0189] 接着，在下部填充物层16上填充2000升的固体催化剂，在高度方向上占7074mm(H4)(催化剂层17)。使用的固体催化剂是主成分为二氧化钛和铂构成的催化剂，各自的重量比以TiO_2:Pt换算为99.0:1.0。另外，该固体催化剂的形状为直径4mmΦ×长度6mm的弹丸状(平均粒径7.2mm)。然后，在该催化剂层17上，填充与上述相同的SUS制弹丸，高度方向上占300mm(H5)(上部填充物层18)。

[0190] 下部填充物层16的下侧(上游侧)设置有多孔板15-1(气体-液体分散部)和带碰撞板的单孔板15-2(气体-液体分散部)，这些分散板之间的空间(扩散部1)的距离为950mm(H1)，带碰撞板的单孔板15-2与下部填充物层16的废水供应侧的面之间的空间(扩散部2)的距离为10mm(H2)，从多孔板15-1到催化剂层17入口(界面)为止的距离为110mm(H6)。多孔板的开孔率为2.2％，在多孔板上每1m^2均衡地布置有53个孔。

[0191] (废水处理试验)

[0192] 图1所示废水处理方法中，作为反应塔1使用实施例1的反应塔，在下述的条件下实施总计1000小时废水处理。由废水供应线10输送的废水经废水供应泵3以4m^3/hr的流量升

压、投料后，通过热交换器2和电加热器(加热单元8)进行调整使反应塔的最高温度达到250℃，从反应塔1的底部供入。另外，从含氧气体供应线11提供空气，经压缩机4升压后，按照O_2/COD(Cr)(空气中的氧量/化学需氧量)＝1.5的比例，从热交换器2前面供入，混入到该废水。催化剂层中的LHSV为2.0hr^{-1}。湿式氧化处理后的处理液经处理液线12通过冷却器9冷却后，通过气液分离器5进行气液分离处理。在气液分离器5中进行如下操作，通过液面控制器(LC)检测液面，驱动液面控制阀6保持液面不变，通过压力控制器(PC)检测压力，驱动压力控制阀7保持7MPaG的压力。然后，如此处理的处理液从处理液排出线14排出。处理开始时的反应塔入口压力(PI)为7.2MPaG。

[0193] 供于处理的废水为COD(Cr)＝43g/L，pH11，作为水垢成分含有25mg/L的Ca、1mg/L的Fe。

[0194] (COD(Cr)处理率)

[0195] 1000小时反应后的COD(Cr)处理率为85％。COD(Cr)处理率利用下述公式计算得出。

[0196] 【数学式2】

[0197] $$\text{COD(Cr)处理率}[\%] = \frac{\text{废水的COD(Cr)} - \text{处理液的COD(Cr)}}{\text{废水的COD(Cr)}} \times 100$$

[0198] (水垢成分的附着)

[0199] 取出催化剂，肉眼确认水垢成分附着情况，按照以下标准进行评价，结果为B。

[0200] A:几乎看不到附着

[0201] B:只看到少量附着

[0202] C:明显看到附着(褐色)

[0203] (废水的滞留时间)

[0204] 扩散部1～3中的废水的滞留时间利用下述公式计算得出。扩散部1～3中的废水的滞留时间如表1-2所示。

[0205] 【数学式3】

[0206] 废水的滞留时间(秒)＝扩散部的层长(mm)÷废水的流速(mm/秒)

[0207] [实施例2～7]

[0208] 实施例2～7采用将实施例1的反应塔中多孔板15-1与带碰撞板的单孔板15-2之间的距离H1和从多孔板15-1到下部填充物层16入口为止的距离H2的值改为表1-1所示值之后的反应塔，进行了上述废水处理试验。1000小时后的处理率和催化剂上的水垢成分附着情况如表1-1，且废水的滞留时间如表1-2所示。

[0209] [实施例8～9]

[0210] 实施例8～9采用将实施例4的反应塔中H1的值改为表2-1所示值之后的反应塔，进行了上述废水处理试验。1000小时后的处理率和催化剂上的水垢成分附着情况如表2-1，且废水的滞留时间如表2-2所示。

[0211] [比较例1]

[0212] 比较例1采用将实施例1的反应塔中H1的值改为1200mm之后的反应塔，进行了上述废水处理试验。1000小时后的处理率和催化剂上的水垢成分附着情况如表3-1，且废水的滞留时间如表3-2所示。

[0213] [比较例2]

[0214] 比较例2采用将实施例1的反应塔中H1和H2的值改为表3-1所示值之后的反应塔，进行了上述废水处理试验。1000小时后的处理率和催化剂上的水垢成分附着情况如表3-1，且废水的滞留时间如表3-2所示。

[0215] [比较例3]

[0216] 比较例3采用将实施例1的反应塔中H1和H2的值改为表3-1所示值且下部填充物层16未填充的反应塔，进行了上述废水处理试验。1000小时后的处理率和催化剂上的水垢成分附着情况如表3-1，且废水的滞留时间如表3-2所示。

[0217] 【表1-1】

[0218]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
H1 [mm]	950	700	750	150	10	10	10
H2 [mm]	10	60	160	240	390	690	840
H3 [mm]	100	←	←	←	←	←	←
H4 [mm]	7074	←	←	←	←	←	←
H5 [mm]	300	←	←	←	←	←	←
H6 [mm]	110	160	260	340	490	790	940
H6 / H1	0.12	0.23	0.35	2.3	49	79	94
处理率 [%] ※	85	87	89	92	89	86	85
催化剂上的水垢成分析出	B	B	A	A	A	B	B

[0219] ※1000小时后的COD(Cr)处理率

[0220] 【表1-2】

[0221]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
(a)扩散部1中的废水的滞留时间[秒]	242	178	191	38.2	2.5	2.5	2.5
(b)扩散部2中的废水的滞留时间[秒]	2.5	15.3	40.7	61.1	99.2	175.6	213.8
(c)扩散部3中的废水的滞留时间[秒]	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
(b)+(c)[秒]	27.9	40.7	66.1	86.5	124.6	201.0	239.2
{(b)+(c)}/(a)	0.12	0.23	0.35	2.3	49.8	80.4	95.7

[0222] 【表2-1】

[0223]

	实施例 4	实施例 8	实施例 9
H1 [mm]	150	900	25
H2 [mm]	240	←	←
H3 [mm]	100	←	←
H4 [mm]	7074	←	←
H5 [mm]	300	←	←
H6 [mm]	340	340	340
H6 / H1	2.3	0.38	14
处理率 [%] ※	92	89	91
催化剂上的水垢成分析出	A	B	A

[0224] ※1000小时后的COD(Cr)处理率

[0225] 【表2-2】

[0226]

	实施例 4	实施例 8	实施例 9
（a）扩散部 1 中的废水的滞留时间[秒]	38.2	229	6.4
（b）扩散部 2 中的废水的滞留时间[秒]	61.1	←	←
（c）扩散部 3 中的废水的滞留时间[秒]	25.4	←	←
（b）＋（c）[秒]	86.5	86.5	86.5
{（b）＋（c）} / （a）	2.3	0.38	14

[0227] 【表3-1】

[0228]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
H1 ［mm］	1200	5	100
H2 ［mm］	10	500	100
H3 ［mm］	100	←	
H4 ［mm］	7074	←	←
H5 ［mm］	300	←	←
H6 ［mm］	110	600	100
H6 / H1	0.09	120	1.00
处理率［%］※	56	65	45
催化剂上的水垢成分析出	C	C	C

[0229] ※1000小时后的COD(Cr)处理率

[0230] 【表3-2】

[0231]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
（a）扩散部 1 中的废水的滞留时间[秒]	305	1.3	25.4
（b）扩散部 2 中的废水的滞留时间[秒]	2.5	127.2	25.4
（c）扩散部 3 中的废水的滞留时间[秒]	25.4	25.4	0.0
（b）＋（c）[秒]	27.9	152.6	25.4
{（b）＋（c）} / （a）	0.09	117.4	1.00

[0232] 由表1-1和2-1可知，实施例1～9通过将H6和H6/H1设于规定的范围内，能够抑制催化剂上的水垢成分析出，从而能够高度维持催化剂的处理性能。另一方面，由表3-1可知，比较例1～3中由于H6/H1或H6的值均不在本发明的范围内，催化剂上明显有水垢成分附着，且催化剂性能下降。

[0233] 另外，由表1-2和2-2可知，实施例1～9通过将(1)扩散部1～3中的废水的滞留时间、(2)扩散部3与扩散部2中的废水的滞留时间的总和、以及(3)所述(2)的废水的滞留时间的总和与扩散部1中的废水的滞留时间的比设于规定的范围内，能够抑制催化剂上的水垢成分析出，从而能够高度维持催化剂的处理性能。另一方面，由表3-2可知，比较例1～3中由

于不满足上述(1)～(3)的任意一项,催化剂上明显有水垢成分附着,且催化剂性能下降。

[0234] [实施例10～14]

[0235] 实施例10～14采用将实施例4的反应塔中作为分散板15-1设置的多孔板的开孔率和每1m^{2}的多孔板的孔数改为如表4所示值之后的反应塔,进行了上述废水处理试验。

[0236] 多孔板的开孔率为按照以下公式算出的值。

[0237] 【数学式4】

[0238] $$\text{开孔率}[\%] = \frac{\text{孔整体的截面积}}{\text{分散板整体的截面积}} \times 100$$

[0239] 结果如表4所示。

[0240] 【表4】

[0241]

	实施例4	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14
开孔率[%]	2.2	0.30	0.35	10.4	2.2	2.2
每1m^{2}的孔数[个/m^2]	53	53	53	53	21	106
处理率[%]※	92	85	88	87	88	90
催化剂上的水垢成分析出	A	B	B	B	A	A

[0242] ※1000小时后的COD(Cr)处理率

[0243] 由表4可知,催化剂的处理性能和催化剂上的水垢成分析出可通过多孔板的开孔率和每1m^{2}的孔数进行控制。

[0244] [实施例15-1～15-4]

[0245] 实施例15-1～15-4的反应塔具体如图3-1～3-4所示。H1～H6的值如表5-1所示,与实施例4的反应塔为相同的值。采用如下改变了分散板15-1和15-2后的反应塔,进行了上述废水处理试验。结果如表5-1和5-2所示。

[0246] 图3-1(实施例15-1):分散板15-1配置为带碰撞板的单孔板,分散板15-2配置为多孔板的装置

[0247] 图3-2(实施例15-2):分散板15-1和15-2为多孔板的装置

[0248] 图3-3(实施例15-3):分散板15-1和15-2为带碰撞板的单孔板的装置

[0249] 图3-4(实施例15-4):带碰撞板的单孔板(15-4)和多孔板(15-3)各自多配置了一块的装置。分散板15-3与分散板15-4的间隔设为150mm,分散板15-2与分散板15-3的间隔设为300mm。

[0250] [比较例4]

[0251] 比较例4的反应塔如图3-5所示,是仅配置了一块多孔板作为分散板的装置。H2～H6的值如表5-1所示,是与实施例4的反应塔相同的值。使用该反应塔,进行了上述废水处理试验。结果如表5-1和5-2所示。

[0252] 【表5-1】

[0253]

	实施例 4	实施例 15-1	实施例 15-2	实施例 15-3	实施例 15-4	比较例 4
H1 [mm]	150	←	←	←	←	
H2 [mm]	240	←	←	←	←	←
H3 [mm]	100	←	←	←	←	←
H4 [mm]	7074	←	←	←	←	←
H5 [mm]	300	←	←	←	←	←
H6 [mm]	340	←	←	←	←	←
H6 / H1	2.3	←	←	←	←	
处理率 [%] ※	92	90	88	87	93	50
催化剂上的水垢成分析出	A	B	B	B	A	C

[0254] ※1000小时后的COD(Cr)处理率

[0255] 【表5-2】

[0256]

	实施例 4	实施例 15-1	实施例 15-2	实施例 15-3	实施例 15-4	比较例 4
(a)扩散部 1 中的废水的滞留时间[秒]	38.2	←	←	←	←	
(b)扩散部 2 中的废水的滞留时间[秒]	61.1	←	←	←	←	←
(c)扩散部 3 中的废水的滞留时间[秒]	25.4	←	←	←	←	←
(b) + (c) [秒]	86.5	←	←	←	←	←
{(b) + (c)} / (a)	2.3	←	←	←	←	

[0257] 由表5-1和5-2可知，相对于下部填充物层的废水流，通过在上游侧(废水供应侧)设置两块分散板，能够抑制催化剂上的水垢成分析出，从而能够高度维持催化剂的处理性能。另外，实施例4中设置了多孔板(分散板15-2)作为分散板2，设置了带碰撞板的单孔板(分散板15-1)作为分散板1，与实施例15-1～15-3相比，能够进一步抑制催化剂上的水垢成分析出，因此能更好地维持催化剂的处理性能。进而由实施例4与实施例15-4对比可知，如果增设分散板，可提高本发明的效果。

[0258] [实施例16]

[0259] 实施例16采用将实施例4的反应塔中H3的值改为200mm之后的反应塔，进行了上述废水处理试验。结果如表6-1和6-2所示。

[0260] [实施例17]

[0261] 实施例17的反应塔具体如图4所示。在下部填充物层16(H3：170mm；填充物层1)上，作为第2填充物层19(填充物层2)填充了直径8.0mm的球状SUS球，高度方向上占30mm(H7)。该SUS球的比重为约8.2，第2填充物层19的孔隙率为41％。使用该反应塔，进行了上述废水处理试验。结果如表6-1和6-2所示。

[0262] [实施例18～20]

[0263] 实施例18～20采用将实施例17的反应塔中H7的值改为如表6-1所示值之后的反应塔，进行了上述废水处理试验。结果如表6-1和6-2所示。

[0264] [实施例21]

[0265] 实施例21采用在实施例18的反应塔的第2填充物层19(填充物层2)中填充了高度方向上占100mm(H7)的直径7.5mm的球状氧化锆球来代替SUS球的反应塔，进行了上述废水处理试验。氧化锆球的比重为约5.3，第2填充物层19(填充物层2)的孔隙率为41％。结果如

表6-1和6-2所示。

[0266] 【表6-1】

[0267]

	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21
H1[mm]	150	←	←	←	←	←
H2[mm]	240	←	←	←	←	←
H3[mm]	200	170	100	100	100	100
H4[mm]	7074	←	←	←	←	←
H5[mm]	300	←	←	←	←	←
H6[mm]	440	440	440	640	840	440
H7[mm]	0	30	100	300	500	100
球材质	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS	氧化锆
H6/H1	2.9	2.9	2.9	4.3	5.6	2.9
处理率[%]※	92	93	95	94	92	96
催化剂上的水垢成分析出	A	A	A	A	A	A

[0268] ※1000小时后的COD(Cr)处理率

[0269] 【表6-2】

[0270]

	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
（a）扩散部 1 中的废水的滞留时间[秒]	38.2	←	←	←	←	←
（b）扩散部 2 中的废水的滞留时间[秒]	61.1	←	←	←	←	←
（c）扩散部 3 中的废水的滞留时间[秒]	50.9	50.9	50.9	101.8	152.7	50.9
（b）＋（c）[秒]	112.0	112.0	112.0	162.9	213.8	112.0
{（b）＋（c）} / （a）	2.9	2.9	2.9	4.3	5.6	2.9

[0271] 由表6-1和6-2可知,通过将下部填充物层(扩散部3)设为双层结构,能更好地维持催化剂的处理性能。另外,实施例21与实施例18相比,认为通过在第2填充物层19使用陶瓷材质的填充物,能更好地维持催化剂的处理性能,由此可进一步抑制催化剂上水垢成分析出。

[0272] 附图标记说明

[0273] 1 反应塔

[0274] 2 热交换器

[0275] 3 废水供应泵

[0276] 4 压缩机

[0277] 5 气液分离器

[0278] 6 液面控制阀

[0279] 7 压力控制阀

[0280] 8 加热单元(加热器或热介质)

[0281] 9 冷却器

[0282] 10 废水供应线

[0283] 11 含氧气体供应线

[0284] 12 处理液线

[0285] 13 气体排出线

[0286] 14 处理液排出线

[0287] 15 分散板

[0288] 16 下部填充物层

[0289] 17 催化剂层

[0290] 18 上部填充物层

[0291] 19 第2填充物层

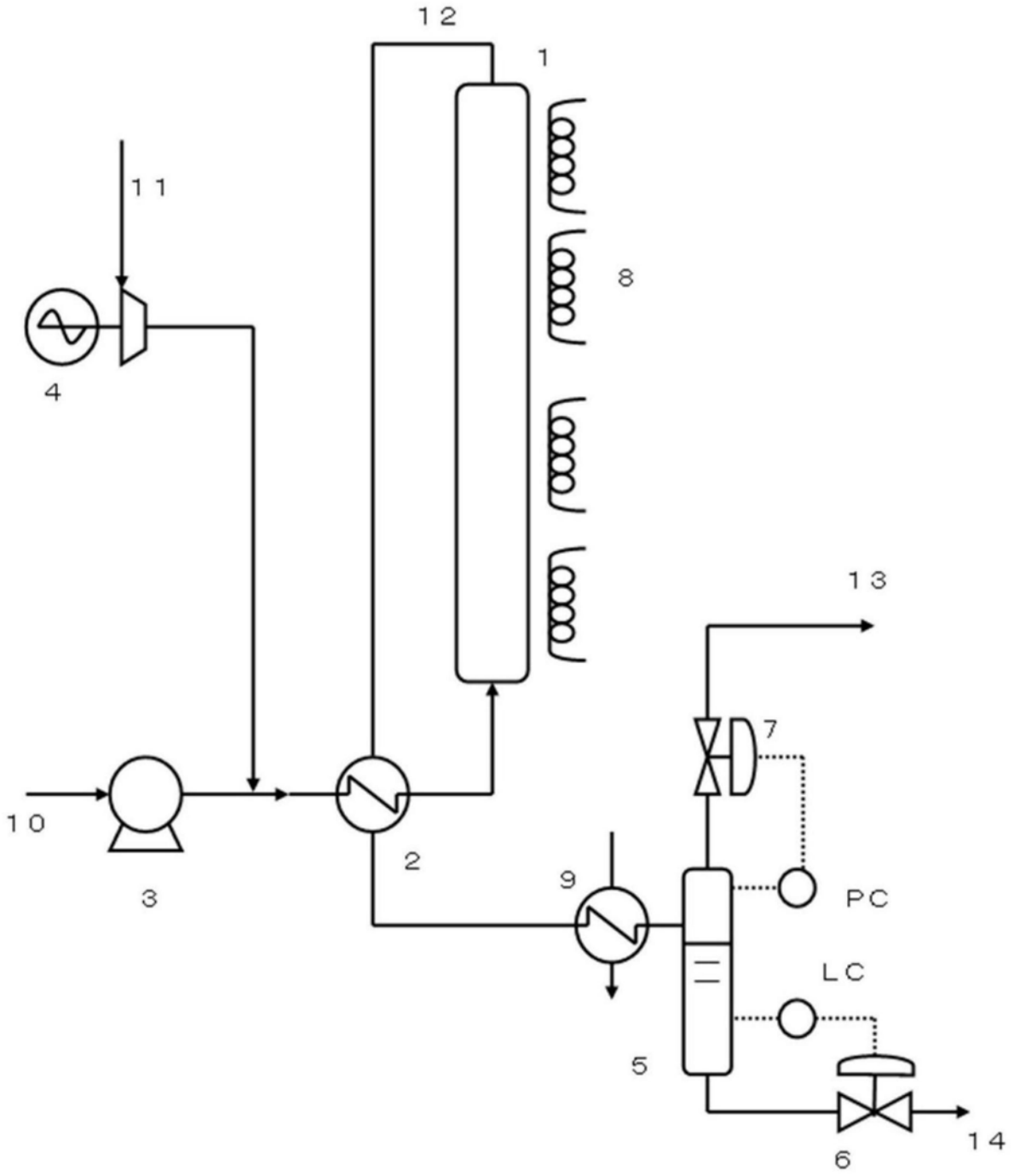

图1

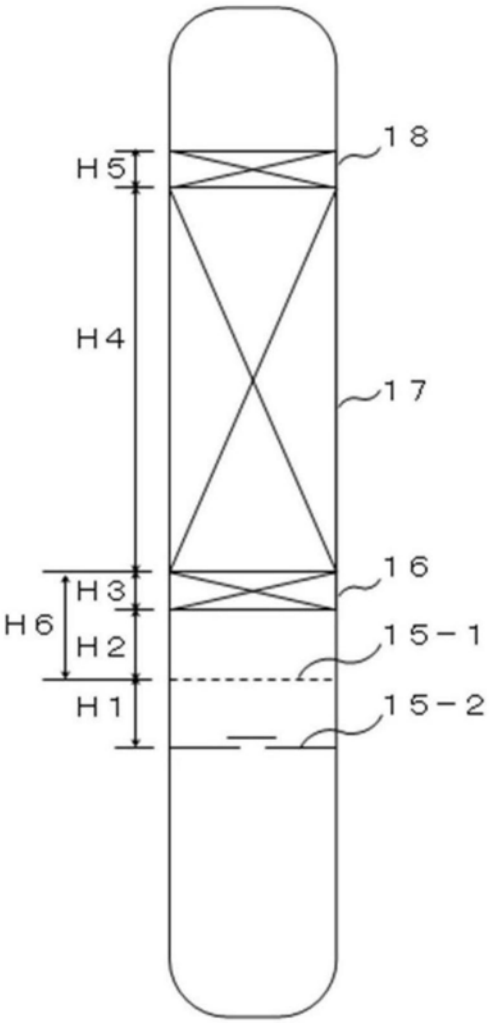

图2

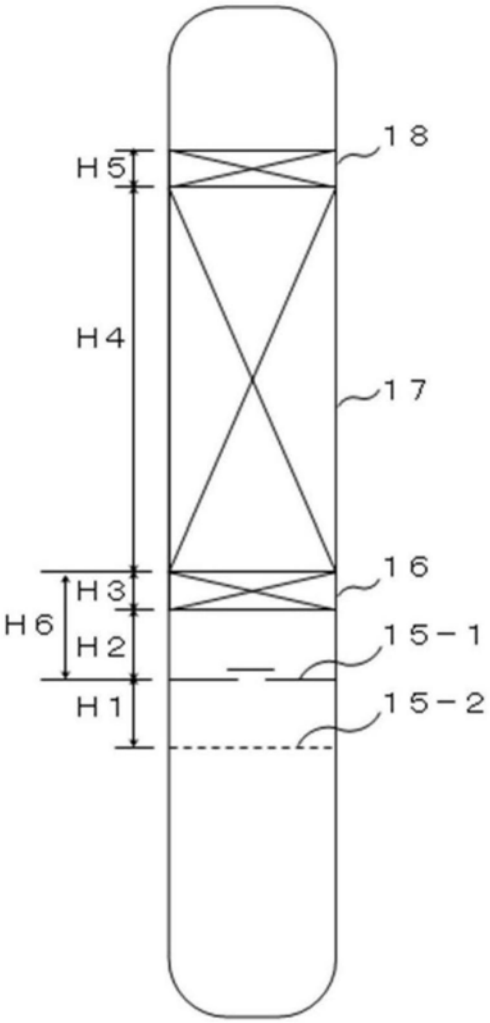

图3-1

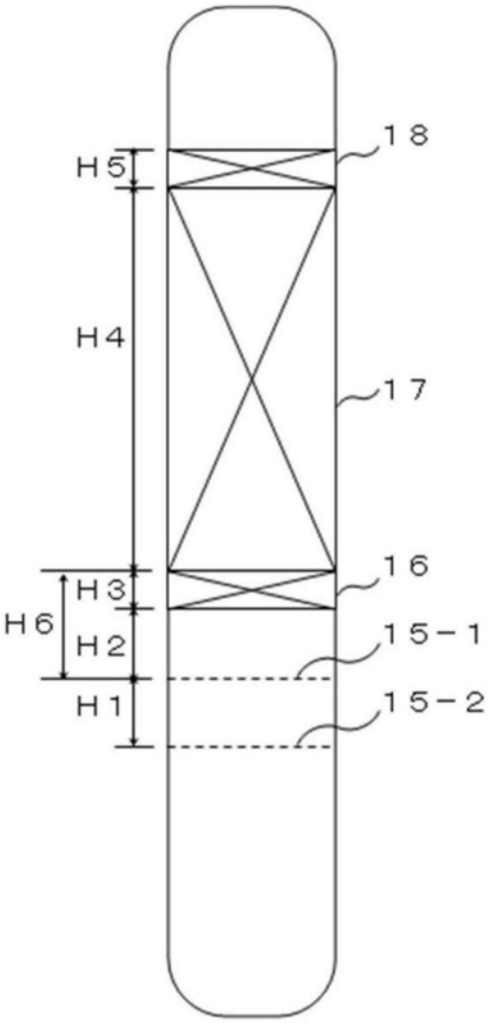

图3-2

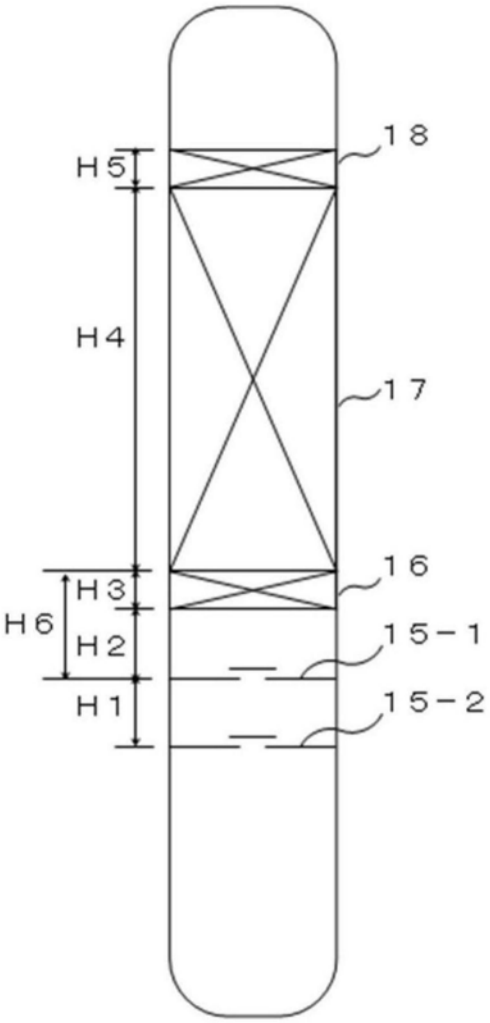

图3-3

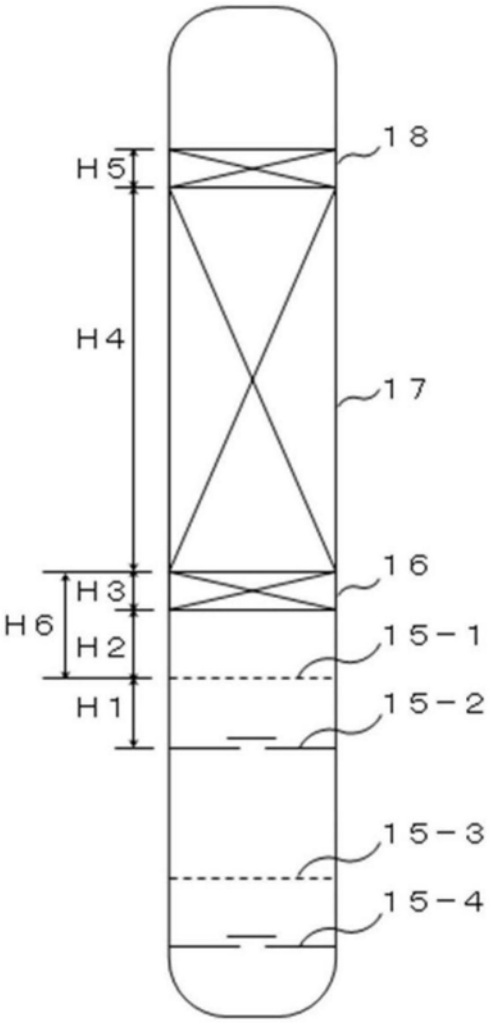

图3-4

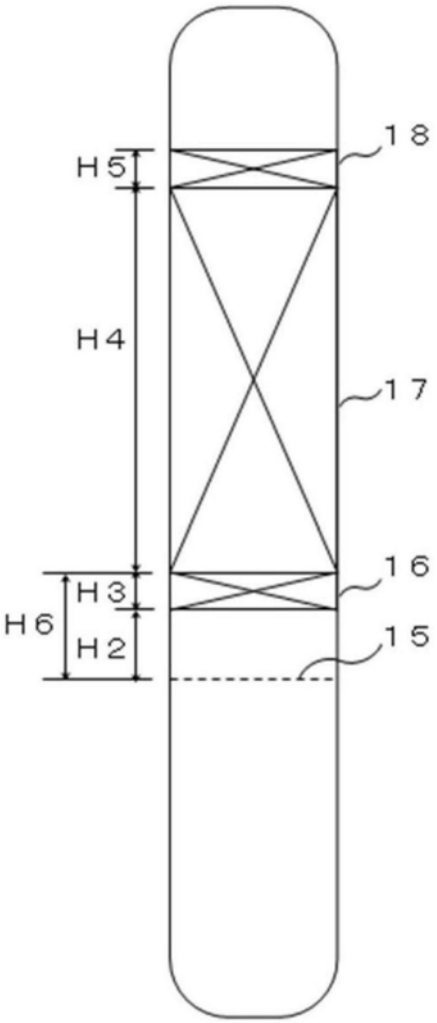

图3-5

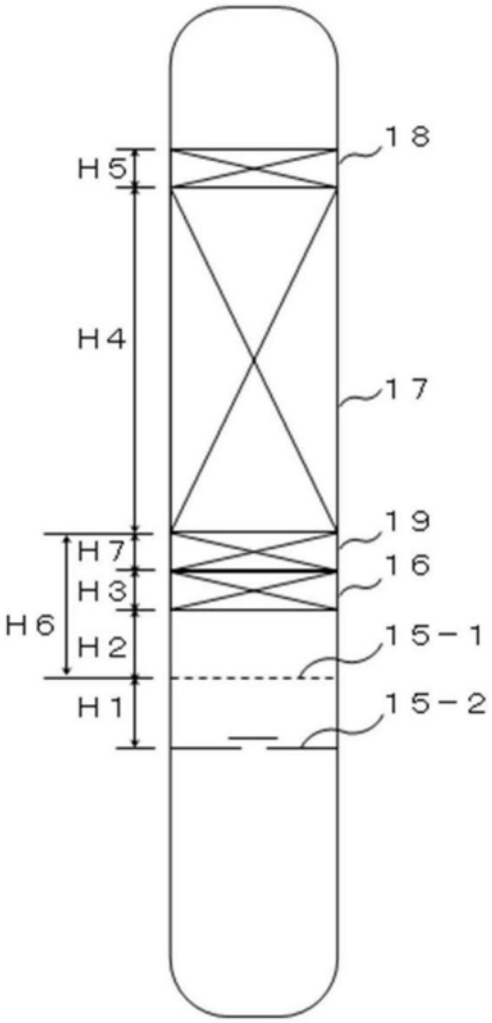

图4

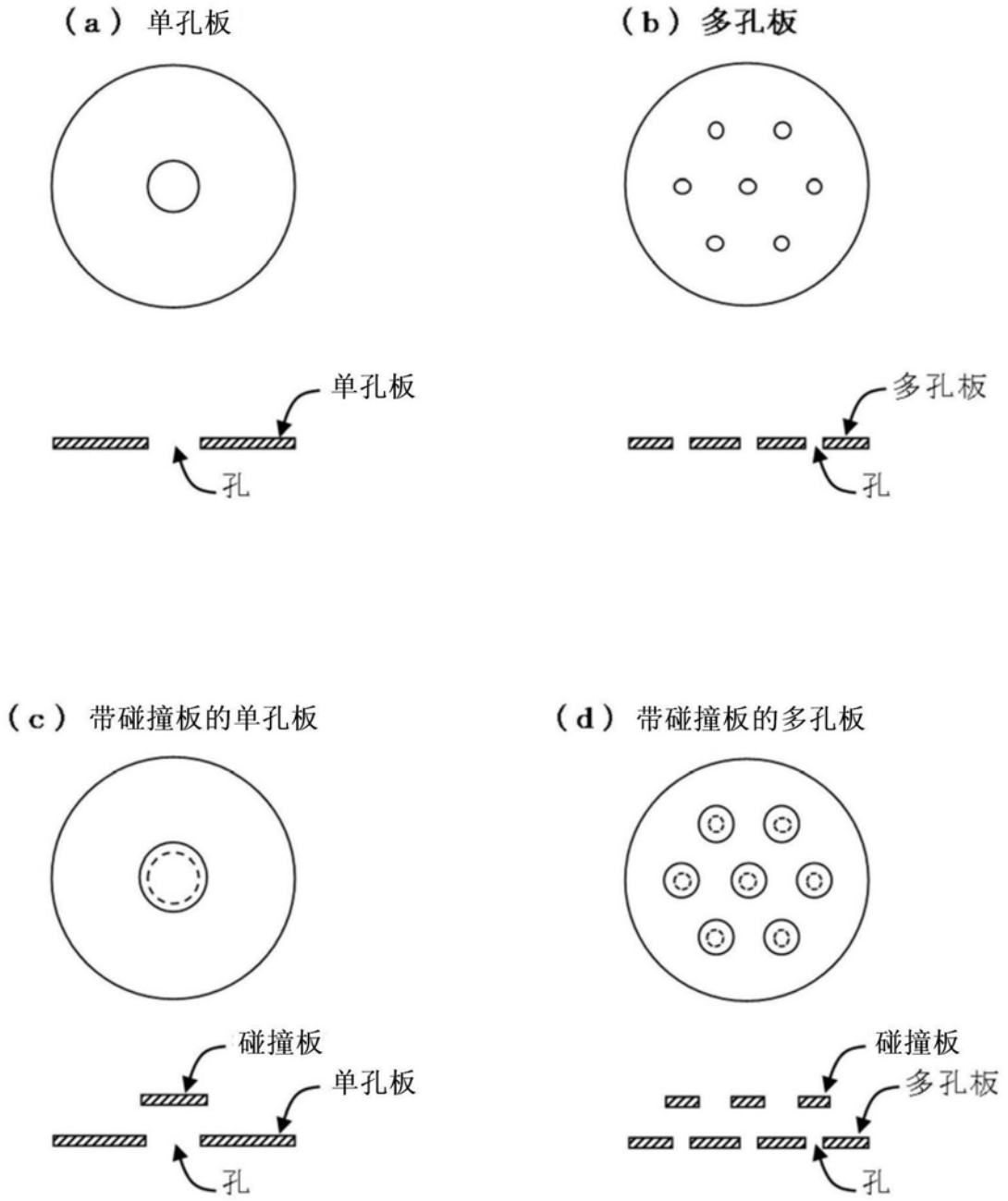

图5