

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C02F 1/78 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580021680.4

[43] 公开日 2007 年 6 月 6 日

[11] 公开号 CN 1976876A

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200580021680.4

[30] 优先权

[32] 2004.6.28 [33] EP [31] 04447152.2

[86] 国际申请 PCT/EP2005/053044 2005.6.28

[87] 国际公布 WO2006/000591 英 2006.1.5

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.28

[71] 申请人 雷克蒂塞尔公司

地址 比利时布鲁塞尔

共同申请人 I. G. A. S. 有限公司

[72] 发明人 A·内伊特 L·沃特斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 孙 爱

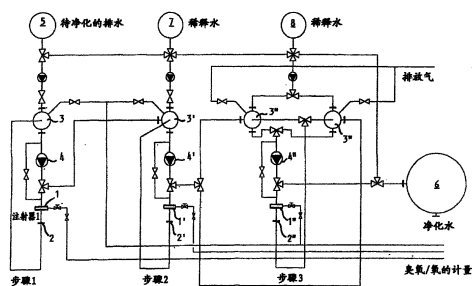
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

净化污水的方法

[57] 摘要

在第一处理步骤中，通过将污水和含臭氧气体接触，氧化污水中的部分至少一种难以生物降解或不能生物降解的有机化合物。随后在通过臭氧进行第二处理前用含水液体稀释排出水。如果有机物的浓度仍然没有足够低，处理后的排出水再次被稀释并通过臭氧进行进一步处理。通过上述稀释或多次稀释，臭氧处理变得更加有效，尤其是不需要控制 pH 值，因此也不会形成另外的盐。



1、一种净化含有第一浓度的至少一种难生物降解或不能生物降解的有机物的污水的方法，在该方法中将污水与至少一种含臭氧气体接触，以氧化上述有机物，其特征在于在第一处理步骤中将所述污水和上述含臭氧气体接触，氧化上述污水中存在的部分有机物，并使所述有机物的第一浓度减少到第二浓度，在第一次处理步骤后所述有机物的第二浓度通过用含水液体稀释，降低至第二浓度的至多 $2/3$ 、优选至多 $1/2$ 的第三浓度；在第二处理步骤中，通过将稀释了的污水和上述含臭氧气体接触，氧化另一部分存在于污水中的上述有机物，这样所述有机物的第三浓度被减少到第四浓度。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于上述有机物的第二浓度降低至第二浓度的至少 $1/10$ 、优选第二浓度的至少 $1/5$ 的第三浓度。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在第一和第二处理步骤中，污水和稀释了的污水分别与上述含臭氧气体接触至少 10 次、优选至少 15 次、更优选至少 20 次。

4、如权利要求 1 至 3 所述的任一方法，其特征在于在第一处理步骤中，每立方米污水总共注入至少 10 标准立方米含臭氧气体。

5、如权利要求 1 至 4 所述的任一方法，其特征在于在第二处理步骤中，每立方米稀释的污水注入总共至少 8 标准立方米含臭氧气体。

6、如权利要求 1 至 5 所述的任一方法，其特征在于在第一和第二处理步骤中，上述有机物都与臭氧总共反应至少 20 分钟、优选至少 30 分钟、更优选至少 40 分钟。

7、如权利要求 1 至 6 所述的任一方法，其特征在于在第二处理步骤后，第四浓度的上述有机物通过再用含水液体稀释，降低至第四浓度的至多 $2/3$ ，优选至多 $1/2$ 的第五浓度；在第三处理步骤中，通过将进一步稀释了的污水和上述含臭氧气体接触，氧化第三部分存在于污水中的上述有机物，这样所述有机物的第五浓度被减少到第六浓度。

8、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于上述有机物的第四浓度

降低到第四浓度的至少 1/10、优选至少 1/5 的第五浓度。

9、如权利要求 7 或 8 所述的方法，其特征在于在第三处理步骤中，每立方米进一步稀释了的污水注入总共至少 4 标准立方米的含臭氧气体。

10、如权利要求 7 至 9 所述的任一方法，其特征在于在第三处理步骤中，上述有机物与臭氧总共反应至少 40 分钟、优选至少 60 分钟、更优选至少 90 分钟。

11、如权利要求 1 至 10 所述的任一方法，其特征在于上述含臭氧气体包含至少 3wt%、优选至少 8wt%的臭氧。

12、如权利要求 11 所述的方法，其特征在于上述含臭氧气体是从含有至少 80wt%氧气的富氧气体体制得，特别是通过臭氧发生器制备。

13、如权利要求 1 至 12 所述的任一方法，其特征在于上述有机物在至少 30kPa 的压力条件下氧化。

14、如权利要求 1 至 13 所述的任一方法，其特征在于在进一步处理步骤中用臭氧进一步净化了的水做为上述含水液体和/或做为上述进一步的含水液体来稀释预处理步骤之后的污水。

15、如权利要求 1 至 14 所述的任一方法，其特征在于上述污水含有可燃气体，特别是在通过氢气的氧化作用制备聚氨酯泡沫塑料网状物时产生的气体。

净化污水的方法

要解决的技术问题

实际上,将严重污染的含有有机化学污染物组合物的工业废水,通过现有技术完全净化为可循环的水是不可能的。尤其是在废水具有一种或多种很高的 COD、TOC、MAH、VOC1 和 HCN 值的情况下。本发明的目的是提供一种不需要向水中添加任何另外的盐就可以完全净化废水的新方法。

系统的具体组成

在后文描述的系统中,臭氧或者从纯净的高度干燥的空气(露点 $<-65^{\circ}\text{C}$) 或者从浓度为 80-99wt% 的氧气(即富含氧的气体)开始制备。在后文的描述中,当提及空气时,即指上述纯度的空气,而当提及氧气时,即指上述纯度的氧气。

为了获得与臭氧良好、快速和完全反应,必须使用许多具体的部件。图 1 通过列举的方式说明了一种可以使用这些部件的装置,更特别指出下列部件。

1. 臭氧注射器(1):

气体注射器可以保证微小气泡均匀地分布在水流中。得益于和水有着最大的接触面积,分裂的微小气泡可以将气体快速溶解到水中。只有在溶解状态下,从空气或氧气中获得的臭氧才会和水中的有害成分发生反应。注射器由一个充气环组成,沿着它的内部安装了许多分散头,所以富含臭氧的气体混合物就可以均匀地分布整个水截面。喷头上小孔的尺寸和分散头的数量依据测量到的气体流量确定。注射器优选通过使普通水管直径横截面收缩的办法制备。同时通过产生增强的紊流和收缩,使静水压局部快速下降。结果导致富含臭氧的气体被吸入并立即与水流充分混合。注射器沿着泵(4)的出水端放置。

2. 气体接触系统(2):

气体接触系统的目的是使分裂的微小气泡溶解到水中。为此，已经存在于水中的溶解的气体（通常来自大气并与大气平衡）被部分脱气。这个充气 and 脱气的过程依靠大量物理参数（盐含量、温度、碱度），但也依靠气体涉及的总压和分压。实际上，控制这些参数中的某几个，即温度、总压和分压，能够提高臭氧的溶解性。

通过使用具有调解水量功能的中间水池可以控制温度，可以使水流冷却到最佳值，这是溶解性因子、臭氧分子的离解以及在过低温度下结晶的溶解性成分的作用。原则是这一温度应该尽可能的低以保证臭氧的正常功能，但是另一方面为了避免结晶引起的沉淀又应该保证足够高。实际上，优选将温度保持在 30℃ 以下，但是上升到 40 - 45℃ 进行也不会产生问题，不过会降低效率。

系统的总压保持在 30 - 250kPa 之间，优选在 50 - 150kPa 之间。臭氧气体混合物的分压在臭氧发生器中制造臭氧的过程中进行调整。在本发明的方法中优选使用臭氧浓度在 3 - 16wt% 之间。

接触系统包括，一个以紧凑形式安装的管路系统（例如盘绕的管子），这使得水流具有恰当的物理特性，并以最佳可能方式溶解气体。优选在紊动区域内的水流的雷诺数值在 50000 - 300000 之间。

3. 相分离器（3）或反应器：

相分离器具有四个功能：

a. 分离气相。气相由从水中释放出的气体（主要是氮气）和加入的不再溶解的含臭氧的气体组成。另外，部分在反应中形成的 CO_2 也被吹掉。被吹掉的气体几乎和通过注射器加入的含臭氧的气体的量相等。

b. 为相分离器/接触系统的整个系统调节压力。

c. 为使溶解的氧气/臭氧发挥功效，需要在水再次流经臭氧注射器和气体接触系统前，和水中的污染物反应的情况下制造出所需的保留时间。

d. 相分离器也有调节 pH 值的作用。吹出产生的 CO_2 防止水酸化。由于酸化作用会妨碍工艺进行，因此应当优先避免酸化，特别是如果

pH 值下降到 5 以下。

4. 循环泵 (4) :

循环泵用于循环接触系统和相分离器之间的水。泵从相分离器中吸水并将其压入接触系统。臭氧注射器 (1) 安装在接触系统入口。循环泵优选非脉冲型和旋转式正位移型泵的一种。

多步骤净化技术的讨论

在至少两个步骤中,但通常在三个步骤中用氧气/臭氧处理水。和通常采用的方法进行不同,本方法可以对有机成分进行完全降解以获得净化水,以及其他的基本降解产物 CO_2 , H_2O , NO_2 和 NO_3 。

第一步:

第一步中 (在净化设备的第一部分 1、2、3、4 中进行), 污水 (5) 用基于氧气或空气的大剂量臭氧处理一小时。上述水通过泵 (4) 进行再循环, 以在臭氧/水接触系统 (2) 中产生适量紊流, 并有 5 到 15 秒的保留时间。在泵的下游, 持续测量臭氧浓度为 3-16wt%, 优选 6-16wt%。富含臭氧的气体混合物被溶解后, 水流入相分离器 (3), 从水相中分离这一步中反应出的臭氧, 臭氧和氧气饱和的水在循环再次开始前, 有 100-200 秒的反应时间。

适用 20-40 倍/小时的更新速度。

气/水比为 10-25 (标准 m^3 气/ m^3 水)。

接触系统和相分离器中的压力为 30-250kPa, 优选 50-150kPa。

第二步:

第一步的处理之后, 用纯水 (自来水)、净化了的水 (6) 或不同来源的污水 (7) (优选含有更多易降解有机物) 将上述水稀释 2-4 倍, 全部水量通过和第一步中相同方法处理 (但这次是在净化设备的第二部分 1'、2'、3'、4' 中进行)。

在本步骤中使用的含臭氧气体优选由氧气制得。臭氧浓度在 6-16wt%之间变化。采用的压力为 30-150kPa。

适用 20-40 倍/小时的更新速度。

气/水比为 8-20 (标准 m^3 气/ m^3 水)。

第三步:

如果在第二步处理之后, 难生物降解或不能生物降解有机物或化合物的浓度还没有降到检测限制之下和/或期望值之下, 上述水再次用纯水(自来水)、净化了的水(6)或不同来源的污水(8)(优选含有更多易降解有机物)稀释2-4倍。全部水量用一定量臭氧和氧气(这次是在净化设备的第二部分1"、2"、3"、4"中进行)处理两小时。

在本步骤中使用的臭氧优选由氧气制备。

上述水通过泵(4")进行再循环, 以在臭氧/水接触系统(2")中产生适量紊流, 并有4-12秒的保留时间。在泵的出口端加入不同气流。

臭氧/氧气气体被溶解后, 水流入相分离器(3")中, 从水相中分离出这一步骤中反应出的臭氧, 臭氧和氧气饱和的水在循环再次开始前有200-500秒的反应时间。

接触系统和相分离器中的压力为30-150kPa, 优选50-150kPa。使用的含臭氧气体优选具有6-16wt%的臭氧浓度。

适用6-12倍/小时的更新速度。

气/水比为4-10(标准 m^3 气/ m^3 水)。

在以上三个步骤的例举描述中, 已具体指明臭氧处理分别为一小时和两小时。显然, 为了达到所需的效果, 实际测试中需要确定用于一种特定类型的污水和一种特定的净化设备的各种步骤的最小处理时间。因此本发明并不局限于例子中给出的以上参数。

IV. 对比实验

1. 实验装置

为了进行实验, 使用了相应于附图1中所示的净化设备的第一部分1, 2, 3, 4来设置实验装置。为了在特定处理步骤之后稀释臭氧净化过的水, 去除了一部分水, 用稀释的水代替。稀释后的水随后在所设置的同样的净化装置中再次用臭氧处理。

臭氧注射器: 150克/小时(基于纯氧的臭氧浓度11.9%); 气水比: 约10, 标准 m^3 气/ m^3 水。

气体接触系统：用 8 米长，直径 25mm 的水管制得。

管系统的水容量：4 升

保留时间：6 秒

工作压力：60 - 70kPa

相分离器：90 升的容器水容量

保留时间：135 秒

工作压力：60 - 70kPa

循环泵：35 - 40 升/分钟的输出流量

2. 进行实验

实验顺序：

1. 实验装置的容器（3）中装满 90 升需要处理的污水的典型样品。

2. 打开臭氧发生器和循环泵（4）。

3. 一小时后停止臭氧发生器和循环泵（4），保留 30 升在容器（3）中，排走 60 升。

4. 为了稀释第一步中处理过的水，向实验装置的容器（3）中加入 60 升所要的水（自来水或其他轻度污染的污水）。

5. 打开臭氧发生器和循环泵（4）。

6. 一小时后，停止臭氧发生器和循环泵（4），从容器（3）中再次排走 60 升。

7. 60 升所要的稀释水（自来水或其他轻度污染的污水）加入到实验装置的容器（3）中。

8. 打开臭氧发生器和循环泵（4）。

9. 两小时后，停止实验。

3. 实验结果

被处理的原始污水的参数：

-COD: 1100 - 1800 mg/l

-HCN: 75 - 85 mg/l

-苯: 约 2000 μ g/l

对应于水，上述污水中捕集了通过氢气的氧化作用制造聚氨酯泡沫塑料网状物时产生的可燃性气体。污水中含有大量的难降解有机物，如苯（ $2650\mu\text{g/l}$ ），甲苯（ $338\mu\text{g/l}$ ），乙苯（ $8\mu\text{g/l}$ ），对二甲苯和间二甲苯（ $4.7\mu\text{g/l}$ ），苯乙烯（ $143\mu\text{g/l}$ ）和邻二甲苯（ $4\mu\text{g/l}$ ）（MAH）。实验显示，按照本发明的方法，尤其是使用以上描述的试验顺序，所有难降解的有机物浓度都能减少到检测限浓度 $0.5\mu\text{g/l}$ 以下。进一步用含有氯乙烯，二氯甲烷，反式 1, 2-二氯乙烯，1, 1-二氯乙烷，顺式 1, 2-二氯乙烯，三氯甲烷，1, 1, 1-三氯乙烷，四氯甲烷，三氯乙烯，1, 1, 2-三氯乙烷，四氯乙烯，氯苯，1, 3-二氯苯，1, 4-二氯苯和 1, 2-二氯苯（VOC1）的地表水进行试验，结果表明这些化合物的含量也减少到检测限浓度 $0.5\mu\text{g/l}$ 以下。在下文中将有更多关于来自聚氨酯泡沫塑料网状物的污水处理后的 COD 值和 HCN 值的测定结果的详细讨论。

接下来总共有六项特定的测试将要进行：

- 测试 1：不调节 pH 值，差的循环泵（隔膜泵），持续处理污水 4 小时，包括持续添加臭氧发生器中产生的臭氧。

- 测试 2：不调节 pH 值，好的循环泵，持续处理污水 8 小时，包括持续添加臭氧发生器中产生的臭氧。

- 测试 3：通过添加 NaOH 调节 pH 值（目标值 pH7-8），分别持续处理污水 7 小时和 8 小时，包括持续添加臭氧发生器中产生的臭氧。

- 测试 4：按照以上试验顺序进行测试，在步骤 4 中加入 60 升 COD 值为 42mg/l 的污水（有轻微氮和磷污染）和在步骤 7 中加入 60 升自来水。

- 测试 5：按照以上试验顺序进行测试，在步骤 4 中加入 60 升 COD 值为 127mg/l 的污水（氯化物产品如氯乙烯）和在步骤 7 中加入 60 升自来水。

- 测试 6：按照以上试验顺序进行测试，在步骤 4 中加入 60 升的自来水和在步骤 7 中加入 60 升的自来水。

以下给出了不同测试中 COD 和 HCN 的测试结果。百分比显示了相

对于初始值的减少量并通过回算已经消除了稀释作用的影响。

例如：试验顺序的步骤 9 之后的净化水的 COD 值为 11mg/l，但是通过回算的值是 99mg/l（两次稀释三倍，因此一共稀释了 9 倍。例如初始 COD 是 1183mg/l，所以 COD 值从 100% 降到 9.29%）。

表 1. COD 值的变化

测试	1	2	3	4	5	6
混合	差（隔膜）	好	好	好	好	好
控制 pH 值	无	无	NaOH			
依据发明的系统	-	-	-	+	+	+
自来水				步骤 7	步骤 7	步骤 4 和 7
污染的地表水					步骤 4: COD127mg/l	
含易降解化合物的污水				步骤 4 COD42mg/l		
0	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
1	95.50%	80.80%	71.50%	66.27%	65.42%	53.51%
2	85.90%	72.30%	56.20%	32.46%	37.33%	35.12%
3	81.50%	67.50%	48.40%	19.78%	17.86%	28.60%
4	83.50%	55.40%	34.90%	8.37%	7.56%	6.02%
5		43.00%	20.90%			
6		29.06%	15.12%			
7		21.06%	10.00%			
8		19.09%	7.30%			

表 2. HCN 值的变化

测试	1	2	3	4	5	6
混合	差(隔膜)	好	好	好	好	好
控制 pH 值	无	无	NaOH			
依据发明的系统	-	-	-	+	+	+
自来水				步骤 7	步骤 7	步骤 4 和 7
污染的地表水					步骤 4: COD127 mg/l	
污水				步骤 4 COD 42mg/l		
0	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
1	68.70%	7.20%		13.75%	15.36%	31.43%
2	37.90%	5.60%	5.30%	3.87%	4.71%	10.37%
3	40.50%	4.30%	3.70%	0.55%	0.58%	0.50%
4	34.50%	3.10%	2.80%	0.55%	0.42%	0.57%
5		3.60%	1.90%			
6			1.50%			
7			1.30%			
8		3.60%				

表 1 和 2 中显示的结果也分别在附图 2 和 3 中显示。结果说明，依据本发明的方法可以得到更好的结果，并且不需要调节 pH 值，因此水中没有额外的盐负荷产生。本发明方法的一项进一步的优点是被易降解化合物污染的污水也能在本方法中同时被净化。

可见，通过本发明可以净化不同来源的污水，特别是净化源于油污染区域内的污水。

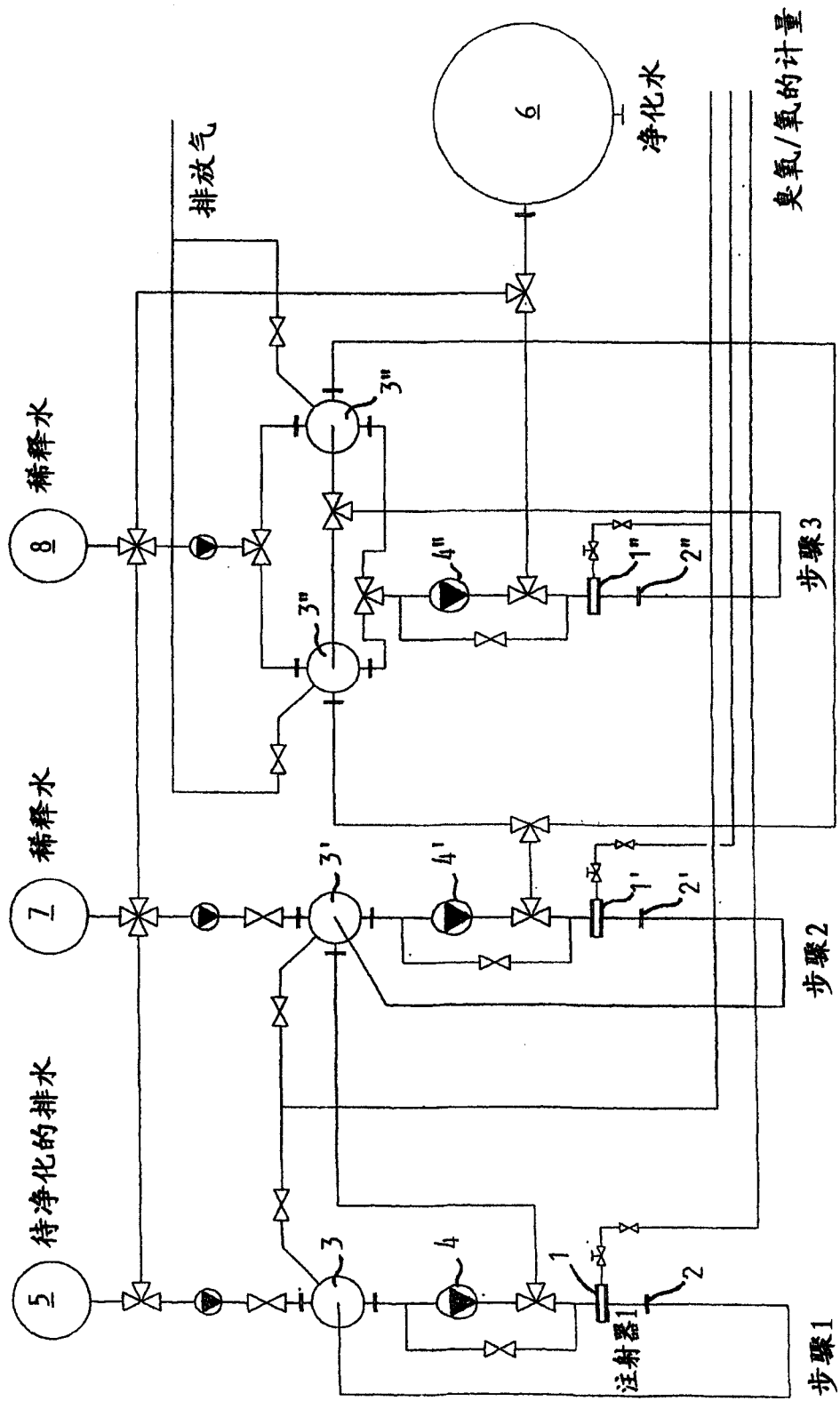


图1

