



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105174423 B

(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201510418293.X

审查员 杨婷

(22)申请日 2015.07.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105174423 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(73)专利权人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南
路30号

(72)发明人 徐炎华 刘浩亮 陆曦

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51)Int.Cl.

C02F 1/78(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种煤化工生化尾水处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种煤化工生化尾水处理方法，其具体步骤如下：将煤化工生化尾水送入反应器中，投加催化剂，打开微波，通入臭氧进行微波催化氧化反应；其中臭氧投加量为10~800mg/L；臭氧与催化剂的质量比为1:10~100；反应时间为10~120min。本发明能有效去除生化尾水中难降解物质，达到《焦化化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)。本发明清洁无污染，实现了催化剂的回收重复利用，具有广阔的应用前景。

1. 一种煤化工生化尾水处理方法,其具体步骤如下:将煤化工生化尾水送入反应器中,投加催化剂,打开微波,通入臭氧,进行微波催化氧化反应;其中臭氧投加量为10~800mg/L;臭氧与催化剂的质量比为1:(10~100);反应时间为10~120min;其中煤化工生化尾水的COD为50~300mg/L,TOC为20~80mg/L,UV₂₅₄为1~5,UV₄₁₀为0.1~1;所述的催化剂为负载活性氧化物的活性氧化铝;其中活性氧化物的负载质量为活性氧化铝质量的1%~20%;活性氧化物为铜、锰、铁、铈和钛氧化物组成;负载于催化剂上的氧化铜质量为活性氧化铝质量的0.4%~8%;氧化锰质量为活性氧化铝质量的0.2%~4%;氧化铁质量为活性氧化铝质量的0.2%~4%;氧化铈质量为活性氧化铝质量的0.1%~2%;氧化钛质量为活性氧化铝质量的0.1%~2%。

2. 根据权利要求1所述的一种煤化工生化尾水处理方法,其特征在于催化剂的粒径为0.1~10cm。

3. 根据权利要求1所述的一种煤化工生化尾水处理方法,其特征在于微波照射强度为100W~2000W。

一种煤化工生化尾水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及煤化工污水处理领域,具体涉及一种煤化工生化尾水的处理方法。

背景技术

[0002] 煤化工废水的产量巨大,不同的原料煤煤质以及不同的加工工艺都对废水的组分产生影响。废水含酚、氰类物质,毒性大会抑制微生物活性。B/C一般较小,可生化性差。并且煤化工废水中的某些有机物具有生色团和助色团,使得煤化工生化废水具有较高的色度。因此,煤化工废水最大的特点就是有毒有害物质、污染物浓度很高,并且难生物降解,是很难有效处理的工业废水。目前煤化工废水的处理方法一般是生物处理方法,例如A/O、A²/O、SBR法等,但是由于煤化工废水组成成分复杂,含有大量有毒高浓有机物,超过了微生物的耐受极限,因此一般的生化出水后合格率较低。即使采取一定的预处理手段,其生化出水中仍含有不可生化物质,难以达到排放标准。因此有必要对生化尾水进行处理。

[0003] 专利CN 104556483 A中公开了一种臭氧化含有机污染物的废水的方法,其工艺流程包括(1)将吸附用煤进行破碎、磨矿得到煤粉(2)向生化处理后的煤焦化废水中加入酸溶液,调节水体pH值为2-6,再加入所述的煤粉搅拌混合得到搅拌产物(3)所述减半产物进行固液分离,得到脱水煤饼和出水。实际运行发现,所使用的煤以及调节pH所用酸的量较大,成本太高。专利CN 104736246 A中公开了一种制备臭氧化含有机物的废水的固体催化剂的方法,其催化剂载体为开孔泡沫支撑体,粒径尺寸为1 μ m至200 μ m,负载物为二氧化铈、二氧化铈、二氧化钛,实际运行过程中发现由于催化剂粒径太小,催化氧化后难以实现回收利用。专利CN 104692569 A公开了一种臭氧-光波催化降解废碱渣的方法,其流程为将废碱水送入稀释罐,加水稀释后送入中和罐,调节pH为7-9,然后送入臭氧-光波催化氧化反应器中催化氧化,经臭氧光波催化氧化后的污水再送入污水处理厂进行后续处理。实际运行时发现由于煤化工生化尾水产量大,降解难度高,成分复杂,原工艺难以达标排放。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了改进现有技术的不足而提供一种臭氧催化氧化的煤化工生化尾水处理方法。

[0005] 本发明的技术方案为:一种煤化工生化尾水处理方法,其具体步骤如下:将煤化工生化尾水送入反应器中,投加催化剂,打开微波,通入臭氧进行微波催化氧化反应;其中臭氧投加量为10~800mg/L;臭氧与催化剂的质量比为1:10~100;反应时间为10~120min。

[0006] 上述煤化工生化尾水的COD为50~300mg/L,TOC为20~80mg/L,UV₂₅₄为1~5,UV₄₁₀为0.1~1。

[0007] 优选所述的催化剂为负载活性氧化物的活性氧化铝;其中活性氧化物的负载质量为活性氧化铝质量的1%~20%;活性氧化物优选为铜、锰、铁、铈和钛氧化物组成。更优选负载于催化剂上的氧化铜质量为活性氧化铝质量的0.4%~8%;氧化锰质量为活性氧化铝质量的0.2%~4%;氧化铁质量为活性氧化铝质量的0.2%~4%;氧化铈质量为活性氧化

铝质量的0.1%~2%;氧化钛质量为活性氧化铝质量的0.1%~2%。

[0008] 优选催化剂的粒径为0.1~10cm。

[0009] 上述的催化剂采用常规方法制备,具体步骤为:a.将活性氧化铝用酸碱进行预处理;b.处理好的氧化铝放入含负载活性氧化物的浸渍液中浸渍;c.浸渍好的催化剂放在马弗炉里在400℃~800℃下焙烧,焙烧时间为3~10h。

[0010] 优选微波照射强度为100W~2000W;反应结束,关闭微波。

[0011] 有益效果:

[0012] 本发明采用的臭氧-微波催化氧化处理煤化工生化尾水,臭氧在水中与催化剂作用产生羟基自由基,其还原电位为2.8V,可以大本分降解煤化工生化尾水中的有毒有害物质,将其矿化成水和二氧化碳。微波能使臭氧快速高效的和催化剂相互作用产生羟基自由基,并且固体催化剂表面能够吸附尾水中有有机物,使其更易于被氧化分解,因此比单独臭氧氧化效果更好。本发明工艺处理的煤化工生化尾水,COD去除率77.8%,TOC去除率达29%,UV₂₅₄去除率达51%,UV₄₁₀去除率达67.1%。经本发明处理后的煤化工生化尾水各项指标均达到《焦炼化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)。

具体实施方式

[0013] 实施例1

[0014] 某化工厂污水,具体进水水质见表1。企业处理后水送入污水厂进行后续处理。

[0015] 化工厂污水进行生化处理后出水进入催化氧化反应装置,开启微波;臭氧投加量为10mg/L,反应时间为10min。

[0016] 催化剂粒径为0.1cm,投加量为100mg/L;催化剂载体是活性氧化铝,负载金属量为活性氧化铝质量的1%;其中负载物为氧化铜、氧化锰、氧化铁、氧化铈和氧化钛,其中氧化铜负载量为活性氧化铝质量的0.4%,氧化锰质量为活性氧化铝质量的0.2%,氧化铁质量为活性氧化铝质量的0.2%,氧化铈质量为活性氧化铝质量的0.1%,氧化钛质量为活性氧化铝质量的0.1%;催化剂按常规浸渍法制备,其中焙烧温度为400℃,焙烧时间为3h。

[0017] 微波照射时间为10min,微波照射功率为2000W。

[0018] 最终处理出水达到《焦炼化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)。

[0019] 表1

指标 单元	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (mg/L)	UV ₄₁₀ (mg/L)	pH	生物毒性
原水	50	20	1	0.1	9.2	低毒
催化氧化处理出水	15	15	0.521	0	8.1	无毒

[0021] 实施例2

[0022] 某化工厂污水,具体进水水质见表2。企业处理后水送入污水厂进行后续处理。

[0023] 化工厂污水进行生化处理后出水进入催化氧化反应装置,开启微波,臭氧投加量

为400mg/L,反应时间为60min。

[0024] 催化剂粒径为1cm,投加量为20mg/L;催化剂载体是活性氧化铝,负载金属量为活性氧化铝质量的10%。负载物为氧化铜、氧化锰、氧化铁、氧化铈和氧化钛,其中氧化铜负载量为活性氧化铝质量的4%,氧化锰质量为活性氧化铝质量的2%,氧化铁质量为活性氧化铝质量的2%,氧化铈质量为活性氧化铝质量的1%,氧化钛质量为活性氧化铝质量的1%。催化剂按常规浸渍法制备,催化剂焙烧温度为600℃,焙烧时间为6h。

[0025] 微波照射时间为60min,微波功率为700W。

[0026] 最终处理出水达到《焦炼化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)。

[0027] 表2

指标 单元	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	UV254 (mg/L)	UV410 (mg/L)	pH	生物毒性
原水	100	30	2	0.4	7.2	低毒
催化氧化处理出水	34	23	0.101	0.211	6.9	无毒

[0029] 实施例3

[0030] 某化工厂污水,具体进水水质见表3。企业处理后水送入污水厂进行后续处理。

[0031] 化工厂污水进行生化处理后出水进入催化氧化反应装置,开启微波,臭氧投加量为800mg/L,反应时间为120min。

[0032] 催化剂粒径为10cm,投加量为80mg/L。催化剂载体是活性氧化铝,负载金属量为活性氧化铝质量的20%;其中负载物为氧化铜、氧化锰、氧化铁、氧化铈和氧化钛,其中氧化铜负载量为活性氧化铝质量的8%,氧化锰质量为活性氧化铝质量的4%,氧化铁质量为活性氧化铝质量的4%,氧化铈质量为活性氧化铝质量的2%,氧化钛质量为活性氧化铝质量的2%。催化剂按常规浸渍法制备,催化剂焙烧温度为800℃,焙烧时间为10h。

[0033] 微波照射时间为120min,微波功率为100W。

[0034] 最终处理出水达到《焦炼化学工业污染物排放标准》(GB16171-2012)。

[0035] 表3

指标 单元	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	UV254 (mg/L)	UV410 (mg/L)	pH	生物毒性
原水	300	70	5	1	4	低毒
催化氧化处理出水	91	50	0.298	0.401	3.9	无毒