

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 21/00

B01J 23/00 B01J 37/02

C02F 1/72



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01136198.0

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1186119C

[22] 申请日 2001.11.21 [21] 申请号 01136198.0

[30] 优先权

[32] 2000.12.5 [33] KR [31] 2000-0073387

[71] 专利权人 ZEO 技术公司

地址 韩国

共同专利权人 李根锡

[72] 发明人 李根锡

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程伟 彭益群

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 氧化催化剂及其制备,再生的方法和用其处理废水的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种适用于处理不能生物降解的废水的氧化催化剂,以及制备、再生该催化剂的方法和使用该催化剂处理废水的方法。该氧化催化剂包含的活性炭载体和浸渍到载体表面的金属离子,该活性炭载体具有用锡化合物改良的表面,并呈颗粒、粉末和丸片形式。氧化催化剂的制备方法,包括改良呈颗粒、粉末和丸片形式的活性炭载体的表面,将不同的金属离子浸渍到载体的表面,干燥金属浸渍的载体,以及烧结金属浸渍的载体。另外,本发明还公开了氧化剂的再生方法,包括干燥用于处理不能生物降解的废水的氧化催化剂,然后在双联锅炉中于 50-100℃ 下加热或在熔炉中于 150-500℃ 下烧结该干燥的氧化催化剂。

ISSN 1008-4274

1. 一种氧化催化剂，包含一种浸渍到改良的活性炭载体表面的金属，该金属是任一种选自Rn、Al、Sn、Pb、Se、Zn、Fe、Cd、Cr、Mn、Ti、Mg、Co、Ca、Ba、Sr、Ni和Pd的过渡金属、碱金属、碱土金属或它们的混合物，其中浸渍金属和载体的重量比为0.1-10%，并且用锡化合物改良活性炭载体的表面。

2. 如权利要求1所述的氧化催化剂，其特征在于该载体呈粉末、颗粒或丸片的形式。

10

3. 制备权利要求1所述的氧化催化剂的方法，包括以下步骤：
用锡化合物改良活性炭载体的表面；
将金属元素浸渍到载体的表面，获得合成催化剂；
干燥该合成催化剂；和
烧结干燥的合成催化剂。

15

4. 如权利要求3所述的方法，其特征在于浸渍步骤还包括将金属元素与水溶液或有机溶剂混合，再将载体浸渍到混合的溶液中。

5. 如权利要求4所述的方法，其特征在于向所述混合溶液加入钡化合物或磷酸盐化合物作为表面附着剂。

20

6. 如权利要求3所述的方法，其特征在于所述烧结步骤在空气中于100-500℃下进行2小时。

25

7. 再生氧化催化剂的方法，包括以下步骤：
回收权利要求1的用于废水处理的氧化催化剂；
干燥回收的氧化催化剂；和
在双联锅炉中于50-100℃下加热或在熔炉中于150-500℃下烧结该干燥的氧化催化剂。

30

8. 使用权利要求1所述的氧化催化剂处理废水的方法，包括下列步骤：

混合10L作为未处理废水的沥出物和1g/小时作为氧化剂的臭氧；

和

5 将所述氧化催化剂引入混合物，去除有机物和氮。

9. 使用权利要求1所述的氧化催化剂处理废水的方法，包括下列步骤：

10 向间歇式反应器中加入摩尔比为1: 1的pH为10的含氰化物的废水和作为氧化剂的过氧化氢；和

向反应器中引入氧化催化剂，该氧化催化剂包含活性炭载体，该活性炭载体具有结合了2g/L Fe的改良表面，在室温（20℃）和大气压（1atm）下去除氰化物。

15 10. 使用权利要求1所述的氧化催化剂处理废水的方法，包括下列步骤：

向反应器中填充氧化催化剂，该氧化催化剂包含活性炭载体，该活性炭载体具有用2 wt% Fe浸渍的改良表面；和

20 向反应器中加入有色废水和作为氧化剂的过氧化氢，以除去有机物并降低色彩强度。

氧化催化剂及其制备，再生的方法以及使用该催化剂处理废水的方法

技术领域

本发明总的来说涉及处理不能生物降解的废水的方法，更具体地，涉及具有多种能够有效处理废水的金属活性的氧化催化剂，以及制备、再生该催化剂的方法和使用该催化剂处理废水的方法。

背景技术

随着工业的发展，产生了多种污染物，它们的成分是不能生物降解且是高浓缩的。所以，有效地处理这种污染物已经成为人们主要关注的问题。

另外，由于严重的环境污染，污染物的允许排放标准变得越来越严格。然而大多数废水处理厂只通过絮凝处理和被称为活性污泥法的生物方法来处理废弃的污染物，因此不能满足这些排放标准。

包含在废水中的有毒化合物是不能生物降解的，所以对生物分解来说非常困难。因此，大多数污染物在非分解状态被排放，从而恶化水的质量，并产生众多生物处理问题。因此，急需发展一种能够有效地处理这种废水的方法。

通常，用氧化剂或还原剂化学处理这些有毒污染物，将其转化为无害物质。但是，大多数的这种有毒污染物是化学稳定的，不易与氧化剂或还原剂反应。

为了能容易地进行氧化或还原反应，升高反应的温度和压力，从而使反应可以在超临界状态下进行。

然而，为了满足这些反应条件，需要高处理成本，从而造成经济损失。

在众多污染物中，毒性非常大且不能生物降解的氰化物包含于工业废水中。在处理这种氰化物的常用方法中，提供了一种碱氯法，其中，将含氰化物的废水调节到 pH 11-12，然后用氯作为氧化剂进行处理。

但是, 该方法的缺点在于, 在处理氯气中存在诸多困难, 在不适合的条件下处理废水时, 氯与其它物质反应, 由此产生另外的有毒化合物。

为了克服不能生物降解的废水的处理方法中存在的问题, 发展了使用催化剂进行氧化还原反应的方法。一个代表性的氧化反应处理为 Zimmermann 法, 其在高温高压下, 在氧气存在下处理废水[J. Chem. Eng. 65, 117, (1959)]。此后, 这种技术已经有很大的改进。最近, Nippon Shokbai Co., LTD 和 Osaka Gas Co., LTD [Harada Yoshiaki, Shokubai, 35(5),289,(1993)]有报道, 有毒废水在 150-250℃, 10-70 大气压 (atm) 下处理变成无害物质。

然而, 这些技术的缺点在于, 反应条件导致的高处理成本, 例如高压 50 atm 和高温 100-300℃, 以及能经受高温高压的昂贵设备。所以, 在大量废水的处理中, 经济损失上升了。

因此, 需要一种可以在室温和大气压下进行的催化氧化法。使用液态催化剂的氧化法如 Fenton 氧化法得到了广泛使用。但是, 该方法的缺点在于, 由于使用过的催化剂被制成沉淀并随后除去, 生成了大量的淤泥, 由此需要去除该淤泥的附加步骤。

同时, 通过近年公知的高强度氧化处理法, 从氧化剂生成具有强氧化性的基团, 使得水中的多种污染物被氧化, 其中, 有用的基团是 OH 基, 其具有强氧化性, 由过氧化氢或臭氧分解制得。这种方法包括 H₂O₂/UV、H₂O₂/臭氧、H₂O₂/臭氧/UV 等。

然而, 上述方法具有由于附加设备, 如 UV 灯或臭氧发生器带来的高初始成本和高操作成本。

因此, 建议了一种通过臭氧氧化的催化处理除去有害成分的方法 (WO81/02887)。但该催化剂的处理率和耐久性不能令人满意。另外, 建议了一种使用水处理催化剂的废水处理方法 (韩国专利公开号 94-6404, 3685), 该水处理催化剂通过使用配合臭氧的多种过渡金属和蜂窝状 TiO₂-ZrO₂ 获得。但是, 具有局限于蜂窝状结构的催化剂不适用于废水处理, 因为其主要用于除臭和消毒。

同时, 在其它处理废水的方法中, TiO₂ 粘附在活性炭的颗粒或粉末上, 并用作 UV 光催化剂 (专利申请第 2000-0031391 号)。然而, 该

方法不适用于处理不能生物降解的废水，因为其通过吸收微生物或细菌仅仅进行抗菌和消毒程度的微弱的氧化。

通常使用常规氧化催化剂 TiO_2 或无机物，但它们没有表面吸附作用。而且，当活性炭用作载体材料时，活性炭的吸附作用和催化剂的氧化作用仅用于除臭和抗菌。所以，它不能用于废水处理的氧化催化剂。

发明内容

相应地，为了缓解上述问题，本发明的目的在于提供一种能通过氧化反应处理废水而不产生二次污染的氧化催化剂。

本发明的另一目的在于提供一种具有新催化剂相同功效的准-永久催化剂，尽管该催化剂通过烧结过程再使用。

本发明的另一目的在于提供一种催化剂，该催化剂能氧化废水中的多种不能生物降解的有毒成分，并降低色彩强度。

本发明的另一目的在于提供一种氧化催化剂，它具有高耐久性和良好的表面催化功能，它通过改良（reform）活性炭的表面来提高金属的附着力，并将多种金属浸渍到该表面。

本发明的另一目的在于提供一种催化剂，它可以有效地除去氧化反应后的氧化剂，如存在于经处理的水中的过氧化氢或臭氧。

本发明的又一目的在于提供一种制备氧化催化剂的方法，其包括以下步骤：

- 用锡化合物改良活性炭载体的表面；
- 将金属元素浸渍到载体的表面，获得合成催化剂；
- 干燥该合成催化剂；和
- 烧结干燥的合成催化剂，

其中浸渍步骤还包括将金属元素与水溶液或有机溶剂混合，再将载体浸渍到混合的溶液中，优选向所述混合溶液加入钼化合物或磷酸盐化合物作为表面附着剂，

其中所述烧结步骤在空气中于 $100-500^\circ\text{C}$ 下进行 2 小时。

本发明的另一目的在于提供一种再生氧化催化剂的方法，其包括以下步骤：

回收用于废水处理的氧化催化剂；
干燥回收的氧化催化剂；和
在双联锅炉中于50-100℃下加热或在熔炉中于150-500℃下烧结
该干燥的氧化催化剂。

本发明还包括氧化催化剂处理废水的方法，其包括下列步骤：
混合10L作为未处理废水的沥出物和1g/小时作为氧化剂的臭氧；
和

将所述氧化催化剂引入混合物，去除有机物和氮。

本发明进一步包括使用氧化催化剂处理废水的方法，包括下列步骤：

向间歇式反应器中加入摩尔比为1:1的pH为10的含氰化物的废水
和作为氧化剂的过氧化氢；和

向反应器中引入氧化催化剂，该氧化催化剂包含活性炭载体，该
活性炭载体具有结合了2g/L Fe的改良表面，在室温（20℃）和大气压
（1atm）下去除氰化物。

本发明还包括使用氧化催化剂处理废水的方法，包括下列步骤：

向反应器中填充氧化催化剂，该氧化催化剂包含活性炭载体，该
活性炭载体具有用2 wt% Fe浸渍的改良表面；和

向反应器中加入有色废水和作为氧化剂的过氧化氢，以除去有机
物并降低色彩强度。

本发明的又一目的在于提供一种使用氧化催化剂处理废水的方
法。

由此可见，为了达到本发明的目的，本发明提供了一种氧化催化
剂，其包含一种浸渍到活性炭载体的改良表面（reformed surface）的金
属，该金属是任一种选自 Rn、Al、Sn、Pb、Se、Zn、Fe、Cd、Cr、
Mn、Ti、Mg、Co、Ca、Ba、Sr、Ni 和 Pd 的过渡金属、碱金属、碱土
金属或它们的混合物。

另外，本发明提供了一种氧化催化剂，其特征在于载体包含多种
活性炭材料，如椰子和米糠。

而且，本发明还提供了一种氧化催化剂，其特征在于活性炭呈颗

粒、丸片或粉末的形式。

而且，本发明还提供了一种氧化催化剂，其特征在于活性炭的表面用锡化合物改良。

另外，本发明提供了一种利用氧化催化剂和诸如 O_3 、 H_2O_2 、 O_2 或空气的氧化剂来处理不能生物降解的废水的方法。

另外，本发明提供了一种再生氧化催化剂的方法，从而经济地处理废水。

基于本发明，氧化催化剂由用作载体的活性炭和任何浸渍到载体表面的过渡金属、碱金属或碱土金属的金属元素组成，该活性炭呈颗粒、丸片或粉末的形式，具有通过改良载体的表面而提高的金属附着力。

该活性炭材料的实例有椰子、米糠等。

该浸渍到载体上的金属元素选自过渡金属、碱金属和碱土金属，例如 Rn、Al、Sn、Pb、Se、Zn、Fe、Cd、Cr、Mn、Ti、Mg、Co、Ca、Ba、Ni 或 Pd。

对于氧化催化剂，浸渍的金属和载体的重量比为 0.0001-100%，优选 0.1-10%。

下面，详细说明制备本发明氧化催化剂的方法。

首先，活性炭提供载体。作为载体，可用的活性炭可以是任何类型的颗粒、丸片或粉末，并包括多种材料，如米糠和椰子。

接着，用锡化合物（0.02% w/v）改良活性炭的表面，从而提高金属离子的附着力。

将要浸渍到载体的金属元素与水溶液或有机溶剂混合，生成混合溶液，然后用载体浸渍。

无论浸渍金属是什么类型，它必须溶于水或溶于有机溶剂。优选的金属化合物是氯化物或硝酸盐的形式。另外，加入对上述混合溶液比率为 0.01% w/v 的钨化合物或磷酸盐化合物可增强金属对载体的附着力。

在浸渍过程中，可获得由浸渍到活性炭载体的金属元素组成的合成催化剂。

将合成催化剂经过过滤步骤和随后的空气干燥步骤，从而将其从

水溶液或有机溶剂中分离出来。

将合成催化剂在双联锅炉（double boiler）中于 50-100℃下加热，或在熔炉中于 100-500℃下烧结。从而完成了本发明的氧化催化剂的制备过程。

这样制得的氧化催化剂用于废水处理步骤，然后分离、干燥并加热到 50-100℃或在 100-500℃下烧结，从而能够再使用。

因此，本发明的氧化催化剂可以准-永久使用，从而产生经济效益。

本发明的催化剂在经过表面改良后可有效地吸附反应后剩余的臭氧或过氧化氢，因此，它具有可重新用于氧化的优点。

然后，按照以下步骤，使用上述氧化催化剂和上述氧化剂的喷雾器以及方法进行如沥出物、含氰化物废水和有色废水的废水处理。

第一，利用本发明的氧化催化剂来处理填充在地面的沥出物（leachate of a filled-in land）。结果在下面表 1 中给出。

表 1

	样品			
	1	2	3	4
PH	8.3	8.6	8.6	8.7
碱度 (mg/L)	3,550	3,700	3,550	2,050
COD _{Cr} (mg/L)	806	556	478	212
COD _{Mn} (mg/L)	416	305	225	90
BOD ₅ (mg/L)	59	14.5	7	3.8
TOC (mg/L)	481	453	360	187
NH ₃ -N (mg/L)	565	620	582	331
NO ₂ -N (mg/L)	7.5	0	0.2	0.1
NO ₃ -N (mg/L)	48.1	43.8	47.7	104.5
PO ₄ -P (mg/L)	3.0	2.1	2.8	2.5
色彩强度(CU)	2,345	622	494	72

在上表中，样品 1 表明未处理的废水，它的各栏表示废水中每种污染物的浓度。

样品 2 是指以间歇的操作方式、5L/分钟的速率，通过用每小时 1g 的臭氧处理 10 L 未处理废水 30 分钟，生成的经处理的水。在经处理的水中的剩余污染物的浓度显示在各栏。

样品 3 是通过将 10 L 未处理废水进行臭氧反应，并同时使用本发明的氧化催化剂进行催化反应 30 分钟而获得的。

在样品 3 中，用臭氧以 1g/小时进行臭氧反应和催化反应，从而，以 5L/分钟的速率、间歇的操作方式生成经处理的水。

在样品 4 中，使用本发明的氧化催化剂连续处理废水（液流保持时间（hydraulic retention time）2 小时）。每 1m³ 沥出物废水消耗的臭氧的量为 0.1-0.126 kg。

如上述表 1 所示，液流保持时间 2 小时的连续处理将得到非常高的有机物去除率。

COD_{Cr} 和 BOD₅ 分别降低了 73.7%和 93.6%。

氮被处理了 41.4%，色彩强度降低了 96.9%，因此表现出非常高的处理效率。

第二，如下所述处理含氰化物的废水。

为了处理含氰化物的废水，用过氧化氢作为氧化剂。将摩尔比为 1:1 的含氰化物废水和氧化剂注入间歇式反应器中，然后，在结合 2g/L Fe 的氧化催化剂存在的情况下处理。结果显示在下面的表 2 中。照此，反应在 pH 为 10 的含氰化物废水本身、室温（20℃）和大气压（1 atm）下进行。

表 2

氰化物浓度 (mg/L)	未处理水 500	无催化剂 (t=30 分钟) 420 (16%)	活性催化剂		
			(t=5 分钟) 142 (71.6%)	(t=10 分钟) 112 (77.6%)	(t=30 分钟) 850 (83%)
剩余 H ₂ O ₂ (mg/L)	500	380	75	42	30

在上述表 2 中，术语“无催化剂”表示只用过氧化氢作为氧化剂处理废水，“活性催化剂”表明用本发明制备的氧化催化剂处理废水。

从上表可以看出，当只用过氧化氢而不用催化剂处理含氰化物废水时，很难将氰化物除去，而且其去除速率非常缓慢。

然而，使用本催化剂可导致在 2-3 分钟内达到 70%或更高的处理效率。另外，剩余过氧化氢的消耗率达 85%或更多。在反应的 30 分钟

过程中，处理了 83%的氰化物，消耗了 94%的过氧化氢，从而几乎不剩余过氧化氢。

因此，使用本发明的氧化催化剂处理含氰化物废水，与仅用过氧化氢处理废水比较，处理时间大大缩短并使用较小的处理设备。

第三，按照下列步骤处理有色废水。

在 10L 含有色废水反应器中，加入 2% (w/w) Fe 浸渍的氧化催化剂，并以对 COD_{Cr} 为 0.4 的摩尔比连续引入过氧化氢作为氧化剂。这种连续操作进行 240 小时 (10 天) (保持时间 2 小时)。结果显示于表 3 中。

表 3

	未处理水	操作时间				
		6 小时	24 小时	96 小时	168 小时	240 小时
COD_{Cr} (mg/L)	830	112	148	210	286	350
		(85.3%)	(82.2%)	(74.7%)	(65.5%)	(57.8%)
色彩强度 (CU)	2500	82	195	488	745	890
		(96.7%)	(92.2%)	(80.5%)	(70.2%)	(64.4%)

96 小时 (4 天) 后，75%的有机物质被去除，废水的色彩强度降低了 80%。所以，本催化剂可有效地用于有色废水的处理。

分离上述实验所用的催化剂，在双联锅炉中加热到 50-100℃或在 150-500℃下烧结 6 小时，然后使其静置冷却。这样获得的催化剂随后再使用，结果显示在下面的表 4 中。

照此，以间歇的操作的方式进行氧化实验，在与上述表 3 相同的条件 (HRT=2 小时，引入 2g/L 催化剂) 下处理有色废水。

表 4

	未处理水	无催化剂	再生的催化剂	新催化剂
COD_{Cr} (mg/L)	830	710 (14.5%)	198 (76.1%)	124 (85.0%)
色彩强度(CU)	2500	1750 (29.2%)	210 (91.6%)	78 (96.9%)

当没有使用本催化剂时，获得非常低的处理效率。然而，当用过的催化剂经烧结并随后再使用时，与新催化剂相比，有机物的处理效

率为 89.5%，有色废水因 94.5%的回收效率而变得澄清。

尽管饱和的或污染的催化剂经烧结并随后再使用，仍可获得非常高的再生效率。

因此，本发明的催化剂可再生并准-永久使用，从而产生经济效益。

如上所述，当使用本发明制备的活性催化剂和氧化剂进料设备处理废水时，即使在室温和大气压下都可有效地处理废水中存在的有机物、颜料和有毒物质。所以，可容易地处理废水，而不需要昂贵的设备，由此产生经济效益。

由于活性炭的表面改良和制备上述催化剂时使用的表面-附着剂，本发明的氧化催化剂可有效地吸附和去除废水处理后的过氧化氢。

另外，本发明的氧化催化剂可以通过烧结再使用，并可以有效地处理废水，从而产生经济效益。

对于本发明的催化剂，活性炭的表面得到改良，从而提高了金属的附着力，之后，多种金属浸渍到该表面。这种催化剂的优点在于良好的耐久性、高催化活性，使得它能够和氧化剂一起进行有效的氧化反应，从而降低了色彩强度，并有效地处理有毒的和不能生物降解的物质。

本发明以举例说明的方式进行了描述，可以理解，所用术语意在描述特征而不是用来限制。根据上述技术，本发明的许多修改和变化是有可能的。因此，应理解，除特别说明的之外，本发明可在所附的权利要求范围内实施。