



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107285524 A

(43)申请公布日 2017. 10. 24

(21)申请号 201710667336.7

(22)申请日 2017.08.07

(71)申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学

(72)发明人 苏本生 王俊 马欣欣 王雯 刘广青

(74)专利代理机构 北京太兆天元知识产权代理有限公司 11108

代理人 张洪年

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

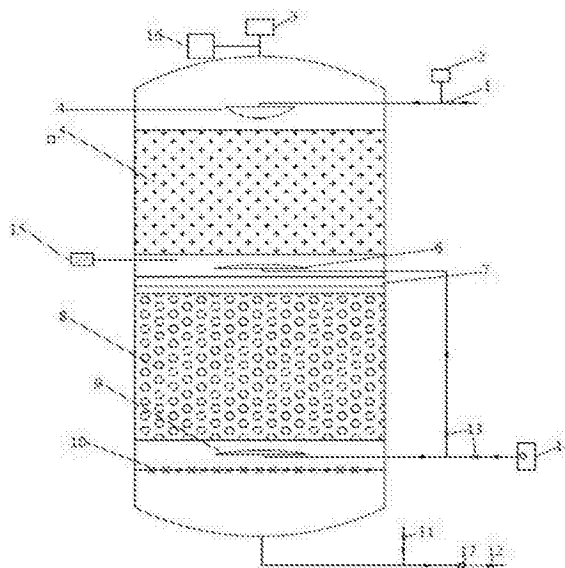
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法及装置

(57)摘要

本发明公开了一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法及装置,污水由装置上部以均匀布水形式进入反应器内,在上层填料中与下层剩余的臭氧充分接触,预处理去除掉污水中易处理的污染物。经臭氧预处理污水经再次均匀布水进入下层催化剂填料部分,进行催化臭氧的深度处理,之后污水流入静置缓冲区进行臭氧的自然脱出和衰减由排水管路排除。本发明采取上进水下进气的逆向流形式提高气液传质效率,同时利用分段耦合的形式,以催化部分剩余臭氧在上段填料中对污水进行预处理,去除了污水中臭氧易处理污染物,增强了催化部分生成的羟基自由基对难降解污染物的针对性,不仅提高了对臭氧的利用率,而且提高了催化部分处理效率和水质的整体改善效果。



1. 一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 臭氧预处理:污水均匀分布上层填料中,与臭氧充分接触氧化去除易降解污染物后得到预处理水;

(2) 催化臭氧处理:预处理水均匀分布在下层催化剂填料中,臭氧被催化生成羟基自由基去除难降解污染物得到处理水;

(3) 脱除臭氧:处理水过滤后进入缓冲区进行臭氧的自然脱出和衰减后排出。

2. 根据权利要求1所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,(2) 催化臭氧处理步骤中,所述下层催化剂填料为以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体负载锰铈复合氧化物的催化剂,通过浸渍法制备,所述锰铈复合氧化物中锰/铈摩尔比为0.5-2,煅烧终温为600℃,催化剂填料直径为3~5mm,催化反应的有效pH值范围为5-9。

3. 根据权利要求2所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,所述锰铈复合氧化物中锰/铈摩尔比为1:2,催化反应的有效pH值为7。

4. 根据权利要求1至3中任意一条所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,臭氧从下层催化剂填料处均匀布气,保持下层催化剂填料处污水中的臭氧浓度为50-200mg/L,与催化剂接触进行催化臭氧反应;未反应的臭氧向上进入上层填料进行臭氧预处理,保持上层填料处污水中臭氧浓度为5-20mg/L。

5. 根据权利要求4所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,臭氧从上层填料处均匀布气,与来自下层催化剂填料处的臭氧共同进行臭氧预处理,保持上层填料处污水中臭氧浓度为5-20mg/L。

6. 根据权利要求5所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,(3) 脱除臭氧步骤中还包括臭氧超量时,主动破坏臭氧进行尾气处理。

7. 一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置,使用权利要求6所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,其特征在于,包括:进水系统,污水臭氧预处理系统,臭氧发生系统,催化臭氧氧化系统,出水系统和臭氧破坏装置;

所述进水系统,位于反应器外,包括污水进水阀门(1)和水质监测装置(2),污水进水阀门(1)用于控制进水量,水质监测装置(2)用于监测污水指标;

所述污水臭氧氧化预处理系统包括布水装置(4),上层填料(5),上层布气装置(6),所述布气装置(6)位于上层填料(5)正下方,连接臭氧发生系统中的臭氧发生装置(14);

所述催化臭氧氧化系统,包括液体再分布器(7),水质在线监测系统(15),催化剂床层(8)和下层布气装置(9);

所述臭氧发生系统包括臭氧发生装置(14)和输送气体阀门(13);

出水系统包括出水滤头(10),反冲洗阀门(11),出水阀门(12)和出水流量计(17);

所述臭氧破坏系统包括臭氧破坏装置(3)和臭氧浓度检测装置(16)。

8. 根据权利要求7所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置,其特征在于,所述布水装置(4)的直径为反应器内径的三分之二;所述上层布气装置(6)的直径为反应器内径的二分之一。

9. 根据权利要求8所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置,其特征在于,所述藕合式非均相催化臭氧氧化污水处理装置还包括分别与所述上层布气装置(6)和下层布气装置(9)通过管路连接的两个臭氧流量计,用于控制臭氧投加量。

10. 根据权利要求9所述的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置,其特征在  
于,所述上层填料(5)为比表面积大且多孔耐臭氧的材料。

## 一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法及装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及污水处理技术领域,尤其是,公开了一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法及装置。

### 背景技术

[0002] 随着工业的日益发展,污水的产量逐年剧增。同时,污水成分的复杂化使得传统的污水处理工艺很难达到人们对水质的要求,水体中一些有毒,有害的物质难以得到有效的去除。作为针对复杂成分水的有效手段,高级氧化法以其高效快速改善水质的特点得到了广泛的推广应用。其中,催化臭氧氧化技术在兼具一般高级氧化技术的优点的同时还具有效果稳定,无需二次处理,工艺操作简单等特点。

[0003] 臭氧以其较强的氧化性,在污水处理行业很早就得到了人们的关注,但是单纯应用臭氧处理,臭氧利用率低,运行费用昂贵,且臭氧具有的选择性限制了臭氧对污水的处理能力。非均相催化剂对臭氧进行催化处理,使其转变为高效且无选择性的羟基自由基。这极大的增强了臭氧在污水处理中的应用价值。同时非均相催化剂具有高效催化,稳定不易流失,无二次污染,可再生等特点。以上特点使得非均相催化在工业中应用价值远超于均相催化。因此,对于非均相催化氧化工艺及装置的研究已成为水处理行业关注的热点。

[0004] 传统的非均相催化臭氧氧化工艺往往采取全程催化氧化的形式,对臭氧的利用率不高;而针对未反应的臭氧尾气采取破碎处理的形式造成了资源的浪费同时增加了成本。此外,催化臭氧工艺中常用的气液同向的传质形式更是降低了工艺中气液的传质效率,造成了臭氧利用率不高。污水未经任何预处理直接进行催化臭氧氧化的处理阶段使得高效的羟基自由基未能有效的针对难降解物质进行处理,这也是造成现有臭氧工艺污水处理效率低下的重要原因。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明提供一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法及装置。

[0006] 一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 臭氧预处理:污水均匀分布上层填料中,与臭氧充分接触氧化去除易降解污染物后得到预处理水;

[0008] (2) 催化臭氧处理:预处理水均匀分布在下层催化剂填料中,臭氧被催化生成羟基自由基去除难降解污染物得到处理水;

[0009] (3) 脱除臭氧:处理水过滤后进入缓冲区进行臭氧的自然脱出和衰减后排出。

[0010] 优选的,(2) 催化臭氧处理步骤中,所述下层催化剂填料为以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体负载锰铈复合氧化物的催化剂,通过浸渍法制备,所述锰铈复合氧化物中锰/铈摩尔比为0.5-2,煅烧终温为600℃,催化剂填料直径为3~5mm,催化反应的有效pH值范围为5-9。

[0011] 优选的,所述锰铈复合氧化物中锰/铈摩尔比为1:2,催化反应的有效pH值为7。

[0012] 优选的,臭氧从下层催化剂填料处均匀布气,保持下层催化剂填料处污水中的臭氧浓度为50-200mg/L,与催化剂接触进行催化臭氧反应;未反应的臭氧向上进入上层填料进行臭氧预处理,保持上层填料处污水中臭氧浓度为5-20mg/L。

[0013] 优选的,臭氧从上层填料处均匀布气,与来自下层催化剂填料处的臭氧共同进行臭氧预处理,保持上层填料处污水中臭氧浓度为5-20mg/L。

[0014] 优选的,(3)脱除臭氧步骤中还包括臭氧超量时,主动破坏臭氧进行尾气处理。

[0015] 一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置,包括:进水系统,污水臭氧预处理系统,臭氧发生系统,催化臭氧氧化系统,出水系统和臭氧破坏装置;

[0016] 所述进水系统,位于反应器外,包括污水进水阀门(1)和水质监测装置(2),污水进水阀门(1)用于控制进水量,水质监测装置(2)用于监测污水指标;

[0017] 所述污水臭氧氧化预处理系统包括布水装置(4),上层填料(5),上层布气装置(6),所述布气装置(6)位于上层填料(5)正下方,连接臭氧发生系统中的臭氧发生装置(14);

[0018] 所述催化臭氧氧化系统,包括液体再分布器(7),水质在线监测系统(15),催化剂床层(8)和下层布气装置(9);

[0019] 所述臭氧发生系统包括臭氧发生装置(14)和输送气体阀门(13);

[0020] 出水系统包括出水滤头(10),反冲洗阀门(11),出水阀门(12)和出水流量计(17);

[0021] 所述臭氧破坏系统包括臭氧破坏装置(3)和臭氧浓度检测装置(16)。

[0022] 优选的,所述布水装置(4)的直径为反应器内径的三分之二;所述上层布气装置(6)的直径为反应器内径的二分之一。

[0023] 优选的,所述藕合式非均相催化臭氧氧化污水处理装置还包括分别与所述上层布气装置(6)和下层布气装置(9)通过管路连接的两个臭氧流量计,用于控制臭氧投加量。

[0024] 优选的,所述上层填料(5)为比表面积大且多孔耐臭氧的材料。

[0025] 所述藕合式非均相催化臭氧氧化污水处理装置为连续运行装置,于进水和出水出均设有流量计,用于控制进水、出水量,调节停留时间。所述藕合式非均相催化臭氧氧化污水处理在进水管路和臭氧预处理过程后均设有水质监测系统,用于监控水质条件,便于调控;在尾气排出管路连接臭氧浓度检测装置,用于监测尾气臭氧浓度,调节臭氧破坏装置的开关。所述工艺进行催化剂清洗时,关闭出水阀门,由反冲洗阀门进水进行反冲洗。

[0026] 本发明公开的工艺及装置针对以往工艺臭氧利用率低,气液同向传质效率差,催化部分处理效率不高的缺点,采取上进水下进气的逆向流形式提高气液传质效率,同时利用分段耦合的形式,以催化部分剩余臭氧在上段填料中对污水进行预处理,去除了污水中臭氧易处理污染物,增强了催化部分生成的羟基自由基对难降解污染物的针对性,不仅提高了对臭氧的利用率,而且提高了催化部分处理效率和水质的整体改善效果。

## 附图说明

[0027] 图1是藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置的结构示意图。

## 具体实施方式

[0028] 为使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图对本发明提供的一种藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水方法及装置进行详细描述。

[0029] 如图1所示,本发明使用的藕合式非均相催化臭氧高效深度处理污水装置,包括:进水系统,污水臭氧预处理系统,臭氧发生系统,催化臭氧氧化系统,出水系统和臭氧破坏装置。

[0030] 进水系统,位于反应器外,包括污水进水阀门1和水质监测装置2,污水进水阀门1用于控制进水量,水质监测装置2用于监测污水指标。

[0031] 污水臭氧化预处理系统包括布水装置4,上层填料5,上层布气装置6,所述布气装置6位于上层填料5正下方,连接臭氧发生系统中的臭氧发生装置14。

[0032] 催化臭氧氧化系统,包括液体再分布器7,水质在线监测系统15,催化剂床层8和下层布气装置9。

[0033] 臭氧发生系统包括臭氧发生装置14和输送气体阀门13。

[0034] 出水系统包括出水滤头10,反冲洗阀门11,出水阀门12和出水流量计17。

[0035] 臭氧破坏系统包括臭氧破坏装置3和臭氧浓度检测装置16。

[0036] 布水装置4的直径为反应器内径的三分之二,上层布气装置6的直径为反应器内径的二分之一。

[0037] 分别与所述上层布气装置6和下层布气装置9通过管路连接的两个臭氧流量计用于控制臭氧投加量。

[0038] 上层填料5为比表面积大且多孔耐臭氧的材料,催化剂8为以 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体负载锰铈复合氧化物的催化剂,通过浸渍法制备,所述锰铈复合氧化物中锰/铈摩尔比为0.5-2,煅烧终温为600℃,催化剂填料直径为3~5mm,催化反应的有效pH值范围为5-9。进一步的,锰铈复合氧化物中锰/铈摩尔比为1:2,催化反应的有效pH值为7,催化效率最高。实例1

[0039] 染料厂一级生化污水首先通过水质在线监测系统2检测调控水质,然后通过液体分布装置4以均匀布水的方式进入反应器内,在上层填料5中均匀分布并与臭氧接触,进行臭氧预处理过程;所述污水经臭氧预处理进入液体再分布装置7,使液体重新均匀分布,之后通过液体再分布装置7进入下层催化剂填料8部分,进行催化臭氧氧化处理,所述污水经过催化臭氧处理通过出水滤头10流入静置缓冲区,进行臭氧的自然脱出和衰减,最后由排水管道经出水阀门12排出。

[0040] 臭氧由气体输送阀门13经管路进入反应器内,通过下层气体分布装置9进行均匀布气,之后与催化剂8接触进行催化臭氧反应,臭氧浓度控制在100mg/L;未反应的臭氧向上进入上层填料5进行污水预处理,依据水质监测装置15控制此处臭氧浓度在5mg/L,经过上层填料层5,臭氧得到完全利用,所剩气体由尾气排出管路排除。

[0041] 实例2

[0042] 染料厂一级生化污水首先通过水质在线监测系统2检测调控水质,然后通过液体分布装置4以均匀布水的方式进入反应器内,在上层填料5中均匀分布并与臭氧接触,进行臭氧预处理过程;所述污水经臭氧预处理进入液体再分布装置7,使液体重新均匀分布,之后通过液体再分布装置7进入下层催化剂填料8部分,进行催化臭氧氧化处理,所述污水经过催化臭氧处理通过出水滤头10流入静置缓冲区,进行臭氧的自然脱出和衰减,最后由排水管道经出水阀门12排出。

[0043] 臭氧由气体输送阀门13经管路进入反应器内,通过下层气体分布装置9进行均匀布气,之后与催化剂8接触进行催化臭氧反应,臭氧浓度控制在100mg/L,未反应的臭氧向上

进入上层催化剂填料与污水反应,经过

[0044] 上层催化剂填料层所剩臭氧由臭氧破坏装置3进行破坏处理。

[0045] 实例处理效果:

[0046]

560mg/L		原水 COD:	
mgCOD/mgO <sub>3</sub>	处理后水 COD	去除率	臭氧利用率
实例 1	214mg/L	61.8%	3.46
实例 2	450mg/L	19.6%	1.1

[0047] 增益效果

[0048] (1) 所述工艺采用气液逆流的传质方式,增大了臭氧和污水的接触时间,避免了传统工艺中气液同向时大量雾沫的生成,提高了臭氧和水体之间的传质效率,臭氧和水体的传质效率提高使得上层的臭氧预处理过程更加充分,同时增强下层催化臭氧的效率,提高污水中污染物的降解效率及污水处理能力。

[0049] (2) 所述工艺采用两级式处理,装置上部对污水进行臭氧预处理过程,进行臭氧预处理是利用催化部分未反应的臭氧去除污水中易降解污染物,残余难降解污染物的污水进入到催化部分时,下层催化臭氧氧化部分生成的羟基自由基更有针对性的处理难降解的污染物,最大化的利用羟基自由基的高效性和无选择性,最大程度提高污水处理效果,改善水质,同时在上层填料下部设置了臭氧布气装置,使得本工艺可根据污水水质的不同向上层投加少量臭氧,进行不同程度的臭氧化预处理,经大量实验验证,采用本发明两段式工艺处理污水在消耗同样量的臭氧时,污水的COD去除率提升40%~50%。

[0050] (3) 所述工艺在污水进入上层填料时与下层催化部分剩余的的臭氧反应,使臭氧能得到充分的利用,臭氧的利用率可达95%以上。

[0051] (4) 所述装置在进水之前设置水质监测装置,用于检测调控污水pH值,使污水pH值都保持在臭氧处理和催化氧化处理的最适值范围内,针对印染厂生化污水,催化剂中锰离子和铈离子的摩尔比为1:2,催化反应的有效pH值为7时COD去除效率达到60%。

[0052] (5) 所述装置将出水和反冲洗系统结合,精简了装置的结构,降低了设备的制造成本。

[0053] (6) 所述工艺在提升污水处理效率的同时极大程度上减少了催化剂的用量,降低了工艺的运行成本。

[0054] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

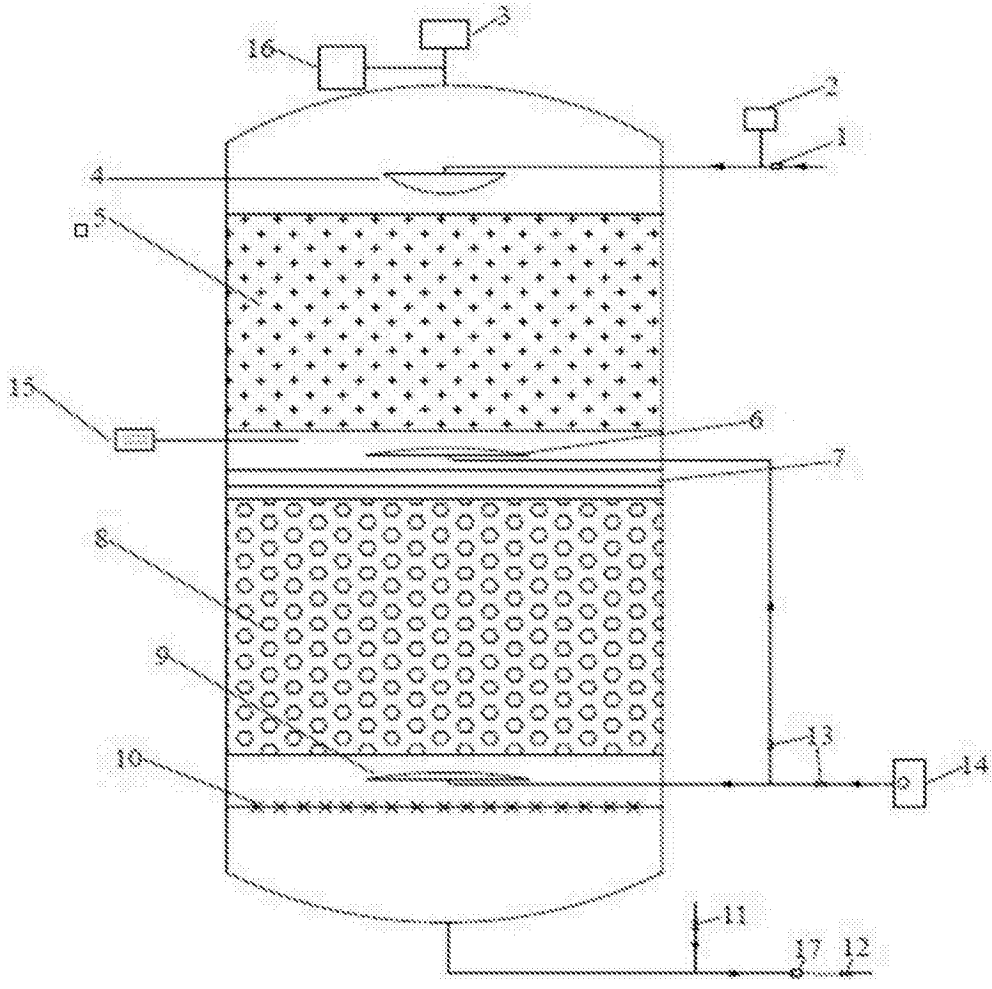


图1