



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110776191 A

(43)申请公布日 2020.02.11

(21)申请号 201810856795.4

(22)申请日 2018.07.31

(71)申请人 江苏江华水处理设备有限公司

地址 214214 江苏省无锡市宜兴市高塍镇
工业集中区(赛特路8号)

(72)发明人 汤顺良 乔治·王陶 汤秋霞

(74)专利代理机构 北京栈桥知识产权代理事务
所(普通合伙) 11670

代理人 刘亚娟

(51)Int.Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 1/461(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机
废水的方法

(57)摘要

本发明公开了一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,采用利用超声波振荡产生的微小气泡和通过布气板输出的等离子臭氧对工业有机废水进行前端处理,避免臭氧的逸出,提高了臭氧的利用率。采用海绵铁和炭分子筛及少量催化剂和粘结剂作为强化铁碳微电解填料,催化剂添加了氯化钠作为反应电解质,提高了反应效率,具有一定的导电性能粘结剂促使微电解反应稳定进行。在使用过程中增加了移动式涡轮翻转搅拌器,既保证了铁碳微电池与废水充足的反应时间又解决了微电解填料板结的问题。本发明处理效率高、原料利用率高、安全可靠。

1. 一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 超声波臭氧处理:将高浓度的有机工业废水引进超声波反应器,打开超声波振动器对废水进行振动降解,超声波振动频率为25-45KHZ,强度为8-15W/cm²,1-3min后打开等离子臭氧发生器通过曝气装置向废水中鼓入等离子臭氧混合气进行曝气,气水体积比为2-3:1,30-60min后关闭所述超声波振动器和等离子臭氧发生器,得到前端处理废水;

(2) 铁碳微电解处理:将所述前端处理废水调节至PH=3-4,得到酸性废水,将所述酸性废水引入到铁碳微电解反应器,使用全位机械搅拌装置将酸性废水与强化微电解填料以料液比为1:2-3充分混合搅拌,搅拌速率为20-80r/min,酸性废水停留时间为1-2h,得到中端处理废水;

(3) 生物降解处理:将所述中端处理废水引入SBR反应器中进行厌-好氧反应,调节PH=5.5-7,温度30-32℃,厌氧阶段充入氮气曝气,时间为45-70min,好氧阶段充入空气曝气,时间为60-100min,以上两次所述的曝气流量为0.08-0.10m³/h,好氧阶段结束后加入150-200mg/L絮凝剂,沉淀静置,固液分离,得到上清液;

(4) 废水净化处理:将所述上清液依次进入吸附过滤塔,滚动搅拌15-25min,微波杀菌消毒2-5min,过精滤设备精滤,得到净化水。

2. 如权利要求1所述的一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,步骤(1)等离子臭氧混合气是由等离子臭氧和空气混合而成,所述等离子臭氧来源于氧气瓶,等离子臭氧所占的体积百分比为15-35%。

3. 如权利要求1所述的一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,所述的曝气装置为氧化铝陶瓷曝气布气板,所述的氧化铝陶瓷曝气布气板位于所述超声波反应器的四周,孔径为3-4mm,孔隙率是80-90%。

4. 如权利要求1所述的一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,步骤(2)所述的强化微电解填料由以下重量组分组成:400-450份海绵铁、350-400份炭分子筛、50-60份催化剂、5-8份粘合剂。

5. 如权利要求1所述的一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,所述强化微电解填料的表观密度为35-40%,堆积密度为50-55%。

6. 如权利要求1所述的一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,所述的粘合剂优选的使用铁粉粘结剂粉末,粒径为80-100目,所述的催化剂为氯化钠和钙化合物以质量比为1:4-6的混合粉末,粒径为80-100目。

7. 如权利要求1所述的一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,其特征在于,步骤(2)所述的全位机械搅拌装置为移动式涡轮翻转搅拌器,所述行走式涡轮翻转搅拌器运动路线为先“之”字型从左至右横向搅拌,到达底部后再“之”字型从下往上纵向搅拌,移动速率是1-2m/s,工作周期为30-40min。

一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,具体涉及一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法。

背景技术

[0002] 随着石油、化工和制药等工业的快速发展,产生了大量高浓度难降解的有机工业废水,此类废水具有有机污染物含量高、色度高、毒性大,难降解等特点,即使经稀释上百倍后微生物仍难以培养,不能直接进行生化处理。针对此种废水可生化性差的水质特点,可以采用相应的预处理方法,提高废水的可生化性,从而保证了后续生化系统的处理效果,因此选取适用的预处理方法是处理此种废水的关键。目前针对这种高浓度有机废水的预处理方法主要有电解法、高级氧化、催化氧化、湿式氧化等。

[0003] 高级氧化法(Advanced Oxidation processes,简称AOPs)克服了普通氧化法存在的 O_3 、 H_2O_2 和 Cl_2 等氧化剂的氧化能力不强且有选择性等缺点,以其独特的优点越来越引起重视。目前常用的高级氧化技术主要有Fenton法、氧化絮凝法、臭氧法、超声降解法和光催化法和电化学法。但是大量的应用研究也表明,单一的氧化技术手段的氧化速率和效率都不能满足降解有机物的要求。为此,近年来发展了提高氧化效率的相关组合技术。主要包括:光电催化氧化技术、超声-电催化氧化技术、臭氧电催化氧化技术、电催化-生物反应技术、膜过滤电催化氧化技术。各种联合电催化水处理技术在难降解有机废水处理上都有一定的协同作用和各自的优势,同时都能在一定程度上降低电催化氧化的运行成本。但是联合电催化氧化水处理技术并不能从根本上解决电流效率低、受传质限制这一电催化水处理技术面对的共性问题。提高处理效率、缩短处理时间、降低处理成本是高级氧化法处理高浓度有机废水的关键。

发明内容

[0004] 针对以上技术问题,本发明主要提供一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法。

[0005] 本发明的技术方案为:一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 超声波臭氧处理:将高浓度的有机工业废水引进超声波反应器,打开超声波振动器对废水进行振动降解,超声波振动频率为25-45KHZ,强度为8-15W/cm²,1-3min后打开等离子臭氧发生器通过曝气装置向废水中鼓入等离子臭氧混合气进行曝气,气水体积比为2-3:1,30-60min后关闭所述超声波振动器和等离子臭氧发生器,得到前端处理废水;

[0007] (2) 铁碳微电解处理:将所述前端处理废水调节至PH=3-4,得到酸性废水,将所述酸性废水引入到铁碳微电解反应器,使用全位机械搅拌装置将酸性废水与强化微电解填料以料液比为1:2-3充分混合搅拌,搅拌速率为20-80r/min,酸性废水停留时间为1-2h,得到中端处理废水;

[0008] (3) 生物降解处理:将所述中端处理废水引入SBR反应器中进行厌-好氧反应,调节PH=5.5-7,温度30-32℃,厌氧阶段充入氮气曝气,时间为45-70min,好氧阶段充入空气曝气,时间为60-100min,以上两次所述的曝气流量为0.08-0.10m³/h,好氧阶段结束后加入150-200mg/L絮凝剂,沉淀静置,固液分离,得到上清液;

[0009] (4) 废水净化处理:将所述上清液依次进入吸附过滤塔,滚动搅拌15-25min,微波杀菌消毒2-5min,过精滤设备精滤,得到净化水。

[0010] 进一步的,步骤(1)等离子臭氧混合气是由等离子臭氧和空气混合而成,所述等离子臭氧来源于氧气瓶,等离子臭氧所占的体积百分比为15-35%,使用等离子臭氧渗透力增强,配合超声波振荡产生的微小气泡,可提高臭氧的利用率。

[0011] 进一步的,步骤(1)所述的曝气装置为氧化铝陶瓷曝气布气板,所述的氧化铝陶瓷曝气布气板位于所述超声波反应器的四周,孔径为3-4mm,孔隙率是80-90%,采用布气板孔隙密集,利于分散节约时间。

[0012] 进一步的,步骤(2)所述的强化微电解填料有以下重量组分组成:400-450份海绵铁、350-400份炭分子筛、50-60份催化剂、5-8份粘合剂,海绵铁不仅杂质少且呈现孔隙结构,与炭分子筛一样具有一定吸附作用,催化剂的加入使得铁碳微电解反应更加容易,添加的粘合剂能将海绵铁、炭分子筛及催化剂紧密包裹,保证铁碳微电池能良好运作。

[0013] 进一步的,步骤(2)所述的强化微电解填料的制备方法为:第一步先将制作粘结剂胶体,将所述粘结剂与水以料液体积比为1:30-50溶解,溶解步骤为先在容器中加入水,用搅拌机快速搅拌,同时缓慢、均匀、分散、批量加入所述重量组分的粘合剂,等水完全浸润粉末后搅拌均匀;第二步将海绵铁在5%的稀硫酸中浸泡15-25min,清水反复冲洗5-10min,得到活化海绵铁,所述重量组分的活化海绵铁、炭分子筛、催化剂均匀混合,期间批量、均匀喷洒所述粘结剂;第三步将以上组分混合物采用24目湿法制粒,将颗粒在70-80℃的环境中鼓风干燥1-3小时,将得到的干颗粒20目整粒,控制颗粒水分小于0.5%,即得强化微电解填料。

[0014] 进一步的,所述强化微电解填料的表观密度为35-40%,堆积密度为50-55%,合理的表观密度和堆积密度能提高微电解的反应效率。

[0015] 进一步的,所述的粘合剂优选的使用铁粉粘结剂粉末,粒径为80-100目,所述的催化剂为氯化钠和钙化合物以质量比为1:4-6的混合粉末,粒径为80-100目,氯化钠遇水电离出的氯离子和钠离子是良好的电解质,能够使催化剂的效果更加优良。

[0016] 进一步的,步骤(2)所述的全位机械搅拌装置为移动式涡轮翻转搅拌器,所述行走式涡轮翻转搅拌器运动路线为先“之”字型从左至右横向搅拌,到达底部后再“之”字型从下往上纵向搅拌,移动速率是1-2m/s,工作周期为30-40min,采用间歇全位的搅拌方式,既保证了铁碳微电池与废水充足的反应时间又解决了微电解填料板结的问题。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明采用利用超声波振荡产生的微小气泡和通过布气板输出的等离子臭氧对工业有机废水进行前端处理,微小气泡降低了水的表面张力,进一步加强了等离子臭氧的渗透力,进而避免臭氧的逸出,提高了臭氧的利用率。采用海绵铁和炭分子筛作为强化铁碳微电解填料,使用的催化剂添加了氯化钠作为反应电解质,提高了反应效率,使用具有一定的导电性能粘结剂混合造粒,加强海绵铁、炭分子筛和催化剂的接触面积和强度,促使微电解反应稳定进行。在使用过程中增加了移动式

涡轮翻转搅拌器,采用间歇全位的搅拌方式,既保证了铁碳微电池与废水充足的反应时间又解决了微电解填料板结的问题。本发明处理效率高、原料利用率高、安全可靠。

具体实施方式

[0018] 为便于对本发明的理解,下面将结合具体实施例为例做进一步的解释说明,实施例并不构成对本发明实施例的限定。

[0019] 实施例1:

[0020] 一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 超声波臭氧处理:将高浓度的有机工业废水引进超声波反应器,打开超声波驱动器对废水进行振动降解,超声波振动频率为25KHZ,强度为8W/cm²,1min后打开等离子臭氧发生器通过曝气装置向废水中鼓入等离子臭氧混合气进行曝气,气水体积比为2:1,30min后关闭所述超声波振动器和等离子臭氧发生器,得到前端处理废水;其中,等离子臭氧混合气是由等离子臭氧和空气混合而成,所述等离子臭氧来源于氧气瓶,等离子臭氧所占的体积百分比为15-35%,使用等离子臭氧渗透力增强,配合超声波振荡产生的微小气泡,可提高臭氧的利用率。其中,所述的曝气装置为氧化铝陶瓷曝气布气板,所述的氧化铝陶瓷曝气布气板位于所述超声波反应器的四周,孔径为3mm,孔隙率是80%,采用布气板孔隙密集,利于分散节约时间。

[0022] (2) 铁碳微电解处理:将所述前端处理废水调节至PH=3,得到酸性废水,将所述酸性废水引入到铁碳微电解反应器,使用全位机械搅拌装置将酸性废水与强化微电解填料以料液比为1:2充分混合搅拌,搅拌速率为20r/min,酸性废水停留时间为1h,得到中端处理废水;其中,所述的强化微电解填料有以下重量组分组成:400份海绵铁、350份炭分子筛、50份催化剂、5份粘合剂,海绵铁不仅杂质少且呈现孔隙结构,与碳分子筛一样具有一定吸附作用,催化剂的加入使得铁碳微电解反应更加容易,添加的粘合剂能将海绵铁、碳分子筛及催化剂紧密包裹,保证铁碳微电池能良好运作。其中,所述的强化微电解填料的制备方法为:第一步先将制作粘结剂胶体,将所述粘结剂与水以料液体积比为1:30溶解,溶解步骤为先在容器中加入水,用搅拌器快速搅拌,同时缓慢、均匀、分散、批量加入所述重量组分的粘合剂,等水完全浸润粉末后搅拌均匀;第二步将海绵铁在5%的稀硫酸中浸泡15min,清水反复冲洗5min,得到活化海绵铁,所述重量组分的活化海绵铁、碳分子筛、催化剂均匀混合,期间批量、均匀喷洒所述粘结剂;第三步将以上组分混合物采用24目湿法制粒,将颗粒在70℃的环境中鼓风干燥1小时,将得到的干颗粒20目整粒,控制颗粒水分小于0.5%,即得强化微电解填料。其中,所述强化微电解填料的表观密度为35%,堆积密度为50%,合理的表观密度和堆积密度能提高微电解的反应效率。其中,所述的粘合剂优选的使用铁粉粘结剂粉末,粒径为80目,所述的催化剂为氯化钠和钙化合物以质量比为1:4的混合粉末,粒径为80目,氯化钠遇水电离出的氯离子和钠离子是良好的电解质,能够使催化剂的效果更加优良。其中,所述的全位机械搅拌装置为移动式涡轮翻转搅拌器,所述行走式涡轮翻转搅拌器运动路线为先“之”字型从左至右横向搅拌,到达底部后再“之”字型从下往上纵向搅拌,移动速率是1m/s,工作周期为30min,采用间歇全位的搅拌方式,既保证了铁碳微电池与废水充足的反应时间又解决了微电解填料板结的问题。

[0023] (3) 生物降解处理:将所述中端处理废水引入SBR反应器中进行厌-好氧反应,调节

PH=5.5,温度30℃,厌氧阶段充入氮气曝气,时间为45min,好氧阶段充入空气曝气,时间为60min,以上两次所述的曝气流量为0.08m³/h,好氧阶段结束后加入150mg/L絮凝剂,沉淀静置,固液分离,得到上清液;

[0024] (4) 废水净化处理:将所述上清液依次进入吸附过滤塔,滚动搅拌15min,微波杀菌消毒2min,过精滤设备精滤,得到净化水。

[0025] 实施例2:

[0026] 一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,包括以下步骤:

[0027] (1) 超声波臭氧处理:将高浓度的有机工业废水引进超声波反应器,打开超声波振动器对废水进行振动降解,超声波振动频率为35KHZ,强度为11W/cm²,2min后打开等离子臭氧发生器通过曝气装置向废水中鼓入等离子臭氧混合气进行曝气,气水体积比为2.5:1,45min后关闭所述超声波振动器和等离子臭氧发生器,得到前端处理废水;其中,等离子臭氧混合气是由等离子臭氧和空气混合而成,所述等离子臭氧来源于氧气瓶,等离子臭氧所占的体积百分比为25%,使用等离子臭氧渗透力增强,配合超声波振荡产生的微小气泡,可提高臭氧的利用率。其中,所述的曝气装置为氧化铝陶瓷曝气布气板,所述的氧化铝陶瓷曝气布气板位于所述超声波反应器的四周,孔径为3mm,孔隙率是85%,采用布气板孔隙密集,利于分散节约时间。

[0028] (2) 铁碳微电解处理:将所述前端处理废水调节至PH=3.5,得到酸性废水,将所述酸性废水引入到铁碳微电解反应器,使用全位机械搅拌装置将酸性废水与强化微电解填料以料液比为1:2.5充分混合搅拌,搅拌速率为50r/min,酸性废水停留时间为1.5h,得到中端处理废水;其中,所述的强化微电解填料有以下重量组分组成:420份海绵铁、370份炭分子筛、55份催化剂、7份粘合剂,海绵铁不仅杂质少且呈现孔隙结构,与碳分子筛一样具有一定吸附作用,催化剂的加入使得铁碳微电解反应更加容易,添加的粘合剂能将海绵铁、碳分子筛及催化剂紧密包裹,保证铁碳微电池能良好运作。其中,所述的强化微电解填料的制备方法为:第一步先将制作粘结剂胶体,将所述粘结剂与水以料液体积比为1:30溶解,溶解步骤为先在容器中加入水,用搅拌器快速搅拌,同时缓慢、均匀、分散、批量加入所述重量组分的粘合剂,等水完全浸润粉末后搅拌均匀;第二步将海绵铁在5%的稀硫酸中浸泡20min,清水反复冲洗7min,得到活化海绵铁,所述重量组分的活化海绵铁、碳分子筛、催化剂均匀混合,期间批量、均匀喷洒所述粘结剂;第三步将以上组分混合物采用24目湿法制粒,将颗粒在75℃的环境中鼓风干燥2小时,将得到的干颗粒20目整粒,控制颗粒水分小于0.5%,即得强化微电解填料。其中,所述强化微电解填料的表观密度为37%,堆积密度为52%,合理的表观密度和堆积密度能提高微电解的反应效率。其中,所述的粘合剂优选的使用铁粉粘结剂粉末,粒径为90目,所述的催化剂为氯化钠和钙化合物以质量比为1:5的混合粉末,粒径为90目,氯化钠遇水电离出的氯离子和钠离子是良好的电解质,能够使催化剂的效果更加优良。其中,所述的全位机械搅拌装置为移动式涡轮翻转搅拌器,所述行走式涡轮翻转搅拌器运动路线为先“之”字型从左至右横向搅拌,到达底部后再“之”字型从下往上纵向搅拌,移动速率是1.5m/s,工作周期为35min,采用间歇全位的搅拌方式,既保证了铁碳微电池与废水充足的反应时间又解决了微电解填料板结的问题。

[0029] (3) 生物降解处理:将所述中端处理废水引入SBR反应器中进行厌-好氧反应,调节PH=6.3,温度31℃,厌氧阶段充入氮气曝气,时间为60min,好氧阶段充入空气曝气,时间为

80min,以上两次所述的曝气流量为 $0.09\text{m}^3/\text{h}$,好氧阶段结束后加入 $175\text{mg}/\text{L}$ 絮凝剂,沉淀静置,固液分离,得到上清液;

[0030] (4) 废水净化处理:将所述上清液依次进入吸附过滤塔,滚动搅拌20min,微波杀菌消毒3min,过精滤设备精滤,得到净化水。

[0031] 实施例3:

[0032] 一种超声波臭氧-微电解耦合降解工业有机废水的方法,包括以下步骤:

[0033] (1) 超声波臭氧处理:将高浓度的有机工业废水引进超声波反应器,打开超声波振动器对废水进行振动降解,超声波振动频率为 45KHZ ,强度为 $15\text{W}/\text{cm}^2$,3min后打开等离子臭氧发生器通过曝气装置向废水中鼓入等离子臭氧混合气进行曝气,气水体积比为3:1,60min后关闭所述超声波振动器和等离子臭氧发生器,得到前端处理废水;其中,等离子臭氧混合气是由等离子臭氧和空气混合而成,所述等离子臭氧来源于氧气瓶,等离子臭氧所占的体积百分比为35%,使用等离子臭氧渗透力增强,配合超声波振荡产生的微小气泡,可提高臭氧的利用率。其中,所述的曝气装置为氧化铝陶瓷曝气布气板,所述的氧化铝陶瓷曝气布气板位于所述超声波反应器的四周,孔径为 4mm ,孔隙率是90%,采用布气板孔隙密集,利于分散节约时间。

[0034] (2) 铁碳微电解处理:将所述前端处理废水调节至 $\text{PH}=4$,得到酸性废水,将所述酸性废水引入到铁碳微电解反应器,使用全位机械搅拌装置将酸性废水与强化微电解填料以料液比为1:3充分混合搅拌,搅拌速率为 $80\text{r}/\text{min}$,酸性废水停留时间为2h,得到中端处理废水;其中,所述的强化微电解填料有以下重量组分组成:450份海绵铁、400份炭分子筛、60份催化剂、8份粘合剂,海绵铁不仅杂质少且呈现孔隙结构,与碳分子筛一样具有一定吸附作用,催化剂的加入使得铁碳微电解反应更加容易,添加的粘合剂能将海绵铁、碳分子筛及催化剂紧密包裹,保证铁碳微电池能良好运作。其中,所述的强化微电解填料的制备方法为:第一步先将制作粘结剂胶体,将所述粘结剂与水以料液体积比为1:30溶解,溶解步骤为先在容器中加入水,用搅拌器快速搅拌,同时缓慢、均匀、分散、批量加入所述重量组分的粘合剂,等水完全浸润粉末后搅拌均匀;第二步将海绵铁在5%的稀硫酸中浸泡25min,清水反复冲洗10min,得到活化海绵铁,所述重量组分的活化海绵铁、碳分子筛、催化剂均匀混合,期间批量、均匀喷洒所述粘结剂;第三步将以上组分混合物采用24目湿法制粒,将颗粒在 80°C 的环境中鼓风干燥3小时,将得到的干颗粒20目整粒,控制颗粒水分小于0.5%,即得强化微电解填料。其中,所述强化微电解填料的表观密度为40%,堆积密度为55%,合理的表观密度和堆积密度能提高微电解的反应效率。其中,所述的粘合剂优选的使用铁粉粘结剂粉末,粒径为100目,所述的催化剂为氯化钠和钙化合物以质量比为1:6的混合粉末,粒径为100目,氯化钠遇水电离出的氯离子和钠离子是良好的电解质,能够使催化剂的效果更加优良。其中,所述的全位机械搅拌装置为移动式涡轮翻转搅拌器,所述行走式涡轮翻转搅拌器运动路线为先“之”字型从左至右横向搅拌,到达底部后再“之”字型从下往上纵向搅拌,移动速率是 $2\text{m}/\text{s}$,工作周期为40min,采用间歇全位的搅拌方式,既保证了铁碳微电池与废水充足的反应时间又解决了微电解填料板结的问题。

[0035] (3) 生物降解处理:将所述中端处理废水引入SBR反应器中进行厌-好氧反应,调节 $\text{PH}=7$,温度 32°C ,厌氧阶段充入氮气曝气,时间为70min,好氧阶段充入空气曝气,时间为100min,以上两次所述的曝气流量为 $0.10\text{m}^3/\text{h}$,好氧阶段结束后加入 $200\text{mg}/\text{L}$ 絮凝剂,沉淀

静置,固液分离,得到上清液;

[0036] (4) 废水净化处理:将所述上清液依次进入吸附过滤塔,滚动搅拌25min,微波杀菌消毒5min,过精滤设备精滤,得到净化水。

[0037] 尽管已参照其具体实施方案描述和阐明了本发明,但本领域技术人员会认识到,可以在不背离本发明的精神和范围的情况下对其作出各种改变、修改和取代。因此,本发明意在仅受下列权利要求的范围限制且这些权利要求应在合理的程度上尽可能广义地解释。