



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109368764 A

(43)申请公布日 2019.02.22

(21)申请号 201811478925.1

(22)申请日 2018.12.05

(71)申请人 浙江工商大学

地址 310000 浙江省杭州市下沙高教园区  
学正街18号

(72)发明人 李旭春 杨家辉 吕欣 吴永亨  
余可儿

(74)专利代理机构 杭州天昊专利代理事务所  
(特殊普通合伙) 33283

代理人 向庆宁

(51)Int.Cl.

C02F 1/72(2006.01)

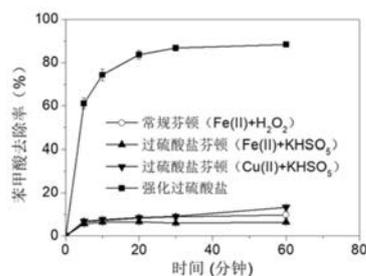
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法

(57)摘要

本发明公开了一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,所述水处理方法为:往待处理水中投加药剂并控制体系pH值在7以上,所述的药剂包括铜化合物和过硫酸盐,充分搅拌混合,实现对水中污染物的氧化处理;所述的铜化合物是指一价铜化合物和/或二价铜化合物;所述的过硫酸盐是指过一硫酸盐和/或过二硫酸盐;所述待处理水中,控制铜化合物中Cu(I)和/或Cu(II)的加入浓度为0.01-100 mg/L,所述过硫酸盐与待处理水中污染物摩尔当量比为0.5-20:1。本发明提供了一种安全、高效、稳定、经济的过硫酸盐高级氧化深度处理方法,大大提高了污染物氧化去除效率,降低了重金属泄露与残留风险,显著降低投资运行成本,保障水质安全。



1. 一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,所述水处理方法为:往待处理水中投加过硫酸盐和强化药剂并控制体系pH值在7以上,所述的强化药剂包括铜化合物,充分搅拌混合,实现对水中污染物的氧化处理;

所述的铜化合物是指一价铜化合物和/或二价铜化合物,所述的铜化合物的阴离子为硫酸根离子、氯离子、氢氧根离子、磷酸根离子、碳酸根离子或硫离子中的一种;

所述的过硫酸盐是指过一硫酸盐和/或过二硫酸盐;

所述待处理水中,控制铜化合物中Cu(I)和/或Cu(II)的加入浓度为0.01-100 mg/L,所述过硫酸盐与待处理水中污染物摩尔当量比为0.5-20:1。

2. 如权利要求1所述的水处理方法,其特征在于:所述的过硫酸盐的阳离子为钠离子、钾离子、铵根离子或钙离子中的一种。

3. 如权利要求1所述的水处理方法,其特征在于:所述的强化药剂还含有铁化合物,所述的铁化合物指二价亚铁化合物和/或三价铁化合物,所述铁化合物的阴离子为硫酸根离子、氯离子、氢氧根离子、磷酸根离子、碳酸根离子或硫离子中的一种;所述铁化合物与铜化合物的摩尔量比以Fe:Cu计为大于0且 $\leq 10$ 。

4. 如权利要求1所述的水处理方法,其特征在于:所述的强化药剂还包括碱性物质,所述的碱性物质为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物中的一种或几种的组合。

5. 如权利要求4所述的水处理方法,其特征在于:所述的碱性物质选自下列之一:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 。

6. 如权利要求1所述的水处理方法,其特征在于:所述的强化药剂还含有铁化合物和碱性物质,所述的铁化合物指二价亚铁化合物和/或三价铁化合物,所述铁化合物与铜化合物的摩尔量比以Fe:Cu计为大于0且 $\leq 10$ ;所述的碱性物质为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物中的一种或几种的组合。

7. 如权利要求6所述的水处理方法,其特征在于:所述的碱性物质选自下列之一:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、 $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 。

8. 如权利要求1-7所述的水处理方法,其特征在于:加入过硫酸盐和强化药剂后,使体系中含有钙和/或镁离子,使体系中含有钙和/或镁离子的方式选自下列至少一种:所述的强化药剂还包括钙盐和/或镁盐,或者待处理水本身含有钙离子和/或镁离子,或者过硫酸盐含有钙和/或镁离子,或者碱性物质中含有钙和/或镁离子。

9. 如权利要求1-7所述的水处理方法,其特征在于:控制体系pH值为7-11。

10. 如权利要求9所述的水处理方法,其特征在于:控制体系pH值为7.4-9.5。

## 一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法

[0001]

### 技术领域

[0002] 本发明涉及水处理技术领域,更具体地说,涉及一种强化过硫酸盐氧化去除水中污染物的方法。

### 背景技术

[0003] 社会的快速发展和城市化进程的大规模推进,大量人工污染物如农药、药物、抗生素、内分泌干扰物、氨氮、重金属等,随化工废水、医疗废水、农业化肥、市政污水、采矿废水、垃圾渗滤液等方式进入环境,造成环境尤其是水环境的严重污染,对生态环境产生破坏与风险,对人类公共卫生健康安全造成严重威胁。因此,亟需对水中的这类污染物进行有效去除,保障饮用水水质安全,维护水环境稳定。

[0004] 目前,水中污染物去除的方法主要有:微生物降解、膜过滤、活性炭吸附、电化学氧化、光催化、高级氧化等。

[0005] 微生物降解大规模应用于污水与废水处理领域,对环境友好且成本较低。但是,微生物代谢速度较慢,对污染物的选择性大,对于大多数药物、抗生素、内分泌干扰物、农药等毒性有机物的降解效果非常有限,在当前技术水平下,还无法做到利用生物降解有效去除水中此类污染物;微生物代谢对水中营养盐的比例要求较高,往往需要投加合适的碳源、磷源、共代谢基质等以维持微生物对污染物的降解活性;微生物降解污染物存在最低浓度限值,无法降解水中低浓度的污染物,且残留的有机碳及脱落的微生物还会对水质产生潜在的风险,不适用于饮用水的处理;微生物活性受温度、pH、盐度、氧气等环境因素影响大。因此,该方法处理效果受限,且应用范围有限。

[0006] 活性炭吸附是处理水中有机污染物的常用方法,已广泛应用于饮用水中微量有机污染物的去除。但是,活性炭吸附只能实现污染物从水相往固相的转移,后续还需进一步处理污染物;活性炭容易吸附饱和而失效,且不易多次再生,造成运营处理成本偏高;活性炭的吸附效率受水质影响大,不适用于重度污染水中污染物的处理。

[0007] 膜过滤通过物理尺寸截留、吸附等作用实现对水中污染物的有效分离,已广泛应用于饮用水及污水的深度处理中,尤其是反渗透膜,可以实现对水中离子的有效分离,可以生产高质量的纯水。但是,该方法目前仍受膜污染的严重限制,导致膜过滤实际应用过程中的维护与管理存在较大困难,多次反冲洗对膜的使用寿命影响大,大大增加了运行成本;普通超滤与微滤膜对水中溶解态污染物处理效果非常有限,而反渗透工艺,运行膜压大,能耗较高,处理成本高;膜过滤同时会产生大量的无法利用的浓水,且浓水中的污染物还需进一步无害化处理。因此,膜过滤对水中有机污染物、氨氮、硫化物、亚硝酸盐和三价砷的处理受限。

[0008] 以臭氧和芬顿氧化为代表的高级氧化工艺通过产生高活性的自由基(如羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ )而对水中污染物尤其是微量污染物处理效果较好,作为深度处理技术已在饮用水、

污水、废水等领域大规模应用。但是现有的高级氧化工艺仍受诸多限制。臭氧氧化需要有电子供体,要求在近中性或弱碱性水中使用,而在酸性水体与碱性水体中效率较低,对高浓度污染物的处理效果有限且成本较高。芬顿氧化适用于酸性水中污染物的处理,其最高效率在pH 3.5左右,因此往往需要投加大量的酸用于调节待处理水的pH,且处理完成后还需投加碱或碳酸盐回调pH;芬顿氧化需要大量的亚铁离子(Fe(II)),因此,会产生大量的铁泥,需要后续的进一步处理;芬顿氧化处理过程中,氧化剂 $H_2O_2$ 的投量较大,而其有效使用效率偏低,导致出水中还有大量的氧化剂残留,需要进一步的处理;液体的 $H_2O_2$ 是危险品,实际应用过程中需要运输,存在明显安全隐患;当前对芬顿氧化的部分改进,包括芬顿催化剂等,其活性与稳定性尚存不足,还无法大规模实际应用。上述限制导致了常规芬顿氧化处理成本较高,适用范围受限。基于自由基氧化的新型高级氧化工艺如电化学氧化、光催化等,学术理论研究较多,实际应用较少。电化学法利用特殊的电极催化材料可以实现对有机污染物的氧化还原降解,在高浓度工业废水处理中有一定使用。但是,目前电化学方法的电极材料稳定性欠佳,活性难以长期稳定,且贵金属催化电极成本昂贵,稳定性不足,处理成本较高;电化学方法要求待处理水具有较高盐度,或者通过往水中投加电解质,以满足导电的要求,导致出水盐度较高,因此,其适用范围大大受限。光催化的方法通过产生活性自由基而实现污染物的去除,但是目前该方法的活性自由基产生效率偏低,催化剂易失活、易流失、不易回收且难再利用,方法的稳定性较差;且该方法的效率很大程度上仍取决于光在待处理水中的穿透能力,不适用于浊度高、色度大、污染成分复杂的水质。因此,该方法的实际应用仍受上述问题的严重制约。

[0009] 实际上,基于 $HO\cdot$ 氧化的高级氧化工艺虽然较多地用于水中污染物的处理,但是因 $HO\cdot$ 是一种无选择性的高活性物种,其氧化去除污染物的效率受水中碱度、共存有机物(如腐殖质)等水质因素影响显著,导致其处理低浓度污染物的效率受到严重抑制。硫酸根自由基( $SO_4^{\cdot-}$ )是一种活性与 $HO\cdot$ 接近但是又具有较好反应选择性的高活性自由基,可以氧化处理绝大多数的有机污染物,是很有前景的一种高级氧化技术,因此引起了水处理领域的广泛关注。 $SO_4^{\cdot-}$ 的安全、高效、稳定和廉价产生方式是该方法的核心。目前主要通过过硫酸盐如过二硫酸盐( $S_2O_8^{2-}$ )和过一硫酸盐( $HSO_5^-$ )的紫外光、过渡金属、金属催化剂的活化产生 $SO_4^{\cdot-}$ 。紫外光活化过硫酸盐的量子效率较高,但是紫外光在水中穿透能力弱,因此实际应用时,紫外光能耗较高,受水质的透光能力影响大,氧化效率不稳定,因此该方法的适用范围有限。利用过渡金属与过硫酸盐的氧化还原反应可以产生 $SO_4^{\cdot-}$ ,目前效率最高的应该是金属钴离子( $Co(II)$ )。但是受金属离子溶解度及反应动力学的限制,利用过渡金属活化过硫酸盐的方法仍要求在酸性水中进行,碱性条件下反应速率较慢,氧化效果不佳;过渡金属离子如钴离子、银离子本身具有较强毒性,该方法中须大量使用此类过渡金属离子,存在极大安全风险,需要后续对金属离子严格地深度处理,且这类过渡金属成本较高。此外,部分催化剂如 $CuFe_2O_4$ 虽然具有较好的催化效果,但是催化剂的制备成本较高、易受污染而活性不稳定、催化剂易流失、存在一定的潜在风险,目前还无法规模化应用。

[0010] 综上所述,水中污染物的处理,尤其是碱性水体中的污染物去除,仍是目前水处理领域的一个巨大挑战,亟需开发一种能够实现安全、高效、稳定、经济地处理水中污染物的处理技术。

## 发明内容

[0011] 本发明要解决的技术问题是针对现有水中污染物的处理效率受水质影响大、应用范围受限、成本较高及存在的风险问题,提供了一种安全、高效、稳定、经济的过硫酸盐高级氧化深度处理方法,大大提高了污染物氧化去除效率,降低了重金属泄露与残留风险,显著降低投资运行成本,适用水质范围宽。

[0012] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,所述水处理方法为:待处理水中投加过硫酸盐和强化药剂并控制体系pH值在7以上,所述的强化药剂包括铜化合物,充分搅拌混合,实现对水中污染物的氧化处理;

所述的铜化合物是指一价铜化合物(阳离子为Cu(I))和/或二价铜化合物(阳离子为Cu(II)),所述的铜化合物的阴离子为硫酸根离子、氯离子、氢氧根离子、磷酸根离子、碳酸根离子或硫离子中的一种;

所述的过硫酸盐是指过一硫酸盐(阴离子为 $\text{HSO}_5^-$ 和/或 $\text{SO}_5^{2-}$ )和/或过二硫酸盐(阴离子为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和/或 $\text{HS}_2\text{O}_8^-$ );

所述待处理水中,控制铜化合物中Cu(I)和/或Cu(II)的加入浓度为0.01-100 mg/L,所述过硫酸盐与待处理水中污染物摩尔当量比为0.5-20:1。

[0013] 本发明所述强化过硫酸盐氧化的水处理方法,Cu(I)和/或Cu(II)在一定pH条件下形成高活性的新生态金属氢氧化物,新生态金属氢氧化物在水中的形态主要是纳米颗粒物,表面富含-OH官能团,具有很强的促进过硫酸盐分解成自由基的活性,其中的金属原子是催化过硫酸盐分解和污染物降解的催化中心,强化过硫酸盐氧化降解污染物,大大提高了污染物氧化去除效率。本发明中,为了保证和维持所述新生态金属氢氧化物的生存,体系pH值需保持在7以上,理论上来说提高pH值是有利的,但综合实际水体的pH范围和经济、安全的考虑,控制待处理水的pH值在7-11,优选7.4-9.5。

[0014] 作为优选,所述的铜化合物为二价铜化合物。

[0015] 作为优选,所述的强化药剂还包括碱性物质,所述的碱性物质为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物中的一种或几种的组合,所述碱性物质的加入量需使得待处理水的pH值在7以上。

[0016] 作为进一步的优选,所述的碱性物质选自下列之一:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 。

[0017] 作为优选,所述的过硫酸盐的阳离子为钠离子、钾离子、铵根离子或钙离子中的一种。

[0018] 本发明人发现,当待处理水中加入铁离子和/或亚铁离子,铁离子和/或亚铁离子会与Cu(I)和/或Cu(II)一起形成高活性的新生态复合金属氢氧化物,其形态主要是金属氧化物的纳米颗粒物,表面富含-OH官能团,具有很强的促进过硫酸盐分解成自由基的活性,其中的Cu和Fe原子是催化过硫酸盐分解和污染物降解的催化中心,协同强化过硫酸盐氧化降解污染物,进一步提高了污染物氧化去除效率。故作为优选,所述的强化药剂还含有铁化合物,所述的铁化合物指二价亚铁化合物(阳离子为Fe(II))和/或三价铁化合物(阳离子为Fe(III)),所述铁化合物的阴离子为硫酸根离子、氯离子、氢氧根离子、磷酸根离子、碳酸根离子或硫离子中的一种;所述铁化合物与铜化合物的摩尔量比以Fe:Cu计为大于0且 $\leq$

10.作为进一步的优选,所述的铁化合物为二价亚铁化合物。

[0019] 本发明人发现,当待处理水中含有钙和/或镁离子,铜离子和/或亚铜离子(与铁离子和/或亚铁离子)在一定的pH条件下会与钙离子和/或镁离子生成具有高活性的新生态复合金属氢氧化物,其对于过硫酸盐产生具有选择性的强氧化性自由基具有更好的催化强化作用。因此,作为优选,加入过硫酸盐和强化药剂后,使体系中含有钙和/或镁离子,使体系中含有钙和/或镁离子的方式选自下列至少一种:所述的强化药剂还包括钙盐和/或镁盐,或者待处理水本身含有钙离子和/或镁离子,或者过硫酸盐中含有钙和/或镁离子,或者碱性物质中含有钙和/或镁离子。作为进一步的优选,当所述强化药剂中还包括钙盐和/或镁盐时,钙盐和/或镁盐的加入量 $>0$ 且 $\leq 1000$  mg/L。比较而言,钙离子具有比镁离子更好的作用效果。

[0020] 本发明特别优选所述的强化药剂包括铜化合物和铁化合物,并且加入过硫酸盐和强化药剂后,使体系中含有钙和/或镁离子,使体系中含有钙和/或镁离子的方式选自下列至少一种:所述的强化药剂还包括钙盐和/或镁盐,或待处理水本身含有钙离子和/或镁离子,或者过硫酸盐中含有钙和/或镁离子,或者碱性物质中含有钙和/或镁离子。

[0021] 本发明中,药剂的投加顺序,可根据水质情况进行变更,基本不影响处理效果。所述的铜化合物和铁化合物的投加是通过将其溶解后,以计量设备进行精确投加溶液。过硫酸盐和碱性物质可以是直接按比例投加粉末,或者单独溶解后,分别按照比例投加药剂溶液。所述过硫酸盐的投加方式可以是一次性投加,开始反应;或者在反应过程中分多次投加;或者在整个反应过程中连续投加;投加方式取决于水质情况及污染物去除规律。

[0022] 本发明所述水处理方法,适用于较宽pH范围(pH值0~14)的水处理,尤其适合碱性水中污染物的处理。具体地,本发明可用于氧化去除饮用水、生活污水、工业废水、垃圾渗滤液、雨水及地下水中的污染物。所述方法对所处理水的水质特性,如温度、溶解氧、碱度、颗粒物、透光度、无机盐、浊度和色度,没有严格限制,适用范围较宽。

[0023] 本发明所述水处理方法,除了适用于去除水中较宽浓度范围的有机污染物,还可用于氧化去除氨氮、亚硝酸盐、硫化物及三价砷。

[0024] 采用本发明提供的技术方案,与已有的公知技术相比,具有如下显著效果:

(1) 本发明所述的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,利用在一定的pH条件下铜离子或亚铜离子会生成具有高活性的新生态活性氢氧化物,该新生态化合物可催化过硫酸盐快速生成 $SO_4^{\cdot-}$ ,从而可以利用生成的 $SO_4^{\cdot-}$ 高效地氧化去除污染物。该方法自由基生成速率快,选择性好,氧化能力强,污染物氧化去除效率高;氧化药剂投加量少,有效利用率高,出水中残留少;过渡金属离子投加量少,且无须昂贵的催化剂和吸附剂,过程中不产泥或产泥量很少,金属离子残留与泄露引起的风险很低,显著提高了水处理的安全性,明显减轻了后续处理的难度,并大大降低了运行处理的运行成本;适用水质范围宽,尤其适用于碱性水质,受水质参数影响小,可用于饮用水、生活污水、工业废水、垃圾渗滤液、雨水及地下水中污染物的去除;

(2) 本发明所述的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,当待处理水中加入铁化合物,其中的铁离子和/或亚铁离子会与Cu(I)和/或Cu(II)一起形成高活性的新生态复合金属氢氧化物,协同强化过硫酸盐氧化降解污染物,进一步提高了污染物氧化去除效率。

[0025] (3) 本发明所述的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,当待处理水中含有钙和/或

镁,其在一定的pH条件下会与铜离子/亚铜离子(和铁离子/亚铁离子)生成具有高活性的新生态复合金属氢氧化物,其对于过硫酸盐产生具有选择性的强氧化性自由基具有更好的催化强化作用。

[0026] (4)本发明所述的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,通过充分发挥强化效果,优化了反应过程,大大减少了过程中药剂的使用与消耗,并且避免了高危氧化剂(如 $H_2O_2$ )的运输,运行简单、管理方便且易于自动精确控制,启动快速、运行稳定,可以根据水质情况自动调节,对水量变动和水质波动而引起的冲击负荷适应能力强,并达到安全、高效、经济的处理效果。

### 附图说明

[0027] 图1是本发明实施例1中强化过硫酸盐氧化去除苯甲酸的效果图;

图2是本发明实施例2中强化过硫酸盐氧化去除氯酚的效果图;

图3是本发明实施例3中强化过硫酸盐氧化去除硝基苯的效果图;

图4是本发明实施例4中强化过硫酸盐氧化去除对氯苯甲酸的效果图;

图5是本发明实施例5中强化过硫酸盐氧化去除偶氮染料橙黄7(A07)的效果图。

### 具体实施方式

[0028] 为进一步了解本发明的内容,结合附图和实施例对本发明作详细描述。

[0029] 本发明使用的过一硫酸钾为复合盐(OXONE),其分子式为 $KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$ 。过二硫酸钾的分子式为 $K_2S_2O_8$ 。

#### [0030] 实施例1

结合附图,本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,处理的对象为有机污染物。

[0031] 本实施例主要证明该方法对以水中典型有机污染物的去除。苯甲酸化学性质稳定,是高稳定有机污染物的代表,其降解动力学可以表征处理方法的氧化去除效能。某实际待处理水中,苯甲酸初始浓度为10.0 mg/L,溶液pH为6.7,水温为25℃。本实施例的药剂选择:过一硫酸钾、硫酸铜、硫酸亚铁及氢氧化钙。通过往待处理水中依次投加硫酸亚铁0.5mg/L,硫酸铜0.1mg/L,过一硫酸钾60mg/L,氢氧化钙2mg/L,加药后体系的pH为7.4,同时快速搅拌,充分混合均匀,可以实现对水中有机污染物的去除。本实施例的氧化去除效果如图1所示。

#### [0032] 对比例1

针对与实施例1同样的待处理水,采用常规的芬顿氧化(6 mg/L  $H_2O_2$  + 0.1 mg/L Fe(II))对水中有机污染物进行去除,结果如图1所示。

#### [0033] 对比例2

针对与实施例1同样的待处理水,采用过硫酸盐芬顿(60 mg/L 过一硫酸钾 + 0.5 mg/L Fe(II))对水中有机污染物进行去除,结果如图1所示。

#### [0034] 对比例3

针对与实施例1同样的待处理水,采用铜盐与过硫酸盐(硫酸铜0.1mg/L+过一硫酸钾60mg/L)对水中有机污染物进行去除,结果如图1所示。

[0035] 由图1所示,常规的芬顿氧化(6 mg/L  $H_2O_2$  + 0.1 mg/L Fe(II))在60分钟对目标物苯甲酸的去除率低于10%;过硫酸盐芬顿(60 mg/L 过一硫酸钾 + 0.5 mg/L Fe(II))在60分钟内对苯甲酸的去除率也低于7%;在该条件下,铜与过硫酸盐(硫酸铜0.1mg/L+过一硫酸钾60mg/L)对苯甲酸的降解低于15%。在相比常规芬顿和过硫酸盐芬顿,在相同投量的过硫酸盐(摩尔浓度)和金属离子条件下,本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解90%以上。可见,本实施例提出的一种强化过硫酸盐氧化的方法,强化效果非常显著。该方法无须昂贵的催化剂和吸附剂,重金属泄露风险小,成本较低,运行经济,安全可靠,不会产生二次污染,且操作简单,运行方便,可实现自动控制。

#### [0036] 实施例2

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例的处理对象为氯酚(包括4-氯酚和2,4-二氯酚),待处理水中氯酚初始浓度为10mg/L,溶液pH 5;使用的药剂为过一硫酸钾、硫酸铜和氢氧化钙,其中,硫酸铜0.2mg/L,过一硫酸钾80mg/L,氢氧化钙10mg/L,加药后体系pH为7.0。本实施例的处理效果参见图2,可见本实施例在30分钟内可以去除90%以上的4-氯酚和2,4-二氯酚,60分钟内可以实现其完全去除。

#### [0037] 实施例3

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例的处理对象为难降解的硝基苯,待处理水中硝基苯初始浓度为10mg/L,溶液pH 10;使用的药剂为过一硫酸钾、硫酸铜和氧化钙,其中,硫酸铜0.3mg/L,过一硫酸钾100mg/L,氧化钙30mg/L,加药后体系pH为10.5。本实施例的处理效果参见图3,可见本实施例在60分钟内可以去除95%以上的硝基苯。

#### [0038] 实施例4

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例的处理对象为难降解的对氯苯甲酸,待处理水中对氯苯甲酸初始浓度为2mg/L,溶液pH 8,且水中含钙离子;使用的药剂为过一硫酸钾和硫酸铜,其中,硫酸铜0.1mg/L,过一硫酸钾20mg/L,加药后体系pH为7.6。本实施例的处理效果参见图4,可见本实施例在60分钟内可以去除80%以上的对氯苯甲酸。

#### [0039] 实施例5

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例的处理对象为常见的酸性橙-7染料(AO-7),待处理水中AO-7 初始浓度为120mg/L,溶液pH 3;使用的药剂为过一硫酸钾、硫酸亚铁、硫酸铜和氢氧化钙,其中,硫酸亚铁15mg/L、硫酸铜10mg/L,过一硫酸钾500mg/L,氢氧化钙100mg/L,加药后体系pH为8.5。本实施例的处理效果参见图5,可见本实施例在60分钟内几乎可以完全去除酸性橙-7染料,实现脱色处理。

#### [0040] 实施例6

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例所采用的是过二硫酸钾。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解80%以上。

#### [0041] 实施例7

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例2,不同之处在于:本实施例所采用的是过二硫酸钾。本实施例在60分钟内可以去除90%以上的4-氯酚和2,4-二氯酚。

#### [0042] 实施例8

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例3,不同之处在于:本实施例所采用的是过二硫酸钾。本实施例在60分钟内可以去除80%以上的硝基苯。

#### [0043] 实施例9

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例4,不同之处在于:本实施例所采用的是过二硫酸钾。本实施例在60分钟内可以去除75%以上的对氯苯甲酸。

#### [0044] 实施例10

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例5,不同之处在于:本实施例所采用的是过二硫酸钾。本实施例在60分钟内去除85%以上的酸性橙-7染料。

#### [0045] 实施例11

本实施例的一种强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例所采用的是铜化合物是亚铜化合物(阳离子为Cu(I),阴离子为硫酸根离子、氯离子、氢氧根离子、磷酸根离子、碳酸根离子或硫离子中的一种)。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解90%以上。

#### [0046] 实施例12

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例所采用的铁化合物是三价铁(阳离子为Fe(III),阴离子为硫酸根离子、氯离子、氢氧根离子、磷酸根离子、碳酸根离子或硫离子中的一种)。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解90%以上。

#### [0047] 实施例13-18和对比例4

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:所采用的药剂为:铜化合物、过硫酸盐和氢氧化钠(硫酸铜0.1mg/L+过一硫酸钾60mg/L),氢氧化钠控制待处理水的pH,对水中目标污染物进行去除,结果如下表1所示。

[0048] 表1

	加入药剂后待处理水的pH	60分钟内苯甲酸降解率
实施例13	7.0	>60%
实施例14	7.4	>75%
实施例15	8.5	>92%
实施例16	9.5	>95%
实施例17	11	>99%
对比例4	6.7	<15%
实施例18	11.5	>88%

#### 实施例19

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例1,不同之处在于:本实施例所采用的药剂不含硫酸亚铁。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解80%以上。

**[0049] 实施例20**

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例14,不同之处在于:本实施例所采用的药剂还包括硫酸亚铁,硫酸亚铁浓度为0.5mg/L。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解87%以上。

**[0050] 对比例5**

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例14,不同之处在于:本实施例所采用的药剂,用0.5mg/L硫酸亚铁替换0.1mg/L硫酸铜。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解约10%。

**[0051] 实施例21**

将实施例1中的氢氧化钙替换为氯化镁,并用氢氧化钠调节pH到7.4,其他同实施例1,结果表明:本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解92%以上。

**[0052] 实施例22**

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例19,不同之处在于:将实施例1中的氢氧化钙替换为氯化镁,并用氢氧化钠调节pH到7.4,其他同实施例19。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在60分钟内使苯甲酸降解78%以上。

**[0053] 实施例23**

本实施例的强化过硫酸盐氧化的水处理方法,基本同实施例2,不同之处在于:将实施例2中的硫酸铜投量增加到250mg/L,其他同实施例2。本实施例所采用的强化过硫酸盐氧化的方法可以在3分钟内完全去除4-氯酚和2,4-二氯酚。

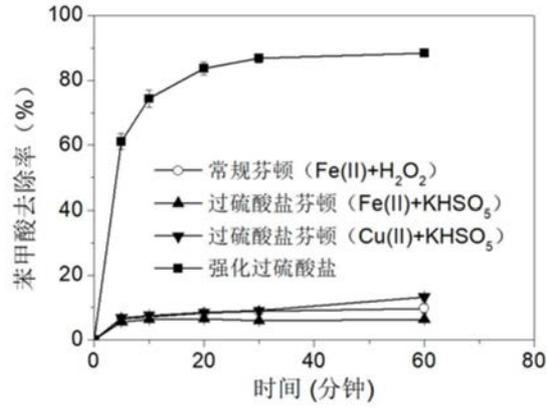


图1

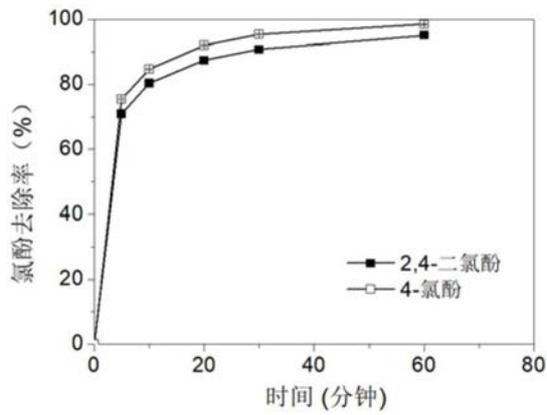


图2

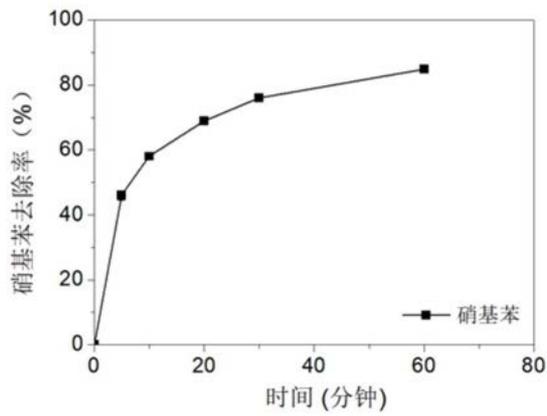


图3

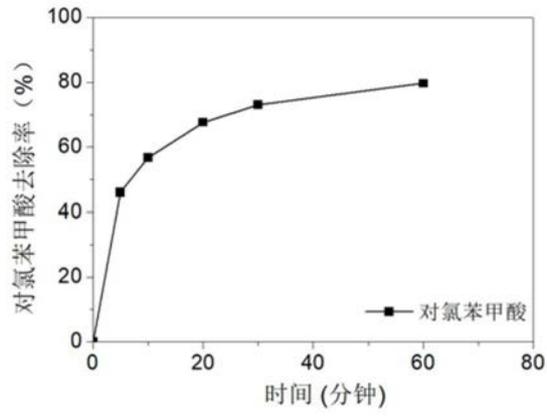


图4

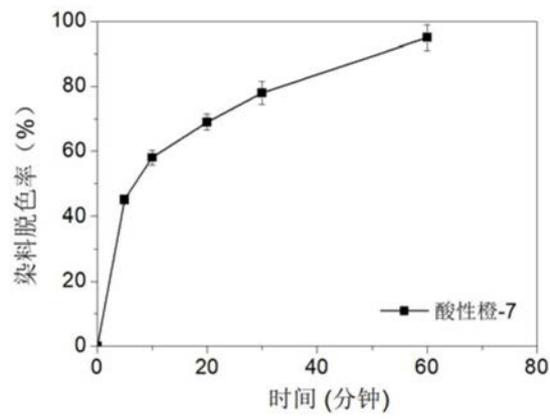


图5