



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105668759 B

(45)授权公告日 2018. 10. 30

(21)申请号 201610205631.6

(22)申请日 2016.04.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105668759 A

(43)申请公布日 2016.06.15

(73)专利权人 浙江奇彩环境科技股份有限公司
地址 312000 浙江省绍兴市舜江路683号9楼903室

(72)发明人 吕伏建 王路峰 陈丽娜

(74)专利代理机构 杭州千克知识产权代理有限公司 33246

代理人 黎双华

(51)Int. Cl.
C02F 1/72(2006.01)

(56)对比文件

CN 104261622 A, 2015.01.07,
CN 101786756 A, 2010.07.28,
KR 10-2015-0039942 A, 2015.04.14,

审查员 祁明亮

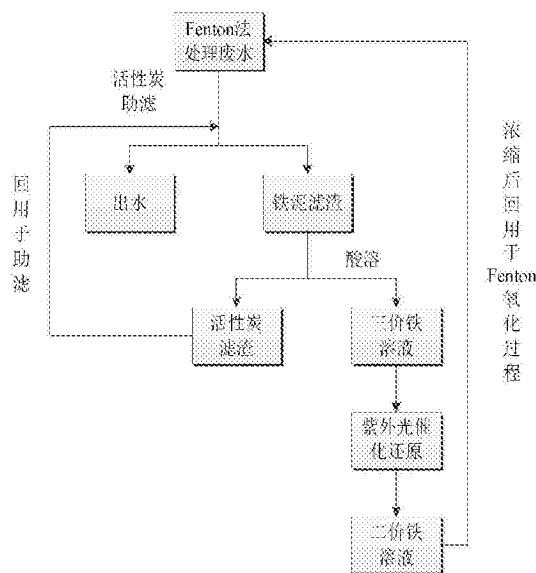
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种循环利用Fenton铁泥的方法

(57)摘要

本发明公开了一种循环利用Fenton铁泥的方法,包括以下步骤:1、用Fenton法处理废水,反应完成后,投加0.05~1%活性炭吸附助滤,搅拌反应0.5~1h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;2、往铁泥滤渣中投加硫酸,于60~80℃搅拌溶解0.5~2h,过滤分离得Fe³⁺溶液和活性炭滤渣;3、将含Fe³⁺溶液置于紫外光反应槽,反应槽中含负载型半导体催化剂,在紫外光催化的条件下将溶液中Fe³⁺还原为Fe²⁺,Fe²⁺溶液浓缩后回用于步骤1中Fenton氧化处理废水过程,形成铁泥的体系自循环。本发明不仅解决了Fenton氧化法产生铁泥二次污染的问题,且实现了铁资源及活性炭的循环利用,降低了废水处理成本。



1. 一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,用Fenton法处理废水,反应完成后,投加0.05~1%活性炭吸附助滤,搅拌反应0.5~1h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;

步骤2,往步骤1得到的铁泥滤渣中投加硫酸,于60~80℃搅拌溶解0.5~2h,过滤分离得 Fe^{3+} 溶液和活性炭滤渣;

步骤3,将含 Fe^{3+} 溶液置于紫外光反应槽,反应槽中含负载型半导体催化剂,在紫外光催化条件下将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 溶液浓缩后回用于步骤1中Fenton氧化处理废水过程,形成铁泥的体系自循环。

2. 如权利要求1所述的一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,步骤2中硫酸溶液质量浓度为10~40%,投加量以铁泥中铁含量为基准。

3. 如权利要求1所述的一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,步骤3中紫外光反应槽的紫外灯功率 $\geq 180\text{W}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,步骤3中的负载型半导体催化剂,其催化剂选择 TiO_2 、 WO_3 、或 MnO_2 中的一种或多种,载体选择碳纤维或聚合物纤维。

5. 如权利要求4所述的一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,所述聚合物纤维为PAN、PVA或PDFE。

6. 如权利要求1所述的一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,步骤2得到的活性炭滤渣回用于步骤1中。

一种循环利用Fenton铁泥的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体废弃物资源化处理领域,具体涉及一种循环利用Fenton铁泥的方法。

背景技术

[0002] Fenton氧化法是一种近几年新兴起的高级氧化技术,由H. J. Fenton在1894年首次发现采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系能氧化多种有机物。此后,多位学者对Fenton法处理废水进行了大量的研究。Fenton法的氧化机理是, Fe^{2+} 和 H_2O_2 组成Fenton试剂,构成一个氧化体系。其主要作用有:一方面是对有机物的氧化作用,利用催化 H_2O_2 氧化分解生成具有极强的氧化性的 $\cdot\text{OH}$;另一方面是混凝作用,Fenton氧化反应中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有絮凝、吸附作用,因此也可去除废水中部分有机物。但Fenton氧化法会产生大量的铁泥,铁泥中除含有铁及其氧化物外,还含有大量的有机杂质,若不能妥善处理,不仅会对环境带来二次污染的问题,且会浪费大量的铁泥资源。

[0003] 目前国内铁泥处理方法主要有:堆存、土地掩埋或送入钢铁厂回收。堆存是最简单的方法,但占用大量土地资源而且长期堆存后极易产生扬尘,污染大气;土地掩埋不仅占用土地,且若无良好的防渗措施,会污染地下水源、河流、山川及湖泊等,易产生二次污染;送入钢铁厂回收虽可减少土地占用,但由于铁泥粒度较小,易堵塞炼铁炉膛,使操作条件恶化,产品质量下降,回收利用困难。

[0004] 公开号为CN 103252340A的中国专利公开了一种Fenton铁泥资源化利用的方法,1、铁泥加入浓硫酸中搅拌溶解;2、向步骤(1)得到的铁泥溶液中加入过量的废铁屑进行还原;3、然后添加乙醇缩短硫酸亚铁的结晶时间,待结晶完全后即得成品工业 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。本发明虽实现了Fenton铁泥的资源化利用,但制得的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含量大量增加,且经济附加值低。

[0005] 本发明针对Fenton氧化法造成的铁泥二次污染问题,通过紫外光催化技术,实现了铁泥和活性炭的循环利用,不仅二次利用铁泥中的铁资源,且无外排固废,无二次污染的问题。

发明内容

[0006] 为了克服Fenton氧化法带来铁泥二次污染的问题,本发明引入紫外光催化技术,形成铁泥的体系自循环,无需添加且无外排固废,实现Fenton铁泥的资源化循环利用。

[0007] 一种循环利用Fenton铁泥的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 步骤1,用Fenton法处理废水,反应完成后,投加0.05~1%活性炭吸附助滤,搅拌反应0.5~1h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;

[0009] 步骤2,往步骤1得到的铁泥滤渣中投加硫酸,于60~80℃搅拌溶解0.5~2h,过滤分离得 Fe^{3+} 溶液和活性炭滤渣;

[0010] 步骤3,将含 Fe^{3+} 溶液置于紫外光反应槽,反应槽中含负载型半导体催化剂,在紫外

光催化条件下将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 溶液浓缩后回用于步骤1中Fenton氧化处理废水过程,形成铁泥的体系自循环。

[0011] 作为优选,步骤2中硫酸溶液质量浓度为10~40%,投加量以铁泥中铁含量为基准。

[0012] $2\text{Fe}(\text{OH})_3+3\text{H}_2\text{SO}_4\rightarrow\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3+6\text{H}_2\text{O}$

[0013] 紫外光催化技术是以催化剂作为光敏剂,在紫外光照射下产生电子-空穴对,诱发发生氧化-还原反应。其优势在于氧化还原在常温常压下即可进行,无二次污染,不仅能使部分难降解有机物完全矿化,且能将溶液中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,同时催化剂可回收重复利用。

[0014] 紫外光对溶解的有机物和无机物作用,可生成许多中间产物如激发态的溶解有机物、单体氧、过氧化物离子、有机过氧化自由基、羟基自由基、卤素自由基等,加速氧化-还原反应的速率。作为优选,步骤3中紫外光反应槽的紫外灯功率 $\geq 180\text{W}$ 。

[0015] 半导体材料是光催化技术优选的催化剂。半导体粒子的能带结构是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成的,之间由禁带分开。当能量 \geq 禁带宽度(一般在 3eV 以下)的光照射半导体时,其价带上的电子(e^-)被激发,越过禁带进入导带,同时在价带上的电子产生相应的空穴(h^+),并在电场的作用下分离并到粒子表面。光生空穴因具有极强的得电子能力,而具有很强的氧化能力,能将其表面吸附的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 几乎无选择的将有机物氧化,并最终降解为 CO_2 和 H_2O 。通过添加催化剂,能显著加快氧化-还原反应速率。在有机物被氧化的同时,溶液中 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 。作为优选,步骤3中负载型半导体催化剂选择 TiO_2 、 WO_3 、或 MnO_2 中的一种或几种,负载材料选择碳纤维、聚合物纤维(PAN、PVA、PDFE)、或织物中的一种。

[0016] 作为优选,步骤2得到的活性炭滤渣可循环回用于步骤1中。

[0017] 与现有技术相比,本发明的优势在于:

[0018] 1、形成铁泥、活性炭体系自循环,无外排固废,不仅充分利用铁资源,且解决了Fenton氧化法铁泥二次污染的问题;

[0019] 2、循环利用铁泥及活性炭,可减少原料和废弃物处理成本,具有较好的经济价值;

[0020] 3、该工艺方法设备简单,便于操作,易于实现产业化。

附图说明

[0021] 图1为本发明一种循环利用Fenton铁泥的方法工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例对本发明做进一步说明:

[0023] 实施例1

[0024] 一种对硝基苯胺废水,经测定废水中主要含有氯化铵,少量氨水,呈碱性,有机物为对硝基苯胺、硝基氯苯及其衍生物,COD约 7000mg/L 。

[0025] 步骤1,往对硝基苯胺废水中投加0.3%硫酸亚铁和3%双氧水(以废水质量为基准),于 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 条件下搅拌反应1h,然后投加0.2%活性炭,常温下继续搅拌反应0.5h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;

[0026] 步骤2,步骤1得到的铁泥滤渣中投加15%硫酸溶液,于 70°C 搅拌溶解1h,过滤分离

得 Fe^{3+} 溶液和活性炭滤渣,活性炭滤渣可回用于步骤1中,形成活性炭的体系自循环;

[0027] 硫酸投加量以铁泥中含铁量为基准,反应式如下:



[0029] 步骤3,将含 Fe^{3+} 溶液置于紫外光反应槽,紫外灯功率为300W,并添加负载型 TiO_2 作为催化剂,紫外光催化反应1h,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (采用KSCN溶液鉴定 Fe^{3+} 是否还原完全),还原完全后回用于步骤1废水Fenton氧化过程,形成铁泥的体系自循环。

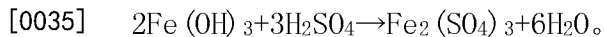
[0030] 实施例2

[0031] 一种60号红水解母液,经分析有机物主要为溴代蒽醌衍生物,少量乌洛托品及分解物,COD约16000mg/L。

[0032] 步骤1,往对硝基苯胺废水中投加0.5%硫酸亚铁和4%双氧水(以废水质量为基准),约50℃条件下搅拌反应1h,然后投加0.3%活性炭,常温下继续搅拌反应0.5h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;

[0033] 步骤2,步骤1得到的铁泥滤渣中投加15%硫酸溶液,于70℃搅拌溶解1h,过滤分离得 Fe^{3+} 溶液和活性炭滤渣,活性炭滤渣可回用于步骤1中,形成活性炭的体系自循环;

[0034] 硫酸投加量以铁泥中含铁量为基准,反应式如下:



[0036] 步骤3,将含 Fe^{3+} 溶液置于紫外光反应槽,紫外灯功率为300W,并添加负载型 TiO_2 作为催化剂,紫外光催化反应1h,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (采用KSCN溶液鉴定 Fe^{3+} 是否还原完全),还原完全后回用于步骤1废水Fenton氧化过程,形成铁泥的体系自循环。

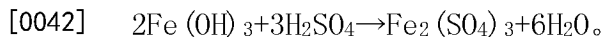
[0037] 实施例3

[0038] 一种医药类废水,主要成分为NaCl、葡萄酸酯、乙酸乙酯及一些小分子溶剂,经测定其COD约为15000mg/L,pH约为5。

[0039] 步骤1,往废水中投加0.5%硫酸亚铁和5%双氧水(以废水质量为基准),约50℃条件下搅拌反应1h,然后投加0.4%活性炭,常温下继续搅拌反应0.5h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;

[0040] 步骤2,步骤1得到的铁泥滤渣中投加15%硫酸溶液,于70℃搅拌溶解1h,过滤分离得 Fe^{3+} 溶液和活性炭滤渣,活性炭滤渣可回用于步骤1中,形成活性炭的体系自循环;

[0041] 硫酸投加量以铁泥中含铁量为基准,反应式如下:



[0043] 步骤3,将含 Fe^{3+} 溶液置于紫外光反应槽,紫外灯功率为400W,并添加负载型 TiO_2 作为催化剂,紫外光催化反应1h,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (采用KSCN溶液鉴定 Fe^{3+} 是否还原完全),还原完全后回用于步骤1废水Fenton氧化过程,形成铁泥的体系自循环。

[0044] 实施例4

[0045] 一种酸性染料废水,经测定COD约10000mg/L,固含量约12%,pH约为8。

[0046] 步骤1,往对硝基苯胺废水中投加0.3%硫酸亚铁和2%双氧水(以废水质量为基准),约50℃条件下搅拌反应1h,然后投加0.2%活性炭,常温下继续搅拌反应0.5h,过滤分离得出水及铁泥滤渣;

[0047] 步骤2,步骤1得到的铁泥滤渣中投加15%硫酸溶液,于70℃搅拌溶解1h,过滤分离得 Fe^{3+} 溶液和活性炭滤渣,活性炭滤渣可回用于步骤1中,形成活性炭的体系自循环;

[0048] 硫酸投加量以铁泥中含铁量为基准,反应式如下:

[0049] $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0050] 步骤3,将含 Fe^{3+} 溶液置于紫外光反应槽,紫外灯功率为300W,并添加负载型 TiO_2 作为催化剂,紫外光催化反应1h,将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (采用KSCN溶液鉴定 Fe^{3+} 是否还原完全),还原完全后回用于步骤1废水Fenton氧化过程,形成铁泥的体系自循环。

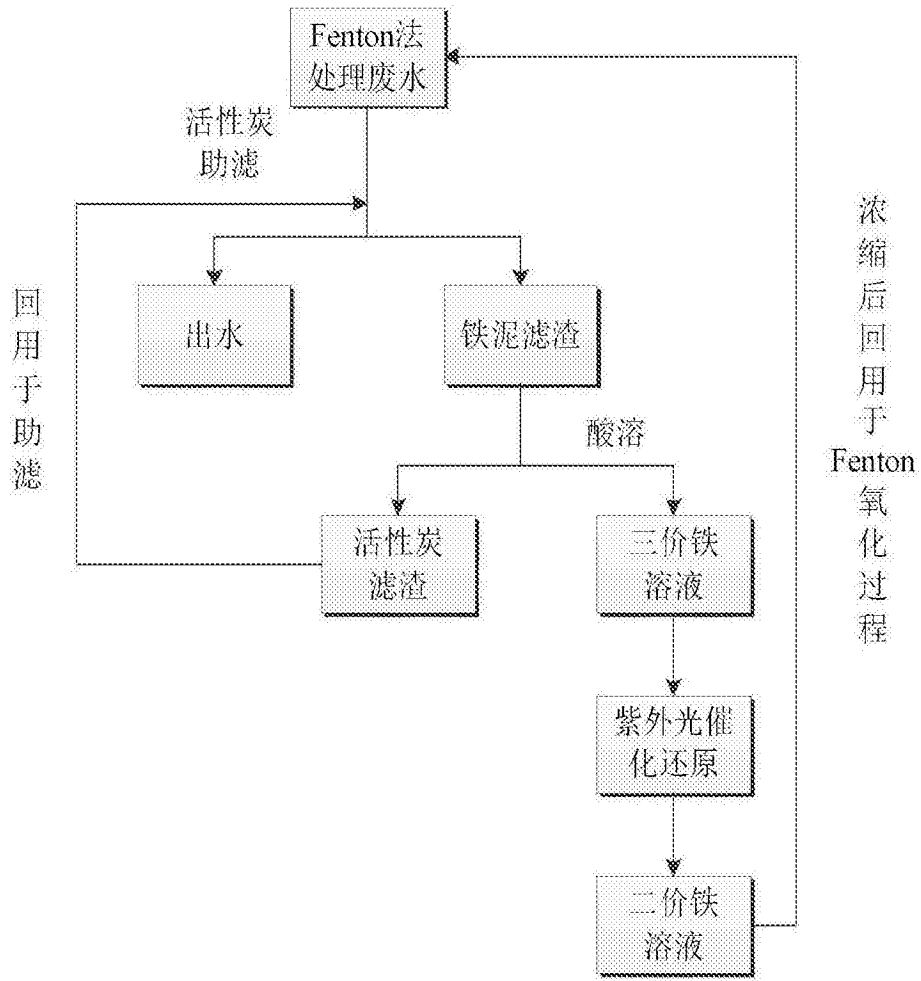


图1