



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106946314 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710212433.7

(22)申请日 2017.04.01

(71)申请人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁区东南大学路2号

(72)发明人 王怡红 李辰茹 刘勤尧 姚琛

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 肖明芳

(51) Int. Cl.

C02F 1/32(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高效降解有机废水的方法

(57)摘要

本发明公开了一种高效降解有机废水的方法,步骤如下:首先,在传统Fenton的基础上,待二价铁离子全部氧化成三价铁后加入络合剂;络合反应后,加入过氧化氢,使过氧化氢与络合铁化合物在紫外光照射下发生类Fenton反应,继续产生羟基自由基。本发明方法利用传统Fenton与络合物和三价铁离子形成类Fenton反应的结合,使得:反应pH范围宽,应用范围广;反应总铁量少于传统Fenton加入量,并且铁离子的循环效果优于传统Fenton,利用效率高;并且污泥量小,操作简单、降解效果好、成本低、便于操作;可用于处理制药废水、农药废水以及印染废水等,处理后废水COD去除率可达到89%以上,具有良好的应用前景。

1. 一种高效降解有机废水的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 取待处理的有机废水,调节pH为2-4,分批加入摩尔比为1:1-3的二价铁盐与过氧化氢,搅拌反应20-40min;

(2) 步骤(1)反应后,二价铁被氧化为三价铁,加入络合剂,其中,三价铁与络合剂的摩尔比为1:1-4,搅拌反应10-20min;

(3) 步骤(2)反应得到铁络合物,向其中分批加入过氧化氢,其中,铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:1-3,在紫外灯照射下发生类Fenton反应,反应时间为20-40min。

2. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述过氧化氢在有机废水中的浓度为300mmol/L-500mmol/L。

3. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述二价铁盐与过氧化氢的摩尔比为1:3。

4. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述的二价铁盐为硫酸亚铁、氯化亚铁和硝酸亚铁中的任意一种,分为3-5次逐量递减的加入。

5. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(3)中,所用过氧化氢是液体过氧化氢或固体过氧化氢,固体过氧化氢为过碳酸钠或过碳酸钾;所述过氧化氢分为3-5次逐量递减的加入。

6. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述络合剂为胺基聚羧化合物、聚羧化物、氮杂环羧化物、聚羟基芳香族化合物、卟啉、酞菁或四氨基大环配体。

7. 根据权利要求6所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述络合剂为胺基聚羧化合物。

8. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述三价铁与络合剂的摩尔比为1:1。

9. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:2。

10. 根据权利要求1所述的高效降解有机废水的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述紫外灯功率为15-40w,波长为150-300nm。

一种高效降解有机废水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术,特别是涉及一种高效降解有机废水的新型工艺。

背景技术

[0002] 高级氧化技术被广泛用于水中难降解有机污染物的去除。其中Fenton氧化技术被认为是经济、高效且最有前景的氧化处理技术之一。由 H_2O_2 与 Fe^{2+} 构成Fenton法的氧化体系,之所以能高效氧化难降解污染物的根源在于,氧化体系作用过程中产生羟基自由基($\cdot OH$)。为了产生足够量的羟基自由基,必须保证体系中维持理想浓度的 H_2O_2 与 Fe^{2+} 。对于 H_2O_2 理想浓度,可以通过向体系连续供应 H_2O_2 的方式获得与维持。Fenton体系中存在 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 循环,而且 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 在中性环境中都可能产生氢氧化物沉淀,同时也可能消耗体系所产生的 $\cdot OH$,以致对 Fe^{2+} 理想浓度的获得与维持显得相对较难,也是传统的Fenton法常要求pH约为3的根源所在。然而,对大多数生化系统,当pH<5.0时,系统生物活性将受到抑制;另外,pH大幅度降低也不利于在线土壤和地下水的修复。由此,为维持Fenton体系作用的高效性,并在一定程度上拓宽其pH应用范围,理论上可以通过以下几种方式实现:①选择适宜的络合剂,维持系统的 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的理想浓度,保证较高浓度的 $\cdot OH$ 的连续生成;②选用类铁金属(Cu、Fe及Mn等3d轨道过渡金属,在相同的摩尔浓度条件下, Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 开始沉淀的pH都大于 Fe^{3+})离子替代 Fe^{2+} ;③利用固体催化剂,同时进行溶解作用,维持溶液中铁或类铁离子浓度。

[0003] 由于类铁金属种类有限,对色度的去除率也远低于铁离子,并且会消耗更多的过氧化氢,因此不是研究重点;固体催化剂存在负载体的回收利用问题,载体重复率低,价格昂贵,不适用于工业大量生产应用。而近年来铁络合物催化的类Fenton体系被研究者所关注,并成为该领域的研究热点。通过引入络合剂,可以避免三价铁的沉淀,拓宽反应液pH,使Fenton试剂在中性或接近中性条件下的使用成为可能。同时,传统Fenton生成的三价铁与络合剂形成的络合物作为类Fenton催化剂,增加了铁离子的利用效率,进而可以减少原始加入的二价铁盐的量,从而最终减少反应污泥量,实现经济环保的目的。

发明内容

[0004] 发明目的:针对现有技术的问题,本发明提供了一种反应pH范围宽、铁离子利用效率高、并且污泥量小的高效降解有机废水的方法。

[0005] 技术方案:本发明所述的高效降解有机废水的方法,步骤如下:

[0006] (1) 取待处理的有机废水,调节pH为2-4,分批加入摩尔比为1:1-3的二价铁盐与过氧化氢,在常温常压搅拌反应20-40min;

[0007] (2) 步骤(1)反应后,二价铁被氧化为三价铁,加入络合剂,其中,三价铁与络合剂的摩尔比为1:1-4,搅拌反应10-20min;

[0008] (3) 步骤(2)反应得到铁络合物,向其中分批加入过氧化氢,其中,铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:1-3,在紫外灯照射下发生类Fenton反应,反应时间为20-40min。

- [0009] 步骤(1)中,使用浓硫酸调节待处理有机废水的pH。
- [0010] 步骤(1)中,所述过氧化氢在有机废水中的浓度为300mmol/L-500mmol/L。
- [0011] 优选的,步骤(1)中,二价铁盐与过氧化氢的摩尔比为1:3。
- [0012] 步骤(1)中,所述的二价铁盐为硫酸亚铁、氯化亚铁和硝酸亚铁中的任意一种。所述二价铁盐分为3-5次逐量递减的加入。可以选择用恒流泵加入。
- [0013] 步骤(1)和步骤(3)中,所用过氧化氢是液体过氧化氢或固体过氧化氢,固体过氧化氢为过碳酸钠或过碳酸钾。固体过氧化氢在反应液中有溶解过程,类似缓释功能,并且便于运输。所述过氧化氢分为3-5次逐量递减的加入。可以选择用恒流泵加入,保证能持续进行氧化反应。
- [0014] 步骤(2)中,所述络合剂为胺基聚羧化合物、聚羧化物、氮杂环羧化物、聚羟基芳香族化合物、卟啉、酞菁或四氨基大环配体。优选胺基聚羧化合物。
- [0015] 其中,所述胺基聚羧化合物如氨基三乙酸,所述聚羧化物如粘酸,所述氮杂环羧化物如吡啶甲酸,所述聚羟基芳香族化合物如2,4-二羟基苯甲酸,所述四氨基大环配体如TAML。
- [0016] 优选的,步骤(2)中,所述三价铁与络合剂的摩尔比为1:1。
- [0017] 优选的,步骤(3)中,所述铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:2。
- [0018] 本发明方法步骤(3)中,发生类Fenton反应,继续产生羟基自由基,同时开启紫外灯照射,可以增加反应效率。
- [0019] 优选的,步骤(3)中,所述紫外灯功率为15-40w,波长为150-300nm。
- [0020] 本发明方法可用于处理制药废水、农药废水以及印染废水等。
- [0021] 有益效果:相比较于现有技术,本发明高效降解有机废水的方法,利用传统Fenton与络合物和三价铁离子形成类Fenton反应的结合,使得:反应pH范围宽;反应总铁量少于传统Fenton加入量,并且铁离子的循环效果优于传统Fenton,利用效率高;并且污泥量小,操作简单、降解效果好、成本低、便于操作;可用于处理制药废水、农药废水以及印染废水等,处理后废水COD去除率可达到89%以上,具有良好的应用前景。

具体实施方式

- [0022] 下面结合具体实施例对本发明作出详细说明。
- [0023] 试剂来源:
- [0024] 农药废水取自徐州某农药企业,初始COD为31200,色度为200;
- [0025] 胺基聚羧化合物为氨基三乙酸,cas号为139-13-9;
- [0026] 聚羧化物为粘酸,cas号为526-99-8;
- [0027] 氮杂环羧化物为吡啶甲酸,cas号为98-98-6;
- [0028] 聚羟基芳香族化合物为2,4-二羟基苯甲酸,cas号89-86-1;
- [0029] 四氨基大环配体为TAML;
- [0030] 卟啉Cas号为553-12-8;
- [0031] 酞菁Cas号为574-93-6。
- [0032] 实施例1
- [0033] 取农药废水,用浓硫酸调节pH为3,逐量递减分3批加入硫酸亚铁和固体过氧化氢,

保证硫酸亚铁和过氧化氢的总摩尔比为1:1,搅拌反应30min;反应后二价铁离子氧化成三价铁,然后加入吡啶甲酸,两者摩尔比为1:1,搅拌反应10min,得到铁络合物;然后逐量递减分3批加入过氧化氢,保证铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:1,继续氧化反应60-100min,最终COD去除率达到82%。

[0034] 实施例2

[0035] 本实施方式与实施例1不同的是在加入吡啶甲酸反应10min后,反应加入紫外光照射。最终COD去除率比实施例1提高8%,达到90%。

[0036] 实施例3

[0037] 本实施方式与实施例1不同的在于,络合剂为吡啶,吡啶与三价铁的摩尔比为1:3,维持络合反应15min。最终COD去除率达到84%。

[0038] 实施例4

[0039] 本实施方式与实施例3不同的是加入络合剂吡啶后维持反应15min,加入紫外光照射,最终COD去除率比实施例3提高7%,达到91%。

[0040] 实施例5

[0041] 取农药废水,用浓硫酸调节pH为3,逐量递减分5批加入硝酸亚铁,用恒流泵持续加入液体过氧化氢,保证亚铁离子与过氧化氢的摩尔比为1:1;二价铁离子氧化成三价铁后,加入酞菁,保证三价铁离子与酞菁的摩尔比为1:2,维持反应15min,同时加入紫外光照射,继续降解废水,最终COD去除率达到89%。

[0042] 实施例6

[0043] 与实施例5不同的在于,络合剂为四氨基大环配体TAML,四氨基大环配体TAML与三价铁的摩尔比为1:4,反应维持10min。最终COD去除率达到90%。

[0044] 实施例7

[0045] 取农药废水,用浓硫酸调节pH为3,逐量递减分4批加入加入氯化亚铁,用恒流泵持续加入液体过氧化氢,保证亚铁离子与过氧化氢的摩尔比为1:1;二价铁氧化成三价铁后,加入聚羧化物粘酸,保证三价铁与聚羧化物粘酸的摩尔比为1:3,维持20min,继续降解废水,最终COD去除率可达到85%。

[0046] 实施例8

[0047] 与实施例7不同之处在于,加入聚羧化物粘酸以后开启紫外光照射,可将COD去除率提高6%,达到91%。

[0048] 实施例9

[0049] 与实施例7不同之处在于,所用络合剂为聚羟基芳香族化合物2,4-二羟基苯甲酸,三价铁与聚羟基芳香族化合物2,4-二羟基苯甲酸的摩尔比为1:2,并加入紫外光照射,最终COD去除率可达到89%。

[0050] 实施例10

[0051] 取农药废水,当pH调至3(传统Fenton最佳pH)时,分三批次加入硫酸亚铁和过氧化氢,持续搅拌30min,COD降至15000,色度降为210。

[0052] 若加入络合剂氨基三乙酸后,将溶液pH调至6,仍能够保持相当的COD去除率和色度去除率。即此类Fenton反应pH可以拓宽至6。而将不加入络合剂的传统Fenton的pH升至6,则无脱色效果和COD去除率可言。

[0053] 实施例11

[0054] 取两份农药废水。

[0055] 向第一份废水中一次性加入100mmol/L的硫酸亚铁和300mmol/L的过氧化氢,两者摩尔比为1:3;第二份废水中分三批次加入硫酸亚铁和过氧化氢,两者总摩尔比为1:3。

[0056] 第一份COD去除率仅有31%,第二份COD去除率可以达到45%。

[0057] 实施例12

[0058] 取农药废水,用浓硫酸调节pH为3,逐量递减分3批加入硫酸亚铁和固体过氧化氢(过碳酸钠),其中硫酸亚铁和过碳酸钠的总摩尔比为1:3,搅拌反应30min;反应后二价铁离子被氧化成三价铁离子,加入络合剂氨基三乙酸,三价铁与络合剂氨基三乙酸的摩尔比为1:1,搅拌反应15min,得到铁络合物;然后逐量递减分3批加入固体过氧化氢(过碳酸钠),其中铁络合物与过碳酸钠的摩尔比为1:2,在紫外灯照射下继续氧化反应30min。

[0059] 测定最终COD去除率达到94%。

[0060] 对比例1

[0061] 同实施例12,不同在于,所述硫酸亚铁和固体过氧化氢(过碳酸钠)一次性加入废水中;固体过氧化氢(过碳酸钠)也一次性加入铁络合物中。最终测定COD去除率仅为79%。

[0062] 为了进一步提高COD去除率,继续加入硝酸亚铁和固体过氧化氢,当COD去除率达到实施例12的94%时。测定其污泥量,比实施例12污泥量高出30%。

[0063] 实施例13

[0064] 同实施例12,不同在于,硫酸亚铁和过碳酸钠的总摩尔比为1:1,三价铁与络合剂氨基三乙酸的摩尔比为1:2,铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:1。测定最终COD去除率达到91%。

[0065] 实施例14

[0066] 同实施例12,不同在于,硫酸亚铁和过碳酸钠的总摩尔比为1:2,三价铁与络合剂氨基三乙酸的摩尔比为1:4,铁络合物与过氧化氢的摩尔比为1:3。测定最终COD去除率达到90%。