



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104261622 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201410511377. 3

C02F 9/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 09. 29

(71) 申请人 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司

地址 410014 湖南省长沙市雨花区香樟东路16号

申请人 湖南中南水务环保科技有限公司

(72) 发明人 熊道文 熊珊 禹芝文 李勇 陈湘斌 黎慧娟

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 卢宏

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

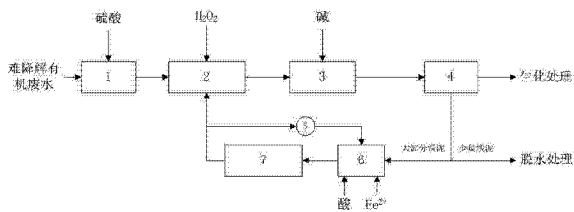
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种芬顿污水处理工艺及其设备

(57) 摘要

本发明涉及一种芬顿污水处理工艺及其设备,其工艺依次包括以下步骤:(a) 调节污水 pH 值;(b) 在污水中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 Fe<sup>2+</sup>;(c) 加碱生成铁泥沉淀;(d) 使铁泥沉淀与上清液分离;(e) 上清液流出后进行生化处理;含铁泥沉淀的浑浊液排出后加酸使铁泥沉淀溶解;(f) 通过电催化氧化使步骤 (e) 流出的溶液中的铁络合物氧化破络得到 Fe<sup>3+</sup>;再用电解还原使 Fe<sup>3+</sup> 电解还原成 Fe<sup>2+</sup>,通过回流使 Fe<sup>3+</sup> 充分电解还原 Fe<sup>2+</sup>;电解还原的 Fe<sup>2+</sup> 用来代替步骤 (b) 中所加入的 Fe<sup>2+</sup>。其设备包括 pH 调节池、芬顿反应槽、反应池、沉淀池,还包括回流泵、溶解槽和电解再生设备;电解再生设备包括电催化氧化装置与电解还原装置。此工艺实现了铁的循环利用,大大减少了铁泥的排放。



1. 一种芬顿污水处理工艺,依次包括以下步骤:(a) 调节污水 pH 值;(b) 在污水中加入  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$ ;(c) 加碱生成铁泥沉淀;(d) 使铁泥沉淀与上清液分离;(e) 上清液流出后进行生化处理;含铁泥沉淀的浑浊液排出后加酸使铁泥沉淀溶解;(f) 通过电催化氧化使步骤 (e) 流出的溶液中的铁络合物氧化破络得到  $Fe^{3+}$ ;再用电解还原使  $Fe^{3+}$  电解还原成  $Fe^{2+}$ ,通过回流使  $Fe^{3+}$  充分电解还原  $Fe^{2+}$ ,电解还原的  $Fe^{2+}$  用来代替步骤 (b) 中所加入的  $Fe^{2+}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述步骤 (e) 中铁泥沉淀外排 0.1-20 wt%,同时补充与外排等物质的量的铁。

3. 如权利要求 1 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述电催化氧化的电压优选为 4-10 V。

4. 如权利要求 1 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述电解还原的电解电压优选为 4-6 V。

5. 如权利要求 1 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述回流的回流比优选为 1:1-1:5。

6. 如权利要求 1 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述电催化氧化的电极由板电极和板电极之间填充的颗粒电极组成,通电时,板电极给颗粒电极配电使其产生氧化性物质破络。

7. 如权利要求 6 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:在所述板电极之间曝气,使颗粒电极在板电极之间的填充率为 60-95%。

8. 如权利要求 7 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述曝气的水气比为 1:3-1:6。

9. 如权利要求 6 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述颗粒电极是在惰性电极外包覆一层 Ru、Sn、Ti 或 Pb 的氧化物。

10. 如权利要求 6 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述颗粒电极的粒径为 5-10 mm。

11. 如权利要求 6 所述的芬顿污水处理工艺,其特征在于:所述板电极的间距为 30-50 cm。

12. 一种适用权利要求 1 所述的芬顿污水处理工艺的设备,包括依次连接的 pH 调节池 (1)、芬顿反应槽 (2)、反应池 (3)、沉淀池 (4),其特征在于还包括回流泵 (5)、溶解槽 (6) 和电解再生设备 (7),所述溶解槽 (6) 的入口与出口分别连接沉淀池 (4) 的出口与电解再生设备 (7) 的入口,所述回流泵 (5) 连接电解再生设备 (7) 的出口与溶解槽 (6) 的入口,电解再生设备 (7) 的出口连接到芬顿反应槽 (2);所述电解再生设备 (7) 包括电催化氧化装置与电解还原装置。

13. 如权利要求 12 所述的设备,其特征在于:所述电解再生设备 (7) 为多个并联在一起。

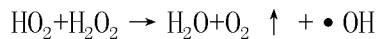
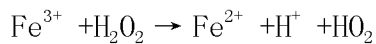
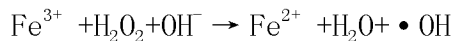
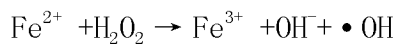
## 一种芬顿污水处理工艺及其设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种芬顿污水处理工艺及其设备,属于污水处理领域。

### 背景技术

[0002] 芬顿氧化技术是以芬顿试剂进行化学氧化的废水处理方法。芬顿试剂是由  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  混合而成的一种氧化能力很强的氧化剂。其氧化机理主要是在酸性条件下(一般  $\text{pH}<3.5$ ),利用  $\text{Fe}^{2+}$  作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化剂,生成具有很强氧化电性且反应活性很高的  $\cdot\text{OH}$ ,羟基自由基在水溶液中与难降解有机物生成有机自由基使之结构破坏,最终氧化分解。同时  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  产生混凝沉淀,将大量有机物凝结而去除,芬顿氧化技术的主要反应如下:



芬顿氧化技术具有快速高效、可产生絮凝、设备简单、处理效果好等优点而得到了广泛的发展和应用。也正是由于芬顿氧化法的优良处理效果,在二价铁离子与双氧水的氧化体系技术原理基础上,发展起来了一系列的处理技术,如类芬顿氧化体系、电芬顿氧化体系、光芬顿氧化处理体系,取得了一定的处理效果。

[0003] 但这些新型的芬顿反应体系的基本原理仍然是二价铁离子与过氧化氢反应产生羟基自由基。在此原理下,芬顿处理技术存在较大的问题在于铁泥产生量十分高,铁泥产生量高的原因在于反应体系中需要大量的亚铁盐作为反应试剂,而亚铁经过芬顿反应后生成三价铁,最终通过沉淀的形式排出而产生了大量的含铁铁泥;在芬顿体系中,每升废水中二价铁离子的投加量在几百甚至几千毫克,这些铁盐经过反应后成为三价铁,最终都需要通过沉淀的形式从系统中分离出来,从而使得芬顿氧化法产生的铁泥量十分高。

[0004] 大量二价铁离子盐的投加不仅造成了最终铁泥量的增加,同时造成了运行成本的增加,提高了企业的负担。虽然目前有众多的学者也致力于研究无铁泥排放的芬顿氧化技术,如 Nafion-Fenton 法,但其材料昂贵,且本身还处于实验研究阶段,并没有大量的实际应用;也有利用电化学对芬顿铁泥进行再生利用的技术,如 FSR(电芬顿铁还原)法。目前,FSR 只是一个概念,还没有实际应用。

[0005] FSR 法最大的弊病就是还原的效率低,芬顿反应后得到氢氧化铁絮状物质对有机物的吸附沉淀效果是比较好的,这些铁不能通过直接电解的方法得到还原。故难降解有机物会一直积累使处理效果逐步的降低,故再生率不高,使得进水负荷升高,出现水质不达标的情况。因此,十分有必要开发能够高效循环利用铁资源,且有效控制有机质及重金属的累积导致出水不达标的问题,同时提高芬顿氧化的处理效果,降低运行成本,解决铁泥产生量大的问题。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是在芬顿氧化处理污水过程中实现铁资源的回收,并进一步提供实现铁资源的回收的设备。

[0007] 本发明为解决以上的技术问题,提供一种芬顿污水处理工艺,依次包括以下步骤:(a) 调节污水 pH 值;(b) 在污水中加入  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$ ;(c) 加碱生成铁泥沉淀;(d) 使铁泥沉淀与上清液分离;(e) 上清液流出后进行生化处理;含铁泥沉淀的浑浊液排出后加酸使铁泥沉淀溶解;(f) 通过电催化氧化使步骤 (e) 流出的溶液中的铁络合物氧化破络得到  $Fe^{3+}$ ;再用电解还原使  $Fe^{3+}$  电解还原成  $Fe^{2+}$ ,通过回流使  $Fe^{3+}$  充分电解还原  $Fe^{2+}$ ;电解还原的  $Fe^{2+}$  用来代替步骤 (b) 中所加入的  $Fe^{2+}$ 。

[0008] 作为本发明的进一步改进,步骤 (e) 中所述铁泥沉淀外排 0.1-20 wt%,同时补充与外排等物质的量的铁。通过上述改进,保持铁量总体平衡。

[0009] 作为本发明的又一步改进,所述电催化氧化的电压优选为 4-10 V。

[0010] 作为本发明的又一步改进,所述电解还原的电解电压优选为 4-6 V。

[0011] 作为本发明的又一步改进,所述回流的回流比优选为 1:1-1:5。

[0012] 作为本发明的再一步改进,所述电催化氧化的电极由板电极和板电极之间填充的颗粒电极组成,通电时,板电极给颗粒电极配电使其产生氧化性物质破络。

[0013] 作为本发明的进一步改进,在所述板电极之间曝气使颗粒电极在板电极之间的填充率为 60-95%。

[0014] 作为本发明的又一步改进,所述曝气的水气比为 1:3-1:6。

[0015] 作为本发明的又一步改进,所述颗粒电极是在惰性电极外包覆一层 Ru、Sn、Ti 或 Pb 的氧化物。

[0016] 作为本发明的又一步改进,所述颗粒电极的粒径为 5-10 mm。

[0017] 作为本发明的又一步改进,所述板电极的间距为 30-50 cm。

[0018] 本发明进一步提供一种适用上述芬顿污水处理工艺的设备,包括依次连接的 pH 调节池、芬顿反应槽、反应池、沉淀池,回流泵、溶解槽和电解再生设备,所述溶解槽的入口与出口分别连接沉淀池的出口与电解再生设备的入口,所述回流泵连接电解再生设备的出口与溶解槽的入口,电解再生设备的出口连接到芬顿反应槽;所述电解再生设备包括电催化氧化装置与电解还原装置。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述电解再生设备为多个并联在一起。通过上述改进,除可以调节电解时间外,还可以使得检修的时候不停机,另外对于水量的增加还可以有缓冲作用。

[0020] 本发明的有益效果:采用酸溶解、电催化氧化与电解还原结合使得芬顿铁泥可以循环利用,并通过回流实现铁的充分还原再生,大大减少污水处理工艺中的铁盐投加量,节约了铁资源,减少了处理系统的运行成本;另外;对少部分铁泥进行外排,并适当的补充新鲜的亚铁溶液进入系统,保证了系统内铁资源的平衡,部分铁泥的外排降低了难降解物质在系统内的累积,保证了处理出水水质;电解再生设备生成的亚铁溶液具有高的反应活性,催化效果更好,污水处理能力提高。

## 附图说明

[0021] 图 1 表示本发明工艺的设备图。

[0022] 其中:1、pH调节池;2、芬顿反应槽;3、反应池;4、沉淀池;5、回流泵;6、溶解槽和7、电解再生设备。

### 具体实施方式

[0023] 某制药废水厂废水,每天制药废水量1000吨,废水相关水质情况如下:

表1 废水水质情况表

pH	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>
5.7	13000	0.11

其中,COD<sub>Cr</sub>表示是采用重铬酸钾(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)作为氧化剂测定出的化学耗氧量,BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>表示五天生化耗氧量与重铬酸钾作为氧化剂的化学耗氧量之比。

[0024] 主要污染物为难降解有机物,废水的可生化性较差,现有处理工艺采用芬顿氧化和生化处理技术进行处理。对比例和实施例给出了芬顿氧化处理后的水质情况。

[0025] 对比例:

通过现有的芬顿处理工艺,对废水作芬顿氧化处理之后,得到了如下的技术效果:

表2 现有芬顿处理工艺水质情况

检测项目	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>
水质结果	8100	0.31

现有芬顿处理工艺硫酸亚铁用量为2035 mg/L;产生铁泥(含水率80%)为7.3 kg/m<sup>3</sup>。芬顿处理段硫酸亚铁投加量多,铁泥产生量大,运行成本较高。

[0026] 实施例:

对现有工艺过程进行改造,针对芬顿反应部分进行了新增铁泥再生回用部分,并改造了极少量的加药管道,改造过程简单。除原有的芬顿处理工艺的设备包括pH调节池1、芬顿反应槽2、反应池3、沉淀池4外,还包括回流泵5、溶解槽6和电解再生设备7,所述溶解槽6的入口与出口分别连接沉淀池4的出口与电解再生设备7的入口,所述回流泵5连接电解再生设备7的出口与溶解槽6的入口,电解再生设备7的出口连接到芬顿反应槽2。为保证改造工程不对后序生化处理系统造成冲击,改造后的工艺路线基本沿用了原有处理系统的工艺参数。改造后铁泥沉淀外排5.6 wt%以减少部分难以降解的物质的富集;回流泵的回流比设置为1:3,电催化氧化的电压为6 V,颗粒电极为包覆了氧化钛的石墨粒子,平均粒径为8 mm,板电极之间距离为40 cm,曝气的水汽比为1:5;电解还原的电解电压为5 V,电解时间约2小时。通过改造,达到了如下的技术效果:

表3 改造后芬顿处理工艺水质情况

检测项目	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>
水质结果	7200	0.45

改造后芬顿处理工艺硫酸亚铁用量为110 mg/L;产生铁泥(含水率80%)为0.41 kg/m<sup>3</sup>。大大减少了硫酸亚铁投加量和铁泥产生量。

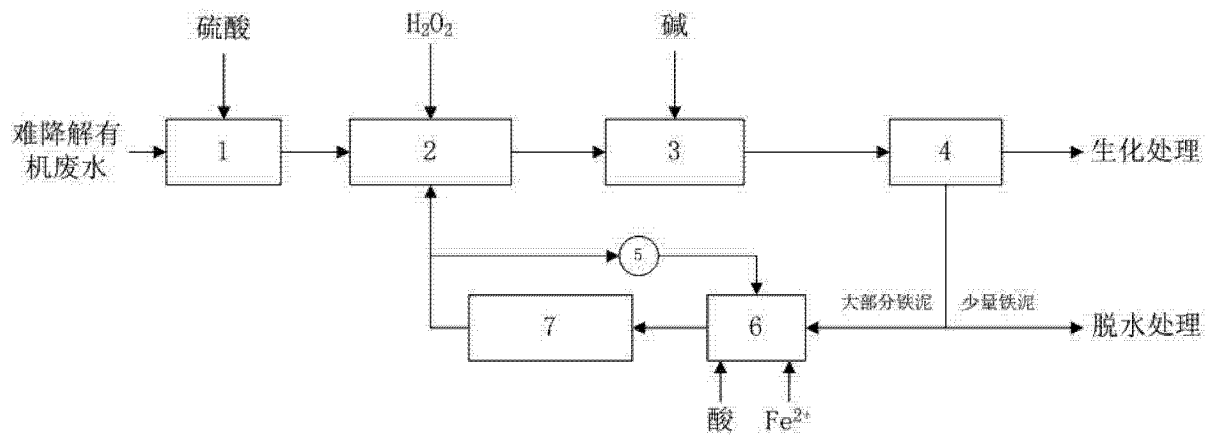


图 1