



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102020350 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201110000339. 8

(22) 申请日 2011. 01. 04

(71) 申请人 华中师范大学

地址 430079 湖北省武汉市洪山区珞瑜路  
152 号

(72) 发明人 艾智慧 朱琳莉 张礼知 贾法龙

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 张安国

(51) Int. Cl.

C02F 1/72 (2006. 01)

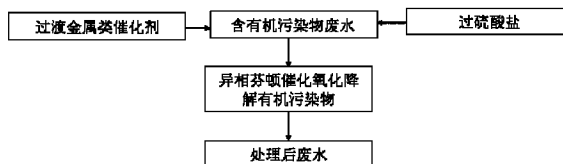
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理方法

(57) 摘要

本发明提出了一种异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理的技术。将过渡金属、过渡金属氧化物、过渡金属 / 过渡金属氧化物复合材料作为异相芬顿试剂, 催化分解过硫酸盐产生羟基自由基, 从而氧化去除废水中的有机物。与均相过硫酸盐水处理技术相比, 异相过渡金属和过渡金属氧化物催化剂能够缓慢释放过渡金属离子, 从而保证过硫酸盐芬顿催化氧化水处理方法持久高效净化水中的有机污染物。本发明建立的异相过硫酸盐芬顿催化氧化水处理技术适用于各种有机废水处理, 持久性好, 效率高, 环境友好, 无二次污染, 易于操作, 符合实际水处理单元的需要, 在环境污染治理领域有很大的应用潜力。



1. 一种去除废水中有机污染物的异相催化过硫酸盐芬顿氧化方法，其特征在于，将过渡金属或过渡金属氧化物，或者过渡金属与过渡金属氧化物复合材料作为异相芬顿试剂，催化分解过硫酸盐产生强氧化性的羟基自由基，所产生的羟基自由基和废水中的有机污染物发生反应，从而降解有机污染物净化水质，其中所述的过硫酸盐在废水中的浓度为 0.1 ~ 0.2g/L，过硫酸盐与过渡金属类催化剂的质量比为 1 : 1 ~ 2 : 1。

2. 如权利要求 1 所述的去除废水中有机污染物的异相催化过硫酸盐芬顿氧化方法，其特征在于，所述的过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

3. 如权利要求 1 去除废水中有机污染物的异相催化过硫酸盐芬顿氧化方法，其特征在于，所述的异相芬顿试剂包括铁、三氧化二铁、四氧化三铁、氧化铈、钴、四氧化三钴、镍、氧化镍或二氧化锰。

## 一种异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理方法

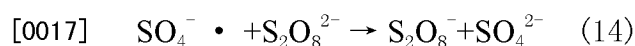
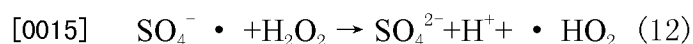
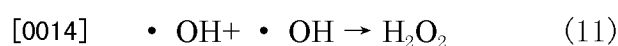
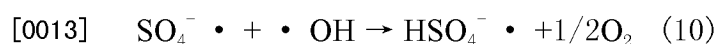
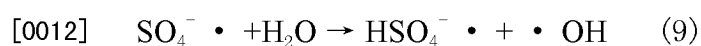
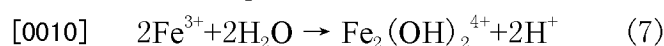
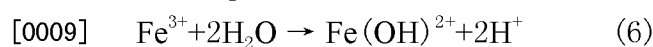
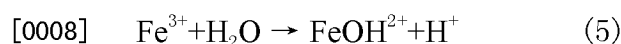
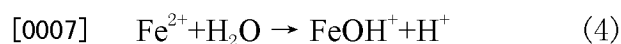
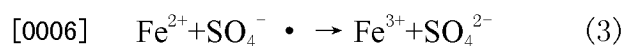
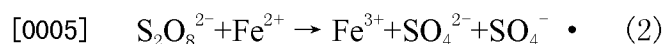
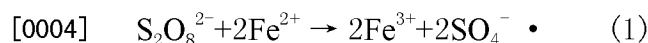
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种异相催化过硫酸盐芬顿氧化去除水中有机物的方法，属于水污染控制技术领域。

### 背景技术

[0002] 高级氧化水处理技术能够通过产生的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 来氧化降解有机物。其中，芬顿氧化是一类广泛研究和应用的高级氧化技术。芬顿试剂的发现已经有 100 多年历史。芬顿试剂具有极强的氧化能力，特别适用于酚类、芳胺类、芳烃类、农药及核废料等某些难治理的或对生物有毒性的工业废水的处理上。芬顿试剂之所以具有非常强的氧化能力是因为能催化产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )， $\cdot\text{OH}$  同其它氧化剂相比具有更强的氧化电极电位 (2.8V)，比臭氧 ( $\text{O}_3$ , 2.07V) 和过氧化氢 (过氧化氢, 1.77V) 分别高 35% 和 59%，氧化能力仅次于氟；另外， $\cdot\text{OH}$  还具有高电负性 (亲电性)，其电子亲和能为 569.3KJ，容易进攻高电子云密度点，进而作为中间产物实现污染物的深度氧化分解  $\text{O}_3$ 、过氧化氢、 $\text{Cl}_2$ 、 $\cdot\text{O}$  等强氧化剂中间产物，利用这些中间产物的强氧化性能将废水中的有机物完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0003] 传统芬顿法由  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  组成，但反应需在酸性 ( $\text{pH} = 2-3$ ) 条件下进行，而且容易生成铁泥，造成二次污染。近年来，利用过渡金属离子活化过硫酸盐产生羟基自由基的氧化技术作为一种新型环境污染治理技术，已吸引了各国研究者的重视。以  $\text{Fe}^{2+}$  为例，它可以活化过硫酸盐分解成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，通过一系列反应产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  直至  $\cdot\text{OH}$ ，具体催化产生羟基自由基的反应如式 1 至式 14 所示：



[0018] 金属离子除  $\text{Fe}^{2+}$  外，还有  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  可以催化分解过硫酸盐生成羟基自由基等。但是过硫酸盐和  $\text{Fe}^{2+}$  等过渡金属离子之间的反应极快。在  $40^\circ\text{C}$ 、

过硫酸盐和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $10^{-3}\text{mol/L}$  时,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的半衰期仅为 4s, 这样水处理过程中有机物降解反应很快就停止了; 同时, 由于水处理过程中过剩的金属离子能消耗了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 进一步限制了该方法的氧化能力。虽然可通过分批地向反应体系中投加少量的过渡金属离子和向体系中加入络合剂或者螯合剂的方式一定程度上提高有机物降解反应效率, 但还远远不能满足实际水处理的需要。

[0019] 目前尚未见到关于异相催化过硫酸盐芬顿氧化的文献及专利报道。国内仅仅有关于均相硫酸自由基氧化的相关专利。如 CN101172691A 公开了名称为“硫酸自由基氧化水处理方法”的发明专利, 该专利使用过硫酸盐或单过氧硫酸氢盐经过热解、紫外光分解、 $\gamma$  射线辐射分解或金属离子催化方式产生硫酸自由基, 和水中有机污染物发生反应, 从而降解和矿化有机污染物和杀死水中生物; CN101045573A 公开了名称为“基于硫酸自由基的高级氧化技术处理船舶压载水的方法”的发明专利, 该方法是将过硫酸盐或单过氧硫酸氢盐投入到压载水中, 经过热解、紫外光分解、 $\gamma$  射线辐射分解或金属离子催化等方式产生硫酸自由基, 从而杀死水中生物; CN101172692A 公开了名称为“硫酸自由基处理赤潮的方法”的发明专利, 该方法同样地是利用热解、紫外光分解、 $\gamma$  射线辐射分解或金属离子催化等方式产生硫酸自由基, 从而来净化水质。上述公开的发明专利都是在均相体系中实施。

[0020] 本发明提出了一种异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理的方法。将过渡金属或过渡金属氧化物, 或者过渡金属与过渡金属氧化物复合材料作为异相芬顿试剂, 催化分解过硫酸盐产生羟基自由基, 从而氧化去除废水中的有机物。与均相过硫酸盐水处理方法相比, 异相过渡金属和过渡金属氧化物催化剂能够缓慢释放过渡金属离子, 从而保证催化过硫酸盐芬顿氧化水处理方法持久高效净化水中的有机污染物。本发明建立的异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理方法适用于各种有机废水处理, 持久性好, 效率高, 环境友好, 无二次污染, 易于操作, 符合实际水处理单元的需要。

## 发明内容

[0021] 本发明的目的在于提供一种异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理方法。利用异相催化过硫酸盐芬顿氧化技术处理有机废水。

[0022] 实现本发明目的的技术方案是: 一种去除废水中有机污染物的异相催化过硫酸盐芬顿氧化方法, 其特征在于, 将过渡金属或过渡金属氧化物, 或者过渡金属与过渡金属氧化物复合材料作为异相芬顿试剂, 催化分解过硫酸盐产生强氧化性的羟基自由基, 所产生的羟基自由基和废水中的有机污染物发生反应, 从而降解有机污染物净化水质, 其中所述的过硫酸盐在废水中的浓度为  $0.1 \sim 0.2\text{g/L}$ , 过硫酸盐与过渡金属类催化剂的质量比为  $1 : 1 \sim 2 : 1$ 。其中, 所述的过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。

[0023] 所述的异相芬顿试剂包括铁、三氧化二铁、四氧化三铁、氧化铈、钴、四氧化三钴、镍、氧化镍或二氧化锰。

[0024] 本发明的优点如下:

[0025] 1. 本发明提供的异相催化过硫酸盐芬顿氧化水处理方法与均相过硫酸盐水处理方法相比, 异相过渡金属和过渡金属氧化物催化剂能够缓慢释放过渡金属离子, 从而保证过硫酸盐芬顿催化氧化水处理方法持久高效净化水中的有机污染物。

[0026] 2. 本发明建立的异相过硫酸盐芬顿催化氧化水处理方法适用于各种有机废水处理，持久性好，效率高，环境友好，无二次污染。

[0027] 3. 各种参数容易控制，可根据需要随时调节反应参数。

[0028] 4. 操作方法简单，易于操作，符合实际水处理单元的需要。

#### 附图说明

[0029] 图 1 是本发明的异相催化过硫酸盐芬顿氧化处理有机废水的工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0030] 本发明的具体方法如下：

[0031] 在含有有机污染物的水中添加过硫酸盐，并添加过渡金属或过渡金属氧化物，或者过渡金属与过渡金属氧化物复合材料作为异相芬顿试剂（异相过渡金属类催化剂），过硫酸盐在废水中的浓度为 0.1 ~ 0.2g/L，过硫酸盐与过渡金属类催化剂的质量比为 1 : 1 ~ 2 : 1，在室温下催化分解过硫酸盐产生羟基自由基，从而去除有机污染，其中废水 pH = 2 ~ 7，所述的过硫酸盐为过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵。通过调节加入的异相过渡金属或过渡金属氧化物含量，或者过渡金属与过渡金属氧化物复合材料含量，过硫酸盐浓度，pH 值等参数使芬顿反应持久进行并且与有机物充分反应，以达到最好的去除有机污染物效率。

[0032] 实施例 1：异相催化过硫酸盐芬顿氧化处理炸药废水

[0033] 取絮凝后炸药废水 400mL，pH = 5，COD 为 1597mg/L。在废水中加入过硫酸钠 10mg，加入三氧化二铁 10mg，经过 60 分钟后，废水的 COD 为 296mg/L，有机污染物的去除率高达 80%。

[0034] 实施例 2：异相过硫酸盐芬顿催化氧化处理皮革废水

[0035] 取皮革废水 400mL，调节 pH 至 2，COD 为 3500mg/L。在废水中加入过硫酸钾 20mg，加入氧化铈 15mg，经过 60 分钟后，废水的 COD 为 912mg/L，有机污染物的去除率大于 70%。

[0036] 实施例 3：异相过硫酸盐芬顿催化氧化处理印染废水

[0037] 取印染废水 400mL，调节 pH 至 5，COD 为 764mg/L。在废水中加入过硫酸铵 15mg，加入三氧化二钴 7.5mg，经过 60 分钟后，废水的 COD 为 218mg/L，有机污染物的去除率约为 70%。

[0038] 实施例 4：异相过硫酸盐芬顿催化氧化处理垃圾渗滤液

[0039] 取垃圾渗滤液 400mL，调节 pH 至 7，COD 为 1987mg/L。在废水中加入过硫酸钠 20mg，加入三氧化二铁 10mg，经过 60 分钟后，废水的 COD 为 456mg/L，有机污染物的去除率接近 80%。

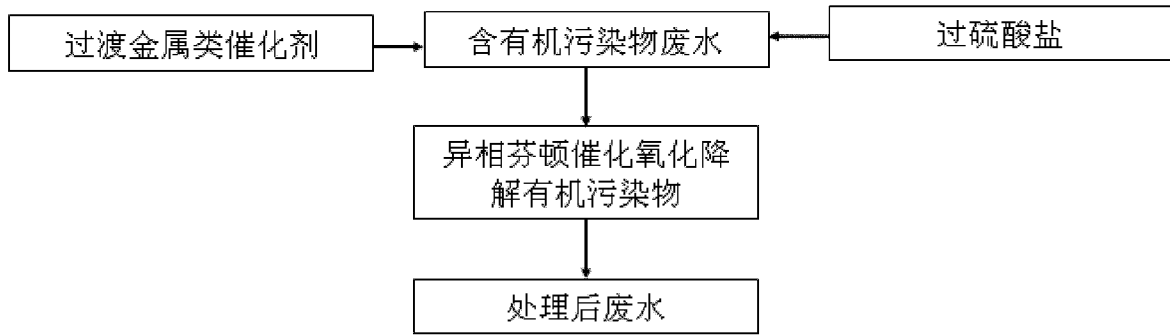


图 1