



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105712562 A

(43)申请公布日 2016.06.29

(21)申请号 201610266294.1

(22)申请日 2016.04.26

(71)申请人 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 王雯婷 杨迪迪 吕伏建 程博  
陈丽娜

(74)专利代理机构 杭州金道专利代理有限公司  
33246

代理人 黎双华

(51)Int.Cl.  
C02F 9/10(2006.01)

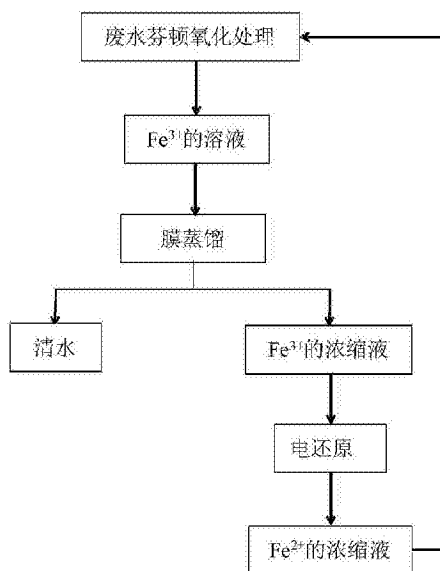
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法

(57)摘要

本发明涉及含Fe<sup>3+</sup>固体废弃物的资源化处理领域,具体涉及一种膜蒸馏法浓缩芬顿反应后Fe<sup>3+</sup>溶液,回用蒸馏水,浓缩的Fe<sup>3+</sup>溶液电还原成Fe<sup>2+</sup>溶液再循环使用的方法。本发明一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法包括以下步骤:步骤1、芬顿氧化反应,Fe<sup>2+</sup>参与芬顿氧化反应,被双氧水氧化成Fe<sup>3+</sup>,得到Fe<sup>3+</sup>的溶液;步骤2、步骤1得到的Fe<sup>3+</sup>溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的Fe<sup>3+</sup>溶液;步骤3、步骤2所得浓缩的Fe<sup>3+</sup>溶液经电还原过程,得到Fe<sup>2+</sup>溶液;步骤4、步骤3得到的Fe<sup>2+</sup>溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。本发明不仅避免Fe<sup>3+</sup>成为固废,给环境带来二次污染,且将其资源化,使其在芬顿反应中被循环使用,降低了废水及废弃物的成本,具有较好的经济价值。



1. 一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、芬顿氧化反应, $\text{Fe}^{2+}$ 参与芬顿氧化反应,被双氧水氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液;

步骤2、步骤1得到的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液;

步骤3、步骤2所得浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液经电还原过程,得到 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液;

步骤4、步骤3得到的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。

2. 如权利要求1所述的一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,步骤1中所得 $\text{Fe}^{3+}$ 的质量浓度为0.1%~1%。

3. 如权利要求1所述的一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,步骤2中膜蒸馏体系所使用的膜材料为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或聚丙烯中的一种,孔径为0.1~1.0 $\mu\text{m}$ ,孔隙率为60~95%,厚度为0.04~0.25mm。

4. 如权利要求1所述的一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,步骤2中得到的浓缩 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液的浓度为1%~15%。

5. 如权利要求1所述的一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,步骤3中电还原所用电极为石墨电极、金属钛电极、钛镀钌电极或铱电极中的一种。

6. 如权利要求1所述的一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,步骤3中电还原电流密度为4~30mA/cm<sup>2</sup>。

7. 如权利要求1所述的一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,步骤3中电解槽中间添加离子交换膜。

## 一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含 $\text{Fe}^{3+}$ 固体废弃物的资源化处理领域,具体涉及一种膜蒸馏法浓缩芬顿反应后 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,回用蒸馏水,浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液电还原成 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液再循环使用的方法。

### 背景技术

[0002] 芬顿(Fenton)氧化法是一种常用的污水处理方法,其原理是以亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )为催化剂,用过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )进行化学氧化的废水处理方法。由亚铁离子与过氧化氢组成的体系,能生成强氧化性的羟基自由基,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。芬顿反应后,体系中的 $\text{Fe}^{2+}$ 被氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,常规的处理方法是通过在碱性条件下絮凝,将 $\text{Fe}^{3+}$ 以氢氧化铁的形式去除。这样在工业化过程不仅会产生大量的固废带来二次污染,还造成了大量铁资源的浪费。

[0003] 膜蒸馏是一种利用高分子膜的多孔性、疏水性、低导热性能而达到水纯化和溶液浓缩的膜分离技术。具有分离效率高、操作条件温和、对膜与原料液间相互作用及膜的机械性能要求不高等优点,被用于海水淡化、超纯水制备等领域。

[0004] 电还原法是指高价态物质在电流作用下,在电解槽的阴极得到电子,发生还原反应,生成低价态物质。

[0005] 本发明将膜蒸馏技术和电还原技术相结合,先通过膜蒸馏技术浓缩芬顿反应后的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,回用蒸馏出来的水,再通过电还原将浓缩后的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液还原成 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液,应用于后续芬顿反应中。本发明不仅免于使 $\text{Fe}^{3+}$ 成为固废,给环境带来二次污染,还将其资源化,使其在芬顿反应中被循环使用。

### 发明内容

[0006] 1、一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、芬顿氧化反应, $\text{Fe}^{2+}$ 参与芬顿氧化反应,被双氧水氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ ,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液;

[0008] 步骤2、步骤1得到的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液;

[0009] 步骤3、步骤2所得浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液经电还原过程,得到 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液;

[0010] 步骤4、步骤3得到的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。

[0011] 作为优选,步骤1中所得 $\text{Fe}^{3+}$ 的浓度为芬顿反应常规使用浓度, $\text{Fe}^{3+}$ 的质量浓度为0.1‰-1‰,更为优选地, $\text{Fe}^{3+}$ 的质量浓度为1‰~5‰。

[0012] 膜蒸馏以疏水微孔膜为介质,在膜两侧蒸汽压差的作用下,料液中挥发性组分以蒸汽形式透过膜孔,实现不同料液组分的分离。根据冷凝方式的不同可分为直接接触式膜蒸馏(DCMD)、气隙式膜蒸馏(AGMD)、吹扫气膜蒸馏(SGMD)、真空膜蒸馏(VMD)。无论哪种形式的膜蒸馏,水或挥发性溶质均以气态形式透过膜,在膜的另一侧被冷凝或引出。膜在各种形式中有相同的作用,即阻止大分子的通过。且不像多级闪蒸那样存在夹带现象,因此离子、

胶体、高分子等不挥发性物质在气态产品中几乎可以完全排除。

[0013] 作为优选,步骤2中膜蒸馏体系所使用的膜材料为聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或聚丙烯中的一种,孔径为0.1~1.0 $\mu\text{m}$ ,孔隙率60~95%,厚度为0.04~0.25mm,以防止蒸馏过程中膜被破坏,保证膜蒸馏体系的正常运行。

[0014] 作为优选,步骤2中得到的浓缩 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液的浓度为1%~15%,更为优选地,浓度为1%~9%。

[0015] 电还原法是指高价态物质在电流作用下,在电解槽的阴极得到电子,发生还原反应,生成低价态物质。电还原过程发生以下反应:

[0016] 阴极:

[0017] (1) $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

[0018] (2) $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

[0019] 作为优选,步骤3中电还原所用电极为石墨电极、金属钛电极、钛镀钨电极或铱电极中的一种,还原电流密度为4~30 $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,更为优选地,电还原电流密度为10~20 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0020] 作为优选,步骤3电解槽中添加离子交换膜,将电解槽的阳极和阴极隔开,浓缩 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液在阳极槽先将残余的有机物氧化分解,然后进入阴极槽被还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 。

[0021] 与传统的处理芬顿过程中产生的铁盐的方法相比,本发明的优势在于:

[0022] 1、本发明在处理过程中不产生任何二次污染,且可以循环利用铁资源以及蒸馏出来的水。

[0023] 2、工艺流程较简单,易产业化。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明一种膜法循环使用芬顿过程中铁盐的方法的流程图。

## 具体实施方式

[0025] 下面通过实施例对本发明做进一步说明:

[0026] 实施例1

[0027] 一种60号红生产废水,有机物主要为溴代蒽醌衍生物,少量乌洛托品及分解物,经测试硫酸约42%,溴离子2480 $\text{mg}/\text{L}$ ,COD约为16025 $\text{mg}/\text{L}$ 。

[0028] 步骤1、芬顿法处理上述废水,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液;

[0029] 步骤2、步骤1得到的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,其中所使用的膜为聚偏氟乙烯膜,孔径为0.1 $\mu\text{m}$ ,孔隙率为70~80%,厚度为0.05mm;

[0030] 步骤3、步骤2所得浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液经电还原过程,得到 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液,电还原时所用阳极电极为Ru-Ir/Ti,阴极为Ti板,电流密度为10 $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电解槽中添加离子交换膜,将阳极和阴极隔开;

[0031] 步骤4、步骤3得到的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。

[0032] 实施例2

[0033] 一种氨化母液废水,主要成分为 $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、2,4-二硝基苯胺、氯代二硝基苯胺化合物等,经测定 $\text{pH}=9.38$ ,COD=1941 $\text{mg}/\text{L}$ 。

[0034] 步骤1、芬顿法处理上述废水,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液;

[0035] 步骤2、步骤1得到的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,其中所使用的膜为聚偏氟乙烯膜,孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ,孔隙率为70~80%,厚度为 $0.05\text{mm}$ ;

[0036] 步骤3、步骤2所得浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液经电还原过程,得到 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液,电还原时所用阳极电极为Ru-Ir/Ti,阴极为石墨,电流密度为 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电解槽中添加离子交换膜,将阳极和阴极隔开;

[0037] 步骤4、步骤3得到的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。

[0038] 实施例3

[0039] 一种TMNI产生废水,过程原料有二氯甲基噻唑、五氯甲基噻唑,硫酸羟胺,二甲基异脲硫酸盐,硫酸,硝酸,液碱;COD=29000mg/L;pH约为7。

[0040] 步骤1、芬顿法处理上述废水,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液;

[0041] 步骤2、步骤1得到的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,其中所使用的膜为聚偏氟乙烯膜,孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ,孔隙率为70~80%,厚度为 $0.05\text{mm}$ ;

[0042] 步骤3、步骤2所得浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液经电还原过程,得到 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液,电还原时所用阳极电极为Ru/Ti,阴极为石墨,电流密度为 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电解槽中添加离子交换膜,将阳极和阴极隔开;

[0043] 步骤4、步骤3得到的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。

[0044] 实施例4

[0045] 一种邻硝基苯废水,有机物为酚类、硝基苯, COD=1505mg/L, pH约为7.8。

[0046] 步骤1、芬顿法处理上述废水,得到 $\text{Fe}^{3+}$ 的溶液;

[0047] 步骤2、步骤1得到的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液进入膜蒸馏系统,蒸发出来的水回用,得到浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液,其中所使用的膜为聚偏氟乙烯膜,孔径为 $0.1\mu\text{m}$ ,孔隙率为70~80%,厚度为 $0.05\text{mm}$ ;

[0048] 步骤3、步骤2所得浓缩的 $\text{Fe}^{3+}$ 溶液经电还原过程,得到 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液,电还原时所用阳极电极为Ru/Ti,阴极为石墨,电流密度为 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ ,电解槽中添加离子交换膜,将阳极和阴极隔开;

[0049] 步骤4、步骤3得到的 $\text{Fe}^{2+}$ 溶液返回芬顿氧化,实现铁离子的循环使用。

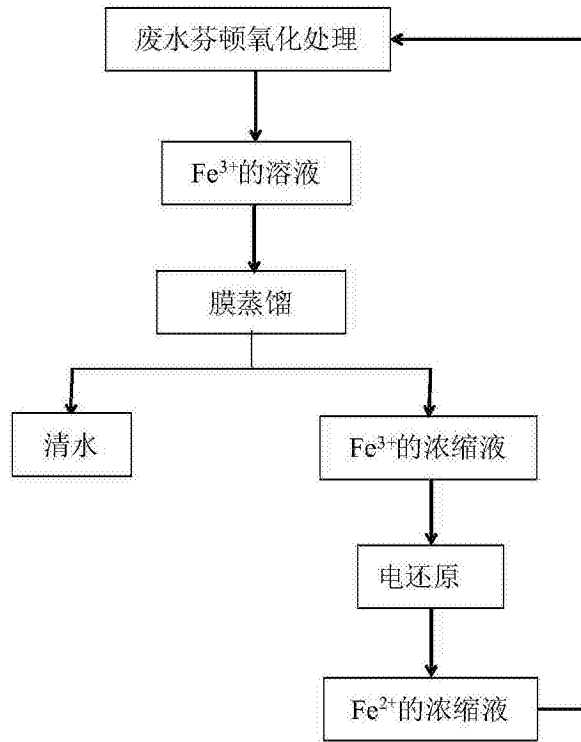


图1