



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102627360 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201210070040. 4

CN 101531430 A, 2009. 09. 16, 全文.

(22) 申请日 2012. 03. 16

CN 1148032 A, 1997. 04. 23, 权利要求 1, 说明书第 1 页第 4-7 段及具体实施方式.

(73) 专利权人 同济大学

JP 特开 2004-181431 A, 2004. 07. 02, 全文.

地址 200092 上海市杨浦区四平路 1239 号

吴德礼 等. 多羟基亚铁络合物还原转化活性黑 5 的实验. 《同济大学学报(自然科学版)》. 2011, 第 39 卷 (第 11 期), 1657-1662.

(72) 发明人 吴德礼 冯勇 王权民 马鲁铭

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

审查员 黄山

代理人 陆飞 盛志范

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1579965 A, 2005. 02. 16, 权利要求 1, 说明书第 3 页第 7-10 段、倒数第 5 行, 第 4 页第 3-5 段、11 段及具体实施方式.

CN 101085690 A, 2007. 12. 12, 权利要求 1, 说明书第 2 页第 4-7 段及具体实施方式.

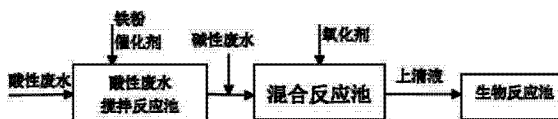
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法

(57) 摘要

本发明属于环境保护技术领域, 具体为一种利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法。本发明在催化剂的作用下利用酸性废水与零价铁反应, 产生大量高活性的新生态亚铁, 并消除废水的酸性, 提高废水 pH 值, 再按照一定的比例与碱性废水混合, 使新生态亚铁离子在碱性条件下形成高反应活性的结构态亚铁络合物, 利用废水中的阴阳离子和添加催化剂, 提高结构态亚铁的还原性能, 并通过投加微量氧化剂, 发挥残余亚铁的催化氧化作用, 改变亚铁结构形态, 并提高其混凝沉淀效果。本发明通过利用酸性废水制备新生态亚铁, 发挥零价铁及其亚铁的还原作用, 同步处理了酸性废水和碱性废水, 实现以废治废, 节省处理成本。



1. 利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法,其特征在于具体步骤为:

(1) 将零价铁和 CuCl_2 水溶液一起投加到酸性工业废水中,在密封环境下充分搅拌反应 1-6h;零价铁投加量为 0.5-2g/L; CuCl_2 与零价铁的投加比例为:铜铁质量百分比达到 0.3%-1%;

(2) 将经过上述处理的酸性工业废水混合液加入到碱性工业废水中,两种废水的投加比例取决于两者的 pH 条件,使两者混合后的混合废水 pH 稳定在 7.5—8.5;

(3) 向步骤(2)得到的混合废水中加入 FeCl_3 晶体,搅拌反应 30min-180min,然后加入双氧水,继续搅拌反应 20--60min;

(4) 反应结束后,静置沉淀 30—60 min,固液分离。

2. 根据权利要求 1 所述的利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法,其特征不在于:所述的零价铁是工业级还原铁粉或者废铁屑,粒度在 $300\ \mu\text{m}$ 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法,其特征不在于:所述的酸性化工业废水的初始 pH 为 1.0-2.5,碱性工业废水的初始 pH 条件为 9 以上。

4. 根据权利要求 1 所述的利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法,其特征不在于:所述的 FeCl_3 晶体为市售工业级 FeCl_3 , FeCl_3 投加量与混合废水的比例为 10-100mg/L。

5. 根据权利要求 1 所述的利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法,其特征不在于:所述的双氧水为过氧化氢质量百分比浓度为 30% 的市售双氧水,双氧水的投加量与混合废水的比例为 0.01-0.1ml/L。

利用新生态亚铁还原预处理工业废水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护技术领域,具体涉及一种废水处理方法。

背景技术

[0002] 难降解工业废水由于成分复杂,含有毒有害污染物,可生化性能差,已成为我国水污染控制的难题。有毒难降解工业废水的治理也被确立为中国今后重点开展的研究课题。生物法由于工艺简单、成本低廉,目前我国水处理工艺仍以生物法为主,但是对于种类日益增多的难降解工业废水,由于可生物降解性差,传统的生物处理技术难以解决。一般需要增加预处理方法,采用物化预处理再接生物处理的复合工艺。印染废水、焦化废水、制药废水、精细化工废水等都是常见的难降解工业废水。印染废水有机物含量高、成分复杂、色度大,属于难处理的一类工业废水。印染废水中污染物大多是难降解的染料、助剂和有毒有害的重金属、甲醛、卤化物等。而且随着染料工业的发展和印染加工技术的进步,染料结构的稳定性大为提高,给脱色处理增加了难度。印染废水处理工艺一般是先经过物化预处理再进行生物处理。常用的物化处理工艺主要是混凝沉淀法与混凝气浮法,此外,电解法、吸附法和化学氧化法等有时也用于印染废水处理中。混凝沉淀是目前印染废水脱色预处理的最主要方法,所使用的混凝剂包括铁盐混凝剂,铝盐混凝剂、复合混凝剂、有机混凝剂等。有研究表明亚铁盐作为混凝剂,具有更好的脱色效果。一般是投加硫酸亚铁,有研究表明当投加 2500mg/L 硫酸亚铁处理分散染浴,在 pH=11 时可以去除 97% 的色度和 54% 的 COD。采用硫酸亚铁混凝处理以活性染料为主的印染废水,当投加量在 750 ~ 950mg/L, pH 控制在 8.1 ~ 9.2 时脱色率为 85 ~ 92%,硫酸亚铁投加量远大于处理疏水性染料时的投加量。亚铁离子水解只能形成较为简单的单核络合物,其络合物的分子量较小,絮凝架桥作用弱,因此与三价铁盐相比,硫酸亚铁不如三价铁盐的混凝沉淀效果好,但对印染废水处理却表现出独特的脱色性能。研究认为二价铁离子和三价铁离子在处废水时的混凝脱色机理有所不同,三价铁离子是解产物的压缩双电子层,吸附架桥等混凝沉淀作用将印染废水中的染料去除,二价铁离子则是靠络合反应的作用脱色。亚铁离子的脱色机理是其能与单个的染料分子发生络合反应,形成结构复杂的大分子螯合物,是染料分子的水溶性降低,变成胶体状态,可被金属离子的水解产物吸附、沉降除去。然而,亚铁离子虽然具有独特的混凝脱色性能,但亚铁在混凝沉淀应用中也有严重的缺陷,一是投加量大,导致处理成本高,二是只使用了其吸附架桥以及络合作用,未能发挥其还原作用,二是沉降性能不如聚铝、聚铁,而且在弱碱性条件下,二价铁沉淀不完全,如果上清液中残余的二价铁离子过多,上清液中残余的二价铁离子容易被氧化成三价铁,将会使处理后的上清液返黄,严重影响混凝沉淀处理的效果,这也是影响亚铁在实际工程中应用的最大缺陷。

[0003] 印染废水一般碱度很高,呈强碱性。而某些化工废水往往成强酸性,也是难处理的废水。目前,处理酸性废水的常规方法是采用“石灰中和法”,由于石灰价格低廉因此应用广泛;但是石灰法处理存在诸多问题,如钙质含量高,容易在输送管道内结垢,形成沉积物、堵塞管道,在实际工程中运用越来越少,同时石灰等碱性物质的大量投加增加了处理成本。中

国专利“一种工业酸性废水的处理方法”(CN101891294A)公开了采用强碱性工业废弃钡渣处理酸性工业废水,但是此法存在投加钡渣量大,产泥量大,工业废弃钡渣常含有大量有毒物质的缺点。中国专利“酸碱废水的处理工艺和设备”(CN19511839A)提到投加碱性实际废水中和酸性废水后调节混合液 pH 絮凝沉淀,但是碱性废水碱度小调节效果差,或者需要极大比例的碱性废水投加。近些年零价铁在处理偏酸性废水方面取得显著进步,尤其是铁碳内电解法,主要是用废料—铁屑,铁屑浸入废液后形成无数微小原电池,电极反应产物为 Fe、H、OH,均具有较高的化学活性,可有效地脱除废水中的染料分子。铁碳内电解法处理酸性化工废水后,能够将废水 pH 调节到中性,还原废水中难生物降解的物质提高可生化性,铁屑用于处理印染废水,不仅成本低廉、操作简单、而且能够获得以废治废的效果。但是铁碳内电解法适宜的 pH 为 3~5,存在易堵塞和材料板结等应用问题,而且由于使用曝气等充氧方式,未能充分利用所产生的大量亚铁。

发明内容

[0004] 本发明目的在于克服现有技术的缺陷,提供一种能够以废治废,节省处理成本,并且能够同时处理工业酸性废水和碱性废水的方法。

[0005] 本发明提供同时处理工业酸性废水和碱性废水的方法,是充分利用强酸性废水和碱性废水的水质特性,发挥亚铁的还原作用和混凝作用,并实现以废治废,节省经济成本。主要发明内容:在催化剂的催化作用下通过酸性废水溶解零价铁粉,产生大量高活性的新生态亚铁,并消除废水的酸性,提高废水 pH,再按照一定的比例与碱性废水混合,使新生态亚铁离子在弱碱性条件下形成高反应活性的结构态亚铁络合物,利用废水中的阴阳离子和添加催化剂,提高结构态亚铁的还原脱色性能,并通过氧化剂的氧化作用,改变亚铁结构形态,提高其混凝沉淀效果。本发明通过制备新生态亚铁,发挥零价铁及其亚铁的还原作用,同时处理了酸性废水和碱性废水,一举两得。具体步骤如下:

[0006] (1)将零价铁和 CuCl_2 水溶液一起投加到酸性工业废水中,在密封环境下充分搅拌反应 1-6h;零价铁与酸性工业废水比例为 0.5-2g/L; CuCl_2 与原铁粉的投加比例为:铜铁质量百分比达到 0.3%-1%;

[0007] (2)将经过上述处理的酸性工业废水混合液加入到碱性工业废水中,两种废水的投加比例取决于两者的 pH 条件,使两者混合后的混合废水的 pH 稳定在 7.0—8.5;

[0008] (3)向步骤(2)得到的混合废水中加入 FeCl_3 晶体,搅拌反应 30min-180min,然后加入双氧水,继续搅拌反应 20-60min;

[0009] (4)反应结束后,静置沉淀 30-60 min,固液分离。

[0010] 本发明中,所述的零价铁可以是工业级还原铁粉或者废铁屑,粒度在 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0011] 本发明中,所述的酸性化工业废水的初始 pH 为 1.0-2.5,碱性工业废水的初始 pH 条件为 9 以上。

[0012] 本发明中,所述的 FeCl_3 晶体为市售工业级 FeCl_3 ,投加 FeCl_3 晶体是为了调节废水中总铁含量以及废水中 Cl^- 浓度,投加比例为 10-100mg/L (混合废水)。

[0013] 本发明中,所述的双氧水为过氧化氢质量百分比浓度为 30% 的市售双氧水,一般投加比例为 0.01-0.1ml/L (混合废水)。

[0014] 本发明的特点:

[0015] 将零价铁与酸性废水充分反应,既可以提高废水的 pH,解决酸性废水处理问题,又可以产生高活性的新生态亚铁,并与碱性废水混合,发挥了亚铁还原和混凝处理废水的作用,使得酸性废水和碱性废水同时得到去除,节省了调节废水酸碱性药剂以及亚铁盐的投加,以废治废,经济高效。充分发挥了零价铁的还原能力和亚铁的还原作用, CuCl_2 的加入既可以形成 Cu/Fe 体系,相比于传统的铁粉,大大提高铁粉的溶解速率和还原能力,形成的纳米级 Cu^0 又可以作为结构态亚铁的催化剂,起到催化亚铁还原的作用。废水中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 以及少量的过度金属阳离子能促进亚铁在碱性条件下形成高还原活性的结构态亚铁,比如多羟基亚铁和绿锈等,提高了亚铁还原转化废水中污染物的作用,不但能混凝去除部分 COD,还能改善废水的可生化性,起到一举多得的作用。通过投加极少量的过氧化氢,既可以发生亚铁催化过氧化氢产生高活性的羟基自由基,氧化去除污染物,同时还能降体系剩余的结构态亚铁完全转化为三价铁,优化混凝沉淀条件,使得铁离子能沉淀完全,不会发生出水铁离子超标问题。本法使用机械搅拌,铁粉完全溶解,不存在堵塞问题。本发明最大的优势是充分利用了新生态亚铁对废水的处理功能作用,新生态亚铁比传统投加亚铁盐具有更高的反应活性,并能以废治废,节省经济成本。所以本发明专利具有投加工工艺简单方便,亚铁还原反应活性高,毒害性污染物去除明显,处理废水经济高效的特点。

附图说明

[0016] 图 1 本发明方法流程示意图。

具体实施方式

[0017] 实施例 1 :

[0018] 取 1L 酸性化工废水(水质条件如下表),加入 2g 还原铁粉以及 CuCl_2 水溶液, Cu/Fe 质量比为 0.5%,搅拌反应 2h,定时取样离心,分析上清液的亚铁浓度、色度、pH、 COD_{Cr} 、 BOD_5 。表 1 显示酸性化工废水经过铁粉处理后 pH 有明显提高、色度去除明显,并且废水 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 提高效果显著,能通过铁粉还原转化废水中的毒害性污染物,从而提高废水可生化性。而且反应 2h 后产生了 1384mg/L 的溶解态亚铁。

[0019] 表 1 铁粉处理酸性废水的效果

[0020]

	pH	Fe^{2+} 浓度 /mg. L^{-1}	色度	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg. L}^{-1}$	$\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$
原始废水	1.5	0	450	1365	0.23
反应 2h 后	3.5	1384	100	1398	0.43

[0021] 实施例 2 :

[0022] 取 1L 不同初始 pH 的酸性废水,加入 2g/L 还原铁粉,以及 CuCl_2 水溶液, Cu/Fe 质量比为 0.3%,搅拌反应 6h,定时取样分析废水中的亚铁浓度、色度、pH。表 2 显示当初始 $\text{pH} \geq 1.5$ 时都能够达到很好的调节 pH 的效果,并且低 pH 条件下有大量新生态亚铁的生成。

[0023] 表 2 铁粉处理不同初始 pH 酸性废水的效果

[0024]

初始 pH	1.25	1.5	1.75	2
反应后 pH	1.7	5	6	6.7
Fe^{2+} 浓度 /mg. L^{-1}	1976	1734	1384	716

[0025] 实施例 3 :

[0026] A:取 2L 初始 pH 值为 2.5 的酸性废水(初始色度 600 倍),加入 0.5g/L 还原铁粉,以及 CuCl_2 水溶液, Cu/Fe 质量比为 1%,搅拌反应 1h,定时取样分析废水中的亚铁浓度、色度。

[0027] B:取 2L 初始 pH 值为 2.5 的酸性废水(初始色度 600 倍),加入 0.5g/L 还原铁粉,搅拌反应 1h,定时取样分析废水中的亚铁浓度、色度。

[0028] 表 3 为反应后废水中亚铁浓度以及废水色度,结果显示 CuCl_2 的加入能明显促进铁粉的溶解以及亚铁的形成。

[0029] 表 3 Cu^{2+} 对铁粉溶解的影响

[0030]

	Fe^{2+} 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	废水色度
A	262	200
B	78	450

[0031] 实施例 4:

[0032] 取 1L 酸性化工废水,加入 1.5g 还原铁粉以及 CuCl_2 水溶液, Cu/Fe 质量比为 0.6%,搅拌反应 4h 后,将酸性化工废水与碱性印染废水按照一定的比例快速混合,然后加入 FeCl_3 晶体 0.1g,慢速搅拌反应 30min,投加量 0.01ml/L (混合废水) 双氧水后继续搅拌反应 20min,然后停止搅拌,静置 60min,取样离心,分析上清液的亚铁浓度、色度、pH、 COD_{Cr} 、 BOD_5 。酸性化工废水初始水质:pH=1.5,色度=450 倍, $\text{COD}=1365\text{mg/L}$, B/C=0.23;铁粉处理后 pH=5,色度=100 倍, $\text{COD}=1398\text{mg/L}$, B/C=0.43。印染废水初始水质:初始 pH=9,色度=300 倍, $\text{COD}=1226\text{mg/L}$, B/C=0.33。

[0033] 混合废水的处理结果如表 4 所示,表明利用酸性废水与铁粉反应新生成的亚铁处理碱性印染废水与酸性化工废水的混合废水,具有良好的效果,不但具有较高的 COD 去除率,同时还能明显提高废水的可生化性,发挥了亚铁的混凝与还原作用。

[0034] 表 4 利用新生态亚铁处理混合废水

[0035]

酸性废水与碱性印染废水混合比例	混合废水 pH	色度	$\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	B/C
1:5	7.5	90	763	0.57
1:15	8.1	90	798	0.53
1:20	8.4	100	823	0.52

[0036] 实施例 5

[0037] A:取 1L 酸性废水(初始 pH 为 1.0),加入 1.0g 还原铁屑以及 CuCl_2 水溶液, Cu/Fe 质量比为 0.3%,搅拌反应 3h 后,将酸性化工废水与碱性废水(初始 pH 为 11.0)按照 1:10 比例快速混合,慢速搅拌反应 180min,投加量 0.1ml/L (混合废水) 双氧水后继续搅拌反应 60min,然后停止搅拌,静置 30min,取样离心,分析上清液中污染物浓度。

[0038] 表 5 不同反应条件下废水处理效果

[0039]

	二硝基甲苯浓度	废水 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$
原水(1:10 直接混合)	85mg/L	0.26
处理后	1.2mg/L	0.47

[0040] 上述对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本

领域技术人员根据本发明的揭示,对本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

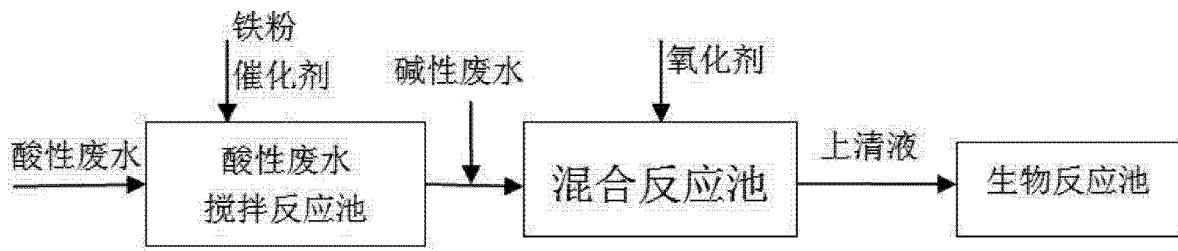


图 1