



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113087208 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110379150.8 *C02F 1/52* (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.08 *C02F 1/66* (2006.01)

(66) 本国优先权数据 *C02F 1/72* (2006.01)
202110147867.X 2021.02.03 CN *C02F 103/10* (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

(71) 申请人 南京水滴智能环保装备研究院有限公司
地址 210009 江苏省南京市鼓楼区集慧路
16号联创科技大厦B座第22层北侧
申请人 昆山中环科本科技发展有限公司

(72) 发明人 吴劲 杨景叶 巴琪 李多

(74) 专利代理机构 南京业腾知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32321
代理人 马威

(51) Int. Cl.
C02F 9/04 (2006.01)

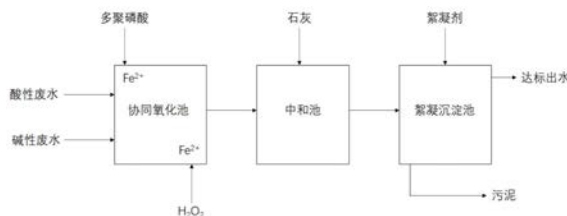
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,包括以下方法步骤,S1,将酸性废水和碱性废水在协同氧化池中混合,加入多聚磷酸;S2,加入亚铁,在酸性条件下(pH=2-4)加入双氧水进行协同催化氧化降解有机污染物;S3,反应产物在中和池中用石灰调节pH到7-10或8-9;S4,再在混凝沉淀池中加入絮凝剂,产生的污泥外排处置,出水达标外排本发明在现有的芬顿氧化基础上,引入了亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物的协同氧化机制,从而提高了整体的催化氧化效率。



1. 一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:包括以下方法步骤,
 S1,将酸性废水和碱性废水在协同氧化池中混合,加入多聚磷酸;
 S2,加入亚铁,在酸性条件下(pH=2-4)加入双氧水进行协同催化氧化降解有机污染物;
 S3,反应产物在中和池中用石灰调节pH到7-10或8-9;
 S4,再在混凝沉淀池中加入絮凝剂,产生的污泥外排处置,出水达标外排。
2. 根据权利要求1所述的一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:还包括,在芬顿氧化($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$)基础上,引入了亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物的协同氧化机制。
3. 根据权利要求1所述的一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:所述亚铁可来自酸碱混合水中,也可另外添加,包括硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁中的一种或多种;其中的多聚磷酸(tetrapolyphosphoric acid, TPP)包括三聚磷酸、焦磷酸、四聚磷酸、磷酸以及它们的盐中的一种或多种,所形成的亚铁络合物的稳定性一般依次为:四聚磷酸盐 > 三聚磷酸盐 > 焦磷酸盐 > 磷酸盐,所述亚铁/多聚磷酸络合物中,亚铁/多聚磷酸的摩尔比从1/10到10/1,或从1/1到4/1。
4. 根据权利要求1所述的一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:所述协同氧化的氧化剂包括双氧水和分子氧。
5. 根据权利要求1所述的一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:所述亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物理论上被认为,但不限于如下的反应机制:
- $$\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{TPP})^{2+} \rightarrow \cdot\text{O}_2^- + \text{Fe}(\text{TPP})^{3+}$$
- $$\cdot\text{O}_2^- + \text{Fe}(\text{TPP})^{2+} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{TPP})^{3+}$$
- $$\text{Fe}(\text{TPP})^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{TPP})^{3+} + 2 \cdot\text{OH}$$
- 除了芬顿氧化中亚铁和双氧水反应产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧也可以产生 $\cdot\text{OH}$,无选择地协同降解有机污染物。
6. 根据权利要求1所述的一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:所述氧化剂/碱性废水COD质量比从2/1到6/1,或从3/1到5/1。
7. 根据权利要求1所述的一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,其特征在于:所述絮凝剂包括聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铝(PAC)、聚硅酸铝铁(PAFSC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化钛(PTC)中的一种或多种。

一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环保排污技术领域,具体为一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法。

背景技术

[0002] 铜矿废水一般包括酸性废水和碱性废水两种。酸性废水(pH=2.5-3.5)的COD一般<100mg/L,雨季COD值较低,旱季COD值较高,且重金属离子铜、铁和锰含量较高。需要对酸性废水的pH和重金属离子进行有效处理,才能进行达标排放。碱性废水(pH>12)的COD含量较高,且波动性较大,一般在300-900mg/L之间。由于在选矿中添加了大量的硫化钠,导致整体碱性水样呈浅绿色。

[0003] 现有的处理技术一般将酸性废水和碱性废水混合后,在酸性条件下(pH=2-4)进行芬顿氧化($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$),产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)可以无选择地降解其中的有机污染物;然后用石灰调节pH至8-9并添加絮凝剂,沉淀掉其中的重金属及硫酸根后进行达标排放。芬顿氧化的效率还有待提高。为此,需要设计相应的技术方案解决存在的技术问题。

发明内容

[0004] (一)解决的技术问题

[0005] 针对现有技术不足,本发明提供了一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,解决了:现有的芬顿氧化的效率较低的问题。

[0006] (二)技术方案

[0007] 为实现以上目的,本发明通过以下技术方案予以实现:一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,包括以下步骤,S1,将酸性废水和碱性废水在协同氧化池中混合,加入多聚磷酸;S2,加入亚铁,在酸性条件下(pH=2-4)加入双氧水进行协同催化氧化降解有机污染物;S3,反应产物在中和池中用石灰调节pH到7-10或8-9;S4,再在混凝沉淀池中加入絮凝剂,产生的污泥外排处置,出水达标外排。

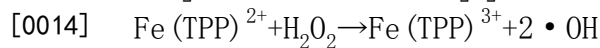
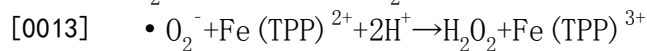
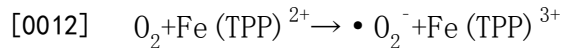
[0008] 作为本发明的进一步优选方式,还包括,在芬顿氧化($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$)基础上,引入了亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物的协同氧化机制。

[0009] 作为本发明的进一步优选方式,其中的亚铁可来自酸碱混合水中,也可另外添加,包括硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁中的一种或多种;其中的多聚磷酸(tetrapolyphosphoric acid, TPP)包括三聚磷酸、焦磷酸、四聚磷酸、磷酸以及它们的盐中的一种或多种,所形成的亚铁络合物的稳定性一般依次为:四聚磷酸盐>三聚磷酸盐>焦磷酸盐>磷酸盐,所述亚铁/多聚磷酸络合物中,亚铁/多聚磷酸的摩尔比从1/10到10/1,或从1/1到4/1。

[0010] 作为本发明的进一步优选方式,所述协同氧化的氧化剂包括双氧水和分子氧。

[0011] 作为本发明的进一步优选方式,所述亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解

有机污染物理论上被认为,但不限于如下的反应机制:



[0015] 除了芬顿氧化中亚铁和双氧水反应产生的羟基自由基($\cdot OH$),亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧也可以产生 $\cdot OH$,无选择地协同降解有机污染物。

[0016] 作为本发明的进一步优选方式,所述氧化剂/碱性废水COD质量比从2/1到6/1,或从3/1到5/1。

[0017] 作为本发明的进一步优选方式,所述絮凝剂包括聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铝(PAC)、聚硅酸铝铁(PAFSC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化钛(PTC)中的一种或多种。

[0018] (三)有益效果

[0019] 本发明提供了一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法。具备以下有益效果:

[0020] 本发明在现有的芬顿氧化基础上,引入了亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物的协同氧化机制,从而将整个体系催化氧化降解有机污染物的效率提高了35-40%。

附图说明

[0021] 图1为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

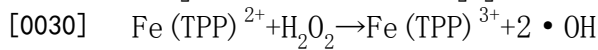
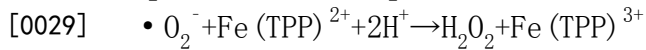
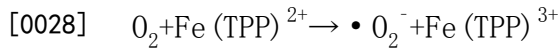
[0023] 请参阅图1,本发明实施例提供一种技术方案:一种协同催化氧化体系降解铜矿废水的方法,包括以下方法步骤,S1,将酸性废水和碱性废水在协同氧化池中混合,加入多聚磷酸;S2,加入亚铁,在酸性条件下(pH=2-4)加入双氧水进行协同催化氧化降解有机污染物;S3,反应产物在中和池中用石灰调节pH到7-10或8-9;S4,再在混凝沉淀池中加入絮凝剂,产生的污泥外排处置,出水达标外排。

[0024] 还包括,在芬顿氧化($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$)基础上,引入了亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物的协同氧化机制。

[0025] 其中的亚铁可来自酸碱混合水中,也可另外添加,包括硫酸亚铁、氯化亚铁、硝酸亚铁中的一种或多种;其中的多聚磷酸(tetrapolyphosphoric acid, TPP)包括三聚磷酸、焦磷酸、四聚磷酸、磷酸以及它们的盐中的一种或多种,所形成的亚铁络合物的稳定性一般依次为:四聚磷酸盐>三聚磷酸盐>焦磷酸盐>磷酸盐,所述亚铁/多聚磷酸络合物中,亚铁/多聚磷酸的摩尔比从1/10到10/1,或从1/1到4/1。

[0026] 所述协同氧化的氧化剂包括双氧水和分子氧。

[0027] 所述亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物理论上被认为,但不限于如下的反应机制:



[0031] 除了芬顿氧化中亚铁和双氧水反应产生的羟基自由基($\cdot OH$),亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧也可以产生 $\cdot OH$,无选择地协同降解有机污染物。

[0032] 所述氧化剂/碱性废水COD质量比从2/1到6/1,或从3/1到5/1。

[0033] 所述絮凝剂包括聚丙烯酰胺(PAM)、聚合氯化铝(PAC)、聚硅酸铝铁(PAFSC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合氯化钛(PTC)中的一种或多种。

[0034] 实施例1:

[0035] 将150毫升酸性废水和150毫升碱性废水混合,测得混合水的pH约为4,亚铁约为100mg/L,COD约为305mg/L。在混合水中加入0.28毫升31.25%的双氧水,反应30分钟;用石灰调节pH到约为9,加入2ppm的聚丙烯酰胺(PAM)絮凝沉淀,取上清液测量COD。

[0036] 实施例2:

[0037] 将150毫升酸性废水和150毫升碱性废水混合,测得混合水的pH约为4,亚铁约为100mg/L,COD约为305mg/L。在混合水中先加入0.9克10%的多聚磷酸溶液(亚铁/多聚磷酸摩尔比约为2/1),再加入0.28毫升31.25%的双氧水,反应30分钟;用石灰调节pH到约为9,加入2ppm的聚丙烯酰胺(PAM)絮凝沉淀,取上清液测量COD。

[0038] 实施例3:

[0039] 将150毫升酸性废水和150毫升碱性废水混合,测得混合水的pH约为4,亚铁约为100mg/L,COD约为305mg/L。在混合水中先加入0.6克10%的多聚磷酸溶液(亚铁/多聚磷酸摩尔比约为3/1),再加入0.28毫升31.25%的双氧水,反应30分钟;用石灰调节pH到约为9,加入2ppm的聚丙烯酰胺(PAM)絮凝沉淀,取上清液测量COD。

[0040] 实施例4:

[0041] 将150毫升酸性废水和150毫升碱性废水混合,测得混合水的pH约为4,亚铁约为100mg/L,COD约为305mg/L。在混合水中先加入0.45克10%的多聚磷酸溶液(亚铁/多聚磷酸摩尔比约为4/1),再加入0.28毫升31.25%的双氧水,反应30分钟;用石灰调节pH到约为9,加入2ppm的聚丙烯酰胺(PAM)絮凝沉淀,取上清液测量COD。

[0042] 催化氧化降解有机污染物结果如下:

[0043]

	亚铁/多聚磷酸摩尔比	水处理后COD(mg/L)	催化氧化效率
实施例1	没有添加多聚磷酸	58.69	-
实施例2	2/1	36.12	+38.4%
实施例3	3/1	37.62	+35.9%
实施例4	4/1	52.67	+10.2%

[0044] 和芬顿氧化(实施例1)相比,实施例2、3和4中分别引进了亚铁/多聚磷酸络合物诱导活化分子氧降解有机污染物的机制,提高了整个催化氧化体系降解有机污染物的效率。当亚铁/多聚磷酸摩尔比在2/1-3/1之间时,催化氧化效率提高了35-40%。

[0045] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点,对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将

实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0046] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

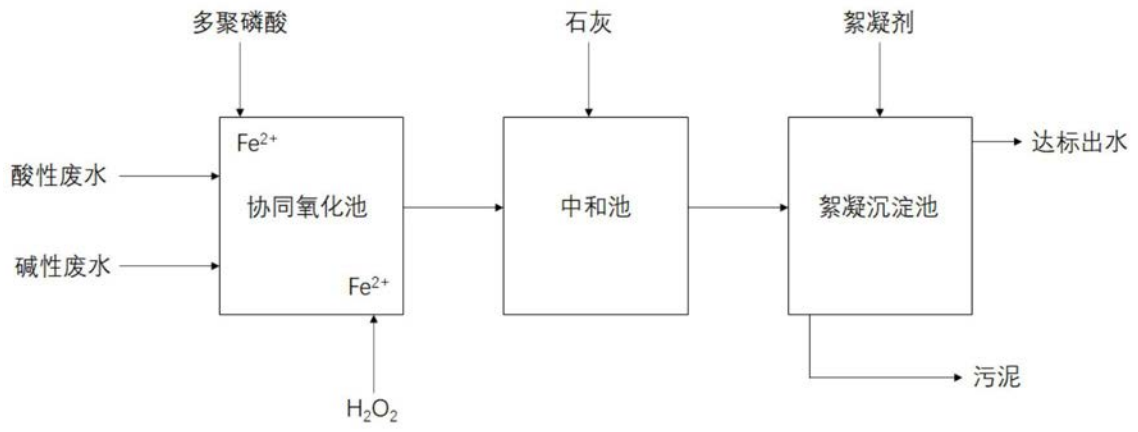


图1