



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105439209 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201510768803.6

C01G 49/06(2006.01)

(22)申请日 2015.11.12

C02F 1/78(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105439209 A

(56)对比文件

US 4584107 A, 1986.04.22, 全文.

JP 特開平7-80482 A, 1995.03.28, 全文.

CN 1108424 A, 1995.09.13, 全文.

(43)申请公布日 2016.03.30

CN 102580743 A, 2012.07.18, 全文.

CN 1752024 A, 2006.03.29, 全文.

(73)专利权人 同济大学

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

专利权人 南京铭宁水处理科技有限公司

US 2004/0202595 A1, 2004.10.14, 全文.

SHANSHAN CHOU et al..Heterogeneous

and Homogeneous Catalytic Oxidation by

Supported γ -FeOOH in a Fluidized-Bed

Reactor: Kinetic Approach.《Environ. Sci.

Technol.》.2001, 第35卷1247-1251.

(72)发明人 马鲁铭 张云飞 马捷汀 李旭芳

陈炜彧 陈林

审查员 姚美玉

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 张磊

(51)Int.Cl.

B01J 23/745(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH的方法

(57)摘要

本发明涉及一种红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH的方法,具体为:控制废酸浸泡的红土镍矿浸出液pH值小于等于1.5;向红土镍矿浸出液中投加 H_2O_2 ,根据浸出液中有有机物COD浓度计算需要加入的 H_2O_2 的量,根据亚铁离子浓度计算需要加入的 H_2O_2 的量,所述 H_2O_2 的投加量为两者之和,但不得低于20 mg/L,适当搅拌,进行氧化反应20~40 min;浸出液化学沉淀反应,反应后混合液引入沉淀池固液分离,沉淀物脱水、风干后,经过加入粘合剂、挤压成型,生产出定型的催化剂产品。本发明中红土镍矿处理废酸,资源回收时注重的是镍、镁等价值较高的金属元素,铁仅是作为杂质被去除,浸出液除铁时未氧化、分级沉淀时水温高,改变化学沉淀条件,形成 γ -FeOOH,即成为催化剂产品,附加值高。

1. 红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH 的方法, 其特征在于具体步骤如下:

(1) 控制废酸浸泡的红土镍矿浸出液 pH 值小于等于 1.5;

(2) 当步骤(1)中所述红土镍矿浸出液中 H_2O_2 计算量大于 20 mg/L 时, 向步骤(1)中所述红土镍矿浸出液中投加 H_2O_2 , 根据浸出液中有机物 COD 浓度计算需要加入的 H_2O_2 的量, 根据亚铁离子浓度计算需要加入的 H_2O_2 的量, 所述 H_2O_2 的投加量为两者之和, 控制浸出液中有机物 COD 的质量浓度与 H_2O_2 的质量浓度的比例为 1:(1 ~ 2), 红土镍矿浸出液中亚铁离子 Fe^{2+} 的质量浓度与 H_2O_2 的质量浓度的比例为 1:(0.3 ~ 1.0); 当步骤(1)中所述红土镍矿浸出液中 H_2O_2 计算量小于 20 mg/L 时, 投加量为 20 mg/L; 适当搅拌, 进行氧化反应 20 ~ 40 min;

(3) 浸出液化学沉淀反应: 步骤(2)所得混合液进行低强度搅拌, 控制搅拌强度 G 值为 40 ~ 100 s^{-1} ; 同时, 连续均匀地投加 NaOH 碱液, 反应时间为 1.5 ~ 3.0 h, 最终控制所得混合液的 pH 值 4.0 ~ 5.0; 反应温度为 24°C 以下;

(4) 反应后混合液引入沉淀池固液分离; 混合液中的沉淀物脱水; 在气温 28°C 温度以下, 脱水后的铁泥风干; 控制最终产物的含水率为 15% 以下;

(5) 风干后的铁泥, γ -FeOOH 纯度超过 60%, 非铁化合物杂质在 3% 以下, 经过加入粘合剂、挤压成型, 生产出定型的催化剂产品。

一种红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及资源回收利用领域,具体涉及一种红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH的方法。

背景技术

[0002] 近年来,我国废水排放标准日益严格,传统的生物处理方法对众多的工业废水无法达到排放标准,因此深度处理工艺纷纷上马,主要采用高级氧化方法,以提高对难降解有机物的处理效果。高级氧化方法中可行的氧化剂有 H_2O_2 和 O_3 ,原理是“间接氧化”。即通过催化,形成 $\cdot OH$,以大幅度提高对有机物的氧化能力。有报道称:对某种有机物的氧化,“间接氧化”是“直接氧化”反应速率的七个数量级。因此,只有催化氧化,对实际污水处理工程才有意义。催化 H_2O_2 的催化剂主要是 Fe^{2+} ,属同相催化,在酸性条件下进行,这就是化学界和环境科学界著名的Fenton法。近年来的工程实践证明:Fenton法用于工业废水的深度处理,对水质效果理想,但问题是产泥多,形成大量的固体废弃物,发生这一问题的原因是Fenton法必需在酸性条件下由 Fe^{2+} 催化。生化处理出水pH值均居中性,在排放要求范围内,因此在中性条件下催化 O_3 形成 $\cdot OH$,就有重要的意义,这样不仅可以达到Fenton法的处理效果,而且避免了大量污泥的产生。研究表明,有效催化 O_3 的催化剂重要的有过渡金属化合物,主要有Ti、Ni、Co等化合物,但这些物质不仅价格高,其生物毒性尚需考证;而铁的化合物,不仅来源广泛、价格低,且在废水处理中广泛采用,无生物毒性问题。铁的化合物中,目前业界公认的是 γ -FeOOH催化臭氧的效果最好。

[0003] 另一方面,精细化工业的清洁生产过程中,人们发明了红土镍矿中和废酸,分步沉淀的过程中回收有价值金属元素的方法,其中废酸浸出液处理第一步就是除铁,产物是生成羟基氧化铁。虽然羟基氧化铁可以作为资源利用,但据晶型分析其产物主要是 α -FeOOH,尚有一定量的 Fe_3O_4 ,不宜作为 O_3 的催化剂使用。因此,在除铁过程中,有意识地创造形成 γ -FeOOH沉淀条件,有其重要意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH的方法。本发明一方面解决污水处理中臭氧氧化催化剂来源与工程经济性问题;另一方面提高精细化工等行业中化学沉淀形成废渣利用的附加值。

[0005] 本发明的思路:废酸浸泡红土镍矿形成浸出液后,通过加 H_2O_2 控制氧化还原环境,加液碱严格控制pH值,并控制反应温度和反应时间,从而创造晶型 γ -FeOOH形成的条件,以提高沉淀物的价值。投加 H_2O_2 溶液,一方面是氧化浸出液中可能存在的还原性物质和有机物;另一方面是氧化浸出液中可能存在的 Fe^{2+} ,保证形成纯净 γ -FeOOH沉淀。

[0006] 本发明提出的红土镍矿中和废酸后制备臭氧氧化催化剂 γ -FeOOH的方法,具体步骤如下:

- [0007] (1)控制废酸浸泡的红土镍矿浸出液pH值小于等于1.5;
- [0008] (2)当步骤(1)中所述红土镍矿浸出液中 H_2O_2 计算量大于等于20 mg/L时,向步骤(1)中所述红土镍矿浸出液中投加 H_2O_2 ,根据浸出液中有机物COD浓度计算需要加入的 H_2O_2 的量,根据亚铁离子浓度计算需要加入的 H_2O_2 的量,所述 H_2O_2 的投加量为两者之和,控制浸出液中有机物COD浓度与 H_2O_2 的比例为1:(1 ~ 2),红土镍矿浸出液中亚铁离子浓度 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的比例为1:(0.3 ~ 1.0);当步骤(1)中所述红土镍矿浸出液中 H_2O_2 计算量小于20 mg/L时,投加量为20 mg/L;适当搅拌,进行氧化反应20 ~ 40 min;
- [0009] (3)浸出液化学沉淀反应:步骤(2)所得混合液进行低强度搅拌,控制搅拌强度G值为40 ~ 100 s^{-1} ;同时,连续均匀地投加NaOH碱液,反应时间为1.5 ~ 3.0 h,最终控制所得混合液的pH值4.0 ~ 5.0;反应温度为24℃以下;
- [0010] (4)反应后混合液引入沉淀池固液分离;混合液中的沉淀物脱水;在气温28℃温度以下,脱水后的铁泥风干;控制最终产物的含水率为15%以下;
- [0011] (5)风干后的铁泥, γ - $FeOOH$ 纯度超过60%,非铁化合物杂质在3%以下,是性能优越的催化 O_3 的催化剂,后续可经过加入粘合剂、挤压成型等,生产出定型的催化剂产品。
- [0012] 本发明的有益效果在于:现红土镍矿处理废酸,资源回收时注重的是镍、镁等价值较高的金属元素,铁仅是作为杂质被去除。浸出液除铁时未氧化、分级沉淀时水温高,形成的沉淀物为 α - $FeOOH$ 和 Fe_3O_4 ,仅可作为一般的化工原料;而改变化学沉淀条件,形成 γ - $FeOOH$,即成为催化剂产品,附加值高。

具体实施方式

- [0013] 下面通过实施例进一步说明本发明。
- [0014] 实施例1:中和废硫酸液制备高品质 γ - $FeOOH$
- [0015] (1)红土镍矿原料粉碎至粒径100目以下,废硫酸浸泡,适量搅拌,pH值稳定在0.9时固液分离;所述红土镍矿浸出液中 H_2O_2 计算量大于20 mg/L;
- [0016] (2)测得浸出液中COD为100 mg/L、亚铁离子为200 mg/L,根据浸出液中COD浓度投加 H_2O_2 浓度200 mg/L,根据浸出液中亚铁离子浓度投加 H_2O_2 浓度200 mg/L,即需要投加 H_2O_2 的总浓度为400 mg/L,搅拌状态下,进行氧化反应。
- [0017] (3)控制搅拌强度G值为40 s^{-1} ;向浸出液连续均匀地投加30%的NaOH碱液,反应时间为3.0 h,最终pH值控制4.0;反应温度控制在10℃以下。
- [0018] (4)反应后的混合液引入沉淀池;沉淀物脱水;沉淀物风干。最终产物的含水率控制在15%以下。在沉淀、脱水、风干操作中,气温均在15℃以下。
- [0019] 得到 γ - $FeOOH$ 纯度超过70%、非铁化合物杂质在2%以下、催化 O_3 的催化剂原料。
- [0020] 实施例2:中和废硫酸液制备 γ - $FeOOH$
- [0021] (1)红土镍矿原料粉碎至粒径40目以下,废硫酸浸泡,适量搅拌,pH值稳定在1.5时固液分离;所述红土镍矿浸出液中 H_2O_2 计算量大于20 mg/L;
- [0022] (2)测得浸出液中COD为150 mg/L、亚铁离子为200 mg/L,根据浸出液中COD浓度投加 H_2O_2 浓度150 mg/L,根据浸出液中亚铁离子浓度投加 H_2O_2 浓度100 mg/L,即需要投加 H_2O_2 的总浓度为250 mg/L,搅拌状态下,进行氧化反应。
- [0023] (3)控制搅拌强度G值为80 s^{-1} ;向浸出液连续均匀地投加30%的NaOH碱液,反应时

间为1.0 h,最终pH值控制5.0;反应温度控制在24℃以下。

[0024] (4)反应后的混合液引入沉淀池;沉淀物脱水;沉淀物风干。最终产物的含水率控制在15%以下。在沉淀、脱水、风干操作中,气温均在28℃以下。

[0025] 得到 γ -FeOOH纯度超过60%、非铁化合物杂质在3%以下、催化O₃的催化剂原料。

[0026] 实施例3:中和废盐酸液制备 γ -FeOOH

[0027] (1)红土镍矿原料粉碎至粒径40目以下,废盐酸浸泡,适量搅拌,pH值稳定在1.4时固液分离;所述红土镍矿浸出液中H₂O₂计算量大于20 mg/L;

[0028] (2)测得浸出液中COD为100 mg/L、亚铁离子为200 mg/L,根据浸出液中COD浓度投加H₂O₂浓度100 mg/L,根据浸出液中亚铁离子浓度投加H₂O₂浓度100 mg/L,即需要投加H₂O₂的总浓度为200 mg/L,搅拌状态下,进行氧化反应。

[0029] (3)控制搅拌强度G值为100 s⁻¹;向浸出液连续均匀地投加30%的NaOH碱液,反应时间为1.0 h,最终pH值控制5.0;反应温度控制在24℃以下。

[0030] (4)反应后的混合液引入沉淀池;沉淀物脱水;沉淀物风干。最终产物的含水率控制在15%以下。在沉淀、脱水、风干操作中,气温均在28℃以下。

[0031] 得到 γ -FeOOH纯度超过60%、非铁化合物杂质在3%以下、催化O₃的催化剂原料。

[0032] 实施例4:中和废盐酸液制备高品质 γ -FeOOH

[0033] (1)红土镍矿原料粉碎至粒径100目以下,废盐酸浸泡,适量搅拌,pH值稳定在1.0时固液分离;所述红土镍矿浸出液中H₂O₂计算量小于20 mg/L;

[0034] (2)测得浸出液中COD为5 mg/L、亚铁离子为5 mg/L,根据浸出液中COD浓度投加H₂O₂浓度10 mg/L,根据浸出液中亚铁离子浓度投加H₂O₂浓度5 mg/L,经计算,浸出液中需要投加的H₂O₂的计算浓度只有15 mg/L,故投加H₂O₂浓度必须保持在20 mg/L,所以H₂O₂投加量为20mg/L,搅拌状态下,进行氧化反应。

[0035] (3)控制搅拌强度G值为60 s⁻¹;向浸出液连续均匀地投加30%的NaOH碱液,反应时间为2.0 h,最终pH值控制4.0;反应温度控制在15℃以下。

[0036] (4)反应后的混合液引入沉淀池;沉淀物脱水;沉淀物风干。最终产物的含水率控制在15%以下。在沉淀、脱水、风干操作中,气温均在20℃以下。

[0037] 得到 γ -FeOOH纯度超过65%、非铁化合物杂质在2%以下、催化O₃的催化剂原料。