



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108773944 A

(43)申请公布日 2018. 11. 09

(21)申请号 201810571931.5

(22)申请日 2018.06.01

(71)申请人 山东深信节能环保科技有限公司  
地址 277500 山东省枣庄市滕州市界河镇  
丁庄村东首

(72)发明人 徐星 徐浩 高宪 徐强 包健

(74)专利代理机构 汉中市铭源专利代理事务所  
(普通合伙) 61235

代理人 周沛臣

(51) Int. Cl.

C02F 9/06(2006.01)

C02F 101/30(2006.01)

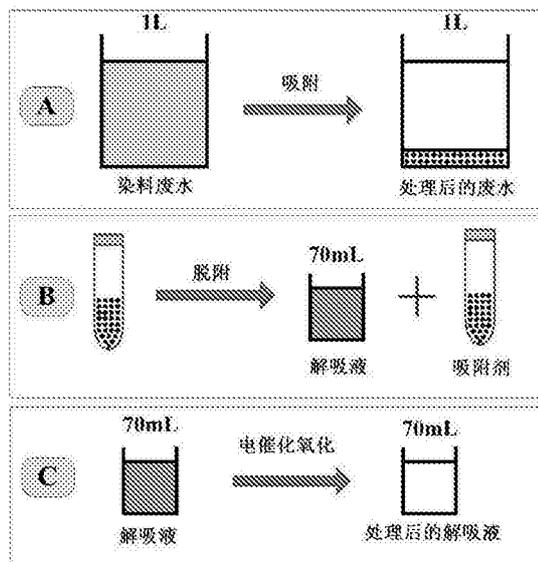
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

## (54)发明名称

吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法

## (57)摘要

本发明涉及一种废水处理工艺,尤其涉及吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法。将吸附剂加入到低浓度难生物降解有机物废水中,吸附时间T后,固液分离,将达到后续处理标准或是排放标准的废水进入后续的处置流程,分离得到的吸附剂进入后续解吸流程;将分离的吸附剂加入到解吸液中,解吸一段时间后,固液分离,分离得到的吸附剂进行下一次吸附流程或后处理流程,剩余的解吸液进行电催化氧化处理;将解吸液加入到电催化反应器中,加电后在水处理阳极的作用下,对解吸液中的有机物进行电催化处理;达到后续处理标准或排放标准的液体进入后续流程。



1. 吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法, 其特征在于, 将吸附剂加入到低浓度难生物降解有机物废水中, 吸附时间 $T$ 后, 固液分离, 将达到后续处理标准或是排放标准的废水进入后续的处置流程, 分离得到的吸附剂进入后续解吸流程;

将分离的吸附剂加入到解吸液中, 解吸一段时间后, 固液分离, 分离得到的吸附剂进行下一次吸附流程或后处理流程, 剩余的解吸液进行电催化氧化处理;

将解吸液加入到电催化反应器中, 加电后在水处理阳极的作用下, 对解吸液中的有机物进行电催化处理; 达到后续处理标准或排放标准的液体进入后续流程。

2. 如权利要求1所述的吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法, 其特征在于, 所述吸附剂为针对所处理的难生物降解有机物具有较好吸脱附特性的特征吸附剂。

3. 如权利要求1所述的吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法, 其特征在于, 解吸液为针对前述特征吸附剂所配置的解吸液。

4. 如权利要求1所述的吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法, 其特征在于, 所述的电催化反应器为平板反应器、圆柱状反应器、三维立体反应器中的任意一种。

5. 如权利要求1所述的吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法, 其特征在于, 所述的水处理阳极为钛基体金属氧化物电极、石墨电极、铅电极、掺硼金刚石电极中的任意一种。

## 吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种废水处理工艺,尤其涉及吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法。

### 背景技术

[0002] 难生物降解有机物是指不能在自然条件下被未经过驯化的活性污泥所降解的有机物。目前,处理难生物降解有机物的较好方法是采用高级氧化技术对其进行预处理,待其可生化性提高到一定程度后,再采用传统的生物处理法进行后续处理。

[0003] 电催化氧化法是一种非常典型的高级氧化技术,其主要处理原理有两种:1)直接催化氧化:有机物直接在电极表面与电极表层氧化物进行电子交换,进而发生氧化还原反应,改变有机物的分子结构,达到无害化或矿化目的;2)间接催化氧化:利用电极表面产生的强氧化性中间体(最具代表性的中间体为羟基自由基),对有机物分子进行进攻,打破有机物的分子结构,进而使之被逐步无害化,甚至完全矿化。

[0004] 影响电催化氧化处理效果的因素很多,其中电荷传递和质量传递是两个最重要的影响因素。所谓电荷传递影响即是要保证电极表面有足够多的电荷,要么满足直接氧化还原(直接电子交换)的要求,要么能够通过电化学反应提供足够多的强氧化性中间体,否则就无法将有机物完全彻底的处理。所谓质量传递影响即是需要使得有机物分子通过某些传质方式到达电极表面区域,通过直接或间接的催化氧化过程,达到被处理的目的。

[0005] 要解决电荷传递控制的问题,只需要提高电催化过程所采用的电流密度即可。但是当处理过程的电流密度确定的情况下,要解决质量传递控制的问题则较困难。当有机物浓度较高时,可以通过某些特定方式加强有机物的传质强度,如加大搅拌强度、曝气等。当有机物浓度较低时,就必须选择更为有效的方式来解决传质的问题。

### 发明内容

[0006] 发明的目的:为了提供一种效果更好的吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法,具体目的见具体实施部分的多个实质技术效果。

[0007] 为了达到如上目的,本发明采取如下技术方案:

[0008] 吸附电催化联用处理低浓难降解有机废水的方法,其特征在于,将吸附剂加入到低浓度难生物降解有机物废水中,吸附时间T后,固液分离,将达到后续处理标准或是排放标准的废水进入后续的处置流程,分离得到的吸附剂进入后续解吸流程;

[0009] 将分离的吸附剂加入到解吸液中,解吸一段时间后,固液分离,分离得到的吸附剂进行下一次吸附流程或后处理流程,剩余的解吸液进行电催化氧化处理;

[0010] 将解吸液加入到电催化反应器中,加电后在水处理阳极的作用下,对解吸液中的有机物进行电催化处理;达到后续处理标准或排放标准的液体进入后续流程。

[0011] 本发明进一步技术方案在于,所述吸附剂为针对所处理的难生物降解有机物具有较好吸脱附特性的特征吸附剂。

[0012] 本发明进一步技术方案在于,解吸液为针对前述特征吸附剂所配置的解吸液。

[0013] 本发明进一步技术方案在于,所述的电催化反应器为平板反应器、圆柱状反应器、三维立体反应器中的任意一种。

[0014] 本发明进一步技术方案在于,所述的水处理阳极为钛基体金属氧化物电极、石墨电极、铅电极、掺硼金刚石电极中的任意一种。

[0015] 采用如上技术方案的本发明,相对于现有技术有如下有益效果:吸附法前置,可以有效富集有机物,使之在解吸液中的浓度提高,有利于解决后续电催化处理过程的传质问题,使得降解效果提高、降解能耗降低;电催化氧化法后置,可以有效的降解有机物,避免二次污染的产生。相比于现有的单个处理技术,能够更加高效率、低能耗的处理低浓度难生物降解有机物废水。

## 附图说明

[0016] 为了进一步说明本发明,下面结合附图进一步进行说明:

[0017] 图1:吸附-电催化联用技术的操作步骤示意图;

[0018] 图2:酸性红G浓度为5ppm时,电催化法与吸附-电催化法对于废水脱色率的对比;

[0019] 图3:酸性红G浓度为5ppm时,电催化法与吸附-电催化法对于废水脱色的单位脱色能耗对比;

[0020] 图4:酸性红G浓度为10ppm时,电催化法与吸附-电催化法对于废水脱色率的对比;

[0021] 图5:酸性红G浓度为10ppm时,电催化法与吸附-电催化法对于废水脱色的单位脱色能耗对比;

[0022] 图6:酸性红G浓度为20ppm时,电催化法与吸附-电催化法对于废水脱色率的对比;

[0023] 图7:酸性红G浓度为20ppm时,电催化法与吸附-电催化法对于废水脱色的单位脱色能耗对比。

## 具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施方式,进一步阐明本发明,应理解下述具体实施方式仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。本专利提供多种并列方案,不同表述之处,属于基于基本方案的改进型方案或者是并列型方案。每种方案都有自己的独特特点。

[0025] 本发明提出一种处理低浓度难生物降解有机物的新型方法,即先利用吸附过程将废水中低浓度的难生物降解有机物进行富集,然后将其在解吸液中解吸脱附,实现低浓度难生物降解有机物的浓缩,再进一步利用电催化方法对含有较高浓度的有机物进行催化降解,以此提高处理效率并降低处理成本。

[0026] 为达成上述目的,本发明采用的技术方案包括以下步骤:

[0027] 1) 将吸附剂按照一定的浓度比例加入到一定体积的低浓度难生物降解有机物废水中,吸附一段时间后,固液分离,将达到后续处理标准或是排放标准的废水进入后续的处置流程,分离得到的吸附剂进入后续解吸流程。

[0028] 2) 将分离的吸附剂加入到一定体积的解吸液中,解吸一段时间后,固液分离,分离得到的吸附剂进行下一次吸附流程或后处理流程,剩余的解吸液进行电催化氧化处理。

[0029] 3) 将解吸液加入到电催化反应器中,加电后在水处理阳极的作用下,在一定的处

理条件下,对解吸液中的有机物进行电催化处理;处理一段时间后,达到后续处理标准或排放标准的液体进入后续流程。

[0030] 所述步骤1)中的吸附剂为针对所处理的难生物降解有机物具有较好吸脱附特性的特征吸附剂。

[0031] 所述步骤2)中的解吸液为针对前述特征吸附剂所配置的解吸液。

[0032] 所述步骤3)中的电催化反应器包括:平板反应器、圆柱状反应器、三维立体反应器(固定床、流化床)等。

[0033] 所述步骤3)中的水处理阳极包括:钛基体金属氧化物电极、石墨电极、铅电极、掺硼金刚石电极等。

[0034] 以酸性红G染料(简记为ARG)为目标物,以专利ZL 201110184505.4中所合成的聚吡咯/二氧化钛颗粒为吸附剂,以钛基体二氧化铅电极为电催化阳极,由此来描述本发明的具体实施方式。具体实施方式的各步骤示意图如附图1所示。

[0035] 1)将聚吡咯/二氧化钛颗粒按照 $0.1\sim 5.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的比例加入到一定体积的低浓度ARG模拟废水中,在混匀状态(外加机械搅拌或是置于摇床中)下吸附 $10\sim 180\text{min}$ ,固液分离(静置,或过滤,或离心),分离得到的液体经检测达标后进入后续处置流程,分离得到的吸附剂进入后续解吸流程。该步骤如附图1中A部分所示。

[0036] 2)将A部分中分离的吸附剂加入到一定体积的解吸液中。解吸液的体积要小于被处理废水的体积, $V_{\text{被处理废水}}:V_{\text{解吸液}}$ 的范围为 $100:1\sim 2:1$ 。根据被吸附物质的酸碱性考虑,此处解吸液选择为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液。在混匀状态(外加机械搅拌或是置于摇床中)下解吸 $10\sim 60\text{min}$ ,固液分离(静置,或过滤,或离心),分离得到的吸附剂进行下一次吸附流程或后处理流程,分离得到的解吸液进行电催化氧化处理。该步骤如附图1中B部分所示。

[0037] 3)将B部分中分离的解吸液加入到电催化反应器中,以钛基体二氧化铅电极为水处理阳极,以铜片为水处理阴极,在加电条件下对解吸液进行电催化氧化处理。所用电流密度范围为 $1\sim 200\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。电催化氧化过程前,可以根据优化条件对解吸液进行前处理,也可以不做前处理直接电解催化。处理时间为 $10\sim 120\text{min}$ 。处理完成后,达到后续处理过程标准或外排标准的液体进入后续流程。该步骤如附图1中C部分所示。

[0038] 下面结合实施例及附图对本发明做进一步详细说明。

[0039] 实施例1

[0040] 1)将吸附剂颗粒按照 $2.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的比例加入到1L浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的ARG模拟废水中,在搅拌状态下吸附 $60\text{min}$ ,以 $4000\text{rpm}$ 的条件离心上述悬浮液,固液分离。分离得到的吸附剂进入后续解吸流程。

[0041] 2)将1)中分离的吸附剂加入到70mL的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中。在搅拌状态下解吸 $20\text{min}$ ,静置沉降,过滤分离吸附剂,分离得到的解吸液进行电催化氧化处理。

[0042] 3)将2)中分离的解吸液加入到电催化反应器中,以钛基体二氧化铅电极为水处理阳极,以铜片为水处理阴极,在加电条件下对解吸液进行电催化氧化处理。电催化氧化过程前,不对解吸液做前处理。所用电流密度为 $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,处理时间为 $60\text{min}$ 。

[0043] 附图2与3分别是当ARG浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,直接电催化降解1L原液和以吸附-电催化法对70mL解吸液进行降解的废水脱色率与废水脱色的单位脱色能耗的对比。两种处理过程中,电催化氧化的条件是相同的。其中,废水脱色率的计算方法如下:

$$[0044] \quad \text{脱色率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

[0045] 其中,  $A_0$ 与 $A_t$ 分别为ARG在初始时刻与 $t$ 时刻的最大吸光波长处的吸光度值。

[0046] 废水脱色的单位脱色能耗值(单位为 $\text{kWh} \cdot \text{gARG}^{-1}$ )的计算方法如下:

$$[0047] \quad \text{单位能耗值} = \frac{50}{3} \cdot \frac{U \cdot I \cdot t}{c_0 \cdot V \cdot \text{脱色率}_t} \quad (2)$$

[0048] 其中, $U$ 为电催化反应器槽压(单位为 $V$ ), $I$ 为电解时的电流值(单位为 $A$ ), $t$ 为已处理的时间(单位为 $\text{min}$ ), $c_0$ 为待处理废水的初始浓度值(单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $V$ 为待处理废水的体积(单位为 $\text{mL}$ ),脱色率 $_t$ 为 $t$ 时刻的废水脱色率,由公式(1)计算得出。

[0049] 由附图2可知,相比于直接电催化处理1L的原液,采用吸附-电催化联合工艺的方法后,ARG染料废水在整个处理时间范围内的脱色率要显著提高。由附图3可知,相比于直接电催化处理1L的原液,采用吸附-电催化联合工艺的方法后,ARG染料废水在整个处理时间范围内的单位脱色能耗值要明显降低。处理进行60min时,联合工艺的单位脱色能耗值为 $0.171 \text{kWh} \cdot \text{gARG}^{-1}$ ,明显小于直接电催化工艺的 $0.292 \text{kWh} \cdot \text{gARG}^{-1}$ 。由此可知,吸附-电催化联合工艺相比于直接电催化工艺而言,其处理效率明显提高,处理能耗值明显降低;而相对于单纯吸附工艺,联合工艺能够较好的对有机物进行降解去除。

#### [0050] 实施例2

[0051] 1) 将吸附剂颗粒按照 $3.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的比例加入到1L浓度为 $10 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的ARG模拟废水中,在搅拌状态下吸附60min,以4000rpm的条件离心上述悬浮液,固液分离。分离得到的吸附剂进入后续解吸流程。

[0052] 2) 将1)中分离的吸附剂加入到70mL的 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中。在搅拌状态下解吸20min,静置沉降,过滤分离吸附剂,分离得到的解吸液进行电催化氧化处理。

[0053] 3) 将2)中分离的解吸液加入到电催化反应器中,以钛基体二氧化铅电极为水处理阳极,以铜片为水处理阴极,在加电条件下对解吸液进行电催化氧化处理。电催化氧化过程前,不对解吸液做前处理。所用电流密度为 $20 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,处理时间为60min。

[0054] 附图4与5分别是当ARG浓度为 $10 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,直接降解1L原液和以吸附-电催化法对70mL解吸液进行降解的废水脱色率与废水脱色的单位脱色能耗的对比。计算方法同实施例1。

[0055] 由附图4可知,相比于直接电催化处理1L的原液,采用吸附-电催化联合工艺的方法后,ARG染料废水在整个处理时间范围内的脱色率要显著提高。由附图5可知,相比于直接电催化处理1L的原液,采用吸附-电催化联合工艺的方法后,ARG染料废水在整个处理时间范围内的单位脱色能耗值要明显降低。由此可知,吸附-电催化联合工艺相比于直接电催化工艺以及单纯吸附工艺要好。

#### [0056] 实施例3

[0057] 1) 将吸附剂颗粒按照 $5.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的比例加入到1L浓度为 $20 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的ARG模拟废水中,在搅拌状态下吸附60min,以4000rpm的条件离心上述悬浮液,固液分离。分离得到的吸附剂进入后续解吸流程。

[0058] 2) 将1)中分离的吸附剂加入到70mL的 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中。在搅拌状态下解吸20min,静置沉降,过滤分离吸附剂,分离得到的解吸液进行电催化氧化处理。

[0059] 3) 将2) 中分离的解吸液加入到电催化反应器中,以钛基体二氧化铅电极为水处理阳极,以铜片为水处理阴极,在加电条件下对解吸液进行电催化氧化处理。电催化氧化过程前,不对解吸液做前处理。所用电流密度为 $20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,处理时间为60min。

[0060] 附图6与7分别是当ARG浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,直接降解1L原液和以吸附-电催化法对70mL解吸液进行降解的废水脱色率与废水脱色的单位脱色能耗的对比。计算方法同实施例1。

[0061] 由附图6可知,相比于直接电催化处理1L的原液,采用吸附-电催化联合工艺的方法后,ARG染料废水在整个处理时间范围内的脱色率要显著提高。由附图7可知,相比于直接电催化处理1L的原液,采用吸附-电催化联合工艺的方法后,ARG染料废水在整个处理时间范围内的单位脱色能耗要明显降低。由此可知,吸附-电催化联合工艺相比于直接电催化工艺以及单纯吸附工艺要好。

[0062] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本领域的技术人员应该了解本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和进步都落入要求保护的范围内。

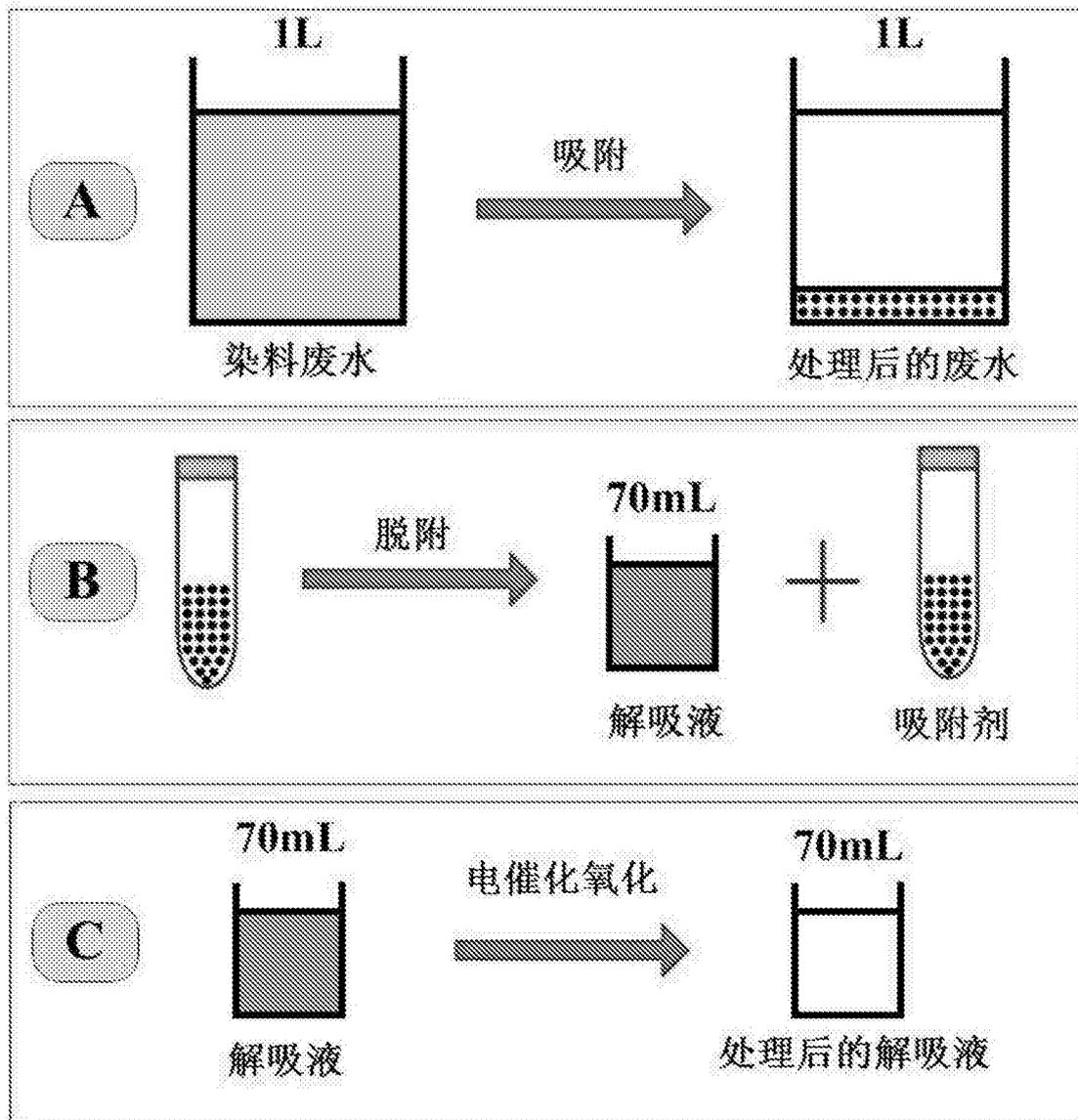


图1

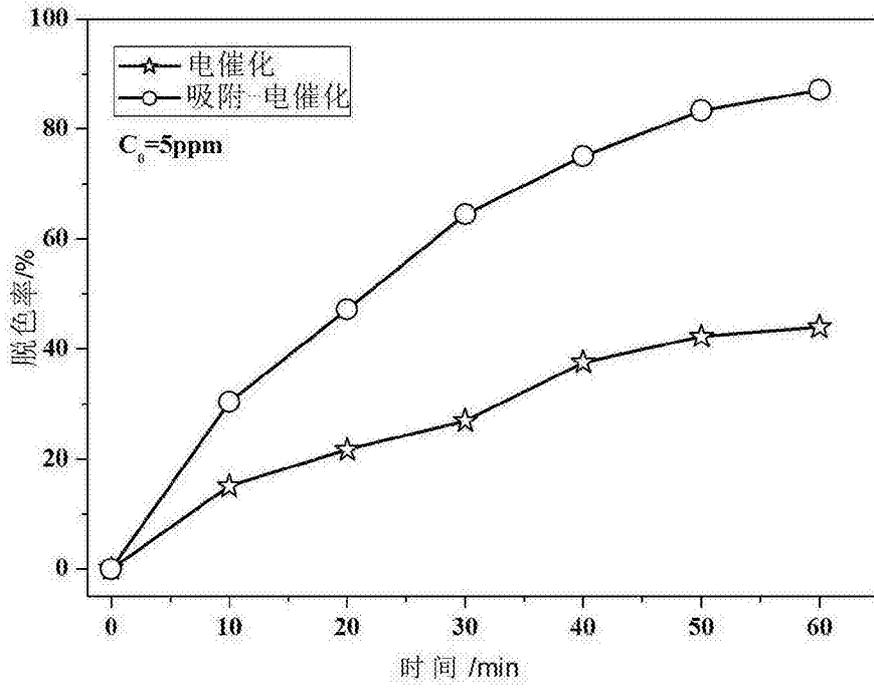


图2

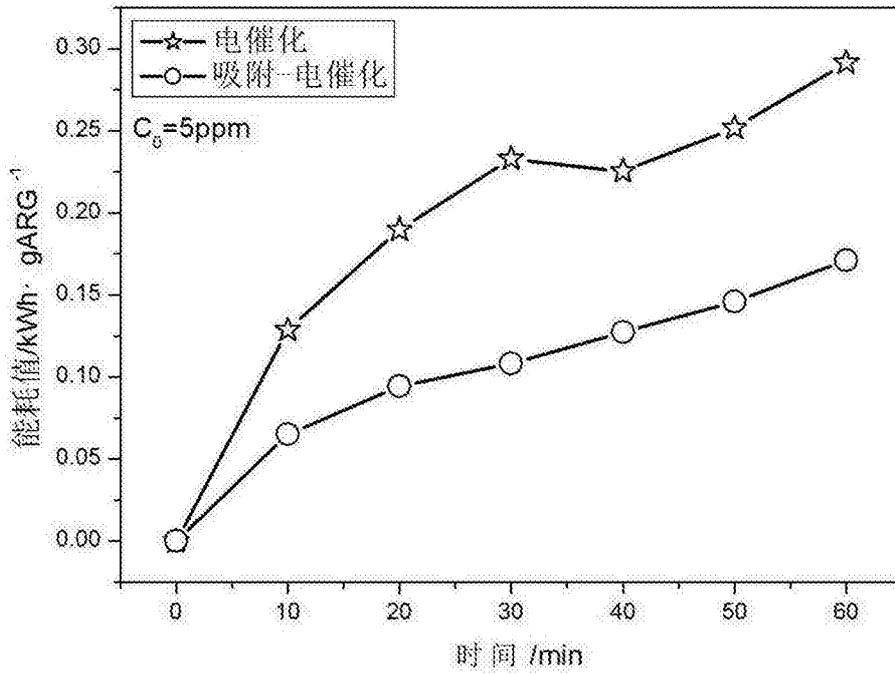


图3

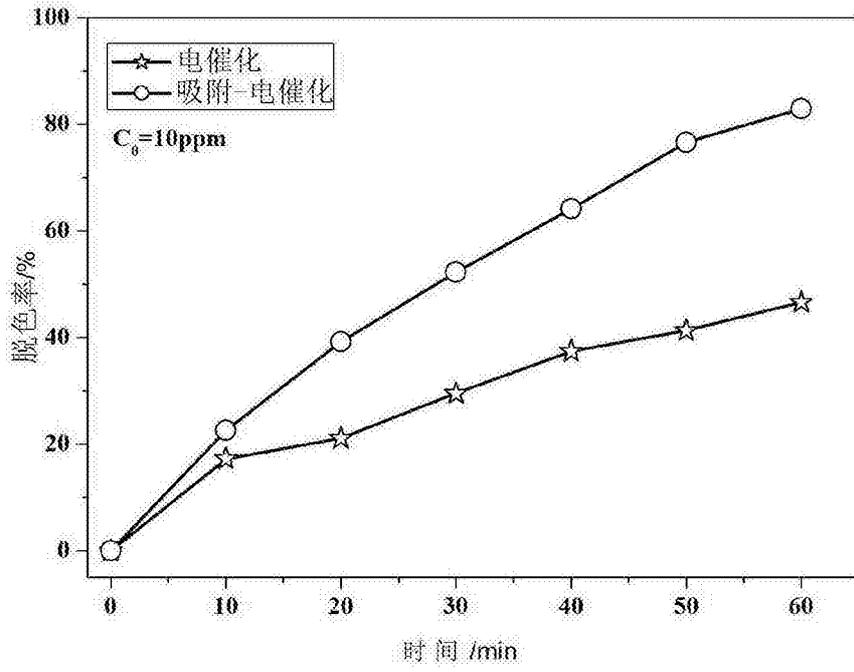


图4

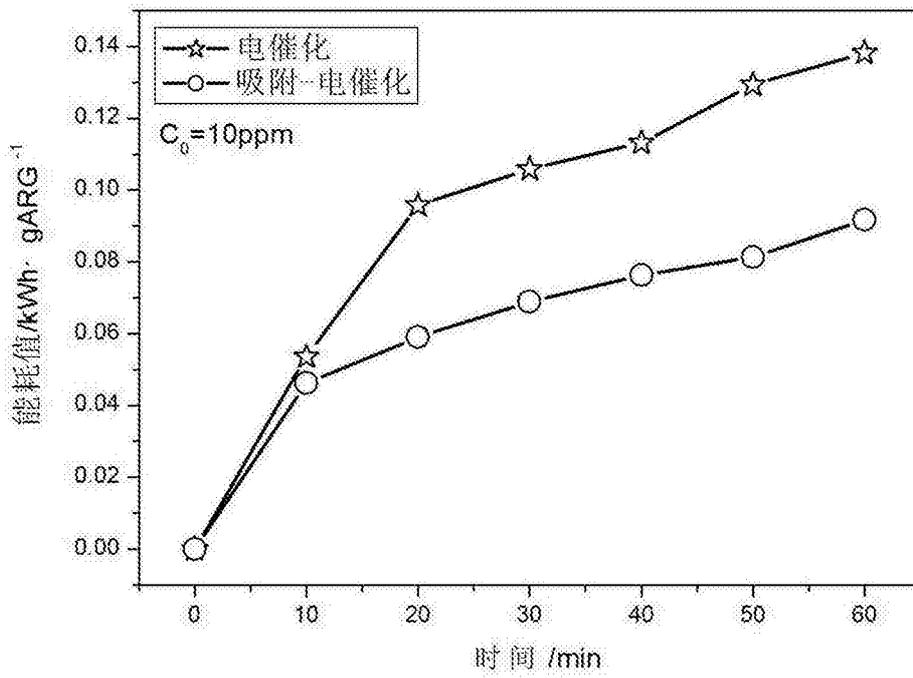


图5

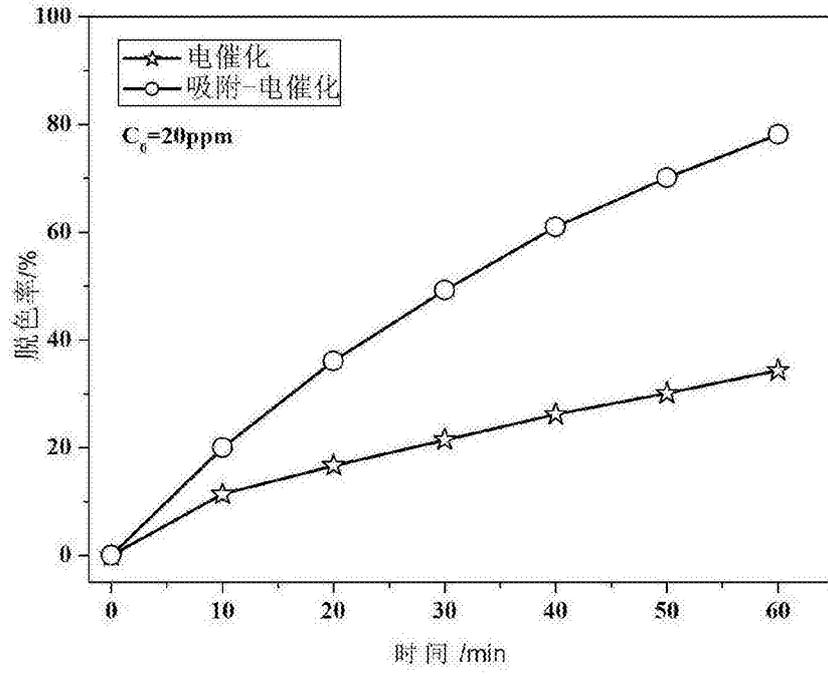


图6

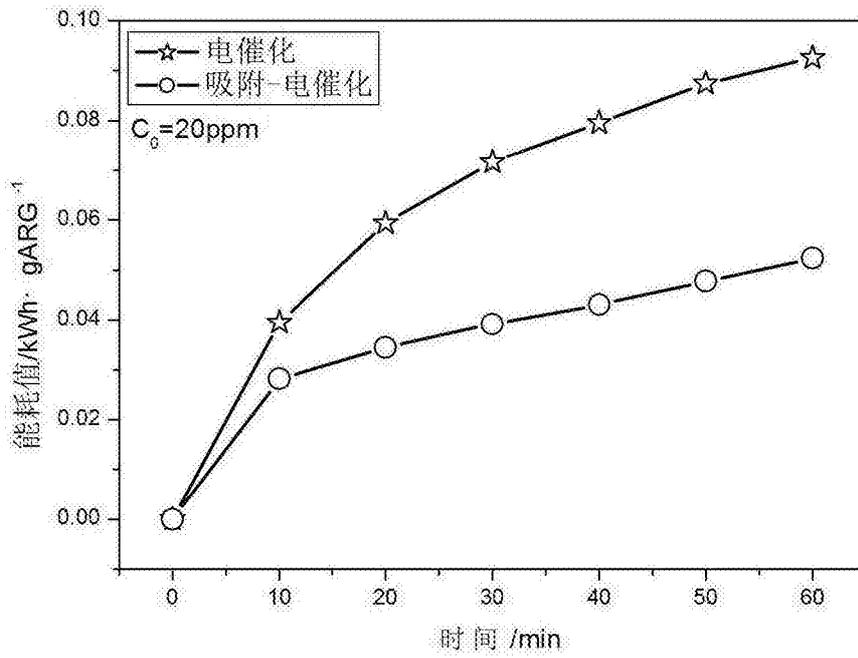


图7