



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109721136 A

(43)申请公布日 2019.05.07

(21)申请号 201910052906.0

(22)申请日 2019.01.21

(71)申请人 杭州水处理技术研究开发中心有限公司

地址 310012 浙江省杭州市西湖区文一西路50号

(72)发明人 李想 吴雅琴 杨波 张高旗

(74)专利代理机构 浙江英普律师事务所 33238
代理人 陈小良

(51) Int. Cl.

C02F 1/467(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

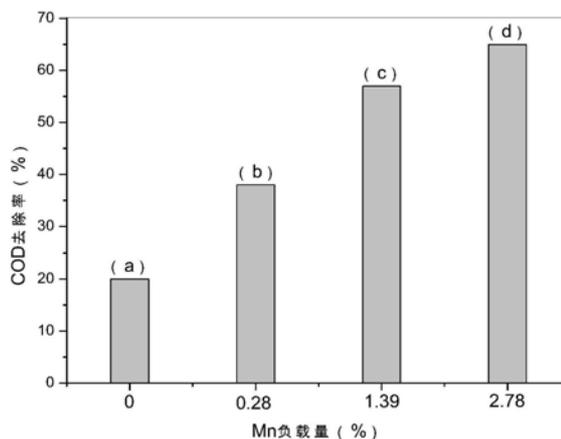
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法

(57)摘要

本发明涉及电催化处理膜分离浓盐水去除COD的技术。本发明包括载体催化剂制备,三维电催化系统制备,电催化膜浓缩高含盐水处理,具体地:(1)将简单预处理后的活性炭加入到一定量的高价可溶性的锰盐溶液中,经过一定的时间反应后,洗涤,烘干制备成原位负载锰氧化物活性炭电催化剂填料;(2)电极板垂直布置于电催化槽底部,导线从电极板的低端接入,加入电催化载体催化剂,形成三维电催化系统;(3)膜分离浓含盐水上进下出,调剂操作电流,电压及停留时间等工艺参数处理废水。本发明优点是不经过高温处理,最大程度保留了载体的稳定性,具有较高的比表面及电催化活性,操作简单,成本低,有望规模化应用。



1. 一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,包括原位负载催化剂制备,三维电催化系统制备,电催化膜浓缩高含盐水的处理;

原位负载催化剂制备:一定量的活性炭加入到新配置的高锰酸钾溶液中反应0.5-12h,倒去上层清液后洗涤1-3次,在60-120℃下烘2-12h,形成负载型锰氧化物活性炭电催化剂;

三维电催化系统制备:将原位负载催化剂加入到一定间距的电极板中形成三维电催化系统;

处理过程:三维电催化系统处理膜分离浓水的条件设置,其中膜分离浓水从电催化槽上端引入,下端出水,电压不高于30V,电流不高于50mA/cm²,停留时间5min-10h。

2. 根据权利要求1所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,活性炭的重量与高锰酸钾溶液比为1:1-2。

3. 根据权利要求1所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,锰的负载量0.01-6%。

4. 根据权利要求1所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,活性炭为颗粒状或者柱状,颗粒直径1-15mm,柱状直径0.5-8mm,长度2-30mm,比表面积300-1000m²/g。

5. 根据权利要求1所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,三维电催化系统由阳极阴极排列,阳极与阳极串联,阴极与阴极串联;在两级间填充原位负载催化剂;阳极为钛钎氧化物、钛铅氧化物涂层电极、或者石墨电极;阴极为不锈钢、石墨、或钛。

6. 根据权利要求5所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,三维电催化系统的阴极与阳极间距为2-12mm。

7. 根据权利要求5所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,三维电催化系统原位负载催化剂填充量不高于电极高度,原位负载催化剂填料高度与电极高度之比为1:0.5-1。

8. 根据权利要求1所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,电极垂直布置在电催化槽底部,膜分离浓盐水的深度与电极的高度之比为1:1.5-4。

9. 根据权利要求8所述一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法,其特征在于,膜分离浓水含盐量在0.5%-20%,COD为300-2500mg/L,pH大于8小于12。

一种电催化处理膜分离浓盐水去除COD的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电催化处理膜分离浓盐水去除COD的技术,具体地说,涉及的是一种原位生成电催化剂及其电催化膜分离高盐浓水的方法,属于环境保护,水处理技术领域。

背景技术

[0002] 随着环保压力的日益增大,资源化和零排放技术变得日益迫切,特别是化工领域,其耗水量大,废水成分复杂,污染因子毒性强,如果不能达标排放,将对环境产生较为持久的污染,因此此类废水不仅是环保监督重点关注对象,也是环保企业急需解决的技术难题。

[0003] 对于众多的处理技术中,液体膜分离技术用于中水回用,可以提高用水效率,减少外排压力,因而膜分离技术广泛的用于工业废水治理领域,但是膜分离也带来另外一个问题,也即随着浓缩倍数的增加,浓缩水的COD及特定难处理污染因子富集严重,那么这种经过富集之后高含盐浓水的处理成为膜处理技术中普遍存在的问题。零排放技术要求对于膜分离浓水分盐资源化,对于传统的药剂加入等物理或者化学的方法,不能有效使用,因投加药剂的残留,使得分盐后无法资源化。在去除COD及特定污染因子的同时,又不残留体系,光电催化技术,电催化剂技术,及臭氧催化剂成为人们普遍关注的对象。这些高级氧化技术各有优缺点,光电催化技术,目前还没有能工业化的稳定的可见光催化剂,催化要求废水的色度不能太高,否则影响光吸收效率。臭氧催化技术成本高,设备折旧严重,臭氧催化并不彻底。电催化技术能耗高,电极寿命短,效率低等。即便臭氧催化剂和电催化技术已经应用工业废水的治理中,但是仍然有其改进的地方,特别是催化剂部分,催化剂的稳定性,价格低廉,适应性高,效率高成为努力的方向。传统的电催化,电极的有效效率低,因而发展成为三维电极,也即是在阴阳两级之间填充催化剂材料,起到对废水中COD的富集及催化作用,进而提高催化效率。无论是臭氧催化剂还是电催化剂填充材料多为非均相的载体催化剂,常用的载体有硅酸盐分子筛,活性氧化铝,活性炭等。其各有优缺点,硅酸盐分子筛稳定性好,但是价格较高,限制其大规模的废水处理应用,氧化铝较为普适性好,但是比表面一般小于 $300\text{m}^2/\text{g}$,需要填充足够的量,来达到需要的效率,相比而言,活性炭比表面积可以 $300\text{--}3000\text{m}^2/\text{g}$,但是活性炭的机械强度低,流失严重。

[0004] 目前,电催化和臭氧催化剂的普遍制备方法是载体负载活性成分,采用共沉淀法,浸渍法等,但是所制备的催化剂均需要焙烧,热处理工艺对于无机金属氧化物载体影响不大,但是对于活性炭载体影响较大,活性炭载体催化在焙烧时需要保护气,增加了工艺难度及生产成本,同时热处理后,活性炭载体灰化,比表面积和机械强度均降低,因而催化性能收到影响。如专利CN104624198A中,用到活性炭载体,负载活性成分后经过 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 焙烧;专利CN106807362A,可溶性锰盐与活性炭混合后,在 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ 下焙烧。

[0005] 本研究电催化填料催化剂,采用原位在活性炭表面生成,不经过高温处理,加入到电催化体系中处理膜分离高盐浓水的技术未见报道。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,一种原位生成电催化剂及其电催化膜分离高盐浓水的方法,目的去除膜浓水中COD,满足后续分盐系统的稳定性及保证分盐的品质,该发明电催化载体填料催化剂原位生成,不经过高温处理,既保证了载体的稳定性,有能提高去除COD的效果,有望实现规模化生成。

[0007] 为实现上述目的,本发明所述一种原位生成电催化剂及其电催化膜分离高盐浓水的方法,包括载体催化剂制备,三维电催化系统制备,电催化膜浓缩高含盐水处理。

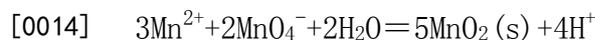
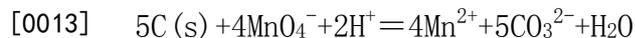
[0008] 具体的,所述方法包括如下步骤:

[0009] 原位负载催化剂制备:配制一定浓度的高锰酸钾溶液,加入一定量的经过预处理的活性炭,反应一段时间后,洗涤;

[0010] 三维电催化系统制备:将原位负载催化剂加入到一定间距的电极板中形成三维电催化系统;包括直流电源,数组阴极、阳极,在两极板之间加入原位负载催化剂;

[0011] 电催化处理过程(也称:电催化工艺):三维电催化系统处理膜分离浓水的条件设置,其中膜分离浓水从电催化槽上端引入,下端出水,电压不高于30V,电流不高于50mA/cm²,停留时间5min-10h。

[0012] 电催化剂制备中,高锰酸钾的浓度根据负载量需要调整,名义上负载量,也即是锰的质量占碳的质量的百分比。活性炭经过105℃烘干2-12h后,加入到新配置的高锰酸钾溶液中。因活性炭在无氧工艺条件下焙烧而成,其残留的金属及其它杂质是催化高锰酸钾还原的因素,表观反应如下



[0015] 作为优选,锰的负载量0.01-6%;

[0016] 作为优选,活性炭为颗粒状或者柱状,颗粒1-15mm,柱状直径0.5-8mm,长℃2-30mm,比表面积300-1000m²/g;

[0017] 作为优选,活性炭的重量比高锰酸钾溶液比以1:1-2为佳;

[0018] 作为优选,洗涤后的负载锰活性炭电催化剂在60-120℃下烘2-12h。

[0019] 三维电催化体系,阳极阴极排列,阳极与阳极串联,阴极与阴极串联,在两级间填充电催化剂材料,阳极为钛钨氧化物或者钛铅氧化物涂层电极,或者石墨电极,阴极为不锈钢,石墨,钛等。

[0020] 作为优选,阳极为钛钨氧化物涂层电极,阴极为钛电极;

[0021] 作为优选,电极系统为九对阴阳极,三三排列而成;

[0022] 作为优选,阴阳极间距2-12mm;

[0023] 作为优选,电催化剂填料高度不高于电极高度。电催化填充材料高于电极高度时,导致填充催化剂在体系能流动

[0024] 电催化工艺,膜分离浓水从电催化槽上端引入,下端流出,电压不高于30V,电流不高于50mA/cm²;

[0025] 作为优选,电极垂直布置在电催化槽底部,废水的深度与电极的高度之比为1:1.5-4,电极垂直布置在电催化槽底部,被处理的废水浸没过电极的顶部一定距离,这样阳极表面产生的氧气,阴极表面产生的活性氧,自由基等在逸出的过程中,能有效的被废水中

可氧化的COD捕获,同时,高效的电催化活性填料,能有效的捕获阴阳极表面产生的活性物质,降低其逃逸速度,进而提高电极表面活性物质与COD的接触概率及时间;

[0026] 作为优选,操作电压5-25V,电流2.5-40mA/cm²;

[0027] 作为优选,废水在电催化体系中停留时间为5min-10h;

[0028] 作为优选,膜分离浓水含盐量在0.5%-20%,COD为300-2500mg/L,pH大于8小于12。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0030] 1) 活性炭载体没有经过复杂的酸、碱预处理,减少了多次干燥和洗涤工艺,减少活性炭的污染及产生废水的污染;

[0031] 2) 采用高锰酸钾原位与活性炭反应,不经过高温焙烧处理,避免了活性炭灰化,以及在保护气条件下的焙烧工艺;

[0032] 3) 采用低含量,高分散的负载锰氧化物(锰与活性炭的重量比小于6%),既能不影响作为载体的活性炭的比较面积,又能保证高比面积的锰氧化物催化剂具有较高的催化活性;

[0033] 4) 活性炭负载锰氧化物作为三维电极的电催化填料,提高了传质效率,降低能耗;

[0034] 5) 电极垂直布置在电催化槽底部,被处理的废水浸没过电极的顶部,这样阳极表面产生的氧气,阴极表面产生的活性氧,自由基等在逸出的过程中,能有效的被废水中可氧化的COD捕获;

[0035] 6) 高效的电催化活性填料,能有效的捕获阴阳极表面产生的活性物质,降低其逃逸速度,同时高表面积的载体催化剂又能预富集废水中COD,进而提高电极表面活性物质与COD的接触概率及时间,从而达到采用较低的电流可满足催化效果;

[0036] 综上,本发明是原位制备高活性的锰氧化物活性炭电催化剂填料,三维电催化膜分离浓盐水去除COD,操作简单,有望实现规模化生产。

附图说明

[0037] 图1Mn负载量影响对比图

[0038] 图2极板距离影响对比图

[0039] 图3电流密度影响对比图

[0040] 图4停留时间影响对比图

具体实施方式

[0041] 下面对本发明的实施例作详细说明,以下实施例给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0042] 实施例1

[0043] 催化剂的制备,柱状活性炭,直径2-4mm,长度5-7mm,比表面积为790m²/g,取1kg柱状活性炭在105℃下烘8h,冷却到室温。称取8g高锰酸钾加入到1.2L水中,然后加入预处理后的活性炭1kg,反应2h后,溶液变为无色,倾倒去上层清液,加入清水洗涤2次,室温晾干后,在80℃条件下8h烘干,制备成原位生成的锰氧化物活性炭载体电催化剂,锰的重量比活性炭的重量为0.28%。

[0044] 三维电催化系统组装,阳极为钛基体钌氧化物涂层电极,阴极为钛板,阴阳极电极面积均为 $6\text{cm} \times 10\text{cm}$,有效面积约为 50cm^2 ,电极板九对,三三排列,垂直排列于电催化槽底部,电极板固定在电催化槽底部的极板支架上,支架可以调节极板间距,调节极板间距为 10mm ,导线从电极的底部接入,先用环氧树脂封住导线与电极的接触部分,等干燥后,采用706单组份硫化硅胶水再次封装,在电极板间加入锰氧化物载体催化剂,填充高度与电极高度持平。

[0045] 电催化工艺,膜分离浓水含盐量 8% ,COD为 1100mg/L ,pH 9.5 ,主要成分为苯胺,苯酚,苯及少量的小分子羧酸,用循环泵从电解槽上方泵入废水,装置底部出水,电催化电流密度为 20mA/cm^2 ,控制停留时间为 15min ,COD为 680 ,去除率约为 38% ,图1中(b)。

[0046] 实施例2

[0047] 催化剂制备,称取 20g 高锰酸钾加入到 1.2L 水中,然后加入预处理后的活性炭 1kg ,反应 5h 后,溶液变为无色,倾倒去上层清液,加入清水洗涤2次,室温晾干后,在 80°C 条件下 8h 烘干,制备成原位生成的锰氧化物活性炭载体电催化剂,锰的重量比活性炭的重量为 1.39% 。

[0048] 其它同实施例1,结果COD为 470 ,去除率约为 57% ,图1中(c)。

[0049] 实施例3

[0050] 催化剂制备,称取 40g 高锰酸钾加入到 1.2L 水中,然后加入预处理后的活性炭 1kg ,反应 10h 后,溶液变为无色,溶液中出现锰氧化物颗粒,倾倒去上层清液,加入清水洗涤2次,室温晾干后,在 80°C 条件下 8h 烘干,制备成原位生成的锰氧化物活性炭载体电催化剂,锰的重量比活性炭的重量为 2.78% 。

[0051] 其它同实施例1,结果COD为 390 ,去除率约为 65% ,图1中(d)。

[0052] 实施例4

[0053] 催化剂的制备,柱状活性炭,直径 $2\text{--}4\text{mm}$,长度 $5\text{--}7\text{mm}$,比表面积为 $790\text{m}^2/\text{g}$,取 1kg 柱状活性炭在 105°C 下烘 8h ,冷却到室温,未负载锰氧化物。

[0054] 其它同实施例1,结果COD为 885 ,去除率为 20% ,图1中(a)。

[0055] 实施例5

[0056] 三维电极系统,调节极板间距为 15mm ,其它同实施例2,也即锰负载量为 1.39% ,结果COD为 650 ,去除率为 40.9% ,图2中(c)。

[0057] 实施例6

[0058] 三维电极系统,调节极板间距为 7mm ,其它同实施例2,也即锰负载量为 1.39% ,结果COD为 400 ,去除率为 64% ,图2中(a)。

[0059] 实施例7

[0060] 电催化工艺,调节电催化电流为 12mA/cm^2 ,其它同实施例2,也即锰的负载量为 1.39% ,结果COD为 920 ,去除率为 16% ,图3中(a)。

[0061] 实施例8

[0062] 电催化工艺,调节电催化电流为 30mA/cm^2 ,其它同实施例2,也即锰的负载量为 1.39% ,结果COD为 310 ,去除率为 72% ,图3中(c)。

[0063] 实施例9

[0064] 电催化工艺,调节电催化停留时间为 30min ,其它同实施例2,也即锰的负载量为

1.39%，结果COD为290，去除率为74%，图4中(b)。

[0065] 实施例10

[0066] 电催化工艺，调节电催化停留时间为60min，其它同实施例2，也即锰的负载量为1.39%，结果COD为105，去除率为90%，图4中(c)。

[0067] 本发明原位生成电催化剂制备，将制备的催化剂加入到电极板间形成三维电催化系统，调节电催化工艺，处理膜分离浓含盐水去除COD。

[0068] 实施例11

[0069] 对比例：

[0070] 本申请催化剂的制备，柱状活性炭，直径2-4mm，长度5-7mm，平均比表面积为 $790\text{m}^2/\text{g}$ ，锰的负载量约为1.5%，1kg投入到膜分离浓水，含盐量8%，COD为1100mg/L，pH9.5，用泵循环废水来加速催化剂衰减，催化剂不循环，第一个月后，取出催化剂，烘干称重0.96kg，再次投入到新换废水中循环，第二个月后，取出催化剂，烘干称重0.94kg，在近似稳态流的实际条件下，一年催化剂损耗约为8%-13%。

[0071] 某在售锰负载柱状催化剂，经过高温处理制备而得，直径2-4mm，长度5-7mm，比表面积 $700-900\text{m}^2/\text{g}$ ，1kg投入到膜分离浓水，含盐量8%，COD为1100mg/L，pH9.5，用泵循环废水来加速催化剂的衰减，催化剂不循环，第一个月后，取出催化剂，烘干称重0.94kg，再次投入到新换废水中循环，第二个月后，取出催化剂，烘干称重0.87kg，在近似稳态流的实际条件下，一年催化剂损耗约为20%-30%。

[0072] 相对比，本申请所制备的催化剂，具有更好使用价值，更小损耗率。

[0073] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍，但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后，对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此，本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

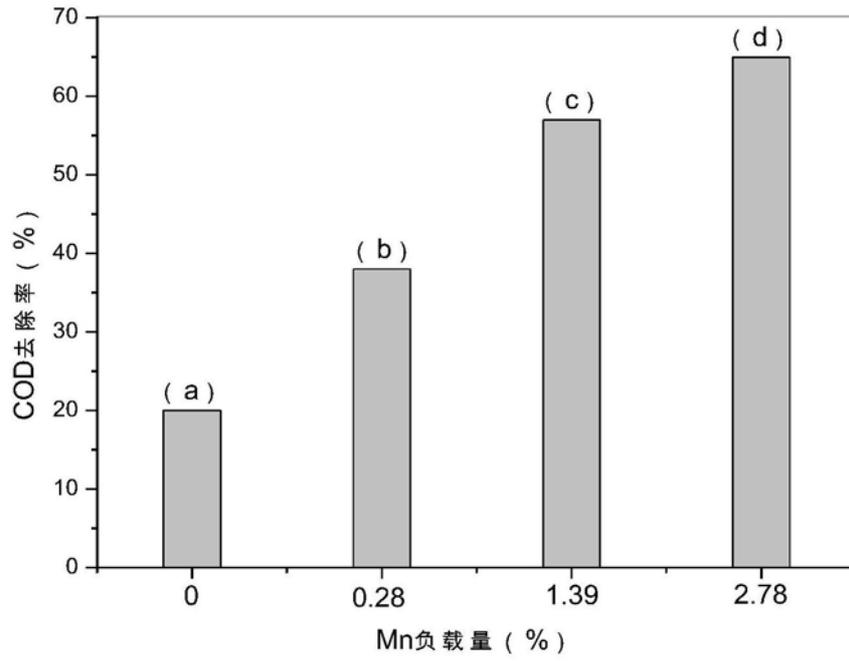


图1

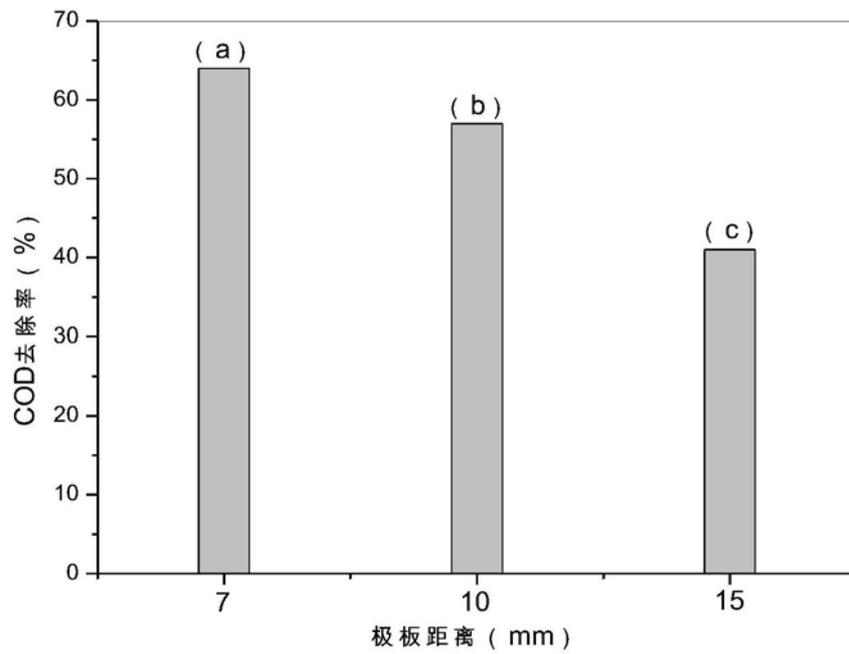


图2

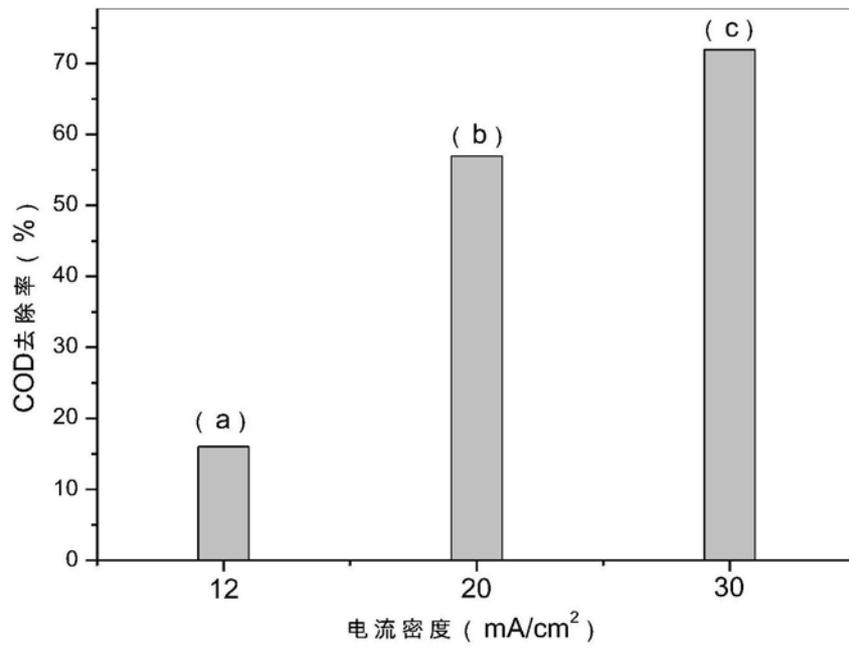


图3

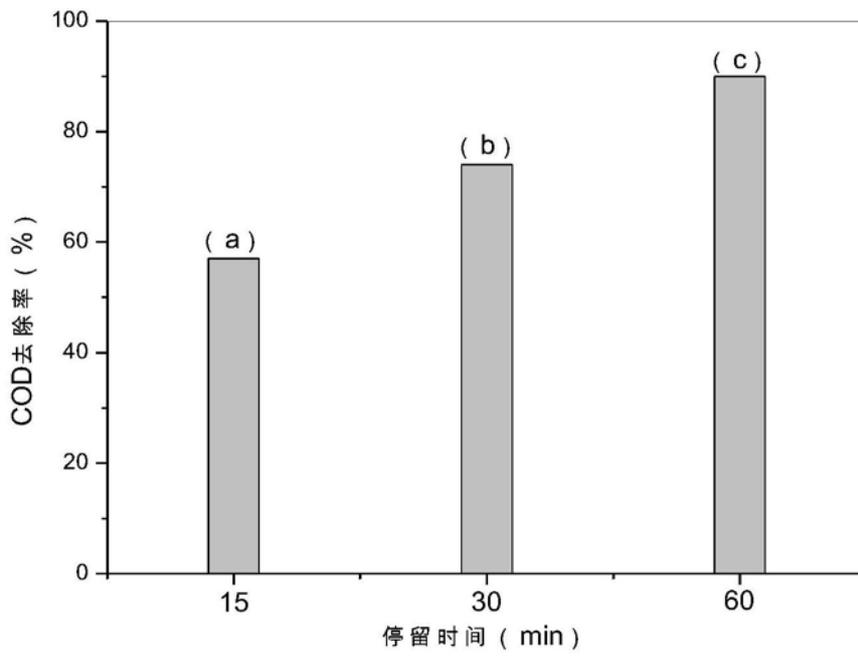


图4