



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112978874 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 202110405314.X

(22) 申请日 2021.04.15

(71) 申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路麓山门

(72) 发明人 曾光明 罗琨月 唐旺旺

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所(普通合伙) 43008

代理人 何文红

(51) Int. Cl.

C02F 1/469 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

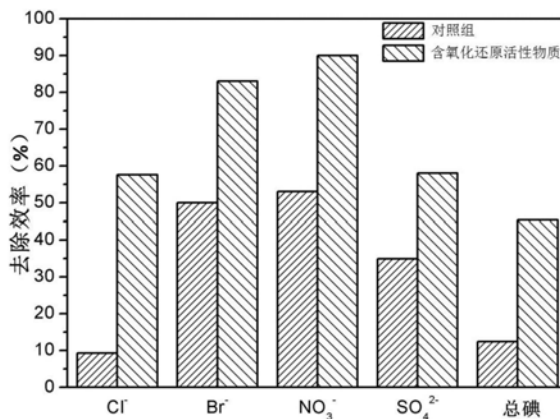
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,采用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理,其中流动电极电容去离子装置包括阳极流动电极室、进水室和阴极流动电极室,阴极流动电极室中含有阴极流动电极液,阴极流动电极液包括电解质、导电剂、氧化还原活性物质和溶剂。本发明利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,具有操作简单、处理成本低、处理能耗低、适应范围广、脱盐效率高、脱盐效果好、运行稳定、可连续脱盐、无二次污染等优点,能够在不增加能耗、不造成二次污染的前提下实现对含碘盐废水的更好净化效果,对于低成本、高效、彻底的处理含碘盐废水具有十分重要的意义。



1. 一种利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,其特征在于,采用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理;所述流动电极电容去离子装置包括阳极流动电极室、进水室和阴极流动电极室;所述阴极流动电极室中含有阴极流动电极液;所述阴极流动电极液包括电解质、导电剂、氧化还原活性物质和溶剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述阴极流动电极液中氧化还原活性物质的浓度 $\leq 12\text{mM}$ 。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述阴极流动电极液中氧化还原活性物质的浓度为 $3\text{mM}\sim 12\text{mM}$ 。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述氧化还原活性物质为 KI_3 、 VC1_2 、亚铁氰化钾中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述阴极流动电极液中电解质的浓度为 1000mg/L ;所述阴极流动电极液中的电解质为氯化钾和/或氯化钠;所述阴极流动电极液中导电剂的浓度为 60g/L ;所述阴极流动电极液中的导电剂为活性炭、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的至少一种;所述活性炭的目数为100目;所述阴极流动电极液中溶剂为水。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述阳极流动电极室与进水室之间设有阴离子交换膜;所述阴极流动电极室与进水室之间设有阳离子交换膜;所述阳极流动电极室和阴极流动电极室还设有集流器;所述集流器为具有蛇形流道的石墨板;所述阳极流动电极室中还含有阳极流动电极液;所述阳极流动电极液包括包括电解质、导电剂和溶剂;所述阳极流动电极液中电解质的浓度为 1000mg/L ;所述阳极流动电极液的电解质为氯化钾和/或氯化钠;所述阳极流动电极液中导电剂的浓度为 60g/L ;所述阳极流动电极液的导电剂为活性炭、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的至少一种;所述活性炭的目数为100目;所述阳极流动电极液中溶剂为水。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将含碘盐废水通入到进水室中,在进水室中循环;

(2) 接通电源,利用阳极流动电极室和阴极流动电极室对进水室中的含碘盐废水进行吸附处理,完成对含碘盐废水的处理。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,步骤(2)中的吸附处理结束后,还包括以下处理:反接电压进行解吸 30min ,清洗流动电极电容去离子装置;按照步骤(1)和(2)中的操作继续利用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述吸附处理过程中控制阳极流动电极室和阴极流动电极室之间的电压为 $0.9\text{V}\sim 1.8\text{V}$;所述吸附处理过程中控制阴极流动电极液的循环流速为 50mL/min ;所述吸附处理过程中控制阳极流动电极液的循环流速为 50mL/min ;所述吸附处理的时间为 30min 。

10. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述含碘盐废水中包含以下组分: 1000mg/L 的 Cl^- 、 100mg/L 的 Br^- 、 100mg/L 的 NO_3^- 、 100mg/L 的 SO_4^{2-} 、 10mg/L 的 I^- ;所述含碘盐废水的循环流速为 25mL/min 。

利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于流动电容去离子化技术应用及水处理科学领域,涉及一种阴极流动电极液、流动电极电容去离子装置及其应用。

背景技术

[0002] 含碘盐废水是指含有盐类物质为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等物质,以及还含有 I^- 和/或 I_3^- 这类盐类物质的废水,其主要来自化工厂、页岩气开采等工艺可生产含碘盐化废水,其中水中含碘消毒副产物(I-DBP_s)是含碘盐废水进行氯化消毒时形成的氯化副产物,在饮用水、水处理厂、海水淡化装置和分配系统中都存在低浓度的I-DBPs,具有致癌性、基因毒性等危害,饮用水中的DBP_s也开始作为一项指标值受到关注。在任何情况下,饮用水中的DBP_s必须尽可能地保持在低水平,同时不影响消毒效率。目前,从含碘盐废水中去除碘较多采用的是离子交换方法、氧化还原法。离子交换法操作流程长离子膜使用寿命短,仅适用于处理碘含量低的废水溶液;氧化还原法则大多采用硝酸氧化,由此产生的氮氧化物是大气环境的主要污染物,易造成二次污染。因此,获得一种能够有效去除含碘盐废水中碘的方法是十分有必要的。

[0003] 流动电极电容去离子(FCDI)技术是近年来新兴的一种电化学技术,在电场的作用下,进水室中的带电离子定向迁移通过离子交换膜进入流动电极室,最终吸附在悬浮的碳颗粒上或者保留在流动电极的水相中,实现对水中带电离子的净化。因其电极制备简便、吸附容量大、可以进行连续的离子吸附和高水回收率等优点,在苦咸水淡化技术中脱颖而出,受到人们的重视。相对于传统的电极电容去离子(CDI)技术,FCDI技术通过使用流动电极悬浮液来替代传统的固定电极提高了脱盐效果,但是由于流动电极浆料中悬浮的活性材料分散,存在不连续导电性,会导致集电器和流动电极之间的电荷转移效率低下。亦有研究证明增加碳含量或引入炭黑可促进电子传输,但是会导致流动电极的粘度相应增加,这可能会导致电极通道堵塞,因而很难保证反应器的稳定、长期、高效运行。因此,获得一种成本低、能耗低、电荷效率高、稳定性能好的阴极流动电极液以及与之相匹配的脱盐效率高、脱盐效果好、运行稳定、无二次污染的流动电极电容去离子装置,对于低成本、高效、彻底处理含碘盐废水具有十分重要的意义。

发明内容

[0004] 发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种操作简单、处理成本低、处理能耗低、适应范围广、脱盐效率高、脱盐效果好、运行稳定、无二次污染的利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案。

[0006] 一种利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,采用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理;所述流动电极电容去离子装置包括阳极流动电极室、进水室和阴极流动电极室;所述阴极流动电极室中含有阴极流动电极液;所述阴极流动

电极液包括电解质、导电剂、氧化还原活性物质和溶剂。

[0007] 上述的方法,进一步改进的,所述阴极流动电极液中氧化还原活性物质的浓度 \leq 12mM。

[0008] 上述的方法,进一步改进的,所述阴极流动电极液中氧化还原活性物质的浓度为3mM~12mM。

[0009] 上述的方法,进一步改进的,所述氧化还原活性物质为 KI_3 、 VCl_2 、亚铁氰化钾中的至少一种。

[0010] 上述的方法,进一步改进的,所述阴极流动电极液中电解质的浓度为1000mg/L;所述阴极流动电极液中的电解质为氯化钾和/或氯化钠;所述阴极流动电极液中导电剂的浓度为60g/L;所述阴极流动电极液中的导电剂为活性炭、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的至少一种;所述活性炭的目数为100目;所述阴极流动电极液中溶剂为水。

[0011] 上述的方法,进一步改进的,所述阳极流动电极室与进水室之间设有阴离子交换膜;所述阴极流动电极室与进水室之间设有阳离子交换膜;所述阳极流动电极室和阴极流动电极室还设有集流器;所述集流器为具有蛇形流道的石墨板;所述阳极流动电极室中还含有阳极流动电极液;所述阳极流动电极液包括包括电解质、导电剂和溶剂;所述阳极流动电极液中电解质的浓度为1000mg/L;所述阳极流动电极液的电解质为氯化钾和/或氯化钠;所述阳极流动电极液中导电剂的浓度为60g/L;所述阳极流动电极液的导电剂为活性炭、炭黑、碳纳米管、石墨烯中的至少一种;所述活性炭的目数为100目;所述阳极流动电极液中溶剂为水。

[0012] 上述的方法,进一步改进的,包括以下步骤:

[0013] (1) 将含碘盐废水通入到进水室中,在进水室中循环;

[0014] (2) 接通电源,利用阳极流动电极室和阴极流动电极室对进水室中的含碘盐废水进行吸附处理,完成对含碘盐废水的处理。

[0015] 上述的方法,进一步改进的,步骤(2)中的吸附处理结束后,还包括以下处理:反接电压进行解吸30min,清洗流动电极电容去离子装置;按照步骤(1)和(2)中的操作继续利用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理。

[0016] 上述的方法,进一步改进的,步骤(2)中,所述吸附处理过程中控制阳极流动电极室和阴极流动电极室之间的电压为0.9V~1.8V;所述吸附处理过程中控制阴极流动电极液的循环流速为50mL/min;所述吸附处理过程中控制阳极流动电极液的循环流速为50mL/min;所述吸附处理的时间为30min。

[0017] 上述的方法,进一步改进的,步骤(1)中,所述含碘盐废水中包含以下组分:1000mg/L的 Cl^- 、100mg/L的 Br^- 、100mg/L的 NO_3^- 、100mg/L的 SO_4^{2-} 、10mg/L的 I^- ;所述含碘盐废水的循环流速为25mL/min。

[0018] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0019] (1) 本发明提供了一种利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,通过采用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理,即可有效去除含碘盐废水中的各种离子,从而实现对含碘盐废水的有效净化。本发明中,采用的流动电极电容去离子装置中通过在阴极流动电极室中加入含有氧化还原活性物质的阴极流动电极液,使得阴极流动电极室中发生氧化反应反应,产生赝电容效应,以及提高集流器和流动电极之间的电荷

转移,增强离子传输,从而能够改善脱盐性能;同时,为保持整体电解质的电中性,阳极流动电极室中的电极液可以吸附更多的氯离子,从而整体上提高在独立闭循环模式下对的流动电极电容去离子的脱盐性能。另外,本发明采用的流动电极电容去离子装置,在连续运行20次后依然表现出高稳定性,脱盐效率和可恢复性均不下降,表明该适用于多循环进水脱盐。因此,本发明利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,具有操作简单、处理成本低、处理能耗低、适应范围广、脱盐效率高、脱盐效果好、运行稳定、可连续脱盐、无二次污染等优点,能够在不增加能耗、不造成二次污染的前提下实现对含碘盐废水的更好净化效果,对于低成本、高效、彻底的处理含碘盐废水具有十分重要的意义。

[0020] (2) 本发明中,采用的阴极流动电极液包括电解质、导电剂、氧化还原活性物质和溶剂。本发明中,通过在阴极流动电极液中加入氧化还原活性物质发生可逆氧化还原反应,产生赝电容效应,同时加入的氧化还原活性物质,可作为加快电子传输的替代途径,提高集流器和流动电极之间的电荷转移,增强离子传输,从而能够改善脱盐性能。相比其他不添加氧化还原活性物质的常规阴极流动电极液,本发明的阴极流动电极液中,通过加入氧化还原活性物质,能够降低能耗,提高电荷效率和去除效率,同时还能提高再生和稳定循环性能,具有成本低、能耗低、电荷效率高、稳定性能好等优点,是一种性能优异的新型阴极流动电极液,且作为阴极流动电极室中的流动电极液,能够显著提高流动电极电容去离子技术对各种水体的净化效果,使用价值高,应用前景好。

[0021] (3) 本发明中,采用的阴极流动电极液中,通过优化阴极流动电极液中氧化还原活性物质的浓度 $\leq 12\text{mM}$,在此条件下能够显著提高电吸附过程中的除盐效率,且性价比更高,以 KI_3 为例,当浓度为 12mM 时,在电吸附过程中盐的平均去除效率提高了427%,然而,当初始 KI_3 浓度进一步增加到 18mM 时,脱盐性能仅略有提高,原因在于,在阴极室中使用等体积、含碳且带有 KI_3 氧化还原活性物质的流动电极液,可能会受到流动阳极液盐吸附能力的限制,因而出于效率最大化以及节约成本的考量,同时,为了防止由于浓度过高导致腔室间发生膜渗透,本申请阴极流动电极液中氧化还原活性物质的浓度优选为 $\leq 12\text{mM}$ 。

[0022] (4) 本发明中,采用的阴极流动电极液中,采用的氧化还原活性物质为 KI_3 ,在储能领域性能较好,具有高电容,同时阳离子交换膜(CEM)可抑制 I^-/I_3^- 偶对向处理水中扩散,故而 KI_3 更适合作为阴极流动电极液中的氧化还原活性物质;另外, KI_3 还具有易获得、毒性低、成本低等优点,且 KI_3 中含有的碘是生命必需的微量营养素。

附图说明

[0023] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,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、完整的描述。

[0024] 图1为本发明实施例1中流动电极电容去离子装置的结构示意图。

[0025] 图2为本发明实施例1中流动电极电容去离子装置对含碘盐废水的净化效果图。

具体实施方式

[0026] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0027] 以下实施例中,若无特别说明,所采用的原料和仪器均为市售,所采用工艺为常规

工艺,所采用设备为常规设备,且所得数据均是三次以上重复实验的平均值。

[0028] 实施例1

[0029] 一种利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,采用流动电极电容去离子装置对含碘盐废水进行吸附处理,包括以下步骤:

[0030] 以25mL/min的流速,将50mL含碘盐废水(1000mg/L Cl^- 、100mg/L Br^- 、100mg/L NO_3^- 、100mg/L SO_4^{2-} 、10mg/L I^-)通过进水管泵入到进水室并在进水室中循环,同时,控制阴极流动电极液在阴极流动电极室中的流速为50mL/min,以及控制阳极流动电极液在阳极流动电极室中的流速为50mL/min,待电导率稳定后,通电,控制阳极流动电极室和阴极流动电极室之间的电压为1.2V,即施加恒电压1.2V于流动电极电容去离子装置,进入吸附阶段,开始进行脱盐,共进行30min,完成对含碘盐废水的净化处理。

[0031] 对照组:不添加 KI_3 ,其他条件相同。

[0032] 本实施例中,采用的流动电极电容去离子装置,其结构示意图如图1所示,包括阳极流动电极室、进水室和阴极流动电极室,其中阴极流动电极室中含有阴极流动电极液,其中阴极流动电极液为 KCl 、活性炭、炭黑、 KI_3 和水的悬浮液;该悬浮液中 KCl 的浓度为1000mg/L、活性炭的浓度为50g/L、炭黑的浓度为10g/L、 KI_3 的浓度为12mM。

[0033] 本实施例中,采用的阴极流动电极液的制备方法,包括以下步骤:

[0034] (1)称取 I_2 和 KI 溶于100mL、浓度为1000mg/L的 KCl 溶液中,混合均匀,得到浓度为12mM的 KI_3 溶液。

[0035] (2)称取5g 100目活性炭粉末和1g炭黑置于100mL步骤(1)中得到的 KI_3 溶液中,混合均匀,磁力搅拌处理,得到阴极流动电极液。

[0036] 本实施例中,阳极流动电极室与进水室之间设有阴离子交换膜,阴极流动电极室与进水室之间设有阳离子交换膜;阳极流动电极室和阴极流动电极室还设有集流器,其中集流器为具有蛇形流道的石墨板。

[0037] 本实施例中,阳极流动电极室中还含有阳极流动电极液,其中阳极流动电极液包括包括电解质、导电剂和溶剂;具体来说:阳极流动电极液中电解质的浓度为1000mg/L,电解质为氯化钾;阳极流动电极液中导电剂的浓度为60g/L,导电剂为活性炭和炭黑,二者质量比为5:1,活性炭的目数为100目;阳极流动电极液中溶剂为水。

[0038] 本实施例中,采用的阳极流动电极液的制备方法包括以下步骤:称取5g 100目活性炭粉末和1g炭黑置于100mL、浓度为1000mg/L的 KCl 溶液中,混合均匀,磁力搅拌处理,得到阳极流动电极液。

[0039] 在吸附阶段的不同处理时间条件下,测定进水室出水中各个离子的含量情况,结果如图2所示。

[0040] 图2为本发明实施例1中流动电极电容去离子装置对含碘盐废水的净化效果图。由图2可知,采用添加 KI_3 的流动电极电容去离子装置处理含碘盐废水时,出水中 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、总碘(I^-)的去除率依次为57.6%、83%、90%、58%、45.62%;而采用不添加 KI_3 的流动电极电容去离子装置时,出水中 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、总碘(I^-)的去除率依次为9.28%、50%、53%、38.86%、12.38%。结果表明,添加 KI_3 的流动电极电容去离子装置处理含碘盐废水时, Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、总碘的去除效率较不添加 KI_3 的流动电极电容去离子装置均显著提高,即在不造成二次污染的情况下,离子去除效果显著,其中废水中的总碘(I^-)从 10mg L^{-1}

降至 5.5mg L^{-1} ,该方法将为实现含碘盐废水的高效处理开辟一扇新的大门。

[0041] 本发明中,氧化还原活性物质为 VC1_2 、亚铁氰化钾中的至少一种时,均能获得如氧化还原活性物质为 KI_3 时相同或相似的较好效果。

[0042] 综上所述可知,发明利用流动电极电容去离子装置净化含碘盐废水的方法,具有操作简单、处理成本低、处理能耗低、适应范围广、脱盐效率高、脱盐效果好、运行稳定、可连续脱盐、无二次污染等优点,能够在不增加能耗、不造成二次污染的前提下实现对含碘盐废水的更好净化效果,对于低成本、高效、彻底的处理含碘盐废水具有十分重要的意义。

[0043] 以上实施例仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例。凡属于本发明思路下的技术方案均属于本发明的保护范围。应该指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下的改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

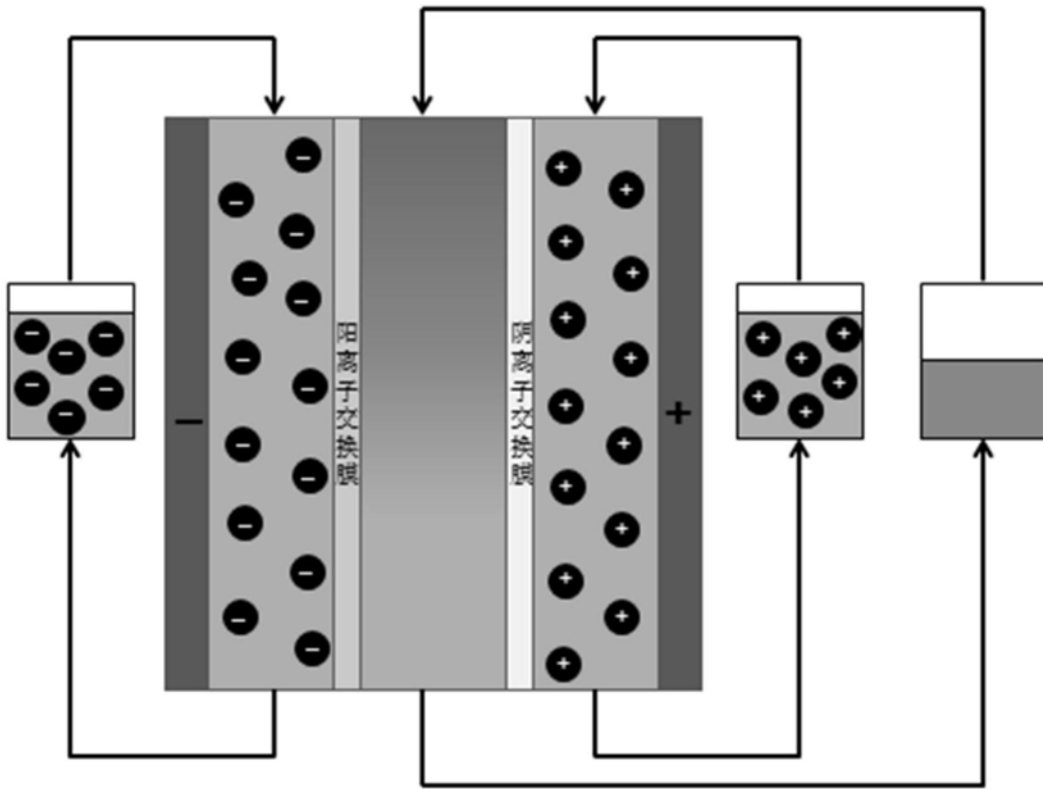


图1

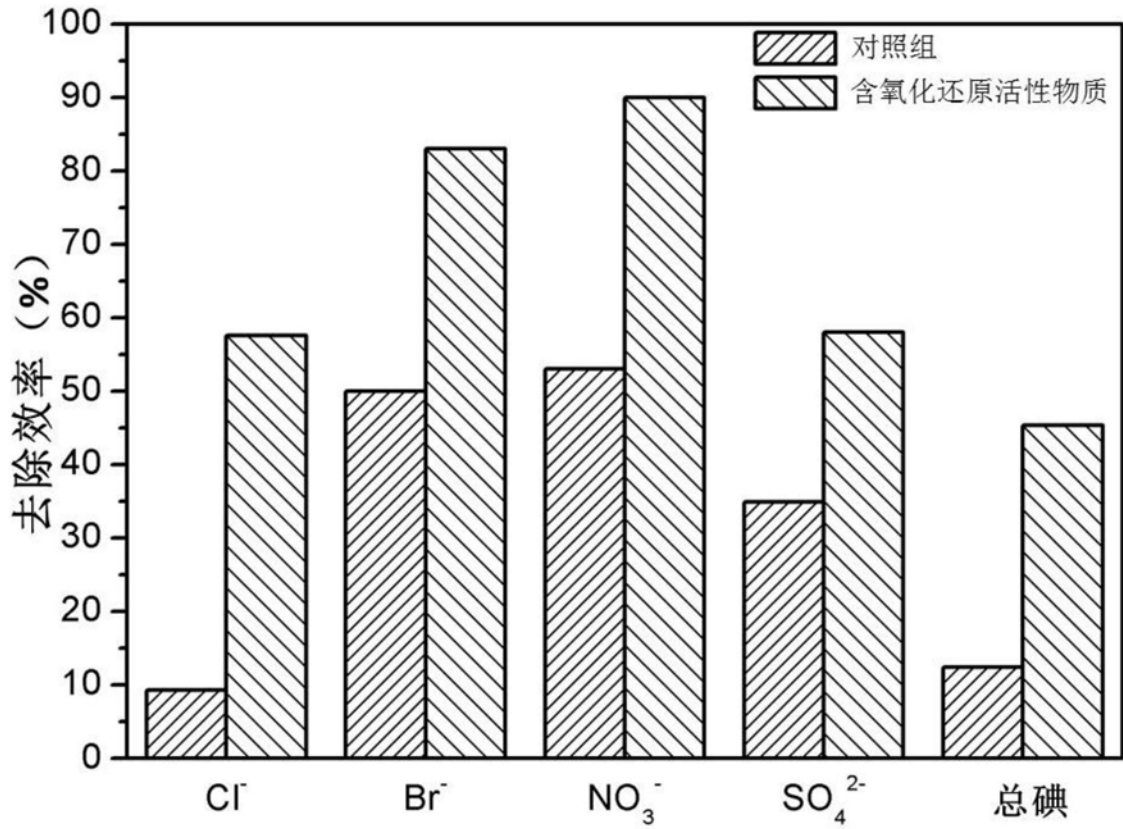


图2