



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103121737 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201310054569. 1

(22) 申请日 2013. 02. 21

(73) 专利权人 福建工程学院

地址 350108 福建省福州市闽侯上街大学城
学园路 3 号

(72) 发明人 蒋晓瑜 杨蕴哲 张志刚 刘心中
陈文哲

(74) 专利代理机构 福州智理专利代理有限公司
35208

代理人 王义星

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101508477 A, 2009. 08. 19,

CN 101338437 A, 2009. 01. 07,

CN 101338437 A, 2009. 01. 07,

CN 101774715 A, 2010. 07. 14,

CN 1924101 A, 2007. 03. 07,

CN 101914782 A, 2010. 12. 15,

AU 6856200 A, 2001. 03. 26,

JP 2005230707 A, 2005. 09. 02,

王清泉等. “稀土 La 掺杂对 Ru-La-Ti 涂层
阳极电催化性能的影响”. 《材料保护》. 2007, 第
40 卷 (第 5 期),

吴红军等. “Ru-Co-Ce 复合氧化物阳极制
备及析氢性能的研究”. 《稀有金属材料与工
程》. 2010, 第 39 卷 (第 6 期),

王玲利. “钌系涂层钛阳极的优化研究
进展”. 《辽宁化工》. 2006, 第 35 卷 (第 8
期), 485-487.

审查员 林燕华

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种电化学处理印染废水的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种电化学处理印染废水的方法,其步骤为:制备钛基氧化物电极:将钛基体先用砂纸打磨,去除表面的油污;水冲洗,再用硫酸溶液对钛基体进行蚀刻;制备含稀土钌酸盐的前驱体:在室温下将氯化钌溶于乙醇,然后加入钛酸丁酯,充分搅拌,之后再加入固体稀土钌酸盐,充分搅拌制得含稀土钌的前驱体;制备钛基氧化物电极:将上述制得的含稀土钌的前驱体涂覆在预处理过的钛基体上,在烘箱中保持,然后转入马弗炉中焙,自然冷却后继续涂覆,反复多次,最后一次焙烧制得钛基稀土钌的氧化物电极;采用上述制备的钛基稀土钌的氧化物电极为阳极,不锈钢条为阴极,在废水中对工业印染颜料进行钛阳极氧化处理,染料脱色效果均达 96% 以上。

CN 103121737 B

1. 一种电化学处理印染废水的方法,包括如下步骤:

1) 制备钛基氧化物电极:

钛基体进行预处理,将钛基体先用砂纸打磨,去除表面的氧化物;用NaOH与 Na_2CO_3 配制成的混合液将钛基体煮沸10-60分钟,去除表面的油污;取出后用大量的水冲洗,再用硫酸溶液对钛基体进行蚀刻,增加钛基体比表面积;

制备含稀土钆酸盐的前驱体:在室温下,将一定量的氯化钆溶于乙醇,然后加入钛酸丁酯,充分搅拌,之后再加入粒径为18-50nm的固体稀土钆酸盐,所述的固体稀土钆酸盐、氯化钆、钛酸丁酯、乙醇的摩尔比为(1-3 : 2.5-3 : 4-6 : 1000),充分搅拌1-2小时,制得含稀土钆的前驱体;所述稀土钆酸盐采用钆酸镧;

制备钛基氧化物电极:将上述制得的含稀土钆的前驱体涂覆在预处理过的钛基体上,先在100-150℃烘箱中保持5-20分钟,然后转入450-600℃的马弗炉中焙烧5-20分钟,自然冷却后继续涂覆,反复5-20次,最后一次焙烧30-60分钟,制得钛基稀土钆的氧化物电极;

2) 废水处理:

采用步骤1)制备的钛基稀土钆的氧化物电极为阳极,不锈钢条为阴极,在废水中对工业印染染料进行钛阳极氧化处理;所述的废水处理中工业印染染料浓度为 $100-500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,控制钛阳极氧化处理中的电流密度为 $50-300\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、电解时间为20-120分钟,脱色率达95%以上。

2. 根据权利要求1所述的一种电化学处理印染废水的方法,其特征在于:所述的步骤2)的废水处理中当电解反应出水的 COD_{Cr} 浓度小于 60mg/L ,色度小于30时,即可达标排放。

3. 根据权利要求1或2所述的一种电化学处理印染废水的方法,其特征在于:钛基体采用钛板、钛棒或钛网。

4. 根据权利要求1或2所述的一种电化学处理印染废水的方法,其特征在于:所述的步骤1)的硫酸溶液采用水与重量百分比浓度为98%的浓硫酸按体积比为1:1配制成的。

5. 根据权利要求1或2所述的一种电化学处理印染废水的方法,其特征在于:所述的步骤1)的NaOH- Na_2CO_3 混合液中氢氧化钠与碳酸钠按重量比1:1配制成的。

6. 根据权利要求5所述的一种电化学处理印染废水的方法,其特征在于:在500ml NaOH- Na_2CO_3 混合液中含有10g氢氧化钠和10g碳酸钠。

一种电化学处理印染废水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理工业印染废水的方法,目的是针对高浓度高色度难降解印染废水处理难问题,属于环境保护领域,采用电催化氧化,即钛阳极氧化法。该钛阳极的特点是表面沉积覆盖有钙钛矿结构的稀土氧化物,该阳极能进一步提高电极性能;该方法采用循环装置,增加电极的接触面减少浓差电位提高电利用率。

背景技术

[0002] 1. 关于有机废水的处理

[0003] 随着印染行业的发展,产生了大量的有机物印染废水。传统的生物处理方法虽然在有机物去除方面已得到广泛应用,但本质上生物处理技术只能有效地去除水体中生物相溶的有机物,对越来越多的非生物相溶物质却不适用。目前印染企业主要以混凝沉淀法处理,该方法产生大量的沉渣,且该方法属于非破坏性的方法,有害成份并没有从环境中去除。可以说,印染等工业废水处理,至今仍缺乏经济而有效的方法。电解催化处理技术在印染废水处理中的应用,在解决印染废水污染问题有着现实的意义。

[0004] 目前,国内的印染废水处理手段以生化法为主,有的还将化学法、物理法与之串联。

[0005] 物理处理法主要是以吸附法为主,这种方法是将活性炭、粘土等多孔物质的粉末或颗粒与废水混合,或让废水通过其颗粒状物组成的滤床,使废水中的污染物质被吸附在多孔物质表面上或被过滤除去。其缺点是泥渣产生量大,且进一步处理难度大。

[0006] 化学处理法混凝法混凝法主要有混凝沉淀法和混凝气浮法,所采用的混凝剂多半以铝盐或铁盐为主,缺点是运行费用较高、泥渣量多且脱水困难、亲水性染料处理效果差,氧化法主要有臭氧氧化和光氧化法等几种方法。从国内外运行经验和结果来看,该法脱色效果好,但耗电多,大规模推广应用有一定困难。

[0007] 传统的生物处理法有好氧和厌氧生物处理法,但是已不能满足印染行业的需求,印染废水作为高浓度的有机废水,一般都不宜直接进行生物方法处理,因而出现了作为预处理的化学处理方法。普通的化学处理技术就是在废水中投入化学药剂(如,铁盐等物质)使之与废水中的物质反应,生成沉淀或中和酸碱度。但是作为化学处理,则需要向废水中投加大量的药剂,特别是用于沉淀的药剂,则容易产生一些有毒沉淀,造成二次污染,同时沉淀处理又会产生大量的固体。

[0008] 采用电催化氧化,即电化学法处理污水可在常温常压下操作,一般具有无需很多化学药品、设备简单、操作方便、投资和运行费用低廉、占地面积小、污泥量很少及环境兼容等优点,因而引起了研究者的广泛注意。近年来,国内外文献都报道了电化学方法治理各种废水获得成功。

[0009] 2. 关于电极材料的研究

[0010] 在电解法处理污水的试验中,电极的选择有很多种,其中选择石墨、铂、二氧化铅等传统电极的居多。但近几年来有所扩展,参考和跟踪国内外先进的技术报道发现在电催

化氧化过程中对于电极的选择,主要集中于以钛为基板的新颖活性阳极(属 Dimensional Stable Anodes, DSA 类电极)和以铁为基板的新颖活性阴极上。如钛复合电极,在染料废水的脱色率为 90% 时,其耗电仅为 $1.1 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种电催化氧化法处理工业印染废水的方法,即采用钛阳极氧化法。该钛阳极的特点是表面沉积覆盖有钙钛矿结构的稀土氧化物,该阳极能进一步提高电极性能;该方法采用循环装置,增加电极的接触面减少浓差电位提高电利用率。

[0012] 本发明的目的是这样实现的,所述的一种电化学处理印染废水的方法,包括如下步骤:

[0013] (1) 制备钛基氧化物电极

[0014] 钛基体(钛板、钛棒、钛网等)进行预处理,将钛基体先用砂纸打磨,去除表面的氧化物;用 NaOH-NaCO₃ 混合液将钛材煮沸 10-60 分钟,视油污的量适当增加煮沸时间,去除表面的油污;取出后用大量的水冲洗,再用硫酸溶液对钛板进行蚀刻,增加钛板比表面积。上述的硫酸溶液浓度可以是本领域通常使用的浓度,本发明优选采用水与重量百分比浓度为 98% 的浓硫酸按体积比为 1:1 配制而成的。所述的 NaOH-NaCO₃ 混合液可以采用本领域通常使用的浓度,本发明优选 NaOH-NaCO₃ 混合液中氢氧化钠与碳酸钠的重量比为 1:1。

[0015] 制备含稀土钆酸盐的前驱体:在室温下,将一定量的氯化钆溶于乙醇,然后加入钛酸丁酯,充分搅拌,之后再加入固体稀土钆酸盐(粒径 18-50nm),稀土钆酸盐、氯化钆、钛酸丁酯、乙醇的摩尔比为(1-3:2.5-3:4-6:1000),搅拌 1-2 小时,静置 12 小时至 3 天,制得含稀土钆的前驱体。稀土钆酸盐可以采用本领域通常使用的稀土钆酸盐,本发明优选钆酸镧。所述的乙醇可以是本领域通常使用的浓度,本发明优选采用无水乙醇。

[0016] 制备钛基氧化物电极:将含稀土钆的前驱体涂覆在预处理过的钛基体上,先在 100-150℃ 烘箱中保持 5-10 分钟,然后转入 450-550℃ 的马弗炉中焙烧 5-10 分钟,取出,空气中冷却后继续涂覆,反复 5-25 次,最后一次于 450-550℃ 的马弗炉中焙烧 30-60 分钟,制得钛基稀土钆的氧化物电极。

[0017] (2) 废水处理

[0018] 采用步骤(1)制备的钛基稀土钆的氧化物电极为阳极,不锈钢条为阴极,在废水中对工业印染颜料进行钛阳极氧化处理。通过改变电流密度和停留时间使电解反应出水的 COD_{Cr} 浓度小于 60mg/L,色度小于 30 时达标排放,回收利用,从而实现印染废水电分解深度处理回用的目的。所述的步骤(2)的废水处理中工业印染颜料浓度为 $100-500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,控制钛阳极氧化处理中的电流密度为 $50-300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、电解时间为 20-120 分钟,脱色率达 95% 以上。

[0019] 本发明的优点为:

[0020] 主要几个要点:采用电解,处理流程简化,结构简单,不需添加太多药剂,降低了成本

[0021] 采用稀土 Ti/LaCoO₃+Ru₂O₃+TiO₂ 电极,反应时间短,能耗低;

[0022] 能使大部分活性染料脱色、降解,去除效率高,并能够处理高浓度高色度的印染废水,扩大了应用范围。

具体实施方式

[0023] (1) 制备钛基氧化物电极

[0024] 取条状钛板,用砂纸打磨后;放入 500ml 含有 10gNaOH 和 10g Na_2CO_3 混合液中,煮沸 30 分钟,取出分别用自来水和蒸馏水冲洗;接着用水与重量百分比浓度为 98% 的浓硫酸按体积比为 1:1 配制成的硫酸溶液对钛板进行蚀刻。

[0025] 制备含稀土钴酸盐的前驱体:

[0026] 钛基稀土钽钴氧化物涂层采用含稀土钴酸盐的前驱体通过热分解的方法制备。前驱体的准备:在室温下将氯化钽和钛酸丁酯分别溶于无水乙醇,分别搅拌后充分混合,在搅拌情况下再加入钴酸镧粉末(粒径 18-50nm)。钴酸镧、氯化钽、钛酸丁酯、无水乙醇的摩尔比为 2:3:5:1000,上述 4 种物质混合后继续搅拌 2 小时,静置 2 天,制得含稀土钽钴的前驱体。将制得的含稀土钽钴的前驱体涂覆在预处理过的钛基体上,先在 100℃ 烘箱中保持 5 分钟,然后转入 500℃ 的马弗炉中焙烧 5 分钟,取出,空气中冷却,后继续涂覆,反复 10 次,最后一次于 500℃ 的马弗炉中焙烧 120 分钟,制得钛基稀土钽钴氧化物电极。

[0027] (2) 废水处理

[0028] 在废水中颜料浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,采用步骤(1)制备的钛基稀土钽钴的氧化物电极为阳极,不锈钢条为阴极,在室温下,控制电流密度为 $150\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,电解 20-120 分钟。

[0029] 本发明中采用的电极——钛基稀土钽钴氧化物电极($\text{Ti}/\text{LaCoO}_3+\text{Ru}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$)对几种染料的脱色效果结果列于表 1。由表 1 可以看出,以本发明的电极为阳极,电解氧化处理染料脱色效果均达 96% 以上。

[0030] 表 1 几种活性染料废水电解脱色率(%) (活性染料来自上海伊曼公司)

[0031]

电解 时间(min)	废水 成份	活性翠兰	活性大青	活性黑色	活性黄色	活性红	结晶紫 (商品)
2		6.5	10.2	27.5	9.1	23.2	26.2
5		11.9	29.8	49.8	26.2	50.1	48.1
10		21.1	60.4	72.1	47.2	80.2	74.1
15		29.5	80.2	85.6	59.8	97.5	87.5
20		37.5	90.4	97.7	73.5	99 以上	95.7
30		51.8	98.1	99.9	83.2		98.8
40		62.8	98.8	99.9 以上	88.5		99 以上
50		71.7	99.2		91.2		
60		78.9	99.9 以上		93.1		
90		92.0			96.2		
120		96.1			97.2		