



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115010226 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 06

(21) 申请号 202210947256.8

(22) 申请日 2022.08.09

(71) 申请人 河北科技大学

地址 050000 河北省石家庄市裕翔街26号

(72) 发明人 李再兴 李雪梅 马伟涛 李贵霞 孙晴

(74) 专利代理机构 石家庄开言知识产权代理事务所(普通合伙) 13127

专利代理师 赵俊娇

(51) Int. Cl.

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

B01D 65/02 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

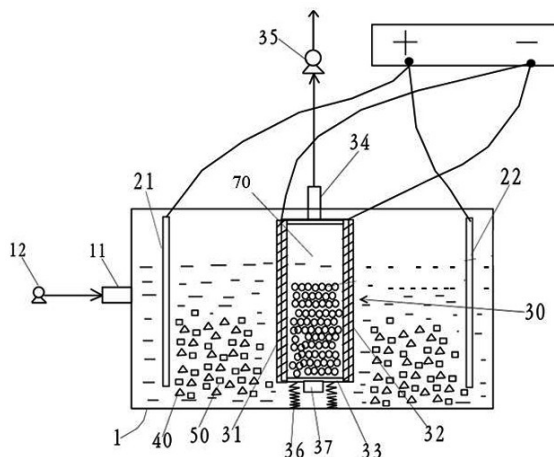
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种膜电解处理高氯有机废水装置

(57) 摘要

本发明涉及一种膜电解处理高氯有机废水装置,其包括处理池、第一、第二阳极板和膜组件。第一、第二阳极板在处理池内相对设置,膜组件设于第一、第二阳极板之间。膜组件设有由导电微滤膜构成的第一侧面和第二侧面。第一、第二阳极板连接电源正极,第一、第二侧面连接至电源负极。膜组件借助第一、第二侧面及四周侧面或处理池内壁面构成一个封闭滤室。该封闭滤室设有出水口。通电后,废水中的氯离子在阳极板失去电子氧化成次氯酸,其氧化降解水中的有机物。导电微滤膜表面为带负电,负电排斥作用使一些同样带负电的胶团或粒子被截留。导电微滤膜还利用微滤孔截留一些大分子或胶团。本发明实现了对高氯有机废水中氯和有机物的去除,提高出水质量。



1. 一种膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,其包括:

处理池,用于容纳高氯有机废水,所述处理池的一端设有入水口,高氯废水由入水口进入处理池中;

第一阳极板和第二阳极板,二者间隔一定距离地设于所述处理池内且浸没在高氯有机废水中;

膜组件,其设于所述第一阳极板和第二阳极板之间,且所述膜组件包括第一侧面和第二侧面,所述第一侧面与所述第一阳极板相对设置,所述第二侧面与所述第二阳极板相对设置;所述膜组件的第一侧面和第二侧面为导电微滤膜构成的平面膜结构;

所述膜组件的第一侧面和第二侧面之间具有间距,且所述第一侧面和第二侧面与处理池内壁或膜组件的四周侧面构成一个封闭滤室;所述封闭滤室与所述处理池的其余部分分隔开来;

所述封闭滤室上设有出水口,所述出水口连接出水泵;

所述第一阳极板和第二阳极板连接电源正极,所述膜组件的第一侧面和第二侧面连接电源负极。

2. 根据权利要求1所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述处理池内,在第一阳极板和所述膜组件的第一侧面之间,以及所述第二阳极板和所述膜组件的第二侧面之间填充有磷酸铈改性的活性焦;所述磷酸铈改性的活性焦是将磷酸铈与活性焦混合球磨后在400-600°C和惰性气氛保护下焙烧得到。

3. 根据权利要求2所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述处理池内,在第一阳极板和所述膜组件的第一侧面之间,以及所述第二阳极板和所述膜组件的第二侧面之间还填充有铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦;所述铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦首先采用浸渍法,将活性焦在含有可溶性铁盐、锰盐、铜盐和钒盐/钨盐的水溶液中浸泡,取出烘干,最后在惰性气氛保护下550-900°C高温焙烧制得。

4. 根据权利要求1所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述导电微滤膜为内嵌有镀银的不锈钢网的膜结构;其制备方法为:制备芳香族聚酰胺的铸膜液,利用刮膜机将铸膜液刮涂于300-400目的镀银不锈钢网和无纺布上,镀银不锈钢网和无纺布重叠放置,经固化得到导电微滤膜。

5. 根据权利要求4所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述铸膜液包含芳香族聚酰胺30-35质量份,良溶剂15-35质量份,添加剂30-50质量份;其中添加剂为聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮或者吐温中的一种;所述良溶剂为二甲基亚砷或者二甲基乙酰胺。

6. 根据权利要求1所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述膜组件包括一个六面体模框,以及固定在模框上的所述第一侧面、第二侧面和四周侧面;所述第一侧面和第二侧面及四周侧面框围出一个封闭滤室;或者,所述膜组件包括两个分离的平面模块,两个平面模块上分别固定所述第一侧面和第二侧面,且所述第一侧面、第二侧面与处理池的内壁共同框围出一个封闭滤室。

7. 根据权利要求1所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述处理池底部设有超声换能器,所述超声换能器间歇性工作。

8. 根据权利要求1所述的膜电解处理高氯有机废水装置,其特征在于,所述膜组件包括一个六面体模框,以及固定在模框上的所述第一侧面、第二侧面和四周侧面;所述第一侧面

和第二侧面及四周侧面框围出一个封闭滤室；所述膜组件的下方通过振动弹簧设于所述处理池底部，所述膜组件连接振动装置，所述振动装置间歇性工作。

9. 根据权利要求1所述的膜电解处理高氯有机废水装置，其特征在于，所述封闭滤室内填充1/3-2/3体积的改性活性炭-沸石材料；所述改性活性炭-沸石材料的制备方法为：筛取粒径为1-2mm的活性炭和沸石，按活性炭和沸石质量比1:1混合；配制0.5-1g/L的硫酸铝溶液，将活性炭和沸石投入到其中使恰好浸没，加热至40-60°C处理2-4h，过滤，烘干。

一种膜电解处理高氯有机废水装置

技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理技术领域,尤其涉及一种膜电解处理高氯有机废水装置。

背景技术

[0002] 膜电解技术是将膜分离方法与电化学方法结合起来发展的一项新技术。膜分离法的核心材料是薄膜,利用膜的选择透过性进行污染物与水的分离,但是具有不能截留部分有机污染物的缺点。电化学技术从作用过程可以分为电化学氧化法、电吸附法、电化学还原法和电渗析法等。电化学技术因具有效率高、绿色无污染、无需外加试剂等优点,广泛用于制药、印染、纺织等废水的处理。高氯有机废水具有来源广、氯离子浓度高、腐蚀性强、对生物处理的微生物具有很大抑制作用,特别是一些药厂排出的制药废水中氯离子浓度特别高。高氯废水是目前水处理行业中面临的巨大难题之一。因此,提供一种针对高氯有机废水降解的膜电解装置具有重要意义。

发明内容

[0003] 鉴于现有技术的上述缺点、不足,本发明提供一种膜电解处理高氯有机废水装置,其结构简单,可连续作业,能够实现对有机废水中有机污染物的高效去除。

[0004] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

第一方面,本发明提供一种膜电解处理高氯有机废水装置,其包括:

处理池,用于容纳高氯有机废水,所述处理池的一端设有入水口,高氯废水由入水口进入处理池中;

第一阳极板和第二阳极板,二者间隔一定距离地设于所述处理池内且浸没在高氯有机废水中;

膜组件,其设于所述第一阳极板和第二阳极板之间,且所述膜组件包括第一侧面和第二侧面,所述第一侧面与所述第一阳极板相对设置,所述第二侧面与所述第二阳极板相对设置;所述膜组件的第一侧面和第二侧面为导电微滤膜构成的平面膜结构;

所述膜组件的第一侧面和第二侧面之间具有间距,且所述第一侧面和第二侧面与处理池内壁或膜组件的四周侧面构成一个封闭滤室;所述封闭滤室与所述处理池的其余部分区隔开来;

所述封闭滤室上设有出水口,所述出水口连接出水泵;

所述第一阳极板和第二阳极板连接电源正极,所述膜组件的第一侧面和第二侧面连接电源负极。

[0005] 根据本发明的较佳实施例,所述处理池内,在第一阳极板和所述膜组件的第一侧面之间,以及所述第二阳极板和所述膜组件的第二侧面之间填充有磷酸铈改性的活性焦;所述磷酸铈改性的活性焦是将磷酸铈与活性焦混合球磨后在400-600℃和惰性气氛保护下焙烧得到。

[0006] 根据本发明的较佳实施例,所述处理池内,在第一阳极板和所述膜组件的第一侧

面之间,以及所述第二阳极板和所述膜组件的第二侧面之间还填充有铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦;所述铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦首先采用浸渍法,将活性焦在含有可溶性铁盐、锰盐、铜盐和钒盐/钨盐的水溶液中浸泡,取出烘干,最后在惰性气氛保护下550-900℃高温焙烧制得。

[0007] 根据本发明的较佳实施例,所述导电微滤膜为内嵌有镀银的不锈钢网的膜结构;其制备方法为:制备芳香族聚酰胺的铸膜液,利用刮膜机将铸膜液刮涂于300-400目的镀银不锈钢网和无纺布上,镀银不锈钢网和无纺布重叠放置,经固化得到导电微滤膜。

[0008] 铸膜液包含芳香族聚酰胺30-35质量份,良溶剂(二甲基亚砷或者二甲基乙酰胺)15-35质量份,添加剂30-50质量份;其中添加剂为聚乙二醇、聚乙烯基吡咯烷酮或者吐温中的一种。

[0009] 根据本发明的较佳实施例,所述膜组件包括一个六面体模框,以及固定在模框上的所述第一侧面、第二侧面和四周侧面;所述第一侧面和第二侧面均连接到电源的负极;所述第一侧面和第二侧面及四周侧面框围出一个封闭滤室;或者,所述膜组件包括两个分离的平面模块,两个平面模块上分别固定所述第一侧面和第二侧面,且所述第一侧面、第二侧面与处理池的内壁共同框围出一个封闭滤室。

[0010] 根据本发明的较佳实施例,所述处理池底部设有超声换能器,所述超声换能器间歇性工作。

[0011] 根据本发明的较佳实施例,所述膜组件包括一个六面体模框,以及固定在模框上的所述第一侧面、第二侧面和四周侧面;所述第一侧面和第二侧面及四周侧面框围出一个封闭滤室;所述膜组件的下方通过振动弹簧设于所述处理池底部,所述膜组件连接振动装置,所述振动装置间歇性工作。

[0012] 根据本发明的较佳实施例,所述封闭滤室内填充1/3-2/3体积的改性活性炭-沸石材料;所述改性活性炭-沸石材料的制备方法为:筛取粒径为1-2mm的活性炭和沸石,按活性炭和沸石质量比1:1混合;配制0.5-1g/L的硫酸铝溶液,将活性炭和沸石投入到其中使恰好浸没,加热至40-60℃处理2-4h,过滤,烘干。

[0013] 根据本发明的较佳实施例,所述入水口连接进水泵,用于向处理池中导入高氯有机废水。

[0014] 本发明的有益效果是:

本发明利用废水中氯离子浓度特别高等特点,使氯离子在阳极板附近失去电子产生次氯酸或次氯酸根等强氧化性物质,利用这些强氧化性物质可以氧化降解处理池中的部分有机物。导电微滤膜不仅具有高分子微孔膜的特性,还有良好的导电性质(带负电),由于电的作用,可以截留带负电胶体微粒,且导电微滤膜还利用微滤孔截留一些大分子。那些不能截留的有机物小分子则在处理池中被次氯酸氧化降解成更小的分子,进入大气或进入封闭滤室中。

[0015] 本发明通过电化学和膜分离作用,实现对有机废水中有机物的高效去除,克服混凝的作用产生絮体物质和有毒有机污染物无法被拦截的缺陷。本发明的装置结构简单新颖,管线连接少,废水中有机物去除率高。本发明的装置实现了除氯和降解有机物的双重目的。

[0016] 本发明进一步在处理池中添加了磷酸铈改性的活性焦,利用活性焦表面的酮基和

强吸附作用使不能被导电微滤膜截留的有机物更长时间停留在处理池内而不进入封闭滤室中,从而可被次氯酸等氧化降解。此外,本发明还在处理池中添加了用于促进次氯酸氧化有机物速度的铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦,其作用是次氯酸氧化有机物的催化剂,大大提高降解有机物的效果。最后,本发明还在有膜组件组成的封闭滤室内部填装改性活性炭-沸石材料,以进一步去除有机物,大大提高出水质量。本发明的导电微滤膜中的不锈钢网采用镀银材质,降低电阻节省能耗,同时具有防腐蚀作用,铸膜液采用芳香族聚酰胺提升导电微滤膜的抗氯性能。其中,超声换能器或振动装置的间歇性工作,用于清除膜组件表面吸附的胶团,减少出水阻力,使出水具有连续性。

附图说明

[0017] 图1为实施例1中膜电解处理高氯有机废水装置的结构示意图。

[0018] 图2为实施例3中膜电解处理高氯有机废水装置的结构示意图。

具体实施方式

[0019] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图,通过具体实施方式,对本发明作详细描述。

[0020] 实施例1

如图1所示,本实施例提供一种膜电解处理高氯有机废水装置,其包括:处理池1,用于容纳高氯有机废水,其一端设有入水口11,入水口11连接进水泵12,用于将高氯有机废水导入到处理池1中。在处理池1中设有两个第一阳极板21和第二阳极板22,都浸没在高氯有机废水中。膜组件30,其设于第一阳极板21和第二阳极板22之间,且膜组件30包括一个六面体模框,以及固定在模框上的第一侧面31、第二侧面32和四周侧面33,四周侧面33连接第一侧面31和第二侧面32,使第一侧面31和第二侧面32及四周侧面33框围出一个封闭滤室70。该封闭滤室70上设有出水口34,出水口34连接出水泵35。

[0021] 其中,膜组件30的第一侧面31与第一阳极板21相对设置,第二侧面32与第二阳极板22相对设置,第一侧面31和第二侧面32分别为导电微滤膜构成的平面膜结构。导电微滤膜为内嵌有镀银的不锈钢网的膜结构。其制备方法为:制备芳香族聚酰胺的铸膜液,利用刮膜机将铸膜液刮涂于300-400目的镀银不锈钢网和无纺布上,镀银不锈钢网和无纺布重叠放置,经固化得到导电微滤膜。具体地,本实施例中,导电微滤膜的制备方法如下:(1)铸膜液的制备:取30g芳香族聚酰胺置于500mL的三口圆底烧瓶中,加入30g二甲基乙酰胺作为溶剂,30g聚乙二醇(添加剂),80℃下搅拌(400r/m)24h,再超声处理15min,60℃静置脱泡48h,得到铸膜液;(2)刮膜:利用刮膜机将铸膜液刮涂于300目的镀银不锈钢网和无纺布上,不锈钢网在上,无纺布在下,刮膜厚度200μm,立即将刮制好的膜置于凝固浴(30℃蒸馏水)中48h,期间不断换水,最后得到导电微滤膜。

[0022] 将制备的导电微滤膜固定在膜组件30的模框的两侧面,即制得所述第一侧面31和第二侧面32。由于第一侧面31和第二侧面32之间具有间距,四周侧面33将第一侧面31和第二侧面32连接形成一个封闭滤室70;封闭滤室70与处理池1的其余部分区隔开来。

[0023] 如图1所示,第一阳极板21和第二阳极板22连接稳压电源的正极,膜组件的第一侧面31和第二侧面32连接稳压电源的电源负极。通电时,高氯有机废水中的氯离子在第一阳

极板21和第二阳极板22丢失电子产生次氯酸或次氯酸根,次氯酸和次氯酸根具有强的氧化性,使水中的一些有机物被氧化分解掉。一些不能分解的大分子有机物和一些带电胶体微粒则被截留在膜组件30外面。一些不能被膜组件30截留的有机物又被氧化降解成更小的分子。因此,进入封闭滤室70中的水中仅含有少量有机物小分子。

[0024] 为了减缓不能被膜组件30截留的有机分子快速进入到封闭滤室70中并从出水口34排出,本发明还在处理池1内,在第一阳极板21和膜组件30的第一侧面31之间,以及第二阳极板22和膜组件的第二侧面之间填充有磷酸铈改性的活性焦40。磷酸铈改性的活性焦40是将磷酸铈与活性焦混合球磨后在400-600℃和惰性气氛保护下焙烧得到。

[0025] 例如,本实施例中,磷酸铈改性的活性焦40的制备方法为:(1)将1质量份的粒径1-2mm的圆柱状活性焦颗粒用1mol/L的氢氧化钠溶液清洗后,再与2质量份的磷酸铈固体粉末球磨混合30min,然后在氮气保护下500℃保温处理3h,制得磷酸铈改性的活性焦40。磷酸铈改性活性焦40,表面具有大量含氧官能团,具有很多活泼键可以结合一些有机物分子(特别是酸性物质),而活性焦的自身孔隙结构也可以固定一些有机物分子,通过磷酸铈改性活性焦40的结合和吸附作用,使一些不能被膜组件30截留的分子被更长时间地固定和留存在处理池1中,有足够的时间受到次氯酸或次氯酸钠的氧化作用而进一步降解。磷酸铈改性活性焦40中磷酸铈不仅能够活性焦表面产生大量酮基等结构供有机分子结合,且相比一些有机活性官能团修饰材料,磷酸铈具有很好的热稳定性和抗氧化性,避免修饰基团被次氯酸氧化。其中,活性焦和磷酸铈的质量比可为1-2:2-1。磷酸铈还具有汞吸附性能,有助于净化废水。

[0026] 此外,在第一阳极板21和所述膜组件30的第一侧面31之间,以及第二阳极板22和所述膜组件30的第二侧面32之间还填充有铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦50。铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦50是采用浸渍法,将活性焦在含有可溶性铁盐、锰盐、铜盐和钒盐/钨盐的水溶液中浸泡,取出烘干,最后在惰性气氛保护下550-900℃高温焙烧制得。

[0027] 例如,本实施例中,首先将活性焦用1mol/L的氢氧化钠溶液清洗后,用去离子水清洗至中性,然后浸渍到1mol/L的硫酸亚铁溶液中5h取出,在120℃烘干,然后在管式炉中充氮气条件下700℃焙烧2h,冷却降温;然后再浸渍到含有0.5mol/L硝酸锰、1mol/L硝酸铜、0.4mol/L偏钒酸铵、2mol/L草酸溶液中,浸渍3h后取出。浸渍后的催化剂前体置于烘箱中于120℃干燥2h。取出干燥后的催化剂置于马弗炉中于650℃焙烧4h后取出,自然冷却后,得到铁锰铜钒改性的活性焦。铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦50有助于催化次氯酸钠催化氧化有机物。

[0028] 此外,由于膜组件30上的滤膜为导电微滤膜,孔径为0.1微米-10微米,因此一些大的胶团或微粒容易附着在导电微滤膜上,堵塞滤孔,导致封闭滤室70产水阻力过大。为了解决该技术问题,采用在处理池1底部设有超声换能器13,超声换能器13间歇性工作。通过向处理池1中的高氯有机废水定时施加超声波,可以清除膜组件30上粘附的胶团或微粒,对膜组件30进行清洗,使掉落的微粒或胶团等沉积到处理池1的底部。超声波还可以搅动处理池1中的废水,使活性焦能够均匀分布在处理池1中。同时配合处理池1中设置搅拌装置。当然作为一种可替换的方式,若膜组件30自成一个封闭滤室70结构时,膜组件30的底部与处理池1底部之间以振动弹簧36连接,同时在膜组件30的底部设有振动装置37。通过振动装置37的间歇性工作,同样达到使膜组件30上粘附的微粒或胶团等剥落的作用,以降低产水阻力。

[0029] 本实施例的膜电解处理高氯有机废水装置,利用废水中氯离子浓度特别高等特点,使氯离子在阳极板附近失去电子产生次氯酸或次氯酸根等强氧化性物质,利用这些强氧化性物质可以氧化降解处理池中的部分有机物,尤其是不能被膜组件30所截留的有机物。

[0030] 其中,填充在处理池1中的磷酸铈改性的活性焦40使不能被导电微滤膜截留的有机物更长时间停留在处理池内而不进入封闭滤室中,从而可被次酸氯等氧化降解,磷酸铈改性的活性焦40填充量为处理池体积的1/5即可。铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦50也可以作为次酸氯氧化有机物的催化剂,大大提高降解效率和速度。铁锰铜钒或铁锰铜钨改性的活性焦50填充量也可为处理池体积的1/5。膜组件30的第一侧面31和第二侧面32使用的导电微滤膜中的不锈钢网为镀银材质,降低电阻和防止氯腐蚀,铸膜液采用芳香族聚酰胺提升导电微滤膜的抗氯性能。

[0031] 实施例2

本实施例与实施例1的区别是:在封闭滤室70内部进一步填充1/2体积的改性活性炭-沸石材料。改性活性炭-沸石材料的制备方法为:筛取粒径为1-2mm的活性炭和沸石,按活性炭和沸石质量比1:1混合;配制0.5-1g/L的硫酸铝溶液,将活性炭和沸石投入到其中使恰好浸没,加热至40-60℃处理2-4h,过滤取出活性炭和沸石,烘干。通过在封闭滤室70装填改性活性炭-沸石材料,大大改善了出水水质,降低出水中有机物含量。硫酸铝改性活性炭-沸石材料可以大大提升材料比表面积和对有机小分子的吸附性能。

[0032] 实施例3

本实施例与实施例2的区别,如图2所示,本实施例中封闭滤室70为第一侧面31和第二侧面32以及处理池1的内壁面所组成。此时膜组件30的第一侧面31和第二侧面32的四边与处理池1的内壁面接合。此时,为了防止大量胶团或微粒聚集在膜组件30上,主要通过在处理池1底部设置一个超声波换能器13,该超声波换能器13间歇性工作,以达到使膜组件30表面的截留物抖落沉到处理池1底部的作用,保证出水的连续性。其中,第一侧面31和第二侧面32所设置的导电微滤膜等均连接至稳压电源的负极。

[0033] 应用例

取自石家庄某制药厂高盐制药废水水质:进水COD为15950.50mg/L、pH 为8.31、SS为198.69mg/L,氯离子含量较高,为21160mg/L,其水质可生化性较差。在实验室搭建处理池容积为3L,封闭滤室容积为1L的小型膜电解处理高氯有机废水装置,控制阳极板和导电微滤膜之间电压为40V。调节出水速度为0.4L/min,出水结果:氯离子去除率为93.51%、COD去除率达到94.02%。由此可见,其处理效果好,处理速度快。

[0034] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

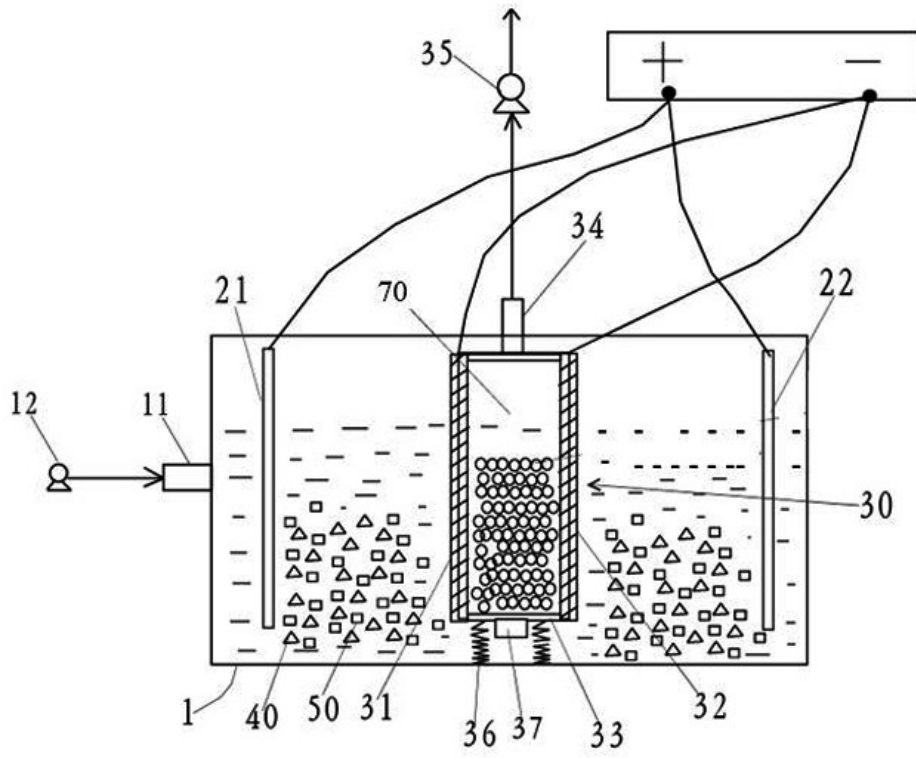


图1

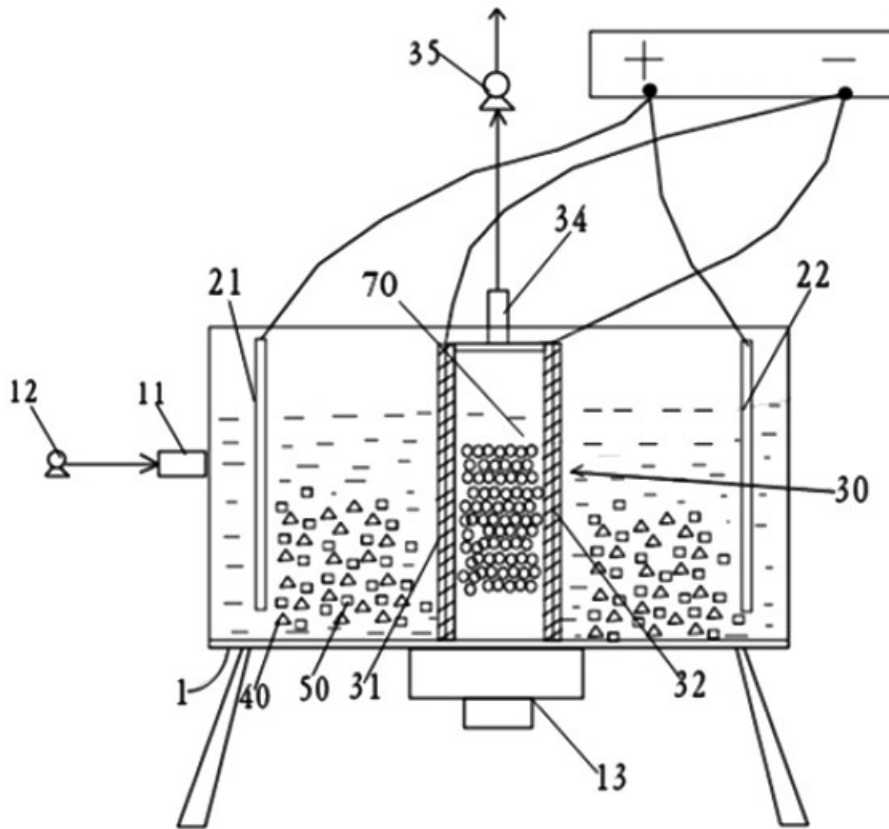


图2