



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108911058 A

(43)申请公布日 2018.11.30

(21)申请号 201810723544.9

(22)申请日 2018.07.04

(71)申请人 北京林业大学

地址 100083 北京市海淀区清华东路35号

(72)发明人 王辉 唐晗昱 卞兆勇

(51)Int.Cl.

C02F 1/469(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

### (54)发明名称

一种离子选择性多重改性复合电极材料、制备方法和电吸附脱盐中的应用

### (57)摘要

本发明公开了一种离子选择性多重改性复合电极材料、制备方法和电吸附脱盐中的应用。利用本发明为电极的电吸附脱盐模块处理以垃圾渗滤液外排水为主的含盐废水,脱盐率为42.6%,脱盐速度为90mg/(L·h)。其中Cl<sup>-</sup>去除率为66.7%,Ca<sup>2+</sup>去除率为80.2%,Mg<sup>2+</sup>去除率为73.3%;对不同离子吸附过程进行内扩散方程吸附动力学拟合,为2.78,经吸附动力学拟合后Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的吸附常数为Cl<sup>-</sup>吸附常数的2.06倍以上。本发明制备的电极材料具有吸附容量大、导电性强、对阳离子尤其是Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>具有选择性优势吸附的特点,利用本发明作为电极的电吸附脱盐模块可针对性处理硬度大、成分复杂的含盐工业废水,有效实现了含盐工业废水淡化并进行工业再生回用,在环境保护含盐废水处理领域具有广阔的前景。

1. 一种离子选择性多重改性复合电极材料、制备方法和电吸附脱盐中的应用,其特征在于以下步骤:

- 1) 利用KOH溶液和ZnCl<sub>2</sub>对毡类材料进行联合多重碱式改性;
- 2) 利用导电银胶将改性毡类材料与金属材料进行复合粘连。

2. 根据权利要求1所述的多重改性复合电极材料的选择,其特征在于:所述改性毡类选用的为活性碳纤维毡和石墨炭毡其中一种,厚度为2~3mm;所述金属选用的为铝合金和钛合金其中一种,厚度为1~2mm。

3. 根据权利要求1所述的多重改性毡类电极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的毡类材料剪裁后依次在去离子水、无水乙醇中各浸泡2-6h,再用去离子水洗涤,至洗涤水的pH至7、电导率小于10 $\mu$ S/cm备用。

4. 根据权利要求1所述的多重改性毡类电极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中KOH溶液的浓度为2.5mol/L~10mol/L,ZnCl<sub>2</sub>固体按与毡类材料质量比为1:2~1:5投加。

5. 根据权利要求4所述的KOH-ZnCl<sub>2</sub>多重改性毡类电极材料的制备方法,其特征在于:所述毡类材料经KOH、ZnCl<sub>2</sub>多重改性按照如下步骤进行:

- a) 将所述经过前处理的毡类材料浸泡在所述KOH溶液中,超声0.5-2h。
- b) 将所述毡类材料与所述ZnCl<sub>2</sub>固体按照质量比浸泡在所述KOH溶液中,超声1-4h。
- c) 将所述超声处理后的毡类材料放在烧瓶中,水浴锅的温度设为80 $^{\circ}$ C。在压力为1MPa,流速为20L/h的氮气氛围中反应2h~4h。取出用去离子水洗净至pH为7,电导率小于10 $\mu$ S/cm。

6. 根据权利要求1所述的多重改性复合电极材料的制备方法,其特征在于:所述多重改性复合电极材料的复合方法按照如下步骤进行:

- a) 将所述改性毡类材料需要与所述金属材料相互粘连的一面均匀涂抹所述导电银胶。
- b) 将所述毡类材料覆盖于所述金属材料上,保证完全贴合,在40-80 $^{\circ}$ C烘箱中烘干至粘连部分牢固,所述毡类电极干燥。

7. 根据权利要求1~6所述的任一离子选择性多重改性复合电极材料的制备方法所制备出离子选择性多重改性复合电极材料,用于电吸附脱盐中对于阳离子的选择性优势吸附。

## 一种离子选择性多重改性复合电极材料、制备方法和电吸附脱盐中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明主要涉及一种板式电极的材料选择、制备方法以及在电吸附脱盐领域中的应用,特别是经不同方法多重改性后对阴阳离子具有选择吸附性的毡类与金属复合形成的电极材料、制备方法及其应用。属于环境保护含盐废水处理领域。

### 背景技术

[0002] 工业废水通常具有成分复杂、高盐、高氨氮等特点,尤其是以垃圾渗滤液外排水为主的工业含盐废水,通常含有大量的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子,使得其硬度等指标无法满足工业废水循环回用的要求。近些年发展起来的电吸附脱盐技术,具有无二次污染、对原水要求不高、操作及维护简便、运行成本低等优点,可用于工业废水的脱盐处理并再生循环。其原理为在电极之间施加电压或电流,原水在正、负极之间流动时带电粒子分别向带相反电荷的电极迁移,被电极吸附并储存在双电层内与水分离,获得淡化出水。其中电极是电吸附技术的关键。目前工程应用中常用的电极材料主要包括碳电极及其改性电极等,但多数电极材质单一,或只进行了简单机械复合,例如刘小民等撰写的中国专利CN107459116A所述卷式碳纤维除盐装置中采用了碳纤维电极和钛合金电极机械复合,吸附容量和导电性都未显著提高;褚兴全等撰写的中国专利CN107758810A所述金属纤维电极,解决了机械复合可能产生的亲水性差、电极寿命短等问题,但对离子没有选择性,难以对某类离子浓度高的工业废水进行针对性脱盐处理。

[0003] 综合而言,电吸附脱盐有非常广阔的应用前景,但需要对现有的极板材料基础上进行优化和改进,进一步提高电吸附脱盐的选择性和脱盐效率。

### 发明内容

[0004] 针对技术背景中存在的不足,本发明提供了一种离子选择性多重改性复合电极材料、制备方法和电吸附脱盐中的应用,获得的电极材料兼具导电性强和吸附性强的优点,同时对某些离子的吸附速率明显大于其他离子,可选择性优势吸附,出水水质通常可以满足《中华人民共和国城市污水再生利用工业用水水质标准》(GBT19923-2005)的要求进行再生回用。

[0005] 所述的离子选择性多重改性复合电极材料的制备方法,其特征在于以下步骤:

[0006] 1) 利用KOH溶液、 $\text{ZnCl}_2$ 溶液对毡类材料进行碱式多重改性。

[0007] 2) 将毡类材料与金属材料进行复合粘连。

[0008] 优选的,所述步骤1)中毡类材料选用自活性炭纤维毡和石墨炭毡中的一种,厚度为2mm。

[0009] 优选的,所述步骤1)中KOH溶液的浓度为 $2.5\text{mol/L} \sim 10\text{mol/L}$ , $\text{HNO}_3$ 溶液的质量分数为20%~60%。

[0010] 其中,所述步骤1)中的碱式多重改性反应按照如下步骤进行:

[0011] a) 将毡类材料剪裁,依次在去离子水、无水乙醇中各浸泡2-6h,再用去离子水洗涤,至洗涤水的pH至7、电导率小于 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 备用。

[0012] b) 将经过前处理的毡类材料浸泡在浓度为 $2.5\text{mol}/\text{L}\sim 10\text{mol}/\text{L}$ 的KOH溶液中,超声0.5-2h。

[0013] c) 将毡类材料与 $\text{ZnCl}_2$ 固体按质量比为1:2~1:5浸泡在浓度为 $2.5\text{mol}/\text{L}\sim 10\text{mol}/\text{L}$ 的KOH溶液中,超声1-4h。

[0014] d) 将超声处理后的毡类材料放在烧瓶中,水浴锅的温度设为 $80^\circ\text{C}$ 。在压力为1MPa,流速为20L/h的氮气氛围中反应2h~4h。取出用去离子水洗净至pH为7,电导率小于 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0015] 优选的,所述步骤2)中金属材料选自铝合金和钛合金中的一种。

[0016] 其中,所述步骤2)中的复合粘连按照如下步骤进行:

[0017] a) 将经过改性的毡类材料需要与金属材料相互粘连的一面均匀涂抹导电银胶。

[0018] b) 将毡类材料覆盖于金属材料上,保证完全贴合,在 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至粘连部分牢固,毡类电极干燥,得到毡类/金属复合电极备用。

[0019] 本发明与现有技术相比的优点:

[0020] 1) 本发明中提供的碱式多重改性方式选用的试剂经济无毒,改性方式简单易操作,改性后的毡类材料表面凹槽、凸起及微孔增加,使纤维之间有较大的空隙,提供更多离子储存空间。电极的吸附能力进一步提高。

[0021] 2) 本发明中提供的多重改性复合电极用于电吸附脱盐过程,对阳离子尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 选择性优势吸附,吸附量以及吸附速率明显大于 $\text{Cl}^-$ 等阴离子,有效降低了含盐废水的硬度,使出水满足工业用水再生回用标准。

[0022] 3) 本发明中提供的毡类/金属复合电极兼具毡类电极比表面积大、吸附容量大以及金属电极电阻小、在相同电压下有更大的电流密度的特点,所述复合电极导电性强、吸附性强,最终脱盐率高于单独毡类电极和金属电极的物理加和,能耗低于单独毡类电极和金属电极的物理加和。

## 具体实施方式

[0023] 实施例

[0024] 将石墨毡材料剪裁成6块,面积为 $100\times 120\text{mm}$ ,平均质量为5g。在去离子水、无水乙醇中各浸泡4h,每1h更换一次浸泡液,去除石墨毡表面毛屑和其它杂质。再用去离子水洗涤,至洗涤水的pH至7、电导率小于 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 备用。将经过前处理的石墨毡浸泡在浓度为 $5\text{mol}/\text{L}$ 的KOH溶液中,超声1h。称取90g  $\text{ZnCl}_2$ 溶于1L  $5\text{mol}/\text{L}$ 的KOH溶液中,将石墨毡浸泡上述溶液中,继续超声2h。将石墨毡放在烧瓶中,水浴锅的温度设为 $80^\circ\text{C}$ 。在压力为1MPa,流速为20L/h的氮气氛围中反应2h。取出用去离子水洗净至pH为7,电导率小于 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 。将经过改性的毡类材料放置于 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中烘至半干,在其一面均匀涂抹导电银胶,并平整覆盖于 $100\times 120\times 1\text{mm}$ 铝合金板上,继续放置于 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至粘连部分牢固,石墨毡干燥。

[0025] 试验例

[0026] 利用实施例1中提供的改性石墨毡/铝合金电极为主体的电吸附脱盐模块对电

导率为 $3200 \pm 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $\text{Cl}^-$ 浓度为 $540 \pm 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为 $610 \pm 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的垃圾渗滤液外排水进行动态电吸附脱盐处理。选择电极对数为1对、极板间距为5mm、电压为1.5V、进水流量为8.88mL/min之间。处理水量为400mL,在电吸附脱盐模块中进行2个循环,出水通过净水出水口进入净水水箱储存。处理时间为140min,其中前20min为停电预排时间,后120min为通电吸附时间。吸附过程中,电流密度稳定在 $2.5 \sim 3.0 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。完成脱盐后,脱盐率为42.6%,脱盐速度为 $90 \text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。其中 $\text{Cl}^-$ 去除率为66.7%, $\text{Ca}^{2+}$ 去除率为80.2%, $\text{Mg}^{2+}$ 去除率为73.3%;对不同离子吸附过程进行内扩散方程吸附动力学拟合, $\text{Cl}^-$ 吸附常数为2.78, $\text{Ca}^{2+}$ 吸附常数为5.94, $\text{Mg}^{2+}$ 吸附常数为5.72。

[0027] 试验结果表明:

[0028] 1. 本发明提供的改性石墨毡/铝合金电极原料易得,成本低廉,在电吸附脱盐过程中兼具较好的导电性和吸附性,处理以垃圾渗滤液为代表的含盐废水,可在较短时间达到工业废水回用标准。

[0029] 2. 本发明提供的改性石墨毡/铝合金电极对阳离子尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 具有选择性优势吸附。对于成分复杂、硬度大的工业废水极具针对性,在含盐工业废水脱盐过程中可同时达到除盐、软化的目的,在处理含盐工业废水并再生回用方面具有很好的前景。

[0030] 上述实施例以及试验例应在权利要求所限定的范围内广泛地理解,因此落入权利要求等效范围内的变化都应应为权利要求所涵盖。