



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102976451 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 20

(21) 申请号 201210549472. 3

(22) 申请日 2012. 12. 17

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区 100084 信箱 82
分箱清华大学专利办公室

(72) 发明人 王玉珏 袁实

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 贾玉健

(51) Int. Cl.

C02F 1/46 (2006. 01)

C02F 1/72 (2006. 01)

C02F 1/78 (2006. 01)

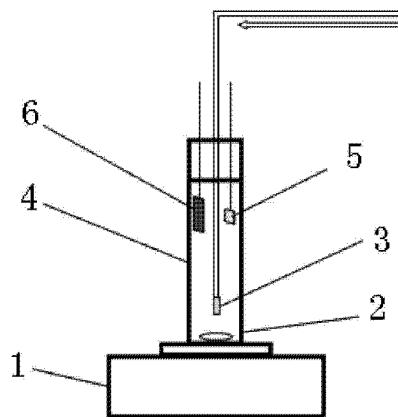
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置及方法

(57) 摘要

一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置及方法, 装置包括反应容器, 反应容器的底部设有磁力搅拌器, 搅拌磁子设在反应容器内, 反应容器的内部设有不锈钢微孔曝气头、惰性阳极和气体扩散阴极, 惰性阳极和气体扩散阴极竖直相对, 反应容器还设有通入 O_3 的管路, 惰性阳极和气体扩散阴极采用直流电源; 方法为: 先将惰性阳极和气体扩散阴极插入到被处理废水溶液中, 并与直流电源连接, 然后使用聚四氟乙烯管将纯氧气与臭氧发生器连接, 并在臭氧发生器出气口处接上不锈钢微孔曝气头, 插入废水的溶液底部, 最后接通直流电源, 处理废水溶液, 本发明持续、高效产生 H_2O_2 , 并能与 O_3 迅速反应产生 $\cdot OH$ 高效去除水体中难降解有机污染物。



1. 一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置, 包括反应容器(4), 其特征在于: 反应容器(4)的底部设有磁力搅拌器(1), 搅拌磁子(2)设在反应容器(4)内, 反应容器(4)的内部设有不锈钢微孔曝气头(3)、惰性阳极(5)和气体扩散阴极(6), 搅拌磁子(2)、不锈钢微孔曝气头(3)、惰性阳极(5)和气体扩散阴极(6)浸没在废水溶液中, 惰性阳极(5)和气体扩散阴极(6)竖直相对, 反应容器(4)还设有通入 O_3 的管路, 惰性阳极(5)和气体扩散阴极(6)采用直流电源。

2. 根据权利要求1所述的一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置, 其特征在于: 阴极 O_2 还原过程需要对废水溶液进行微孔曝气, 所曝气体为 O_2 与 O_3 的混合气体, 其中 O_2 体积分数大于 95%, 所曝 O_3 的量为 $0\text{--}20\text{g}/(\text{h} \cdot \text{L} \text{ 废水})$, 采用不锈钢微孔曝气, 曝气流量范围为 $0\text{--}0.5\text{L}/\text{min}$, 曝气同时伴随着 $800\text{--}1200\text{rpm}$ 的搅拌。

3. 根据权利要求1所述的一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置, 其特征在于: 所述的气体扩散阴极(6)采用 C-PTFE 气体扩散电极, 在直流电场中, 制得 C-PTFE 阴极表面在废水溶液中形成固液气三相界面, 并于此三相界面处还原溶解的 O_2 生成 H_2O_2 , 进而与通入的 O_3 反应生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置, 其特征在于: 所述直流电源为恒定电流的直流电源, 通电时阴极电流密度范围为 $0\text{--}60\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置, 其特征在于: 所述的废水的溶液初始 TOC 范围为 $0\text{--}100000\text{ppm}$; 允许的 pH 范围为 $2\text{--}12$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置, 其特征在于: 废水处理步骤包括以下步骤:

第一步, 将准备好的惰性阳极(5)和气体扩散阴极(6)插入到被废水溶液中, 并将之与直流电源连接, 通电时阴极电流密度范围为 $0\text{--}60\text{mA}/\text{cm}^2$;

第二步, 使用臭氧发生器向反应容器4中通过微孔曝气头3曝入 O_3 , 所曝气体流速为 $0\text{--}0.5\text{L}/\text{min}$;

第三步, 根据恒定电流、 O_2 和 O_3 混合气体流量, 打开气瓶, 接通直流电源, 处理废水溶液。

一种原位电产生 H₂O₂ 协同 O₃ 氧化的废水处理装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学废水处理技术领域,具体涉及一种原位电产生 H₂O₂ 协同 O₃ 氧化的废水处理装置及方法。

背景技术

[0002] O₃ 氧化技术被广泛用于污水治理和净化工艺。O₃ 在氧化过程中有两种机理:(1)直接氧化。在酸性溶液中,由于其氧化还原电位较高 2.07V vs. NHE, O₃ 分子可亲电进攻有机物使其氧化。(2)间接氧化。在碱性溶液中,其氧化还原电位为 1.25V vs. NHE, O₃ 分子先产生具有强氧化性的 ·OH, 从而降解有机物。根据以上特点, O₃ 氧化具有氧化能力有限、受 pH 影响较大等缺陷,不适用于实际污水的处理。

[0003] 近些年,一些基于 O₃ 氧化的高级氧化技术(如 UV/O₃、H₂O₂/O₃ (Peroxone) 等)得到了广泛研究,这些新技术可有效处理含氯、有机农药以及药物的污水。

[0004] Peroxone 过程是指在水溶液中,利用 H₂O₂ 和 O₃ 反应产生 ·OH 而降解有机污染物的过程。Ormad 等人研究了使用 Peroxone 过程处理有机氯废水(三氯杀螨醇和涕滴恩),结果表明 Peroxone 氧化体系比 O₃ 氧化体系能更有效的去除氯苯类物质。Ku 等人将 Peroxone 过程用于降解丙酮溶液,其结果表明:(1)在碱性条件下 Peroxone 降解效率更高(2)H₂O₂ 与 O₃ 的摩尔比为 0.5 时,降解效果最佳。

[0005] 1894 年,法国人 Fenton 在研究中发现亚铁离子(Fe²⁺)与过氧化氢(H₂O₂) 在酸性水溶液中,可以有效氧化酒石酸,这种亚铁盐和 H₂O₂ 的反应叫做 Fenton 反应。随着进一步的研究,电-芬顿(Electro-Fenton)综合了电化学过程和 Fenton 过程,将电化学过程产生的 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 作为 Fenton 试剂的持续来源,在反应过程中无须添加任何试剂,且大大提高了 Fenton 处理的效率。基于此,可在 Peroxone 反应中引入电化学持续产 H₂O₂ 过程,从而进一步提高 Peroxone 过程降解有机污染物的效率。

发明内容

[0006] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种原位电产生 H₂O₂ 协同 O₃ 氧化的废水处理装置及方法,完全不需加药剂,利用电化学方法持续、高效产生 H₂O₂,并能与 O₃ 迅速反应产生 ·OH 高效去除水体中难降解有机污染物。

[0007] 为了达到上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0008] 一种原位电产生 H₂O₂ 协同 O₃ 氧化的废水处理装置,包括反应容器 4,反应容器 4 的底部设有磁力搅拌器 1,搅拌磁子 2 设在反应容器 4 内,反应容器 4 的内部设有不锈钢微孔曝气头 3、惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6,搅拌磁子 2、不锈钢微孔曝气头 3、惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 浸没在废水溶液中,惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 竖直相对,反应容器 4 还设有通入 O₃ 的管路,惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 采用直流电源。

[0009] 阴极 O₂ 还原过程需要对废水溶液进行微孔曝气,所曝气体为 O₂ 与 O₃ 的混合气体,其中 O₂ 体积分数大于 95%,所曝 O₃ 的量为 0-20g/(h·L 废水),采用不锈钢微孔曝气,曝气

流量范围为 0-0.5L/min,曝气同时伴随着 800-1200rpm 的搅拌。

[0010] 所述的气体扩散阴极 6 采用炭黑-聚四氟乙烯(C-PTFE)气体扩散电极,在直流电场中,制得 C-PTFE 阴极表面在废水溶液中形成固液气三相界面,并于此三相界面处还原溶解的 O_2 生成 H_2O_2 ,进而与通入的 O_3 反应生成具有强氧化性的 $\cdot OH$ 。

[0011] 所述直流电源为恒定电流的直流电源,通电时阴极电流密度范围为 0-60mA/cm²。

[0012] 所述的废水的溶液初始 TOC 范围为 0-100000ppm;允许的 pH 范围为 2-12。

[0013] 一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理方法,包括以下步骤:

[0014] 第一步,将准备好的惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 插入到废水溶液中,并将之与直流电源连接,通电时阴极电流密度范围为 0-60mA/cm²;

[0015] 第二步,向反应容器 4 中通过微孔曝气头 3 曝入 O_2 和 O_3 的混合气体,所曝气体流速范围为 0-0.5L/min;

[0016] 第三步,根据恒定电流、 O_2 和 O_3 混合气体流量,接通直流电源,处理废水溶液。

[0017] 原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化处理废水 0.5h-12h 之后,可达到明显的去除效果。

[0018] 与传统电化学处理废水方法(直接电化学氧化、Electro-Fenton 等等)相比,本发明的独特优点和有益效果如下:

[0019] (1) 不需要加入化学药剂,大幅降低处理成本。

[0020] (2) H_2O_2 由气体扩散阴极持续原位产生,提高了安全性能。

[0021] (3) 持续原位产生的 H_2O_2 与持续制得的 O_3 可充分发生反应,提高反应效率。

[0022] (4) 处理废水的 pH 范围广,无需调节 pH。

[0023] (5) 处理过程清洁,不会产生污泥以及二次污染。

[0024] (6) 处理过程中只需控制直流电流以及曝气流速,易于控制。

[0025] (7) 可与其他废水处理技术联用,提高处理效率。

[0026] 可见,本发明是处理难降解、高浓度有机废水的一种高效技术,具有良好的发展前景。

附图说明

[0027] 附图为本发明的装置结构示意图。

[0028] 具体实施步骤

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明做详细描述。

[0030] 参照附图,一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理装置,包括反应容器 4,反应容器 4 的底部设有磁力搅拌器 1,搅拌磁子 2 设在反应容器 4 内,反应容器 4 的内部设有不锈钢微孔曝气头 3、惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6,搅拌磁子 2、不锈钢微孔曝气头 3、惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 浸没在废水溶液中,惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 竖直相对,反应容器 4 还设有通入 O_3 的管路,惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 采用直流电源。

[0031] 阴极 O_2 还原过程需要对废水溶液进行微孔曝气,所曝气体为 O_2 与 O_3 的混合气体,其中以 O_2 体积分数大于 95%,所曝 O_3 的量为 0-20g/(h·L 废水),采用不锈钢微孔曝气,曝气流量范围为 0-0.5L/min,曝气同时伴随着 800-1200rpm 的搅拌,有利于反应物的液相传质,提高反应几率和处理效果。

[0032] 所述的气体扩散阴极 6 采用 C-PTFE 气体扩散电极,在直流电场中,制得 C-PTFE 阴

极表面在废水溶液中形成固液气三相界面,并于此三相界面处还原溶解的 O_2 生成 H_2O_2 ,进而与通入的 O_3 反应生成具有强氧化性的 $\cdot OH$ 。

[0033] 所述直流电源为恒定电流的直流电源,通电时阴极电流密度范围为 $0-60\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0034] 所述的废水的溶液初始 TOC 范围为 $0-100000\text{ppm}$;允许的 pH 范围为 $2-12$ 。

[0035] 本发明的工作原理为:

[0036] 参照附图,向有机废水的溶液中通入 O_2 和 O_3 的混合气体,在直流电场中,废水中溶解的 O_2 被还原为 H_2O_2 ,继而与溶液中溶解的 O_3 发生反应生成具有强氧化性的 $\cdot OH$,从而氧化降解有机污染物,此过程中需根据情况,向被处理废水中加入或不加入一定量电解质使其具有良好的导电性能。

[0037] 一种原位电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化的废水处理方法,包括以下步骤:

[0038] 第一步,将准备好的惰性阳极 5 和气体扩散阴极 6 插入到废水溶液中,并将之与直流电源连接,通电时阴极电流密度范围为 $0-60\text{mA}/\text{cm}^2$;

[0039] 第二步,向反应容器 4 中通过微孔曝气头 3 曝入 O_2 和 O_3 的混合气体,所曝气体流速范围为 $0-0.5\text{L}/\text{min}$;

[0040] 第三步,根据恒定电流、 O_2 和 O_3 混合气体流量,接通直流电源,处理废水溶液。

[0041] 下面采用本装置及方法对几种废水进行处理,其结果如下:

[0042] 实施例 1:与 O_3 氧化、电产生 H_2O_2 氧化对有机物的去除比较

[0043] 实验条件:气体扩散阴极 6 面积: 10cm^2

[0044] 惰性阳极 5 面积: 1cm^2

[0045] 直流电源: 100mA

[0046] 电解质: $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液

[0047] O_3 浓度: $60.82\text{mg}/\text{L}$

[0048] 曝气流速: $0.4\text{L}/\text{min}$

[0049] 废水溶液初始 TOC 值: 85ppm

[0050] 废水溶液初始 pH 值: 8.18

[0051] 注:废水的溶液为 Orange II 水溶液,Orange II 是一种染料,化学式为 $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$; O_3 氧化实验中直接向溶液中曝混合气体;电产生 H_2O_2 氧化实验中所曝气体为纯氧气。

[0052] 表 1 不同处理工艺去除效果比较

处理时间 (min)	去除率 (%)		
	O_3 氧化	电产生 H_2O_2 氧化	Electro-Peroxone
[0053] 0	0	0	0
15	31.65	2.31	40.47
30	45.62	3.14	63.49
45	58.41	4.59	78.74
[0054] 60	71.51	5.72	88.84
90	85.71	10.30	94.68

[0055] 表 1 说明了相对于 O_3 氧化、电产生 H_2O_2 直接氧化,电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化显示了更优异的降解 Orange II 能力,去除效果有了明显的提升。

[0056] 实施例 2:不同电解电流对有机物的去除比较

- [0057] 实验条件 : 气体扩散阴极 6 面积 : 20cm^2
 [0058] 惰性阳极 5 面积 : 1cm^2
 [0059] 直流电源 : 0mA、200mA、400mA、
 [0060] O_3 浓度 : 60.82mg/L
 [0061] 曝气流速 : 0.3L/min
 [0062] 废水溶液初始 TOC 值 : 1550ppm
 [0063] 废水溶液初始 pH 值 : 7.91
 [0064] 注 : 被处理溶液为垃圾渗滤液
 [0065] 表 2 不同电解电流对降解结果的影响

处理时间 (min)	去除率 (%)		
	I= 0 mA	I= 200 mA	I=400 mA
0	0	0	0
30	12.74	13.42	18.99
60	18.79	21.84	29.57
120	31.57	35.84	47.92
180	33.17	54.89	62.92
240	34.00	64.74	76.20
300	43.00	76.19	84.82
360	54.65	84.90	88.81

[0067] 表 2 说明了在所控电流范围内, 电解电流越大, 电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化去除效果越好, 这是由于电流增大会产生更多的 H_2O_2 , 提高了降解效率。

[0068] 实施例 3. : 曝不同浓度 O_3 对有机物的去除比较

- [0069] 实验条件 : 气体扩散阴极 6 面积 : 20cm^2
 [0070] 惰性阳极 5 面积 : 1cm^2
 [0071] 直流电源 : 100mA
 [0072] O_3 浓度 : 0mg/L、30mg/L、60.82mg/L
 [0073] 曝气流速 : 0.3L/min
 [0074] 废水溶液初始 TOC 值 : 1550ppm
 [0075] 废水溶液初始 pH 值 : 7.91
 [0076] 注 : 被处理溶液为垃圾渗滤液
 [0077] 表 3 曝不同浓度 O_3 对降解结果影响

处理时间 (min)	去除率 (%)		
	$\text{C}_{\text{Ozone}}=0 \text{ mg/L}$	$\text{C}_{\text{Ozone}}=30 \text{ mg/L}$	$\text{C}_{\text{Ozone}}=60.82 \text{ mg/L}$
0	0	0	0
30	2.67	15.14	15.54
60	7.41	24.09	24.09
120	17.07	33.41	45.86
180	18.46	47.20	60.56
240	18.66	57.71	73.20
300	30.52	67.63	86.46
360	34.01	76.80	91.35

[0079] 表 3 说明了随着所曝 O_3 浓度增加,对垃圾渗滤液的去效率更高,这是由于在此过程中产生了更多的 $\cdot OH$ 。

[0080] 实施例 4. :对不同初始 TOC 废水溶液的去效率比较

[0081] 实验条件 :惰性阳极 5 : $1cm^2$

[0082] O_3 浓度 :60.82mg/L

[0083] 废水溶液初始 TOC 值 :85ppm、1550ppm

[0084] 废水溶液初始 pH 值 :8.18

[0085] 注 :TOC=85ppm 溶液为 Orange II 溶液,电解电流为 100mA,以 0.05M Na_2SO_4 溶液作为电解质,曝气流速为 0.4L/min,气体扩散阴极 6 面积为 $10cm^2$;TOC=1550ppm 溶液为垃圾渗滤液,电解电流为 600mA,曝气流速为 0.3L/min,气体扩散阴极 6 面积 $20cm^2$ 。

[0086] 表 4 不同初始 TOC 废水溶液处理效果比较(格式)

	处理时间 (min)	TOC=85 ppm 去除率 (%)	处理时间 (min)	TOC=1550 ppm 去除率 (%)
	0	0	0	0
	15	40.47	30	15.54
[0087]	30	63.49	60	24.09
	45	78.74	120	45.86
	60	88.84	180	60.56
	90	94.68	240	73.20
	-	-	300	86.46
	-	-	360	91.35

[0088] 表 4 说明了电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化不仅对低 TOC 废水溶液有效去除,对高浓度 TOC 废水溶液也能高效去除。

[0089] 实施例 5 :对不同初始 pH 对有机物的去效率比较

[0090] 实验条件 :气体扩散阴极 6 面积 : $20cm^2$

[0091] 惰性阳极 5 面积 : $1cm^2$

[0092] 直流电源 :100mA

[0093] 电解质 :0.05M Na_2SO_4 溶液

[0094] O_3 浓度 :60.82mg/L

[0095] 曝气流速 :0.4L/min

[0096] 废水溶液初始 TOC 值 :85ppm

[0097] 废水溶液初始 pH 值 :3.02、8.18、10

[0098] 注 :被处理溶液为 Orange II 水溶液

[0099] 表 5 不同初始 pH 值对降解结果的影响

	处理时间 (min)	去除率 (%)		
		3.02	8.18	10
[0100]	0	0	0	0
	15	46.3	40.47	37.73
	30	62.0	63.49	70.32
	45	73.5	78.74	84.57
	60	84.63	88.84	81.46
	90	94.0	94.68	83.44

[0101] 表 5 说明了在不同 pH 下,电产生 H_2O_2 协同 O_3 氧化都能有效的降解溶液中 Orange II ;pH 较高时略有下降,这是由于在 pH 较高时 O_3 发生了部分分解,降低了产生 $\cdot OH$ 的效率。

