



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120587.5

[51]Int.Cl⁵

C02F 9/00

[43]公开日 1995年6月7日

[22]申请日 93.11.30

[71]申请人 ECO净化设备有限公司

地址 荷兰赖斯韦克

[72]发明人 简·彼得·埃彭

布兰迪卡斯·凯瑟琳卡斯·贾斯帕斯

约翰尼斯·彼得勒斯·卡普蒂吉

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

C02F 1/461 C02F 1/78

C02F 1/70

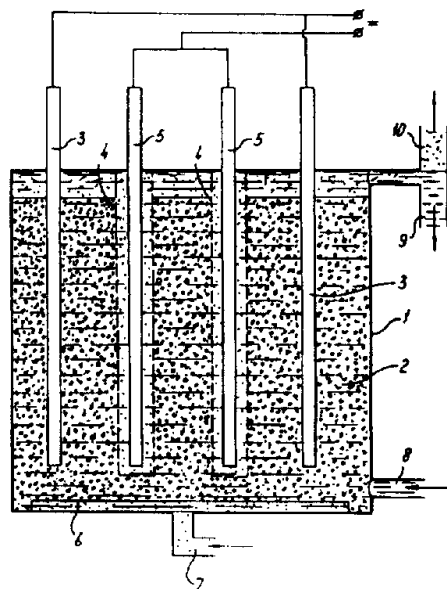
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 净化水的方法及装置

[57]摘要

本发明涉及一种含有有机和/或无机杂质的水的净化方法, 将待处理的水引入装有活性炭填料床的含水反应区域内, 施加一电化学电位, 同时通入臭氧或氢气。本发明还涉及实施所述方法的装置, 它至少包括一装有用作电极的活性炭填料床的反应容器、一个接触电极、一个反电极、一个电绝缘构件、供给料液的部件、排放液体的部件、通入含臭氧气体的部件和排放废气的部件。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、 一种含有有机和 / 或无机杂质的水的净化方法， 其特征在于将待处理的水引入一含水的反应区域内， 该区域内装一活性炭填料床， 对其施加一电化学位， 与此同时将选自臭氧和氢的一反应剂以低于化学计量的量通入其中。

2、 根据权利要求1所述的方法， 其特征在于活性炭填料床由具有表面积至少为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ， 优选为 $200\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 和孔体积至少为 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ ， 优选为 $0.1\sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的颗粒组成。

3、 根据权利要求1或2所述的方法， 其特征在于填料床的电化学位相对于 Hg/HgSO_4 参比电极低10伏， 优选的范围是 $0.1\sim 4$ 伏。

4、 根据权利要求3所述的方法， 其特征在于填料床的电化学位的数值低于电解水所需的电压。

5、 根据前述权利要求中任一权利要求所述的方法， 其特征在于所用电荷量在 O_3 氧化情况下低于 $3.35\text{kAh}/\text{kg COD}$ 或在用 H_2 还原情况下低于 $26.8\text{kAh}/\text{kg CHD}$ 。

6、 根据前述权利要求中任何一项权利要求所述的方法， 其特征在于臭氧用量为 $0.001\sim 0.5\text{ kg O}_3/\text{kg}$ 要去除杂质的 COD ， 优选为 $0.005\sim 0.3\text{ kg COD}$ 和 / 或氢气用量为 $0.001\sim 0.5\text{ kg H}_2/\text{kg}$ 要去除杂质的 CHD ， 优选为 $0.005\sim 0.3\text{ kg H}_2/\text{kg CHD}$ 。

7、 根据前述权利要求中任何一项权利要求所述

的方法，其特征在于在所述反应区域内的温度至少为20℃，优选的为30~80℃。

8、一种装置，该装置至少含有：

一个装有用作电极的活性炭填料床的反应器，

一个接触电极，其安装在填充床内，用作提供或切除电流，

一安装在反应器内的反电极，

使活性炭填料床和反电极电绝缘的部件，

供给料液的部件，

排放料液的部件，

通入含臭氧气体的部件，

排放废气的部件。

9、根据权利要求8所述的装置，其特征在于接触电极和/或反电极以便于拆卸的方式安装。

净化水的方法及装置

本发明涉及一种净化含有机和 / 或无机杂质的水的净化方法，即将待处理的水引入含水的反应区域中，本发明还涉及一种用于该方法的装置。

国际专利申请 PCT / NL90 / 00075 (公开号 WO 90 / 14312) 公开了一种被有害成份如 (芳香族) 烃类和农药污染的水的处理方法，即用臭氧和一种如活性炭催化剂处理被污染的水或气体和 / 或出现在污水中的或由其引起的液态组份，而催化剂可用臭氧连续再生。然而这种方法有这样的缺点，即尽管用于分解杂质的臭氧的消耗量 [以 COD 表示化学需氧量] 比较低，但是对于许多应用来说仍然太高，并且水在反应器中的停留时间相对太长。

荷兰专利申请 9000118 中记载了一种含有有机和 / 或无机杂质的水的净化方法，在此方法中将待处理的水引入含水的反应区域中，通过一个或多个电极将电流施加到该区域中，同时供给一种物质，该物质在此施加的电流的作用下产生与杂质反应的基团，所列举的这类物质的实例包括甲烷、一氧化烷、氢、氨、氧气、臭氧和过氧化氢。在此方法中产生电学基团的物质最好是通过一多孔电极送入反应区域中。在反应区域内的停留时间可以通过提高温度 (优选在 10 至 95°C 范围内来缩短。在此方法中的转化率和电能消耗仍与所期望的有距离。

将电化学反应用于污染控制的方法和装置在 US 3, 915, 822 专利说明书中已有记载。该方法采用了电化学电解槽，电解槽中的电解质含有杂质和不希望有的组分，在含有电化学导电颗粒如碳丸以及多个电极的反应区域中处理该电解质。此导电颗粒可以粒状、球状或其它形式的活性炭。电压是常规的直流电 (DC)、电位梯度在 0.1~10 伏/厘米范围。在这份美国专利所描述的方法中，可以使用诸如 O_3 或 Cl_2 这样的气体反应物。该文献指出在稀释气体中 O_3 混合物可以以微小气泡的形式通入导电颗粒的液态填充床中，在该微小气泡中臭氧的含量为 2~20% 的体积比。该方法并未提出可以使用不足化学计量的臭氧或任何其它反应物。

本发明的目的就是克服上述有关能源消耗和初始原料昂贵的缺陷。

为此，本发明提供了一种含有不希望有的有机和/或无机杂质水的净化方法，在该方法中杂质通过还原反应或氧化反应转化成无害的化合物，将待处理的水引入含水的反应区域中，该区域有一活性炭填充床，向该填充床施加一电化学电位，同时也向其中通入臭氧或氢气。

对于可氧化的杂质的污染程度可以以化学需氧量 (COD) 来定量表示。这涉及标准 USEPA 分析方法，该方法是几乎完全氧化微量污染物所需的氧量来确定的。显然，在臭氧化过程中，由于将氧化引

入到微量污染物的分子中，故也生成反应产物，依据质量守恒定律，假设臭氧分子中的所有氧原子都被有效的利用，那么总希望找到一个等质量的臭氧消耗量作为所还原的COD的量。当发现有低于 $1\text{kg O}_3/\text{kg COD}$ 的数值时，则出现了不足化学计量的臭氧。

类似于COD方法，还可以用一种理论上的化学需氢量(CHD)来确定(对于可还原的杂质)，即，用氢来完全还原在废水中存在的微量污染物所需的氢的量。例如采用 Pd/Cu 催化剂(Th. Tacke 等人，Dechema - Monographie Katalyse, 122, 15 - 27, Frankfurt/M 1991)的硝酸盐还原反应，在升压条件下发生反应： $2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ 。使用硝酸盐和氢气的摩尔重量，如对100mg硝酸盐/每升溶液，则CHD的量为8.06mg H_2/l 。类似地，当发现低于 $1\text{kg H}_2/\text{kg CHD}$ 的较低的氢消耗量时，则出现了不足化学计量的氢。

令人惊异的是根据本发明的方法，出现了臭氧消耗量低于上述臭氧消耗量的结果，也就是说还原每公斤COD，需要低于1公斤臭氧的不足化学计量。对于氢消耗量和CHD降解也同样有效。因而，本发明的特征在于选自臭氧和氢气中的一种反应物以低于化学计量的量同时送入反应区域中。

在反应器中的停留时间减少了，即有显著地优于

WO90/14312 和 NL 9000118 文献中的效果。事实上这是协同效果，所述效果比采用所述2份参考文献的方法所得到的效果总和都更令人满意，这可以由下述的实验为依据来说明。

在本发明的方法中，最好使用这样的一个反应区域，在该反应区域中，活性炭填料床由这样的颗粒组成表面积至少为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $200\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 以及孔体积至少为 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ ，优选的为 $0.1\sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。

通常根据本发明的所用的实施例是它的填料床的电化学电位以 Hg/HgSO_4 为参比电极则低于10伏，优选的在 $0.1\sim 4$ 伏范围内。更具体地说其电化学电位的数值要低于电解水所需的电压，即采用上述结构的电解槽定量地电解水。

水电解的电位与电极材料有关，因而对每种反应器也就不同。碳电极对于生成氢具有相当高的过电位。并且，如果电极材料被沾污，那么有可能水的电解甚至在较低的电极电位下就产生到稍许的程度。存在许多对行反应 (opposing reactions)，但是存在的K和Na离子不会以金属形式沉积在反电极上，然而却产生了氢气并生成了 OH^- 。另一方面重金属的沉积也是有可能的。

电荷消耗比预期要低。在常规的法拉第电化学氧化中，人们总认为引入到微量污染物分子中的每个氧原子都需两个电子。引入氧原子的数量直接取决于降

低此废水COD的量。一般理论比电耗等于： $(n \cdot F) / (3600 \cdot M)$ 单位=kAh / 还原的kg (或 $n \cdot F$ 库仑 / 每摩尔)， n 指参与反应的电子数目， F 为法拉第常数和 M 为微量污染物的摩尔重量，在COD情况是氧或在CHD情况下是氢。又，如果每公斤COD被还原，则低于3.35 kAh 电荷被引入，即低于化学计量的电荷存在。据下文表中涉及的转换率，实际上需要的电流比理论上预期的电流要低些。类似的推测适合于CHD。这就导致了低于26.8kAh/kg CHD 的电荷量。因而，最好在本发明的方法中，所使用的电荷量对于用 O_3 氧化的情况低于3.35kAh/kg，或者对于用 H_2 还原的情况低于26.8kAh/kg。

根据本发明的方法，臭氧或氢气的消耗令人惊讶的低，在本发明的一个实施例中，臭氧的使用量为0.001~0.5 kg O_3 /kg 待去除杂质的 COD，优选为0.005~0.3 kg O_3 /kg COD 和 / 或氢的使用量为0.001~0.5 kg H_2 /kg 待去除杂质的 CHD，优选为0.005~0.3 kg H_2 /kg CHD。

因而本发明的方法所消耗的臭氧低于化学计量的臭氧。这就表明本发明的方法是基于一种完全不同于常规用臭氧氧化的机理。感谢这种特殊的机理，本发明的方法还可适用于不能轻易降解的可氧化物质，比如氯化烃，如氟利昂。在后种情况下产生碳酸盐、氯化物和 / 或氟化物。氨可以降解成无害的氨气。

使用本发明的方法，有可能有用臭氧氧化反应，而用氢还原反应得到良好效果。因而有可能如将溶解于水中的硝酸盐转变成氮气，条件是将氢气以本发明的方法通入。

采用高于室温的温度通常可以对上述效果进行进一步改进。因而本发明的方法最好使反应区中的温度至少为20℃，优选是在30~80℃。这是显而易见的，因为在使用臭氧的常规降解方法中，在升温条件下，会出现明显地降低臭氧在水中的溶解度的效果。在常规的方法中，加压是优先选用的（因为可加速降解过程），这也导致了设备成本的提高。根据本发明的方法，无需升压或者如果需要仅仅在很小的程度上。

本发明还涉及到一种适合于实施上述方法的装置。该装置包括至少一个装有可作为电极的活性炭填料床的反应容器、一个放置在填料床中的接触电极（用于施加或切除电流）、一置于反应容器中的反电极、用于活性炭填料床和反电极的电绝缘部件、供料液部件、排料液部件、通入含臭氧气体的部件、排放废气的部件、所述的用于电绝缘的部件可以是多孔管或半渗透膜。

在本发明的装置中，电极最好是安装成可拆卸式，这样，任何沉积物比如金属都可以从中去除。

附图简要说明：

图1为本发明装置的一个实施例示意图。

图中的符号意义如下：

- 1、 反应容器，
- 2、 活性炭填料床，
- 3、 置于填料床内的接触电极，
- 4、 用于使活性炭填料床与反电极电绝缘的多孔电极网，
- 5、 反电极，
- 6、 气体出口扩散器（它可保证气体在整个活性炭床上均匀地分布），
- 7、 含有臭氧的气体或含氢气的气体入口，
- 8、 （污染的）液体入口，
- 9、 处理过的液体的排放口，
- 10、 废气排放口。

本发明根据实验来加以说明。

所做实验皆用玻璃反应器，此装置在底部装有一气体扩散器，在中心处装有多孔 **PVC** 内管。在此管中，一石墨反电极置于其中，环绕此管有一活性炭床。另外，一石墨管置于床中作为电流集流器，下列数据是令人关注的：

反应器：

长度	= 1 m
内径	= 5 cm
液体流速	= 16 - 20 ml / min
气体流速	= 200 - 300 ml / min

液体体积	=40 ml
活性炭:	
体密度	=380 g/l
粒径	=0.8 mm
总孔体积	=1.0 cm ³ /g
比表面积	=1000-1200m ² /g
碘吸附量	=1050 mg/g
重量	=700 g
反电极:	
材料	=碳
长度	=1.2m
直径	=1.0cm
多孔管:	
材料	=PVC
长度	=1.2m
直径	=1.3cm
恒电位/参比:	
商标	=Bank
类型	=HP-88
参比电极	=Hg/HgSO ₄ 连接于 在液相入口处的 Luggin 毛细管
电流	=0.085-0.200A
电流密度	=2.6-6.1 · 10 ⁻⁴ A /cm ² 最大(沿径

向方向降低)

测试结果总结于表A。

采用 WO90/14312 的方法进行处理作为比较，所得到结果总结于表B中。

这种常规的方法不行，因为仍有过量的COD值，且以绝对数值而言，它消耗了过量的臭氧，而COD的含量仍然很高。

采用 NL9000118 的方法进行处理作为比较，所得结果总结于表C中。

COD的降解结果仍停留在高COD水平上，因而采用此系统得不到高的转化率。

本发明的方法还可用于还原水中的硝酸盐。结果示于表D。

氢消耗和电荷消耗都低于预期化学计量的 $1\text{g H}_2 / \text{g CHD}$ 和 $26.8\text{ kAh} / \text{kg CHD}$ 。

表 A

废水 类型*	停留 时间	臭氧消 耗量	相对参比 电极电压	比电量消耗 [kAh/kgCOD]	耗电量 [kWh/kgCOD]	COD [mg/l]	COD [mg/l]	转化率 %
A	20	0.26	2.60	0.028	0.09	4800	1100	74
	26	0.80	2.60	0.026	0.10	4800	988	79
B	24	0.024	2.60	0.0083	0.013	71000	12400	83
	24	0.048	2.60	0.0029	0.011	71000	20000	72

*) A型废水含有(特别是)石油磺酸盐、油酸和碳酸盐。

*) B型废水含有(特别是)2-氯-1,2-环氧丙烷衍生物, 烯丙基氯衍生物和氯离子。

表 B

废水类型	停留时间 (分)	臭氧消耗 [gO ₃ /gCOD]	相对于参比电极电压 (伏)	耗电量 [kWh/kgCOD]	COD _入 [mg/l]	COD _出 [mg/l]	转化率 %
A	68	6.8	0	0	3700*	3255	12
	68	2.5	0	0	3700*	2985	21
B	81	3.9	0	0	54260	16881	69
	133	5.3	0	0	54260	13310	75

未能得到较高的转化率。

*) A型显示出波动, 这是因为进入液体的成份和pH值的变化。

表 C

废水类型	停留时间 (分)	臭氧消耗 [gO ₃ /gCOD]	相对参比电极电压 (伏)	耗电量	COD _入 [mg/l]	COD _出 [mg/l]	转化率 %
A	120	0	-	-	7680	7680	0
B	60	0	1.8	0.19	61000	35000	48
	120	0	1.8	0.42	61000	36000	41

未能得到高转化率。

表 D

停留时间 (分)	氢气消耗 [gH ₂ / gCHD]	相对于参比电极电压 (伏)	比电量消耗 [kAh/kg CHD]	耗电量 [kAh/kg CHD]	cNO ₃ ⁻ [mg/l]	cNO ₃ ⁻ [mg/l]	转化率 %
84	0.69	4	4.44	20.0	886	267	71
84	0.66	4	6.03	22.6	886	319	64

说明书附图

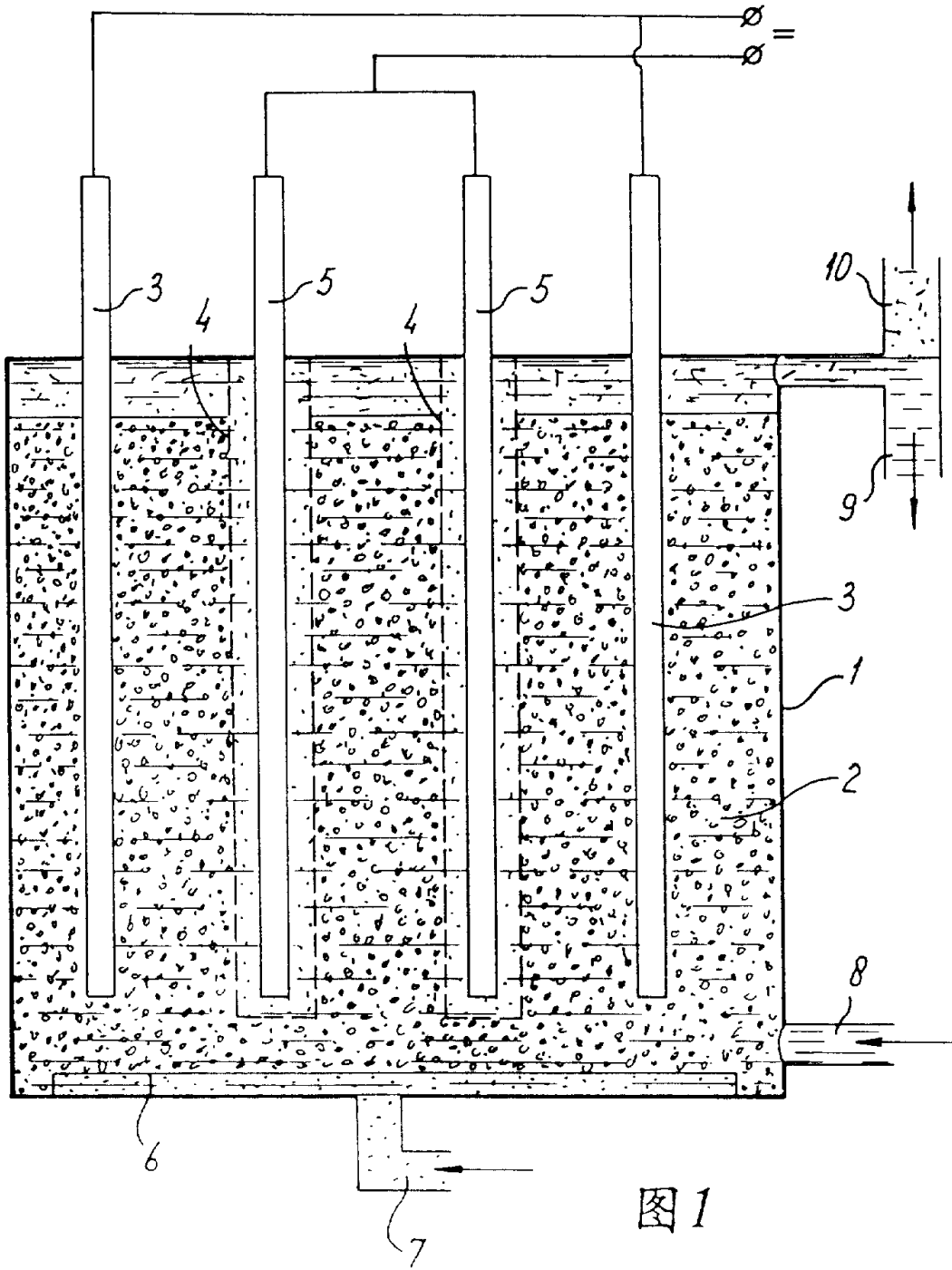


图1