



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112723494 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 13

(21) 申请号 202110067753.4

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.19

审查员 蔡文婷

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112723494 A

(43) 申请公布日 2021.04.30

(73) 专利权人 东莞理工学院

地址 523000 广东省东莞市松山湖科技产
业园区大学路1号

(72) 发明人 林辉 彭晗君

(74) 专利代理机构 北京华际知识产权代理有限

公司 11676

专利代理师 叶玉凤 冯春回

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

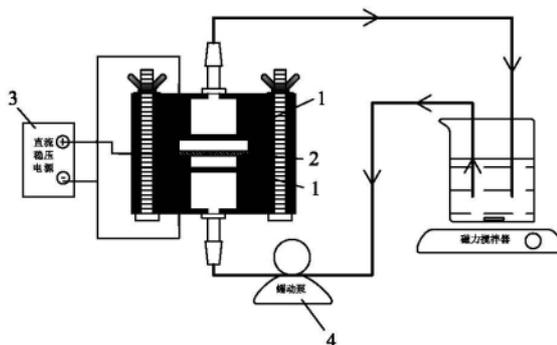
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术

(57) 摘要

本发明公开一种电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术,其利用过硫酸盐的阴极电活化产生活性自由基以及氢离子的特点,开发了一种新的水处理技术,可实现水中难降解有机物以及氮元素的高效同步去除。本发明以一种可高效活化过硫酸盐以及催化硝酸盐还原的双功能电催化膜,以及电活化过硫酸盐技术为核心,构建了一种循环过滤流模式的电化学水处理体系,并在实际工业污水的深度处理中的应用取得了令人满意的效果。本发明将电化学体系的氧化降解有机物与还原去除硝酸盐的能力结合起来,进一步拓展了电化学水处理技术的应用范围,为电化学水处理技术的发展提供新的方向。



1. 一种电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:构建一个循环过滤流的电解体系,该电解体系以阴极-阳极-阴极顺序,间隔一定距离排列;所述阴极材料采用Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜,该双功能电催化膜是以TiO₂-NTA为中间层,TiO₂-NTA中间层的表面密布凹陷的纳米管阵列,TiO₂-NTA中间层通过脉冲恒流电沉积形成Cu、Co过渡金属离子催化层表面,其中Cu、Co金属离子同时负载到纳米管内壁面上;所述阳极材料采用网状钌铱电极,阴极与阳极分别通过导线与直流稳压电源的负极及正极连接;采取恒流模式进行电解,电流密度采取 20~40 mA/cm²,并且采用蠕动泵作为电解体系水流循环的驱动力,蠕动泵设置转速为20-50r/min,又通过投加过硫酸盐来促进难降解有机物的氧化降解,控制电解体系的pH值在5-8之间;

投加过硫酸盐的方式选择分次投加,PDS的投加量设置为单次投加10mM;

所述Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜是经过以下工艺制备而成,

步骤1,取材:取一片多孔钛基材;

步骤2,高压电解:对多孔钛基材进行超声清洗后烘干;将该多孔钛基材作为阳极,Pt片作为阴极在配制的电解液中高压电解2~4次,每次电解30~60min;电解结束后,将电极片取出洗净烘干;

在步骤2中,对多孔钛基材进行超声清洗烘干后采用100目砂纸打磨多孔钛基材表面,并依次采用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗10min,重复两次,洗净的多孔钛基材置于电热鼓风干燥箱中,在55℃下干燥,以确保多孔钛基材的洁净;

步骤2中,配制的电解液组成成分为:按重量百分比计,97%~98.5%的乙二醇溶液,1.25%~2.75%的去离子水,0.15%~0.25%的氟化钠或氟化铵;

步骤3,退火:在马弗炉中,450~550℃退火1~3h,自然冷却至室温后取出并洗净烘干,制得TiO₂-NTA中间层,TiO₂-NTA中间层的表面密布凹陷的纳米管阵列;

步骤4,电化学沉积:将上述已制得TiO₂-NTA中间层的Ti/TiO₂-NTA电极作为阴极,超声洗净烘干的多孔钛基材作为阳极,置于配制的含Cu、Co过渡金属离子的电沉积液中,进行脉冲恒流电沉积1~3次,每次10~20min,电沉积结束后,将电极取出洗净烘干,制得可高效活化过硫酸盐与催化硝酸根还原的双功能电催化膜;

在步骤4中,配制含Cu、Co过渡金属离子的电沉积液采用方法是,分别称取一定重量份的五水硫酸铜与七水合硫酸钴,量取合适重量份的去离子水,将三者合并转移至烧杯中,超声10min混匀,用10%硫酸调节pH至4.0而制得,其中按重量份计,五水硫酸铜1份、七水合硫酸钴1份、去离子水100份。

2. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:阴极材料采用直径30mm,孔径20μm,厚度2mm的Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜。

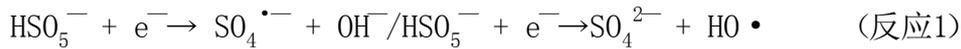
3. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:阳极材料采用直径30mm,厚度1mm网状钌铱电极。

4. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:电解体系处理工业废水时,设定蠕动泵转速为30r/min,电流密度为40mA/cm²。

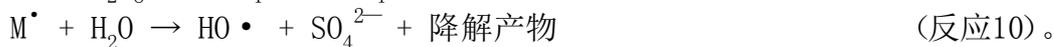
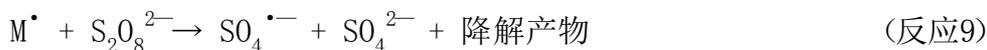
5. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处

理方法,其特征在于:过硫酸盐为单过硫酸盐混合物,其中起作用的物质为单过硫酸根离子(HSO_5^-);或者是过二硫酸盐,包括过二硫酸钠、过二硫酸钾以及过二硫酸铵其中的一种或多种混合物,其中起作用的物质为过二硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)。

6. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:过硫酸盐促进硝酸盐降解的机理为:过硫酸根在电极表面的活性位点得电子发生断键裂解(反应1、2)、过硫酸根活化产生的硫酸根自由基进一步与水分子反应,生成羟基自由基、硫酸根离子与氢离子(反应3),氢离子促进了硝酸根在电极表面得电子还原(反应4-6):



7. 根据权利要求6所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:过硫酸盐促进有机物降解的机理为:过硫酸盐活化过程中会产生羟基自由基和硫酸根自由基,这些自由基具有强氧化性,可以无选择性地与有机物进行链式反应,进而将有机物彻底矿化:



8. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:所述电解体系在进行污水降解之前,先在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,电解高浓度的硫酸钠溶液20-30min,重复两次,以活化电极并使电极性能达到稳定。

9. 根据权利要求1所述的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理方法,其特征在于:所述电解体系在进行污水降解之前,首先使用孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 的水系滤膜对实际工业污水进行真空抽滤。

电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学水处理领域技术,尤其是指一种电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术。

背景技术

[0002] 在市政污水以及大多数的工业污水中,都同时含有有机物和氮元素这两种污染物。无机氮元素在水体中的存在形态主要为离子态,包括硝酸根、亚硝酸根、氨根,其中亚硝酸根不稳定易被氧化为硝酸根。针对污水中的有机物与氨氮可采用高级氧化法同步去除,但高级氧化法无法去除处于最高价态的硝酸盐氮。

[0003] 目前可以实现同步去除水中有机物与总氮的方法只有生物法,如活性污泥法中典型的A/O、A/A/O工艺,氧化沟工艺等。生物法利用微生物自身的生长代谢作用,通过硝化-反硝化过程,硝化作用先将氨氮转化为硝酸盐氮,再通过反硝化将硝酸盐氮转化为氮气,实现水体氮元素的去除。生物法工艺条件成熟,设备运行维护简单方便,处理效果理想;但其效率不高,水力停留时间较长,构筑物体积大,占地面积广,且对水质条件具有一定要求,需要调控碳氮比,针对有机物浓度较低的污水还需添加碳源,容易造成资源浪费。生物法在我国的市政污水处理厂中已有广泛应用。而工业污水因其水质差异大,水量变化大,且出水温度相对较高,不宜直接使用生物法进行处理,需要先进行预处理。再者,微生物反硝化的过程是一个需要消耗有机物的代谢过程,工业污水往往含有较高浓度微生物难以利用的难降解有机物,这就造成了工业污水二级生化处理出水中硝酸盐浓度高,不符合排放标准的现象。离子交换法、电渗析、反渗透或催化还原等技术可以作为深度处理技术进一步削减工业污水二级生化出水中的硝酸盐,使其达到排放标准。其中电渗析、反渗透等膜分离深度处理工艺去除硝酸盐的效率高,效果好,但同时存在成本高昂,过滤过程中产生的浓水难处理的问题。另一方面,这些技术仅仅实现了硝酸盐的浓缩转移,不能从根本上解决硝酸盐污染的问题。而催化还原技术则可以实现硝酸盐还原转化为氮气或更低价态的氨氮,彻底实现硝酸盐的还原去除。

[0004] 近年来,电化学催化还原硝酸盐的水处理技术得到国内外学者的广泛研究。与其它催化还原技术相比,电催化还原技术的作用条件温和,可控性强,且容易实现自动化管理,在实际推广应用具有较大潜力。值得注意的是,在电化学处理系统中,阳极具有氧化降解有机物与氨氮的能力,阴极具有还原去除硝酸根的能力。因此,电化学水处理技术有望取代微生物法成为下一代实现有机物与总氮同步去除的水处理技术方法。

[0005] 为提高难降解有机物在电化学体系中的氧化降解效率,研究人员在电化学体系中引入了自由基反应,并开发出了以电芬顿、电活化过硫酸盐等为代表的一系列新型电化学水处理技术。研究发现,过硫酸盐电活化的过程在阴极发生,并且产生的硫酸根自由基易与水分子结合并转化为羟基自由基以及氢离子,而硝酸盐的还原过程是一个消耗氢的过程,并且硝酸盐的还原也发生在阴极。本发明以此为切入点,以一种可高效活化过硫酸盐以及

催化硝酸盐还原的双功能电催化膜为核心,构建一个可同步促进有机物降解与氮元素去除的电化学体系。在此体系中,过硫酸盐在阴极活化产生硫酸根自由基、羟基自由基以及氢离子,其中,硫酸根自由基与羟基自由基可以促进有机物与氨氮的氧化降解,氢离子可以促进硝酸盐的还原,从而实现同步促进污水中的有机物降解与氮元素去除。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明针对现有技术存在之缺失,其主要目的是提供一种电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术,以一种可高效活化过硫酸盐以及催化硝酸盐还原的双功能电催化膜,以及电活化过硫酸盐技术为核心,可实现在非生物体系中进行有机物与氮元素的同步去除,以解决生物法脱氮的水力停留时间长,处理效率低,构筑物占地广等问题,并为过硫酸盐在水处理中的应用研究提供了新方向。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用如下之技术方案:

[0008] 一种电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术,构建一个循环过滤流的电解体系,该电解体系以阴极—阳极—阴极顺序,间隔一定距离排列,阴极材料采用Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜,该双功能电催化膜是以TiO₂-NTA为中间层,TiO₂-NTA中间层的表面密布凹陷的纳米管阵列,TiO₂-NTA中间层通过脉冲恒流电沉积形成Cu、Co过渡金属离子催化层表面,其中Cu、Co金属离子同时负载到纳米管内壁上;阳极材料采用网状钌铱电极,阴极与阳极分别通过导线与直流稳压电源的负极及正极连接,采取恒流模式进行电解,电流密度采取20-40mA/cm²,并且采用蠕动泵作为电解体系水流循环的驱动力,蠕动泵设置转速为20-50r/min,又通过投加过硫酸盐来促进难降解有机物的氧化降解,控制电解体系的pH值在5-8之间。

[0009] 本发明与现有技术相比具有明显的优点和有益效果,具体而言,由上述技术方案可知,本发明以一种可高效活化过硫酸盐以及催化硝酸盐还原的双功能电催化膜,以及电活化过硫酸盐技术为核心,开发了一种可同步促进有机物降解与氮元素去除的电化学水处理技术,可实现在非生物体系中进行有机物与氮元素的同步去除,以解决生物法脱氮的水力停留时间长,处理效率低,构筑物占地广等问题,并为过硫酸盐在水处理中的应用研究提供了新方向。

[0010] 与传统的电化学水处理技术相比,本发明最大的优势在于巧妙地结合了电化学体系的氧化与还原能力。通过在电化学体系中应用一种可活化过硫酸盐与可促进硝酸盐还原的双功能电催化膜,本发明可以使过硫酸盐在阴极高效活化,产生具有强氧化能力的羟基自由基以及硫酸根自由基有效提高污水中有机物的降解率,同时实现硝酸盐在阴极的催化还原,从而达到同步去除污水中有机物与硝酸盐的目的。将本发明应用于含硝酸盐的实际污水治理中,在进水浓度COD为286±22mg/L,硝酸盐浓度为192±18mg/L,PDS投加量为10±5mmol/L的情况下,电解120±30min,出水COD浓度下降到32±5mg/L,硝酸盐浓度降至7±5mg/L,PDS浓度降至0mmol/L。COD去除率约为89.6%,硝酸盐去除率约为96.1%,PDS完全活化。

[0011] 为更清楚地阐述本发明的结构特征和功效,下面结合附图与具体实施例来对本发明进行详细说明。

附图说明

[0012] 图1是本发明之实施例的连续流过滤模式的电化体系示意图。

[0013] 图2是本发明之实施例的Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜示意图。

[0014] 图3是本发明之实施例4中 COD的剩余率。

[0015] 图4是本发明之实施例4中硝酸盐的剩余率。

[0016] 图5是本发明之实施例5中不同PDS投加方式COD的剩余率。

[0017] 图6是本发明之实施例5中不同PDS投加方式硝酸盐的剩余率。

[0018] 附图标识说明：

- | | | |
|--------|-----------|------------------------------|
| [0019] | 1、阴极 | 101、TiO ₂ -NTA中间层 |
| [0020] | 102、纳米管阵列 | 103、Cu、Co过渡金属离子 |
| [0021] | 2、阳极 | 3、直流稳压电源 |
| [0022] | 4、蠕动泵。 | |

具体实施方式

[0023] 本发明涉及的电活化过硫酸盐促进难降解有机物与氮元素同步去除的水处理技术,采用阳极-阴极-阳极的三电极循环过滤流模式的电化体系,图1是连续流过滤模式的电化体系具体结构,其应用于工业污水的电解处理。

[0024] 所述电化体系以阴极-阳极-阴极顺序,间隔一定距离排列,阴极1材料采用直径30mm,孔径20μm,厚度2mm的Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜,阳极2材料采用直径30mm,厚度1mm网状钨电极,阴极1与阳极2分别通过导线与直流稳压电源3的负极及正极连接,采取恒流模式进行电解,电流密度采取20-40mA/cm²;电化体系采用蠕动泵4作为电化体系水流循环的驱动力,优选的,蠕动泵设置转速为20-50r/min。电化体系通过投加过硫酸盐来促进难降解有机物的氧化降解,并且控制电化体系的pH值在5-8之间。

[0025] 其中,如图2所示,阴极1即系Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜具有TiO₂-NTA中间层101,TiO₂-NTA中间层的表面密布凹陷的纳米管阵列102,TiO₂-NTA中间层通过脉冲恒流电沉积形成Cu、Co过渡金属离子103催化层表面,其中Cu、Co金属离子同时负载到纳米管内壁面上。其与传统的电化阴极材料相比,本发明最大的优势在于可以同时实现过硫酸盐活化以及硝酸盐催化还原这两种功能。

[0026] 所述Ti/TiO₂-NTA/Cu-Co双功能电催化膜是经过特定工艺制备而成,具体步骤如下:步骤1,取材:取一片多孔钛基材;步骤2,高压电解:对多孔钛基材进行超声清洗后烘干;将该多孔钛基材作为阳极,Pt片作为阴极在配置的电解液中高压电解2~4次,每次电解30~60min;电解结束后,将电极片取出洗净烘干;步骤3,退火:在马弗炉中,450~550℃退火1~3h,自然冷却至室温后取出并洗净烘干,制得TiO₂-NTA中间层,TiO₂-NTA中间层的表面密布凹陷的纳米管阵列;步骤4,电化沉积:将上述已制得TiO₂-NTA中间层的Ti/TiO₂-NTA电极作为阴极,超声洗净烘干的多孔钛基材作为阳极,置于配置的含Cu、Co过渡金属离子的电沉积液中,进行脉冲恒流电沉积1~3次,每次10~20min,电沉积结束后,将电极取出洗净烘干,制得可高效活化过硫酸盐与催化硝酸根还原的双功能电催化膜。

[0027] 其中,在步骤1中,多孔钛基材优选定制孔径为10-20μm,直径为20-50mm,厚度为1-2mm的钛片。多孔钛基材是一种新型结构与功能的材料,其可以在较轻的重量下有效地发挥

力学性能和结构性能。与实心无孔材料相比,多孔钛融合了钛金属与多孔材料的特性,能够减轻材料的量而不削弱其强度,同时保持高的韧性和耐腐蚀性,尤其是多孔结构可以有效提高比表面积。

[0028] 在步骤2中,对多孔钛基材进行超声清洗后烘干的方法优选采用100目砂纸打磨孔钛基材表面,并依次采用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗10min,重复两次,洗净的多孔钛基材置于电热鼓风干燥箱中,在55℃下干燥,以确保多孔钛基材的洁净。以及,步骤2中,配置的电解液组成成分优选为:重量比为97%~98.5%的乙二醇溶液,1.25%~2.75%的去离子水,0.15%~0.25%的氟化钠或氟化铵,电解液的性质对Ti的氧化以及TiO₂的溶解过程具有重要影响,是决定TiO₂纳米管形貌的主要影响因素之一。现有研究表面,含氟离子的有机电解液是更有效的电解液类型。其中有机电解液中氟离子及水的含量是影响TiO₂电解效率的因素之一。若电解液中水的含量过高,则会发生析氢与析氧反应,大大降低Ti氧化反应的效率。氟离子是参与TiO₂溶解的反应物之一,若氟离子浓度过高,TiO₂溶解过快,无法形成规则的管状结构。尤其是,步骤2中,高压电解采用直流稳压电源,电压采用50-70V。而传统的电解是采用低压,一般是3-20V,现在采用高压电解可以增加电解的效率,可以将电解时间从传统的3小时以上缩短至30-60分钟。再有,步骤2高压电解时,优选将两片30mm*30mm*0.1mm尺寸的Pt片电极作为阴极,预先洗净干燥的多孔钛基材为阳极,三者以同等间距1.5cm置于电解池内,以直流稳压电源作为电源,设置恒定电压60V,电流设置为最大值,恒压电解1h,以实现多孔钛基材的阳极氧化。

[0029] 在步骤4中,配置含Cu、Co过渡金属离子的电沉积液采用方法优选是,分别称取一定重量份的五水硫酸铜与七水合硫酸钴,量取合适重量份的去离子水,将三者合并转移至烧杯中,超声10min混匀,用10%浓硫酸调节pH至4.0而制得,其中按重量份计,五水硫酸铜1份、七水合硫酸钴1份、去离子水100份。Cu、Co过渡金属离子的比重不宜过多或过少,因太少则负载量少,太多则覆盖的颗粒过大,比表面积变小,活性电位少,电催化效果不佳。

[0030] 在步骤4中,电化学沉积优选采用电化学工作站计时恒电位模式实现脉冲恒流电沉积,通过调整阴极电流、阳极电流、阴极时间与阳极时间以及数据记录间隔与循环次数的工作参数可以实现脉冲电流输出,脉冲恒流电沉积的操作参数为:平均电流密度为15mA/cm²,脉冲频率50Hz,占空比40%,沉积时间10min。优选地,本发明简单地利用上海辰华chi660e电化学工作站中的计时电位(Chronopotentiometry,CP)模式实现了脉冲恒流电沉积。

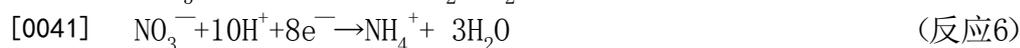
[0031] 本发明双功能电催化膜以多孔钛片为基材,利用原位阳极氧化制备TiO₂-NTA中间层(亦称为TiO₂纳米管阵列中间层)并通过电沉积法在表面负载Cu、Co金属离子。钛电极本身性能稳定,工作寿命长,耐腐蚀性好。TiO₂纳米管阵列是TiO₂的一种存在形态,这种形态下的TiO₂具有大比表面积、高深宽比。引入TiO₂纳米管阵列中间层的钛电极,在同等面积下,可以负载更多的金属离子,为电化学催化反应提供更多的活性位点。电催化膜的功能取决于沉积的金属离子类型,例如Cu、Co离子针对硝酸盐的电催化还原以及过硫酸盐的电活化都具有较好的效果,本发明通过在电极表面引入Cu、Co金属元素可以同时实现过硫酸盐的高效电活化以及硝酸盐的电催化还原。并且在电催化膜表面同时引入两种金属离子,可以达到一加一大于二的效果。换句话说,同时负载了Cu、Co两种金属离子的电催化膜,其活化过硫酸盐以及催化硝酸盐还原的效果都比单金属负载的电催化膜效果好。

[0032] 本发明的所述体系采用蠕动泵作为电解体系水流循环的驱动力,蠕动泵设置转速为20-50r/min。转速的选择数据在20-50r/min是因为如果转速过低,水流速太慢,电解过程中产生的纳米气泡,容易在电极表面累积,影响电解效果,并且会导致电压剧烈变化,反应体系失稳。反之,如果转速过高,流速过快,水流冲击力大,对电催化膜本身催化层稳定性产生不利影响,并且流速过快,电极表面的水流剪切力过大,不利于反应物与活性位点结合,影响处理效果。

[0033] 优选地,本发明采取恒流模式进行电解,电流密度采取20-40mA/cm²。如果电流密度过低,电极电势达不到有机物与氨氮的氧化反应势垒或硝酸盐与亚硝酸盐的还原反应势垒,则不发生反应。但若电流密度过高,电极电势大大超过所需的反应势垒,则会导致能源的浪费。

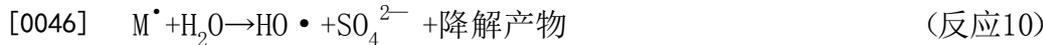
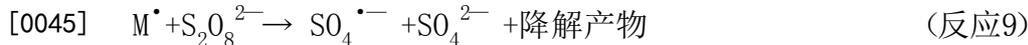
[0034] 再有,在本发明中,电化学体系中的过硫酸盐投加方式可以采取单次投加,也可以采取多次投加,在实际工程应用中,还可以通过投药系统直接控制水体中过硫酸盐的浓度。过硫酸盐的投加量则主要取决于具体的水质条件。因为,在电化学体系中引入不足量的过硫酸盐会使反应的效率降低,反应时间延长,并且会导致有机物与总氮去除不彻底。而过量引入过硫酸盐会使得硫酸根自由基之间发生自淬灭反应,导致过硫酸盐利用率降低,造成资源浪费,同时,过硫酸盐的大量使用大大增加了水处理的成本。过硫酸盐的投加量由污水中的难降解有机物浓度以及硝酸盐浓度两个水质指标共同确定。根据难降解有机污染物彻底矿化所需要的硫酸根自由基以及羟基自由基的量来确定一个过硫酸盐的投加量。再根据硝酸盐还原所需氢原子的最大值,以及过硫酸盐活化过程中产生的氢离子的差值导致的pH变化来确定另一个过硫酸盐的投加量。一般要求电化学体系的pH值在5-8之间,过酸或过碱的环境都不利于电化学氧化还原反应的进行。比较上述两个计算得到过硫酸盐投加量数值,取其中较小的一个值。在实际操作过程中,此计算方法仅作为参考,具体投加量可通过预实验进行确定。而对于投加方式的确定主要却决于过硫酸盐的使用量以及过硫酸盐的活化速率,同样需要具体情况具体分析。通常情况下,在电解条件一定时,过硫酸盐的活化速率是一个定值,但不排除水质的变化会影响过硫酸盐活化速率的可能。在过硫酸盐使用量较小,活化时间与反应时间接近时,可采取单次投加的方式;在过硫酸盐使用量较大或活化时间远小于反应时间时,则应考虑多次投加的方式,避免了一次投加大量过硫酸盐引起的硫酸根自由基自淬灭反应的发生,可以有效提高过硫酸盐利用率以及反应速率。

[0035] 所述过硫酸盐促进硝酸盐降解的机理为:过硫酸根在电极表面的活性位点得电子发生断键裂解(反应1、2)过硫酸根活化产生的硫酸根自由基进一步与水分子反应,生成羟基自由基、硫酸根离子与氢离子(反应3),氢离子促进了硝酸根在电极表面得电子还原。



[0042] 本发明通过在上述连续流模式的电化学过滤系统中引入过硫酸盐,来促进难降解有机物的氧化降解。所述过硫酸盐促进有机物降解的机理为:过硫酸盐活化过程中会产生

羟基自由基和硫酸根自由基,这些自由基具有强氧化性,可以无选择性地与有机物进行链式反应,进而将有机物彻底矿化。具体描述如下:



[0047] 进一步,所述过硫酸盐为过一硫酸盐或过二硫酸盐,其中起作用的为过硫酸氢根(HSO_5^-)或过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$),因此过一硫酸氢钾复合盐和/或过二硫酸钾、过二硫酸钠、过二硫酸铵等含有或能在水中水解产生过硫酸氢根(HSO_5^-)或过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)的盐类都能在本发明使用。

[0048] 为更好说明本发明的应用效果,兹以优选的如下5个实施例,并结合附图作详细说明如下。

[0049] 实施例皆采用阳极-阴极-阳极的三电极循环过滤流模式的电解体系来进行实际工业污水的电解实验。在本例中,阳极采用网状钨铈电极,厚度为1mm。在进行实际工业污水降解实验以前,先用上述装置在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下,电解高浓度的硫酸钠溶液20-30min,重复两次,以活化电极并使电极性能达到稳定。本发明处理的实际工业污水,其主要水质指标参数如表1所示。在电解处理前,首先使用孔径为 $0.22\mu\text{m}$ 的水系滤膜对实际工业污水进行真空抽滤,以防止较大颗粒物堵塞多孔电极导致的水通量降低的现象发生。

[0050] 表1垃圾渗滤液二级生化出水水质指标

水质指标	pH	TOC	COD	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	电导率
单位	/	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mS/cm^2
水质参数	6~8	110~118	286~308	1.2~1.9	43.4~47.4	4.5~5

[0052] 实施例1

[0053] 实施例1在于探究蠕动泵转速设置对实际工业污水处理效果的影响。

[0054] 本实施例采用电解体系为60mL的实际工业废水,蠕动泵转速分别设置为10、30、60、100r/min,电流密度设置为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,PDS的投加量设置为10mM,分别在电解0、5、10、20、30、60、90、120min取样分析,检测的水质指标包括PDS浓度,COD浓度以及硝酸盐浓度。实验结果如表2所示。

[0055] 表2蠕动泵转速对实际工业污水处理效果的影响

蠕动泵转速(r/min)	10	30	60	100
PDS剩余率(%)	0	0	10	45
COD去除率(%)	70.3	89	48	27
硝酸盐去除率(%)	77	96.1	51	32

[0057] 由表2可知,当蠕动泵转速在30 r/min时,其PDS剩余率为零、COD去除率在89%、硝酸盐去除率在96.1%,污水处理效果最理想。

[0058] 实施例2

[0059] 实施例2在于探究电流密度设置对实际工业污水处理效果的影响。

[0060] 本实施例采用电解体系为60mL的实际工业废水,蠕动泵转速分别设置为30r/min,电流密度设置为10、20、30、40 mA/cm^2 ,PDS的投加量设置为10mM,分别在电解0、5、10、20、30、

60、90、120min取样分析,检测的水质指标包括PDS浓度,COD浓度以及硝酸盐浓度。实验结果如表3。

[0061] 表3电流密度对实际工业污水处理效果的影响

[0062] 电流密度 (mA/cm ²)	10	20	30	40
PDS剩余率 (%)	8	0	0	0
COD去除率 (%)	63	89	90	92
硝酸盐去除率 (%)	72	96.1	96.7	96.9

[0063] 由表3可知,当电流密度在40 mA/cm²时,其PDS剩余率为零、COD去除率在92%、硝酸盐去除率在96.9%,污水处理效果最理想。

[0064] 实施例3

[0065] 实施例3在于探究过硫酸盐投加量对实际工业污水处理效果的影响。

[0066] 本实施例采用电解体系为60mL的实际工业废水,蠕动泵转速分别设置为30r/min,电流密度设置为20mA/cm²,PDS的投加量分别设置为5、10、20、30mM,分别在电解0、5、10、20、30、60、90、120min取样分析,检测的水质指标包括PDS浓度,COD浓度以及硝酸盐浓度。实验结果如表4所示。

[0067] 表4 PDS投加量对实际工业污水处理效果的影响

[0068] PDS投加量 (mM)	5	10	20	30
PDS剩余率 (%)	0	0	9	33
COD去除率 (%)	69	89	86	82
硝酸盐去除率 (%)	82	96.1	91	90

[0069] 由表4可知,当PDS投加量在10 mM时,其PDS剩余率为零、COD去除率在89%、硝酸盐去除率在96.1%,污水处理效果最理想。

[0070] 实施例4

[0071] 实施例4在于探究过硫酸盐的加入对实际工业污水处理效果的影响。

[0072] 本实施例采用电解体系为60mL的实际工业废水,蠕动泵转速分别设置为30r/min,电流密度设置为40mA/cm²,PDS的投加量设置为单次投加10mM。分别在电解0、5、10、20、30、60、90、120min取样分析,检测的水质指标包括PDS浓度,COD浓度以及硝酸盐浓度。实验结果如图3和图4所示。

[0073] 参见图3和图4,本实施例是以“循环+通电+10 mM PDS”的投加量进行实验。与实施例4同等条件下,还进行了两个对比实验,其一是采用“循环+通电”的对比实验,其二是仅采用“循环”的对比实验,从实验数据来看,相比两个对比实验,本实施例取样分析结果表明本发明的方案对污水处理效果更好,COD剩余率更低,硝酸盐剩余率更低。

[0074] 实施例5

[0075] 实施例5在于探究过硫酸盐投加方式对实际工业污水处理效果的影响。

[0076] 本实施例采用电解体系为60mL的实际工业废水,蠕动泵转速分别设置为30r/min,电流密度设置为20mA/cm²,PDS的投加量设置为20mM,分别设置投加方式为单次投加,两次投加以及四次投加。①单次投加实验一次性加入20mM PDS,通电电解;②两次投加实验为,每次投加10mMPDS,分别在反应0min以及反应60min时投加;③四次投加实验为,每次投加5mMPDS,分别在反应0min,30min,60min以及90min时投加。分别在电解0、5、10、20、30、60、

90、120min取样分析,检测的水质指标包括PDS浓度,COD浓度以及硝酸盐浓度。实验结果如图5和图6所示。由实验数据可知,过硫酸盐的投加量主要取决于具体的水质条件。

[0077] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明的技术范围作任何限制,故凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

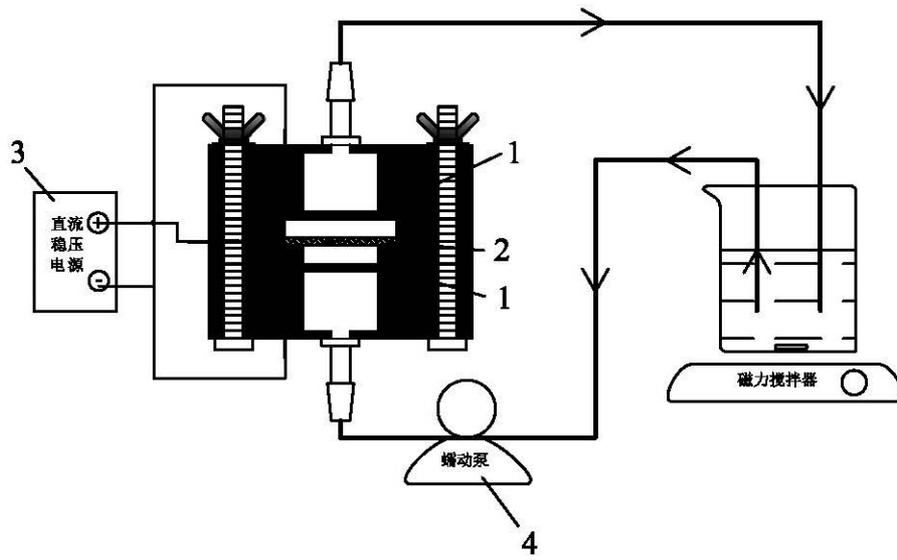


图1

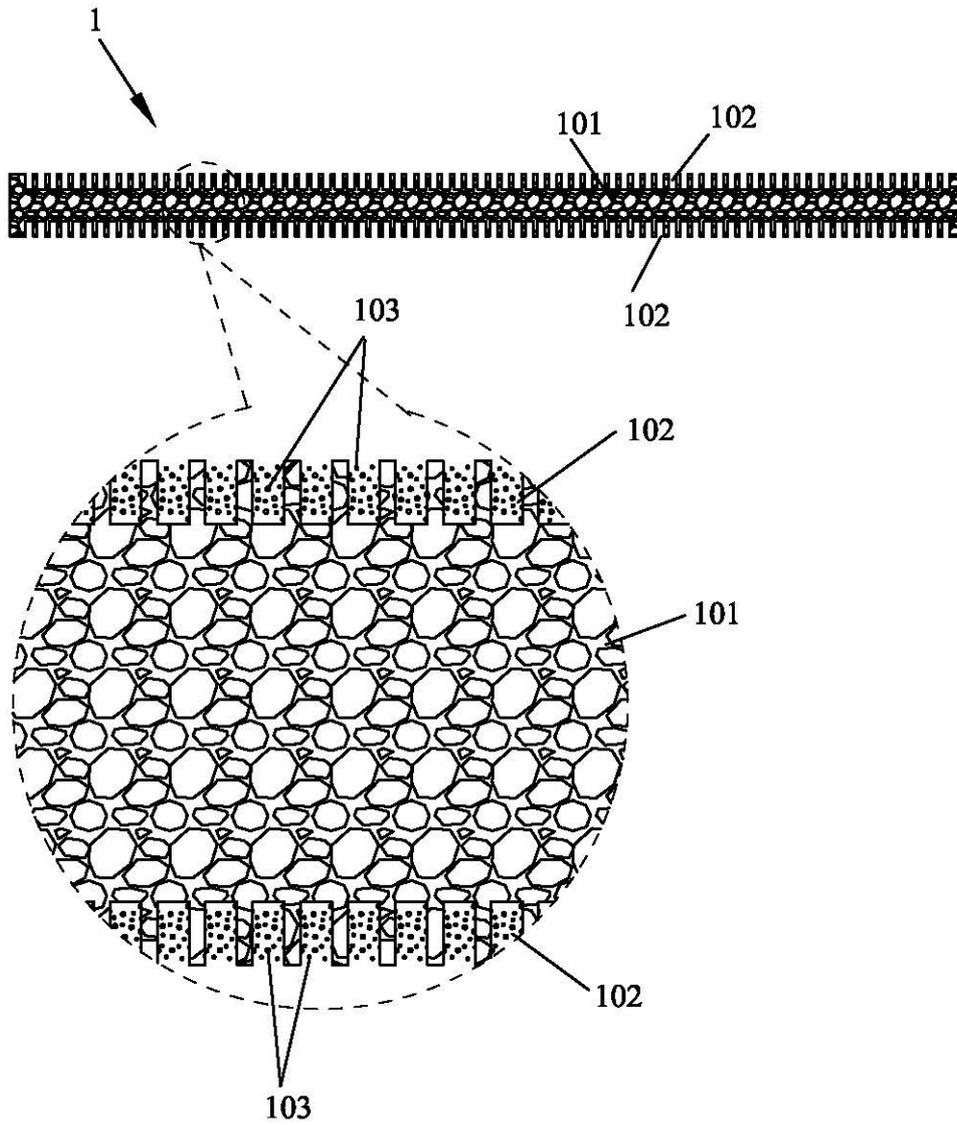


图2

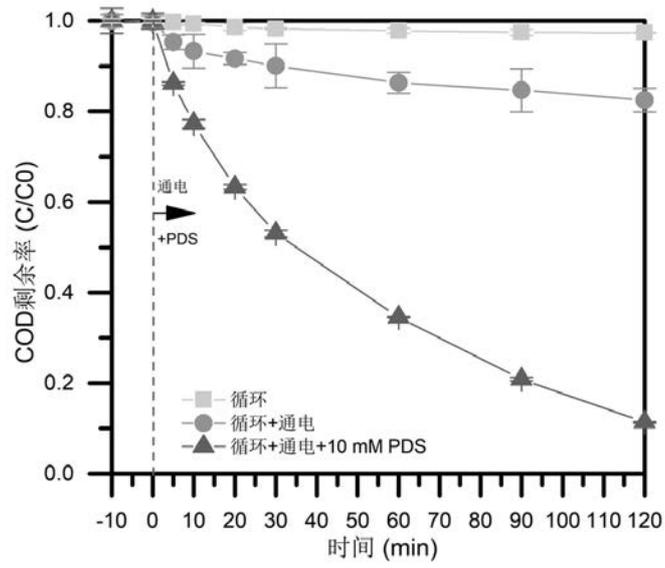


图3

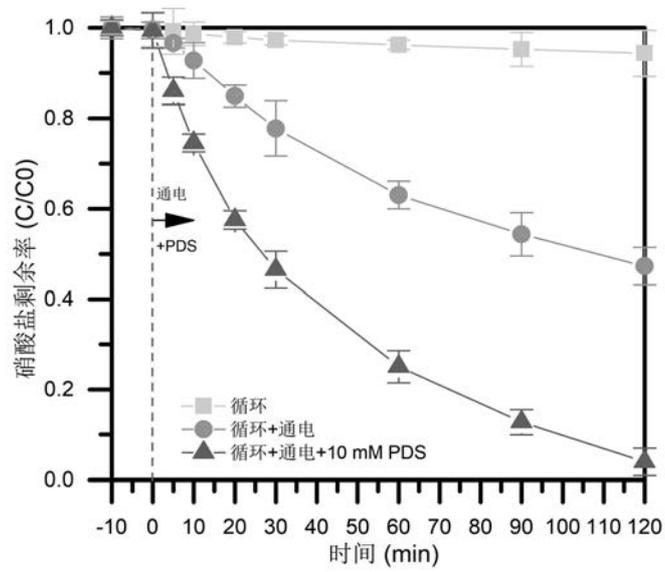


图4

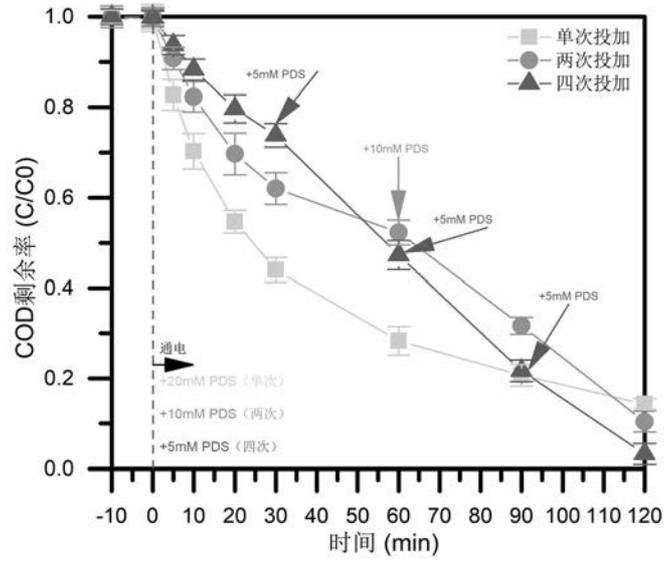


图5

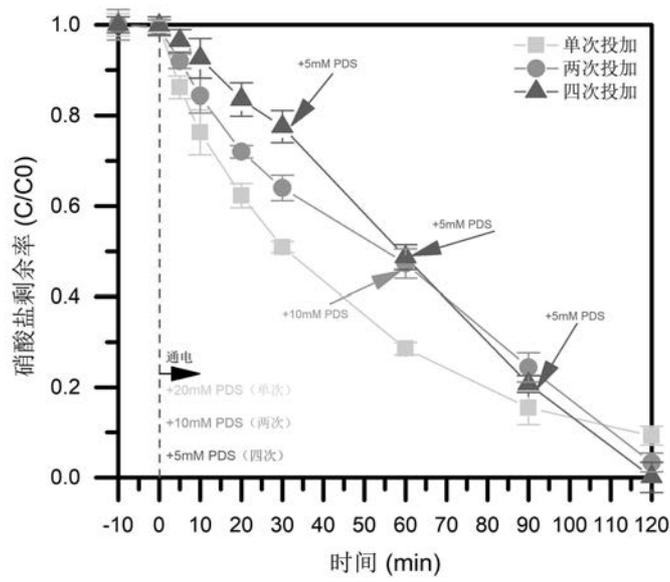


图6