



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105384224 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201510967301.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.12.21

G02F 1/467(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 李美兰

申请公布号 CN 105384224 A

(43)申请公布日 2016.03.09

(73)专利权人 湖北大学

地址 430062 湖北省武汉市武昌区友谊大道368号

专利权人 王麒钧

(72)发明人 王海人 肖松 王麒钧 周庶

屈钧娥 曹志勇

(74)专利代理机构 武汉帅丞知识产权代理有限公司 42220

代理人 朱必武

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法及装置

(57)摘要

本发明涉及一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法与装置,属于废水处理技术领域。本发明是在电化学反应器内的阴极不断地通入空气(曝气),在多种催化剂与阴极电流的共同作用下,协同反应生成大量的 O_3 、自由基 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 等微活性氧,这些微活性氧具有极强的氧化能力,进而直接氧化降解废水中的有机物,实现深度去除有机污染物的目的。另外,本发明利用的方法和装置简单,耗电小,降解效果好,并且可实现设备的循环、连续高效运转,具有很大的实际应用价值。

1. 一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:包括将有机废水引入电化学反应器装置中被微活性氧氧化降解,所述电化学反应器装置中设有阳极和阴极;阳极由导线连接至电源正极,阴极为难溶金属制作的网状篮或框,里面填充有大颗粒状的活性炭与氧还原催化剂,填充方法为活性炭与氧还原催化剂颗粒互混或者把活性炭与氧还原催化剂分层设置,阴极活性炭篮或框中间由碳棒或金属导线引出连接至电源负极,所述氧还原催化剂由一种或多种主催化剂和辅助催化剂组成,所述主催化剂为过渡金属或者过渡金属与其氧化物的混合物,所述氧还原催化剂的作用是:使空气氧侧面吸附到阴极活性炭表面并被还原成微活性氧;阴极活性炭篮或框的体积为该电化学反应器装置有效容积的10%~30%,所述的辅助催化剂为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种非金属元素掺杂的碳材料,所述非金属为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种。

2. 根据权利要求1所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述主催化剂和辅助催化剂分别负载于不同的活性炭上,在填充时,将负载有主催化剂的活性炭和负载有辅助催化剂的活性炭相混合。

3. 根据权利要求1或2所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述主催化剂与辅助催化剂的重量比为1~5:1~10。

4. 根据权利要求1或2所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述电化学反应器装置的阴阳极间施加直流电,电流密度为 $5\text{mA}/\text{dm}^2$ ~ $20\text{A}/\text{dm}^2$ 。

5. 根据权利要求1或2所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述氧还原催化剂含量为活性炭质量的0.01~20%,所述活性炭颗粒粒径为5~60目。

6. 根据权利要求1所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述电化学反应器的阴极底部设置有曝气盘。

7. 根据权利要求1所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述过渡金属为铁、铜、锰、镍、钛、钒、钼、钴、铂、钯、金、银;所述过渡金属氧化物为铁、铜、锰、镍、钛、钒、钼、钴的氧化物。

8. 根据权利要求1所述一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,其特征在于:所述有机废水处理时采用搅拌器轻微搅拌废水。

9. 一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的装置,其特征在于:所述装置中设有阳极和阴极,阳极由导线连接至电源正极,阴极为难溶金属制作的网状篮或框,里面填充有大颗粒状的活性炭与氧还原催化剂,填充方法为活性炭与氧还原催化剂颗粒互混或者把活性炭与氧还原催化剂分层设置,阴极活性炭篮或框中间由碳棒或金属导线引出连接至电源负极,所述氧还原催化剂由一种或多种主催化剂和辅助催化剂组成,所述主催化剂为过渡金属或者过渡金属与其氧化物的混合物,阴极活性炭篮或框的体积为该电化学反应器装置有效容积的10%~30%,所述的辅助催化剂为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种非金属元素掺杂的碳材料,所述非金属为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种。

10. 根据权利要求9所述的一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的装置,其特征在于:所述电化学反应器的阴极底部设置有曝气盘。

一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,具体涉及一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法与装置。

背景技术

[0002] 目前,很多有机废水,由于含有大量对微生物有毒有害的成分,有些甚至是剧毒,能杀死大部分微生物,因此仅仅通过生化处理是无法把它彻底降解的。例如:焦化废水是煤制焦炭、煤气净化及焦化产品回收过程中产生的废水,其化学成分十分复杂,含有大量氨氮、硫化物、氰化物以及多种有生物毒性的有机污染物,色度高、毒性大很难被微生物降解。国内外各个国家对焦化废水的处理都面临严峻的问题,处理难度大,出水水质很难达标已成为困扰焦化废水处理行业几十年来的一大难题。

[0003] 近年来,有不少发明者通过独创设计、改进流程等研制出了各种废水处理装置和技术,不断地有新的方法和技术用于处理难降解有机废水,但各有利弊,出水的COD、氨氮或者色度仍难有满意的效果,很难达到国家新的排放标准。如在焦化废水处理技术中:生物氧化法虽然成本低,但占地面积大,且出水的COD和氨氮浓度较高,很难达标排放;活性炭吸附法因为活性炭具有丰富的孔径分布和很大的比表面积,有很强的吸附能力,虽能较好地降低废水的COD值,但存在容易吸附饱和、出水中氨氮浓度偏高,而且还存在吸附剂的再生困难和二次污染的问题;光催化氧化法也能降解难以生物降解的有机物,但操作复杂、处理效率很低、能耗高、离实际应用距离大;另外,近年有学者提出的电化学氧化技术因其能具有强氧化性且工艺简单、无二次污染受到广泛关注,但其在应用中有一定的局限性:电极种类不多,尤其是缺少高效廉价的电极,并且电极的寿命不长,能耗大,成本高。此外,采用普通的电极板,极板与废水接触面积小,反应效率低,在有大量的废水排放时,很难有满意的实际效果。

[0004] 中国专利CN101434443A公开了一种炼油污水的处理方法和装置,该方法通过将炼油污水送入电解催化氧化反应器中,电解催化氧化反应器装有阳极、阴极和固体催化剂颗粒,反应器下部设置充氧曝气设施,固体催化剂颗粒装填在阳极和阴极之间,催化剂颗粒采用负载具有催化氧化功能金属的颗粒活性炭。该方法可用于处理炼油电脱盐装置排水、油品和液化石油气或干气的碱洗废碱液、油品罐区切水等高浓度含盐混合废水,处理后满足直接达标排放要求,减轻了对污水处理场的冲击。但该反应器电解电压较高,且阳极采用的不锈钢材料,在直流电电解作用下不锈钢材料腐蚀较快,与填充的催化剂颗粒容易出现结块、沟流现象,或整个微电解区堵塞,这样不仅需要频繁更换电极材料,影响焦化废水的连续高效处理,而且操作工艺复杂且成本较高。

[0005] 中国专利ZL 201210398371.0公开了一种利用活性炭篮作阳极电化学降解有机废水的方法,其特征在于:将废水引入电化学反应器装置中被降解,其电化学反应器装置中设有阳极和阴极;阳极为塑料或难溶金属制作的网状篮或框,里面填充有大颗粒状的活性炭

与催化剂,活性炭篮中间由碳棒或金属导线引出连接至电源正极;阴极由不锈钢板或网制作而成,由导线连接至电源负极。阳极活性炭篮中活性炭可以起到吸附浓缩有机物的作用,将有机物在阳极通过催化剂的作用,直接进行氧化降解;COD、氨氮和色度都得到了有效的去除,而且工艺操作简单,电极材料成本低;另外催化剂在催化过程中能被有效地吸附在活性炭上,避免了其快速流失。该方法与单独的电化学氧化反应技术相比,大大增加了阳极氧化面积和催化效果,由此提高了电流效率,可因此大大降低电耗、缩短反应时间,提高处理效率和降低处理成本。另外,该方法被氧化降解沉淀下来的固体垃圾,可以通过焚烧去掉有机物后,余下的金属氧化物残渣可被再用于催化剂中,这样既能节约成本又能达到固体垃圾的循环回收利用,然而,该专利一个最大的弱点就是其阴极没有被有效重视。

发明内容

[0006] 本发明针对背景技术中所提出的问题及目前现有技术的不足,提供一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧氧化降解有机废水的方法与装置,本发明创造性地提出了用负载了氧还原催化剂的活性炭篮作阴极高效还原空气中的氧生成 O_3 、 $\cdot OH$ (氢氧自由基)、 H_2O_2 等微活性氧的方法,进而可以直接利用这些微活性氧氧化降解有机废水中的有机污染物,且本发明生成的微活性氧能够非常高效地除去有机废水中的COD和色度,另外,本发明装置简单、耗电小、降解效果好,并且可保证装置的循环、连续高效运转,处理效率高,运行费用低。

[0007] 本发明的第一个目的是这样实现的:

[0008] 一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法,包括将有机废水引入电化学反应器装置中被微活性氧氧化降解,所述电化学反应器装置中设有阳极和阴极;阳极由导线连接至电源正极,阴极为难溶金属制作的网状篮或框,里面填充有大颗粒状的活性炭与氧还原催化剂,填充方法为活性炭与氧还原催化剂颗粒互混或者把活性炭与氧还原催化剂分层设置或者将氧还原催化剂通过化学反应负载到活性炭上,阴极活性炭篮中间由碳棒或金属导线引出连接至电源负极,所述氧还原催化剂由一种或多种主催化剂和辅助催化剂组成,所述主催化剂为过渡金属或者过渡金属与其氧化物的混合物,所述辅助催化剂为非金属单质或其氧化物或盐,所述氧还原催化剂的作用是:使空气氧侧面吸附到阴极活性炭表面并被还原成微活性氧;阴极活性炭篮的体积为该电化学反应器装置有效容积的10%~30%,所述非金属为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种。

[0009] 进一步地,上述技术方案中所述的辅助催化剂可以为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种非金属元素掺杂的碳材料,例如可以是含氮微孔碳、硫掺杂碳材料等。

[0010] 进一步地,上述技术方案中所述主催化剂与辅助催化剂的重量比为1~5:1~10。

[0011] 进一步地,上述技术方案中所述电化学反应器装置的阴阳极间施加直流电,电流密度为 $5mA/dm^2$ ~ $20A/dm^2$ 。

[0012] 进一步地,上述技术方案中所述氧还原催化剂含量为活性炭质量的0.01%~20%,所述活性炭颗粒粒径为5~60目。

[0013] 进一步地,上述技术方案中所述电化学反应器的阴极底部设置有曝气盘,所述曝气盘的作用主要是给电化学反应器装置中的阴极通入空气。

[0014] 进一步地,上述技术方案中所述过渡金属为铁、铜、锰、镍、钛、钒、钼、钴、铂、钡、

金、银；所述过渡金属氧化物为铁、铜、锰、镍、钛、钒、钼、钴等的氧化物。

[0015] 进一步地，上述技术方案中所述阳极为塑料或难溶金属（如钛篮）制作的网状篮或框，里面填充有大颗粒状的活性炭与主催化剂，填充方法为活性炭与主催化剂颗粒互混或者把活性炭与主催化剂分层设置或者把主催化剂通过化学反应负载到活性炭上，活性炭篮中间由碳棒或难溶金属导线引出连接至电源正极。

[0016] 进一步地，上述技术方案中所述阳极由石墨棒、不锈钢板或网制作而成。

[0017] 进一步地，上述技术方案中所述有机废水处理时采用搅拌器轻微搅拌废水。

[0018] 进一步地，上述技术方案中所述有机废水为焦化废水或其它难降解有机废水。

[0019] 本发明的第二个目的是这样实现的：

[0020] 一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的装置，所述装置中设有阳极和阴极，阳极由导线连接至电源正极，阴极为难溶金属制作的网状篮或框，里面填充有大颗粒状的活性炭与氧还原催化剂，填充方法为活性炭与氧还原催化剂颗粒互混或者把活性炭与氧还原催化剂分层设置或者把氧还原催化剂通过化学反应负载到活性炭上，阴极活性炭篮中间由碳棒或金属导线引出连接至电源负极，所述氧还原催化剂由一种或多种主催化剂和辅助催化剂组成，所述主催化剂为过渡金属或者过渡金属与其氧化物的混合物，所述辅助催化剂为非金属单质或其氧化物或盐，活性炭篮阴极的体积为该电化学反应器装置有效容积的10%~30%，所述非金属为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种。

[0021] 进一步地，上述技术方案中所述的辅助催化剂可以为氧、氮、磷、硫、硼中的任一种或多种非金属元素掺杂的碳材料，例如可以是含氮微孔碳、硫掺杂碳材料等。

[0022] 进一步地，上述技术方案中所述阳极为塑料或难溶金属（如钛篮）制作的网状篮或框，里面填充有大颗粒状的活性炭与主催化剂，填充方法为活性炭与主催化剂颗粒互混或者把活性炭与主催化剂分层设置或者把主催化剂通过化学反应负载到活性炭上，活性炭篮中间由碳棒或金属导线引出连接至电源正极。

[0023] 进一步地，上述技术方案中所述阳极由石墨棒、不锈钢板或网制作而成。

[0024] 进一步地，上述技术方案中所述过渡金属为铁、铜、锰、镍、钛、钒、钼、钴、铂、钨、金、银；所述过渡金属氧化物为铁、铜、锰、镍、钛、钒、钼、钴等的氧化物。

[0025] 进一步地，上述技术方案中所述电化学反应器的阴极底部设置有曝气盘。

[0026] 本发明的一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法及装置，是在电化学反应器内的阴极不断地通入空气（曝气），在多种催化剂与阴极电流的共同作用下，协同反应生成大量的 O_3 、自由基 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 等微活性氧，进而直接氧化降解废水中的有机物，实现深度去除有机污染物的目的，其电催化还原空气氧生成微活性氧的原理如下：

[0027] 阴极上：通过曝气的方法将空气引入电化学反应体系的阴极，阴极是由活性炭与氧还原催化剂组成的具有非常大的比表面积的网状篮或框式阴极，在催化剂和阴极电流的作用下，氧气在阴极被高效还原生成大量 O_3 、自由基 $\cdot OH$ 、 H_2O_2 等微活性氧，这些微活性氧具有极强的氧化能力，它们能把废水中几乎所有的有机物（包括苯环）氧化成有机酸或者二氧化碳和水；

[0028] 本发明阴极催化剂可以把含有O、N、S、P、B非金属单质或其氧化物或者其盐通过化学反应负载到活性炭上（或与其他催化剂一同负载到活性炭上），如：N掺杂的碳材料催化剂，在碳材料中掺杂N原子后，N原子的掺杂在六边形碳网络中产生局部张力，导致结构变

形,并且由于N原子额外的孤对电子可以带给sp²杂化碳骨架离域π系统负电荷,从而增强电子传输特性及化学反应活性,它与其它催化剂共用,可以大大改善吸附与催化性能;在氧还原反应中,N原子引起电荷离域也可以改变O₂在碳电极上的化学吸附方式—由在阴极活性炭上端点吸附变成在阴极活性炭上侧面吸附,平行的双原子吸附可以有效地削弱O-O键,从而有利于氧还原;

[0029] 本发明的电化学反应器装置中阴极主要发生的反应如下:



[0031] 本发明的有益效果:

[0032] 本发明的一种利用电催化还原空气氧生成的微活性氧降解有机废水的方法与装置,具有如下突出的实质性特点和显著的进步:

[0033] (1) 本发明提供了一种废水处理用的低能耗、高效率还原空气中的氧生成微活性氧的方法,该方法创造性地提出了用负载了氧还原催化剂的活性炭篮作阴极高效还原空气中的氧生成O₃、自由基·OH、H₂O₂等微活性氧,进而在废水中直接利用这些微活性氧氧化降解废水中的有机污染物,因此,本发明方法能够非常高效地利用阴极上产生的微活性氧,避免了活性氧的损失,相比传统通过臭氧氧化降解有机废水的方法效率大大提高;

[0034] (2) 本发明的方法和装置充分利用了活性炭巨大的表面积,它比目前普通电极的有效阴极面积大得多,提高了氧气与电极的接触面积,因此,阴极电极催化反应效率高得多,这样同样电流产生的活性氧就多得多,也就是电催化降解有机废水的能力强得多,相应成本就会低很多;

[0035] (3) 本发明氧还原催化剂由主催化剂与辅助催化剂组成,复合催化剂的使用能有效提高催化效果,且由于辅助催化剂成本低廉,大大降低了有机废水催化氧化降解过程中催化剂的投入成本;

[0036] (4) 本发明方法构思巧妙,装置简单,耗电小,同时降解效果也好,并且可实现设备的循环、连续高效运转,处理效率高,运行费用低,具有很大的实际应用价值。

具体实施方式

[0037] 以下通过具体的实施例对本发明的技术方案做进一步详细地说明。

[0038] 以下实施例中的含氮微孔碳均是利用如下方法制备而成,包括如下步骤:

[0039] 所述的含氮微孔碳是以Y型沸石为模板,采用两步法制备高度有序的N掺杂微孔碳材料:首先,将糠醇引入到Y型沸石的微孔孔道中聚合,得到聚合物/沸石复合物;然后再在聚合物/沸石复合物碳化过程中将乙腈蒸气(由N₂在乙腈中鼓泡产生)引入到反应器中进行化学气相沉积,最后经除模板、干燥,得到具有高度有序结构的含氮微孔碳。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例的氧还原催化剂由主催化剂和辅助催化剂组成,主催化剂为铂,主催化剂通过化学反应负载到活性炭上,具体方法为:在电镀液中通过超声波不断翻滚活性炭颗粒,把铂缓慢地电镀到活性炭颗粒上,然后烘干,形成镀铂黑的活性炭,所述镀铂黑的活性炭中铂黑与活性炭的重量比为1:10;辅助催化剂为含氮微孔碳,所述含氮微孔碳中氮与碳的重量比为0.5:100,所述主催化剂和辅助催化剂的重量比为1:5。

[0042] 设计一电化学反应器装置,该装置中设有阳极和阴极,阳极为石墨棒,阳极由导线

连接至电源正极；阴极是钛篮，阴极钛篮里面填充有活性炭与氧还原催化剂，具体填充方法为：先将负载有主催化剂的活性炭与辅助催化剂互混均匀，然后与未负载催化剂的活性炭一起填充到整个阴极钛篮里，其中镀铂黑的活性炭与未负载催化剂的活性炭的重量比为4:1；阴极活性炭篮中间由碳棒或金属导线引出连接至电源负极，上述活性炭颗粒粒径为10目，活性炭篮阴极的体积为该电化学反应器装置有效容积的20%，所述电化学反应器的下面设有磁力搅拌器，可用来搅拌废水。

[0043] 将某焦化厂的焦化废水(COD为2600mg/L,偏碱性)引入上述电化学反应装置中,电极之间的间距为3cm,在电极间通过电化学工作站施加恒定电流(电流密度约300mA/dm²,电压约3~4v),并用磁力搅拌器轻微搅拌废水液,反应时间为120min,处理完后混凝沉淀、静置,然后取上清液测COD,处理后COD降至550mg/L,去除率达到了78.85%。将上述处理后的废水过滤后在本方法电化学反应器中继续降解,电流密度约300mA/dm²,电压约3~4v,反应时间为3h,处理完后混凝沉淀、静置,然后取上清液测COD,处理后COD降至62mg/L,去除率达到了97.61%。

[0044] 本实施例的氧还原催化剂包括主催化剂和辅助催化剂,与对比例1相比,本实施例的主催化剂含量只占对比例中主催化剂的1/6,但本实施例的复合型氧还原催化剂对高浓度焦化废水的降解率与实施例1相当,而本实施例催化剂的成本相对于对比例中的催化剂成本大大减少。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例的氧还原催化剂由主催化剂和辅助催化剂组成,主催化剂为Pd-Fe,辅助催化剂为含氮微孔碳,主催化剂Pd-Fe是化学镀Pd的Fe颗粒,所述主催化剂中Pd与Fe的重量比为1:100;所述辅助催化剂为含氮微孔碳,所述含氮微孔碳中氮与碳的重量比为0.5:100,所述主催化剂和辅助催化剂的重量比为1:10。

[0047] 设计一电化学反应器装置,该装置中设有阳极和阴极,阳极为石墨棒,阳极由导线连接至电源正极;阴极是钛篮,阴极钛篮里面填充有活性炭与氧还原催化剂,具体填充方法为:先将负载有主催化剂的活性炭与辅助催化剂互混均匀,然后与未负载催化剂的活性炭一起填充到整个阴极钛篮里,其中镀铂黑的活性炭与未负载催化剂的活性炭的重量比为4:1;阴极活性炭篮中间由碳棒或金属导线引出连接至电源负极,上述活性炭颗粒粒径为10目,活性炭篮阴极的体积为该电化学反应器装置有效容积的20%,所述电化学反应器的下面设有磁力搅拌器,可用来搅拌废水。

[0048] 将某焦化厂的焦化废水(COD为2600mg/L,偏碱性)引入上述电化学反应器装置中,在电极间通过电化学工作站施加恒定电流(电流密度约200mA/dm²,电压约2~3v),反应时间为120min,处理完后混凝沉淀、静置,然后取上清液测COD,处理后COD降至900mg/L,去除率达到了71.88%。将上述处理后的废水过滤后在本方法电化学反应器中继续降解,电流密度约300mA/dm²,电压约3~4v,反应时间为3h,处理完后混凝沉淀、静置,然后取上清液测COD,处理后COD降至98mg/L,去除率达到了96.2%。

[0049] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。