



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113060803 A

(43) 申请公布日 2021.07.02

(21) 申请号 202110344112.9

(22) 申请日 2021.03.31

(71) 申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72) 发明人 申博

(74) 专利代理机构 南京苏创专利代理事务所
(普通合伙) 32273

代理人 常晓慧

(51) Int. Cl.

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种电催化处理再生水中痕量雌激素的系统及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用复极性三维电极技术处理再生水中痕量雌激素的方法。所述复极性三维电极系统的技术特点是针对浓度极低的痕量雌激素,制备了活性炭基锡铈钛多元复合催化剂粒子电极,并采用电催化活性最高、稳定性最好的金刚石掺硼电极作为阳极材料,可极大地促进如羟基自由基、硫酸根自由基等电生氧化剂的生成,从而强化对目标痕量雌激素的处理效果。本发明的技术特点还包括通过改变供电方式,可有效节约系统能耗;同时作为吸附剂的粒子电极在电化学氧化过程中得到原位再生,系统得以连续、稳定运转。采用了更高效、更稳定的多元复合催化剂电催化粒子电极和阳极材料,可显著提高电生氧化剂的生成量,高效去除目标痕量雌激素,出水水质稳定。

1. 一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,该系统包括三维电极反应器壳体(100),并且阳极板(200)和阴极板(300)位于三维电极反应器壳体(100)内壁两侧,垂直三维电极反应器壳体(100)底部,所述阳极板(200)和阴极板(300)分别与直流电源(500)正、负极连接;并且,所述阳极板(200)和阴极板(300)之间设置有粒子电极(400);所述三维电极反应器壳体(100)一侧下端设置有进水口(110),另一侧上端设置有出液口(120);所述直流电源(500)与间歇循环开关(600)连接,所述进水口(110)与蠕动泵(700)一端连接,所述蠕动泵(700)另一端位于进水装置(800)内,进水装置(800)底部设置有磁力搅拌器(1000);出液口(120)一端连接管道,管道另一端位于储水池(900)内,储水池(900)底部设置有另外一个磁力搅拌器(1000)。

2. 根据权利要求1所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,所述粒子电极(400)堆放于阳极板(200)和阴极板(300)之间,粒子电极(400)堆放的最高高度为三维电极反应器壳体(100)高度的60%~80%。

3. 根据权利要求1或2所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,所述阳极板(200)和阴极板(300)的尺寸一致。

4. 根据权利要求1或2所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,所述阳极板(200)的材料为掺硼金刚石电极板。

5. 根据权利要求1或2所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,所述粒子电极(400)包括活性炭载体(30),所述活性炭载体(30)表面覆盖有锡铈氧化物中间层(20),所述锡铈氧化物中间层(20)表面覆盖具有钛氧化物涂层(10)。

6. 根据权利要求5所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,所述粒子电极(400)根据如下所述方法制备得到的:

(1) 采用浸渍法负载锡铈氧化物中间层(20):配制溶液A,所述溶液A为含锡、铈元素的盐溶液,将活性炭载体浸入溶液A中,并于摇床充分混合预设时间后,在80℃~105℃烘箱烘干,重复步(1)一次,进行二次负载,在活性炭载体表面覆盖锡铈氧化物中间层(20);

(2) 采用溶胶凝胶法负载钛氧化物涂层(10):配制溶液B和溶液C,所述溶液B为钛酸四丁酯溶液,所述溶液C为乙酸、水和乙醇的混合溶液;在搅拌溶液B的同时逐滴加入溶液C,使之形成透明凝胶液D;将步骤(1)制得的含锡铈氧化物中间层(20)的活性炭浸入凝胶液D中,并放置于通风橱中直至凝胶陈化、干裂;除去活性炭表面多余的干凝胶后,将被凝胶包裹的活性炭置于80~105℃烘箱烘干,最后置于500~550℃马弗炉中烧结3h,重复步骤(2)一次,在锡铈氧化物中间层(20)表面覆盖钛氧化物涂层(10),即可制得负载锡铈钛三元复合催化剂的活性炭粒子电极,所述锡、铈、钛的浓度比为10:1:1000。

7. 根据权利要求6所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,其特征在于,所述溶液A氯盐、硝酸盐、硫酸盐中的任一种。

8. 根据权利要求1-7任一所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统实现的再生水处理方法,其特征在于,该方法如下:

打开间歇循环开关(600),通过直流电源(500)向三维电极反应器壳体(100)内施加电压,打开蠕动泵(700)开关,将含雌激素浓度为800~1000μg/L的待处理水样由进水装置(800)经蠕动泵(700)泵入进水口(110),持续进入三维电极反应器壳体(100)中被处理,采用间歇供电方式,在断电时间内,水样中的痕量雌激素扩散、迁移,被吸附在粒子电极(400)

表面;在通电时间内,粒子电极(400)被复极化,形成多个微电池,为电化学氧化反应提供反应位点,在阳极板(200)和粒子电极(400)表面催化剂的催化作用下,溶液中形成活性电生氧化剂,水样中的雌激素通过得失电子反应被氧化降解和被上述活性电生氧化剂化学氧化降解,同时粒子电极(400)得到原位再生,进入下一个断电-通电循环继续进行再生水的处理,处理过的水样经出液口(120)进入储水池(900)。

9.根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述三维电极反应器壳体(100)底部连接有曝气装置,向被处理水样提供空气,并且,电流密度为 $1.0\sim 10.0\text{mA}/\text{cm}^2$,三维电极反应器壳体(100)中的水力停留时间为 $5\sim 20\text{min}$,曝气量为 $0\sim 3.0\text{L}/\text{min}$;供电方式为间歇供电,并且间歇供电时,通电时间与断电时间比为 $1:1$,断电时间为 $2\sim 120\text{s}$ 。

10.根据权利要求8或9所述的方法,其特征在于,所述待去除的雌激素为E1、E2、E3、EE2、BPA中的一种或一种以上。

一种电催化处理再生水中痕量雌激素的系统及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域,尤其涉及一种电催化处理再生水中痕量雌激素的系统及方法。

背景技术

[0002] 城市污水的再生回用是世界各国缓解水资源短缺、改善水环境质量的有效解决途径。近年来,在城市污水厂的二级出水中频繁检出一些痕量新兴污染物(ng/L - $\mu\text{g/L}$),其中雌激素的检出率较高,严重威胁着再生水的水质安全。现有的城市污水处理工艺是针对传统污染指标设计,不能有效地去除新兴污染物,开发适用于痕量新兴污染物的新型、高效去除技术对于保障再生水的水质安全十分必要,是再生水研究领域的国际前沿研究课题。

[0003] 过去二十年,电化学氧化技术由于其高效、环保和通用性强等优点在污水处理领域得到了广泛研究,对有机物的去除率很高,未来有望实现工业化应用。近年发展起来的三维电极技术克服了传统电化学系统能耗高、传质受限、电流效率低等缺点,对处理导电率较低的废水和痕量有机污染物具有潜在优势。然而,目前关于三维电极技术的研究多是针对高浓度有机污染物(几百-几千 mg/L),痕量新兴污染物与高浓度有机物在三维电极系统中的反应过程可能不同,如粒子电极在达到吸附平衡时,对目标污染物的吸附、电吸附作用对高浓度有机污染物的去除率影响可以忽略,而对痕量污染物的去除率影响较大;此外,现有研究仍存在粒子电极催化活性较低、易失活、运行不稳定、能耗较高等问题,因此研发一种适用于痕量新兴污染物的三维电极处理技术十分必要。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的缺点,而提出的一种采用三维电极技术处理再生水中痕量雌激素的方法,不仅可以高效去除再生水中的雌激素,同时可通过调控有效节约能耗,并保证系统稳定运行。

[0005] 本发明通过比选最优的阳极材料和复合催化剂粒子电极,促进如羟基自由基、硫酸根自由基等的电生氧化剂的生成,从而强化对目标痕量雌激素的处理效果;通过改变供电方式,可有效节约系统能耗;同时作为吸附剂的粒子电极在电化学氧化过程中得到原位再生,系统得以连续、稳定运转。本发明主要针对城市污水厂二级出水的深度处理,保障再生水的水质安全而开发,同时也可用于城市污水、饮用水的预处理和深度处理。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统,该系统包括三维电极反应器壳体(100),并且阳极板(200)和阴极板(300)位于三维电极反应器壳体(100)内壁两侧,并且垂直三维电极反应器壳体(100)底部,所述阳极板(200)和阴极板(300)分别与直流电源(500)正、负极连接;并且,所述阳极板(200)和阴极板(300)之间设置有粒子电极(400);所述三维电极反应器壳体(100)一侧下端设置有进水口(110),另一侧上端设置有出液口(120);所述直流电源(500)与间歇循环开关(600)连接,所述进水口(110)与蠕动泵(700)一端连接,所述蠕动泵(700)另一端位于进水装置(800)内,

进水装置(800)底部设置有磁力搅拌器(1000);出液口(120)一端连接管道,管道另一端位于储水池(900)内,储水池(900)设置有另外一个磁力搅拌器(1000)。

[0007] 进一步的,所述粒子电极400堆放于阳极板(200)和阴极板(300)之间,堆放高度为三维电极反应器壳体(100)高度的60%~80%。

[0008] 进一步的,所述阳极板(200)和阴极板(300)的尺寸一致。

[0009] 进一步的,所述阳极板(200)的材料为掺硼金刚石电极板。

[0010] 进一步的,所述粒子电极(400)包括活性炭载体(30),所述活性炭载体(30)表面具有锡铈氧化物中间层(20),所述锡铈氧化物中间层(20)表面具有钛氧化物涂层(10)。

[0011] 进一步的,所述粒子电极(400)是根据如下所述方法制备得到的:

[0012] (1)采用浸渍法负载锡铈氧化物中间层(20):配制溶液A,所述溶液A为含锡、铈元素的盐溶液,将活性炭载体浸入溶液A中,并于摇床充分混合预设时间后,在80℃~105℃烘箱烘干,重复步(1)1次,进行二次负载;

[0013] (2)采用溶胶凝胶法负载钛氧化物涂层(10):配制溶液B和溶液C,所述溶液B为钛酸四丁酯溶液,所述溶液C为乙酸、水和乙醇的混合溶液;在高速搅拌溶液B的同时逐滴加入溶液C,使之形成透明凝胶液D;将步骤(1)制得的含锡铈氧化物中间层的活性炭浸入凝胶液D中,并放置于通风橱中直至凝胶陈化、干裂;除去活性炭表面多余的干凝胶后,将被凝胶包裹的活性炭置于80~105℃烘箱烘干;最后置于500~550℃马弗炉中烧结3h,重复步骤(2)1次,即可制得负载锡铈钛三元复合催化剂的活性炭粒子电极,所述锡、铈、钛的浓度比为10:1:1000。

[0014] 进一步的,所述溶液A为氯盐、硝酸盐、硫酸盐中的任一种。

[0015] 本发明还提出一种根据所述的一种电催化处理再生水中痕量雌激素系统实现的再生水处理方法,其特征在于,该方法如下:

[0016] 打开间歇循环开关(600),通过直流电源(500)向三维电极反应器壳体(100)内施加电压,打开蠕动泵(700)开关,将含雌激素浓度为800~1000μg/L的待处理水样由进水装置(800)经蠕动泵(700)泵入进水口(110),持续进入三维电极反应器壳体(100)中被处理,采用间歇供电方式,在断电时间内,水样中的痕量雌激素扩散、迁移,被吸附在粒子电极(400)表面;在通电时间内,粒子电极(400)被复极化,形成多个微电池,为电化学反应提供大量反应位点,在阳极板(200)和粒子电极(400)表面催化剂的催化作用下,溶液中生成大量的活性电生氧化剂,水样中的雌激素通过得失电子的直接氧化还原反应被氧化降解和被上述活性电生氧化剂氧化降解,同时粒子电极(400)由于表面吸附的雌激素被降解而得到原位再生,进入下一个断电-通电循环继续进行再生水的处理,处理过的水样经出液口(120)进入储水池(900)。

[0017] 进一步的,所述三维电极反应器壳体(100)底部连接有曝气装置,向被处理水样提供空气,并且,电流密度为1.0~10.0mA/cm²,三维电极反应器壳体(100)中的水力停留时间为5~20min,曝气量为0~3.0L/min;供电方式为间歇供电,并且间歇供电时,通电时间与断电时间比为1:1,断电时间为2~120s。

[0018] 进一步的,所述待去除的雌激素为E1、E2、E3、EE2、BPA中的一种或一种以上。

[0019] 本发明是针对再生水或饮用水的深度处理或预处理而开发,基本原理是:在外加电场作用下,粒子电极复极化,形成两端带不同电荷的“微电池”,不仅为目标污染物提供了

更多的吸附位点,还提供了更多的电化学反应位点;在阳极板和电催化粒子电极的催化作用下,促进溶液中的活性电生氧化剂,如羟基自由基、硫酸根自由基等的生成量,从而提高三维电极系统的处理效果;同时粒子电极具有导电性,可大幅缩短溶液中的目标污染物的传质距离,极大地提高电流效率。

[0020] 本发明技术方案的技术优势也即创新点如下:

[0021] 1、本发明提出的三维电极系统是针对处理再生水中的痕量雌激素而设计,浓度极低,水样中雌激素的初始浓度为800~1000 $\mu\text{g/L}$;

[0022] 2、本发明提出的三维电极系统采用的是新制备的电催化活性较高、稳定性更好的负载多元复合催化剂的粒子电极;采用的是电催化活性最好、寿命较长的掺硼金刚石电极;

[0023] 3、针对痕量雌激素,本发明提出了循环“断电-通电”的间歇供电模式:在断电时,水样中的痕量雌激素在粒子电极表面富集,反应浓度提升;在通电时,水样中的痕量雌激素在粒子电极表面被高效降解。三维电极系统的处理效率和电流效率均得到了大幅提升。

[0024] 有益效果:与现有技术相比,本发明的技术方案具有以下有益技术效果:

[0025] 1、本发明采用了更高效、更稳定的多元复合氧化物电催化粒子电极和电催化活性最好、寿命较长的阳极材料,可极大提高三维电极系统中活性电生氧化剂的生成量,高效去除水样中的痕量雌激素,处理效率高,出水水质更稳定;

[0026] 2、为高效处理再生水中的痕量雌激素,本发明提出了循环“断电-通电”的间歇供电模式,在保证出水水质的前提下,极大地节约了三维电极系统的能耗;且操作简单,无需额外增加投资。

附图说明

[0027] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0028] 图1是本发明一个实施例的三维电极系统的处理流程示意图;

[0029] 图2是本发明一个实施例的三维电极反应器的结构及污染物反应原理图;

[0030] 图3是本发明一个实施例的负载复合催化剂粒子电极的局部剖面结构示意图;

[0031] 图4是本发明一个实施例的负载复合催化剂粒子电极的扫描电镜图,其中(a)放大倍数5k;(b)放大倍数50k;

[0032] 图5是本发明一个实施例的三维电极处理系统对再生水中痕量雌激素的处理效果图;

[0033] 图6是本发明一个实施例采用不同通/断电时间时三维电极处理系统对再生水中痕量雌激素的处理效果图;

[0034] 图7是本发明一个实施例的三维电极处理系统长期运行效果图。

[0035] 附图标记说明:

[0036] 10-钛氧化物涂层;20-锡铈氧化物中间层;30-活性炭载体;

[0037] 100-三维电极反应器壳体;110-进水口;120-出口;

[0038] 200-阳极板;300-阴极板;400-粒子电极;

[0039] 500-直流电源;600-间歇循环开关;700-蠕动泵;800-进水装置;900-储水池;

1000- 磁力搅拌器;

- [0040] R-目标污染物;M-阴极金属离子;
- [0041] HRT-水力停留时间;
- [0042] E1-雌酮;E2-雌二醇;E3-雌三醇;EE2-炔雌醇;BPA-双酚A;
- [0043] T_{on} -通电时间; T_{off} -断电时间。

具体实施方式

[0044] 下面将结合实施例和附图,对本发明进行进一步清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。下面实施例旨在用于解释本发明,而不应视为对本发明的限制。如无特殊说明,则未具体记载条件或者步骤的方法均为常规方法,所采用的试剂和材料均可从商业途径获得。

[0045] 本发明提供了一种电催化处理再生水中痕量雌激素的方法,尤其涉及一种利用复极性三维电极技术处理再生水中痕量雌激素的方法。如附图1所示,该方法包括:

[0046] (1) 为排除粒子电极的吸附作用对三维电极系统处理效果的“虚假”贡献,保证三维电极系统去除效果的真实性和稳定性,如果直接加电压,系统对污染物的去除率中有一部分是通过吸附作用去除,当吸附饱和时,系统的去除率将大幅下降,电解开始前,对粒子电极进行预处理,使之达到吸附饱和。所述预处理方法为:配制含较高浓度 ($>10\text{mg/L}$) 待去除雌激素的水样,由进水装置800经蠕动泵700泵入进水口110,进入三维电极反应器壳体,粒子电极400吸附水样中的雌激素,吸附后的水样经出液口120 进入储水池900中;所述待去除的雌激素为E1、E2、E3、EE2或BPA中的一种或一种以上;当储水池900水样中雌激素的浓度变化 $<100\mu\text{g/L}$ 时,视为粒子电极吸附饱和,停止进水。

[0047] (2) 直流电源500的正、负极分别连接阳极板200和阴极板300,向三维电极反应器壳体施加电压,打开蠕动泵700开关,含雌激素浓度为 $800\sim 1000\mu\text{g/L}$ 的待处理水样由进水装置800经蠕动泵700泵入进水口110,持续进入三维电极反应器壳体中进行电催化氧化反应,粒子电极400为目标污染物提供了大量的吸附位点和反应位点,水样中的雌激素得到高效去除,净化后的水样经出液口120进入储水池900;通过调节间歇循环开关600,以间歇供电的方式供电,从而节约系统的能耗;可根据需要在主体三维电极反应器底部增加曝气装置,向被处理水样提供空气,增加传质;在进水装置800和储水池900均添加了磁力搅拌系统1000,以充分混合水样,提高处理效率。

[0048] 所述三维电极系统运行过程中施加的电流密度为 $1.0\sim 10.0\text{mA/cm}^2$;在三维电极反应器壳体中的水力停留时间为 $5\sim 20\text{min}$;曝气量为 $0\sim 3.0\text{L/min}$;供电方式为间歇供电,间歇供电时通电时间与断电时间比为1:1,断电时间为 $2\sim 120\text{s}$ 。所述三维电极反应器壳体的结构示意图如附图2所示,该包括:三维电极反应器壳体100;阳极板200;阴极板 300;粒子电极400。所述三维电极反应器壳体100的下端设有进水口110,上端设有出液口120。所述阳极板200、阴极板300的尺寸一致,垂直于反应器底部放置,间距为 2 cm ;所述粒子电极400堆放于阳极板和阴极板之间,堆放高度为三维电极反应器壳体 100高度的 $60\%\sim 80\%$ 。

[0049] 所述三维电极系统采用间歇供电方式,在断电时间内,水样中的痕量雌激素扩散、迁移,被吸附在粒子电极表面,水样中雌激素的反应浓度提高,从而提高反应效率;在通电时间内,在电场作用下,由于静电感应,所述粒子电极400复极化,两端分别带上不同的正电荷和负电荷,形成大量“微电池”,如此,电化学氧化反应不仅可以在阳极板表面发生,还可

以在“微电池”的“阳极”端发生,为电化学氧化反应提供了大量反应位点,极大地提高了水样中目标雌激素的反应面积;同时由于粒子电极400的导电作用,水样中待去除雌激素的传质距离大大缩短,提高了电流效率;在阳极板200和粒子电极400表面催化剂的催化作用下,溶液中形成大量的活性电生氧化剂,如羟基自由基、硫酸根自由基、活性氯等,水样中的雌激素不仅可以通过得失电子反应被氧化降解,还可以被上述活性电生氧化剂化学氧化而被高效降解,同时粒子电极由于表面吸附的雌激素被氧化降解而得到原位再生,进入下一个“断电-通电”循环继续处理再生水。三维电极处理系统得以稳定运行,水样中的雌激素被高效降解。

[0050] 根据本发明的一个实施例,所述粒子电极400的结构示意图如附图3所示。该粒子电极为活性炭基锡铈钛三元复合催化剂电极,包括活性炭载体30、锡铈氧化物中间层 20和钛氧化物涂层10。所述活性炭载体30为柱状活性炭,具备较大的比表面积,孔径分布较广,同时表面含有具有催化作用的活性基团,是被研究最多的粒子电极材料。稀有金属锡铈氧化物复合催化剂具有较高的催化活性,以锡铈氧化物为中间层20,负载钛氧化物涂层30,形成复合催化剂涂层,可提高粒子电极的稳定性。

[0051] 所述粒子电极400的制备方法具体步骤如下:

[0052] (1) 采用浸渍法负载锡铈氧化物中间层20:配制溶液A,所述溶液A为含锡、铈元素的盐溶液,可为氯盐、硝酸盐、硫酸盐的一种;将活性炭载体浸入溶液A中,并于摇床充分混合一段时间后,在80~105℃烘箱烘干。重复步骤(1) 1次,进行二次负载;

[0053] (2) 采用溶胶凝胶法负载钛氧化物涂层10:配制溶液B和溶液C,所述溶液B为钛酸四丁酯溶液,所述溶液C为乙酸、水和乙醇的混合溶液;在搅拌溶液B的同时逐滴加入溶液C,使之形成透明凝胶液D;将步骤(1)制得的含锡铈氧化物中间层的活性炭浸入凝胶液D中,并放置于通风橱中直至凝胶陈化、干裂;除去活性炭表面多余的干凝胶后,将被凝胶包裹的活性炭置于80~105℃烘箱烘干;最后置于500~550℃马弗炉中烧结3h。重复步骤(2) 1次,即可制得负载锡铈钛三元复合催化剂的活性炭粒子电极。

[0054] 所述三元复合催化剂涂层中元素锡、铈、钛的浓度比为10:1:1000。与浸渍法相比,本发明采用的浸渍法和溶胶凝胶法结合的方式制备的粒子电极催化剂涂层为一层致密的纳米颗粒(如附图4),粒径为10-20nm左右,不仅比表面积较大,催化活性高,且结构稳定,催化剂不易流失,更高效、更稳定。

[0055] 下面通过具体实施例对本发明进行说明,需要说明的是,下面的具体实施例仅仅是用于说明的目的,而不以任何方式限制本发明的范围,另外,如无特殊说明,则未具体记载条件或者步骤的方法均为常规方法,所采用的试剂和材料均可从商业途径获得。

[0056] 实施例1:制备多元复合催化剂粒子电极

[0057] 制备步骤如下:

[0058] (1) 活性炭载体预处理:使用去离子水多次冲洗活性炭至水中无漂浮碳粉,而后使用稀甲醇溶液浸泡,去除活性炭表面的有机杂质;使用热碱溶液浸泡,去除活性炭表面的油类杂质;最后再次使用去离子水多次冲洗,至去离子水pH变化不大后于80~105℃烘箱烘干。

[0059] (2) 锡铈氧化物中间层负载:配制溶液A,所述溶液A为 SnCl_4 和 SbCl_3 的乙醇溶液,锡和铈的浓度比为10:1,将一定质量预处理后的活性炭载体浸于一定体积的溶液A中,置于

恒温摇床充分混匀2-3h后,于105℃烘箱过夜烘干;重复该步骤1次,进行二次负载;

[0060] (3) 钛氧化物涂层负载:配制溶液B和溶液C,所述溶液B为钛酸四丁酯的乙醇溶液,溶液B中钛的浓度为步骤(2)溶液A中锡浓度的100倍;所述溶液C为乙酸、水和乙醇的混合溶液,乙酸、水和乙醇的体积比为0.3:1:8。将溶液C逐滴加入到高速搅拌的溶液B中,充分搅拌2h,可得到淡黄色透明凝胶溶液D,将一定质量由步骤(2)制得的负载锡铈氧化物中间层的活性炭浸于上述溶胶溶液D中,置于恒温摇床充分混匀后取出置于通风橱中至完全陈化,去除干燥后的多余凝胶后置于105℃烘箱过夜烘干,最后经马弗炉500℃高温烧结3h;重复该步骤1次,即可得到活性炭基锡铈钛三元复合催化剂粒子电极。

[0061] 实施例2:本发明提出的三维电极处理系统对再生水中痕量雌激素的处理效果

[0062] 以实施例1制备的负载复合催化剂活性炭为粒子电极,金刚石掺硼电极为阳极,不锈钢为阴极,构建连续流三维电极系统,对含5种雌激素(E1、E2、E3、EE2和BPA)的再生水进行处理,所述再生水中雌激素的初始浓度分别为1000μg/L。当施加的电流密度为2.0mA/cm²,曝气量为0,改变不同的水力停留时间(5~20min)时,该系统对再生水中5种雌激素的去除率如附图5所示。电解过程采样4h,在一定的时间间隔取样,计算系统对再生水中5种雌激素的平均去除率。当水力停留时间为20min时,系统对再生水中5种雌激素的去除率均在99%以上,平均去除率为99.5%±1.03%。

[0063] 实施例3:采用不同通/断电时间时本发明提出的三维电极处理系统对再生水中痕量雌激素的处理效果

[0064] 采用实施例2中所述的连续流三维电极系统对含5种雌激素(E1、E2、E3、EE2和BPA)的再生水进行处理,所述再生水中雌激素的初始浓度分别为1000μg/L。在本实施例中采用间歇供电方式,即循环通电-断电的模式,通电时间与断电时间相同,运行过程中,施加的电流密度为2.0mA/cm²,曝气量为0,水力停留时间为10min。该系统对再生水中5种雌激素的去除率如附图6所示。电解过程采样4h,在一定的时间间隔取样,计算系统对目标污染物的平均去除率。当T_{on}/T_{off}为120s/120s时,系统对再生水中5种雌激素的平均去除率达到了采用持续供电时的84.9%,其中对E3和BPA的去除率甚至超过了持续供电时的去除率。以这种方式供电,与持续供电相比,能耗仅为后者的一半。

[0065] 实施例4:本发明提出的三维电极处理系统运行稳定性

[0066] 采用实施例2中所述的连续流三维电极系统,对含5种雌激素(E1、E2、E3、EE2和BPA)的再生水进行处理,所述再生水中雌激素的初始浓度分别为1000μg/L,重复运行17次,运行一次的时间4h,期间粒子电极不更换、不清洗。采用最佳操作条件:水力停留时间为20min,曝气量3.0L/min,电流密度6.0mA/cm²,持续供电模式。在一定的时间间隔取样,水样经0.45μm滤膜过滤后进行定量,计算系统对目标污染物的平均去除率。同时监测了重复运行17次该系统对5种目标痕量雌激素的去除效果,如附图7所示。在重复运行17次的过程中,该系统对E1、E2、EE2和E3 4种物质的去除率均为100%;BPA去除率在前9次运行时有轻微波动,平均去除率为98.9%±0.3%,而后的去除率较为稳定,平均去除率为99.4%±0.05%。本发明提出的连续流三维电极系统可达到长期稳定运行。

[0067] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不

必须针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0068] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

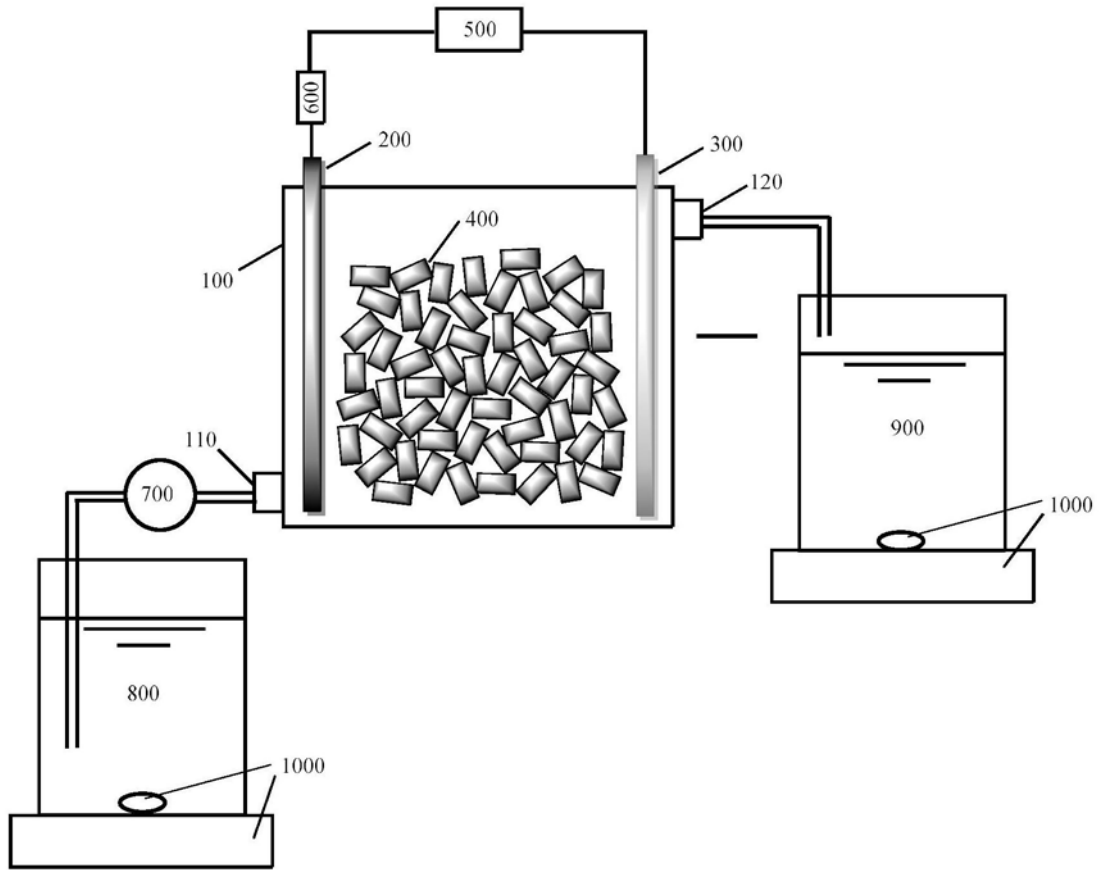


图1

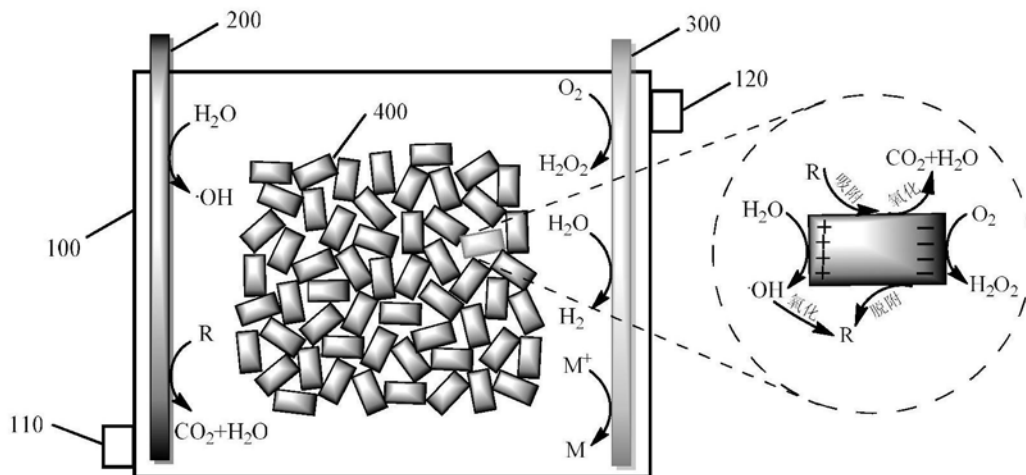


图2



图3

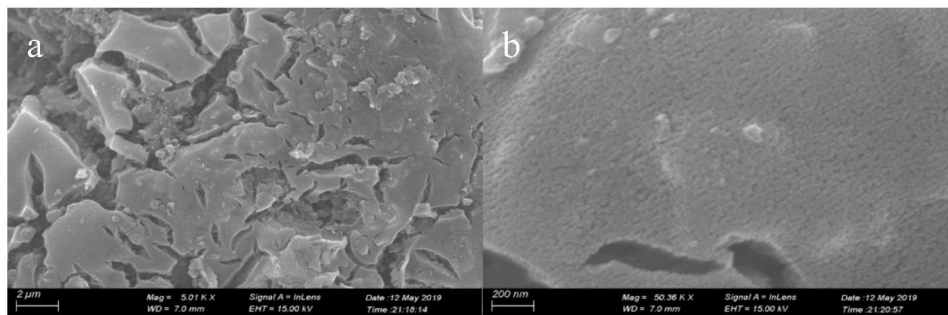


图4

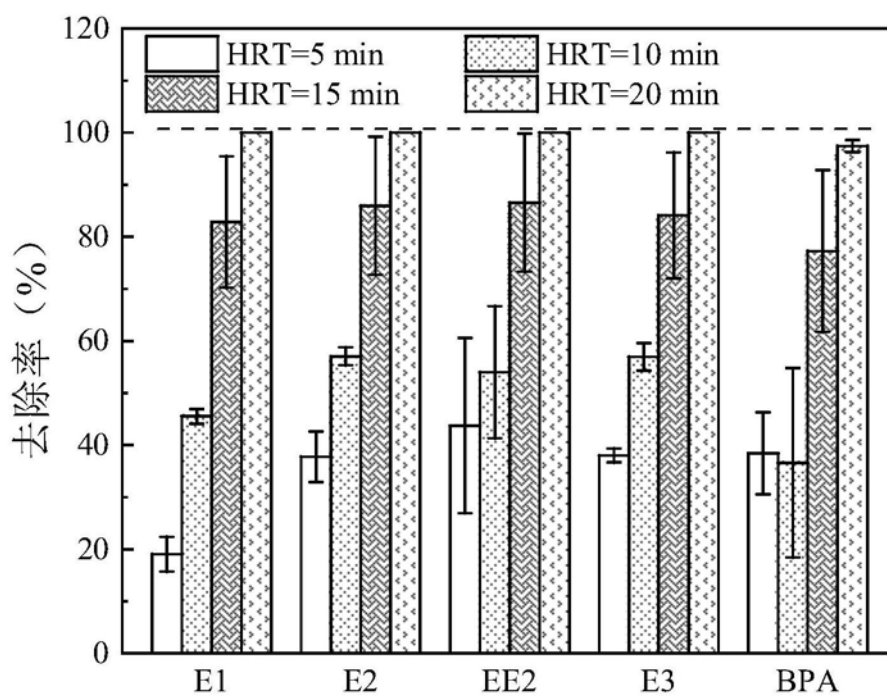


图5

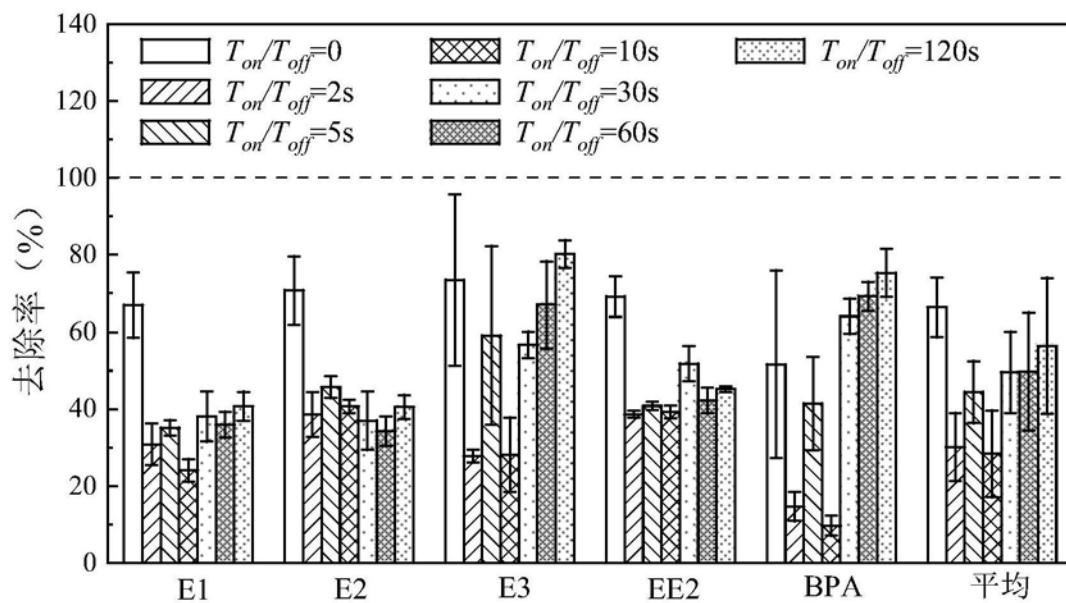


图6

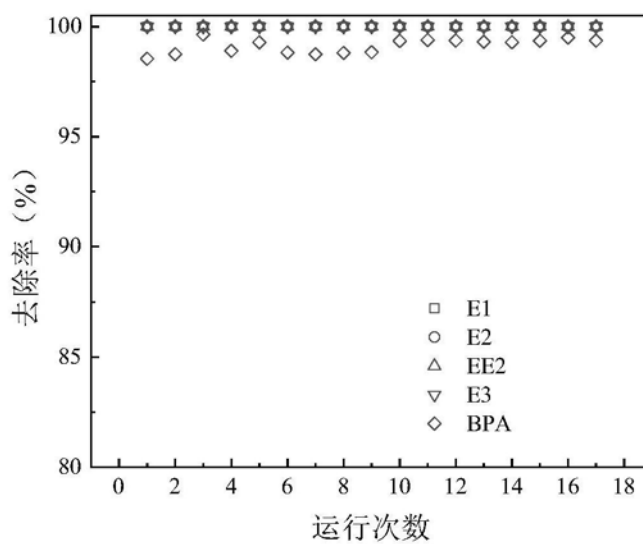


图7