(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106430796 B
(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201610938735.8

(22)申请日 2016.10.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106430796 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 西安交通大学
地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 徐浩 冯江涛 延卫 李晓良

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200
代理人 陆万寿

(51)Int.Cl.
C02F 9/12(2006.01)

审查员 李萍萍

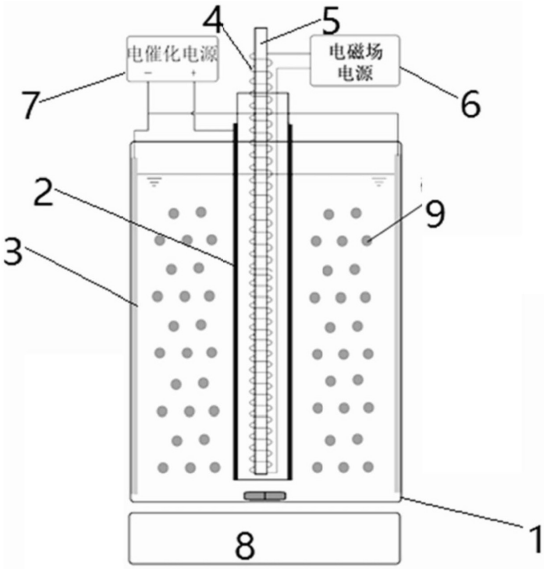
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统及方法

(57)摘要

本发明公开一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统及方法，包括电解槽、电催化阳极和电催化阴极；电催化阳极为空心棒状，设置于电解槽中心，电催化阳极的空腔中放置绕好导线的导体，导线的两端连接电磁场电源；电催化阳极和电催化阴极连接电催化电源的负极和正极；电催化阴极为圆筒形，设置于电解槽的内壁上，将电催化阳极围绕于其中；电解槽的电催化阳极和电催化阴极之间为含有待处理有机物分子的溶液，溶液中含有若干磁性吸附剂颗粒。本发明通过使用磁性吸附剂颗粒外加电磁场控制，能够控制磁性吸附剂颗粒在溶液中的位置，加速电催化氧化过程传质，实现对有机物富集能力的提高，进而提升其电催化降解性能。



CN 106430796 B

1.一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，其特征在于，包括电解槽(1)、电催化阳极(2)和电催化阴极(3)；

电催化阳极(2)为空心棒状，设置于电解槽(1)中心，电催化阳极(2)的空腔中放置永磁体或电磁体；所述电磁体包括绕好导线(4)的导体(5)，导线(4)的两端连接电磁场电源(6)；电催化阳极(2)和电催化阴极(3)连接电催化电源(7)的正极和负极；

电催化阴极(3)为圆筒形电极或环状布置的单体电极，设置于电解槽(1)的内壁上，将电催化阳极(2)围绕于其中；

电解槽(1)的电催化阳极(2)和电催化阴极(3)之间为含有待处理有机物分子的有机废水，有机废水中含有若干磁性吸附剂颗粒(9)。

2.根据权利要求1所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，其特征在于，所述电解槽(1)带有搅拌装置。

3.根据权利要求1所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，其特征在于，电催化阳极(2)和电催化阴极(3)为碳电极、贵金属电极或金属氧化物电极。

4.根据权利要求1所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，其特征在于，电催化电源供电方式为直流恒压供电、直流恒流供电或直流脉冲供电。

5.根据权利要求1所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，其特征在于，磁性吸附剂颗粒针对所处理的有机物分子具有吸脱附特性。

6.根据权利要求5所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，其特征在于，磁性吸附剂颗粒内核中含有Fe_3O_4、Fe_2O_3、$NiFe_2O_4$或$CoFe_2O_4$中的一种或几种。

7.一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理方法，其特征在于，基于权利要求1至6中任一项所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，包括：电磁场处于断开的状态，有机废水处于搅拌状态使得吸附剂颗粒处于流化状态，悬浮于待处理的有机废水当中；吸附剂颗粒吸附待处理有机废水中的有机物分子，而后通过吸附剂颗粒在流化状态下与电催化阳极(2)表面的碰撞完成有机物分子从有机废水本体向电极表面的传质过程；当电催化电极通电后，被吸附剂颗粒带入电极/有机废水界面处的有机物分子在此与电极表面的·OH发生氧化反应，完成降解过程。

8.一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理方法，其特征在于，基于权利要求1至6中任一项所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，包括：电磁场一直存在，磁性吸附剂颗粒一直吸附于电催化阳极(2)表面，构成介于2维与3维体系之间的一种过渡电极体系，在此种情况下，电极表面的吸附剂颗粒层扩展电极的实际表面积，在电极表面与有机废水本体之间产生一个有机物分子的富集场，使得有机物分子不断由有机废水本体向电极表面迁移富集；当有机物分子不断进入界面处时，表面吸附态·OH与有机物分子接触反应的几率增加，·OH利用率增加，析氧副反应得到抑制，电流效率提高，单位处理能耗值降低，使得有机物降解过程得到促进与强化。

9.一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理方法，其特征在于，基于权利要求1至6中任一项所述的一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，包括：电磁场周期性接通和断开，使磁性吸附剂颗粒(9)以相同的频率往返于有机废水本体和电极表面；当电磁场断开时，磁性吸附剂颗粒(9)脱离电极表面；由于电解槽(1)中存在的搅拌作用，使得磁性吸附剂颗粒(9)处于流化状态，悬浮于待处理的有机废水当中；此时，磁性吸附剂颗粒(9)吸附待处

理有机废水中的有机物分子；当电磁场接通时，磁性吸附剂颗粒(9)吸附于电极表面，此时磁性吸附剂颗粒(9)由于电极表面酸性环境的影响而释放出在有机废水本体中吸附的有机物分子，完成脱附及再生过程；而被磁性吸附剂颗粒(9)带入电极/有机废水界面处的有机物分子在此与电极表面的·OH发生氧化反应，完成降解过程；电磁场周期性接通和断开，使得磁性吸附剂在有机废水中的吸附过程和在电极表面的脱附过程交替进行，使得有机物分子富集于电极/有机废水的界面处，使得有机物降解过程得到促进与强化。

一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统及方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学水处理领域，特别涉及一种原位吸附-电催化耦合处理体系的构建。

背景技术

[0002] 电催化氧化废水处理技术作为一种新型的难生物降解废水处理技术，受到科研工作者越来越多的关注与重视(Applied Catalysis A:General,2014,480:58;Environ.Sci.Pollut.,2014,21:8493;Chemical Society reviews,2011,40:3879)。该技术主要处理机制有两种：1)直接催化氧化：有机物直接在电极表面与电极表层氧化物进行电子交换，进而发生氧化还原反应，改变有机物的分子结构，达到无害化或矿化目的(西安交通大学学报,2016,50(5):134)；2)间接催化氧化：利用电极表面产生的强氧化性中间体，对有机物分子进行进攻，打破有机物的分子结构，进而使之被逐步无害化，甚至完全矿化。

[0003] 间接催化氧化机制是电催化氧化技术的主要处理机制，其核心在于阳极表面所产生的强氧化性中间体(RSC Advances,2016,6:4858)，其中最典型的代表为羟基自由基(·OH)。有机物与·OH发生系列反应使得有机物分子被氧化，直至完全转化为CO_2和H_2O。而·OH活性高、寿命短，有机物分子必须通过传质过程到达电极/溶液界面处，才可能与·OH进行接触反应。但是，有机物的传质过程往往是电催化氧化过程的速率控制步骤。由此可知，限制电极电催化氧化性能的关键因素在于：由于传质过程的制约，电极表面的吸附态·OH无法与有机物分子充分接触，大量·OH由于自由基复合反应而浪费，最终导致其表观催化效率较低。这种传质制约在有机物浓度较低时尤为明显。

[0004] 由上述分析可知，要提高电极的电催化氧化性能，必须强化传质过程，即强化溶液本体中有机物分子朝电极表面移动的过程，提高有机物分子到达电极表面的数量和速率，使其与·OH能够充分接触反应。为强化传质过程，可以通过特定方式提高电极富集待降解有机物的能力，在电极表面与溶液本体之间产生一个有机物分子的富集场，使得有机物分子向电极表面富集。当有机物分子能够不断进入界面处时，表面吸附态·OH与有机物分子接触反应的几率增加，·OH利用率增加，析氧副反应得到抑制，电流效率提高，单位处理能耗值降低，由此使得有机物降解过程得到相应的促进与强化。以何种方式来强化电催化氧化体系的传质过程，实现其对有机物富集能力的提高，进而提升其电催化降解性能，成为技术实施的关键。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统及方法，将吸附剂直接加入电催化氧化体系中，构建原位吸附-电催化体系，使得吸附过程与电催化氧化过程在同一时间和空间范围内进行，有效解决了上述现有技术存在的问题。

[0006] 为了实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[0007] 一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统，包括电解槽、电催化阳极和电催

化阴极;电催化阳极为空心棒状,设置于电解槽中心,电催化阳极的空腔中放置永磁体或电磁体;所述电磁体包括绕好导线的导体,导线的两端连接电磁场电源;电催化阳极和电催化阴极连接电催化电源的正极和负极;电催化阴极为圆筒形电极,或是环形布置的单体电极,将电催化阳极围绕于其中;电解槽的电催化阳极和电催化阴极之间为含有待处理有机物分子的溶液,溶液中含有若干磁性吸附剂颗粒。

[0008] 进一步的,电解槽带有搅拌装置。

[0009] 进一步的,所述搅拌装置为机械搅拌器或电磁搅拌器。

[0010] 进一步的,电催化阳极为碳电极、贵金属电极或金属氧化物电极。

[0011] 进一步的,电催化阴极为能够起到导电作用的材料制成。

[0012] 进一步的,电催化电源供电方式为直流恒压供电、直流恒流供电或直流脉冲供电。

[0013] 进一步的,磁性吸附剂颗粒针对所处理的有机物分子具有吸脱附特性。

[0014] 进一步的,磁性吸附剂颗粒内核中含有包括但不限于Fe_3O_4、Fe_2O_3、$NiFe_2O_4$或$CoFe_2O_4$中的一种或几种。

[0015] 一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理方法,包括:电磁场处于断开的状态,溶液处于搅拌状态使得吸附剂颗粒处于流化状态,悬浮于待处理的溶液当中;吸附剂颗粒吸附待处理溶液中的有机物分子,而后通过吸附剂颗粒在流化状态下与电催化阳极表面的碰撞完成有机物分子从溶液本体向电极表面的传质过程;当电催化电极通电后,被吸附剂颗粒带入电极/溶液界面处的有机物分子在此与电极表面的·OH发生氧化反应,完成降解过程。

[0016] 一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理方法,包括:电磁场一直存在,磁性吸附剂颗粒一直吸附于电催化阳极表面,构成介于2维与3维体系之间的一种过渡电极体系,在此种情况下,电极表面的吸附剂颗粒层扩展电极的实际表面积,在电极表面与溶液本体之间产生一个有机物分子的富集场,使得有机物分子不断由溶液本体向电极表面迁移富集;当有机物分子不断进入界面处时,表面吸附态·OH与有机物分子接触反应的几率增加,·OH利用率增加,析氧副反应得到抑制,电流效率提高,单位处理能耗值降低,使得有机物降解过程得到促进与强化。

[0017] 一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理方法,包括:电磁场周期性接通和断开,使磁性吸附剂颗粒以相同的频率往返于溶液本体和电极表面;当电磁场断开时,磁性吸附剂颗粒脱离电极表面;由于电解槽中存在的搅拌作用,使得磁性吸附剂颗粒处于流化状态,悬浮于待处理的溶液当中;此时,磁性吸附剂颗粒吸附待处理溶液中的有机物分子;当电磁场接通时,磁性吸附剂颗粒吸附于电极表面,此时磁性吸附剂颗粒由于电极表面酸性环境的影响而释放出在溶液本体中吸附的有机物分子,完成脱附及再生过程;而被磁性吸附剂颗粒带入电极/溶液界面处的有机物分子在此与电极表面的·OH发生氧化反应,完成降解过程;电磁场周期性接通和断开,使得磁性吸附剂在溶液中的吸附过程和在电极表面的脱附过程交替进行,使得有机物分子富集于电极/溶液的界面处,使得有机物降解过程得到促进与强化。

[0018] 相比于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0019] 本发明在待处理有机物溶液中加入磁性吸附剂颗粒,以磁性吸附剂颗粒为桥梁、形成有机物分子从溶液本体强制迁移至电极界面处的强化传质通道,达到改善电催化氧化

过程传质步骤的目的;电催化氧化过程的存在有利于吸附剂的脱附与再生过程,能够在一定程度上延长吸附剂的使用寿命。相比于现有的单一处理技术,能够更加高效率、低能耗的处理低浓度难生物降解有机废水。

[0020] 本发明克服现有吸附法只实现了有机物的相转移的缺点,通过使用磁性吸附剂颗粒外加电磁场控制,能够控制磁性吸附剂颗粒在溶液中的位置,加速电催化氧化过程传质,实现对有机物富集能力的提高,进而提升其电催化降解性能。

附图说明

[0021] 图1为处于电磁场消失状态的原位吸附-电催化体系示意图;

[0022] 图2为处于电磁场接通状态的原位吸附-电催化体系示意图。

具体实施方式

[0023] 本发明一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统的目标是使溶液本体中的有机物分子通过吸附过程被快速富集于电极表面,加速其与·OH的反应。这意味着吸附剂需要在溶液本体和电极表面之间来回运动:即在溶液本体中进行吸附过程,在电极表面进行脱附与再生过程。

[0024] 请参阅图1和图2所示,本发明一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统,包括电解槽1、电催化阳极2和电催化阴极3。

[0025] 电催化阳极2为空心棒状,设置于电解槽1中心,电催化阳极2的空腔中放置永磁体或者电磁体;电磁体包括绕好导线4的导体5,导线4的两端连接电磁场电源6,通过控制电磁场电源6的开断以及电流大小来控制空心棒状电催化电极2中电磁场的产生及磁场强度大小。电催化阳极2和电催化阴极3连接电催化电源7的正极和负极,用以进行电催化氧化。

[0026] 电催化阴极3为圆筒形电极或是环形布置的单体电极,设置于电解槽1的内壁上,将电催化阳极2围绕于其中。

[0027] 电解槽1的底部安装有电磁搅拌器8。电解槽1的电催化阳极2和电催化阴极3之间为含有待处理有机物分子的溶液,溶液中含有磁性吸附剂颗粒9。

[0028] 本发明一种原位吸附-电催化耦合的有机废水处理系统工作时:

[0029] 当电磁场不存在时,磁性吸附剂颗粒9由于搅拌作用而均匀分散在溶液本体中,如附图1所示;此时吸附剂颗粒会吸附溶液中存在的有机物分子。当电磁场存在时,磁性吸附剂颗粒会由于电磁场作用而吸附于电极表面,如附图2所示;此时吸附剂颗粒会由于电极表面酸性环境的影响而释放出在溶液本体中吸附的有机物分子,完成脱附及再生过程。被吸附剂分子带入电极/溶液界面处的有机物分子与电极表面的·OH发生氧化反应,完成降解过程。当电磁场以特定频率产生、消失时,溶液本体中的有机分子会被磁性吸附剂颗粒逐次迁移至电极表面,完成整个电催化氧化过程。

[0030] 本发明中的电催化电极包括但不限于:碳电极(石墨电极、掺硼金刚石电极等)、贵金属电极及金属氧化物电极(尤其是钛基体系列的金属氧化物电极)等。

[0031] 本发明中电催化阳极为圆棒状;其中心为空心;其中一端为封闭状。

[0032] 本发明中涉及的电极具体尺寸、中心空洞大小及电解槽尺寸等具体问题,可以根据实际处理情况进行优化设计。

[0033] 本发明中的电催化电源供电方式包括但不限于：直流恒压供电、直流恒流供电、直流脉冲供电等。

[0034] 本发明中的磁性吸附剂针对所处理的有机物具有较好吸脱附特性的特征吸附剂；其内核中含有包括但不限于Fe_3O_4或Fe_2O_3或$NiFe_2O_4$或$CoFe_2O_4$中的一种或几种。

[0035] 本发明中，在运行过程中涉及到的电化学参数(如电流密度)、水流速度、水力停留时间及磁性吸附剂的投加量等，可以根据处理对象与水质条件的不同进行优化。

[0036] 本发明中，电磁场的脉冲频率、占空比大小、是否有负脉冲及其大小等相关因素可以根据实际情况进行优化。

[0037] 实施例1：无吸引式，即电磁场一直处于断开的状态。在此种状态下，由于电解槽中存在的搅拌作用，使得吸附剂颗粒处于流化状态，悬浮于待处理的溶液当中。此时，吸附剂颗粒会吸附待处理溶液中的有机物分子，而后通过吸附剂颗粒在流化状态下与电极表面的碰撞完成有机物分子从溶液本体向电极表面的传质过程。当电催化电极通电后，被吸附剂分子带入电极/溶液界面处的有机物分子在此与电极表面的·OH发生氧化反应，完成降解过程。

[0038] 实施例2：直接吸引式，即电磁体的电磁场一直存在或者使用永磁体。磁性吸附剂颗粒一直吸附于电极表面，构成介于2维与3维体系之间的一种过渡电极体系(2.5维体系)。在此种情况下，电极表面的吸附剂颗粒层将极大的扩展电极的实际表面积，由此即在电极表面与溶液本体之间产生一个有机物分子的富集场，使得有机物分子不断由溶液本体向电极表面迁移富集。当有机物分子不断进入界面处时，表面吸附态·OH与有机物分子接触反应的几率增加，·OH利用率增加，析氧副反应得到抑制，电流效率提高，单位处理能耗值降低，由此使得有机物降解过程得到相应的促进与强化。

[0039] 实施例3：脉冲吸引式，即电磁体的电磁场以一定的频率接通和断开，使磁性吸附剂以相同的频率往返于溶液本体和电极表面。当电磁场断开时，磁性吸附剂脱离电极表面。由于电解槽中存在的搅拌作用，使得吸附剂颗粒处于流化状态，悬浮于待处理的溶液当中。此时，吸附剂颗粒会吸附待处理溶液中的有机物分子。当电磁场接通时，磁性吸附剂颗粒吸附于电极表面，此时吸附剂颗粒会由于电极表面酸性环境的影响而释放出在溶液本体中吸附的有机物分子，完成脱附及再生过程。而被吸附剂分子带入电极/溶液界面处的有机物分子在此与电极表面的·OH发生氧化反应，完成降解过程。电磁场按照一定的规律来接通和断开，使得磁性吸附剂在溶液中的吸附过程和在电极表面的脱附过程交替进行，使得有机物分子能够极大程度的富集于电极/溶液的界面处，使得有机物降解过程得到相应的促进与强化。

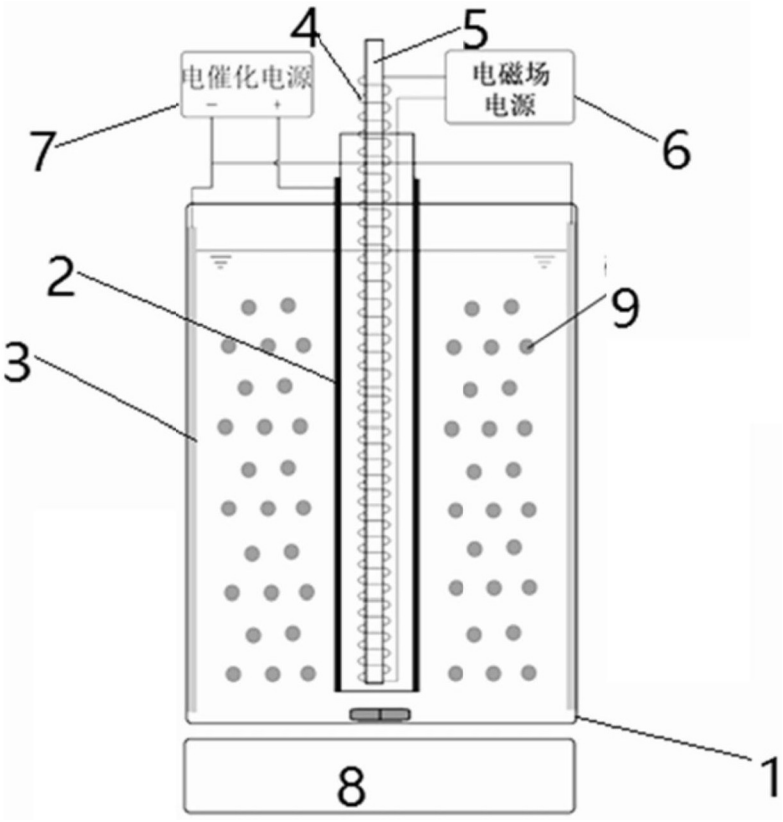


图1

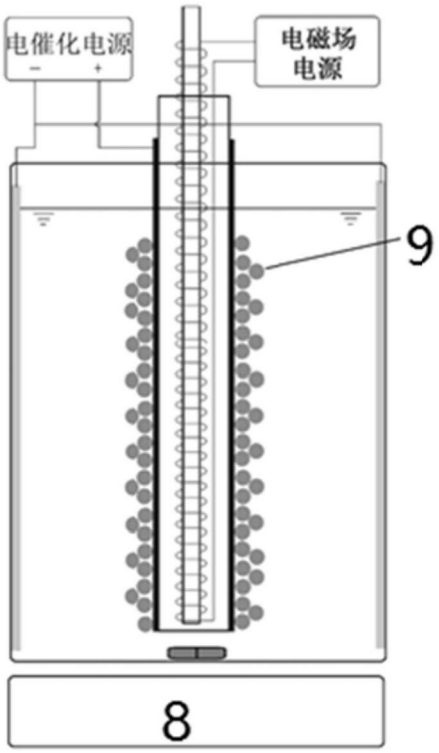


图2