



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02114740.X

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151084C

[22] 申请日 2002.1.16 [21] 申请号 02114740.X

[71] 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 朱锡海 陈卫国 熊亚 关耀楚

罗传荣 彭玉凡

审查员 王海才

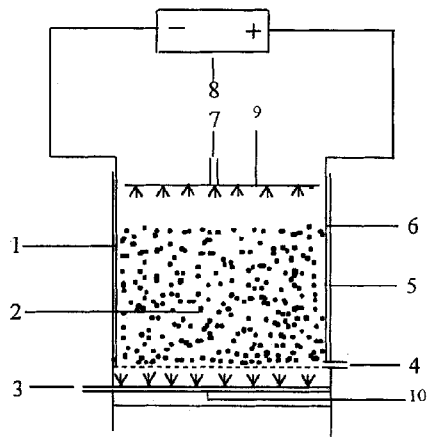


权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称 三维电极反应器

[57] 摘要

本发明涉及一种三维电极反应器。该反应器由床体(5)，电极阴极(1)，电极阳极(6)，粒子电极(2)，布水板(9)，曝气板(10)和直流电源(8)构成；它是以电能作为激发能，以廉价的空气为原料，以含有引发剂的粒子电极为工作电极的三维电极反应器。该反应器能现场产生强氧化剂 H_2O_2 和 $OH\cdot$ ，因而能有效地氧化分解，甚至完全矿化有机污染物为 CO_2 和水等无机物。它既可用于高浓度和生物难降解的有机废水的前处理，使之分解为分子量较小的易于微生物降解的有机物，从而大大提高废水的可生化性；也可用于废水生化工艺的后处理，以确保废水的达标排放。



1. 一种三维电极反应器，其特征是该反应器由床体（5）、电极阴极（1）、电极阳极（6）、粒子电极（2）、布水管或板（9）、曝气管或板（10）和直流电源（8）构成；电极阴极和电极阳极由石墨和聚酯无纺布隔膜复合而成，分别置于床体两边，并分别与直流电源的负极和正极连接；粒子电极填充于床体中；布水板和曝气板分别位于床体上、下部，布水板上方有入水口（7），曝气板下方有进气口（3）；床体下部还有出水口（4）；所说的粒子电极（2）的成分组成按重量比为：碳或/和铁屑 85-96%，引发剂 3-10%，粘结剂 1-5%；其中的引发剂按重量比由 1-4% 二氧化锰，和 0.01% 铂、0.02% 钨、0.77-2% 镍、0.2-0.3% 钴、0.5-2% 锌、0.5-1.67% 铜的氧化物组成；粘结剂为羧甲基纤维素钠。

2. 按照权利要求 1 所述的三维电极反应器，其特征是所说的粒子电极（2）是由以下方法制备而成的：按所需配比将引发剂、碳或/和铁屑以及粘结剂加水混合均匀，挤压造粒，然后在 $200 \pm 20^\circ\text{C}$ 和厌氧条件下，加热炭化 2-3 小时，再升温至 $350 \pm 20^\circ\text{C}$ 活化 2-3 小时。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的三维电极反应器，其特征是所说的粒子电极（2）的颗粒大小为 4 - 6 mm 。



三维电极反应器

技术领域

本发明涉及一种能产生羟基自由基的三维电极电化学反应装置。

背景技术

有机污染物，尤其是高浓度有机污染物的处理是当前世界工业废水处理的难点和热点。Glaze等人提出的深度氧化技术(AOTs)为治理有机污染物提供了一条重要的途径(W. H. Glaze, F. Beltran and T. Tuhkanen, *Water Pollution Res. J. Canada*, 1992, 27:23)，已成为一项正在迅速发展之中的水处理新技术。其主要特征是充分利用自由基，特别是羟基自由基的OH的极强的氧化性，会彻底地氧化降解有机污染物，因此研发有效且价格低廉的羟基自由基(OH·)发生的新方法及相关的装置是十分有意义的。

三维电极反应器具有较大的体面比，较好的传质效应和较高电流效率，是一种具有较高实用和理论价值的电化学反应器，它在废水处理中得到了许多应用，但目前大多都集中在含重金属离子废水的处理，而在有机废水领域的研究并不多见(Simonsson, D. *Chem. Soc. Rev.* 1997, 26(3), 181-189)。



本发明的目的是提供一种三维电极电化学反应装置，该装置能产生氧化性极强羟基自由基，可迅速彻底地分解废水中有机污染物。

本发明的三维电极反应器由床体、电极阴极、电极阳极、粒子电极、布水管或板、曝气管或板和直流电源构成；电极阴极和电极阳极由石墨和聚酯无纺布隔膜复合而成，分别置于床体两边，并分别与直流电源的负极和正极连接；粒子电极填充于床体中；布水板和曝气板分别位于床体上、下部，布水板上方有入水口，曝气板下方有进气口；床体下部还有出水口。

如上所述的三维电极反应器中的粒子电极的成分组成按重量比一般为：作为基体的碳或/和铁屑85-96%，引发剂3-10%，粘结剂1-5%。其中的引发剂由铂、钨以及多种金属氧化物组成，通常由占粒子电极总重量百分比1-4%的二氧化锰、0.01%的铂、0.02%的钨，和0.77-2%的镍、0.2-0.3%的钴、0.5-2%的锌、0.5-1.67%的铜的氧化物组成；粘结剂为羧甲基纤维素钠。

所说的粒子电极可由以下方法制备而成：按所需配比将引发剂、碳或/和铁屑以及粘结剂加水机械混合均匀，挤压造粒，然后在 $200 \pm 20^\circ\text{C}$ 和厌氧条件下，加热2-3小时将粒子电极中的粘结剂进行炭化，再升温至 $350 \pm 20^\circ\text{C}$ 活化2-3小时。

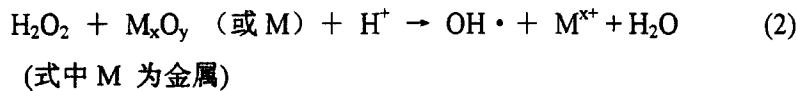
本发明的三维电极反应器的粒子电极的颗粒大小一般为4-6mm。

本发明的三维电极反应器可用于高效处理有机废水。

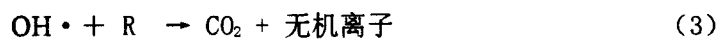
利用羟基自由基处理有机废水有三个必需的条件：一是激发能，二是引发剂，三是适当的反应条件。本发明反应器是以廉价电能作为激发能。在本反应器中通入的纯氧气或者空气在脉冲直流电的激发下，在粒子电极上发生两电子还原，产生具有一定氧化性的初生态 H_2O_2 。其反应如下：



这些初生态 H_2O_2 在粒子电极中的引发剂的催化下继而发生类 Fenton 反应，产生氧化性极强的羟基自由基：



所使用的粒子电极具有富集溶液中有机物的作用，以致粒子电极表面的高活性 $\text{OH} \cdot$ 在被水分子淬灭之前有机会和有机污染物充分接触，因此能迅速有效和彻底地矿化有机污染物：



(式中 R 为有机物)

从上面的分析可知此反应器的效率主要取决于两种活性中间产物， H_2O_2 和 $\text{OH} \cdot$ 。我们以不同的方法测定和证实了两种关键活性中间产物， H_2O_2 和 $\text{OH} \cdot$ 在该反应器中的存在（见图 1 和 2）。羟基自由基的寿命很短，不能直接测出其 ESR 信号，需要采用自旋捕获 ESR 法。本发明采用常用的捕获剂 5, 5-二甲基-1-吡咯-氮氧化 DMPO 对本三维电极反应器所产生的羟基自由基进行检测。其检测结果见图 3。从图上可明显看到 DMPO-OH ESR 谱的特征四重峰，g 因子为 2.007，与羟基自由的理论值相吻合。在加入羟基自由基抑制剂甘露醇后，上述特征四重峰消失。这些试验结果可看作是本三维电极反应器能现场电致羟基自由基的可靠证据。

以上所述说明，本发明的三维电极反应器，是以电能作为激发能，以廉价的空气为原料，以含有引发剂的粒子电极为工作电极的三维电极反应器。该反应器能现场产生强氧化剂 H_2O_2 和 $\text{OH} \cdot$ ，因而能有效地氧化分解，甚至完全矿化有机污染物为 CO_2 和水等无机物。它既可用于高浓度和生物难降解的有机废水的前处理，使之分解为分子量较小的易于微生物降解的有机物，从而大大提高废水的可生化性；也可用于废水生化工艺的后处理，以确保废水的达标排放。

附图说明

图 1 是本发明三维电极反应器的具体实施方式的结构示意图。

图 2 是本发明三维电极反应器在不同的空气压力下，电致 H_2O_2 的浓度随反应时间的变化。试验表明在空气压力不太高地情况下，电致 H_2O_2 的浓度随反应时间和空气压力的增加而增加。但当空气压力过高时，由于搅动太剧烈，氧气在粒子电极表面的停留时间太短，以致 H_2O_2 的浓度反而降低。这说明控制适当的空气压力是产生较高浓度 H_2O_2 的重要条件。

图 3 是 DMPO-OH ESR 谱图。

具体实施方式

以下结合附图对本发明作进一步说明。

参照图 1，本发明的三维电极反应器的床体 5 可做成矩形，用玻璃钢材料制成。电极阴极 1 和

电极阳极 6 分别置于床体两边，并分别与直流电源 8 的负极和正极连接；电极用石墨和聚酯不织布隔膜复合而成，隔膜主要对实际工业废水离子强度的变化缓冲起作用；布水板 9 和曝气管或曝气板 10 分别位于床体上、下部；粒子电极 2 填充于其中。床体的大小，两电极之间的距离可依所处理废水的水量和废水的性质进行调节。废水从入水口 7 通过布水板进入反应器中；压缩空气从反应器底部的进气口 3 通过微孔曝气管或微孔曝气板 10 向反应器中曝气并和废水逆流混合；经反应处理后的废水从出水口 4 排出。

本发明的三维电极反应器用于处理有机废水时，先启动空气压缩机向反应器内曝气，然后打开进水阀进废水，接通直流电源，调节适当的电压和空气流量，废水经处理后从出水口排出。

以下通过具体实施例对本发明三维电极反应器在处理有机废水中的应用及其效果作进一步说明：

例 1

以 91.0% 的铁屑（粒径为 2-4 mm）为基体，以 2% 二氧化锰，0.01% 铂，0.02% 钨，0.5% 氧化铜，1.5% 氧化镍，0.27% 氧化钴和 0.7% 氧化物锌为引发剂，以 4% 的羧甲基纤维钠为粘结剂制成的粒径为 4-6 mm 粒子电极为工作电极；以石墨和聚酯无纺布隔膜复合为电极的三维电极反应器。在 0.3 m³/h 的空气流量下，20 伏的电压下对 100 mg/l 的苯酚溶液处理 60 分钟，其去除率达到 92%。对 500 mg/l 三氯乙醛溶液处理 30 分钟，其去除率达到 95%。

例 2

以 90% 的碳为基体，以 2.0% 二氧化锰，1.0% 氧化铜，1.25% 氧化镍，0.22% 氧化钴，1.5% 氧化物锌，0.01% 铂和 0.02% 钨为引发剂，以 4% 的羧甲基纤维钠为粘结剂制成的粒径为 4-6mm 的粒子电极为工作电极；以石墨和聚酯无纺布隔膜复合为电极的三维电极反应器。在 0.16 m³/h 的空气流量下，20 伏的电压下对 100 mg/l 的 NaCN 溶液处理 30 分钟，其 CN⁻去除率达到 97%。对三氯乙醛溶液处理 30 分钟，其去除率达到 95%。

例 3

以 90% 的铁屑为基体，以 3.0% 二氧化锰，0.77% 氧化铜，2.1% 氧化镍，0.3% 氧化钴，0.8% 氧化物锌，0.01% 铂和 0.02% 钨为引发剂，以 3% 的羧甲基纤维钠为粘结剂制成的粒径为 4-6 mm 粒子电极为工作电极；以石墨和聚酯无纺布隔膜复合为电极的三维电极反应器。在 0.6 m³/h 的空气流量下，28 伏的电压下对台湾某印染厂 COD_{Cr} 浓度高达 10608 mg/l 的印染废水处理 15 分钟，COD_{Cr} 浓度下降为 3672 mg/l，其 COD_{Cr} 去除率为 65.3%，脱色率为 95%。

例 4

广东惠州某台资电脑企业按不同的生产线排放 D 类和 E 类废水，其 COD_{Cr} 浓度分别为 986.3 和 340.8 mg/l。它们在 30 伏的电压和 0.2 m³/h 空气流量下，经过以 89% 的碳为基体，以 3.5% 二氧化锰，0.375% 氧化铜，1.8% 氧化镍，0.3% 氧化钴，1.0% 氧化物锌，0.01% 铂和 0.015% 钨为引发剂，以 4% 的羧甲基纤维钠为粘结剂制成的粒径为 4-6 mm 的粒子电极为工作电极，以石墨和聚酯

无纺布隔膜复合为电极的三维电极反应器处理 40 分钟, COD_{Cr} 浓度分别下降为 312.8 和 68.6 mg/l, 其 COD_{Cr} 去除率分别为 68.4%和 79.9%, 脱色率均为 100%。

例 5

垃圾填埋场渗滤液污染物浓度高、成分复杂, 其高效无害化处理一直是世界水处理领域的难题。广州李坑垃圾填埋场渗滤液的 COD_{Cr} 浓度高达 4000-6000 mg/l 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度高达 1600-1800 mg/l。经过以 89.5%的铁为基体, 以 2.5% 二氧化锰, 0.5% 氧化铜, 1.2% 氧化镍, 0.3% 氧化钴, 1.975% 氧化物锌, 0.01% 铂和 0.015% 钨为引发剂, 以 4%的羧甲基纤维钠为粘结剂制成的粒径为 4-6 mm 的粒子电极为工作电极, 以石墨和聚酯无纺布隔膜复合为电极的三维电极反应器处理 15 分钟;再经过以 87%的碳为基底, 以 4.0% 二氧化锰, 1.0% 氧化铜, 1.775% 氧化镍, 0.2% 氧化钴, 2.0% 氧化物锌, 0.01% 铂和 0.015%钨为引发剂, 以 4%的羧甲基纤维钠为粘结剂制成的粒径为 4-6 的粒子电极为工作电极, 以石墨和聚酯无纺布隔膜复合为电极的三维电极反应器的进行 15 分钟的第二步处理, 它们分别降为 1040-1579 mg/l 和 585-810 mg/l, 并大大地提高了渗滤液的可生化性。经以上两步处理的渗滤液再经普通的活性污泥法处理, 可达标排放。



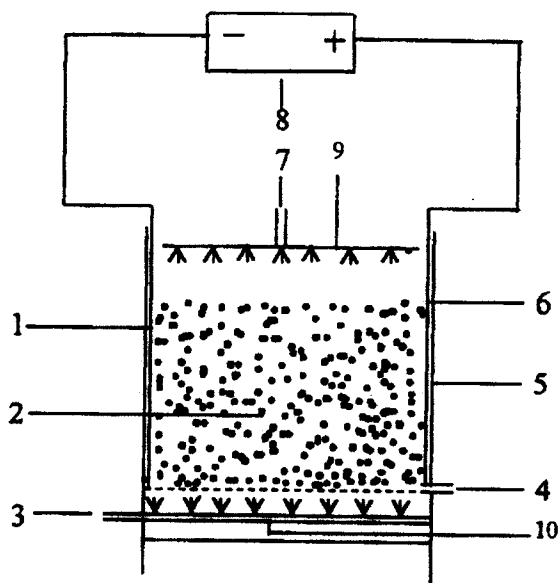


图 1

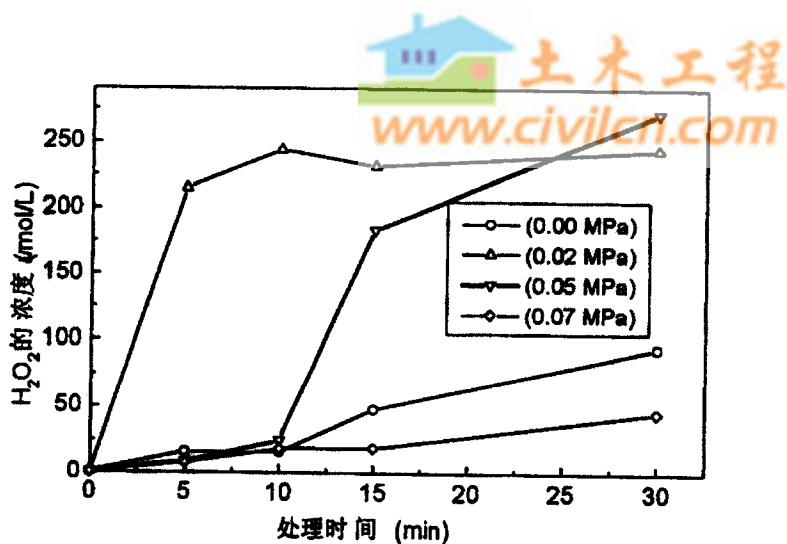


图 2

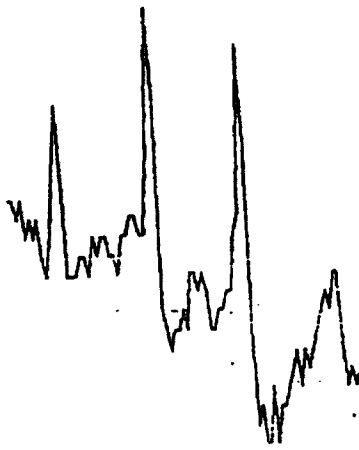


图 3

