



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115108611 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 27

(21) 申请号 202210924503.2

(22) 申请日 2022.08.02

(71) 申请人 江苏省环境工程技术有限公司  
地址 210019 江苏省南京市建邺区嘉陵江  
东街8号2幢3单元9层

(72) 发明人 陈勇 崔韬 涂勇 蒋永伟  
张耀辉 范亚民 陈毅强

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207  
专利代理师 卢亚丽

(51) Int. Cl.  
C02F 1/467 (2006.01)  
C02F 1/461 (2006.01)  
C02F 1/72 (2006.01)

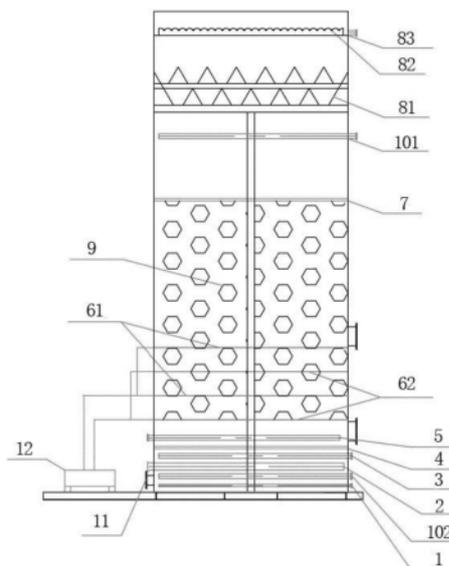
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

## (54) 发明名称

一种用于工业废水高效处理的多源多相催化的高级氧化耦合反应装置及方法

## (57) 摘要

本申请涉及污水处理技术领域,提供一种用于工业废水高效处理的多源多相催化高级氧化耦合反应装置及方法。本发明针对常规芬顿氧化产泥量大、氧化停滞问题,将芬顿、电化学氧化耦合,结合芬顿流化床的铁结晶特点和电化学调控阴阳离子定向迁移优势,调控铁离子与有机羧酸中间产物反向迁移,降低络合效应,同时利用电化学阳极氧化、担体异相结晶以及阴极还原,形成两级高级氧化耦合处理,增强铁离子的循环复用和活性自由基的有效利用,提高对有机污染物的催化氧化性能,实现高级氧化耦合的协同增效。



1. 一种用于工业废水高效处理的多源多相催化的高级氧化耦合反应装置,其特征在于,包括:从下到上依次设置有曝气装置、进水管、从罐体外通入的 $\text{FeSO}_4$ 加药管、下层隔板、从罐体外通入的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管、电极板、上层隔板、出水装置;

所述电极板包括至少一个阳极板和至少一个阴极板,所述阳极板和阴极板上下交错排列,并使得所述电极板中位于最下方的电极板始终为阴极板;各电极板共同连接罐体外的同一个电源正负极;

所述下层隔板上承托有担体催化剂,所述上层隔板和下层隔板的孔径均小于担体催化剂的粒径;所述电极板的孔径均大于担体催化剂粒径。

2. 根据权利要求1所述的高级氧化耦合反应装置,其特征在于,阳极板和阴极板数量相同,所述阳极板和阴极板交错排列为从上到下第一个电极板为阳极,第二个电极板为阴极,第三个电极板为阳极,依次类推,最下方的电极板为阴极。

3. 根据权利要求1所述的高级氧化耦合反应装置,其特征在于,所述阳极板和阴极板数量不同,阴极板数量比阳极板数量多1,所述阳极板和阴极板交错排列为从上到下第一个电极板为阴极,第二个电极板为阳极,第三个电极板为阴极,依次类推,最下方的电极板为阴极。

4. 根据权利要求1所述的高级氧化耦合反应装置,其特征在于,还包括:循环装置,所述循环装置包括在出水分离装置和上层隔板之间设置的循环泵进水管、以及在 $\text{FeSO}_4$ 加药装置下方的通过循环泵与所述循环泵进水管相连的循环泵出水管。

5. 根据权利要求1所述的高级氧化耦合反应装置,其特征在于,所述进水管为穿孔盘管,所述曝气装置包括设置在罐体内所述进水管下方的曝气管,以及在罐体外与曝气管连接的曝气泵;所述曝气管为穿孔管结构或者在管口设置有曝气头;

在所述罐体底部设置有排渣管;

所述出水装置包括从上到下依次设置的出水管、出水堰槽和三相分离器。

6. 根据权利要求1所述的高级氧化耦合反应装置,其特征在于,所述阳极板为钛基体,表面进行了二氧化钛纳米管改性以及涂覆金属氧化物涂层;所述金属氧化物包括钨、铌或二氧化铅中的任意一种;所述阴极板采用改性后碳材料或不锈钢板状电极;

所述担体催化剂为经过亲水和疏水活化改性的多金属掺杂的担体催化剂,所述多金属包括铁、铜、镍、钴中的一种或多种;所述担体催化剂的担体基体材料为多孔材料,包括颗粒活性炭、柱状活性炭、沸石、陶粒中的一种或多种。

7. 采用权利要求1-6项任一项所述的反应装置进行的一种高级氧化耦合方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1, 进水与加药:将废水通过进水管通入反应装置的罐体内,下层隔板上投加有担体催化剂,通过 $\text{FeSO}_4$ 加药管向反应罐内加入 $\text{FeSO}_4$ ,通过 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管向反应罐内加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

S2, 多源活化:开启罐体外连接电极板的电源,使得阳极板和阴极板之间产生使离子能够定向迁移的电场;开启布水装置的曝气装置,使得担体催化剂形成流化状态,流化床层膨胀,使废水与担体催化剂充分接触,部分担体催化剂分布于所述阳极板和阴极板的电场之中;

S3: 多相催化:担体催化剂随着水流方向向上,到达最上方电极板的上端,继续进行反应,同时随水流向上流动,担体催化剂到达上层隔板,通过上层隔板的分隔,担体催化剂被

阻隔保持在上层隔板下方,而水流穿透上层隔板继续向上;

S4:分离出水:将穿透上层隔板的水流向上通过出水装置进行气液固三相分离,得到处理后的废水,经出水口排出罐体外。

8. 根据权利要求7所述的高级氧化耦合方法,其特征在于,步骤S1中, $\text{FeSO}_4$ 的加药量根据进水COD、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 之间的比例进行计算和投加,其中,废水进水COD与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的质量比为1:1~1:0.5, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为1:4~1:10;

所述担体催化剂分两次投加入罐体内,在反应装置初次启动时,投加量为总量的60~75%;当检测到出水 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度大于初始投加 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的15~20%时,补加总量的25~40%。

9. 根据权利要求7所述的高级氧化耦合方法,其特征在于,当反应装置采用阳极板和阴极板数量不同的分布排列设置时,阳极板和阴极板的数量根据进水COD浓度确定;当进水COD浓度为10000mg/L及以上时,设置阳极3~5片,对应阴极4~6片;当进水COD为3000-10000mg/L,设置阳极2~3片,对应阴极3~4片;当进水COD为500-3000mg/L,设置阳极1~2片,对应阴极2~3片;当进水COD为500mg/L以下时,设置阳极1片,阴极2片。

10. 根据权利要求7所述的高级氧化耦合方法,其特征在于,所述曝气装置的曝气量为 $0.3-1.0\text{m}^3/\text{m}^2$ ;所述电源为稳压直流电源,电流密度为 $1\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ ;

反应装置设置有循环装置时,通过所述曝气装置和循环装置的开关来调节所述担体催化剂向上流动形成的流化床层的膨胀率;当膨胀率为10~30%时,打开曝气装置;当膨胀率为30~50%,打开循环装置;当床层膨胀率低于10%时,同时打开曝气装置和循环装置。

## 一种用于工业废水高效处理的多源多相催化的高级氧化耦合反应装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,更具体地说,涉及一种用于工业废水高效处理的多源多相催化高级氧化耦合反应装置及方法。

### 背景技术

[0002] 我国工业废水年排放量达180亿吨,水中含有许多较难降解的高毒性有机污染物,成分复杂,呈现复合污染特征。以化工、电镀行业为例,其生产废水中的难降解有毒污染物如:苯系物、杂环类化合物及衍生物等,会严重抑制微生物的代谢活性,由于其持久性、易积聚性和不易降解性,对环境安全造成了极大的压力,工业废水也是全氟多氟化合物、环境内分泌干扰物和抗生素等新污染物的主要来源,是影响生态环境和人体健康的重要风险因素。因此,当前污染物强化深度削减已经日渐成为国内外工业污水处理的重点工作之一。

[0003] 对于含有机污染物的工业废水的处理,目前较常见的技术有:物理吸附法、化学沉淀法、高级氧化法等。对于高级氧化法,当前研究和应用主要包括光催化氧化、臭氧氧化、电化学氧化、芬顿(Fenton)氧化等。电化学氧化法通过设置阴阳电极,使得废水中的有机污染物通过直接氧化(即让污染物直接在阳极失去电子而发生氧化),或间接氧化(即通过阳极反应生成具有强氧化作用的中间产物或发生阳极反应之外的中间反应),最终达到氧化降解污染物的目的。芬顿氧化是指在酸性条件下, $H_2O_2$ 在 $Fe^{2+}$ 存在下生成强氧化能力的羟基自由基 $\cdot OH$ ,并引发更多的其他活性氧,以实现有机污染物的氧化分解,在这过程中 $Fe^{2+}$ 转化为 $Fe^{3+}$ 。

[0004] 芬顿氧化法中,传统芬顿氧化因其反应材料易得,操作方便,是最早开始工业化应用且是目前市场使用最广泛的高级氧化技术,但在实际应用中往往存在产泥量大、氧化效率受限等问题[1],近年来以铁催化剂为核心的非均相Fenton技术有效降低了药剂投加量,提高了铁离子利用率[2]。作为均相/非均相Fenton氧化结合的产物,流化床Fenton技术是将芬顿氧化与流化床结晶技术相结合的一种组合工艺。在流化床Fenton反应体系中,Fenton反应产生的 $Fe^{3+}$ 以沉淀或者结晶的方式附着于流化担体的表面,减少铁泥的产生,大幅度降低后续的铁泥处理成本[3]。反应体系中涉及气、液、固多相,有几个重要的反应过程同时发生,即传统均相Fenton、非均相Fenton、流化床担体异相结晶和铁氧化物的还原溶解[4]。它结合了均相Fenton反应的快速氧化和非均相Fenton反应的铁离子在流化担体表面结晶的优点[5]。该技术关键在于调控催化剂表面铁离子的异相结晶作用,提高 $Fe(OH)_3$ 沉淀在担体催化剂表面结晶的效率,从而带来更多的催化活性位点[6]。但此过程需要有效降低有机羧酸中间产物与铁离子络合效应的影响,亟待研究解决。

[0005] 现有的相关技术中,以下列专利为例,专利“一种改进型芬顿流化床及其处理废水的方法”(201610485434.4),公开了一种装置,包括氧化池、筛板、填料A、填料B、芬顿氧化区,铁碳反应区、进水布水区、出水区、出水槽等部分。但该装置和工艺方法的 $H_2O_2$ 和 $Fe^{2+}$ 投加量偏大,且需要维持pH为强酸性,装置经济性有待提升。专利“一种流化床电芬顿处理系

统”(202121880352.2),公开了一种装置,包括电芬顿系统和流化区,采用电解填料、空气扩散阴极分别提供 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,但该方法易造成 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成量不可控,处理效率不稳定,且空气扩散阴极制备成本高,不适用于实际工程化应用。另外,该专利未对 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 与低分子有机酸易形成络合效应进行有效控制措施,会导致实际运行中铁离子利用率较低,处理效率有待提升。

[0006] 可见,电化学氧化和流化床Fenton氧化技术均是处理工业废水有机污染物的有效方法,但目前现有相关技术中,采用的具体工艺或装置均存在一定的不足,例如,常规芬顿氧化工艺因铁离子利用率低,流失严重造成末端铁泥产生量大,因此需保证进水pH小于4,在酸性条件下有利于芬顿试剂与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应生成羟基自由基氧化有机物,当进水pH一旦高于4,Fenton氧化效率大幅度降低。可见,现有的相关技术还存在着包括有机羧酸中间产物与铁离子容易络合进而影响铁离子利用率和污水处理效率并导致产泥量大等问题、以及反应过程消耗的电能、材料或药剂成本高、工艺过程需控制维持pH酸性等等问题,亟待研究解决。

[0007] 上述引用的参考文献具体如下:

[0008] [1]Sabina Z,Kida M.Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment:A critical review[J].Chemosphere,2022,296:25-36.

[0009] [2]Zhu Y,Qiu S,Tang W,et al.Sustainable  $\text{Fe}^{3+}$  reduction by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tourmaline in Fenton-like system[J].Chemical Engineering Journal,2022,437(2):334-352.

[0010] [3]Chen T.C,Matira E.M,Lu M.C,et al.Degradation of dimethyl sulfoxide through fluidized-bed Fenton process:kinetic analysis[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2016,13:1017-1028.

[0011] [4]Chavalit R,Somboon C,Nalinrut M.Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process[J].Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2010,321(1-2):101-105.

[0012] [5]Nonglak B,Ming C L,Jin A.Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process[J].Water Research,2011,45(10):3255-3262.

[0013] [6]Cai Q, Lee, B, Ong S. Fluidized-bed Fenton technologies for recalcitrant industrial wastewater treatment-Recent advances, challenges and perspective[J].Water Research,2021,190:233-242.

## 发明内容

[0014] 本申请提供一种用于工业废水高效处理的多源多相催化的高级氧化耦合反应装置及方法,用于工业废水高效处理,以解决现有技术中,采用芬顿氧化法处理废水时,铁离子与有机羧酸中间产物易产生络合效应、铁离子利用效率低、末端产泥量大、工艺过程需控制维持pH酸性、对目标污染物选择性去除效率低、以及工艺过程能耗和材料成本高等问题。

[0015] 作为本申请的第一方面,提供一种高级氧化耦合反应装置,包括:从下到上依次设置有曝气装置、进水管、从罐体外通入的 $\text{FeSO}_4$ 加药管、下层隔板、从罐体外通入的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药

管、电极板、上层隔板、出水装置；所述电极板包括至少一个阳极板和至少一个阴极板，所述阳极板和阴极板上下交错排列，并使得所述电极板中位于最下方的电极板始终为阴极板；各电极板共同连接罐体外的同一个电源正负极；所述下层隔板上承托有担体催化剂，所述上层隔板和下层隔板的孔径均小于担体催化剂的粒径；所述电极板的孔径均大于担体催化剂粒径。

[0016] 可选的，阳极板和阴极板数量相同，所述阳极板和阴极板交错排列为从上到下第一个电极板为阳极，第二个电极板为阴极，第三个电极板为阳极，依次类推，最下方的电极板为阴极。

[0017] 可选的，所述阳极板和阴极板数量不同，阴极板数量比阳极板数量多1，所述阳极板和阴极板交错排列为从上到下第一个电极板为阴极，第二个电极板为阳极，第三个电极板为阴极，依次类推，最下方的电极板为阴极。

[0018] 可选的，本反应装置还包括：循环装置，所述循环装置包括在出水分离装置和上层隔板之间设置的循环泵进水管、以及在 $\text{FeSO}_4$ 加药装置下方的通过循环泵与所述循环泵进水管相连的循环泵出水管。

[0019] 可选的，所述进水管为穿孔盘管，所述曝气装置包括设置在罐体内所述进水管下方的曝气管，以及在罐体外与曝气管连接的曝气泵；所述曝气管为穿孔管结构或者在管口设置有曝气头；在所述罐体底部设置有排渣管；所述出水装置包括从上到下依次设置的出水管、出水堰槽和三相分离器。

[0020] 可选的，所述阳极板为钛基体，表面进行了二氧化钛纳米管改性以及涂覆金属氧化物涂层；所述金属氧化物包括钨、铈或二氧化铅中的任意一种；所述阴极板采用改性后碳材料或不锈钢板状电极；所述担体催化剂为经过亲水和疏水活化改性的多金属掺杂的担体催化剂，所述多金属包括铁、铜、镍、钴中的一种或多种；所述担体催化剂的担体基体材料为多孔材料，包括颗粒活性炭、柱状活性炭、沸石、陶粒中的一种或多种。

[0021] 本申请的第二方面，提供一种高级氧化耦合方法，采用上述反应装置进行，包括以下步骤：

[0022] S1，进水与加药：将废水通过进水管通入反应装置的罐体内，下层隔板上投加有担体催化剂，通过 $\text{FeSO}_4$ 加药管向反应罐内加入 $\text{FeSO}_4$ ，通过 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管向反应罐内加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ ；

[0023] S2，多源活化：开启罐体外连接电极板的电源，使得阳极板和阴极板之间产生使离子能够定向迁移的电场；开启布水装置的曝气装置，使得担体催化剂形成流化状态，流化床层膨胀，使废水与担体催化剂充分接触，部分担体催化剂分布于所述阳极板和阴极板的电场之中；

[0024] S3：多相催化：担体催化剂随着水流方向向上，到达最上方电极板的上端，继续进行反应，同时随水流向上流动，担体催化剂到达上层隔板，通过上层隔板的分隔，担体催化剂被阻隔保持在上层隔板下方，而水流穿透上层隔板继续向上；

[0025] S4：分离出水：将穿透上层隔板的水流向上通过出水装置进行气液固三相分离，得到处理后的废水，经出水口排出罐体外。

[0026] 可选的，步骤S1中， $\text{FeSO}_4$ 的加药量根据进水COD、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 之间的比例进行计算和投加，其中，废水进水COD与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的质量比为1:1~1:0.5， $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为1:4~1:10；所述担体催化剂分两次投加入罐体内，在反应装置初次启动时，投加量为总量的60~75%；

当检测到出水 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度大于初始投加 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的15~20%时,补加总量的25~40%。

[0027] 可选的,当反应装置采用阳极板和阴极板数量不同时的分布排列设置时,阳极板和阴板的数量根据进水COD浓度确定;当进水COD浓度为10000mg/L及以上时,设置阳极3~5片,对应阴极4~6片;当进水COD为3000-10000mg/L,设置阳极2~3片,对应阴极3~4片;当进水COD为500-3000mg/L,设置阳极1~2片,对应阴极2~3片;当进水COD为500mg/L以下时,设置阳极1片,阴极2片。

[0028] 可选的,所述曝气装置的曝气量为 $0.3-1.0\text{m}^3/\text{m}^2$ ;所述电源为稳压直流电源,电流密度为 $1\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ ;反应装置设置有循环装置时,通过所述曝气装置和循环装置的开关来调节所述担体催化剂向上流动形成的流化床层的膨胀率;当膨胀率为10~30%时,打开曝气装置;当膨胀率为30~50%,打开循环装置;当床层膨胀率低于10%时,同时打开曝气装置和循环装置。

[0029] 与现有技术相比,本申请提供的多源多相催化的高级氧化耦合反应装置及方法,实现的有益效果具体如下:

[0030] (1) 通过高级氧化工艺耦合为体系提供多种催化活化来源

[0031] 本申请提供的高级氧化耦合反应装置及工艺,通过将芬顿氧化技术特别是流化床芬顿技术,与电化学氧化高级氧化工艺相耦合,能够形成高级氧化耦合工艺,产生多源多相催化强化机制。具体而言:

[0032] 首先,本专利的耦合反应装置提供多种催化活化来源。一方面,针对铁离子易与有机羧酸中间产物形成络合效应,通过电场调控阴阳离子定向迁移,铁离子和有机羧酸中间产物电负性相反,铁离子带正电荷,有机羧酸带负电荷,在电场作用下分别向电化学氧化阴极和阳极迁移,从而降低阴阳离子之间的碰撞几率,减少络合效应对处理效果的影响;同时,当反应装置中,阴极从垂直高度而言处于阳极下方时,通电后铁离子向下迁移,而担体催化剂在水流和曝气的共同作用下,向上膨胀,电场调控可增加铁离子与担体催化剂表面的碰撞几率,利用担体催化剂的高催化活性优势,可提高对铁离子的结晶性能。

[0033] 另一方面,流化床Fenton氧化体系中原来存在均相Fenton和非均相Fenton两种催化反应,引入电化学氧化后,为体系增加电化学直接电子转移、阳极间接氧化和阴极还原三种催化活化来源,其中有机羧酸中间产物在电场和水流同时作用下沿垂直方向向上迁移,扩散至电化学阳极表面,会在阳极直接电子转移和电化学间接氧化作用下进一步矿化;同时铁离子在垂直方向向下迁移,到达阴极表面时, $\text{Fe}^{3+}$ 会被阴极还原作用转化为 $\text{Fe}^{2+}$ ,在体系中得到复用。因此,电化学氧化的协同作用增强了污染物的去除效率和铁离子的有效利用率。

[0034] 综上,基于电化学调控高级氧化增效原理,通过在流化床Fenton氧化中引入电化学机制,通过电场调控离子定向迁移、阳极直接/间接氧化、阴极还原等催化活化源协同作用,既提高担体催化剂的铁结晶催化性能,又辅助增强了有机污染物的去除效率和铁离子的利用效率,从而达到多源活化的目的。

[0035] (2) 耦合工艺使同一体系气液固多相之间发生催化氧化反应

[0036] 本专利耦合反应装置可在气液固多相之间进行反应,包括“液-液”均相Fenton、“液-固”非均相Fenton,以及流化床体系中特有的“液-固”类Fenton反应,即依靠电场调控活化后的担体催化剂表面发生异相结晶形成羟基氧化铁,再与水相中的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化后还

原溶解,生成活性自由基参与氧化。

[0037] 当废水中存在 $\text{Cl}^-$ 时,电化学氧化阳极发生析氯反应生成氯气,而氯气是强氧化性物质,可在“气-液”两相氧化有机物,且氯气溶于水生成次氯酸,可继续参与氧化有机污染物。

[0038] 因此,本专利所述耦合工艺是“气-液-固”多相之间协同进行催化氧化反应,形成两级高级氧化耦合,去除效率较传统单一均相和非均相Fenton氧化而言具有明显提高,实现协同增效。

[0039] (3) 两级高级氧化耦合循环处理

[0040] 在电场调控阴阳离子定向迁移作用下, $\text{Fe}^{3+}$ 与有机羧酸络合几率降低,并通过阳极氧化与阴极还原协同作用增强污染物降解和 $\text{Fe}^{3+}$ 循环复用率,同时促进多源铁氧化物晶体生长,此为第一级高级氧化耦合处理。

[0041] 而后,铁氧化物晶体成核形成后,依靠铁氧化物与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 催化氧化后还原溶解,生成活性自由基,同时 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 后继续参与芬顿反应和铁氧化物结晶,此为第二级高级氧化耦合处理。

[0042] 与现有的常规单一高级氧化和高级氧化耦合应用技术相比,本发明在上述过程中,通过铁离子的循环复用,将一级高级氧化耦合和二级高级氧化耦合处理进行循环,同时促进铁氧化物晶体的不断溶解和生长,实现对废水的两级高级氧化耦合循环处理。

[0043] (4) 不受限制的pH反应范围

[0044] 本申请的耦合反应装置反应在均相芬顿和非均相芬顿的基础上,增加类芬顿反应,类芬顿反应通过异相结晶的铁氧化物在担体催化剂发生还原溶解后,催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成活性自由基参与有机污染物氧化降解,其铁离子催化氧化不受pH限制,因此既能够在酸性条件下进行,又可中性/碱性条件下也可以顺利进行,无需对废水再进行pH调节,突破了常规芬顿氧化需要在pH小于4.0才能进行的瓶颈。

[0045] (5) 目标污染物的选择性去除

[0046] 本申请的高级氧化耦合工艺,依据“高传质富集-强化降解”机制,对于亲水性有机污染物,对担体催化剂表面进行亲水基团改性,丰富表面亲水吸附位点,污染物在亲水改性催化剂表面得以吸附富集,再通过表面羟基氧化铁和双氧水的催化类芬顿反应,提高选择性氧化效率;疏水性污染物同理,采用疏水改性催化剂。随后,有机污染物经过降解生成中间产物有机羧酸后,有机羧酸在电场作用下,会定向向阳极迁移,电化学阳极具有氧化性能,使得有机羧酸在阳极表面继续降解至矿化。整个过程在多源高级氧化耦合作用下得以强化降解完成,从而能够实现目标污染物的选择性去除。

## 附图说明

[0047] 为了更清楚地说明本申请的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域普通技术人员而言,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0048] 图1为本申请实施例的高级氧化耦合反应装置结构示意图;

[0049] 图2为本申请实施例1的COD浓度随反应时间变化的曲线图;

[0050] 图3为本申请实施例1的特征污染物粉唑醇浓度随反应时间变化的曲线图;

- [0051] 图4为本申请实施例2的COD浓度随反应时间变化的曲线图；
- [0052] 图5为本申请实施例2中特征污染物苯胺浓度随反应时间变化的曲线图；
- [0053] 图6为本申请对比例1中单一吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化工艺、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺与本实施例1工艺的COD去除率对比图；
- [0054] 图7为本申请对比例1中单一吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺与本实施例1的粉唑醇去除率对比图；
- [0055] 图8为本申请对比例1中单一吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺与本实施例1工艺的羟基自由基有效利用率对比图；
- [0056] 图9为本申请对比例2中单一吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺与本实施例2工艺的COD去除率对比图；
- [0057] 图10为本申请对比例2中单一吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺与本实施例2工艺的苯胺去除率对比图；
- [0058] 图11为本申请对比例2中单一吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺与本申请实施例2工艺的羟基自由基有效利用率对比图。
- [0059] 图中,1-曝气装置,2-进水管,3- $\text{FeSO}_4$ 加药管,4-下层隔板,5- $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管,61-阳极板,62-阴极板,7-上层隔板,81-三相分离器,82-出水堰槽,83-出水管,9-担体催化剂,101-循环泵进水管,102-循环泵出水管,11-排渣管,12-电源。

### 具体实施方式

[0060] 为了使本申请的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图和实施例对本申请进行详细说明。

[0061] 本申请提供的高级氧化耦合反应装置及方法,可将芬顿氧化、电化学氧化等高级氧化技术进行耦合,结合各自技术优势,克服单一技术使用场景下的弊端,实现“1+1>2”的效果。

[0062] 本申请提供的高级氧化耦合反应装置,具体包括:罐体,所述罐体内部从下到上依次设置有曝气装置1、进水管2、从罐体外通入的 $\text{FeSO}_4$ 加药管3、下层隔板4、从罐体外通入的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管5、电极板、上层隔板7、出水装置;所述电极板包括至少一个阳极板61和至少一个阴极板62,所述阳极板61和阴极板62上下交错排列,并使得所述电极板中位于最下方的电极板始终为阴极板;各电极板共同连接罐体外的同一个电源12;所述下层隔板4上承托有担体催化剂9,所述上层隔板7和下层隔板4的孔径均小于担体催化剂9的粒径,所述电极板的孔径均大于担体催化剂粒径。

[0063] 具体地,通过上述结构的设置,可将反应罐体分为自下向上的四个区域,分别是:从罐底向上到下层隔板之间的布水区,从下层隔板到最上方的电极板之间的多源活化区,从最上方电极板到上层隔板之间的多相催化区,从上层隔板到罐顶的出水区。

[0064] 在具体实施时,对于电极板也即电化学氧化阴极和阳极,均为平板网状结构。将阴极和阳极孔径设置在5~20mm,孔径需大于担体催化剂粒径,使担体催化剂可随水流方向垂直穿过电极板的孔形成流化状态。所述阳极板和阴极板交错排列,排列方向与水流上升方向呈垂直布置,也电极板的水平面与水流上升方向呈垂直关系。电极板数量方面,本反应装

置内至少包括1个阳极与1个阴极,且最下方的电极板始终为阴极板。例如,当整个反应罐体内,阴阳电极都只有1个时,阳极在阴极上,使得阴阳电极之间产生阳离子向下,阴离子向上的电场方向。电极接线柱与反应装置外壳采用绝缘套管连接,在反应装置外部用铜排或电缆将接线柱和稳压直流电源连接。即使电极为多个,这些电极也设置为共用同一个电源的正负极。当电极为多个时,例如电极为三个,其中阳极为一个,阴极为两个,三个电极板自上而下为阴极-阳极-阴极的排布方式,由于三个电极板均连接同一个电源的正负极,因此位于中间的阳极电极的上下双面都可参与电场的形成,充分发挥作用,分别与上下方的阴极板均形成电场,节省电极材料成本。具体实施时,每组阴极和阳极之间的间距可为1~100cm。具体的阴阳极间距可根据反应装置的高度进行调节。

[0065] 对于上层隔板和下层隔板,为网状隔板,隔板材质可采用PP、PE等塑料材质或不锈钢、碳钢防腐等钢制材料。所述网状隔板开孔率50~70%,孔径2~4mm,用于承托担体催化剂,孔径需小于担体催化剂粒径,从而隔断担体催化剂的通过,并起到进水整流作用。

[0066] 在布水区,将 $\text{FeSO}_4$ 加药管3设置在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管4的下方,通过这样的设置,使得 $\text{Fe}^{2+}$ 离子随均匀布水而扩散至整个反应池截面,再随水流向上扩散时,与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 接触,局部的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度低, $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度高,低浓度 $\text{Fe}^{2+}$ 可与高浓度 $\text{H}_2\text{O}_2$ 发生的均相Fenton反应充分,即 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率高;相反,如果将 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药口放置在 $\text{FeSO}_4$ 加药口下方时, $\text{H}_2\text{O}_2$ 随水流向上均匀扩散,扩散至 $\text{FeSO}_4$ 加药口时,局部 $\text{Fe}^{2+}$ 离子浓度高, $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度低, $\text{Fe}^{2+}$ 并不能充分地 $\text{H}_2\text{O}_2$ 发生均相Fenton氧化,导致 $\text{Fe}^{2+}$ 过量,氧化效率和活性自由基利用率较前者布置方式更低。

[0067] 具体实施时,本装置可为一体化成套装置,装置外型为圆筒柱状结构,外壳采用不锈钢、玻璃钢、碳钢防腐等材质,并采用流化床反应装置。在流化床反应装置中引入电化学氧化工艺,放置电化学阳极和阴极,投加催化剂填料,运行过程中投加 $\text{FeSO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 芬顿试剂,采用下进水、上出水的方式,底部曝气,反应过程中保持催化剂填料呈流化状态。

[0068] 进水管2和曝气装置1组成布水装置,用于废水进水后,产生均匀向上的水流。

[0069] 作为优选,阳极板和阴极板数量相同,所述阳极板和阴极板交错排列为从上到下第一个电极板为阳极,第二个电极板为阴极,第三个电极板为阳极,依次类推,最下方的电极板为阴极。

[0070] 具体地,多个电极形成阳极-阴极的排列组合单元,在这一个单元内,形成以阳极-阴极的阳离子向下方向的电场,并在单元与单元之间,产生上一个单元下方的阴极至下一个单元上方的阳极之间的阳离子向上方向的电场。

[0071] 作为优选,所述阳极板和阴极板数量不同,阴极板数量比阳极板数量多1,所述阳极板和阴极板交错排列为从上到下第一个电极板为阴极,第二个电极板为阳极,第三个电极板为阴极,依次类推,最下方的电极板为阴极。

[0072] 具体地,多个电极形成多个阴极-阳极-阴极的排列组合单元,在一个单元内以阳极为中心,分别形成阳离子向上和向下的两个电场。

[0073] 作为优选,本反应装置还包括:循环装置,所述循环装置包括在出水分离装置8和上层隔板7之间设置的循环泵进水管101、以及在 $\text{FeSO}_4$ 加药管下方的通过循环泵与上述循环泵进水管101相连的循环泵出水管102。

[0074] 具体地,所述循环进水管101置于该区域顶部,与分离出水区标高间距0.3~1.0m。

[0075] 作为优选,所述进水管2为穿孔盘管,所述曝气装置1包括设置在罐体内所述进水

管2下方的曝气管,以及在罐体外与曝气管连接的曝气泵;所述曝气管为穿孔管结构或者在管口设置有曝气头;在所述罐体底部设置有排渣管11;所述出水装置包括从下到上依次设置的三相分离器81、出水堰槽82和出水管83。

[0076] 具体地,进水管采用穿孔盘管布水方式,穿孔管材料可用不锈钢、碳钢、PVC等材质。曝气管采用不锈钢、碳钢、PVC等材质,曝气方式可采用穿孔曝气、曝气头曝气等形式。排渣管位于装置最底端,离底部标高约0.2-0.5m。

[0077] 作为优选,所述阳极板为钛基体,表面进行了二氧化钛纳米管改性以及涂覆金属氧化物涂层;所述金属氧化物包括钨、铋或二氧化铅中的任意一种;所述阴极板采用改性后碳材料或不锈钢板状电极;所述担体催化剂为经过亲水和疏水活化改性的多金属掺杂的担体催化剂,所述多金属包括铁、铜、镍、钴中的一种或多种;所述担体催化剂的担体基体材料为多孔材料,包括颗粒活性炭、柱状活性炭、沸石、陶粒中的一种或多种。

[0078] 具体地,对于阳极板和阴极板,所述阳极材质采用钛基体,表面进行二氧化钛纳米管改性,增加催化活性点位,涂覆金属氧化物涂层,如 $\text{SnO}_2$ -Sb、 $\text{PbO}_2$ 、Ir/Ru $\text{O}_2$ 等材质,提高催化性能;阴极采用不锈钢或钛基体或改性后碳材料。阴极和阳极孔径为5~20mm,孔径需大于担体催化剂粒径,使催化剂可随水流方向垂直穿过电极网孔形成流化状态。对于担体催化剂,将担体基体材料通过亲水和疏水活化改性,以及多金属掺杂后,后可分别得到亲水改性催化剂和疏水改性催化剂。所述担体催化剂具体制备方法,还可采用颗粒活性炭、柱状活性炭、沸石、陶粒等材料作为基体,经过活化、金属前驱体浸渍、高温煅烧后的多金属掺杂的高比表面积担体催化剂,担体催化剂平均粒径0.1-10mm,该催化剂兼具对污染物的高吸附性能和结晶催化性能。

[0079] 下述为本申请方法实施方式说明,本方法采用上述反应装置,进行多源多相催化的高级氧化耦合工艺的运行,用于工业废水的高效处理。处理步骤包括进水加药、多源活化、多相催化、分离出水的处理步骤。通过控制 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 投加比例、通电时间、电流密度、床层膨胀率等参数,提高体系的活性自由基有效利用率,从而提高对COD和目标污染物去除效率,并降低 $\text{FeSO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量,降低工艺运行成本。

[0080] 所述工艺具体包括以下步骤:

[0081] S1,进水与加药:将废水通过进水管通入反应装置的罐体内,下层隔板上投加有担体催化剂,通过 $\text{FeSO}_4$ 加药管向反应罐内加入 $\text{FeSO}_4$ ,通过 $\text{H}_2\text{O}_2$ 加药管向反应罐内加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ ;

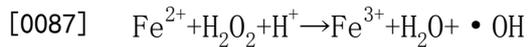
[0082] S2,多源活化:开启罐体外连接电极板的电源,使得阳极板和阴极板之间产生使离子能够定向迁移的电场;开启布水装置的曝气装置,使得担体催化剂形成流化状态,流化床层膨胀,使废水与担体催化剂充分接触,部分担体催化剂分布于所述阳极板和阴极板的电场之中;

[0083] S3:多相催化:担体催化剂随着水流方向向上,到达最上方电极板的上端,继续进行反应,同时随水流向上流动,担体催化剂到达上层隔板,通过上层隔板的分隔,担体催化剂被阻隔保持在上层隔板下方,而水流穿透上层隔板继续向上;

[0084] S4:分离出水:将穿透上层隔板的水流向上通过出水装置进行气液固三相分离,得到处理后的废水,经出水口排出罐体外。

[0085] 具体地,在步骤S1中,废水进入布水区的流速是80-150m/h。

[0086] 在步骤S2的多源活化阶段,此阶段 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 反应如下反应:



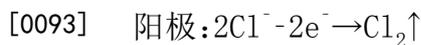
[0088] 在此多源活化阶段,体系内通过Fenton反应生成的活性自由基 $\cdot\text{OH}$ 催化氧化目标污染物,会生成中间产物有机羧酸,利用电化学调控阴阳离子定向迁移作用, $\text{Fe}^{3+}$ 和有机羧酸在电场的作用下,由于电负性不同,向相反方向迁移,从而减少两者的络合几率。与此同时,利用电化学阴极还原作用,未与担体催化剂接触的 $\text{Fe}^{3+}$ 继续迁移至阴极表面,在阴极表面还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,随水流扩散继续参与Fenton反应。

[0089] 本阶段利用所述的电化学调控阴阳离子定向迁移和阴极还原作用,活化体系中的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{FeOOH}$ ,明显提高体系中铁离子利用率。

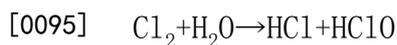
[0090] 在步骤S3的多相催化阶段,在均相Fenton和非均相Fenton的基础上,增加发生在“液-固”两相的类Fenton反应,即利用 $\text{Fe}^{3+}$ 在担体催化剂表面形成的铁氧化物结晶,铁氧化物结晶氧化分解污染物而自身被还原溶解后,催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 形成羟基自由基,提高“液-固”环境下的催化氧化效率;与此同时, $\text{Fe}^{2+}$ 会与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 继续反应生成 $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ 会继续与担体催化剂表面发生结晶。当处于阳离子向下方向的电场中时,垂直方向下方为阴极,上方为阳极, $\text{Fe}^{3+}$ 向下迁移至阴极过程中,与随水流向上处于流化状态下的担体催化剂碰撞几率增加,促使羟基氧化铁 $\text{FeOOH}$ 结晶形成。当处于阳离子向上方向的电场中时,未与担体催化剂接触的 $\text{Fe}^{3+}$ 向上迁移至阴极表面,利用电化学阴极还原作用,在阴极表面还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ,并继续参与Fenton反应。

[0091] 与此同时,由于电化学氧化的协同作用,污染物随水流方向垂直向上扩散时,与上方的阳极表面接触后,通过阳极直接电子转移和间接生成活性自由基氧化两种方式,提高“液-固”和“液-液”多相之间的污染物催化氧化效率。

[0092] 此外,当废水中存在氯离子 $\text{Cl}^-$ 时,反应装置采用钛基体金属氧化物(钎、铌、二氧化铅)涂层电极时,电化学氧化在阳极发生析氯反应,反应方程式如下:



[0094] 反应体系析氯后,在水相中会发生如下反应:



[0096]  $\text{Cl}_2$ 为强氧化性物质,部分溶于水,发生的上述反应为可逆反应,存在化学平衡,体系中会同时存在 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{HClO}$ ,因此在体系中“气-液”两相中 $\text{Cl}_2$ 可氧化降解有机污染物。

[0097] 综上,本发明的多相催化中可发生“液-液”、“液-固”、“气-液”等多相之间的催化氧化反应,提高对目标污染物的去除效率。

[0098] 在步骤S4的出水分离步骤中,利用三相分离器分离出水、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体以及曝气的剩余空气和电化学氧化产生的 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2$ 。具体而言,所述反应装置处理工业废水的总停留时间是1~8小时。所述反应装置在运行6~12个月后取样测定出水 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮体体积,当体积超过出水样品体积5~10%时,进行排渣。

[0099] 作为优选,步骤S1中, $\text{FeSO}_4$ 的加药量根据进水COD、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 之间的比例进行计算和投加,其中,废水进水COD与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的质量比为1:1~1:0.5, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为1:4~1:10;而担体催化剂分两次投加入罐体内,在反应装置初次启动时,投加量为总量的60~75%;当检测到出水 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度大于初始投加 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的15~20%时,补加总量的25~40%。

[0100] 作为优选,当反应装置采用阳极板和阴极板数量不同时的分布排列设置时,阳极板和阴板的数量根据进水COD浓度确定;当进水COD浓度为10000mg/L及以上时,设置阳极3

~5片,对应阴极4~6片;当进水COD为3000-10000mg/L,设置阳极2~3片,对应阴极3~4片;当进水COD为500-3000mg/L,设置阳极1~2片,对应阴极2~3片;当进水COD为500mg/L以下时,设置阳极1片,阴极2片。

[0101] 具体地,当电极数为多个,且阴极数量比阳极数量多一时,形成阴极-阳极-阴极的排列组合,以阳极为中心,分别形成阳离子向上和向下的两个电场。

[0102] 作为优选,所述曝气装置的曝气量为 $0.3\sim 1.0\text{m}^3/\text{m}^2$ ;所述电源为稳压直流电源,电流密度为 $1\sim 20\text{mA}/\text{cm}^2$ ;反应装置设置有循环装置时,通过所述曝气装置和循环装置的开关来调节所述担体催化剂向上流动形成的流化床层的膨胀率;当膨胀率为 $10\sim 30\%$ 时,打开曝气装置;当膨胀率为 $30\sim 50\%$ ,打开循环装置;当床层膨胀率低于 $10\%$ 时,同时打开曝气装置和循环装置。

[0103] 本方法所述的耦合工艺可用作高浓度工业废水的预理工段,COD浓度不超过 $100000\text{mg}/\text{L}$ ,该耦合工艺用于预处理时的COD去除率可达 $45\sim 60\%$ 。此外,所述耦合工艺可用作工业尾水的深度处理,使用该耦合工艺进行深度处理的COD去除率可达 $40\sim 55\%$ 。

[0104] 实施例1

[0105] 处理某精细化工企业生产原水,废水COD为 $6500\sim 6800\text{mg}/\text{L}$ ,pH为 $8.5\sim 9.0$ ,B/C为 $0.03$ ,特征污染物粉唑醇浓度为 $100\sim 120\text{mg}/\text{L}$ ,该有机污染物属于含氮、氧杂环化合物,分子亲水性强,难氧化,生物毒性强,可生化性差,需要采用高级氧化技术对粉唑醇进行深度削减,以便于后续生化处理。

[0106] 采用本发明提供的多源多相催化高级氧化耦合工艺进行预处理。废水在本发明装置中的总水力停留时间为4小时,废水COD与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的质量比为 $1:0.8$ , $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为 $1:8$ 。废水进入布水区的流速是 $100\text{m}/\text{h}$ ,曝气量为 $0.8\text{m}^3/\text{m}^2$ 。稳压直流电源的运行电流按照 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 计算所需电流。亲水改性担体催化剂填料分两次投加,初次投加填料总量的 $60\sim 75\%$ ,运行一周后,检测出水 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度,达到进水 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的 $20\%$ 时,补加剩余的 $25\sim 40\%$ 。

[0107] 对运行结果进行分析,如图2所示,进水COD浓度为 $6620\text{mg}/\text{L}$ ,处理后出水COD浓度为 $2975\text{mg}/\text{L}$ ,COD去除率为 $55\%$ ;如图3所示,进水粉唑醇浓度为 $115\text{mg}/\text{L}$ ,处理后出水粉唑醇浓度为 $21\text{mg}/\text{L}$ ,目标污染物粉唑醇去除率为 $80\%$ 。经测算,出水B/C比为 $0.26$ ,可以发现废水因特征污染物粉唑醇浓度得到大幅度削减后,出水可生化性得到显著提高。

[0108] 由于追求过高的COD去除率会导致反应装置造价和药剂、电耗等运行费用大大增加,在此实施例中,本申请的反应装置处于废水高级氧化预处理阶段。经过预处理后废水在此阶段需深度削减特征污染物,提高可生化性,降低生化处理的冲击负荷,这样出水再经过厌氧、好氧等生化处理将进一步稳定降解,从技术性和经济性角度来说都是科学合理的。因此,控制预处理阶段COD去除率在 $45\sim 60\%$ 之间,特征污染物去除率在 $60\sim 80\%$ 之间,即可达到高级氧化预处理的目标。

[0109] 实施例2

[0110] 某印染企业废水深度处理RO反渗透过滤浓水,废水COD为 $100\sim 180\text{mg}/\text{L}$ ,pH为 $7.5\sim 8.5$ ,特征污染物苯胺浓度为 $45\text{mg}/\text{L}$ ,苯胺属于含氮芳香环化合物,具有三致效应,分子疏水性强,可生化性差,需要采用高级氧化技术对含苯胺的膜浓水进行深度削减,以便于资源化应用。

[0111] 废水在本发明装置中的总水力停留时间为3小时,废水COD与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的投加质量比为

1:0.5,  $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的投加摩尔比为1:10。废水进入布水区的流速是80m/h,曝气量为 $0.5\text{m}^3/\text{m}^2$ 。稳压直流电源的运行电流按照 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 计算所需电流。疏水改性担体催化剂填料分两次投加,初次投加填料总量的60-75%,运行一周后,补加剩余的25-40%。

[0112] 如图4所示,经过3小时的反应时间,进水COD浓度为135mg/L,处理后出水COD浓度为48mg/L,COD去除率为64%;如图5所示,进水特征污染物苯胺浓度为56mg/L,处理后出水苯胺浓度为5.5mg/L,目标污染物苯胺去除率为90%。

[0113] 出水水质指标可达《太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB32/1072-2007)表3中纺织染整工业标准。

[0114] 对比例1

[0115] 对于实施例1的运行效果,我们将本专利的耦合工艺与单独采用担体催化剂吸附、均相Fenton氧化、常规流化床Fenton氧化、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺五种对比工艺进行COD、污染物去除效率以及羟基自由基有效利用率比较。

[0116] 本发明耦合工艺和其他五种对比工艺采用统一运行参数,即单一吸附反应和本发明填充相同体积的亲水改性担体催化剂。均相芬顿、流化床芬顿和本发明所使用的COD与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的质量比为1:0.8, $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的摩尔比为1:8。唯一区别是为了保证均相芬顿和流化床芬顿氧化的常规反应条件,均相芬顿和常规流化床芬顿调节进水pH至3-4,单一吸附和本专利耦合工艺不调节进水pH。

[0117] 如图6所示,可以看出经过4小时的反应,吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺和本专利的耦合工艺对同一废水COD的去除率最终稳定在8.5%、18.3%、29.8%、15.8%、35.8%和55.1%。

[0118] 如图7所示,可以看出经过4小时的反应,吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺和本专利的耦合工艺对同一废水特征污染物粉唑醇的去除率最终稳定在12.5%、18.5%、28.4%、17.8%、36.8%和70.4%。

[0119] 通过上述两幅图所示的效果分析,因吸附是物理过程,单一催化剂吸附在经过1.5h小时反应后,很快达到吸附饱和,后续COD和粉唑醇去除率不再变化,此过程中污染物只发生相的转变,没有发生物质上的分解,因此单一吸附去除率较低;均相芬顿氧化因本专利对比例中 $\text{FeSO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量低于传统芬顿氧化投加量,且铁离子易与低分子有机酸络合,造成 $\text{Fe}^{2+}$ 利用率低, $\text{Fe}^{3+}$ 也无法复用;流化床芬顿因填充担体催化剂,铁离子在担体上可发生异相结晶成核反应,促使铁氧化物生成,相较于传统均相芬顿,一定程度上提高了铁离子利用率,但铁离子与有机羧酸络合效应并没有解决,因此COD和粉唑醇的去除效率较传统均相芬顿有一定提高;将流化床芬顿与电化学氧化进行组合,流化床芬顿将有机污染物降解为中间产物有机羧酸,而有机羧酸与 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 形成络合物,阻碍了芬顿氧化对中间产物的进一步降解,后续采用电化学氧化,电化学氧化对络合物进行破络,分离铁离子和有机羧酸,而常规电化学氧化具有无选择性,会优先降解低分子有机羧酸,对目标污染物的降解无明显提升,因此相较于单一电化学氧化和单一流化床芬顿,采用两者组合会略微提高COD和污染物的去除效率。

[0120] 本发明的耦合工艺因电化学的加入,电化学同时提供电场调控阴阳离子迁移和阳极直接/间接氧化、阴极还原的协同增效作用,显著提高铁离子利用率,同时污染物可通过物理吸附作用附着在担体催化剂表面,而异相结晶作用使担体催化剂表面生成铁氧化物,

使铁氧化物可在催化剂表面催化 $H_2O_2$ ,并靶向去除吸附在催化剂表面的特征污染物,综上相比前三个工艺,本发明的耦合工艺在COD和粉唑醇去除率上具有大幅度提升。

[0121] 如图8所示,因吸附不产生羟基自由基,通过对比均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺和本专利的耦合工艺的羟基自由基有效利用率情况(计算方法:用p-硝基二甲基苯丙胺(RNO)作为自由基捕获剂,保持其他条件不变,通过检测各个时间点的RNO的降解速率表示羟基自由基的有效利用率,根据 $\ln(C/C_0)$ 对反应时间t做图,拟合曲线斜率即反应速率),分析本专利的多源多相催化强化机制。

[0122] 从图8中可以看出,传统均相芬顿氧化和常规电化学氧化的羟基自由基有效利用率较低,4小时后分别为24.6%和22.4%,因铁离子在反应过程中与有机羧酸中间产物络合,从而阻碍了芬顿氧化反应的继续进行,使得羟基自由基产生和利用停滞,而常规电化学氧化因电流密度较低,产生羟基自由基能力弱,另一方面电化学氧化会优先降解易降解的有机羧酸,当有机羧酸浓度降低时,导致羟基自由基利用率同时下降;常规流化床芬顿氧化因担体催化剂表面发生铁的异相结晶作用,较传统均相芬顿,提高了铁离子的利用率,在担体表面继续发生 $H_2O_2$ 催化反应,因此羟基自由基有效利用率有一定提高,4小时可达33.6%;“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺中,前者上文中已解释,后续进行电化学氧化时,因体系内有大量铁-有机羧酸络合物,阳极会优先对络合物进行破络反应,该过程是与阳极表面直接接触发生的反应,不消耗羟基自由基,后续降解低分子有机羧酸时,开始消耗羟基自由基,因此羟基自由基有效利用率在单一工艺基础上有略微增长。本专利的耦合工艺因电化学的加入,通过阳极间接氧化、阴极还原 $Fe^{3+}$ 复用,都可促使羟基自由基进一步生成,通过电场调控阴阳离子定向迁移提高铁离子利用率,两者加成可提高芬顿氧化和电化学氧化反应进程的羟基自由基有效利用率,4小时后最高可达59.8%。

[0123] 对比例2

[0124] 对于实施例2的运行效果,我们将本专利的耦合工艺与单独采用担体催化剂吸附、均相Fenton氧化、常规流化床Fenton氧化、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺五种对比工艺进行COD、污染物苯胺去除效率以及羟基自由基有效利用率比较。

[0125] 本发明耦合工艺和其他四种对比工艺采用统一运行参数,即单一吸附反应和本发明填充相同体积的疏水改性担体催化剂。均相芬顿、流化床芬顿和本发明所使用的COD与 $H_2O_2$ 的质量比为1:0.5, $Fe^{2+}$ 与 $H_2O_2$ 的摩尔比为1:10。唯一区别是为了保证均相芬顿和流化床芬顿氧化的常规反应条件,均相芬顿、常规流化床芬顿和常规电化学氧化调节进水pH至3-4,单一吸附和本专利耦合工艺不调节进水pH。

[0126] 如图9所示,可以看出经过3小时的反应,吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺和本专利的耦合工艺对同一废水COD的去除率最终稳定在7.9%、18.7%、32.7%、17.4%、37.8%和58.4%。

[0127] 如图10所示,可以看出经过3小时的反应,吸附、均相芬顿、常规流化床芬顿、常规电化学氧化、“流化床芬顿-电化学氧化”组合工艺和本专利的耦合工艺对同一废水特征污染物苯胺的去除率最终稳定在10.5%、17.2%、28.7%、15.7%、36.7%和52.6%。

[0128] 如图11所示,传统均相芬顿氧化和常规电化学氧化的羟基自由基有效利用率较低,3小时后分别为21.1%和19%,因铁离子在反应过程中与有机羧酸中间产物络合,从而阻碍了芬顿氧化反应的继续进行,使得羟基自由基产生和利用停滞;常规电化学氧化因废

水为低浓度污染物体系,在低电流密度下,羟基自由基的有效利用率受限。常规流化床芬顿氧化因担体催化剂表面发生铁的异相结晶作用,较传统均相芬顿,提高了铁离子的利用率,在担体表面继续发生 $H_2O_2$ 催化反应,因此羟基自由基有效利用率有一定提高,3小时可达30.7%;将流化床芬顿与电化学氧化进行组合,流化床芬顿将有机污染物降解为中间产物有机羧酸,而有机羧酸与 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 形成络合物,阻碍了芬顿氧化对中间产物的进一步降解,后续采用电化学氧化,电化学氧化对络合物进行破络,分离铁离子和有机羧酸,而常规电化学氧化具有无选择性,会优先降解低分子有机羧酸,而后再对目标污染物进行降解,因此相较于单一电化学氧化和单一流化床芬顿,采用两者组合会略微提高COD和污染物的去除效率。

[0129] 本专利的耦合工艺因电化学的同时加入,通过阳极间接氧化、阴极还原 $Fe^{3+}$ 复用,都可促使羟基自由基进一步生成,通过电场调控阴阳离子定向迁移提高铁离子利用率,两者加成可提高芬顿氧化和电化学氧化反应进程的羟基自由基有效利用率,3小时后最高可达55.4%。

[0130] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本申请进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本申请的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本申请精神和范围的情况下,可以对本申请技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本申请的保护范围。本申请的保护范围以所附权利要求为准。

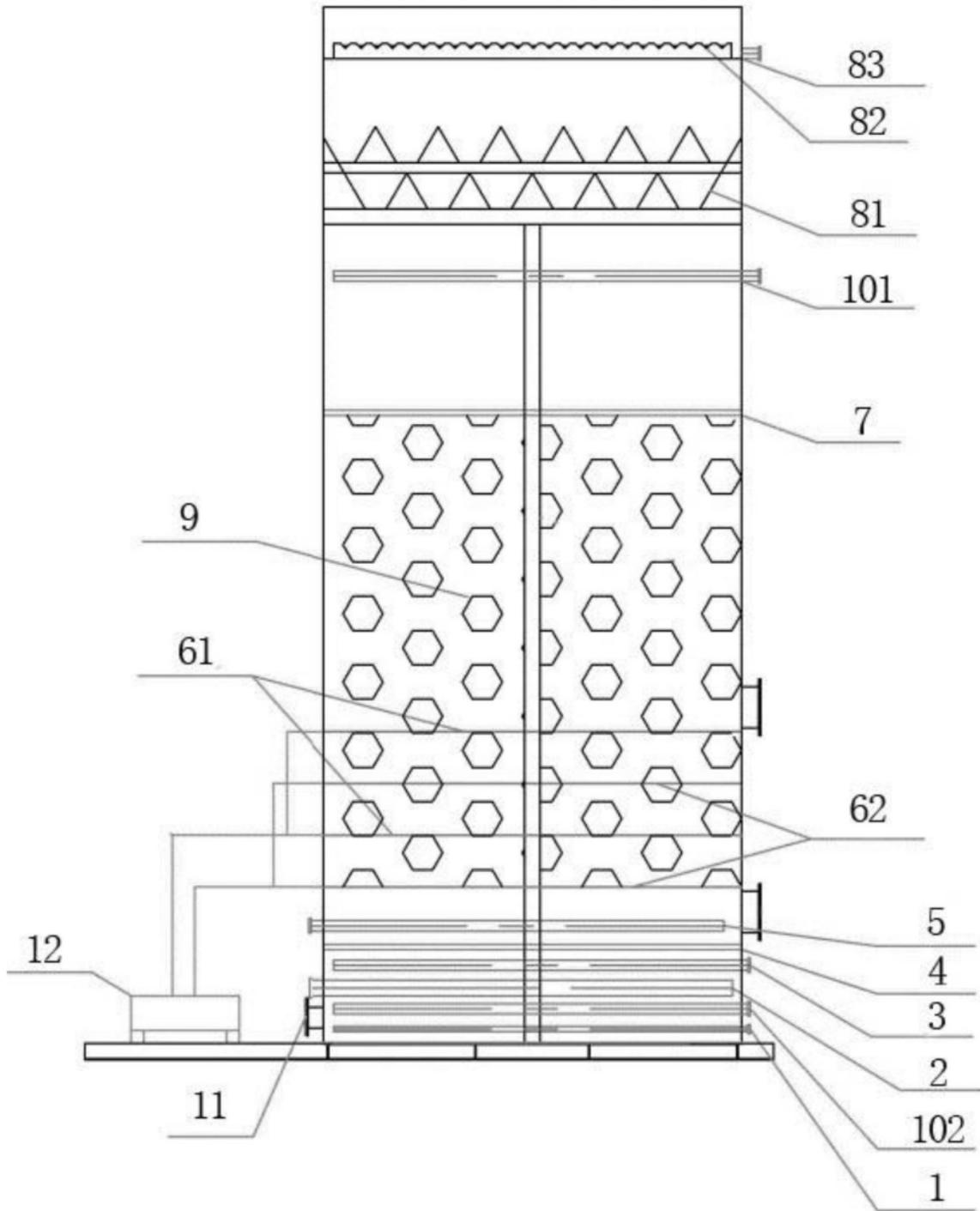


图1

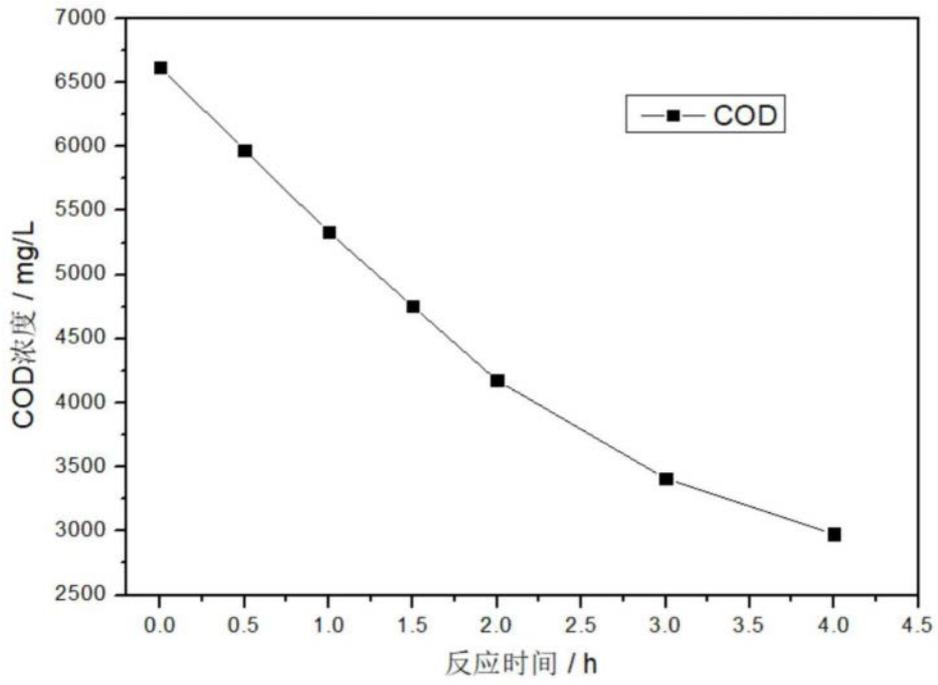


图2

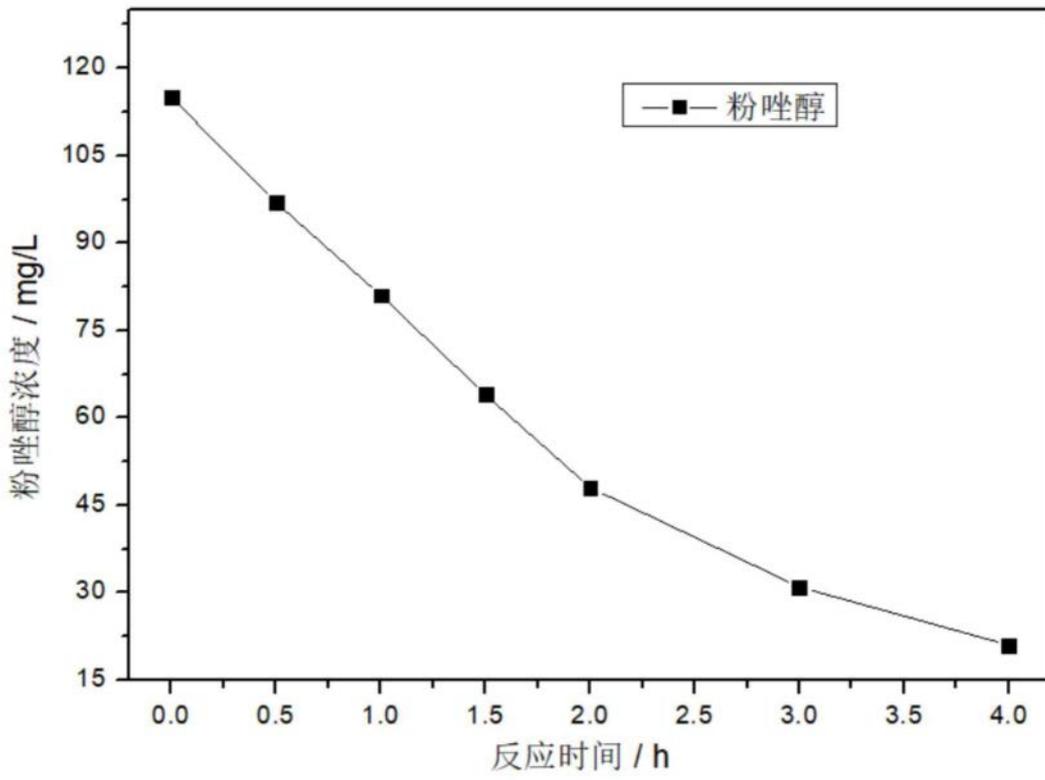


图3

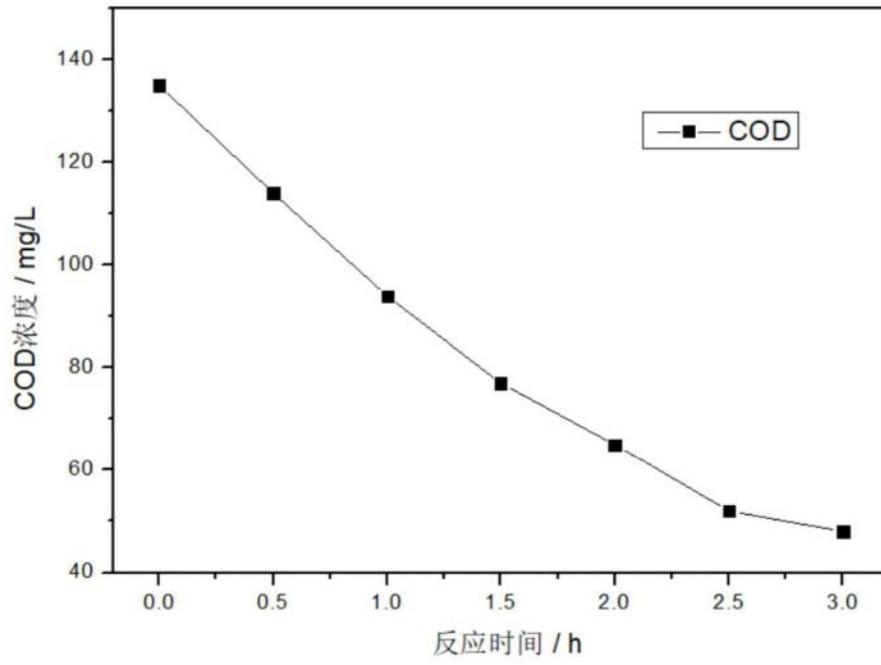


图4

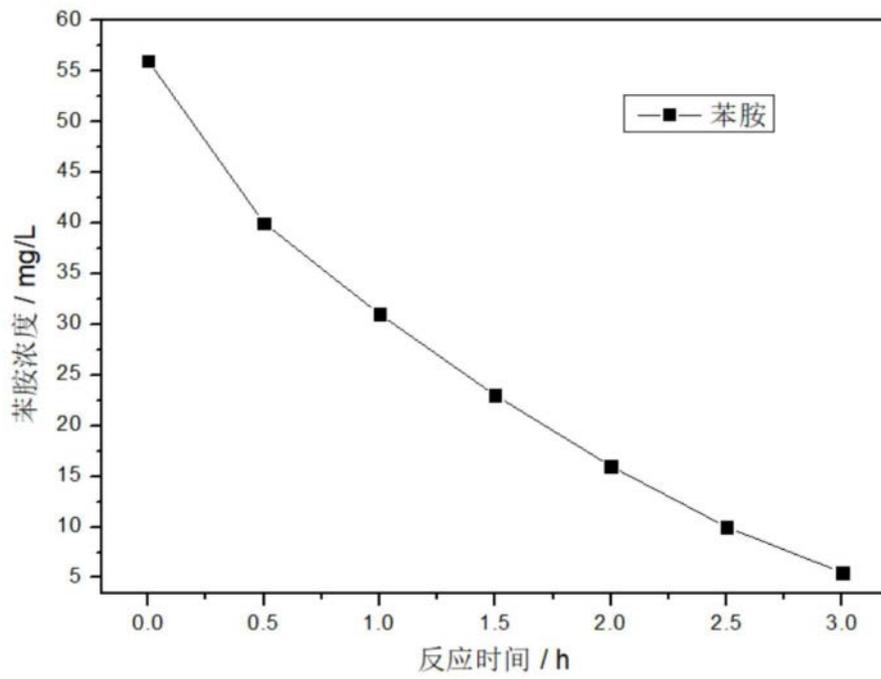


图5

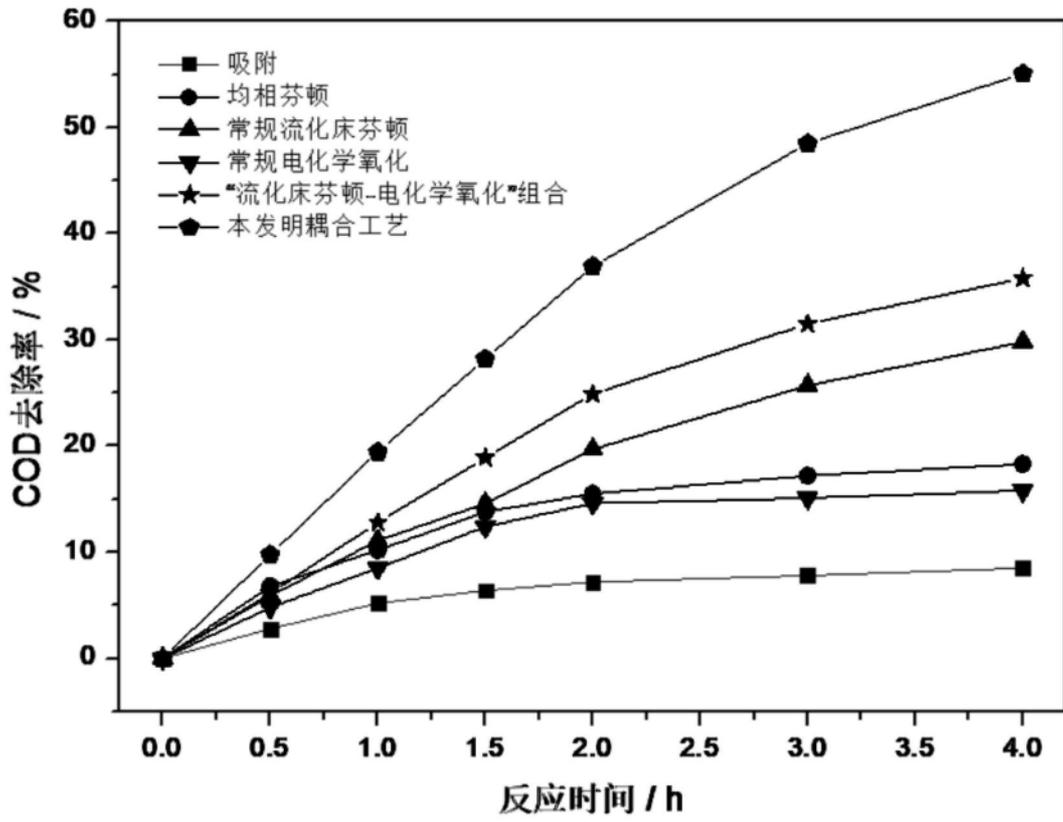


图6

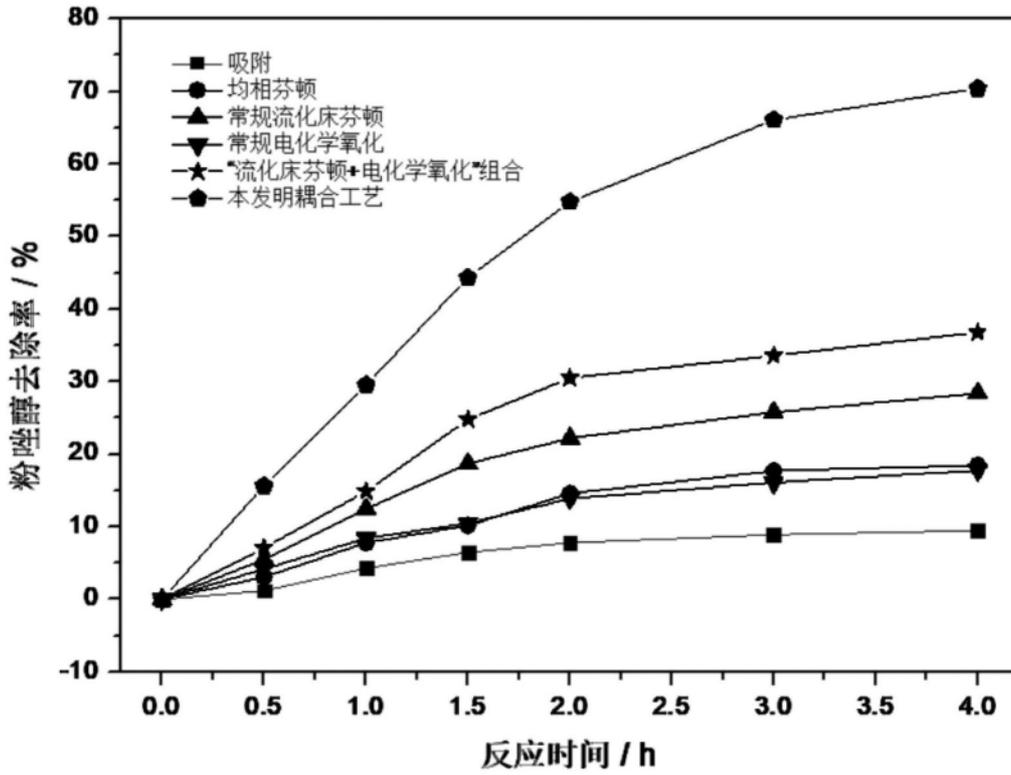


图7

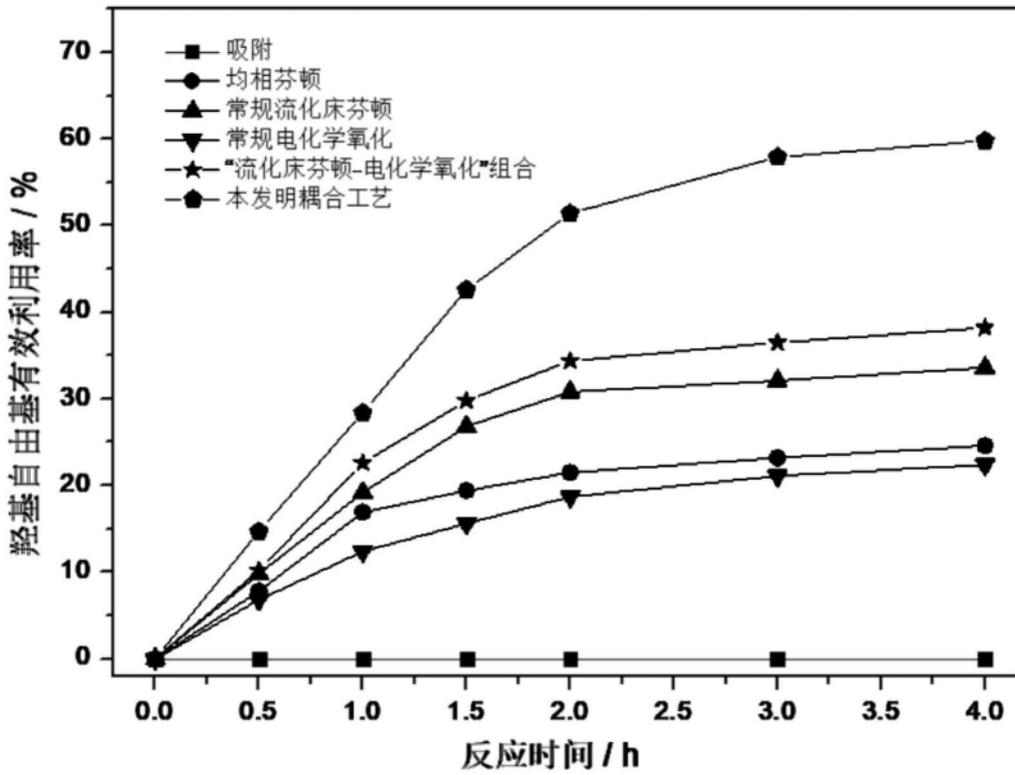


图8

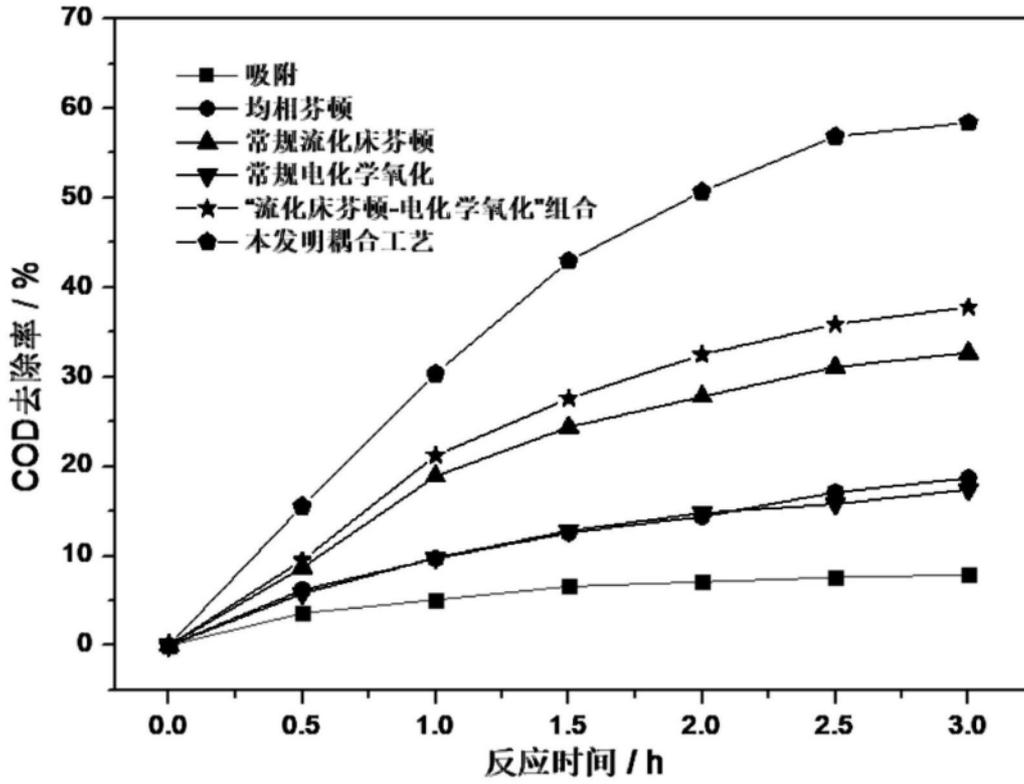


图9

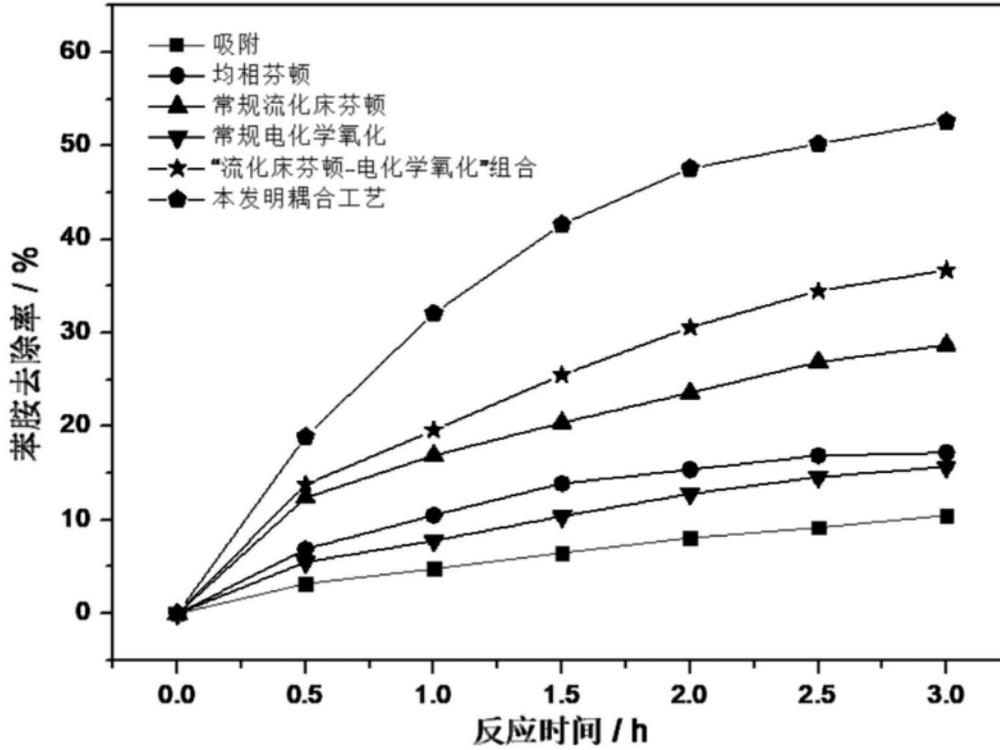


图10

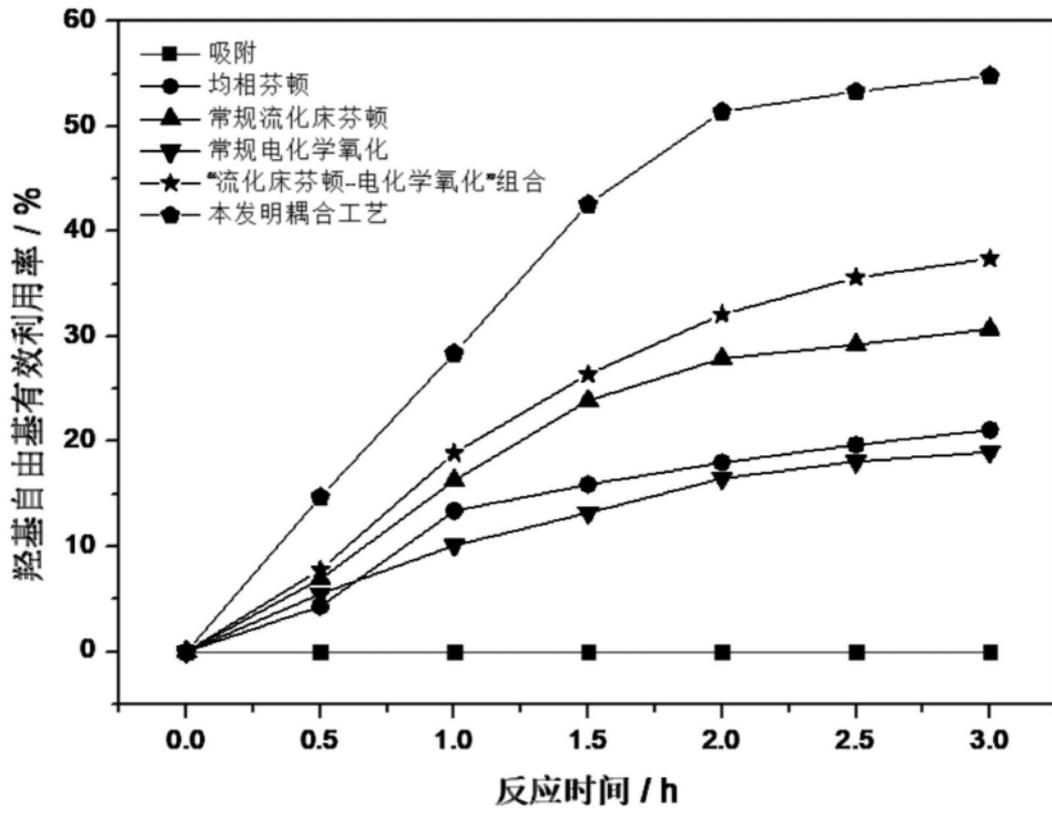


图11