



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117417035 B

(45) 授权公告日 2024.03.12

(21) 申请号 202311737221.2

CN 107512760 A, 2017.12.26

(22) 申请日 2023.12.18

CN 114703496 A, 2022.07.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 116589073 A, 2023.08.15

申请公布号 CN 117417035 A

JP 2004225133 A, 2004.08.12

(43) 申请公布日 2024.01.19

JP 2009248059 A, 2009.10.29

(73) 专利权人 中国科学院生态环境研究中心

JP H10121283 A, 1998.05.12

地址 100085 北京市海淀区双清路18号

US 2020381758 A1, 2020.12.03

(72) 发明人 李魁岭 刘子谋 王军 张勇

US 5326444 A, 1994.07.05

徐莉莉 曹爱新

李魁岭等. 基于电催化疏水膜的新型膜接触臭氧氧化工艺.《环境工程学报》.2020,第14卷(第08期),2030-2036.

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

邓建平. 电化学同步产生臭氧和双氧水耦合新技术降解废水中PPCPs的性能和机理研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2019, B027-549. (续)

专利代理师 李鹏宇

审查员 徐虹霓

(51) Int. Cl.

G02F 1/461 (2023.01)

G02F 1/72 (2023.01)

G02F 1/78 (2023.01)

(56) 对比文件

CN 101634035 A, 2010.01.27

CN 105439258 A, 2016.03.30

CN 106335998 A, 2017.01.18

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

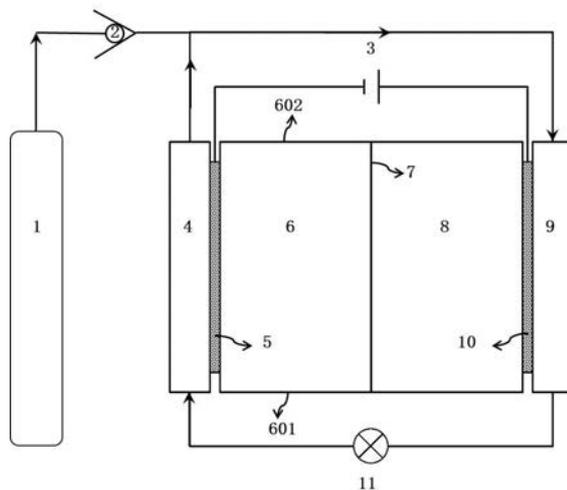
(54) 发明名称

连的稳压直流电源。

阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置及方法

(57) 摘要

本发明提供了一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置及方法,属于水处理技术领域,其中,水处理装置包括:供气单元,与阳极气室相连,用于向阳极气室内提供氧气;电化学单元,设置有气体扩散阴极和气体扩散阳极,在气体扩散阴极和气体扩散阳极之间设置有阴极室和阳极室,且阴极室和阳极室被离子交换膜分隔,其中气体扩散阳极的一侧与阳极室相接触,另一侧与阳极气室相接触,气体扩散阴极的一侧与阴极气室相接触,另一侧与阴极室相接触,且阴极气室与阳极气室之间通过气体循环管路连接;以及与气体扩散阴极、气体扩散阳极相



CN 117417035 B

[接上页]

(56) 对比文件

Xingxing Huang 等. Synergistic oxidation of simazine in electro-peroxone

system with enhanced in-situ electrogenerated H₂O₂ activity electrode: Performance and mechanism.《Cleaner Production》.2023,第404卷136967.

1. 一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置,其特征在于,所述水处理装置包括:

供气单元,与阳极气室相连,用于向阳极气室内提供氧气;

电化学单元,设置有气体扩散阴极和气体扩散阳极,在所述气体扩散阴极和所述气体扩散阳极之间设置有阴极室和阳极室,且所述阴极室和阳极室被离子交换膜分隔,其中所述气体扩散阳极的一侧与所述阳极室相接触,另一侧与所述阳极气室相接触,所述气体扩散阴极的一侧与阴极气室相接触,另一侧与所述阴极室相接触,且所述阴极气室与所述阳极气室之间通过气体循环管路连接;以及

稳压直流电源,所述稳压直流电源分别与所述气体扩散阴极和所述气体扩散阳极相连;

其中,所述气体扩散阴极选自炭黑复合电极,所述气体扩散阳极选自石墨、石墨烯、类石墨相氮化碳、二维过渡金属碳化物复合电极中任意一种。

2. 根据权利要求1所述的水处理装置,其特征在于,所述气体扩散阳极由阳极催化层、阳极集流层和阳极气体扩散层组成;

其中,所述阳极催化层面向所述阳极室,用于阳极氧化反应耦合氧气解离和重组反应的发生,形成臭氧气体;

所述阳极气体扩散层面向所述阳极气室,用于促进氧气和臭氧气体传输;

所述阳极集流层设置在所述阳极催化层和所述阳极气体扩散层之间,用于电子传输;

所述阳极催化层选自石墨、石墨烯、类石墨相氮化碳、二维过渡金属碳化物中任意一种,所述阳极集流层选自碳纤维,所述阳极气体扩散层选自聚四氟乙烯多孔膜。

3. 根据权利要求1所述的水处理装置,其特征在于,所述气体扩散阴极由阴极催化层、阴极集流层和阴极气体扩散层组成;

其中,所述阴极气体扩散层面向所述阴极气室,氧气和臭氧能够穿过所述阴极气体扩散层到达所述阴极催化层进行反应;

所述阴极催化层面向所述阴极室,用于将氧气还原产生双氧水,并将双氧水与臭氧反应生成羟基自由基;

所述阴极集流层设置在所述阴极催化层和所述阴极气体扩散层之间,用于电子传输;

所述阴极催化层选自炭黑,所述阴极集流层选自碳纤维,所述阴极气体扩散层选自聚四氟乙烯多孔膜。

4. 根据权利要求1所述的水处理装置,其特征在于,所述水处理装置还设置有阀门和气体循环风机,其中所述阀门设置在所述供气单元向所述阳极气室提供氧气的路径上,所述气体循环风机设置在所述阴极气室和阳极气室之间的气体循环管路上。

5. 根据权利要求1所述的水处理装置,其特征在于,所述阳极室采用的电解液为碱性溶液,pH为9-14;

所述阴极室用于容纳待处理废水,所述阴极室设置有出水口和进水口,待处理废水经所述进水口进入所述阴极室,经高级氧化处理后由所述出水口排出所述阴极室;

所述供气单元内的氧气的来源为纯氧气体或含氧气的混合气体,所述混合气体中氧气体积分数大于20%。

6. 根据权利要求1所述的水处理装置,其特征在于,所述阴极气室和阳极气室均为n个,

所述电化学单元为N个,其中,n大于或等于1且n小于或等于N,N大于或等于1,n和N为正整数;

在N大于1的所述电化学单元中,第n-1级的阳极气室与第n级的阴极气室共用一个气室,共用气室设置在第n-1级的气体扩散阳极和第n级的气体扩散阴极之间以形成所述气体扩散阴极和气体扩散阳极交替的结构形式。

7.根据权利要求6所述的水处理装置,其特征在于,所述供气单元还与所述共用气室相连通,以向所述共用气室内提供氧气;所述共用气室为N-1个,N-1个所述共用气室之间通过管路连接。

8.根据权利要求6所述的水处理装置,其特征在于,所述气体扩散阴极和气体扩散阳极的组数大于或等于1;

所述阴极室采用并联或串联的方式连接。

9.一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理方法,由权利要求1-8中任一项所述的水处理装置执行,其特征在于,所述水处理方法包括:

通过气体扩散阳极将通入阳极气室内的氧气解离成吸附态氧原子后,并在活性中间体存在下使吸附态氧原子与氧气结合形成臭氧气体,臭氧进入阳极气室内与氧气汇集,获得臭氧混合气体;

将所述臭氧混合气体输送到阴极气室与气体扩散阴极接触,所述臭氧混合气体中的氧气被还原在液相中生成双氧水,所述臭氧混合气体中的臭氧与双氧水接触产生羟基自由基,利用产生的羟基自由基实现待处理废水中污染物的高级氧化去除;

其中所述活性中间体包括吸附态羟基,是由电解质溶液中的氢氧根离子到达气体扩散阳极界面经电化学反应产生。

10.根据权利要求9所述的水处理方法,其特征在于,产生双氧水的电流效率高于30%;

所述阴极气室内剩余的所述混合气体经气体循环管路进入到所述阳极气室中与进入阳极气室内的氧气混合后进行循环。

阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置及方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理技术领域,尤其涉及电化学高级氧化技术领域,更具体地涉及一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置及方法。

背景技术

[0002] 双氧水/臭氧(H_2O_2/O_3)高级氧化技术是水处理中常用的高级氧化技术之一,通常使用计量泵将较高浓度的双氧水溶液投加到废水中,并使用氧化塔将臭氧设备产生的臭氧鼓入废水中,使双氧水与臭氧反应后产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot OH$),以实现废水中有机污染物的有效降解。然而,较高浓度的双氧水溶液具有爆炸风险,给运输和存放过程带来较大的安全隐患。臭氧发生器通过高压放电(1kV)法来产生臭氧,但是臭氧产率较低、运行能耗较高;氧化塔臭氧利用率较低,容易发生液泛、泡沫等问题,且尾气中臭氧浓度较高、需处理后再排放,前述这些问题限制了双氧水/臭氧高级氧化技术在水处理工艺中的功效。

[0003] 目前,已经实现采用电化学法通过原位反应产生较高浓度的双氧水溶液,以消除双氧水溶液在运输和存储过程中的安全风险。但是,臭氧仍然采用传统的臭氧发生器进行产生,并通过鼓泡或膜接触传质的形式进入液相中,这种产臭氧方式仍无法解决臭氧利用过程中存在的液泛、泡沫等问题。虽然,相关研究表明采用电化学方法能够制备臭氧,但是其产生臭氧一般是以臭氧水的形态存在,并不能获得气态的臭氧且无法与电化学产生双氧水的技术相耦合。

发明内容

[0004] 针对上述技术问题,本发明提供了一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置及方法,以期至少部分地解决上述技术问题,由此本发明提供的具体技术方案如下。

[0005] 作为本发明的第一个方面,本发明提供了一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置,包括:供气单元,与阳极气室相连,用于向阳极气室内提供氧气;电化学单元,设置有气体扩散阴极和气体扩散阳极,在气体扩散阴极和气体扩散阳极之间设置有阴极室和阳极室,且阴极室和阳极室被离子交换膜分隔,其中气体扩散阳极的一侧与阳极室相接触,另一侧与阳极气室相接触,气体扩散阴极的一侧与阴极气室相接触,另一侧与阴极室相接触,且阴极气室与阳极气室之间通过气体循环管路连接;以及稳压直流电源,稳压直流电源分别与气体扩散阴极和气体扩散阳极相连;其中,气体扩散阴极选自炭黑复合电极,气体扩散阳极选自石墨、石墨烯、类石墨相氮化碳、二维过渡金属碳化物复合电极中任意一种。

[0006] 作为本发明的第二个方面,提供了一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理方法,由上述阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置执行,其中,水处理方法包括:通过气体扩散阳极将通入阳极气室内的氧气解离成吸附态氧原子后,并在活性中

中间体存在下使吸附态氧原子与氧气结合形成臭氧气体,臭氧气体与进入阳极气室内与氧气汇集,获得臭氧混合气体;将臭氧混合气体输送到阴极气室与气体扩散阴极接触,臭氧混合气体中的氧气被还原在液相中生成双氧水,臭氧混合气体中的臭氧与双氧水接触产生羟基自由基,利用产生的羟基自由基实现待处理废水中污染物的高级氧化去除;其中活性中间体包括吸附态羟基,是由电解质溶液中的氢氧根离子到达气体扩散阳极界面经电化学反应产生。

[0007] 根据本发明的实施例,将供气单元与阳极气室相连,为后续气体扩散阳极内发生氧气的解离和重组形成气态臭氧提供原料。将稳压直流电源的负极与电化学单元中的气体扩散阴极相连,稳压直流电源的正极与电化学单元中的气体扩散阳极相连。其中,在电化学单元的气体扩散阳极中,气体扩散阳极的一侧与阳极气室相连,另一侧与阳极室相连,以将阳极室内的氢氧根离子氧化为活性中间体(吸附态羟基)并与阳极气室内的氧气、解离的氧原子进行重组,以形成气态臭氧,臭氧气体与阳极气室内的氧气混合形成臭氧混合气体。将阳极气室与阴极气室通过气体循环管路连接,以将产生的臭氧混合气体输送到阴极气室内,为气体扩散阴极发生电化学生成双氧水反应提供原料。在电化学单元的气体扩散阴极中,气体扩散阴极的一侧与阴极气室相连,另一侧与阳极气室相连,臭氧混合气体中的氧气在气体扩散阴极被还原成双氧水,实现臭氧混合气体中氧气的利用,产生的双氧水溶解于阴极室中,同时气体扩散阳极产生的臭氧能够穿透气体扩散阴极达到阴极室,并被阴极室内的双氧水吸收产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),而剩余的部分混合气体经阴极气室和阳极气室之间的气体循环管路,输送至阳极气室中与经供气单元输送至阳极气室内的氧气混合以进行循环利用。

附图说明

[0008] 图1为本发明实施例1中阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置的框架示意图;

[0009] 图2为本发明实施例1中的水处理装置产生臭氧的电化学测试结果图;

[0010] 图3为向本发明实施例1水处理装置的阳极室添加NaOH和 H_2^{16}O 配制的电解液、阳极气室中通入 $^{36}\text{O}_2$ 时的产物同位素测试结果图;

[0011] 图4为向本发明实施例1水处理装置的阳极室添加NaOH和 H_2^{18}O 配制的电解液、阳极气室中通入 $^{32}\text{O}_2$ 施加不同阳极电势时的测试结果图;

[0012] 图5为本发明实施例2中阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置的框架示意图。

[0013] 附图标记说明

[0014] 1-供气单元、2-阀门、3-稳压直流电源、4-阴极气室、5-气体扩散阴极、6-阴极室、601-进水口、602-出水口、7-离子交换膜、8-阳极室、9-阳极气室、10-气体扩散阳极、11-气体循环风机、12-共用气室。

具体实施方式

[0015] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,对本发明作进一步的详细说明。

[0016] 当前臭氧发生器产生臭氧的耗能较高,臭氧利用过程中部分设备存在液泛,以及电化学方法所制备的臭氧无法以气态臭氧的形式存在,这些问题导致无法将电化学生产双氧水和产生气态臭氧的技术相结合进行高级氧化水处理。

[0017] 对此,本发明提供了一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置及方法,通过对电化学生产单元中的阴极和阳极的材料选择、以及电化学生产单元中各个组件的连接关系进行设计,利用新的产臭氧原理实现了阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水。

[0018] 具体地,本发明的第一个方面,提供了阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置,包括:供气单元、电化学生产单元、稳压直流电源。

[0019] 供气单元,与阳极气室相连,用于向阳极气室内提供氧气;电化学生产单元,设置有气体扩散阴极和气体扩散阳极,在气体扩散阴极和气体扩散阳极之间设置有阴极室和阳极室,且阴极室和阳极室被离子交换膜分隔,其中气体扩散阳极的一侧与阳极室相接触,另一侧与阳极气室相接触,气体扩散阴极的一侧与阴极室相接触,另一侧与阴极气室相接触,且阴极气室与阳极气室之间通过气体循环管路连接;以及稳压直流电源,分别与气体扩散阴极和气体扩散阳极相连;其中,气体扩散阴极选自炭黑复合电极,气体扩散阳极选自石墨、石墨烯、类石墨相氮化碳、二维过渡金属碳化物复合电极中任意一种。

[0020] 在本发明的实施例中,将供气单元与阳极气室相连,为后续在气体扩散阳极内发生的氧气解离和重组形成气态臭氧提供原料。将稳压直流电源与电化学生产单元中的气体扩散阴极、气体扩散阳极相连,以在通电的情况下,气体扩散阳极发生氧气解离和重组耦合反应产生臭氧混合气体,而气体扩散阴极则发生氧化还原产生双氧水。在电化学生产单元中,气体扩散阳极的一侧与阳极气室相连,另一侧与阳极室相连,气体扩散阴极的一侧与阴极气室相连,另一侧与阴极室相连,且阳极气室与阴极气室通过气体循环管路连接,以将阳极室内的氢氧根离子氧化为活性中间体(吸附态羟基)并与阳极气室内的氧气和解离的氧原子进行重组以形成臭氧气体,臭氧气体与阳极气室内的氧气混合形成臭氧混合气体。臭氧混合气体经气体循环管路被输送到阴极气室内,臭氧混合气体中的氧气能够穿透气体扩散阴极并在气体扩散阴极被还原成双氧水,实现臭氧混合气体中氧气的利用。溶解于阴极室中的双氧水吸收臭氧产生具有强氧化性的羟基自由基,而剩余的部分混合气体经阴极气室和阳极气室之间的气体循环管路,输送至阳极气室中与经供气单元输送阳极气室内的氧气混合以进行循环利用,同时避免了臭氧气体的泄露。

[0021] 根据本发明的实施例,供气单元可以为气体储罐,该气体储罐用于提供氧气气源,其中氧气气源为纯氧气体或含氧气的混合气体,混合气体中的氧气体积分数大于20%,优选采用纯氧气体作为氧气气源。

[0022] 根据本发明的实施例,电化学生产单元内设置有阴极气室、气体扩散阴极、阴极室、离子交换膜、阳极室、气体扩散阳极以及阳极气室。

[0023] 目前电化学生产臭氧常用的电极材料主要为金属或金属氧化物,其主要依赖于金属表面束缚的自由基中间产物与氧气进行反应产生臭氧,但是自由基的强氧化性对催化剂的稳定性要求较高;为降低臭氧在水中的分解,通常采用酸性电解液($\text{pH} < 3$),而金属在酸性条件中存在金属离子溢出的风险,以及不可避免的阳极产臭氧气体的6电子(6e^-)反应和析出氧气的4电子(4e^-)反应之间的竞争关系,难以保障产臭氧气体具有较高的法拉第效率。对此,本发明提出采用二维材料作为气体扩散阳极,该材料不依赖于自由基反应,因此其稳

定性较高、气体扩散阳极材料选择较为广泛,且不存在浸出风险。

[0024] 气体扩散阳极由阳极催化层、阳极集流层和阳极气体扩散层组成,其中阳极催化层面向阳极室,用于阳极氧化反应耦合氧气解离和重组反应的发生,形成臭氧气体,该阳极催化层选自石墨、石墨烯、类石墨相氮化碳(C_3N_4)、二维过渡金属碳化物(MXene)中任意一种,对于其它具有与石墨等相同性能的材料,即使氧气解离、并使氧原子自由移动的二维结构材料也可采用。阳极气体扩散层面向阳极气室,用于促进氧气和臭氧气体传输,该阳极气体扩散层选自聚四氟乙烯多孔膜,对于其它具有气体扩散性能的材料也可采用;阳极集流层设置在阳极催化层和阳极气体扩散层之间,用于电子传输,该阳极集流层选自碳纤维。

[0025] 传统电化学单元的阴极采用的是普通浸没式电极,而浸没式电极只能利用溶解氧作为反应物,并需要通过曝气的方式先将氧气溶于液相中。但是氧气在水中溶解度较低,且扩散速率很慢,当浸没式电极在较高电流密度下运行时,阴极电极附近可能会出现溶解氧耗尽的现象,导致法拉第效率降低。此外,曝气法供氧也存在氧气利用率较低的问题,其还可能引起泡沫、液泛等问题。采用气体扩散电极作为阴极,因气液传质界面与反应位点距离较小,氧气在阴极气体扩散层中的传质速率远远高于溶解氧在液相中的传质速率,可以利用更多的氧气,达到更高的电流效率。因此,采用气体扩散阴极能够提高电极的电流密度和电流效率,一方面减少阴极电极和电化学单元的体积,另一方面降低设备的成本,并提高氧气的利用效率。

[0026] 气体扩散阴极由阴极催化层、阴极集流层和阴极气体扩散层组成,其中,阴极气体扩散层面向阴极气室,臭氧和氧气能够穿过阴极气体扩散层到达阴极催化层进行反应,该阴极气体扩散层选自聚四氟乙烯多孔膜,对于其它具有气体扩散性能的材料也可采用;阴极催化层面向阴极室,用于将氧气还原产生双氧水同时与臭氧反应生成羟基自由基,该阴极催化层选自炭黑;阴极集流层设置在阴极催化层和阴极气体扩散层之间,用于电子传输,该阴极集流层选自碳纤维。采用气体扩散阴极有助于臭氧混合气体的传输,以便在气体扩散阴极与阴极室的界面发生电化学反应。

[0027] 阳极气室,与气体扩散阳极相接触,用于容纳气体扩散阳极经电离耦合氧化反应产生的氧气和臭氧;阴极气室,与气体扩散阴极相接触,用于容纳阳极气室传输过来的臭氧混合气体。离子交换膜设置在阴极室和阳极室之间,以将阴极室和阳极室分隔,避免气体扩散阳极和气体扩散阴极直接接触,其中阴极室用于容纳液相待处理废水,阴极室设置有出水口和进水口,以便待处理废水经进水口进入阴极室,再经臭氧和双氧水产生的羟基自由基进行高级氧化处理后由出水口排出阴极室。阳极室,采用的电解液为碱性溶液,pH为9-14,其中,碱性溶液可以选自NaOH、KOH中任意一种溶液。

[0028] 在本发明的实施例中,采用能够使氧气解离并使氧原子自由移动的二维材料作为气体扩散阳极,其可在较低的电压下(0.7-2.2V)进行臭氧生成反应,相较于传统采用金属作为阳极的电化学方法(10V)具有更低的能耗。将气体扩散阳极的催化层面向阳极室,将阳极室内的氢氧根离子氧化为活性中间体(吸附态羟基,是由氢氧根离子吸附于气体扩散阳极表面失去电子所形成)、并与气体扩散阳极处的氧气解离形成的氧原子和阳极气室内的氧气进行重组以形成臭氧气体,使得臭氧生产反应的电子转移数无需达到6电子($6e^-$)即可发生,相较于传统的需要达到6电子才能产生臭氧而言,提高了臭氧产生效率,且所产生的臭氧只有少部分溶解于阳极室,而大部分经阳极气体扩散层、气体循环管路输送到阴极气

室内,并穿透气体扩散阴极被双氧水吸收,实现了阳极产气态臭氧同步阴极产双氧水。

[0029] 根据本发明的实施例,该水处理装置还设置有阀门和气体循环风机,其中阀门设置在供气单元向阳极气室提供氧气的路径上,以控制氧气气源的流速,进而控制臭氧、双氧水和羟基自由基产生的速率,其中,该阀门为单向阀门,以防止倒吸。气体循环风机设置在阴极气室和阳极气室之间的气体循环管路上,以加速阴极气室和阳极气室之间气体的流通。

[0030] 根据本发明的实施例,阴极气室和阳极气室均为 n 个,电化学单元为 N 个,其中, n 大于或等于1且 n 小于或等于 N , N 大于或等于1, n 和 N 为正整数;在 N 大于1的电化学单元中,第 $n-1$ 级阳极气室与第 n 级阴极气室共用一个气室,共用气室设置在第 $n-1$ 级气体扩散阳极和第 n 级气体扩散阴极之间以形成气体扩散阴极和气体扩散阳极交替的结构形式。

[0031] 例如:当 $N=n=1$ 时,即只有一个电化学单元,电化学单元中各有一个阴极气室、阴极室和气体扩散阴极,以及一个阳极气室、阳极室和气体扩散阳极,阳极室和阴极室之间被离子交换膜分隔,且阴极气室和阳极气室之间通过气体循环管路相连,即阳极气室的出口与阴极气室的入口之间通过气体循环管路连接,通过在气体循环管路上设置有气体循环风机,以加速气体的流动。阴极气室的出口与阳极气室的入口通过气体循环管路连接,将阴极气室中剩余的部分混合气体输送到阳极气室中进行循环利用,同时避免臭氧泄露。

[0032] 当 $N>1$ 时,即在 N 大于1的电化学单元中,阴极室、阳极室、离子交换膜、气体扩散阴极和气体扩散阳极的数量均大于1。第 $n-1$ 级阳极气室与第 n 级阴极气室共用一个气室,共用气室设置在第 $n-1$ 级气体扩散阳极和第 n 级气体扩散阴极之间以形成气体扩散阴极和气体扩散阳极交替布设的结构形式。例如,水处理装置中有2个电化学单元,向对应地设置有两个稳压直流电源。两个电化学单元内设置有两个阴极室、两个阳极室和两个离子交换膜,以及两个气体扩散阳极和两个气体扩散阴极,其中第一级的阳极气室和第二级的阴极气室共用一个气室,该共用气室设置在第一级的气体扩散阳极和第二级气体扩散阴极之间,以形成气体扩散阴极和气体扩散阳极交替的结构形式。

[0033] 在本发明的实施例中,第 $n-1$ 级的阳极气室与第 n 级的阴极气室共用一个气室,一方面简化了阳极气室将臭氧混合气体传输至阴极气室的路径,减小了水处理装置的体积;另一方面气体扩散阳极产生的臭氧气体,与氧气混合,获得臭氧混合气体能够直接穿过气体扩散阴极到达阴极室,并被阴极室内的双氧水吸收产生羟基自由基,缩短了臭氧气体传输时间,提高了待处理废水处理的效率。

[0034] 根据本发明的实施例,供气单元除了与阳极气室相连之外,供气单元还与共用气室相连通,以向共用气室内提供氧气;共用气室为 $N-1$ 个, $N-1$ 个共用气室之间通过管路连接,其中 N 大于或等于1, N 为正整数。例如,当 $N=1$ 时,即水处理装置只含有一个电化学单元,此时则没有共用气室;当 $N=2$ 时,即水处理装置含有两个电化学单元,此时存在一个共用气室,供气单元向共用气室提供氧气,以补充臭氧和双氧水产生所需要的氧气;当 $N=3$ 时,即水处理装置含有三个电化学单元,此时存在两个共用气室,两个共用气室之间通过管道连接,以将上一级的共用气室内剩余的混合气体传输至下一级的共用气室内进行循环利用。需要说明的是,供气单元可以与第一个共用气室相连,也可以与每一个共用气室相连,向共用气室提供氧气。

[0035] 根据本发明的实施例,气体扩散阴极和气体扩散阳极的组数大于或等于1;阴极室

采用并联或串联的方式连接。例如：当水处理装置只含有一个电化学单元时，电化学单元内气体扩散阴极和气体扩散阳极的组数为1。当水处理装置中有3个电化学单元时，此时气体扩散阴极和气体扩散阳极的组数为3。将阴极室并联或串联可以扩大待处理废水的规模。

[0036] 根据本发明的实施例，还提供了一种阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理方法，由上述实施例中的水处理装置执行，该方法包括：气体扩散阳极将通入阳极气室内的氧气解离成吸附态氧原子后，并在活性中间体存在下使吸附态氧原子与氧气结合形成臭氧气体，臭氧气体进入阳极气室内与氧气汇集，获得臭氧混合气体；将臭氧混合气体输送到阴极气室与气体扩散阴极接触，臭氧混合气体中的氧气被还原在液相中生成双氧水，臭氧混合气体中的臭氧与双氧水接触产生羟基自由基，利用产生的羟基自由基实现待处理废水中污染物的高级氧化去除，其中，活性中间体包括吸附态羟基，是由电解质溶液中的氢氧根离子到达气体扩散阳极界面经电化学反应产生。

[0037] 在本发明的实施例中，以含氧气体为氧气气源，利用气体扩散阳极将通入阳极气室内的氧气解离形成吸附态氧原子后，并在吸附态羟基存在下与氧气进行重组形成臭氧气体，臭氧气体与阳极气室内的氧气混合形成臭氧混合气体。臭氧混合气体到达阴极气室内与气体扩散阴极相接触，混合气体中的氧气在气体扩散阴极还原成双氧水，并与气体扩散阴极表面的臭氧相接触，产生羟基自由基，用于待处理废水中污染物的高级氧化去除。该方法将气体扩散阴极和气体扩散阳极同步利用产生高级氧化所需的物质，降低了臭氧产生的能耗，提高了臭氧的利用效率，降低了水处理的成本。

[0038] 根据本发明的实施例，产生双氧水的电流效率高于30%；阴极气室内剩余的混合气体经气体循环管路进入到阳极气室中与进入阳极气室内的氧气混合后进行循环。

[0039] 以下结合具体的实施例和附图对本发明的阳极产臭氧同步阴极产生双氧水的水处理方法、水处理装置进行详细说明，需要说明的是本发明提供的实施例仅为了举例说明并不局限于此。

实施例1

[0040] 图1为本发明实施例1中阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置的框架示意图。

[0041] 如图1所示，阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置包括：供气单元1、电化学单元、稳压直流电源3，其中电化学单元设置有阴极气室4、气体扩散阴极5、阴极室6、离子交换膜7、阳极室8、气体扩散阳极10、阳极气室9。

[0042] 供气单元1，与阳极气室9相连，用于向阳极气室9内提供氧气，其中供气单元1内的氧气气源为纯氧气体。进一步地，在供气单元1向阳极气室9提供氧气的路径上还设置有阀门2，该阀门2为单向阀门，以防止倒吸。

[0043] 电化学单元，设置有气体扩散阴极5和气体扩散阳极10，在气体扩散阴极5和气体扩散阳极10之间设置有阴极室6和阳极室8，且阴极室6和阳极室8被离子交换膜7分隔，其中气体扩散阳极10的一侧与阳极室8相接触，另一侧与阳极气室9相接触，气体扩散阴极5的一侧与阴极气室4相接触，另一侧与阴极室6相接触，且阴极气室4与阳极气室9之间通过气体循环管路连接，即阳极气室的出口与阴极气室的入口之间通过循环管路连接。进一步地，在阳极气室9的出口与阴极气室4的入口之间的气体循环管路上还设置有气体循环风机11，以

加强阳极气室9和阴极气室4之间的气体流通,其中,气体循环风机的循环流速为100 mL/min。阴极气室4的出口与阳极气室9的入口之间通过气体循环管道连接,该气体循环管道可与供气单元1和阳极气室9之间的管路共用一个气体通道,以将阴极气室4中剩余的部分混合气体输送到阳极气室9中与进入阳极气室内的氧气混合后进行循环利用。阴极室6用于容纳待处理废水,阴极室6设置有进水口601和出水口602,待处理废水经进水口601进入到阴极室6,经高级氧化处理后由出水口602排出阴极室6,其中,阴极室6内的待处理废水为焦化废水的生化出水,COD含量为200mg/L,阳极室8采用的0.01mol/L的NaOH作为电解液。

[0044] 气体扩散阴极5由阴极催化层、阴极集流层和阴极气体扩散层组成,其中,阴极催化层选自炭黑,阴极集流层选自碳纤维,阴极气体扩散层选自聚四氟乙烯多孔膜,以形成阴极气体扩散层面向阴极气室,阴极催化层面向阴极室,以及阴极集流层设置在阴极催化层和阴极气体扩散层之间的炭黑-碳纤维-聚四氟乙烯复合二维气体扩散阴极材料,气体扩散阴极的有效面积为25 cm²。

[0045] 气体扩散阳极由阳极催化层、阳极集流层和阳极气体扩散层组成,其中,阳极催化层选自石墨,阳极集流层选自碳纤维,阳极气体扩散层选自聚四氟乙烯多孔膜,以形成阳极催化层面向阳极室,阳极气体扩散层面向阳极气室,以及阳极集流层设置在阳极催化层和阳极气体扩散层之间的石墨-碳纤维-聚四氟乙烯复合二维气体扩散阳极材料。其中,气体扩散阳极的有效面积为25 cm²。

[0046] 稳压直流电源3的负极与气体扩散阴极5相连,稳压直流电源3的正极与气体扩散阳极10相连,以此形成电流回路,电流密度为2 mA/cm²。

[0047] 按照图1搭建完成水处理装置并设定相关运行参数后,每隔15分钟对阴极室6中废水进行取样,监测COD值,90分钟内COD由194 mg/L降至86 mg/L,阴极室6内双氧水浓度逐渐升高并稳定于10 mg/L左右,阳极气室9中臭氧浓度逐渐升高并稳定至6 mg/L左右。

[0048] 进一步地,对臭氧产生的影响因素进行探究,具体测试过程和结果如下:

[0049] 向阳极气室中通入氮气或氧气,阳极室内采用1M NaOH作为电解液,且将气体扩散阳极的电位控制在0.5-2.5V区间。

[0050] 图2为本发明实施例1中的水处理装置产生臭氧的电化学测试结果图。

[0051] 如图2所示,当向阳极气室中通入氮气,气体扩散阳极在0.5-2.5V区间的响应电流变化缓慢,且测试过程中无臭氧产生。当向阳极气室中通入氧气,气体扩散阳极电位在0.7-2.2V之间的响应电流高于氮气条件,并在此电位区间范围内产生臭氧,并且响应电流差别较大,电流效率更高。由此说明,臭氧的产生过程与气态氧气有关,并且与电化学反应协同发生。

[0052] 更进一步地,对气态臭氧中氧原子的来源进行同位素分析,具体测试过程和结果如下:

[0053] 使用NaOH和H₂¹⁶O或H₂¹⁸O配制电解液,向阳极气室通入³⁶O₂或³²O₂进行电化学测试。

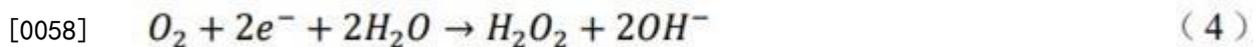
[0054] 图3为向本发明实施例1水处理装置的阳极室添加NaOH和H₂¹⁶O配制的电解液、阳极气室中通入³⁶O₂时的产物同位素测试结果图,图4为向本发明实施例1水处理装置的阳极室添加NaOH和H₂¹⁸O配制的电解液、阳极气室中通入³²O₂施加不同阳极电势时的测试结果图。

[0055] 如图3所示,使用NaOH和H₂¹⁶O配制电解液放置于阳极室内,并向阳极气室通入³⁶O₂,发现产物主要为⁵⁴O₃。如图4所示,使用NaOH和H₂¹⁸O配制电解液,向阳极气室通入³²O₂,发现产

物主要为 $^{48}\text{O}_3$ 、 $^{34}\text{O}_2$ 和 $^{36}\text{O}_2$,这些测试结果表明产生臭氧的三个氧原子全部来源于通入的氧气。虽然电化学反应也产生了氧气,但是部分氧气产生的过程中也消耗了部分气态氧气解离产生的 $*O$ (吸附态氧原子,其中代表吸附位点),而剩余部分 $*O$ (吸附态氧原子)在吸附态 $\text{OH}(*OH, \text{活性中间体})$ 存在下与氧气重组为臭氧。由此,本发明气体扩散阳极经电化学法产生臭氧的机理如式(1)-式(3)所示。



[0057] 同理地,本发明气体扩散阴极产双氧水的机理如式(4)所示。



实施例2

[0059] 图5为本发明实施例2中阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置的框架示意图。

[0060] 如图5所示,阳极产气态臭氧同步阴极产生双氧水的水处理装置包括:供气单元1、电化学单元、稳压直流电源3。

[0061] 实施例2中电化学单元的数量为3个,相对应的设置有3个稳压直流电源3,每一个稳压直流电源3的负极与气体扩散阴极5相连,稳压直流电源3的正极与气体扩散阳极10相连,以此形成电流回路,电流密度为 2 mA/cm^2 。

[0062] 每一个电化学单元内均设置有气体扩散阴极5和气体扩散阳极10,在气体扩散阴极5和气体扩散阳极10之间设置有阴极室6和阳极室8,且阴极室6和阳极室8被离子交换膜7分隔。三个电化学单元共有两个共用气室12,第一个共用气室12设置在第1级的气体扩散阳极10和第2级的气体扩散阴极5之间,第二个共用气室12设置在第2级的气体扩散阳极10和第3级的气体扩散阴极5之间,以形成气体扩散阴极5和气体扩散阳极10交替的结构形式。

[0063] 供气单元1,与第一个共用气室12相连通,以向第一个共用气室12内提供氧气,其中供气单元内的氧气气源为纯氧气体。进一步地,在供气单元1向阳极气室9提供氧气的路径上还设置有阀门2,该阀门2为单向阀门,以防止倒流。第 $n-1$ 级的阳极气室与第 n 级的阴极气室共用一个气室12,共用气室12设置在第 $n-1$ 级的气体扩散阳极和第 n 级的气体扩散阴极之间,共用气室为 $N-1$ 个, $N-1$ 个共用气室12之间通过管路连接,以将上一级共用气室12内的剩余的混合气体输送到下一级共用气室12内进行反应。具体地,将阴极气室4的出口与第一个共用气室12的进口相连,以将阴极气室4中剩余的部分混合气体输送到第一个共用气室12内进行循环反应;将第一个共用气室12的出口与第二个共用气室12的进口管道连接,以将第一个共用气室12内剩余的部分混合气体输送到第二个共用气室12内进行循环反应;以及将第二个共用气室12的出口与阳极气室9的进口相连,以将第二共用气室12内剩余的部分混合气体输送到阳极气室9中进行循环反应。

[0064] 阴极室6用于容纳待处理废水,阴极室6设置有进水口601和出水口602。待处理废水分别经三个进水口601进入到相对应的阴极室6中,经高级氧化处理后由相对应的出水口

602排出阴极室6,其中,三个阴极室6内的待处理废水均为焦化废水的生化出水,COD含量为200mg/L,三个阳极室8均采用的0.01mol/L的NaOH作为电解液为碱性溶液。在阳极气室9的出口与阴极气室4的入口之间的气体循环管路上还设置有气体循环风机11,以加强阳极气室9和阴极气室4之间的气体流通,其中,气体循环风机的循环流速为100 mL/min。

[0065] 实施例2中的气体扩散阴极和气体扩散阳极与实施例1中电极相同,气体扩散阴极和气体扩散阳极有效面积均为25 cm²。

[0066] 按照图5搭建完成水处理装置并设定相关运行参数后,每隔15分钟对阴极室6中废水进行取样,监测COD值,90分钟内COD由194 mg/L降至76 mg/L,阴极室6内双氧水浓度逐渐升高并稳定于8 mg/L左右,阳极气室9中臭氧浓度逐渐升高并稳定至5mg/L左右。

[0067] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

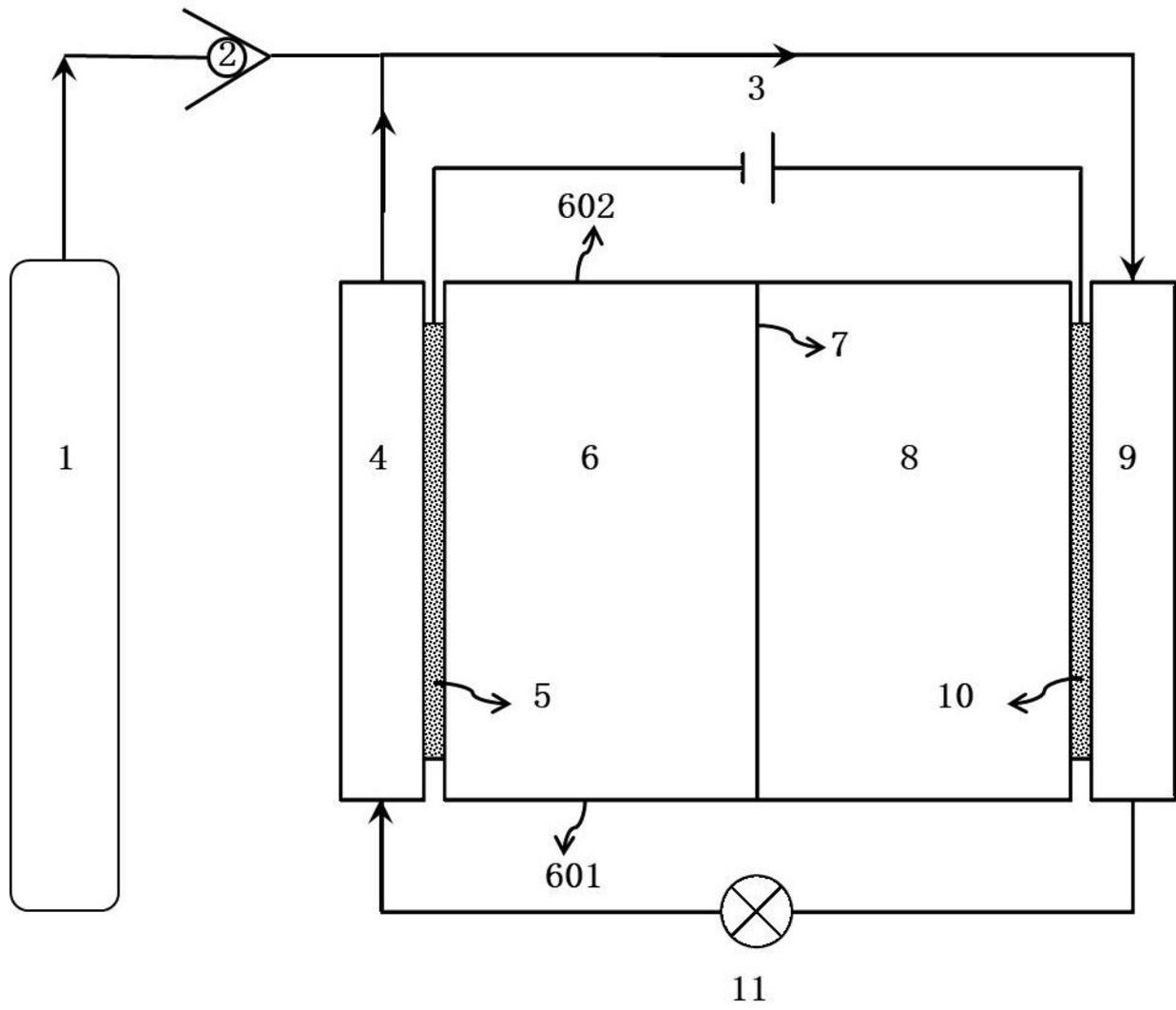


图 1

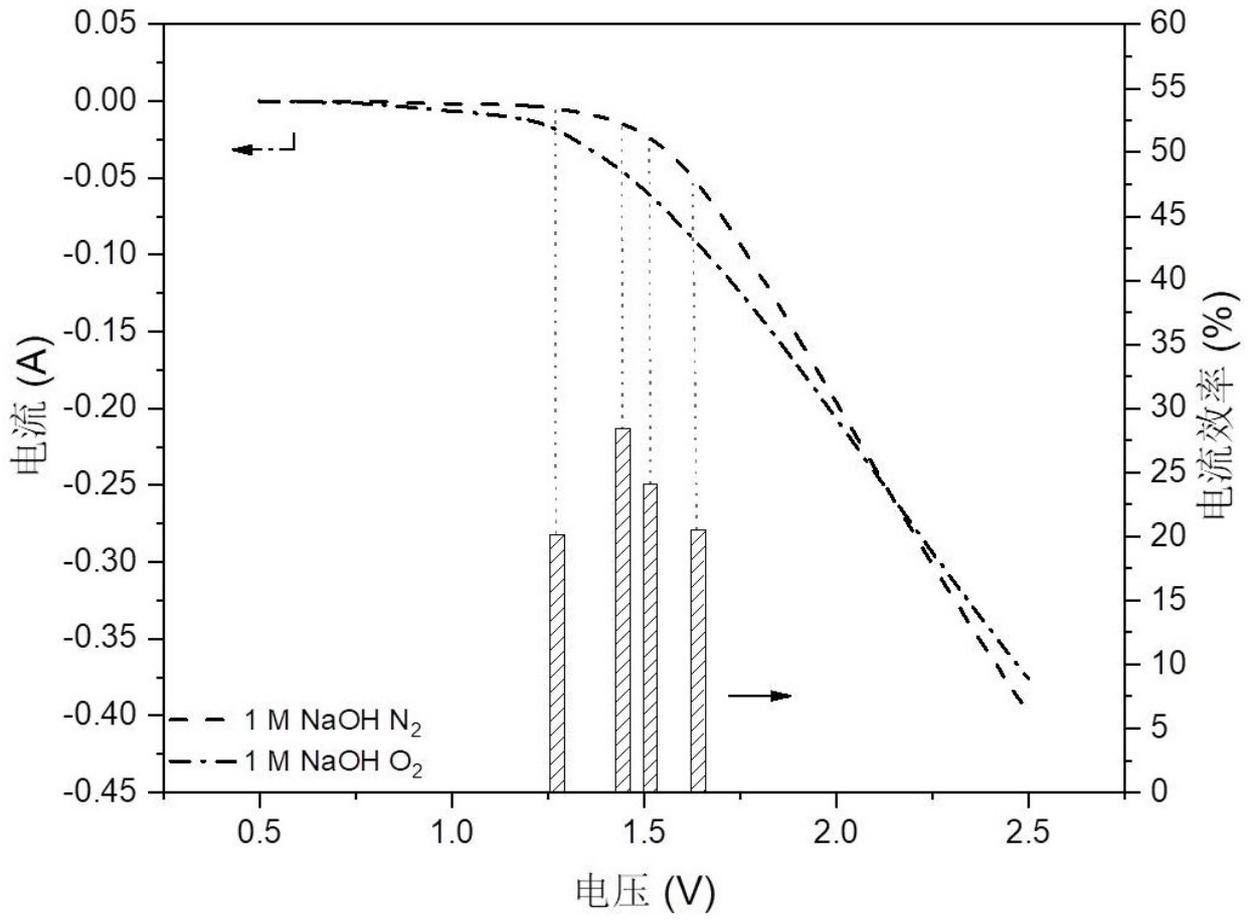


图 2

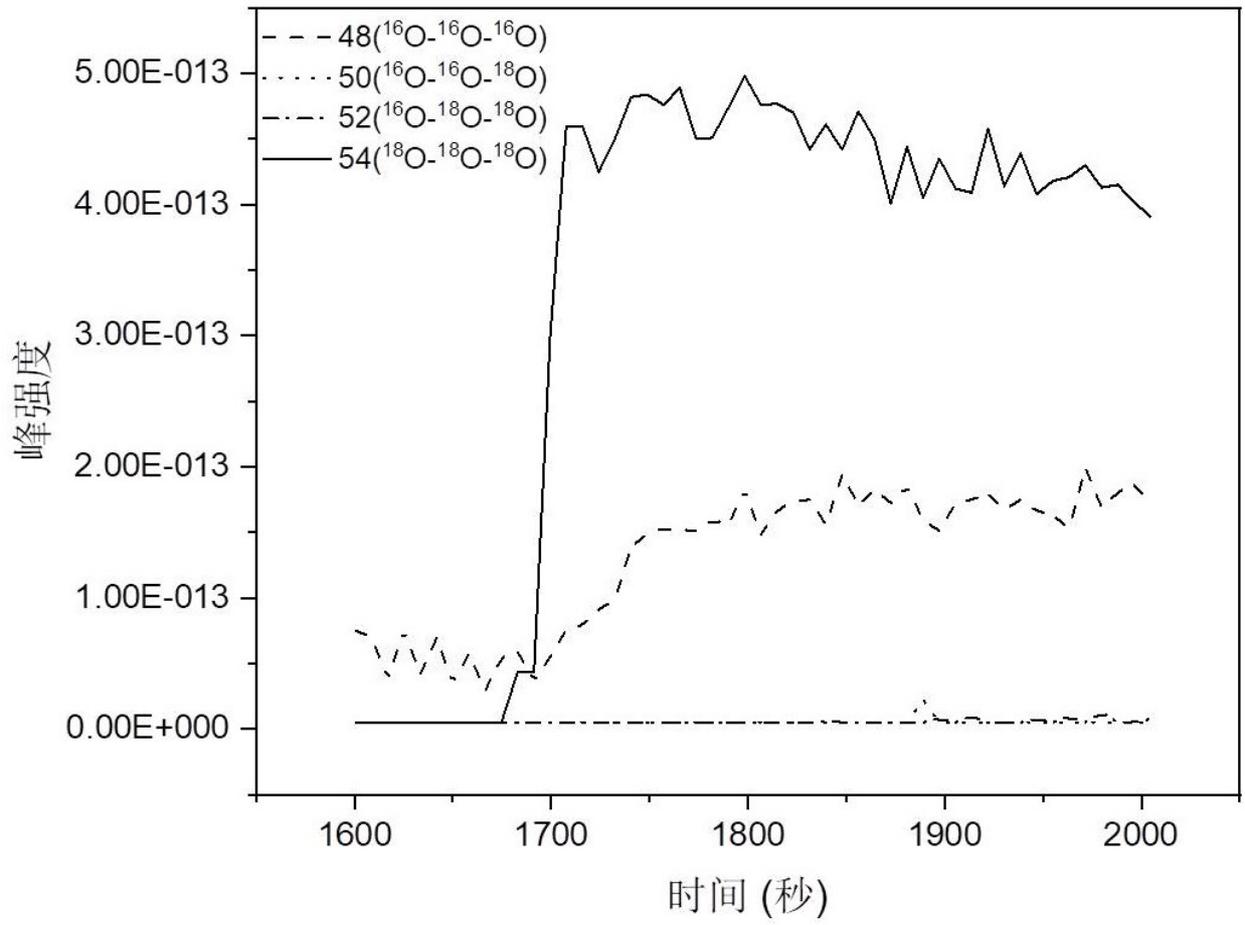


图 3

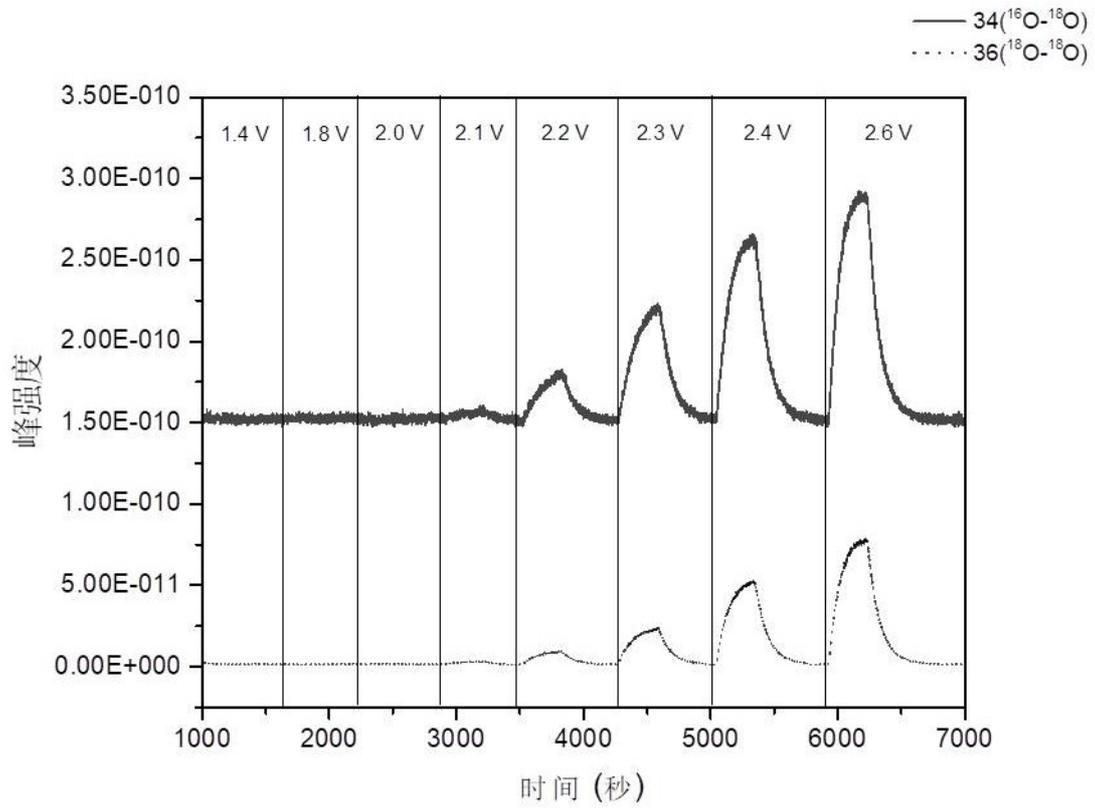


图 4

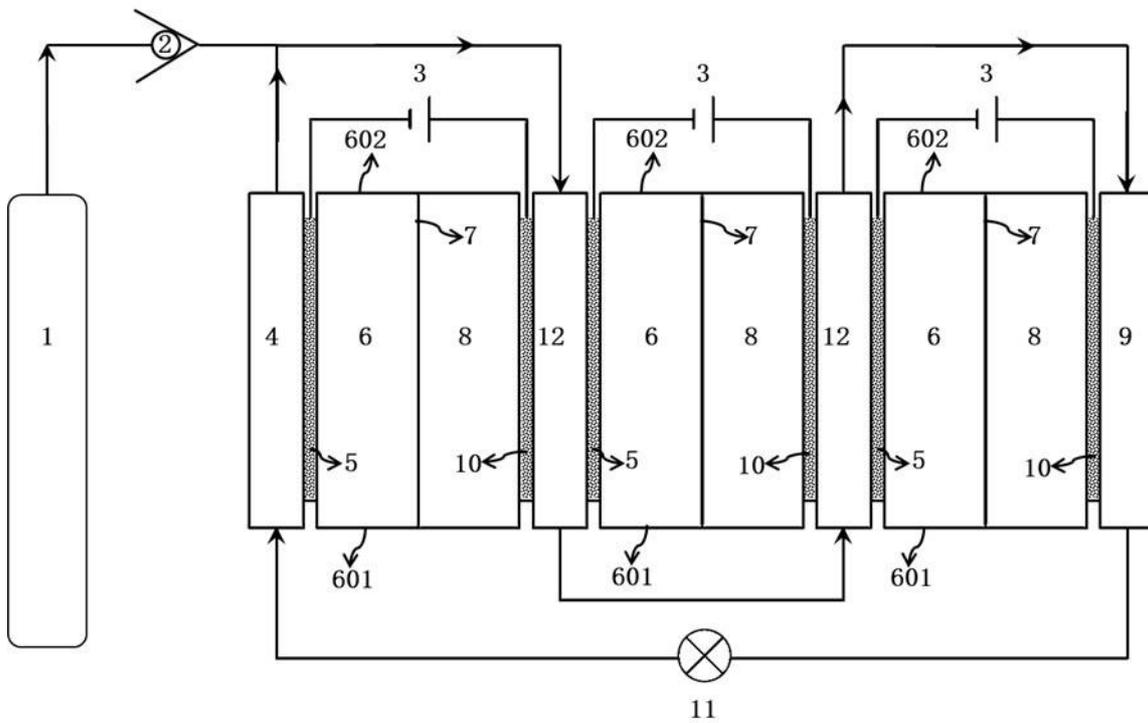


图 5