



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114835209 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 09

(21) 申请号 202210445840.3

(22) 申请日 2022.04.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114835209 A

(43) 申请公布日 2022.08.02

(73) 专利权人 北京交通大学
地址 100044 北京市海淀区西直门外上园
村3号

(72) 发明人 李新洋 许荣 姚宏

(74) 专利代理机构 北京市商泰律师事务所
11255
专利代理师 黄晓军

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

(56) 对比文件

- CN 101538078 A, 2009.09.23
- CN 101915787 A, 2010.12.15
- CN 104628090 A, 2015.05.20
- CN 107799315 A, 2018.03.13
- CN 112830557 A, 2021.05.25
- GB 233697 A, 1926.03.18
- JP 2018156798 A, 2018.10.04
- TW 200807734 A, 2008.02.01
- US 2001042682 A1, 2001.11.22
- CN 111003788 A, 2020.04.14
- CN 112186241 A, 2021.01.05
- CN 101386441 A, 2009.03.18
- CN 102013341 A, 2011.04.13
- US 2002076606 A1, 2002.06.20
- JP H11277065 A, 1999.10.12

审查员 李妮

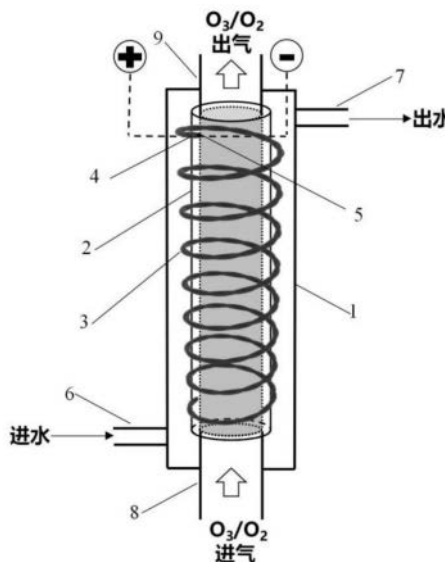
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置和水处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置和水处理方法,包括:腔体,疏水中空纤维膜,由钛纤维阳极和钛纤维阴极呈双螺旋状构成的钛纤维电极组件,疏水中空纤维膜安装于腔体的中心。本装置根据臭氧传质方向不同,即将钛纤维电极组件呈螺旋状贴合于中空纤维膜的内壁或外壁,分别形成两种构造模式。该装置具有电极-膜材料耦合效应高、电极间距小,可显著降低电极能耗;传质效果好、电催化性能优异,组装方便,可实现微纳气泡原位清洁等显著优点。



1. 一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置的水处理方法,适用于基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置,其特征在于,所述基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置包括:腔体(1)、疏水中空纤维膜(2)和钛纤维电极组件(3);

所述疏水中空纤维膜(2)安装于所述腔体(1)的中心,钛纤维电极组件(3)由钛纤维阳极(4)和钛纤维阴极(5)呈螺旋状相互缠绕而成,利用催化层金属氧化物的半导体效应防止阴阳极短路,省去了分隔材料的使用,阴阳极紧密贴合,电极间距仅为金属氧化物催化层厚度,达到纳米级;

所述的钛纤维阳极(4)从内至外包括钛纤维基体、微纳构型Ti表层、金属氧化物催化层;

所述的钛纤维阴极(5)从内至外包括钛纤维基体、微纳构型Ti表层、导电涂层;

所述的疏水中空纤维膜(2)为聚四氟乙烯PTFE材质的单一膜丝组成的膜组件;

所述的钛纤维基体为Ti或Ti合金丝状纤维材料;所述的微纳构型Ti表层为在所述钛纤维基体上生长具有微米柱或微米坑形貌的Ti金属表层;

所述的金属氧化物催化层为在微纳构型Ti表层上负载Ti、Mn、Ce、Ni、Co、Cu、Zn、Fe、Sn、Sb、Pb、Ir、Ru中的任一种的氧化物;

或所述的金属氧化物催化层为在微纳构型Ti表层上负载Ti、Mn、Ce、Ni、Co、Cu、Zn、Fe、Sn、Sb、Pb、Ir、Ru中的两种以上的复合氧化物;

所述方法包括:

在膜内曝气模式下,钛纤维电极组件(3)螺旋状贴合于疏水中空纤维膜(2)的外壁,废水从腔体侧壁进水口(6)进入,从出水口(7)排出,在处理过程中,向钛纤维电极组件(3)施加一定的恒定电流,电流密度为 5 mA/cm^2 ,通过中空纤维膜(2)底端的进气口(8)通入气体流速为 1 L/min 的 O_3/O_2 混合气体,进口气相 O_3 浓度为 80 mg/L ,进气口管路上连接耐臭氧气体流量计以调节气体流量,臭氧进出口浓度通过检测器实时测定,同时在出气口连接管路上设置阀门调节臭氧压力,满足臭氧在特定压力下能够以无泡曝气方式穿过膜进入废水中,并安装压力表以维持气体处于恒压状态,利用该装置采用电化学氧化和臭氧催化氧化的协同作用处理含臭氧惰性药物对氯苯甲酸废水,对氯苯甲酸废水通过设置在腔体侧壁上的进水口(6)进入,处理出水通过设置在腔体侧壁上的出水口(7)排出,对氯苯甲酸初始浓度为 8 mg/L ,处理水量由实际装置体积和膜组件具体构成情况确定,初始pH为中性,反应过程中,在电场作用下钛纤维阳极表面通过电化学作用分解水,产生表面羟基,臭氧分子与表面羟基活性位点发生吸附反应并转化为活性氧物质,活性氧物质会与阳极附近废水中的污染物发生反应,实现污染物的去除,同时在正电场作用下,废水中带有负电基团的痕量有机物吸附于钛纤维阳极(4)表面,与表面活性氧物质进行反应,混合气体中的氧气在阴极表面会被电化学还原为 H_2O_2 ,进一步实现臭氧/ H_2O_2 均相催化臭氧氧化产生羟基自由基;在施加电场的作用下,钛纤维电极表面产生微纳米气泡;

或者,在膜外曝气模式下,钛纤维电极组件(3)螺旋状贴合于疏水中空纤维膜(2)的内壁,处理过程中,向钛纤维电极组件(3)施加一定的恒定电流,电流密度为 1 mA/cm^2 ,通过腔体侧壁上设置的进气口(8)通入流速为 0.2 L/min 的 O_3/O_2 混合气体,进口气相 O_3 浓度为 80 mg/L ,进气口管路上连接耐臭氧气体流量计以调节气体流量,臭氧进出口浓度通过检测器实时测定,在出气口连接管路上设置阀门调节臭氧压力,满足臭氧在特定压力下能够以无

泡曝气方式穿过膜进入废水中,并安装压力表以维持气体处于恒压状态,布洛芬废水通过设置在疏水中空纤维膜(2)底端的进水口(6)进入,处理出水通过设置在疏水中空纤维膜(2)顶端的出水口(7)排出,处理水量由实际装置体积和膜组件具体构成情况确定,布洛芬初始浓度为10 mg/L,初始pH为中性,反应过程中,在电场作用下,钛纤维阳极表面通过电化学反应分解水,产生表面羟基,臭氧分子会与表面羟基活性位点发生吸附反应并转化为活性氧物质,活性氧物质会与阳极附近废水中的污染物发生反应,进而实现污染物的去除,在正电场作用下,废水中带有负电基团的痕量有机物也吸附于钛纤维阳极(4)表面,与表面活性氧物质进行反应,混合气体中的氧气在阴极表面会被电化学还原为 H_2O_2 ,实现臭氧/ H_2O_2 均相催化臭氧氧化产生羟基自由基,在施加电场的作用下,钛纤维电极表面会产生微纳米气泡。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的金属氧化物催化层为纳米线、纳米棒或纳米锥结构。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的疏水中空纤维膜的材质为PVDF、PTFE或疏水无机陶瓷中的一种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的钛纤维阳极(4)和钛纤维阴极(5)的直径范围为0.01 mm~1 mm。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的导电涂层为石墨烯、超级炭黑、碳纳米管一种或多种组成。

基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置和水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及臭氧催化氧化技术领域,尤其涉及一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置和水处理方法。

背景技术

[0002] 臭氧催化氧化技术在水处理领域中得到广泛的应用,如何增强臭氧传质成为研究的主要方向。近些年来,膜接触臭氧氧化技术成为臭氧水处理技术的研究热点。相比传统利用曝气器等有泡曝气方式,膜臭氧接触技术通过利用疏水性膜材料(疏水聚四氟乙烯、聚偏四氟乙烯中空纤维膜、无机陶瓷膜等),利用膜两侧气体分压差以及膜壁上的孔道效应均匀实现臭氧的高效分散与传质,使臭氧气体可以通过疏水膜孔道均匀扩散到液相中,实现无泡曝气。因此,无泡曝气系统获得传质系数 0.05S^{-1} - 0.5S^{-1} 是有泡曝气系统传质约5-10倍,具有传质效率高特点。然而,膜接触臭氧氧化技术虽然改善了臭氧传质特性,但是疏水膜材料本身催化臭氧能力很弱。为了进一步提升膜接触臭氧体系催化能力,Tony等人(Tony Merle,Wouter Pronk,Urs von Gunten,MEMBR03X,a Novel Combination of a Membrane Contactor with Advanced Oxidation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) for Simultaneous Micropollutant Abatement and Bromate Minimization, Environ. Sci. Technol. Lett. 2017, 4, 5, 180-185)通过向PTFE膜-臭氧接触体系的溶液中加入 H_2O_2 ,促进臭氧/ H_2O_2 反应产生大量的羟基自由基来强化臭氧催化能力,实现有机污染物的快速降解。然而由于 H_2O_2 属于危险化学品以及存在运输储存困难等缺点,限制了该方法的大规模推广。王军等人通过制备具有碳基导电层的PTFE膜材料,实现了超疏水膜材料同步传质和催化的强化(专利号:CN201710583322.7),但是碳基涂层的稳定性以及碳基涂层是否影响原有PTFE膜材料通量仍需考虑。此外,申请人前期开发了基于管状多孔钛膜材料的电化学-疏水膜催化体系(专利号:CN201911135038.9),实现了在金属基导电膜表面上同步实现传质和催化的提升,证实了电化学作用在膜接触臭氧体系的强化作用。然而,相比PTFE等中空纤维膜而言,管状钛基膜很难加工到1-2mm内径,其面体比有待提升,同时钛材料在水处理市场占有率也有待提高,同时金属膜材料不具有PTFE中空纤维膜的柔性等问题亟待解决。

[0003] 因此,基于现有产业化成熟的疏水膜材料,如何构建更具工业化应用前景的膜接触臭氧催化系统,尤其是电化学-膜接触臭氧催化系统。如何充分利用现有成熟市场化的疏水膜材料实现电化学作用和膜系统的高效耦合,如何充分发挥电化学对膜系统的优势效应,降低电化学作用对膜材质等产生的负面影响,成为关键难点。由纤维电极组成的电化学微反应器,可以实现高效电化学反应,同时纤维电极组成的螺旋拓扑结构,可以在中空纤维膜内部实现有效的气固液三相反应。因此,基于成熟市场化的疏水中空纤维膜材料,通过耦合纤维电极组成的微反应器,开发钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置及其水处理方法,对更高效的膜接触臭氧技术和装备开发以及产业化推广具有重要的实际意义。

发明内容

[0004] 本发明的实施例提供了一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置和水处理方法,以实现有效地利用现有成熟市场化的疏水膜材料实现电化学反应和膜系统的高效耦合。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采取了如下技术方案。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供了一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置,包括:腔体(1)、疏水中空纤维膜(2)、钛纤维电极组件(3);

[0007] 所述疏水中空纤维膜(2)安装于所述腔体(1)的中心,钛纤维电极组件(3)由钛纤维阳极(4)和钛纤维阴极(5)呈螺旋状相互缠绕而成。

[0008] 优选地,所述的钛纤维阳极(4)从内至外包括钛纤维基体、微纳构型Ti表层、金属氧化物催化层;

[0009] 所述的钛纤维阴极(5)从内至外包括钛纤维基体、微纳构型Ti表层、导电涂层;

[0010] 所述的疏水中空纤维膜(2)为聚四氟乙烯PTFE材质的单一膜丝组成的膜组件。

[0011] 优选地,所述的钛纤维基体为Ti或Ti合金丝状纤维材料;所述的微纳构型Ti表层为在所述钛纤维基体上生长具有微米柱或微米坑形貌的Ti金属表层;

[0012] 所述的金属氧化物催化层为在微纳构型Ti表层上负载Ti、Mn、Ce、Ni、Co、Cu、Zn、Fe、Sn、Sb、Pb、Ir、Ru中的任一种的氧化物;

[0013] 或所述的金属氧化物催化层为在微纳构型Ti表层上负载Ti、Mn、Ce、Ni、Co、Cu、Zn、Fe、Sn、Sb、Pb、Ir、Ru中的两种或两种以上的复合氧化物;

[0014] 优选地,所述的金属氧化物催化层为纳米线、纳米棒或纳米锥结构。

[0015] 优选地,所述的疏水中空纤维膜的材质为PVDF、PTFE或疏水无机陶瓷中的一种。

[0016] 优选地,所述的钛纤维阳极(4)和钛纤维阴极(5)的直径范围为0.01mm~1mm。

[0017] 优选地,所述的导电涂层为石墨烯、超级炭黑、碳纳米管一种或多种组成。

[0018] 优选地,在所述装置处于膜外曝气模式下,钛纤维电极组件(3)呈螺旋状贴合于所述疏水中空纤维膜(2)的内壁;所述腔体(1)的侧壁上分别设置有进气口(8)和出气口(9),进气口(8)和出气口(9)用于通入和排出 O_3 气体;所述疏水中空纤维膜(2)的底端和顶端分别作为进水口(6)和出水口(7),进水口(6)和出水口(7)用于废水从疏水中空纤维膜(2)内部通过。

[0019] 优选地,在所述装置处于膜内曝气模式下,钛纤维电极组件(3)呈螺旋状贴合于所述疏水中空纤维膜(2)的外壁;原有所述腔体(1)的侧壁上设置的进气口(8)和出气口(9)分别改作为进水口(6)和出水口(7),进水口(6)和出水口(7)用于废水在腔体(1)内流通;原有所述疏水中空纤维膜(2)底端的进水口(6)和顶端的出水口(7)分别改作为进气口(8)和出气口(9),进气口(8)和出气口(9)用于 O_3 气体在疏水中空纤维膜(2)内部流通。

[0020] 根据本发明的另一个方面,提供了一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置的水处理方法,适用于所述的装置,所述方法包括:

[0021] 在膜外曝气模式下:钛纤维电极组件(3)螺旋状贴合于疏水中空纤维膜(2)的内壁;废水经疏水中空纤维膜(2)的底部进入,顶部流出;同时臭氧在一定压力下从腔体侧壁进气口(8)进入,从出气口(9)排出,气路上设置气压计维持气体恒压状态,臭氧在一定压力下从疏水中空纤维膜(2)的外壁扩散到膜内部,与膜内部的废水充分接触溶解;

[0022] 在膜内曝气模式下:钛纤维电极组件(3)螺旋状贴合于疏水中空纤维膜(2)的外壁;废水从腔体侧壁进水口(6)进入,从出水口(7)排出;同时臭氧在一定压力下经疏水中空纤维膜底部进入,顶部流出,气路上设置气压计维持气体恒压状态。臭氧在一定压力下从疏水中空纤维膜(2)的内壁扩散到膜外部,与膜外部的废水充分接触溶解;

[0023] 向钛纤维电极组件(3)施加电流,电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ - $10\text{mA}/\text{cm}^2$,在电场作用下,钛纤维阳极(4)表面通过促进表面水分子结合同时发生羟基化反应,产生表面羟基位点,在正电场作用下,表面位点进一步与溶解到废水中的臭氧发生吸附反应并转化为活性氧物质产生吸附态的表面原子氧、吸附态表面羟基自由基以及溶解态的羟基自由基,废水中的痕量有机物通过带有负电基团在钛纤维阳极(4)表面强化吸附,并与表面的活性氧物质发生降解反应,实现污染物的捕获、降解和矿化,钛纤维阴极(5)在负电场作用下将废水中的溶解氧还原为 H_2O_2 ,促进臭氧/ H_2O_2 的均相反应产生溶解态活性氧物质,用于降解、矿化废水中难降解有机物;同时,在电场条件下,钛纤维电极组件(3)可通过析氧或析氢反应产生微纳米气泡,鉴于微纳气泡原位清洁作用可以有效地清洁疏水中空纤维膜表面和纤维电极表面,实现电化学反应过程中界面的高度清洁,为持续、高效的电化学反应提供优良的反应环境。

[0024] 由上述本发明的基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置及其水处理方法提供的技术方案可以看出,本发明电极具有以下有益效果:

[0025] 1)本发明实施例的钛纤维电极的电化学膜接触臭氧具有易装配、电极-膜材料耦合效应高、电极间距小、能耗低的特点。

[0026] 本发明专利利用现有成熟的疏水中空膜材料,在不改变膜材料特性基础上,通过耦合钛纤维电极组件,构建电催化-膜接触臭氧催化体系。由于钛纤维电极具有直径小,约数百微米,电极表面还具有特殊的微观界面,三维开放结构。重要的是本发明基于钛纤维电极组件,是由钛纤维阳极和钛纤维阴极螺旋缠绕形成的集合体。这样的构型可以利用催化层金属氧化物的半导体效应防止阴阳极短路,同时省去了分隔材料的使用,精简了电极结构。更为重要的是,这样电极组件可以进一步螺旋缠绕成为更加复杂的拓扑结构,最终形成高面体比,不影响气水传质的微电化学反应器,放置在中空纤维膜内部或者外部。该反应器因为阴阳极紧密贴合,因而电极间距仅为金属氧化物催化层厚度,可达到纳米级,因此显著降低了电极能耗。

[0027] 2)传质效果好,与现有市场化的疏水中空膜系统组装方便:

[0028] 由于钛纤维电极组件通过双螺旋构型,通过控制螺旋数可以有效地调控电极覆盖膜丝的面积,加之微电化学反应器构型,可以很方便的放入毫米级膜丝内部,而且其不会影响疏水中空纤维膜内部物质传质。本发明专利可以充分利用现有疏水中空纤维膜组件和装备,在膜上面组装钛纤维电极组件,既可以实现电化学膜接触臭氧催化装置的快速装备和构建,为未来规模化生产,依托现有膜产业平台,开发新的膜系列水处理装置更具实用意义。

[0029] 3)电催化性能优异,可通过催化层调控实现电极的多功能特性,其次纤维电极组件比电极质量活性面积高,单位电极质量成本低:

[0030] 通过在钛纤维基体上构建微纳金属表层、纳米金属氧化物催化层复合结构,可以实现适应不同场景的电极界面特性,进而形成一个微结构和纳结构复合的层级结构,提供

更多的反应位点,强化污染物的界面传质;同时在电极基体上形成了具有微结构、纳结构的双层防护体系,使得基体上可以均匀的负载电催化剂,降低了金属基体暴露以及腐蚀;由于改善了面体比,提升了传质效果,因此一定程度上降低施加电流密度,从另一层面上提升了电极使用寿命;本发明设计的纤维电极可以根据不同场景制备具有原位分解水产生 O_3 的催化层,这样在气-膜传质基础上还可以在电极表面原位产生 O_3 ,进一步强化臭氧的反应。

[0031] 4) 钛纤维电极组件会产生微纳米气泡,促进膜表面和电极界面清洁,保证反应持续进行。钛纤维电极组件可以通过工艺调控,加大电流等操作实现短时间的表面析氧等反应产生微纳米 O_2 气泡。上述气泡具有高效的清洁作用,可以用来清洁电极表面和膜表面,促进反应持续进行。同时气泡还会促进液膜表面的搅动和传质。

[0032] 本发明附加的方面和优点将在下面的描述中部分给出,这些将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0033] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,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。

[0034] 图1为本实施例提供的一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化氧化装置在膜内曝气模式下的装置结构示意图;

[0035] 其中,1腔体、2疏水中空纤维膜、3钛纤维电极组件、4钛纤维阳极、5钛纤维阴极、6进水口、7出水口、8进气口、9出气口。

[0036] 图2为图1的截面示意图。

[0037] 图3为本实施例提供的一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化氧化装置在膜外曝气模式下的装置结构示意图;

[0038] 其中,1腔体、2疏水中空纤维膜、3钛纤维电极组件、4钛纤维阳极、5钛纤维阴极、6进水口、7出水口、8进气口、9出气口。

[0039] 图4为图3的截面示意图。

[0040] 图5为本实施例提供的一种钛纤维电极组件的构型放大图。

具体实施方式

[0041] 下面详细描述本发明的实施方式,所述实施方式的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施方式是示例性的,仅用于解释本发明,而不能解释为对本发明的限制。

[0042] 本技术领域技术人员可以理解,除非特意声明,这里使用的单数形式“一”、“一个”、“所述”和“该”也可包括复数形式。应该进一步理解的是,本发明的说明书中使用的措辞“包括”是指存在所述特征、整数、步骤、操作、元件和/或组件,但是并不排除存在或添加一个或多个其他特征、整数、步骤、操作、元件、组件和/或它们的组。应该理解,当我们称元件被“连接”或“耦接”到另一元件时,它可以直接连接或耦接到其他元件,或者也可以存在中间元件。此外,这里使用的“连接”或“耦接”可以包括无线连接或耦接。这里使用的措辞

“和/或”包括一个或多个相关联的列出项的任一单元和全部组合。

[0043] 本技术领域技术人员可以理解,除非另外定义,这里使用的所有术语(包括技术术语和科学术语)具有与本发明所属领域中的普通技术人员的一般理解相同的意义。还应该理解的是,诸如通用字典中定义的那些术语应该被理解为具有与现有技术的上下文中的意义一致的意义,并且除非像这里一样定义,不会用理想化或过于正式的含义来解释。

[0044] 为便于对本发明实施例的理解,下面将结合附图以几个具体实施例为例做进一步的解释说明,且各个实施例并不构成对本发明实施例的限定。

[0045] 实施例一

[0046] 图1为本实施例提供的一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化氧化装置在膜内曝气模式下的装置结构示意图,图2为图1的截面示意图。参照图1和图2,该装置包括腔体(1)、疏水中空纤维膜(2)、钛纤维电极组件(3)。其中,钛纤维电极组件(3)由钛纤维阳极(4)和钛纤维阴极(5)呈螺旋状相互缠绕而成;疏水中空纤维膜(2)安装于腔体(1)的中心。

[0047] 图5为本实施例提供的一种钛纤维电极组件的构型放大图。钛纤维阳极包括直径为0.1mm的钛纤维基体、微米柱Ti表层、纳米TiO₂纳米线阵列催化层;钛纤维阴极包括直径0.1mm的钛纤维基体、微米坑Ti表层、石墨烯导电层(导电涂层);本实施例的疏水中空纤维膜为PTFE(聚四氟乙烯)材质的单一膜丝组成的膜组件。

[0048] 本实施例应用上述基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置的水处理方法包括如下步骤:

[0049] 在膜内曝气模式下,钛纤维电极组件(3)螺旋状贴合于疏水中空纤维膜(2)的外壁,废水从腔体侧壁进水口(6)进入,从出水口(7)排出。在处理过程中,向钛纤维电极组件(3)施加一定的恒定电流,电流密度为5mA/cm²,通过中空纤维膜(2)底端的进气口(8)通入气体流速为1L/min的O₃/O₂混合气体,进口气相O₃浓度为80mg/L,进气口管路上连接耐臭氧气体流量计以调节气体流量,臭氧进出口浓度通过检测器实时测定,同时在出气口连接管路上设置阀门调节臭氧压力,满足臭氧在特定压力下能够以无泡曝气方式穿过膜进入废水中,并安装压力表(或气压计)以维持气体处于恒压状态。利用该装置采用电化学氧化和臭氧催化氧化的协同作用处理含臭氧惰性药物对氯苯甲酸废水,对氯苯甲酸废水通过设置在腔体侧壁上的进水口(6)进入,处理出水通过设置在腔体侧壁上的出水口(7)排出,对氯苯甲酸初始浓度为8mg/L,处理水量由实际装置体积和膜组件具体构成情况确定,初始pH为中性(pH约为7.2),并在整个处理过程中无需控制其变化。利用该技术可显著促进对氯苯甲酸降解,去除率可达到90%。反应过程中,在电场作用下,钛纤维阳极表面通过电化学作用分解水,产生大量表面羟基,臭氧分子会与表面羟基活性位点发生吸附反应并转化为活性氧物质。活性氧物质会与阳极附近废水中的污染物发生反应,进而实现污染物的去除。同时在正电场作用下,废水中带有负电基团的痕量有机物也可吸附于钛纤维阳极(4)表面,与表面活性氧物质进行反应,达到强化污染物去除的目的。其次,混合气体中的氧气在阴极表面会被电化学还原为H₂O₂,进一步实现臭氧/H₂O₂均相催化臭氧氧化产生羟基自由基。

[0050] 此外,在施加电场的作用下,钛纤维电极表面会产生微纳米气泡,其可起到清洁疏水中空纤维膜和电极表面的作用,避免污染物造成膜堵塞,可提高膜使用寿命。

[0051] 实施例二

[0052] 图3为本实施例提供的一种基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化氧化装置在

膜外曝气模式下的装置结构示意图,图4为图3的截面示意图。参照图3和图4,该装置包括腔体(1),疏水中空纤维膜(2)、钛纤维电极组件(3)。其中,钛纤维电极组件(3)由钛纤维阳极(4)和钛纤维阴极(5)呈螺旋状相互缠绕而成;疏水中空纤维膜(2)安装于腔体(1)的中心。

[0053] 钛纤维阳极包括直径为0.1mm的钛纤维基体、微米坑Ti表层、纳米TiO₂纳米棒阵列催化层;钛纤维阴极包括直径为0.2mm的钛纤维基体、微米柱Ti表层、超级炭黑导电层组成;本实施例的疏水中空纤维膜为PVDF(聚偏氟乙烯)材质的膜组件。

[0054] 本实施例应用上述基于钛纤维电极的电化学膜接触臭氧催化装置的水处理方法包括如下步骤:

[0055] 在膜外曝气模式下,钛纤维电极组件(3)螺旋状贴合于疏水中空纤维膜(2)的内壁。处理过程中,向钛纤维电极组件(3)施加一定的恒定电流,电流密度为1mA/cm²,通过腔体侧壁上设置的进气口(8)通入流速为0.2L/min的O₃/O₂混合气体,进口气相O₃浓度为80mg/L,进气口管路上连接耐臭氧气体流量计以调节气体流量,臭氧进出口浓度通过检测器实时测定,同时在出气口连接管路上设置阀门调节臭氧压力,满足臭氧在特定压力下能够以无泡曝气方式穿过膜进入废水中,并安装压力表(或气压计)以维持气体处于恒压状态。利用该装置采用电化学氧化和臭氧催化氧化的协同作用处理含臭氧惰性药物布洛芬废水,布洛芬废水通过设置在疏水中空纤维膜(2)底端的进水口(6)进入,处理出水通过设置在疏水中空纤维膜(2)顶端的出水口(7)排出,处理水量由实际装置体积和膜组件具体构成情况确定,布洛芬初始浓度为10mg/L,初始pH为中性(pH约为7.2),并在整个处理过程中无需控制其变化。利用该技术可显著促进布洛芬降解,去除率可达到90%。反应过程中,在电场作用下,钛纤维阳极表面通过电化学作用分解水,产生大量表面羟基,臭氧分子会与表面羟基活性位点发生吸附反应并转化为活性氧物质。活性氧物质会与阳极附近废水中的污染物发生反应,进而实现污染物的去除。同时在正电场作用下,废水中带有负电基团的痕量有机物也可吸附于钛纤维阳极(4)表面,与表面活性氧物质进行反应,达到强化污染物去除的目的。其次,混合气体中的氧气在阴极表面会被电化学还原为H₂O₂,进一步实现臭氧/H₂O₂均相催化臭氧氧化产生羟基自由基。

[0056] 此外,在施加电场的作用下,钛纤维电极表面会产生微纳米气泡,其可起到清洁疏水中空纤维膜和电极表面的作用,避免污染物造成膜堵塞,可提高膜使用寿命。

[0057] 本领域普通技术人员可以理解:附图只是一个实施例的示意图,附图中的模块或流程并不一定是实施本发明所必须的。

[0058] 本领域普通技术人员可以理解:实施例中的装置中的部件可以按照实施例描述分布于实施例的装置中,也可以进行相应变化位于不同于本实施例的一个或多个装置中。上述实施例的部件可以合并为一个部件,也可以进一步拆分成多个子部件。

[0059] 本说明书中的各个实施例均采用递进的方式描述,各个实施例之间相同相似的部分互相参见即可,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处。尤其,对于装置或系统实施例而言,由于其基本相似于方法实施例,所以描述得比较简单,相关之处参见方法实施例的部分说明即可。以上所描述的装置及系统实施例仅仅是示意性的,其中所述作为分离部件说明的单元可以是或者也可以不是物理上分开的,作为单元显示的部件可以是或者也可以不是物理单元,即可以位于一个地方,或者也可以分布到多个网络单元上。可以根据实际的需要选择其中的部分或者全部模块来实现本实施例方案的目的。本领域普通技术

人员在不付出创造性劳动的情况下,即可以理解并实施。

[0060] 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,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。

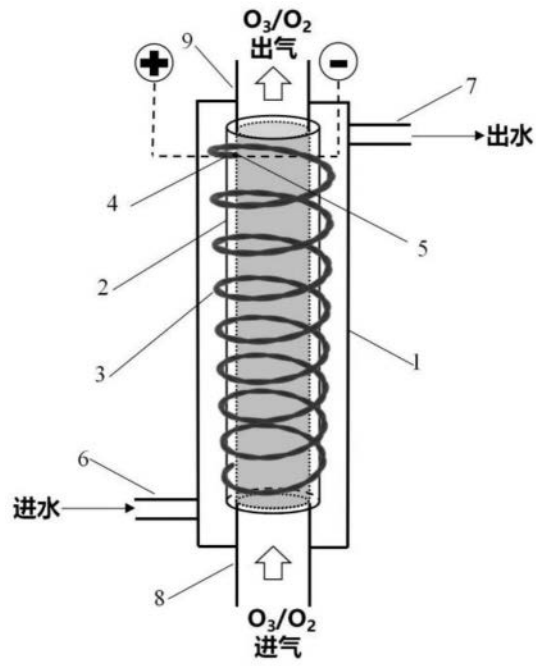


图1

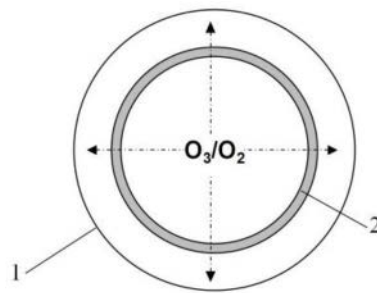


图2

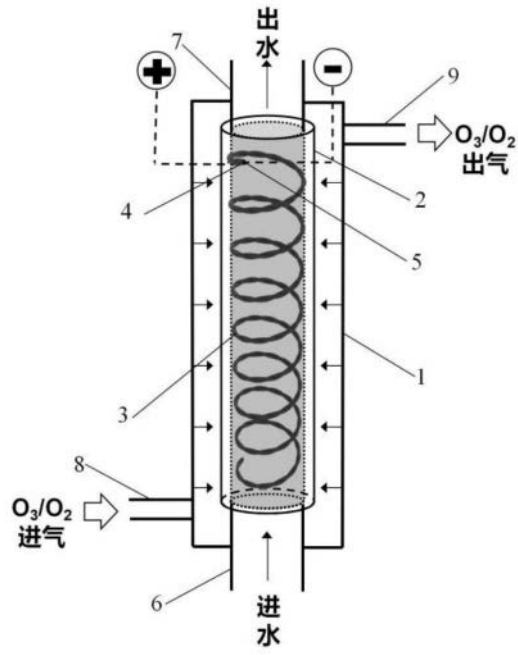


图3

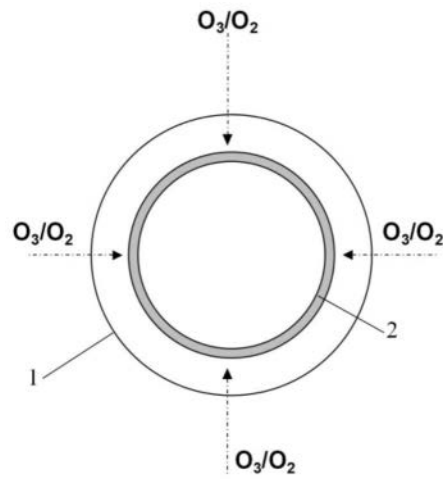


图4

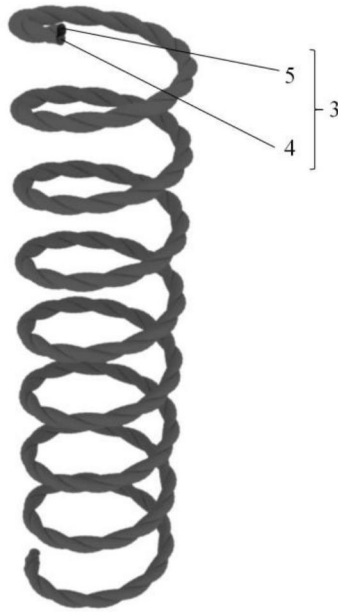


图5