



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 203440190 U

(45) 授权公告日 2014.02.19

(21) 申请号 201320481997.8

(22) 申请日 2013.08.07

(73) 专利权人 煤科集团杭州环保研究院有限公司

地址 311201 浙江省杭州市萧山区拱秀路
288 号

(72)发明人 秦树林 高亮 龚梦锡 王忠泉

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51) Int. Cl.

C02F 9/08 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

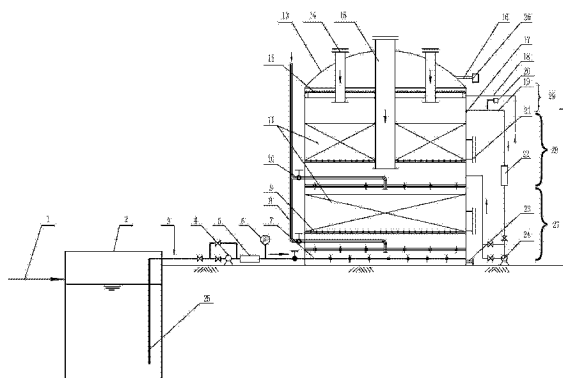
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 实用新型名称

多元微电解复合二元催化氧化装置

(57) 摘要

本实用新型属于环境工程高浓度难降解废水处理技术领域,具体涉及一种多元微电解复合二元催化氧化装置。该装置包括调节池、主装置、连接调节池与主装置的进水管道,进水管道一端伸入调节池底部,另一端与设置在主装置内部的开孔布水管相连;进水管道上自调节池至主装置方向依次设置酸碱投加装置、提升泵、管道混合器和 pH 控制仪;开孔布水管水平设置于主装置的底部,开孔布水管与进水管道的连接处设置有阀门。本实用新型所述的强化电化学耦合催化氧化工艺及装置,完成对难降解有机废水进行高级氧化的预处理,具有集约化程度高、适应性强、运行稳定、操作简便等特点。



1. 一种多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:包括调节池、主装置、连接调节池与主装置的进水管,进水管一端伸入调节池底部,另一端与设置在主装置内部的开孔布水管相连;进水管上自调节池至主装置方向依次设置酸碱投加装置、提升泵、管道混合器和 pH 控制仪;开孔布水管水平设置于主装置的底部,开孔布水管与进水管的连接处设置有阀门;主装置的外部设有外循环管路系统;主装置为上部带有封头的筒体结构,主装置内部分为上、下两个反应区,下层为强化电化学反应区,上层为催化氧化反应区,以及位于催化氧化反应区上方的出水区。

2. 根据权利要求 1 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:所述的两个反应区内部各设置有一层微电解填料层,每层微电解填料层底部由承托板支撑;位于底层的微电解填料层上方设有下层填料投料柱,下层填料投料柱为上下开口的筒体,下层填料投料柱的顶部位于封头的上方;位于上层的微电解填料层上方设有上层填料投料柱,上层填料投料柱也为上下开口的筒体,上层填料投料柱的顶部位于封头的上方。

3. 根据权利要求 2 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:上层填料投料柱以主装置的轴线为中心呈环形分布,上层填料投料柱共有三个,每个之间的夹角为 120° 。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:主装置上部、封头的下方设置出水堰,与出水堰相连的出水管上方、在封头上安装有废气及溢泡收集装置接口,废气及溢泡收集装置接口与废气及溢泡收集装置相连。

5. 根据权利要求 1 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:所述的外循环管路系统包括:外循环管、双氧水投加装置、紫外光发生器和循环泵,紫外光发生器和循环泵连接在外循环管上,双氧水投加装置通过管路连接至外循环管,外循环管的两端分别与主装置内部的强化电化学反应区和催化氧化反应区连通。

6. 根据权利要求 5 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:外循环管的一端设于位于底层的微电解填料层上方,另一端设有位于顶层的微电解填料层上方,双氧水投加装置、紫外光发生器和循环泵在外循环管上自上而下依次设置。

7. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:强化电化学反应区与催化氧化反应区的微电解填料层下方分别设置与主装置外部空气相连通的曝气管,曝气管采用中间进气的环形布气结构,曝气管上安装空气流量计;位于强化电化学反应区下方的曝气管设于承托板与开孔布水管之间。

8. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的多元微电解复合二元催化氧化装置,其特征在于:主装置筒体侧壁设有两个上下分布的检修孔,主装置筒体底部安装有用于检修时排空的排空管。

多元微电解复合二元催化氧化装置

技术领域

[0001] 本实用新型属于环境工程高浓度难降解废水处理技术领域，具体涉及一种多元微电解复合二元催化氧化装置。

背景技术

[0002] 高浓度难降解有机废水的处理，是目前国内外污水处理界公认的难题。对于这类废水，目前国内外研究较多的有焦化废水、制药废水（包括中药废水）、石化 / 油类废水、纺织 / 印染废水、化工废水、油漆废水等行业性废水。所谓“高浓度”，是指这类废水的有机物浓度（以 COD 计）较高，一般均在 2000mg/L 以上，有的甚至高达每升几万至十几万毫克；所谓“难降解”是指这类废水的可生化性较低， BOD_5/COD （以下简称 B/C）值在 0.3 以下，一般 B/C 值在 0.1 以及以下，难以生物降解。所以，行业内普遍将 COD 浓度大于 2000mg/L、B/C 值低于 0.2 的有机废水统一称为高浓度难降解有机废水。

[0003] “高浓度”、“难降解”两大特性的叠加，使得此类废水在处理中，单独使用生物法或物化法等“常规”方法失去可能。从而，研究生化法和物化法等其它方法的组合，力图使处理工艺、方法在国内化工行业具有有效实用的推广价值，是当前解决此类废水污染的关键性问题。

[0004] 为了解决高浓度难降解废水处理的这一类难题，多年来国内外同行进行了许多有益的探索。近些年来，国内在抗生素废水等制药废水的处理上有所突破；但焦化废水等难降解废水的处理仍在研究当中。总结近年来的研究成果，尤其是对焦化废水等难降解废水的研究，到目前为止，国外（主要指西方发达国家）比较接受的是采用较长的工艺，并适当地融合了诸如进（出）水端稀释、生物法和化学法相结合等较新的思路；在国内，从某种意义上说，由于工程造价和处理成本是最为重要的考虑因素，所以较长的工艺和较高的成本至少在目前还是无法接受和难以付诸实施的。所以，寻求工艺简单、集约化程度高、成本较低而又能使整个系统组合处理后出水满足现行的国家污水排放标准的工艺是当务之急。

[0005] 目前，较为普遍采用的处理方法基本上为生物法，但单纯的生物处理工段很难将这一类废水处理到理想的程度，一般都需配配置有效的预处理或深度处理作为出水全面达标的保证。

实用新型内容

[0006] 本实用新型旨在提供一种微电解、类 Fenton 催化氧化与 UV-H₂O₂ 高级氧化相结合的一种多元微电解复合二元催化氧化装置，解决高浓度难降解废水采用混凝沉淀、气浮等常规预处理效果差、不能提高可生化性、出水 COD_{Cr} 超标等问题，以实现降低毒性、提高可生化性和同步有效去除废水中的有机物之目的。

[0007] 本实用新型解决其技术问题所采用的技术方案是：

[0008] 一种多元微电解复合二元催化氧化装置，包括调节池、主装置、连接调节池与主装置的进水管，进水管一端伸入调节池底部，另一端与设置在主装置内部的开孔布水管

相连；进水管道上自调节池至主装置方向依次设置酸碱投加装置、提升泵、管道混合器和 pH 控制仪；开孔布水管水平设置于主装置的底部，开孔布水管与进水管道的连接处设置有阀门；主装置的外部设有外循环管路系统；主装置为上部带有封头的筒体结构，主装置内部分为上、下两个反应区，下层为强化电化学反应区，上层为催化氧化反应区，以及位于催化氧化反应区上方的出水区。所述的提升泵前设置酸碱投加装置，提升泵后的进水管道上设置管道混合器和 pH 控制仪，用于实现对投加的酸或碱的有效混合，节省因外加 pH 调整池所致土建或设备投资。pH 值调整采用提升泵叶轮一级预搅拌与泵后管道安装管道混合器的二次混合搅拌，对投加的酸有效混合，节省外加调酸反应塔或池的设备投资，提高本实用新型的氧化装置下部微电解前的水泵水力强化布水效果。

[0009] 作为优选，所述的两个反应区内部各设置有一层微电解填料层，每层微电解填料层底部由承托板支撑；位于底层的微电解填料层上方设有下层填料投料柱，下层填料投料柱为上下开口的筒体，下层填料投料柱的顶部位于封头的上方，用于装填强化电化学反应区的微电解填料；位于上层的微电解填料层上方设有上层填料投料柱，上层填料投料柱也为上下开口的筒体，上层填料投料柱的顶部位于封头的上方，用于装填催化氧化反应区的微电解填料。作为优选，上层填料投料柱以主装置的轴线为中心呈环形分布，上层填料投料柱共有三个，每个之间的夹角为 120° 。

[0010] 作为优选，主装置上部、封头的下方设置出水堰，与出水堰相连的出水管上方、在封头上安装有废气及溢泡收集装置接口，废气及溢泡收集装置接口与废气及溢泡收集装置相连。

[0011] 作为优选，所述的外循环管路系统包括：外循环管、双氧水投加装置、紫外光（简称 UV）发生器和循环泵，紫外光发生器和循环泵连接在外循环管上，双氧水投加装置通过管路连接至外循环管，外循环管的两端分别与主装置内部的强化电化学反应区和催化氧化反应区连通。外循环管上安装紫外光发生器，通过双氧水-UV 形成光催化氧化单元，诱导形成更多的羟其自由基，实现对废水进行深度强化处理。

[0012] 作为优选，外循环管的一端设于位于底层的微电解填料层上方，另一端设有位于顶层的微电解填料层上方，双氧水投加装置、紫外光发生器和循环泵在外循环管上自上而下依次设置。

[0013] 作为优选，强化电化学反应区与催化氧化反应区的微电解填料层下方分别设置与主装置外部空气相连通的曝气管，曝气管采用中间进气的环形布气结构，曝气管上安装空气流量计；位于强化电化学反应区下方的曝气管设于承托板与开孔布水管之间。下部的强化电化学反应区与上部的催化氧化反应区设置分区曝气管、并安装空气流量计，分区控制各反应区的曝气强度。

[0014] 作为优选，主装置筒体侧壁设有两个上下分布的检修孔，主装置筒体底部安装有用于检修时排空的排空管。

[0015] 本实用新型中，主装置由下部强化电化学反应区、中上部催化氧化反应区及外循环管路系统的 H_2O_2 -UV 光催化氧化组成，构成三位一体氧化工艺，科学构建了难降解有机废水耦合、协同氧化技术体系。

[0016] 本实用新型的有益效果是：本实用新型所述的强化电化学反应耦合催化氧化工艺及装置，完成对难降解有机废水进行高级氧化的预处理，具有集约化程度高、适应性强、运行稳

定、操作简便等特点。采用一体化结构设计,具有集约化程度高、功能协调、适应性强、运行稳定、操作简便等特点。

附图说明

[0017] 图 1 为本实用新型的结构示意图;

[0018] 图中:1—车间排水管、2—调节池、3—酸碱投加装置、4—提升泵、5—管道混合器、6—pH 控制仪、7—开孔布水管、8—曝气管、9—承托板、10—空气流量计、11—微电解填料层、12—出水堰、13—封头、14—上层填料投料柱、15—下层填料投料柱、16—废气及溢泡收集装置接口、17—主装置、18—出水管、19—外循环管、20—双氧水投加装置、21—检修孔、22—紫外光发生器、23—排空管、24—循环泵、25—进水管、26—废气及溢泡收集装置、27—强化电化学反应区、28—催化氧化反应区、29—出水区。

具体实施方式

[0019] 下面通过具体实施例,并结合附图,对本实用新型的技术方案作进一步的具体说明。应当理解,本实用新型的实施并不局限于下面的实施例,对本实用新型所做的任何形式上的变通和/或改变都将列入本实用新型保护范围。

实施例:

[0020] 如图 1 所示的多元微电解复合二元催化氧化装置,包括调节池 2、主装置 17、连接调节池与主装置的进水管 25,进水管一端伸入调节池底部,另一端与设置在主装置内部的开孔布水管 7 相连。进水管道上自调节池至主装置 17 方向依次设置酸碱投加装置 3、提升泵 4、管道混合器 5、pH 控制仪 6。开孔布水管 7 水平设置于主装置 17 的底部,开孔布水管 7 与进水管 25 的连接处设置有阀门。开孔布水管采用多层非字形结构。

[0021] 主装置 17 是用于实现强化电化学反应耦合催化氧化的主要装置,为上部带有封头 13 的筒体结构,顶部封头与主装置的筒体密闭连接,主装置 17 筒体侧壁设有两个上下分布的检修孔 21,主装置 17 筒体底部安装有用于检修时排空的排空管 23。主装置上部、封头的下方设置出水堰 12,与出水堰相连的出水管 18 上方、在封头 13 的侧面安装有废气及溢泡收集装置接口 16,废气及溢泡收集装置接口 16 与废气及溢泡收集装置 26 相连。废气及溢泡收集装置可与主装置底部的排空管 23 合并进行集中排沫,检修时排空。

[0022] 主装置 17 内部分为上、下两个反应区,下层为强化电化学反应区 27,上层为催化氧化反应区 28,以及位于催化氧化反应区上方的出水区 29;两个反应区内部各设置有一层微电解填料层 11,每层微电解填料层底部由带过水、过气的承托板 9 支撑。位于底层的微电解填料层上方设有下层填料投料柱 15,下层填料投料柱为上下开口的筒体,下层填料投料柱的顶部位于封头 13 的上方,用于装填强化电化学反应区的微电解填料。位于上层的微电解填料层上方设有上层填料投料柱 14,上层填料投料柱也为上下开口的筒体,上层填料投料柱的顶部位于封头 13 的上方,用于装填催化氧化反应区的微电解填料。上层填料投料柱 14 以主装置 17 的轴线为中心呈环形分布,上层填料投料柱 14 共有三个,每个之间的夹角为 120° 。下层填料投料柱和上层填料投料柱用于补充反应过程中消耗的填料。

[0023] 强化电化学反应区与催化氧化反应区的微电解填料层下方分别设置与主装置 17

外部空气相连通的曝气管 8, 曝气管 8 上安装空气流量计, 用以分别控制各反应区的曝气强度。曝气管采用中间进气的环形布气结构, 防止形成气阻短路。位于强化电化学反应区 27 下方的曝气管设于承托板 9 与开孔布水管 7 之间。

[0024] 主装置 17 的外部设有外循环管路系统, 外循环管路系统包括: 外循环管 19、双氧水投加装置 20、紫外光发生器 22 和循环泵 24, 紫外光发生器 22 和循环泵 24 连接在外循环管 19 上, 双氧水投加装置 20 通过管路连接至外循环管 19。外循环管 19 的两端分别与主装置 17 内部的强化电化学反应区和催化氧化反应区连通。本实施例中, 外循环管 19 的一端设于位于底层的微电解填料层上方, 另一端设有位于顶层的微电解填料层上方。双氧水投加装置 20、紫外光发生器 22 和循环泵 24 在外循环管 19 上自上而下依次设置。

[0025] 废水通过设置在主装置 17 底部的开孔布水管 7 均匀进入, 然后与下层的微电解填料层 11 发生微电解反应, 再经上层的微电解填料层 11 发生微电解耦合催化氧化后, 由出水区中部进入外循环管, 经双氧水投加装置 20 投加双氧水, 再通过紫外光发生器 22 发生 H_2O_2 -UV 光催化氧化反应; 外回流至主装置 17 内, 再次与上层的微电解填料层 11 进行类 Fenton 催化氧化反应, 出水经过出水堰 12 收集后, 至出水管 18 外排至后续常规中和混凝沉淀系统进行泥水分离。下层的填料通过主装置顶部中间设置的下层填料投料柱 15 添加, 上层的填料通过上层填料投料柱 14 投加。

[0026] 待处理废水自车间排水管 1 进入调节池 2, 在进水管道上由管道混合器酸度调节后, 由提升泵泵入主装置 17, 自下而上依次经过强化微电解、催化氧化、 H_2O_2 -UV 光催化氧化等高级氧化的耦合、协同反应后出水, 经后续常规中和混凝沉淀后, 实现降毒、改善生化性、同步降解有机污染物, 并后续生化处理创造良好的进水条件。酸度调节通过往安装有管道混合器 5 的进水管 25 内投加酸 / 碱调节主装置进水 pH 值, 强化微电解反应所需的酸度条件。pH 值调整采用提升泵叶轮一级预搅拌与泵后管道安装管道混合器的二次混合搅拌, 对投加的酸有效混合, 节省外加调酸反应塔或池的设备投资, 提高氧化装置下部微电解前的水泵水力强化布水效果。

[0027] 所述的微电解反应是废水在填料层下层进行微电解反应, pH 值控制在 2.0 ~ 4.0 的废水在下层的微电解填料层中进行微电解反应, 不断产生新生态的 Fe^{2+} 和 $[H]$, 使废水中的环状有机污染物或络合物断键生成链或低分子中间产物, 同时部分矿化成二氧化碳和水, 为后续处理奠定了良好的基础; 微电解反应后出水的 pH 值一般为 4.0 ~ 6.0。所述的外循环管路系统使废水在主装置外部产生外回流, 外回流中的 H_2O_2 -UV 光催化氧化高级氧化后进入主装置中上部的催化氧化反应区。所述的类 Fenton 催化氧化反应利用外回流中的 H_2O_2 耦合下部微电解反应产生的新生态 Fe^{2+} 作为催化剂, 共同形成 Fenton 试剂, 使得氧化还原反应的强度在较短时间内达到最大化, 通过高强度的催化氧化反应, 生成氧化性极强的羟基自由基, 使水中有机物进一步被迅速、充分地降解为低分子化合物或易降解的有机分子, 投加的双氧水与废水的体积百分比通常为 2% ~ 4%, 所投加的双氧水有效质量浓度在 30% 左右。Fenton 氧化反应对进水 pH 值的要求为 3.0 ~ 4.0, 微电解反应出水 pH 值在 4.0 ~ 6.0, 与双氧水混合反应后, pH 值基本保持在 3.0 ~ 4.0, 正好满足 Fenton 催化氧化反应的要求。

[0028] 表 1 为采用本实用新型所述装置对某难降解有机化工废水进行连续处理后的检测水质。在该废水氧化处理试验中: 进水 pH 值 9.0 左右, 强化电化与催化氧化时间均为

120min ;双氧水投加量与废水的体积百分比为 4‰。

[0029] 表 1 高浓度难降解废水预处理数据一览表

[0030]

分析	检测	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	平均
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

[0031]

指标	水样								
pH 值	来水	9.10	9.00	9.30	8.90	9.10	9.50	9.10	9.14
	调酸后	3.20	3.50	2.90	3.00	3.10	3.00	3.10	3.11
COD _{Cr}	进水 (mg/L)	12080.0	12425.0	12531.0	13705.0	16140.0	12054.0	13237.0	13167.4
	出水 (mg/L)	5194.4	6026.1	4987.3	4920.1	8021.6	4556.4	5695.7	5628.8
	去除率 (%)	53.5	57.0	51.5	60.2	64.1	50.3	62.2	57.0
B/C	进水	0.12	0.10	0.15	0.12	0.11	0.09	0.13	0.12
	出水	0.35	0.34	0.40	0.32	0.41	0.37	0.40	0.37

[0032] 注：表中数据除 pH 外每组数据均为 5 次采样测定平均值。

[0033] 高浓度有机废水污染物浓度高、毒性大、可生化性差的特点，使得传统的以生物法为主的处理技术难以凑效。尤其是废水中多种溶解性难降解有机毒物的有效处理一直是困扰企业达标排放的关键技术难题。现有的一些传统化学、物化预处理技术在有效性、经济性、实用性和成熟度等方面存在问题。本实用新型与常规废水预处理方法相比具有如下优点：

[0034] 1、首次提出采用强化电化学(微电解)、Fenton 催化氧化及 H₂O₂-UV 光催化氧化有机结合的三位一体氧化工艺，科学构建了难降解有机废水耦合、协同氧化技术体系。

[0035] 2、采用一体化装置设计，具有集约化程度高、功能协调、能耗低、适应性强、运行稳定、操作简便等特点。

[0036] 3、系统出水水质较常规处理方法能得到明显改善：对废水中有机污染物，COD_{Cr}去除率达到 40-60%；B/C 比由原来的 0.10 左右升至 0.3-0.4，使废水的可生化性大幅提高，最终使废水达到无毒、低毒、易生物降解的要求，保证整个系统实现达标排放，且处理效果稳定。

[0037] 以上所述的实施例只是本实用新型的一种较佳的方案，并非对本实用新型作任何形式上的限制，在不超出权利要求所记载的技术方案的前提下还有其它的变体及改型。

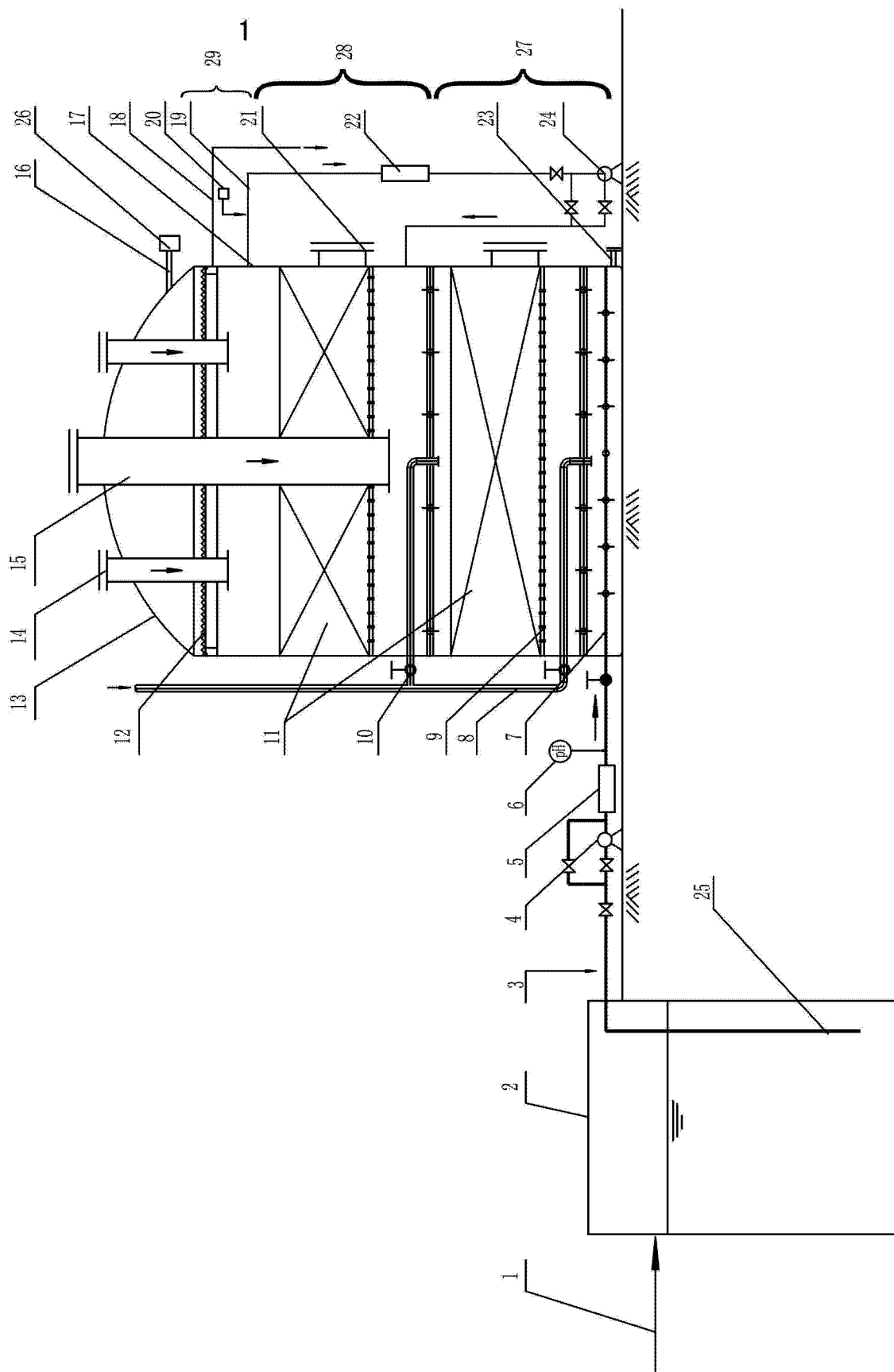


图 1