(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106986482 B
(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201710311720.3
(22)申请日 2017.05.05
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106986482 A
(43)申请公布日 2017.07.28
(73)专利权人 绍兴市慧融臻合新能源科技有限公司
地址 312030 浙江省绍兴市柯桥区兰亭街道文长路1251号
(72)发明人 朱嘉文
(74)专利代理机构 绍兴市寅越专利代理事务所（普通合伙）33285
代理人 焦亚如
(51)Int.Cl.
C02F 9/08(2006.01)

审查员 王海才

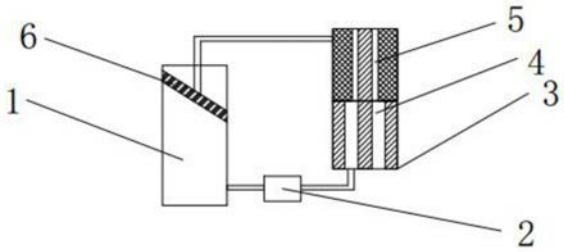
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种光电降解废水装置

(57)摘要

本发明公开了一种光电降解废水装置，包括储液槽、循环泵、立式降解槽，所述储液槽通过循环泵连接至立式降解槽底端，所述储液槽上端与立式降解槽上端相同，形成回路循环结构，所述立式降解槽包括底部的电解腔与电解腔上端的混合缓冲腔。本发明针对高浓度有机废水进行处理，其电解腔可直接连接交流电，能够提高电流效应的使用率，且交流电反应不易产生结垢，电催化-单极催化-光催化反应效率高，可提高水处理的效果。



CN 106986482 B

1.一种光电降解废水装置,其特征在于,它包括储液槽(1)、循环泵(2)、立式降解槽(3),所述储液槽(1)通过循环泵(2)连接至立式降解槽(3)底端,所述储液槽(1)上端与立式降解槽(3)上端相通,形成回路循环结构,所述立式降解槽(3)包括底部的电解腔(4)与电解腔(4)上端的混合缓冲腔(5),所述电解腔(4)呈圆柱形结构,由外侧电极环与中心电极棒组成,所述电解腔(4)呈同轴圆形结构,电解间隔为20-50mm,所述混合缓冲腔(5)设置有柱形光催化发泡体,且发泡体中心设置有电极棒,与电解腔(4)内的电极棒属于同一根电极棒,所述混合缓冲腔(5)外围设置有UV-LED灯圈,UV-LED灯圈能够直接照射光催化发泡体。

2.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,所述电解腔(4)采用BDD电极,且正负极采用相同材质。

3.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,所述电解腔(4)采用交流电,所述交流电范围为20-25V,所述交流电的频率为0.02-0.04。

4.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,所述电解腔(4)与混合缓冲腔(5)之间设置有隔板,所述隔板采用聚四氟微孔板,所述聚四氟微孔板中心开孔,用于电极棒的安置。

5.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,所述储液槽(1)中上层斜置有斜滤板(6),所述斜滤板(6)呈30-60度倾角,所述斜滤板采用微孔耐腐蚀塑料板。

6.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,立式降解槽(3)上端的出液管位于上端侧面,所述混合缓冲腔(5)内的光催化发泡体内侧与电极棒之间存在空隙,所述空隙厚度为5-10mm。

7.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,光催化发泡体采用以沸石、氧化铝或碳化硅为基底材料,以二氧化钛、氧化钨或二氧化锆为光催化薄膜材料,所述发泡体采用5-20ppi。

8.根据权利要求7所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,所述光催化发泡体采用溶胶液浸渍提拉后微电流催化反应制得的薄膜材料。

9.根据权利要求1所述的一种光电降解废水装置,其特征在于,所述光电降解废水装置的处理方法如下:

首先,利用斜滤板安置在储液槽上部,通过加入废水的过程中将废液中的颗粒去除;

然后,将经过过滤的废水通过循环泵引入立式降解槽中的电解腔内进行电催化降解;该电解腔中的阴阳极采用同一种材料,形成间距为20-50mm;该电极直接连接交流电材料;反应池中废水内的有机污染物在阳极被直接氧化,或者被电化学反应产生的氧化还原物质间接氧化,或者在阴极得到还原脱卤,使废水中的高毒有机物转化成低毒性物质;

之后,经过电化学降解的废水经过微孔隔板进入立式降解槽中的电解腔混合缓冲腔内,在电极棒的作用下,能够将电解槽内产生羟基自由基快速反应消耗,或作为正极电极棒进一步进行降解反应,产生析氧副反应形成大量氧气;经过二次电极处理后废水含有大量的氧气,在紫外光的照射下,利用负载在载体上的光催化剂,对高危废水中的低浓度、难降解高毒小分子化合物进行氧化还原分解,使其转化成无毒无害物质;

最后,将经过上述处理的处理水重新经由斜滤板过滤后再次引入到储液罐中;

以上述流程为一个循环,储液罐出口管道上的循环泵控制流量,对高危废水进行连续的循环处理,最终使处理水的COD指标达到污水排放标准。

一种光电降解废水装置

技术领域

[0001] 本发明属于环保水处理装置领域，具体涉及一种光电降解废水装置。

背景技术

[0002] 随着我国近年来的科学技术的发展，以及对各类生产及产品的监管和检测力度的加强，各类研发型实验室和检测型实验室如雨后春笋般地冒出，导致各种实验室废水急增。实验室废水主要产生于各种研发实验、检验检测的过程，因其自身的特殊性质，比如排放量少，间断性强，高毒性高危害，成分复杂多变等，致使实验室废水的处理极为困难。目前的现实是许多实验室废水未经处理就直接被排放，成为严重的水资源污染源。

[0003] 不同工作性质的实验室废水中所含污染物的成分是不同的，一般可分为无机废水和有机废水两大类。实验室无机废水主要含有重金属、重金属络合物、酸碱、氰化物、硫化物、卤素离子以及其他无机离子等。实验室有机废水含有常用的有机溶剂、有机酸、醚类、多氯联苯、有机磷化合物、石油类、油脂类、酚类、酮等物质，相比而言，有机废水比无机废水的毒性更高，污染的范围更广，带来的危害更严重。化学实验室废水根据其浓度的不同，又可分为低浓度废水和高浓度废水。实验室高浓度废水主要来源于标签脱落后的不明潮解试剂，失效的液态试剂(如有机溶剂废液等)，科研和实验中的液态实验废弃产物或副产品(样品分析残液、液体产品和副产品等)，剧毒药物实验后的洗涤液等。综合上述对实验室废水的两种分类，显而易见，高浓度、高毒性(有机)的化学实验室废水，尤其是难分解有机成分的危害度是最高的，很难想象如此的高浓度、高毒性实验室废水如果不经彻底处理就排放对环境产生的危害程度。

[0004] 现行的实验室废水的处理方法主要包括生物法和物化法。生物法对于高浓度、高毒性、间断性强、且成分复杂多变的实验室有机废水的处理效果不佳，原因是生物法的主要工作要素——活性污泥容易受毒性有机物的污染而死亡，难以操控。而物化法，包括吸附、混凝、膜分离等技术在内，是将实验室有机废水中的有机溶剂等回收后，再利用化学方法进行处理。物化法虽然能通过对化学药品的回收、再利用来减小对环境的污染，但此法需要特殊设备，投资大，工艺复杂，而且运作成本高。更重要的是，物化法不适用于无法回收的高毒性有机废液的处理。因此，此类废液一般实行集中焚烧处理，不仅能耗高，更有造成污染大气的潜在次生危害。

[0005] 中国发明专利ZL200810103616.6公开了一种电化学降解与光催化氧化技术联用的废水处理方法及装置。该发明的技术方案中涉及到的装置有储液罐、离心泵、恒温部件、阳极、阴极、恒流电源及光催化反应池；储液罐通过管道与离心泵的进液口连接，离心泵的出液口通过管道与恒温部件的进液口连接，恒温部件的出液口通过管道与带有掺硼金刚石薄膜电极为阳极、不锈钢电极为阴极构成的流动式电解槽连接，流动式电解槽的出液口通过管道与带有紫外灯的光催化反应器的进液口连接，光催化反应器的出液口连接有通入储液罐的管道；所述阳极、阴极分别与恒流电源的正、负极连接。该装置是利用离心泵将储液罐中的废水抽出，使之依次经过恒温部件、流动式电解槽和光催化反应器后，再回到储液罐

中。在恒电流模式下，含有有机污染物的废水在流动式电解槽的阳极发生电催化氧化反应，进行电化学降解；电解出水进入装有光催化剂的光催化反应器中，在紫外灯作用下废水中的有机污染物发生光催化氧化反应实现进一步的降解；同时电催化氧化反应的析氧副反应所产生的氧气是光催化氧化反应时的光生电子的捕获剂，可提高光催化光生电子和空穴的分离效率，从而实现电化学降解与光催化技术联用的对废水处理的协同作用。

[0006] 但是，由于该装置中，流动式电解槽阳极为掺硼金刚石薄膜电极、阴极为不锈钢电极，因此该电解槽工作时无法使用交流电，只能使用恒流电源，这样会降低电流效应的使用率，增加设备的运行成本。同时，废水中的有机污染物在阳极发生电催化氧化反应，废水或电解质溶液中含有如铜离子、铁离子或锰离子等金属阳离子时，这些金属阳离子会在阴极表面发生沉积，产生铜、铁等金属、或氢氧化锰等结垢，覆盖于阴极表面，使得电催化氧化反应的效率大大降低，最终导致水处理效果的下降。

[0007] 中国发明专利ZL200810103616.6公开了一种实验室高危废水处理仪，该发明的技术方案中涉及到的装置有储液罐、循环泵、电化学反应池和光催化反应池。储液罐的出液口通过管道与循环泵的进液口相连，循环泵的出液口通过管道与电化学反应池的进液口相连，电化学反应池的出液口通过管道与光催化反应池的进液口相连，光催化反应池的出液口通过管道与储液罐的进液口相连。所述电化学反应池含有阴、阳电极，光催化反应池含有紫外光光源。其特点是所述电化学反应池的阴、阳电极采用相同的材质制成。

[0008] 但是，由于该装置直接采用分离式模块化，表面上具有良好的协同作用，实际上在电催化反应过程中产生的大量羟基自由基与氧气由于不能快速催化反应，直接自我消耗，从而制约了装置本身的降解效率。

发明内容

[0009] 本发明的目的是针对现有技术的不足之处，提供一种光电降解废水装置，对高浓度有机废水进行处理，其电解腔可直接连接交流电，能够提高电流效应的使用率，且交流电反应不易产生结垢，电催化-单极催化-光催化反应效率高，可提高水处理的效果。

[0010] 为了解决上述技术问题，本发明的技术方案如下：光电降解废水装置，包括储液槽、循环泵、立式降解槽，所述储液槽通过循环泵连接至立式降解槽底端，所述储液槽上端与立式降解槽上端相同，形成回路循环结构，所述立式降解槽包括底部的电解腔与电解腔上端的混合缓冲腔，所述电解腔呈圆柱形结构，由外侧电极环与中心电极棒组成，所述电解腔呈同轴圆形结构，电解间隔为20-50mm，所述混合缓冲腔设置有柱形光催化发泡体，且发泡体中心设置有电极棒，与电解腔内的电极棒属于同一根电极棒，所述混合缓冲腔外围设置有UV-LED灯圈，UV-LED灯圈能够直接照射光催化发泡体。

[0011] 作为优选，所述电解腔采用BDD电极，且正负极采用相同材质，BDD电极具有稳定的化学性能以及较高的析氧过电位，能够较高效率的产生强氧化性物质，如羟基自由基，羟基自由基具有非常高的活性，能对有机物进行有效“催化焚烧”。

[0012] 作为优选，所述电解腔采用交流电，所述交流电范围为20-25V，所述交流电的频率为0.02-0.04，采用交流电能够防止电解过程中电解质等离子型物质在电极板表面的聚集与结构；通过交流电能够简单快速的完成倒极过程，不仅能够保证区域内产生的活性物质的分散均匀性，降低光催化降解区域的局部降解压力，保证降解范围的均衡性，而且，防止

电极表面长时间运行带来的阴极结垢问题。

[0013] 作为优选，所述电解腔与混合缓冲腔之间设置有隔板，所述隔板采用聚四氟微孔板，所述聚四氟微孔板中心开孔，用于电极棒的安置，隔板的设置能够将光催化发泡体与电极环的隔离，防止发泡体的光催化薄膜受到电极电流的破坏。

[0014] 作为优选，所述储液槽中上层斜置有斜滤板，所述斜滤板呈30-60度倾角，所述斜滤板采用微孔耐腐蚀塑料板，斜滤板以一定角度搁置在储液槽上端，在液体倾倒的时候能够起到第一层的过滤作用，对废液中的颗粒型杂质起到过滤作用，保护电解区域；立式降解槽的出液管连接至斜滤板上方，出液管内的液体通过斜滤板导流缓慢排至储液槽内，通过斜滤板的导流能够大大减少储液槽的泡沫，解决了高浓度有机废液的泡沫问题。

[0015] 作为优选，立式降解槽上端的出液管位于上端侧面，所述混合缓冲腔内的光催化发泡体内侧与电极棒之间存在空隙，所述空隙厚度为5-10mm，水流具有良好的径向流效果，在电解腔产生电解反应，电极表面产生羟基自由基(HO•)，同时电解的析氧副反应产生氧气，电极棒在混合缓冲腔区域在通电情况下快速反应羟基自由基，能够将电解反应中产生的未使用结束的自由基继续反应，保证了产生的自由基的充分利用，增加了利用效率，此过程为电极棒呈负极时产生的反应；当电极棒作为正极时，电极棒表面形成正离子区域，直接电解产生自由基以及氧气，并且在水流作用下快速进入光催化发泡体内，形成光催化-电催化的协同反应。混合缓冲腔内的单电极与光催化发泡体形成稳定协同作用，以及缓冲复合反应，大大提高了电解反应中活性物质的利用率，提高反应效率。

[0016] 作为优选，光催化发泡体采用以沸石、氧化铝或碳化硅为基底材料，以二氧化钛、氧化钨或二氧化锆为光催化薄膜材料，所述发泡体采用5-20ppi，基于光催化发泡体中起主要作用的是光催化薄膜材料，同时光催化薄膜材料不仅是接触反应材料，需要与污染物直接接触，而且光催化反应的进行需要光照材料；采用发泡体结构的基材能够起到透光效果，保证光催化薄膜材料的光照激发，同时发泡体结构具有大比表面，给予负载在基材上的光催化薄膜材料具有大比表面，随着表面积的增加，反应效率也得到了大大的提升。

[0017] 作为优选，所述光催化发泡体采用溶胶液浸渍提拉后微电流催化反应制得的薄膜材料，在整个反应体系中，光催化反应与电催化反应是主要的反应体系，两者之间的协同作用是提升其降解效率的关键，但是在电催化反应的同时整个反应液具有良好的导电性能，故光催化发泡体在反应的时候还承受到电腐蚀问题，普通浸渍提拉并烧结得到的光催化材料使用寿命较短，为解决了这一问题采用微电流催化进行薄膜制备，该法制备的光催化薄膜材料是以电催化进行成膜与降解形成薄膜，具有稳定的微电流抗性，能够提高光催化薄膜的抗腐蚀性能，所述光催化发泡体是发泡体基材在0.1-0.4mol/L的溶胶液中提拉浸泡10-15次，自然晾干后在微电解水槽内以10-15V的电压，50-100mA/cm^2条件下催化成膜，最后70-90℃烘干得到。

[0018] 本发明的光电降解废水装置的处理方法如下：

[0019] 首先，利用斜滤板安置在储液槽上部，通过加入废水的过程中将废液中的颗粒去除；

[0020] 然后，将经过过滤的废水通过循环泵引入立式降解槽中的电解腔内进行电催化降解；该电解腔中的阴阳极采用同一种材料，形成间距为20-50mm，；该电极直接连接交流电材料；反应池中废水内的有机污染物在阳极被直接氧化，或者被电化学反应产生的氧化还原

物质间接氧化，或者在阴极得到还原脱卤，使废水中的高毒有机物转化成低毒性物质；

[0021] 之后，经过电化学降解的废水经过微孔隔板进入立式降解槽中的电解腔混合缓冲腔内，在电极棒的作用下，能够将电解槽内产生羟基自由基快速反应消耗，或作为正极电极棒进一步进行降解反应，产生析氧副反应形成大量氧气；经过二次电极处理后废水含有大量的氧气，在紫外光的照射下，利用负载在载体上的光催化剂，对高危废水中的低浓度、难降解高毒小分子化合物进行氧化还原分解，使其转化成无毒无害物质；

[0022] 最后，将经过上述处理的处理水重新经由斜滤板过滤后再次引入到储液罐中；

[0023] 以上述流程为一个循环，储液罐出口管道上的循环泵控制流量，对高危废水进行连续的循环处理，最终使处理水的COD指标达到污水排放标准。

[0024] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0025] (1)本发明的阴、阳电极电极采用相同的材质制成，因此该电化学反应池工作时可直接连接交流电源，从而提高电流效应的使用率，降低设备的运行成本。同时，由于该电化学反应池的阴阳电极可直接连接交流电源，当交流电源的电流方向做周期性变换的同时，阴阳电极间也会进行周期性的倒极反应，即上一周期的阳极、阴极分别变为下一周期的阴极、阳极，这样在上一周期内通过电催化氧化反应附着在阴极电极上的结垢，在进入下一周期后，能够通过倒极反应从已变为阳极的该电极上剥离下来，即该电化学反应池在接入交流电后，具备自动清除电极结垢的功能，从而可大大提高电催化氧化反应的效率和水处理的效果。

[0026] (2)本发明的单电极处理技术在负极条件下能够进一步促进羟基自由基反应，提供羟基自由基的利用率，提高降解效率，在正极条件下形成电极反应，继续析氧反应形成氧气，促进与光催化发泡体的促进性能，故，不管在正极条件下还是在负极条件下，都能稳步的直接提高降解效率或提高光电协同作用，间接提高降解效率。

[0027] (3)本发明的光电降解废水装置能够充分利用电极反应产生的羟基自由与氧气，提高了电解反应的效率，大大提高了整体的降解效率，且电催化效率与光催化效率均有稳步提高。

附图说明

[0028] 图1为本发明的结构示意图；

[0029] 图中：

[0030] 1、储液槽；2、循环泵；3、立式降解槽；4、电解腔；5、混合缓冲腔；6、斜滤板。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明做进一步描述：

[0032] 实施例1

[0033] 如图1所示，光电降解废水装置，包括储液槽1、循环泵2、立式降解槽3，所述储液槽1通过循环泵2连接至立式降解槽3底端，所述储液槽1上端与立式降解槽3上端相同，形成回路循环结构，所述立式降解槽3包括底部的电解腔4与电解腔4上端的混合缓冲腔5，所述电解腔4呈圆柱形结构，由外侧电极环与中心电极棒组成，所述电解腔4呈同轴圆形结构，电解间隔为20-50mm，所述混合缓冲腔5设置有柱形光催化发泡体，且发泡体中心设置有电极棒，

与电解腔4内的电极棒属于同一根电极棒，所述混合缓冲腔5外围设置有UV-LED灯圈，UV-LED灯圈能够直接照射光催化发泡体。

[0034] 所述电解腔4采用BDD电极，且正负极采用相同材质，所述电解腔4采用交流电，所述交流电范围为20-25V，所述交流电的频率为0.02-0.04，所述电解腔4与混合缓冲腔5之间设置有隔板，所述隔板采用聚四氟微孔板，所述聚四氟微孔板中心开孔，用于电极棒的安置，所述储液槽1中上层斜置有斜滤板6，所述斜滤板6呈30-60度倾角，所述斜滤板采用微孔耐腐蚀塑料板，立式降解槽上端的出液管位于上端侧面，所述混合缓冲腔内的光催化发泡体内侧与电极棒之间存在空隙，所述空隙厚度为5-10mm，光催化发泡体采用以沸石、氧化铝或碳化硅为基底材料，以二氧化钛、氧化钨或二氧化锆为光催化薄膜材料，所述发泡体采用5-20ppi，采用溶胶液浸渍提拉后微电流催化反应制得的薄膜材料，所述光催化发泡体是发泡体基材在0.1-0.4mol/L的溶胶液中提拉浸泡10-15次，自然晾干后在微电解水槽内以10-15V的电压，50-100mA/cm^2条件下催化成膜，最后70-90℃烘干得到。

[0035] 本发明的光电降解废水装置的处理方法如下：

[0036] 首先，利用斜滤板安置在储液槽上部，通过加入废水的过程中将废液中的颗粒去除；

[0037] 然后，将经过过滤的废水通过循环泵引入立式降解槽中的电解腔内进行电催化降解；该电解腔中的阴阳极采用同一种材料，形成间距为20-50mm，；该电极直接连接交流电材料；反应池中废水内的有机污染物在阳极被直接氧化，或者被电化学反应产生的氧化还原物质间接氧化，或者在阴极得到还原脱卤，使废水中的高毒有机物转化成低毒性物质；

[0038] 之后，经过电化学降解的废水经过微孔隔板进入立式降解槽中的电解腔混合缓冲腔内，在电极棒的作用下，能够将电解槽内产生羟基自由基快速反应消耗，或作为正极电极棒进一步进行降解反应，产生析氧副反应形成大量氧气；经过二次电极处理后废水含有大量的氧气，在紫外光的照射下，利用负载在载体上的光催化剂，对高危废水中的低浓度、难降解高毒小分子化合物进行氧化还原分解，使其转化成无毒无害物质；

[0039] 最后，将经过上述处理的处理水重新经由斜滤板过滤后再次引入到储液罐中；

[0040] 以上述流程为一个循环，储液罐出口管道上的循环泵控制流量，对高危废水进行连续的循环处理，最终使处理水的COD指标达到污水排放标准。

[0041] 实施例2

[0042] 对500ml浓度为0.4mmol/L亚甲基蓝染料废水进行处理时，当采用电极为处理单元，支持电解质0.1mol/L Na_2SO_4条件下，进行单独的电化学方法降解，电化学降解3分钟，亚甲基蓝染料废水脱色率为30.62％。当采用光跑题为光催化剂，紫外光灯作为光源进行单独的光催化降解时，3分钟亚甲基蓝染料废水脱色率为9.33％。当各个部分实验条件相同，采用普通电化学、光催化联用工艺进行处理时，3分钟亚甲基蓝染料废水脱色率为62.96％。当各个部分实验条件相同，采用实施例1中的电化学、单电极、光催化联用工艺进行处理时，3分钟亚甲基蓝染料废水脱色率为82.99％。实验结果表明：电化学和光催化联用工艺协同的降解方法对甲基蓝染料废水的脱色率，比单独的电化学和单独的光催化这两个降解方法产生的脱色率的总和(39.95％)提高了22.01％，电化学、单电极、光催化联用工艺协同的降解方法对甲基蓝染料废水的脱色率，比电化学和光催化联用工艺协同的降解方法产生的脱色率(62.96％)提高了20.03％。

[0043] 实施例3

[0044] 利用本发明的实验室高危废水处理仪，来处理COD为238500mg/L的实际生物实验室综合废水液。取1L作为待处理废水，在20V的电压，120ml/min的流速，pH约为5的处理条件下处理30小时后，使其COD值从初始的238500mg/L降至260mg/L，去除率达99.89％。

[0045] 废水所含主要有机组分为：L-盐酸精氨酸、L-盐酸胱氨酸、L-谷氨酰胺、甘氨酸、L-盐酸组氨酸、L-异亮氨酸、L-亮氨酸、L-盐酸赖氨酸、L-甲硫氨酸、L-苯丙氨酸、乙醇、甲醇、过氧化氢、二甲苯、3.3-二氨基苯联胺、二甲苯、苯酚、苯醌、EDTA、邻羟基苯甲醛、邻羟基苯甲酸、胰酵母粉、柠檬酸、蛋白胨、石蜡、苏木精。

[0046] 实施例4

[0047] 利用本发明的实验室高危废水处理仪，来处理COD为234500mg/L的某色谱柱研发公司的实验室有机综合废水。取1L作为待处理废水，在25V的电压，120ml/min的流速，pH约为5的处理条件下处理38小时后，使其COD值从初始的234500mg/L降至216mg/L，去除率达99.91％。

[0048] 以上所述仅为本发明的一实施例，并不限制本发明，凡采用等同替换或等效变换的方式所获得的技术方案，均落在本发明的保护范围内。

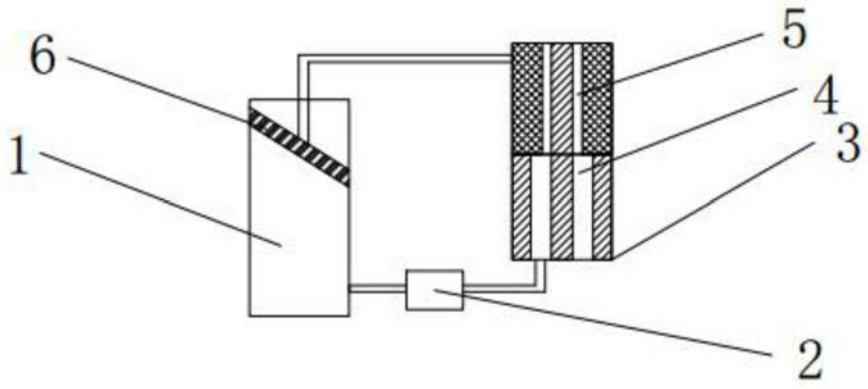


图1