(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116199386 B
(45)授权公告日 2024.12.20

(21)申请号 202310235158.6

(22)申请日 2023.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116199386 A

(43)申请公布日 2023.06.02

(66)本国优先权数据
202310162353.0 2023.02.24 CN

(73)专利权人 青岛市金旭环境工程有限公司
地址 266000 山东省青岛市高新区秀园路2号科创慧谷(青岛)科技园D1-2-5F

(72)发明人 栾明先 丁兆波 张萌萌

(74)专利代理机构 青岛清泰联信知识产权代理有限公司 37256
专利代理师 段晓菲

(51)Int.Cl.
C02F 9/00(2023.01)
C02F 1/00(2023.01)
C02F 1/72(2023.01)
C02F 1/467(2023.01)
C02F 1/30(2023.01)
C02F 101/30(2006.01)

(56)对比文件
CN 102985116 A,2013.03.20
CN 108311071 A,2018.07.24

审查员 王宇

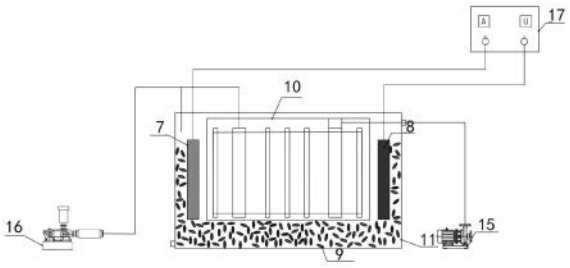
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种高浓度有机废水降解设备及降解方法

(57)摘要

本发明公开了一种高浓度有机废水降解设备及降解方法,属于有机废水处理技术领域。该高浓度有机废水降解设备包括光催化氧化装置,以及与光催化氧化装置相连通的电化学催化氧化装置;光催化氧化装置进一步包括液质进料组件、气质进料组件、设于液质进料组件与气质进料组件之间的气质传递件。本发明应用于高浓度有机废水降解方面,解决现有耦合使用了光催化氧化与电催化氧化的处理系统因结构设计不能保证气液之间、催化剂与气液之间、以及催化剂与光源之间的充分均匀接触混合,从而导致降解效率低,降解效果差的问题,具有可以实现物料的瞬间均匀混合和高效传热、提高气液两相接触面积、降解效率高、降解效果好的特点。



CN 116199386 B

1.一种高浓度有机废水降解设备,其特征在于,包括光催化氧化装置,以及与所述光催化氧化装置相连通的电化学催化氧化装置;所述光催化氧化装置进一步包括:

液质进料组件,包括连通的进水口、液质微通道反应区以及出水口;所述进水口用于高浓度有机废水输入所述液质微通道反应区;所述液质微通道反应区包括平行排列的若干液质微通道管道,所述液质微通道管道靠近气质进料组件的一侧壁上均匀开设有若干第一气孔,所述液质微通道管道的内壁上设有光源并均匀涂覆有催化剂;所述出水口连通所述电化学催化氧化装置;

气质进料组件,包括相连的进气口、以及气质微通道分散区;所述进气口连接空气源或氧气源;所述气质微通道分散区包括平行排列的若干气质微通道管道,所述气质微通道管道靠近所述液质微通道反应区的一侧壁上均匀开设有若干第二气孔;

气质传递件,设于所述液质进料组件与所述气质进料组件之间,所述气质传递件上开设有若干第三气孔,所述第三气孔的进气端与所述第二气孔连通,所述第三气孔的出气端与所述第一气孔连通。

2.根据权利要求1所述的高浓度有机废水降解设备,其特征在于,所述第一气孔、第二气孔以及第三气孔均为圆形,所述第一气孔、第二气孔以及第三气孔的直径自上向下逐渐减小。

3.根据权利要求1所述的高浓度有机废水降解设备,其特征在于,所述电化学催化氧化装置进一步包括阳极、阴极、以及三维电极;所述阳极与所述阴极相隔设置,所述光催化氧化装置位于所述阳极与所述阴极之间;所述三维电极采用铁碳混合物。

4.根据权利要求3所述的高浓度有机废水降解设备,其特征在于,所述光催化氧化装置还包括第一壳体,所述第一壳体套设于所述液质微通道反应区、所述气质微通道分散区以及所述气质传递件外,所述进水口、所述出水口以及所述进气口穿设所述第一壳体;所述电化学催化氧化装置还包括第二壳体,所述第二壳体套设于所述阳极、所述阴极、以及所述三维电极外;所述出水口穿设所述第一壳体与所述第二壳体内腔连通。

5.根据权利要求4所述的高浓度有机废水降解设备,其特征在于,所述三维电极沿所述第二壳体的侧壁和底部连续分布。

6.根据权利要求1所述的高浓度有机废水降解设备,其特征在于,所述光催化氧化装置还包括设于所述液质微通道反应区与所述气质传递件之间、以及设于所述气质微通道分散区与所述气质传递件之间的板框覆膜,以及紧固所述液质微通道反应区、所述气质传递件、所述气质微通道分散区和所述板框覆膜的盖板。

7.根据权利要求1所述的高浓度有机废水降解设备,其特征在于,所述光催化氧化装置还包括与所述进水口相连的过滤组件,与所述进水口相连的进水泵,以及与所述进气口相连的鼓风机;所述电化学催化氧化装置还包括电源。

8.利用权利要求1-7任一项所述的高浓度有机废水降解设备降解高浓度有机废水的降解方法,其特征在于,依次包括传质步骤、光催化氧化步骤、以及电催化氧化步骤。

9.根据权利要求8所述的降解方法,其特征在于,所述传质步骤进一步包括:高浓度有机废水通过所述进水口进入若干所述液质微通道管道内;氧气或者空气通过所述进气口进入若干所述气质微通道管道,并在若干所述第二气孔的作用下被分散成直径较小的微气泡,所述微气泡在压差的作用下通过所述气质传递件进行进一步分散并通过所述第一气孔

进入所述液质微通道管道内与高浓度有机废水均匀混合；

所述光催化氧化步骤进一步包括:所述液质微通道管道内均匀混合的高浓度有机废水与微气泡在设于所述液质微通道管道的内壁上的光源与催化剂的作用下进行光催化氧化反应降解,得到包含降解为小分子污染物的有机废水；

所述电催化氧化步骤进一步包括:降解为小分子污染物的有机废水经所述出水口进入所述电化学催化氧化装置内进行电催化氧化降解。

一种高浓度有机废水降解设备及降解方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机废水处理技术领域,尤其涉及一种高浓度有机废水降解设备及降解方法。

背景技术

[0002] 高浓度有机废水具有的以下主要特点:1)有机物浓度高,COD一般在2000mg/L以上,有的甚至高达几万乃至几十万mg/L,相对而言,BOD较低,很多废水BOD与COD的比值小于0.3;2)成分复杂,含有毒性物质废水中有机物以芳香族化合物和杂环化合物居多,还多含有硫化物、氮化物、重金属和有毒有机物;3)色度高,有异味,有些废水散发出刺鼻恶臭,给周围环境造成不良影响;4)具有强酸强碱性。由于高浓度有机废水的以上特点使得高浓度有机废水存在以下危害:1)由于生物降解作用,高浓度有机废水会使受纳水体缺氧甚至厌氧,多数水生物将死亡,从而产生恶臭,恶化水质和环境;2)感观性污染,高浓度有机废水不但使水体失去使用价值,更严重影响水体附近人民的正常生活;3)致毒性危害,超高浓度有机废水中含有大量有毒有机物,会在水体、土壤等自然环境中不断累积、储存,最后进入人体,危害人体健康。随着对环保要求的不断提高,高浓度有机废水的处理已成为当前企业生产发展的主要问题。

[0003] 中国专利CN217677149U公开了一种高浓度有机废水的光电协同催化氧化处理系统,包括预处理水池、混合启动区、光催化反应区、电化学促进区、沉淀分离区、触媒截流区,采用光电协同催化氧化的方式实现对高浓度有机废水的处理。

[0004] 上述专利虽然耦合使用了光催化氧化与电催化氧化的方式,在一定程度上提高了高浓度有机废水的降解效率,但其处理系统的结构设计不能保证催化剂全部具有催化作用、以及催化剂与光源之间的充分均匀接触混合,从而导致降解效率低,降解效果差的问题;并且处理中催化剂与有机废水混合,后续需要通过触媒截留区截留催化剂,具有催化剂回收问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的不足之处,本发明所要解决的技术问题是克服现有耦合使用了光催化氧化与电催化氧化的处理系统因结构设计不能保证气液之间、催化剂与气液之间、以及催化剂与光源之间的充分均匀接触混合,从而导致降解效率低,降解效果差的问题,提出一种具有可以实现物料的瞬间均匀混合和高效传热、提高气液两相接触面积、降解效率高、降解效果好的高浓度有机废水降解设备及降解方法。

[0006] 为解决所述技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0007] 本发明一方面提供一种高浓度有机废水降解设备,包括光催化氧化装置,以及与所述光催化氧化装置相连通的电化学催化氧化装置;所述光催化氧化装置进一步包括液质进料组件、气质进料组件、设于所述液质进料组件与所述气质进料组件之间的气质传递件。所述液质进料组件包括连通的进水口、液质微通道反应区以及出水口;所述进水口用于高

浓度有机废水输入所述液质微通道反应区;所述液质微通道反应区包括平行排列的若干液质微通道管道,所述液质微通道管道靠近所述气质进料组件的一侧壁上均匀开设有若干第一气孔,所述液质微通道管道的内壁上设有光源并均匀涂覆有催化剂;所述出水口连通所述电化学催化氧化装置。所述气质进料组件包括相连的进气口、以及气质微通道分散区;所述进气口连接空气源或氧气源;所述气质微通道分散区包括平行排列的若干气质微通道管道,所述气质微通道管道靠近所述液质微通道反应区的一侧壁上均匀开设有若干第二气孔。所述气质传递件上开设有若干第三气孔,所述第三气孔的进气端与所述第二气孔连通,所述第三气孔的出气端与所述第一气孔连通。

[0008] 优选的,所述第一气孔、第二气孔以及第三气孔均为圆形,所述第一气孔、第二气孔以及第三气孔的直径自上向下逐渐减小。

[0009] 优选的,所述电化学催化氧化装置进一步包括阳极、阴极、以及三维电极;所述阳极与所述阴极相隔设置,所述光催化氧化装置位于所述阳极与所述阴极之间;所述三维电极采用铁碳混合物。

[0010] 优选的,所述光催化氧化装置还包括第一壳体,所述第一壳体套设于所述液质微通道反应区、所述气质微通道分散区以及所述气质传递件外,所述进水口、所述出水口以及所述进气口穿设所述第一壳体;所述电化学催化氧化装置还包括第二壳体,所述第二壳体套设于所述阳极、所述阴极、以及所述三维电极外;所述出水口穿设所述第一壳体与所述第二壳体内腔连通。

[0011] 优选的,所述三维电极沿所述第二壳体的侧壁和底部连续分布。

[0012] 优选的,所述光催化氧化装置还包括设于所述液质微通道反应区与所述气质传递件之间、以及设于所述气质微通道分散区与所述气质传递件之间的板框覆膜,以及紧固所述液质微通道反应区、所述气质传递件、所述气质微通道分散区和所述板框覆膜的盖板。

[0013] 优选的,所述光催化氧化装置还包括与所述进水口相连的过滤组件,与所述进水口相连的进水泵,以及与所述进气口相连的鼓风机;所述电化学催化氧化装置还包括电源。

[0014] 本发明另一方面提供一种利用上述任一技术方案所述的高浓度有机废水降解设备降解高浓度有机废水的降解方法,依次包括传质步骤、光催化氧化步骤、以及电催化氧化步骤。

[0015] 优选的,所述传质步骤进一步包括:高浓度有机废水通过所述进水口进入若干所述液质微通道管道内;氧气或者空气通过所述进气口进入若干所述气质微通道管道,并在若干所述第二气孔的作用下被分散成直径较小的微气泡,所述微气泡在压差的作用下通过所述气质传递件进行进一步分散并通过所述第一气孔进入所述液质微通道管道内与高浓度有机废水均匀混合;所述光催化氧化步骤进一步包括:所述液质微通道管道内均匀混合的高浓度有机废水与微气泡在设于所述液质微通道管道的内壁上的光源与催化剂的作用下进行光催化氧化反应降解,得到包含降解为小分子污染物的有机废水;所述电催化氧化步骤进一步包括:降解为小分子污染物的有机废水经所述出水口进入所述电化学催化氧化装置内进行电催化氧化降解。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0017] 本发明提供一种高浓度有机废水降解设备,通过对光催化氧化装置结构的优化,实现了气液之间、催化剂与气液之间、以及催化剂与光源之间的充分均匀接触混合,同时提

高了气体与高浓度有机废水在液质微通道反应区内的停留时间,有效提高了降解效率,保证了降解效果;

[0018] 本发明还提供了一种降解方法,通过设置传质步骤有效提高了气液两相接触的面积,提高降解效率,同时通过限定光催化氧化步骤在前,电催化氧化步骤在后的降解顺序,一方面可以优先根据污染物浓度及种类确定选用催化剂种类及涂敷厚度,另一方面高浓度有机废水首先通过光催化氧化断链为小分子后再进入电催化氧化进行降解,可以减少电催化氧化反应时间,进而节约能耗。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例所提供的高浓度有机废水降解设备的结构示意图;

[0020] 图2为本发明实施例所提供的光催化氧化装置的结构示意图;

[0021] 图3为本发明实施例所提供的液质进料组件的结构示意图;

[0022] 图4为本发明实施例所提供的液质进料组件的另一结构示意图;

[0023] 图5为本发明实施例所提供的气质进料组件的结构示意图;

[0024] 图6为本发明实施例所提供的气质进料组件的另一结构示意图;

[0025] 图7为本发明实施例所提供的光催化氧化装置的组装示意图;

[0026] 图8为本发明实施例所提供的板框覆膜的结构示意图;

[0027] 以上各图中:1、液质微通道反应区;101、液质微通道管道;102、第一气孔;2、进水口;3、出水口;4、进气口;5、气质微通道分散区;501、气质微通道管道;502、第二气孔;6、气质传递件;7、阳极;8、阴极;9、三维电极;10、第一壳体;11、第二壳体;12、板框覆膜;13、盖板;14、过滤组件;15、进水泵;16、鼓风机;17、电源。

具体实施方式

[0028] 下面将结合附图对本发明具体实施例中的技术方案进行详细、完整的描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明总的技术方案的部分具体实施方式,而非全部的实施方式。基于本发明的总的构思,本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例,都落于本发明保护的范围。

[0029] 本发明一方面提供一种高浓度有机废水降解设备,如图1所示,包括光催化氧化装置,以及与光催化氧化装置相连通的电化学催化氧化装置;如图2所示,光催化氧化装置进一步包括液质进料组件、气质进料组件、设于液质进料组件与气质进料组件之间的气质传递件6。如图3所示,液质进料组件包括连通的进水口2、液质微通道反应区1以及出水口3;进水口2用于高浓度有机废水输入液质微通道反应区1;液质微通道反应区1包括平行排列的若干液质微通道管道101,如图4所示,液质微通道管道101靠近气质进料组件的一侧壁上均匀开设有若干第一气孔102,液质微通道管道101的内壁上设有光源并均匀涂覆有催化剂;出水口3连通电化学催化氧化装置。如图5所示,气质进料组件包括相连的进气口4、以及气质微通道分散区5;进气口4连接空气源或氧气源;气质微通道分散区5包括平行排列的若干气质微通道管道501,如图6所示,气质微通道管道501靠近液质微通道反应区1的一侧壁上均匀开设有若干第二气孔502。气质传递件6上开设有若干第三气孔,第三气孔的进气端与第二气孔502连通,第三气孔的出气端与第一气孔102连通。本发明采用两种高级氧化技术,

可以增加·OH产生量,以及其他活性自由基,如:超氧自由基(·O^{2-})、过氧化氢(H_2O_2)、单线态氧($^1O_2$)等其他氧活性自由基,提高有机污染物的降解效率。液质微通道反应区1由平行排列的若干液质微通道管道101组成,气质微通道分散区5由平行排列的若干气质微通道管道501组成,各自构成微通道,另外,液质微通道管道101上的第一气孔102和气质微通道管道501上的第二气孔502的小孔分布规律相同,两侧微通道和小孔相连通,为确保气体可通过气质传递件6进入液质进料组件的微通道内,强化气、液间的传质能力,气质进料组件的微通道压力要稍高于液质进料组件的微通道的压力。另外,液质进料组件的微通道内壁涂敷有多孔催化剂和产生光源的灯管,多孔催化剂在光照的条件下可快速活化,催化废水中的有机物进行快速氧化反应。关于该光催化氧化装置,根据压力差原理,气体可通过气质传递件6进入液质进料组件的微通道(即液质微通道管道101)内,液质进料组件的微通道内壁涂敷多孔催化剂和产生光源的灯管,可选的,为了催化剂和微通道内壁进行结合需要加入黏合剂加强二者的结合性,催化剂和黏合剂配比即要保证催化剂的催化活性还要确保催化剂和微通道内壁具有强结合性,其中,小片采用浸渍法,大组件使用涂覆装机进行操作。在光照的条件下,催化剂产生光生电子(e^-)和空穴(h^+),e^-和h^+迁移到催化剂表面,通过氧化还原反应降解有机污染物,或者在e^-和h^+的作用下形成具有强氧化性和强还原性物质,将有机污染物降解为CO_2和H_2O,废水在液质进料组件反应后流入电催化氧化装置。

[0030] 目前,高浓度有机废水处理方式主要包括生物法和物理化学法。其中,生物法技术成熟,处理效果稳定,其主要利用好氧微生物的好氧处理和厌氧微生物的厌氧处理法,生物法将好氧微生物的好氧处理和厌氧微生物的厌氧处理组合起来去除污染物,对各类污染物去除效果较好,但是,同时其具有反应池占地面积大、建设投资高、污泥产量大、运行维护麻烦等缺点,随着国家环保标准的日益严格,传统生物处理法的缺点限制了其推广应用;物理化学法主要包含混凝、吸附、高级氧化、电化学和离子交换等,其中,高级氧化技术主要是通过光、声、电等途径产生羟基自由基(·OH),以·OH为核心氧化剂,无选择性的快速氧化污水中的有机物,在实际应用过程中常用的高级氧化技术主要为电催化氧化技术以及Fenton技术。其中,电催化氧化是在电解槽中放入有机物的溶液或悬浮液,通过直接氧化和间接氧化作用降解有机污染物,直接氧化是污染物直接在阳极失去电子而发生氧化作用,间接氧化是利用溶液中的电极电势较低的阴离子,在阳极失去电子生成较新的较强的活性物质,利用这些活性物质氧化分解水中的COD、BOD_5、NH_3-N等,但是电催化氧化技术也存在着可溶性的电极氧化法,电极的消耗过大,电流效率偏低,反应器效率不高的问题,因此,采用电催化氧化法彻底分解水中有机物能耗较高,设备成本也较高;Fenton技术以H_2O_2作为氧化剂,在Fe^{2+}催化作用下分解产生·OH,通过电子转移等途径将有机物氧化分解成小分子,同时,Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+}产生混凝沉淀,去除大量有机物,可见,Fenton试剂在水处理中具有氧化和混凝两种作用,但是,一方面其发生反应的pH为3-4,需要添加酸碱,并且会引入其它种类的无机盐,另一方面,H_2O_2的利用率不高,不能充分矿化有机物,此外,Fenton技术主要是将难降解有机物转化为相对易于生化降解的有机物,一般不能完全降解有机物,因此,只能部分去除COD。综上所述,现有高浓度有机废水技术以下缺陷及不足:①使用H_2O_2作为氧化剂,处理费用成本高;②电催化氧化设备成本高,氧化有机物能耗较高;③光催化氧化技术光生电子和空穴复合速率快,催化氧化作用的效率低;④使用单一工艺产生·OH含量相对较低,氧化有机物不彻底;⑤单一工艺主要针对某一行业某一水质有较明显的作用效果。我国企

业生产产生的高浓度有机废水较多,而目前存在的技术虽可以降解有机物,但是单独使用处理效果存在局限性,因此,采用多种技术耦合和利用气液两相接触提高传质效率意义重大。

[0031] 本发明提供的上述高浓度有机废水降解设备通过对光催化氧化装置结构的优化,实现了气液之间、催化剂与气液之间、以及催化剂与光源之间的充分均匀接触混合,同时提高了气体与高浓度有机废水在液质微通道反应区1内的停留时间,增加了反应时间,有效提高了降解效率,保证了降解效果。具体的,本技术方案通过增加氧气作为氧化剂,相对臭氧,价廉易得,处理成本低,另外,使用氧气(或空气)作为氧化剂,使得气体高度分散于液体中,从而极大地强化了气、液间的传质能力,可以实现物料的瞬间均匀混合和高效的传热;本发明限定了采用气质传递件6及气质进料组件来传递气体,通过气质进料组件首先气体可以被分散成直径较小的微气泡,而气质进料组件压力要稍高于液质进料组件的压力,通过薄膜以及气质传递件6可以确保气体可以和液体均匀混合,提高了气液两相接触的面积,保证废水在液质进料组件内顺利进行反应,提高降解效率;液质进料组件的微通道(即液质微通道管道101)内涂敷催化剂和产生光源的灯管,催化废水中的有机物进行快速氧化反应,催化剂可以根据废水水质情况进行选择,具有多选择性。需要说明的是,将催化剂涂敷于微通道内壁原因:1)催化剂涂覆微通道内壁为固定式,相比于污水与流动状态催化剂混合后进入光催化剂区域进行反应,可以避免催化剂随污水流失,减少后续催化剂回收装置,减少投资及占地面积;2)催化剂涂敷于微通道内壁,确保所有催化剂均可以接受到光照,产生电子空穴,促进有机物降解,并且微通道为管道式结构,污水连续进入可以和微通道内催化剂均匀反应,避免后期出水水质不稳定状况。本发明优选以接近太阳光光源的灯管作为光源,对催化剂进行活化时,太阳光波长广泛,对紫外光及可见光范围内的催化剂均可以激活,可选的,还可以选择使用太阳光或者光伏发电,减少能源利用。

[0032] 在一优选实施例中,第一气孔102、第二气孔502以及第三气孔均为圆形,第一气孔102、第二气孔502以及第三气孔的直径自上向下逐渐减小。需要说明的是,此处的自上向下是指距离进气口和进水口较近的气孔直径较大,距离出水口较近的气孔直径较小,为了确保气液接触均匀且充分。微通道结构整体会提高光催化降解效率,液质微通道反应区1和气质微通道分散区5上的小孔分布根据进出水位置,气孔大小会有所不同,气孔形状为圆形,气孔从上到下气孔逐渐减小。具体的,气孔大小设置根据气体流量以及距离出水口3位置计算,确保污水与废气可以均匀混合,微通道内部空间较小,催化剂涂敷于上面,在光照的情况下,可以与污水充分接触,在处理同样水量的装置下,微通道结构可以将整个装置分为多个管道式结构,增加污染物和催化剂的接触面积,避免光生电子和空穴快速结合,提高降解效率。

[0033] 在一优选实施例中,电化学催化氧化装置进一步包括阳极7、阴极8、以及三维电极9;阳极7与阴极8相隔设置,光催化氧化装置位于阳极7与阴极8之间;三维电极9采用铁碳混合物。电化学催化氧化装置内部按照图1所示组装,将阳极7和阴极8以一定的距离固定于电化学催化氧化装置中,铁碳混合物三维电极9居于阳极7和阴极8之间,同时连接好电源17的线路。三维电极9和二维电极相比增加了粒子电极,光催化氧化装置需要放置在粒子电极(即铁碳混合物三维电极9)之上,需要确保粒子电极的可承受能力,对粒子电极的要求较高,并且内部空间比较小,光催化氧化装置放入内部难度较大,光催化氧化装置底部设置四

氟杆(或其他不导电材质)支架,确保电化学催化氧化装置和光催化氧化装置都可以降解有机污染物。可选的,该电化学催化氧化装置以铁作为阳极7、石墨C作为阴极8,同时添加铁碳混合物作为三维电极9,构成三维电催化氧化装置,利用直接氧化和间接氧化方式降解溶液中的有机污染物,提高B/C比,将难生化降解的大分子有机物彻底分解为CO_2和H_2O等简单的无机分子,降解COD,最终设备出水采用静置后溢流出水堰溢流出水,可选的,也可通过补充H_2O_2,促进类芬顿体系降解速率。

[0034] 在一优选实施例中,光催化氧化装置还包括第一壳体10,第一壳体10套设于液质微通道反应区1、气质微通道分散区5以及气质传递件6外,进水口2、出水口3以及进气口4穿设第一壳体10;电化学催化氧化装置还包括第二壳体11,第二壳体11套设于阳极7、阴极8、以及三维电极9外;出水口3穿设第一壳体10与第二壳体11内腔连通。

[0035] 在一优选实施例中,三维电极9沿第二壳体11的侧壁和底部连续分布。本实施例具体限定了三维电极9的位置,原因在于,三维电极在底部可以在有机废水进入电催化氧化装置中快速进行反应,和三维电极放在上部相比可以增加接触反应时间,进而加快降解,提高去除效率。

[0036] 在一优选实施例中,光催化氧化装置还包括设于液质微通道反应区1与气质传递件6之间、以及设于气质微通道分散区5与气质传递件6之间的板框覆膜12,以及紧固液质微通道反应区1、气质传递件6、气质微通道分散区5和板框覆膜12的盖板13。如图7所示,该光催化氧化装置内部按照液质微通道反应区1、板框覆膜12、气质传递件6、板框覆膜12、气质微通道分散区5的顺序组装,盖板13放在组件外部将所有组件紧固,液质微通道反应区1的两侧分别设有进水口2和出水口3,气质微通道分散区5的一侧设有进气口4。其中,板框覆膜12的结构如图8所示。

[0037] 在一优选实施例中,光催化氧化装置还包括与进水口2相连的过滤组件14,与进水口2相连的进水泵15,以及与进气口4相连的鼓风机16;电化学催化氧化装置还包括电源17。其中,过滤组件14设于液质微通道反应区1上方。通过设置过滤组件14,废水首先进入过滤组件14去除废水中的悬浮物(SS)以避免堵塞微通道。将出水口3流出的废水调节至一定pH范围内,也可外加入一定量的支持电解质,启动鼓风机16对设备内部通入空气,并调节空气流量,将电源17接通,通过改变直流稳压电源17的电压和电流,使电化学反应在一定电流密度下进行,与有机物充分反应。

[0038] 本发明另一方面提供一种利用上述任一技术方案的高浓度有机废水降解设备降解高浓度有机废水的降解方法,依次包括传质步骤、光催化氧化步骤、以及电催化氧化步骤。本专利为光电催化耦合,并具体限定了先光催化氧化后进行电催化氧化,原因如下:污水首先通过光催化氧化可以将污染物浓度断链为小分子,可以优先根据污染物浓度及种类确定选用催化剂种类及涂敷厚度,通过光催化氧化后在进入电催化氧化的污染物大部分均为小分子污染物,可以减少电催化氧化反应时间,进而节约能耗。

[0039] 在一优选实施例中,传质步骤进一步包括:高浓度有机废水通过进水口2进入若干液质微通道管道101内;氧气或者空气通过进气口4进入若干气质微通道管道501,并在若干第二气孔502的作用下被分散成直径较小的微气泡,微气泡在压差的作用下通过气质传递件6进行进一步分散并通过第一气孔102进入液质微通道管道101内与高浓度有机废水均匀混合;光催化氧化步骤进一步包括:液质微通道管道101内均匀混合的高浓度有机废水与微

气泡在设于液质微通道管道101的内壁上的光源与催化剂的作用下进行光催化氧化反应降解,得到包含降解为小分子污染物的有机废水;电催化氧化步骤进一步包括:降解为小分子污染物的有机废水经出水口3进入电化学催化氧化装置内进行电催化氧化降解。具体的,通过进水泵15将一定量高浓度有机废水通入至液质微通道反应区1,经过过滤组件14去除悬浮物,然后高浓度有机废水通过进水口2进入,至液质微通道管道101内壁涂有多孔催化剂涂层和产生光源的灯管的微通道反应器内,通过光源将催化剂活化,与进入的氧气(或空气)发生反应,停留时间30-60min,然后经过出水口3流入至电化学催化氧化装置,调节溶液至一定范围的pH,在直流稳压电源17作用下,阳极7、阴极8以及铁碳混合物三维电极9氧化还原作用降解有机物,停留时间60-120min。

[0040] 性能测试

[0041] 为了更清楚详细地介绍本发明实施例所提供的高浓度有机废水降解设备及降解方法的降解效果,以本发明实施例提供的高浓度有机废水降解设备及降解方法(先光催化氧化后电催化氧化),及现有光催化法、光催化氧化法、电催化氧化法,和先电催化氧化后光催化氧化法进行有机废水处理,处理效果如表1所示。

[0042] 表1不同降解方法的降解效率

[0043]

降解效率表					
	光催化	光催化氧化	电催化氧化	本发明提供的光催化氧化+电催化氧化	电催化氧化+光催化氧化
RhB	6.32%	53.65%	69.71%	89.54%	77.32%
CTC	14.20%	44.51%	43.01%	86.59%	82.47%
SMX	7.01%	48.57%	40.88%	85.01%	84.19%

[0044] 其中,罗丹明B(RhB)为检测光催化和电催化常用污染物,金霉素(CTC)及磺胺甲恶唑(SMX)为医药行业污染物。通过以上实验数据可知,本发明先光催化氧化再电催化氧化降解效率优于先电催化氧化后光催化氧化。

[0045] 通过在实际应用的案例可以得知,在采用Fenton氧化技术时通常会结合微电解催化氧化技术同时适用,微电解催化氧化技术是在不通电的情况下,利用填充在废水中的微电解材料自身产生1.2V电位差对废水进行电解处理,以达到降解有机污染物的目的。通过结合原电池系统,认为可将微电解催化氧化技术与电催化氧化技术相结合,在其作用空间构成一个电场。在处理过程中可产生·OH、Fe^{2+}等能与废水中的许多组分发生氧化还原反应,破坏有色废水中的有色物质的发色基团或助色基团,甚至断链,达到降解脱色的作用;生成的Fe^{2+}进一步氧化成Fe^{3+},具有较强的吸附-絮凝活性,特别是在加碱性条件下生成氢氧化亚铁和氢氧化铁胶体絮凝剂,吸附水中分散的微小颗粒及有机大分子。微电解催化氧化技术与电催化氧化技术相结合可认为构成三维电催化氧化装置,可增加电解槽的面体比,提高电流效率和处理效果,极大地提高了电极比表面积和传质速率,溶液的电势分布比较均匀,溶液主体具有均匀的温度场。具体处理方式及降解效率如下表2所示。

[0046] 表2不同电催化氧化方式的降解效率

[0047]

降解效率表				
	微电解催化氧化	电催化氧化 1	电催化氧化 2	三维电催化氧化
RhB	32.45%	69.71%	42.34%	88.74%
CTC	28.22%	43.01%	45.31%	77.95%
SMX	39.5%	40.88%	56.77%	84.20%

[0048] 其中,电催化氧化1是钛极板作为阴极,钛镀钌铱作为阳极板;电催化氧化2是铁作为阳极、石墨C作为阴极;三维电催化氧化即为本发明提供的电催化氧化方法。

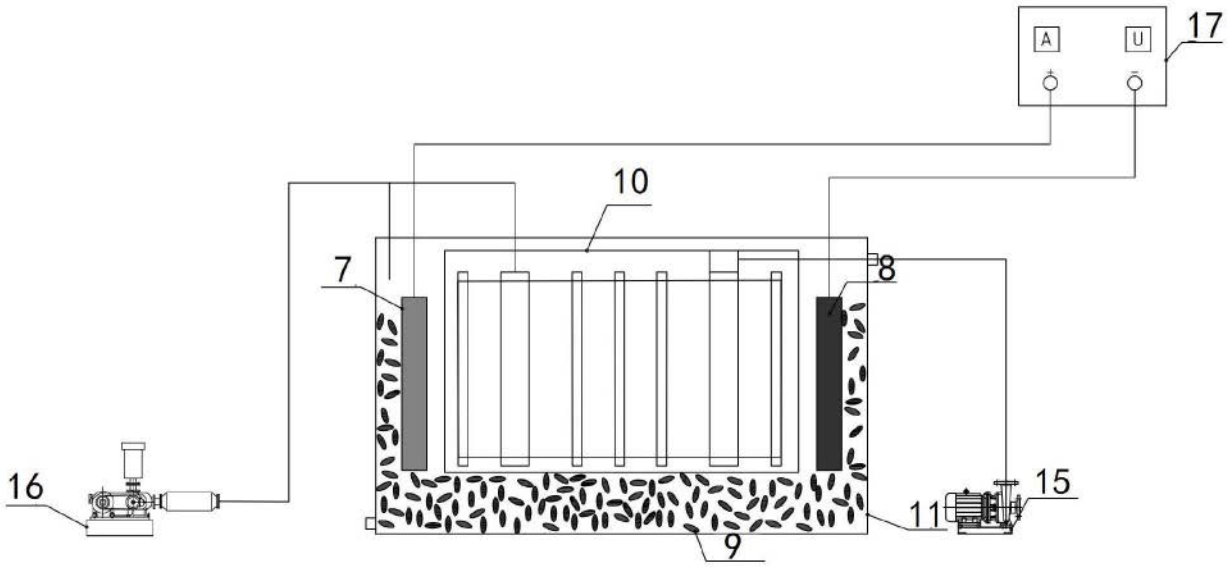


图1

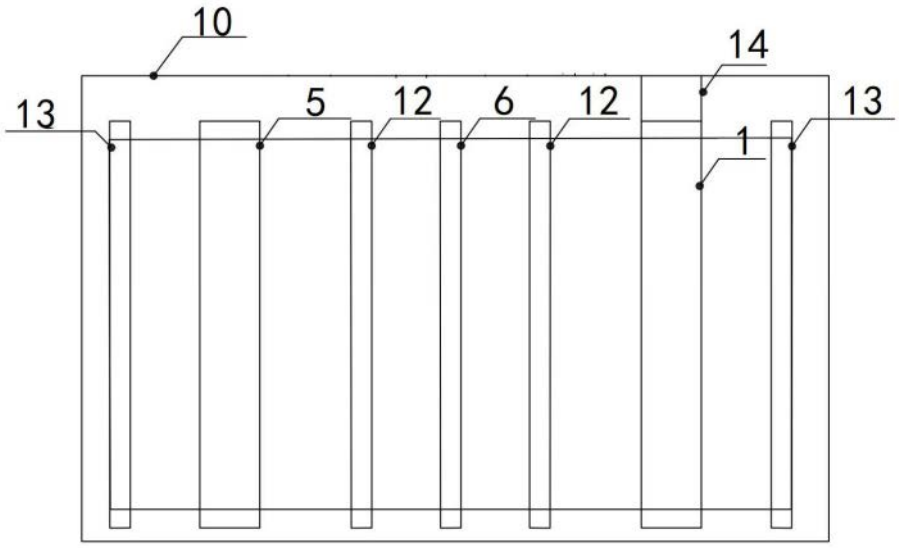


图2

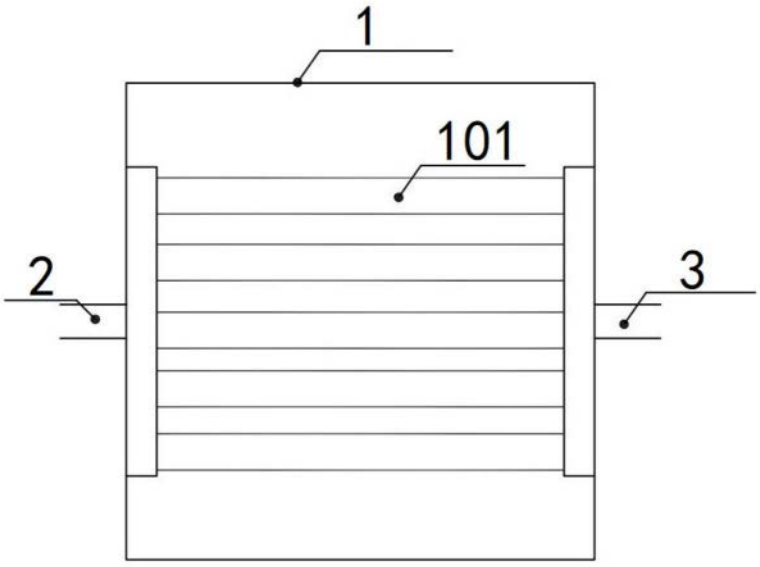


图3

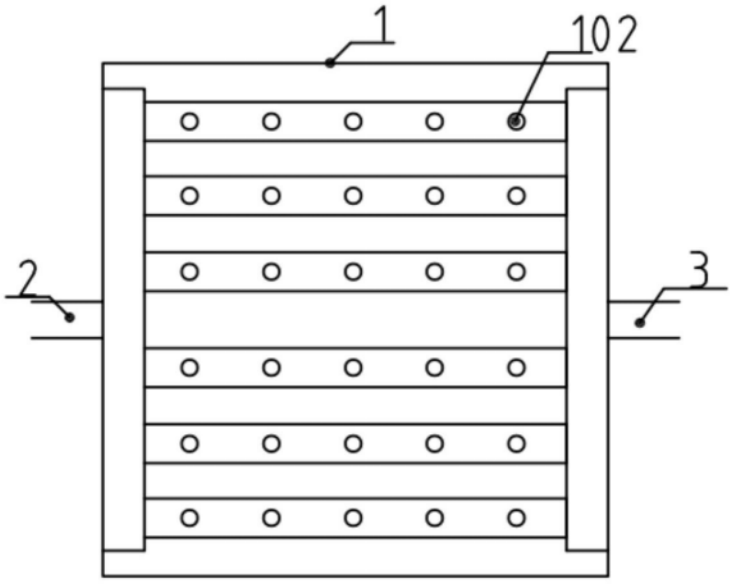


图4

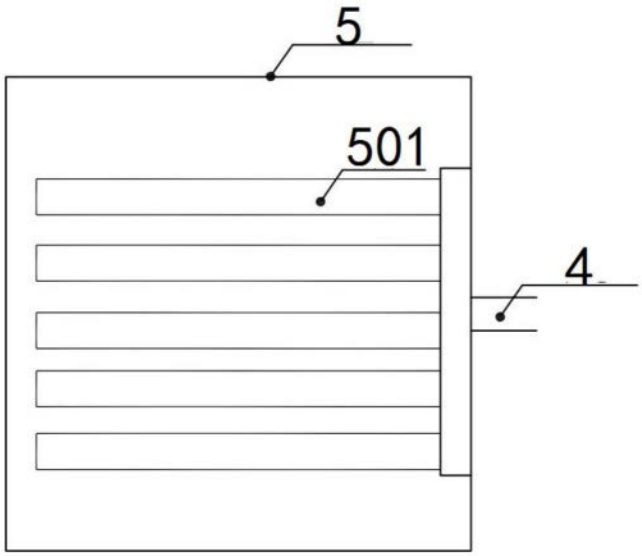


图5

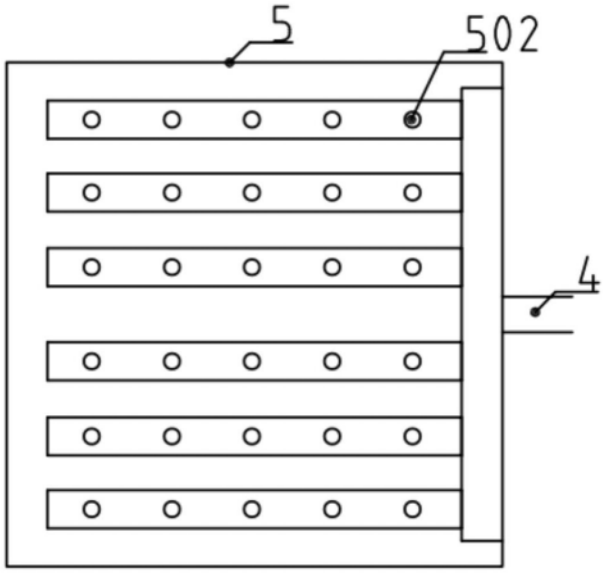


图6

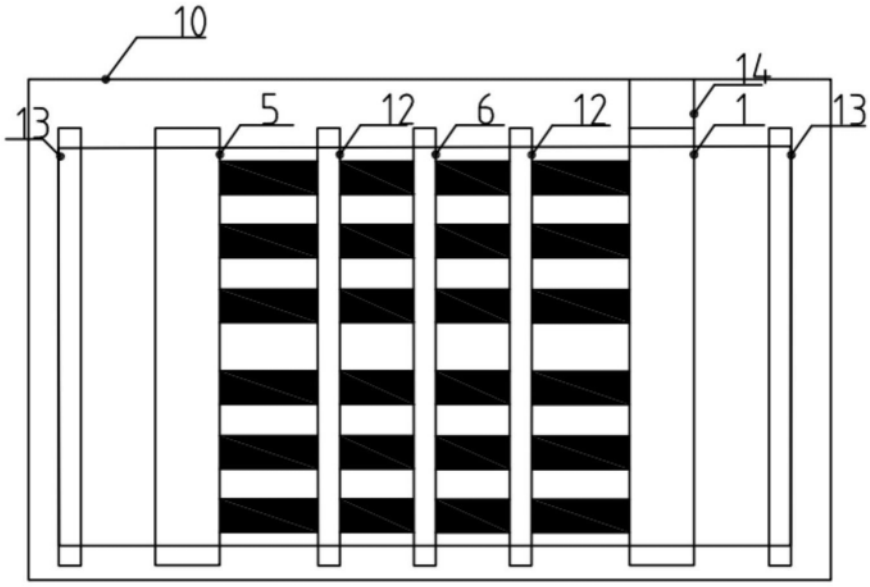


图7

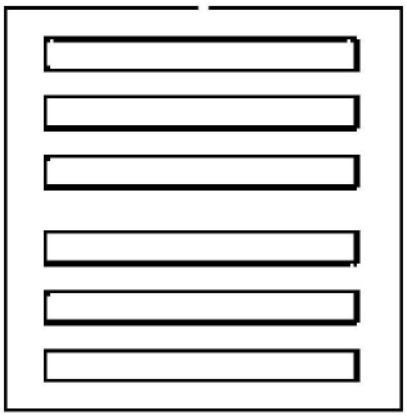


图8