

(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 202265445 U

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 201120372932.0

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

(22) 申请日 2011.09.28

(73) 专利权人 天津市环境保护科学研究院
地址 300191 天津市南开区复康路 17 号

(72) 发明人 余海晨 石岩 郑先强 王松
许丹宇 张维 曾猛 段云霞
孙凯 侯瑛 吕晶华 张金虹
李丽春 尚晨

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201
代理人 李丽萍

(51) Int. Cl.
C02F 1/461 (2006.01)
C02F 1/463 (2006.01)

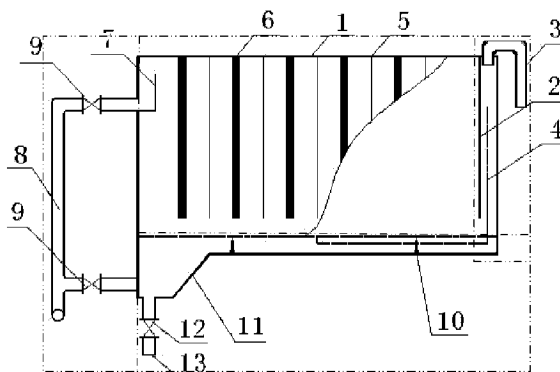
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 实用新型名称

高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统

(57) 摘要

本实用新型公开了一种高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,包括反应器壳体,反应器壳体内划分为进水区、电解反应区、出水区和沉淀区;进水区由进水喷嘴和与进水喷嘴相垂直布置的布水隔板组成,布水隔板的底边与反应器壳体之间留有通道;电解反应区由设置在反应器壳体内的阳极和阴极组成,其底部设有曝气系统;阳极为网状阳极,阴极为柱状阴极,网状阳极形成了多个网格空间,在每个网格内均设有一柱状阴极;出水区包括出水堰板和上下出水管,出水堰板与反应器壳体的顶部之间留有通道。本实用新型将电催化氧化、化学氧化、絮凝、气浮、沉淀等过程结合在一起形成多元反应过程,其处理效率高、单位能耗低、电极寿命长、操作简单并且维护简便。



1. 一种高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,包括反应器壳体,所述反应器壳体内划分为进水区、电解反应区、出水区和沉淀区;

所述进水区由进水喷嘴(3)和与进水喷嘴(3)相垂直布置的布水隔板(2)组成,所述布水隔板(2)的底边与所述反应器壳体(1)之间留有通道;

所述电解反应区由设置在反应器壳体内的阳极(5)和阴极(6)组成,所述反应器壳体内部的底部设有曝气系统;所述阳极为网状阳极(5),所述阴极为柱状阴极(6),所述网状阳极(5)形成了多个网格空间,在每个网格内均设有一柱状阴极(6);

所述出水区包括出水堰板(7)、上出水管(81)和下出水管(82),所述上出水管(81)和下出水管(82)上均分别设有球形阀门和截留过滤装置;所述出水堰板(7)设置在所述反应器壳体(1)内,其高度是从所述上出水管(81)的管口向上并与所述反应器壳体(1)的顶部之间留有通道;

所述沉淀区由渣槽(11)、刮板、排渣口阀门(12)以及排渣管(13)构成。

2. 根据权利要求1所述的高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,其特征在于:所述反应器壳体(1)由非金属材料制作或经防腐处理及带有绝缘层的金属材料制作。

3. 根据权利要求1所述的高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,其特征在于:所述阳极表面涂覆有催化物质层。

4. 根据权利要求1所述的高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,其特征在于:所述电解反应区内设有粒子电极。

5. 根据权利要求4所述的高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,其特征在于:所述粒子电极的表面涂覆有催化物质层。

高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种废水的处理技术,尤其涉及一种工业废水处理系统。

背景技术

[0002] 随着近代工业的发展,日益增多的工业污染与废水排放给水生态系统造成了巨大的负担,尤其是农药、医药、化工、染料、制革等行业产生的“两高一难”(高污染物浓度、高生物毒性、难生物降解)有机废水,一直是环境污染治理上的难题。此类废水往往污染物种类繁多,治理难度大;废水 pH 值变化范围比较大,腐蚀性较强;废水含盐量高,生物毒性大,甚至具有致畸、致癌、致突变的危害。排入受纳水体不仅会造成水生动植物的中毒,水生环境的恶化,而且还会通过水体、大气和水生生物的传递间接危害人类的健康。

[0003] 生物毒性是指某种化学物质或混合物对环境造成的直接或潜在污染以及毒性危害,这些化学物质进入环境对组成生态系统的生物种群和生物群落会产生一定的生态毒理效应。例如,造成生物的急性中毒死亡,导致生物体内分泌紊乱、生殖及免疫功能失调、神经行为和发育紊乱等,甚至引起多种人和动植物疾病。其检测结果一般用发光菌相对抑制率(%)来表示。对于废水处理系统而言,由于造成生物毒性的大多是自然界中原本不存在的人工合成化合物,这些新合成的化合物由于没有有效降解它们的微生物,可能在企业排水过程中大量积累进入后续废水处理环节,从而造成生化系统的运转失调甚至崩溃,影响整体系统运行稳定性。因此,针对此类高生物毒性的废水开发先进、高效、经济的治理技术具有重要的现实意义。

[0004] 目前,工业废水的常规处理方法是先用物理化学方法进行预处理,沉淀、过滤掉废水中的部分污染物质,然后再通过生物法进行进一步达标处理。但是对于高浓度有毒废水,常规预处理法无法有效去除生物毒性,甚至会由于预处理过程中引入的二次污染物反而会更多影响后续生物法处理的效果。随着高级氧化技术(AOPs)的发展,电化学氧化法得到越来越广泛的关注。和其他 AOPs 法相比,电化学法有着如下优点:

[0005] (1) 一般无需外加药剂即可以实现废水中有毒污染成分的氧化还原过程,可以有效避免二次污染的问题;

[0006] (2) 通过改变外加电流电压可随时改变反应条件,可控制性比较强;

[0007] (3) 电化学反应一般在常温常压下进行,能量利用效率高,反应条件温和;

[0008] (4) 反应器结构和操作都相对简单,通过反应条件的控制可以把运行费用降低到合理的范围内;

[0009] (5) 当废水中含有重金属离子和卤根离子时,可以通过间接反应提高氧化还原效率,并回收有用成分;

[0010] (6) 设备占地面积小,安装简便,同时兼有气浮、絮凝、沉淀、消毒等作用。

[0011] 因此,电催化氧化法在高浓度有毒工业废水处理领域有较大的技术优势和广阔的应用前景。

[0012] 传统的电催化设备构造较为简单,设备主体一般是由平行于水流方向的交错放置

的阴阳极板构成,一般水流方向自上向下,或通过折流板和简单的布水系统尽量实现反应过程中污水和电极板的充分接触,从而达到去除污染物的目的。这种结构的传统电极存在着比表面积小,处理效率低、电耗高、电极材料消耗大等缺点,故而未能在工业上获得大量应用。

[0013] 三维电解对传统的电催化系统进行了改进,在阴阳极间填充了复合粒子电极,从而大大增加了与水接触的比表面积和传质效率。但电极之间因为分布不均匀造成的短路电流和旁路电流是影响三维电极处理效率的最大问题。目前的解决方法一般是在电解槽中保持导电颗粒与电介质颗粒的体积比为 1 : 3 或 1 : 4,电介质占据了电解槽的大部分体积,降低了电解槽的有效工作空间,而且电介质引起的漏电电流没有得到利用。因此无法从根本上解决单位时空效率和处理效率欠佳现状。

实用新型内容

[0014] 针对上述现有技术,本实用新型提供一种高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,本实用新型可以克服现有有毒难降解工业废水处理技术的缺点,特别是现有电催化氧化方法和装置的不足之处。通过改善水力条件、增大反应面积、提高催化性能、引入耦合反应等设计方法,将电催化氧化、化学氧化、絮凝、气浮、沉淀等过程结合在一起,形成多元反应过程,并以此为工艺基础设计一种处理效率高、单位能耗低、电极寿命长、操作维护简便的复极电催化工业废水处理系统。

[0015] 为了解决上述技术问题,本实用新型高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统予以实现的技术方案是:包括反应器壳体,所述反应器壳体内划分为进水区、电解反应区、出水区和沉淀区;所述进水区由进水喷嘴和与进水喷嘴相垂直布置的布水隔板组成,所述布水隔板的底边与所述反应器壳体之间留有通道;所述电解反应区由设置在反应器壳体内的阳极和阴极组成,所述反应器壳体内的底部设有曝气系统;所述阳极为网状阳极,所述阴极为柱状阴极,所述网状阳极形成了多个网格空间,在每个网格内均设有一柱状阴极;所述出水区包括出水堰板、上出水管和下出水管,所述上出水管和下出水管上均分别设有球形阀门和截留过滤装置;所述出水堰板设置在所述反应器壳体内,其高度是从所述上出水管的管口向上并与所述反应器壳体的顶部之间留有通道;所述沉淀区由渣槽、刮板、排渣口阀门以及排渣管构成。

[0016] 本实用新型高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统中,所述反应器壳体由非金属材料制作或经防腐处理及带有绝缘层的金属材料制作。所述电解反应区内设有粒子电极。所述粒子电极由导电颗粒和电介质颗粒构成,其中,所述导电颗粒选自于活性炭颗粒、石墨颗粒、导电陶瓷粒和树脂粒中的一种或几种,所述电介质颗粒选自于玻璃、树脂、高分子聚合物、沙砾和陶瓷非导电性材料粒子中的一种或几种。所述阳极表面和/或粒子电极表面涂覆有催化物质层。

[0017] 与现有技术相比,本实用新型的有益效果是:

[0018] 1、本实用新型用网状单元结构的新型电解系统代替了传统的平行极板型电解设备,这样的结构能够促进水流的自由流动,极大的增加电极有效比表面积,提高电流效率,降低能耗和处理成本,同时也能降低设备制造成本。

[0019] 2、通过在上、下出水管上设置阀门,使本实用新型废水处理系统既可以设定为连

续工作模式,也可以设定为序批式工作模式。同时通过对进水流速的调节,可以改变反应停留时间,以适应不同水质条件及出水要求。

[0020] 3、废水经过布水隔板后,从进水区的底部均匀分布地进入电解反应区,而且由网状阳极中每个网格中的一个柱状阴极与四周的网状阳极形成了单元化的电极设计,既可以避免水流短路,提高传质效果,同时可以保证废水多次流经阴阳电极,氧化及还原反应同时存在于反应过程中,从而保证毒性物质和其他污染物的彻底去除。

[0021] 4、通过电极单元的分布设计,并配合其底部曝气系统的使用,可以消除反应死角,改善水力条件,防止浓差极化的产生,进一步提高间接氧化物质的产生速率与产生量,从而提高电解催化处理效率;与此同时,通过气液冲刷作用,可以去除电极表面的悬浮附着物,降低电极污染,延长电极使用寿命,减少电极清洗周期。

[0022] 5、本实用新型废水处理系统扩展性强,可以通过工艺耦合的方式实现工作模式的扩充。例如:改变曝气系统的强度和密度,并加入絮凝剂,可以实现降解产物的气浮或絮凝沉淀效果;再如:通过加入粒子电极,实现复极电解床的效果;还有:通过加入水溶性的催化剂,实现复合催化氧化效果。

[0023] 6、本实用新型废水处理系统适用范围广,不仅仅适用于生物毒性废水的去毒预处理,也适用于生化性能较差的工业废水的预处理。例如:对于 COD > 1000mg/L 的工业废水,本实用新型废水处理系统可作为预处理工序,除了去除部分 COD 和生物毒性之外,可以有效提高可生化性,以利于进入后续生化系统处理;本实用新型废水处理系统尤其适于对于 COD < 500mg/L 的较低浓度废水的深度达标处理,特别是生化工艺后难降解代谢产物的最终脱除特别有效;对于 COD < 100mg/L 的轻污染水体,经过本实用新型废水处理系统处理后可以达到杂用水标准,实现中水回用的目的。

附图说明

[0024] 图 1 是本实用新型工业废水处理系统平面结构示意简图;

[0025] 图 2 是本实用新型工业废水处理系统纵剖面结构示意简图;

[0026] 图中:

[0027] 1——反应器壳体 2——布水隔板 3——进水管

[0028] 4——进气管 5——网状阳极 6——柱状阴极

[0029] 7——出水堰板 81——上出水管 82——下出水管

[0030] 91——出水阀门 92——下出水阀门 10——支撑架

[0031] 11——渣斗 12——排渣口阀门 13——排渣管

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施方式对本实用新型作进一步详细地描述。

[0033] 如图 1 和图 2 所示,本实用新型一种高效去除生物毒性的多相复极电催化工业废水处理系统,包括反应器壳体,所述反应器壳体内划分为进水区、电解反应区、出水区和沉淀区,图 1 和图 2 中的双点划线示出了上述 4 个区域的大致位置。其中:所述进水区由进水喷嘴 3 和与进水喷嘴 3 相垂直布置的布水隔板 2 组成,所述布水隔板 2 的底边与所述反应器壳体 1 之间留有通道。所述电解反应区由设置在反应器壳体内的阳极 5 和阴极 6,所述

反应器壳体 1 的底部设有曝气系统；所述阳极为网状阳极 5，所述阴极为柱状阴极 6，所述网状阳极 5 形成了多个网格空间，在每个网格内均设有一柱状阴极 6。所述出水区包括出水堰板 7、上出水管 81 和下出水管 82，所述上出水管 81 和下出水管 82 均分别设有球形阀门和截留过滤装置；所述出水堰板 7 设置在所述反应器壳体 1 内，其高度是从所述上出水管 81 的管口向上并与所述反应器壳体 1 的顶部之间留有通道。所述沉淀区由渣槽 11、刮板、排渣口阀门 12 以及排渣管 13 构成。

[0034] 本实用新型废水处理系统中的反应器壳体 1 可以由非金属材料（如 PVC、PMMA 等）或者金属材料（如碳钢、不锈钢等）制作；若采用金属材料制作，应做好前期的防腐蚀和绝缘工作。

[0035] 本实用新型废水处理系统中，将阳极设计成金属网状电极，该电极材料可以是普通碳钢、不锈钢、DSA（钛基金属氧化物涂层）、碳（活性炭或者晶体碳）以及其他适合做成网状结构的贵金属电极。该网状电极的开孔率 $> 70\%$ ，网格的单孔隙面积大小约 $0.5 \sim 1\text{cm}^2$ 。这种网状设计一方面可以在保持反应过程中电流密度的前提下减少贵金属的使用量，降低成本；另一方面可以保持良好的水力特性，在位于其底部的曝气系统的作用下促进水体的自由流动，杜绝电极反应死角的出现。

[0036] 本实用新型废水处理系统中，将阴极设计成柱状，所述柱状阴极 6，一方面可以保证与网状阳极 5 板的接触面积，有效提高电流密度；另一方面则能降低设备的制作和维护成本，同时保持设备工作的稳定性。柱状阴极 6 可以是石墨、碳钢或者其他惰性导电材料。每一个柱状阴极 6 与其四周的网状阳极 5 构成一个小的电解单元，废水可以在各电解单元间自由流动，由此，既可以避免水流短路，提高传质效果，同时可以保证废水多次流经阴阳电极，氧化及还原反应同时存在于反应过程中，从而保证具毒性物质和其他污染物的彻底去除。

[0037] 本实用新型废水处理系统的电源可以根据不同水质条件，配用直流稳压电源、脉动直流电源或者高压脉冲电源。电源电压宜采用 36V 以下安全电压，电流密度约 $1 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ 。与电极采用并联方式连接，保证各个小的电解单元间电场条件的一致。

[0038] 针对不同的废水，可以选择在电解反应区内是否添加粒子电极，以构成复极电解反应器，粒子电极是由导电颗粒和电介质颗粒混合构成，从而充分利用电流效率，两者的混合比例根据废水来源不同有所调整，导电颗粒与电介质颗粒的体积比可以为 1 : 3 或 1 : 4。其中，导电颗粒选自于活性炭颗粒、石墨颗粒、导电陶瓷粒和树脂粒中的一种或几种，电介质颗粒电极选自于玻璃、树脂、高分子聚合物、沙砾和陶瓷等非导电性材料粒子中的一种或几种。同时针对某些特殊废水，还应选用一部分负载有催化物质涂层的粒子，达到催化降解特殊污染物的目的。上述的粒子的粒径一般为 $3 \sim 5\text{mm}$ 。上述颗粒的表面可以涂覆有催化物质层。

[0039] 本实用新型废水处理系统中的出水口采取是在设备的上下均设有出水管，并用阀门控制管路的启闭。其中上出水管 81 为连续工作模式所设计，在上出水口处设计的出水堰板 7，可以保证连续出水均匀，尽量截留表面浮渣；下出水管 82 为序批式工作模式所设计，在进水并完成电解反应后，打开下出水管 82 上的阀门 92 出水，然后，关闭该阀门进行下一批废水的处理。为了避免水中的沉渣堵塞管道，在下出水管 82 的出水口处设截留格栅或管道过滤器。

[0040] 本实用新型废水处理系统的曝气系统是设置在电解反应区底部,设置有用于带动废水升流以促进电解反应区中内循环流态的穿孔布气管或曝气头。穿孔布气管由一根水平的布气干管和多组与布气干管垂直,并相互平行的水平穿孔支管构成。整个曝气系统用支撑架 10 固定在设备的底部,该支撑架 10 也起到支撑电极的作用。

[0041] 在沉淀区设有刮渣器(刮板),通过刮板的水平运动把沉淀于反应器底部的沉渣都收集到渣斗 11 中,再经由排渣管 13 端部的出渣口排走。本系统采取定期刮渣(启闭排渣口阀门)并清走,以防止沉渣在水中二次溶解带来不必要的能耗浪费。

[0042] 通常,废水在设备主体内的停留时间为 0.5 ~ 3h,这主要取决于进水水质和处理要求。针对一些特殊废水还可以加入水溶性的催化剂,该催化剂的选用包括 H₂O₂、金属盐类(铁、镁、铝等)或有间接氧化功能的水溶离子(如卤化物、硝基盐等)。

[0043] 通过以下实施例对本实用新型做进一步具体说明,但不意味着对本实用新型的任何限制。

[0044] 应用实例 1:

[0045] 某化工开发区一期建设后,综合排放工业废水约 1200t/d,基础处理工艺为“水解酸化+接触氧化+MBR+活性炭过滤”;二期建设完毕,综合排放工业废水增加到 2000t/d,原有工艺已不能达到出水要求,尤其是二期入园企业有数家农药厂和西药中间体生产厂,排放出的废水生物毒性较高,可生化性差,严重影响了生化工艺的运行稳定性。

[0046] 综合污水厂进水监测指标如表 1 所示:

[0047] 表 1 某化工园区综合污水厂运营检测数据 (mg/L)

[0048]

项目	COD _{Cr}	BOD ₅	NH ₄ ⁺ -N	TP	SS	发光菌相对抑光率(%)
一期进水平均值	496	244	62	9	176	22
二期进水平均值	742	268	64	16	226	46

[0049] 采用多相复极电催化工业废水处理技术对简单过滤后的进水进行预处理,电流密度控制在 5.0mA/cm²,停留时间为 1 小时,间歇式运行模式。经预处理后,COD 削减到 500mg/L 以下,B/C 上升到 0.5 以上,同时,发光菌相对抑光率降低到 11% 以下,有明显的提高可生化性和降低生物毒性的效果。最终出水 COD 含量为 30 ~ 40mg/L,低于《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)》中一级 B 的要求,电耗约 4 ~ 5KWH/吨水。

[0050] 应用实例 2:

[0051] 某半合成抗生素制药厂废水,主要生产 β-内酰胺系列产品,包括半合成青霉素和半合成头孢菌素等。原水呈淡黄色,COD 约 6400mg/L, pH4.06,发光菌相对抑光率高达 94%。原水不需调节即直接进入本实用新型多相复极电催化工业废水处理系统,采用间歇运行模式,停留时间为 90 分钟,电流密度控制在 10.0mA/cm²。

[0052] 经电催化预处理工艺后,出水由淡黄色变成无色透明,COD 浓度降低至 1700mg/L,去除率达 73.4%;发光菌相对抑光率降至 23%,去除率达 75.5%。出水可以直接进入生化系统,进行进一步常规达标处理。

[0053] 应用实施例 3:

[0054] 某综合园区污水处理厂, 收纳周边企业和居民区的综合排水进行达标处理。进水 COD 浓度为 600 ~ 1000mg/L, pH 6.5 ~ 7.5, 基础处理工艺为“气浮 +A²O+ 微絮凝沉淀 + 砂滤”, 出水 COD 约 90mg/L, 可以达到《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)》中二级要求。

[0055] 但若要求该污水厂出水达《城镇污水处理厂污染物排放标准 (GB 18918-2002)》中一级 B 的规定, 即出水 COD < 60mg/L, 以现有技术的工艺很难达到要求, 需要对原有工艺流程进行改进。即将生物工艺出水进入到本实用新型多相复极电催化工业废水处理系统, 连续反应模式, 停留时间约 30min, 电流密度控制在 10.0mA/cm²。进水 COD 约 100mg/L, 出水 COD 降至 40 ~ 50mg/L, 再经微絮凝和过滤工艺后, 完全可以达到出水要求。

[0056] 尽管上面结合图对本实用新型进行了描述, 但是本实用新型并不局限于上述的具体实施方式, 上述的具体实施方式仅仅是示意性的, 而不是限制性的, 本领域的普通技术人员在本实用新型的启示下, 在不脱离本实用新型宗旨的情况下, 还可以作出很多变形, 这些均属于本实用新型的保护之内。

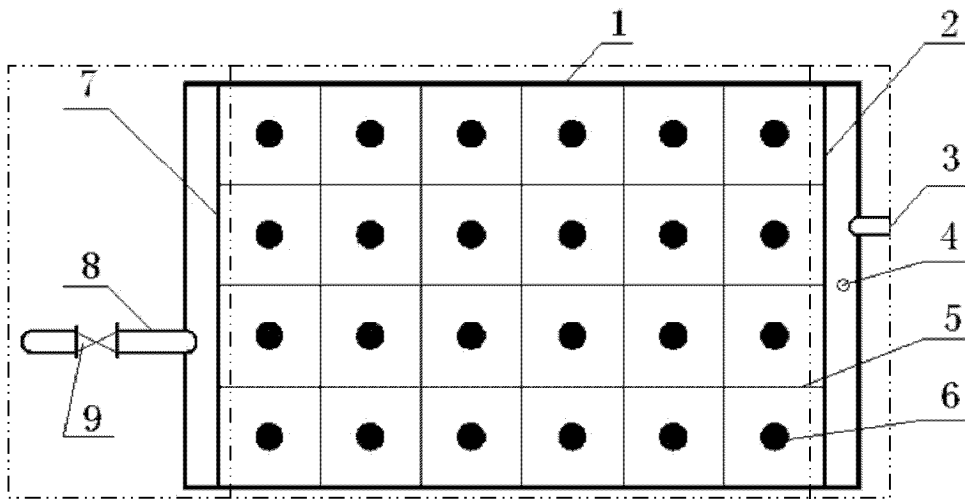


图 1

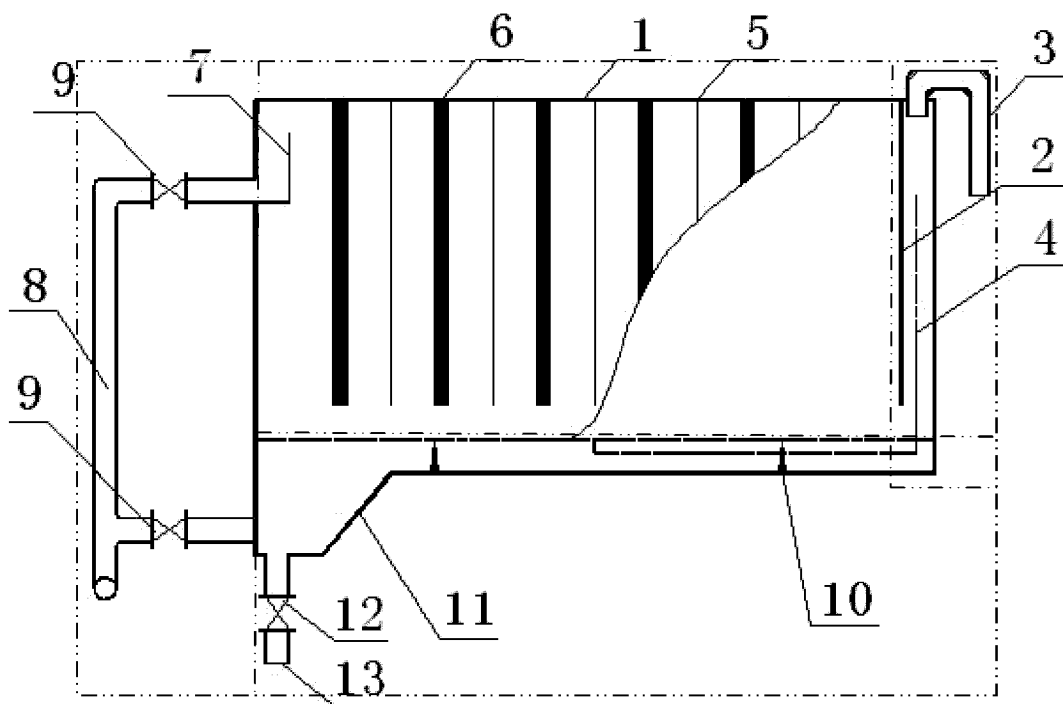


图 2