



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101224401 B

(45) 授权公告日 2010. 07. 07

(21) 申请号 200710047289. 2

(22) 申请日 2007. 10. 19

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民
北路 2999 号

(72) 发明人 蔡再生 卑圣金 景晓辉

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务
所 31233

代理人 黄志达 谢文凯

CN 1850644 A, 2006. 10. 25, 实施例 1 及图 1.
JP 特开 2000-192053 A, 2000. 07. 11, 实施
例 1.

CN 2925597 Y, 2007. 07. 25, 实施例 1.
CN 1526652 A, 2004. 09. 08, 说明书第 1 页第
23 行至第 2 页第 12 行及附图 1.

审查员 李征

(51) Int. Cl.

B01J 8/02 (2006. 01)

B01J 19/08 (2006. 01)

C02F 1/72 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1377728 A, 2002. 11. 06, 说明书第 3 页第
9-20 行及图 1.

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

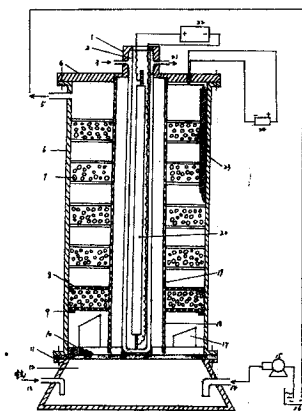
(54) 发明名称

固定床非均相三维电极光电催化反应器

(57) 摘要

本发明涉及一种连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器,包括反应器壳体、金属钛网阳极、多孔石墨阴极、双层 U 型石英管以及置于该石英管中的光源 UV 灯,石墨阴极与钛网阳极之间形成光电催化反应室,其中设置了多层间隔式固定床三维粒子电极,所述的三维粒子电极材料由纳米 TiO₂ 涂布于活性炭颗粒上构成,在所述的反应室的进液口和出液口之间连有储液器和泵构成的循环装置。它将非均相三维电极和光催化技术巧妙结合,其中的多层间隔式固定床更有利于传质效果,提高体系的降解速率。本发明高效、快速,适合含较高浓度、难降解印染废水的处理,不产生二次污染,也可将多个反应装置串联使用,机动灵活。

CN 101224401 B



1. 一种固定床非均相三维电极光电催化反应器,包括由一个硬质玻璃外套(6)以及一个气液混合室(12)构成的反应器壳体、金属钛网阳极(19)、多孔石墨阴极(23)、放置光源UV灯(20)的双层U型石英管(2),位于壳体下部的气液混合及导流机构(10),其与壳体底部之间构成一气液混合室(12),该室有一进气口(13),一进液口(14),多孔石墨阴极(23)平均分布于壳体的四周,其与金属钛网阳极(19)之间形成光电催化反应室;反应器的上部有出液口(5),隔离膜(18)、双层U型石英管(2)以及光源UV灯(20)置于反应室的中轴位置,在金属钛网阳极(19)与多孔石墨阴极(23)之间连接有直流电源(24),其特征在于:所述的光电催化反应室中设置了多层间隔式固定床三维粒子电极(7),所述的三维粒子电极材料由纳米TiO₂涂布于活性炭颗粒上构成,所述的反应室的进液口(14)和出液口(5)之间连有储液器(16)和泵(15)构成的循环装置。

2. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:所述的反应器壳体与金属钛网阳极(19)均为圆形,金属钛网阳极(19)作为该反应器的光阳极,即在金属钛网阳极(19)表面涂覆一层纳米TiO₂的光催化薄膜。

3. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:所述的气液混合及导流机构(10),中间设有一个肺式混合器(11),其周边与壳体密封且连为一体的三层筛网板结构,层间有间隙,在上层筛网表面上至少均匀分布有与之相连的三块导流板(17)。

4. 根据权利要求3所述的光电催化反应器,其特征在于:所述的肺式混合器(11),由上至下的筛网板上,依次排着小、中、大的网孔。

5. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:阴阳两电极之间的距离为4-10cm。

6. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:双层U型石英管(2)两端,各通过橡胶法兰与壳体的上盖(4)螺栓相连,管端部封口,朝向通风罩(1)。

7. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:UV灯光源的波长为365nm。

8. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:所述的三维粒子电极材料由纳米TiO₂涂布于活性炭颗粒上构成,其粒径为3-5mm。

9. 根据权利要求1所述的光电催化反应器,其特征在于:所述的气液混合及导流机构(10)中的空气分布板和反应室间隔板(8)为陶瓷材料,其内孔径为2mm。

固定床非均相三维电极光电催化反应器

技术领域

[0001] 本发明属于环境化工光催化氧化水处理技术领域,特别是涉及连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器。

背景技术

[0002] 环境污染和生态破坏给我国经济和社会带来了巨大的影响,已经危害人民健康、制约一些地方经济和社会发展的的重要因素。1997 年我国仅水、大气污染带来的经济损失高达 540 亿美元。由于我国人口多、人均资源拥有量少、环境承载力相对比较薄弱、经济还不太发达等特点,对我国目前的复合型环境污染问题,不可能完全采用西方发达国家普遍采用的一些传统方法来解决,迫切需要开展环境污染控制高新技术研究,为实现我国环境保护战略目标和实施可持续发展战略提供技术支撑。

[0003] 我国已经把环保产业列入今后国家重点投资领域。据估计,今后 10 年内,我国水处理技术装备的市场需求将达到 3000 亿元,用于治理工业废水的资金每年不会低于 300 亿元,治理城市污水的资金每年不会低于 700 亿元。面对如此巨大的水处理市场需求和如此艰巨的任务,水污染控制高新技术将具有十分广阔的市场前景。

[0004] 就印染废水来说,纺织印染工业是我国最主要的工业之一,据有关报道:中国每年工业废水由 150 亿吨,其中印染废水占 35%,而且有机物含量高、色度深、碱性大、水质变化复杂,成为极难处理的工业废水之一,了解和开发有效的印染工业废水处理新方法是环保行业的关注的重要课题。

[0005] 八十年代后期高级氧化技术 (Advanced Oxidation Process) 应用于环境污染控制引起了普遍的重视,其中 TiO₂ 半导体多相光催化过程以其室温和深度反应等独特优势而备受关注。它具有氧化矿物有机污染物、还原重金属离子、除臭、防腐和杀菌的功能。在以上行业的应用已初见端倪。

[0006] 但光激发所产生的电子-空穴对极易复合,导致光催化的量子效率很低(一般小于 0.1%),因此,快速俘获光激发电子,抑制其与高能空穴复合对于提高半导体光催化降解有机污染物的效率是至关重要的。为了达到这一目的,人们从不同的角度出发提出了许多的改进方法。例如半导体表面贵金属沉积,半导体复合或金属离子的参杂等。K. Vinodgopal 等人研究发现通过外加电场能有效地去除 TiO₂ 固定膜电极上的光激发电子,抑制其与高能空穴的复合,加快了有机物的光降解速度 (K. Vinodgopal, S. Hotchandani and P. V. Kamat, J. phys. Chem. 1993, 97 :9040)。这一研究结果激发了人们用电化学方法控制光催化反应的兴趣。然而目前有关的研究仅停留在阳极偏压能捕获光生电子这一概念的证明上,为了使许多相光电催化过程能用于生产实际,这方面的技术急待升深入。

[0007] 在众多的废水处理方法中电化学方法具有设备紧凑、占地面积少、无需大量化学药剂,污泥量少等优点,被誉为清洁废水处理方法。近年来该方法在废水处理中十分活跃,报道众多。特别是三维电极因体面积比大,粒子间距离小,传质效果得到较大的改善,是一种具有较高实用和理论价值的电化学反应器,它在废水处理中也得到了许多应用。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是提供一种能以充分发挥光、电二者协同催化氧化效率的连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器。它是利用光催化和电催化的协同作用来实现对印染废水的高效降解。这样的协同作用能提高降解过程所需的 $\cdot\text{OH}$ 自由基浓度,进而提高降解效率。此外,紫外光也可以直接氧化水中吸收波长大于365nm的有机物。该光电化学反应器可有效地将印染废水中的有机物降解为 CO_2 、 H_2O 、无机离子等小分子物质,处理过程效率高,且无二次污染问题。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:提供一种连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器,包括由一个硬质玻璃外套以及一个气液混合室构成的反应器壳体、金属钛网阳极、多孔石墨阴极、放置光源UV灯的双层U型石英管,位于壳体下部的气液混合及导流机构,其与壳体底部之间构成一气液混合室,该室有一进气口,一进液口,多孔石墨阴极平均分布于壳体的四周,其与金属钛网阳极之间形成光电催化反应室;反应器的上部有出液口,隔离膜、双层U型石英管以及光源UV灯置于反应室的中轴位置,在金属钛网阳极与多孔石墨阴极之间连接有直流电源,其特征在于:所述的光电催化反应室中设置了多层间隔式固定床三维粒子电极,所述的三维粒子电极材料由纳米 TiO_2 涂布于活性炭颗粒上构成,所述的反应室的进液口和出液口之间连有储液器和泵构成的循环装置。

[0010] 作为本发明的优选方案,所述的反应器壳体与金属钛网阳极均为圆形,金属钛网阳极亦可作为该反应器的光阳极,即在金属钛网阳极表面涂覆一层纳米 TiO_2 的光催化薄膜。

[0011] 作为本发明的优选方案,所述的气液混合及导流机构,中间设有一个肺式混合器,其周边与壳体密封且连为一体的三层筛网板结构,层间有间隙,在上层筛网表面上至少均匀分布有与之相连的三块导流板。

[0012] 作为本发明的优选方案,所述的肺式混合器,由上至下的筛网板上,依次排着小、中、大的网孔。

[0013] 作为本发明的优选方案,阴阳两电极之间的距离为4-10cm。

[0014] 作为本发明的优选方案,双层U型石英管两端,各通过橡胶法兰与壳体的上盖螺栓相连,管端部封口,朝向通风罩。

[0015] 作为本发明的优选方案,UV灯光源的波长为365nm。

[0016] 作为本发明的优选方案,所述的三维粒子电极材料由纳米 TiO_2 涂布于活性炭颗粒上构成,其粒径为3-5mm。

[0017] 作为本发明的优选方案,所述的气液混合及导流机构中的空气分布板和反应室间隔板为陶瓷材料,其内孔径为2mm。

[0018] 本光电催化反应器利用 TiO_2/C 作为流化颗粒,既能解决光催化剂与水分离困难的问题,同时利用流化颗粒的剧烈扰动使溶液浓度趋于均匀,颗粒表面的传质膜厚度得到有效的降低,从而提供巨大的电极活化面积和传质速率以提高光催化量子效率。这样电极间反应所产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 OH^- 等活性基团在颗粒的扰动下能深入床层内部,使体系的 $\cdot\text{OH}$ 浓度趋于均匀,同时颗粒表面的 TiO_2 在紫外光照射下也能源源不断产生 $\cdot\text{OH}$,且 TiO_2 颗粒表面不断更新,反应体系有机协调,降解全面展开,使这一新颖反应器高效、快速适合含较

高浓度,成份复杂的印染废水的降解处理。

[0019] 本反应器具有以下特点和有益的效果:

[0020] (1) 本光电反应器是将三维电极与固定床光催化反应器相结合,建立了一个连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器,通过施加超过污染物氧化电位的较高电压,充分发挥光、电二者协同催化氧化得效率,由于利用 TiO₂ 涂敷的活性炭颗粒为填充粒子,将三维电极中的粒子电极和光催化中的光催化剂合二为一,不仅大大节约了反应器的造价成本,同时还大大提高反应的效率。

[0021] (2) 本反应器对废水采用了连续循环流动的方式和多层间隔式的固定床,大大增加了废水与光电催化剂的接触面积和接触时间,从而减小了固定床反应器中废水的传质效应,因而大大提高了光电催化反应器去除废水的效率。

[0022] (3) 本反应器通用性强,工艺的可调可控性高,并采用了气液混合,导流机构后,可将两种或两种以上的气体或液体混合得十分均匀,从而有利于废水处理。

[0023] (4) 本反应器的电极可以俘获从光催化剂激发的电子,阻止电子和空穴的复合,从而长时间保持光催化剂的活性。并且中轴的 U 型石英玻璃套管不封口,一方面有利于根据不同工艺更换灯管,另一方面有利于灯管的散热,以确保光子效应。

附图说明

[0024] 图 1 是本发明的连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器的一种具体实施方式的结构示意图。

[0025] 图 2 是本光电催化反应器的一个横向结构剖面示意图。

[0026] 图 3 为负载纳米 TiO₂ 的活性炭颗粒表面的扫描电镜 (SEM) 图。

[0027] 图 4 为采用本发明 (光电催化) 与其它方法 (光催化、电氧化、吸附) 对活性染料 LevafixRed 去除的比较。

[0028] 图 5 为采用本发明 (光电催化) 与其它方法 (光催化、电氧化、吸附) 对分散染料 Yimanlenpolyester Red HSF 300 去除的比较。

[0029] 图 6 为采用本发明 (光电催化) 在加 NaCl 的条件下对活性染料 Levafix Red 去除效果。

[0030] 图 7 为采用本发明 (光电催化) 在加 NaCl 的条件下对分散染料 Yimanlen polyester Red HSF300 去除效果。

[0031] 图中 1. 通风罩 2. 双层 U 型石英管 3. 双层 U 型石英管进水口 4. 壳体的上盖 5. 出液口 6. 硬质玻璃外套 7. 涂敷纳米 TiO₂ 的活性炭颗粒 8. 均布小孔的反应室间隔板 9. 支撑小块 10. 气液混合及导流机构 11. 肺式混合器 12. 气液混合室 13. 进气口 14. 进液口 15. 泵 16. 储液器 17. 导流板 18. 隔离膜 19. 金属钛网阳极 20. 125W 紫外灯 21. 双层 U 型石英管出水口 22. 紫外灯附件装置及电源 23. 多孔石墨阴极 24. 直流电源

具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人

员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0033] 如图 1 所示,本发明的连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器由一个流式光电催化反应器和一个储液器构成,反应器由一个硬质玻璃外套 6 (玻璃外面可裹上锡箔增加反光) 以及一个带有 PVC 板做成的气液混合室 12 构成反应器壳体,反应器的下部设有气液混合及导流机构 10,其与壳体底部之间构成一气液混合室 12,该室有一进气口 13,一进液口 14,多孔石墨阴极 23 平均分布于壳体的四周,其与金属钛网阳极 19 之间形成光电催化反应室。其中轴位置垂直放有其中置有 125W 紫外灯 20 的双层 U 型石英管 2,该双层 U 型石英管通过进、出水口 3、21 通入冷却水以及顶部的通风罩 1 来保持反应器内溶液的温度,在金属钛网阳极 20 与多孔石墨阴极 23 之间设置了多层间隔式固定床,并填充了涂敷纳米 TiO₂ 的活性炭颗粒 7 作为固定床反应器中的光催化剂,在金属钛网阳极与多孔石墨阴极之间连接有直流电源 24,当在反应的过程中对电极施加电压时,该固定床的光催化剂粒子即构成三维电极,也即成为三维电极电化学中的粒子电极,也就是说,该光电化学反应器是固定床光催化反应器和三维电化学反应器的耦合体。在反应器的下部有进液口 14,在反应器的上部有出液口 5,在进液口 14 和出液口 5 之间连有储液器 16 和泵 15 构成的循环装置。其中反应器壳体与金属钛网阳极可以为圆形,金属钛网阳极亦可作为该反应器的光阳极,即在金属钛网阳极表面涂覆一层纳米 TiO₂ 的光催化薄膜。其中气液混合及导流机构 10,中间设有一个肺式混合器 11,其周边与壳体密封且连为整体的三层筛网板结构,层间有间隙,在上层筛网表面上至少均匀分布有与之相连的三块导流板 17。肺式混合器 11,由上至下的筛网板上,依次排着小、中、大的网孔。阴阳两电极之间的距离为 4-10cm。双层 U 型石英管 2 两端,各通过橡胶法兰与壳体的上盖 4 螺栓相连,管端部封口,朝向通风罩 1。UV 灯光源的波长可选为 365nm。负载 TiO₂ 的活性炭颗粒 7 的粒径为 3-5mm。气液混合及导流机构 10 中的空气分布板和反应室间隔板 8 为陶瓷材料,其内孔径为 2mm。

[0034] 实施例一

[0035] 用本发明连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器处理 200mg/L 的 Levafix Red, pH 值 6.27 的活性染料染料模拟废液,在 15V 电压,125W 紫外光源,负载 TiO₂ 活性炭颗粒的粒径为 3mm,空气流量为 0.3m³/h,无电解质的条件下,光电催化反应 60min 时活性染料的去除率为 98.25%,这比仅在光催化和电化学氧化时的 65.52% 和 90.98% 均高。

[0036] 实施例二

[0037] 用本发明连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器处理 200mg/L 的 Yimanlen polyester Red HSF 300, pH 值 6.8 的分散染料染料模拟废液,在 15V 电压,125W 紫外光源,负载 TiO₂ 活性炭颗粒的粒径为 5mm,空气流量为 0.3m³/h,无电解质的条件下,光电催化反应 60min 时活性染料的去除率为 95.46%,这比仅在光催化和电化学氧化时的 29.41% 和 90.61% 均高。

[0038] 实施例三

[0039] 用本发明连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器处理 200mg/L 的 Levafix Red, pH 值 6.27 的活性染料染料模拟废液,在 15V 电压,125W 紫外光源,负载 TiO₂ 活性炭颗粒的粒径为 3mm,空气流量为 0.3m³/h,加电解质 NaCl 2g/L 的条件

下,光电催化反应 24min 时活性染料去除率为 97.74%。

[0040] 实施例四

[0041] 用本发明连续循环多层间隔式固定床非均相三维电极光电催化反应器处理 200mg/L 的 Levafix Red, pH 值 6.8 的活性染料染料模拟废液, 在 15V 电压, 125W 紫外光源, 负载 TiO₂ 活性炭颗粒的粒径为 5mm, 空气流量为 0.3m³/h, 加电解质 NaCl 2g/L 的条件下, 光电催化反应 25min 时活性染料去除率为 94.17%。

[0042] 本发明实现印染废水的处理过程是:先在反应器的各个间隔的固定床中加入 TiO₂/C 流化颗粒(亦可再加入纳米 TiO₂ 粉体), 印染废水从进水口送入到该光电催化反应器, 与此同时启动空气压缩机从空气入口鼓入空气, 并调节流量。其次打开紫外灯, 接通直流电源, 在紫外灯及电场的协同作用下, 印染废水中的有机物被氧化降解成无毒无害的 CO₂、H₂O、无机离子等。

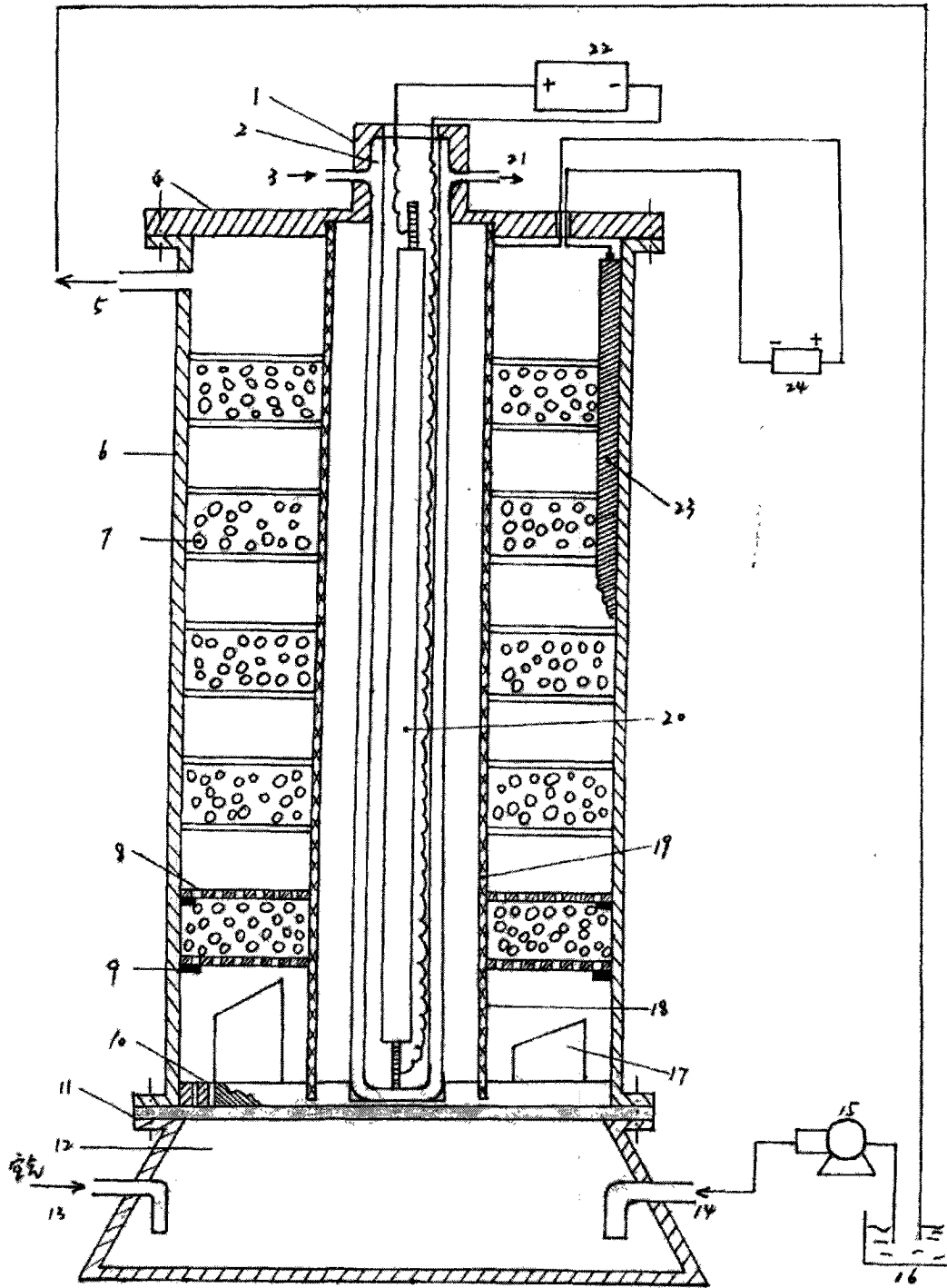


图 1

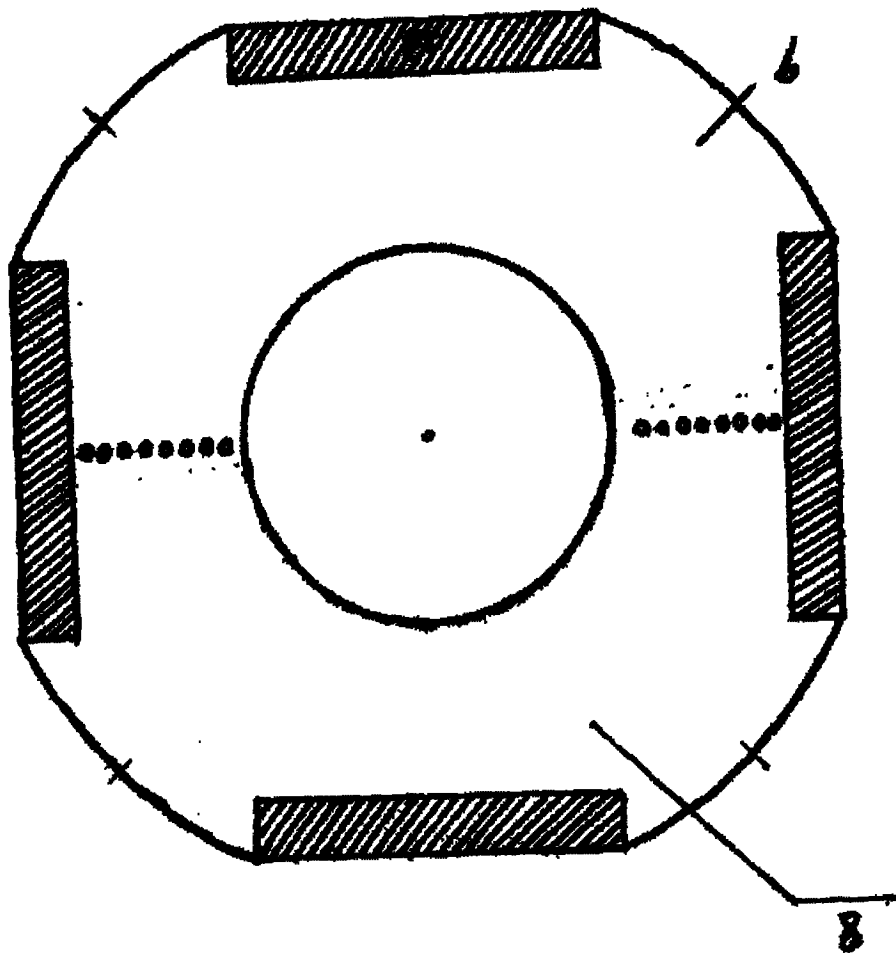


图 2

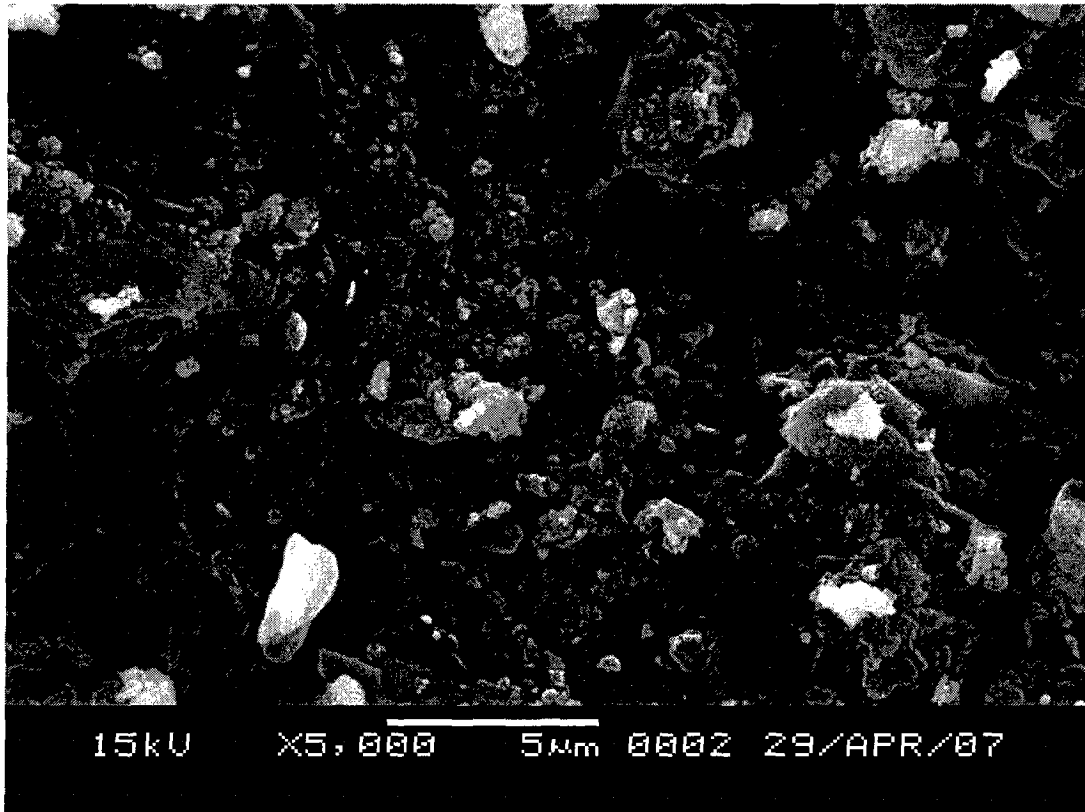


图 3

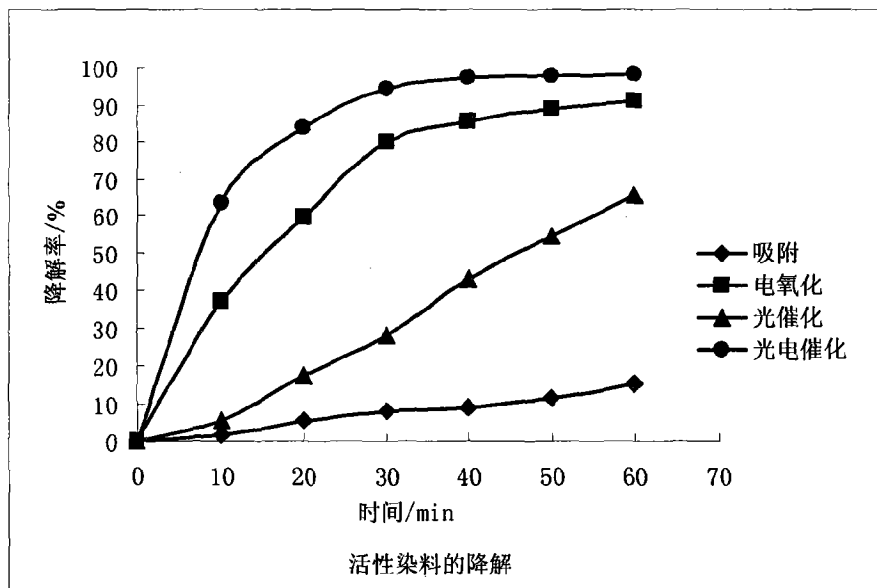


图 4

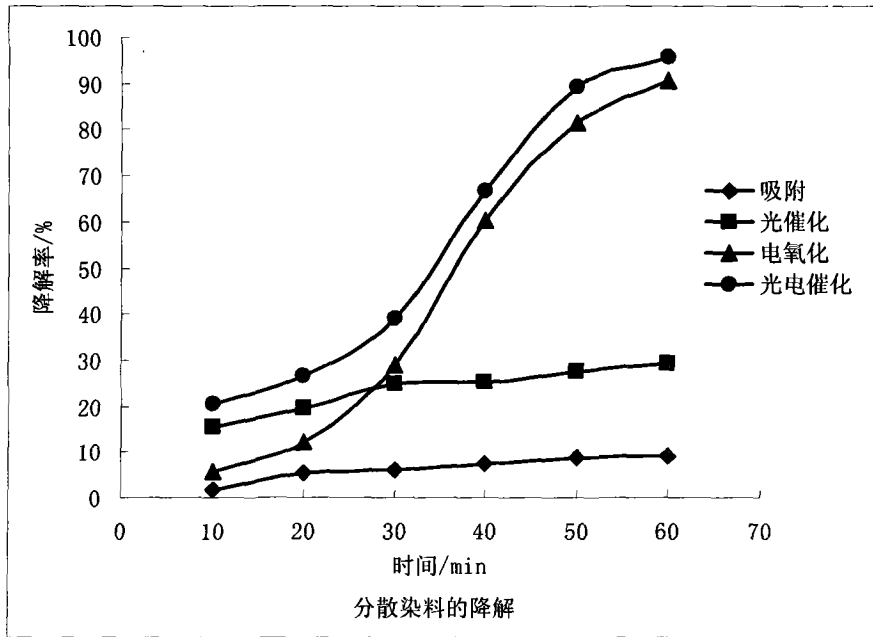


图 5

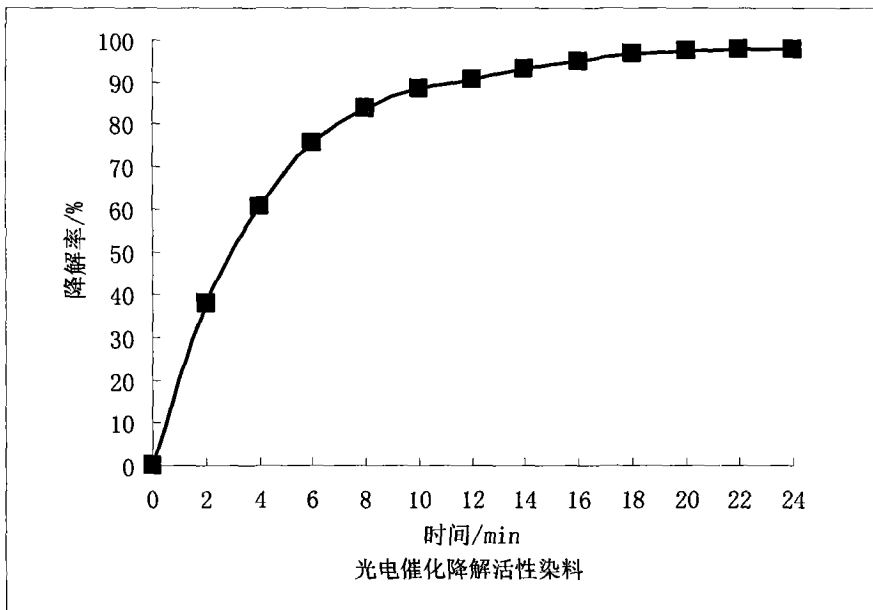


图 6

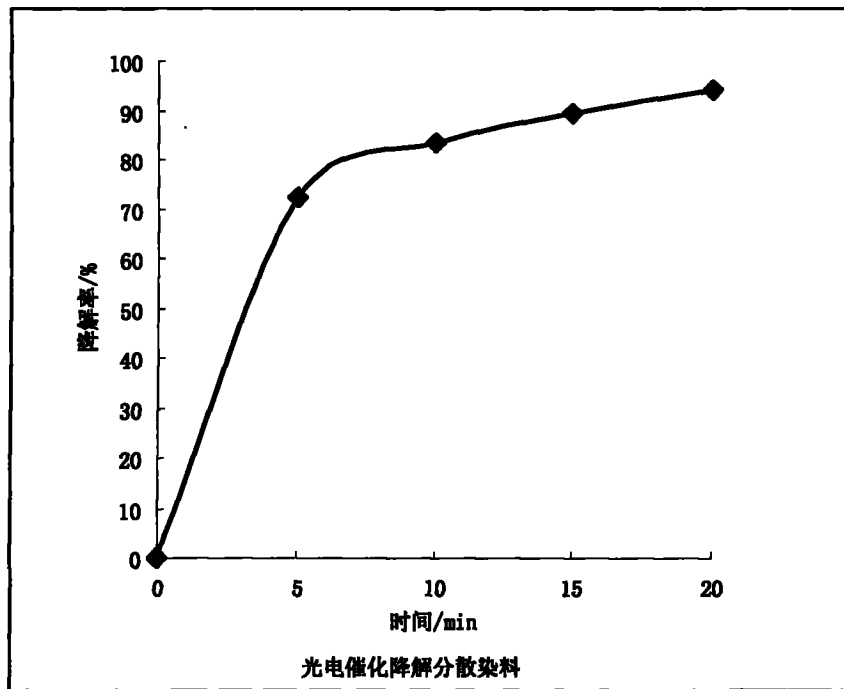


图7