



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113336373 B

(45) 授权公告日 2022.03.25

(21) 申请号 202110688376.6

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107473337 A, 2017.12.15

申请公布号 CN 113336373 A

CN 111039363 A, 2020.04.21

(43) 申请公布日 2021.09.03

审查员 徐虹霓

(73) 专利权人 浙江工商大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区
学正街18号

(72) 发明人 夏伊静 冯华军 叶玲 马香娟
代吉华 严燕

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有
限公司 11470

代理人 杨兰兰

(51) Int. Cl.

C02F 9/06 (2006.01)

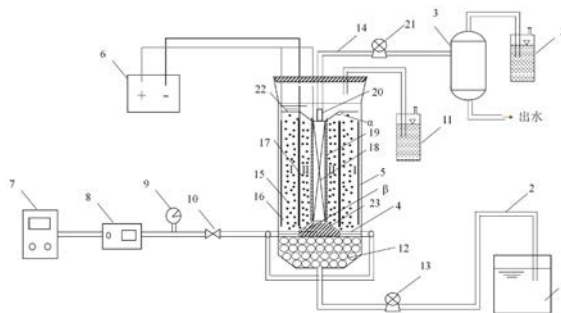
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机废水深度降解反应装置及应用

(57) 摘要

本发明涉及有机废水降解领域,具体涉及一种基于循环流化床的三维电极-臭氧氧化-电催化膜耦合的废水处理装置及工艺。所述流化床反应池内部包括漏斗形内构件、锥台、纤维过滤球、气液分布板、三个同轴的内、中、外筒;其中内筒为电催化膜组件,中筒为气体扩散电极,外筒为不锈钢网;在中筒和外筒、中筒和内筒之间填充粒子电极;所述中筒连接负极,内筒和外筒连接正极;有机废水经过本发明的流化床反应器,传质性能好, O_3 和 O_2 的利用率高,大大提高了污染物的矿化效率及深度降解作用。



1. 一种基于内循环流化床的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,包括流化床反应池;

所述流化床反应池为筒状内循环流化床反应池,内部包括漏斗形内构件、锥台、纤维过滤球、气液分布板、三个同轴的内筒、中筒和外筒;

所述内筒、中筒、外筒由内至外依次套叠;其中内筒为电催化膜组件,中筒为气体扩散电极,外筒为不锈钢网;中筒和外筒之间构成腔室I,中筒和内筒之间构成腔室II,腔室I和腔室II内填充粒子电极;所述中筒连接负极,内筒和外筒连接正极;中筒和外筒等高;内筒、中筒、外筒的顶部等高,中筒和外筒的底部低于内筒1~3cm;外筒靠近反应器外壁;

所述纤维过滤球设置在流化床反应池的底部,所述气液分布板置于纤维过滤球的顶部,所述三个内筒、中筒和外筒设置在气液分布板的顶部,有机废水的流向为依次经过纤维过滤球、气液分布板,然后进入腔室I、腔室II,最后流经内筒出水;

所述漏斗形内构件设置在内筒、中筒和外筒的顶部,所述漏斗形内构件的下孔口直径与内筒横截面直径等宽;漏斗形内构件顶部圆环环宽与中筒、外筒间距等宽,顶部与中筒、外筒的垂直距离3~6 cm,漏斗形内构件水平倾角 α 为120~150°;所述漏斗形内构件用于当有机废水进入腔室I后,向上流动,到达漏斗形内构件后自动向下进入腔室II,形成循环流动;

所述锥台设置在内筒、中筒和外筒的底部,所述锥台的上表面与内筒下部等面积相接,且边界垂直对齐;所述锥台的下表面与中筒等面积且边界垂直对齐;锥台底部外侧设有气液分布板;所述锥台用于当有机废水从纤维过滤球出来经气液分布板进入外筒和中筒;

所述气液分布板包括气体分布器以及多个交错排列的气体通道和液体通道,所述气体分布器与气体通道相通,所述气体分布器用于通过 O_3/O_2 混合气体,使流向外筒和中筒的气体均匀分布。

2. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述气体通道放置微孔曝气盘,液体通道放置孔径为0.1-0.5mm的布水板。

3. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述内筒、中筒、外筒的长度为20~40 cm,正负电极间距为3~6 cm。

4. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述中筒气体扩散电极的材料由 Fe_3O_4 掺杂活性炭、乙炔黑和PTFE组成,其质量比为(77~82):(7~12):(9~15)。

5. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述内筒顶部与出水口连接,所述内筒包括筒状透水隔网和筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极,其中筒状透水隔网包裹在筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极外侧。

6. 根据权利要求5所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述筒状透水隔网的孔径为0.1-0.5mm,其下端与筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极齐平,上端高于筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极和漏斗形内构件的最低点,且与漏斗形内构件的最低点距离小于1cm。

7. 根据权利要求5所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极包括多孔Ti基体、导电聚合物聚苯胺膜过渡层、 α - PbO_2 中间层和 β - PbO_2 活性层。

8. 根据权利要求7所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述Ti/PANI/ PbO_2 膜电极的制备方法包括如下步骤:

(1) 多孔Ti基体预处理:裁取筒状钛基体,经打磨抛光、NaOH溶液去油、草酸溶液刻蚀得

到多孔Ti基体;

(2) Ti/PANI的制备:以多孔Ti基体为阳极,钛片为阴极,在苯胺硫酸溶液中恒电压15~20V沉积15~45min,得到Ti/PANI电极;其中苯胺硫酸溶液中苯胺浓度为0.1mol/L,硫酸浓度为0.5mol/L;

(3) α -PbO₂中间层的制备:以Ti/PANI电极为阳极,钛片为阴极,置于碱性电镀液中恒电流沉积 α -PbO₂中间层,操作条件为:温度50~65℃、电流密度3~5mA/cm²、沉积时间0.5~2h;所述碱性电镀液组分为0.1mol/L PbO、4~5mol/L NaOH和水;

(4) β -PbO₂活性层的制备:以步骤(3)中制得的电极为阳极,钛片为阴极,置于酸性电镀液中恒电流电沉积含氟 β -PbO₂表面活性层,操作条件为:温度50~90℃、电流密度10~80mA/cm²、沉积时间0.5~1h;所述的酸性电镀液的制备如下:将 0.3~0.5mol/L Pb(NO₃)₂、0.01~0.02mol/L KF·2H₂O、4~5mL/L的60wt%聚四氟乙烯乳液和水配置成混合溶液,再用硝酸调pH为1.5~2.0。

9. 根据权利要求7所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述Ti基体为孔径100 μm~1 mm的管状多孔钛基体。

10. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述粒子电极为活性炭、石墨颗粒或超级炭黑颗粒,平均粒径为2~4mm。

11. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述粒子电极在反应池内的填充率为10%~50%。

12. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述纤维过滤球的滤速为0.5~2 cm/s,比表面积 $\geq 2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$;孔隙率 $\geq 90\%$ 。

13. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述锥台高度为3~6cm,锥台的水平倾角 β 为30~45°。

14. 根据权利要求1所述的有机废水深度降解反应装置,其特征在于,所述反应装置还包括进水管、进水泵、气液分离器、臭氧发生器、第一臭氧捕集器、第二臭氧捕集器、出水泵、出水管、臭氧检测器、气体流量计、阀门;

所述臭氧发生器、臭氧检测器、气体流量计、阀门和气液分布器依次相连;所述进水管连接进水泵,进水泵通过输水管道与流化床反应池底部相接,所述出水管一端与内筒相通,另一端与出水泵相连,出水泵通过输水管道与气液分离器相通,气液分离器的顶部通过输水管道与第二臭氧捕集器相连,气液分离器的底部设有出水口。

15. 一种采用权利要求1-14任意一项所述的反应装置进行的有机废水深度处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 有机废水经纤维过滤球过滤后,通过气液分布板的液体通道进入反应器,同时采用底部微孔曝气方式将O₃/O₂混合气体通过气液分布板的气体通道进入流化床反应池,同时电极两端通直流电;

(2) 有机废液及粒子电极在混合气体作用下循环定向流动,有机废液在粒子电极及气体扩散电极下发生电催化臭氧氧化反应,初步降解矿化废水;

(3) 使内筒上方形成负压,废水透过筒状透水隔网,再透过筒状多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极,废水与筒状多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极在电解条件下产生的羟基自由基发生氧化反应,进一步降解矿化废水;

(4)经流化床反应池的废水进入气液分离器,从气液分离器的底部出水即得。

16.根据权利要求15所述的处理方法,其特征在于,所述通电的电流密度为5-40 mA/cm²。

17.根据权利要求15所述的处理方法,其特征在于,所述O₃/O₂混合气体中,O₃的体积为5-15 %;所述O₃在水中的浓度为10~200 mg/ L。

18.根据权利要求15所述的处理方法,其特征在于,废水在流化床反应池的停留时间为0.5~4h。

一种有机废水深度降解反应装置及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机废水降解领域,具体涉及一种基于循环流化床的三维电极-臭氧氧化-电催化膜耦合的废水处理装置及工艺。

背景技术

[0002] 废水处理厂废水中存在的有机污染物对生态环境和公共健康构成了风险,因为大量有机污染物在排放到自然水生系统和饮用水处理厂之前,没有被传统的生物废水处理系统有效去除。为了减少有机污染物的排放,必须对废水进行合理有效的处理。目前,针对废水中有机污染物常用的处理方法有膜技术、吸附技术、高级氧化技术和光催化技术等。

[0003] 高级氧化技术是上世纪末出现的废水治理和水处理的主要环保技术之一,包括电催化氧化、臭氧氧化、芬顿氧化和声化学氧化等。其中电催化和臭氧的联合使用促进了污染物的完全降解,由于其众多优点,比如氧化速度快、矿化好和接触时间短,已经引起了越来越多的关注。

[0004] 现有的电催化-臭氧耦合反应器结构存在传质问题,其 O_3 利用率和 H_2O_2 生成率仍然较低。其实 O_3 与污染物或 H_2O_2 的反应效能受限于 O_3 在反应器内的溶解率、停留时间(HRT)、气液传质等流体力学行为。

[0005] 中国发明专利CN111825200A公开了一种用于高浓度难生物降解有机废水处理的臭氧催化流化床装置与方法,具体涉及一种复极性三电极耦合技术,通过以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体负载 MnO_2 、 CuO 、 Fe_2O_3 等常见金属氧化物中的一种或几种共同作为复极性粒子电极,并与以普通导电碳纤维炭毡为阴极和阳极,组成复极性三电极耦合反应器,辅以臭氧强化催化氧化,最后经由中空纤维分离膜出水,实现难生物降解废水有机污染物的高效降解并提升废水的可生化性。但是其 O_3 利用率和 H_2O_2 生成率依然较低,有机废水的处理率及效率有待进一步提高。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对上述现有技术的不足,提供一种新型的三维电极-臭氧氧化-电催化膜耦合的流化床反应器。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0008] 一种基于内循环流化床的有机废水深度降解反应装置,包括流化床反应池;

[0009] 所述流化床反应池为筒状内循环流化床反应池,内部包括漏斗形内构件、锥台、纤维过滤球、气液分布板、三个同轴的内筒、中筒和外筒;

[0010] 所述内筒、中筒、外筒由内至外依次套叠;其中内筒为电催化膜组件,中筒为气体扩散电极,外筒为不锈钢网;中筒和外筒之间构成腔室I,中筒和内筒之间构成腔室II,腔室I和腔室II内填充粒子电极;所述中筒连接负极,内筒和外筒连接正极;中筒和外筒等高;内筒、中筒、外筒的顶部等高,中筒和外筒的底部低于内筒1~3cm;外筒靠近反应器外壁;

[0011] 所述纤维素过滤球设置在流化床反应池的底部,所述气液分布板置于纤维素过滤

球的顶部,所述三个内筒、中筒和外筒设置在气液分布板的顶部,有机废水的流向为依次经过纤维素过滤球、气液分布板后进入腔室I、腔室II,然后流经腔室最后流经内筒出水;

[0012] 所述漏斗型内构件设置在内筒、中筒和外筒的顶部,所述漏斗形内构件的下孔口直径与内筒横截面直径等宽;漏斗形内构件顶部圆环环宽与中筒、外筒间距等宽,顶部与中筒、外筒的垂直距离3~6cm,漏斗形内构件水平倾角 α 为120~150°;所述漏斗形内构件用于当有机废水进入腔室I后,向上流动,到达漏斗形内构件后自动向下进入腔室II,形成循环流动;

[0013] 所述锥台设置在内筒、中筒和外筒的底部,所述锥台的上表面与内筒下部等面积相接,且边界垂直对齐;所述锥台的下表面与中筒等面积且边界垂直对齐;锥台底部外侧设有气液分布板;所述锥台用于当有机废水从纤维过滤球出来经气液分布板进入外筒和中筒。

[0014] 优选地,所述气液分布板包括气体分布器以及多个交错排列的气体通道和液体通道,气体通道放置微孔曝气盘,液体通道放置孔径为0.1-0.5mm的布水板;所述气体分布器与多个气体通道相通,所述气体分布器用于通过 O_3/O_2 混合气体,使流向外筒和中筒的气体均匀分布。

[0015] 优选地,所述内筒、中筒、外筒的长度为20~40cm,正负电极间距为3~6cm;优选地,所述中筒气体扩散电极的材料由 Fe_3O_4 掺杂活性炭、乙炔黑和PTFE组成,其质量比为(77~82):(7~12):(9~15)。

[0016] 优选地,所述内筒顶部与出水口连接,所述内筒包括筒状透水隔网和筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极,其中筒状透水隔网包裹在筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极外侧;优选地,所述筒状透水隔网的孔径为0.1-0.5mm,其下端与筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极齐平,上端高于筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极和漏斗形内构件的最低点,且与漏斗形内构件的最低点距离小于1cm。

[0017] 优选地,所述筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2 膜电极包括多孔Ti基体、导电聚合物聚苯胺膜过渡层、 α - PbO_2 中间层和 β - PbO_2 活性层;

[0018] 优选地,所述内筒Ti/PANI/ PbO_2 膜电极的制备方法包括如下步骤:

[0019] (3) 多孔Ti基体预处理:裁取筒状钛基体,经打磨抛光、NaOH溶液去油、草酸溶液刻蚀得到多孔Ti基体;

[0020] (4) Ti/PANI的制备:以多孔Ti基体为阳极,钛片为阴极,在苯胺硫酸溶液中恒电压15~20V沉积15~45min,得到Ti/PANI电极;其中苯胺硫酸溶液中苯胺浓度为0.1mol/L,硫酸浓度为0.5mol/L;

[0021] (3) α - PbO_2 中间层的制备:以Ti/PANI电极为阳极,钛片为阴极,置于碱性电镀液中恒电流电沉积 α - PbO_2 中间层,操作条件为:温度50~65℃、电流密度3~5mA/cm²、沉积时间0.5~2h;所述碱性电镀液组分为0.1mol/LPbO、4~5mol/LNaOH和水;

[0022] (4) β - PbO_2 活性层的制备:以步骤(3)中制得的电极为阳极,钛片为阴极,置于酸性电镀液中恒电流电沉积含氟 β - PbO_2 表面活性层,操作条件为:温度50~90℃、电流密度10~80mA/cm²、沉积时间0.5~1h;所述的酸性电镀液的制备如下:将0.3~0.5mol/LPb(NO₃)₂、0.01~0.02mol/LKF·2H₂O、4~5mL/L的60wt%聚四氟乙烯乳液和水配置成混合溶液,再用硝酸调pH为1.5~2.0;

[0023] 优选地, Ti基体为孔径 $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 的管状多孔钛基体。

[0024] 优选地, 所述粒子电极为活性炭、石墨颗粒或超级炭黑颗粒, 平均粒径为 $2\sim 4\text{mm}$ 。

[0025] 优选地, 所述粒子电极在反应池内的填充率为 $10\%\sim 50\%$; 优选地, 所述纤维过滤球的滤速为 $0.5\sim 2\text{cm/s}$, 比表面积 $\geq 2000\text{m}^2/\text{m}^3$; 孔隙率 $\geq 90\%$ 。

[0026] 优选地, 所述锥台高度为 $3\sim 6\text{cm}$, 锥台的水平倾角 β 为 $30\sim 45^\circ$;

[0027] 优选地, 所述反应装置还包括进水管、进水泵、气液分离器、臭氧发生器、第一臭氧捕集器、第二臭氧捕集器、出水泵、出水管、臭氧检测器、气体流量计、阀门;

[0028] 优选地, 所述臭氧发生器、臭氧检测器、气体流量计、阀门和气液分布器依次相连; 所述进水管连接进水泵, 进水泵通过输水管道与流化床反应池底部相接, 所述出水管一端与内筒相通, 另一端与出水泵相连, 出水泵通过输水管道与气液分离器相通, 气液分离器的顶部通过输水管道与第二臭氧捕集器相连, 气液分离器的底部设有出水口。

[0029] 优选地, 所述气体扩散电极的制备方法为:

[0030] (1) 不锈钢基体预处理: 将筒状不锈钢基体置于质量分数为 $30\sim 50\%$ 的NaOH溶液中浸泡 $20\sim 40\text{min}$, 用去离子水冲洗; 然后在质量分数为 $10\%\sim 30\%$ 的 H_2SO_4 溶液中 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 条件下, 浸泡 $15\sim 30\text{min}$, 取出洗净; 最后在质量分数为 $10\%\sim 30\%$ 草酸溶液中 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 条件下刻蚀 $1\sim 3\text{h}$;

[0031] (2) 电极材料膏体制备: 称取适量的 Fe_3O_4 掺杂活性炭和乙炔黑放入烧杯中, 加入少量无水乙醇超声搅拌使其分散均匀, 再加入适量质量分数为 60% 的PTFE乳液, 在 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 恒温水浴中不断搅拌凝聚状膏体, 最后将膏体用压膜机碾压成两块厚度为 $0.4\sim 0.8\text{mm}$ 的薄片待用; 其中, Fe_3O_4 掺杂活性炭、乙炔黑和PTFE的质量比为 $(77\sim 82):(7\sim 12):(9\sim 15)$;

[0032] (3) 电极压制成型: 将制备好的两块薄片分别附在筒状不锈钢基体的内、外两侧, 用压力机以一定的压力控制在不锈钢基体上, 放置于干燥箱中以 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $0.5\sim 1\text{h}$, 然后在马弗炉中以 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 条件下焙烧 $1\sim 1.5\text{h}$ 即可, 最后把制备好的电极在丙酮中浸泡 $18\sim 24\text{h}$, 除去电极表面上残留的乙醇和有机杂质, 最后用去离子水反复冲洗, 晾干后备用。

[0033] 优选地, Fe_3O_4 掺杂活性炭的制备方法为: 取一定量 FeCl_3 和 Fe_2SO_4 溶解于水中, 然后按比例加入活性炭搅拌混合均匀; 将上述混合溶液加热至 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 、pH调节至弱碱性后, 恒温搅拌 $1\sim 3\text{h}$; 反应结束后通过抽滤得到滤饼, 依次用 H_2O 和无水乙醇洗涤后进行真空干燥, 然后将其研磨成粉末; FeCl_3 、 Fe_2SO_4 和活性炭的摩尔比为 $(2\sim 5):(1.5\sim 4):125$;

[0034] 优选地, 所述不锈钢网和气体扩散电极之间的区域构成空腔I, 为上升区, 气体扩散电极和电催化膜组件之间的区域构成空腔II, 为下降区;

[0035] 本发明的再一目的是提供一种三维电极-臭氧氧化-电催化膜耦合的有机废水深度处理方法, 包括以下步骤:

[0036] (1) 有机废水经纤维过滤球过滤后, 通过气液分布板的液体通道进入反应器, 同时采用底部微孔曝气方式将 O_3/O_2 混合气体通过气液分布板的气体通道进入流化床反应池, 同时电极两端通直流电;

[0037] (2) 有机废液及粒子电极在混合气体作用下循环定向流动, 有机废液在粒子电极及气体扩散电极下发生电催化臭氧氧化反应, 初步降解矿化废水;

[0038] (3) 使内筒上方形成负压, 废水透过筒状透水隔网, 再透过筒状多孔Ti/PANI/ PbO_2

膜电极,废水与筒状多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极在电解条件下产生的羟基自由基发生氧化反应,进一步降解矿化废水;

[0039] (4)经流化床反应池的废水进入气液分离器,从气液分离器的底部出水即得,溢出的气体通过导气管经臭氧捕集罐回收。

[0040] 优选地,所述通电的电流密度为5-40mA/cm²;

[0041] 优选地,所述O₃/O₂混合气体中,O₃的体积为5-15%;所述O₃在水中的浓度为10~200mg/L;

[0042] 优选地,废水在流化床反应池的停留时间为0.5~4h。

[0043] 本发明的有益效果:

[0044] 1、与传统内循环流化床反应器相比,本发明提供一种新型的三维电极-臭氧氧化-电催化膜耦合的流化床反应器,使得溶入水中的O₃和O₂也在流动的过程中得到了有效地利用,提高了O₃和O₂的利用率,具有传质性能好、液体循环流速快、结构简单、占地面积小等优势;

[0045] 2、在内循环流化床反应池的下端放置纤维过滤球,可将不易沉淀去除的微小悬浮物截留,因此,本发明亦可用于生化尾水的深度降解;

[0046] 3、本发明的有机废水经过三维电极-臭氧氧化降解后,再透过电催化膜进一步降解、矿化后出水,大大提高污染物的矿化效率,及深度降解作用。

[0047] 4、本发明在中筒气体扩散电极材料中采用大比表面积的Fe₃O₄掺杂活性炭和乙炔黑,研究发现两者质量比在(77~82):(7~12),与聚四氟乙烯配伍,电极表面原位生成H₂O₂的量显著提高,此外,Fe₃O₄的加入还能使H₂O₂原位催化分解产生大量的羟基自由基,实现了H₂O₂在电极表面原位的生成与催化分解,有利于污染物的降解;

[0048] 5、本发明创造性采用气液分布板(图2),结合一定孔隙率、滤速的纤维过滤球,使得进入中筒和外筒中的O₃/O₂混合气体及有机废液均匀分布,且接触时间最佳,降解有机废液效率最高;并对空腔中的粒子电极填充率进行了进一步研究,在本发明条件下,其填充的粒子电极既能起到很好的催化作用,还增加了O₃/O₂混合气体及有机废液在流化床反应器内的路程,增加了O₃和O₂的利用率、溶解率及停留时间。

[0049] 6、本发明内筒电催化膜采用Ti/PANI/PbO₂膜电极,PANI过渡层的加入提高了Ti/PbO₂电极的析氧电位,抑制析氧副反应的发生从而增加反应过程中电极表面羟基自由基的利用率; α -PbO₂中间层的加入减少了Ti/PbO₂电极的内应力,有利于延长电极使用寿命;

[0050] 7、本发明通过改变反应器的结构来突破流体力学行为的限制以强化电催化-臭氧耦合技术的传质过程,并且加入具备电催化还原O₂产H₂O₂能力和臭氧催化功能三维粒子电极有利于羟基自由基的产生。此外,将电催化氧化和膜过滤相结合,膜过滤的形式提高了水中污染物与阳极产生的强氧化性物质的接触概率,进一步强化了处理效果。

附图说明

[0051] 图1:本发明基于循环流化床的有机废水深度降解反应装置示意图;

[0052] 图2:本发明气液分布板结构示意图;

[0053] 图3:本发明筒状电催化膜组件;

[0054] 附图标记如下:

[0055] 1-进水池;2-进水管;3-气液分离器;4-气液分布板;5-流化床反应池;6-电源;7-臭氧发生器;8-臭氧检测器;9-气体流量计;10-阀门;11-第一臭氧捕集器;12-纤维过滤球;13-进水泵;14-出水管;15-粒子电极;16-外筒;17-中筒;18-内筒;19-筒状透水隔网;20-出水口;21-出水泵;22-漏斗形内构件;23-锥台底部;24-筒状多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极;31-第二臭氧捕集器;41-气体通道;42-液体通道;43-气体分布器; α -内构件水平倾角; β -锥台的水平倾角;I为不锈钢网和气体扩散电极之间的区域构成空腔,为水流上升区;II为气体扩散电极和电催化膜组件之间的区域构成空腔,为水流下降区。

具体实施方式

[0056] 下面结合实施例做具体阐述。

[0057] 本发明采用附图1的装置处理有机废水。该装置的结构及工作原理如下:

[0058] (1) 有机废水从进水池1流经进水管2,通过进水泵13从流化池底部进入流化床反应池5,先经底部的纤维过滤球12过滤后,通过气液分布板4的液体通道42进入空腔I和空腔II,其中空腔I和空腔II中装有粒子电极15;

[0059] (2) 与此同时,从臭氧发生器7产生的O₃/O₂混合气体依次通过臭氧检测器8、气体流量计9和阀门10,再经过气液分布板4的气体分布器43到达气体通道41,从而进入空腔I和空腔II;在流化床反应池5的顶部通过管道连接第一臭氧捕集器11,同时,电极两端通直流电;其中中筒气体扩散电极17连接电源的负极,外筒不锈钢网16和内筒电催化膜组件18连接电源的正极。

[0060] (3) 有机废液及粒子电极15在O₃/O₂混合气体作用下循环定向流动,有机废液在粒子电极及气体扩散电极下发生电催化臭氧氧化反应,初步降解矿化废水;

[0061] (4) 然后通过出水泵21使内筒上方形成负压,废水透过筒状透水隔网19,再透过内筒多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极24,在透过废水内筒多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极24时,废水与多孔Ti/PANI/PbO₂膜电极在电解条件下产生的羟基自由基发生氧化反应,进一步降解矿化废水;

[0062] (5) 经流化床反应池5的废水通过出水管14经出水泵21进入气液分离器3,流化床反应池5和气液分离器3溢出的气体通过导气管经第二臭氧捕集器31回收,废水经处理后从气液分离器3的底部出水即可。

[0063] 实施例1:

[0064] 1.1筒状气体扩散电极的制备方法为:

[0065] (1) 不锈钢基体预处理:将筒状不锈钢基体(筒径为6.5cm,高为25cm)置于质量分数为40%的NaOH溶液中浸泡30min,用去离子水冲洗;然后在质量分数为20%的H₂SO₄溶液中60℃条件下,浸泡20min,取出洗净;最后在质量分数为20%草酸溶液中90℃条件下刻蚀2h;

[0066] (2) 电极材料膏体制备:称取适量的Fe₃O₄掺杂活性炭和乙炔黑放入烧杯中,加入少量无水乙醇超声搅拌使其分散均匀,再加入适量质量分数为60%的PTFE乳液,在80℃恒温水浴中不断搅拌凝聚状膏体,最后将膏体用压膜机碾压成两块厚度为0.5mm的薄片待用;其中,Fe₃O₄掺杂活性炭:乙炔黑:PTFE的质量比为79.2:8.8:12。

[0067] (3) 电极压制成型:将制备好的两块薄片分别附在筒状不锈钢基体的内、外两侧,用压力机以一定的压力控制在不锈钢基体上,放置于干燥箱中以100℃干燥1h,然后在马弗

炉中以一定温度焙烧1h即可,最后把制备好的电极在丙酮中浸泡24h,除去电极表面上残留的乙醇和有机杂质,最后用去离子水反复冲洗,晾干后备用。

[0068] 1.2 Ti/PANI/PbO₂膜电极的制备方法:

[0069] (1) 多孔Ti基体预处理:裁取筒状Ti网基体(筒径为4cm,高为25cm,孔径为100目),经砂纸机械打磨抛光、NaOH溶液去油、草酸溶液刻蚀得到麻面的多孔Ti基体;

[0070] (2) Ti/PANI的制备:按照苯胺浓度0.1mol/L、硫酸浓度0.5mol/L配制苯胺硫酸溶液,然后在避光条件下通入氮气20min,以除去溶液中的溶解氧。以处理好的Ti片为阳极,钛片为阴极,在苯胺硫酸溶液中恒电压15V沉积30min,得到Ti/PANI电极;

[0071] (3) α -PbO₂中间层的制备:以步骤(2)制得的Ti/PANI电极为阳极,钛片为阴极,置于碱性电镀液中恒电流沉积 α -PbO₂中间层,操作条件为:温度60℃、电流密度5mA/cm²、沉积时间1h;所述碱性电镀液按如下组成配制:PbO 0.1mol/L、NaOH 5mol/L、溶剂为水,制得镀有PANI底层和 α -PbO₂中间层的电极;

[0072] (4) β -PbO₂活性层的制备:以步骤(3)中制得的电极为阳极,钛片为阴极,置于酸性电镀液中恒电流沉积含氟 β -PbO₂表面活性层,操作条件为:温度80℃、电流密度50mA/cm²、沉积时间30min,制得所述的钛基二氧化铅电极;所述的酸性电镀液按如下方法配制:先按如下组成配制混合液:Pb(NO₃)₂ 0.5mol/L、KF·2H₂O 0.01mol/L、60wt%聚四氟乙烯乳液4mL/L,溶剂为水;将配制好的混合液用硝酸调节pH值为1.8。

[0073] 1.3一种基于内循环流化床的有机废水深度降解反应装置,其利用的气体扩散电极的制备方法如前文所示,厚度为1.5mm;Ti/PANI/PbO₂膜电极的制备方法如前文所示,厚度为1mm;筒状不锈钢网的厚度为1mm,高为25cm,筒内径为9cm;粒子电极为活性炭颗粒,平均粒径为3mm,其在反应池内与溶液体积的填充比为20%;漏斗形内构件底端距上升区顶端高为3cm,内构件水平倾角为45°;锥形底部高度为3cm,水平倾角为30°。

[0074] 实施例2:典型抗生素左氧氟沙星模拟废水的处理

[0075] 利用实施例1的基于内循环流化床的有机废水深度降解反应装置处理典型抗生素左氧氟沙星模拟废水,实验参数为:反应体积为2.4L;进水左氧氟沙星初始浓度为200mg/L;溶液初始pH为7.0;进口气相O₃浓度约为15mg/L;气体流速为0.5L/min;电流密度为10mA/cm²;电解质Na₂SO₄浓度为0.05mol/L。设置反应器在连续流操作模式下运行,电化学膜组件以通量75L/(m²·h)运行,水力停留时间为1h。在1h的反应时间内,母体污染物左氧氟沙星均全部去除,TOC去除率为68.3%。

[0076] 对比例1

[0077] 流化床反应池内不加入粒子电极,反应器与实施例1相同,实验工况设置与实施例2相同。结果表明,在1h的反应时间内,反应器母体污染物左氧氟沙星均全部去除,TOC去除率为52.6%。

[0078] 对比例2

[0079] 流化床反应池内不施加电流,反应器与实施例1相同,实验工况设置与实施例2相同。结果表明,在1h的反应时间内,反应器母体污染物左氧氟沙星均全部去除,TOC去除率为31.3%。

[0080] 对比例3

[0081] 流化床反应池内不通O₃,反应器与实施例1相同,实验工况设置与实施例2相同。结

果表明,在1h的反应时间内,反应器对左氧氟沙星的去除率58.5%,TOC去除率为18.5%。

[0082] 对比例4

[0083] 本对比例中筒气体扩散电极材料中膏体采用的 Fe_3O_4 掺杂活性炭、乙炔黑和PTFE的质量比为88:5:7,其余反应器与实施例1一致,实验工况设置与实施例2相同。结果表明,在1h的反应时间内,反应器母体污染物左氧氟沙星均全部去除,TOC去除率为51.4%。

[0084] 对比例5

[0085] 本对比例Ti/PANI/ PbO_2 膜电极的制备方法中,苯胺硫酸溶液中苯胺浓度为0.3mol/L,沉积时间为10min,其余反应器与实施例1一致。本对比例Ti/PANI/ PbO_2 膜电极的制备方法如下:

[0086] (1) 多孔Ti基体预处理:裁取筒状Ti网基体(筒径为4cm,高为25cm,净孔为2mm×4mm的菱形网孔),经砂纸机械打磨抛光、NaOH溶液去油、草酸溶液刻蚀得到麻面的多孔Ti基体;

[0087] (2) Ti/PANI的制备:按照苯胺浓度0.3mol/L、硫酸浓度0.5mol/L配制苯胺硫酸溶液,然后在避光条件下通入氮气20min,以除去溶液中的溶解氧。以处理好的Ti片为阳极,钛片为阴极,在苯胺硫酸溶液中恒电压15V沉积10min,得到Ti/PANI电极;

[0088] (3) α - PbO_2 中间层的制备:以步骤(2)制得的Ti/PANI电极为阳极,钛片为阴极,置于碱性电镀液中恒电流电沉积 α - PbO_2 中间层,操作条件为:温度60℃、电流密度5mA/cm²、沉积时间1h;所述碱性电镀液按如下组成配制:PbO 0.1mol/L、NaOH 5mol/L、溶剂为水,制得镀有PANI底层和 α - PbO_2 中间层的电极;

[0089] (4) β - PbO_2 活性层的制备:以步骤(2)中制得的电极为阳极,钛片为阴极,置于酸性电镀液中恒电流电沉积含氟 β - PbO_2 表面活性层,操作条件为:温度80℃、电流密度50mA/cm²、沉积时间2h,制得所述的Ti/PANI/ PbO_2 膜电极;所述的酸性电镀液按如下方法配制:先按如下组成配制混合液: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.5mol/L、 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01mol/L、60wt%聚四氟乙烯乳液4mL/L,溶剂为水;将配制好的混合液用硝酸调节pH值为1.8。

[0090] 实验工况设置与实施例2相同。结果表明,在1h的反应时间内,反应器母体污染物左氧氟沙星均全部去除,TOC去除率为48.1%。

[0091] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包括在本发明的专利保护范围内。

