



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101691251 A

(43) 申请公布日 2010. 04. 07

(21) 申请号 200910235427. 9

(22) 申请日 2009. 10. 23

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号北京化工大学

(72) 发明人 魏刚 张建刚 魏云鹏

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006. 01)

C02F 1/58 (2006. 01)

C02F 1/62 (2006. 01)

C02F 101/30 (2006. 01)

C02F 101/20 (2006. 01)

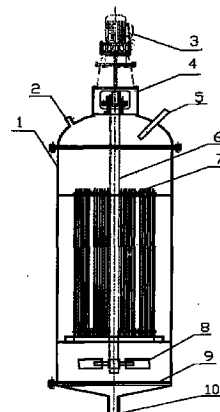
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种可减少副反应的废水处理用电催化反应器

(57) 摘要

一种可减少副反应的废水处理用电催化反应器, 反应器由罐体 (1)、排气阀 (2)、搅拌机构 (包括电机 (3)、调速机 (4)、搅拌轴 (5) 和搅拌桨 (8))、进水口 (5)、阴阳极片组 (7)、滤板 (9) 和出水口 (10) 等部分组成。反应器内部填充三维粒子电极, 通过可控搅拌方式使三维粒子能够悬浮于平板电极之间, 有效发挥粒子电极的催化能力, 提高羟基自由基生成率, 减少副反应发生。同时可控搅拌方式提高了溶液的传质效果, 避免了污垢在平板电极上堆积, 减少电极的欧姆热阻效应。本电催化反应器适用于高浓度难生化降解有机废水、高色度、高氨氮废水、含油废水的降解及净化处理, 克服了现有设备处理高浓度有机废水效果差、成本高等缺点。具有操作简便、清洁、氧化彻底、处理效果稳定等优点。



1. 可减少副反应的废水处理用电催化反应器，包括罐体 (1)、排气阀 (2)、搅拌机构 (包括电机 (3)、调速机 (4)、搅拌轴 (6) 和搅拌浆 (8))、进水口 (5)、阴阳极片组 (7)、滤板 (9)、出水口 (10) 和三维催化粒子电极组成。其特征在于，阴阳极片交替排列组成电极组放置于反应器罐体中，三维催化粒子添加于罐体中协同氧化降解有机物，通过采用可调速的减速机实现对电催化搅拌的控制，使三维粒子电极能够悬浮于二维平板电极之间，有效发挥催化效果；通过对搅拌的控制，能够实现对平板电极表面的清洗，使电极保持洁净状态，从而减少副反应发生、长期保持良好的催化降解效果。

2. 根据权利要求 1 所述的电催化反应器，其特征在於，罐体 (1) 由直筒部分和上下封头组成，直筒部分为圆柱形；上封头可做成椭圆形或锥形、或平盖，优选椭圆形；下封头可做成椭圆形、锥形或平底，优选锥形。

3. 根据权利要求 1 所述的电催化反应器，其特征在於，反应器罐体上设置进出水口和排气阀，排气阀 (2) 设于罐体上方的上封头上；进水口 (5) 可设于上封头上也可设于罐体直筒部分，优选设于上封头；出水口可设于罐体底部，也可设于罐体直筒部分，优选设于罐体底部；出水口前设置滤板 (9)，以防三维催化粒子随出水流出反应器。

4. 根据权利要求 1 所述的电催化反应器，其特征在於，搅拌机构 (包括电机 (3)、调速机 (4)、搅拌轴 (5) 和搅拌浆 (8)) 包括的电机和调速机可以置于罐体顶部，也可以置于罐体底部，优选置于罐体顶部；根据调速机类型，电极可以竖直安装或水平安装；搅拌浆置于电极组下方。

5. 根据权利要求 1 所述的电催化反应器的用途，主要针对处理含有机物的废水而设计，但是通过工艺参数 (电压、电流、处理时间和处理温度等) 的调整，也可用于含重金属废水 (如电镀废水、冶金废水) 的处理。

一种可减少副反应的废水处理用电催化反应器

所属技术领域

[0001] 本发明涉及一种废水处理装置，更具体讲属于电化学废水处理装置。

技术背景

[0002] 难降解有机废水通常由于具有高色度、高毒性(致畸、致癌、致突变)、高氨氮并难以生化降解等特性而成为废水处理领域的重点和难点。通常处理难降解有机废水的主要方法有焚烧法、超临界水氧化法、湿式空气氧化法、光化学氧化和超声化学氧化等方法，但是都存在处理成本高、设备投资大和处理效率低等缺点。电催化水处理技术通过在电化学过程中能够产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和其它具有强氧化性的粒子，能够将废水中的有机物分子链断裂、苯环打开、有毒官能团氧化至低毒或无毒的官能团、有机物小分子甚至完全氧化为水和二氧化碳。同时电催化水处理技术由于具有设备占地面积小、处理清洁和彻底、不需添加化学药剂、可自动化控制程度高等优点而日益受到重视。

[0003] 在没有添加其它氧化剂的情况下，有机污染物的降解主要靠电催化过程中产生的羟基自由基的氧化作用：

[0004] 酸性条件下： $\text{H}_2\text{O}-\text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$

[0005] 碱性条件下： $\text{OH}^- - \text{e} \rightarrow \cdot\text{OH}$

[0006] 但是在电化学反应中往往会伴随析氧等副反应：

[0007] 酸性条件下： $2\text{H}_2\text{O}-2\text{e} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$

[0008] 碱性条件下： $2\text{OH}^- - 2\text{e} \rightarrow 1/2\text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

[0009] 副反应的存在会严重削弱羟基自由基的生成而导致处理效果下降，为了提高羟基自由基的生成率，需要从电极材料选用(阳极采用析氧电位高的电极材料)、电极结构方式、溶液传质效果等方面优化。如果电极结构不合理、溶液与电极相对流动不充分，容易导致极片表面污染，导致副反应增多、电极发热，从而降低电催化处理效率。

[0010] 最初的电催化反应器按照电解的方式主要由阴阳平板电极和电源构成。国内外这类相关的专利如：“CN 1458075A”、“ZL 200620105379.3”和“USA：5,399,247”。传统的平板二维电极比表面积较小，科学工作者往往把阴阳电极制成网状，但是毕竟比表面积提高有限，因而仍然存在电流效率低的问题，在实际应用中受到很大程度的限制。为了提高电催化效率，专利“ZL200620097876.3”、“CN 1724397”和“DE102007022123(A1)”等在二维电极之间添加了三维电极。三维电极是一种新型的电极，又叫粒子电极或床电极。它是在传统二维电解槽电极之间装填粒状或其他碎屑状工作电极材料并使装填工作电极材料的表面带电，成为新的一极，即第三极。在电场的作用下，粒子电极发生极化，靠近主阳极一端感应成高电势另一端感应成低电势，每一个粒子成为一个微型电解槽，电化学氧化和还原反应可在每一个粒子电极表面同时进行，大大缩短了传质距离，有效利用了电解空间。与二维电极相比，三维电极的比表面积增大，而且因为粒子间距小，导电性好，这些因素使羟基自由基的生成率提高，而使

析氢析氧的副反应减少，从而提高了电催化降解有机物的效率；当废水电导率较低时，二维电极处理效果不理想，需要投入大量电解质，加大了处理费用，而三维电极在一定程度上克服了这一缺点。

[0011] 为了发挥三维粒子的作用，通常有固定床和浮动床两种实现方式。固定床是将粒子电极填充在阴阳电极之间，电催化过程中粒子电极不发生相对运动，由于粒子填充后溶液的空间大为减少，并且电催化过程中产生的絮凝产物也容易堵塞粒子孔道，因此固定床的电催化装置很少见。浮动床是在电催化过程中，粒子电极悬浮在溶液中并处于阴阳电极之间。为了使粒子电极处于悬浮状态，专利“ZL 200620097876.3”、“CN 1654340A”等通过曝气来实现，但曝气往往会削弱电催化的催化效率，其原因是：(1) 曝气会使大量气泡迁移至电极表面，导致电极与废水接触的有效面积减少；(2) 电极有效面积减少使电极局部电流过大，导致析氧副反应增加；(3) 曝气有可能引起电极的空泡腐蚀。另外也可以采用溶液循环或溶液流动来推动粒子悬浮的方法，但往往存在死角，造成粒子堆积或不利于粒子循环利用。为了克服现有技术的不足，减少电催化副反应的发生、提高降解效率，本发明采用可控搅拌的方法实现三维粒子的悬浮，既可解决上述问题，又可通过调速实现对电极表面的清洗，使电极保持洁净状态，从而使电极能够长期保持良好的催化降解效果。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于克服现有技术中的不足之处，而提供一种二维平板电极和三维粒子电极协同作用的电催化水处理装置。它特别适合处理色度高、毒性大、氨氮高、难以生化降解的高浓度有机工业废水。

[0013] 本发明的目的是通过如下措施来达到的：二维与三维电极协同电催化水处理反应器，包括罐体(1)、排气阀(2)、搅拌机构(包括电机(3)、减速机(4)、搅拌轴(6)和搅拌桨(8))、进水口(5)、阴阳极片组(7)、滤板(9)、出水口(10)和三维催化粒子电极组成。其特征在于，阴阳极片交替排列组成电极组放置于反应器罐体中，三维催化粒子添加于罐体中协同氧化降解有机物。通过采用可调速的减速机实现对电催化搅拌的控制，使三维粒子电极能够悬浮于二维平板电极之间，有效发挥催化效果；通过对搅拌的控制，能够实现对平板电极表面的清洗，使电极保持洁净状态，从而减少副反应发生、长期保持良好的催化降解效果。

[0014] 在上述技术方案中，罐体(1)由直筒部分和上下封头组成，直筒部分为圆柱形；上封头可做成椭圆形或锥形、或平盖，优选椭圆形；下封头可做成椭圆形、锥形或平底，优选锥形。

[0015] 在上述技术方案中，反应器罐体上设置进出水口和排气阀，排气阀(2)设于罐体上方的上封头上；进水口(5)可设于上封头上也可设于罐体直筒部分，优选设于上封头；出水口可设于罐体底部，也可设于罐体直筒部分，优选设于罐体底部；出水口前设置滤板(9)，以防将三维催化粒子随出水流出反应器。

[0016] 在上述技术方案中，搅拌机构(包括电机(3)、减速机(4)、搅拌轴(5)和搅拌桨(8))包括的电机和减速机可以置于罐体顶部，也可以置于罐体底部，优选置于罐体顶部；根据减速机类型，电极可以竖直安装或水平安装；搅拌桨置于电极组下方。

[0017] 在上述技术方案中，二维平板电极可由金属或金属涂覆涂层（如不锈钢、不锈钢基 PbO_2 、不锈钢基 SnO_2 、钛、钛基 RuO_2 、钛基 PbO_2 、钛基 YiO_2 等）材料、石墨制成的平板或网状平板电极。阴极板与阳极板平行交替排列组成电极组，反应器内可置一组或多组电极。采用高析氧电位的电极，如钛基 RuO_2 、钛基 PbO_2 可以减少析氧副反应的产生。

[0018] 在上述技术方案中，罐体内部填充的三维催化粒子电极采用无机矿物性粒子、有机高分子材料粒子或其带涂层颗粒。

[0019] 本发明的有益效果是，在电催化处理过程中，通过可控搅拌，三维粒子能够悬浮于极片之间，从而有效发挥三维粒子对羟基自由基生成的催化效果；通过可控搅拌，提高了溶液的传质效率，减缓极片表面污染，从而减少析氧副反应的发生、减少欧姆热阻效应，因而能够提高有机物的降解率。

附图说明

[0020] 附图为本发明的结构示意图（纵剖面）。图中 1. 罐体，2. 排气阀，3. 电机，4. 调速机，5. 进水口，6. 搅拌轴，7. 阴阳极片组，8. 搅拌浆，9. 滤板，10. 出水口。

具体实施方式

[0021] 参照附图制作了直筒部分直径为 500mm，直筒高度为 1200mm，单次处理量为 200L 的特殊多维电催化水处理反应器。反应器罐体包括上下封头和直筒部分，直筒部分为圆柱形；上封头为椭圆形；下封头为锥体。罐体下部焊接支腿以放置反应器并使反应器保持竖直。进水口设于上封头；出水口设于反应器底部；出水口上方设有滤板，以防止出水时催化粒子流出反应器。反应器内部的电极组是阴阳极平板电极交替排列组成。电极材料为钛基二氧化锡涂层材料。电极组由外接的直流稳压电源供电以实现电催化反应。三维催化粒子填充于反应器内部，在电催化过程中，通过可控搅拌，大部分三维催化粒子将悬浮穿行于阴阳极板之间，从而有效发挥协同催化作用。通过调速，能够实现对电极表面的清洗，保证极片表面的清洁。需要说明的是：对于所属领域的技术人员来说，在不改变本发明原理的前提下还可以对本发明做出若干的改变或变形，这同样属于本发明的保护范围。

[0022] 将该反应器对印染废水、精细化工废水进行中试处理实验。处理方法为，废水经过砂滤后泵入特殊多维电催化水处理反应器，达到液位后，打开电催化搅拌进行电催化。处理效果如下：

[0023] (1) 印染废水（水样来源：江苏常州某印染厂）

[0024]

	COD/mg/L	色度 /PCU	COD 去除率 /%	吨水能耗 /Kw · h
处理前	1434.0	2930	--	--
电催化 2.5min	918.7	1980	35.9	0.56

	COD/mg/L	色度 /PCU	COD 去除率 /%	吨水能耗 /Kw·h
电催化 5min	691.8	1270	51.8	1.13

[0025] (2) 化工废水 (水样来源: 江苏常州某精细化工厂)

[0026]

	COD/mg/L	色度 /PCU	COD 去除率 /%	吨水能耗 /Kw·h
处理前	5047.0	100	--	--
电催化 2.5min	4656.7	86	7.7	0.61
电催化 5min	4030.8	74	20.1	1.22

[0027] 专利“电催化氧化技术处理低化学耗氧量废水的方法(公开号 CN 1458075A)”采用电催化技术处理含有机污染物的炼油厂二级处理废水,对于 COD 值在 45.3mg/L 至 131.9mg/L 的废水, COD 去除率在 50% 以上时需要耗时 30 至 90min。专利“一种阴阳两极协同电催化处理有机废水的装置及方法(公开号 CN1600699A)”所发明的电催化废水处理设备,处理 100mg/L 的含酚废水, COD 去除率达到 47.5% 时需要耗时 60min。而本发明电催化水处理设备处理 COD 值为 1434mg/L 的印染废水 COD 去除率达到 51.8% 仅需耗时 5min。处理速度大为提高,这对于工业应用上设备体积减小、设备造价降低具有重大意义。

