



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105883979 B

(45)授权公告日 2018.08.10

(21)申请号 201610394317.7

C02F 1/78(2006.01)

(22)申请日 2016.06.03

(56)对比文件

CN 205710010 U, 2016.11.23, 权利要求1-8.

CN 102913365 A, 2013.02.06, 全文.

CN 103889903 A, 2014.06.25, 全文.

CN 104787854 A, 2015.07.22, 全文.

JP 2005139052 A, 2005.06.02, 全文.

US 2015336817 A1, 2015.11.26, 全文.

CN 101243731 A, 2008.08.13, 全文.

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105883979 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(73)专利权人 成都科衡环保技术有限公司
地址 610072 四川省成都市高新区天府四街66号2栋5层4号

(72)发明人 张克江 吴文 吴树林 彭晓东

审查员 刘冬梅

(51)Int.Cl.

H05H 1/24(2006.01)

C02F 1/46(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 1/32(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

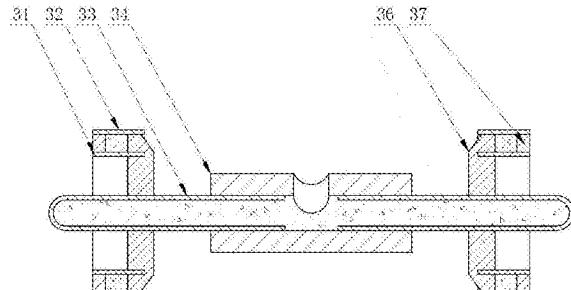
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54)发明名称

一种气液混合式低温等离子体发生器及集成装置

(57)摘要

本发明公开一种气液混合式低温等离子体发生器，阴极呈棒状，安装于密封的阴极管中；阳极为环形，安装于密封的阳极管中，阳极管安装于通风支架上，通风支架固定于阴极管中部，通风支架上设有贯通的进风道；阴极管上端突出于阳极，下端通过导线与高压脉冲电源连接；阳极内外两侧为阳极内管和阳极外管；阴极管、阳极内管和阳极外管的材质均为石英。所述阴极和阳极之间的放电区域通入的气体为加入雾化液体的气体。本发明的气液混合式低温等离子体发生器集成装置可以对油气田产出水及作业废水中难以降解的有机物进行快速有效降解，并可实现工业化规模生产，且具有体积小、重量轻、操作简单、免维护、运行成本低等特点。



1. 一种气液混合式低温等离子体发生器，其特征在于，包括：阴极和阳极，高压脉冲电源，阳极和阴极分别与高压脉冲电源的正极和负极连接；

阴极呈棒状，安装于密封的阴极管中；

阳极为环形，安装于密封的阳极管中，阳极管安装于通风支架上，通风支架固定于阴极管中部，通风支架上设有贯通的进风道；

阴极管上端突出于阳极，下端通过导线与高压脉冲电源连接；

阳极内外两侧为阳极内管和阳极外管；

阴极管、阳极内管和阳极外管的材质均为石英；

所述阴极和阳极之间的放电区域通入的气体为加入雾化液体的气体；

所述阴极管上端突出于阳极的外表面镀有纳米TiO₂锐钛矿；

所述阴极管的纳米TiO₂锐钛矿镀层厚为0.2~0.3mm；所述阳极和阴极的材质为60~80目紫铜颗粒。

2. 一种气液混合式低温等离子体发生器集成装置，其特征在于，包括壳体，权利要求1所述的气液混合式低温等离子体发生器；

其中壳体内设置有内筒，内筒连接有进气管，进气管上连接有液体雾化装置；

壳体上连接有进水管、出水管和排气管；

低温等离子体发生器的电极安装于内筒上，内筒通过低温等离子体发生器的支架的进风道与壳体连通；

镶嵌内筒上的水平方向和竖直方向均设置有至少两个低温等离子体发生器的电极；

低温等离子体发生器的阳极和阴极分别与高压脉冲电源的正极和负极相连；

所述壳体内设置有至少两个内筒；气道与进气口连通；外层水道和内层水道与进水口连通；

在气道的内外两层筒体上，低温等离子体发生器的双介质阻挡式电极为两两对接，即阴极连接为一体，且两端阴极突出于两个环形的阳极。

3. 根据权利要求2所述的一种气液混合式低温等离子体发生器集成装置，其特征在于，所述集成装置的嵌套结构为壳体内设置有四层内筒，从外到内依次构成外层水道、外层气道、中层水道、内层气道、内层水道；气道与进气口连通；水道与进水口连通。

一种气液混合式低温等离子体发生器及集成装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低温等离子体发生器,特别是用于处理油气田产出水及作业废水中难以生物降解有机物的气液混合式低温等离子体发生器集成装置。

背景技术

[0002] 随着水资源的枯竭及生态环境的恶化、对油气田开采业及石油化工行业的发展形成了严重制约,因此油气田产出水及作业废水的深度处理显得尤为迫切。

[0003] 目前对于废水中难生物降解有机物的处理方法主要有:

[0004] 芬顿氧化技术:是将 Fe^{2+} 和 H_2O_2 结合会产生羟基自由基 $\text{HO} \cdot$,它与污染物的反应会使有机物降解最终生成 CO_2 和 H_2O 。其技术优点是可氧化破坏多种有毒有害的有机物、反应条件温和、设备简单、适用范围较广。技术缺点是药剂使用量大、反应时间长、有些有机物还不能被降解。

[0005] 臭氧氧化技术:臭氧在水溶液中可与羟基 $\text{HO} \cdot$ 反应产生羟基自由基 $\text{HO} \cdot$,通过 $\text{HO} \cdot$ 与有机物进行氧化反应,臭氧的氧化能力虽然很强,但对设备的耐腐蚀性要求较高。目前在污染废水脱色、消毒、除臭等方面有较广泛的应用。

[0006] 光催化氧化技术:包括光激发氧化技术(O_3/UV)和催化氧化技术(TiO_2/UV)。氧化技术;主要以 O_3 、 H_2O_2 、 O_2 和空气作为氧化剂,在光辐射的作用下产生羟基自由基 $\text{HO} \cdot$,两者都是通过 $\text{HO} \cdot$,的强氧化性对有机物进行分解,氧化效果较好的是紫外光催化氧化技术。其优点是反应温和、氧化能力强,特别是在染料废水、表面活性剂、有机磷化物、多环芳烃等废水处理中能有效地进行光催化反应,使其转化为无机小分子,达到无害化处理的目的。缺点是紫外光的吸收范围窄,光能利用较效率低,其效率会受到催化剂性质、紫外线波长和反应器的限制,短波紫外线比长波紫外线效果好,但短波紫外线较难获得。光催化还要解决透光度的问题,有些污水的浊度较高色度较深都不利于光线的透过而影响催化效果。

[0007] 电催化氧化技术:电化学氧化是通过阳极表面上放电产生的羟基自由基 $\text{HO} \cdot$ 的氧化作用,与吸附在阳极上的有机物发生氧化反应,从而去除污染物的一项技术。其优点是装置设备简单、操作简单、价格便宜、阳极可以氧化污染物,改变阳极的材料就可以去除不同的有机物,阴极可以回收重金属。其缺点是可溶性电极消耗过大、设备效率偏低、运行成本过高。

[0008] 湿式空气氧化和湿式催化氧化技术;是在高温($120^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$)、高压(0.5~10MPa)、和催化剂(氧化物、贵金属)存在的条件下,以空气中的 O_2 为氧化剂在液相中将有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子或有机小分子的化学过程。

[0009] 超临界水氧化技术:与湿式氧化技术一样也是以水为液相主体,以空气中的氧为氧化剂在高温高压下的反应。该技术利用水在超临界状态($T_c > 374^\circ\text{C}$, $P_c > 22.05\text{MPa}$)下的特殊性质,从而使气体、有机物完全溶于水中,此时气液相界面消失,形成了均相氧化体系。由于消除了湿式氧化体系中存在的相间阻力,提高了反应速度,且在均相体系中氧化,自由基的活性更高,氧化程度也随之提高。其优点是均相反应速度快、分解有机物效率高、

无二次污染。缺点是设备需要高温高压、一次性投资大、运行成本高、需专业人员管理和维护、推广应用困难,从而制约了该技术的工程应用。

[0010] 超声氧化技术:主要是指频率在15KHz~1MHz的声波,在微小的区域内瞬间高温高压下产生羟基自由基的一项技术。另一种是超声波吹脱,主要用于废水中高浓度难降解的有机物的处理。以一定频率和压强的超声波瞬间加压与容 液时,在声波负压的作用下溶液中产生了空化泡,在随后声波正压下空化泡迅速崩解,整个过程在纳秒至微秒的时间内,气泡快速崩溃随着气泡内蒸汽相的绝热压缩,产生瞬间的高温高压,同时产生有强烈冲击力的高速微射流。进入空化泡的水蒸气在高温高压下发生分裂及链式反应,产生 HO^\bullet 、 HOO^\bullet 、 H^\bullet 、等自由基以及 H_2O_2 、 H_2 等物质。声化学反应的途径主要包括高温高压热解反应和自由基氧化反应两种。其优点是设备配套容易、操作简单、使用方便,可把有毒有机物降解为毒性较小甚至无毒小分子、降解速度快、不会造成二次污染。缺点是耗能大。

[0011] 综上所述的氧化技术、是目前国内外认同的废水处理中较为先进的高级氧化技术,有的已经推广应用,有的仅限于实验室或中试阶段。

[0012] 但上述方法对油气田产出水及作业废水的有机物的降解大都不理想,主要原因是油气田产出水及作业废水多为高盐水,常见的处理方法不适合高含盐的 环境。存在降解效率低、达标难度大、不能进行工业化规模生产等问题。

发明内容

[0013] 针对现有技术不足,本发明提供一种活性离子浓度高、气液相混式的高效低温等离子体污水处理装置。

[0014] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案包括:

[0015] 一种气液混合式低温等离子体发生器,包括:阴极和阳极,高压脉冲电源,阳极和阴极分别与高压脉冲电源的正极和负极连接;

[0016] 阴极呈棒状,安装于密封的阴极管中;

[0017] 阳极为环形,安装于密封的阳极管中,阳极管安装于通风支架上,通风支架固定于阴极管中部,通风支架上设有贯通的进风道;

[0018] 阴极管上端突出于阳极,下端通过导线与高压脉冲电源连接;

[0019] 阳极内外两侧为阳极内管和阳极外管;

[0020] 阴极管、阳极内管和阳极外管的材质均为石英。

[0021] 所述阴极和阳极之间的放电区域通入的气体为加入雾化液体的气体。

[0022] 所述阴极管上端突出于阳极的外表面镀有纳米 TiO_2 锐钛矿。

[0023] 所述阴极管的纳米 TiO_2 锐钛矿镀层厚为0.2~0.3mm。

[0024] 所述阳极和阴极的材质为60~80目紫铜颗粒。

[0025] 一种气液混合式低温等离子体发生器集成装置,包括壳体,所述的气液混合式低温等离子体发生器;其中壳体内设置有内筒,内筒连接有进气管,进气 管上连接有液体雾化装置;壳体上连接有进水管、出水管和排气管;低温等离子体发生器的电极安装于内筒上,内筒通过低温等离子体发生器的支架的进风道与壳体连通;镶嵌内筒上的水平方向和竖直方向均设置有至少两个低温等离子体 发生器的电极;低温等离子体发生器的阳极和阴极分别与高压脉冲电源的正极 和负极相连。

[0026] 所述壳体内设置有至少两个内筒。

[0027] 所述集成装置为嵌套结构,即内筒中还设置有内筒;从外到内依次构成外层水道、气道和内层水道;气道与进气口连通;外层水道和内层水道与进水口 连通;在气道的内外两层筒体上,低温等离子体发生器的双介质阻挡式电极为两两对接,即阴极连接为一体,且两端阴极突出于两个环形的阳极。

[0028] 所述集成装置的嵌套结构为壳体内设置有四层内筒,从外到内依次构成外层水道、外层气道、中层水道、内层水道;气道与进气口连通;水 道与进水口连通。

[0029] 本发明充分利用雾化气体,形成气液两相流,在气水组合状态下进行气中的脉冲电晕或流光放电,产生的等离子体直接与水接触,从而提供了较好的放 电区和传质区。进一步地,充分利用高压脉冲放电时产生紫外光,引入负载催化剂TiO₂的石英管作为介质,在高压脉冲放电产生的紫外光引发TiO₂的催化效应,促进更多的羟基自由基形成,增强对废水中有机物氧化分解;更进一步地,本发明对高压脉冲放电采用双介质阻挡放电形式,即阴极和阳极均采用石英管作为阻挡放电介质,高压放电时由于脉冲电流的作用,电极的放电端会产生高温电蚀现象,采用石英管作为阻挡放电介质,可有效地阻止电极的电蚀现象,可大幅提高电极的使用寿命。

[0030] 本发明中电极的导电体材质为60~80目紫铜颗粒,装入管内插入高压导线后密封,高压导线由高压引线密封装置引至高压脉冲电源。

[0031] 安装于阳极内管及阳极外管之间的密封材料材质为硅胶。

[0032] 通风支架的材质为硅胶,安装于阳极内管及阳极外管间的另一端,并将阴极管插入通风支架中间。

[0033] 阴极管对接在同一轴线上。

[0034] 高压脉冲放电过程可产生低温等离子体,它除了在其电场内产生高能电子外,还产生紫外光、臭氧和活性离子(-OH、-O、-H、O₃、H₂O₂)等。这一特性 可用来降解水中难以生物降解的有机物、并去除细菌等有害物质。

[0035] TiO₂受到高压脉冲放电时产生紫外光照射后,产生电子-空穴对,其中电子极易被水中溶解氧等氧化物质捕获,而空穴则可氧化吸附在TiO₂表面的有机物或先将吸附在TiO₂表面的-OH和H₂O氧化成羟基自由基,而羟基自由基则是在水中的氧化能力是最强的。

[0036] 本发明气液混合式低温等离子体发生器集成装置是将多个低温等离子体 发生器灵活方便的进行组合,可集成的形式为环形n层×2×8或;环形n层×2×16或;环形n层×2 ×32等不同形式。并通过安装固定,将环形n层×2×32套装在环形n层×2×16外,将环形n 层×2×8套装在环形n层×2×16内。形成一个等离子体发生器较为密集的集成装置。并且通过这种套装环形可将水分层,加大了等离子体与水的充分融合。因此气液混合式低温等离子体发生器集成装置具有降解效率高、重量轻、操作简单、免维护、运行成本低、可用于工业规模化生产等特点。

[0037] 本发明解决了现有油气田产出水及作业废水中的有机物降解技术的不足, 提供一种可以对油气田产出水及作业废水中难以降解的有机物进行快速有效降 解的方法及装置。

[0038] 本发明所具有的有益效果是:提供一种可以对油气田产出水及作业废水中难以生物降解的有机物进行快速有效的降解,并可实现工业化规模生产,且具 有体积小、重量轻、

操作简单、免维护、运行成本低等特点。

附图说明

- [0039] 图1是本发明阴极对接时的主视图；
- [0040] 图2是图1的左视图；
- [0041] 图3是图2的B-B剖视图；
- [0042] 图4是本发明气液相混式低温等离子体发生器集成装置的主视图；
- [0043] 图5是图4的剖面图；
- [0044] 图6是图5的II-II剖视图；
- [0045] 图7是本发明的气水分层示意图。

具体实施方式

- [0046] 下面结合附图对本发明的实施作进一步描述。
- [0047] 见图1至图7：
- [0048] 本发明一种气液混合式低温等离子体发生器，包括：阴极和阳极，高压脉冲电源，阳极和阴极分别通过高压导线7与高压脉冲电源的正极和负极连接；
- [0049] 阴极安装于密封的阴极管33中；
- [0050] 环形阳极安装于密封的阳极管中，阳极管安装于通风支架36上，通风支架固定于阴极管33中部，通风支架36上设有贯通的进风道；
- [0051] 阴极管33上端突出于阳极，下端通过导线与高压脉冲电源连接；
- [0052] 阳极内外两侧为阳极内管31和阳极外管32；阳极管上侧为密封环37，阳极管下侧与通风支架36为一体；
- [0053] 阴极管33、阳极内管31和阳极外管32的材质均为石英。
- [0054] 通风支架36的材质为硅胶，固定阳极内管和阳极外管并使之同心。
- [0055] 见图4至图7：
- [0056] 本发明的一种气液混合式低温等离子体发生器集成装置，包括壳体20，四层内筒，从外到内依次构成外层水道41、外环气道42、中层水道43、内环气道44、内层水道45；气液混合式低温等离子体发生器的阳极固定于内筒的筒壁上；外环气道42和内环气道44的阴极管在气体通道内两两通过阴极对接管34对接在同一轴线上。阴极对接管34材质为硅胶。
- [0057] 壳体20上设置有进水口1，进气口5；进气口5与分气缸8连接；进水口1与外层水道41、中层水道43、内层水道45连通。
- [0058] 内环气道44及外环气道42的筒壁材质为高密度工程塑料通过丝接气嘴、柔性气管与分气缸8连接，分气缸8与进气口连接，将压缩雾化气体经气道送入等离子体发生器的通风支架36端，雾化气体再经等离子体发生器15的脉冲放电区域进入液体中，当雾化气体的压力大于容器出水压力时，则液体不能通过等离子体发生器15的脉冲放电区域进入气道内。
- [0059] 在环形方向上，外环气道42平均分布16对电极，内环气道44平均分布8对电极。在竖直方向上，外环气道42电极安装的层数为10层，内环气道44电极安装的层数为9层。具体的安装数量可根据污水处理量、污水中COD的浓度及有机物的种类进行调整。

- [0060] 内筒通过固定板固定于壳体内。固定板分别通过螺栓与壳体和内筒连接。
- [0061] 进气管通过分气缸8与外环气道42、内环气道44连接。
- [0062] 外环气道42有外环气槽27围成、内环气道44有内环气槽13围成。
- [0063] 壳体20设有排气装置6，排气装置6与外层水道、中层水道43、内层水道45连通，排气装置6上设有手动阀及自动排气阀。
- [0064] 壳体下端设置有直通快插25。外环气道、内环气道分别通过排放管26与直通快插25连接，通过直通快插25的手动阀来检验集成装置内气压与载体容器内的水压是否平衡：当水压大于气压时打开手动阀有液体流出，当气压大于水压时打开手动阀则无液体流出。
- [0065] 壳体20上设置有进水口，用于连接供水网。
- [0066] 出水口22将载体容器内的水通过出水口连接回水网进行回收。
- [0067] 在污水处理时：
 - [0068] 由载体容器进水口接入供水管网，载体容器出水口接入回水网，载体容器进气口接入供气管网。
 - [0069] 先将设备供气阀打开，气压调整为0.1~0.11MPa左右，并打开排气装置上的阀门。
 - [0070] 将供水管网阀门打开后，流量调整为0.8~1米/秒(进水压力 0.09~0.1Mpa)。
 - [0071] 打开直通快插25的手动阀少许，看是否有水流出，若有水流出逐渐加大供气压力直到直通快插25的手动阀没有水流为止，在将直通快插25的手动阀关闭即可。
 - [0072] 打开高压脉冲电源，将高压脉冲电源输出电压调至0V后，再打开脉冲输出开关，逐步将输出脉冲电压调整至21.5~22KV，脉宽输出调整为10~15μs，观察在线仪表的COD指标，当COD>150mg/L时减小流量直到COD<150mg/L为止。
 - [0073] 综上所述，设备处理污水的能力与污水的COD浓度、有机物的种类及等离子体发生器的数量有关，因此在污水处理前要确认有机物的种类、COD的浓度、污水处理量等参数来确定等离子体发生器的数量及脉冲电源的功率。

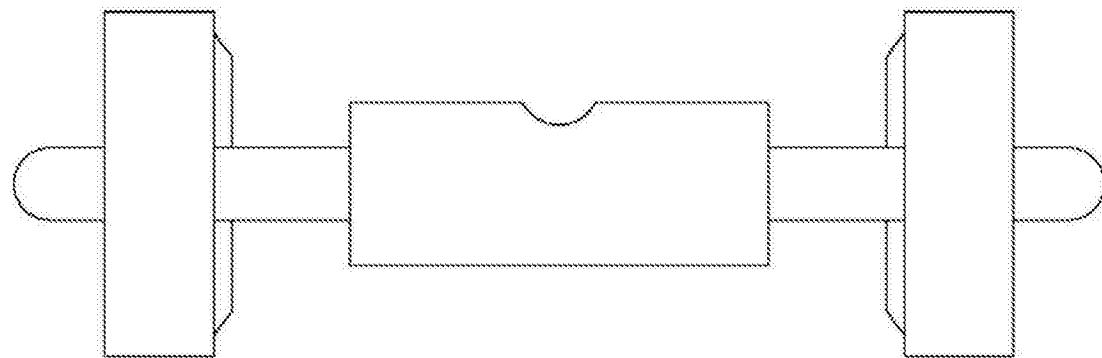


图1

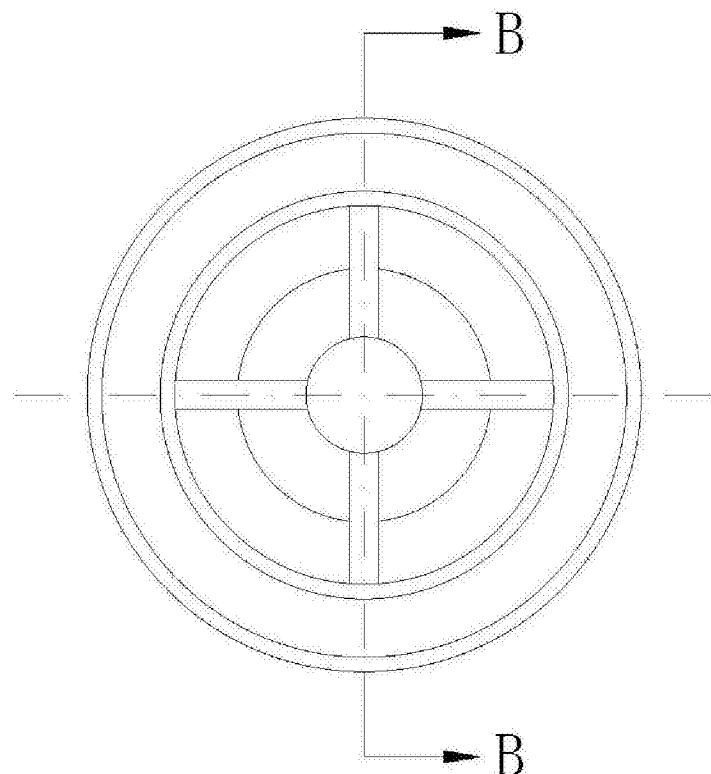


图2

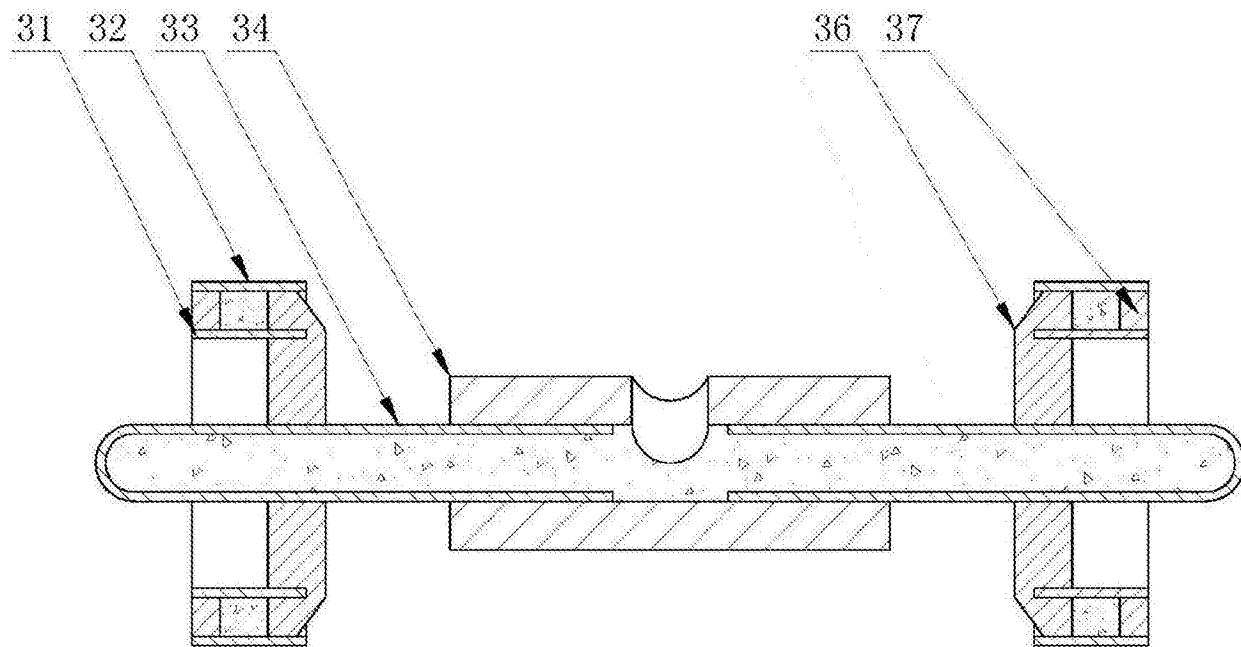


图3

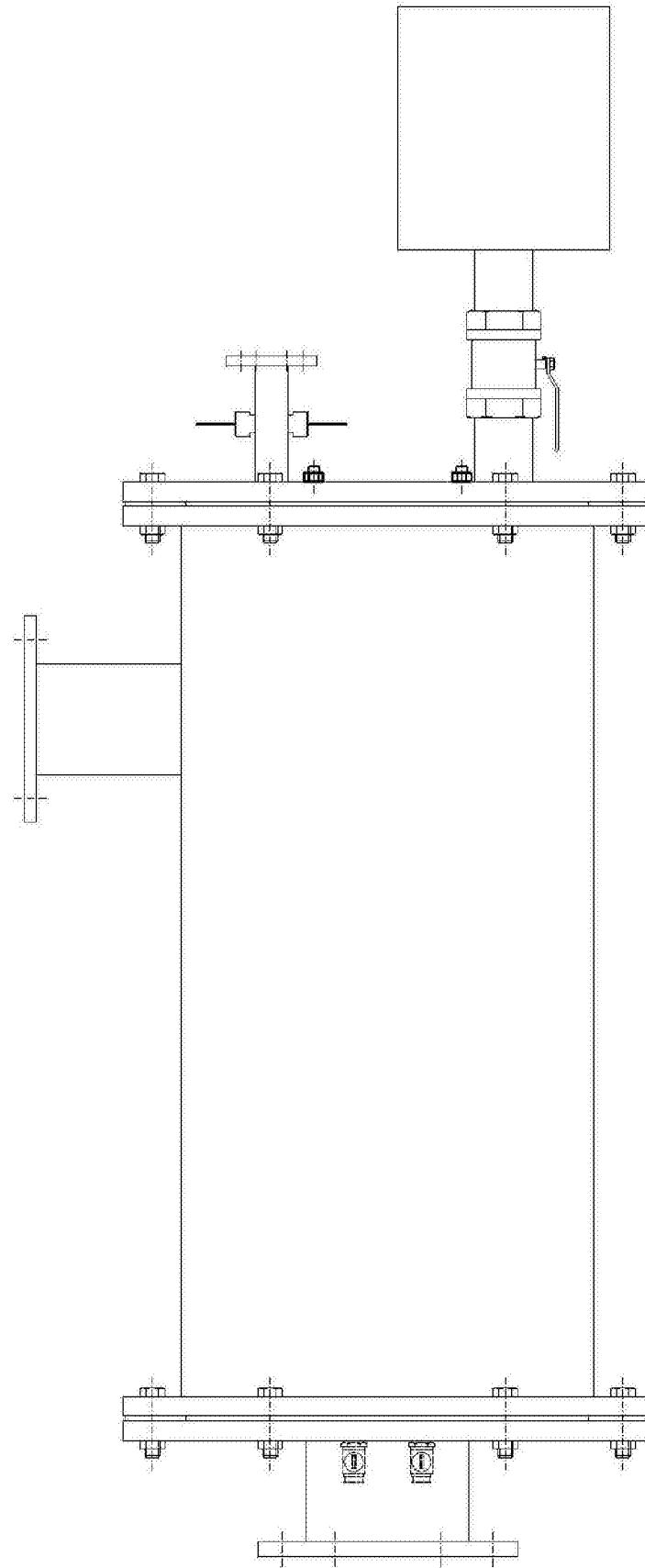


图4

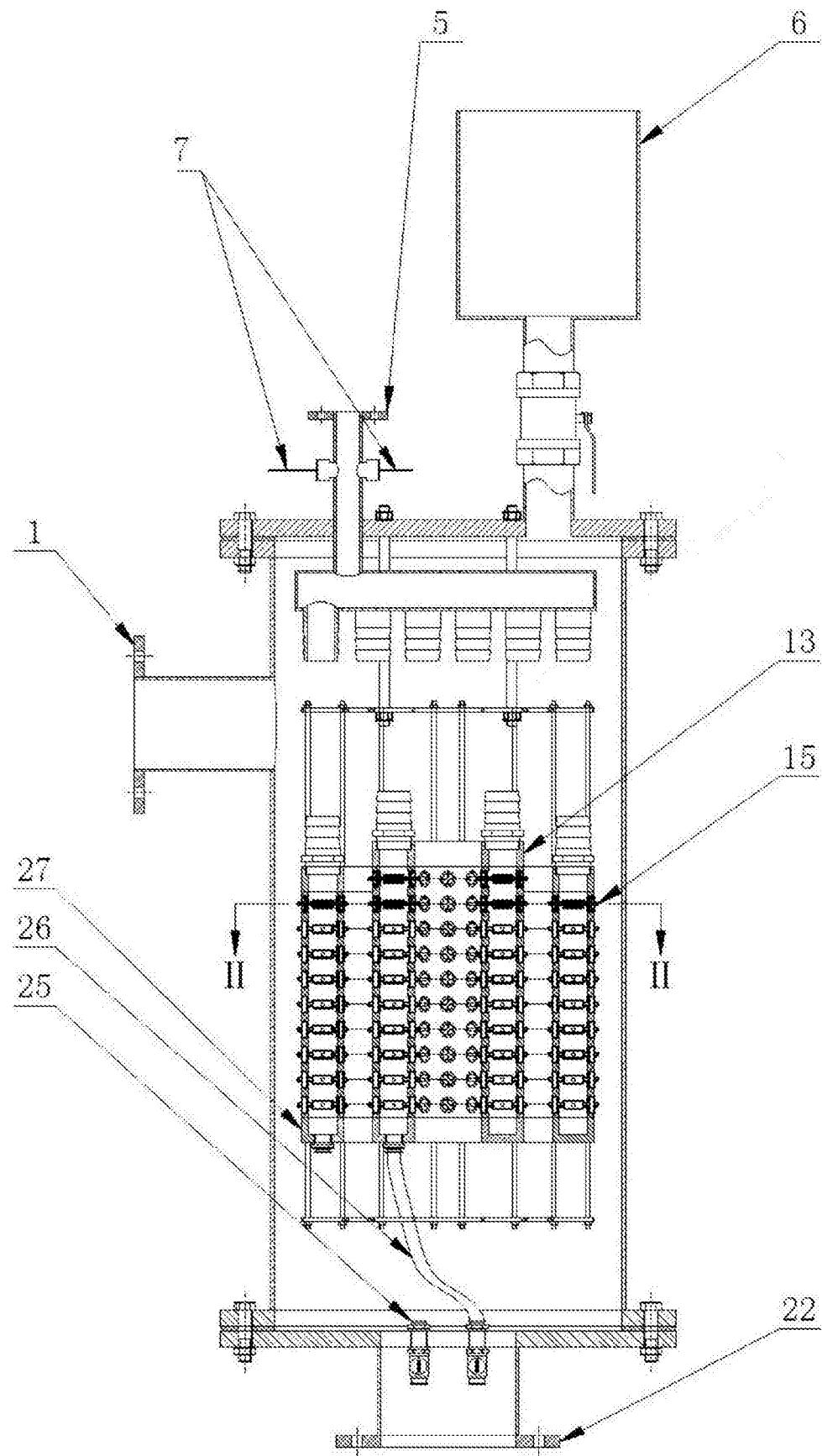


图5

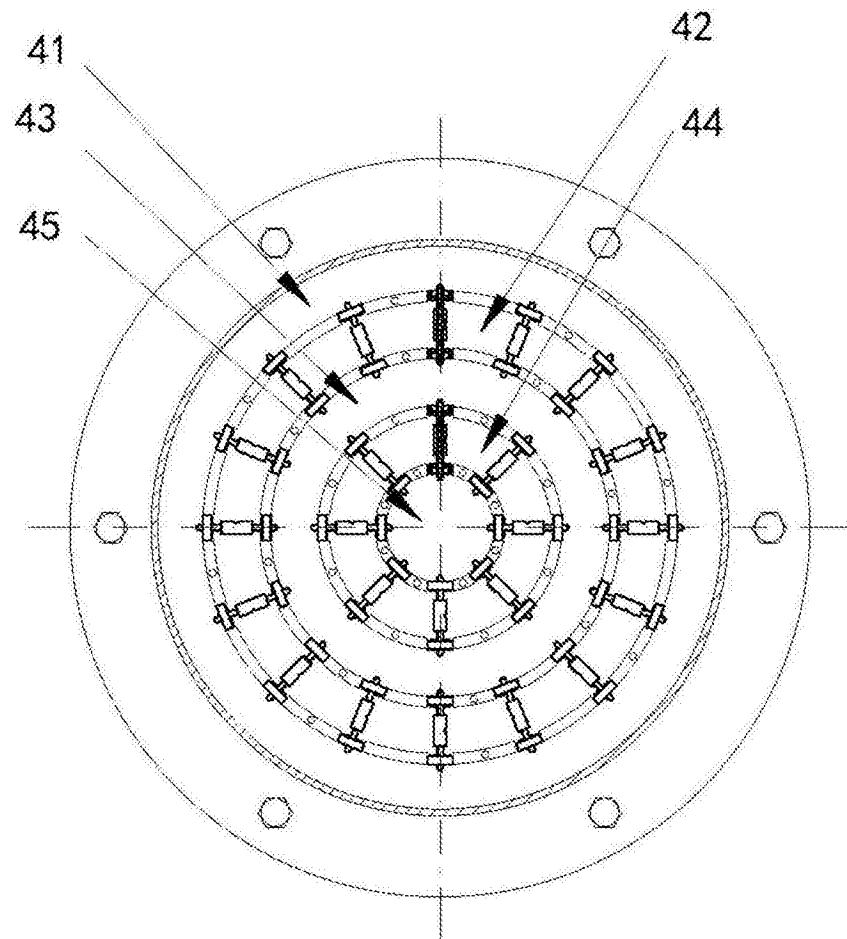


图6

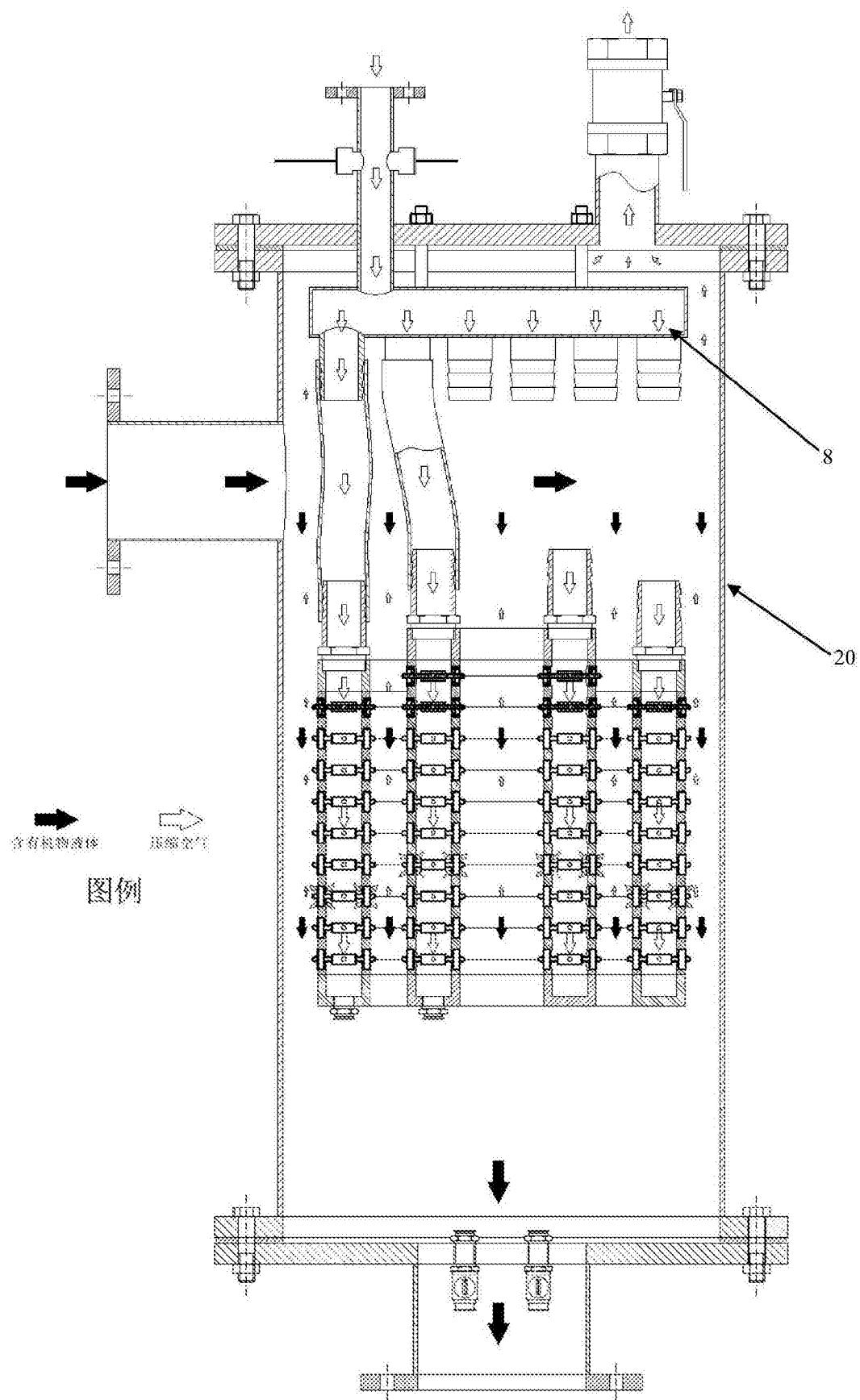


图7