



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116986687 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 03

(21) 申请号 202311107438.5

C02F 1/46 (2023.01)

(22) 申请日 2023.08.31

(71) 申请人 山东天泰环境科技有限公司

地址 250000 山东省济南市高新区天辰路
2177号联合财富广场4-305、306

申请人 青岛理工大学

青岛双瑞海洋环境工程股份有限公
司

(72) 发明人 封飞 江波 吴静丽 尉仕芳

谭述浩 王向洋 徐凤麒 郭宇

(74) 专利代理机构 济南领瀚专利代理事务所
(普通合伙) 37437

专利代理师 陈波

(51) Int.Cl.

C02F 1/461 (2023.01)

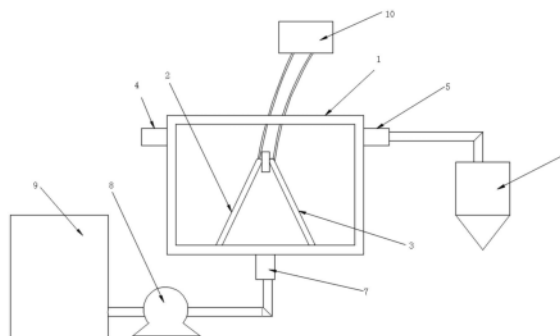
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化
反应器

(57) 摘要

本发明公开了一种无膜倾斜式非对称电极
电化学水软化反应器,涉及水处理技术领域,包
括用于进行电解反应的反应槽,所述反应槽的内
部设置有非对称网状阳极、非对称网状不锈钢阴
极,所述非对称网状阳极与非对称网状不锈钢阴
极以一定倾斜角度设置;所述反应槽的两侧分别
开设有阳极溢流水口与阴极溢流水口。本发明
通过采用网状式阴极,通过选择合理的网孔大
小及网目数,降低废水穿过阴极表面的阻力,增
加了废水中硬度离子与电极板的接触面积,提高
了硬度离子结晶效率,同时,在水流和气泡的作
用下,阴极表面的结晶物会被带离阴极表面,此
外,阴极的背面涂覆导电疏水材质,进一步有效
抑制了阴极表面结垢。



1. 一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,包括用于进行电解反应的反应槽(1),其特征在于,所述反应槽(1)的内部设置有非对称网状阳极(2)、非对称网状不锈钢阴极(3),所述非对称网状阳极(2)与非对称网状不锈钢阴极(3)以一定倾斜角度设置;

所述反应槽(1)的两侧分别开设有阳极溢流水口(4)与阴极溢流水口(5),所述阴极溢流水口(5)通过管道连接有结晶室(6),所述结晶室(6)用于阴极碱性出水以增强 CaCO_3 的沉淀;

所述反应槽(1)的底部设置有进水口(7),所述进水口(7)通过管道连接有蠕动泵(8),所述蠕动泵(8)的输入端连接有进水池(9),所述蠕动泵(8)用于从反应槽(1)下部进水。

2. 根据权利要求1所述的一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,其特征在于,所述非对称网状阳极(2)的正反两面使用不同的涂层,其正面涂绝缘材料,背面DSA、BDD、 Sb-SnO_2 、 PbO_2 、 Ti_4O_7 催化涂层。

3. 根据权利要求1所述的一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,其特征在于,所述非对称网状不锈钢阴极(3)的正反两面使用不同的涂层,其正面涂绝缘材料,背面涂超疏水导电材料。

4. 根据权利要求1所述的一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,其特征在于,所述非对称网状不锈钢阴极(3)选用不锈钢材料型号为304、304L、304N、316、316L、321。

5. 根据权利要求1所述的一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,其特征在于,所述非对称网状阳极(2)通过导线与电源(10)正极连接,所述非对称网状不锈钢阴极(3)通过导线与电源(10)负极连接,所述非对称网状阳极(2)与非对称网状不锈钢阴极(3)之间角度为 $0-20^\circ$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,其特征在于,所述反应槽(1)中待处理废水反应时间由水泵的进出水流速确定,控制废水在反应槽(1)中的停留时间为1-30min。

7. 根据权利要求1所述的一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,其特征在于,所述反应槽(1)中反应所使用的电流密度在 $1-30\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间。

一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器

技术领域

[0001] 本发明涉及水处理技术领域,具体是一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器。

背景技术

[0002] 矿物硬度化合物的附着沉积会引起结垢,而结垢现象通常是由 CaCO_3 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和沉淀引起,由于其会导致设备寿命的缩短和经济损失而在工业过程和家庭设施的各个方面引起了极大的关注,使用了添加阻垢剂、化学沉淀、离子交换和反渗透等方法来预防结垢,然而,这些技术有其固有的缺点,电化学软化技术因其环境友好、不需要额外试剂、能同时产氯消毒等优点在水软化领域受到了越来越多的关注。

[0003] 电化学沉积技术是常见的除硬技术,由于液膜传质阻力的存在,阴极电解水产生的 OH^- 会在阴极表面液膜内富集,形成局域强碱性氛围,从而驱动液膜内的硬度离子发生结晶反应,实现硬度离子的去除,在这一过程中,水垢源源不断地沉积在阴极表面,增大了电极电阻,削弱了电解水产生 OH^- 的效率;

[0004] 此外,由于离子向阴极表面扩散阻力的存在,持续增大电流密度无法实现除垢效率线性提升,此外,在常规电化学反应器中,阴阳极一般平行放置,电解反应主要发生在阴阳极的正对面,这导致电解产生的 H^+ 与 OH^- 发生对向迁移,并在本体溶液中发生中和反应,进一步降低了电化学除硬能效;

[0005] 提高电化学除硬效率的关键是避免电解产生的 OH^- 和 H^+ 间的中和反应,通过在阴阳极间内置隔离膜可以有效抑制酸碱中和反应的发生,使大部分 OH^- 进入本体溶液中并保持较高的浓度,驱动硬度离子在碱性溶液中发生均相结晶反应,从而实现电化学高效除硬。但是,使用过程中水垢会沉积在隔离膜表面,进而导致膜污染等一系列问题,增加了后续处理的风险,且隔离膜(例如,离子交换膜)的使用成本较高,因此,设计具有酸碱分离功能且阴极不结垢的无隔膜电化学反应器对于工业化推广电化学软化技术具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于:为了解决无隔膜电化学除硬过程中阴极表面结垢、酸碱利用不充分、除硬效果差的问题,提供一种无隔膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,包括用于进行电解反应的反应槽,所述反应槽的内部设置有非对称网状阳极、非对称网状不锈钢阴极,所述非对称网状阳极与非对称网状不锈钢阴极以一定倾斜角度设置;

[0008] 所述反应槽的两侧分别开设有阳极溢流水口与阴极溢流水口,所述阴极溢流水口通过管道连接有结晶室,所述结晶室用于阴极碱性出水以增强 CaCO_3 的沉淀;

[0009] 所述反应槽的底部设置有进水口,所述进水口通过管道连接有蠕动泵,所述蠕动泵的输入端连接有进水池,所述蠕动泵用于从反应槽下部进水。

[0010] 作为本发明再进一步的方案:所述非对称网状阳极的正反两面使用不同的涂层,其正面涂绝缘材料,背面涂DSA、BDD、Sb-SnO₂、PbO₂、Ti₄O₇催化剂。

[0011] 作为本发明再进一步的方案:所述非对称网状不锈钢阴极的正反两面使用不同的涂层,其正面涂绝缘材料,背面涂超疏水导电材料。

[0012] 作为本发明再进一步的方案:所述非对称网状不锈钢阴极选用不锈钢材料型号为304、304L、304N、316、316L、321。

[0013] 作为本发明再进一步的方案:所述非对称网状阳极通过导线与电源正极连接,所述非对称网状不锈钢阴极通过导线与电源负极连接,所述非对称网状阳极与非对称网状不锈钢阴极之间角度为0-20°。

[0014] 作为本发明再进一步的方案:所述反应槽中待处理废水反应时间由水泵的进出水流速确定,控制废水在反应槽中的停留时间为1-30min。

[0015] 作为本发明再进一步的方案:所述反应槽中反应所使用的电流密度在1-30mA/cm²之间。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0017] (1)改变了传统的电极放置方式,将电极以一定倾斜角度放置,该设计能够促进气泡不受阻碍地向上漂浮,抑制其交叉运动过程对H⁺和OH⁻对向迁移的促进作用,进而促进了酸碱分离;

[0018] (2)通过采用“非对称式电极”,通过在阴阳极的正反两面分别涂不同的涂层,电极的正对面涂绝缘涂层,使电解反应主要在电极背面,非对称电极电解背面产生的H⁺和OH⁻在水流、气泡等作用下从网状电极的背面脱离,有效抑制了H⁺与OH⁻间中和反应的发生;

[0019] (3)通过采用网状式阴极,通过选择合理的网孔大小及网目数,降低废水穿过阴极表面的阻力,增加了废水中硬度离子与电极板的接触面积,提高了硬度离子结晶效率,同时,在水流和气泡的作用下,阴极表面的结晶物会被带离阴极表面,此外,阴极的背面涂覆导电疏水材质,进一步有效抑制了阴极表面结垢。

附图说明

[0020] 图1为本发明的无膜非对称电极电化学软化方法的系统流程示意图;

[0021] 图2为本发明的实施例对称电极角度、非对称电极角度对酸碱分离效果影响的实验结果图;

[0022] 图3为本发明的实施例电流密度对非对称电极的酸碱分离效果的影响;

[0023] 图4为本发明的实施例对称电极角度、非对称电极角度对钙硬去除效率的影响;

[0024] 图5为本发明的实施例使用对称电极及非对称电极时电流密度对钙硬去除效率的影响。

[0025] 图中:1、反应槽;2、非对称网状阳极;3、非对称网状不锈钢阴极;4、阳极溢流水口;5、阴极溢流水口;6、结晶室;7、进水口;8、蠕动泵;9、进水池;10、电源。

具体实施方式

[0026] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于

本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。在本发明的描述中,需要说明的是,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”、“设置”应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。下面根据本发明的整体结构,对其实施例进行说明。

[0028] 请参阅图1至图5,本发明实施例中,一种无膜倾斜式非对称电极电化学水软化反应器,包括用于进行电解反应的反应槽1,反应槽1的内部设置有非对称网状阳极2、非对称网状不锈钢阴极3,非对称网状阳极2与非对称网状不锈钢阴极3以一定倾斜角度设置;

[0029] 反应槽1的两侧分别开设有阳极溢流水口4与阴极溢流水口5,阴极溢流水口5通过管道连接有结晶室6,结晶室6用于阴极碱性出水以增强 CaCO_3 的沉淀;

[0030] 反应槽1的底部设置有进水口7,进水口7通过管道连接有蠕动泵8,蠕动泵8的输入端连接有进水池9,蠕动泵8用于从反应槽1下部进水;

[0031] 非对称网状阳极2的正反两面使用不同的涂层,其正面涂绝缘材料,背面涂DSA、BDD、 Sb-SnO_2 、 PbO_2 、 Ti_4O_7 催化剂;

[0032] 非对称网状不锈钢阴极3的正反两面使用不同的涂层,其正面涂绝缘材料,背面涂超疏水导电材料;

[0033] 非对称网状不锈钢阴极3选用不锈钢材料型号为304、304L、304N、316、316L、321;

[0034] 非对称网状阳极2通过导线与电源10正极连接,非对称网状不锈钢阴极3通过导线与电源10负极连接,非对称网状阳极2与非对称网状不锈钢阴极3之间角度为 $0-20^\circ$;

[0035] 反应槽1中待处理废水反应时间由水泵的进出水流速确定,控制废水在反应槽1中的停留时间为1-30min;

[0036] 反应槽1中反应所使用的电流密度在 $1-30\text{mA}/\text{cm}^2$ 之间。

[0037] 在本实施例中:需要补充说明的是:阴阳极正面选用的绝缘材料有水性金属氟碳漆、特氟龙涂料、纳米二氧化硅涂层、缩醛、聚酯亚胺、聚酰亚胺电绝缘漆等;背面选用的超疏水导电材料为氟化电子纳米涂层剂X25、道康宁184(聚二甲基硅氧烷)、硬脂酸、肉豆蔻酸等;

[0038] 在不使用隔膜的情况下,通过对电极涂层改性及改变电极的放置方式(电极之间形成一定夹角)以实现酸碱分离及阴极表面阻垢,使用“非对称”电极使电解反应主要发生于不对称电极的外表面,使溶液中晶格离子更易进入电极/溶液界面处,界面处的物质(H^+ 、 OH^-)更易扩散进入本体溶液,流动的水体、网孔状的“非对称”电极及倾斜的电极放置方式有利于减少电极上气泡的聚集,促进 H^+ 与 OH^- 的分离,而且电极背面的超疏水导电材料的存在能够有效抑制电极表面结垢,反应的化学(离子)方程式为:

[0039] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

[0040] $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

[0041] $2H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$

[0042] $OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

[0043] $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$

[0044] $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow 2Mg(OH)_2 \downarrow$

[0045] 具体实验操作如下：

[0046] 实施例1：

[0047] 用无水硫酸钠配制电导率为3.0mS/cm的电解质溶液，初始pH为6.92，电化学电解单元分别采用非对称DSA网、对称DSA网为阳极（阴阳极正面电解、电极平行放置），非对称不锈钢网、对称不锈钢网为阴极，阴阳极之间夹角分别为0°、5°、10°、15°、20°，在阴阳极上方用绝缘挡板隔开，在进水流速为240mL/min，电流密度为15mA/cm²条件下进行实验，处理结果如图2所示。

[0048] 实施例2：

[0049] 用无水硫酸钠配制电导率为3.0mS/cm的电解质溶液，初始pH为6.92，电化学电解单元采用非对称DSA网为阳极，非对称不锈钢网为阴极，阴阳极之间夹角为5°，在阴阳极上方用绝缘挡板隔开，在进水流速为240mL/min，电流密度为3mA/cm²、5mA/cm²、10mA/cm²、15mA/cm²、20mA/cm²条件下进行实验，处理结果如图3所示。

[0050] 实施例3：

[0051] 用无水氯化钙、硫酸镁、碳酸氢钠、无水硫酸钠配制含有钙硬（以CaCO₃计）400mg/L、镁硬100mg/L、总碱度400mg/L、Ca²⁺与HCO₃⁻摩尔比为1:2、电导率为3.2mS/cm的模拟料液。电化学电解单元分别采用非对称DSA网、对称DSA网为阳极，非对称不锈钢网、对称不锈钢网为阴极，阴阳极之间夹角分别为0°、5°、10°、15°、20°，在阴阳极上方用绝缘挡板隔开，在电流密度为15mA/cm²，进出水流速为240mL/min的条件下进行实验，处理结果如图4所示。

[0052] 实施例4：

[0053] 用无水氯化钙、硫酸镁、碳酸氢钠、无水硫酸钠配制含有钙硬（以CaCO₃计）400mg/L、镁硬100mg/L、总碱度400mg/L、Ca²⁺与HCO₃⁻摩尔比为1:2、电导率为3.2mS/cm的模拟料液。电化学电解单元采用非对称DSA网为阳极，非对称不锈钢网为阴极，阴阳极之间夹角为5°，在阴阳极上方用绝缘挡板隔开，在电流密度为3mA/cm²、5mA/cm²、10mA/cm²、15mA/cm²、20mA/cm²，进水流速为240mL/min的条件下进行实验，处理结果如图5所示。

[0054] 以上所述的，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

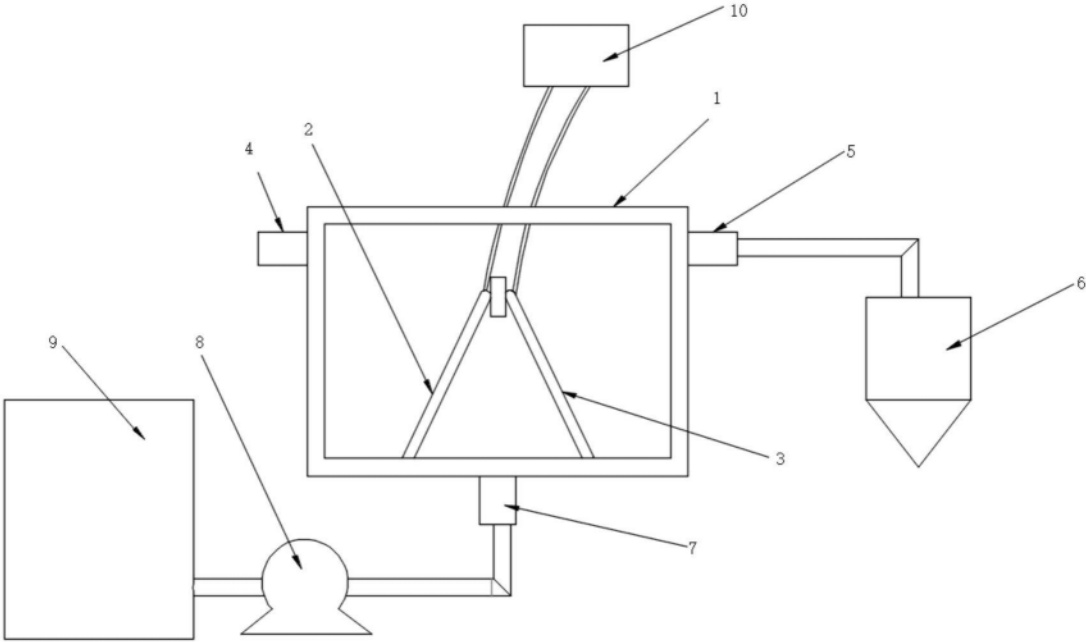


图1

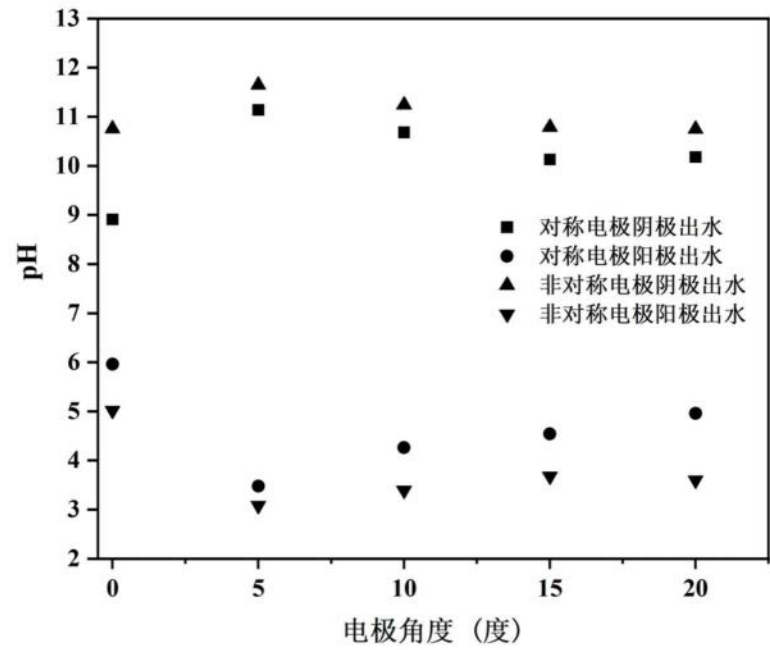


图2

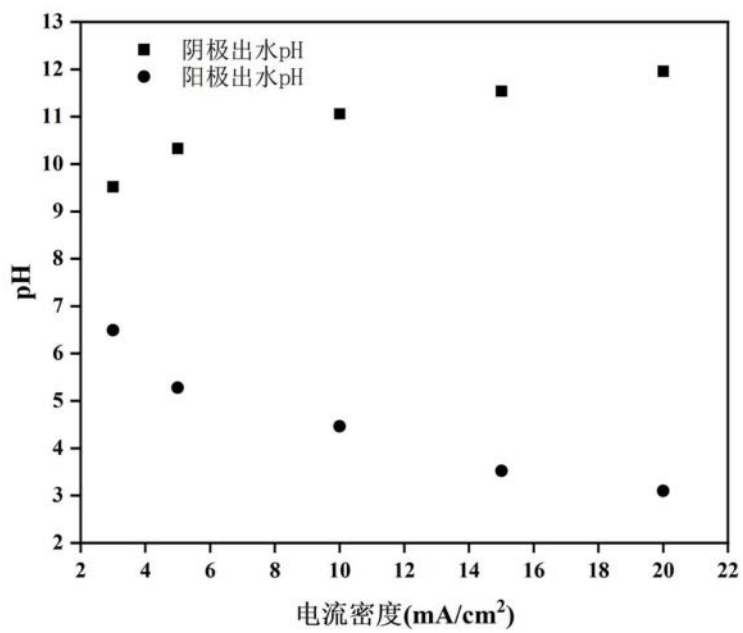


图3

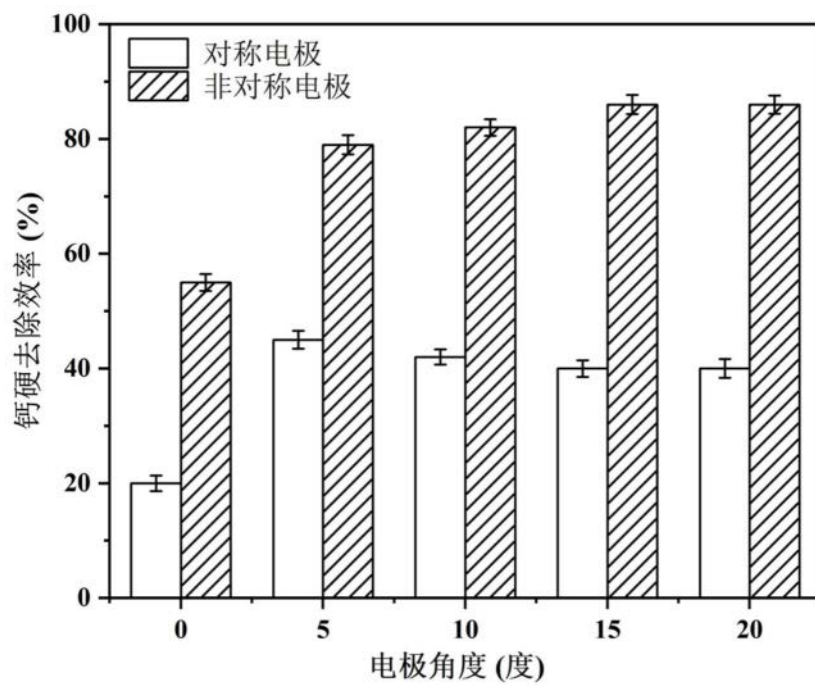


图4

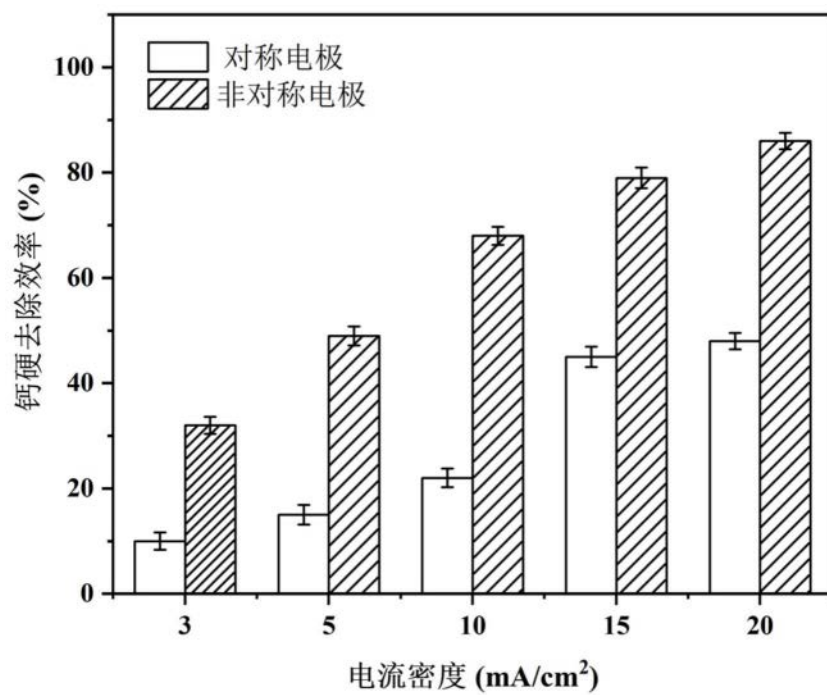


图5