



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 204918095 U

(45) 授权公告日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201520324839. 0

(22) 申请日 2015. 05. 20

(73) 专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 徐晓军 李天国 朱丽云 刘伟
刘树丽 凤世林 孙涵 王凯瑞

(51) Int. Cl.

C02F 1/461(2006. 01)

C02F 1/463(2006. 01)

C02F 1/58(2006. 01)

C02F 1/62(2006. 01)

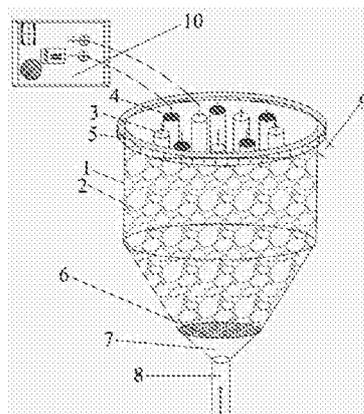
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 实用新型名称

一种流化态电催化内电解装置

(57) 摘要

本实用新型公开了一种同时去除废水中重金属及有机污染物的流化态电催化内电解装置,属于环境科学技术领域;该装置反应器主体、填料、阴极、阳极、溢流堰、预分布器、进水口、出水口、电源;该装置结构简单、处理能力和效率高,易实现反应器电势和反应速率均匀分布和解决填料的板结和钝化等问题,在重金属和有机污染物的协同去除方面具有广阔应用价值和前景。



1. 一种流化态电催化内电解的装置,其特征在于:包括反应器主体(1)、填料(2)、阴极(3)、阳极(4)、溢流堰(5)、预分布器(7)、进水口(8)、出水口(9)、电源(10);预分布器(7)设置在反应器主体(1)的下部并与其密封连接,预分布器(7)包括内室、预分布板(6),预分布板(6)设置在内室上端,预分布板(6)上开有孔,预分布器(7)的下端设有进水口(8),进水口(8)与内室连通;反应器主体(1)上端设置有溢流堰(5),出水口(9)设置在反应器主体(1)上端并与溢流堰(5)连通,阴极(3)、阳极(4)设置在反应器主体(1)内,阳极(4)和阴极(3)分别与电源(10)的正负极连接;反应器主体(1)的内部装有填料(2)。

2. 根据权利要求1所述的流化态电催化内电解的装置,其特征在于:所述反应器主体(1)的上端为中空圆柱体,下端为中空倒圆锥台。

3. 根据权利要求1或2所述的流化态电催化内电解装置,其特征在于:预分布板(6)上孔的孔径为1~4mm,开孔率为45~60%。

4. 根据权利要求3所述的流化态电催化内电解装置,其特征在于:所述阳极(5)为铁电极材料和/或铝电极材料制得的电极棒,阴极(3)为石墨电极棒,阳极之间、阴极之间或阴阳极之间的间距为2~6cm。

一种流化态电催化内电解装置

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种同时去除废水中重金属及有机污染物的流化态电催化内电解装置,属于环境保护技术领域。

背景技术

[0002] 随着工农业的快速发展,我国重金属污染物的排放量不断增加。近几年,随着重金属在环境中的不断积累,重大污染事件频频发生,严重威胁着人民的生命财产安全,形势极为严峻。据统计,我国近 1/6 的耕地受到不同程度的重金属污染,造成大量粮食重金属超标,大约 36% 的膳食铅摄入量超过安全限量。为此,国家先后出台了一系列政策和法律法规,以期消减重金属的排放,减轻重金属环境污染问题,特别是含重金属废水排放的污染问题。重金属污染控制是我国当前环境污染控制的重点,又是难点。近年来,随着研究的深入学者们逐渐认识到,许多实际废水中不仅含有重金属离子,而且还存在有机污染物,如有色金属浮选废水、垃圾渗滤液、电镀废水等。这个事实对污水处理技术提出了更高的要求,即能够同时去除重金属离子和降解有机污染物,因此开发高效经济的重金属有机复合废水处理技术显得十分重要和迫切。

[0003] 重金属废水处理方法主要有中和沉淀法、硫化物沉淀法、混凝沉淀法、离子交换法、吸附法等。但传统方法存在去除效率低、处理时间较长、易造成二次污染、难以实现重金属资源回收等问题,所以在实际应用中受到了限制。离子交换法、吸附法等则因其处理成本较高、使用限制条件较多、运行稳定性较差等,导致在实际中也难得到较广泛应用。而常用有机废水的处理方法有生物处理法、絮凝沉淀-气浮法、化学氧化法(次氯酸、氯气等化学氧化试剂)、Fenton 氧化、臭氧氧化法以及其他高级氧化技术。但众多均未能实现或研究重金属及有机污染物的同时去除。例如,浮选废水中含有除含有大量重金属外,还含有捕收剂、起泡剂、有机活化剂、抑制剂、分散剂等有机污染物。由于目前缺乏高效经济的去除重金属及浮选药剂等有机污染物处理方法,实际有色金属选矿浮选行业废水仍然采取排入尾矿库的处理方式进行自然处理,通常无法满足回用和达标排放要求,存在较大的环境风险。也正是如此,在发展与环境保护的矛盾日益突出的今天,相关重金属有机复合废水的处理已逐渐成为制约有色金属行业发展的主要因素。

[0004] 在众多处理方法中,电化学水处理技术因清洁、绿色环保,不会或很少产生二次污染物,易于实现重金属等资源的回收利用受到学术界的广泛关注。其中,微电解法具有使用范围广、工艺简单等特点。在染料、印染、医药、石油化工以及燃料生产等难生物降解有机废水的预处理、脱色以及重金属废水处理等方面具有显著效果。

[0005] 但微电解法仅利用其自身腐蚀原电池电位来催化重金属离子在阴极的电沉积,而腐蚀原电池能产生的过电位相对又较小,催化金属电沉积能力有限,进而导致了微电解法处理废水时间较长、效率偏低、出水残留离子浓度偏高。而单独电解法,在一般电解电压条件下,出水金属离子浓度相对还较高,不能达到排放或回用标准要求,为了获得较低的出水金属离子浓度就必须以几何形式增加电解电压,能耗也几何形式增长,最终导致处理成本

过高。

[0006] 流化床电极因为阴极导电颗粒的流化态运动而拥有较大的液固接触表面积,并且由于阴极导电颗粒的流化态运动而改善了床层中的传质条件,降低了传质阻力,从而电化学极化和浓差极化得到降低很高了传质速率。同时流化床电极因为比普通的平板电极拥有更大的比表面积,所以即使在很高的电流强度下阴极电流密度也很低,在降低能耗方面有着重要意义。流化床电极比固定床更容易实现流化床层内的电势和反应速率均匀分布,所以更适合反应的连续操作,并且在低浓度溶液和反应活化能较高的一般电极处理效果不佳的反应下反而具有较好的处理效果。

[0007] 基于上述电解、微电解和流化态电极的优缺点分析,为开发高效经济的重金属废水处理技术,本实用新型就传统微电解在处理含重金属废水时存在的局限性,将电催化、微电解和流化床电极等技术有机的整合于一体,开发一种新型的重金属废水处理技术,即流化态电催化内电解技术,以达能高效去除重金属废水中的重金属的目的,并能最大程度回收废水中金属资源。

发明内容

[0008] 本实用新型目的在于提供一种流化态电催化内电解的装置,该装置将流化态、电催化和内电解有机融合为一体,充分发挥各自的优势,提高对含重金属和有机污染物复合废水的处理效果。

[0009] 上述装置包括反应器主体 1、填料 2、阴极 3、阳极 4、溢流堰 5、预分布器 7、进水口 8、出水口 9、电源 10;预分布器 7 设置在反应器主体 1 的下部并与其密封连接,预分布器 7 包括内室、预分布板 6,预分布板 6 设置在内室上端,预分布板 6 上开有孔,预分布器 7 的下端设有进水口 8,进水口 8 与内室连通;反应器主体 1 上端设置有溢流堰 5,出水口 9 设置在反应器主体 1 上端并与溢流堰 5 连通,阴极 3 和阳极 4 设置在反应器主体 1 的内部,阳极 4 和阴极 3 分别与电源 10 的正负极连接;反应器主体 1 的内部装有填料 2;

[0010] 所述反应器主体 1 的上端为中空圆柱体,下端为中空倒圆锥台;有利于布置预分布器 7,预分布器 7 由倒三角内室和预分布板 6 组成,其中预分布板上孔的孔径小于填料颗粒粒度,孔径为 1~4mm,开孔率为 45~60%。

[0011] 外电场采用在反应器中固定阵列式电极棒引入,能够灵活调节合适的催化电极数量及极间距,适合大规模反应器。所述阳极为铁电极材料和 / 或铝电极材料制得的电极棒(两者混合时以任意比),阴极为石墨等惰性电极,电极间间距为 2~6cm(包括阳极之间、阴极之间、阴阳极之间);整个反应器内填充零价铁、铜、铝、碳等中的任意两种或多种组合的内电解填料,填料在泵入废水的冲击作用下处于流化态,流化态强度可通过调控废水流速控制,具体填料颗粒粒径在 20~100 目之间有利于实现填料流化态和保证高效的去处效率。

[0012] 本实用新型装置实现废水重金属及有污染物的高效经济的同时去除,反应器的设计依托的主要原理如下:

[0013] 本实用新型的设计以较为经济的内电解法为基础,为强化内电解反应体系的吸附、氧化还原反应、絮凝沉淀等去除效应机制,本实用新型设计引入了电催化技术。电催化的引入主要基于以下理论:课题组研究表明电催化作用于铁、碳等内电解体系中,首先,能够加速内电解体系零价铁的腐蚀速率,能够在提高内电解体系的电流密度的同时增加二

价、三价铁(铝)及氢氧化铁(铝)复合胶体的产生量;其次,使得内电解反应体系中可提供更高的过电位,降低氧化还原反应的活化能,并增加铁、碳等颗粒表面的金属还原沉积、吸附等的反应活性位点数量,SEM 现象表征了有无电催化存在条件下 Cu^{2+} 在活性炭阴极还原沉积形貌特征。

[0014] 另外,铁、碳内电解反应过程中容易出现填料板结、失活等问题,为此结合课题组的研究,流化床技术被引入了反应器设计中,流化态的设计不仅能够克服固定床反应器处理过程易于板结、失活等问题影响反应速率、处理能力;而且通过调控流速,整个反应器内导电填料颗粒处于流化态状态,使得反应体系拥有较大的液、固接触表面积,与固定床相比,层中的传质条件得到有效改善床,从而降低传质阻力,减少体系的电化学极化和浓差极化,有效加强体系的液相、液固两相之间的传质速率和电子传递能力。

[0015] 本新型流化态电催化内电解反应装置实现废水中重金属及有机污染物同时高效的去除;采用的具体技术方案为:含重金属及有机污染物的复合废水经过或不经过预处理,废水预处理的方式为常用预处理方式(没有特定要求),预处理主要去除废水中的大件垃圾、大颗粒漂浮物 SS、预调节 pH 等,预处理后的重金属有机复合废水经水泵泵入流化态电催化内电解装置中,通过预分布器分流,流化态强度由进水流速调节,废水经流化态电催化铁、碳填料层处理后,一般调节废水流速为 20~25mm/s;调节 pH 至 3.0~5.0 (pH 调节可采用石灰石、废酸、废碱等酸碱试剂);电压为 9~12V,室温下废水在曝气或不曝气情况下运行处理 30~60min 后,由反应器上方经溢流堰后排出。流化态电催化内电解反应装置出水经铁、铝氢氧化物胶体自絮凝沉淀、固液分离等后处理设施处理后出水可满足废水排放标准要求或回用于生产。

[0016] 本实用新型所述外电场是直流电场、交流电场和脉冲电场中的一种电场或几种电场,电场输入电压为 9~12V,而电解或电絮凝则需要较高输出电压才能达到较高效率去除效果。

[0017] 本实用新型所述的内电解填料可以是铁、铜、铝、碳等中的任意两中或多中组合,填料床层形式为流化床。本实用新型所述流化态电催化内电解反应器出水的后处理方式自絮凝沉淀,该后处理操作简单,仅需调节 pH,不用外加絮凝剂,即利用流化态电催化内电解反应生成的氢氧化铁、氢氧化铝等纳米胶体物质,通过自絮凝、共沉淀及吸附等作用进一步去除残留的重金属和有机污染物,自絮凝调节 pH 为 7~9,上清液即可达标外排。

[0018] 本实用新型去除废水中重金属离子的作用机制是在电催化作用下重金属离子在较大比表面积的填料表面电化学还原沉积(如铜离子被还原为单质铜)和电化学反应生成铁、铝的氢氧化物胶体絮凝、沉淀而得于快速去除。

[0019] 本实用新型去除废水中有机污染物的作用机制是通过电化学还原脱出有机污染物中的毒性基团(如卤素、磺酸、硝基、羟基等基团);而脱出毒性基团后的有机污染物中间体被电化学反应原位产生的 $[\text{O}]$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH}$ 等活性氧化物质氧化分解为无机物或有机小分子。

[0020] 本实用新型为保证同时有效的处理重金属和有机污染物,可采取分步控制该反应器条件或两个流化态电催化内电解反应装置串联使用,首先控制该反应器(或串联的前反应器)为无氧环境,保证体系处于较低电位状态,有利于污染物的还原反应;而后该反应器(串联的后反应器)进行曝气,曝气可以采用空气或纯氧曝气,使得体系处于较高电位状态,

有利于羟基自由基的生成,高效氧化除去有机污染物。

[0021] 本实用新型中该方法处理出水可根据实际用途或排放情况再经过一定的后处理,出水后处理采用的废水处理中常用的处理方法。

[0022] 本实用新型流化态电催化内电解法,基于其设计理念与现有技术相比具有以下优点:(1)相比传统内电解,本实用新型重金属及有机污染物反应速率、去除效率较高;并且由于其处理的高效性,所开发的反应设备小,节约土地资源。(2)本实用新型通过填料的流化态设计,有效的克服了传统微电解填料容易板结、失活的缺点,提升系统的处理复合。(3)与常规化学沉淀法相比,本实用新型得到的污泥量小,沉淀物中金属含量高,容易实现金属资源的回收。(4)本实用新型可同时高效的去除重金属和有机污染物,且为环境友好型、操作简单、无二次污染。

附图说明

[0023] 图1为本实用新型结构示意图;

[0024] 图2为本实用新型俯视结构示意图;

[0025] 图中:1-反应器主体,2-填料,3-阴极,4-阳极,5-溢流堰,6-预分布板,7-预分布器,8-进水口,9-出水口,10-电源。

具体实施方式

[0026] 下面通过附图和实施例对本实用新型作进一步详细说明,但本实用新型的保护范围不局限于所述内容。

[0027] 实施例1:本装置包括反应器主体1、填料2、阴极3、阳极4、溢流堰5、预分布器7、进水口8、出水口9、电源10;预分布器7设置在反应器主体1的下部并与其密封连接,预分布器7包括内室、预分布板6,预分布板6设置在内室上端,预分布板6上开有孔,预分布器7的下端设有进水口8,进水口8与内室连通;反应器主体1上端设置有溢流堰5,出水口9设置在反应器主体1上端并与溢流堰5连通,阴极3和阳极4设置在反应器主体1的内部,阳极4和阴极3分别与电源10的正负极连接;反应器主体1的内部装有填料2;反应器主体1的上端为中空圆柱体,下端为中空倒圆锥台;预分布板6上孔的孔径为2mm,开孔率为45%;所述阳极5为铁电极材料制得的电极棒,阴极3为石墨电极棒,阳极之间、阴极之间、阴阳极之间的间距均为3cm;所述填料2为铁、碳按质量比3:1,铁填料颗粒粒径为20目,碳填料颗粒粒径为20目(图1、2)。

[0028] 以上述装置用于处理含 Cu^{2+} 冶炼废水,铜离子初始浓度100mg/L,在进水流速22mm/s,外电源电压为12V,电解质浓度0.1mol/L(Na_2SO_4),初始pH=4,经过所述实用新型流化态电催化内电解反应器处理30min后清液经调节pH为7絮凝沉淀处理20min后,出水中残留 Cu^{2+} 浓度为0.001mg/L,去除率高达99.99%,均达到《地表水环境质量》I类标准(0.01mg/L)。而在相同条件下,以电解和单独铁碳内电解处理后废水中 Cu^{2+} 残留浓度分别为:11.01mg/L、0.268mg/L;流化态电催化强化内电解与单独内电解 Cu^{2+} 还原沉积形貌特征SEM对比表征分析;实例表明流化态电催化内电解技术与单独铁碳内电解和单独电解法相比,明显提高了重金属的去除效率。证明,电催化和流化床技术能够强化铁碳内电解法对重金属的去除能力,本实用新型在重金属废水的处理方面具有广阔的应用价值。

[0029] 实施例 2:本装置包括反应器主体 1、填料 2、阴极 3、阳极 4、溢流堰 5、预分布器 7、进水口 8、出水口 9、电源 10;预分布器 7 设置在反应器主体 1 的下部并与其密封连接,预分布器 7 包括内室、预分布板 6,预分布板 6 设置在内室上端,预分布板 6 上开有孔,预分布器 7 的下端设有进水口 8,进水口 8 与内室连通;反应器主体 1 上端设置有溢流堰 5,出水口 9 设置在反应器主体 1 上端并与溢流堰 5 连通,阴极 3 和阳极 4 设置在反应器主体 1 的内部,阳极 4 和阴极 3 分别与电源 10 的正负极连接;反应器主体 1 的内部装有填料 2;反应器主体 1 的上端为中空圆柱体,下端为中空倒圆锥台;预分布板 6 上孔的孔径为 1mm,开孔率为 60%;所述阳极 5 为铝电极材料制得的电极棒,阴极 3 为石墨电极棒,阳极之间、阴极之间、阴阳极之间的间距均为 4cm;所述填料 2 为铝、碳按质量比 2:1,铝、碳填料颗粒粒径均为 30 目,电极棒电压为 10V;以上所述流化态电催化内电解装置处理某铜业集团公司酸性重金属废水,废水中重金属含量分别为 Cu^{2+} :1051 mg/L, Zn^{2+} :382 mg/L, Pb^{2+} :1.462 mg/L, Cd^{2+} :34.2 mg/L,实际废水酸度较高(H_2SO_4 含量为 0.5mol/L),废水经格栅、曝气沉砂等预处理去除悬浮物,用石灰调节进水 pH 为 3.0~5.0,控制流化态电催化内电解反应器进水流速为 22mm/s,处理 30min 后,出水经固液分离后进入絮凝沉淀池调节 pH 为 7~9,絮凝沉淀固液分离后出水 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 离子残留浓度分别为:0.033mg/L、0.68mg/L、0.09mg/L、0.006mg/L,去除率分别为 99.99%、99.82%、99.58%、99.74%。处理后 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 的残留浓度都低于污水综合排放标准一级标准的 0.5 mg/L、2 mg/L、0.1 mg/L、1 mg/L。

[0030] 实施例 3:本装置包括反应器主体 1、填料 2、阴极 3、阳极 4、溢流堰 5、预分布器 7、进水口 8、出水口 9、电源 10;预分布器 7 设置在反应器主体 1 的下部并与其密封连接,预分布器 7 包括内室、预分布板 6,预分布板 6 设置在内室上端,预分布板 6 上开有孔,预分布器 7 的下端设有进水口 8,进水口 8 与内室连通;反应器主体 1 上端设置有溢流堰 5,出水口 9 设置在反应器主体 1 上端并与溢流堰 5 连通,阴极 3 和阳极 4 设置在反应器主体 1 的内部,阳极 4 和阴极 3 分别与电源 10 的正负极连接;反应器主体 1 的内部装有填料 2;反应器主体 1 的上端为中空圆柱体,下端为中空倒圆锥台;预分布板 6 上孔的孔径为 1mm,开孔率为 60%;所述阳极 5 为铁、铝电极材料(质量比 1:1)制得的电极棒套用,阴极 3 为石墨电极棒,阳极之间、阴极之间、阴阳极之间的间距均为 2cm;所述填料 2 为铁、碳按质量比 2:1,铁、碳填料颗粒粒径均为 40 目,电极棒电压为 12V,以上所述流化态电催化内电解装置处理某铅锌选矿废水中重金属和有机污染物,同时对比传统内电解处理法处理该废水,采用残留重金属离子浓度和 COD 来评价该方法的对重金属有机复合废水的去除能力,以及可行性和优越性。所处理的铅锌选矿废水水质:pH=2.5、 Cu^{2+} =14.36mg/L、 Zn^{2+} =1450 mg/L、 Pb^{2+} =15.74 mg/L、 Cd^{2+} =4.46 mg/L、COD=349 mg/L。以石灰调节铅锌选矿废水 pH=4,控制流化态电催化内电解反应器进水流速为 22mm/s,流态化电催化内电解反应器中填充颗粒铁碳导电填料,循环处理 60min。其中前 30min 处理时不进行曝气,废水经铁碳导电颗粒流化床层,在电催化作用下大部分重金属离子于铁碳颗粒表面还原成金属单质沉积于表面,同时部分有机污染物被还原脱出毒性基团;后 30min 采用空气泵进行大量曝气,有机物大量被深度氧化(羟基自由基氧化)为 H_2O 、 CO_2 等无机物和小分子有机物。同时随着反应的进行,体系中 pH 值逐渐升高,60min 后体系 pH 达到 6.8,出水微量调节 pH 至 8,产生大量的氢氧化铁胶体自絮凝去除残留的重金属和部分有机污染物,最终,该铅锌选矿废水经流化态电催化内电解技术处理后出水水质指标为 pH=7.8、 Cu^{2+} =0.049mg/L、 Zn^{2+} =5.34mg/L、 Pb^{2+} =0.079mg/L、 Cd^{2+} =0.01mg/L

L、COD=12.4 mg/L。而采用单独铁碳内电解在相同的铁碳量 / 比、处理时间等条件情况下处理出水中重金属和 COD 残留浓度分别为 $\text{Cu}^{2+}=0.29\text{mg/L}$ 、 $\text{Zn}^{2+}=234.3\text{mg/L}$ 、 $\text{Pb}^{2+}=0.57\text{mg/L}$ 、 $\text{Cd}^{2+}=0.36\text{mg/L}$ 、COD=102.6 mg/L。

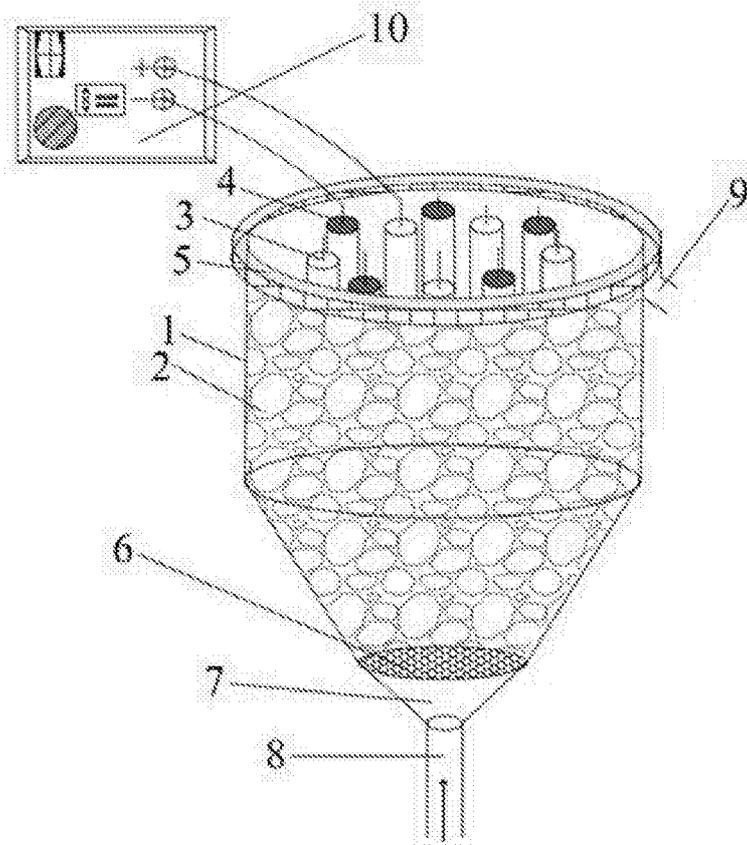


图 1

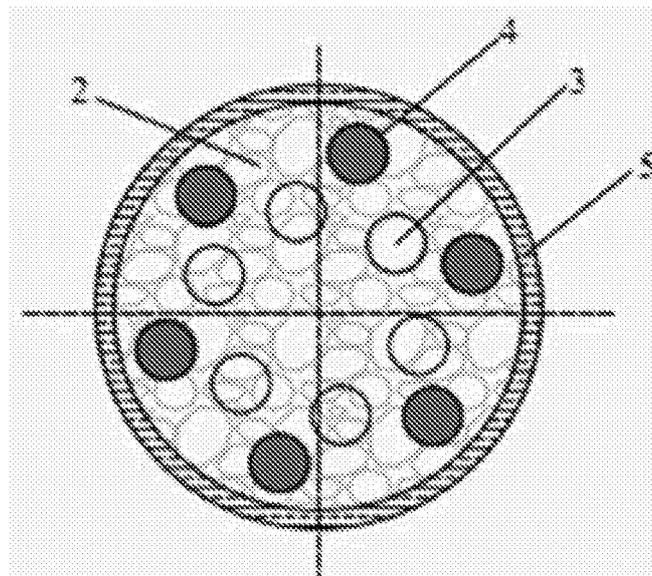


图 2