



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114772678 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(21) 申请号 202210031483.6

(22) 申请日 2022.01.12

(71) 申请人 浙江万里学院

地址 315100 浙江省宁波市鄞州区钱湖南路8号

(72) 发明人 张凯龙 高俊 方妍 李涛  
胡玲玲 王胤惠

(74) 专利代理机构 宁波市甬远专利代理有限公司 33409

专利代理师 沈春红

(51) Int. Cl.

C02F 1/32 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

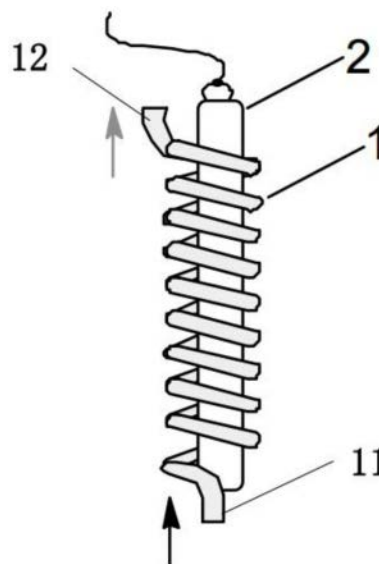
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

### (54) 发明名称

圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置、系统及方法

### (57) 摘要

一种圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置、系统及方法,包括螺旋中空的管式光催化氧化反应器,所述的反应器的一端具有介质入口、另一端具有介质出口,且介质自所述的入口进入自所述的出口流出、呈连续流动状态;所述的介质内含有光催化剂和氧化剂;所述的管式光催化氧化反应器螺旋中空腔内套设有光催化光源,所述的光催化光源的长度不短于所述的光催化氧化反应器的高度。本申请的方案实现了在线协同光催化降解和化学高级氧化降解,并采用紫外光引发化学高级氧化反应,与传统静态序批式单一外照式光催化降解和单一化学高级氧化降解水处理方法相比提升了光电利用率,大幅扩大了水处理范围,提高了光催化氧化降解水处理能力。



1. 一种圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,其特征在于:该装置包括螺旋中空的管式光催化氧化反应器,所述的管式光催化氧化反应器的一端具有介质入口、另一端具有介质出口,且介质自所述的入口进入自所述的出口流出、呈连续流动状态;所述的介质内含有光催化剂和氧化剂;所述的管式光催化氧化反应器的螺旋中空腔内套设有光催化光源,所述的光催化光源的长度不短于所述的光催化氧化反应器的高度。

2. 根据权利要求1所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,其特征在于:所述的光催化光源为柱状紫外光源灯。

3. 根据权利要求1所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,其特征在于:所述的管式光催化氧化反应器为由中空的管道螺旋缠绕形成的螺旋中空的圆柱螺旋形螺旋管,所述的螺旋中空的螺旋管的中空腔的内径2~20cm,中空的管道的内径为3~100mm、壁厚为1~10mm。

4. 根据权利要求1所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,其特征在于:所述管式光催化氧化反应器为石英玻璃、普通硅酸盐玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯一种或几种组合构成的透光材质制备而成。

5. 根据权利要求1所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,其特征在于:所述的光催化氧化采用的氧化剂为过氧化氢、臭氧、过硫酸钾盐、过硫酸钠盐溶液中的一种,或臭氧、氧气、空气气体中的一种;所述的管式光催化氧化反应器螺旋缠绕的螺旋角为1~20°。

6. 一种含有权利要求1-5任一权利要求所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置的系统,其特征在于:该系统包括设置于管式光催化氧化反应器介质入口的预混合器,所述的预混合器上分别通过管道连接有原水催化剂悬浮液容器和氧化剂容器,所述的管道上还设置有进样泵;所述的管式光催化氧化反应器的介质出口连接有输出管道,且管式光催化氧化反应器内腔套设有柱状紫外光源灯。

7. 一种圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 根据原水特性及出水指标要求,将待降解的原水与光催化剂和氧化剂进行混合得到混合液;

(2) 然后将混合液自管式光催化氧化反应器入口通入,并保持混合液在管式光催化氧化反应器中持续的流动,并自出口引出;在上述过程中,紫外光源灯始终处于打开状态,对管式光催化氧化反应器持续光照。

8. 根据权利要求7所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理的方法,其特征在于:步骤(1)所述的将待降解原水与光催化剂和氧化剂进行混合得到混合液,具体为:在原水中加入光催化剂搅拌分散为光催化剂悬浮液,然后将光催化剂悬浮液和氧化剂经进样泵运输流入预混合器混合,混合液流入管式光催化氧化反应器在内部紫外灯照射下连续流动光催化氧化降解。

9. 根据权利要求8所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理的方法,其特征在于:所述光催化剂为ZnO、ZnS、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及其过渡金属元素掺杂、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性负载单一或组合改性微纳米颗粒中的一种;所述的光催化剂的添加量为0.1~10.0g/L,氧化剂浓度为1~100mmol/L,氧化气体的气液比1/100~1/1;所述的介质在

管式光催化氧化反应器的流速为1~10000mL/min。

10. 根据权利要求8所述的圆柱螺旋式连续流动-光催化氧化降解水处理的方法,其特征在于:所述的管式光催化氧化反应器和紫外光源灯在水处理过程为竖向或者横向放置。

## 圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置、系统及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水污染控制治理技术领域,具体的涉及一种圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置、系统及方法。

### 背景技术

[0002] 伴随现代工农业及社会生活快速发展,产生大量含有有毒有害无机、有机污染物的难降解工农业废液和生活废水,亟需处理达标排放或利用。

[0003] 高级氧化技术氧化能力强,实施简单,对各种废液特别是对高浓度难生化降解废水具有良好的适用性,氧化剂在高温高压、电、声、光辐照、重金属催化剂等反应条件下激活,引发产生羟基、过氧自由基、单线态氧、硫酸根自由基等强氧化物种,无差别地将有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质,能够使绝大部分有机物完全矿化或分解,绿色环保的氧化剂活化方法是目前研究的热点和关键。

[0004] 光催化降解技术以光为能源驱动,污染物和催化剂光生电子、空穴、羟基自由基、过氧自由基等活性氧化物质发生系列氧化还原反应实现降解。和传统物理、化学、生物法相比,具有绿色、安全、低耗能等特点,光催化降解处理污染物已成为环境污染治理领域的研究热点。外照式光催化降解是最常见实现方式,但外照式光能利用率低,特别是人工光源外照,同时还容易造成光污染和紫外光伤害,为提高光能利用率,开发内照式光催化降解技术极为必要。

[0005] 光催化反应器是光催化降解应用实现的重要组件,目前主流采用的静态序批式光催化降解模式,反应器占据空间大,操作环节多,光能利用率低,处理能力弱,限制了光催化降解水处理能力。

[0006] 城市是产生废水的集中区,废水产量大,排放要求高,水处理能力要求与日俱增,同时城市主要能源电能供应紧张、白天夜晚消耗不平衡,给发电企业及电网供电提出了巨大的挑战,以谷电驱动人工紫外光催化氧化降解处理城市生产生活废水、为夜晚过剩电力的消纳和环境治理提供一种可靠的解决方案。

### 发明内容

[0007] 本申请针对现有技术的上述不足,提供一种协同在线同时光催化降解和化学高级氧化降解,实现废水连续流动光催化氧化降解的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置。

[0008] 为了解决上述技术问题,本申请采用的技术方案为:一种圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,该装置包括螺旋中空的管式光催化氧化反应器,所述的管式光催化氧化反应器的一端具有介质入口、另一端具有介质出口,且介质自所述的入口进入自所述的出口流出、呈连续流动状态;所述的介质内含有光催化剂和氧化剂;所述的管式光催化氧化反应器的螺旋中空腔内套设有光催化光源,所述的光催化光源的长度不短于所述的

光催化氧化反应器的高度(即螺旋光催化氧化反应器的螺旋高度)。

[0009] 进一步的,所述的光催化光源为柱状紫外光源灯。

[0010] 进一步的,所述的管式光催化氧化反应器为由中空的管道螺旋缠绕形成的螺旋中空的圆柱螺旋形螺管,所述的螺旋中空的螺管的中空腔的内径2~20cm(放灯地方,根据灯的直径适配),中空的管道的内径为3~100mm、壁厚为1~10mm。

[0011] 进一步的,所述圆柱螺管式催化氧化反应器为石英玻璃、普通硅酸盐玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯一种或几种组合构成的透光材质制备而成。

[0012] 进一步的,所述的光催化氧化采用的氧化剂为过氧化氢、臭氧、过硫酸钾盐、过硫酸钠盐溶液中的一种,或臭氧、氧气、空气气体中的一种。

[0013] 进一步的,所述的管式光催化氧化反应器螺旋缠绕的螺旋角为1~20°,优选为3~5°;采用该设置,可以提高螺旋管的紧密度和改善流动性能,实现更好的催化氧化效果,并能够更加高效的利用紫外光源。

[0014] 本申请还提供一种含有上述圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置的光催化氧化降解系统,该系统包括设置于圆柱螺管式光催化氧化反应器的介质入口的预混合器,所述的预混合器上分别通过管道连接有原水催化剂悬浮液容器和氧化剂(液体或气体)容器,所述的管道上还设置有进样泵;所述的管式光催化氧化反应器的介质出口连接有输出管道,且管式光催化氧化反应器内套设有柱状紫外光源灯。

[0015] 采用上述结构,可以实现原水催化剂悬浮液预先配置混合,然后在进入管式光催化氧化反应器之前再与氧化剂(液体或气体)混合,该设置更灵活,原水悬浮液和氧化剂浓度流量调控方便,能够充分利用光催化剂和氧化剂的性能,实现对原水的有效光催化氧化降解。

[0016] 本发明还公开了一种利用圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置系统进行水处理方法,包括以下步骤:

[0017] (1) 根据原水特性及出水指标要求,将待降解的原水与光催化剂和氧化剂进行混合得到混合液;

[0018] (2) 然后将混合液自管式光催化氧化反应器入口通入,并保持混合液在管式光催化氧化反应器中持续的流动,并自出口引出;在上述过程中,紫外光源灯始终处于打开状态,对管式光催化氧化反应器持续光照。

[0019] 进一步的,步骤(1)所述的将待降解的原水与光催化剂和氧化剂进行混合得到混合液,具体为:在原水中加入光催化剂搅拌分散为光催化剂悬浮液,然后将光催化剂悬浮液和氧化剂经进样泵输运流入预混合器混合,混合液流入管式光催化氧化反应器在内部紫外灯照射下连续流动氧化降解。

[0020] 进一步的,所述催化剂为ZnO、ZnS、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及其过渡金属元素掺杂、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性负载单一或组合改性微纳米颗粒中的一种。

[0021] 进一步的,所述的光催化剂的添加量为0.1~10.0g/L,氧化剂浓度为1~100mmol/L,氧化气体的气液比1/100~1/1;所述的介质在管式光催化氧化反应器的流速为1~10000mL/min。

[0022] 进一步的,所述的圆柱螺管式光催化氧化反应器和紫外光源灯在水处理过程为竖

向或者横向放置。

[0023] 本发明的优点和有益效果：

[0024] 1. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置，具有结构简单紧凑、材料简单易得，空间需求低且利用率高，容易架设的优点。

[0025] 2. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置，所述管式光催化氧化反应器的管道（形成反应器的是中空的管道，经过螺旋缠绕，构成螺旋中空的螺旋管式结构，此处的内径为中空的管道的内径）内径为3~100mm、壁厚为1~10mm；管式光催化氧化反应器的螺旋中空腔内径（放灯的地方）根据灯的直径适配，优选的可以为2~20cm等；和常见条件下光在悬浮液中透射深度接近，总长度可调，配合紧密型布局，大幅提高了光能利用效率。

[0026] 3. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置，所述紫外灯置于圆柱螺旋管内腔内照，为人工电致紫外光，电光转化效率高，光照范围得到有效限制，大幅提高了光能利用率并减少了泄露。

[0027] 4. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置，以紫外光为化学高级氧化引发剂，直接高效，低碳清洁，避免了传统方法需高温高压条件、重金属催化剂使用，减少了二次污染排放。

[0028] 5. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置，将电能转化为光能用于环境治理，高度契合了城市夜晚电力消纳和废水处理需求，为谷电利用和城市环境治理提供了一种两全其美的解决方案。

[0029] 6. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理方法，实现连续进水处理，操作简单工作量小，废水连续流动降解，提高了水处理能力和效率。

[0030] 7. 本发明的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理系统，实现了协同在线同时光催化降解和化学高级氧化降解，控制参数反馈调优设置简单，互补性强，降低了装置操作运行难度。

[0031] 8. 本发明所述的圆柱螺旋管式连续流动-光催化氧化降解水处理系统，结构简单紧凑，材料廉价易得，空间需求低容易架设，操作方便可控，光能利用率高，水处理能力大范围广，协同兼备光催化降解和化学高级氧化降解，实现了废水连续流动光催化氧化降解，有效解决了光催化氧化降解水处理研究应用中的关键问题。

[0032] 9. 本申请整套的处理系统具体是：原水加入光催化剂搅拌分散为悬浮液，悬浮液与氧化剂经进样泵输运流入预混合器混合，混合液流入圆柱螺旋线形管式反应器在内部紫外灯照射下连续流动氧化降解，并根据原水特性及出水指标要求，反馈优化设置光催化剂种类浓度、氧化剂种类浓度、流速、光源强度，处理后废液中光催化剂经沉淀、过滤、离心或磁场回收后复用。

[0033] 10. 本申请的结构装置是一种的大内径、长尺度、大容量、单向流通的降解处理型设计，是一种光催化降解+化学高级氧化同时一体协同降解处理模式；而现有技术目前仅有用于分析用途的微型石英盘管单光催化反应器，而且其管径细、容量小、紫外灯在盘管内宽松且需要水冷却，并还需要配合超声强化和内循环提高消解率；本申请相对现有技术具有工序更加简单，处理量大，不需要配合超声强化和内循环提高消解率的优势。

## 附图说明

[0034] 图1是本发明圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置的结构示意图。

[0035] 图2是本发明连续流动-光催化氧化降解水处理装置催化氧化降解系统的结构示意图。

[0036] 如图1所示:1.管式光催化氧化反应器(圆柱螺管式光催化氧化反应器),11.介质入口,12.介质出口,2.光源,3.原水催化剂悬浮液容器;4.氧化剂(液体或气体)容器,5.进样泵,6.预混合器。

## 具体实施方式

[0037] 下面结合附图对本发明做进一步的详细说明,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0038] 如图1所示,一种圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置,该装置包括螺旋中空的管式光催化氧化反应器1,所述的管式光催化氧化反应器1的一端具有介质入口11、另一端具有介质出口12,且介质自所述的入口进入自所述的出口流出、呈连续流动状态;所述的介质内含有光催化剂和氧化剂;所述的管式催化氧化反应器1的螺旋中空腔内套设有光催化光源2,所述的光催化光源2的长度不短于所述的光催化氧化反应器1的高度(即螺旋盘绕之后的高度)。

[0039] 作为示例,本申请所述的光催化光源2为柱状紫外光源灯。

[0040] 作为示例,本申请所述圆柱螺管式光催化氧化反应器为石英玻璃、普通硅酸盐玻璃、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯一种或几种组合构成的透光材质制备而成。

[0041] 作为示例,本申请所述的光催化氧化采用的氧化剂为过氧化氢、臭氧、过硫酸钾盐、过硫酸钠盐溶液中的一种,或臭氧、氧气、空气气体中的一种。

[0042] 作为示例,进一步的,所述圆柱螺管式光催化氧化反应器管道内径为3~100mm(即形成反应器的中空的管道)、壁厚为1~10mm;管式光催化氧化反应器的螺旋中空腔内径(放灯地方)根据灯的直径适配,优选的可以为2~20cm等。

[0043] 如附图2所示,本申请还提供一种含有上述圆柱螺管式连续流动-光催化氧化降解水处理装置光催化氧化降解系统,该系统包括设置于管式光催化氧化反应器1的介质入口11的预混合器6,所述的预混合器6上分别通过管道连接有原水催化剂悬浮液容器3和氧化剂(液体或气体)容器4,所述的管道上还设置有进样泵5;所述的管式光催化氧化反应器1的介质出口12连接有输出管道,且管式光催化氧化反应器1内套设有柱状紫外光源灯2。

[0044] 采用上述结构,可以实现原水催化剂悬浮液预先配置混合,然后在进入管式催化氧化反应器之前再与氧化剂(液体或气体)混合,该设置方便系统灵活调控,能够充分利用光催化剂和氧化剂的性能,实现对原水的有效光催化氧化降解。

[0045] 本申请所述的光催化剂为ZnO、ZnS、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>及其过渡金属元素掺杂、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性负载单一或组合改性微纳米颗粒中的一种;包括(1) ZnO、ZnS、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>任一单体,或以上述任一单体为外壳、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为内核形成的核壳式结构光催化剂;(2) 过渡金属元素掺杂ZnO、ZnS、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、CdS、CdO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形成的掺杂光催化剂中的一种,或者上述任一掺杂光催化剂为外

壳、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为内核形成的核壳式结构光催化剂。

[0046] 本申请所述的光催化剂的添加量为0.1~10.0g/L,氧化剂浓度为1~100mmol/L,氧化气体的气液比1/100~1/1;所述的介质在管式光催化氧化反应器的流速为1~10000mL/min。

[0047] 本申请的光催化剂的添加量浓度为在原水(待催化氧化降解的水)中的含量浓度,氧化剂浓度为与含有光催化剂的原水混合后的浓度。实际降解时氧化剂浓度并不需要太高,所以混合时氧化剂流量较废水流量低很多,所以投加在原水中光催化剂的浓度基本不变故表述为投加量,氧化剂则会稀释很多倍表述为混合稀释后的浓度。

[0048] 实施例1:

[0049] 本实施例的反应器为圆柱螺旋线形管式光催化氧化反应器,材质为高透光石英玻璃,螺旋管紧密缠绕,螺旋角 $5^\circ$ ,螺旋管内腔(中空腔、放置灯的地方)直径25mm,管道内径5mm,壁厚为1mm,总长度50cm,环境温度 $30^\circ\text{C}$ ,内腔光源为10W紫外灯,主波长254nm,以 $10\mu\text{mol/L}$ 罗丹明B溶液为模拟废液,Ce掺杂 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒为光催化剂(为市售或者通过常规掺杂工艺获得的光催化剂,以下实施例亦同),投加量1.0g/1000mL,氧化剂过氧化氢浓度为10mmol/L,分光光度法测定进出液浓度计算降解率,流速20.0mL/min时的降解率为99.5%,流速30.0mL/min时的降解率为92.3%。

[0050] 改变过氧化氢浓度为0mmol/L其余条件不变降解率为62.1%、56.3%,关闭紫外灯其余条件不变降解率为15.8%、10.3%。

[0051] 本申请降解率公式如下式所示(以下实施例亦同),

$$[0052] \quad \eta = 1 - \frac{c_o}{c_i} \times 100\%$$

[0053] 其中 $\eta$ 为降解率;

[0054]  $c_o$ 为流出液罗丹明B浓度;

[0055]  $c_i$ 为流入液罗丹明B浓度。

[0056] 上述示例充分说明在单独光催化和光催化与氧化剂均使用的情况下,本申请的装置体现不同的降解率。

[0057] 实施例2:

[0058] 本实施例的反应器为圆柱螺旋线形管式光催化氧化反应器,材质为高透光石英玻璃,螺旋管紧密缠绕,螺旋角 $5^\circ$ ,螺旋线内腔直径25mm,管道内径5mm,壁厚1mm,总长度50cm,环境温度 $30^\circ\text{C}$ ,内腔光源为10W紫外灯,主波长254nm, $10\mu\text{mol/L}$ 罗丹明B模拟废液,以 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为内核的Ce掺杂ZnO磁性核壳式纳米颗粒为光催化剂,投加量1.0g/1000mL,过硫酸钾浓度10mmol/L,分光光度法测定进出液浓度计算降解率,流速30.0mL/min降解率为97.4%,磁性回收催化剂进行重复套用降解,相同条件下降解率为95.1%。

[0059] 实施例3:

[0060] 圆柱螺旋线形管式催化氧化反应器,材质为高透光石英玻璃,螺旋管紧密缠绕,螺旋角 $5^\circ$ ,螺旋管内腔直径25mm,管道内径3mm,壁厚1mm,总长度50cm,环境温度 $30^\circ\text{C}$ ,内腔光源为10W紫外灯,主波长254nm, $102.1\text{mg/L}$ 邻苯二甲酸二甲酯溶液为模拟废液,采用La掺杂 $\text{TiO}_2$ 为光催化剂,投加量1.0g/1000mL,过硫酸钾浓度为10mmol/L,分光光度法测定浓度,流速5.0mL/min时降解率为95.3%。

[0061] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的图例。

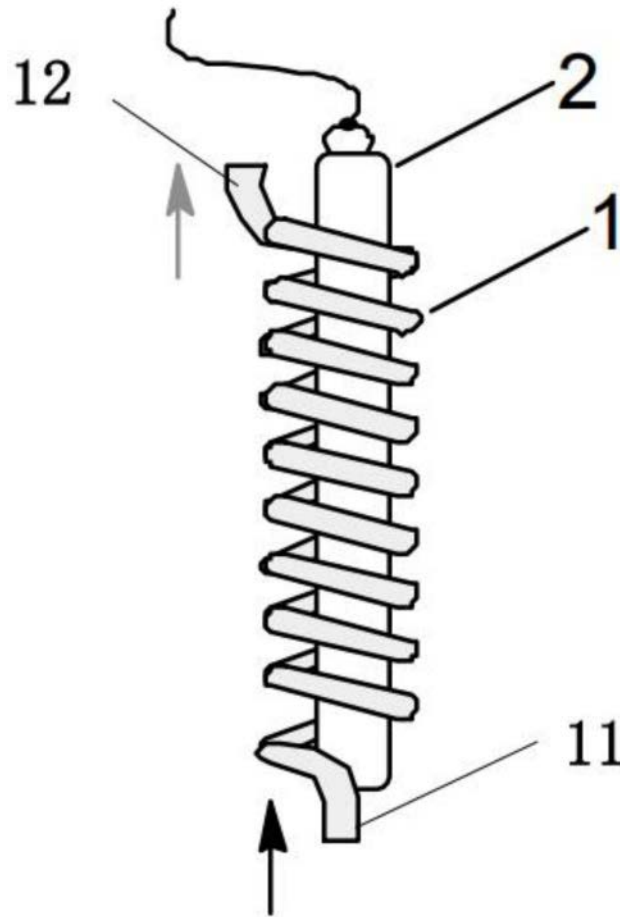


图1

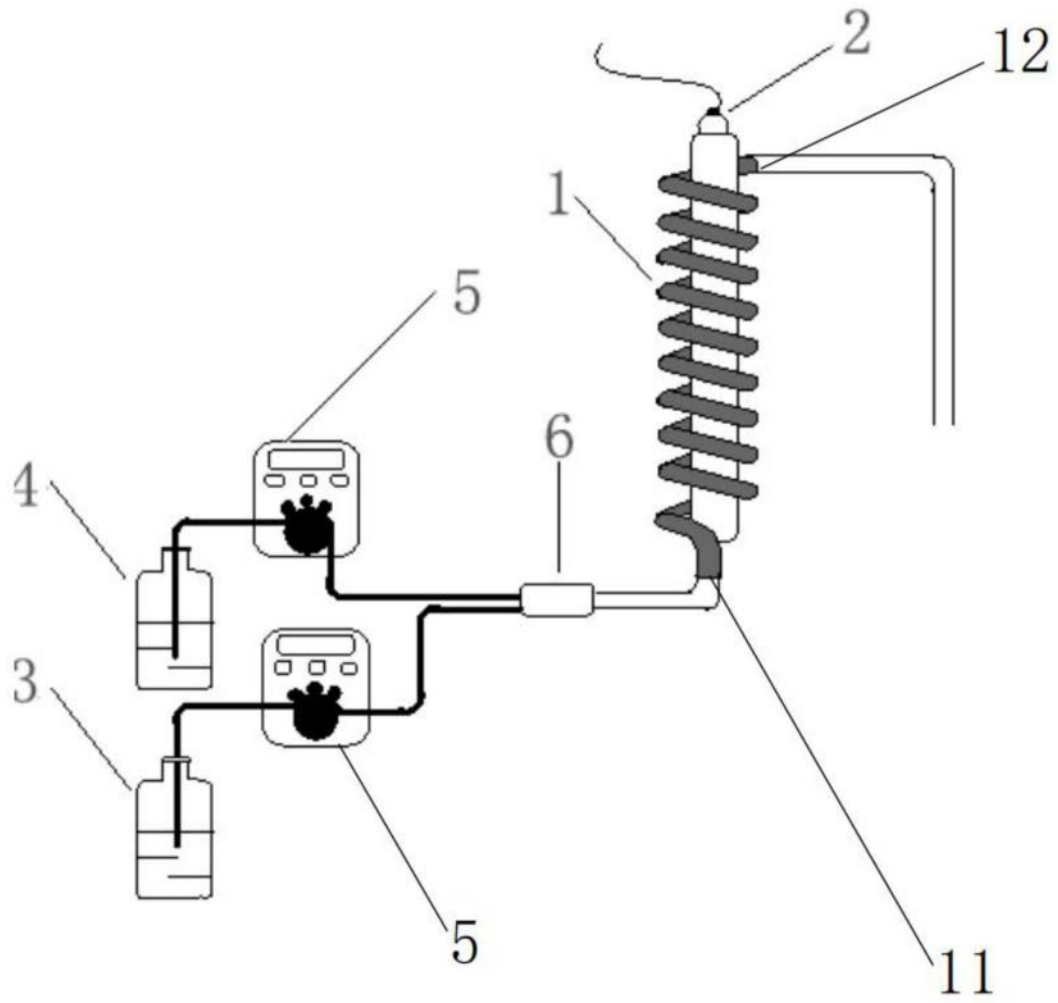


图2