

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年7月15日 (15.07.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/138960 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 1/46 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/075372
- (22) 国际申请日: 2020年2月14日 (14.02.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010023098.8 2020年1月9日 (09.01.2020) CN
- (71) 申请人: 青岛理工大学(QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青岛市市北区阜新路街道抚顺路11号, Shandong 266000 (CN)。
- (72) 发明人: 江波(JIANG, Bo); 中国山东省青岛市黄岛区长江西路66号内9户, Shandong 266580 (CN)。 宁亚男(NING, Yanan); 中国山东省济宁市市中区海关东路5号府河小区3号楼4单元509号, Shandong 272000 (CN)。 苏晴(SU, Qing); 中国山东省日照市岚山区安东卫街道陈家湖村131号, Shandong 276800 (CN)。 关雨欣(GUAN, Yuxin); 中国安徽

省淮北市濉溪县孙疃镇燕头村后楼庄11号, Anhui 235100 (CN)。 王婧茹(WANG, Jingru); 中国山东省烟台市海阳市大阎家镇从上村777号, Shandong 265122 (CN)。 刘奕捷(LIU, Yijie); 中国山东省青岛市黄岛区长江中路2号, Shandong 266520 (CN)。 毕学军(BI, Xuejun); 中国山东省青岛市四方区抚顺路11号甲, Shandong 266033 (CN)。 唐沂珍(TANG, Yizhen); 中国山东省青岛市四方区抚顺路11号甲, Shandong 266033 (CN)。 罗思义(LUO, Siyi); 中国山东省青岛市四方区抚顺路11号甲, Shandong 266033 (CN)。

(74) 代理人: 山东重诺律师事务所 (IPLEADER ATTORNEYS-AT-LAW); 中国山东省青岛市崂山区中韩街道银川东路9号崂山湾大厦7层, Shandong 266000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: ELECTROCHEMICAL METHOD FOR SYNCHRONOUS IMPLEMENTATION OF ORGANIC PHOSPHORUS WASTEWATER TREATMENT AND RECYCLING.

(54) 发明名称: 一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法

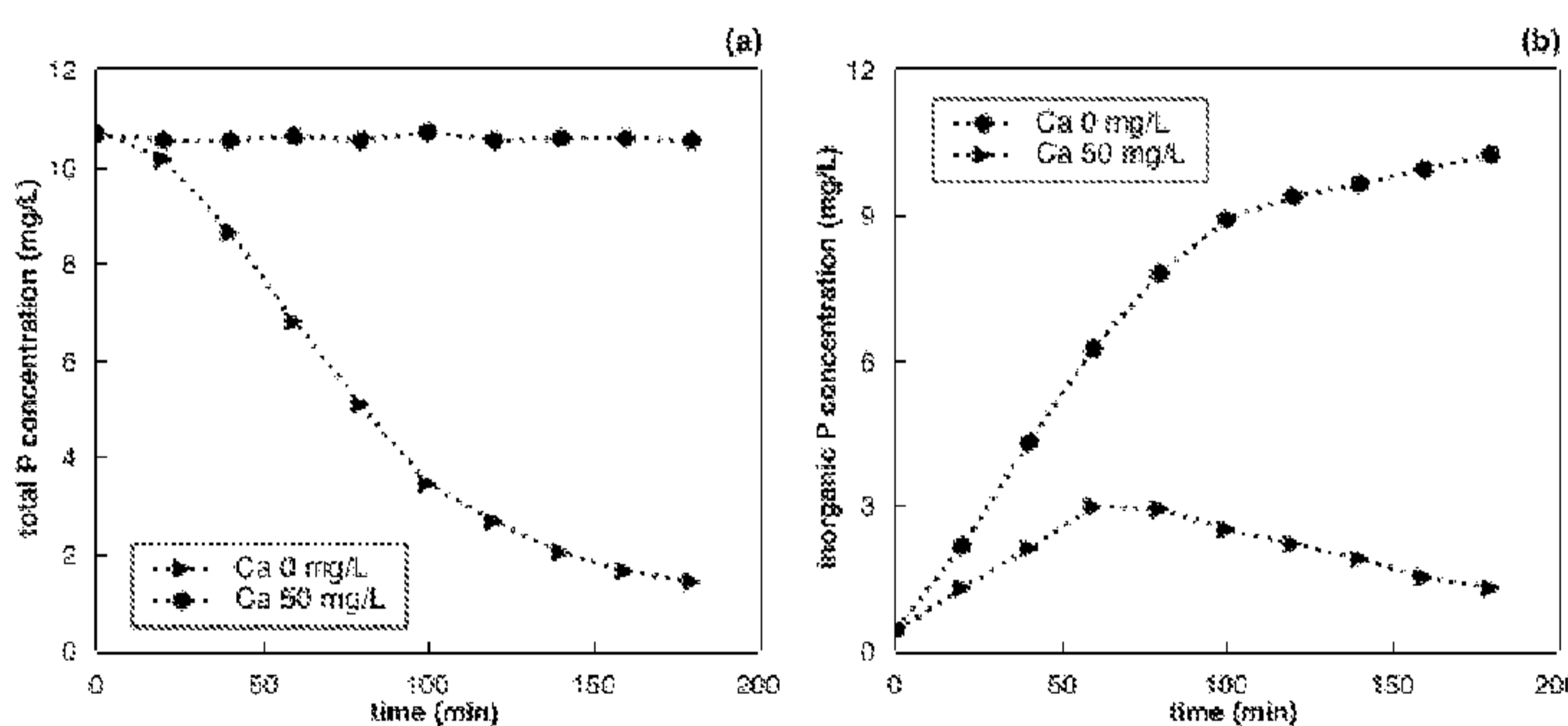


图 1

(57) Abstract: An electrochemical method for synchronous implementation of organic phosphorus wastewater treatment and recycling. An electrochemical anode is used for rapid oxidation of organic phosphorus pollutants to inorganic phosphorus, and a local strong alkaline atmosphere can be generated on the surface of a cathode due to an electrolytic water reaction, to induce and enhance the enrichment of inorganic phosphate ions and calcium hardness ions on the surface of the cathode, to form phosphate minerals that can be recycled and reused, thereby achieving the removal of organic phosphorus pollutants in wastewater and the recycling of phosphorus.

(57) 摘要: 一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法, 电化学阳极用于有机磷污染物向无机磷的快速氧化, 而阴极表面因电解水反应可产生局域强碱性氛围, 进而诱导并强化无机磷酸根离子与钙硬度离子在阴极表面富集, 形成可资源化回收利用的磷酸盐矿物, 实现废水中有机磷污染物的去除和磷的资源化利用。

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法

技术领域

本申请涉及废水处理领域，特别涉及一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法。

背景技术

随着有机磷农药在农林业上的广泛使用，其引发的环境污染问题日益严重，如何消除环境中的残留有机磷农药已成为世界各国的一个研究热点，具有广阔的应用前景和重大的应用价值。目前，有机磷降解的常见方法包括光降解、微生物降解和化学降解，但是由于有机磷废水处理难度大、生化处理装置负荷重、处理能耗高，故而近年来电化学高级氧化技术以其降解有机物的高效性、普遍性和彻底性等优势在水处理领域受到广泛关注。然而，尽管目前已有一些关注通过电化学高级氧化技术处理有机磷废水的研究，但是这些研究只是实现了有机磷向无机磷的氧化转化，并未实现水体中磷的彻底脱除及资源化利用。

作为一种应用广阔、不可或缺、但暂无替代品种的不可再生资源，磷矿石的全球储备量逐年大幅下降很有可能在未来引发潜在的磷资源短缺危机，这使得如何在有机磷废水中实现磷的资源化利用变得至关重要。大多数情况下，无机磷酸根离子可以通过生成难溶或不溶的磷酸盐沉淀去除。由于羟基磷酸钙可作为化肥行业的优质原料，且多数水体中通常含有钙硬度离子，所以利用钙硬度离子实现有机磷资源化回收利用的方法具有较好的发展前景。但是这种方法所生成的羟基磷酸钙沉淀的沉降性能不足，需要额外的固液分离过程，且处理后废水的高 pH 值不能满足排放要求，故而在实际应用上仍存在一定的局限性。

发明内容

根据以上现有技术的不足，本申请提供一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法，建立“阳极氧化-阴极富集”的电化学反应体系，在阳极表面产生大量强氧化性的羟基自由基将有机磷污染物快速降解为无机磷酸根离子，同时在阴极表面的局域强碱性氛围下诱导无机磷酸根离子与钙硬度离子在阴极表面富集，从而解决了有机磷污染物资源化回收利用的难题。

本申请的技术方案是：利用阴极表面由于电解水反应产生的局域强碱性氛围，诱导并强化因有机磷污染物被阳极快速氧化所生成的无机磷酸根离子与钙硬度离子在阴极表面富集，形成可资源化回收利用的磷酸盐矿物，实现废水中有机磷污染物的去除和资源化利用。。

其中，优选方案如下：

所述的阴极为钛网 / 板、钢网 / 板等。

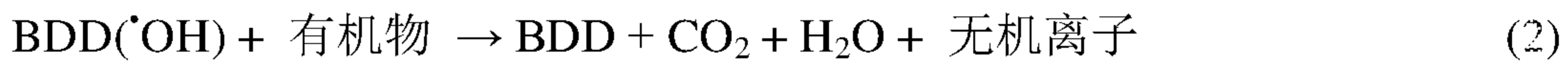
所述的阳极为 BDD 电极、DSA 电极、锡铈电极、钎铈电极、铈钨电极、 PbO_2 电极等。

所述的电化学反应体系内阳阴极电极间距为 0-500mm，电流密度为 0.1-50mA/cm²。

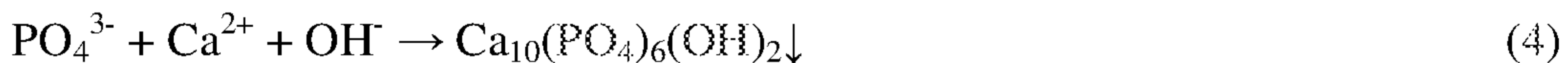
所述的有机磷废水中硬度离子与总磷的摩尔浓度比为 0.5:1-20:1。

发明的原理：

阳极氧化机理以 BDD 电极为例。BDD 电极是非活性阳极的典型材料，以其较高的析氧过电位，可以在其表面电解水产生较多的[·]OH。机理如公式(1, 2)：



阴极电解水反应生成大量 OH⁻，OH⁻一方面通过使阴极表面产生局域强碱性氛围来诱导磷酸盐矿物富集，一方面与无机磷酸根离子和钙硬度离子一同生成羟基磷酸钙沉淀。机理如公式(3, 4)：



本申请所具有的优点在于：

(1) 利用阴极表面的局域强碱性氛围诱导羟基磷酸钙富集，无需额外投加酸碱，大大减少了化学品的用量。

(2) 利用阴极自身作为富集载体将羟基磷酸钙固定，解决了沉淀物沉降性能不足的问题，无需额外的固液分离过程。

(3) 合理利用阴、阳极的不同机理，通过二者的协同作用，同步实现了有机磷废水的处理和资源化利用。

附图说明：

图 1 是使用本申请方法对有机磷浓度为 10mg/L 的有机磷废水进行 180min 处理的过程中(a)总磷浓度和(b)无机磷浓度随时间的变化情况。由图 1 可看出，180min 后电化学阳极可将几乎 100%的有机磷污染物氧化降解为无机磷，电化学阴极则可将其中 86%的无机磷离子富集在阴极板上。

图 2 是在本申请方法中使用不同电流密度对有机磷浓度为 10mg/L 的有机磷废水进行 180min 处理的过程中总磷浓度随时间的变化情况。由图 2 可看出，总磷的资源化回收率与电流密度呈正相关关系。

具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，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，都属于本申请保护的范畴。

实施例 1:

在有机磷浓度为 10mg/L 的废水溶液中，加入 50mg/L 的 Ca^{2+} 和 0.1M 的无水硫酸钠，再加入硫酸将 pH 值调节至 6.0，常温常压下以电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行处理即可。180min 处理后的废水中总磷浓度为 1.41mg/L，无机磷浓度为 1.30mg/L，如图 1 所示。

实施例 2:

在有机磷浓度为 10mg/L 的废水溶液中，加入 50mg/L 的 Ca^{2+} 和 0.1M 的无水硫酸钠，再加入硫酸将 pH 值调节至 6，常温常压下以电流密度分别为 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行处理即可。180min 处理后的废水中总磷浓度分别降低至 10.48mg/L、5.97mg/L、3.80mg/L、1.42mg/L、1.01mg/L，如图 2 所示。

对比实施例 1:

在有机磷浓度为 10mg/L 的废水溶液中，加入 0.1M 的无水硫酸钠，再加入硫酸将 pH 值调节至 6.0，常温常压下以电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行处理即可。180min 处理后的废水中总磷浓度为 10.52mg/L，无机磷浓度为 10.25mg/L，如图 1 所示。

尽管上面已经示出和描述了本申请的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本申请的限制，本领域的普通技术人员在不脱离本申请的原理和宗旨的情况下在本申请的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1、一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法，其特征在于：电化学阳极用于有机磷污染物向无机磷的快速氧化，而阴极表面因电解水反应可产生局域强碱性氛围，进而诱导并强化无机磷酸根离子与钙硬度离子在阴极表面富集，形成可资源化回收利用的磷酸盐矿物，实现废水中有机磷污染物的去除和磷的资源化利用。

2、根据权利要求1要求所述的一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法，其特征在于：所述的阴极为钛网/板、钢网/板等。

3、根据权利要求1要求所述的一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法，其特征在于：所述的阳极为 BDD 电极、DSA 电极、锡铈电极、钎铈电极、铈钨电极、 PbO_2 电极等。

4、根据权利要求1要求所述的一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法，其特征在于：所述的电化学反应体系内阴阳极电极间距为 0-500mm，电流密度为 $0.1-50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

5、根据权利要求1要求所述的一种同步实现有机磷废水处理和资源化利用的电化学方法，其特征在于：所述的有机磷废水中硬度离子与总磷的摩尔浓度比为 0.5:1-20:1。

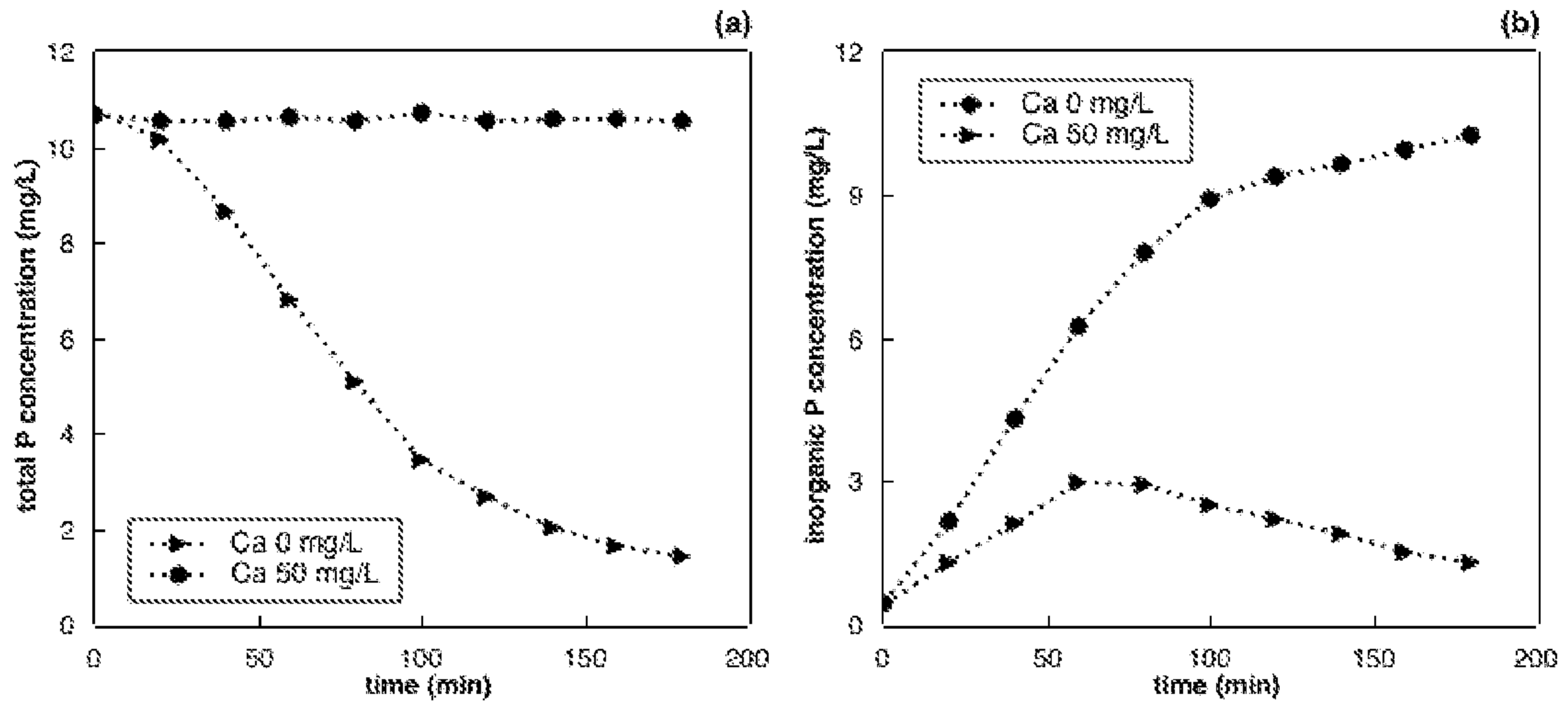


图 1

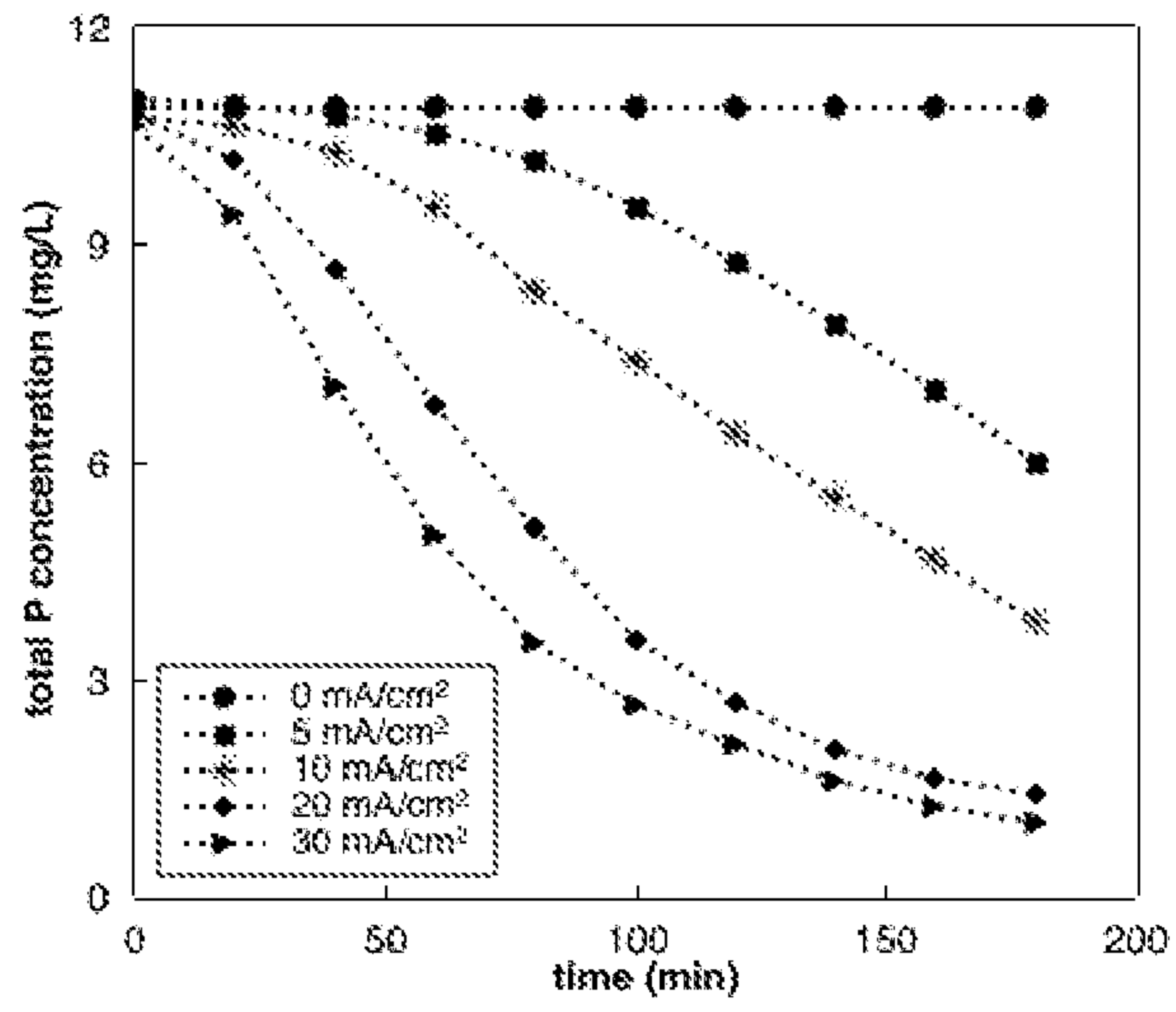


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/075372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C02F 1/46(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C02F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) VEN, SIPOABS, CNKI, CNTXT, CNABS: 磷酸根, 有机磷, 磷, 磷, 阳极, 正极, 阴极, 负极, 氧化, 沉淀, phosphate, phosphor, phosphorus, anode, cathode, oxidize, precipitation, deposit, settle		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104591336 A (CHONGQING UNIVERSITY OF ARTS AND SCIENCES) 06 May 2015 (2015-05-06) description, paragraphs [0004]-[0018]	1-5
Y	US 6471873 B1 (GREENBERG BERNARD et al.) 29 October 2002 (2002-10-29) description, abstract, description column 17 line 24 - column 18 line 29, claims 1-89	1-5
Y	CN 1457322 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 19 November 2003 (2003-11-19) description, page 3 line 15 - page 5 line 25	1-5
Y	CN 206051636 U (SICHUAN YUECHENG ENVIRONMENTAL PROTECTION ENERGY SAVING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 March 2017 (2017-03-29) description, paragraphs [0033]-[0046]	1-5
Y	CN 103058330 A (JIANGSU FENGSHAN GROUP CO., LTD.) 24 April 2013 (2013-04-24) description, paragraphs [0015]-[0026]	1-5
A	CN 106915802 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 16 September 2020		Date of mailing of the international search report 29 September 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/075372

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104591336	A	06 May 2015	CN	104591336	B	17 August 2016
US	6471873	B1	29 October 2002	None			
CN	1457322	A	19 November 2003	EP	1367026	A1	03 December 2003
				EP	1367026	A4	25 May 2005
				US	6875362	B2	05 April 2005
				WO	02068340	A1	06 September 2002
				KR	20020089533	A	29 November 2002
				US	2003168411	A1	11 September 2003
				CN	1212977	C	03 August 2005
CN	206051636	U	29 March 2017	None			
CN	103058330	A	24 April 2013	None			
CN	106915802	A	04 July 2017	CN	106915802	B	10 March 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/075372

<p>A. 主题的分类 C02F 1/46 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C02F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) VEN, SIPOABS, CNKI, CNTXT, CNABS: 磷酸根, 有机磷, 磷, 磷, 阳极, 正极, 阴极, 负极, 氧化, 沉淀, phosphate, phosphor, phosphorus, anode, cathode, oxidize, precipitation, deposit, settle</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 104591336 A (重庆文理学院) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第【0004】 - 【0018】段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6471873 B1 (GREENBERG BERNARD等) 2002年 10月 29日 (2002 - 10 - 29) 说明书摘要, 说明书第17栏第24行-第18栏第29行, 权利要求1-89</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1457322 A (三洋电机株式会社) 2003年 11月 19日 (2003 - 11 - 19) 说明书第3页第15行-第5页第25行</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 206051636 U (四川悦承环保节能科技有限公司) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 说明书第【0033】段-【0046】段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103058330 A (江苏丰山集团有限公司) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第【0015】段-【0026】段</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106915802 A (哈尔滨工业大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 104591336 A (重庆文理学院) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第【0004】 - 【0018】段	1-5	Y	US 6471873 B1 (GREENBERG BERNARD等) 2002年 10月 29日 (2002 - 10 - 29) 说明书摘要, 说明书第17栏第24行-第18栏第29行, 权利要求1-89	1-5	Y	CN 1457322 A (三洋电机株式会社) 2003年 11月 19日 (2003 - 11 - 19) 说明书第3页第15行-第5页第25行	1-5	Y	CN 206051636 U (四川悦承环保节能科技有限公司) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 说明书第【0033】段-【0046】段	1-5	Y	CN 103058330 A (江苏丰山集团有限公司) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第【0015】段-【0026】段	1-5	A	CN 106915802 A (哈尔滨工业大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-5
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 104591336 A (重庆文理学院) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第【0004】 - 【0018】段	1-5																					
Y	US 6471873 B1 (GREENBERG BERNARD等) 2002年 10月 29日 (2002 - 10 - 29) 说明书摘要, 说明书第17栏第24行-第18栏第29行, 权利要求1-89	1-5																					
Y	CN 1457322 A (三洋电机株式会社) 2003年 11月 19日 (2003 - 11 - 19) 说明书第3页第15行-第5页第25行	1-5																					
Y	CN 206051636 U (四川悦承环保节能科技有限公司) 2017年 3月 29日 (2017 - 03 - 29) 说明书第【0033】段-【0046】段	1-5																					
Y	CN 103058330 A (江苏丰山集团有限公司) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第【0015】段-【0026】段	1-5																					
A	CN 106915802 A (哈尔滨工业大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-5																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期 2020年 9月 16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2020年 9月 29日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员 李波 电话号码 010-62084840</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/075372

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104591336	A	2015年 5月 6日	CN	104591336	B	2016年 8月 17日
US	6471873	B1	2002年 10月 29日	无			
CN	1457322	A	2003年 11月 19日	EP	1367026	A1	2003年 12月 3日
				EP	1367026	A4	2005年 5月 25日
				US	6875362	B2	2005年 4月 5日
				WO	02068340	A1	2002年 9月 6日
				KR	20020089533	A	2002年 11月 29日
				US	2003168411	A1	2003年 9月 11日
				CN	1212977	C	2005年 8月 3日
CN	206051636	U	2017年 3月 29日	无			
CN	103058330	A	2013年 4月 24日	无			
CN	106915802	A	2017年 7月 4日	CN	106915802	B	2020年 3月 10日