



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101863534 A

(43) 申请公布日 2010.10.20

(21) 申请号 201010222283.6

(22) 申请日 2010.07.09

(71) 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号

(72) 发明人 朱秀萍 倪晋仁 程鹏

(74) 专利代理机构 北京金阙华进专利事务所

(普通合伙) 11224

代理人 曹正凤

(51) Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种黄姜废水的深度处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种黄姜废水的深度处理方法,该方法是以掺硼金刚石膜 BDD 电极为阳极,不锈钢为阴极,通过电化学氧化法深度处理黄姜废水生物出水。黄姜废水生物出水为“中和+水解酸化+脱硫+甲烷发酵+I-BAF-1+I-BAF-2”处理工艺后(专利公开号 CN1789171A)的出水。在电流密度  $30\text{mA cm}^{-2}$ 、 $\text{pH}7.75$  和加入  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  支持电解质的运行条件下,黄姜废水生物出水中的难降解有机污染物能被有效去除,黄姜废水生物出水的 COD 从  $281.8\text{mg L}^{-1}$  降到  $97.4\text{mg L}^{-1}$ , 满足国家一级排放标准,而能量消耗为  $13.44\text{kWhm}^{-3}$ 。该方法优点是氧化能力强、处理效果好、能耗低、可控性好,工业化应用极具潜力。

1. 一种黄姜废水的深度处理方法,其特征在于以掺硼金刚石膜 BDD 电极为阳极,不锈钢为阴极,固定好的电极插入装黄姜废水生物出水的单室反应器,通过电化学氧化法深度处理黄姜废水生物出水,运行条件通过在不同电流密度  $10 \sim 30\text{mAcm}^{-2}$ 、 $\text{pH}3 \sim 11$  和支持电解质条件下进行处理得到。

2. 根据权利要求 1 所述的黄姜废水的深度处理方法,其特征在于所述的黄姜废水生物出水为“中和 + 水解酸化 + 脱硫 + 甲烷发酵 + I-BAF-1 + I-BAF-2”处理工艺后的出水。

3. 根据权利要求 1 所述的黄姜废水的深度处理方法,其特征在于所述的运行条件为电流密度  $30\text{mAcm}^{-2}$ 、 $\text{pH}7.75$  和加入  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  支持电解质。

4. 根据权利要求 1 所述的黄姜废水的深度处理方法,其特征在于所述的支持电解质是指  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  或  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 。

## 一种黄姜废水的深度处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于废水处理领域,具体涉及一种黄姜废水的掺硼金刚石膜 BDD 电极电化学氧化深度处理方法。

### 背景技术

[0002] 黄姜 (*Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright, DZW) 废水是以黄姜为原料的皂素生产过程中产生的一种高浓度有机废水,具有如下一些特点:(1) 可生化性差,  $BOD/COD = 0.27$ ; (2) 糖份含量高,约含 2%,主要为还原糖;(3) COD 高,综合废水的 COD 值高达  $20000 \sim 30000 \text{mg L}^{-1}$ ; (4) 酸度高, pH 值 1.0 左右;(5) 盐度高,  $SO_4^{2-}/COD$  值高达 0.5。一般采用“厌氧+好氧”的生物方法处理这类废水,但是由于具有如上一些特点,很难将其处理达到国家排放标准。因此,深度处理黄姜废水尤为必要。

[0003] 电化学氧化技术作为高级氧化技术的一种,以电子为氧化剂,不需另外添加氧化还原剂,产生的羟基等自由基无选择地与废水中的有机污染物反应,将其降解为二氧化碳、水或简单有机物,没有或很少产生二次污染,具有氧化能力强、反应条件温和、可控制好、反应器设备及其操作比较简单、环境友好等优点,非常适合用于深度处理难降解的有机工业废水。

[0004] 电极材料是电化学氧化技术的关键因素,它影响着电化学氧化过程的效果及效率。掺硼金刚石膜 (BDD) 电极是目前研究表明电化学性能最好且最为稳定的电极材料,它具有较高的析氧电势,有利于  $\cdot OH$  等具有强氧化能力的活性中间体生成,从而具有较高的电流效率和较强的氧化能力,且化学性能稳定、耐腐蚀能力强、不易被污染、不会释放有毒有害物质。可见,BDD 电极电化学氧化体系用于深度处理黄姜废水具有很好的应用前景,但目前还没有这方面的研究报道。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的不足之处,提供一种可有效地深度处理黄姜废水生物出水的方法,使其达到国家一级排放标准 ( $COD < 100 \text{mg L}^{-1}$ )。

[0006] 本发明目的是通过如下措施来实现:该处理方法是以掺硼金刚石膜 BDD 电极为阳极,不锈钢为阴极,固定好的电极插入装黄姜废水生物出水的单室反应器,通过电化学氧化法深度处理黄姜废水生物出水,运行条件通过在不同电流密度  $10 \sim 30 \text{mA cm}^{-2}$ 、pH3 ~ 11 和支持电解质条件下进行处理得到。

[0007] 所述的黄姜废水生物出水为“中和+水解酸化+脱硫+甲烷发酵+I-BAF-1+I-BAF-2”处理工艺后的出水。

[0008] 所述的运行条件为电流密度  $30 \text{mA cm}^{-2}$ 、pH7.75 和加入  $0.1 \text{M Na}_2\text{SO}_4$  支持电解质。

[0009] 所述的支持电解质是指  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  或  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 。

[0010] 黄姜废水生物出水的 COD 值为  $281.8 \text{mg L}^{-1}$  左右,调节 pH 值范围在 3 ~ 11 之间,同时考察了不加入支持电解质及加入  $0.1 \text{M Na}_2\text{SO}_4$  或  $0.1 \text{M Na}_3\text{PO}_4$  的处理情况。阳极为  $20 \times 20 \text{mm}$

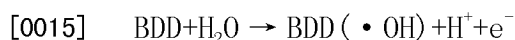
的BDD电极,阴极为相同大小的304型不锈钢片,电极间距固定为10mm。电化学氧化处理过程中,将固定好的电极浸入装有250mL黄姜废水生物出水的单室反应器,同时用磁力搅拌器搅拌溶液,通过恒流稳压电源向电极提供恒定的电流,电流密度为 $10 \sim 30\text{mA cm}^{-2}$ 。每隔一段时间从反应器中取样分析COD的变化情况,并通过下式计算得到该过程的单位能量消耗:

$$[0011] \quad E_{sp} = UIt/V$$

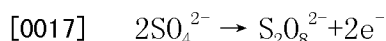
[0012] 其中, $E_{sp}$ 为能量消耗( $\text{kWh m}^{-3}$ ), $U$ 为电压(V), $I$ 为电流(A), $t$ 为电解时间(h), $V$ 为废水体积(L)。

[0013] 在电流密度为 $30\text{mA cm}^{-2}$ 、pH7.75和加 $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 支持电解质条件下,电解4h,可将黄姜废水生物出水的COD从 $281.8\text{mg L}^{-1}$ 降到 $97.4\text{mg L}^{-1}$ ,满足国家一级排放标准,能量消耗仅为 $13.44\text{kWh m}^{-3}$ 。

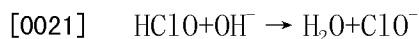
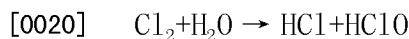
[0014] 电解过程中,在BDD阳极表面水分解产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ):



[0016] 硫酸根( $\text{SO}_4^{2-}$ )氧化生成过硫酸根( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ):



[0018] 氯离子氧化生成活性氯( $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$ 和 $\text{ClO}^-$ ):



[0022] 这些生成的强氧化剂( $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}$ 、 $\text{ClO}^-$ 等)氧化废水中的有机污染物,将它们彻底矿化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,或者氧化成简单的有机物。

[0023] 本发明相比现有技术具有如下的优点:

[0024] (1)BDD电极具有较强的产羟基自由能力,因此该方法具有较强的氧化能力,处理效果好;

[0025] (2)BDD电极具有较高的析氧电势(高达2.8V左右),大大抑制了析氧副反应的发生,因此该方法电流效率较高,能耗低;

[0026] (3)BDD电极性能稳定,耐腐蚀能力强,因此该方法可用于水质条件恶劣的各种有机工业废水的深度处理。

### 具体实施方式

[0027] 下面列举3个实施例,对本发明加以进一步说明,但本发明不只限于这3个实施例。

[0028] 实施例1

[0029] 以 $20 \times 20\text{mm}$ 的BDD电极为阳极,相同大小的不锈钢为阴极,电极间距为10mm,电化学氧化深度处理黄姜废水生物出水,COD为 $281.8\text{mg L}^{-1}$ 左右,pH为7.75,加入 $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 支持电解质,电流密度分别为 $10\text{mA cm}^{-2}$ 、 $20\text{mA cm}^{-2}$ 和 $30\text{mA cm}^{-2}$ 。每隔一段时间从反应器中取样分析COD值,实验结果列于表1中。电解8h后,黄姜废水生物出水的COD值分别降到 $105.8\text{mg L}^{-1}$ 、 $76.7\text{mg L}^{-1}$ 和 $65.4\text{mg L}^{-1}$ 。可以看到,电流密度为 $30\text{mA cm}^{-2}$ 时,处理效果最好。

[0030] 表1不同电流密度下BDD电极电化学氧化黄姜废水生物出水COD的变化情况

[0031]

电解时间/h	10 mA cm <sup>-2</sup>	20 mA cm <sup>-2</sup>	30 mA cm <sup>-2</sup>
0	281.8	281.8	281.8
0.5	252.3	243.5	229.1
1	229.6	209.7	193.7
1.5	209.1	187.2	160.5
2	185.4	169.3	133
2.5	164.9	154.1	115.2
3	151.4	140.6	107.5
4	135.2	119.7	97.4
5	127.3	106.5	89.0
6	118.9	91.8	82.1
7	111.4	82.6	74.7
8	105.8	76.7	65.4

[0032] 实施例 2

[0033] 以 20×20mm 的 BDD 电极为阳极, 相同大小的不锈钢为阴极, 电极间距为 10mm, 电化学氧化深度处理黄姜废水生物出水, COD 为 281.8mg L<sup>-1</sup> 左右, pH 为 7.75, 不加支持电解质或分别加入 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.1M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 支持电解质, 电流密度为 20mA cm<sup>-2</sup>。每隔一段时间从反应器中取样分析 COD 值, 实验结果列于表 2 中。电解 8h 后, 黄姜废水生物出水的 COD 值分别降到 166.7mg L<sup>-1</sup>、103.5mg L<sup>-1</sup> 和 76.7mg L<sup>-1</sup>。可以看到, 加入 0.1MNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 支持电解质, 处理效果最好。

[0034] 表 2 不同支持电解质下 BDD 电极电化学氧化黄姜废水生物出水 COD 变化情况

[0035]

电解时间/h	不加支持电解质	0.1M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	281.8	281.8	281.8
0.5	259.3	230.4	243.5
1	238.5	193.8	209.7
1.5	225.8	174.5	187.2
2	215.6	160.8	169.3
2.5	206.9	150.2	154.1
3	197.3	138.5	140.6
4	180.5	130.6	119.7
5	175.2	122.5	106.5
6	172.9	114.7	91.8
7	170.3	109.3	82.6
8	166.7	103.5	76.7

[0036] 实施例 3

[0037] 以 20×20mm 的 BDD 电极为阳极,相同大小的不锈钢为阴极,电极间距为 10mm,电化学氧化深度处理黄姜废水生物出水,COD 为 281.8mg L<sup>-1</sup> 左右,pH 分别为 3、7.75 和 11,加入 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 支持电解质,电流密度为 20mA cm<sup>-2</sup>。每隔一段时间从反应器中取样分析 COD 值,实验结果列于表 3 中。电解 8h 后,黄姜废水生物出水的 COD 值分别降到 100.5mg L<sup>-1</sup>、76.7mg L<sup>-1</sup> 和 89.3mg L<sup>-1</sup>。可以看到,在中性条件下处理效果最好。

[0038] 表 3 不同 pH 值下 BDD 电极电化学氧化黄姜废水生物出水 COD 的变化情况

[0039]

电解时间/h	pH 3	pH 7.75	pH 11
0	281.8	281.8	281.8
0.5	254.7	243.5	229.4
1	233.8	209.7	186.5
1.5	210.4	187.2	163.3
2	198.5	169.3	151.0
2.5	177.2	154.1	141.3
3	161.6	140.6	134.4
4	142.5	119.7	122.6
5	129.8	106.5	113.8
6	112.5	91.8	105.6
7	104.7	82.6	95.7
8	100.5	76.7	89.3