

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 1/36 (2006.01)

C02F 1/46 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710047061.3

[43] 公开日 2009年4月22日

[11] 公开号 CN 101412548A

[22] 申请日 2007.10.16

[21] 申请号 200710047061.3

[71] 申请人 同济大学

地址 200092 上海市四平路 1239 号

[72] 发明人 赵国华 沈世豪 吴梅芬

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 吴林松

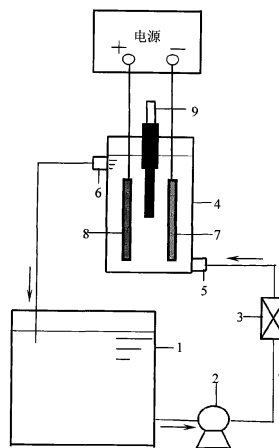
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种处理废水的超声电化学装置及方法

[57] 摘要

本发明公开了一种高效处理有机废水的新方法。将超声氧化与电化学氧化技术组合成为污水处理新工艺，选用电化学降解性能优异，在超声作用下工作稳定的掺硼金刚石膜电极作为电化学降解处理的阳极材料。本发明设计了一种降解装置，包括污水存储池、提升泵、流量计、反应器、掺硼金刚石膜电极(阳极)、钛电极(阴极)、超声波发生器。该发明工作原理是借助超声波促进有机污染物的传质过程，同时控制污染物在掺硼金刚石膜电极上的吸附量，保持电极的活性，加快电化学氧化反应速率。与单纯电化学氧化相比，在相同时间内对苯酚、邻苯二甲酸和苯甲酸的去除率提高了 79% - 96%。本工艺操作简便，对有机废水的处理效果好，具有广阔的应用前景和开发潜力。



1. 一种处理废水的超声电化学装置，包括污水存储池（1）、提升泵（2）、流量计（3）、进水口（5）、出水口（6）、反应器（4），安置在反应器（4）内部的平板电极，反应器（4）中，平板电极之间安置超声波发生器（9），特征在于，平板电极中采用掺硼金刚石膜电极，尤其是掺硼金刚石膜电极为阳极。
2. 如权利要求 1 所述装置，其特征在于：金刚石膜电极是采用化学气相沉积（CVD）法制备得到的。
3. 如权利要求 1 所述装置，其特征在于：所述平板电极，阴极（8）是钛电极或铂电极或不锈钢电极。
4. 如权利要求 1 所述装置，其特征在于，设有进水口（5）和出水口（6），可以通过管路连接污水存储池（1）、提升泵（2）、流量计（3），实现流动循环进样降解。
5. 一种处理废水的超声电化学方法，其特征在于：以掺硼金刚石膜电极为阳极，在平板电极之间设置超声波发生器，对污染物水体同时进行电解和超声波处理的方法。
6. 如权利要求 5 所述方法，其特征在于，待处理水体与电极、极间距、电流密度的关系在于：当水样体积在 200-300ml 时，阳极和阴极的面积均在 20-30cm² 之间，极间距在 1-3cm 之间，电流密度为 5-60mA/cm² 之间。
7. 如权利要求 5 或 6 所述方法，其特征在于，进行恒电流降解，处理时间在 2-5h 之间。
8. 如权利要求 5 或 6 所述方法，其特征在于，反应物体积与超声频率、超声功率的关系在于：当反应物体积在 200-300ml 时，超声波的频率为 20-50kHz 之间，功率在 20-70W 之间。
9. 如权利要求 8 所述方法，其特征在于，待处理反应物包括：典型酚类污染物、具有毒性的 PAE 类污染物、氧化电位高难以电化学降解污染物，具体包括苯酚、邻苯二甲酸、苯甲酸。

一种处理废水的超声电化学装置及方法

技术领域

本发明属于用电化学方法处理有机污染废水技术领域。

背景技术

随着社会工业化的不断发展，全球的环境问题日渐突出，尤其是大量工农业污水和生活废水的排放使得水体遭受到有机物的严重污染；由于有机污染物呈现出种类繁多、物质结构复杂、有毒有害性强、浓度高等一系列特点，因此近些年来如何处理水体中的难生物降解有机污染物是环保研究中的重点和难点。

高级氧化技术是一类目前被认为具有良好发展前景的热门研究技术，主要包括湿式催化氧化、光催化氧化、电催化氧化、声化学氧化、臭氧氧化、超临界水氧化等。这些技术对某些种类的有机污染物有较好的降解效果，可以达到完全降解或转变成可以生物降解的产物采取后续处理的目的，但往往存在如下问题：采用单一氧化技术时，降解效率较低，废水成分复杂时效果不理想等缺陷。因此有必要发展这些高级氧化技术的联用或协同作用。

将电化学氧化与超声技术有机组合成为超声强化电化学氧化工艺是一种解决上述问题的新型工艺，它并不是电化学氧化与超声氧化的简单叠加。利用这种工艺降解有机污染物，除了发挥这两种技术自身的作用，还有两者相结合的耦合作用，所以降解效果非常理想。

电极材料是电化学氧化技术的核心，选用的电极必须具有氧化能力强、可以在超声环境下持续工作这两个特点。传统的碳电极和金属氧化物电极在超声作用下极易损坏，工作寿命有限；而金属电极则对污染物的氧化降解能力不强。而且这些电极表面容易污染，因此不是电化学氧化与超声技术组合的理想电极材料。

发明内容

现有的单一电化学氧化技术存在降解效率低，电极容易失活等缺点。本发明的目的是提供一种可以高效处理难生物降解有机废水的超声与电化学组合的装置和方法。

一种处理废水的超声电化学装置，包括污水存储池 1、提升泵 2、流量计(3)、进水口 5、出水口 6、反应器 4，安置在反应器 4 内部的平板电极，反应器 4 中，

平板电极之间安置超声波发生器 9，其中，平板电极中采用掺硼金刚石膜电极，尤其是掺硼金刚石膜电极为阳极。

如上所述的装置，其中金刚石膜电极是采用化学气相沉积（CVD）法在硅基底上沉积高掺硼的金刚石薄膜。（相关文献：Einaga Y, Sato R, Olivia H, et al. Modified diamond electrodes for electrolysis and electroanalysis applications. *Electrochimica Acta.*, 2004, Vol.49(22-23):3989~3995.）

如上所述的装置，其中所述平板电极，阴极（8）是钛电极或铂电极或不锈钢电极。

如上所述的装置，其中设有进水口（5）和出水口（6），可以通过管路连接污水存储池（1）、提升泵（2）、流量计（3），实现流动循环进样降解。

一种处理废水的超声电化学方法，其中：以掺硼金刚石膜电极为阳极，在平板电极之间设置超声波发生器，对污染物水体同时进行电解和超声波处理的方法。

如上所述的方法，其中待处理水体与电极、极间距、电流密度的关系在于：当水样体积在 200-300ml 时，阳极和阴极的面积均在 20-30cm² 之间，极间距在 1-3cm 之间，电流密度为 5-60mA/cm² 之间。

如上所述的方法，其中进行恒电流降解，处理时间在 2-5h 之间。

如上所述的方法，其中反应物体积与超声频率、超声功率的关系在于：当反应物体积在 200-300ml 时，超声波的频率为 20-50kHz 之间，功率在 20-70W 之间。

如上所述的方法，其中待处理反应物包括：典型酚类污染物、具有毒性的 PAE 类污染物、氧化电位高难以电化学降解污染物，具体包括苯酚、邻苯二甲酸、苯甲酸。

本发明的具体操作步骤为首先打开提升泵使污水从存储池进入反应器，并利用流量计控制流量；然后以掺硼金刚石膜电极为阳极，以钛电极为阴极施加电压进行电化学降解；同时启动超声波发生器通过探头施加超声波强化电化学降解。根据待处理水样的具体情况，可以调节浸入水体中的电极实际工作面积、极间距、电流密度以及超声波的功率和频率。水量较大时可以采用多层电极进行降解处理。

使用该装置对苯酚、邻苯二甲酸和苯甲酸等有机污染废水进行处理发现，以掺硼金刚石膜电极的超声电化学新工艺的降解效果非常理想。与单独电化学氧化相比，相同时间内的去除率分别提高了 79%—96%。

与现有技术相比，本发明具有如下优点：

1. 由于本发明采用了掺硼金刚石膜电极为阳极材料，这种电极具有电势窗口宽、背景电流低、表面状态稳定、重现性好和耐腐蚀等其他电极所不具备的优点，通过直接氧化和产生各种自由基的间接氧化可以达到普通电极难以比拟

的降解效果。

2. 本发明采用了超声技术与电化学氧化的组合工艺。超声波的空化作用可以实现水体内部的高速混合，增强电化学反应过程中电极与溶液之间的固液传质过程，充分发挥金刚石膜电极氧化能力强的特点；同时能够去除电极表面的聚合物保持电极活性；此外超声空化效应所导致的高温高压等极端条件会促进自由基的产生，加快降解速率。因此超声强化电化学氧化技术具有氧化效率高、应用范围广的特点。

3. 掺硼金刚石膜电极非常稳定，不易被超声损坏，适合于在超声环境中长期工作，是电化学氧化与超声组合新工艺的理想阳极材料。

附图说明

图 1 本发明的掺硼金刚石膜电极在超声电化学处理前后表面结构的扫描电镜 (SEM) 表征对比的照片。

图 2 本发明的超声强化掺硼金刚石膜电极电化学水处理装置示意图。

具体实施方式

由图 1 可见 (SEM 的型号为 Quanta 200 FEG, 厂家为 FEI。), 将掺硼金刚石膜电极在电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 超声频率为 33kHz , 功率为 50W 的条件下超声电化学降解 30 次, (图 1A 为反应前, 图 1B 为反应后的电极表面形貌), 比较发现表面状态没有任何变化, 说明这种电极在超声作用下性能稳定, 工作寿命长。

图 2 中 1 为污水存储池, 2 为提升泵, 3 为流量计, 4 为反应器, 5 为进水口, 6 为出水口, 7 为掺硼金刚石膜电极, 8 为钛电极, 9 为超声波发生器。

实施例 1 是以苯酚废水为例。

水样的 COD_{Cr} 为 $548\text{mg}/\text{L}$, pH 为 3, 支持电解质硫酸钠的浓度为 $0.05\text{mol}/\text{L}$, 体积为 200ml 。分别作为阳极和阴极的掺硼金刚石膜电极和钛电极的面积为 24cm^2 , 极间距为 1cm , 电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行恒电流降解, 超声波的频率为 33kHz , 功率为 50W 。以单独电化学降解作为对比试验进行效果比较。单独电化学氧化降解 3h 时的 COD_{Cr} 去除率仅为 50%; 采用超声强化掺硼金刚石膜电极电化学氧化技术 3h 时的去除率大幅提高至 98%, 去除率提高了 96%。

实施例 2 是以邻苯二甲酸废水为例。

水样的 COD_{Cr} 为 $531\text{mg}/\text{L}$, pH 为 3, 支持电解质硫酸钠的浓度为 $0.05\text{mol}/\text{L}$, 体积为 200ml 。分别作为阳极和阴极的掺硼金刚石膜电极和钛电极的面积为 24cm^2 , 极间距为 1cm , 电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行恒电流降解, 超声波的频率为 33kHz , 功率为 50W 。以单独电化学降解作为对比试验进行效果比较。单独电化

学氧化降解 3h 时的 COD_{Cr} 去除率仅为 53%；采用超声强化掺硼金刚石膜电极电化学氧化技术 3h 时的去除率大幅提高至 95%，去除率提高了 79%。

实施例 3 是以苯甲酸废水为例。

水样的 TOC 为 86mg/L，pH 为 3，支持电解质硫酸钠的浓度为 0.05mol/L，体积为 200ml。分别作为阳极和阴极的掺硼金刚石膜电极和钛电极的面积为 21cm^2 ，极间距为 1cm，电流密度为 $7\text{mA}/\text{cm}^2$ 进行恒电流降解，超声波的频率为 33kHz，功率为 50W。以单独电化学降解作为对比试验进行效果比较。单独电化学氧化降解 4h 时的 COD_{Cr} 去除率仅为 54%；采用超声强化掺硼金刚石膜电极电化学氧化技术 4h 时可以实现完全降解，去除率提高了 85%。

在实际应用的大型处理设备中，随着废水处理量的增多，可以通过调节电极面积、电流密度以及超声频率、功率等措施保证降解效果。对于处理量在 100ml-2L 范围内，调节电极面积和电流密度，使得电流随处理量等比例增大，同时在 20-50kHz 内调节超声频率，在 20-70W 内调节超声功率，即可保证废水中有机污染物的处理效果。

此外，处理量放大对极间距的影响不大，极间距在 1-3cm 内调节即可。

上述实例证明：对于典型酚类污染物苯酚、具有毒性的 PAE 类污染物邻苯二甲酸、氧化电位很高难以电化学降解的苯甲酸，采用超声与电学组合的超声强化掺硼金刚石膜电极电学水处理工艺的降解效果都非常理想。这种工艺是对现有环保技术的突破和发展，能够起到保护水资源的作用，符合目前国家提倡的环保意识，兼具十分广阔的应用前景和产业开发价值。

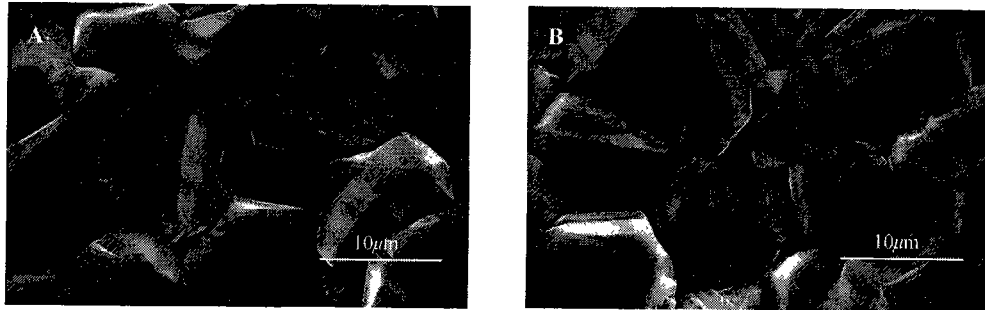


图 1

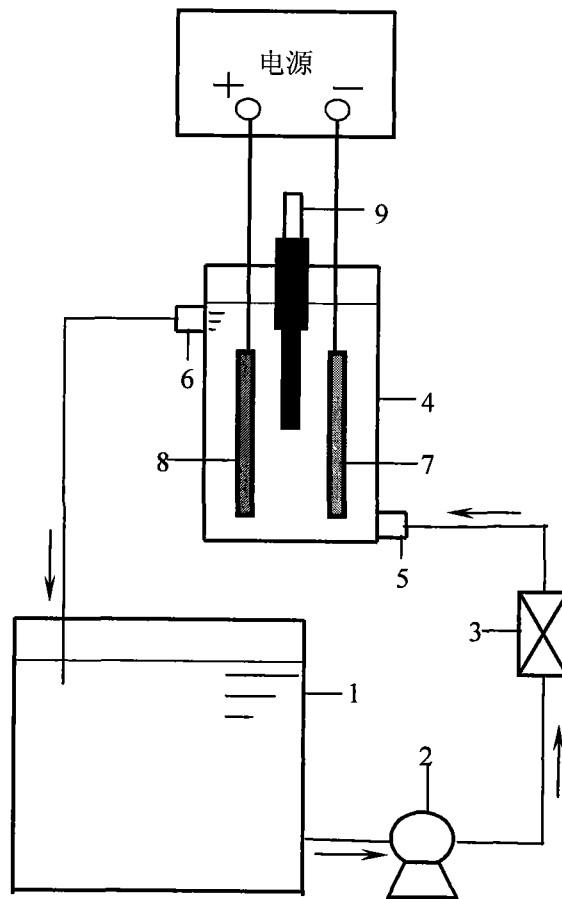


图 2