



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101090870 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 200580033906. 2 [0007]-[0014]、[0070]-[0073] 和 [0076]、图 3.
CN 1336334 A, 2002. 02. 20, 说明书摘要、说明书第 1 页第 3 行 - 第 2 页倒数第 4 行。
US 5395492 A, 1995. 03. 07, 全文。
吴星五 等. 电化学法水处理新技术 - 降解有机废水. 环境科学学报 20 增刊. 2000, 20(增刊), 80-84.

(22) 申请日 2005. 10. 18

(30) 优先权数据
MI2004A001974 2004. 10. 18 IT

(85) PCT 申请进入国家阶段日
2007. 04. 05

(86) PCT 申请的申请数据
PCT/EP2005/011197 2005. 10. 18 审查员 刘长青

(87) PCT 申请的公布数据
W02006/042741 EN 2006. 04. 27

(73) 专利权人 德诺拉工业有限公司
地址 意大利米兰

(72) 发明人 Y·L·佩莱 D·C·G·格朗热
P·罗西

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 任宗华

(51) Int. Cl.
C02F 1/467(2006. 01)

(56) 对比文件
US 20010040102 A1, 2001. 11. 15, 说明书 权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

利用电化学氧化的改进的 COD 减少方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过组合使用两种不同类的阳极以适宜的分配电流进行阳极氧化的废水 COD 处理工艺。第一类阳极优选基于金刚石掺杂的合成金刚石, 第二类阳极是优选含有锡和铈的氧化物的具有高氧过电压的阳极。

1. 用于通过阳极氧化处理废水的 COD 的装置,包括装有用于析氧的第一类阳极的第一电解槽,所述第一电解槽与至少一个装有用于析氧的第二类阳极的第二电解槽串联或并联连接,所述第二类阳极具有比所述第一类阳极更高的析氧过电压,其中所述第二类阳极是掺杂硼的金刚石阳极,并且所述第一类阳极包含锡和铈的氧化物。

2. 如权利要求 1 所述的装置,其中所述至少一个第二电解槽具有比所述第一电解槽低的总阳极表面。

3. 如权利要求 2 所述的装置,其中所述第一电解槽的阳极表面和所述至少一个第二电解槽的阳极表面之间的比例包含在 55 : 45 和 95 : 5 之间。

4. 如任一在前权利要求所述的装置,其中供给所述第一电解槽和供给所述至少一个第二电解槽的电流的比例是可调节的。

5. 废水 COD 处理方法,包括在任一在前权利要求的装置中进行阳极氧化过程。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中供给所述第一电解槽和供给所述至少一个第二电解槽的电流的比例包含在 55 : 45 和 95 : 5 之间。

利用电化学氧化的改进的 COD 减少方法

[0001] 在生物净化单元上游处理 COD(化学需氧量)很高的废水是非常有挑战性的。因为这个原因,已经开始研究一些 COD 预处理的电化学技术。COD 氧化可以在阳极上通过电解进行,所述阳极的特征在于高的析氧过电压或者相似的特定电催化性质。

[0002] 其中包括锡和铟氧化物涂覆的电极,并且以下参考高氧过电压阳极的非限制性例子。这样的电极已经用于本领域中公知的普通电解槽,例如用于垂直流态的电解槽。在这样的电解槽中,被处理的溶液交替通过由网孔或海绵体组成的阳极和阴极。通过这种技术确实观察到某些废水的 COD 减少,然而这样的系统只与非常低的法拉第产率(faradic yield)相关,即使 COD 的减少低至约 50%。

[0003] 另一种具有比锡和铟的氧化物涂覆的阳极更高的氧过电压的电解是已知的,即掺杂硼的金刚石电极(BDD),它是由沉积在导电载体上的一层掺杂硼的金刚石组成的。这类电极的缺点是两方面,即它的成本和它的相对的脆性,为了使用它而需要特殊和昂贵的电解槽;另一方面,在析氧条件下它更高得多的电位导致大得多的 COD 减少率和更好的法拉第产率。可以推想,由于更高的电位,许多导致 COD 的分子通过它们的主链的分解而被降解。

[0004] 本发明由同时串联或者并联使用至少两种类型的电极组成。基本原理是最大程度地利用更便利的和不太昂贵的元件,即锡和铟氧化物涂覆的阳极或者其它等同的电极(安装在传统的电化学板式或管式反应器中),并且较小程度地利用 BDD 电极(安装在它自己合适的电解槽中)来完成那些不能在锡和铟氧化物涂覆的阳极或等同物上进行的那部分反应。因为导致 COD 的分子中的一部分通过 BDD 阳极降解,因此在锡和铟氧化物涂覆的阳极上完成它们的氧化就变得更加容易了,这已被实验观测所证实。对于每一种废水,必须决定在 BDD 和锡和铟氧化物涂覆的电极的两个氧化过程之间最适当的电流分配。理想的电流分配通常包含在 55 : 45 和 95 : 5 之间,这取决于废水的类型;这样的分配可以以一种十分简单的方式通过作用于各电解槽的所有阳极表面来获得(例如通过固定锡和铟氧化物涂覆的阳极与 BDD 所有阳极表面之间的比率为包含在 55 : 45 和 95 : 5 之间的一个值),但是其它的解决方法也是可能的。因为工厂不得不处理几种废水,建议这样的电流分配可通过已知的体系进行调节。

[0005] 锡和铟氧化物基电极可根据各种各样的类型学进行构造,例如它可以作为陶瓷电极而得到,例如由任选与其它成分混合的两种氧化物的粉末烧结而成,或者它可能由一种金属例如钛或者阀金属(valve metal)的基体组成,涂覆有任选与少量的导电元素(例如铜)或具有期望的电化学性质的元素(例如铌)混合的锡和铟的氧化物以校准它的电位。原则上,涂覆有析氧催化剂(例如铌和钽氧化物的混合物)的钛阳极也可能被使用,然而析氧过电压在这种情况下变得太低并且应用本发明的电解槽产生较少的有利结果。

[0006] 相对于典型脱脂槽的 COD 处理的结果在下文中被公开。在一 RETEC[®] 型电解槽中安装涂覆有锡和铟氧化物的电极,在 100 小时的过程中 COD 减少一半并产生大约 7% 的平均法拉第产率。一旦上述电解槽配合一包含 BDD 电极的二级电解槽,在 RETEC[®] 型电解槽中设定 90% 的电流并在装有 BDD 电极的电解槽中设定 10% 的电流,在大约 100 小时的过程

中 80% 的 COD 被破坏并且平均法拉第产率大于 24%。因此本方法会对 COD 的消除率有显著的提高,并具有更好的法拉第产率(更低的电能成本),同时限定在处理中以小百分比应用 BDD 以限制由使用 BDD 引起的资本投资。