

(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
2013 年 10 月 17 日 (17.10.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/152692 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 1/461 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/073754

(22) 国际申请日: 2013 年 4 月 3 日 (03.04.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201210102506.4 2012 年 4 月 9 日 (09.04.2012) CN

(72) 发明人: 及

(71) 申请人: 李艳波 (LI, Yanbo) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区广渠路 28 号珠江帝景 D 区 1 号楼 1 单元 1003, Beijing 100022 (CN)。 麦当劳·哈迪·安德鲁·罗纳德 (MACDONALD-HARDIE, Andrew Ronald) [GB/CN]; 中国北京市朝阳区广渠路 31 号九龙花园 9 号楼 902, Beijing 100022 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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))。

(54) Title: WASTEWATER TREATMENT PROCESS BY ELECTROCHEMICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 一种通过电化学设备处理废水的工艺

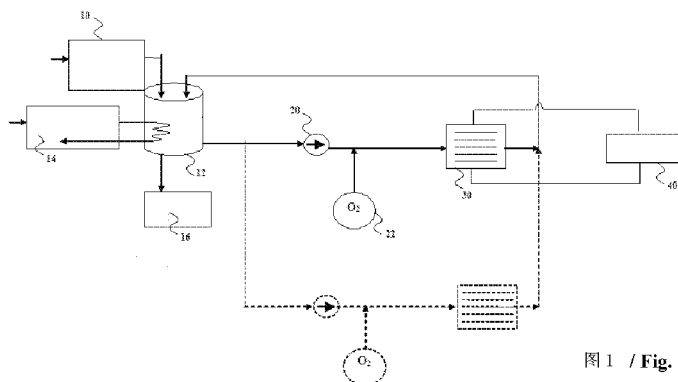


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A wastewater treatment process by an electrochemical apparatus, said apparatus having at least an electrochemical electrode (30), and said electrochemical electrode (30) having suitable electrode plates comprises the following steps: passing high concentration wastewater containing undesirable solutes through at least one electrochemical electrode (30) to which a DC electrical current is applied to destroy the undesirable solutes in the water intake, so as to output water having a lower concentration of the undesirable solutes; the DC current applied to the electrochemical electrode (30) comprises at least a constant potential difference stage exerted on both ends of the electrochemical electrode (30), and followed by a constant current stage through the electrochemical electrode (30).

(57) 摘要: 一种通过电化学设备处理废水的工艺, 工艺的设备中包括至少一个电化学电极 (30), 电化学电极 (30) 包含适合的电极板, 步骤如下: 使含不良溶解物的高浓度废水通过至少一个电化学电极 (30), 在电化学电极 (30) 中通过一个直流电流, 以破坏进水中的不良溶解物, 从而产出一股含有不良溶解物的浓度更低的产水; 加在电化学电极 (30) 上的直流电流至少包括一个对电化学电极 (30) 两端施加一个恒定的电位差的阶段和一个紧随其后的恒定电流通过电化学电极 (30) 的阶段。

WO 2013/152692 A1

一种通过电化学设备处理废水的工艺

技术领域

本发明涉及废水处理技术领域，尤其是涉及一种通过电化学设备处理废水的工艺。

使用此发明可以几乎完全破坏废水中存在的不良溶解物，这些溶解物可能是有机的或者无机的，从而生产出含有低或非常低含量的上述可溶解物的产水。

背景技术

在许多工业领域，都会产出含有某种高浓度不良溶解物的废水，必须在排放到环境中前，将这种有害物的浓度显著的降低。上文所述的不良溶解物包含有机化合物、氨氮、硫化物以及氰化物。上述废水通常含有高浓度的溶解物，因此难以通过传统的废水处理技术处理。这些废水中所含需要处理有害的溶解物常常对生物处理工艺中起关键性作用的细菌有毒害，因此，为了降低其毒性，即使使用其他废水稀释，也将干扰或者降低生物处理工艺的效率。随着世界范围内环境法规的日益严格，使用较好水质废水与高浓度废水混合的方法也越来越难以满足排放限制。所以有必要单独处理掉高浓度废水。在工业领域，当今处理高浓度废水的系统多基于焚烧和氧化系统。将含有无论是溶解或者非溶解态的高浓度有机物废弃物焚烧的工艺是一个由来已久的工艺。焚烧技术越来越多被认为是用于处理含有中低浓度溶解有机物废水，或含难破坏溶解物的高浓度废水的一个选择。

上述现有技术的主要优势如下：

- 1) 不良溶解物可以完全被破坏；
- 2) 工艺对废水中所有的有害物质没有选择性，可将所有种类的有害物质全部破坏。

但是，上述现有技术也存在明显的劣势，主要劣势如下：

- 1) 当处理含中低浓度有机物废水时，此工艺耗能较大；
- 2) 这种焚烧设备的建设成本很高，特别是需要增加尾气处理装置，而如果不做足此方面设备的配套，则又将对环境中的气体产生二次污染。

可替代焚烧去除高浓度废水中有害物质的另一个工艺叫做高级氧化工艺。

而已知的几种处理高浓废水的高级氧化工艺都基于同一个原理。所有高级氧化工艺的设计都需要确保产生一定量羟基自由基。这种非常强氧化性的羟基自由基一旦产生,就将攻击几乎所有废水中所含的溶解有机物。使用高级氧化机理的工艺有湿式氧化,湿式空气氧化,湿式过氧化物氧化,芬顿反应,臭氧氧化以及电化学氧化,再加上其他一些上述几个工艺外延的工艺。上述工艺的主要不同就是其形成羟基自由基的方式。上述已有高级氧化工艺有以下几种优势和缺点:

湿式氧化和湿式空气氧化工艺已被应用处理高浓度溶解物废水多年。此已有技术的主要优势如下:

1) 湿式氧化和湿式空气氧化能够稳定可靠的去除一定比例的所有种类的不良溶解有机物和无机物,而无论废水的化学性质如何;

2) 此工艺在处理中低浓度污染物废水时其能耗低于焚烧方法。

但是,此已有技术的主要劣势如下:

1) 湿式氧化和湿法空气氧化不能 100%破坏高浓度废水中的不良溶解物,且处理过的废水排放前通常需要后续处理,例如进入生物处理系统。

2) 湿式氧化和湿法空气氧化系统需要在高温高压条件下运行,由此也造成其投资建造成本高,虽然有投加催化剂来加快反应效率并降低运行温度的方法,有效的降低了投资建造成本,但却提高了运行成本。

湿式过氧化系统一直被用于处理特定种类的废水。在这个工艺中过氧化氢被破坏生成羟基自由基,接着激活破坏不良溶解物所需的反应链。此已有技术的主要优势如下:

1) 此工艺在比湿式氧化和湿法空气氧化更低的温度和压力下进行,因此系统的建造成本更低。

此已有技术的主要劣势如下:

1) 湿式过氧化通常不能 100%破坏不良溶解物;

2) 此工艺需要使用大量的过氧化氢,意味着运行成本高;

3) 此工艺必须小心控制,因为此工艺有发生灾难性爆炸的可能;

4) 此工艺的性能依赖于高浓度废水的化学性质。

其他的用于工业领域处理高浓度废水的高级氧化工艺还有芬顿反应工艺,改

进芬顿反应工艺，单独臭氧在高 pH 条件下氧化工艺，或与其他工艺或者药剂（如紫外线或过氧化氢）结合的臭氧氧化工艺。

这些已知氧化工艺的优势包括：上述几种工艺之间差异很大，但他们都是在低温低压条件下运行的，因此其建造成本要低于高温高压的高级氧化工艺。

此已有技术的主要劣势如下：

1) 所有上述三种工艺以及他们的衍生工艺只能破坏部分高浓度废水中的不良溶解物；

2) 这些工艺的性能非常依赖于高浓度废水的化学性质，每个工艺受废水化学性质的影响，都存在多种终结氧化反应。

3) 芬顿工艺和改进芬顿工艺中化学品用量非常高。臭氧氧化工艺能耗非常高。因此，以上这两种工艺的运行成本很高，现实中他们只适用于处理含低浓度不良溶解物的废水。

因此上述所有现有的氧化工艺共有的缺点可以总结如下：

1) 仅能去除部分高浓度废水中的不良溶解物；

2) 业主的建造成本和运行成本较高。

另一种高级氧化工艺是电化学氧化工艺。如果使用特定的电极板材料，这个工艺会展现出比其他已有氧化工艺独有的优势。特别是掺硼金钢石电极已经显示出其优良有效的特性，使用这种电极板的电化学电极设备已经证实有以下几个特点：

1) 当在特定条件下运行时，特别当对电极的供电控制适当时，就可能产生丰富的羟基自由基。羟基自由基是通过控制电极板表面的条件产生的，而不是由废水的化学性质，或者是前期的化学反应所决定；

2) 此电化学氧化工艺被证明足以破坏几乎任何溶解有机物；

3) 系统可以去除如：硫化物、氨氮这类的无机物；

4) 此电化学氧化工艺不会特别受到高浓度废水化学组成的影响；

5) 不良溶解物可以完全被破坏。

尽管如此，上述处理高浓度废水的电化学氧化工艺依然存在几个主要的缺点和不足。这些缺点和不足包括：

1) 在电化学电极氧化高浓度废水时，绝大部分的电极材料都容易受到特定

有机和无机物质的污染。这些污染的发生能够抑制氧化工艺，并导致有害物质破坏效率降低，并经常导致整个氧化工艺终止。污染的存在导致必须增加用于处理高浓度废水的电极面积，也就增加了系统的建造成本，常常导致此工艺的经济性不可行。如果污染中止了系统的氧化进度，就导致不良溶解物无法完全破坏；

2) 电化学氧化工艺处理高浓度废水的耗电量被证实较高，因此工艺的经济性也存在问题。

因此，一直以来对于一个能够可靠的将高浓度废水中溶解的不良溶解物几乎可以彻底破坏的简单、有效并且经济性好的工艺的需求越来越强烈。这个工艺的设备所需维护成本应该尽可能少。特别是，如果此工艺处理如石油化工、化学品制造、制药以及市政等工业领域的高浓度废水，所需的建造及运行成本也应该更低。

很明显，急需研发出一种新的废水处理工艺，他不但要具有电化学氧化工艺的潜在优势，同时又能特别着重减少已有工艺的缺陷，那么这种工艺将有巨大的价值。总的来说，一个新的有经济价值的高浓度废水处理系统必须具备使用当今最高效的电极材料的电氧化工艺的几个（或大部分）优点，同时也必须能够克服所有高级氧化工艺特别是基于电化学氧化工艺的所有问题和缺陷。

发明内容

本发明的目的在于设计一种新型的通过电化学设备处理废水的工艺，解决上述问题。

上文所述清楚的指出了本文所提供的发明的一个重要的，也是主要的目标在于提供一个处理含不良溶解物的高浓度废水，产出低浓度或特别低浓度不良溶解物且不需要后续处理的新方法。更具体地说，本发明的一个重要目标是提供一个基于电化学的高级氧化工艺，可避免已有几种工艺存在的问题，并能可靠的破坏高浓度废水中的有害物质，从而产出含低或者非常低浓度上述溶解物的产水。

为了实现上述目的，本发明采用的技术方案如下：

一种通过电化学设备处理废水的工艺，所述工艺的设备中包括至少一个的电

化学电极，所述电化学电极包含适合的电极板，所述工艺的流程包括步骤如下：

a) 提供一股含不良溶解物的高浓度废水作为进水，所述不良溶解物包括任意一种或几种以下物质：

- i) 有机物种类或分子
- ii) 氨氮
- iii) 有机氮
- iv) 无机硫化物
- v) 有机硫化物
- vi) 含有CN基团的化合物；

b) 使步骤a)中的所述进水通过至少一个所述电化学电极，并使所述进水接触到所述电化学电极中电极板；

c) 在所述电化学电极中通过一个直流电流，以破坏所述进水中的所述不良溶解物，从而产出一股含有所述不良溶解物的浓度更低的产水；所述直流电流需按下列控制步骤进行调节和控制：在所述控制步骤中，加在所述电化学电极上的所述直流电流至少包括一个对所述电化学电极两端施加一个恒定的电位差的阶段和一个紧随其后的恒定电流通过所述电化学电极的阶段；

d) 或者将步骤c)中通过至少一个所述电化学电极之后的含有所述不良溶解物的浓度更低的产水回流到步骤b)点前，经过步骤b)后再次流过所述电极，从而形成一个对所述进水中含有的所述不良可溶解物进行循环处理的处理过程；直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平；

或者将步骤c)中通过至少一个所述电化学电极之后的含有所述不良溶解物的浓度更低的产水打入另外的电化学电极，加在所述另外的电化学电极的电流的控制方式与上述步骤c)的控制方式相同，从而形成一个对所述进水中含有的所述不良可溶解物进行延长处理的处理过程；直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的要求；

或者联合使用上述两种方式。

步骤c中，通过所述电化学电极的所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒，小于等于5秒；所述恒定的电位差的大小范围为大于等于0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.6V的电位差；

步骤c)中，所述恒定电流的电流大小等于上述所述恒定的电位差流过所述电化学电极的电流值；所述恒定电流的持续时间大于等于0.001秒，小于等于600秒。

步骤a)和步骤b)之间，还通过以下任何方法之一，对所述进水进行预处理：

- i) 向所述进水中投加氧化剂，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度；
- ii) 结合使用催化剂，向所述进水中投加化学药剂，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度；
- iii) 同时使用步骤i)和步骤ii)中的方法，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度。

步骤c)中，所述直流电流需按下列步骤进行控制，以便优化所述电化学电极中的自由基的生成，产生大量的所述自由基：

- i) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定电流；

接着

- ii) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差；

接着

- iii) 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流；

接着

- iv) 重复上述步骤ii)至步骤iii)，重复次数为0次至300次；

接着

v) 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极，同时保持加在所述电化学电极上的恒定电流值不变；

接着

vi) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定电流；

接着

vii) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差；

接着

viii) 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流；

接着

ix) 重复上述步骤 vii) 至步骤 viii，重复次数)0 次至 300 次；

接着

x) 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极；同时保持加在所述电化学电极上的恒定电流值不变，

接着

xi) 重复步骤i)至步骤x)。

步骤c) i) 中，所述恒定电流值的持续时间大于等于0秒，小于等于600秒；

步骤c) ii) 中，所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒，小于等于5秒；所述恒定电位差的大小范围为大于等于0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.7V的电位差；

步骤c) iii) 中，所述恒定电流的电流大小等于上述步骤c) ii) 中所述恒定的电位差结束时流过所述电化学电极的电流值；所述恒流电流的持续时间大于等

于0.001秒，小于等于600秒；

步骤c) iv) 中，每次重复中，每个阶段的持续时间长短、所述恒定的电位差大小和所述恒定电流大小的允许变化范围与上述步骤c) ii) 和步骤 c) iii) 中保持一致，但是具体数值允许保持不变或调整；

步骤c) vi) 中，所述恒定电流的持续时间大于等于0秒，小于等于600秒；

步骤c) vii) 中所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒，小于等于5秒；所述恒定的电位差的电压范围为大于等于0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.7V的电压；

步骤c) viii) 中，所述恒定电流的电流大小等于上述步骤c) vii) 中所述恒定的电位差结束时流过所述电化学电极中的电流值；所述恒定电流的持续时间大于等于0.001秒，小于等于600秒；

步骤c) ix) 中，每次重复中，每个阶段的持续时间长短、所述恒定的电位差大小和所述恒定电流大小的允许变化范围与上述步骤c) vii) 和步骤 c) viii) 中保持一致，但是具体数值允许保持不变或调整。

步骤c) ii) 中，所述恒定的电位差的大小范围为大于等于0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.5V的电位差；

步骤c) vii) 中，所述恒定的电位差的电压范围为大于等于0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.5V的电压。

步骤c) ii) 中，所述恒定的电位差的大小为大于等于0V，需要是接近于使所述电化学电极的阳极的表面上开始产生氧气的电位差；

步骤c) vii)中, 所述恒定的电位差的大小为大于等于0V, 需要是接近于使所述电化学电极的阳极的表面上开始产生氧气的电位差;

所述电化学电极包括至少一个掺硼金刚石材料的电极, 或者包括至少一个当阳极电位比氢标准电极电位高于等于 2.0 伏以上时就会在所述电极上发生氧化反应的、所有材料的其它电极。

步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 35%以下。

步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 20%以下。

步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 10%以下。

步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 1%以下。

本发明中所谓的“等于”, 如权利要求 5 中步骤 c) ii) 和步骤 c) vi) 中的“等于”, 并非是数学意义上的绝对的相等, 而是指产业意义 (或工业意义、或工程意义或工艺意义) 上的等于, 是在产业 (或工业、或工程或工艺) 上允许的误差范围内的等于。

本发明的有益效果可以总结如下:

1) 新工艺的第一个优势是, 相比其他高浓度废水处理工艺, 它的建造成本和运行成本更低;

2) 新工艺的第二个优势是, 它能可靠的处理高浓度废水产出含有低浓度或者极低浓度所有种类或绝大多数种类溶解有机物的产水;

3) 新工艺的第三个优势是, 其处理后的废水所含氨氮的浓度非常低;

4) 新工艺的第三个优势是, 其处理后的废水中特定几种无机物的浓度非常低, 如硫化物和氰化物。

5) 新工艺的一个目标是, 在不需要任何进一步处理的条件下, 将高浓度废水中上述不良溶解物破坏, 使其浓度降低到可达标排放的标准以内, 从而可以直接排放到环境中;

6) 新工艺的一个目标是, 电化学电极运行时在任何条件下都能够保证提供充足的羟基自由基;

7) 新工艺的一个目标是, 它不需要“严格控制”, 它可以适应进水水质的变化;

8) 新工艺的一个优势是, 它的效率极高, 其耗能比其他相似的电化学氧化工艺低很多。

本发明其他重要的目标、特性以及额外的优势将通过下文详细描述, 附加说明和附带图纸进一步展示。

附图说明

为了让读者更为完整的理解本发明, 以及本发明新的特性和优势, 请结合参考以下附图:

图 1 为本发明新的废水氧化工艺应用于不同领域的不同废水的通用流程图;

图 2 为本发明工艺中的电化学电极的电源供电图;

图 3 为本发明新的废水氧化工艺应用于不同领域的不同废水的另一种可以备选的通用流程图。

图 4 为使用本发明工艺处理高浓度废水的一套实验室设备的工艺流程图;

上述图纸仅为示范, 其包含的处理因素可能根据实际情况被省略或添加。申请人试图使图纸能够至少展现出对于理解本发明的各个方面特点的重要元素。但在具体的特定环境下, 多种其他的工艺步骤也可能被使用, 以构成一个完整的废水处理系统。

图 1 为一个本工业废水氧化工艺应用的总流程图。含不良溶解物的浓废水 10 被储存于水箱 12 中。此高浓度浓度废水接着被打入泵 20 的入口, 接着到电化学电极 30 的入口。在高浓度废水到达电化学电极入口前, 氧气 22 被注入到废

水中以提高废水中溶解氧的浓度。电化学电极 30 包括最少有 2 片使用掺硼金刚石 (BDD) 材料加工的电极板, 布置按照可使高浓度废水从两个电极板中流过并充分接触两个电极板。通常来讲, 电化学电极会含有几对平行排列的掺硼金刚石电极板, 废水可平行流过。电源 40 与电化学电极连接, 通过电极间的电流依据图 2 所述控制, 电流通过电极板后与废水接触。当被部分处理的废水流出电化学电极后, 将回流到水箱 12 中。此高浓度废水再循环到电化学电极中数次, 直至不良溶解物的浓度降低到要求值, 此时电化学电极的水泵断电, 水箱中的液体被送入排水口 16. 破坏不良溶解物的速度可以通过增加电化学电极的数量。在系统中增加第二个电化学电极如图中虚线所示。高浓度废水在电化学电极内循环的过程中, 水温会升高。冷却水 14 被送入水箱的热交换器中去除热量并维持废水温度在要求的值。

图 2 是应用于本发明一个实例中加在电化学电极上的电流的电路图, 它显示了加在电化学电极上的电流的一个单次的全循环。此电路图的关键特性可描述为:

CPD1: 时间点 T_0 和 T_1 之间, 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差, 所述恒定的电位差的大小范围为大于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达 2.0V 的电位差, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达 2.7V 的电位差;

CC1: 时间点 T_1 和 T_2 之间, 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流; 所述恒定电流的电流大小等于上述 CPD1 结束时流过所述电化学电极的电流值;

倒极: 在时间 T_2 的 CC1 阶段, 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极;

CPD2: 时间点 T_3 和 T_4 之间, 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差, 所述恒定的电位差的大小范围为大于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达 2.0V 的电位差, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达 2.7V 的电位差;

CC2: 时间点 T_4 和 T_5 之间, 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流; 所述恒定电流的电流大小等于上述 CPD2 结束时流过所述电化学电极的电流值;

倒极: 在时间点 T_5 的 CC2 阶段, 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极;

在第二次电极倒极之后，重复执行上述流程。多次重复，直到将不良溶解物降低到要求的值。

图 3 为另一个本工业废水氧化工艺的总流程图 含不良溶解物的高浓度废水 50 被送入进水箱 51 中。这些高浓度废水接着被泵 60 送到电化学电极 70 的入口。在泵出口氧气 61 被注入到废水中以提高废水溶解氧的浓度。电化学电极 70 包括至少包含 2 片使用掺硼金钢石（BDD）加工的电极板，按照能使废水从两个电极板间流过并充分接触两个电极板的方式设置。通常来讲，电化学电极会含有几对电极板，在废水流过的通道两侧平行排列。电源 90 与电化学电极连接，通过电极的电流依据图 2 所述控制通过电极板与废水接触。当废水通过电化学电极后，部分被处理的高浓度废水中需要注入氧气以保证废水中的溶解氧有足够浓度，接着再将废水送到另一个电化学电极 71 的入口。电化学电极 71 和电化学电极 70 相似，被连接到电源 91 上，电源 91 的控制方式与电源 90 完全一样。当流出第二个电化学电极后，废水又被打入相似的电化学电极 72 进行处理，直至不良溶解物降低到可排放值以下，并被从排放出口 100 处排出。电化学电极 72 和电化学电极 70 相似，被连接到电源 92 上，电源 92 的控制方式完全与电源 90 相同。额外的氧气投加 63 和泵 64 按要求安装，以维持整个系统的溶解氧浓度充足。随着高浓度废水通过每个电化学电极，其温度会升高。在系统中需要安装热交换器 80，降低废水的温度。

图 4 为发明人已经使用过的、用来测试各种废水的实验设备的通用工艺流程图。含不良溶解物的高浓度废水被储存于水箱 101 中。此高浓度废水接着被打入泵 102 的入口，接着到电化学电极 103 的入口。在高浓度废水到达电化学电极入口前，氧气 106 被注入到废水中以提高废水中溶解氧的浓度。电化学电极 103 包括最少 2 片使用掺硼金钢石（BDD）加工的电极板，按照能使废水从两个电极板间流过并充分与两个电极板接触。通常来讲，电化学电极会含有几对电极板，在废水流通路两侧平行排列。电源 105 与电化学电极连接，通过电极的电流依据图 2 所述控制通过电极板与废水接触。当被部分处理的废水流出电化学电极后，将回流到水箱 101 中。此高浓度废水在循环到电化学电极中数次，直至不良溶解物的浓度降低到要求值，此时电化学电极和泵断电，水箱中的液体被送入排

水口 104.

具体实施方式

为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

如图1至图4所示的一种通过电化学设备处理废水的工艺，所述工艺的设备中包括至少一个的电化学电极，所述电化学电极包含适合的电极板，所述工艺的流程包括步骤如下：

a) 提供一股含不良溶解物的高浓度废水作为进水，所述不良溶解物包括任意一种或几种以下物质：

- i) 有机物种类或分子
- ii) 氨氮
- iii) 有机氮
- iv) 无机硫化物
- v) 有机硫化物
- vi) 含有CN基团的化合物；

b) 使步骤a)中的所述进水通过至少一个所述电化学电极，并使所述进水接触到所述电化学电极中电极板；

c) 在所述电化学电极中通过一个直流电流，以破坏所述进水中的所述不良溶解物，从而产出一股含有所述不良溶解物的浓度更低的产水；所述直流电流需按下列控制步骤进行调节和控制：在所述控制步骤中，加在所述电化学电极上的所述直流电流至少包括一个对所述电化学电极两端施加一个恒定的电位差的阶段和一个紧随其后的恒定电流通过所述电化学电极的阶段；

d) 或者将步骤c)中通过至少一个所述电化学电极之后的含有所述不良溶解物的浓度更低的产水回流到步骤b)点前，经过步骤b)后再次流过所述电极，从而形成一个对所述进水中含有的所述不良可溶解物进行循环处理的处理过程；直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平；

或者将步骤c)中通过至少一个所述电化学电极之后的含有所述不良溶解物的浓度更低的产水打入另外的电化学电极，加在所述另外的电化学电极的电流的控制方式与上述步骤c)的控制方式相同，从而形成一个对所述进水中含有的所述

不良可溶解物进行延长处理的处理过程；直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的要求；

或者联合使用上述两种方式。

在更加优选的实施中，步骤c)中，通过所述电化学电极的所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒，小于等于5秒；所述恒定的电位差的大小范围为大于等于0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.6V的电位差；

步骤c)中，所述恒定电流的电流大小等于上述所述恒定的电位差流过所述电化学电极的电流值；所述恒定电流的持续时间大于等于0.001秒，小于等于600秒。

步骤a)和步骤b)之间，还通过以下任何方法之一，对所述进水进行预处理：

i) 向所述进水中投加氧化剂，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度；

ii) 结合使用催化剂，向所述进水中投加化学药剂，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度；

iii) 同时使用步骤i)和步骤ii)中的方法，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度。

在更加优选的实施中，步骤c)中，所述直流电流需按下列步骤进行控制，以便优化所述电化学电极中的自由基的生成，产生大量的所述自由基：

i) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定电流；

接着

ii) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差；

接着

iii) 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流；

接着

iv) 重复上述步骤ii)至步骤iii)，重复次数为0次至300次；

接着

v) 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极，同时保持加在所述电化学电极上的恒定电流值不变；

接着

vi) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定电流；

接着

vii) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差；

接着

- viii) 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流；
接着
ix) 重复上述步骤 vii) 至步骤 viii，重复次数)0 次至 300 次；
接着
x) 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极；同时保持加在所述电化学电极上的恒定电流值不变，
接着
xi) 重复步骤 i) 至步骤 x)。

在更加优选的实施中，步骤 c) i) 中，所述恒定电流值的持续时间大于等于 0 秒，小于等于 600 秒；

步骤 c) ii) 中，所述恒定的电位差的持续时间大于等于 0.001 秒，小于等于 5 秒；所述恒定电位差的大小范围为大于等于 0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达 2.7V 的电位差；

步骤 c) iii) 中，所述恒定电流的电流大小等于上述步骤 c) ii) 中所述恒定的电位差结束时流过所述电化学电极的电流值；所述恒流电流的持续时间大于等于 0.001 秒，小于等于 600 秒；

步骤 c) iv) 中，每次重复中，每个阶段的持续时间长短、所述恒定的电位差大小和所述恒定电流大小的允许变化范围与上述步骤 c) ii) 和步骤 c) iii) 中保持一致，但是具体数值允许保持不变或调整；

步骤 c) vi) 中，所述恒定电流的持续时间大于等于 0 秒，小于等于 600 秒；

步骤 c) vii) 中所述恒定的电位差的持续时间大于等于 0.001 秒，小于等于 5 秒；所述恒定的电位差的电压范围为大于等于 0V，小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达 2.7V 的电压；

步骤 c) viii) 中，所述恒定电流的电流大小等于上述步骤 c) vii) 中所述恒定的电位差结束时流过所述电化学电极中的电流值；所述恒定电流的持续时间大于等于 0.001 秒，小于等于 600 秒；

步骤 c) ix) 中，每次重复中，每个阶段的持续时间长短、所述恒定的电位差大小和所述恒定电流大小的允许变化范围与上述步骤 c) vii) 和步骤 c) viii) 中保持一致，但是具体数值允许保持不变或调整。

在更加优选的实施中，步骤 c) ii) 中，所述恒定的电位差的大小范围为大于

等于0V, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.5V的电位差;

步骤c) vii) 中, 所述恒定的电位差的电压范围为大于等于0V, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.5V的电压。

在更加优选的实施中, 步骤c) ii) 中, 所述恒定的电位差的大小为大于等于0V, 需要是接近于使所述电化学电极的阳极的表面上开始产生氧气的电位差;

步骤c) vii) 中, 所述恒定的电位差的大小为大于等于0V, 需要是接近于使所述电化学电极的阳极的表面上开始产生氧气的电位差;

在更加优选的实施中, 所述电化学电极包括至少一个掺硼金刚石材料的电极, 或者包括至少一个当阳极电位比氢标准电极电位高于等于 2.0 伏以上时就会在所述电极上发生氧化反应的、所有材料的其它电极。

在更加优选的实施中, 步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 35% 以下。

在更加优选的实施中, 步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 20% 以下。

在更加优选的实施中, 步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 10% 以下。

在更加优选的实施中, 步骤 d) 中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的 1% 以下。

通过广泛的研究、实验以及对已有工艺缺点的评价, 本人现研发出一种新的用于处理含高浓度不良溶解物废水的工艺。 重点在于, 我已经确认, 对于基于电化学氧化的系统来说, 其可以在比已有技术效率高很多的水平条件下运行。

实施例 1

在一个实验中, 如图 4 所示, 10 公升, 电导率为 67mS/cm, COD 为 49150mg/l

的制药工艺废水被置于一个水箱中。废水被通过包括掺硼金钢石的电化学电极打循环连续运行,通过控制使用掺硼金刚石材料加工的电极板,流量为 26 升每分钟(1pm),流量为 6 公升每小时(1ph),常温常压条件下运行(英文全称 normal temperature and pressure,简称 NTP,即温度 20° C,大气压力 101.325 kPa)。少量的氧气在电化学电极入口处被注入到废水中。废水被处理了几个小时,直至 COD 降至为 0,在这段时间里,通过电化学电极中的电极的电荷总量为 2250640 库仑。电化学电极的供电控制如图 2。

实施例 2

在第二个实验中,10 公升,电导率为 58mS/cm, NH₄-N 浓度为 13600mg/l 的废水被打循环通过电化学电极。循环流量为 26 1pm,氧气注入量为 6 1ph。废水被处理了几个小时,直至 NH₄-N 浓度降至为 0,在这段时间里,通过电化学电极中的电极的电荷总量为 932,571 库仑。电化学电极供电控制如图 2。

上述实施例展示的,本发明的测试示范性结果,特别是将不良溶解物破坏到常用分析技术检测不出的水平,已经超出了预期;当与已有电化学工艺比较时,其能耗也证明了新工艺的效率。

本文所描述的新废水处理工艺可以在多个不同的工业领域应用。对很多重要的领域来说,工艺进水包括一种甚至几种高浓度的有机物。每种不同的有机物成分不能控制,并且总溶解有机碳 DOC 会非常高。DOC 会被在有效的处理过程中被去除。新的工艺可将 DOC 减少到任何所需要的值。

在其他的应用中,进水将含有高浓度的氨氮,或者是以唯一的有害物质存在,或者与其他多种有机物的有害物质结合存在,新的工艺可以有效的去除所有这些不良溶解物。

还有一些应用中,新工艺的进水含有溶解有机物、氨氮、无机硫化物和有机硫化物的混合物。所有上述的溶解物都可以被有效的去除。

有些应用中,新工艺的进水含有有效的杀菌剂,这类物质含 CN 基团,或活性药类成分。所有这类物质也可以被此工艺去除。

本文所述的新工艺可用于处理包含上述任意种类,任意比例混合的不良溶解物的高浓度废水,并将不良溶解物的浓度降低到任意要求的数值。废水的处理

可以在任何时间停止，或者说直至污染物被有效的去除。

使本发明具有新颖性的重要特征如下：

a) 本发明所述的工艺在几乎所有种类的高浓度废水中都能够成功运行，但是到目前为止所知的其他所有的工艺都无法处理如此大跨度范围内的各种废水。

b) 本发明所述的工艺能够全部破坏不良溶解物，没有其他的氧化工艺，包括其他人已经设计的电化学氧化系统或流程，都无法做到这些。使用的其他方法，不可能将的污染物降低到非常低的浓度或达到 0 毫克/升。

c) 本发明所述的工艺与其他所有氧化工艺相比投资成本和拥有成本更加低廉；尤其是运行成本远远低于所有其他使用掺硼金刚石电化学电极的氧化工艺。

通过上面几个示例的描述，表明了本文前面所提到的本工艺的几个工艺目标都被充分的实现了，并且，虽然在应用此方法的组装过程中需要采取一定程度的改动，但这应该被理解为本发明在其关键特性和精神不变的情况下被具现为不同的形式。例如，在我展示一个示范性的高浓度废水氧化处理设计时，使用相同的原理和方法也可以做出不同样式的设计。因此，需要强调本文中所给出的本发明代表性实例只是用于阐明并协助理解本发明，而非详尽无疑的或者严格限制性的本发明形式的规定。相反，这些实例的目的在于包含所有附属声明所述的本发明精神范围内的改动、等同以及替换。声明意在包括本文所述方法和结构，并不仅限于文中所述的等同或结构上的等同，也包括等同的结构和方法。这样，本发明的范围，如附属声明所述，意在包括声明语言所能承载的广义的种种不同的发明的具现化形式。

以上通过具体的和优选的实施例详细的描述了本发明，但本领域技术人员应该明白，本发明并不局限于以上所述实施例，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种通过电化学设备处理废水的工艺，其特征在于，所述工艺的设备中包括至少一个的电化学电极，所述电化学电极包含适合的电极板，所述工艺的流程包括步骤如下：

a) 提供一股含不良溶解物的高浓度废水作为进水，所述不良溶解物包括任意一种或几种以下物质：

i) 有机物种类或分子

ii) 氨氮

iii) 有机氮

iv) 无机硫化物

v) 有机硫化物

vi) 含有CN基团的化合物；

b) 使步骤a)中的所述进水通过至少一个所述电化学电极，并使所述进水接触到所述电化学电极中电极板；

c) 在所述电化学电极中通过一个直流电流，以破坏所述进水中的所述不良溶解物，从而产出一股含有所述不良溶解物的浓度更低的产水；所述直流电流需按下列控制步骤进行调节和控制：在所述控制步骤中，加在所述电化学电极上的所述直流电流至少包括一个对所述电化学电极两端施加一个恒定的电位差的阶段和一个紧随其后的恒定电流通过所述电化学电极的阶段；

d) 或者将步骤c)中通过至少一个所述电化学电极之后的含有所述不良溶解物的浓度更低的产水回流到步骤b)点前，经过步骤b)后再次流过所述电极，从而形成一个对所述进水中含有的所述不良可溶解物进行循环处理的处理过程；直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平；

或者将步骤c)中通过至少一个所述电化学电极之后的含有所述不良溶解物的浓度更低的产水打入另外的电化学电极，加在所述另外的电化学电极的电流的控制方式与上述步骤c)的控制方式相同，从而形成一个对所述进水中含有的所述不良可溶解物进行延长处理的处理过程；直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的要求；

或者联合使用上述两种方式。

2. 根据权利要求1所述的通过电化学设备处理废水的工艺，其特征在于：步骤c)中，通过所述电化学电极的所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒，小于等于5秒；所述恒定的电位差的大小范围为大于等于0V，小于等于使所述电

化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.6V的电位差；

步骤c)中，所述恒定电流的电流大小等于上述所述恒定的电位差流过所述电化学电极的电流值；所述恒定电流的持续时间大于等于0.001秒，小于等于600秒。

3. 根据权利要求1所述的通过电化学设备处理废水的工艺，其特征在于：步骤a)和步骤b)之间，还通过以下任何方法之一，对所述进水进行预处理：

i) 向所述进水中投加氧化剂，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度；

ii) 结合使用催化剂，向所述进水中投加化学药剂，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度；

iii) 同时使用步骤i)和步骤ii)中的方法，以便提高所述进水中的溶解氧分子的浓度。

4. 根据权利要求1所述的通过电化学设备处理废水的工艺，其特征在于：步骤c)中，所述直流电流需按下列步骤进行控制，以便优化所述电化学电极中的自由基的生成，产生大量的所述自由基：

i) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定电流；

接着

ii) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差；

接着

iii) 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流；

接着

iv) 重复上述步骤ii)至步骤iii)，重复次数为0次至300次；

接着

v) 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极，同时保持加在所述电化学电极上的恒定电流值不变；

接着

vi) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定电流；

接着

vii) 在所述电化学电极的两端施加一段时间的恒定的电位差；

接着

viii) 在所述电化学电极上施加一段时间的恒定电流；

接着

ix) 重复上述步骤vii)至步骤viii)，重复次数0次至300次；

接着

x) 将加在所述电化学电极上的电压的正负极进行倒极；同时保持加在所述电化学电极上的恒定电流值不变，

接着

xi) 重复步骤i)至步骤x)。

5. 根据权利要求4所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤c) i) 中, 所述恒定电流值的持续时间大于等于0秒, 小于等于600秒;

步骤c) ii) 中, 所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒, 小于等于5秒; 所述恒定电位差的大小范围为大于等于0V, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.7V的电位差;

步骤c) iii) 中, 所述恒定电流的电流大小等于上述步骤c) ii) 中所述恒定的电位差结束时流过所述电化学电极的电流值; 所述恒流电流的持续时间大于等于0.001秒, 小于等于600秒;

步骤c) iv) 中, 每次重复中, 每个阶段的持续时间长短、所述恒定的电位差大小和所述恒定电流大小的允许变化范围与上述步骤c) ii) 和步骤 c) iii) 中保持一致, 但是具体数值允许保持不变或调整;

步骤c) vi) 中, 所述恒定电流的持续时间大于等于0秒, 小于等于600秒;

步骤c) vii) 中所述恒定的电位差的持续时间大于等于0.001秒, 小于等于5秒; 所述恒定的电位差的电压范围为大于等于0V, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.7V的电压;

步骤c) viii) 中, 所述恒定电流的电流大小等于上述步骤c) vii) 中所述恒定的电位差结束时流过所述电化学电极中的电流值; 所述恒定电流的持续时间大于等于0.001秒, 小于等于600秒;

步骤c) ix) 中, 每次重复中, 每个阶段的持续时间长短、所述恒定的电位差大小和所述恒定电流大小的允许变化范围与上述步骤c) vii) 和步骤 c) viii) 中保持一致, 但是具体数值允许保持不变或调整。

6. 根据权利要求5所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤c) ii) 中, 所述恒定的电位差的大小范围为大于等于0V, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.5V的电位差;

步骤c) vii) 中, 所述恒定的电位差的电压范围为大于等于0V, 小于等于使所述电化学电极的阳极电势相对于标准氢电极达2.5V的电压。

7. 根据权利要求6所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤c) ii) 中, 所述恒定的电位差的大小为大于等于0V, 需要是接近于使所述电化学电极的阳极的表面上开始产生氧气的电位差;

步骤c) vii)中, 所述恒定的电位差的大小为大于等于0V, 需要是接近于使所述电化学电极的阳极的表面上开始产生氧气的电位差;

8. 根据权利要求1所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 所述电化学电极包括至少一个掺硼金刚石材料的电极, 或者包括至少一个当阳极电位比氢标准电极电位高于等于 2.0 伏以上时就会在所述电极上发生氧化反应的、所有材料的其它电极。

9. 根据权利要求1至8所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤d)中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的35%以下。

10. 根据权利要求9所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤d)中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的20%以下。

11. 根据权利要求10所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤d)中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的10%以下。

12. 根据权利要求11所述的通过电化学设备处理废水的工艺, 其特征在于: 步骤d)中, 所述的直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到设计的水平, 是指直到将所述进水中的不良溶解物的浓度处理到原来浓度的1%以下。

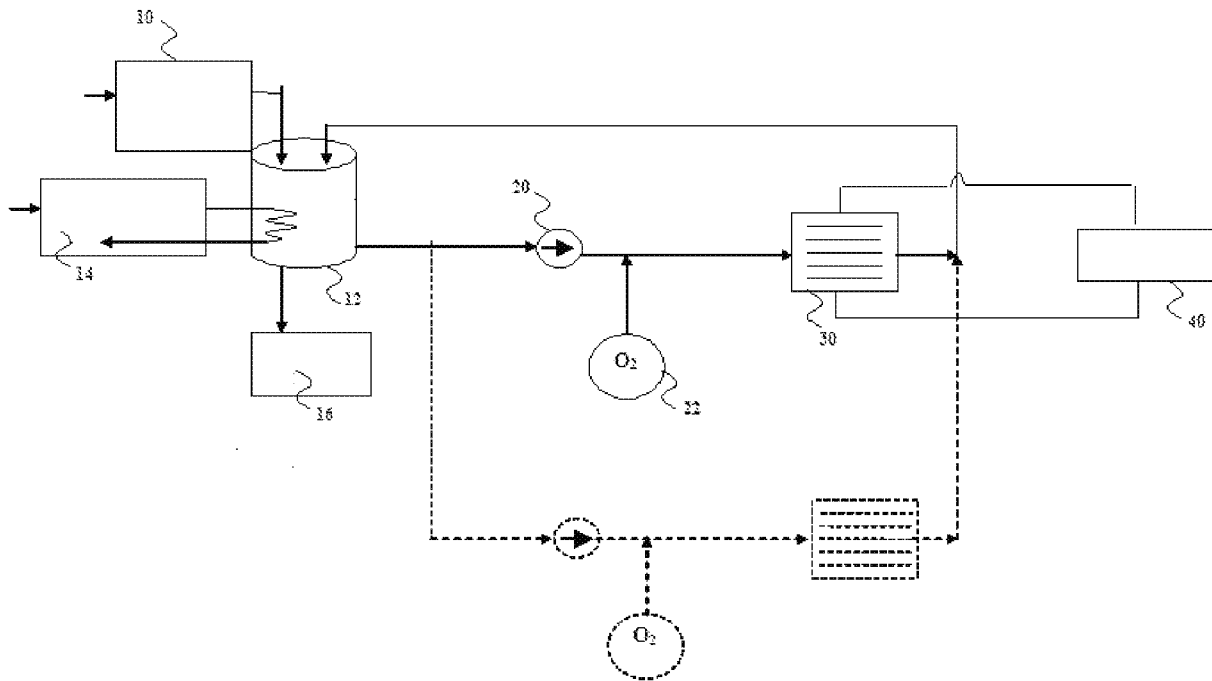


图 1

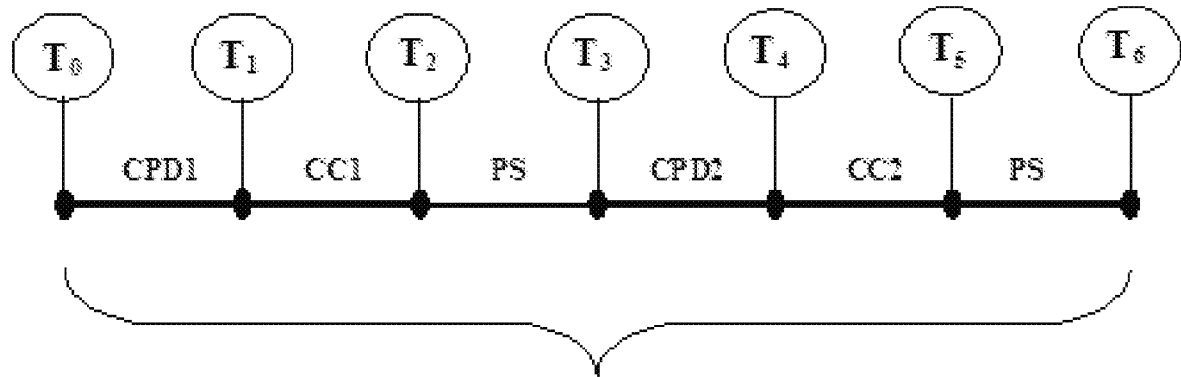


图 2

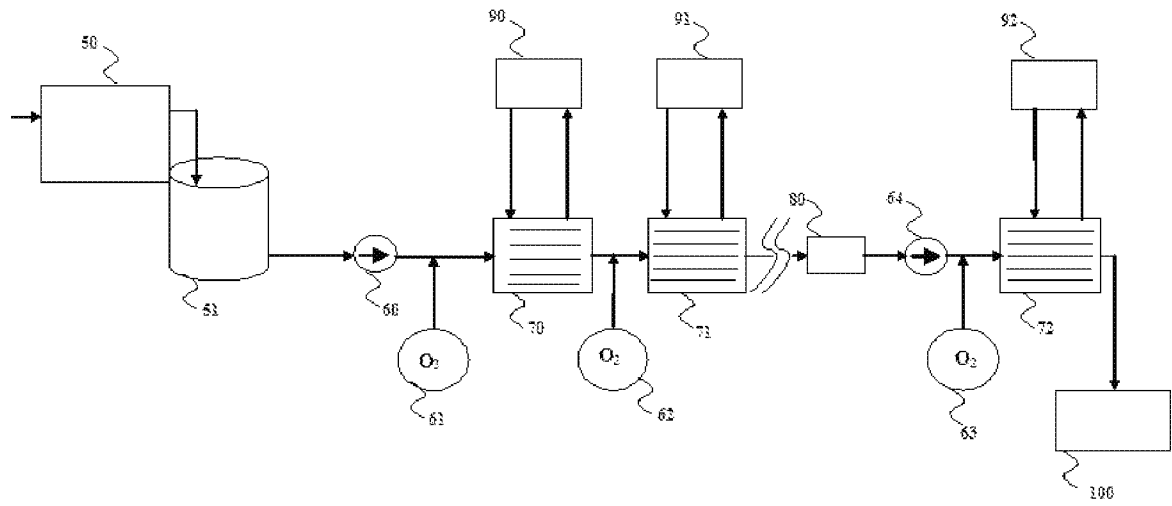


图 3

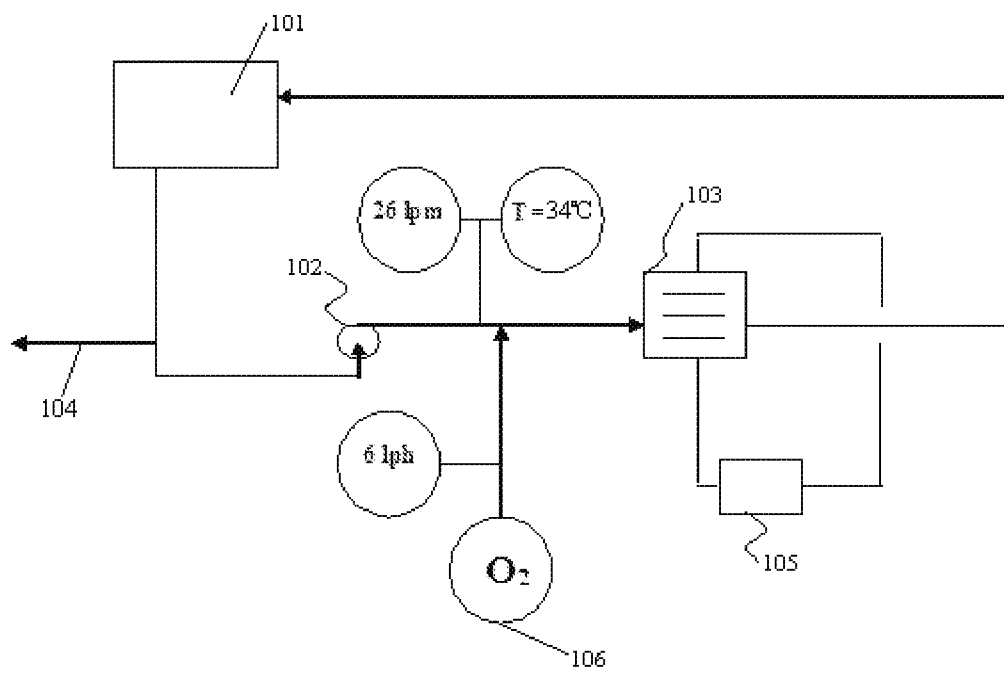


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/073754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 1/461 (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)

IPC: C02F 1, C02F 1/46, C02F 1/461, C02F 9, C02F 9/06, C25B 3, C25B 3/02

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)

CNPAT, CNTXT, CNKI, EPODOC, WPI: pole plate, BDD, electrodes reverse, polarity, DC, direct current, control, adjust, certain, stable, fixed; electrochemistry, water, hydroxy?, radical?, oxidat+, oxygenation, oxidiz+, oxidis+, diamond, boron, electrode, pole, direct, current, pressure, tension, voltage, potential, electricity, constant, recycle, circulate, cycle, repetition, regurgitant, circumfluence, refluence, reflux, backstream, recirculation, return

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102381791 A (LIU, Wei), 21 March 2012 (21.03.2012), claims, description, paragraphs [0006]-[0020], and figure 1	1-12
Y	CN 1898162 A (AKZO NOBEL N.V.), 17 January 2007 (17.01.2007), description, page 2, line 1 to page 7, the penultimate line, and figure 1	1-12
Y	CN 101798160 A (SOUTHEAST UNIVERSITY), 11 August 2010 (11.08.2010), claims, description, paragraphs [0020]-[0051], and figure 1	1-12
Y	CN 101041488 A (BEIJING GUOLIUAN MACROMOLECULE SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER), 26 September 2007 (26.09.2007), claims, description, page 3, the last paragraph to page 10, line 2, and figure 1	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 June 2013 (09.06.2013)	Date of mailing of the international search report 11 July 2013 (11.07.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Hua Telephone No.: (86-10) 62084960

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/073754

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101412548 A (TONGJI UNIVERSITY), 22 April 2009 (22.04.2009), the whole document	1-12
A	JP 2008-264717 A (NORITZ CORP.), 06 November 2008 (06.11.2008), the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/073754

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102381791 A	21.03.2012	None	
CN 1898162 A	17.01.2007	HK 1100822 A1	26.10.2012
		NO 20063307 A	18.09.2006
		WO 2005058761 A1	30.06.2005
		RU 2340564 C2	10.12.2008
		ES 2390966 T3	20.11.2012
		EP 1694604 A1	30.08.2006
		DK 1694604 T3	20.08.2012
		CA 2545764 A1	30.06.2005
		BRPI 0417447 A	08.05.2007
		AU 2004299432 A1	30.06.2005
		RU 2006121478 A	27.12.2007
		AU 2004299432 B2	13.09.2007
		EP 1694604 B1	11.07.2012
		US 8080150 B2	20.12.2011
		US 2005224369 A1	13.10.2005
		IN 200602165 P4	08.06.2007
		CN 1898162 B	22.02.2012
		IN 252900 B	15.06.2012
		CA 2545764 C	12.04.2011
		INCHENP 200602165 E	08.06.2007
CN 101798160 A	11.08.2010	CN 101798160 B	17.10.2012
CN 101041488 A	26.09.2007	None	
CN 101412548 A	22.04.2009	None	
JP 2008-264717 A	06.11.2008	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/073754

A. 主题的分类

C02F 1/461 (2006.01) i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C02F 1, C02F 1/46, C02F 1/461, C02F 9, C02F 9/06, C25B 3, C25B 3/02

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNPAT, CNTXT, CNKI, EPODOC, WPI: 电化学,水,羟基,自由基,氧化,电极,极板,硼,金刚石,BDD,倒极,极性,DC,直流,电位,电压,电流,控制,调节,调整,恒定,一定,稳定,固定,不变,回流,循环; electrochemistry, water, hydroxy?, radical?, oxidat+, oxygenation, oxidiz+, oxidis+, diamond, boron, BDD, electrode, pole, DC, direct, current, pressure, tension, voltage, potential, electricity, constant, recycle, circulate, cycle, repetition, regurgitant, circumfluence, reflux, backstream, recirculation, return

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN102381791 A(刘伟)21.3 月 2012(21.03.2012) 权利要求书,说明书第 [0006]-[0020]段,图 1	1-12
Y	CN1898162 A(阿克佐诺贝尔公司)17.1 月 2007(17.01.2007) 说明书第 2 页第 1 行至第 7 页倒数第 2 行,图 1	1-12
Y	CN101798160 A(东南大学)11.8 月 2010(11.08.2010) 权利要求书,说明书第 [0020]-[0051]段,图 1	1-12
Y	CN101041488 A(北京国力源高分子科技研发中心)26.9 月 2007 (26.09.2007) 权利要求书,说明书第 3 页最后一段至第 10 页第 2 行,图 1	1-12

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 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

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理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

国际检索实际完成的日期

09.6 月 2013(09.06.2013)

国际检索报告邮寄日期

11.7 月 2013 (11.07.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

王华

电话号码: (86-10) 62084960

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101412548 A(同济大学)22.4 月 2009(22.04.2009) 全文	1-12
A	JP2008-264717 A(NORITZ CORP)06.11 月 2008(06.11.2008) 全文	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/073754

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102381791 A	21.03.2012	无	
CN1898162 A	17.01.2007	HK1100822 A1	26.10.2012
		NO20063307 A	18.09.2006
		WO2005058761 A1	30.06.2005
		RU2340564 C2	10.12.2008
		ES2390966 T3	20.11.2012
		EP1694604 A1	30.08.2006
		DK1694604 T3	20.08.2012
		CA2545764 A1	30.06.2005
		BRPI0417447 A	08.05.2007
		AU2004299432 A1	30.06.2005
		RU2006121478 A	27.12.2007
		AU2004299432 B2	13.09.2007
		EP1694604 B1	11.07.2012
		US8080150 B2	20.12.2011
		US2005224369 A1	13.10.2005
		IN200602165 P4	08.06.2007
		CN1898162 B	22.02.2012
		IN252900 B	15.06.2012
		CA2545764 C	12.04.2011
		INCHENP200602165 E	08.06.2007
CN101798160 A	11.08.2010	CN101798160 B	17.10.2012
CN101041488 A	26.09.2007	无	
CN101412548 A	22.04.2009	无	
JP2008-264717 A	06.11.2008	无	