



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102642906 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201210129900. 7

C02F 103/16 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 28

(56) 对比文件

(73) 专利权人 云南铜业股份有限公司
地址 650102 云南省昆明市五华区王家桥
专利权人 昆明理工大学

CN 1976875 A, 2007. 06. 06, 说明书第 4 页第 3 段 - 第 8 段.
DE 19853182 A1, 2000. 05. 25, 实施例.

审查员 宋国英

(72) 发明人 王晓武 林艳 李永祥 谢刚
王冲 何恩 代红坤 张邦琪
郭沛 马燕萍 杨堃 舒波
杨坤彬

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所 44268
代理人 王永文

(51) Int. Cl.

C02F 1/58 (2006. 01)

C02F 1/461 (2006. 01)

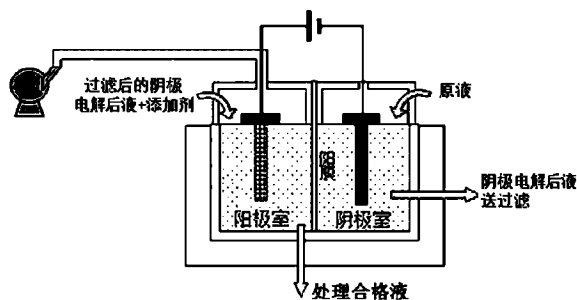
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

离子交换膜电解技术处理含氯溶液中应用的
添加剂

(57) 摘要

本发明涉及一种离子交换膜电解技术处理含氯溶液中应用的添加剂, 将钛盐作为添加剂应用于离子交换膜电解处理含氯溶液, 用于提高阳极电流效率和氯脱除率, 降低溶液中氯离子的浓度, 其添加量为 $10 \sim 50 \text{ ppm Ti}$ 当量; 所述的钛盐选用三氯化钛、硫酸钛(III)、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiOSO_4 等钛盐中的一种或多种; 本发明主要在离子交换膜电解技术处理含氯溶液时在电解液中添加微量的钛盐, 以提高阳极电流效率和氯脱除率, 降低溶液中氯离子的浓度。该添加剂用量少、效果好、方便可靠, 经添加后离子交换膜电解处理含氯溶液的阳极电流效率可由未添加时的 $20\% \sim 50\%$ 提高到 $40\% \sim 90\%$, 处理后的溶液中氯离子的浓度由未添加时的 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/L}$ 降低到 20 mg/L 以下。



1. 添加剂在离子交换膜电解处理含氯溶液中的应用,其特征在于,将钛盐作为添加剂应用于离子交换膜电解处理含氯溶液,用于提高阳极电流效率和氯脱除率,降低溶液中氯离子的浓度,其添加量为 25 ~ 30ppm 当量;

所述的钛盐选用三氯化钛、 $Ti(SO_4)_2$ 、 $TiOSO_4$ 钛盐中的一种或多种;

所述离子交换膜电解处理含氯溶液中,添加剂添加后的阳极电流效率达到 90%;

电解槽的阴极室配入新鲜的含氯酸性废水,阳极室配入过滤后的阴极电解后液和添加剂,进行阳离子交换膜电解,电解温度 25-65°C,电流密度为 100-1000A/m²,电解后阳极室的电解后液作为处理合格液排出,阴极电解后液经减压过滤后作为后续电解的阳极液;

阳极采用钎铌系涂层钛网,阴极采用石墨电极。

离子交换膜电解技术处理含氯溶液中应用的添加剂

技术领域

[0001] 本发明涉及溶液中脱除氯离子的技术,更具体地说,是一种提高离子交换膜电解除氯的效果和电流效率、降低溶液中残余氯离子浓度的应用技术。

背景技术

[0002] 由于缺乏有效的脱除手段,冶金工业废水或废酸中常存在一定浓度的氯离子,某些湿法冶金厂的氯离子浓度甚至可高达几十克每升,对不锈钢管道和设备均造成严重的腐蚀。目前脱除溶液中氯离子的方法主要有离子交换树脂法、萃取法、银盐/汞盐沉淀法和热风吹脱法。但这些方法或因除氯深度达不到要求、或因试剂太贵、或因试剂有毒、或因能耗太高而不能满足工业化大规模应用的要求。离子交换膜电解技术是一种具有广阔应用前景的可综合回收冶金工业废水或废酸中的有价金属、氯和硫酸的方法。但由于氯气在水中具有一定的溶解度,在电解过程中阳极上氯气的生成速率不够快,氯气的返溶现象严重,从而导致离子交换膜电解技术的电流效率低,溶液经处理后仍残余一定的氯离子(一般为 $0.1\sim 0.5\text{g/L}$)无法脱除,限制废水或废酸的回用范围。因此研究能提高离子交换膜电解除氯的电流效率,降低溶液中残余氯离子浓度的添加剂具有重要的应用价值。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种离子交换膜电解技术处理含氯溶液中应用的添加剂,可以提高离子交换膜电解除氯的效果和电流效率、降低溶液中残余氯离子的浓度。

[0004] 本发明的技术方案是:将钛盐作为添加剂应用于离子交换膜电解处理含氯溶液,用于提高阳极电流效率和氯脱除率,降低溶液中氯离子的浓度,其添加量为 $10\sim 50\text{ppmTi}$ 当量。

[0005] 所述的钛盐选用三氯化钛、硫酸钛(III)、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiOSO_4 等钛盐中的一种或多种。

[0006] 所述离子交换膜电解处理含氯溶液中添加剂添加后的阳极电流效率可达到90%。

[0007] 本发明主要在离子交换膜电解技术处理含氯溶液时在电解液中添加微量的钛盐,以提高阳极电流效率和氯脱除率,降低溶液中氯离子的浓度。该添加剂用量少、效果好、方便可靠,经添加后离子交换膜电解处理含氯溶液的阳极电流效率可由未添加时的20%~50%提高到40%~90%,处理后的溶液中氯离子的浓度由未添加时的 $0.1\sim 0.5\text{g/L}$ 降低到 20mg/L 以下。

附图说明

[0008] 图1为本发明的工艺流程示意图。

[0009] 如图所示,在离子交换膜电解技术处理含氯溶液时,电解槽的阴极室配入新鲜的含氯酸性废水(又称为原液),阳极室配入过滤后的阴极电解后液和适量的添加剂,进行阳离子交换膜电解;电解温度为 $25\sim 65^\circ\text{C}$,电流密度为 $100\sim 1000\text{A/m}^2$,电解后阳极室的电解后液作为处理合格液排出,阴极电解后液经减压过滤后作为后续电解的阳极液。

具体实施方式

[0010] 实施例 1、铜冶金流程产出的脱硒后液中氯离子浓度为 14.30g/L。采用阳离子交换膜电解技术处理,阳极采用钌铱系涂层钛网,阴极采用石墨电极,温度为室温(25℃),电流密度为 625A/m²。未添加除氯添加剂,电解 4 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.27g/L,阳极电流效率为 26.52%。添加了 25ppmTi 当量的三氯化钛添加剂后,电解 2.5 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.0076g/L,阳极电流效率为 43.23%。

[0011] 实施例 2、铜冶金流程产出的脱硒后液中氯离子浓度为 22.46g/L。采用阳离子交换膜电解技术处理,阳极采用钌铱系涂层钛网,阴极采用石墨电极,温度为 25℃,电流密度为 625A/m²。未添加除氯添加剂,电解 4 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.45g/L,阳极电流效率为 41.60%。添加了 30ppmTi 当量的三氯化钛添加剂后,电解 2 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.012g/L,阳极电流效率为 84.86%。

[0012] 实施例 3、脱硒后液和选矿废水按体积比 3:4 配成的混合液中氯离子浓度为 10.85g/L。采用阳离子交换膜电解技术处理,阳极采用钌铱系涂层钛网,阴极采用石墨电极,温度为 25℃,电流密度为 625A/m²。未添加除氯添加剂,电解 4 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.16g/L,阳极电流效率为 20.21%。添加了 25ppmTi 当量的硫酸钛(III)添加剂后,电解 2 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.017g/L,阳极电流效率为 40.95%。

[0013] 实施例 4、污酸中氯离子浓度为 11.56g/L。采用阳离子交换膜电解技术处理,阳极采用钌铱系涂层钛网,阴极采用石墨电极,温度为 25℃,电流密度为 625A/m²。未添加除氯添加剂,电解 4 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.18g/L,阳极电流效率为 21.51%。添加了 25ppmTi 当量的硫酸钛(III)添加剂后,电解 2 小时,溶液中残余的氯离子浓度为 0.012g/L,阳极电流效率为 43.66%。

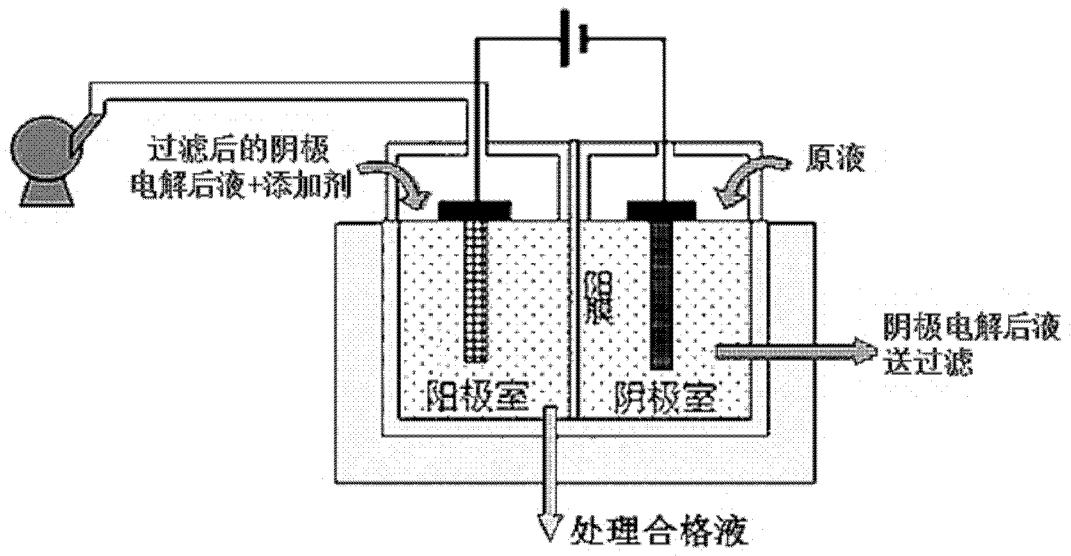


图 1