



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110240237 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 24

(21) 申请号 201910583371.X

C02F 101/12 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.01

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108996774 A, 2018.12.14

申请公布号 CN 110240237 A

CN 210505701 U, 2020.05.12

Kangwoo Cho等.《BixTi1-xOz

(43) 申请公布日 2019.09.17

Functionalized Heterojunction Anode with an Enhanced Reactive Chlorine Generation Efficiency in Dilute Aqueous Solutions》.《Chemistry of Materials》.2015, (第27期), 第2224-2233页.

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽西大街79号

(72) 发明人 郝晓刚 郝晓琼 杜晓 张忠林

审查员 冯晓青

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

专利代理师 申艳玲

(51) Int. Cl.

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 1/463 (2006.01)

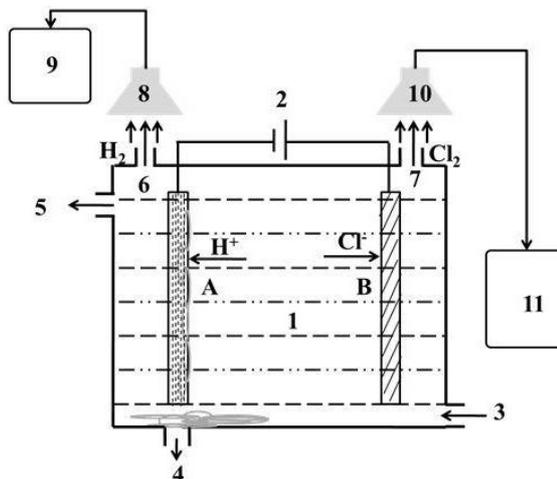
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置及工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置及工艺,属于工业废水处理及其资源化利用领域。所述装置包括电催化电极、电解液槽、和直流电源;对阳极电催化电极施加氧化电位可实现氯气的快速析出,析出后的氯气通过引风机进入气体后处理器生产高附加值含氯产品;而阴极电催化电极可实现氢气的析出,析氢的同时阴极表面富余的氢氧根离子与废水中的金属离子相结合生成絮凝产物;两极通过过程强化、彼此促进,以“一下二上”的方式达到了快速脱氯、资源回用且生成高附加值产物多种目的。本发明装置运行过程的能耗低、可控性强、操作简单、去除效果好且工艺简单高效。



1. 一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征包括以下步骤:

S1 工业废水通过泵打入电解液槽(1),接通电源,控制电压为1-5V进行电解;

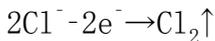
S2 开启引风机I(8),将析氢电催化电极(A)产生的氢气送入气体收集器;同时开启引风机II(10),将析氯电催化电极(B)产生的氯气送入气体后处理器(11)进行反应;

S3 电解0.5-2h后,电解液槽(1)中工业废水中氯含量达到废水直接排放标准或可作为循环水使用排放标准时将其排出;

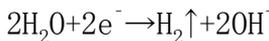
S4 当析氢电催化电极(A)产生絮凝物增多至影响反应体系时,关闭电源并停止进液,然后将絮凝产物从絮凝产品出口(4)排出、过滤、收集;

所述的工业废水中氯离子的含量为1000-30000ppm;钙离子含量为100-20000ppm,镁离子含量为100-20000ppm,铝离子含量为0-6000ppm;钙离子与镁离子的物质的量比为1:200-1:1;钙离子与铝离子的物质的量比为1:0-1:60;

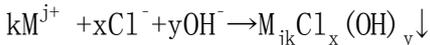
在直流电的作用下,工业废水中的氯离子在电场的作用下迁移到阳极,并发生了如下析氯反应:



同时阴极发生了如下所示的析氢反应:



氢气析出后,阴极表面的氢离子减少,氢氧根增多,同时在电场的作用下溶液中大量的金属离子迁移到阳极会与局部富余的氢氧根离子、氯离子结合发生了如下的反应:



生成的絮凝产品沉降到电极槽下层,絮凝物积累到一定程度通过过滤方式排出体系回收利用。

2. 根据权利要求1所述的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征包括:所述工艺是采用连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置实施的,所述连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置,包括两个电催化电极、电解液槽(1)和直流电源(2);所述电催化电极包括析氢电催化电极(A)和析氯电催化电极(B),电催化电极通过导线分别与直流电源(2)的负极和正极相连;所述电解液槽(1)底端设置有工业废水进液口(3)和絮凝产品出口(4);所述絮凝产品出口(4)位于析氢电催化电极(A)正下方;所述电解液槽(1)左侧设置有出液口(5);所述电解液槽(1)上方设置有氢气收集口(6)和氯气收集口(7);所述氢气收集口(6)通过管道与引风机I(8)的进口端固定相连;所述引风机I(8)的出口端通过管道与气体收集器(9)固定连接;所述氯气收集口(7)通过管道与引风机II(10)的进口端固定相连;所述引风机II(10)的出口端通过管道与气体后处理器(11)固定连接。

3. 根据权利要求2所述的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征包括:所述析氢电催化电极包括涂覆有析氢催化剂材料的电极,所述析氢催化剂材料为金属氧化物、金属磷化物、金属硫化物、合金、氮化碳中的一种或多种。

4. 根据权利要求2所述的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征包括:所述析氯电催化电极包括涂覆有析氯催化剂材料的电极,所述析氯催化剂材料为金属氧化物、铋氧化物、金属钛中的一种或多种。

5. 根据权利要求2所述的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征包括:在工业废水液面上方与电解液槽(1)顶端之间安装有气体分离膜或隔板,用于阻止氢气和

氯气混合；气体分离膜或隔板介于析氢电催化电极(A)和析氯电催化电极(B)之间。

6.根据权利要求1所述的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征在于,所述气体后处理器(11)内含有碱性溶液;所述碱性溶液为氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、氢氧化钾溶液中的一种。

7.根据权利要求6所述的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,其特征在于,所述碱性溶液的浓度为0.1-5M。

## 一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置及工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置及工艺,属于工业废水处理技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着经济的增长和工业规模不断的扩大,工业用水量以及随之产生的废水量日益增加。这不仅加剧我国水资源紧缺的状况,同时也对人类生活环境造成极其恶劣的影响。尤其对于焦化废水、脱硫废水、循环用水等含有大量的氯离子的工业废水表现更为突出。这类废水直接排放会污染水体和土壤,破坏区域生态系统,同时也会造成资源氯资源的浪费。此外,氯离子是一种具有强腐蚀性、离子半径小、穿透性强的离子,此类废水作为循环水使用必然会加剧设备的损耗,从而增加了运行成本。因此,有效实现含氯废水的无害化和资源化,对提高污染防治水平和产业经济效益具有重要作用。

[0003] 近年来,电催化法因其操作简单和高效等优点,在含氯工业废水处理和资源化领域颇具应用前景。它主要是通过对析氯电极施加氧化电位从而将氯离子快速转化为氯气排出,进而表现出良好的脱氯性能,正逐渐受到了国内外学术界和产业界的关注。中国专利CN108502985A公开了一种除垢除氯的组合式电化学系统以及处理方法,该方法通过调控电位来保证氯气的析出,并通过引风机将生成的氯气排出脱氯系统,但其反应速率较慢且反应过电位高需消耗大量的电能,这无疑会增加运行成本;中国专利CN107082516A公开了一种去除循环水中氯离子的系统及处理方法,该方法将电吸附与电解除氯装置相连,采用电吸附装置除去水中的可溶盐,从而使水中的氯离子浓度不断提高,然后采用隔膜电解原理电解处理循环水中高浓度氯离子,该工艺具有快速高效等优点,但其运行过程需要能耗较高,且需要使用价格昂贵离子隔膜,这使得其工业化应用受限。因此,针对含氯工业废水的特点,合理设计和开发一种快速、低能耗、多附加值产品的新型电催化装置及其处理工艺具有潜在的应用前景。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置及工艺。

[0005] 本发明提供了一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置,包括电催化电极、电解液槽和直流电源;所述电催化电极包括析氢电催化电极和析氯电催化电极,并通过导线分别与直流电源的负极和正极相连;所述电解液槽底端设置有工业废水进液口和絮凝产品出口;所述絮凝产品出口位于所述析氢电催化电极正下方;所述电解液槽左侧设置有出液口;所述电解液槽上方设置有氢气收集口和氯气收集口;所述氢气收集口通过管道与引风机I的进口端固定相连;所述引风机I的出口端通过管道与气体收集器固定连接;所述氯气收集口通过管道与引风机II的进口端固定相连;所述引风机II的出口端口端通过管道与气体后处理器固定连接。

[0006] 进一步地,所述析氢电催化电极包括涂覆有析氢催化剂材料的电极,所述析氢催

化剂材料为金属氧化物、金属磷化物、金属硫化物、合金、氮化碳中的一种或多种。其中,析氢催化剂材料涂覆在电极表面,暴露出更多的本征活性位点,提高了反应速率、降低了反应的过电位,有利于降低了运行能耗。

[0007] 进一步地,所述析氯电催化电极包括涂覆有析氯催化剂材料的电极,所述析氯催化剂材料为金属氧化物、铋氧化物金属钛中的一种或多种。其中,析氯催化剂材料涂覆在电极表面,暴露出更多的本征活性位点,提高了阳极反应速率、降低了反应的过电位,有利于将氯离子快速转化为氯气达到脱氯的目的,同时进一步减少了运行能耗。

[0008] 进一步地,介于析氢电催化电极和析氯电催化电极之间,在工业废水液面上方与电解液槽顶端之间安装有气体分离膜或隔板,用于阻止氢气和氯气混合。

[0009] 本发明提供了一种采用上述装置的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,包括以下步骤:

[0010] S1 工业废水通过泵打入电解液槽,接通电源,控制电压为1-5V进行电解;

[0011] S2 开启引风机I,将析氢电催化电极产生的氢气送入气体收集器;同时开启引风机II,将析氯电催化电极产生的氯气送入气体后处理器进行反应;

[0012] S3 电解0.5-2h后,电解液槽中工业废水中氯含量达到废水直接排放标准或可作为循环水使用排放标准时将其排出;

[0013] S4 当析氢电催化电极产生絮凝物增多至影响反应体系时,关闭电源并停止进液,然后将絮凝产物从絮凝产品出口排出、过滤、收集。

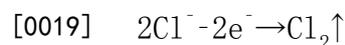
[0014] 进一步地,所述的工业废水中氯离子的含量为1000-30000ppm;所述钙离子含量为100-20000ppm,所述镁离子含量为100-20000ppm,所述铝离子含量为0-6000ppm。

[0015] 更进一步地,所述钙离子与所述镁离子的物质的量比为1:200-1:1;所述钙离子与铝离子的物质的量比为1:0-1:60。

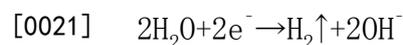
[0016] 进一步地,所述气体后处理器内含有0.1-5M的碱性溶液;所述碱性溶液为氢氧化钠溶液、氢氧化钙溶液、氢氧化钾溶液中的一种。用于产生次氯酸、次氯酸钠、漂白粉等精细化工品。

[0017] 本发明的工作原理为:

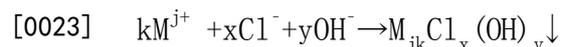
[0018] 在直流电的作用下,工业废水中的氯离子在电场的作用下迁移到阳极,并发生了如下所示的析氯反应:



[0020] 同时阴极,发生了如下所示的析氢反应:



[0022] 氢气析出后,阴极表面的氢离子减少,氢氧根增多,同时在电场的作用下溶液中大量的金属离子迁移到阳极会与局部富余的氢氧根离子、氯离子结合发生了如下的反应:



[0024] 生成的絮凝产品沉降到电极槽下层,絮凝物积累到一定程度可通过过滤等方式排出体系回收利用。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] (1) 本发明提供的连续高效资源化处理工业废水中氯离子工艺,采用双电催化电极,极大地提高了反应速率,大大减少了运行时间,同时也有效的减少了运行电位,是一种

快速、高效、低能耗的工艺；

[0027] (2) 本发明提供的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,不需外加其他的化学试剂,不会造成二次污染;同时还产生氢气、絮凝产品、次氯酸、次氯酸钠、漂白粉等一系列高附加值产品,是名副其实“变废为宝”的过程;

[0028] (3) 本发明提供的连续高效资源化处理工业废水中氯离子的工艺,工业废水氯离子既可以以氯气的形式去除,也可以以絮凝产物的形式去除,二者协同进行,大大的提高了氯离子的去除率。

### 附图说明

[0029] 图1是本工艺的原理图。

[0030] 图中:A-析氢电催化电极;B-析氯电催化电极;1-电解液槽;2-直流电源;3-工业废水进液口;4-絮凝产品出口;5-出液口;6-氢气收集口;7-氯气收集口;8-引风机I;9-气体收集器10-引风机II;11-气体后处理器。

### 具体实施方式

[0031] 下面通过实施例来进一步说明本发明,但不局限于以下实施例。

[0032] 如图1所示,一种连续高效资源化处理工业废水中氯离子的装置,包括两个电催化电极、电解液槽1和直流电源2;所述电催化电极包括析氢电催化电极A和析氯电催化电极B,电催化电极通过导线分别与直流电源2的负极和正极相连;所述电解液槽1底端设置有工业废水进液口3和絮凝产品出口4;所述絮凝产品出口4位于析氢电催化电极A正下方;所述电解液槽1左侧设置有出液口5;所述电解液槽1上方设置有氢气收集口6和氯气收集口7;所述氢气收集口6通过管道与引风机I8的进口端固定相连;所述引风机I8的出口端通过管道与气体收集器9固定连接;所述氯气收集口7通过管道与引风机II10的进口端固定相连;所述引风机II10的出口端通过管道与气体后处理器11固定连接。

[0033] 上述装置中,所述析氢电催化电极包括涂覆有析氢催化剂材料的电极,所述析氢催化剂材料为金属氧化物、金属磷化物、金属硫化物、合金、氮化碳中的一种或多种。

[0034] 上述装置中,所述析氯电催化电极包括涂覆有析氯催化剂材料的电极,所述析氯催化剂材料为金属氧化物、铋氧化物、金属钛中的一种或多种。

[0035] 上述装置中,在工业废水液面上方与电解液槽1顶端之间安装有气体分离膜或隔板,用于阻止氢气和氯气混合;气体分离膜或隔板介于析氢电催化电极A和析氯电催化电极B之间。

[0036] 实施例1:

[0037] 采用图1所示的电化学耦合法处理脱硫废水中氯离子所用的装置,A侧所述的析氢电催化电极采用NiP电极,B侧所述的析氯电催化电极采用 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 电极,电解液槽1中加入2L净化后的真实工业高氯废水,气体后处理容器3中加入0.5M NaOH溶液,分离过程中所采用的槽电压为3V,处理时间为1h。

[0038] 所述的工业废水中的氯离子初始浓度为12000ppm,所述处理液中氯离子的浓度为600ppm,絮凝沉淀约为3g,电极再生液中氯离子脱除率达95%。

[0039] 实施例2:

[0040] 采用图1所示的电化学耦合法处理脱硫废水中氯离子所用的装置,A侧所述的析氢电催化电极采用 $\text{CoS}_2$ 电极,B侧所述的析氯电催化电极采用 $\text{TiO}_2$ 电极,电解液槽1中加入2L净化后的电厂脱硫废水,气体后处理容器3中加入水溶液,分离过程中所采用的槽电压为3V,处理时间为1h。

[0041] 所述的工业废水中的氯离子初始浓度为9000ppm,所述处理液中氯离子的浓度为400ppm,絮凝沉淀约为1.95g,电极再生液中氯离子脱除率达96%。

[0042] 实施例3:

[0043] 采用图1所示的电化学耦合法处理脱硫废水中氯离子所用的装置,A侧所述的析氢电催化电极采用 $\text{MoS}_2$ 电极,B侧所述的析氯电催化电极采用 $\text{TiO}_2$ 电极,电解液槽1中加入2L净化后的工业高氯废水,气体后处理容器3中加入0.5M NaOH溶液,分离过程中所采用的槽电压为4V,处理时间为1h。

[0044] 所述的工业废水中的氯离子初始浓度为22000ppm,所述处理液中氯离子的浓度为1300ppm,絮凝沉淀约为4.5g,电极再生液中氯离子脱除率达94%。

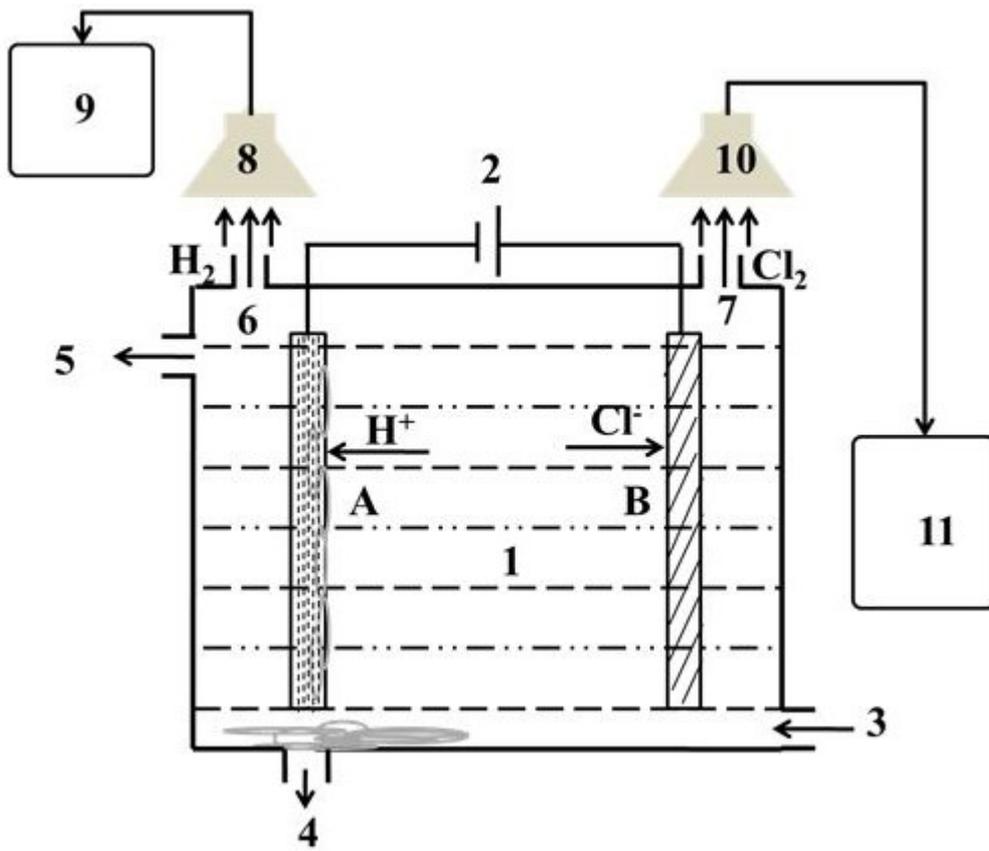


图1