



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112281180 A

(43) 申请公布日 2021.01.29

(21) 申请号 202011060341.X

(22) 申请日 2020.09.30

(71) 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

(72) 发明人 阮慧敏 吴思梵 沈江南 伍其辉

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

代理人 黄美娟 俞慧

(51) Int.Cl.

G25B 1/26 (2006.01)

G25B 9/19 (2021.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种双极膜电解浓海水制氯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双极膜电解浓海水制氯的方法,包括如下步骤:(1)对浓海水进行预处理,使其中的钙镁离子浓度降至10ppm以下;(2)取一种以双极膜为隔膜的电解装置,所述电解装置的阳极室通入经步骤(1)预处理后的浓海水,阴极室通入NaOH溶液,开启直流电源进行电解,在直流电场的作用下,水在双极膜上分裂为氢离子和氢氧根离子,产生的氢氧根离子和氢离子分别进入阳极室和阴极室发生反应,最终在阳极室中生成有效氯,在阴极室中得到氢气和氢氧化钠溶液。本发明无需设置氯气分离装置,使氯气直接在阳极室溶液中反应生成有效氯,装置相对更为简易。

1. 一种双极膜电解浓海水制氯的方法,包括如下步骤:

(1) 对浓海水进行预处理,使其中的钙镁离子浓度降至10ppm以下;

(2) 取一种以双极膜为隔膜的电解装置,所述电解装置的阳极室通入经步骤(1)预处理后的浓海水,阴极室通入NaOH溶液,开启直流电源进行电解,在直流电场的作用下,水在双极膜上分裂为氢离子和氢氧根离子,产生的氢氧根离子和氢离子分别进入阳极室和阴极室发生反应,最终在阳极室中生成有效氯,在阴极室中得到氢气和氢氧化钠溶液。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述浓海水的预处理方法为:

首先通过双碱化学沉淀法,往浓海水中加入氢氧化钠和碳酸钠,得到碳酸钙和氢氧化镁沉淀,除去浓海水中大部分的钙镁离子,同时将pH调至6-7;

然后通过离子交换树脂进行吸附,除去浓海水中的钙镁离子和高价金属离子,将浓海水中钙镁离子降至10ppm以下。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于:所述的离子交换树脂为732阳离子交换树脂或CH-93螯合离子交换树脂。

4. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:所述以双极膜为隔膜的电解装置,包括:电解槽,双极膜,阳极板,阴极板,直流电源,循环室,计量泵;其中双极膜将电解槽分隔为阳极室和阴极室,阳极室和阴极室的上端和下端分别设有出水口和进水口,通过管道与阳极循环室和阴极循环室相连;所述阴极室设有排气口供排放氢气,阳极室密闭使氯气在溶液中反应生成有效氯。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于:阳极板材料为网状金属DSA,阴极板材料为网状钛电极板。

6. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:双极膜为BP-1型双极膜或FBM型双极膜。

7. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:直流电源进行电解时,电极板间距为1-10cm,电流密度为 $100-2000\text{A}/\text{m}^{-2}$,各室流速均为20-50L/h,电解温度控制为15-35℃。

8. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:所述阴极室通入的NaOH溶液的起始浓度为0.05-2mol/L。

一种双极膜电解浓海水制氯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理及制氯技术领域,具体涉及一种以双极膜为隔膜的电解槽电解制备有效氯的方法。

背景技术

[0002] 海水淡化是解决全球水资源短缺的重要方法之一,浓海水是海水淡化的副产物,是海水经过反渗透后形成的浓水,含有大量的氯离子,浓度为3%左右,是一种天然的盐卤资源。由于其盐分较高,直接排放会对环境造成一定的影响,因此可以通过一系列工艺方法对其进行资源化利用,如浓缩制盐、双极膜电渗析制酸碱、提锂、提溴等,电解制备有效氯就是其中一种重要的工艺。

[0003] 有效氯是指氯气、次氯酸、次氯酸根等具有氧化性的氧化态氯,常用作消毒、杀菌和漂白剂。

[0004] 工业上电解制氯的方法主要有无隔膜法、隔膜法以及离子膜法。无隔膜法主要存在着有效氯浓度较低、能耗较高、副反应较多及电极易结垢等问题。而离子膜法因其有效氯产率高、能耗低、电流效率高等优点逐渐取代了其他两种技术,成为电解制氯的主导工艺。双极膜作为离子膜的一种,具有将水分解为氢离子和氢氧根离子的特点,主要应用于电渗析等领域。而近年来,关于双极膜在电解方面的应用也逐渐得到了关注。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种利用以双极膜为隔膜的电解装置电解浓海水制氯的方法,在阳极室直接得到有效氯,阴极室得到碱液可以循环利用。

[0006] 一种双极膜电解浓海水制氯的方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 对浓海水进行预处理,使其中的钙镁离子浓度降至10ppm以下;

[0008] (2) 取一种以双极膜为隔膜的电解装置,所述电解装置的阳极室通入经步骤(1)预处理后的浓海水,阴极室通入NaOH溶液,开启直流电源进行电解,在直流电场的作用下,水在双极膜上分裂为氢离子和氢氧根离子,产生的氢氧根离子和氢离子分别进入阳极室和阴极室发生反应,最终在阳极室中生成有效氯,在阴极室中得到氢气和氢氧化钠溶液。

[0009] 所述阳极室中的反应为:

[0010] $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$; $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$; $\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO} + \text{HCl}$;

[0011] 所述阴极室中的反应为: $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。

[0012] 本发明在阳极室得到的有效氯可以直接应用于消毒,也可以进一步与氢氧化钠反应生成可稳定存在的次氯酸钠。

[0013] 作为优选,所述浓海水的预处理方法为:

[0014] 首先通过双碱化学沉淀法,往浓海水中加入氢氧化钠和碳酸钠,得到碳酸钙和氢氧化镁沉淀,除去浓海水中大部分的钙镁离子,同时将pH调至6-7,能有效避免结垢问题;

[0015] 其次通过离子交换树脂进行吸附,除去浓海水中的钙镁离子和高价金属离子,将

浓海水中钙镁离子降至10ppm以下,满足离子膜电解进水的水质要求。

[0016] 本发明中,所述氢氧化钠和碳酸钠的加入量以过量为宜,即多于根据浓海水中钙镁离子含量计算所需的氢氧化钠和碳酸钠的理论用量,以尽可能去除浓海水中的钙镁离子。

[0017] 本发明中,离子交换树脂吸附的作用是除去钙镁离子以及高价金属离子,故能满足该要求的离子交换树脂均适用,如732阳离子交换树脂,CH-93螯合离子交换树脂等。吸附条件可根据离子交换树脂的使用要求以及最终钙镁离子的浓度要求确定。

[0018] 本发明提供的以双极膜为隔膜的电解装置,包括:电解槽,双极膜,阳极板,阴极板,直流电源,循环室,计量泵;其中双极膜将电解槽分隔为阳极室和阴极室,阳极室和阴极室的上端和下端分别设有出水口和进水口,通过管道与阳极循环室和阴极循环室相连;所述阴极室设有排气口供排放氢气,阳极室密闭使氯气在溶液中反应生成有效氯。

[0019] 作为优选,阳极板材料为网状金属DSA,阴极板材料为网状钛电极板。

[0020] 作为优选,双极膜为BP-1型双极膜(ASTOM Co, Japan)或FBM型双极膜(Fuma-Tech co, Germany)中的一种。

[0021] 作为优选,直流电源进行电解时,电极板间距为1-10cm,电流密度为100-2000A/m⁻²,各室流速均为20-50L/h,电解温度控制为15-35℃。

[0022] 作为优选,所述阴极室通入的NaOH溶液的起始浓度为0.05-2mol/L。

[0023] 与传统的离子膜电解法相比,本发明的有益效果在于:本发明无需设置氯气分离装置,使氯气直接在阳极室溶液中反应生成有效氯,装置相对更为简易。

附图说明

[0024] 图1为本发明的工艺流程图。

[0025] 图2为本发明的电解装置示意图。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图对本发明进行进一步的说明。

[0027] 实施例1

[0028] 浓海水(其中钙离子浓度为552.38ppm,镁离子浓度为1615.12ppm,NaCl浓度约为1.5%)的预处理方法如图1所示,首先经过双碱化学沉淀法,向浓海水中加入氢氧化钠和碳酸钠试剂,在每升浓海水投加5.5g的氢氧化钠以及1.5g的碳酸钠,使浓海水中绝大部分的钙镁离子及多价金属离子沉淀,生成碳酸钙和氢氧化镁。随后通过抽滤去除沉淀以及浓海水中的悬浮物质,同时将pH调至6-7,能有效避免结垢问题。进一步的,通过CH-93离子交换树脂进行吸附,在室温25℃下,流速控制为10BV/h,进一步降低浓海水中的钙镁等高价金属离子浓度,使之达到电解的进水要求。

[0029] 预处理后的浓海水中,NaCl浓度约为3%;钙离子浓度为2.58ppm,去除率为99.53%;预处理后浓海水中镁离子浓度为2.26ppm,去除率为99.86%。

[0030] 图2所示为离子膜电解装置,与其他离子膜电解不同,在本发明中用BP-1型双极膜(ASTOM Co, Japan)代替常用的全氟磺酸阳离子交换膜作为电解隔膜。该电解装置由直流电源6、阴极板2、阳极板3、双极膜1、阴极室4、阳极室5、阴极循环室7、阳极循环室8、计量泵9、

10组成。其中双极膜1将阳极室5和阴极室4隔开,阳极室5和阴极室4的上端和下端分别设有出水口和进水口,通过管道与阳极循环室8和阴极循环室7相连。所述阴极室设有排气口供氢气排放。阳极板材料为网状金属DSA,阴极板材料为网状钛电极板。

[0031] 具体的,阴极板与直流电源的负极相连,阳极板与直流电源的正极相连。将预处理后的浓海水(NaCl 浓度约为 30g/L)通入阳极循环室中,通过计量泵进入阳极室中进行电解。在阴极循环室中加入 0.5M 氢氧化钠溶液,通过计量泵进入阴极室中进行电解。阴极室与阳极室中电解液的体积比为 $1:1$ 。阴极室与阳极室流速均为 30L/h 。

[0032] 经过预处理后的浓海水通过阳极循环室进入阳极室进行电解,浓海水中的氯离子被还原成有效氯。在阴极循环室中加入稀氢氧化钠溶液,在阴极室中反应生成氢气和浓度更高的碱溶液,其中的氢气可由排气口直接排放,碱溶液可以循环利用。

[0033] 在阳极循环室及阴极循环室设有冷凝水回流,控制电解温度在室温 25°C 左右。控制电源为稳流,电流密度为 $100\text{--}2000\text{A/m}^2$,电极板的间距为 5cm ,电解时间为 120min 。

[0034] 最终在阳极室得到的有效氯浓度可达到 1.152% ,能耗为 $59.58\text{kwh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 有效氯。

[0035] 实施例2

[0036] 用FBM型双极膜(Fuma-Tech co, Germany)代替常用的全氟磺酸阳离子交换膜作为电解隔膜。其他同实施例1。

[0037] 最终在阳极室得到的有效氯浓度可达到 1.032% ,能耗为 $60.34\text{kwh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 有效氯。

[0038] 本发明采用双极膜作为电解隔膜,利用双极膜上水分解的特点,产生氢氧根离子有利于次氯酸钠的生成。与传统的离子膜电解相比,无需设置氯气分离装置,装置更为简易,有利于实现浓海水的资源化利用,实现可持续化生产。

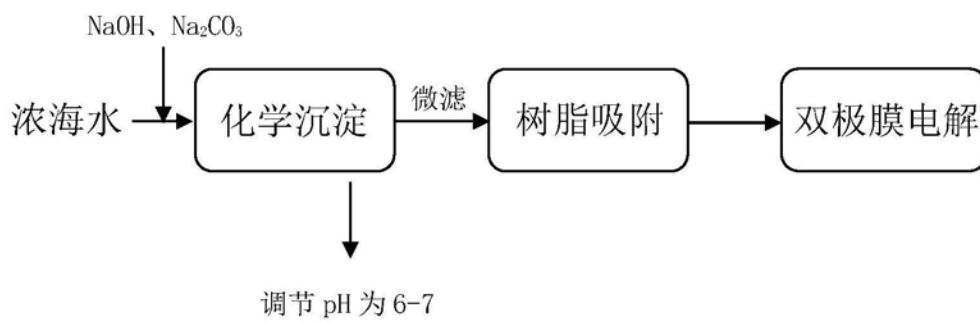


图1

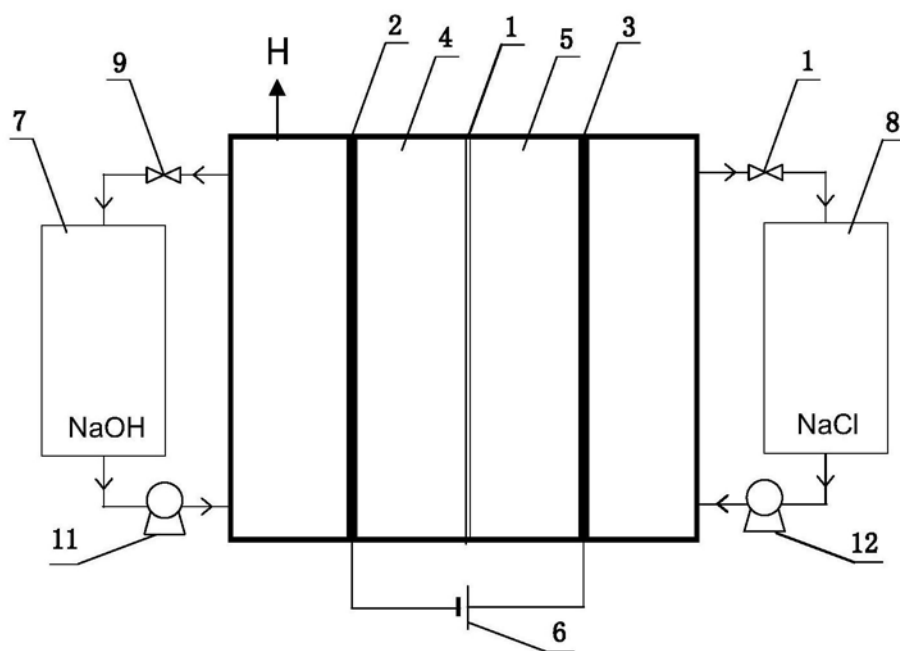


图2