



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106830214 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710194904.6

(22)申请日 2017.03.28

(71)申请人 西安建筑科技大学

地址 710055 陕西省西安市碑林区雁塔路  
13号

(72)发明人 李林波 余泽利 洪涛

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 陆万寿

(51)Int.Cl.

C02F 1/461(2006.01)

C02F 1/469(2006.01)

C02F 1/36(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

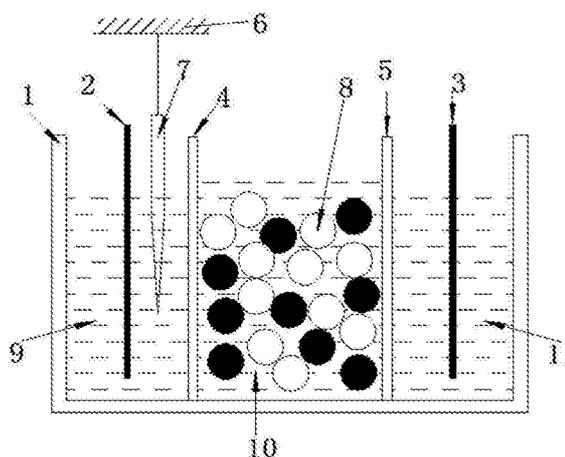
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54)发明名称

一种处理酸性含砷溶液的装置及方法

## (57)摘要

本发明涉及含砷溶液处理技术领域,具体涉及一种处理酸性含砷溶液的装置及方法。包括超声波发生系统和电解池,电解池的中部设有阴离子交换膜和阳离子交换膜,阴离子交换膜和阳离子交换膜之间填充有混合树脂,在电解池中阴离子交换膜一侧设置有阳极板,在电解池中阳离子交换膜一侧设置有阴极板,阳极板和阴极板正对设置,超声波发生系统的超声波探头设置在电解池中设置阳极板的阳极区内。本发明能够使三价砷离子和硫酸根类离子得到很好的富集,并在阳极区被氧化,达到除砷的目的。



1. 一种处理酸性含砷溶液的装置,其特征在于,包括超声波发生系统(6)和电解池(1),电解池(1)的中部设有阴离子交换膜(4)和阳离子交换膜(5),阴离子交换膜(4)和阳离子交换膜(5)之间填充有混合树脂(8),在电解池(1)中阴离子交换膜(4)一侧设置有阳极板(2),在电解池(1)中阳离子交换膜(5)一侧设置有阴极板(3),阳极板(2)和阴极板(3)正对设置,超声波发生系统(6)的超声波探头(7)设置在电解池(1)中设置阳极板(2)的阳极区(9)内。

2. 根据权利要求1所述的一种处理酸性含砷溶液的装置,其特征在于,所述阳离子交换膜(5)为聚乙烯异相阳离子交换膜,阴离子交换膜(4)为聚乙烯异相阴离子交换膜,混合树脂(8)为阴阳离子混合树脂。

3. 根据权利要求2所述的一种处理酸性含砷溶液的装置,其特征在于,所述混合树脂(8)中阳离子树脂和阴离子树脂按照体积比为1:2进行混合。

4. 根据权利要求2所述的一种处理酸性含砷溶液的装置,其特征在于,所述阳极板(2)的材料为钛基镀铂材料,阴极板(3)的材料为石墨材料。

5. 一种通过权利要求1的装置处理酸性含砷溶液的方法,其特征在于,包括如下步骤:  
步骤一,先向电解池(1)中加入待净化的酸性含砷溶液,在阳极液中加入析氧抑制剂;  
步骤二,再给阳极板(2)和阴极板(3)通电进行电解,同时开启超声波发生系统(6),通过超声波探头(7)为待净化的酸性含砷溶液施加超声波。

6. 根据权利要求5所述的一种处理酸性含砷溶液的方法,其特征在于,所述待净化的酸性含砷溶液的酸度为15%~30%,其中,砷的浓度为1~6g/L;析氧抑制剂为硫氰酸铵或聚磷酸铵。

7. 根据权利要求5所述的一种处理酸性含砷溶液的方法,其特征在于,所述步骤二中,电解池(1)中电解液温度为5~25℃,电解时间为30~180min。

8. 根据权利要求5所述的一种处理酸性含砷溶液的方法,其特征在于,所述阳极板(2)和阴极板(3)之间的电压为4.0~6.0V。

9. 根据权利要求5所述的一种处理酸性含砷溶液的方法,其特征在于,所述阳极板(2)上的电流密度为1500~3000A/m<sup>2</sup>。

10. 根据权利要求5所述的一种处理酸性含砷溶液的方法,其特征在于,所述超声波发生系统(6)的超声频率为20~40kHz,超声功率为90~170W。

## 一种处理酸性含砷溶液的装置及方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及含砷溶液处理技术领域,具体涉及一种处理酸性含砷溶液的装置及方法。

### 【背景技术】

[0002] 砷是一种毒性极强的类金属,砷化合物大多都有剧毒,其在酸性废水中主要以三价形式存在,而三价砷的毒性远远大于五价砷,而低浓度砷更是难以治理,目前除砷的方法主要有沉淀法、吸附法、氧化剂氧化法、膜分离法、离子交换法、生物法等。但这些处理方法存在运行成本高、处理不彻底、二次废渣污染严重等缺陷。

### 【发明内容】

[0003] 为解决现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种处理酸性含砷溶液的装置及方法,能够使三价砷离子和硫酸根类离子得到很好的富集,并在阳极区被氧化,达到除砷的目的。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采用如下的技术解决方案:

[0005] 一种处理酸性含砷溶液的装置,包括超声波发生系统和电解池,电解池的中部设有阴离子交换膜和阳离子交换膜,阴离子交换膜和阳离子交换膜之间填充有混合树脂,在电解池中阴离子交换膜一侧设置有阳极板,在电解池中阳离子交换膜一侧设置有阴极板,阳极板和阴极板正对设置,超声波发生系统的超声波探头设置在电解池中设置阳极板的阳极区内。

[0006] 所述阳离子交换膜为聚乙烯异相阳离子交换膜,阴离子交换膜为聚乙烯异相阴离子交换膜,混合树脂为阴阳离子混合树脂。

[0007] 所述混合树脂中阳离子树脂和阴离子树脂按照体积比为1:2进行混合。

[0008] 所述阳极板的材料为钛基镀铂材料,阴极板的材料为石墨材料。

[0009] 一种处理酸性含砷溶液的方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤一,先向电解池中加入待净化的酸性含砷溶液,在阳极液中加入析氧抑制剂;

[0011] 步骤二,再给阳极板和阴极板通电进行电解,同时开启超声波发生系统,通过超声波探头为待净化的酸性含砷溶液施加超声波。

[0012] 所述待净化的酸性含砷溶液的酸度为15%~30%,其中,砷的浓度为1~6g/L;析氧抑制剂为硫氰酸铵或聚磷酸铵。

[0013] 所述步骤二中,电解池中电解液温度为5~25℃,电解时间为30~180min。

[0014] 所述阳极板和阴极板之间的电压为4.0~6.0V。

[0015] 所述阳极板上的电流密度为1500~3000A/m<sup>2</sup>。

[0016] 所述超声波发生系统的超声频率为20~40kHz,超声功率为90~170W。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0018] 本发明通过将EDI和超声电化学氧化法结合处理酸性含砷溶液,超声波发生系统

的超声波探头设置在电解池中设置阳极板的阳极区内,利用超声空化作用产生的羟基和过氧化氢自由基,能够提高过一硫酸的产量,促进三价砷的氧化,还能够增加离子活性,加快传质过程,减小溶液浓差极化,从而达到降低槽电压,提高电流效率,减小能耗的目的,在超声波发生系统和电场力作用下,酸性含砷溶液中的硫酸根类离子和三价砷络合离子先后通过离子交换树脂和阴离子选择膜进入阳极区,在阳极区得到很好的富集,硫酸根类离子和三价砷在阳极直接被氧化为过一硫酸和五价砷,溶液中的三价砷被过一硫酸间接氧化为五价砷;酸性含砷溶液中的钠离子和氢离子先后通过离子交换树脂和阳离子交换膜进入电解池中设置阴极板的阴极区,形成氢氧化钠;阴离子交换膜和阳离子交换膜之间的中间区溶液的阴阳离子得到很好分离,最终变为净化液,净化后的溶液含砷量很小,达到国家排放标准,电解时,阳极反应中,除主反应外,还有析氧副反应,该反应是降低电流效率的主要原因,因此在阳极液中加入析氧抑制剂,析氧抑制剂只影响氧气发生的动力学,而不影响 $\text{SO}_4^{2-}$  (或 $\text{HSO}_4^-$ ) 放电的动力学,使阳极上氧气析出速度降低,有利于 $\text{SO}_4^{2-}$  (或 $\text{HSO}_4^-$ ) 离子放电过程的进行。

### 【附图说明】

[0019] 图1为本发明的装置的结构示意图。

[0020] 图2为本发明的离子迁移的结构示意图。

[0021] 其中,1-电解池,2-阳极板,3-阴极板,4-阴离子交换膜,5-阳离子交换膜,6-超声波发生系统,7-超声波探头,8-混合树脂,9-阳极区,10-中间区,11-阴极区,12-途径a,13-途径b,14-途径c。

### 【具体实施方式】

[0022] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明。

[0023] 如图1所示,本身发明的处理酸性含砷溶液的装置,包括超声波发生系统6和电解池1,电解池1的中部设有阴离子交换膜4和阳离子交换膜5,阴离子交换膜4和阳离子交换膜5之间填充有混合树脂8,混合树脂8中阳离子树脂和阴离子树脂按照体积比为1:2进行混合,阳离子交换膜5为聚乙烯异相阳离子交换膜,阴离子交换膜4为聚乙烯异相阴离子交换膜,混合树脂8为阴阳离子混合树脂,在电解池1中阴离子交换膜4一侧设置有钛基镀铂材料的阳极板2,在电解池1中阳离子交换膜5一侧设置有石墨材料的阴极板3,阳极板2和阴极板3正对设置,超声波发生系统6的超声波探头7设置在电解池1中设置阳极板2的阳极区9内。

[0024] 其中,装置中将阳极板2设置在阴离子交换膜4与电解池壁之间的中部,阴极板3设置在阳离子交换膜5与另一侧电解池壁之间的中部。

[0025] 本发明极板材料的选择:

[0026] 阳极材料:由于阳极反应中存在氧气析出副反应,因此阳极板应选择氧气析出过电位较高,抗氧化能力较强,且在酸性条件下不易腐蚀的电极材料,较为常用的阳极材料有纯铂, $\text{PbO}_2$ ,钛基镀铂等等。

[0027] 阴极材料:氢气在不同阴极上的析出过电位也不同,进而会对电解的槽电压产生影响,而且电解液为酸性溶液,阴极材料必须具备良好的耐酸能力,较为常用的阴极材料有铅板、石墨等。

[0028] 本发明膜材料的选择:

[0029] 在电解过程中,硫酸根类离子在阳极表面氧化生成过一硫酸;因此为防止过一硫酸,在阴极被还原,需在电解槽中采用隔膜,将阴阳区域有效隔绝。可采用的隔膜材料很多,如离子交换膜、烧结陶瓷板和滤布膜等。综合考虑膜材料成本及电解效果,本研究采用阳离子交换膜和阴离子交换膜。

[0030] 通过本发明的装置处理酸性含砷溶液的方法,包括如下步骤:

[0031] 步骤一,先向电解池1中加入待净化的酸性含砷溶液,待净化的酸性含砷溶液的酸度为15%~30%,其中,砷的浓度为1~6g/L;在阳极液中加入析氧抑制剂,如硫氰酸铵、聚磷酸铵;

[0032] 步骤二,再给阳极板2和阴极板3之间施加4.0~6.0V电压进行电解,阳极板2上的电流密度为1500~3000A/m<sup>2</sup>,使电解池1中温度保持5~25℃,同时开启超声波发生系统6,通过超声波探头7给待净化的酸性含砷溶液施加超声频率为20~40kHz,超声功率为90~170W的超声波,电解30~180min即可。

[0033] 本发明通过采用离子选择性膜、离子交换树脂和电场的结合能够使三价砷离子和硫酸根类离子得到很好的富集,最终在超声系统发出的超声波作用下,三价砷离子在阳极区被氧化为五价砷,后续可以采用胺类萃取等方法使五价砷得到很好的富集,并最终得到As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。

[0034] 本发明利用EDI和超声电化学氧化法相结合的方式处理酸性含砷溶液,使得酸性含砷溶液中硫酸根类离子和三价砷离子得到很好的富集和氧化,采用本发明方法处理酸性含砷废水具有资源回收率高,废水零排放和处理成本低等特点。

[0035] 本发明的原理:

[0036] 电解氧化过程的原理:

[0037] 在电场力的作用下,中间区溶液中的阴离子通过阴离子交换膜向阳极移动、阳离子通过阳离子交换膜向阴极移动,最终硫酸氢根在阳极被氧化为过一硫酸,三价砷在阳极被氧化为五价砷,氢离子在阴极被还原成氢气。

[0038] 超声强化氧化过程的原理:

[0039] 在阳极区加入超声波,可以利用超声的搅拌作用,降低阳极区溶液的浓差极化;还可以利用超声的空化作用,在阳极区溶液中将会产生羟基、过氧化氢自由基和氢自由基,在有空气参与反应时,氢自由基与氧气迅速结合生成过氧化氢自由基,过氧化氢自由基具有较强的氧化性,可以将硫酸根类离子氧化为过一硫酸,可以将三价砷氧化为五价砷。超声的加入强化了氧化过程。

[0040] 中间区填充混合树脂的作用:

[0041] 中间区填充离子交换树脂可以加快阴阳离子迁移速度;中间区阴阳离子的迁移首先与离子交换树脂进行离子交换,离子交换后的离子在离子交换树脂颗粒内部继续迁移,也就是说离子交换树脂起到传递离子的作用,并把离子传递到相应的离子交换膜表面。因为阳离子交换膜只能通过阳离子,阴离子交换膜只能通过阴离子,所以使中间区中的离子浓度降低,实现去离子的效果;同时阳极区和阴极区中的离子浓度持续升高,最后得到高浓度的浓缩液,便于回收再利用。在阳极区实现硫酸和As(III)的富集,在阴极室实现重金属离子的富集和沉淀。此外,中间区中的H<sub>2</sub>O在电场的作用下,发生电解,生成的H<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>离子对

离子交换树脂进行电再生,使离子交换树脂保持持续吸附其它离子的能力。

[0042] 离子迁移:

[0043] 离子在离子交换树脂相内迁移传递受电场作用影响主要有三种迁移途径(如图2所示):

[0044] 12为途径a,通过相互接触的树脂颗粒迁移;

[0045] 13为途径b,仅通过树脂颗粒间隙的溶液相迁移;

[0046] 14为途径c,交替通过树脂相和间隙溶液相迁移。

[0047] 离子通过何种方式传递,取决于溶液相与树脂相导电性的相对大小。当溶液相电导率远远低于树脂相的电导率,即树脂颗粒间隙溶液的离子浓度很低时,途径1为离子在树脂相的主要迁移方式;当树脂颗粒间隙溶液的离子浓度很高时,途径2为离子在树脂相的主要迁移方式。

[0048] 析氧抑制剂的作用:

[0049] 在阳极反应中,除主反应外,还有析氧副反应,即: $2\text{H}_2\text{O}-4\text{e}\rightarrow 4\text{H}^++\text{O}_2\uparrow$ 。该反应是降低电流效率的主要原因。前面选用高析氧过电位的阳极,来抑制该反应的发生,但是即使是选用了高析氧过电位的阳极后,氧气析出的理论生成电压仍然与生成过硫酸根的理论生成电压接近,因此,还应向阳极室中添加析氧抑制剂。一般认为,添加剂只影响氧气发生的动力学,而不影响 $\text{SO}_4^{2-}$ (或 $\text{HSO}_4^-$ )放电的动力学,使阳极上氧气析出速度降低,有利于 $\text{SO}_4^{2-}$ (或 $\text{HSO}_4^-$ )离子放电过程的进行。常用的添加剂有硫氰酸铵、聚磷酸铵等等。本研究采用硫氰酸铵为添加剂。

[0050] 本发明采用阳极板2与阴离子交换膜4结合、阴极板3与阳离子交换膜5结合,在阴阳离子交换膜中间填充常规混合阴阳离子交换树脂,在超声波发生系统和电场力作用下,酸性含砷溶液中的硫酸根类离子和三价砷络合离子先后通过离子交换树脂和阴离子选择膜进入阳极区9,硫酸根类离子和三价砷在阳极直接被氧化为过一硫酸和五价砷,溶液中的三价砷被过一硫酸间接氧化为五价砷,阳极液再经过胺类萃取,能够得到砷酸盐和40%的硫酸;酸性含砷溶液中的钠离子和氢离子先后通过离子交换树脂和阳离子交换膜进入阴极区11,形成氢氧化钠;中间区10的溶液最终变为净化液送去制酸烟气洗涤。从而实现资源有效利用和废水零排放。

[0051] 阳极区产生过一硫酸和五价砷,阴极区产生氢氧化钠溶液,中间区净化后送去制酸烟气洗涤。

[0052] 本方法采用超声和电化学耦合氧化脱砷,可有效强化氧化过程和离子扩散过程,降低槽电压,减小浓差极化,减小能耗。

[0053] 实施例1:

[0054] 通过本发明的装置处理酸性含砷溶液的方法的步骤如下:

[0055] 将酸性含砷溶液中砷浓度为3g/L,硫酸质量浓度为20%的溶液置于电解池1中,在阳极液中加入硫氰酸铵0.5g/L,阳极板2和阴极板3之间施加4.5V电压、阳极板2上的电流密度为 $2500\text{A}/\text{m}^2$ ,超声波发生系统6发出超声频率为40kHz、超声功率为150W的超声波,保持电解液温度为 $20^\circ\text{C}$ ,电解180min进行离子迁移和氧化,离子迁移后,中间区的溶液中硫酸根离子和三价砷浓度降低60%,阳极区三价砷氧化效率达到73%。

[0056] 实施例2:

[0057] 将酸性含砷溶液中砷浓度为3g/L,硫酸质量浓度为25%的溶液置于电解池1中,在阳极液中加入硫氰酸铵0.5g/L,阳极板2和阴极板3之间施加6.0V电压、阳极板2上的电流密度为3000A/m<sup>2</sup>,超声波发生系统6发出超声频率为20kHz、超声功率为170W的超声波,保持电解液温度为10℃,电解180min进行离子迁移和氧化,离子迁移后,中间区的溶液中硫酸根离子和三价砷浓度降低75%,阳极区三价砷氧化效率达到81%。

[0058] 实施例3:

[0059] 将酸性含砷溶液中砷浓度为6g/L,硫酸质量浓度为30%的溶液置于电解池1中,在阳极液中加入硫氰酸铵0.5g/L,阳极板2和阴极板3之间施加6.0V电压、阳极板2上的电流密度为3000A/m<sup>2</sup>,超声波发生系统6发出超声频率为40kHz、超声功率为150W的超声波,保持电解液温度为15℃,电解180min进行离子迁移和氧化,离子迁移后,中间区的溶液中硫酸根离子和三价砷浓度降低65%,阳极区三价砷氧化效率达到85%。

[0060] 实施例4:

[0061] 将酸性含砷溶液中砷浓度为4g/L,硫酸质量浓度为15%的溶液置于电解池1中,在阳极液中加入硫氰酸铵0.5g/L,阳极板2和阴极板3之间施加4.0V电压、阳极板2上的电流密度为1500A/m<sup>2</sup>,超声波发生系统6发出超声频率为20kHz、超声功率为90W的超声波,保持电解液温度为5℃,电解180min进行离子迁移和氧化,离子迁移后,中间区的溶液中硫酸根离子和三价砷浓度降低50%,阳极区三价砷氧化效率达到62%。

[0062] 实施例5:

[0063] 将酸性含砷溶液中砷浓度为1g/L,硫酸质量浓度为20%的溶液置于电解池1中,在阳极液中加入硫氰酸铵0.5g/L,阳极板2和阴极板3之间施加5.0V电压、阳极板2上的电流密度为2700A/m<sup>2</sup>,超声波发生系统6发出超声频率为30kHz、超声功率为120W的超声波,保持电解液温度为10℃,电解30min进行离子迁移和氧化,离子迁移后,中间区的溶液中硫酸根离子和三价砷浓度降低12%,阳极区三价砷氧化效率达到25%。

[0064] 实施例6:

[0065] 将酸性含砷溶液中砷浓度为5g/L,硫酸质量浓度为28%的溶液置于电解池1中,在阳极液中加入硫氰酸铵0.5g/L,阳极板2和阴极板3之间施加5.5V电压、阳极板2上的电流密度为2850A/m<sup>2</sup>,超声波发生系统6发出超声频率为25kHz、超声功率为160W的超声波,保持电解液温度为25℃,电解120min进行离子迁移和氧化,离子迁移后,中间区的溶液中硫酸根离子和三价砷浓度降低50%,阳极区三价砷氧化效率达到45%。

[0066] 当然,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制,尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解,中依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换,而未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换,其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

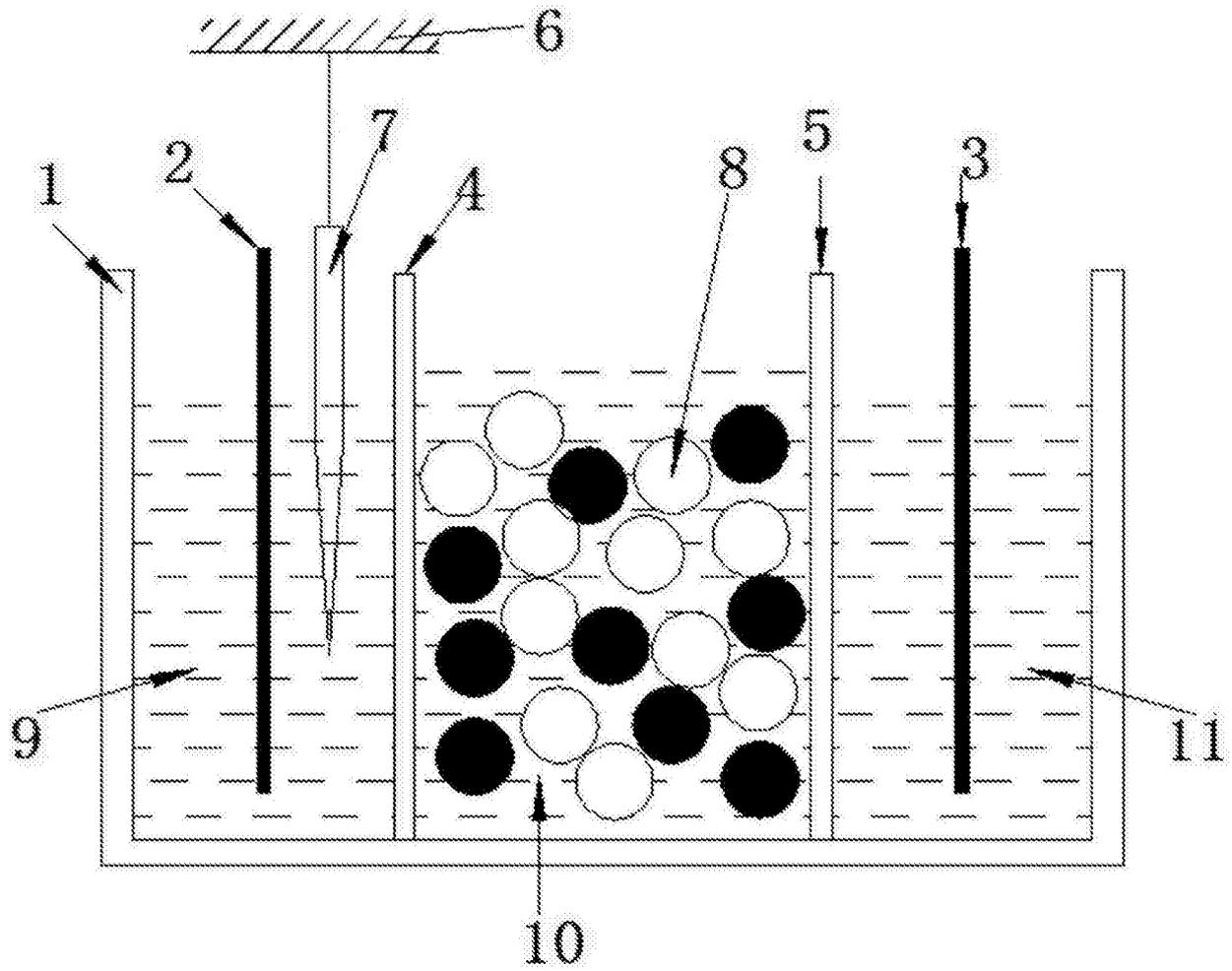


图1

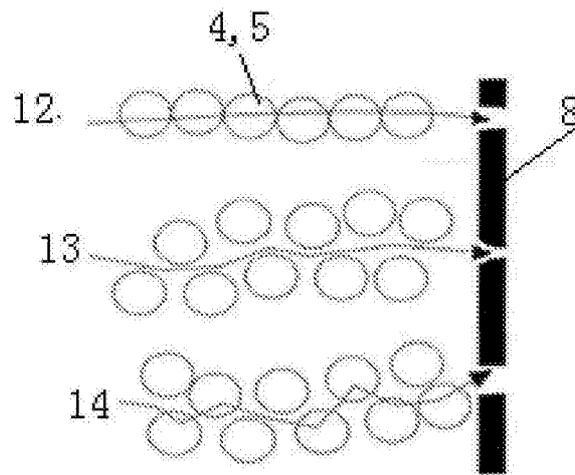


图2