



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111908672 A

(43) 申请公布日 2020. 11. 10

(21) 申请号 202010605174.6

(22) 申请日 2020.06.29

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 延卫 林长征 冯江涛 李珊珊

(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 李红霖

(51) Int. Cl.

C02F 9/06 (2006.01)

C02F 101/12 (2006.01)

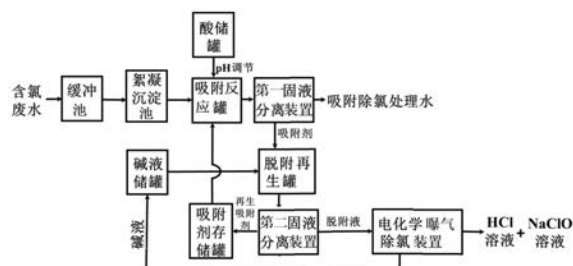
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54) 发明名称

含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法及系统

## (57) 摘要

本发明含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法及系统,先将含氯废水的pH调节至酸性后加入吸附剂,吸附剂与氯离子结合,得到固液混合料并固液分离;步骤2,将吸附剂加入到碱液中,其在碱液中脱附和活化再生处理,得到固液混合料并固液分离;步骤3,将碱性脱附液进行电化学处理,得到碱液以及HCl溶液和次氯酸钠溶液。所述系统中吸附反应罐与酸储罐和吸附剂存储罐相连,吸附反应罐与第一固液分离装置连接;第一固液分离装置连接有排水管道和脱附再生罐,碱液储罐与脱附再生罐连接,脱附再生罐连接有第二固液分离装置;第二固液分离装置连接吸附剂存储罐和电化学曝气除氯装置;电化学曝气除氯装置连接碱液储罐和排水管道。



1. 含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1,将含氯废水的pH调节至酸性后加入羟基化处理的聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂,聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂与氯离子结合,得到固液混合料A,将固液混合料A进行固液分离后得到吸附有氯离子的吸附剂;

步骤2,将吸附有氯离子的吸附剂加入到碱液中,吸附有氯离子的吸附剂在碱液中脱附和活化再生处理,得到固液混合料B,将固液混合料B进行固液分离后得到步骤1所述的吸附剂和碱性脱附液,碱性脱附液中含有氯离子;

步骤3,将碱性脱附液进行电化学处理,得到碱液以及HCl溶液和次氯酸钠溶液。

2. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤1中所述的含氯废水为依次通过絮凝法、沉淀法和过滤法去除悬浮颗粒物的废水。

3. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤1将含氯废水调节后,含氯废水的 $\text{pH} \geq 2$ 且 $< 7$ 。

4. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤1使用盐酸、硝酸或磷酸调节含氯废水的pH。

5. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤2得到的吸附剂送至步骤1中使用。

6. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤2中,所述的碱液中包括NaOH、KOH、BaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>和NH<sub>4</sub>OH中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤3得到的碱液送至步骤2中使用。

8. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤3在进行电化学处理时,使用离子选择性透过膜分隔碱性脱附液中的阳离子和氯离子,所述的阳离子和氯离子以相反的方向流动。

9. 根据权利要求1所述的含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,其特征在于,步骤3使用电化学曝气除氯装置进行电化学处理。

10. 含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的系统,其特征在于,包括吸附反应罐、酸储罐、吸附剂存储罐、第一固液分离装置、第二固液分离装置、吸附再生罐、碱液储罐和电化学曝气除氯装置;

所述吸附反应罐的入口分别与酸储罐的出口和吸附剂存储罐的出口相连,吸附反应罐的出口与第一固液分离装置的进口端连接;

所述第一固液分离装置的出口端分别连接有排水管道和脱附再生罐的入口,碱液储罐的出口与脱附再生罐的入口连接,脱附再生罐的出口连接有第二固液分离装置的进口端;

所述第二固液分离装置的出口端分别连接吸附剂存储罐的入口和电化学曝气除氯装置的入口端;电化学曝气除氯装置的出口端分别连接碱液储罐的入口和排水管道。

## 含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法及系统

### 技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,具体为含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法及系统。

### 背景技术

[0002] 脱硫废水是燃煤热电厂产生的一种含有大量氯离子的废水,其它行业如化工或制药等也会在生产过程中产生含有大量氯离子的废水。含有高浓度氯离子的废水对金属设备、金属容器和金属管路都具有非常强的腐蚀作用,容易引发安全事故。

[0003] 目前,国内外对水中氯离子去除的方法主要有:化学沉淀法、离子交换法、电化学技术、吸附和萃取反萃取等方法。吸附法是一种简单有效的废水处理方法,其应用的关键在于性能优异的吸附材料。公开号为CN107892375A和CN107630147A的中国发明专利分别公开了两种新型的用于废水中氯离子的吸附剂及其使用方法。然而,吸附过程只是物质的转移过程,并不能对物质进行有效的转化。

[0004] 吸附处理过程之后还需要相应的处理系统与脱附过程配合,以实现物质的最终转化或资源化利用。因此,也有针对废水中氯离子的去除转化提出相应装置或系统的报道。例如,公开号为CN109824195A的中国发明专利公开了一种萃取法去除水中氯离子的装置和工艺;公开号为CN10138089A的中国发明专利公开了一种膜法处理高浓度氯离子废水的装置;还有公开号为CN107082516A的中国发明专利公开了一种电吸附去除水中氯离子的装置。另外公开号为CN106745551A、CN107082516A、CN108439553A和CN110240237A的中国发明专利分别提供了去除废水中氯离子的电化学装置。

[0005] 然而截止到目前,对吸附除氯过程及其与其他转化过程相连接达到去除废水中氯离子和对氯离子资源化利用的技术还未见报道。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法及系统,操作简单、低成本、无二次污染、对常见浓度的含氯废水都能够达到良好的吸附效果、并且能够实现废水中氯离子的资源化利用。

[0007] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0008] 含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,包括如下步骤:

[0009] 步骤1,将含氯废水的pH调节至酸性后加入羟基化处理的聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂,聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂与氯离子结合,得到固液混合料A,将固液混合料A进行固液分离后得到吸附有氯离子的吸附剂;

[0010] 步骤2,将吸附有氯离子的吸附剂加入到碱液中,吸附有氯离子的吸附剂在碱液中脱附和活化再生处理,得到固液混合料B,将固液混合料B进行固液分离后得到步骤1所述的吸附剂和碱性脱附液,碱性脱附液中含有氯离子;

- [0011] 步骤3,将碱性脱附液进行电化学处理,得到碱液以及HCl溶液和次氯酸钠溶液。
- [0012] 优选的,步骤1中所述的含氯废水为依次通过絮凝法、沉淀法和过滤法去除悬浮颗粒物的废水。
- [0013] 优选的,步骤1将含氯废水调节后,含氯废水的 $\text{pH} \geq 2$ 且 $< 7$ 。
- [0014] 优选的,步骤1使用盐酸、硝酸或磷酸调节含氯废水的 $\text{pH}$ 。
- [0015] 优选的,步骤2得到的吸附剂送至步骤1中使用。
- [0016] 优选的,步骤2中,所述的碱液中包括NaOH、KOH、BaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{NH}_4\text{OH}$ 中的一种或几种。
- [0017] 优选的,步骤3得到的碱液送至步骤2中使用。
- [0018] 优选的,步骤3在进行电化学处理时,使用离子选择性透过膜分隔碱性脱附液中的阳离子和氯离子,所述的阳离子和氯离子以相反的方向流动。
- [0019] 优选的,步骤3使用电化学曝气除氯装置进行电化学处理。
- [0020] 含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的系统,包括吸附反应罐、酸储罐、吸附剂存储罐、第一固液分离装置、第二固液分离装置、吸附再生罐、碱液储罐和电化学曝气除氯装置;
- [0021] 所述吸附反应罐的入口分别与酸储罐的出口和吸附剂存储罐的出口相连,吸附反应罐的出口与第一固液分离装置的进口端连接;
- [0022] 所述第一固液分离装置的出口端分别连接有排水管道和脱附再生罐的入口,碱液储罐的出口与脱附再生罐的入口连接,脱附再生罐的出口连接有第二固液分离装置的进口端;
- [0023] 所述第二固液分离装置的出口端分别连接吸附剂存储罐的入口和电化学曝气除氯装置的入口端;电化学曝气除氯装置的出口端分别连接碱液储罐的入口和排水管道。
- [0024] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:
- [0025] 本发明含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的方法,将氯离子的吸附、吸附剂的脱附再生和脱附液的电化学处理有机结合,实现废水中氯离子的资源化利用,首先将含氯废水的 $\text{pH}$ 调节至酸性后加入羟基化处理的聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂,这样吸附剂主体与氯离子结合,可得到固液混合料,将固液混合料固液分离后得到吸附有氯离子的吸附剂和无氯废水,无氯废水即为吸附处理后的除氯水,可外排或者回用;吸附后的吸附剂采用碱液进行脱附和活化再生处理,可得到固液混合料,固液混合料固液分离后可得到吸附剂和碱性脱附液,再生后的吸附剂可以重新进入吸附段重复利用,碱性脱附液为含有一定碱和可溶性氯化物的溶液;碱性脱附液进入电化学处理段进行电化学处理,可分别制成可用于吸附剂再生的碱液和作为酸进行其他方面利用的HCl溶液和NaClO溶液。该方法操作简单、无二次污染,并可实现废水中氯离子的资源化利用。该方法不仅可用于电力行业脱硫废水的除氯过程,也可应用于其它行业所产生的含氯离子废水的除氯过程。
- [0026] 本发明含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的系统,吸附反应罐的入口分别相连酸储罐的出口和吸附剂存储罐的出口,这样可将含氯废水的 $\text{pH}$ 调节至酸性并加入羟基化处理的聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂,聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂与氯离子结合,可得到固液混合料,由

于吸附反应罐的出口与第一固液分离装置的进口端连接,可将固液混合料固液分离后得到吸附有氯离子的吸附剂和无氯废水;第一固液分离装置的出口端分别连接有排水管道和脱附再生罐的入口,可将吸附有氯离子的吸附剂送入脱附再生罐中,同时由于无氯废水为吸附处理后的除氯水,可通过排水管道外排或者回用,脱附再生罐的入口还连接碱液储罐的出口,可采用碱液对吸附有氯离子的吸附剂进行脱附和活化再生处理,之后可得到固液混合料,因此脱附再生罐的出口连接有第二固液分离装置的进口端,可将固液混合料固液分离后可得到吸附剂和碱性脱附液,第二固液分离装置的出口端连接吸附剂存储罐的入口,可使再生后的吸附剂可以重新进入吸附段重复利用,第二固液分离装置的出口端连接电化学处理系统的入口,这样碱性脱附液可进入电化学处理段进行电化学曝气除氯装置,分别制成可用于吸附剂再生的碱液和作为酸进行其他方面利用的HCl溶液和NaClO溶液,随后电化学曝气除氯装置出口端分别连接碱液储罐的入口和排水管,再生的碱液可用于吸附剂的脱附和活化再生处理,HCl溶液和NaClO溶液通过排水管可加以利用。本发明的系统将吸附、再生和电化学过程有机结合,使氯离子的吸附和吸附剂的再生能够高效进行,并且通过电化学处理系统实现氯离子的资源化,能使吸附剂和碱溶液高效重复利用,极大的降低了除氯的运行成本,并实现氯离子的高效资源化利用。

## 附图说明

[0027] 图1为含氯废水中氯离子吸附去除和资源化利用系统的示意图。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0029] 本发明是一种通过吸附处理和电化学处理耦合实现含氯废水中氯离子吸附去除和资源化利用的含氯废水处理的方法,该方法将废水中的氯离子吸附、吸附剂的脱附再生和脱附液的电化学处理有机结合,分别包括吸附工艺段、脱附再生工艺段、电化学处理工艺段三个主要的处理工艺,将这三段工艺有机组合,实现脱氯废水中氯离子的吸附处理和资源化利用。

[0030] 另外,在吸附工艺前段设有净化工艺段。净化工艺段通过絮凝、沉淀和过滤法去除脱氯废水中的悬浮颗粒物,以确保吸附工艺段不受水中悬浮颗粒的干扰。

[0031] 吸附工艺段使用发明专利《聚吡咯\_二氧化钛复合吸附剂及其制备、应用和再生方法》或《聚苯胺复合二氧化钛吸附剂的制备方法、应用及再生方法》中公开的吸附剂,即聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂,或聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂,在使用之前用NaOH溶液浸泡处理,在所述的吸附剂表面引入丰富的-OH,在进行吸附时需要使用酸液(如HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)调节使系统的pH能够维持在合适的范围(pH大于或等于2,且小于7),以确保吸附过程能够顺利进行。吸附工艺段的反应过程可简写为: $Cl^{-}+H^{+}+M-OH \rightarrow MCl \downarrow +H_2O$ ,其中M即为聚吡咯/二氧化钛复合吸附剂聚苯胺复合纳米二氧化钛吸附剂。

[0032] 脱附再生工艺段使用0.5~4mol/L的碱溶液作为脱附再生溶剂,之后可以处理的氯离子量在0.05~2mol/L的范围内,碱包括NaOH、KOH、BaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>和NH<sub>4</sub>OH碱性物质中的一种或者几种的混合,比例没有要求,优化地为NaOH或KOH,溶解性较好,价格也是比较低。

脱附再生工艺段产生的脱附液为含有一定浓度的碱性物质和氯化物( $\text{ACl}$ )的混合溶液,浓度一般也在 $0.5\sim 4\text{mol/L}$ 之间,A就是碱液中碱性物质的阳离子物质,比如:钾、钙、钠、钡或铵离子。该混合溶液进入电化学处理工艺段进行电化学处理。脱附再生段的反应过程可简写为: $\text{MCl}+\text{AOH}\rightarrow\text{MOH}+\text{ACl}$ ,其中A为碱液中碱性物质的阳离子物质。

[0033] 电化学处理工艺段采用公开号为CN110498484A的发明专利公开的电化学曝气除氯装置实现,该电化学曝气除氯装置可以具体包括:容器、电极、曝气装置和电源;容器用于盛放待处理混合溶液;电极的数量等于两根,电极间距大于 $1\text{mm}$ 且接触容器中的混合溶液;曝气装置设置于容器的待处理混合溶液中;曝气装置的曝气量需大于 $0.1\text{升/秒}$ ;电源连接电极和曝气装置,用于向电极和曝气装置供电。它含有阴极和阳极的两电极系统,阳极可以是Pt、Ir、Ru和Au等贵金属电极,也可以是石墨、多孔碳电极及钛基体电极;阴极可以是碳钢、不锈钢或者碳布等材料。此处两电极之间通过离子选择性透过膜分隔,溶液中的钠离子、钾离子、钙离子、钡离子或铵离子和氯离子只能通过离子选择性透过膜单向流动,二者向相反的方向流动,以保证阴极和阳极之间的电化学反应互不干扰,并分别在阴极得到碱溶液, $\text{NaOH}$ 和 $\text{KOH}$ 的溶液,在阳极得到 $\text{HCl}$ 溶液和次氯酸钠( $\text{NaClO}$ )溶液。

[0034] 吸附剂经过脱附再生后可以重复使用,脱附液经过电化学处理后产生的碱溶液,主要是 $\text{NaOH}$ 和 $\text{KOH}$ 的溶液,可以用于吸附剂的脱附再生过程,电化学段产生的 $\text{HCl}$ 溶液可以用于其他需要使用酸的工艺中,产生的次氯酸钠溶液可用于工业杀菌阻垢,实现废水中氯离子的资源化利用。

[0035] 具体工艺如下,废水首先经过净化工艺段净化去除悬浮物以后,上清液进入吸附工艺段与吸附剂充分接触,经过酸调节 $\text{pH}$ 大于或等于2,且小于7,进行吸附除氯处理。吸附处理后的固液混合料经过固液分离装置分离,出水即为吸附处理后的除氯水,外排或者回用;分离得到的固体为吸附后的吸附剂,吸附后的吸附剂进入到脱附再生工艺段的吸附剂再生装置中使用碱溶液进行脱附和活化再生处理。脱附再生处理结束后的固液混合料进入固液分离装置进行固液分离,分离得到的固体为再生吸附剂,可以在吸附工艺段重复使用,从而大幅降低吸附剂的再生成本,分离产生的碱脱附液进入电化学处理工艺段的电化学处理系统中。电化学处理工艺段处理后得到碱溶液可用于脱附再生工艺段的脱附再生溶剂使用,电化学处理工艺段得到 $\text{HCl}$ 溶液和次氯酸钠溶液, $\text{HCl}$ 溶液进行进一步作为工业盐酸使用,如此依次进行,即实现了氯离子的高效连续脱除和资源化利用。

[0036] 请参阅图1,本发明含氯废水中氯离子吸附、去除和资源化利用的系统,包括缓冲池、絮凝沉淀池、吸附反应罐、酸储罐、吸附剂存储罐、第一固液分离装置、第二固液分离装置、吸附再生罐、碱液储罐和电化学曝气除氯装置,由氯离子吸附、碱脱附活化再生和电化学处理三个过程有机结合并形成一个集成式处理系统。具体系统连接结构如下:

[0037] 缓冲池、絮凝沉淀池和吸附反应罐通过管路依次相连;吸附反应罐上方连接酸储罐和吸附剂存储罐,吸附反应罐的出水端通过管路连接第一固液分离装置;第一固液分离装置的出口端分别连接排水管道和脱附再生罐;脱附再生罐的出口端连接第二固液分离装置,脱附再生罐的进口端连接碱液储罐;第二固液分离装置的出口端分别连接吸附剂存储罐和电化学曝气除氯装置;电化学曝气除氯装置的出口端分别连接碱液储罐和排水管,排水管排出 $\text{HCl}$ 溶液和次氯酸钠溶液。

[0038] 上述设备之间采用管路连接,相连的设备之间的管路上都装有相应的计量泵、电

动阀门和止回阀门,计量泵能确保各种物料按剂量加入。各个过程所使用的反应容器具、连接管道、计量泵、电动阀门、止回阀门的材质可以是金属材质、有机聚合物材质或者金属过塑材质,以确保整个处理过程不受影响。当然上述各个部分也可以独立存在,这样就需要通过其它运输或倾倒方式进行。

[0039] 电化学曝气除氯装置、吸附反应罐和脱附再生罐均带有搅拌装置,以确保它们中的吸附剂能够和溶液进行充分混合。固液分离装置中的固液分离方式可以是絮凝沉淀分离、过滤分离或者离心分离中的一种或几种混合。

[0040] 具体过程如下:含有氯离子的废水先进入缓冲池缓冲,接着在絮凝沉淀池中沉淀去除大量的颗粒物,以减轻对吸附过程的冲击,然后进入吸附反应罐与来自吸附剂存储罐的吸附剂充分接触反应,通过酸储罐加入酸调节反应罐中pH为 $\geq 2$ 且 $< 7$ ,以利于吸附反应的进行。吸附一定时间后,一般为20min~120min,使固液混合料进入第一固液分离装置进行固液分离,分离出来的液体即为处理水,固体的吸附剂进入脱附再生罐进行再生。进入脱附再生罐的吸附剂与来自碱液储罐的碱液充分结果反应,一般大于10min,使吸附剂充分再生后,使固液混合液料进入到第二固液分离装置中进行固液分离,分离出的液体为脱附液,进入电化学曝气除氯装置进行电化学处理,固体的吸附剂进入到吸附剂储罐中备用。进入到电化学曝气除氯装置中的脱附液经过0.5~6h的电化学处理分离出碱溶液和HCl溶液及次氯酸钠溶液,碱溶液进入到碱液储罐,HCl溶液及次氯酸钠溶液外排。如此反复可以实现废水的高效脱氯处理。废水吸附过程无间断的连续运行,可满足大规模或者连续运行的脱硫废水的处理需求。

[0041] 本发明能够有效去除含氯废水中的氯离子,可以有效处理氯离子浓度为50~900000mg/L的含氯废水,可具体根据需要处理的氯离子量来确定吸附剂的用量,一般吸附剂的使用量占待处理氯离子总质量的0.5%~20%。例如可以将10000mg/L以上的氯离子浓度降低到200mg/L以下。吸附处理所需时间短,设备投资低,占地小,同时处理成本低,效果显著,无二次污染。需要指出的是,本发明不仅能够用于去除脱硫废水中的氯离子,还适用于其他各种废水中氯离子的去除,并能实现废水中氯离子的高效资源化利用。

[0042] 需要说明的是,以上的实施方式仅为本发明专利的较佳实施例,并不用以限制本发明专利,凡在本发明专利的精神及原则之内所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明专利的保护范围之内。

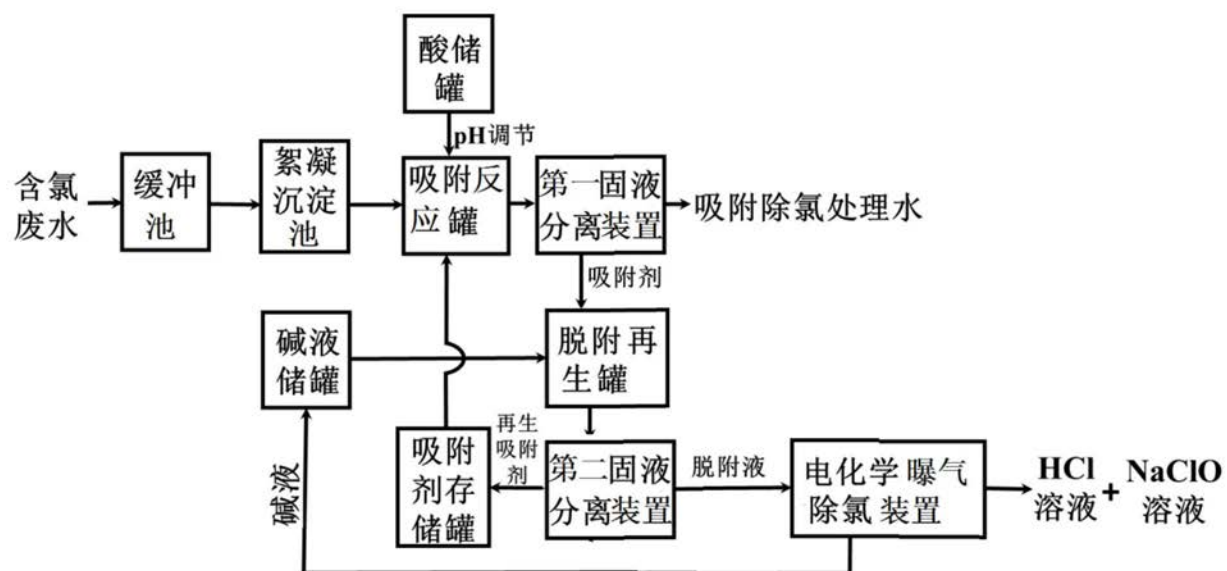


图1