

Research Progress on Chloride Ion Removal from Desulfurization Wastewater Using Electrochemical Technology

Shen Zhang Xing Yin Chuan Shi Guojiang Chai Xiaojun Fan

Hebei Huadian Shijiazhuang Yuhua Thermal Power Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei, 050000, China

Abstract

This study systematically analyzed the technical characteristics and comprehensive performance of electrochemical technology and traditional methods (chemical precipitation method, solvent extraction method, ion exchange method, evaporation concentration method) in the removal of chloride ions from desulfurization wastewater. Research has pointed out that traditional methods generally have limitations such as high costs (such as chemical precipitation method accounting for 70% of drug costs), secondary pollution (such as difficult sludge disposal), high energy consumption (evaporation concentration method consumes 8-12 yuan/ton of water), or poor adaptability (such as ion exchange method being easily affected by water quality fluctuations). Electrochemical technology achieves directional conversion of chloride ions into chlorine gas (removal rate > 90%) at room temperature and pressure through catalytic oxidation of precious metal composite electrodes.

Keywords

desulfurization wastewater; Chloride ion removal; Electrochemical technology; Resource utilization; Optimization of electrode materials

电化学技术在脱硫废水中氯离子去除的研究进展

张燊 尹星 石川 柴国江 范晓军

河北华电石家庄裕华热电有限公司, 中国·河北 石家庄 050000

摘要

本研究系统分析了电化学技术与传统方法（化学沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法、蒸发浓缩法）在脱硫废水氯离子去除中的技术特性与综合性能。研究指出，传统方法普遍存在成本高（如化学沉淀法药剂成本占70%）、二次污染（如污泥处置难题）、能耗高（蒸发浓缩法能耗8-12元/吨水）或适应性差（如离子交换法易受水质波动影响）等局限。电化学技术通过贵金属复合电极的催化氧化作用，在常温常压下实现氯离子定向转化为氯气（去除率>90%）。

关键词

脱硫废水；氯离子去除；电化学技术；资源化利用；电极材料优化

1 研究背景

1.1 研究背景与意义

随着工业化进程加快，环境污染问题愈发严重，尤其是废水排放成为环境保护的重点。工业脱硫废水作为高污染废水典型代表，其氯离子浓度普遍达 5000-20000mg/L 以上，对生态环境和工业生产构成双重威胁。在环境层面，氯离子会导致土壤盐碱化、水体盐度超标，直接破坏农田生态系统和水生生物链；工业领域则面临设备腐蚀加剧、工艺效率下降等问题，显著增加企业运维成本。

氯离子去除技术研发具有多重意义：一是突破环境阈值限制，保障土壤和水体安全；二是通过降低腐蚀性提升设备寿命，优化生产流程；三是推动环保技术创新，为同类废水

水处理提供技术储备。

1.2 研究目的

本研究旨在深入对比分析电化学法与化学沉淀法、吸附法、离子交换法等传统方法在去除脱硫废水中氯离子的效果、成本、操作便捷性等方面的差异，明确电化学法在脱硫废水氯离子去除领域的优势与局限性，为工业应用提供全面且科学的理论依据与实践指导。以往研究多侧重于单一方法的优化，较少对多种方法进行全面、系统的对比分析。本研究将电化学法与多种传统方法置于同一平台进行综合对比，涵盖去除效果、成本、能耗、二次污染等多个关键维度，为脱硫废水氯离子去除技术的选择提供了更全面、直观的参考。

1.3 国内外研究现状

国外研究中，美国重点开发电化学法，通过优化电极材料和电解槽结构提升氯离子去除效率，已完成中试示范。欧盟采用吸附-电化学协同工艺，在德国、荷兰实现低成本高效处理，吸附剂富集结合电化学深度处理效果显著。

【作者简介】张燊（1995-），男，中国河北辛集人，本科，工程师，从事从事研究环保领域研究。

国内研发聚焦三大方向：化学沉淀法通过复合沉淀剂（氢氧化钙/偏铝酸钠）实现90%以上去除率；吸附法开发出镁铝水滑石、改性粉煤灰等可再生材料；电化学法则通过电极材料改良和工艺优化降低能耗，提升系统稳定性。

当前技术瓶颈体现在四方面：1)部分方法去除效率未达严苛环保标准；2)高成本试剂设备限制工业化应用；3)处理过程易产生污泥、废气等二次污染；4)单一技术优化为主，缺乏多方法协同体系研究。因此，亟需开展技术经济性对比及复合工艺创新研究，构建高效低耗的氯离子去除体系，这对推进脱硫废水处理技术进步具有重要实践价值。^[1]

2 脱硫废水中氯离子的概述

2.1 脱硫废水中氯离子的来源

脱硫废水主要产生于燃煤电厂、钢铁厂等采用石灰石-石膏湿法脱硫的工业系统。该工艺运行中，烟气内二氧化硫与石灰石浆液反应生成硫酸钙，同时吸收氯离子等杂质，导致浆液氯离子持续富集，须定期外排高氯废水。

此类废水具有多重处理难点：水质复杂且波动显著，含数千mg/L悬浮物（石灰石、石膏颗粒）；盐分浓度极高（TDS达数万mg/L），以氯离子、硫酸根为主；含微量但高毒性的汞、镉等重金属；pH值呈酸性（4-6）加剧处理难度。氯离子因强腐蚀性和高浓度特性，成为制约废水达标处理的核心挑战。

2.2 氯离子危害

脱硫废水中高氯离子具有三重危害：设备腐蚀层面，氯离子（ $\geq 20000\text{mg/L}$ ）破坏金属钝化膜，诱发不锈钢设备点蚀和应力腐蚀开裂，显著缩短设备寿命；工艺效率层面，氯离子与脱硫剂钙离子结合生成氯化钙，并络合金属离子形成阻隔层，使脱硫效率下降10%-15%（ $5000 \rightarrow 10000\text{mg/L}$ ），迫使药剂投加量增加20%以上；环境安全层面，排放后导致土壤盐碱化（盐度提升50%-80%）、水体生物渗透压失衡（致死浓度 $1000-5000\text{mg/L}$ ），并通过食物链富集威胁人体健康。^[2]

3 脱硫废水中氯离子去除的传统方法

3.1 化学沉淀法

沉淀法是通过加入试剂与废水中的 Cl^- 结合生成微溶、难溶或不溶于水的沉淀物，即通过沉淀的方式将 Cl^- 从原液中分离出来以达到脱氯的目的。沉淀法的种类较多，其中银量法、氧化钡法和超高石灰铝法比较常用。化学沉淀法处理了专业特征废液中的 Cl^- ，去除率可达90%。该法易操作、污染小、脱除率高，但缺陷也很明显，即发生沉淀反应需要添加价格昂贵的沉淀剂，故不能在工业上使用，大多数仅限于实验室操作。但是该方法仍有市场前景，关键在于能否开发出较为廉价的沉淀剂。

3.2 溶剂萃取法

离子液体萃取法在含硫废水脱氯领域具有独特的优势

与显著挑战。其核心优势源于可定制的阴阳离子结构，通过静电作用或氢键对氯离子表现出高选择性亲和力，实现高效分离，同时因极低挥发性避免了传统萃取剂的空气污染问题，且化学性质稳定可循环利用，符合绿色化学需求。此外，其耐腐蚀性使其能适应复杂水质条件。然而，该技术仍面临多重限制：离子液体合成与纯化成本高昂，再生过程需高能耗或化学试剂辅助，长期循环可能导致性能衰减；部分离子液体生物降解性差，环境风险尚不明确；复杂水质中的共存离子或有机物易干扰萃取效率，且分离后需依赖特定技术（如电化学法或膜分离）进一步处理，增加工艺复杂度。尽管离子液体为含硫废水脱氯提供了高效环保的解决方案，但其推广仍需突破成本控制、再生技术优化及环境安全评估等很多关键瓶颈。

3.3 离子交换树脂法

离子交换法是通过一定的载体交换水样中的离子交换剂和 Cl^- 从而达到脱氯的目的。常用的离子交换法包括离子交换树脂法和水滑石法。离子交换树脂法通过选择性吸附对氯离子具有高效去除能力，可显著降低废水中氯离子浓度，同时实现有用离子的分离回收，且工艺稳定性强、化学药剂投加量少，环境友好性突出。然而该技术存在明显局限性：强酸强碱环境易导致树脂老化，高浓度悬浮物易引发孔道堵塞；再生过程需消耗大量再生剂并产生高盐废液，需配套复杂处理设施，且存在二次污染风险。

3.4 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法是通过加热使脱硫废水中的水分汽化，将氯离子等盐分浓缩至饱和状态后结晶分离的处理技术。其核心过程包括利用热源蒸发水分以提升盐浓度、通过结晶析出固体盐并分离、以及冷凝回收淡水。该方法的优势在于脱盐效率高，能显著降低氯离子含量，且对废水水质适应性强，可处理含高浓度氯离子及杂质的脱硫废水，同时实现水资源与盐资源的回收利用，技术成熟稳定，适合大规模工业化应用。然而，该工艺存在能耗较高的问题，需消耗大量热能，且废水中钙镁离子易在设备表面结垢，影响运行效率，需定期清洗或添加阻垢剂；此外，高盐环境对设备材质要求严苛，初期投资成本较高，浓缩后的浓盐水若处置不当可能引发二次污染，且对挥发性污染物去除效果有限。^[3]

4 电化学技术在脱硫废水中氯离子去除的研究

在工业废水治理领域，传统物化处理工艺面临着脱硫废水高盐度、高腐蚀性及复杂污染物共存的技术瓶颈。相比之下，电化学处理技术凭借其环境友好、反应条件温和及可定向调控等特性，正逐渐成为破解这一难题的主流解决方案。

该技术通过电极材料的催化活化作用，可在常温常压下实现氯离子的选择性转化与有机物的高效降解，显著提升了废水处理效能。特别是电催化氧化技术，通过构建多维反应场协同作用机制，有效克服了高浓度氯离子对传统工艺的抑制效应，

为脱硫废水的达标处理与资源化利用提供了创新路径。

4.1 电化学处理原理与创新机制

在工业废水治理领域,电催化氧化技术凭借其高效协同处理能力,成为破解脱硫废水高氯离子难题的核心技术之一。该技术通过特殊设计的电极材料,在电流作用下促使氯离子发生定向转化。具体而言,废水中的氯离子在阳极表面接受能量后,失去电子并转化为氯气分子,这一过程不仅直接降低氯离子浓度,还能同步降解有机物并沉淀重金属离子。

针对脱硫废水高氯离子(通常1-3万mg/L)、高盐度及复杂水质特点,电催化氧化技术通过研发新型电极材料和优化电场参数,实现氯离子的定向转化。其核心反应过程为:在特制金属阳极表面,氯离子失去电子生成氯气排出,而阴极区域水分解产生氢气和碱性物质。通过特殊材料设计,可有效抑制副反应发生,使电流利用效率达到85%-95%,显著优于传统石墨电极的60%-70%。

4.2 关键技术参数与设备优化

4.2.1 电极材料创新

采用贵金属复合涂层技术,在钛金属基体表面形成多孔蜂窝结构。实验表明,特定比例的贵金属组合可将氯离子氧化所需电压降低至1.48伏,同时具备优异的耐腐蚀性能,每年腐蚀损耗小于0.1毫米。

4.2.2 反应器系统优化设计

采用平行极板结构,配合脉冲式供电技术,在极板间距27-35毫米的条件下,可使溶液传质效率提升3倍以上,反应时间缩短至30-45分钟。这种设计有效减少了溶液浓度差异的影响,提升处理效率。

4.3 预处理与资源化利用

4.3.1 水质预处理

水质预处理采用沉淀与过滤组合工艺:当循环水进入沉淀池时,悬浮物会沉淀到底部,形成淤泥,而清水则从池顶溢流出来,进入下一步处理。先沉淀可以有效地去除水中的固体杂质,再经过过滤池去除沉淀杂质。预处理可将原水中500-1000mg/L的悬浮物降至50mg/L以下,浊度从50NTU降至10NTU以内,有效减少后续电化学反应器的污染风险。该工艺流程简单、操作便捷,无需复杂pH调节,适用于脱硫废水的快速澄清处理。最后通过多级过滤确保水质清洁,减少电极结垢。

4.3.2 副产物资源化利用

氯气回收系统采用两级碱液吸收装置,将产生的氯气转化为次氯酸钠溶液,可用于循环水杀菌消毒。

5 电化学法与其他方法的综合对比

5.1 运行成本分析

化学沉淀法的药剂成本占比高达70%以上,以银盐沉淀为例,处理1吨废水需消耗约150元沉淀剂,且污泥处置费用增加30%-50%。蒸发浓缩法的能耗成本约为8-12元/吨水,设备维护费用占总成本的25%。离子交换法再生剂

消耗量大,每周期再生成本约5-8元/吨树脂,且树脂更换频率高。

电化学法通过副产物资源化显著降低运行成本:氯气回收制次氯酸钠创造0.3-0.5元/吨水收益。在预处理药剂成本控制0.5-0.8元/吨水的情况下,电耗成本6元/吨水,综合处理成本为7元/吨水。

5.2 环境友好性评估

传统方法普遍存在二次污染问题:化学沉淀法产生的含重金属污泥需危废处理,溶剂萃取法存在萃取剂泄漏风险,离子交换法再生废液含盐量高达10万mg/L,蒸发浓缩法产生的浓盐水需深度处理

6 结论

本研究对脱硫废水中氯离子去除的传统方法与电化学方法进行了全面且深入的对比分析。

沉淀法通过金属离子与氯离子形成难溶性沉淀实现氯离子去除,其操作简单,去除率较高;沉淀法存在成本高昂的问题,沉淀剂价格昂贵,如银盐、汞盐等,且会产生大量含有重金属和未反应沉淀剂的污泥,处置费用高,容易造成二次污染,限制了其大规模应用。

蒸发浓缩法利用氯化氢与无机盐类氯化物沸点的差异,通过加热蒸发水分实现氯离子与废水的分离,适用于小水量高浓度废水,操作简单,能有效去除氯离子。蒸发浓缩法能耗极高,设备投资大,对大规模工业废水处理能力有限,且在能源生产过程中会产生大量污染物,对环境影响较大。

溶剂萃取法基于相似相溶原理,利用萃取剂对氯离子的选择性溶解能力实现氯离子从水相到有机相的转移,对氯离子具有较高的选择性,能实现较高的氯离子去除率。

离子交换法通过离子交换剂与氯离子的交换反应去除氯离子,对低浓度氯离子废水处理效果较好,且具有回收氯离子的潜力。离子交换剂成本高,再生过程复杂,易受其他离子干扰,需要频繁再生,增加了操作的复杂性和成本。

电化学法作为一种创新型处理技术,在脱硫废水氯离子去除领域展现出显著优势。该技术通过贵金属复合电极材料的催化活化作用,实现氯离子在常温常压下的定向氧化转化,去除效果稳定,突破了传统方法在高盐度、高腐蚀性条件下的效能瓶颈。其核心创新体现在:开发的设备低功率低能耗,结合阴阳极专利涂层和专利材质技术将电极维护周期延长;通过氯气回收制次氯酸钠,实现吨水0.3-0.5元的资源化收益。

参考文献

- [1] 低温多效闪蒸技术处理湿法脱硫废水运行分析[J]. 王水新.山西化工,2024(03)
- [2] 电容去离子脱盐装置构型的研究进展[J]. 周田恬;赖倩;韩春晓;王长彬;李云;李洪祥;宋海欧;张树鹏;杨绍贵.化学通报,2024(03)
- [3] 多级串联膜电容去离子装置的脱盐性能[J]. 陈瑞程;谷佳蓉;余铭浩;马俊俊;牛建瑞;李耘科;刘春.环境工程学报,2024(01)