

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

# 团 体 标 准

T/EERT XXXX—2024

## 典型含氯有机危废电化学脱氯资源化技术 指南

Technical guidance on electrochemical valorization based on dechlorination of  
chlorinated organic pollutants

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

2024 - XX - XX 发布

2024 - XX - XX 实施

浙江省生态与环境修复技术协会 发布

# 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 资源化技术要求 .....	2
5 工艺设计 .....	3
6 运行维护 .....	4
7 经济效益核算 .....	4

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

**本文件的某些内容可能涉及专利，文件的发布机构不承认识别这些专利的责任。**

本文件由浙江省生态与环境修复技术协会提出。

本文件由浙江省生态与环境修复技术协会标准化技术委员会归口

本文件起草单位：浙江工业大学、浙江埃森化学有限公司、XXX。

本文件主要起草人：於建明、徐颖华、楼子墨、XXX。

# 典型含氯有机危废电化学脱氯资源化技术指南

## 1 范围

本文件规定了典型含氯有机危废电化学脱氯资源化技术的术语和定义、资源化技术要求、工艺设计、运行维护、经济效益核算等内容。

本文件适用于氯吡啶甲酸、氯苯甲酸、氯苯氧乙酸、氯苯酚等化工产品、医药中间体和含氯农药生产过程产生的典型含氯有机危废采用电化学脱氯资源化技术进行资源化利用。

注：以氯吡啶甲酸的生产过程为例，以3,4,5,6-四氯吡啶甲酸为原料生产3,6-二氯吡啶酸，会产生氯吡啶甲酸混合有机危废，其主要成份为3,5,6-三氯吡啶甲酸、3,6-二氯吡啶甲酸、3-氯吡啶甲酸和6-氯吡啶甲酸；以4-氨基-3,5,6-三氯吡啶为原料生产4-氨基-3,6-二氯吡啶酸会产生4-氨基-氯吡啶甲酸混合有机危废，其主要成份为4-氨基-3,5,6-三氯吡啶、4-氨基-3,6-二氯吡啶酸、4-氨基-3-氯吡啶甲酸和4-氨基-6-氯吡啶甲酸。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

本文件无规范性引用文件。

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### 电解槽 Electrochemical cell

将电能转化为化学能，将含氯有机危废进行电化学脱氯资源化的装置。电解槽由槽体、阳极、阴极和隔膜组成。当直流电通过电解槽时，在阳极与溶液界面处发生氢氧根氧化成氧气的反应，在阴极与溶液界面处发生含氯有机危废的还原脱氯反应。

### 3.2

#### 电极 Electrode

电解槽中用作导电介质中输入/导出电流的两端，包含阳极和阴极。在阳极上发生氢氧根氧化成氧气的反应，在阴极上发生含氯有机危废的还原脱氯反应。

注：按照电极材料分类，常见的电极有金属电极、碳材料电极等。

### 3.3

#### 电解质 Electrolyte

电解槽中用于导电的化合物，在溶解于水或受热状态下能够解离成自由移动的离子。

注：常用电解质包括酸、碱、盐等。

### 3.4

#### 隔膜（离子交换膜） Ion exchange membrane

具有离子交换性能的、由高分子材料制成的薄膜。能将两极区隔离，阻止两极区的物质接触，防止发生化学反应。同时能选择性的通过离子，起到平衡电荷、形成闭合回路的作用。

注：常用的隔膜包括阳离子交换膜、阴离子交换膜等。

### 3.5

#### 还原脱氯 Reductive dichlorination

利用阴极供给的电子，以及溶剂中的氢原子，实现含氯有机物上碳氯键断裂与碳氢键形成的过程。1个碳氯键断裂与碳氢键形成需要2个电子。

## 3.6

**处理量 Capacity**

指单位面积（每m<sup>2</sup>）电解设备年处理含氯有机危废的总量。计算公式如下：

$$X = \frac{I \times CE \times 5400h \times M}{26.8 \times n \times 10^6} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X——处理量，单位：吨/(平方·年)；  
 I——电流密度，单位：安培/平方；  
 CE——电流效率，单位：%；  
 5400 h——每年电解设备运行时间，单位：小时；  
 M——含氯有机危废平均分子量；  
 n——反应电子数。

## 3.7

**处理能耗 Energy consumption**

指处理1吨含氯有机危废的能耗，计算公式如下：

$$Y = \frac{10^6 \times 26.8 \times n \times V}{M \times 1000 \times CE \times 80\%} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- Y——处理能耗，单位：度/吨；  
 n——反应电子数；  
 V——电解电压，单位：伏特；  
 M——含氯有机危废平均分子量；  
 CE——电流效率，单位：%。

## 3.8

**收益 Income**

指处理1吨含氯有机危废产生的收益，计算公式如下：

$$Z = \frac{M_1 \times 90\% \times P}{M_2} + N \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- Z——收益，单位：元/吨；  
 M<sub>1</sub>——有机产品的分子量；  
 M<sub>2</sub>——含氯有机危废的平均分子量；  
 P——脱氯产品的市场价格，单位：元；  
 N——市场上常规方法处理1吨含氯有机危废的价格，元。

## 4 资源化技术要求

利用电化学法处理1吨含氯有机危废的资源化技术要求见表1。

表1 资源化技术要求

序号	项目	技术要求
1	电解设备一次性投入成本	≤11000 元
2	处理能耗	≤8200 kWh
3	电解设备折旧成本	≤5700 元
4	有机产品分离收率	≥90 %

## 5 工艺设计

### 5.1 工艺流程

典型含氯有机危废电化学脱氯资源化技术工艺流程为：

- 将含氯有机危废溶解于碱性水溶液中，对所得溶液进行过滤，过滤出来的少量固体进入固废处理系统，过滤后的溶液进入电解系统；
- 对电解液进行电解，电解产生的氧气经过水吸收后排空，吸收了电解液的水用于碱性水溶液的配制，电解完成的溶液进入酸化过滤系统；
- 采用酸化过滤方法回收大部分彻底脱氯后有机产品，残留在电解液中的有机产品用大孔树脂吸附+碱性溶液萃取方法回收后回到电解前碱性水溶液中，剩余含盐废水进入废水处理系统；
- 典型含氯有机危废电化学脱氯资源化技术工艺流程示意图见图 1。

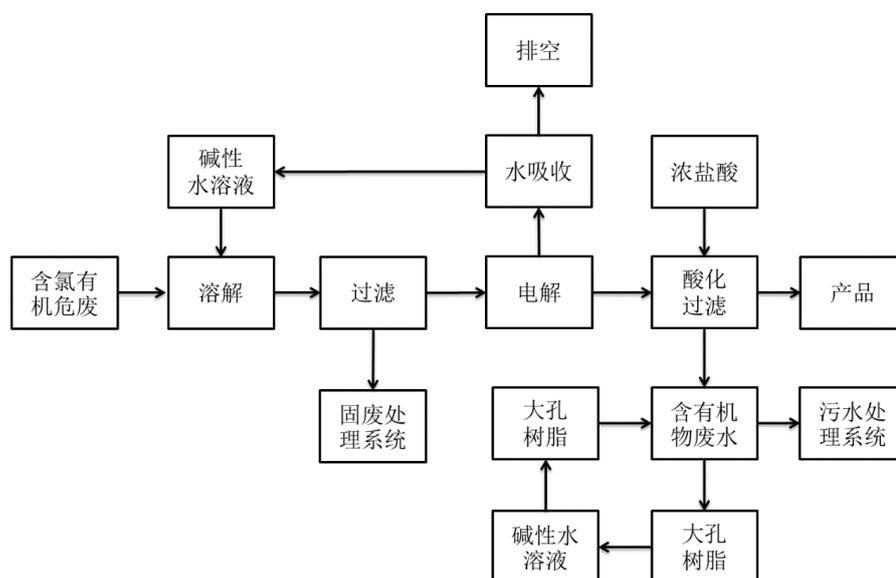


图1 典型含氯有机危废电化学脱氯资源化技术工艺流程示意图

### 5.2 溶解过滤

5.2.1 溶解可采用任何形式的反应器，反应器内部接触溶液部分需采用耐碱材质。反应器一般需要带搅拌功能。

5.2.2 溶解时先加入碱性水溶液再加入含氯有机危废，配置的溶液中含氯有机危废含量 $\geq 0.5$  mol/L。

5.2.3 过滤可采用任何形式的工业过滤器，过滤器内部接触溶液部分及滤网需采用耐碱材质。滤布的目数 $\geq 100$  目。

### 5.3 电解

5.3.1 采用带隔膜的电解槽，溶解过滤后的溶液作为阴极液，碱性水溶液作为阳极液。

5.3.2 阴极一般采用修饰了钯金属的材料，钯修饰量需要 $\geq 1$  g/m<sup>2</sup> 阴极面积；阳极采用不锈钢材料。

5.3.3 电解过程中，技术要求见表 2。

表2 电解槽相关技术要求

序号	项目	技术要求
1	阴、阳极液温度	10 °C~80 °C
2	阴极电位	0.5 V vs. SHE ~1.5 V vs. SHE
3	阴极电流密度	3 A/m <sup>2</sup> ~10 A/m <sup>2</sup>
4	阳极电流密度	$\leq 10$ A/m <sup>2</sup>
5	电解电压	$\leq 4$ V

5.3.4 含氯有机危废的脱氯率 $\geq 95\%$ ；环加氢反应选择性 $\leq 5\%$ ；脱氯电流效率 $\geq 50\%$ 。

#### 5.4 酸化过滤

5.4.1 酸化可采用任何形式的反应器，反应器内部接触溶液部分需采用耐碱耐酸材质，反应器需要有搅拌和控温功能。酸化使用的盐酸浓度 $\geq 15\text{ wt}\%$ 。

5.4.2 过滤可采用任何形式的工业过滤器，过滤器内部接触溶液部分及滤网需采用耐酸耐碱材质。滤布的目数 $\geq 200$ 目。

5.4.3 大孔树脂吸附和碱性水溶液萃取可采用任何形式的反应器，反应器内部接触溶液部分需采用耐碱耐酸材质。大孔树脂比表面积 $\geq 500\text{ m}^2/\text{g}$ ，吸附容量 $\geq 0.5\text{ mg/g}$ 。

### 6 运行维护

#### 6.1 溶解过滤装置

6.1.1 溶解和过滤装置在 pH 值为 12~13.5、温度大于 50 °C 的氢氧化钠水溶液中，使用寿命 $\geq 10$ 年。使用过程中避免太阳暴晒，避免接触强氧化剂，如臭氧、双氧水等。

6.1.2 滤布 3 个月更换 1 次。

#### 6.2 电解装置

6.2.1 隔膜使用寿命 $\geq 2$ 年，当电解电压 $\geq 5\text{ V}$ 后，应更换隔膜。

6.2.2 阴极使用寿命 $\geq 6$ 个月，当脱氯率 $< 95\%$ 后，应更换阴极。使用过程中应避免接触硫化物，如硫化氢等。

6.2.3 电解装置除了隔膜和阴极外的其他部件，在 pH 值为 12~13.5、温度大于 50 °C 的氢氧化钠水溶液中使用寿命 $\geq 10$ 年。使用过程中应避免太阳暴晒，避免接触强氧化剂，如臭氧、双氧水等。

#### 6.3 酸化过滤装置

6.3.1 大孔树脂在 pH 值为 0~2、温度大于 50 °C 的盐酸水溶液中使用寿命 $\geq 2$ 年，当吸附容量 $< 0.5\text{ mg/g}$ ，应更换大孔树脂。

6.3.2 滤布 3 个月更换 1 次。

### 7 经济效益核算

#### 7.1 一次性投入成本

7.1.1 电解步骤设备主要由电解槽及其配套装置组成，电解槽主要包括电极、隔膜和槽壳体；配套装置主要包括电解液循环系统、电路循环系统和控温系统。电解设备各个部件的成本如表 3 所示。

表3 电解设备的成本估算

电解设备组成	成本（元/m <sup>2</sup> ）	寿命（年）
阳极	500~1000	$\geq 10$
阴极	1000~2000	$\geq 0.5$
隔膜	500~2000	$\geq 2$
槽壳体	500~2000	$\geq 10$
配套装置	1000~3000	$\geq 10$
其他	1000	$\geq 10$
总计	4500~11000	
折旧成本	2550~5700	1

7.1.2 常规设备的投入成本、运行成本和整体人工成本和投入资金利息成本以电解设备投入和运行成本的 1/2 计算。

7.1.3 根据公式（4）计算含氯有机危废年处理为 1 吨的电解设备的一次性投入成本。

含氯有机危废年处理为 1 吨的电解设备，电解设备的一次性投入成本 (cost of investment) 的计算公式如下：

$$C_1 = \frac{W_1}{X} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$C_1$ ——含氯有机危废年处理为1吨的电解设备一次性投入成本，单位：元/（吨·年）；

$X$ ——处理量，单位：吨/（平方·年）；

注：计算公式见公式（1）。

$W_1$ ——电解设备的单位成本，单位：元/平方。

## 7.2 运行成本

### 7.2.1 电解设备折旧成本

处理每吨含氯有机危废的电解设备折旧成本（cost of depreciation）的计算公式如下：

$$C_2 = \frac{W_2}{X} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$C_2$ ——处理每吨含氯有机危废的电解设备折旧成本，单位：元/吨；

$X$ ——处理量，单位：吨/（平方·年）；

注：计算公式见公式（1）。

$W_2$ ——电解设备折旧成本，单位：元/年。

### 7.2.2 能耗费用

处理1吨含氯有机危废的能耗费用（energy consumption cost）的计算公式如下：

$$C_3 = Y * 0.5 \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$C_3$ ——处理1吨含氯有机危废的能耗费用，单位：元/吨；

$Y$ ——处理能耗，单位：度/吨。

## 7.3 总成本

处理1吨含氯有机危废的总费用（total cost）的计算公式如下：

$$C_t = C_2 + C_3 + C_4 \dots\dots\dots (7)$$

式中：

$C_t$ ——处理1吨含氯有机危废的总费用，单位：元/吨；

$C_2$ ——处理每吨含氯有机危废的电解设备折旧成本，单位：元/吨；

$C_3$ ——处理1吨含氯有机危废的能耗费用，单位：元/吨；

$C_4$ ——其他设备折旧和运行费用+人工费+投入资金利息，单位：元/吨。

## 7.4 经济效益

以公式（3）计算电化学脱氯处理含氯有机危废资源化技术的收益。当处理1吨含氯有机危废产生收益大于总成本时，电化学脱氯处理含氯有机危废资源化技术能产生经济效益。