

# 高氯含量废水中氯离子的去除研究

武杰, 柴涛, 房亚玲

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

**摘要:**高氯废水对管道设备具有很大腐蚀性, 处理困难。利用氢氧化钙和偏铝酸钠与水中氯离子结合形成不溶性的沉淀物  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ , 以达到去除氯离子的效果。在最优条件下对山西某发电厂高氯废水进行处理, 结果表明,  $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{Cl}^-$  摩尔比为 10:4:1, 2 次投加药品的质量比为 1:2, 氯离子去除率高达 90%; 实验中获得  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$  对实际废水中金属 Mn 去除率高达 99%。

**关键词:** 含氯废水; 氯离子去除; 金属锰

中图分类号: X832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0101-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.024

## Removal of chlorine ion from high chlorine waste water

WU Jie, CHAI Tao, FANG Ya-ling

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** High chlorine wastewater is very corrosive to pipeline equipment. However, the removal of chlorine is difficult. In this study, calcium hydroxide and sodium aluminate are used to remove chlorine by reacting with chloride ions to form water insoluble sediment,  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ . Under the optimal high chlorine wastewater treatment conditions of a power plant in Shanxi, chloride ion removal rate is as high as 90% with 10:4:1 of  $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{Cl}^-$  and 1:2 of calcium hydroxide and sodium aluminate. For the obtained  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ , the manganese removal rate for actual wastewater is 99%.

**Key words:** chlorine wastewater; chloride ion removal; metal manganese

高盐废水是指来源于生活污水和工业废水的总含盐质量分数大于 1% 的排放废水<sup>[1]</sup>。其所含盐类主要为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  等, 含盐量一般以氯化钠的量计<sup>[2]</sup>。因此, 高盐废水也可以简称为高氯废水。当水中氯化物质量浓度高达 800 ~ 1 000 mg/L 时, 饮用时人就会感到水具有咸味、苦涩味。当灌溉水中氯离子质量浓度达 142 ~ 355 mg/L 时, 危害农作物的生长, 氯离子质量浓度 > 355 mg/L 时会给农业带来极严重危害<sup>[3]</sup>。氯离子不仅在生产过程中对管道设备有很大的腐蚀作用, 未经处理排放进入水体会对环境和人体健康造成严重威胁<sup>[4]</sup>。在我国, 各类工业离不开锅炉, 而高质量浓度的氯离子所造成的锅炉腐蚀会对锅炉运行带来非常严重的影响<sup>[5]</sup>。目前国内外所用的去除氯离子的方法有好氧生物处理工艺<sup>[6]</sup>、厌氧生物处理工艺<sup>[7]</sup>、离子交换法<sup>[8]</sup>、焚烧法<sup>[9]</sup>、电化学法<sup>[10]</sup>、电渗析和反渗透<sup>[11]</sup>等, 但是这些方法一次性投资大, 运行费用高, 处理效果不佳, 耗时长, 限制条件较多。因此, 研究高效、经济、无二次污染的氯离子去除研究具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 原水水质

模拟废水: 自行配置质量分数为 2 600  $\mu\text{g/g}$  的氯化钠溶液(与实际高氯废水的质量分数接近)。

实际废水: 山西省阳泉市某电厂脱硫废水, 具体参数如表 3 所示。

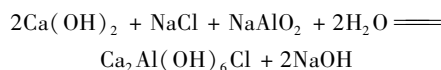
### 1.2 实验试剂及仪器

药品: 氢氧化钙 [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]、偏铝酸钠 ( $\text{NaAlO}_2$ )、氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )、铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )、硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ )、酚酞等。

仪器: 电子天平、离心泵、搅拌机、烘箱、AA-7020 型原子吸收分光光度计等。

### 1.3 实验原理

钙离子、铝离子与水中的氯离子反应形成不溶性钙铝氯化物沉淀  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ , 以达到去除水中氯离子的效果。氯离子测定采用国标硝酸银滴定法检测。



### 1.4 实验过程

通过控制钙离子、铝离子、氯离子 3 者的比例, 控制搅拌时间为 2 h, 通过离心使得反应后的固液分离, 测定液体中氯离子质量分数; 固体经过烘干、碾磨, 投入到废水中使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模拟废水研究

#### 2.1.1 钙离子、铝离子摩尔比的影响

固定 Al:Cl 摩尔比为 2:1、4:1、6:1、8:1, 氢氧化

钙摩尔含量对氯离子的去除率的影响如表 1 所示。

表 1 改变氢氧化钙含量对氯离子的去除的影响 %

钙离子 摩尔量	铝氯摩尔比			
	2:1	4:1	6:1	8:1
2	45.39	23.45	21.18	17.78
4	50.81	26.48	30.26	22.44
6	54.47	76.79	52.58	73.51
8	60.09	82.34	76.04	77.30
10	65.95	86.44	82.66	80.95
12	49.99	80.95	79.19	57.86

由反应方程式可知,当钙与铝的摩尔比为 2:1 时,恰好完全反应,但由于氢氧化钙的溶解度低,微溶于水,使得游离钙离子的含量减少,因此需要投加更多的氢氧化钙,以满足化学反应的进行。

由表 1 可知,当钙含量较少时,增加偏铝酸钠的量使得氯离子去除率逐渐降低,原因是偏铝酸钠是强碱弱酸盐,过多的偏铝酸钠发生双水解,产生较多的氢氧根离子,抑制了主反应的进行,使得  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$  生成量减少。

随着钙物质的量的增加,钙离子和铝离子能够很好的充分反应,氯离子的整体去除率呈上升趋势。固定 Al/Cl 摩尔之比,钙离子摩尔比例在 2~10 之内,随着氢氧化钙投加量的增加,溶液中氯离子的去除率增加,去除率最高可达 86.44%。随着钙铝摩

尔比的持续增高,即钙离子摩尔比例达到 12 或者更高时,去除率有下降趋势。因为氢氧化钙与铝酸钠添加量增加时,易产生较多的钙铝化合物,造成沉淀盐  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$  形成的数量下降,导致无法有效提升氯的去除率。

因此,模拟废水条件下,钙离子、铝离子、氯离子最佳摩尔比为 10:4:1 时,去除率最高,可以达到 86.44%。

为了能够进一步提高氯离子的去除效率,在最优条件下,可通过尝试改变药品投加方式来研究最佳的去除效果。

### 2.1.2 投加方式的影响

在投加药品总量不变和最优配比的情况下,按不同质量比分 2 次投加所称量药品:第 1 次投加药品后,在磁力搅拌器或六连搅拌器上搅拌 1 h,抽滤,取澄清液;第 2 次投加药品,与第 1 次搅拌方式和时间一样,之后抽滤,收集澄清液。其余步骤同实验过程 1.4,结果如表 2 所示。

表 2 按不同比例分批投放药品的数据记录

实验方案	1	2	3	4	5
2 次投加药品的质量比	1 次性投放	1:5	1:4	1:3	1:2
氯离子去除率/%	86.44	86.83	87.64	88.40	90.84
实验方案	6	7	8	9	
2 次投加药品的质量比	2:3	3:4	1:1	2:1	
氯离子去除率/%	89.30	88.51	87.50	86.57	

(上接第 100 页)

因为以下几个方面:①NiO 还原为 Ni 时团聚所导致;②重整过程中表面有少量积炭;③高温表面烧结等原因。催化剂整体结构保持完整,球形结构没有被破坏,大大提高了催化剂的使用寿命。

### 3 结论

相对于传统的催化剂,笔者通过制备工艺优化,制得了高稳定性、高比表面积且具有三维孔道结构的催化剂,在没有改变传统催化体系的情况下大大提高了催化剂的活性和稳定性,但是还有很多深层次的原理没有揭示出来,下一步要对其原理进行研究,以便更有效地修饰催化剂,以达到和满足甲烷重整的工业需求。

### 参考文献

[1] 高志博,王晓波,刘金明,等. 甲烷水蒸气重整合成气的研究进

展[J]. 高师理科学刊,2012,32(2):79.

[2] 李广龙,周利,王鹏杰,等. 高温燃料电池甲烷水蒸气重整反应催化剂研究分析[J]. 天然气化工,2010,35:21-25.

[3] Gaudillère C, Vernoux P, Mirodatos C, et al. Impact of reforming catalyst on the anodic polarization resistance in single-chamber SOFC fed by methane[J]. Catalysis Today, 2010, (157):263.

[4] Amin A M, Croiset E, Epling W. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, (36):2904.

[5] 张月萍,祝新利,潘云翔,等. 等离子体处理制备对甲烷重整 Ni 基催化剂抗积炭性能的改进[J]. 催化学报, 2008, 29(10):1058.

[6] Halabi M H, deCroon M H J M, vander Schaaf J, et al. Schouten, Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium[J]. Appl Catal A, 2010, 389:68-79.

[7] 李家然,余长春,代小平,等. 钙钛矿型  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  中的晶格氧用于甲烷选择氧化制取合成气[J]. 催化学报, 2002, 23(6):549-554.

[8] 王大文. 甲烷水蒸气重整的 Ni 基整体式催化剂的制备和表征[J]. 天然气化工, 2011, 35(3):17-22. ■

由表2可知,分批投加药品比1次性投加药品对去除氯离子的效果有显著提高。分析其原因是:当1次性投加药品时,反应过程中结成许多块状固体,减少了反应物的接触机会和反应机率,从而降低了氯离子的去除效果。随着投加药品质量比的增加,分子间的有效碰撞和有效化学反应的机率由小到大再减小,因此当2次投放药品的质量比为1:2时,氯离子去除率达到90.84%。

## 2.2 实际高氯废水的应用

(1)按模拟废水最优处理条件处理山西某电厂的实际废水,实际废水(pH=5)具体水质主要参数如表3所示。

表3 实际废水水质主要参数 (mg·L<sup>-1</sup>)

项目	pH	$\rho(\text{SO}_4^{2-})$	$\rho(\text{Cl}^-)$	$\rho(\text{Mn})$	$\rho(\text{Fe})$	$\rho(\text{Cd})$	$\rho(\text{Pb})$
参数	5	11500	1850	8.657	0.053	0.042	0.391

由表3可以看出,由于实际电厂废水中含有大量硫酸根离子,会消耗原料中的氢氧化钙,形成微溶的硫酸钙,因此针对实际废水,同时也为了避免杂质离子的引入,加入一定量的氢氧化钙,将硫酸根沉淀下来。将调解后的实际废水按照模拟废水最优条件和投加方式进行处理,去除率高达87.35%,氯离子剩余质量浓度为221 mg/L。

(2)利用模拟废水最优条件下生成的沉淀物处理金属离子。将模拟废水最优条件下制得的沉淀物置于烘箱中,并在60℃下烘至24 h,将烘干后的物质制备成粉末,将其投入实际原废水中,经过1 h左右搅拌,用原子荧光光度计测量投加沉淀物前后溶液中金属的含量,分析金属的去除率。该沉淀物对废水中金属锰的去除效果非常好,结果如表4所示。

表4 重金属的去除率

序号	种类	投入前质量/g	投入后质量/g	去除率/%
1	Mn	8.657	0.024	99.72
2	Fe	0.053	0.044	16.98
3	Cd	0.042	0.034	19.04
4	Pb	0.391	0.386	1.27

由表4可以看出,在实验最优条件和投加方式下获得的沉淀物具有吸附金属的作用,尤其是Mn的去除率达到99.72%,剩余仅有0.024 g。完全达到了《污水排放综合标准》GB 8978—1996中的一级标准。虽然其他金属的量比较少,但也有一定的吸附作用。

## 3 结论

(1)Ca<sup>2+</sup>:Al<sup>3+</sup>:Cl<sup>-</sup>摩尔比为10:4:1,2次投加药品的质量比为1:2,氯离子去除率高达90%;实验中获得Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>Cl对实际废水中金属Mn去除率高达99%。该方法操作简单,具有较高的氯离子去除效果,为除氯提供了一种行之有效的方法。

(2)重金属污染一直是环境的突出问题,危害严重。在研究去除氯离子的同时,产生的沉淀物Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>Cl能够很好的去除金属Mn,达到国家排放标准。对其他重金属也有一定吸附作用。该物质具有广阔的应用前景。

(3)从经济成本考虑,目前国内外去除氯离子的方法限制条件较多,运行费用较高,而该方法主要成本是原料的投入,相比之下更经济、环保、高效。

## 参考文献

- [1] Efevre O. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review [J]. *Water Research*, 2006, 40: 3671-3682.
- [2] Wholard C R, Irvine R L. Treatment of hyper saline wastewater in the sequence batch reaction [J]. *Water Res*, 1995, 29(4): 1159-1168.
- [3] 夏青等,刘和平,刘锋,等.地面水环境质量标准修订说明[J].*环境科学研究*, 1988, 1(5): 53-54.
- [4] 徐孝义,张大超,董冰岩,等.高氟高氯酸性废水处理实验研究[J].*江西理工大学学报*, 2015, 36(3): 14-18.
- [5] 孙婷婷,陈映彤,陈映余.水中氯离子对锅炉的危害及防护措施[J].*科技风*, 2014(20): 138-138.
- [6] 宋晶,孙德栋,王一娜. SBBR法处理高盐废水[J].*大连工业大学学报*, 2010, 29(4): 281-284.
- [7] Vyrides I, Stuckey D C. Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): Effects of activated carbon addition and biogas-sparging time [J]. *Water Research*, 2009, 43: 933-942.
- [8] Lv L, Sun P, Gu Z, et al. Removal of chlorine ion from aqueous solution by ZnAlNO<sub>3</sub> layered double hydroxides as anion-exchanger [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 1444-1449.
- [9] 侯风云,安兵涛,杨志刚.含盐有机废水焚烧处理方法及装置:中国,101825285[P]. 2010-09-08.
- [10] Sundarapandiyam S, Chandrasekar R, Ramanaiyah B, et al. Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180: 197-203.
- [11] Mansoor K. New nanopore zeolite membranes for water treatment [J]. *Desalination*, 2010, 251: 176-180. ■