

石灰铝盐法沉淀废水中高浓度氯离子的研究

唐宝玲¹, 左松¹, 陈胜文¹, 顾卫星², 王利军¹

(1. 上海第二工业大学 环境与材料工程学院, 上海 201209;

2. 上海巨浪环保科技发展有限公司, 上海 201712)

摘 要: 工业废水中高氯离子使其具有腐蚀性并妨碍水生动植物生长, 破坏生态环境, 在排放之前必须进行氯离子去除, 达到排放要求。探究了单因素对氯离子去除率的影响, 并讨论了投料比、搅拌时间、静置时间以及体系初始 pH 对去除率影响及交互作用。研究表明: 搅拌速度为 400 r/min, $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.3, 搅拌时间为 30 min, 静置时间为 30 min, 废水初始 pH 为 10 时, 去除效果最佳。应用所得最佳条件对实际水样进行二次去除实验并探讨了相关影响因素。对实际水样二次氯离子去除实验的最佳工艺条件: 当 $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.6:12, 初始溶液浓度为 4 g/L 时, 并且需要在二阶段投加药品前调节体系 pH 值至弱碱性, 氯离子去除效率可达 95%, 浓度可降到 400 mg/L 以下。通过 X 射线衍射分析可知, 沉淀产物为层状结构的弗氏盐 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。此方法成本低、无污染, 对高氯废水去除有很好的应用价值。

关键词: 氧化钙; 铝酸钠; 氯离子; 去除; 废水处理

中图分类号: X522

文献标志码: A

Study on Precipitation of High Concentration Chloride Ion in Wastewater by Lime with Aluminum Salt

TANG Baoling¹, ZUO Song¹, CHEN Shengwen¹, GU Weixing², WANG Lijun¹

(1. School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2. Shanghai Julang Environmental Protection Co., Ltd., Shanghai 201712, China)

Abstract: The high chloride ion in industrial wastewater makes it corrosive and hinders the growth of aquatic animals and plants, destroys the ecological environment, and must be removed before discharge to meet emission requirements. The influence of single factor on chloride removal rate was explored, and the effects of feed ratio, stirring time, standing time and initial pH on removal rate and interaction were discussed. The research shows that the stirring speed is 400 r/min, $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ is 1:3.3, the stirring time is 30 min, the standing time is 30 min, and the initial pH of the wastewater is 10, the removal effect is best. The actual conditions were applied to the second water removal experiment and the relevant influencing factors were discussed. The optimum process conditions for the secondary chloride ion removal experiment of the actual water sample were that $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ is 1:3.6:12, and the initial solution concentration is 4 g/L. It is also necessary to adjust the pH of the system to a weak alkaline before adding the drug in the second stage, the chloride ion removal efficiency can reach 95%, and the concentration can be reduced to below 400 mg/L. X-ray diffraction analysis shows that the precipitated product is a layered structure of Freund's salt $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. This method has low cost and no pollution, and has good application value for high chlorine wastewater removal.

Keywords: calcium oxide; sodium aluminate; chloride ion; remove; wastewater treatment

收稿日期: 2018-08-07

通信作者: 陈胜文 (1977-), 男, 江西南昌人, 副教授, 博士, 主要研究方向为污染物环境行为及去除。E-mail: swchen@sspu.edu.cn

基金项目: 上海市高原学科-环境科学与工程 (资源循环科学与工程), 上海第二工业大学培育学科建设项目 (EGD18YJ0029), 青浦区产学研合作发展资金项目 (青产学研 2018-48) 资助

0 引言

含氯废水主要来源于制革、酸洗、制盐、石油化工和海鲜罐头加工等行业^[1-5], 氯离子具有强腐蚀性^[6], 并会妨碍水生动植物生长^[7], 造成生态环境危害。氯离子是氯最为稳定的形态^[8], 微生物不能利用氯, 并且废水中氯离子会抑制微生物的生长^[9-10]。当废水含盐质量分数在 3% 以上时, 废水的生物处理效率将明显下降。

工业废水中氯离子浓度超过 3 g/L 时, 被称为高氯废水。虽然我国《污水综合排放标准 (GB8978—1996)》中并没对氯化物排放进行限定, 但是《污水排入城镇下水道水质标准 (GB/T 31962—2015)》中对氯化物的排放进行了限定, 规定氯离子直接排放的最高允许浓度为 500 mg/L; 并且有些省份已经针对氯离子的排放浓度进行了更高的规定。《河北省氯化物排放标准》(DB13/813—2006) 和《辽宁省污水综合排放标准》(DB21/1627—2008) 都规定氯离子直接排放的最高允许浓度为 400 mg/L。

高氯离子去除的方法主要有沉淀盐法^[11]、膜分离法^[12]、蒸发浓缩法^[13] 等。由于氯离子可与大多数金属离子形成可溶性盐^[14], 所以一般很难应用沉淀方法来去除氯离子。虽然银离子可使氯离子沉淀, 但银离子价格昂贵, 难以大规模应用^[15]。亚铜离子也可与氯离子形成沉淀从而去除水体中的氯离子, 但亚铜离子极易氧化且成本较高, 难以工业化应用。膜分离技术可去除水中的氯离子, 但大多数高浓度的氯离子废水都会超过膜技术应用界限^[16], 同时废水中的其他组分会对膜组件造成不可逆的污染, 从而限制其在该领域内的应用^[12]。蒸发技术处理高氯废水效果较好, 但对设备的耐腐蚀性要求较高, 同时由于水的比热大, 其蒸发能耗较高, 导致高运行成本。

本文采用石灰铝盐沉淀法, 生成一种或多种不溶性的钙铝氯化物沉淀, 从而达到去除氯离子的目的。此方法具有价格低廉、反应迅速、能耗低、易操作等优点, 具有较好的实际应用价值, 而产生的沉淀还可以用来吸附其他重金属离子。虽然已有学者使用石灰铝盐沉淀法, 但与之相比, 本研究中应用二阶段去除氯离子方法并对二阶段溶液进行 pH 调节以及对去除氯离子的机制进行了深入地讨论。

1 实验部分

1.1 实验试剂与设备

供试废水来自河北某调味食品有限公司, 废水中的氯离子含量为 42 g/L。

本实验使用的主要试剂有: 氧化钙 (沪试, AR 级)、铝酸钠 (沪试, CP 级)、氯化钠 (沪试, GR 级)。

本实验使用的主要仪器有: AL-204 电子天平; PB-10 pH 计; ICS-2100 离子色谱仪; D8-ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD); HJ-6 多头磁力搅拌器。

1.2 实验方法

1.2.1 氯离子浓度的检测方法

氯离子浓度检测采用国家标准 GB11896—89 (水质氯化物的测定硝酸银滴定法) 方法进行测定。方法原理为: 在中性至弱碱性范围内, 以铬酸钾为指示剂, 用硝酸银滴定氯化物时, 由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度, 氯离子首先被完全沉淀出来后, 然后铬酸盐以铬酸银的形式被沉淀, 产生砖红色, 指示达到滴定终点。

氯化物含量 $C(\text{mg/L})$ 按下式计算:

$$C = \frac{(V_2 - V_1) \times M \times 35.45 \times 1000}{V} \quad (1)$$

式中: V_1 为蒸馏水消耗硝酸银标准溶液量 (mL); V_2 为试样消耗硝酸银标准溶液量 (mL); M 为硝酸银标准溶液浓度 (mol/L); V 为试样体积 (mL); 35.45 为 Cl^- 相对原子质量 (g/mol)。

1.2.2 氯离子去除率的计算

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 为氯离子的初始浓度 (mg/L); C_t 为任意降解时间的剩余浓度 (mg/L)。

1.2.3 实验设计

对可能影响氯离子去除率因素进行单因素实验, 筛选其范围, 而后进行正交实验得出其最佳条件并阐述其交互影响。

根据响应面分析软件所提供的 BBD 实验设计模型, 设置了以 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})$ (A)、反应时间 (B)、静置时间 (C) 和 pH 值 (D) 这 4 个因素为自变量, 以废水的氯离子去除率为响应值的 4 因素 3 水平实验, 并根据实验结果选定 4 因素的最佳操作范围和最佳操作范围确定二阶段最佳工艺条件。实验因素与水平的取值如表 1 所示。

表1 实验因素与水平
Tab. 1 Levels and factors of the experiment

因素	水平		
	-1	0	1
A	2.5	3.25	4
B	20	30	50
C	20	55	90
D	8	10	12

1.3 实验方法

将一定比例的氧化钙与铝酸钠加入到一定浓度的废水水样中, 搅拌、静置、离心过滤后对液体进行滴定, 对烘干后的固体进行 XRD 分析。

2 结果与分析

2.1 单因素对氯离子去除影响

研究氯离子去除单因素的影响, 实验用氯化钠溶液做模拟溶液, 控制模拟溶液的初始浓度为 3 g/L。

2.1.1 氧化钙与铝酸钠摩尔比对氯离子去除效果的影响

将氧化钙和铝酸钠按照摩尔比 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 分别为 1:2.5、1:3.25、1:4、1:5 比例进行实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min; 搅拌时间 30 min; 静置时间 30 min; 初始 pH = 10), 其结果如图 1 所示。当投加药品的比例超过 1:3.25 时, 降解速率不再提高, 反而有所下降。开始时速率增大是因为氧化钙、铝酸钠和氯离子反应生成的弗氏盐 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 越来越多, 所以去除效率越来越好。当 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.25 时, 去除效果最好, 一阶段去除效率达到 79%; 当 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 大于 1:3.25 时, 去除效率慢慢降低。

2.1.2 搅拌时间 (反应时间) 对氯离子去除率的影响

在不同的搅拌时间下进行实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.3$; 静置时间 30 min; 初始 pH = 10), 搅拌时间与氯离子去除率的关系如图 2 所示。随着搅拌时间的增加, 氧化钙与铝酸钠会不断与氯离子进行反应, 生成弗氏盐, 氯离子的去除率随着搅拌时间的增加而增大。当搅拌时间达到 30 min 时, 氯离子的去除率最高, 达到 76.6%, 但搅拌时间再增加, 去除效率不会再次增加。因此, 考虑经济性, 选择搅拌时间为 30 min 左右为宜。

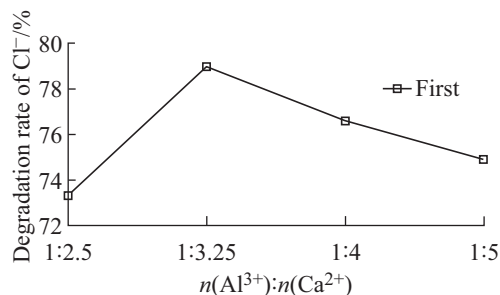


图1 不同钙铝比对氯离子去除效果的影响
Fig. 1 Effect of different calcium-aluminum ratio on chloride ion removal

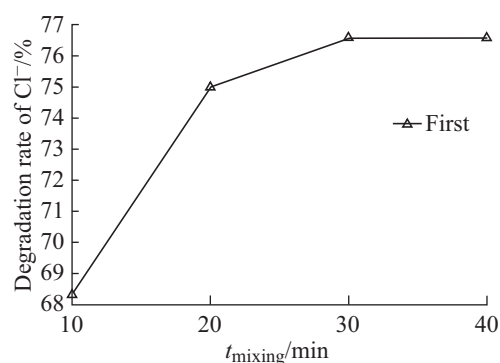


图2 不同搅拌时间对氯离子去除效果的影响
Fig. 2 Effect of different stirring time on the removal of chloride ions

2.1.3 废水初始 pH 对氯离子去除效果的影响

在不同的 pH 下进行实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.3$; 搅拌时间 30 min; 静置时间 30 min), 氯离子的去除效果与体系初始 pH 值的实验结果如图 3 所示。氯离子的去除效率随着 pH 的增大而增大, 当 pH 达到 10 时, 一阶段的去除效率达到 78.3%。随着 pH 继续增大, 效率反而降低。这是因为酸性或中性条件会抑制弗氏盐的生成, 而在强碱性条件下又会影响弗氏盐的层间结构, 导致去除效率降低。同时氯离子与氢氧根离子之间存在竞争关系, 氢氧根离子的浓度增加会导致其进入弗氏盐层间代换掉氯离子, 从而降低氯离子的去除率。因此, 选择体系的初始 pH 值为 10。

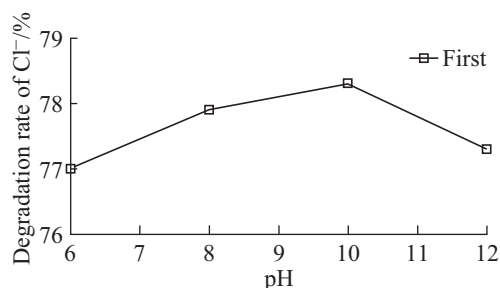


图3 不同 pH 值对氯离子去除效果的影响
Fig. 3 Effect of different pH values on removal of chloride ion

2.1.4 静置时间对氯离子去除效果的影响

在不同的静置时间下进行实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min ; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.3$; 搅拌时间 30 min ; 初始 $\text{pH} = 10$), 静置时间也会对氯离子的去除效果产生影响, 其结果如图 4 所示。随着静置时间的增大, 氯离子的去除效率慢慢增大。当静置时间达到 30 min 后, 去除效率趋于平稳。静置时间是给弗氏盐提供生成的时间, 特别是氯离子在这段时间充分置换氢氧根离子进入到层间从而与弗氏盐一起沉淀, 达到从溶液中去除的效果。

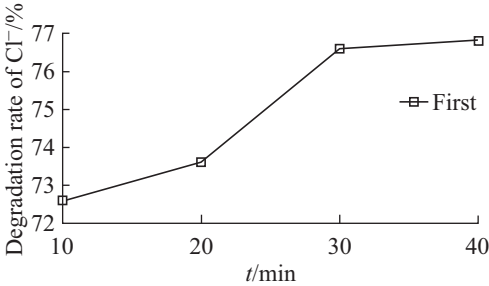


图 4 不同静置时间对氯离子去除效果的影响
Fig. 4 Effect of different placement time on the removal of chloride ions

2.2 多因素优化分析

2.2.1 实验设计

表 2 所示为软件给出的 4 因素 3 水平的实验方案及其相应的去除率响应值的结果。

经过对各个因素的单独分析可以看出, 氯离子最高去除率为 81.3% , 最低为 73.3% , 去除效率有一定波动但不是很大。对单因素实验和软件拟合实验数据综合分析可以看出, 氯离子的最佳去除条件 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})$ 为 3.3 , pH 为 10 , 搅拌时间为 30 min , 静置时间为 30 min 。

2.2.2 多因素交互分析

以废水中氯化钠去除效率作为响应值, 根据分析软件提供的实验方案及实验结果进行多元回归分析, 结果如表 3 所示。

由于拟合模型 $P < 0.0001$, 说明回归模型拟合极显著。回归方程中交互项 BC 、 BD 、平方项 B^2 、 C^2 显著; 一次项 A 和平方项 D^2 较显著; 平方项 A^2 很显著。 A 和 A^2 的显著表明实验中 A 是氯离子去除中一个最为重要的因素。且 BC 和 BD 都是显著的失拟项, 表示所用模型与实验的差异程度。该实验的失拟项的 P 值为 $0.7934 > 0.05$, 表明该方程对实验拟合情况好失拟项大于 0.05 , 说明无失拟

因素存在, 对模型是有利的, 所以它不会对实验本身产生误差影响。

表 2 氯离子去除正交实验表
Tab. 2 Chloride ion removal orthogonal experiment table

实验号	因素及水平 X				响应值 Y
	A	B	C	D	去除率/%
1	4.00	50.00	55.00	10.00	75.6
2	2.50	50.00	55.00	10.00	73.3
3	3.25	30.00	90.00	8.00	77.6
4	3.25	30.00	55.00	10.00	79.6
5	3.25	30.00	20.00	8.00	78.3
6	3.25	50.00	90.00	10.00	79.6
7	4.00	30.00	90.00	10.00	75.6
8	3.25	50.00	20.00	10.00	77.8
9	3.25	20.00	55.00	8.00	78.9
10	3.25	30.00	55.00	10.00	81.3
11	3.25	50.00	55.00	10.00	81.3
12	3.25	20.00	55.00	12.00	75.3
13	3.25	20.00	90.00	10.00	76.3
14	4.00	30.00	20.00	10.00	75.6
15	3.25	30.00	55.00	10.00	79.3
16	3.25	50.00	55.00	8.00	76.6
17	4.00	30.00	55.00	8.00	75.6
18	2.50	30.00	55.00	8.00	73.6
19	3.25	30.00	55.00	10.00	78.6
20	3.25	30.00	20.00	12.00	75.8
21	3.25	20.00	20.00	10.00	79.6
22	3.25	30.00	90.00	12.00	77.2
23	2.50	30.00	90.00	10.00	73.3
24	2.50	20.00	55.00	10.00	73.6
25	2.50	30.00	55.00	12.00	74.6
26	4.00	30.00	55.00	10.00	76.5
27	3.25	50.00	55.00	12.00	78.9
28	2.50	30.00	20.00	10.00	74.6
29	4.00	30.00	55.00	12.00	76.8

实验结果经回归拟合后得到各因素对氯离子去除率的回归方程为:

$$Y = 80.02 + 1.06A + 0.13B - 0.17C - 0.17D - 0.15AB + 0.32AC + 0.05AD + 1.27BC + 1.48BD + 0.53CD - 3.95A^2 - 1.03B^2 - 1.12C^2 - 1.39D^2 \quad (3)$$

表 3 回归分析结果
Tab. 3 Results of the regress equation

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P
模型	135.68	14	9.69	9.47	< 0.000 1
A	13.44	1	13.44	13.13	0.002 8**
B	0.21	1	0.21	0.21	0.655 0
C	0.37	1	0.37	0.36	0.558 6
D	0.33	1	0.33	0.33	0.577 3
AB	0.090	1	0.090	0.088	0.771 2
AC	0.42	1	0.42	0.41	0.531 0
AD	0.010	1	0.010	0.009 8	0.922 7
BC	6.50	1	6.50	6.35	0.024 5*
BD	8.70	1	8.70	8.50	0.011 3*
CD	1.10	1	1.10	1.08	0.316 9
A ²	101.08	1	101.08	98.75	< 0.000 1***
B ²	6.95	1	6.95	6.79	0.020 8*
C ²	8.17	1	8.17	7.98	0.013 5*
D ²	12.44	1	12.44	12.16	0.003 6**
残差	14.33	14	1.02		
拟失项	8.34	10	0.83	0.56	0.793 4☆
总离差	150.01	28			

注: * 表示差异显著 ($P < 0.05$); ** 表示较显著 ($P < 0.01$); *** 表示很显著 ($P < 0.001$); ☆ 表示不显著

2.2.3 实际水样去除实验

经优化分析后, 取实际氯离子水样, 在最佳条件下 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min ; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.3$; 搅拌时间 30 min ; 初始 $\text{pH} = 10$; 氯离子初始浓度 3 g/L) 进行氯离子的去除实验, 考察其去除率, 实验结果如图 5 所示。 $n(\text{Cl}^{-}):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3:10$ 和 $n(\text{Cl}^{-}):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.6:12$, 去除率为 68.9% 和 74% , 去除后氯离子浓度为 933 、 810 mg/L , 达不到 400 mg/L 直接排放标准, 须进行二阶段处理, 再次降低氯离子浓度。

2.3 实际高浓度氯离子的二阶段去除及影响因素

由于实际的高浓度氯离子废水比较复杂, 且浓度较上面的模拟废水浓度要高, 要达到允许的直接排放标准 400 mg/L , 一次去除难以达到, 故对实际高浓度氯离子废水进行二次去除实验并讨论相关的影响因素。

模拟高浓度氯离子与实际废水对比实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min ; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) =$

$1:3.3$; 搅拌时间 30 min ; 初始 $\text{pH} = 10$; 氯离子初始浓度 3 g/L), 其结果如图 6 所示。在相同条件下氯化钠溶液中氯离子最后为 550 mg/L , 一次去除率达到 78.3% ; 原水样一次去除后氯离子的浓度为 800 mg/L , 去除效率最高只达到 73.3% 。发生这种现象可能是因为原水样中有别的因素会影响去除效果, 故对实际水样进行二阶段去除实验并探讨其影响因素。

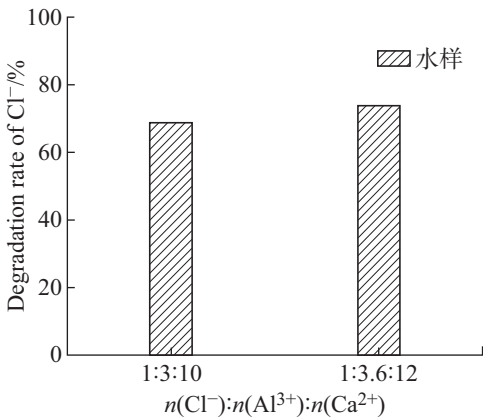


图 5 实际水样氯离子去除实验

Fig. 5 Actual water sample chloride ion removal experiment

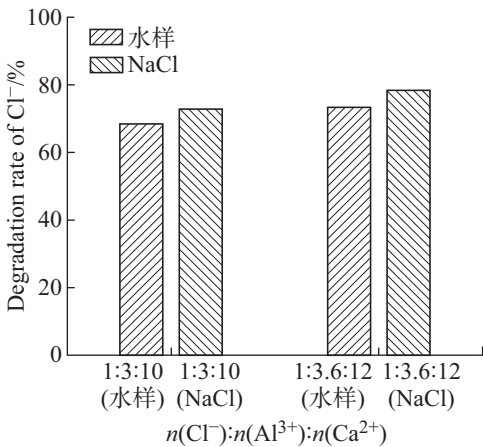


图 6 实际水样与氯化钠溶液的氯离子去除对比实验

Fig. 6 Comparative experiment of chloride ion removal between actual water sample and NaCl solution

(1) 二阶段调节 pH 值对氯离子去除效果的影响。由单因素影响实验可知, 体系的初始 pH 值对氯离子的去除效果有影响, 因此, 在二阶段投加药品前的 pH 对氯离子的去除率也会有一定的影响。对二次去除过程中是否调整 pH 进行对比实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min ; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.3$; 搅拌时间 30 min ; 初始 $\text{pH} = 10$; 氯离子初始浓度为 3 g/L), 其结果如图 7 所示。若在二阶段去除前不调节 pH , 氯离子的总去除效率最高只有 70% ;

而在二阶段实验前调节 pH 至弱碱性, 氯离子的总去除效率最高可达 91%。这是由于一阶段反应后, 体系的 pH 为 14, 在强碱性的条件下进行去除反应会影响弗氏盐的层间结构, 导致去除效果减弱。因此, 为保证更好的去除效果, 选择在第 2 次投加药品前将溶液的 pH 调节至弱碱性。

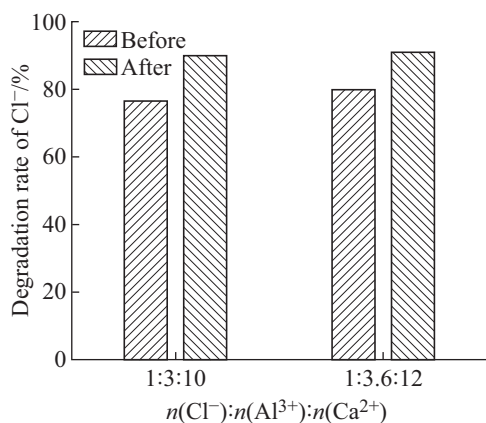


图 7 二阶段实验调节 pH 对氯离子去除效果的影响

Fig. 7 Two-stage experiment to adjust the effect of pH on the removal of chloride ions

(2) 氯离子、铝酸钠之间的摩尔比对氯离子去除效果的影响。由单因素影响实验已知最佳 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.3, 在此条件下 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min; $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.3$; 搅拌时间 30 min; 初始 pH = 10; 氯离子初始浓度 3 g/L) 确定 $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+})$ 最佳比。 $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+})$ 的比例对去除效果有较大的影响, 同时由于实际水样较单纯氯化钠溶液复杂, 故对其比例进行实验确定, 实验结果如图 8 所示。随着比例的增大, 氯离子的一阶段去除效率与总去除效率慢慢增大, 当 $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+})$ 为 1:3.6 时, 去除效率达到最大值, 然后便逐渐降低。又由单因素影响实验知, $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.3, 所以, 确定最佳 $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.6:12。

(3) 初始浓度对氯离子去除率的影响。将药品分别加入到 1、2、3、4 和 5 g/L 5 个浓度的溶液中进行实验 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 搅拌速度 400 r/min; $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+}) = 1:3.6:12$; 搅拌时间 30 min; 初始 pH = 10), 实验结果如图 9 所示。随着溶液初始浓度的增大, 氯离子的二阶段去除效率与总去除效率也慢慢增大, 当初始溶液浓度为 4 g/L 时, 总去除效率最大, 可达到 95%。当初始浓度再增大时, 去除效率便慢慢降低。然而当溶液的初始浓

度为 1、2 g/L 时, 二阶段的去除效率很低, 这是因为初始浓度太低, 一阶段对氯离子的去除率已经达到饱和, 去除率能达到 80% 以上, 所以在二阶段去除过程, 废水中氯离子含量太低, 去除率不高, 但总去除率都达到 90% 左右。

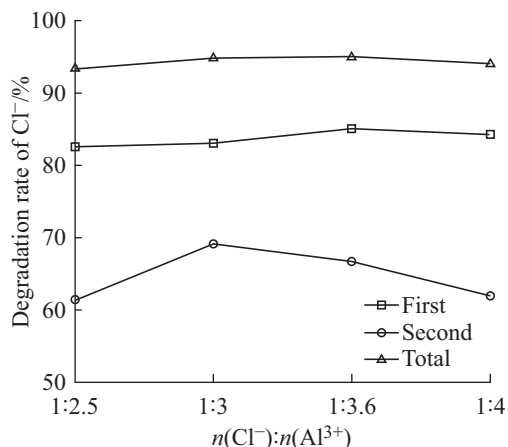


图 8 不同比例对氯离子去除效果的影响

Fig. 8 Effect of different ratios on the removal of chloride ions

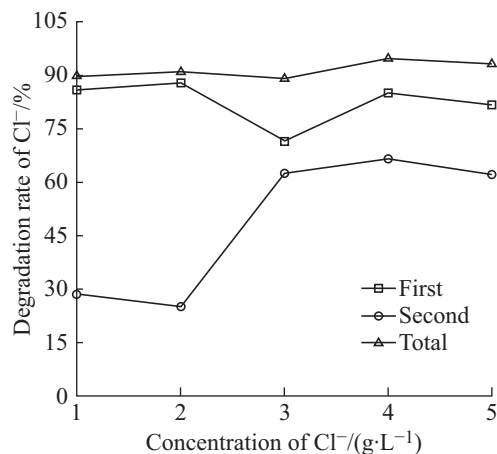


图 9 不同初始浓度对氯离子去除效果的影响

Fig. 9 Effect of different initial concentrations on removal of chloride ion

(4) 共存离子对氯离子去除效果的影响。实际水样中 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 的存在会对氯离子的去除产生一定的阻碍作用。

SO_4^{2-} 会进入反应生成的化合物层板之间, 从而使氯离子插层变得困难, 导致氯离子去除率下降。当 SO_4^{2-} 浓度低于 500 mg/L 时, 对氯离子去除效果影响较小^[17]。 SO_3^{2-} 会与部分 Ca^{2+} 反应, 导致氯离子反应不充分; 并且一部分 SO_3^{2-} 会转变成 SO_4^{2-} , 和剩余的 SO_3^{2-} 夺去钙铝氯层状化合物中一部分氯离子的位置, 致使氯离子去除率下降^[18]。

CO_3^{2-} 跟部分 Ca^{2+} 反应生成了 CaCO_3 沉淀, 而且部分 CO_3^{2-} 也能进入反应生成的化合物层板之间, 使氯离子插入量减少, 氯离子去除率下降^[19-20]。当 CO_3^{2-} 浓度低于 500 mg/L 时, 对氯离子去除效果影响较小^[21]。

经离子色谱仪的测定可知, 原水样中 SO_4^{2-} 的浓度为 109 mg/L, SO_3^{2-} 的浓度为 87 mg/L, CO_3^{2-} 的浓度为 118 mg/L, 它们的存在对氯离子的去除影响很小。

2.4 沉淀固体物 XRD 分析

为研究沉淀产物并推断反应机理, 将除氯的沉淀固体物进行 XRD 分析, 并与标准卡比对, 结果如图 10 所示。沉淀产物以弗氏盐为主, 其属于离子型层状化合物, 其主要特征峰出现于 11.2° 、 23° 、 23.6° 、 31.1° 、 39.4° 和 55.5° 。

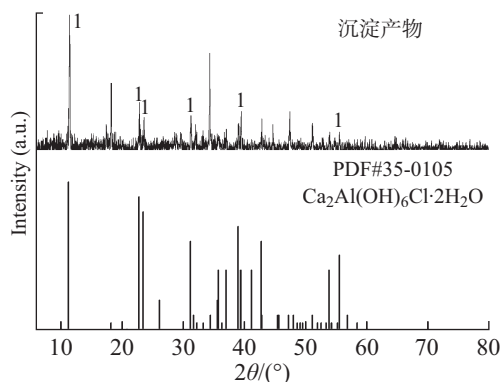
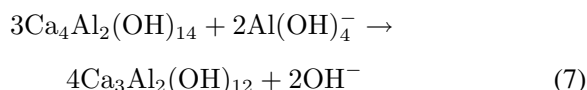
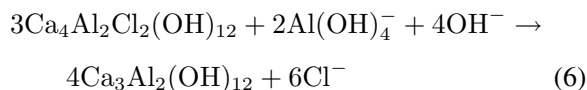
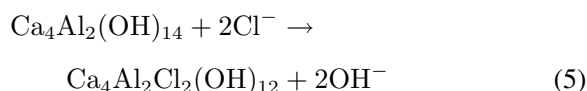
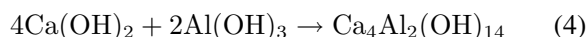


图 10 除氯的沉淀固体物 XRD 分析

Fig. 10 XRD analysis of precipitated solids with chlorine removal

加入的氧化钙和铝酸钠遇水会生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 在体系中形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ ^[22]。此化合物是以 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ 为主体层, OH^- 为层间离子, 两者通过氢键来维持稳定的结构化合物, 并且层间离子具有一定的交换性^[23]。当溶液中含有氯离子时, 氯离子与 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 层间 OH^- 交换, 形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$, 所以在整个过程中 pH 会有所上升。由于 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ 溶度积 10^{-25} ^[24], 而 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ 溶度积为 10^{-27} ^[25], 后者相对溶度积常数更小, 易从溶液中沉淀出来^[26]。同时层间阴离子从易到难交换顺序为 $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$, OH^- 更容易从层间交换出来, 形成 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ ^[27-28], 其化学过程用

方程式可表示为:



3 结 论

本文采用石灰铝盐沉淀法对含高氯废水去除效果的研究, 讨论了单因素及多因素对氯离子的去除效果的影响; 对实际高氯水样进行二次去除实验并讨论其影响因素; 对产物进行分析并推测其机理, 根据以上的实验及分析, 得到以下结论:

(1) 对氯离子去除率影响因素中, 钙铝的摩尔比对氯离子去除率影响最显著。通过回归分析方法中二次多项式的拟合, 4 因素与响应值降解率可以用以下方程表示:

$$Y = 80.02 + 1.06A + 0.13B - 0.17C - 0.17D - 0.15AB + 0.32AC + 0.05AD + 1.27BC + 1.48BD + 0.53CD - 3.95A^2 - 1.03B^2 - 1.12C^2 - 1.39D^2$$

(2) 二阶段去除氯离子实验最佳实验条件为: 反应温度为 25°C ; 搅拌速度为 400 r/min; $n(\text{Cl}^-):n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Ca}^{2+})$ 为 1:3.6:12; 当初始浓度为 1~5 g/L 时, 总去除效率在 88.3%~95% 之间, 其中最佳初始浓度为 4 g/L; 搅拌时间为 30 min; 静置时间为 30 min; 废水初始 pH 为 10。

(3) 对于实际的高浓度氯离子废水, 其浓度一次去除达不到排放标准, 选择进行二阶段的去除实验, 并且需要在二阶段投加药品前调节体系的 pH 值至弱碱性。实验结果显示, 本方法可使氯离子的去除效率高达 95%, 二次去除后的氯离子浓度可降至 400 mg/L 以下, 达到国家规定的直接排放标准。

(4) 用 XRD 分析沉淀产物, 结果显示沉淀以弗氏盐为主, 机理为氯离子置换层间 OH^- 形成溶度积常数更小的弗氏盐从而从溶液中去。

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,而本方法主要成本是原料的投入,相比之下更经济、环保和高效,所以该方法具有实际应用价值。

参考文献:

- [1] 高明明,柴晓苇,曾运航,等.制革废水中的氯离子含量及来源分析[J].皮革科学与工程,2013,23(5): 46-50.
- [2] 王俊杰,赵娇娇,孟旭超,等.光伏光电行业含氟废水及污泥利用处置研究现状及展望[J].环境工程技术学报,2018,8(3): 333-342.
- [3] 袁基刚.制盐废水氯离子偏高的成因及防治措施探讨[J].中国井矿盐,2004,35(5): 16-18.
- [4] 刘学贵,年中峰,邵红,等.石油化工工艺及其废水处理的研究简述[J].化学工程师,2016,30(1): 37-40.
- [5] 唐受印,戴友生,刘忠义,等.食品工业废水处理[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [6] 张凯,李斌,梅越民.超高石灰铝法去除水中氯离子分析[J].工程建设与设计,2017(2): 105-106.
- [7] 肖玉,胡文强,罗迎春,等.不同氯离子浓度的中水对绿地植物 SPAD 值的影响[J].亚热带植物科学,2017,46(3): 225-230.
- [8] 杜修力,张仁波,金浏.开裂混凝土中氯离子扩散行为的细观数值模拟[J].北京工业大学学报,2015,41(4): 542-549.
- [9] 吕建福,谭智军,巴恒静.长期暴露的海工混凝土性能与显微结构分析[J].中国矿业大学学报,2010,39(4): 528-533.
- [10] 王亮,王磊,张士萍,等.高效复合微生物处理含机油废水的工艺优化[J].水处理技术,2007,33(9): 57-61.
- [11] 张强,肖世伟,孙永华,等.沉淀法去除废水中氯离子[J].化学工程师,2015(2): 20-22.
- [12] 王旭,陆胜勇,陈志良,等.生活垃圾焚烧飞灰水洗液中氯离子的去除研究[J].环境科学学报,2017,37(6): 2218-2222.
- [13] 罗成,杨远辉,范协诚,等.多晶硅生产中高含氯离子废水的处理方法: CN 102351362 B[P]. 2013.
- [14] 胡呈龙,陈金华,郭彦强,等.除冰盐对水泥混凝土的损坏及水溶性氯离子含量的测定[J].湖南交通科技,2016,42(2): 72-75.
- [15] 傅厚墩,赵俐敏,陈芳.氧化银作沉淀剂消除基体中氯离子干扰的离子色谱方法[J].分析化学,2006,34(7): 1052-1054.
- [16] GAUDILLÈRE C, VERNOUX P, FARRUSSENG D. Impact of reforming catalyst on the anodic polarisation resistance in single-chamber SOFC fed by methane [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(10): 1322-1325.
- [17] 段媛媛,贾亮亮.超声提取-离子色谱法测定土壤易溶盐中的氯离子和硫酸根离子[J].化学分析计量,2017,26(1): 79-81.
- [18] 杨涛,刘发强.超高石灰铝法脱除废水中氯离子的影响因素分析[J].石化技术与应用,2017,35(1): 37-47.
- [19] ITO R, DODBIBA G, FUJITA T, et al. Removal of insoluble chloride from bottom ash for recycling [J]. Waste Management, 2008, 28(8): 1317-1323.
- [20] LV L A, SUN P D, GU Z Y, et al. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchanger [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2): 1444-1449.
- [21] 阮东辉.石灰铝盐沉淀法脱除废水中氯离子的实验研究[D].兰州:兰州理工大学,2016.
- [22] DEMEY H, VINCENT T, RUIZ M, et al. Boron recovery from seawater with a new low-cost adsorbent material [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254(7): 463-471.
- [23] 赵重阳,鄢红. M(II)/Al-LDH(M=Zn, Mg) 层板与 1,8-ANS 客体分子相互作用的理论研究[J]. Material Sciences, 2013(3): 199-205.
- [24] ANDERSEN M D, JAKOBSEN H J, SKIBSTED J. Characterization of the $\alpha - \beta$ Phase Transition in Friedels Salt (Ca₂Al(OH)₆Cl·2H₂O) by Variable-Temperature ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy [J]. J Phys Chem A, 2002, 106(28): 6676-6682.
- [25] RADKOV E V. White lamps with enhanced color contrast: US, US7453195 [P]. 2008.
- [26] CARMONA M, PÉREZ A, LUCAS A D, et al. Removal of chloride ions from an industrial polyethylenimine flocculant shifting it into an adhesive promoter using the anion exchange resin Amberlite IRA-420 [J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68(8): 1218-1224.
- [27] 苟国敬,许红平,鲍凤娟.层状复合氢氧化物对硫酸钠的阴离子交换作用[J].盐湖研究,2008,16(4): 9-14.
- [28] WANG L P, LEE W H, TSENG S M, et al. Removal of chloride ions from an aqueous solution containing a high chloride concentration through the chemical precipitation of Friedel's salt [J]. Materials Transactions, 2018, 59(2): 297-302.