

# 二氧化氯发生器残液处理方法探究

韦俐

广西绿城水务股份有限公司

DOI:10.32629/hwr.v3i6.2245

**[摘要]** 二氧化氯以高效、快速的消毒效果,可减少有机消毒副产物的优势在消毒领域被广泛应用,但在复合法制备二氧化氯的过程中,会产生含有高浓度有害污染物氯酸盐的残液,鉴于二氧化氯发生器残液尚无妥善的处理方法,残液中的氯酸根会对环境造成严重危害。氯酸根属于含氧阴离子,且氧化性较强,理论上可以通过离子交换或氧化还原等途径进行处理。离子交换膜和离子交换树脂可有效分离富含含氧阴离子,铁粉可快速去除氧化性污染物。本文采用离子交换膜、离子交换树脂和铁粉还原法对复合法制备二氧化氯过程中产生的高浓度氯酸盐残液进行处理,对3种方法进行综合比较。

**[关键词]** 二氧化氯发生器残液; 氯酸盐; 离子交换膜; 离子交换树脂; 铁粉

## 1. 试验方法与分析方法

### 1.1 试验方法

称量2g的氯酸钠溶解于1L去离子水中,用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节试验所需pH值,配制成质量浓度为2.0g/L的待处理溶液。配制2.0g/L的氯化钠溶液作为共存离子。

### 1.2 检测方法

氯酸根浓度采用离子色谱法进行测量。分离柱为Di-onexAS19柱,柱温30℃,配制AS RS-ULTRA型阴离子抑制器(4mm)。KOH淋洗液100mmol/L,流速1mL/min。采用梯度洗脱,流速8mmol/L,持续时间14min;等速升至45mmol/L,增速持续时间12min;进样体积500 μL。

### 1.3 分析方法

(1) C103-去除率计算。

(2) 表面形态分析。

离子交换膜及离子交换树脂表面形态由扫描电镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子交换膜法

#### 2.1.1 氯酸根分离富集效果

进水氯酸钠质量浓度为2.0g/L,交换溶液中氯化钠的初始质量浓度为270.0g/L,反应温度为(25±1)℃,溶液初始pH值为7.0,搅拌强度为200r/min。进水流量为1.0mL/min,每隔12h取样。再加入2.0g/L的氯化钠溶液,重复试验步骤,分析其对氯酸根处理效果的影响。

由连续运行试验的结果可知,离子交换膜第一次使用时可连续运行288h,该过程中,交换池中氯酸根浓度不断升高,氯酸根去除率在前156h保持50%以上。交换池氯酸根最终富集质量浓度为13.06g/L,去除率为50%,膜内累积量呈先升高后降低的变化趋势,最终为1.02g。阴离子交换膜与溶液中带负电的离子在膜内季胺基团(—R<sub>3</sub>N<sup>+</sup>)附近形成双电子层,形成正电场,且正电场强度较大,对膜外阳离子形成较强排斥力,因此阴离子能够进入膜内,实现氯酸根的富集。结果表明氯离子对氯酸根的去除率无明显的影响,因为其作为交换离子,进水中少量的氯离子对离子交换膜两侧的驱动浓度差

无显著影响。

#### 2.1.2 离子交换膜的再生利用

当进水池中氯酸根质量浓度不再下降时将膜取出,用1mol/L氯化钠溶液浸泡24h,再用去离子水浸泡24h对离子交换膜进行再生,重复交换过程。

离子交换膜再生后,可连续运行24h保持氯酸根的去除率达50%,最终富集质量浓度仅为3.25g/L,膜内累积量呈逐渐升高的趋势,最终为1.03g,离子交换膜再生后处理效果难以恢复。为探究其原因,对原离子交换膜和饱和后的膜进行扫描电镜(SEM)分析,由分析结果可知,离子交换膜反应器连续运行312h后,离子交换膜高分子骨架网出现明显的裂痕,这是造成其无法再生利用的主要原因。

### 2.2 离子交换树脂法

#### 2.2.1 氯酸根分离富集效果

进水氯酸钠质量浓度为2.0g/L,进水流量为43.3mL/min,空床停留时间为19.6min时,柱子达到穿透后通入1mol/L的NaOH解吸溶液,空床停留时间为30min,每隔30min取样。后分析解吸溶液中氯酸根的质量浓度。再加入2.0g/L的氯化钠溶液,重复试验步骤,分析其对氯酸根处理效果的影响。

树脂吸附饱和后,通入高浓度氢氧化钠溶液来交换固定基团上的氯酸根,由于强碱性交换树脂基团较易同OH<sup>-</sup>结合,能够与氯酸根交换,从而得出富集氯酸根的浓度。由图以上分析结果可知,解吸120min时洗脱液中氯酸根质量浓度达到最大,为23.51g/L,为进水质量浓度的11.8倍,达到了富集效果;120min之后氯酸根质量浓度基本逐渐下降;到800min后,洗脱液中氯酸根质量浓度远低于进水溶液中的质量浓度。试验结果表明,当共存Cl<sup>-</sup>时,去除率降低5%,因为离子交换树脂上可交换基团是固定的,共存的阴离子会与目标离子氯酸根竞争交换位点,从而降低氯酸根的交换效率。将富集后溶液与复合二氧化氯发生器氯酸钠进料的理化性质进行对比。

富集液由于由碱液洗脱得到,呈碱性。由富集液与氯酸钠进料的理化性质对比可知,富集液可作为原液来配置二氧

化氯发生器氯酸钠进料,但实际应用前需对其进行pH值调节,使其范围在6.7~7.0,实现了残液的资源化利用。

### 2.2.2 离子交换树脂的再生利用

为研究树脂的重复利用效率,洗脱完毕后,连续通入去离子水清洗离子交换树脂柱至出水呈中性为止,对再生后的树脂进行重复利用,饱和后继续进行解吸再生,直到交换柱出水浓度高于进水浓度,得出结果。

由以上结果可知,离子交换树脂第一次使用时,在450min之前出水氯酸根质量浓度都为0.1g/L,去除率为95%,其原因为离子交换树脂上季胺基的OH<sup>-</sup>与待处理溶液中ClO<sup>-</sup>进行了置换,氯酸根被富集。经过5次使用后,柱子的穿透时间分别为660min、390min、360min、360min、330min,因此树脂经过第1次解吸之后,离子交换时间变短,但多次解吸后效果基本保持不变,可重复利用。由SEM分析可判断离子交换树脂表面形态的变化。

对树脂处理前后表面形态分析可知,处理前树脂颗粒粒径较小,表面较为光滑,吸附饱和后树脂颗粒产生一定的膨胀,表面出现颗粒附着物。但树脂颗粒没有发生变形,其机械强度较好,因此可进行解吸后重复利用。

### 2.3 铁粉还原法

#### 2.3.1 氯酸根的去除效果

进水氯酸钠溶液质量浓度为2.0g/L,初始pH值为2.0,取100mL置于250mL碘量瓶中,用纯氮气进行曝气以去除氧气。投加铁粉10g,摇床转速为150r/min,反应于(25±1)℃下进行。取样时间分别为0、10min、20min、30min、60min、90min、120min、150min。取样完毕后立即用磁铁将铁粉分离聚集在碘量瓶底部,溶液静置10min接近澄清后将其全部倒出,尽量避免使用后钝化的铁粉流失。再次加入待处理氯酸钠溶液100mL进行处理,继续重复还原反应试验步骤,直到处理后氯酸盐去除率低于50%为止。

第1次氯酸根出水质量浓度为0.02g/L,去除率为99%。随着铁粉的重复使用,其对氯酸盐的去除率逐渐降低,从第6次连续使用开始,前0.5h的反应速率显著降低,连续10次利用

后,最终去除率为46%,铁粉在该反应过程中出现钝化状态,即还原去除能力逐渐减弱。与零价铁去除溴酸根离子的规律一致,铁粉表现出钝化状态可能是由于其在氧化过程中生成了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等,其加强了铁壳层上致密氧化膜的厚度,可称为钝化膜,从而降低其供电子能力,抑制了还原反应的进行。

#### 2.3.2 铁粉的再生利用

将钝化后的铁粉用0.3mol/L的盐酸溶液清洗3次,以实现铁粉的活化,然后用去离子水将其清洗至中性为止,每次充分混合后用磁铁对其进行分离。铁粉活化后继续重复还原反应试验步骤,直到处理后氯酸盐去除率低于50%为止。

当对钝化铁粉进行酸洗后,保持去除率为50%的使用次数提高5次。相对未酸洗铁粉,还原反应速率略增加,随酸洗次数增加,氯酸盐去除率呈下降趋势。一方面,试验过程中无法避免未反应铁粉随洗液的流失,因此还原剂量减少,导致氯酸根的去除率降低,反应速率减慢;另一方面,随着还原反应的进行,铁粉消耗完溶液中的氢离子后表面又继续发生钝化现象,因此需要通过增加酸洗次数或加酸的方式来促进铁粉的活化。

## 3 结语

离子交换膜处理后氯酸盐富集质量浓度为13.06g/L,为进水质量浓度的6.5倍,去除率大于50%,离子交换膜不可重复使用;离子交换树脂处理后富集质量浓度为23.51g/L,为进水质量浓度的11.8倍,去除率为95%,离子交换树脂可重复使用;铁粉对氯酸根去除率为99%,可连续使用15次。综合比较处理效果、控制条件和处理成本,选择铁粉还原法为最佳方法。

### [参考文献]

- [1]吴桂楠.二氧化氯发生器残液处理方法研究[D].哈尔滨工业大学,2017,(02):89.
- [2]王璐璐.饮用水中二氧化氯与氯气消毒效果对比与研究[J].内蒙古石油化工,2018,44(06):32-33.
- [3]周书平.二氧化氯发生器性能评价及净水工艺水质适用性研究[D].广州大学,2016,(03):75.