

Research Status of Purification High-Concentration Industrial Chlorine-Containing Wastewater

Liangjing Zhang^{1,2}, Peng Lv^{1,2}, Kaihua Chen^{1,2}, Yali Li^{1,2}, Shaohua Yin^{1,2*}

¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²Kunming University of Science and Technology, State Key Laboratory of the Clean Utilization of Complex Non-Ferrous Metal Resources, Jointly Established by the Province and the Ministry, Kunming Yunnan
Email: 1713866950@qq.com, *yinsh@kust.edu.cn

Received: Jul. 26th, 2020; accepted: Aug. 13th, 2020; published: Aug. 20th, 2020

Abstract

This article introduces the main sources and hazards of industrial chlorine-containing wastewater. By summarizing the principles and applications of electrochemical methods, chemical precipitation methods, ion exchange methods, evaporation concentration methods, solvent extraction methods and reverse osmosis methods for removing chloride ions are elaborated in detail. The advantages and disadvantages of the method, while clearly indicating the scope of application of each method, provide certain guidance for its industrial applications.

Keywords

Chlorine-Containing Wastewater, Purification, Research Status

净化高浓度工业含氯废水的研究现状

张良静^{1,2}, 吕 鹏^{1,2}, 陈楷华^{1,2}, 李亚丽^{1,2}, 尹少华^{1,2*}

¹昆明理工大学, 冶金与能源工程学院, 云南 昆明

²昆明理工大学, 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明
Email: 1713866950@qq.com, *yinsh@kust.edu.cn

收稿日期: 2020年7月26日; 录用日期: 2020年8月13日; 发布日期: 2020年8月20日

摘 要

本文介绍了工业含氯废水的主要来源和危害, 通过总结电化学方法、化学沉淀法、离子交换法、蒸发浓
*通讯作者。

缩法、溶剂萃取法和反渗透法去除氯离子的原理和应用,详细阐述了上述方法的优缺点,同时明确指出各种方法的适用范围,为其工业应用提供一定的指导作用。

关键词

含氯废水, 净化, 研究现状

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

随着工业社会的不断发展,日趋加剧的水污染已为人类的生存安全构成强大的威胁,成为人类健康,经济和社会发展重大的障碍。工业废水为水污染的重大来源,具有量大,面广,成分复杂等特性,人们致力于工业废水的循环利用,提高水资源的利用效率。工业含氯废水主要来源有工业原料,以及工业操作中添加的化学试剂,例如,近年来矿产资源的不断开采,矿石趋于贫、细、杂,导致精矿品位低、杂质含量高,在湿法冶炼工艺中带来高浓度的氯化物。再如,稀土生产行业的含氯废水主要来自盐酸稀土矿物和盐酸体系萃取稀土过程,并且,这些过程产生的氯化物含量高达 3000~40,000 mg/L [1]。另一方面,中国作为世界上最大的含氯产品生产国之一,在生产和使用中会将一部分含有机氯化物的污水排放到就近的河流湖泊导致氯化物含量超标[2] [3] [4]。同时,在日常生活中,最为常见的用于饮用水和污水消毒后的氯副产物以及垃圾焚烧后带来的大量含氯物质。

工业废水中含有大量氯离子,若是未经处理直接排放将会引起许多环境问题,例如,当动植物体内的氯化物含量超过一定值时,会引起中毒现象;湿法冶炼工艺中的氯离子,不仅加速泵及搅拌机等设备腐蚀断裂,造成泵壳,轴套等部件的腐蚀溶解,而且电解过程中氯离子腐蚀阳极板,并导致腐蚀产物在阴极沉积,影响产品质量;含氯废水排入土壤,将造成土壤盐碱化。在中国大多数地区都限制溶液中氯化物含量[5] [6] [7] [8] [9]。污水达标排放只是工业废水处理的最低标准,要构建资源节约、环境友好、人与自然和谐共处的社会,应通过规范管理、设备维护和优化运行,使污水以最低限值排放。虽然国内《污水综合排放标准(GB8978-1996)》[10]中并没对氯化物排放进行限定,但是大量的氯化物进入环境对环境和生物造成严重的危害,因此研究氯离子的去除技术就显得意义非凡。并且,诸多冶金企业均存在湿法系统高效脱氯的技术需求。

本文总结归纳了去除氯离子的各种方法,明确指出其优缺点和适用范围,为含氯废水处理的工业应用提供参考依据。

2. 含氯废水处理技术

2.1. 电化学法

电化学方法通常包括电解,电渗析和电吸附,以及电解-电渗析联用技术。

2.1.1. 电解

所谓电解法,即当溶液通过电解槽时,氯离子向阳极移动发生氧化反应,生成氯气,降低溶液中氯离子含量的方法。慕秀松[11]等研究“电解法炼锌脱氯技术研究”,结论表明:硫酸锌溶液中氯离子的浓

度从 600 mg/L 降低至 50 mg/L 以下，并将氯离子转化为氯化亚铜产品，形成一个无废品产出的闭环生产工艺，实现零排放。总体来说，电解除氯法具有工艺流程简单、污染小、投资少、效果好的优点，但是，用电解法处理含氯废水存在一个很大的问题，氯离子一般都是在阳极上发生氧化反应，生成氯气，从而去除氯离子。氯气在储存的时候容易发生泄露，引起中毒，存在极大的安全隐患，因此，在使用过程要预防泄漏事件的发生。而且，运行成本较高，更适合小水量废水处理。

2.1.2. 电渗析法

电渗析[12]主要是以电能为驱动力，在离子交换渗透膜下发生的离子交换和渗析扩散反应的组合。在外加直流电场作用下，阴、阳离子分别往阳极和阴极移动，由于阳离子膜理论上只允许阳离子通过，阴离子膜只允许阴离子通过，如果膜的固定电荷与离子电荷相反，则离子可以通过，反之则被排斥(如图 1 所示)。由此来实现氯离子的去除。向海英[13]等人研究了烟梗提取液中氯离子的电渗析法脱除，研究结论表明，电渗析法可高效脱除烟梗提取液的氯离子，脱除率可达 99%以上。张泉[14]等人阐述电渗析处理某垃圾填埋场高盐渗滤液中试研究，结果表明电渗析表现出良好的盐浓缩性能，浓缩液的电导率达到 140~180 mS/cm，氯离子质量浓度达到 65,000 mg/L 以上。但是所得浓缩液需进行蒸发浓缩制盐，这将增大处理成本。电渗析技术有几个特点：设备占地面积小，节省厂区面积；操作简单，易于实现工业自动化；对浓度范围的适应性较强。该方法不能达到最终去除氯离子的效果，它只能将氯化物浓缩到一定程度，需要配合蒸发浓缩法才能彻底去除氯化物，从而降低蒸发浓缩的成本。

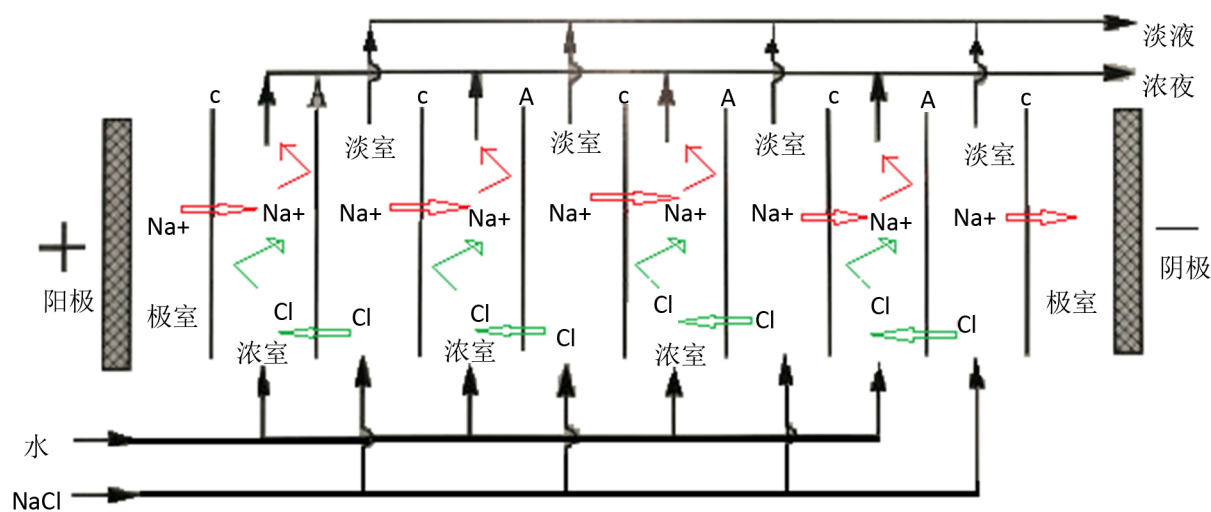


Figure 1. Flow chart of electrodialysis
图 1. 电渗析流程图

2.1.3 电吸附法

以双电层理论为基础的电吸附方法是近年来发展起来的一种新型的去水中离子的方法(如图 2 所示)。国内电吸附法在深度污水处理回用方面缺乏工程实践[15]。罗刚[16]等人运用电吸附技术对不同浓度氯离子处理效果的试验研究，结果表明：溶液的浓度越高，吸附量越大，去除率却有所下降，进水浓度并不是越高越好，而 200 mg/l 的进水浓度较为合适。马双忱[17]等研究表明，电吸附脱盐效果稳定。电吸附法工作电压低，无电解产生；原理简单，操作简便易行；电极常常采用不活泼的惰性材料；无需使用大量的酸碱处理，对装置设备要求较低。但是电吸附法通常在处理低浓度含氯废水(<1000 mg/L)时效率较高，高浓度含氯废水运用电吸附法有很大局限性。

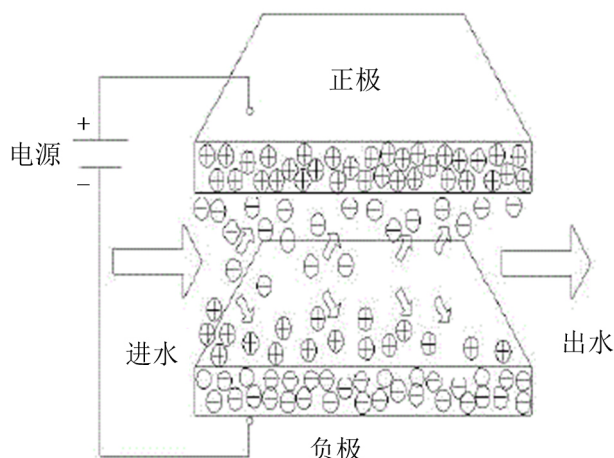


Figure 2. Schematic diagram of electroadsorption method
图 2. 电吸附法示意图

2.1.4. 微电解法

微电解技术，即利用金属的电化学腐蚀原理，用铁和碳构成原电池，对难生物处理的废水进行预处理[18]。王绚[19]等研究了“多孔铁-碳-稀土合金填料对高盐废水中氯离子的去除”，研究表明，此法对实际高氯废水有较好的效果。此工艺流程简洁，处理时间短，是生物处理前预处理较理想的处理方法。

总的来说，电化学法脱除废水中氯离子主要能耗是电能，针对氯离子浓度较低的废水效果明显，高浓度含氯废水处理经济效应低，不建议运用电化学方法处理。

2.2. 化学沉淀法

2.2.1. 氯化银沉淀法

氯化银沉淀法是由氯离子和银离子反应生成氯化银沉淀，将氯离子从溶液中去除。此方法效率高，但是银是贵金属并且难以回收，而工业废水体积庞大，欲实现其工业应用受到极大限制。因此，只会在极少的时候运用[20]。目前关于氯化银沉淀法去除工业含氯废水的研究还未见报道，其主要受限因素是高昂成本，针对工业含氯废水，不建议采用此方法。

2.2.2. 氯化亚铜沉淀法

此方法是指把 Cu^{2+} 转变为 Cu^+ ，后 Cu^+ 与 Cl^- 反应生成 CuCl 沉淀，进而除掉 Cl^- 。原理为[21]：

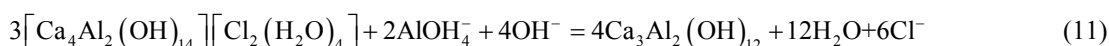
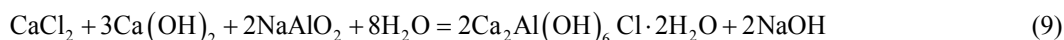
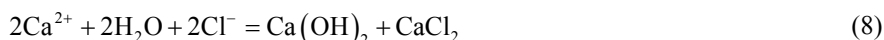
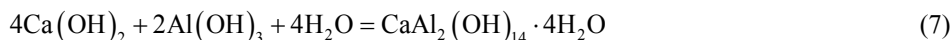


株洲某冶炼厂，向 1 L 酸度为 10 g/L，温度为 50℃~70℃ 的含氯硫酸锌溶液中加入含铜为 40%~50% 的铜渣 1 g 和 2 g 的 MnO_2 ，其中氯离子浓度为 1.08 g/L，反应 2 h 后，氯离子的去除率达 70% [21]。冶金企业针对系统中氯浓度升高的问题，一般采用氯化亚铜沉淀法脱除。该方法脱氯效果高，稳定性好，一般应用于电解锌及锌盐生产工艺中，然而诸多企业的铜渣产生量难以满足实际脱氯需求，因此，该方法运用受到限制。

2.2.3. 弗氏盐沉淀法

弗氏盐沉淀法是我们通常所指的石灰乳-铝盐法，也可称氯铝酸钙法[22]。该法是指在含氯废水中加入钙盐和铝盐，在一定条件下反应生成难溶性沉淀 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，其沉淀物质是一种片层状结构，

通过层间阴离子的交换作用，达到去除氯离子的效果(如图 3 所示)。其反应原理[23]推测如下：



该方法具有操作简单，脱除效率高，经济效应好的优点。是目前各种方法中最具有工业化运用潜力的。另一方面，该方法产生较大的渣量，在工业应用中应制留堆放地，此渣可以用于水泥制造行业以及道路修铺，可补偿运行成本或产生经济效益。

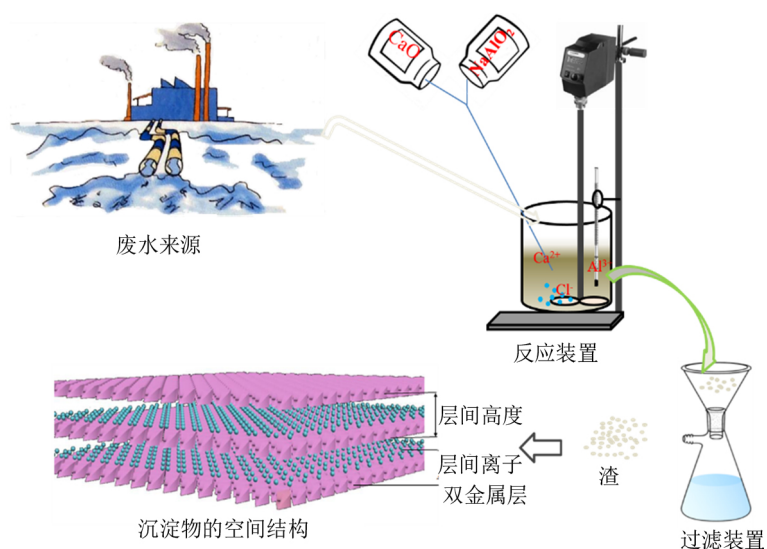


Figure 3. Flow chart of Freund's salt precipitation method
图 3. 弗氏盐沉淀法流程图

2.3. 离子交换法

通过一定的载体，使离子交换剂与氯离子发生交换，将氯离子去除的方法。常见的离子交换剂有离子交换树脂[24] [25]。化娜丽[26]等研究了 6 种不同离子交换树脂对炼厂难降解废水中氯离子的去除效果，结果表明，离子交换树脂对氯离子去除都有一定给效果，去除效果因不同树脂的特性而存在差异。离子交换树脂法是比较成熟的工艺，此方法设备简单，易于操作。但是，离子交换树脂容易达到饱和，需要对饱和树脂进行酸碱再生，成本高，处理高浓度氯化物处理效果不佳，且存在二次污染。

2.4. 溶剂萃取法

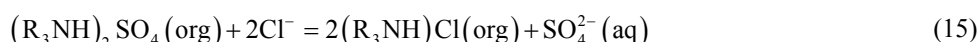
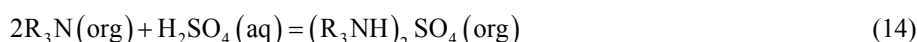
溶剂萃取法具有工艺流程简单，能耗低，有机相可以循环使用，成本低，效率高等优点。TOA、N235

等有机胺类萃取剂是处理含酸废水的常用的萃取剂(如图 4 所示)。因此, Cl⁻的萃取剂一般为胺类萃取剂。胺类萃取剂在酸性环境中进行萃取时, 关于其萃取机理通常有两种观点: 离子缔合机理和离子交换机理 [27]。

离子缔合机理认为三辛胺在酸性环境中首先与酸生成季铵盐形式的有机中间体, 继而与被萃取物质发生离子缔合作用, 进入有机相。可表示为[27] [28]:



离子交换机理则认为在萃取的过程中具有溶剂萃取和离子交换两种作用, 其原理如式(14)、(15)所示。



韩旗英[29]等报道了用 N235 萃取法生产精制盐酸, 结论表明, 在萃取槽中萃取工业盐酸, 经纯水洗涤、反萃、提纯得到精制盐酸, 萃取效果明显。该工艺具有能实现连续化大规模生产, 产品质量稳定, 纯度高, 操作简便, 环境污染小, 安全性好, 提纯成本低等优点。吕颖[28]用三辛胺作萃取剂, 将萃后高含氯富锌液氯离子浓度由 24.43 g/L 降低至 1.77 g/L, 萃取效率高。由此可见, 溶剂萃取法处理高浓度含氯废水效果显著, 萃取剂的循环利用可补偿成本, 且溶剂萃取法操作简单, 技术成熟, 工业应用前景广阔。

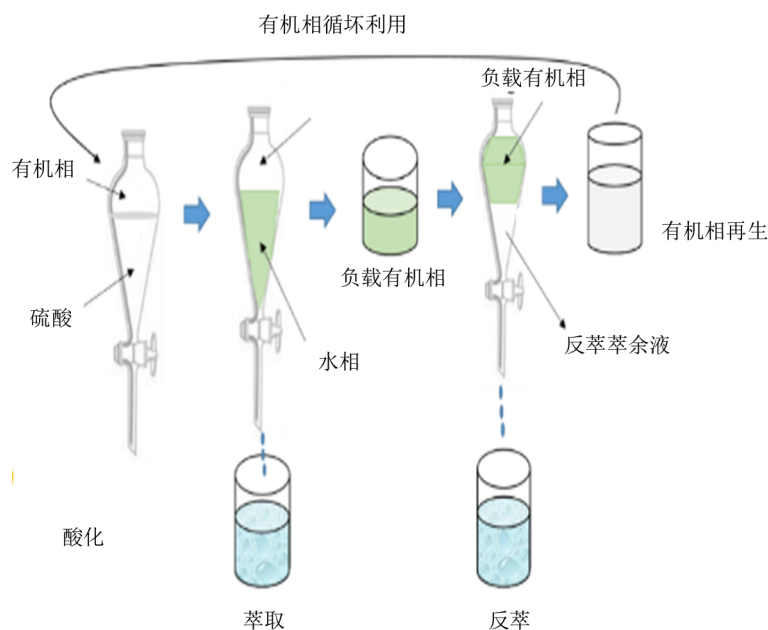


Figure 4. Schematic diagram of solvent extraction method
图 4. 溶剂萃取法示意图

2.5. 蒸发浓缩法

蒸发浓缩[30] [31] [32]系统主要包含四个部分: 热输入、热回收、排热以及附属系统部分。其除氯原理主要依据物理方法, 使氯离子以氯盐的晶体形式析出, 经蒸发 - 冷凝得到品质较高的回收水。系统操作流程较简单, 效率高, 析出产品可以补偿部分处理成本, 具有一定经济效益。但是, 该工艺较高的投

资成本使其难以在工业中普遍运用,而且,目前工业中都使用煤炭作为热源,会导致一系列的环境问题,不符合经济环保型发展。另一方面,该方法常用于氯化物浓度较高的体系,对低浓度体系成本更高,因此在工业运用方面有诸多限制。

2.6. 反渗透法

反渗透法脱出水中盐分是一种新型的膜分离技术,其工作原理为:在有盐分的水中,施以比自然渗透压力更大的压力,使渗透向相反方向进行,把原水中的水分子压到膜的另一边,变成洁净的水,从而达到除去水中盐分的目的[33]。电导率是反渗透运行安全性和脱盐率的重要指标,若反渗透脱盐水电导率上升过快,说明反渗透运行安全性已有危险和脱盐效率开始下降,反渗透膜可能出现结垢或污堵,表现出在线压差会逐渐升高。黄强[34]研究表明反渗透脱盐有一定的效率。但是,因为膜的特殊性,其对于进水水质要求比较严格,为了满足膜的特殊要求,需对进水进行预处理后才可通入膜反应系统,所以系统要略为复杂;并且采用该技术得到的回收水水质没有蒸发浓缩法好,并不能将废水完全回收利用,因此,该方法的广泛运用还具有一定的局限性。

3. 结语

整体而言,去除氯离子的技术很多,目前大多数还停留在实验室阶段,主要是由于工业废水量大,实现工业废水资源化难度大。部分方法效率高,成本问题不容忽视。目前来看,化学沉淀法是为成熟且成本较低的方法,它适用于氯离子浓度较低的体系。蒸发浓缩效率高,但成本高,对浓度要求严格。膜渗透法适合低浓度,水样单一的体系。溶剂萃取法效率高,主要成本在于昂贵的萃取剂,但是萃取剂循环使用率高,能作为一种高效替代法。电解法设备简单,主要成本在于电耗,适合处理低浓度废水。各种方法都有其优缺点,相信未来随着国内工业化的发展和技术更新,科研人员的不断努力,氯离子去除技术定会日益成熟。

基金项目

国家自然科学基金(51604135 和 51504116); 云南省万人计划青年优秀人才计划(YNWR-QNBJ-2018-323)。

参考文献

- [1] Peng, Z.Q., Fang, D. and Hong, L. (2015) Development Status of Wastewater Treatment in Rare Earth Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy of China*, **2**, 96-99.
- [2] Gao, J.J., Liu, L.H., Liu, X.R., *et al.* (2008) Occurrence and Distribution of Organochlorine Pesticides-Lindane, p,p'-DDT, and Heptachlor Epoxide-In Surface Water of China. *Environment International*, **34**, 1097-1103. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.03.011>
- [3] Zhou, R.B., Zhu, L.Z., Chen, Y.Y., *et al.* (2008) Concentrations and Characteristics of Organochlorine Pesticides in Aquatic Biota from Qiantang River in China. *Environmental Pollution*, **151**, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.02.015>
- [4] He, M.C., Sun, Y., Li, X.R., *et al.* (2006) Distribution Patterns of Nitrobenzenes and Polychlorinated Biphenyls in Water, Suspended Particulate Matter and Sediment from Mid- and Down-Stream of the Yellow River (China). *Chemo-Sphere*, **65**, 365-374. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.033>
- [5] 刘永霞, 黄代宽, 刘晓静, 孙幼萍, 周思, 余志, 张琳. DB52/864-2013 贵州省地方标准, 贵州省环境污染物排放标准[S]. 2013.
- [6] 吴丹, 肖锐敏. DB42/168-1999 湖北省地方标准, 湖北省府河流域氯化物排放标准[S]. 1999.
- [7] GB30486-2013 中华人民共和国国家标准, 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准[S]. 2013.
- [8] 胡明, 李恩科, 李卫军, 卢桂军, 刘春华, 陈振飞, 孟宪忠, 丁世杰, 胡金森, 李若玲, 韩学琴, 韩媛芝. DB13/831-2006 河北省地方标准, 氯化物排放标准[S]. 2006.

- [9] 大连理工大学. DB21/1627-2008 辽宁省地方标准, 污水综合排放标准[S]. 2008.
- [10] 北京市环境保护科学研究院. GB8978-1996 污水综合排放标准[S]. 1996.
- [11] 慕秀松, 周俊波. 电解法炼锌脱氯技术研究[J]. 化学工程, 2019(8): 6-10.
- [12] 宋波, 王安. 工业废水中氯离子去除技术的综述[J]. 科技创新与应用, 2015(18): 81-82.
- [13] 向海英, 王建, 马迅, 等. 烟梗提取液中氯离子的电渗析法脱除[J]. 烟草科技, 2015, 48(1): 72-75.
- [14] 张泉, 赵剑锋, 兰建伟, 等. 电渗析处理某垃圾填埋场高盐渗滤液中试研究[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(5): 35-38.
- [15] 曹志豪. 电吸附法污水处理回用中试研究[J]. 山东化工, 2017(4): 156-158.
- [16] 罗刚, 周欢, 朱华伟, 等. 电吸附技术对不同浓度氯离子处理效果的试验研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(9): 99-102.
- [17] 马双忱, 马岚, 吴梅芳, 等. 电吸附脱盐处理电厂循环冷却排污水实验研究[C]//2018 中国环境科学学会科学技术年会论文集: 第二卷. 2018 中国环境科学学会科学技术年会, 2018.
- [18] 代革联, 靖伟伟, 程爱华, 等. 微电解-活性污泥法去除 COD 的试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(B6): 309-312.
- [19] 周贵忠, 王绚, 刘建庭, 等. 多孔铁-碳-稀土合金填料对高盐废水中氯离子的去除[J]. 环境工程学报, 2013, 7(6): 2167-2172.
- [20] 金若菲, 滕丽曼, 周集体. 高氯离子废水 COD_{Cr} 测定的方法研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 310-311.
- [21] 王文录. 湿法炼锌中氯的危害及控制[J]. 湖南有色金属, 2007, 23(1): 25-27, 53.
- [22] 王雷. 高氯废水中氯离子的去除研究[J]. 中外能源, 2020(2): 85-89.
- [23] 彭婧婧, 李亮, 姜杰文, 等. 共沉淀法去除废水中高浓度氯离子的研究[J]. 净水技术, 2019, 38(3): 95-101.
- [24] 孙凤娟, 刘万超, 闫琨, 等. 离子交换树脂法去除脱硫废水中氯离子的研究[J]. 无机盐工业, 2019(6): 45-48.
- [25] Sharma, R., Segato, T., Delplancke, M.P., et al. (2020) Hydrogen Chloride Removal from Hydrogen Gas by Adsorption on Hydrated Ion-Exchanged Zeolites. *Chemical Engineering Journal*, **381**, Article ID: 122512. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122512>
- [26] 化娜丽, 路帅, 赵东风, 等. 离子交换去除炼厂难降解废水中氯离子的静态实验研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(11): 66-69.
- [27] Zhang, L.J., Lv, P., He, Y., et al. (2020) Purification of Chlorine-Containing Wastewater Using Solvent Extraction. *Journal of Cleaner Production*, **273**, Article ID: 122863. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122863>
- [28] 吕颖. 萃钎后高含氯富锌液的除氯研究[D]: [硕士学位论文]. 西宁: 中国科学院研究生院, 2014.
- [29] 韩旗英, 杨金华, 凌诚, 等. N235 萃取法生产精制盐酸[J]. 广东化工, 2010, 37(2): 69-71.
- [30] Li, L., Liu, D.C., Wan, H.L., et al. (2018) Removal of Chloride Impurities from Titanium Sponge by Vacuum Distillation. *Vacuum*, **152**, 166-172. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.02.030>
- [31] Zhao, K.X., Hu, Y.Y., Tian, Y.Y., et al. (2020) Chlorine Removal from MSWI Fly Ash by Thermal Treatment: Effects of Iron/Aluminum Additives. *Journal of Environmental Science*, **88**, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.08.006>
- [32] Xie, K., Hu, H.Y., Cao, J.X., et al. (2020) A Novel Method for Salts Removal from Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash through the Molten Salt Thermal Treatment. *Chemosphere*, **241**, Article ID: 125107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125107>
- [33] 金熙, 项成林, 齐冬子. 工业水处理技术问答[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [34] 黄强. 反渗透法生产脱盐水的研究及应用[J]. 科技创新导报, 2010(25): 3.