

# Removal of Chloride Ion in High Salt Wastewater by Ru-Ti-AC Composite Catalytic Materials

Shijie Liu, Qijun Wang, Song Xiao, Kai Zhu, June Qv, Hairen Wang\*

School of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei  
Email: 854197528@qq.com, \*whr9999whr@163.com

Received: Aug. 26<sup>th</sup>, 2017; accepted: Sep. 9<sup>th</sup>, 2017; published: Sep. 19<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Treatment of high chloride wastewater is difficult. To overcome this difficulty, a kind of material is designed containing Ru, Ti and activated carbon to remove chloride, and Ru-Ti-AC composite basket electrode is manufactured, through electrochemical method to remove chlorine in wastewater. Cl<sup>-</sup> removal efficiency of catalytic basket electrode in different factors and an in-depth research of Cl<sup>-</sup> removal mechanism were studied. The experiments were carried out under the conditions of initial pH of 2, reaction time of 60 min, electric current density of 400 mA, Cl<sup>-</sup> concentration of 12,000 mg/L. The experimental result showed that removal of Cl<sup>-</sup> could reach 80% in the laboratory. The composite basket electrode also had a good treatment effect on actual high chloride wastewater, and the removal rate of Cl<sup>-</sup> could reach 75% in the industrialized treatment of desulfurization waste water.

## Keywords

Removal of Chloride Ion, Electrochemical, Ru-Ti-Ac Composite Catalytic Materials, FGD Wastewater

# Ru-Ti-AC复合催化材料对高盐废水中氯离子的电化学去除

刘诗杰, 王麒钧, 肖松, 朱凯, 屈钧娥, 王海人\*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉  
Email: 854197528@qq.com, \*whr9999whr@163.com

收稿日期: 2017年8月26日; 录用日期: 2017年9月9日; 发布日期: 2017年9月19日

## 摘要

高浓度氯离子废水处理是目前水处理领域的难点,为克服难点设计了一种电催化去除氯离子的Ru-Ti-AC催化材料,并制备成钌钛活性炭篮式复合电极,通过电化学方法对废水中氯离子进行降解。同时通过单因素实验法和连续实验法,确定了PH为2~8,电解时间为60 min,氯离子浓度为12,000 mg/L的条件下,本实验制备的钌钛活性炭复合电极(Ru-Ti-AC)对氯离子废水中氯离子去除率可达到80%,同时这种方法对实际脱硫废水中的氯离子废水也有很强的去除能力,工业化实际氯离子去除率可达75%。

## 关键词

氯离子去除, 电化学, 钌钛活性炭复合电极, 脱硫废水

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

高浓度氯离子废水来源主要有冶金、制革(鞣革)、化学制药、造纸、电厂脱硫废水等行业所排放的工业废水以及人类生活所产生的生活污水,其中工业排放是最主要来源,氯离子是氯最为稳定的形态,微生物不能利用 $\text{Cl}^-$ ,并且废水中氯离子含量会抑制微生物的生长,阻碍生物法处理废水效率。目前废水中氯离子的去除方法主要有离子交换[1]与化学吸附法[2]、沉淀法[3]、膜处理法[4]、蒸发法、电吸附法[5],冷冻法[6] [7]微电解法[8]等,但这些方法都存在缺点,其中离子交换与化学吸附法,吸收率低,树脂交换膜容易达到饱和,需要再生[9];沉淀法所使用的沉淀剂成本昂贵[10];分离拦截法如果氯离子浓度过高会超过膜分离技术的界限并且造成大量有机物对膜产生污染[11],同时费用过高;蒸馏法能耗高,且容易结垢,只适用于小量废水;电渗析法及电吸附法对进水水质要求高,处理成本较高[12]。

本论文设想通过电化学方法,利用氯碱工业催化脱氯原理[13] [14] [15]及本课题组专利“ZL 2012 1 0398371.0” [16] “一种活性炭篮作阳极电化学降解有机废水的方法及装置”的一种篮式阳极装置的方法相结合。阳极为塑料或难溶金属(如钛篮)制作的网状篮或框,里面填充有颗粒状的由本研究制备的Ru-Ti-AC多孔催化材料。这样,整个电化学过程中,阳极的作用有两个:1)不断地通过阳极正电荷的电场力的吸附作用和Ru-Ti-AC催化材料大的比表面积的吸附性能把废水中的氯离子浓缩到本方法所述的篮式阳极上,2)把浓缩过来的氯离子,又通过Ru-Ti-AC催化材料的催化作用在大大降低氯离子过电位的作用下,由阳极电流氧化成氯气源源不断地分离出去[17],本文首先用溶胶凝胶法制备了Ru-Ti-AC催化材料,然后使用Ru-Ti-AC催化材料的电极在不同的入水PH,反应时间,电流密度等因素条件下探讨对废水中氯离子的去除效率,通过间断性实验和连续性实验分析各个部分氯的含量,确定氯离子的去除途径和去除机理,同时通过工业化实验验证了该种电极催化方式对实际高氯脱硫废水的氯离子处理效果。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 钌钛活性炭复合电极的制备方法

(1) 将活性炭用5%硝酸水溶液泡12~36 h,过滤后将滤饼用去离子水洗涤至检测到洗涤液的pH值为7,然后将滤饼在100℃的干燥箱内烘干,获得预处理后的活性炭,备用;

(2) 将(1)所述预处理后的活性炭与氯化钌溶液, 钛酸丁酯、柠檬酸混合, 搅拌均匀后制得混合反应液, 然后向所述混合反应液中逐滴滴加碱性水溶液, 调节反应液的 pH 值为 6.5~8.5, 再在 70℃~90℃水浴条件下反应 1 h, 反应结束后生成粘稠状浆液; 其中 Ru 与 Ti 质量分数占所制备 Ru-Ti 活性炭总质量 20%, Ru 与 Ti 摩尔比为 1:2。

(3) 将(2)所述制得的粘稠状浆液在 100℃~120℃恒温油浴中蒸干, 将蒸干后得到的固体置于 120℃~150℃干燥箱中烘干, 制得含金属钌钛氧化物(或氢氧化物)的活性炭固体;

(4) 向(3)所述得到的活性炭固体中加入  $P_2O_5$  粉末, 混合均匀后置于马弗炉中在 300℃~700℃条件下焙烧 3~7 h, 冷却后, 得到所述的 Ru-Ti-AC 催化材料。

## 2.2. 实验装置

参照专利“ZL 2012 1 0398371.0 一种活性炭篮作阳极电化学降解有机废水的方法及装置”, 设计一电化学处理装置, 见图 1, 一种篮式阳极, 阳极为塑料或难溶金属(如钛篮)制作的网状篮或框, 里面填充有大颗粒状的活性炭与催化剂[18], 填充方法为活性炭与催化剂颗粒互混, 阴极为惰性电极纯活性炭, 电源为恒流电源, 容器上部装有圆锥形上盖通过导管连接到装有 5% NaOH 溶液的容器, 收集电解过程产生气体。

## 2.3. 试验用水

实验用水分为两个部分, 第 1 部分为模拟高盐度废水, 由 NaCl 配置的氯离子浓度为 12,000 mg/L, 第 2 部分为实际的高浓度氯离子脱硫废水, 废水 pH 为 8.26,  $Cl^-$ 浓度为 11,787.13 mg/L。

### 2.4.1. 氯离子去除单因素实验

配置 12,000 mg/L 固定浓度的氯离子模拟废水, 分别改变模拟废水 PH, 电解时间, 电流强度等实验条件, 通过单因素实验判断去除氯离子的最佳反应条件。

### 2.4.2. 氯离子去除机理研究实验

为研究该方法去除氯离子机理, 配置氯离子浓度为 12,000 mg/L 的模拟废水, 在上述最佳反应条件下进行多次重复实验, 分别收集反应结束时反应装置中气体、剩余水和生成的絮状物, 用以分析氯离子去除途径。将收集的气体, 用 5% 的 NaOH 溶液吸收, 絮状物用马弗炉烧至灰分, 剩余的水, 通过国标法硝酸银滴定测量其中氯离子含量, 并对使用前后的 Ru-Ti-AC 催化电极进行 SEM 和 EDX 测试观察其变化[19]。

### 2.4.3. 实际高含量氯离子废水(电厂脱硫废水)氯离子处理效果试验

在以上单因素实验室试验所得最佳反应条件下, 实际测试该方法对电厂脱硫废水)氯离子的处理效果,

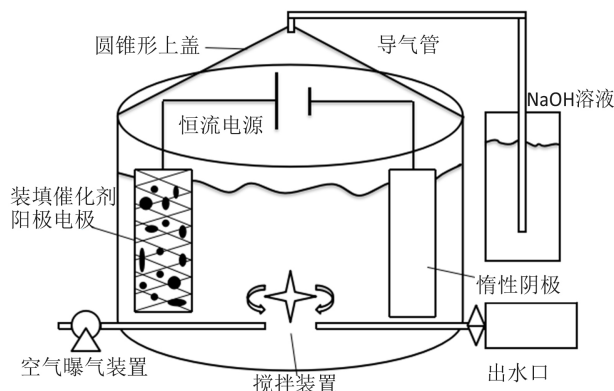


Figure 1. Schematic diagram of experimental set-up

图 1. 实验装置图

计算氯离子去除率。

## 2.5. 分析与测试方法

### 2.5.1. 水质检测

水质、pH、 $\text{Cl}^-$ 的检测采用国家标准方法。

### 2.5.2. 催化阳极性能表征

Ru-Ti-AC 催化材料的表征，将水处理前后的催化剂和未经处理的三种活性炭小颗粒进行 SEM 电镜扫描和 EDX 测试(JSM6510LV)来表征其表面结构和物质组构成。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 氯离子去除效率

对于电化学反应通常情况下是在中性条件下进行[20]，一般条件 PH 值在 6 和 7 之间，呈弱酸性。氯离子发生氧化反应的最佳 PH 值的范围为 6~7，这时氯离子不受溶液中其他离子的在点解过程中氧化还原的影响，即产生阴阳极发生反应的优先级竞争。当溶液 ph 远小于 7 时，溶液中  $\text{H}^+$ 向阴极移动减少了阴极材料与溶液的接触；或者当溶液偏碱性时，溶液中  $\text{OH}^-$ 向阳离子移动，在阳极发生氧化反应生成氧气，这与氯离子移向阳极发生氧化反应相竞争，减少了氯气的生成。通过以上条件可以分析出，溶液为中性时对氯离子的降解拥有最佳的促进作用。

确定入水 PH 为 7， $\text{Cl}^-$ 浓度 12,000 mg/L，电流密度 400 mA，分别改变电解时间进行实验，如图 2 所示， $\text{Cl}^-$ 去除率随电解时间增大而增大，60 min 时达到 80%左右，60 min 后  $\text{Cl}^-$ 去除率增加放缓，因此实验采用停留时间 60 min。

确定电解时间为 60 min，入水  $\text{Cl}^-$ 浓度为 12,000 mg/L，电流密度 400 mA，改变进水 PH 研究 PH 对  $\text{Cl}^-$ 去除率的影响，结果如图 3 所示，PH 为 7 时去除率最高。

确定入水 PH 为 7， $\text{Cl}^-$ 浓度 12,000 mg/L，电解时间为 60 min，改变电流密度以研究电流密度对  $\text{Cl}^-$ 去除率的影响。图 4 所示结果，在以上反应条件下，电流密度在 400 mA 时， $\text{Cl}^-$ 去除率即可达到最高，电流密度小于 400 mA 时， $\text{Cl}^-$ 去除率下降，电流密度高于 400 mA 时， $\text{Cl}^-$ 去除率无明显增长。

### 3.2. 复合电极的组分以及表面结构

将负载钌钛催化剂前后的活性炭电极，分别制样，用测定 EDX 和 SEM 以研究组分和表面结构。图 5、图 6 分别为 EDX 和电镜扫描图片。根据图 5 中特征峰显示，Ru 与 Ti 以氧化物形式负载于活性炭上，且比例与制备配比相同为 1:2。图 7 中的 A、B 为负载催化剂前的电极表面特征，可以看出，经活化处理的活性炭电极为多孔状，这能提高微电解过程中电子转移效率，增加反应电子的对数，因此有较强的吸附  $\text{Cl}^-$ 和降解的能力[20] [21]。图 7 中 C、D 为负载催化剂后电极表面特征，可以看出 Ru-Ti 催化剂均匀负载在活性炭表面，且表面存在粗糙龟裂和大量空腔，拥有更大比表面积，在吸附  $\text{Cl}^-$ 的同时高效氧化  $\text{Cl}^-$ 。

### 3.3. 钌钛活性炭复合电极催化机理研究

为更好地研究  $\text{Cl}^-$ 去除的机理，配制  $\text{Cl}^-$ 浓度为 12,000 mg/L 的 NaCl 溶液，通过静态实验，在最佳反应条件下进行多次重复实验，分别分析出水、絮凝沉淀、收集的气体中氯的含量，用来确定  $\text{Cl}^-$ 的去除途径。由图 7 可以直观地看出， $\text{Cl}^-$ 的整体去除率大约 80%左右，其中大部分以气态形式逸出，小部分的  $\text{Cl}^-$ 被复合电极吸附，更小部分通过絮凝去除。

气体主要成分为  $\text{Cl}_2$ ，由此可见去除氯离子途径主要是将氯离子氧化为氯气释放，催化机理如下[15]：

(1) 通过阳极直接对电极上吸附的氯离子催化作用：

阳极反应： $2\text{Cl}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$  (氧化反应)

(2) 上述吸附氯离子的反应是由在电解过程中阳极电极表面产生的一系列中间反应达成，用 xPS 分析处理过高盐度废水后的  $\text{RuO}_2$  和  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  表面发现  $\text{RuO}_3$  缺陷结构并发现表面有两种类型的氯，一种为  $\text{Cl}^-$  离子，一种为  $\text{Cl}$  原子，反应如下：

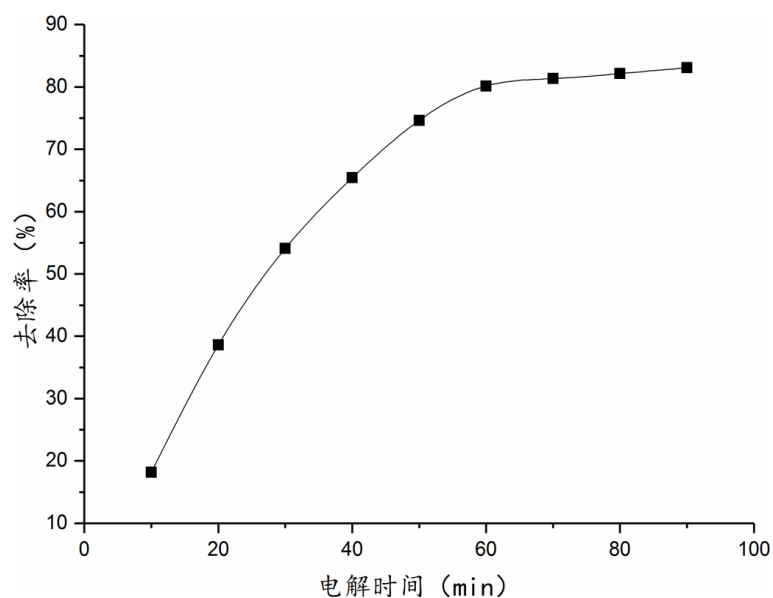


Figure 2. Effect of Electrolytic time on  $\text{Cl}^-$  removal rate

图 2. 电解时间对  $\text{Cl}^-$  去除率的影响

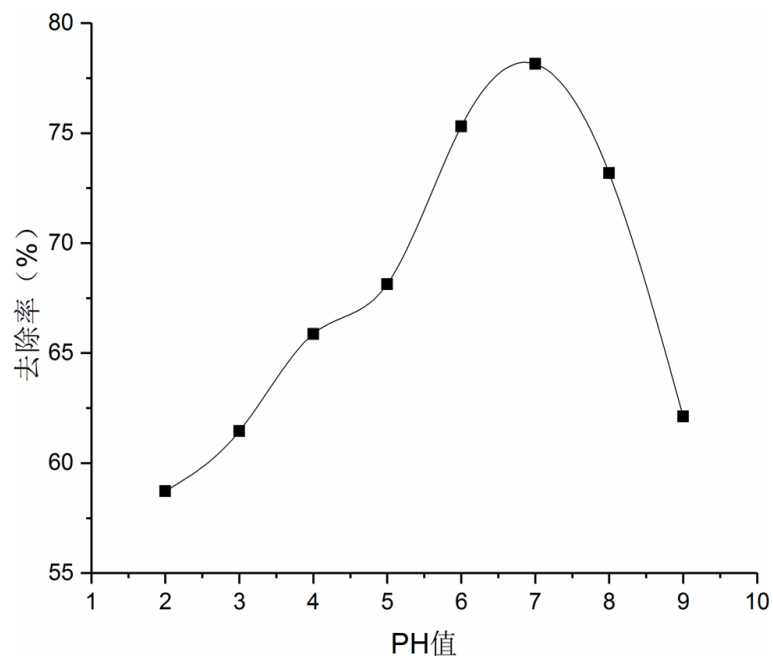


Figure 3. Effect of PH on  $\text{Cl}^-$  removal rate

图 3. PH 值对  $\text{Cl}^-$  去除率的影响

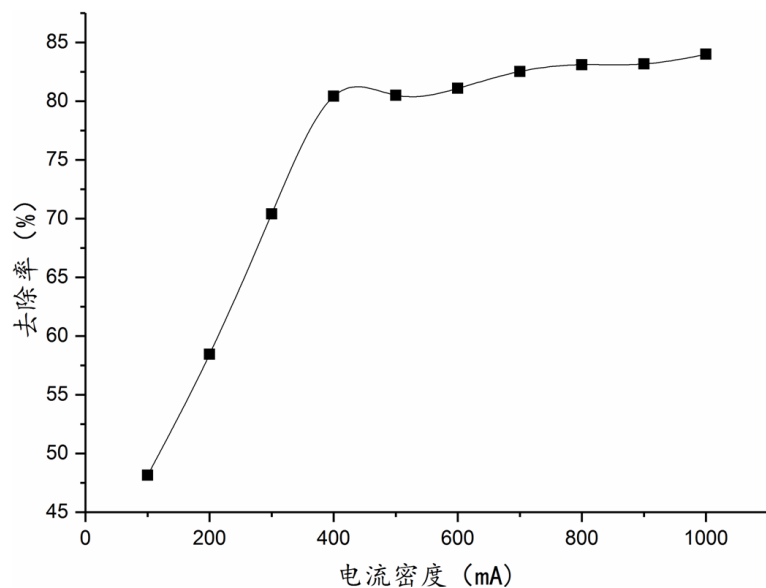


Figure 4. Effect of electric current density on  $\text{Cl}^-$  removal rate

图 4. 电流密度对  $\text{Cl}^-$  去除率的影响

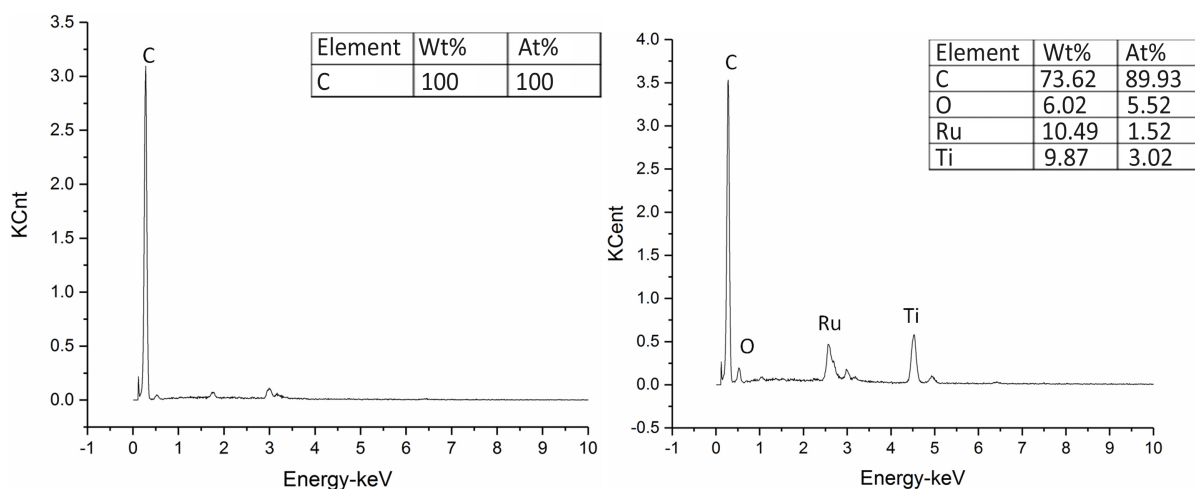
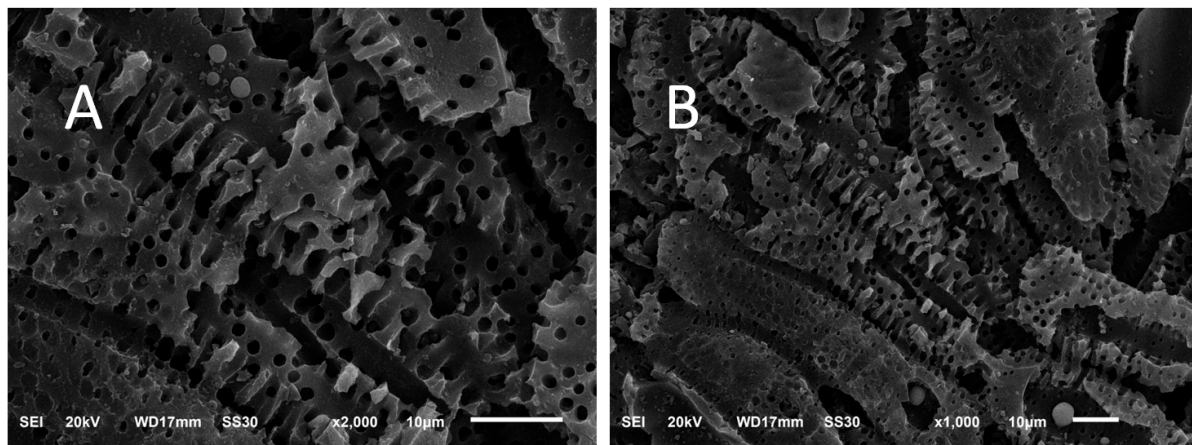
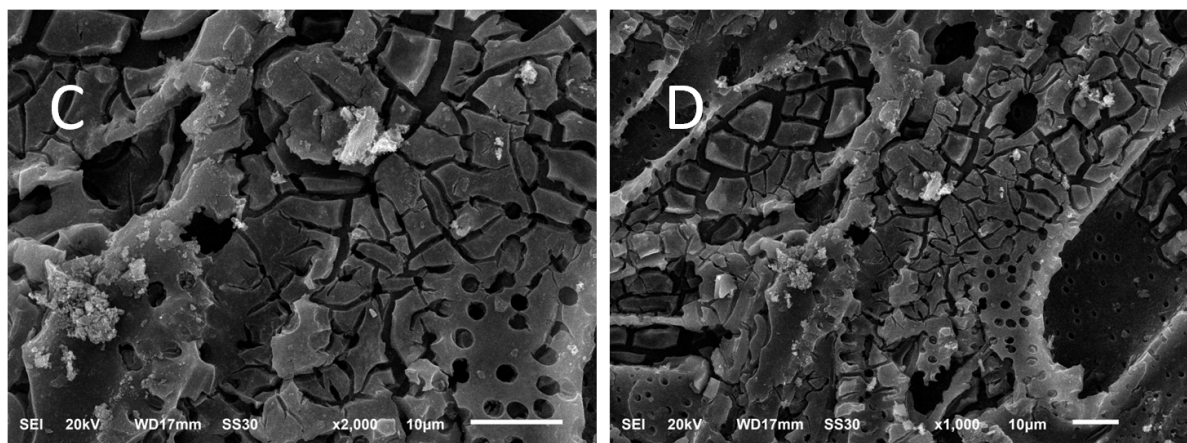


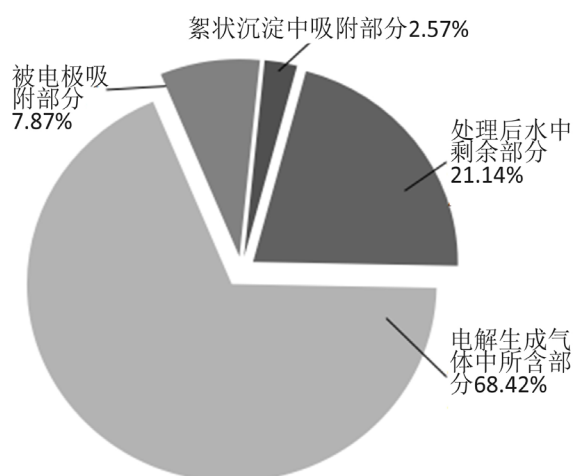
Figure 5. Effect of electric current density on  $\text{Cl}^-$  removal rate

图 5. 电流密度对  $\text{Cl}^-$  去除率的影响

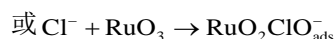
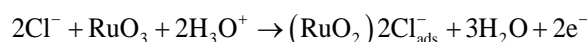




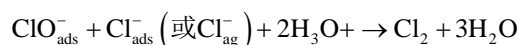
**Figure 6.** SEM photograph of activated carbon and activated carbon with supported Ru and Ti  
**图 6.** 负载 Ru-Ti 催化剂前后活性炭的扫描电镜图片



**Figure 7.**  $\text{Cl}^-$  content percentage in various components  
**图 7.**  $\text{Cl}^-$  在各个组分中的平均分布



随后按



### 3.4. 去除率最高的条件下电极材料的耐久性

通过重复性实验,配置  $\text{Cl}^-$  浓度为 12,000 mg/L 的实验用水 20 份,PH 为 7,电解时间为 60 min 的条件下重复性实验 20 次,EDX 测试如图 8,负载催化剂的阳极成分含量未发生较大变化,反应结果如图 9 所示,可以看出该  $\text{Cl}^-$  去除率稳定在 70% 以上,耐久性高。

### 3.5. 脱硫废水中氯离子的处理

根据以上实验,可以看出该催化电极对氯离子的去除有较好效果,现利用该方法对实际高氯脱硫废水进行处理,采用单因素实验确定的最优反应条件,即 pH 为 7,电解时间为 60 min,电流密度大小为

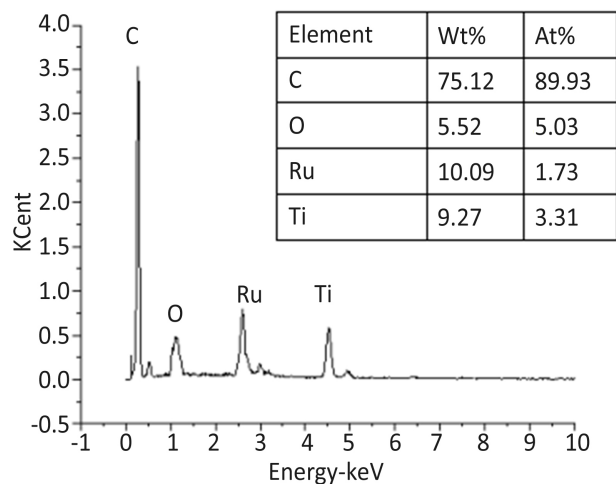


Figure 8. EDS result of activated carbon

图 8. 重复试验后负载催化剂电极的能谱测试结果

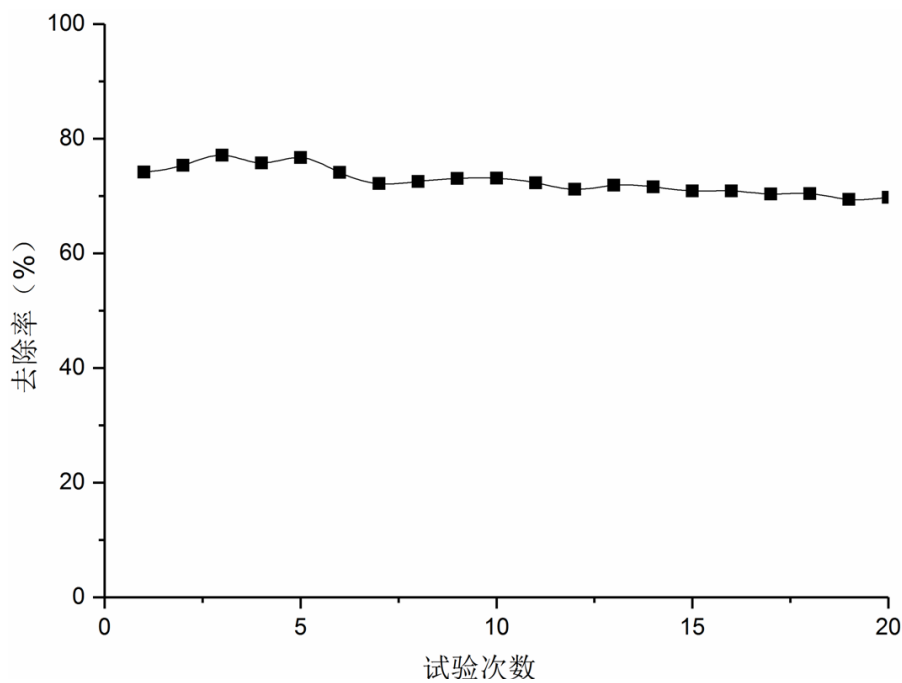


Figure 9.  $\text{Cl}^-$  removal rate correspond to each experiment

图 9. 试验次数对应的  $\text{Cl}^-$  去除率

400 mA, 对出水水质的分析结果见图 10, 反应时间 60 min 时,  $\text{Cl}^-$  去除率为 75%。

#### 4. 结论

(1) 本研究中钌钛复合活性碳电极材料(Ru-Ti-AC)对废水中的  $\text{Cl}^-$  有较好去除效果, 去除途径有电解生成  $\text{Cl}_2$ , 絮凝吸附和电吸附等, 但主要途径为电解生成  $\text{Cl}_2$ 。

(2) 通过 Ru-Ti 氧化物催化剂的催化作用, 大大降低氯离子的氧化过电位, SEM 电镜扫描显示复合电极表面存在许多微孔, 拥有大的比表面积, 在吸附氯离子的同时高效氧化废水中的  $\text{Cl}^-$ , EDX 结果显示, 电极相中含有 NaCl, 电极对 NaCl 有较强的吸附能力。



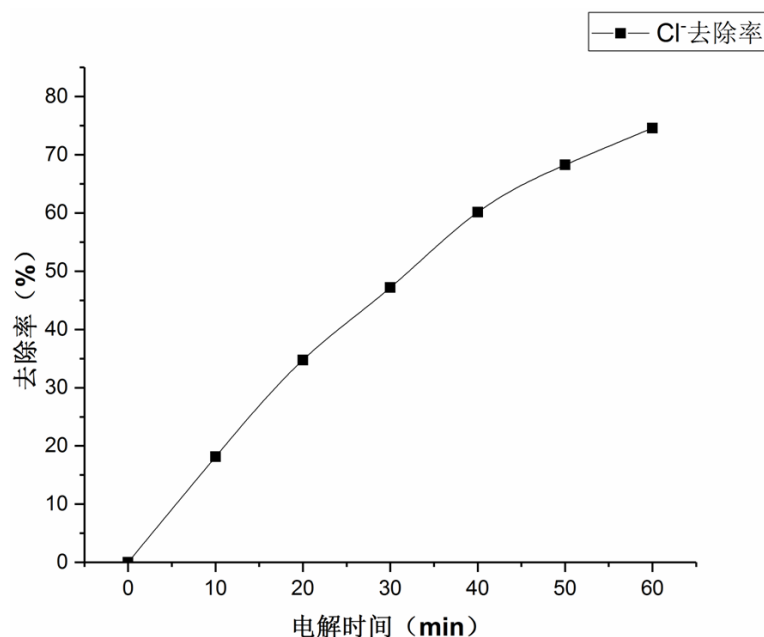


Figure 10.  $\text{Cl}^-$  removal rate reality FGD wastewater

图 10. 实际脱硫废水的  $\text{Cl}^-$  去除效率

(3) 此种钌钛活性炭复合电极材料(Ru-Ti-AC)对实际高盐废水也有较好的处理效果, 高盐脱硫废水在最佳条件下  $\text{Cl}^-$  去除率能达到 75% 以上。

(4) 针对高氯废水的处理, 此种工艺流程简洁, 处理时间短, 是生物处理前预处理较理想的处理方法。

## 参考文献 (References)

- [1] 郭春梅, 陈进富. 离子交换树脂再生废水回用处理模拟试验研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 50-53.
- [2] Lv, L., Sun, P., Gu, Z., Du, H., Pang, X., Tao, X., Xu, R. and Xu, L. (2009) Removal of Chlorine Ion from Aqueous Solution by ZnAl- $\text{NO}_3$  Layered Double Hydroxides as Anion-Exchanger. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1444-1449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.114>
- [3] 胡静, 吕亮. 镁铝水滑石去除氯离子性能研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(6): 59-61.
- [4] 徐建国, 尹华. 海水淡化反渗透膜技术的最新进展和应用[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(2): 99-105.
- [5] 张建明. 电吸附除盐技术在某纺织集团的工程应用[J]. 工业水处理, 2015(3): 100-102.
- [6] Gao, W., Smith, D.W. and Sego, D.C. (2000) Freezing Temperatures of Freely Falling Industrial Wastewater Droplets. *Journal of Cold Regions Engineering*, **14**, 101-118. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0887-381X\(2000\)14:3\(101\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0887-381X(2000)14:3(101))
- [7] Gao, W., Smith, D.W. and Sego, D.C. (2004) Release of Contaminants from Melting Spray Ice of Industrial Wastewaters. *Journal of Cold Regions Engineering*, **18**, 35-51. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0887-381X\(2004\)18:1\(35\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0887-381X(2004)18:1(35))
- [8] 周贵忠, 王绚. 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.
- [9] 化娜丽, 路帅. 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.
- [10] 茹振修, 王颖, 王化军, 等. 焦化废水除盐深度处理试验研究[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(2): 65-69.
- [11] 何毅, 苏鹤祥, 李光明, 等. 纳滤膜在染料工业脱盐浓缩中的应用[J]. 水处理技术, 2005(2): 73-76.
- [12] 崔馨心, 谢海燕, 肖乐, 等. 电吸附对水中盐类、氨氮、COD 的去除效果分[J]. 环境工程学报, 2013, 7(12): 4805-4810.
- [13] 魏杰. 钛基氧化物电极的制备及其在水处理中的应用[J]. 环境保护科学, 2002, 28(4): 10-12.
- [14] 张招贤. 涂层钛电极[M]. 北京: 北京冶金工业出版社, 2014: 105-106, 213-217.
- [15] 方度, 蒋兰荪, 等. 氯碱工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 69-97.

- [16] 王麒钧, 王麒宁. 一种活性炭篮作阳极电化学降解有机废水的方法及装置: 201210398371.0 [P]. 2012.10.19 [2017.6.20]. [IPC 号]C02F1/461;C02F1/463;C02F1/72.
- [17] 柴立元, 孙竹梅, 舒余德, 等. 一种三维电极电吸附去除硫酸体系氯离子: 201610392863.7 [P]. 2016.06.06[2017.6.20].
- [18] Yang, X. (2009) Interior Microelectrolysis Oxidation of Polyester Wastewater and Its Treatment Technology. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 480-485.
- [19] Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., *et al.* (2003) A Combined Electrochemical-Irradiation Treatment of Highly Colored and Polluted Industrial Wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**, 657-663.
- [20] 刘咏, 赵仕林, 叶宣宏. pH 对电解处理垃圾渗滤液的影响[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 653-658.
- [21] Gao, P., Chen, X., Shen, F., *et al.* (2005) Removal of Chromium from Wastewater by Combined Electro-Coagulation Electroflotation without a Filter. *Separation and Purification Technology*, **43**, 117-123.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.10.008>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [hjctet@hanspub.org](mailto:hjctet@hanspub.org)