

引文格式:李栋,王怡洲,毕瑞,等. 基于高级氧化技术的污酸废水除氯性能与机制研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 78-86.
LI Dong, WANG Yizhou, BI Rui, et al. Study on the performance and mechanism of the removal of Cl^- from acidic wastewater based on advanced oxidation process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 78-86.

基于高级氧化技术的污酸废水除氯性能与机制研究

李栋¹, 王怡洲², 毕瑞², 窦文月²

(1. 徐州生物工程职业技术学院 生态环境学院, 江苏 徐州 221006;

2. 徐州工程学院 环境工程学院, 江苏 徐州 221018)

[摘要] 氯离子(Cl^-)的高效脱除是有色冶金污酸废水资源化领域的一项瓶颈难题。近年来,高级氧化技术在废水除氯方面表现出极大的应用潜力,本文围绕二氧化铅(PbO_2)、铋酸钠(NaBiO_3)和过硫酸氢钾(PMS)三种强氧化剂的除氯效率、机制、成本和运营管理展开了对比分析,指出 PbO_2 、 NaBiO_3 和PMS的投加量分别为理论值的4、1.5及1.5倍,反应温度分别为50、20和60℃时,剩余 Cl^- 浓度低于200 mg/L,达到污酸回用的要求。将除氯固体产物与氯气吸收液混合反应,实现了 PbO_2 和 NaBiO_3 的再生,再生药剂5次循环试验的除氯效率高于90%。 PbO_2 、 NaBiO_3 和PMS除氯过程涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)、氯自由基($\cdot\text{Cl}$)等高活性中间物种的参与,其中直接氧化、 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 间接氧化对PMS脱氯的贡献分别约为84%、9%和7%。综合评价实际应用价值, NaBiO_3 因其可再生、副产物回收价值高且反应温度低,在成本和能耗方面更具优势,PMS因未引入杂质,在操作管理方面更为简单。

[关键词] 脱除氯离子; 强酸性废水; 二氧化铅; 铋酸钠; 过硫酸氢钾(PMS); 高级氧化

[中图分类号] X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2024)05-0078-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.011

我国是有色金属生产和消费大国^[1],有色冶金过程烟气净化工序产生的污酸废水年排放量高达2000万t,且呈逐年递增的趋势^[2-3]。此类型废水酸度高,含有大量重金属及氟、氯、砷等杂质^[4-8],其处理一直是行业性环保难题。中和沉淀技术作为污酸处理常用手段,存在危废中和渣(石膏渣、磷酸钙渣)产量大等问题,且会造成硫酸(H_2SO_4)等资源的浪费^[9-11]。近年来,污酸资源化技术引起了学术界的广泛关注,该技术涉及在选择性脱除氟、氯、砷及

重金属等污染物的前提下,将污酸以稀 H_2SO_4 的形式进行回用,这不仅避免了危废渣的产生,也实现了污酸中有价资源的回收。

目前有关废水中砷、氟和重金属脱除技术的研究应用已趋近成熟^[12-15],而强酸性介质中氯离子(Cl^-)的选择性去除方法相对匮乏。回用污酸中 Cl^- 的不断积累严重腐蚀设备管道,并降低产品质量稳定性,因此,污酸回用之前的除氯工序尤为重要。传统的铜渣沉淀法^[16-17]和氧化铋(Bi_2O_3)沉淀法^[18-19]具有操作简单、反应条件温和等优势,已被尝试应用于污酸除氯过程,但仍存在药剂投加量高、效率有限的问题。近年来,有学者提出了基于高级氧化技术的除氯新方法,如 $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(II)$ /紫外(UV)氧化沉淀法^[20]、 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$ 氧化沉淀法^[21]、过硫酸盐(PMS)氧化法^[22]、铋酸钠(NaBiO_3)氧化法^[23]、二氧化铅(PbO_2)氧化法^[24]等,这些方法借助羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和氯自由基($\cdot\text{Cl}$)等高活性中间

[收稿日期] 2024-03-02

[第一作者] 李栋(1993—),男,山东淄博人,硕士,助教,主要从事水环境监测与治理方面的研究。

[通信作者] 窦文月(1994—),女,河北沧州人,博士,讲师,主要从事工业废水治理与资源化研究。

[基金项目] 国家自然科学基金青年科学基金项目(52300107);江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究项目(23KJB610016);徐州生物工程职业技术学院自然科学基金项目(XSZR202201)。

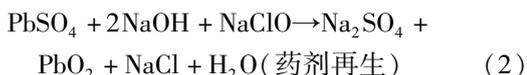
物种,将 Cl^- 以氯气 (Cl_2) 的形式氧化脱除。其中, PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 不需要 UV 参与,显示出更高的应用价值。

本文系统研究了 PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 等 3 种除氯药剂的除氯效率与药剂投加量、温度、 H_2SO_4 浓度、初始 Cl^- 浓度和反应时间的影响规律,探讨了三者的除氯机制,并从药剂回收、处理成本、运营管理等方面综合评价了这 3 种除氯药剂在污酸除氯领域的应用价值。

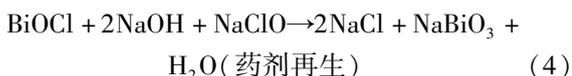
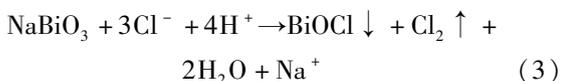
1 试验部分

1.1 试验原理

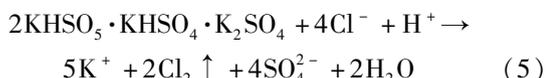
1) PbO_2 除氯机理见式(1)~(2)。



2) NaBiO_3 除氯机理见式(3)~(4)。



3) PMS ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) 除氯机理见式(5)。



1.2 试验试剂及仪器

试验用到的试剂氯化钠 (NaCl , 分析纯, 99.5%)、硫酸 (H_2SO_4 , 98%)、二氧化铅 (PbO_2 , 分析纯, $\geq 97\%$)、铋酸钠二水合物 ($\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 85%)、过硫酸氢钾复合盐 ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, PMS, 42%~46%)、硫化钠九水合物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, $\geq 98\%$)、氢氧化钠 (NaOH , 97%)、柠檬酸三钠二水合物 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, DMPO)、硝基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, NB)、酚酞 (98%)、硝酸 (HNO_3 , 63%)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, EtOH, 99.7%)、铋标准溶液 (1 mg/mL) 和铅标准溶液 (1 mg/mL), 均购于国药集团化学试剂有限公司; 氮气 (N_2 , 99.999%) 购于南京特种气体有限公司。

试验用到的仪器包括: 电子天平 (CP214, OHAUS, USA), 超纯水系统 (IQ7003, Millipore,

USA), 电磁搅拌机 (SN-MS-9D, 上海尚仪), 电热恒温鼓风干燥箱 (LC-101-2B, 力辰科技), 循环水真空泵 (SHZ-S, 析牛科技), 离子计 (PXSJ-216F, 上海雷磁), X 射线衍射仪 (XRD) (X'Pert PRO MPD, PANalytical, Holland), 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) (NexION 300X, PerkinElmer, USA) 和电子自旋共振波谱仪 (ESR) (E500, Bruker EleXsys, Germany)。

1.3 Cl^- 去除试验

称取一定质量的 H_2SO_4 , 投加至一定体积去离子水中, 待温度冷却至室温后, 继续投加一定质量 NaCl , 配制成除氯试验所需模拟污酸废水。除氯试验于图 1 所示反应器中进行。首先在 400 r/min 转速下向模拟污酸废水中投加一定质量的 PbO_2 、 NaBiO_3 或 PMS, 立即密闭反应器并打开曝气装置, 除氯过程中产生的 Cl_2 随 N_2 经由管道通入 NaOH 吸收液 (1 M, 20 mL)。依次探究不同理论药剂投加量倍数 (1、1.5、2、3、4 和 5)、温度 (10、20、30、40、50、60、70 和 80 $^\circ\text{C}$)、 H_2SO_4 浓度 (50、75、100、125、150、175、200、225、250、275 和 300 g/L)、初始 Cl^- 浓度 (500、1 000、2 000、3 000、4 000、5 000、6 000、7 000、8 000、9 000 和 10 000 mg/L) 和反应时间 (5、10、15、20、25、30、35、40、50 和 60 min) 对除氯效率的影响。在除氯过程中, 每隔一定时间取 2.00 mL 样品, 并经由 0.22 μm 醋酸纤维膜过滤, 以进行后续 Cl^- 和剩余药剂离子浓度的测定。

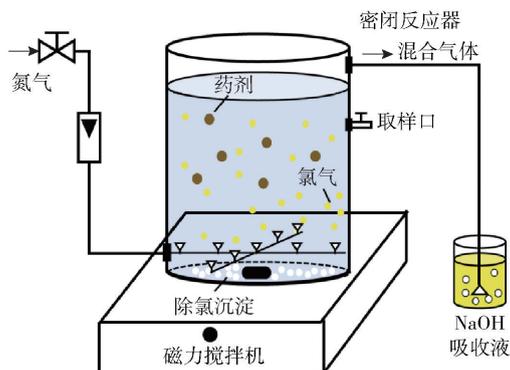


图 1 氯离子去除试验反应器示意图

Fig. 1 Sketch map of the reactor for the removal of Cl^-

采用真空过滤手段将除氯沉淀物与净化液分离, 并在鼓风干燥箱内于 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h, 对固体

产物的化学组成进行表征分析。净化液中残留的 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 通过投加一定质量 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 进行去除,硫化产物经过滤、洗涤、干燥后进行后续表征。

1.4 除氯药剂再生及循环试验

将 PbO_2 及 $NaBiO_3$ 除氯固体产物与吸收 Cl_2 后的 $NaOH$ 溶液相混合(根据式(2)和(4)),反应一段时间后采用真空过滤手段实现固液分离,所得固体经洗涤、干燥后进行晶体结构表征,并于下一轮除氯工序中循环使用。

1.5 表征方法

采用 ICP-OES 测定净化液中剩余 Pb^{2+} 及 Bi^{3+} 的浓度。采用 XRD 分析除氯固体产物的物相结构及晶体组成。采用 ESR 分析除氯过程中活性自由基种类。采用离子选择电极标准加入法测定 Cl^- 浓度前需确定电极斜率,测定步骤如下:首先,向 25 mL 由 $NaCl$ 和去离子水制备的 Cl^- 标准溶液(10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 和 10^{-4} M)中加入 5 mL 由 $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ 和 HNO_3 制备的总离子强度调节缓冲液(TISAB, 128 g/L, pH = 5.0),并向该混合液中加入去离子水至 50 mL。随后,将氯电极与参比电极插入上述溶液,在 300 r/min 转速下搅拌 3 min 后记录电势值 E ,并将其记录为 $P[Cl^-]$ 的函数。由此,可测得氯电极斜率为 43.89。

模拟废酸样品中 Cl^- 浓度测定步骤如下:①将 1.00 mL 样品、10 mL 去离子水和 0.50 mL 酚酞指示剂(1 g/L,乙醇溶剂)在 50 mL 烧杯中混合;②将一定体积 $NaOH$ 溶液(8 g/L)加入烧杯中,直到溶液变成浅粉色;③将 TISAB(5.00 mL)加入烧杯中,并用去离子水将混合溶液稀释至 50 mL;④将氯电极和参比电极浸入上述稀释液中,搅拌 3 min 后将电势值记录为 E_1 ;⑤取 Cl^- 标准溶液(0.1 M)0.50 mL 加入上述溶液中,继续搅拌 3 min 后,将最终电位值记录为 E_2 。最终稀释溶液中 Cl^- 浓度可以根据式(6)计算得出。

$$[Cl^-] = \frac{35.5}{10^{(E_1 - E_2)/43.89} - 1} \text{ mg/L} \quad (6)$$

2 结果分析与讨论

2.1 除氯效率对比

2.1.1 药剂投加量对除氯效率的影响

由式(1)、(3)和(5)可知, PbO_2 、 $NaBiO_3$ 和 PMS 与 Cl^- 的理论物质的量比分别为 1:2、1:3 和 1:4。

在 H_2SO_4 浓度 200 g/L、初始 Cl^- 浓度 2 000 mg/L、反应温度 60 °C 的条件下反应 30 min 后, Cl^- 去除率随理论物质的量比倍数的变化如图 2 所示。在理论投加量条件下, PbO_2 、 $NaBiO_3$ 和 PMS 的除氯效率分别为 39.7%、85.6% 和 67.1%;随着投加量的增加,三者的除氯效率均得到了显著提高。为满足剩余 Cl^- 浓度低于 200 mg/L 的污酸回用要求, PbO_2 、 $NaBiO_3$ 和 PMS 的投加量应分别是理论值的 4、1.5 及 1.5 倍,即 $n(PbO_2):n(Cl^-) = 2:1$, $n(NaBiO_3):n(Cl^-) = 1:2$, $n(PMS):n(Cl^-) = 3:8$, 此时除氯效率分别为 93.7%、96.1% 和 90.3%。可以看出,在上述反应条件下, $NaBiO_3$ 和 PMS 的药剂利用率明显高于 PbO_2 。

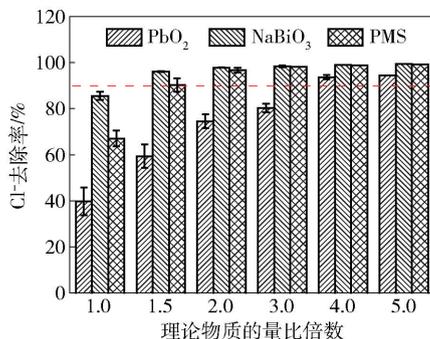


图 2 药剂投加量对除氯效率的影响

Fig. 2 The effect of reagent dosage on the removal efficiency of Cl^-

2.1.2 温度对除氯效率的影响

在上述药剂投加量下, Cl^- 去除率随温度的变化如图 3 所示。当温度低于 30 °C 时, PbO_2 的除氯效率不足 40%, 而当温度上升至 50 °C 时, Cl^- 去除率显著提高至 90% 以上, 随后趋于稳定; 随着温度的上升, $NaBiO_3$ 的除氯效率呈现出先上升后下降的趋势, 这可能是由于高温下 $NaBiO_3$ 发生自分解造成的^[23], 但整体变化趋势不明显, Cl^- 去除率始终介于 88% ~ 98% 之间; 对于 PMS 而言, 随着温度的升高, Cl^- 去除率由 80.5% 缓慢上升至 92.9%, 这是由于高温对 PMS 有一定的活化作用^[24-25]。

可以看出, PbO_2 不适合处理低温废水, 而 $NaBiO_3$ 和 PMS 对于温度的适应范围较宽。因此, 为满足剩余 Cl^- 浓度低于 200 mg/L 的污酸回用要求, 同时尽可能降低能耗, 后续试验中 PbO_2 、 $NaBiO_3$ 和 PMS 的反应温度分别确定为 50、20 和 60 °C。

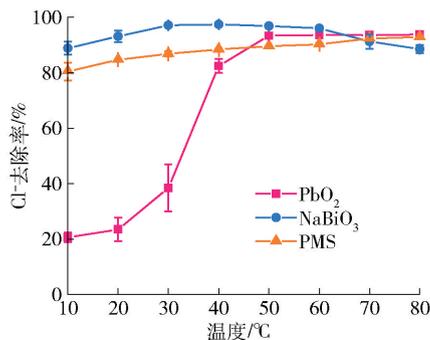


图3 温度对除氯效率的影响

Fig. 3 The effect of temperature on the removal efficiency of Cl⁻

2.1.3 H₂SO₄浓度对除氯效率的影响

在上述试验所确定的反应条件下, Cl⁻去除率随 H₂SO₄浓度的变化趋势如图4所示。当 H₂SO₄浓度不足 100 g/L 时, PbO₂的除氯效率低于 70%, 而随着 H₂SO₄浓度升高到 150 g/L, Cl⁻去除率急剧提高至 90% 以上, 随后缓慢增加直至稳定。由式(1)可知, H⁺参与了 PbO₂对 Cl⁻的氧化反应, 因此, H₂SO₄浓度升高能够显著促进 PbO₂对 Cl⁻的去除。

NaBiO₃表现出与 PbO₂截然相反的变化趋势, 当 H₂SO₄浓度小于 100 g/L 时, 其除氯效率始终高于 97%, 而随着 H₂SO₄浓度继续升高, Cl⁻去除率开始出现下降趋势, 当 H₂SO₄浓度超过 250 g/L 时, Cl⁻去除率下降至 90% 以下, 这可能是由于 NaBiO₃在过高的酸度下发生了自分解^[23]。

对于 PMS, Cl⁻去除率随着 H₂SO₄浓度的升高一直呈现上升趋势, 这与 PbO₂类似, 都是由于 H⁺参与了 Cl⁻的氧化反应, 当 H₂SO₄浓度超过 200 g/L 时, PMS 的除氯效率达到 90% 以上。

由此可以看出, PbO₂不适用于 H₂SO₄浓度低于 100 g/L 的废水; NaBiO₃对 H₂SO₄浓度的适应范围较广, 但尽量应控制在 250 g/L 以下; PMS 对 H₂SO₄浓度的适应范围也较广, 但其对 Cl⁻的脱除能力在较高的 H₂SO₄浓度下更强。因此, 后续试验选择在 H₂SO₄浓度为 200 g/L 的条件下进行, 此时 PbO₂、NaBiO₃和 PMS 的除氯效率均在 90% 以上。

2.1.4 初始 Cl⁻浓度对除氯效率的影响

初始 Cl⁻浓度对除氯效率和剩余 Cl⁻浓度的影响如图5所示。PbO₂和 NaBiO₃的除氯效率受初始 Cl⁻浓度的影响不大, 均保持在 92% ~ 95% 范围内,

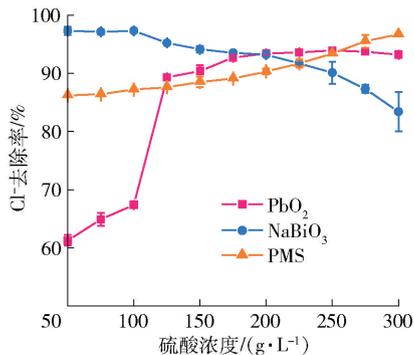
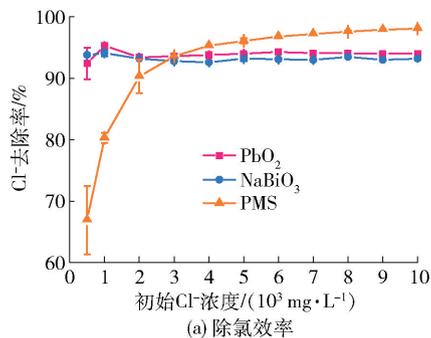


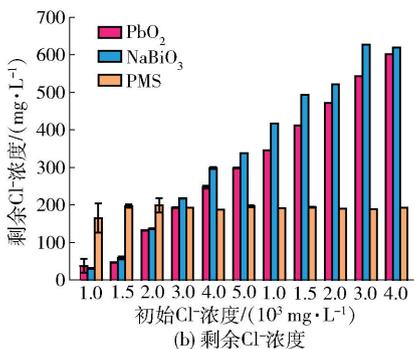
图4 硫酸浓度对除氯效率的影响

Fig. 4 The effect of sulfuric acid concentration on the removal efficiency of Cl⁻

而剩余 Cl⁻浓度则随着初始 Cl⁻浓度的升高而呈上升趋势; PMS 对于 Cl⁻的去除率随初始 Cl⁻浓度的升高而显著升高, 当初始 Cl⁻浓度从 500 增加至 10 000 mg/L 时, Cl⁻去除率由 66.9% 迅速提高至 98.1%, 而剩余 Cl⁻浓度始终低于 200 mg/L。



(a) 除氯效率



(b) 剩余Cl⁻浓度

图5 初始 Cl⁻浓度对除氯效率及剩余 Cl⁻浓度的影响Fig. 5 The effect of initial Cl⁻ concentration on the removal efficiency of Cl⁻ and the residual concentration of Cl⁻

由此可知, PMS 对于废水初始 Cl⁻浓度的适应

范围更广,当初始 Cl^- 浓度较高时,建议采用 PMS 作为除氯药剂,以满足剩余 Cl^- 浓度低于 200 mg/L 的污酸回用要求。鉴于此,后续试验在初始 Cl^- 浓度为 2 000 mg/L 的条件下进行,此时 PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 处理后剩余 Cl^- 浓度均低于 200 mg/L。

2.1.5 反应时间对除氯效率的影响

在上述优化的反应条件下,进一步考察了除氯效率随反应时间的变化情况。如图 6 所示,在反应初期, PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 的除氯效率均随反应时间的增长而升高;而在 30 min 后,随着反应时间的进一步延长,三者的除氯效率不再发生明显变化。因此,优选 PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 的反应时间分别为 30、25 和 15 min,以满足剩余 Cl^- 浓度低于 200 mg/L 的需求。

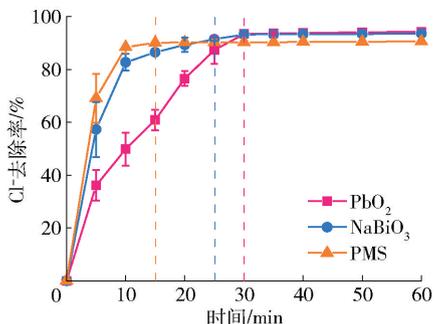


图 6 反应时间对除氯效率的影响

Fig. 6 The effect of reaction time on the removal efficiency of Cl^-

2.1.6 剩余药剂离子的去除

除氯反应完成后,剩余 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 浓度分别为 7.3 mg/L 和 109.5 mg/L, PMS 未引入新的杂质。对此,分别向 PbO_2 和 NaBiO_3 反应后的净化液中投加 0.001 和 0.02 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 在室温下反应 5 min, 将剩余 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 以硫化物的形式去除(式(7)和(8))。反应完成后,剩余 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 浓度分别降至 0.78 和 1.01 mg/L, 可在后续重金属脱除工序中被进一步去除。由于 Na_2S 与 H^+ 反应会释放 H_2S 气体, 为了防止二次污染, 在硫化反应完成后, 继续向溶液中通入空气 10 min, 以确保残留 H_2S 气体排净。

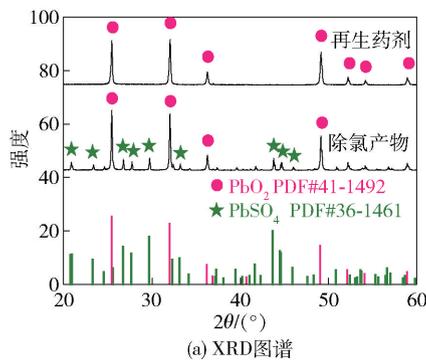


2.2 药剂的再生与回用

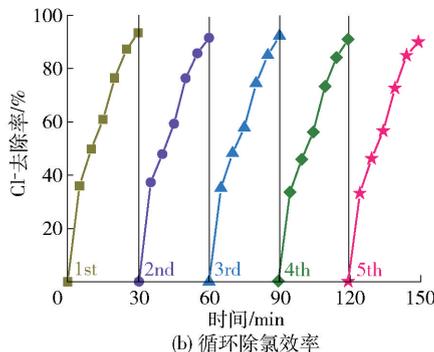
2.2.1 PbO_2 的再生与回用

将 PbO_2 除氯固体产物与吸收 Cl_2 后的 NaOH 溶

液混合反应 30 min 进行药剂再生。 PbO_2 除氯产物和再生药剂的 XRD 谱图如图 7(a) 所示, 除氯产物的物相组成为 PbO_2 和 PbSO_4 , 表明部分 PbO_2 未参与反应, 反应生成的 Pb^{2+} 与硫酸根离子迅速结合成 PbSO_4 沉淀析出。再生反应后, XRD 谱图中仅观察到 PbO_2 的特征衍射峰, 表明再生过程中 PbSO_4 与 NaOH 和 NaClO 充分反应转化成 PbO_2 , 再生效率接近 100%。再生后 PbO_2 的循环除氯性能如图 7(b) 所示, 结果表明 5 次循环后除氯效率仍能达到 90% 以上, 但由于过滤、再生等环节会造成部分药剂的损失, 不可避免地导致多次循环试验后除氯效率的轻微降低。因此, 在实际应用中, 可通过补充新鲜 PbO_2 药剂来保证除氯效率。



(a) XRD 图谱



(b) 循环除氯效率

图 7 PbO_2 除氯和再生产物 XRD 谱图及循环除氯效率

Fig. 7 XRD spectra for the products from chloride removal and regeneration of PbO_2 and the cycle Cl^- -removal efficiency

2.2.2 NaBiO_3 的再生与回用

将 NaBiO_3 除氯固体产物与吸收 Cl_2 后的 NaOH 溶液混合反应 30 min, 除氯产物和再生药剂的 XRD 谱图如图 8(a) 所示。结果表明, 除氯产物的物相组成为 BiOCl , 即 Cl^- 以 Cl_2 气体和 BiOCl 沉淀两种形

式从溶液中去掉;再生处理后,所得再生药剂的特征衍射峰与 NaBiO₃ 标准物质的特征衍射峰相吻合,即 BiOCl 固体在吸收 Cl₂ 后的 NaOH 溶液中与 OH⁻ 和 ClO⁻ 反应进一步转化为难溶于水的 NaBiO₃。由于除氯残液中剩余 Bi³⁺ 以 Bi₂S₃ 的形式被去除,使得再生 NaBiO₃ 质量仅为原质量的 95.2%,因此在每次循环除氯试验前应向再生 NaBiO₃ 中补充适量新鲜药剂。由图 8(b)可知,再生 NaBiO₃ 的 5 次循环除氯效率均超过 90%,具有良好的除氯性能。

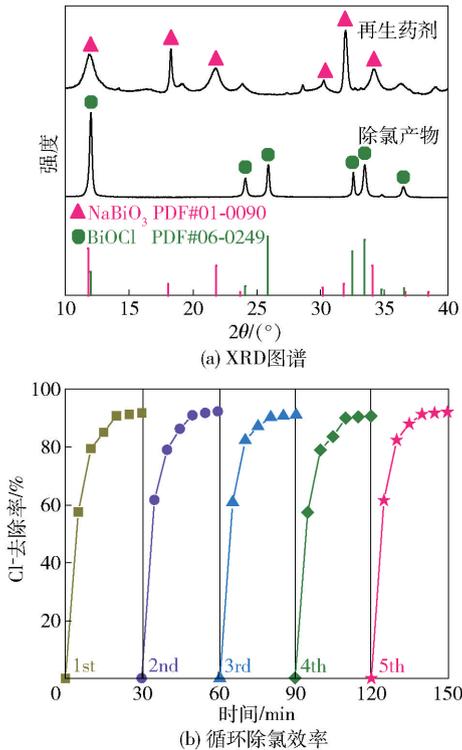


图 8 NaBiO₃ 除氯和再生产物 XRD 谱图及循环除氯效率

Fig. 8 XRD spectra for the products from chloride removal and regeneration of NaBiO₃ (a) and the cycle Cl⁻-removal efficiency (b)

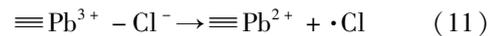
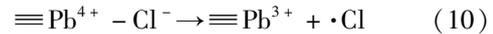
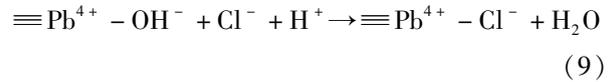
3 除氯机制

3.1 PbO₂ 除氯机制

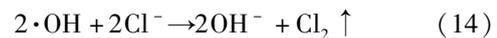
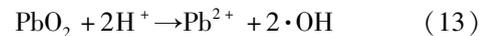
PbO₂ 对 Cl⁻ 的去除途径可分为两条,即表面氧化和·OH 氧化路径^[24]。其中,表面氧化机制为:① Cl⁻ 吸附在 PbO₂ 表面形成 ≡Pb⁴⁺-Cl⁻ (式(9));② Cl⁻ 所带电子转移,将 Pb 还原为 ≡Pb³⁺ 及 ≡Pb²⁺,同时 Cl⁻ 本身被氧化为·Cl (式(10)和

(11));③新生·Cl 互相结合生成 Cl₂ (式(12)),脱附后逸出。·OH 氧化机制为:① PbO₂ 将溶液中的 OH⁻ 直接氧化为·OH (式(13));②·OH 将 Cl⁻ 进一步氧化为 Cl₂ (式(14)),脱附后逸出。根据式(15),上述过程中产生的 Pb²⁺ 将和 SO₄²⁻ 结合生成 PbSO₄ 沉淀。

表面氧化机制

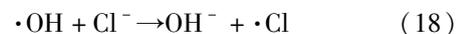
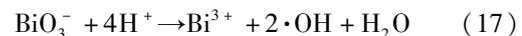
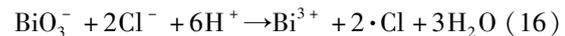


·OH 氧化机制



3.2 NaBiO₃ 除氯机制

NaBiO₃ 可将 Cl⁻ 以 BiOCl 和 Cl₂ 两种形态进行去除^[22],其机制如下所述:①具备极强氧化性的 NaBiO₃ 将 Cl⁻ 和 OH⁻ 直接氧化为·Cl 和·OH,同时 BiO₃⁻ 被还原为 Bi³⁺ (式(16)和(17));②·OH 继续将 Cl⁻ 氧化为·Cl (式(18));③大量·Cl 结合形成 Cl₂ (式(12)),脱附后逸出。剩余 Bi³⁺ 和 Cl⁻ 依次发生络合-水解-沉淀反应 (式(19)和(20)),生成 BiOCl 沉淀。



3.3 PMS 除氯机制

目前有关 PMS 除氯机制的系统研究鲜有报道,因此,围绕 PMS 除氯机制展开深入分析。如图9(a)所示,从反应初期体系的 ESR 表征结果观察到 5,5-二甲基-2-吡咯烷酮-N-氧基 (C₆H₁₀NO₂, DMPOX) 的七重特征峰,DMPOX 是自由基捕获剂 DMPO 被强氧化性物质直接氧化的产物,表明 PMS 具备将 Cl⁻ 直接氧化的能力。在反应 10 min 后观察到分别代表·OH 和硫酸根自由基 (·SO₄⁻) 的四重及六重峰,这说明除上述直接氧化路径外,·OH 和·SO₄⁻ 的间接氧化反应可能也在 Cl⁻ 的去除过程中扮演着重要角

色。为验证该猜想,进行了自由基掩蔽试验,结果如图9(b)所示。当·OH被NB掩蔽时,反应15 min后Cl⁻去除率由90.2%降低至81.9%,当·OH和·SO₄⁻同时被EtOH掩蔽时,Cl⁻去除率进一步降低至75.6%,表明·OH和·SO₄⁻的间接氧化作用在除氯过程中发挥了一定作用,是反应过程的关键中间物种。经计算可知,PMS直接氧化、·OH间接氧化和·SO₄⁻间接氧化对Cl⁻去除的贡献率分别约为84%、9%和7%。

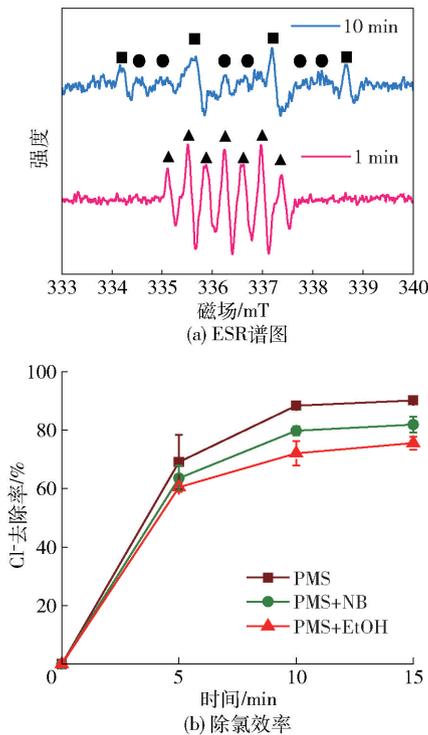
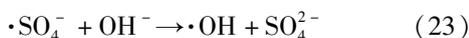
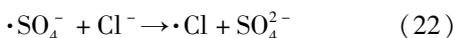


图9 PMS除氯体系ESR谱图及自由基掩蔽试验除氯效率

Fig. 9 ESR spectra for the system of the removal of chloride by PMS and the removal efficiency of Cl⁻ in the free radical masking experiments

由此可知,PMS可对Cl⁻进行直接和间接氧化,具体如式(21)、(22)和(23)所示,生成的大量·Cl结合成Cl₂逸散释放(式(12))。



4 成本及运营管理分析

由表1可知,PbO₂、NaBiO₃及PMS3种除氯方

法的一次性投入分别约为1855、670和39元/m³。PMS具有低投加量和极低价格的优势,然而受限于PMS的不可再生性,其综合成本远高于PbO₂和NaBiO₃。NaBiO₃除氯过程的副产物Bi₂S₃具有较高的回收价值,额外收益使得NaBiO₃除氯成本较低。

此外,实际除氯过程还需考虑热能的消耗。NaBiO₃除氯反应在常温下即可进行,因此,NaBiO₃在能耗成本方面也最具优势。

在运行管理方面,PMS不会向反应体系中引入其他杂质,Cl⁻仅以Cl₂气体的形式去除,因此不需要额外的后续处理,工艺流程更加简单。同时PMS具有更短的反应时间,可有效缩短处理设施的水力停留时间以及设备尺寸。

表1 PbO₂、NaBiO₃及PMS除氯方法支出与收益
Table 1 Cost and profit of the methods for the removal of Cl⁻ by PbO₂, NaBiO₃ or PMS

方法	投入及产出	名称	数量/(kg·m ⁻³)	支出(收益)/(元·m ⁻³)
PbO ₂ 除氯	投入	新鲜 PbO ₂	26.930	-1 855.100
		NaOH	8.000	-16.000
	产生	Na ₂ S	0.005	-0.013
		再生 PbO ₂	26.811	+1 881.670
	合计			-18.693
NaBiO ₃ 除氯	投入	新鲜 NaBiO ₃	7.887	-670.422
		NaOH	8.000	-16.000
	产生	Na ₂ S	0.122	-0.329
		再生 NaBiO ₃	7.512	+638.520
	合计			+5.369
PMS除氯	投入	新鲜 PMS	12.972	-38.916
		NaOH	8.000	-16.000
	产生	漂白剂	20.000	+16.000
合计			-38.916	

注:符号“-”代表支出,符号“+”代表收益;上述表格所涉及PbO₂、NaOH、Na₂S、PbS、NaBiO₃、Bi₂S₃、PMS和漂白剂的价格分别为70 000、2 000、2 700、100 000、85 000、400 000、3 000和800元/t。

5 结论

针对强酸性介质中氯离子(Cl⁻)的去除,本文系统研究了PbO₂、NaBiO₃和PMS等3种除氯药剂的

除氯效率与药剂投加量、温度、 H_2SO_4 浓度、初始 Cl^- 浓度和反应时间的影响规律,并从药剂回收、处理成本、运营等方面综合评价了这三种除氯药剂在污酸除氯领域的应用价值。

1) 为达到剩余 Cl^- 浓度低于 200 mg/L 的污酸回用要求, PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 的投加量分别为理论值的 4、1.5 及 1.5 倍,所需反应温度分别为 50、20 和 60 $^\circ\text{C}$,此时除氯效率分别为 93.4%、91.4% 和 90.1%。

2) 将 PbO_2 和 NaBiO_3 的除氯固体产物与 Cl_2 吸收液混合反应,可实现 PbO_2 和 NaBiO_3 的再生,再生药剂 5 次循环试验的除氯效率高于 90%。

3) PbO_2 、 NaBiO_3 和 PMS 对 Cl^- 的去除均涉及 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 等高活性中间物种的参与,其中直接氧化、 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 间接氧化对 PMS 除氯的贡献分别约为 84%、9% 和 7%。

4) NaBiO_3 因其可再生、副产物 Bi_2S_3 回收价值高且反应温度低,在成本和能耗方面更具优势;而 PMS 因其未引入杂质,在操作管理方面更为简单。

[参考文献]

[1] 柴立元,王云燕,孙竹梅,等.绿色冶金创新发展战略研究[J].中国工程科学,2022,24(2):10-21.
CHAI Liyuan, WANG Yunyan, SUN Zhumei, et al. Innovative development strategy of green metallurgy[J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(2): 10-21.

[2] TIAN H J, CHEN C, WAN D H, et al. SO_2 removing from smelter off-gas by converting to elemental sulfur with application of CaS particles synthesized by solvothermal method[J]. Fuel, 2019, 255: 115702.

[3] YUN T, CHUNG C W, KWAK S Y. Recovery of sulfuric acid aqueous solution from copper-refining sulfuric acid wastewater using nanofiltration membrane process[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 223: 652-657.

[4] NAZARI A M, RADZINSKI R, GHAHREMAN A. Review of arsenic metallurgy: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. Hydrometallurgy, 2017, 174: 258-281.

[5] KUMAR M, NANDI M, PAKSHIRAJAN K. Recent advances in heavy metal recovery from wastewater by biogenic sulfide precipitation[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 278: 111555.

[6] DOU W Y, PENG X J, KONG L H, et al. A review on the removal of Cl^- with high concentration from industrial wastewater: Approaches and mechanisms[J]. Science of the Total Environment, 2022, 824: 153909.

[7] DOU W Y, HU X Y, KONG L H, et al. Removal of Cl^-

from acidic industrial wastewater through oxidation: a review on methods and mechanisms[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022, 9(1): 1-10.

[8] 赵鹤谦.高浓度含氟工业废水除氟技术研究进展[J].辽宁化工,2022,51(12):1748-1750.
ZHAO Heqian. Research progress in fluorine removal technology of high concentration fluorine-containing industrial wastewater[J]. Liaoning Chemical Industry, 2022, 51(12): 1748-1750.

[9] 龙双,王浩宇,刘卫平,等.污酸梯级资源化处理新技术及工程应用[J].世界有色金属,2021(5):1-5.
LONG Shuang, WANG Haoyu, LIU Weiping, et al. The new technology of waste acid cascade resource treatment and engineering application[J]. World Nonferrous Metals, 2021(5): 1-5.

[10] 赵洪贵,陈朋伟,庄小波.有色冶炼污酸综合处理及废水回用技术研究[J].硫酸工业,2019(5):39-46.
ZHAO Honggui, CHEN Pengwei, ZHUANG Xiaobo. Study on comprehensive treatment of waste acid and reuse of waste water in nonferrous smelting[J]. Sulphuric Acid Industry, 2019(5): 39-46.

[11] 马小乐,高飞.浅谈有色冶炼厂污酸及酸性废水处理的新工艺和新技术[J].有色冶金节能,2014,30(2):42-45.
MA Xiaole. Discussion on new process and technique for waste acid and acid waste water treatment in nonferrous smelter[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2014, 30(2): 42-45.

[12] PENG X J, XIA Z L, KONG L H, et al. UV light irradiation improves the aggregation and settling performance of metal sulfide particles in strongly acidic wastewater[J]. Water Research, 2019, 163: 114860.

[13] KONG L H, HU X Y, PENG X J, et al. Specific H_2S release from thiosulfate promoted by UV irradiation for removal of arsenic and heavy metals from strongly acidic wastewater[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 14076-14084.

[14] HU X Y, ZHU F, KONG L H, et al. A novel precipitant for the selective removal of fluoride ion from strongly acidic wastewater: Synthesis, efficiency, and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 124039.

[15] EPSHTEIN A, NIR O, MONAT L, et al. Treatment of acidic wastewater via fluoride ions removal by SiO_2 particles followed by phosphate ions recovery using flow-electrode capacitive deionization[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400: 125892.

[16] 赵晓朝,周新海,成世雄.铜渣中上清液除氯试验及产业化应用研究[J].湖南有色金属,2015,31(5):29-32.
ZHAO Xiaochao, ZHOU Xinhai, CHENG Shixiong. Copper scale dechlorination experiment and the industrialization research[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(5): 29-32.

[17] 罗贞,王铎泰,解万文,等.湿法炼锌过程中铜渣除氯试验研究[J].中国有色冶金,2020,49(2):17-20.

- LUO Zhen, WANG Huatai, XIE Wangwen, et al. Study on the chlorine removal by copper slag in the zinc hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2020, 49(2): 17–20.
- [18] HUANG S Q, LI L, ZHU N W, et al. Removal and recovery of chloride ions in concentrated leachate by Bi(III) containing oxides quantum dots/two-dimensional flakes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121041.
- [19] JIANG H W, HUANG S Q, LV H Y, et al. Construction of bismuth-based porous carbon models by 3D printing technology for light-enhanced removal of chloride ions in wastewater [J]. Water Research, 2022, 225: 119134.
- [20] PENG X J, DOU W Y, KONG L H, et al. Removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Cu(0)/Cu(II): Efficiency enhancement by UV irradiation and the mechanism for chloride ions removal[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53: 383–389.
- [21] DOU W Y, HU X Y, KONG L H, et al. UV-improved removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Bi₂O₃: Efficiency enhancement and mechanisms [J]. Environmental Science and Technology, 2019, 53(17): 10371–10378.
- [22] HU X Y, ZHU F, KONG L H, et al. Sulfate radical-based removal of chloride ion from strongly acidic wastewater: Kinetics and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 410: 124540–124548.
- [23] DOU W Y, HU X Y, KONG L H, et al. Removal of Cl(-I) from strongly acidic wastewater using NaBiO₃: A process of simultaneous oxidation and precipitation [J]. Desalination, 2020, 491: 114566–114573.
- [24] ZHAO J M, KONG L H, HU X Y, et al. Clean and effective removal of Cl(-I) from strongly acidic wastewater by PbO₂[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 120: 1–8.
- [25] NORZAE S, TAGHAVI M, DJAHED B, et al. Degradation of Penicillin G by heat activated persulfate in aqueous solution[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 215: 316–323.

Study on the performance and mechanism of the removal of Cl⁻ from acidic wastewater based on advanced oxidation process

LI Dong¹, WANG Yizhou², BI Rui², DOU Wenyue²

(1. College of Ecological Environment, Xuzhou Vocational College of Bioengineering, Xuzhou 221006, China;

2. College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China)

Abstract: The efficient removal of chloride ion (Cl⁻) is a bottleneck problem in the field of the recycling of waste acid generated from the nonferrous metallurgy. In recent years, advanced oxidation process has shown great application potential in removal of Cl⁻. In this paper, the dechlorination efficiency, mechanism, cost and operation management of lead dioxide (PbO₂), sodium bismuthate (NaBiO₃) and potassium peroxymonosulfate (PMS) were compared and analyzed. In order to achieve the residual Cl⁻ concentration of less than 200 mg/L for the requirements of waste acid reuse, the dosage of PbO₂, NaBiO₃ and PMS were 4, 1.5 and 1.5 times of the theoretical value, while the required reaction temperature were 50, 20 and 60 °C, respectively. The regeneration of PbO₂ and NaBiO₃ were realized by mixing the dechlorination solid products with chlorine gas absorption solution, and the dechlorination efficiency of the regenerated reagents were higher than 90% in five cycles. Highly active intermediate species such as hydroxyl radical (·OH), sulfate radical (·SO₄⁻) and chlorine radical (·Cl) were involved in the dechlorination processes of PbO₂, NaBiO₃ and PMS. The contribution of direct oxidation, indirect oxidation of ·OH and indirect oxidation of ·SO₄⁻ for dechlorination process of PMS were about 84%, 9% and 7%, respectively. In terms of practical application value, NaBiO₃ has more advantages in cost and energy consumption due to its renewability, high by-product recovery value and low reaction temperature, while PMS is simpler in terms of operation and management because it does not introduce impurities.

Key words: Cl⁻ removing; strongly acidic wastewater; PbO₂; NaBiO₃; PMS; advanced oxidation process