

矿山废水中氯离子去除方法评述

林国钦

紫金矿业集团股份有限公司, 福建 龙岩

收稿日期: 2024年4月7日; 录用日期: 2024年5月9日; 发布日期: 2024年6月17日

摘要

矿山选冶过程中产生一定量的含氯废水, 由于废水中的氯离子具有较强的腐蚀性, 不仅会损坏腐蚀设备, 而且会对水环境、地表生态环境产生极大的危害。随着国家生态文明可持续发展的推进, 我国污水排放标准日趋严格, 其处理方法也引起了人们的密切关注, 本文分别对化学沉淀法、吸附法、电渗析等膜分离处理技术对氯离子的去除方法的进行了介绍和分析, 以期为矿山及相关行业含氯废水的处理及资源化综合利用开发提供技术参考。

关键词

矿山废水, 氯离子, 预处理, 评述

Review on Removal of Chloride Ion from Mine Wastewater

Guoqin Lin

Zijin Mining Group Co. Ltd., Longyan Fujian

Received: Apr. 7th, 2024; accepted: May 9th, 2024; published: Jun. 17th, 2024

Abstract

A certain amount of chloride containing wastewater is produced in mineral processing. Because of its highly corrosive feature, it will not only damage the equipment, but also cause great harm to the water environment and surface ecological environment. With the development of national ecological civilization and sustainable development, the discharge standard of wastewater is becoming more and stricter, and its treatment method has aroused people's close attention. This short review summarized the recent progress in the removal strategies of chloride containing wastewater including chemical precipitation, adsorption method and electrodialysis, In order to

provide technical reference for the treatment of chloride containing wastewater and the development of the comprehensive utilization technology in the mine and related industries.

Keywords

Mine Wastewater, Chloride Ion, Pre-Treatment, Review

Copyright © 2024 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. 引言

工业上电镀、火力发电、湿法冶炼锌、黄金冶炼等行业和循环冷却用水所排废水中含有大量的氯离子，氯离子不仅腐蚀管道，而且根据地表水环境质量标准 GB3838-2002 集中式生活饮用水地表水源地补充项目中氯化物(以 Cl^- 计)的标准限值是 250 mg/L 高浓度含氯废水如不加治理直接排入江河，会破坏水体的自然生态平衡，使水质恶化，导致渔业生产、水产养殖和淡水资源的破坏，严重时还会污染地下水和饮用水源。

在我国北方干旱少雨地区，地下水多为苦咸水，采矿涌水或硐坑水的含盐量较高，不能直接排放，必需经过处理。随着国家生态文明建设的持续推进，绿色矿山建设刻不容缓，国家新环保法的实施，进一步提高了环保违法成本及相应的刑事责任。特别是在当前国际经济环境低迷，大宗有色商品价格持续低位震荡，在国家“安全环保一票否决”的严苛背景下，矿山的环保问题成为企业能否持续发展亟待解决的问题，本文结合矿山相关实际情况，针对矿山选治过程产生的含氯废水的处理情况进行专项的调研和论述，以期为矿山含氯废水资源化、无害化提供技术参考。

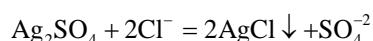
2. 氯离子的去除方法

目前用于废水中氯离子去除的方法主要有化学沉淀法、吸附法、电解法、膜处理法等。下面分别简要介绍各种除氯方法。

2.1. 化学沉淀法

2.1.1. 银盐沉淀法

银盐沉淀法除氯是往溶液中添加硫酸银(或碳酸盐等)与其中的氯离子作用生成难溶的氯化银沉淀，反应式为：



该方法操作简单，除氯效果好，但银盐价格昂贵，银的再生回收率低，在生产上较难实施[1]。

2.1.2. 共沉淀法

樊响[2]等人采用超高石灰铝法去除循环冷却水中的氯离子，反应生成三种沉淀 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$ ， $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_2$ 及 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_12$ ，试验结果表明，此反应在 2.5 h 小时内完成，且当石灰、铝盐(铝酸钠等)与初始氯离子摩尔浓度比为 5:2:1 时，氯离子去除效果最好。

该处理方法具有原料易于采购，价格较低，特别是对于高浓度含氯废水的处理具有较好的经济优势；

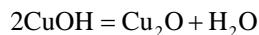
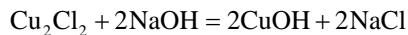
但该工艺产生的复合沉淀渣具有热不稳定性、易于返溶、其它阴离子影响沉淀等不足。

2.1.3. 铜渣除氯法

铜渣除氯[3] [4]是基于铜及铜离子与溶液中的氯离子相互作用,形成难溶的氯化亚铜沉淀,反应式为:



除氯后的 Cu_2Cl_2 经过碱液转化后可重复使用,即在低温碱性条件下脱去氯离子生成氢氧化亚铜,氢氧化亚铜在低温条件下转化为氧化亚铜。氯氧亚铜转化的基本反应如下:



铜渣除氯反应需较长时间,要使氯的脱除率达到70%,至少要5 h以上,温度需准确控制在50°C~60°C。温度过高易引起氯化亚铜的返溶,降低除氯率,温度过低,除氯反应时间变长。铜渣除氯有铜的氧化反应,需要采用充气搅拌,充气搅拌使溶液中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 加速氯化亚铜的返溶,使除氯效率降低。为了防止返溶,增加铜渣的添加量可防止亚铁离子的氧化。

铜渣除氯的一般工艺是:温度为50°C~60°C、始酸10g/L、空气搅拌、加入含铜15%~20%的磨细铜渣到除氯槽中。反应过程控制溶液酸度1~2 g/L、 Cu^{2+} 2~3 g/L,直到溶液含氯小于100 mg/L停止反应。沉淀反应完成后压滤,滤液加锌粉置换铜,再压滤,置换液送净化工序,置换铜渣返回除氯,除氯的压滤渣加碱再生后压滤,压滤液为含氯的废水氯离子浓度可达40~60 g/L,纯度较高,可采用蒸发结晶回收氯化钠供给氯碱化工厂,压滤渣返回除氯,其工艺流程图如下图1。

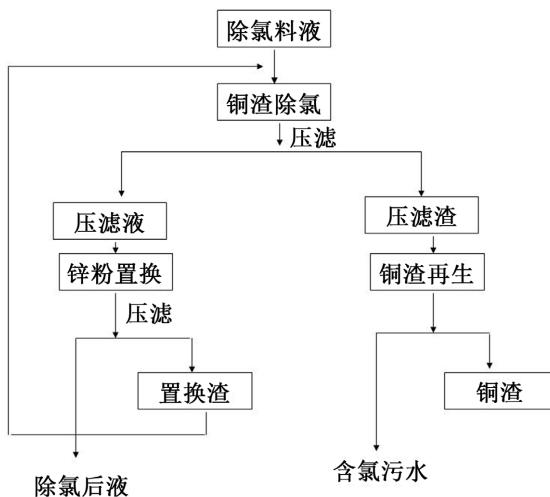


Figure 1. Copper slag chlorine removal process flow chart

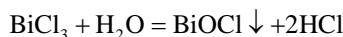
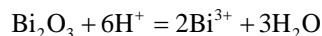
图1. 铜渣除氯工艺流程图

云南铜业公司的杨建军等人利用铜渣进行湿法炼锌体系中的氯的去除,在温度为70°C~75°C,反应时间为45~55 min,铜离子浓度为1~2.5 g/L, $\text{pH} = 2.5\sim 3$,液固比为30:1,铜渣粒度为-120目占90%时,脱氯率可达60.3%,并进行产业化运行,平均脱氯率达47.02% [5]。

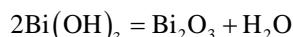
铜渣除氯对于铜冶炼矿山高浓度含氯废水的处理具有较大的适应性,可以有效提高铜渣废物的综合利用效率,与上述的共沉淀法类似,该工艺除氯效率较低,对于低浓度的含氯废水处理效率较低,同时容易产生铜的二次污染的可能。

2.1.4. 氧化铋除氯

氧化铋的除氯机理[6]是：氧化铋在酸性条件下分解为铋离子，铋离子与氯离子结合生成三氯化铋，三氯化铋水解生成难溶于水的氯氧铋。氧化铋除氯的基本反应：



除氯后的 BiOCl 经过碱液转化后可重复使用，即在低温碱性条件下脱去氯离子生成氢氧化铋，氢氧化铋在高温高碱条件下转化为氧化铋。氯氧铋转化的基本反应如下：



氧化铋除氯的一般工艺流程是：把配制好氧化铋加入除氯槽，经过短时间的搅拌后再压滤，压滤液含氯小于 100 mg/L ，压滤渣即氯氧铋经过碱洗再生后压滤返回除氯，其工艺流程图如下图 2。

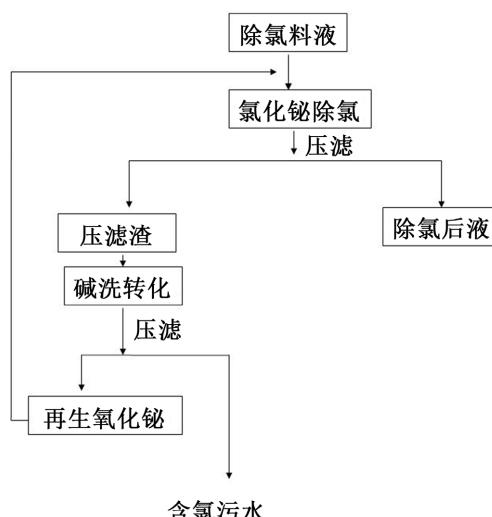


Figure 2. Bismuth oxide chlorine removal process flow chart
图 2. 氧化铋除氯工艺流程图

氧化铋除氯工艺流程简单，不受温度的限制，除氯时间短，一般 $15\sim30 \text{ min}$ ，氯的脱除率可达 75% 左右。氧化铋除氯不必充氧，用普通的搅拌机可以搅拌，由于有以上优势，同时再生后可以重复使用，因此采用氧化铋作为除氯剂在锌湿法冶炼有广泛的应用。缺点是存在原料价格高，除氯效率低的弊端。

2.2. 吸附法

2.2.1. 离子交换吸附法

离子交换吸附法除氯是利用离子交换树脂的可交换离子与溶液中的氯离子发生交换反应，使溶液中的氯离子吸附在树脂上，而树脂上的可交换离子进入溶液。该方法设备简单，操作方便，但除氯效果低[7]。

邹晓勇等人[8]选用大孔阴离子树脂对硫酸锌溶液中的氯离子进行了静态和动态的吸附实验研究，吸

附效果较好，吸附后可用稀硫酸解吸，解吸率可达 96.6%。

该法对树脂的选型比较重要，不同树脂对氯离子的吸附和解析效率都不同。

2.2.2. 水滑石类吸附剂法

类水滑石和柱撑水滑石统称为水滑石类材料，是一类由带正电荷层和层间填充带负电荷的阴离子所构成的层状化合物，又称为层状双氢氧化物。理想分子式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x \cdot (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} mH_2O$ ，其中， M^{2+} 是二价金属阳离子， M^{3+} 是三价金属阳离子， A^{n-} 是层间阴离子。其层间阴离子具有一定的迁移性及离子交换性，水滑石类化合物受热后失去层间阴离子以及层板上的羟基，形成复合氧化物或焙烧水滑石，当其遇水后通过重新吸收水溶液中的阴离子重建为原有的层状结构，由于此种特殊的记忆效应特性，因此水滑石作为吸附剂在治理阴离子型水体环境污染中得到广泛应用，是治理阴离子型水体环境污染的良好吸附剂[9]。严刚等人用硝酸镁和硝酸铝，碳酸钠，氢氧化钠等采用共沉淀法制备的 $n(Mg)/n(Al) = 2:1$ 的镁铝水滑石，用于吸附氯，其饱和吸附容量为 21.67 mg/g [10]。胡静等[11]人研究了焙烧镁铝碳酸根水滑石处理含氯废水，结果表明，当镁铝比为 4:1，焙烧温度为 500°C，用量为 2 g/L，处理温度为 30°C 时，对氯离子的处理效果最好。

该法离子吸附容量有限，吸附不稳定，存在饱和解吸的问题。

2.2.3. 除氯剂

由上海轻工业专科学校，上海南市电镀厂和开封电镀化工厂三家单位联合研制的 WCH 特效去氯剂，它是由主盐、主催化剂、助催化剂、促进剂和稳定剂($CaCO_3$)等组成，可取代碳酸银有效去除酸性光亮镀铜液中的过量氯离子，节约贵金属，降低处理成本达 94.4%，且不造成环境污染，经济和社会效益明显，使用方便，不产生沉淀，工艺先进[12]。市场上还有多种除氯离子的药剂，如上海岚森水处理科技有限公司的高分子纳米级除氯剂 LM-801，加入 0.5%，可使水中氯离子由 2193 mg/L 降至 232 mg/L。上述除氯剂具有一定的吸附特性，且吸附机理非常复杂。吸附作用包括鳌合、化学键合、范德华引力、偶极-偶极相互作用和氢键等。产品中含有较多的甲氧基、羟基和碳基，这些功能基可作为各种离子的吸附位点。在中性条件下吸附水中氯离子，生成可溶性的纳米大分子，分散在水中，不会对设备和工艺产生影响，且本产品无毒无害。

从报道资料看，该法效率高、渣量低，用于低浓度的含氯废水的处理具有较大的经济和技术优势，缺点是药剂价格较高。

2.3. 电渗析法

电渗析是一种膜过程，其推动力为横跨交互放置的阴、阳离子交换膜间的电场。当进料水中的阴、阳离子通过各自的离子选择性膜形成浓缩盐水时，阴、阳离子会被选择性的移除，最先用于海水淡化制取饮用水和工业用水，海水浓缩制取食盐，以及与其它单元技术组合制取高纯度水，后来在化工废水处理方面得到广泛应用[13]。该法随着盐度的提高，废水中阴阳离子浓度较高时移除离子所需的电流将增大，在经济及操作上存在弊端。

2.4. 膜处理法

膜技术产生于 20 世纪初，是利用特殊的有机或无机材料制成的具有选择透过性能的薄膜，在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种分离技术，具有适用性强，装置简单，操作、控制容易，分离效率高等特点。随着膜材料性能不断提高，应用成本不断下降，膜分离技术被应用到各个领域。

纳滤膜能脱除颗粒在 1 nm (10 埃)的杂质和分子量大于 200~400 Da 的有机物，溶解性固体的脱除率

20%~98%，含单价阴离子的盐(如 NaCl 或 CaCl_2)脱除率为 20%~80%。而反渗透膜是最精密的膜法液体分离技术，能阻挡所有溶解性盐及分子量>100 Da 的有机物，脱盐率>98%，膜两侧压力差 8~12 MPa，缺点是电能消耗多[14]。

刘峰彪等人选取 7 种类型的纳滤膜和反渗透膜进行了韶关冶炼厂工业废水深度处理可行性试验，重点比较了各种膜不同压力下的分离效果和产水通量。采用美国 Filmtec BW 苦咸水 RO 复合膜，对于低价离子 Na^+ ， Cl^- 等的去除率达 97% [15]。

2.5. 其它处理方法

其它处理方法，包括萃取法[16]，该法采有机胺作为萃取剂，萃取时的主要反应如下：

$\text{HCl} + \text{M(有机胺)} \rightarrow \text{HCl} \cdot \text{M}$ (有机胺盐酸)，萃取后产生的 $\text{HCl} \cdot \text{M}$ 采用碱性物质对其进行反萃，主要应用于低浓度酸性含氯废水治理；蒸发法[17]主要处理水量小、高含盐废水，因浓度极高，成分复杂，处理能耗高；冷冻法[18]是依据含盐水溶液在部分冷冻结冰后，溶质在液固两相中的占比差别大，在液相中的浓度增大，而在固相中的浓度减小，从而达到浓缩分离的效果。这些方法大都处理实验室研发阶段或者处于经济、技术及产业化可操作方面的考虑，没有得到大规模的工程应用。

3. 结语

综上所述，用于处理废水中的氯离子方法有多种，主要是沉淀法，基于离子交换的吸附法，基于氧化还原反应的电解法，基于膜分离原理的电渗析法和反渗透膜法，每种方法各有优缺点。在实际的工程应用过程中，应当结合实际水质情况，参考当地排放标准及相关法律法规，考虑多种方法联用对氯离子的去除效果，针对于不同水体不同氯离子浓度的废水以及对处理后氯离子浓度的要求等，再综合考虑经济性选取不同除氯工艺。

参考文献

- [1] 郑振, 顾卫忠, 沈婉萍. 硫酸盐镀铜液中氯离子的去除[J]. 电镀与环保, 2005, 25(5): 8-10.
- [2] 樊响. 超高石灰铝法去除循环冷却水中氯离子的试验研究[J]. 冶金设备, 2010(z1): 36-38, 144.
- [3] 郭崇武. 铜粉处理酸性镀铜溶液中氯离子的机理[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(6): 20-22.
- [4] 郭崇武. 用铜粉处理酸性镀铜溶液中的氯离子[J]. 涂装与电镀, 2008(6): 31-32.
- [5] 杨建军, 牛皓. 湿法炼锌体系铜渣脱氯试验及产业化研究[J]. 云南冶金, 2010, 39(6): 21-24.
- [6] 文剑. 金狮冶金化工厂电锌系统除氯方案选择研究[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(6): 34-36.
- [7] 王晓丹, 饶金元, 牛旭斐, 等. 离子交换法从锌电解液中除氯的实验研究[J]. 云南冶金, 2010, 39(4): 33-36.
- [8] 邹晓勇, 宋志红, 陈民仁, 等. 离子交换法从硫酸锌溶液中吸附氯的研究[J]. 广州化工, 2009, 37(8): 4-6.
- [9] 李长龙, 李天舒, 刘丹, 等. 焙烧碳酸型 MgAl 水滑石在含氯废水处理中的应用[J]. 沈阳化工大学学报, 2010, 24(2): 118-121.
- [10] 严刚, 张盛汉, 成双, 等. 铝镁水滑石吸附氯离子性能研究[J]. 青海大学学报, 2011, 29(1): 21-23.
- [11] 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): 59-60.
- [12] 国芝. “WCH 特效去氯剂”在沪通过专家鉴定[J]. 材料保护, 1990, 23(7): 31.
- [13] 钱学玲, 李道棠, 朱章玉, 等. 电渗析法处理味精废水[J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(11): 1583-1585.
- [14] 钟勇. 膜技术在韶关冶炼厂废水处理系统中的应用[J]. 有色冶金设计与研究, 2009, 30(2): 13-16.
- [15] 刘峰彪, 杨晓松, 陈谦. 有色冶炼工业废水膜法深度处理试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2009(2): 45-49.
- [16] 戴元华, 曾波, 高峰, 等. 氟硅酸钠副产含氯废水的回收利用研究[J]. 无机盐工业, 2011, 43(1): 56-57.
- [17] 王先华. 冶金高含盐废水处理工艺实践应用[J]. 北方环境, 2011, 23(5): 178.

- [18] 陈智晖, 陈集, 周小燕, 等. 用冷冻法浓缩分离废水中氯离子的试验[J]. 内蒙古石油化工, 2005, 31(10): 1-2.