

高镁卤水中有机物去除的工艺研究

金鹏康, 白君平, 王晓昌

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 通过对混凝、臭氧氧化、活性炭吸附和树脂吸附等工艺处理有机物含量较高的卤水的试验研究, 探索出了合理的卤水有机物处理工艺, 在不损失卤水中有价值金属离子成分的基础上对卤水中的有机物进行有效去除。研究表明: XDA-1 树脂吸附与催化氧化的组合工艺, 可以达到预期目标, 即金属镁离子的损失率控制在 10% 以内, 有机物去除率不低于 70%。

关键词: 卤水; 有机物去除; 镁离子损失

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2007)02-0040-05

Organic matter removal from high magnesium-containing bittern water

JIN Peng-kang, BAI Jun-ping, WANG Xiao-chang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710055, China)

Abstract: Through the study of the treatment of high organic matter-containing bittern water using process of coagulation, ozone oxidation, activated carbon adsorption and resin adsorption, a suitable process for bittern water treatment was found, which could effectively remove organic matter without losing valuable metal ions in bittern water. The study showed that: using combined process of XDA-1 resin adsorption and catalytic oxidation, the anticipate target that controlled the rate of magnesium ions loss within 10%, the removal rate of organic matter more than 70% could be obtained.

Keywords: bittern water; organic matter removal; magnesium ion loss

南风化工集团用山西运城盐湖水制取氢氧化镁和硫酸钡。天然卤水成分复杂, 有机物(主要为腐殖酸)含量高, 影响了产品的纯度; 且由于腐殖酸与金属盐反应, 使得镁离子等有价值的成分伴随有机物的去除而损失。本文旨在通过对混凝、臭氧氧化、活性炭吸附和树脂吸附等工艺处理有机物含量较高的卤水的试验研究, 提出合理的卤水预处理工艺, 在不损失天然卤水中有价值成分的基础上对有机物进行有效去除, 以达到有机物去除率不低于 70%, 镁离子损失率控制在 10% 以下的预期目标。

1 试验方法

1.1 试验思路

以最优化的混凝、吸附等物理化学手段争

取有机物去除率最大化。

以高级氧化(臭氧或臭氧 + 过氧化氢)手段, 通过氧化改变水中有机物结构和属性。氧化后通过混凝、吸附等物理化学组合工艺进行深度处理, 达到对有机物的去除要求。

寻求合适的络合抑制剂, 再通过树脂吸附或活性炭吸附尽可能去除卤水中有机物。

1.2 卤水性质

表 1 为试验用卤水的基本性质。由表 1 可以看出, 卤水中有机物含量很高, 且含盐量很大, 属于

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5027807620547001); 陕西省教育专项基金资助项目(05JK233)

收稿日期: 2006-10-26; 修回日期: 2006-12-27

表 1 卤水基本性质
Tab. 1 Basic characteristics of bittern water

$\rho(\text{COD}_\text{O}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TOC}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Ca}^{2+}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Cl}^-) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
5.0	3.0	0.03	300
$\rho(\text{SO}_4^{2-}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{Mg}^{2+}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TDS}) /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
100	120	700	6.8

饱和盐水。

1.3 卤水中有机物及镁离子浓度的测定

卤水中有机物的测定采用微波消解、重铬酸钾氧化法, 以 COD_O 表示。

Mg^{2+} 的测定采用 EDTA 滴定法。由于试验的研究对象运城盐湖卤水中镁离子含量很高, 相比之下另一种硬度物质钙离子的浓度可以忽略(由表 1 可知), 所以用 EDTA 滴定总硬度的方法可以简便而客观地反映镁离子的含量。

2 卤水中有机物去除工艺及评价

2.1 卤水中有机物的混凝性评价

2.1.1 有机物的直接混凝效果

取 1 L 卤水进行不同硫酸铝投加量的混凝试验, 投药后以 200 r/min 的速度快速搅拌, 由于卤水密度大, 絮凝体不易自行沉降, 通过抽滤或者过滤的方式得到上清液, 测定其 COD_O 与 Mg^{2+} 含量, 建立有机物去除率(以 COD_O 去除率表示, 下同)与混凝剂投量的关系柱形图以及镁离子损失曲线, 结果见图 1。

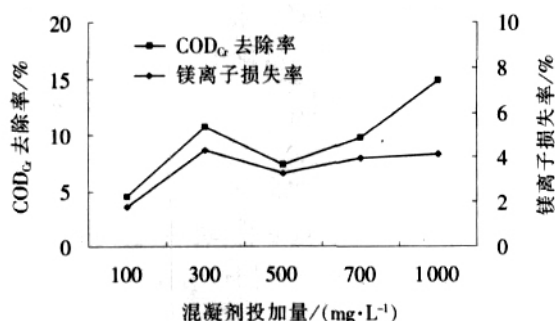


图 1 卤水有机物混凝特性

Fig. 1 Characteristic of organic matter removal by coagulation

从图 1 可看出, 卤水中有机物在投药量成倍增加时去除率并没有明显的提高, 因混凝而损失的镁离子也很少。说明卤水中有机物的可混凝性较差。原因主要是卤水中的有机物不易与金属混凝剂作用。另外, 由图 1 还可看出, 投药量为 1 g/L 时去除率相对较高, 所以在后续试验中, 将其作为混凝

剂最佳投加量。

2.1.2 活性炭过滤效果

按 1 L 卤水投加 1 g 硫酸铝的比例投加混凝剂, 混凝后的水样, 调节不同 pH 值并通过活性炭 (GAC) 柱吸附, 检测出水 COD_O 和镁离子变化, 结果见图 2。

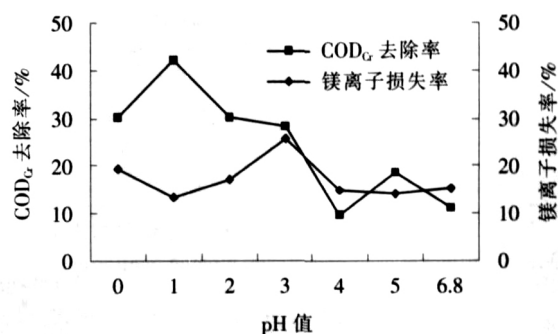


图 2 混凝后不同 pH 值下 GAC 吸附特性

Fig. 2 Characteristic of GAC adsorption at different pH after coagulation

由图 2 可以看出, 随着 pH 值的降低有机物的去除率升高, 而镁离子损失的变化却不明显, 其中比较适宜的 pH 值为 1, 这一结果说明在低 pH 下有机物更易被活性炭吸附。一般而言, 有机物中的羧基和酚羟基官能团易于和水中的金属阳离子发生络合配位作用, 从而使得水中的金属离子因有机物的去除而损失^[1]。但这种作用机理受水中 pH 值的影响, pH 值越低越不利于这种络合配位作用的发生^[2]。此外, 低 pH 值条件也有利于活性炭吸附作用的发挥, 这也就是在低 pH 值条件下有机物的去除率升高, 而镁离子损失不大的主要原因。

2.2 氧化后有机物可混凝性评价

卤水中投加不同量的臭氧进行氧化, 氧化后水样再分别进行混凝(混凝剂投加量为 1 g/L)、活性炭吸附等工艺, 处理后检测 COD_O 与 Mg^{2+} 的含量, 建立有机物去除与臭氧投量的关系柱形图与镁离子损失曲线。

2.2.1 臭氧投加量对有机物去除效果的影响

卤水投加不同量的臭氧氧化后, 检测出水 COD_O 和镁离子变化, 臭氧的直接处理效果见图 3。

由图 3 可看出, 臭氧氧化本身并不能大量去除有机物, 即不可能把碳氢化合物彻底地氧化为 CO_2 和 H_2O , 而大多数可能进行的反应是使链烃羟基化, 生成醛、酮、醇和酸; 芳香化合物先被氧化为酚, 进而被氧化为酸; 打开双键, 加成反应, 以及

氧原子进入芳香环发生取代反应^[3]。这些反应虽然改变了有机物的种类和属性,但有机物总量并没有发生大的改变。

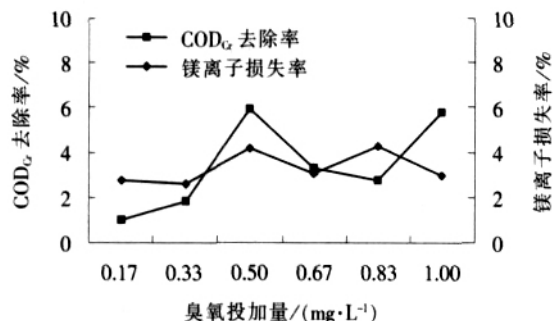


图3 臭氧投加量对有机物直接去除效果的影响

Fig. 3 Effect of ozone dosage on organic matter removal

2.2.2 臭氧投加量对混凝效果的影响

将不同臭氧投加量的水样进行混凝试验,结果见图4。由图4可以看出臭氧投加量在0.5 g/L时对有机物的去除效果有所增强,但同时镁离子损失也随之上升,并且上升幅度高于有机物去除率的上升幅度。由于臭氧作用不是将有机物直接去除,而是改变有机物的种类。在通常情况下,臭氧氧化能使水中的羧酸和羟基类有机物含量增加,因而提高了镁离子与其发生络合配位的机会,从而造成镁离子损失增加。

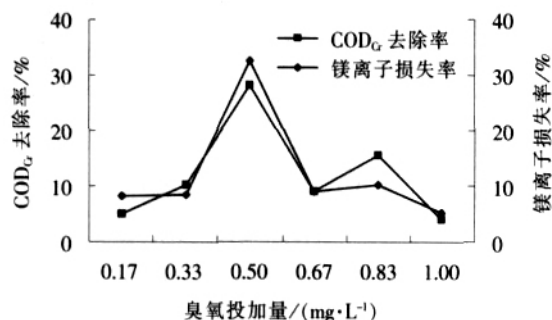


图4 臭氧投加量对混凝效果的影响

Fig. 4 Effect of ozone dosage to coagulation

2.2.3 臭氧氧化对 GAC 吸附效果的影响

采用臭氧投量为0.5 g/L进行臭氧氧化试验。将氧化后水样调节不同的pH值,用活性炭吸附,检测处理后水中有机物与镁离子浓度的变化情况,结果见图5(其中pH=6.5为原水加GAC)。

图5表明,在较高的pH值条件下,与不经过氧化的卤水相比,同样的有机物去除率对应着更大的离子损失。而随着pH值的降低,有机物去除率有所提高,而镁离子的损失反而降低。

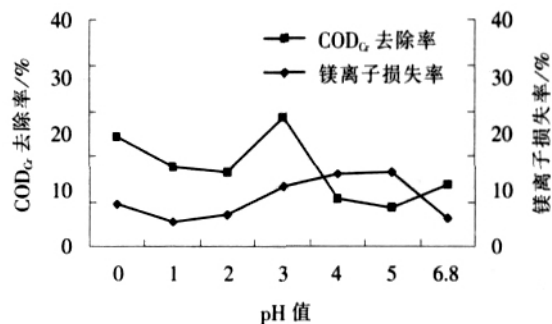


图5 臭氧氧化对 GAC 吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of ozone oxidation on GAC adsorption

2.2.4 臭氧与混凝联用对 GAC 吸附效果影响

卤水样在0.5 g/L臭氧投量下氧化后投加1 g/L的混凝剂混凝,将处理后水样调节pH值,再经GAC吸附有机物,对有机物去除率和镁离子损失率进行了检测,结果见图6。

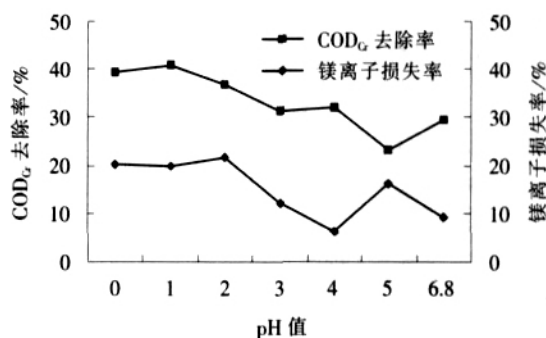


图6 臭氧与混凝联用对 GAC 吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of combination use of ozonation and coagulation on GAC adsorption

图6结果显示,臭氧、混凝以及GAC联用使有机物去除相对于各工艺单独使用有机物去除率成倍提高。联合工艺的去除率高于各工艺去除率的简单相加。

2.3 催化氧化对有机物混凝性评价

以臭氧为氧化剂,过氧化氢(质量分数为30%)为催化剂,对原卤水进行不同过氧化氢投加量下的催化氧化试验。

2.3.1 催化氧化对混凝效果的影响

在不同过氧化氢投量下(臭氧投加量为0.5 g/L),进行催化氧化试验,结果见图7。

通过对图7的分析,可以看出有机物的混凝效果在过氧化氢的投量增加的条件下反而下降,说明彻底的催化氧化不利于混凝去除卤水中有机物。

2.3.2 催化氧化对活性炭吸附效果的影响

在臭氧投加量为0.5 g/L的条件下,分别投加

3 g/L 和 12 g/L 的过氧化氢, 处理后水样再经过活性炭吸附, 结果见图 8 和图 9。

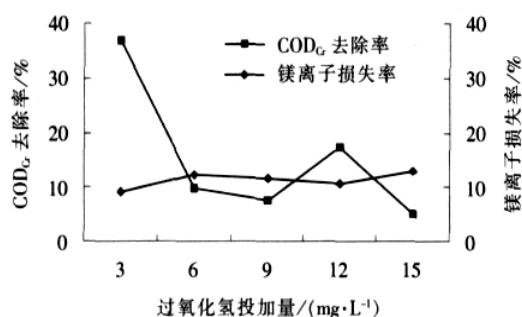


图 7 催化氧化对混凝的影响

Fig. 7 Effect of catalytic oxidation on coagulation

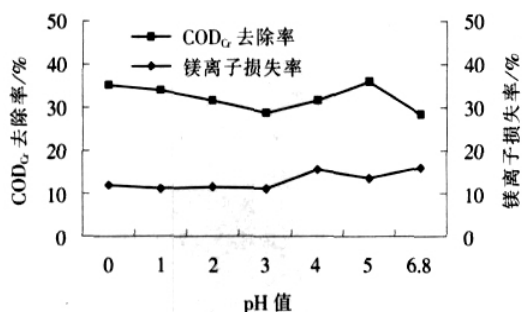


图 8 H₂O₂ 投加量为 3 g/L 时, 催化氧化对 GAC 吸附效果的影响

Fig. 8 Effect of catalytic oxidation on GAC adsorption when dosage of H₂O₂ dose was 3 g/L

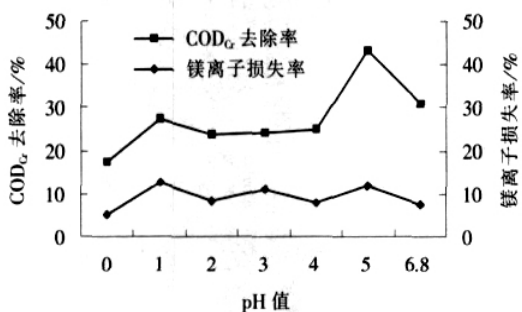


图 9 H₂O₂ 投加量为 12 g/L 时, 催化氧化对 GAC 吸附效果的影响

Fig. 9 Effect of catalytic oxidation on GAC adsorption when dosage of H₂O₂ dose was 12 g/L

由图 8、图 9 可知, 随着过氧化氢投加量的增加, 活性炭出水的有机物去除率反而有所下降。但镁离子含量却得到较好的保持。这一结果表明, 过氧化氢投量过高的催化氧化并没有导致大量羧基、酚羟基的产生, 从而不会与镁离子络合, 造成离子的损失。

将图 8 与图 5 对比, 发现过氧化氢催化氧化对活性炭吸附效果的影响较臭氧氧化对活性炭吸附效

果的影响明显, 从整体上能提高水中有机物的去除率。结果还表明 pH 值对镁离子损失和有机物去除的影响减弱, pH 值的降低并没有引起有机物去除率或镁离子损失的过大波动。

2.4 树脂吸附处理效果分析

通过以上试验分析发现颗粒活性炭作为卤水有机物的吸附剂存在着有机物去除率不高、离子损失较大的缺点, 不能达到本次试验的目标。有鉴于此, 寻找更加有效的吸附剂成为试验的一个突破点。经过大量筛选, 最终选取了 XDA-1 型树脂替代活性炭。

2.4.1 XDA-1 型树脂与 GAC 吸附效果对比

将水样调至 $1 < \text{pH} < 2$, 分别经过活性炭柱和 XDA-1 型树脂柱吸附。可以看出, 活性炭出水有明显残余的色度, 而树脂出水色度去除较为彻底。对水样进行有机物去除和离子损失检测, 对比结果如图 10 所示。

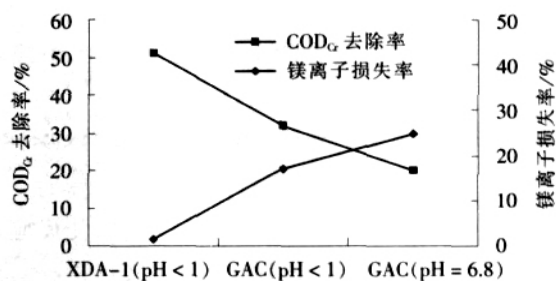


图 10 XDA-1 型树脂与 GAC 吸附效果对比

Fig. 10 Comparison of treatment efficiency between XDA-1 and GAC resin adsorption

由图 10 可以看出, 卤水在经过调节 pH 值后, 通过 XDA-1 型树脂吸附后有机物得到了较好的去除, 且镁离子损失不大。活性炭虽然能够吸附部分有机物, 但镁离子损失较为严重。

2.4.2 XDA-1 型树脂吸附的组合工艺

将水样调至 $1 < \text{pH} < 2$, 先经过 XDA-1 树脂柱吸附, 处理水样再进行过氧化氢催化氧化(过氧化氢投加量为 3 g/L, 臭氧投加量为 0.5 g/L)处理, 处理后水样再次经过 XDA-1 型树脂吸附, 结果见图 11。

从图 11 中可以看出, 经过第一级树脂吸附后, 有机物去除率已达到 50% 以上, 而镁离子损失在 5% 以下。经过过氧化氢催化氧化后, 再经过第二级树脂吸附后有机物去除率达到了 70%, 而且成功抑制了金属镁离子的损失, 镁离子总损失量低于

10%。

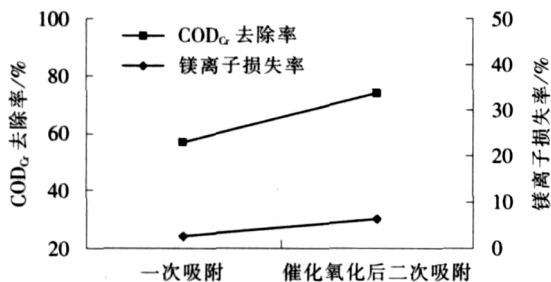


图 11 DA-1 型树脂吸附组合工艺对卤水的处理效果

Fig. 11 Effect of DA-1 resin adsorption process on treatment of bitter water

3 结论

通过以上试验，结果表明：

运城盐湖卤水的可混凝性很差，但是通过臭氧及过氧化氢催化氧化，可改善卤水中有机物的可混凝性。

pH 值的降低在一定程度上能抑制卤水中镁离子损失。

水中镁离子损失的主要原因应是水中羧基

和羟基与其发生络合配位。臭氧化和过氧化氢催化氧化工艺能使水中有机的羧基和酚羟基官能团含量增加，加剧了水中的镁离子与其发生络合配位作用，从而使其随有机物的去除而损失。

XDA-1 树脂吸附与催化氧化的组合工艺，可以达到预期目标即金属镁离子的损失率控制在 10% 以内，有机物去除率不低于 70%。

参考文献：

- [1] 金鹏康, 王晓昌. 腐殖植酸-铝盐共聚络合反应特性[J]. 中国给水排水, 2004, 20(1): 40-43.
- [2] Leenheer JA, Wershaw R L, Reddy M M. Strong- acid carboxyl- group structures in fulvic acid from the Suwannee River, Geogial minorstructure[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(2): 393-405.
- [3] 金鹏康, 王晓昌, 白帆. 腐殖酸臭氧化和过氧化氢催化氧化处理特性比较[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 533-537.

作者简介：金鹏康(1974-), 男, 陕西兴平人, 副教授, (电子信箱)pkjin@xauat.edu.cn; 白君平(1981-), 女, 山西大同人, 硕士生, (电子信箱)xauatbjp@126.com。

(上接第 37 页)

反应温度和压力下，通过延长反应时间可使反应进行得彻底，从而可获得较高的 COD_{Cr} 去除率。

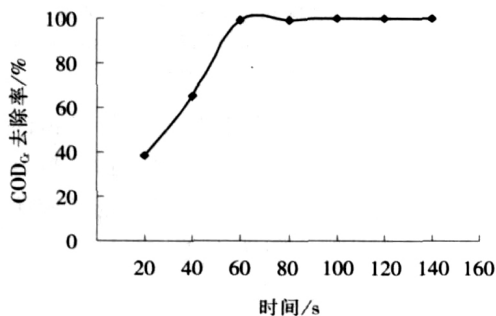


图 3 反应时间对废水 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on removal rate of COD_{Cr} of wastewater

3 结论

在氧气过量的条件下，温度是超临界水氧化黑索今废水的主要影响因素，其次是反应压力和反应时间。

超临界水氧化处理黑索今废水的最佳工艺条件为：反应温度 600，反应压力 28 MPa，反

应时间大于 120 s，在此条件下，废水的 COD_{Cr} 去除率高达 99.8%。

参考文献：

- [1] 孙荣康. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京：兵器工业出版社, 1990.
- [2] 北京水环境技术与设备研究中心. 三废处理工程技术手册(废水卷)[M]. 北京：化学工业出版社, 2000.
- [3] Medoll M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water[P]. US4338199. 1982.
- [4] 赵朝成, 赵东风. 超临界氧化技术处理硝基苯废水研究[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(3): 45-48.
- [5] 刘卫邦. 超临界水氧化法处理高浓度毒性废水[J]. 环境科技, 1994, 14(5): 44-48.
- [6] 葛红光, 陈开勋, 张志杰, 等. 超临界水氧化偏二甲胍废水的研究[J]. 化工环保, 2004, 24(2): 83-85.

作者简介：郭峰波(1973-), 男, 山西芮城人, 讲师, 硕士, 从事环境监测与水污染控制工程的教学及科研工作, (电子信箱)gfbo@nuc.edu.cn。