

# 二氧化氯在环境保护中的应用

## Application of Chlorine Dioxide in Environmental Protection

贺启环 (南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**摘要** 介绍了二氧化氯在环境污染治理方面的应用, 论述了二氧化氯在废水的破氰处理、脱酚处理、脱色处理以及污水和恶臭气体的脱臭处理方面的效果以及相应的工艺条件。

**关键词** 二氧化氯 环境保护 污染治理

**Abstract** This paper introduces the application of chlorine dioxide in environmental pollution control. The efficiency and conditions of treating wastewater with chlorine dioxide on decyanation, dephenolization, decoloration and deodorization of sewage and malodorous are discussed.

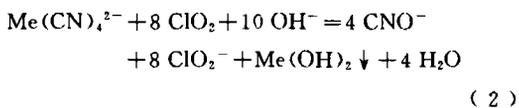
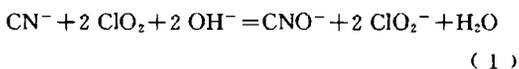
**Key words** Chlorine dioxide Environmental protection Pollution control

二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )具有非常强的氧化能力和相应的脱色、除臭能力, 在环保事业中有着广泛的应用前景。

### 1 含氰废水的破氰处理

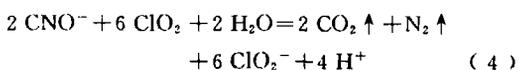
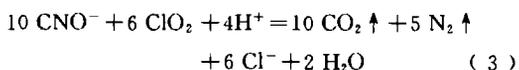
#### 1.1 破氰原理

二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )可以代替氯( $\text{Cl}_2$ )或次氯酸钠( $\text{NaClO}$ )用于含氰废水的破氰处理, 后者的基本原理都是利用次氯酸根( $\text{ClO}^-$ )的氧化作用。由于 $\text{ClO}_2$ 的有效氯含量高, 在pH 9左右时还能以分子态存在, 因此其破氰( $\text{CN}^-$ )作用优于 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{NaClO}$ 。简单的氰化物以及氰-铜、氰-锌络合物可被 $\text{ClO}_2$ 氧化分解, 其中的氰转化为氰酸盐( $\text{CNO}^-$ )或二氧化碳( $\text{CO}_2$ )及氮气( $\text{N}_2$ )。其反应机理第一步为:



式中,  $\text{Me} = \text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Cd}^{2+}$ ; 提高pH值可使反应加快。

第二步是氰酸盐( $\text{CNO}^-$ )继续被氧化:



另一方面,  $\text{CNO}^-$ 在酸性条件下也会发生水

解, 直到最后形成氨( $\text{NH}_3$ ):



#### 1.2 工艺条件

破氰处理的关键在于控制反应各阶段的pH值和 $\text{ClO}_2$ 的投加量。与用 $\text{Cl}_2$ 和 $\text{NaClO}$ 一样,  $\text{ClO}_2$ 的破氰反应也是分二个阶段完成的, 即局部氧化反应和完全氧化反应这两个阶段, 但与 $\text{ClO}^-$ 不同的是局部氧化阶段中 $\text{ClO}_2$ 消耗 $\text{OH}^-$ , 因此该阶段进行过程中pH会下降。第二阶段完全氧化反应最好在酸性条件下进行, 这样可以充分发挥 $\text{ClO}_2$ 的氧化能力。综合二方面的因素, 实验表明废水最初pH=10时对反应最有利。此时, 当原水 $\text{CN}^- = 35.2 \text{ mg/L}$ 时,  $\text{ClO}_2$ 投加量为 $\text{CN}^- : \text{ClO}_2 = 1 : 1$ , 反应时间0.5 h, 出水即可达标( $\text{CN}^- < 0.5 \text{ mg/L}$ )。  $\text{ClO}_2$ 用量较小, 可能的原因是随着pH不断降低, 反应产生的 $\text{ClO}_2^-$ 继续起到氧化作用, 当 $\text{ClO}_2$ 投量不足时, 则需要较长的反应时间, 例如废水含 $\text{CN}^- = 8.9 \text{ mg/L}$ ,  $\text{CN}^- : \text{ClO}_2 = 1 : 0.36$ 时, 反应需要约20 h才能达到 $\text{CN}^-$ 的排放标准。试验表明, 添加 $\text{Cu}^{2+}$ 可以加快反应。

#### 1.3 讨论

1.3.1 对于含有大量复杂络合氰化物的废水, 需要通过试验来确定用 $\text{ClO}_2$ 处理的可行性和工艺条件。

1.3.2 若要达到完全氧化处理目标,  $\text{ClO}_2$ 的投加量会有所增加。

1.3.3 用 $\text{ClO}_2$ 处理含氰废水,  $\text{ClO}_2$ 的费用是处

理成本的主要组成,故应选用二氧化氯发生器来处理为宜。

## 2 含酚废水的脱酚处理

### 2.1 脱酚作用

$\text{ClO}_2$  是通过其氧化作用来降解酚的,从对酚的相对氧化能力来看,其顺序为  $\text{ClO}^- > \text{ClO}_2 > \text{MnO}_4^- > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。但用  $\text{ClO}_2$  的最大优点是在处理过程中不会产生气味很大的氯酚。在酸性及中性介质中,酚的最终氧化产物是苯醌;在碱性条件下,则被氧化成有机酸。在用  $\text{ClO}_2$  处理苯酚时也不会产生氯酚,但会产生毒性更大的萘醌。 $\text{ClO}_2$  还可以处理炼焦废水中的酚类化合物以及硝基酚,如二硝基邻甲酚,二硝基对甲酚等。氯酚也能被  $\text{ClO}_2$  氧化分解。

### 2.2 工艺条件

在 pH 分别为 4~5, 6.3, 7~8 及 10, 其对应的剂量各自为 1.2, 1.5, 1.7 及 2 mg  $\text{ClO}_2$ /mg 酚时,苯酚几乎 100% 被分解。

在碱性条件下(如 pH>10), 1 mg 的苯酚可被 3.3~5 mg 的  $\text{ClO}_2$  在 15~20 分钟内氧化成有机酸,其中主要是顺丁烯二酸及草酸。

当酚含量为 94 mg/L, pH=7 时,  $\text{ClO}_2$  的用量为 0.2~2 mmol/L。在处理二硝基对甲酚时,用  $\text{ClO}_2$  在 pH=6 时,  $\text{ClO}_2$ /酚的摩尔比为 4.5~6.0, 即可将其去除。

## 3 印染废水处理

### 3.1 处理效果

$\text{ClO}_2$  处理印染废水主要是氧化破坏染料的发色基团和助色基团,达到显著的脱色效果。 $\text{ClO}_2$  对染料的脱色和去除 COD 作用具有很大的选择性。对于易氧化的水溶性染料如阳离子染料、偶氮染料和易氧化的水不溶性染料如硫化染料等都有良好的脱色和去除 COD 的效果。对于不易氧化的水不溶性染料如还原染料、分散染料和涂料等,脱色效果较差。对于废水中的染料如淀粉、海藻酸钠、聚乙

烯醇、羧甲基纤维素等去除效果很差。因此通常  $\text{ClO}_2$  氧化法需与混凝、气浮、吸附、过滤和生化法等组合使用才能达到处理标准。

### 3.2 工艺条件

如  $\text{ClO}_2$  用于脱色反应为主,投加剂量一般在 50~150 mg/L,接触氧化反应时间一般在 40~60 分钟,酸性条件有利于  $\text{ClO}_2$  发挥氧化潜力。

某纯棉色织布厂废水,含有硫化、士林、分散染料, pH=8~12, 色度=256 倍, COD=360 mg/L; 每吨废水中投加 25 g  $\text{ClO}_2$ , 接触反应 30 分钟,采用水射气混合,再经 PE 过滤器精密过滤,出水 COD 降到 64 mg/L, 色度为 4 倍。

## 4 恶臭气体的氧化脱臭处理

恶臭气体大多来自硫醇、硫醚和其它有机硫化物和无机硫化物(如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  等)以及仲胺和叔胺类物质。 $\text{ClO}_2$  可以快速有效地氧化破坏这类恶臭物质,从而可以几乎瞬间消除水体及空气中的臭味。

在 pH=5~9 时, 4、5 份重量的  $\text{ClO}_2$  可以氧化 1 份硫醇(以硫计)。在不同的 pH 值下, 5~10 份的  $\text{ClO}_2$  可与 1 份重量的胺类反应消除臭味。如要减少  $\text{ClO}_2$  用量,可采用减量投加、烟囱排放的方法。

## 5 参考文献

- 1 LuY'e Yu Yu *et al.* Vodosnabzh. Sanit. Tekh., 1979, (4): 7~11.
- 2 Wojdylo S. Sztafrowski P. Przem. Chem., 1968, 47(3): 163~165.
- 3 萧正辉,等. 医院污水处理技术. 北京:中国建筑工业出版社, 1993, 103.
- 4 李益林. 用二氧化氯直接处理印染废水的试验. 环境导报. 1995, (4): 16.

(收稿日期 1997-03-07)

贺启环 副教授,系主任。发表学术论文 20 余篇。

## · 国外动态 ·

### 日本研制成新型消音钢材

据讯,日本一家公司研制成一种新型消音钢材。其成分是在钢中加入一定数量的铬和铝。它的振动发声能力仅为传统钢材的几分之一。用这种钢材制造的钢板掉在水泥地上,也不会发出声响;用它制造的钢门窗,即使用力敲打,室内也不会听到。

这种消音钢材对制造低噪声机械、车辆噪声以及治理方面有广泛的应用前景。

(王 鸿摘)