

# 氯酸钠法制备二氧化氯的残液处理方法研究

穆 丽, 董 燕, 薛平正, 曲 莹

(山东山大华特科技股份有限公司, 山东 济南 250101)

**摘 要:** 二氧化氯发生器气液分离后的残液属于含有高浓度二氧化氯的高酸度溶液, 直接排放会对环境构成危害。阐述了几种针对二氧化氯残液的处理方法, 并根据理论计算数据对各处理方法的可行性进行了验证, 同时以某水厂为例, 对几种处理方法的运行成本进行了分析, 为采用二氧化氯发生器水厂进行残液处理提供了参考。水厂可根据自身情况及残液排放实际需求选择合适的处理方法。

**关键词:** 二氧化氯; 氯酸钠; 残液; 处理方法

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)07-0054-04

## Treatment Method for Residual Liquid during Chlorine Dioxide Preparation Process by Sodium Chlorate

MU Li, DONG Yan, XUE Ping-zheng, QU Ying

(Shandong Shanda Wit Science and Technology Co. Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract:** The residual liquid after the gas-liquid separation in the chlorine dioxide generator equipment is high acidity solution containing high concentration of chlorine dioxide. The direct discharge of the residual liquid is harmful to the environment. Several treatment methods for chlorine dioxide residual liquid were described, and the feasibilities of the methods were verified using theoretical calculation data. Meanwhile, taking a water treatment plant as an example, the operation costs of several methods were analyzed, to provide references for the residual liquid treatment in water treatment plants using chlorine dioxide generator equipment. Water treatment plants can choose appropriate methods according to the existing conditions and the actual needs of the residual liquid discharge.

**Key words:** chlorine dioxide; sodium chlorate; residual liquid; treatment method

二氧化氯的制备方法有很多种, 对于采用氯酸钠法制备工艺的二氧化氯发生器来说, 国家标准规定, 用于饮用水消毒时应配备相关的分离装置将气液进行分离, 但分离出的反应残液该如何处理则受到越来越多的关注<sup>[1-3]</sup>。残液属于含有高浓度二氧化氯的高酸度溶液, 直接排放会对环境构成危害。基于此, 笔者阐述了几种二氧化氯残液处理方法, 并根据理论计算数据对各种方法的可行性进行验证, 以确定可行的残液处理办法, 达到去除二氧化氯及中性排放的目的。

### 1 残液配制

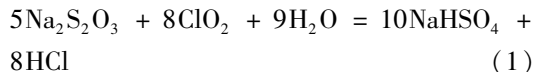
酸性二氧化氯残液: 利用氯酸钠、双氧水、硫酸这3种原料, 采用曝气工艺配制酸性二氧化氯残液, 残液中二氧化氯浓度为10 g/L、酸度为7.8 mol/L。

中性二氧化氯残液: 采用氯酸钠、双氧水、硫酸这3种原料, 曝气, 吸收纯二氧化氯气体形成pH值为6.5左右的二氧化氯溶液, 浓度为1 500 mg/L。

### 2 残液处理方法可行性论证

#### 2.1 硫代硫酸钠法处理酸性二氧化氯残液

反应方程式如下:



理论计算:去除 1 g  $\text{ClO}_2$  需 1.46 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

可行性验证:取 1 mL 残液,慢慢滴加 10% 硫代硫酸钠溶液,溶液由黄色逐渐变为无色,有放热现象,且有二氧化硫酸性气味产生。从反应现象可以看出,在酸性溶液中二氧化氯与硫代硫酸钠可能会进一步反应生成亚硫酸,亚硫酸分解产生二氧化硫,污染环境,可见在酸性二氧化氯残液中投加硫代硫酸钠脱二氧化氯的方案不可行。

## 2.2 硫酸亚铁法处理酸性二氧化氯残液

反应方程式如下:

表1 硫酸亚铁法处理酸性二氧化氯残液的反应现象

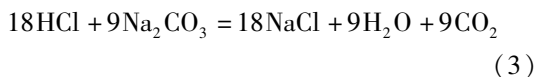
Tab.1 Reaction phenomenon in treatment of acid chlorine dioxide residual liquid by ferrous sulfate method

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量	0.4V	0.8V	1.25V	1.75V	2.5V
反应现象	溶液呈黄色,有二氧化氯气味	溶液黄色变浅,有少许二氧化氯气味	溶液呈浅黄,无二氧化氯气味	溶液颜色较之前样品浅,无二氧化氯气味	溶液颜色较之前样品深,无二氧化氯气味

综上,使用硫酸亚铁法处理酸性二氧化氯残液总体可行,其反应速度较快,去除 1 g 二氧化氯需 25.7 g 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,即 257 mL、10% 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液。

## 2.3 硫代硫酸钠法处理中性二氧化氯溶液

利用硫代硫酸钠溶液吸收处理中性残液中二氧化氯,因为硫代硫酸钠吸收二氧化氯过程中会生成氢离子,故考虑在硫代硫酸钠中加入碳酸钠中和调节 pH 值,保持溶液为非酸性,防止二氧化硫生成。



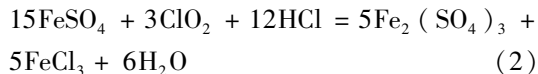
通过式(1)和(3)可知,硫代硫酸钠与碳酸钠的理论质量比为 1:1.2。

理论计算:去除 1 g 二氧化氯需 1.46 g 硫代硫酸钠,1 g 硫代硫酸钠需要 1.2 g 碳酸钠。

因为工业用硫代硫酸钠为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,在实际应用中的配比关系为:去除 1 g 二氧化氯需 2.3 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,1 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  需要 0.77 g 碳酸钠。

因实际应用中要保持二氧化氯吸收液绝对维持非酸性,碳酸钠要过量投加,为了使用方便,在实际配料过程中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与碳酸钠的质量配比取 1:1。

可行性验证:取 4 mL 中性二氧化氯溶液(二氧



实际生产中所用硫酸亚铁为七水合硫酸亚铁。

理论计算:1 g 二氧化氯需 20.59 g 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  配制浓度为 10%,则需 206 mL、10% 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液。

可行性验证:取 1 mL 残液,按理论计算需要 10% 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液 2.06 mL,分别取理论投加量(V)的 0.4、0.8、1.25、1.75、2.5 倍慢慢滴加,发现 10% 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液的投加量为理论投加量的 1.25 倍时,残液不再有二氧化氯气味(如表 1 所示)。

化氯浓度为 1 500 mg/L),按理论计算需要 10% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液(溶液中含等量碳酸钠)0.14 mL,取理论投加量的 0.7、1.1、1.4、1.8 倍分别慢慢滴加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,发现在 0.7 倍理论投加量下溶液无色但仍有二氧化氯气味,而投加量达到 1.1 倍理论投加量后溶液就已无色无味。

综上,利用硫代硫酸钠与碳酸钠混合液处理中性二氧化氯溶液,混合液投加量与理论值接近,反应迅速,该方案可行,去除 1 g 二氧化氯约需用 2.5 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 2.5 g 碳酸钠。

## 2.4 NaOH + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 法处理酸性二氧化氯溶液

首先利用氢氧化钠中和酸性二氧化氯残液的酸度,然后在中性二氧化氯残液中加入硫代硫酸钠进一步去除溶液中二氧化氯,为中和硫代硫酸钠和二氧化氯反应生成的氢离子继续加入氢氧化钠保持溶液为中性,防止二氧化硫生成。在这一反应过程中,硫代硫酸钠与氢氧化钠的理论质量比为 1:0.9。

理论计算:中和产生 1 g 二氧化氯对应残液中的酸度需 1.56 g 氢氧化钠,去除 1 g 二氧化氯需要 1.46 g 硫代硫酸钠,而 1 g 硫代硫酸钠需要 0.9 g 氢氧化钠。

因为中和用碱液为 30% 的氢氧化钠溶液,中和产生 1 g 二氧化氯对应残液中的酸度需 5.2 g 30% 的氢氧化钠。工业用硫代硫酸钠为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,

在实际应用中的配比关系为:去除 1 g 二氧化氯需 2.3 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 1 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  需要 1.9 g 30% 的氢氧化钠。

可行性验证:取 20 mL 酸性二氧化氯残液,按理论计算中和反应需要 1.04 g 30% 的氢氧化钠,取理论值的 0.8、1.0、1.2、1.5 倍分别慢慢滴加氢氧化钠,反应后溶液 pH 值分别为 3.5、5.2、7.1、9.5。可以看出,当 30% 的氢氧化钠溶液投加量为理论值的 1.2 倍时,溶液 pH 值为中性(7.1)。

取上述 pH 值为 7.1 的残液继续投加硫代硫酸钠溶液和氢氧化钠溶液,按理论值的 0.7、1.1、1.4、1.8 倍分别慢慢滴加,发现投加量为 0.7 倍理论值时溶液无色但仍有二氧化氯气味且 pH 值为 5.9,而投加量达到 1.1 倍理论值时溶液无色无味且 pH 值为 8.26,继续增大投加量至 1.4 倍理论值时溶液无色无味且 pH 值为 9.5。

综上,利用氢氧化钠 + 硫代硫酸钠处理酸性二氧化氯残液,可达到溶液无色无味且中性排放的目的,此方案可行,中和产生 1 g 二氧化氯对应残液中的酸度需 6.2 g 30% 的氢氧化钠,去除 1 g 二氧化氯需 2.5 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 1 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  则需要 2.1 g 30% 的氢氧化钠。

### 3 案例分析

以某水厂为例,设计总水量为  $80 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,二氧化氯发生器采用氯酸钠 - 硫酸法工艺,按设计投加量为 0.6 mg/L 计,二氧化氯用量为 480 kg/d,残液量为  $2.4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,测定残液中二氧化氯平均浓度为 1 000 mg/L。

综合以上试验,制定了 3 种残液处理可行性方案:氢氧化钠中和 + 硫代硫酸钠还原工艺、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  还原工艺、二氧化氯吹脱 + 碳酸钠和硫代硫酸钠尾气吸收工艺。

氢氧化钠中和 + 硫代硫酸钠还原工艺:通过向残液池中定量加入 30% 的氢氧化钠溶液中和残液中的酸,再加入硫代硫酸钠还原二氧化氯,达到处理的目的。优点是处理工艺简单,残液 pH 值为中性;缺点是需要储存 30% 的氢氧化钠溶液,需购置氢氧化钠溶液投加系统。

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  还原工艺:通过计量泵向二氧化氯设备的残液收集总管定量投加 10% 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液,在管道中亚铁盐与二氧化氯残液边混合边流动边反应,去除二氧化氯后的残液通过管道自流进入地下残液池,酸性残液外运。优点是处理工艺简单;缺点是处理后残液为酸性,需购置硫酸亚铁投加系统。

二氧化氯吹脱 + 碳酸钠和硫代硫酸钠尾气吸收工艺:采用三塔工艺,即残液中二氧化氯吹脱塔、二氧化氯清水吸收塔、二氧化氯尾气的碳酸钠和硫代硫酸钠混合液吸收塔,分别配置清水循环罐、碳酸钠和硫代硫酸钠混合液罐以及相应的塔循环泵,酸性残液外运。优点是可以回收部分二氧化氯,药剂使用量小;缺点是残液为酸性,工艺复杂,电耗高,运转设备多。

成本分析: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、30% 的氢氧化钠、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸钠的单价分别为 0.9、1.0、2.3、2.6 元/kg,各残液处理方案成本分析见表 2。

表 2 各残液处理方案成本分析

Tab. 2 Cost analysis of residual liquid treatment schemes

项 目	氢氧化钠中和 + 硫代硫酸钠还原	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原	二氧化氯吹脱 + 碳酸钠和硫代硫酸钠尾气吸收
30% 的氢氧化钠/(kg · d <sup>-1</sup> )	2 988.6	—	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /(kg · d <sup>-1</sup> )	6	—	6
碳酸钠/(kg · d <sup>-1</sup> )	—	—	6
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /(kg · d <sup>-1</sup> )	—	62	—
电耗/(kW · h · d <sup>-1</sup> )	—	—	288
成本/(元 · d <sup>-1</sup> )	3 002.4	55.8	288.6

对比 3 个方案,结合该水厂对残液处理的实际需求(去除残液中二氧化氯,达到无味外运),并利用现有硫酸亚铁投加装置,最终选用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  还原的残液处理方案。该方案工艺流程简单,设备

配置少,所需空间小,并且可利用现有的硫酸亚铁投加装置,不引入第 3 种原料,便于实施。

### 4 结论

针对二氧化氯发生器气液分离后残液的处理,  
(下转第 61 页)