

# 盐场卤水氧化—吸附联合脱色工艺的研究

刘建超<sup>1</sup>, 张永刚<sup>1</sup>, 刘立平<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300160;

2. 天津长芦汉沽盐场有限责任公司, 天津 300480)

**摘要:**以天津汉沽盐场高镁卤水为研究对象, 分析其成色原因, 建立了过氧化氢氧化—氢氧化锆吸附联合脱色工艺, 分别考察了脱色剂用量、温度、pH 值等因素对卤水色度、COD<sub>C</sub>及镁离子损失率的影响, 确定了最佳的脱色工艺条件: 用卤水处理量 1% (体积比) 的过氧化氢于室温下将卤水氧化 2 h 后, 在 pH 值为 2~3 的条件下经氢氧化锆吸附脱色 40 min 氢氧化锆用量为 60 g/L。在此条件下, 卤水色度及 COD<sub>C</sub>去除率分别可达 99% 和 85%, 镁离子的损失率可控制在 1% 以下, 均高于目前使用的工艺方法。吸附剂氢氧化锆经脱附后可循环使用, 大大降低了工艺运行成本。

**关键词:** 卤水; 脱色; 有机物; 过氧化氢; 氢氧化锆

中图分类号: TS312

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)01-0053-58

## 引 言

卤水中含有丰富的镁资源, 是镁化工产品开发的重要原料。但卤水中含有的大量复杂有机物及无机显色离子, 使得卤水在开发浓缩过程中呈现出浓重的颜色, 严重影响了镁化工产品的产量和质量<sup>[1]</sup>。目前, 工业上应用比较普通的脱色方法有次氯酸钠氧化法及颗粒活性炭吸附法等, 但这些方法具有运行不稳定、费用较高(用量大, 且为抛弃型)、镁离子损失量大等缺点<sup>[2-3]</sup>。本实验以天津汉沽盐场卤水为研究对象, 分析其成色原因, 建立了过氧化氢预氧化与氢氧化锆吸附的联合脱色工艺, 在减少卤水中 Mg<sup>2+</sup>损失的基础上, 对卤水色度及有机物进行有效去除。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

30% 过氧化氢 (分析纯); 氢氧化锆 (分析纯); 722E 型分光光度计; HI-93727 型色度仪; WZS-185 型浊度仪; NDJ-8S 型数字式粘度计; PHS-25 型 pH 计; 85-Z 型恒温磁力加热搅拌器; SHZ-D (III) 型循环水式真空泵。

### 1.2 主要参数的测定方法

卤水色度采用 HI-93727 型色度仪测定; 有机物含量以 COD<sub>C</sub> 表示, 采用氯耗氧曲线校正法测定<sup>[4]</sup>; Mg<sup>2+</sup> 浓度采用 EDTA 络合滴定法测定。

收稿日期: 2010-09-12

基金项目: 滨海新区双百科技特派员科技专项 (SB20080024)

作者简介: 刘建超 (1985-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海水资源综合利用研究。

通信作者: 张永刚。E-mail: zhangyg@tjpu.edu.cn

### 1.3 原料来源

实验原料为汉沽盐场的富集高镁卤水,其基本指标见表 1。

表 1 汉沽盐场卤水基本指标

Table 1 Basic indicator about the brine of Tianjin Hangu saltem

色度 / PCU	浊度 / NTU	COD <sub>Cr</sub> / (mg · L <sup>-1</sup> )	粘度 / mPa · s	pH
550	165	2 288.6	16.7	1.5

此外,卤水中其它各离子的浓度分别为  $\rho_{Mg^{2+}} = 92.21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho_{Cl^{-}} = 317.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho_{SO_4^{2-}} = 18.03 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho_{Fe^{3+}} = 0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\rho_{I^{-}} = 0.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以看到,汉沽盐场的卤水粘度大,有机物含量高,而铁、碘等无机有色离子的浓度极低,其造成的色度基本可以忽略,这样就确定了卤水中成色物质主要是有机物。

### 1.4 卤水脱色基本工艺流程 (图 1)

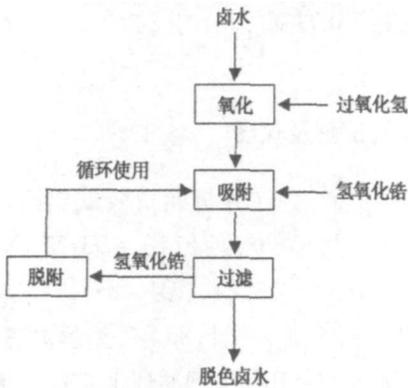


图 1 卤水脱色基本工艺流程

Fig 1 Flow diagram for decolorization

## 2 数据处理及讨论

### 2.1 过氧化氢氧化特性的讨论

1)投加量对过氧化氢氧化特性的影响。取一定量卤水,投加不同量的过氧化氢进行氧化,置于磁力搅拌器上适度搅拌一定时间后,进行色度、COD<sub>Cr</sub>及 Mg<sup>2+</sup>浓度测定,结果见图 2。

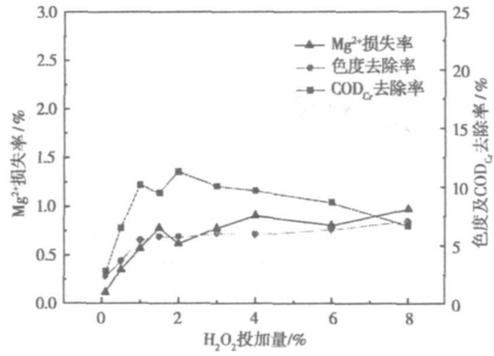


图 2 过氧化氢加入量对卤水色度及 COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响

Fig 2 The influence of the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the removal efficiency of brine chroma and COD<sub>Cr</sub>

由图 2可以看出,过氧化氢氧化前后,卤水中有机物含量、色度及镁离子浓度没有太大的变化,当投加量为 1% (体积比)时, COD<sub>Cr</sub>及色度去除率分别为 10%和 7%左右,镁离子损失率为 1%左右。由此可看出,预氧化的主要作用在于将不饱和的大分子量有机物氧化成饱和的小分子量有机物,而一般很难直接将有机物彻底分解成无机产物而去除。

2)氧化时间对过氧化氢氧化特性的影响。取一定量卤水,加入卤水体积 1%的过氧化氢,置于磁力搅拌器上适度搅拌,测定在不同氧化时间下卤水的色度、COD<sub>Cr</sub>及镁离子浓度,结果见图 3。

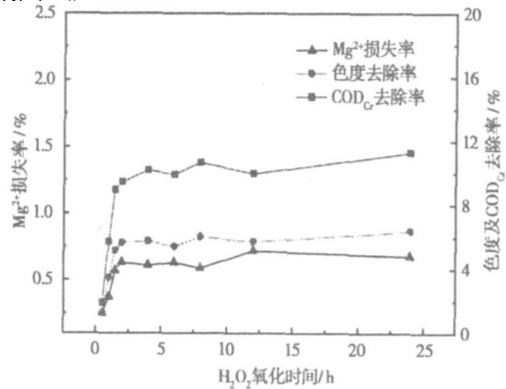


图 3 过氧化氢氧化时间对卤水色度及 COD<sub>Cr</sub>去除效果的影响

Fig 3 The influence of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation time on the removal efficiency of brine chroma and COD<sub>Cr</sub>

由图 3 可以看出, 卤水色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随着氧化时间的增加而增大, 镁离子损失率也略有上升, 氧化 2 h 后, 色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为 10% 和 6% 左右, 镁离子损失率为 0.6% 左右。此后再延长氧化时间对色度、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及镁离子浓度都不会有太大的影响。

3) 卤水 pH 值对过氧化氢氧化特性的影响。取一定量卤水, 加入卤水体积 1% 的过氧化氢, 调节其 pH 值, 置于磁力搅拌器上适度搅拌 2 h 后, 测定卤水的色度、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及镁离子浓度, 结果见图 4。

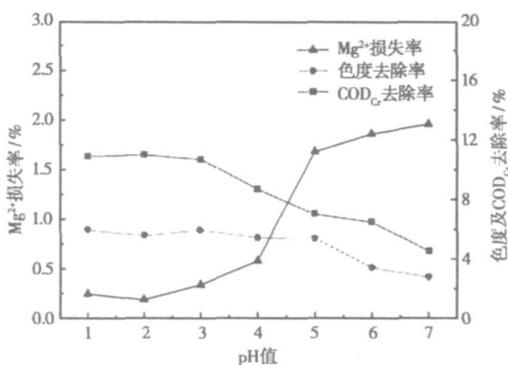


图 4 pH 值对卤水色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除效果的影响

Fig 4 The influence of pH on the removal efficiency of brine chroma and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$

由图 4 可以看出, 随着 pH 值的升高, 卤水色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率随之降低, 而镁离子的损失率却迅速增加。这主要是由于过氧化氢在碱性条件下的歧化程度较酸性条件下低很多, 从而抑制了羟基自由基的形成, 导致过氧化氢的氧化能力的急剧下降<sup>[5]</sup>; 另一方面, 卤水中的镁离子与有机物上比较活跃的基团 (如羧基、酚羟基等) 存在一定的络合作用, 而 pH 值的升高则会提高两者络合稳定常数, 从而增大了镁离子在有机物的去除过程中的损失。由此可见在较低 pH 值的条件下更有利于卤水的氧化过程。

4) 温度对过氧化氢氧化特性的影响。取一定量卤水, 加入卤水体积 1% 的过氧化氢, 在不同温度条件下氧化 2 h 后, 测定卤水的色度、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及镁离子浓度, 结果见图 5。

由图 5 可以看出, 随着温度的升高, 镁离子

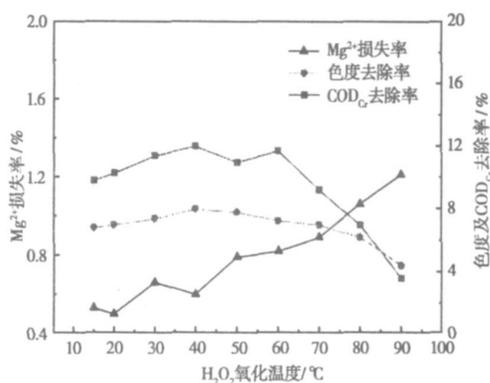


图 5 温度对卤水色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除效果的影响

Fig 5 The influence of temperature on the removal efficiency of brine chroma and  $\text{COD}_{\text{Cr}}$

损失率略有上升, 而色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率则出现一个先升高后降低的趋势。这是由于温度的升高提高了过氧化氢的氧化速率, 使反应达到平衡的时间缩短, 有利于氧化效率的提高; 但同时也会加剧过氧化氢自身的分解, 随着温度继续上升, 过氧化氢的分解逐渐起到了主导作用, 大大降低了氧化效率, 导致色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的急剧下降。总体来说, 在室温条件下过氧化氢便可对卤水起到的很好的氧化效果。

由此可确定过氧化氢的最佳氧化条件为投加量 1% (体积比), 氧化时间 2 h, pH 值 2~3, 温度室温。

## 2.2 氢氧化锆吸附特性的讨论

将卤水按上述实验条件进行预氧化后, 在不同条件下用氢氧化锆进行吸附实验, 以确定最佳的吸附条件。

1) 投加量对氢氧化锆吸附效果的影响。分别取 50 mL 原卤水及预氧化卤水, 投加不同量的氢氧化锆, 置于磁力搅拌器上适度搅拌一定时间后, 抽滤, 对滤液进行色度、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  及  $\text{Mg}^{2+}$  浓度测定, 结果分别见图 6 和图 7。

由图 6、图 7 可以看出, 经过氧化后, 氢氧化锆对卤水色度及有机物的去除效果明显增加, 当投加量为 3 g 时, 卤水色度及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为 99% 和 85% 左右, 此时卤水清澈透明, 与蒸馏水无异。由此可看出, 预氧化过程改变了卤水中有机物的形态结构, 使卤水中不饱

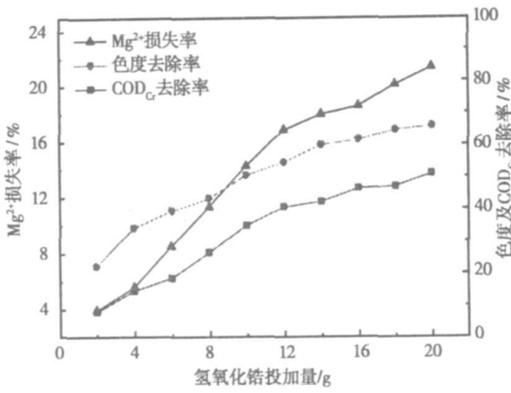


图 6 投加量对氢氧化锆吸附效果的影响 (预氧化前)

Fig. 6 The impact of Zirconium hydroxide dosage on the absorption effect (before pre-oxidized)

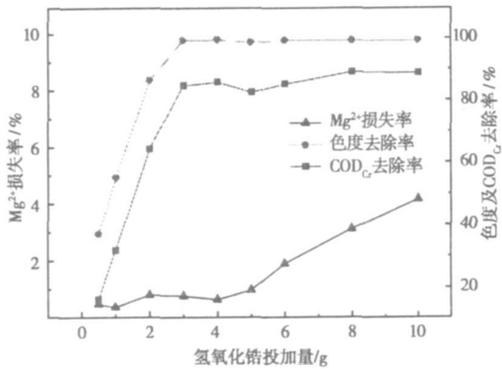


图 7 投加量对氢氧化锆吸附效果的影响 (预氧化后)

Fig. 7 The impact of Zirconium hydroxide dosage on the absorption effect (pre-oxidized)

和的大分子量有机物被氧化为饱和的小分子量有机物,而这些分子量小、结构简单的有机物很容易在后续氢氧化锆吸附过程中得到去除。另一方面,经过氧化后的卤水在吸附过程中,镁离子的损失率明显降低,这主要是由于过氧化氢的加入,会作用于有机物与镁离子的结合位点,降低了有机物与镁离子的络合作用,从而有效的降低了镁离子的损失。

2)吸附时间对氢氧化锆吸附效果的影响。取 50 ml 预氧化卤水,加入 3 g 氢氧化锆,置于磁力搅拌器上适度搅拌,测定在不同吸附时间下卤水的色度、COD<sub>c</sub>及镁离子浓度,结果见图 8。

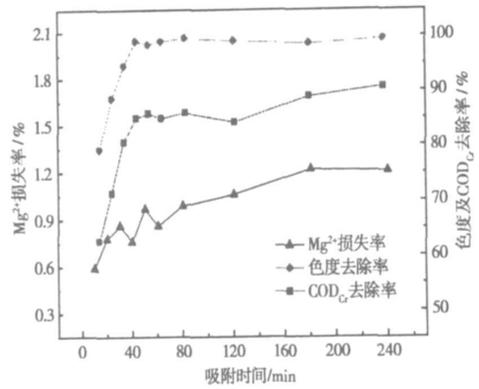


图 8 吸附时间对氢氧化锆吸附效果的影响

Fig. 8 The impact of absorption time on the absorption effect of Zirconium hydroxide

由图 8 可以看出,在吸附初始阶段,卤水色度及 COD<sub>c</sub>去除率随吸附时间的增加而增大,40 min 后逐渐达到吸附平衡,此时卤水色度及 COD<sub>c</sub>去除率分别为 99% 和 85% 左右,此后再继续延长吸附时间,色度及 COD<sub>c</sub>去除率基本维持不变;另一方面,吸附时间对镁离子损失率的影响不是太大,基本维持在 1% 左右。

3) pH 值对氢氧化锆吸附效果的影响。取 50 mL 预氧化卤水,加入 3 g 氢氧化锆,调节其

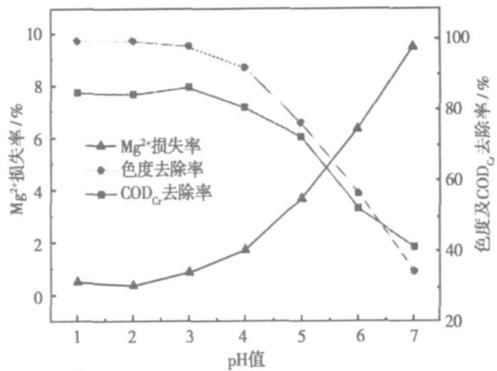


图 9 pH 值对氢氧化锆吸附效果的影响

Fig. 9 The impact of pH on the absorption effect of Zirconium hydroxide

pH 值,置于磁力搅拌器上适度搅拌,40 min 后,测定不同 pH 值条件下卤水的色度、COD<sub>c</sub>及镁离子浓度,结果见图 9。

由图 9 可以看出,在较低 pH 值条件下,氢氧化锆对卤水色度及有机物具有很好的去除效果,镁离子的损失率也较小,但随着 pH 值的升高,氢氧化锆对有机物去除效果下降,而镁离子

的损失率却急剧增大。这主要是由两方面的原因造成。一方面,随着 pH 值的降低,卤水粘度下降,流动性增加,其中的有机物及杂质等与吸附剂氢氧化锆碰撞接触的几率增多,从而有利于氢氧化锆的吸附过程;另一方面,在酸性条件下,溶液中大量存在的氢离子会与镁离子形成对有机物的络合位的竞争,抑制了有机物与镁离子络合作用,从而降低了镁离子在吸附过程中的损失。由此可见,氢氧化锆的吸附过程适于在较低的 pH 值条件下进行。

4) 温度对氢氧化锆吸附效果的影响。取 50 mL 预氧化卤水,加入 3 g 氢氧化锆,置于磁力搅拌器上加热搅拌,在不同温度下进行吸附,40 min 后,测定卤水的色度、 $COD_{Cr}$  及镁离子浓度,结果见图 10。

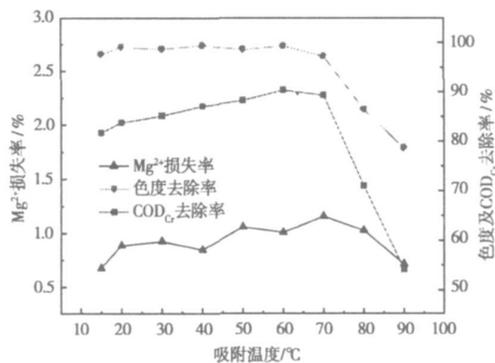


图 10 温度对氢氧化锆吸附效果的影响

Fig 10 The impact of temperature on the absorption effect of Zirconium hydroxide

由图 10 可以看出,随着吸附温度的升高,卤水色度、 $COD_{Cr}$  去除率及镁离子损失率变化不大,略有上升,说明在较低的温度下,卤水中的有机物就能够得到很好的去除。但温度超过 70°C 后,卤水的色度、 $COD_{Cr}$  去除率会急剧下降,这是由于过高的温度造成了卤水的挥发浓缩,导致卤水中有机物及镁离子浓度升高,从而表现出色度、 $COD_{Cr}$  去除率及镁离子损失率下降。

由此可确定预氧化后卤水的最佳吸附条件为投加量 60 g/L 吸附时间 40 min, pH 值 2~3, 温度室温。

### 2.3 氢氧化锆的回用

在此脱色工艺中,吸附剂氢氧化锆经脱附

后可以循环使用,从而大大降低了工艺的运行成本。将吸附后的氢氧化锆过滤分离后,分别用质量分数为 2% 和 5% 的 NaOH 溶液进行脱附,室温下适度搅拌,脱附 1 h 后,用适量水将氢氧化锆洗至中性,干燥后对预氧化的卤水进行再吸附试验,结果见图 11。

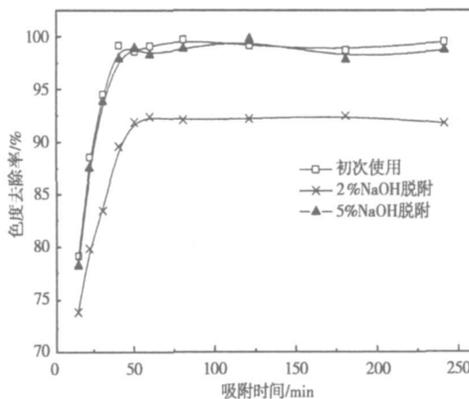


图 11 氢氧化锆的再吸附试验

Fig 11 Reabsorption experiments of Zirconium hydroxide

由图 11 可以看出,用质量分数为 5% 的 NaOH 溶液脱附后,氢氧化锆的吸附能力几乎可完全恢复,进行再吸附时,卤水色度去除率仍然可达 99% 左右,因此,可选用 5% 的 NaOH 溶液作为氢氧化锆的再生剂。

## 3 结 论

1) 汉沽盐场卤水的色度主要是由不饱和和大分子有机物造成,单纯利用吸附的方法并不能有效的去除卤水的色度,且会造成镁离子大量损失。

2) 利用过氧化氢氧化与氢氧化锆吸附联合工艺可以有效的去除卤水色度,最佳脱色工艺条件为室温下,用卤水处理量 1% (体积比) 的过氧化氢将卤水氧化 2 h 后;在 pH 值为 2~3 的条件下经氢氧化锆吸附脱色 40 min, 氢氧化锆用量为 60 g/L。在此条件下,卤水色度及  $COD_{Cr}$  去除率分别可达 99% 和 85%, 镁离子的损失率可控制在 1% 以下,均高于目前现行的工艺方法。

3)脱色工艺中的吸附剂氢氧化锆可以循环使用,利用质量分数为 5%的氢氧化钠可以很好的恢复氢氧化锆的吸附能力,大大降低了工艺运行成本。

#### 参考文献:

- [1] 黄西平,张琦,郭淑元,等.我国镁资源利用现状及开发前景[J].海湖盐与化工,2004,33(6):1-6.  
[2] 魏炳举,张万峰,白色氯化镁的工艺研究[J].海湖盐与

化工,1998,27(4):13-15.

- [3] 杨凤玲,张子兴,刘海龙,等.颗粒活性炭用于盐湖卤水净化脱色的研究[J].无机盐工业,2008,4(1):52-54.  
[4] 孙健,代小华.含氯废水 COD测定的氯耗氧曲线校正法[J].四川环境,2006,25(2):45-47.  
[5] De laet J, Le G T, Legube B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of  $H_2O_2$  and organic compounds by  $Fe(II)$  /  $H_2O_2$  and  $Fe(III)$  /  $H_2O_2$  [J]. *Chemosphere* 2004, 55(5): 715-723.

## Research on Combination Decolorization Process of Oxidation and Adsorption for Brine of Saltern

LIU Jian-chao<sup>1</sup>, ZHANG Yong-gang<sup>1</sup>, LIU Li-ping<sup>2</sup>

- (1. College of environment and chemical engineering Tianjin polytechnic University, Tianjin, 300160, China;  
2. Tianjin Changlu Hangu Saltern Co Ltd, Tianjin, 300480, China)

**Abstract** Decolorization technology was researched on the high magnesium-containing brine of Tianjin Hangu saltern. Through analysing the cause of brine chroma a combination decolorization process of oxidation by hydrogen peroxide and absorption by zirconium hydroxide was established. The influences of the dosage of decoloring agent, temperature and pH on brine chroma,  $COD_{Cr}$  and the removal efficiency of magnesium ions were investigated and discussed. The optimum conditions of decolorization was showed as follows: the pH value of brine need to be adjusted to 2~3 at room temperature, the dosage of hydrogen peroxide is 1% (volume ratio) and the oxidation time is 2 h, the absorption time is 40 min, and the dosage of Zirconium hydroxide is 60 g/L. Under such conditions, the decolorizing rate of brine can reach 99%, the removal of  $COD_{Cr}$  reach 85%, and the rate of magnesium ions loss cut to 1%, which is higher than the current process. The Zirconium hydroxide can be reused by desorption, and the running cost be reduced sharply.

**Key words** Brine; Decolorization; Organic matter; Hydrogen peroxide; Zirconium hydroxide