

李正超,张燕玲,詹道平,等.湿法脱硫废水多污染物深度净化及作用机制[J].中国环境科学,2025,45(6):3073-3083.

Li Z C, Zhang Y L, Zhan D P, et al. Deep purification for multiple pollutants in wet desulphurization wastewater [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3073-3083.

湿法脱硫废水多污染物深度净化及作用机制

李正超¹,张燕玲^{2*},詹道平³,赵鹏²,田森林¹,刘树根^{1**} (1.昆明理工大学环境科学与工程学院,云南昆明650500; 2.云南天朗节能环保集团有限公司,云南安宁650300; 3.武钢集团昆明钢铁股份有限公司,云南安宁650300)

摘要:本研究采用沉淀-吹脱-电解工艺技术处理石灰石湿法脱硫废水,考察了工艺条件对除氯、脱氮、有机污染物去除的影响,并探究多污染物去除机制.基于RSM试验方法优化了复盐沉淀除氯工艺条件,在Ca/Al/Cl比例6.8:1.9:1、操作温度37.5℃条件下,脱硫废水中氯离子去除率为66.9%;碱性条件下空气吹脱处理,氨氮去除率为76.5%;再经电化学氧化处理180min,水体中氨氮和难降解有机物明显下降,出水氨氮和COD浓度分别降低至7mg/L与165mg/L.脱硫废水中投加钙铝复盐后,较高Ca/Al比以及适宜的反应温度促进四面体Al(OH)₄⁻向Ca-O-Al八面体骨架转化,Cl⁻通过吸附或离子交换这类途径与钙铝双金属层状氢氧化物结合,生成固相物Ca₄Al₂(OH)₁₂Cl₂·10H₂O并从水体沉淀析出;沉淀-吹脱处理后的尾水氯离子含量较高,在电化作用下激发产生·Cl、·OH、¹O₂,水体中氨氮和难降解有机物通过阳极直接氧化与活性物质间接氧化得以高效净化.

关键词: 脱硫废水; 多污染物; 深度净化; 复盐沉淀; 电化学氧化

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3073-11

Deep purification for multiple pollutants in wet desulphurization wastewater. LI Zheng-chao¹, ZHANG Yan-ling^{2*}, ZHAN Dao-ping³, ZHAO Peng², TIAN Sen-lin¹, LIU Shu-gen^{1**} (1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Tianlang Energy-saving & Environment-Protection Co., Ltd., Anning 650300, China; 3. Wisco Group Kunming Iron & Steel Co., Ltd, Anning 650300, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3073-3083

Abstract: This study implemented an integrated precipitation-air stripping-electrochemical oxidation process to treat limestone wet desulfurization wastewater, systematically investigating the effects of operational parameters on chloride removal, nitrogen elimination, and organic pollutant degradation. The removal mechanisms of multiple contaminants were comprehensively elucidated. Through response surface methodology (RSM) optimization, the salt precipitation achieved 66.9% chloride ion removal efficiency under optimal conditions (Ca/Al/Cl molar ratio of 6.8:1.9:1, operational temperature 37.5°C). Air stripping was conducted under alkaline condition, which attained 76.5% ammonia nitrogen removal efficiency. Finally, after 180min electrochemical oxidation, the effluent ammonia nitrogen and COD concentrations were significantly reduced to 7mg/L and 165mg/L, respectively. Mechanistic analysis revealed that the introduction of calcium-aluminum salts facilitated the transformation of tetrahedral Al(OH)₄⁻ into Ca-O-Al octahedral under high Ca/Al ratios and appropriate thermal conditions. Cl⁻ were immobilized through adsorption or ion exchange by calcium-aluminum bimetallic layered hydroxide, then the Ca₄Al₂(OH)₁₂Cl₂·10H₂O was formed and precipitated from the water. After precipitation-air stripping process, the residual Cl⁻ concentration in the effluent was high, enabling its participation in electrochemical activation, and generating reactive species such as ·Cl, ·OH and ¹O₂. Thus those pollutants such as ammonia nitrogen and organic matters in the effluent was efficiently purified by direct anodic oxidation and indirect oxidation of active substances.

Key words: desulfurization wastewater; multiple pollutants; deep purification; double-salt precipitation; electrochemical oxidation

石灰石湿法脱硫技术已经在燃煤电厂、钢铁企业、冶金行业广泛应用,但工艺过程定期废弃的脱硫废水含有高浓度的氯离子、氨氮、酚类、多环芳烃等有毒有害组分^[1],且具有盐度高、气味重、污染物难降解等典型特征.现今,较多采用离子交换、膜分离、吸附法等技术净化处理含氯废水,而蒸发浓缩技术如多效蒸发、机械蒸汽再压缩热泵蒸发,一般用于高盐度苦咸水或海水脱盐处理^[2-3];也有研究指出,向含氯废水

中投加特定化学试剂如硝酸银、硫酸钡等,可以促使氯离子形成不溶性沉淀物而从水体中得以分离^[4].受设备腐蚀与结垢、潜在的二次污染、投资或运行成本高等因素制约,该类技术鲜少直接应用于脱硫

收稿日期: 2024-11-03

基金项目: 云南省中青年学术与技术带头人后备人才项目(202105AC160096)

* 责任作者,高级工程师,2929053592@qq.com; ** 教授,bridgelsg@sina.com

废水的深度净化处理.基于常规的氯盐沉淀法,相关研究利用氢氧化钙和偏铝酸钠与水体中氯离子结合形成沉淀物^[5],在有效降低火电厂脱硫废水中氯离子的同时,对水体中 Mn^{2+} 以及其他重金属也有较好的吸附效果;同样,该类技术也可应用于稀土冶炼废水的脱氯处理,在超声协同的单段式废水处理体系中,氯离子去除效率可达 88.2%^[6].复盐沉淀法具有反应速率快、能耗低、操作简便等优势,在石灰石湿法脱硫废水、冶金与化工等行业高浓度含氯废水处理方面具有良好应用前景,但工艺技术的基础研究尚不充分,过程调控与污染物迁移转化机制有待深入探究.

就废水中氨氮脱除而言,离子交换、折点加氯氧化、生物转化这类技术通常用于低浓度含氨废水处理^[7-8];而中高浓度氨氮工业废水往往通过化学沉淀法或吹脱法予以处理^[9].化学沉淀法在碱性条件下投加镁盐与磷酸盐以生成微溶沉淀物 $Mg(NH_4)PO_4$,降低水体中氨氮的同时回收氮磷肥料.吹脱法则基于气液相平衡和传质速度理论,将废水中离子态 NH_4^+ 转化为游离态 NH_3 并向解吸的空气相转移,达到氨氮脱除的目的^[10];该类工艺工艺流程简单、运行费用较低,但同时存在低温时去除效率低、出水氨氮浓度偏高等不足之处.石灰石湿法脱硫废水氨氮浓度有时高达 2500mg/L,如何经济、高效降低氨氮含量以满足废水处理与尾水回用的既定要求,尚缺少适宜的工艺技术与工程应用案例.

目前,钢铁企业与火电厂通常采用三联箱沉淀法处理石灰石湿法脱硫废水^[11-12],通过中和、沉淀、絮凝 3 个连续的处理单元去除废水中的重金属与悬

浮物,该工艺对水体中氯离子、氨氮以及有机污染物去除效果甚为有限,处理后的出水无法直接回用或排放.本研究采用复盐沉淀+吹脱+电化学氧化工艺技术对钢铁企业石灰石湿法脱硫废水进行深度净化,将氯离子与钙铝双金属氢氧化物共沉淀,水体中余氯继而在电化学作用下原位产生活性物质并氧化氨氮与有机类组分,在考察水体中氯离子、氨氮、有机物去除效果的基础上,探讨多污染物迁移转化规律与去除作用机制,为脱硫废水深度净化与尾水回用提供参考.

1 材料与方法

1.1 废水来源与特性

从昆明某钢铁企业采集石灰石湿法脱硫废水,其主要理化指标为:氯离子浓度 9910~10350mg/L, COD 含量 1030~1150mg/L,氨氮含量 2040~2250mg/L,硫酸根 2010~2120mg/L,碳酸根 425~460mg/L,硝酸根 390~440mg/L,pH 值 6.5~6.8,总盐度 3.9%~4.2%,电导率 20.1~22.6ms/cm.

1.2 废水深度净化工艺

如图 1 所示,脱硫废水经一级反应器进行混凝沉淀预处理,所得上清液引入二级反应器中,投加复合药剂并调整水体 pH 值至碱性条件,缓慢搅拌处理以促进碱式钙铝氯复盐沉淀物生成;有效分离沉淀物后,对碱性上清液进行空气吹脱处理,用清水吸收吹脱尾气回收得到稀氨水,所得尾水引至电化学装置;利用电化学作用激发残余氯离子产生强氧化活性物质,进一步分解与去除水体中氨氮与难降解有机物.

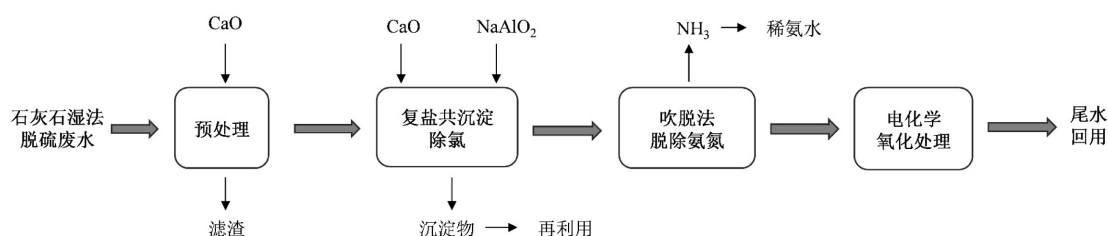


图 1 脱硫废水多污染物深度净化工艺流程

Fig.1 Flowchart of deep purification for multiple pollutants in desulfurization wastewater

1.3 试验方案

1.3.1 复盐沉淀除氯 脱硫废水中投加 CaO 将 pH 值调整至(9.0±0.2),搅拌均匀后静置沉降 10min,将上

清液转移至二级反应器中,按比例投加 CaO 和 NaAlO₂,在转速 50r/min 条件下搅拌并反应 90min.基于前期预试验结果,原水中共存阴离子如硝酸根、

碳酸根、硫酸根浓度低于 500mg/L 均不会影响复盐沉淀进程。

表 1 复盐沉淀除氯各因子与水平设计

Table 1 Factors and their levels for dechlorination via double-salt coprecipitation

变量	因子	水平		
		-1	0	1
Ca/Cl	X_1	3	5	7
Al/Cl	X_2	1	2	3
反应温度(°C)	X_3	20	40	60

本研究选择 Ca/Cl、Al/Cl 物质的量比以及反应温度 3 个影响甚为明显的因素,考察其对复盐沉淀除氯效果的影响,响应曲面法(RSM)试验方案设计如表 1 所示。

1.3.2 吹脱法脱除氨氮 将复盐沉淀除氯的废水固液分离,所得液体转入孟氏洗瓶,通入空气进行吹脱除氨,采用清水吸收吹脱气。开展批次对照试验时,工艺条件如下:气液比 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5(L/min:L),操作温度 25,35,45,55,65°C,初始 pH 值 4.0,6.0,8.0,10.0,12.0,吹脱时间均为 150min。

1.3.3 电化学氧化处理 脱硫废水经沉淀-吹脱处理后,所得尾水引入电化学装置予以净化处理。该装置的圆柱形阳极固定于反应器中央,阳极基体材料表层均匀镀覆 Ti/Pt 以提升极板电化学性能;将钛箔卷成环状构成阴极板,安装于圆形反应器内侧。在不同溶液初始 pH 值、极板间距、电流密度条件下开展对照试验,测试水体中氨氮和有机污染物(以化学需氧量 COD 表示)浓度变化。在典型体系中分别加入硝基苯 NB、甲醇 MeOH、糠醇 FFA^[13-14],其溶液浓度均为 25mmol/L,进行自由基猝灭对照试验,剖析氯、氧活性物质与水体污染物迁移转化的内在关联。

1.4 分析与表征

采用离子色谱仪(CIC-D100,青岛盛瀚)测定废水中氯离子浓度,基于纳氏比色法与重铬酸钾快速消解-分光光度法(DR 6000,美国 HACH)分别测定水体中氨氮和 COD 含量。

电化学体系中,分别添加 5,5-二甲基-1-吡啶-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)和 N-叔丁基- α -苯基硝酮(PBN)以捕获溶液中 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{Cl}$ ^[15-16],利用 EPR 波谱仪(A300,德国 Bruker)检测样本中活性物质的信号强度。

利用 X 射线衍射仪(XRD,SmartLab SE,日本 Rigaku)对复盐沉淀物 2θ 为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 区域进行扫描,分析沉淀物的物相组成及相对含量变化情况。采用 X 射线光电能谱仪(XPS,K-Alpha,美国 Thermo Fisher)对沉淀物表面组成及化学状态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 复盐沉淀除氯

基于 RSM 分析法设计了 3 因素 3 水平系列试验,不同工艺条件下废水中氯离子去除率变化情况如图 2 所示。

表 2 基于 RSM 分析方法的试验方案及测试结果

Table 2 Experiment design and test results based on RSM analysis

序号	X_1 (Ca/Cl)	X_2 (Al/Cl)	X_3 (°C)	Cl ⁻ 去除率 (%)	模型预测值 (%)
1	5	2	40	60.7	60.6
2	5	2	40	60.2	60.6
3	3	3	40	19.5	18.5
4	5	1	20	36.0	36.2
5	7	1	40	38.7	39.7
6	3	2	60	38.0	39.2
7	7	3	40	54.6	56.4
8	5	1	60	38.0	38.6
9	7	2	60	63.3	61.7
10	5	2	40	59.2	60.6
11	5	3	60	41.7	41.5
12	5	2	40	60.7	60.6
13	5	3	20	40.4	39.8
14	3	1	40	30.2	28.5
15	3	2	20	33.5	35.1
16	5	2	40	60.0	60.6
17	7	2	20	62.9	61.7

利用 Design-Expert 10 软件对试验结果(表 2)进行分析,得到氯离子去除率(Y)与 Ca/Cl(X_1)、Al/Cl(X_2)以及反应温度(X_3)3 个因素之间的二次多项式如下:

$$Y = 60.56 + 12.29X_1 + 1.66X_2 + 1.03X_3 + 6.65X_1X_2 - 1.02X_1X_3 - 0.17X_2X_3 - 7.21X_1^2 - 17.61X_2^2 - 3.93X_3^2$$

该模型表达式中, $R^2 = 0.993$, $P < 0.0001$,失拟项水平不显著($P > 0.05$),表明模型拟合度和可信度良好。从交互项系数来看,Ca/Cl(X_1)与 Al/Cl(X_2)对氯离子去除效果的影响交互作用最为显著,而 Ca/Cl(X_1)与反应温度(X_3)、Al/Cl(X_2)与反应温度(X_3)这两组双因素之间并没有明显的交互作用。

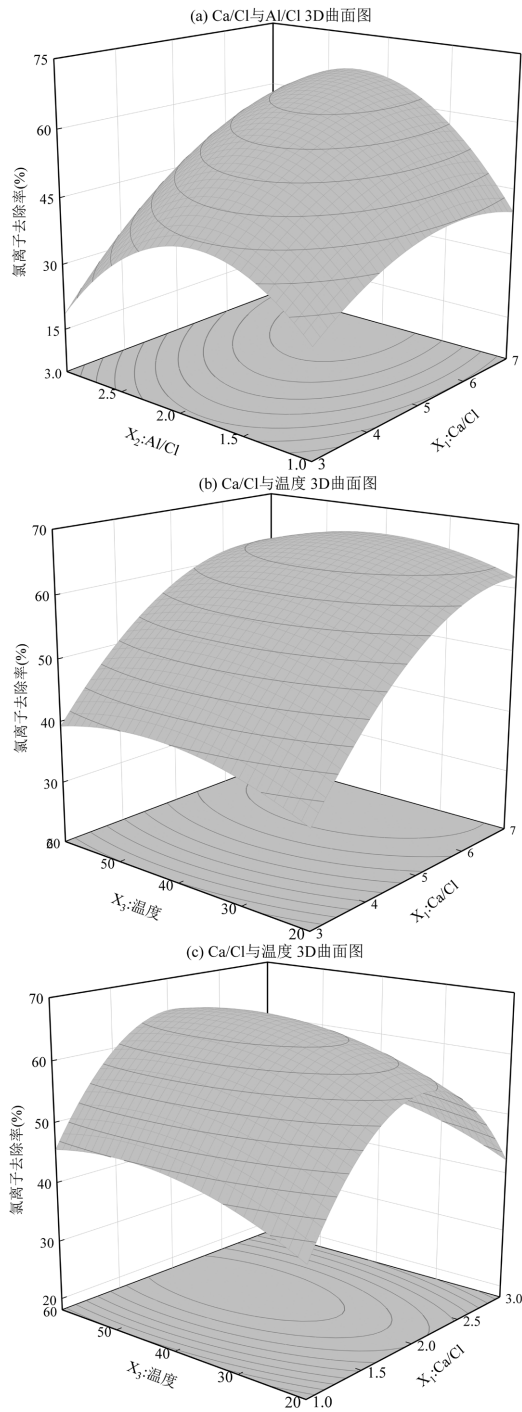


图2 不同工艺条件下废水中氯离子去除率

Fig.2 Removal of chloride ions in wastewater under different technical parameters

基于响应面的参数优化,得到氯离子去除率的最佳试验条件为:Ca/Cl、Al/Cl 比例分别为 6.8 与 1.9, 反应温度为 37.5℃,氯离子去除率预测值为 66.5%。在此条件下开展复盐沉淀除氯验证试验,3 次平行试验中氯离子去除效果分别为 66.7%、67.1%、67.0%, 其均值为 66.9%,与理论值甚为吻合。对钢铁企业石

灰石湿法脱硫废水而言,原水温度通常为 50~60℃, 经预处理送至复盐沉淀操作单元的待处理水水温一般为 33~42℃,与复盐沉淀工艺的最适反应温度 37.5℃较为接近。因此,开发的工艺技术应用用于钢铁企业、燃煤电厂深度净化处理石灰石湿法脱硫废水时,在无需额外加热条件下即可维持良好的水体除氯效果。

2.2 吹脱法脱除氨氮

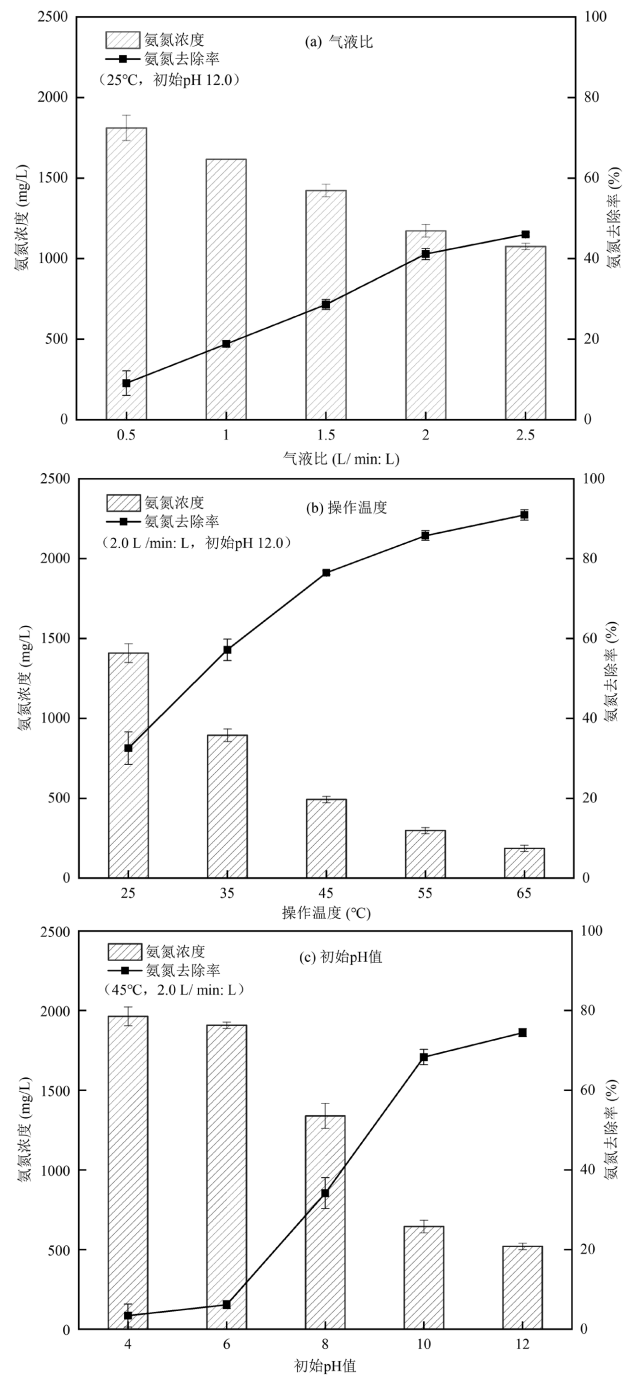


图3 典型工艺条件下氨氮去除效果

Fig.3 NH₄⁺-N removal under typical technical parameters

如图 3 所示,随着吹脱空气的流速增大以及操作温度的上升,水体中氨氮浓度均呈现下降趋势;当气液比为 2.0L/min:L 且操作温度为 45℃时,氨氮去除率达到 76.5%。继续增大气液比或提高操作温度能够降低氨气在水体中的溶解度、促进气液传质过程从而强化氨氮吹脱效率^[17-18],但提升率并不十分明显(图 3);另外,较高的气液比以及操作温度必然导致动力消耗与高温能耗等水处理运行成本明显增加。综合考虑,选择气液比 2.0L/min:L、操作温度 45℃作为吹脱法脱除氨氮的适宜工艺技术参数。

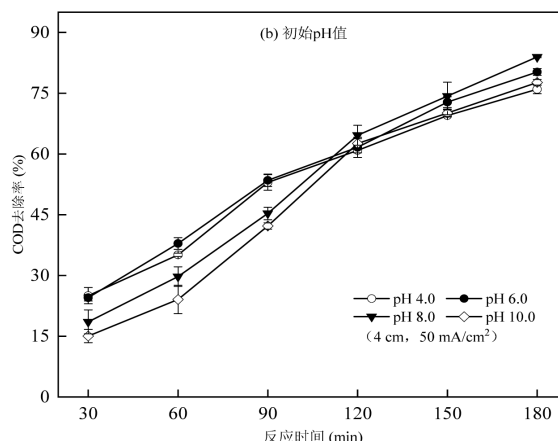
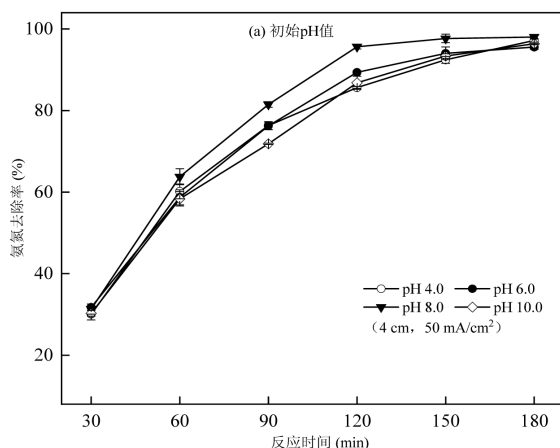
待处理的脱硫废水由酸性提升至碱性条件时,水体中氨氮吹脱效率明显提升(图 3(c))。酸性条件下,水体中氨氮浓度高达 1900mg/L,其去除率均低于 6.3%;当 pH 值分别调整至 10.0、12.0 时,氨氮去除率分别上升至 68.3%、74.4%。基于溶液中氨离子解离作用,废水中游离态 NH_3 所占比例为: $\text{NH}_3(\%) = 100/[1 + ([\text{H}^+]/K_a)]$ ^[18](K_a 为氨解离常数)。高 pH 值条件下,氨氮主要以游离 NH_3 分子态形式存在,因而能够通过吹脱方式得以有效去除;而低 pH 值条件下,氨氮以不易挥发的 NH_4^+ 离子形式存在,难以吹脱去除。本次设计的脱硫废水深度净化工艺中,复盐沉淀除氯后所得废水 pH 值通常为 12.0~12.5,为氨氮吹脱去除提供了合适的 pH 值条件。综合考虑连续运行及水处理成本,选取 pH 值 12.0、气液比 2L/min:L、操作温度 45℃作为氨氮吹脱的适宜工艺条件,连续运行处理 150min,水体中氨氮浓度下降至 415mg/L;COD 浓度为 1150mg/L,无明显降低。

2.3 电化学氧化处理

如图 4 所示,净化处理前期,酸性条件下水体中 COD 去除率略高于碱性条件;当净化时间大于 120min 后,不同初始 pH 值的 4 个电化学体系中 COD 去除率均较为接近。而从氨氮浓度变化看,初始 pH 值从 4.0 上升至 10.0 时,同一时期氨氮去除率略有差异,近中性条件时相对稍高;初始 pH 值为 8.0 的电化学体系,在运行时间 120、180min 时氨氮去除率分别高达 95.6%、98.0%(图 4(a、b))。

当电化学体系的极板间距设置为 4cm 时,待处理水体的氨氮与 COD 去除率在 180min 时分别为 97.9%与 84.0%;当极板间距扩大至 6cm 时,同期的氨氮与 COD 去除率分别下降至 70.6%与 42.7%(图 4(c、d))。极板间距过小时,电极板表面钝化而导致电解效率降低、能耗增加^[19];但极板间距过大时,电极之间电阻增大、电压升高,能耗同样随之增加,且电化学体系中氨氮与 COD 去除效能也明显下降^[20]。

电流密度从 30mA/cm² 增加至 70mA/cm² 时,水体中污染物去除效能随之提升(图 4(e、f)),其原因主要归因于电流密度的增加能够加快电子在电极表面的迁移速率,进而激发产生活性物质并氧化分解水体中污染物。电流密度增大至 90mA/cm² 时,过高的电流密度导致阳极发生明显的析氧反应,不但降低了电流利用效率和污染物氧化分解能力,还会增加能量消耗,不利于净化体系稳定运行。综合考虑水体污染物效能提升与能耗需求,确定电流密度 50mA/cm² 为脱硫废水净化处理适宜的工艺技术参数。



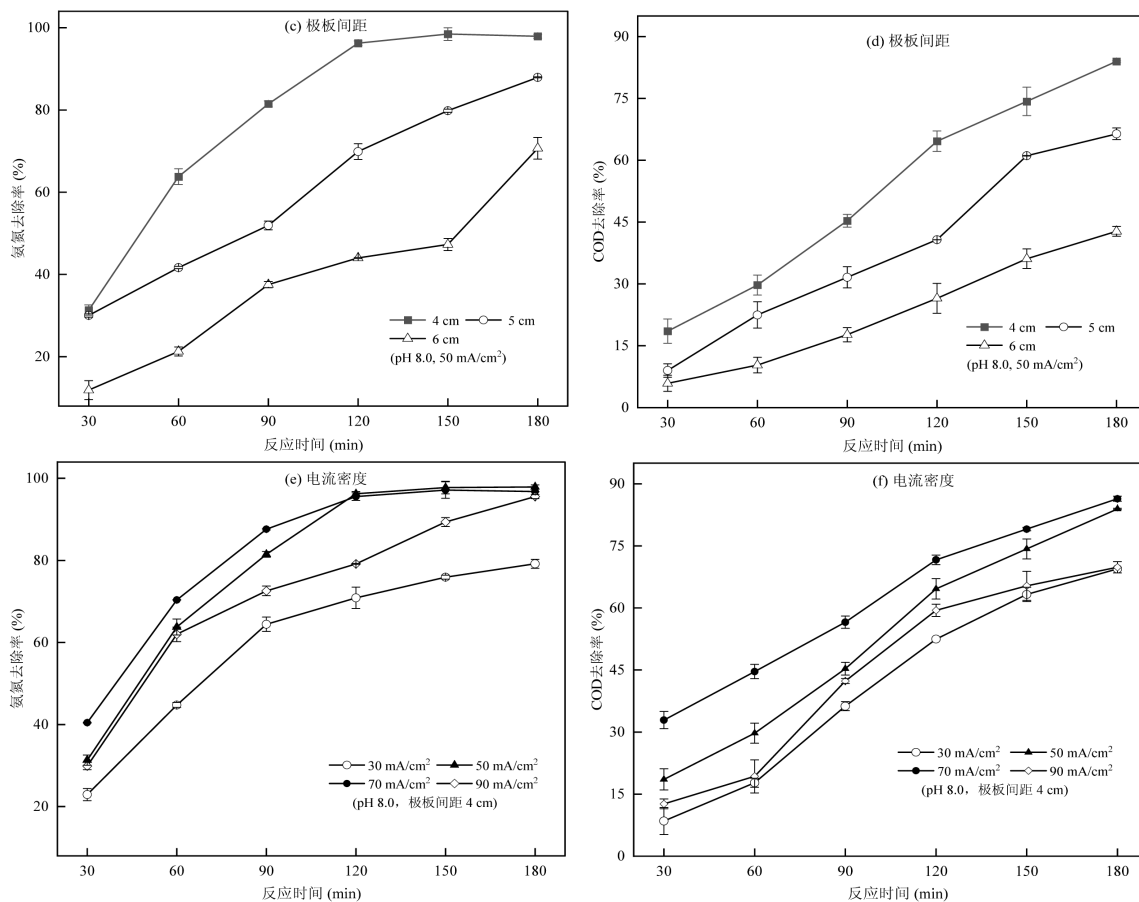


图4 电化学体系中氨氮与 COD 去除率

Fig.4 Removals of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and COD in electrochemical systems

2.4 废水中典型污染物的迁移转化途径

2.4.1 复盐沉淀产物的表征与分析 复盐沉淀除氯过程中,在 Ca: Al: Cl 物质的量比分别为 6.8: 1.9: 1, 1: 1, 1: 1, 1: 3: 1(操作温度均为 37.5°C)以及操作温度分别为 $60, 37.5, 20^\circ\text{C}$ (Ca: Al: Cl 物质的量比均为 6.8:1.9:1)条件下开展对照试验,收集沉淀产物并分析其物相组成.XRD 图谱在 11.3° 、 23.3° 、 31.0° 、 34.0° 、 50.8° 等处存在不同强度的衍射峰,表明复盐沉淀产物中存在含氯弗里德尔盐(Friedel's Salt) $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。相比而言,所得沉淀物在 Ca/Al/Cl 物质的量比 6.8: 1.9: 1、操作温度 37.5°C 这一工况条件下 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰强度最大,但同时也存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 低强度衍射峰(图 5(a, b)),表明脱硫废水投加复盐后存在多个沉淀反应进程.低 Ca/Cl 且高 Al/Cl(即 Ca: Al: Cl 比例 1: 3: 1)以及过高/过低操作温度(即 $60/20^\circ\text{C}$)条件下,沉淀产物中 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 衍射峰均有所增强.有其他研究表明,弗里德尔盐生

成进程中, $n(\text{Ca}): n(\text{Al}) < 2$ 时副反应甚为明显;随着含钙/铝试剂添加量的增加,Cl⁻去除率逐步上升, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰不断增强^[21].可见,工艺操作条件明显影响复盐沉淀过程,减少沉淀副反应有助于提升水体除氯效果.

利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析不同钙铝氯比例以及操作温度条件下所得沉淀物的表面状态(图 5(c~e)).根据 NaCl 中 Cl2p 谱线,Cl2p_{3/2} 结合能峰在 198.4eV 附近^[22],本研究 199.5 、 198.8eV 附近的结合能峰归属于 Cl2p,证实脱硫废水中的氯离子已经转移至固相沉淀物钙铝氧类复盐之中.从 O1s 结合能来看, $530.2\sim 530.6\text{eV}$ 处的峰归属于晶格氧(O^{2-} ,符号为 O_a)^[23],而 $531.5\sim 531.7\text{eV}$ 处的峰则对应于表面吸附氧(O_2^{2-} ,符号为 O_b)^[24].晶格氧容易与金属离子形成较强的配位键, O_a 百分比越高则沉淀物越稳定^[25],水体中 Cl⁻也就难以进入弗里德尔盐中间层交换 OH⁻并得以固定与沉淀去除;与此同时,沉淀物表面吸附氧 O_b 可以选择性地

被其他阴离子取代而生成新的物质^[26]。本次对照试验中,在 Ca: Al: Cl 物质的量比 6.8: 1.9: 1、操作温度 37.5℃ 条件下所得沉淀产物中 O_a 与 O_b 所占比例分别为 18.6% 与 81.4%, 此条件下脱硫废水除氯效果最为明显。同样, Al2p 能谱可分为两个峰, 分别对应四面体(Al⁴)与六面体配位(Al⁶); 而 CaAl 氧

化物转变为层状双金属氢氧化物 LDHs 是以 Al 配位变化为特征, 由四方 Al(OH)₄⁻ 重构形成 Al-O 八面体骨架, 进而转化为 Ca-O-Al 框架的双金属沉淀物^[22]。可见, 当 Al⁶ 所占比例较大时, 更有利于形成稳定的含氯弗里德尔复盐沉淀物从而提升水体除氯效果。

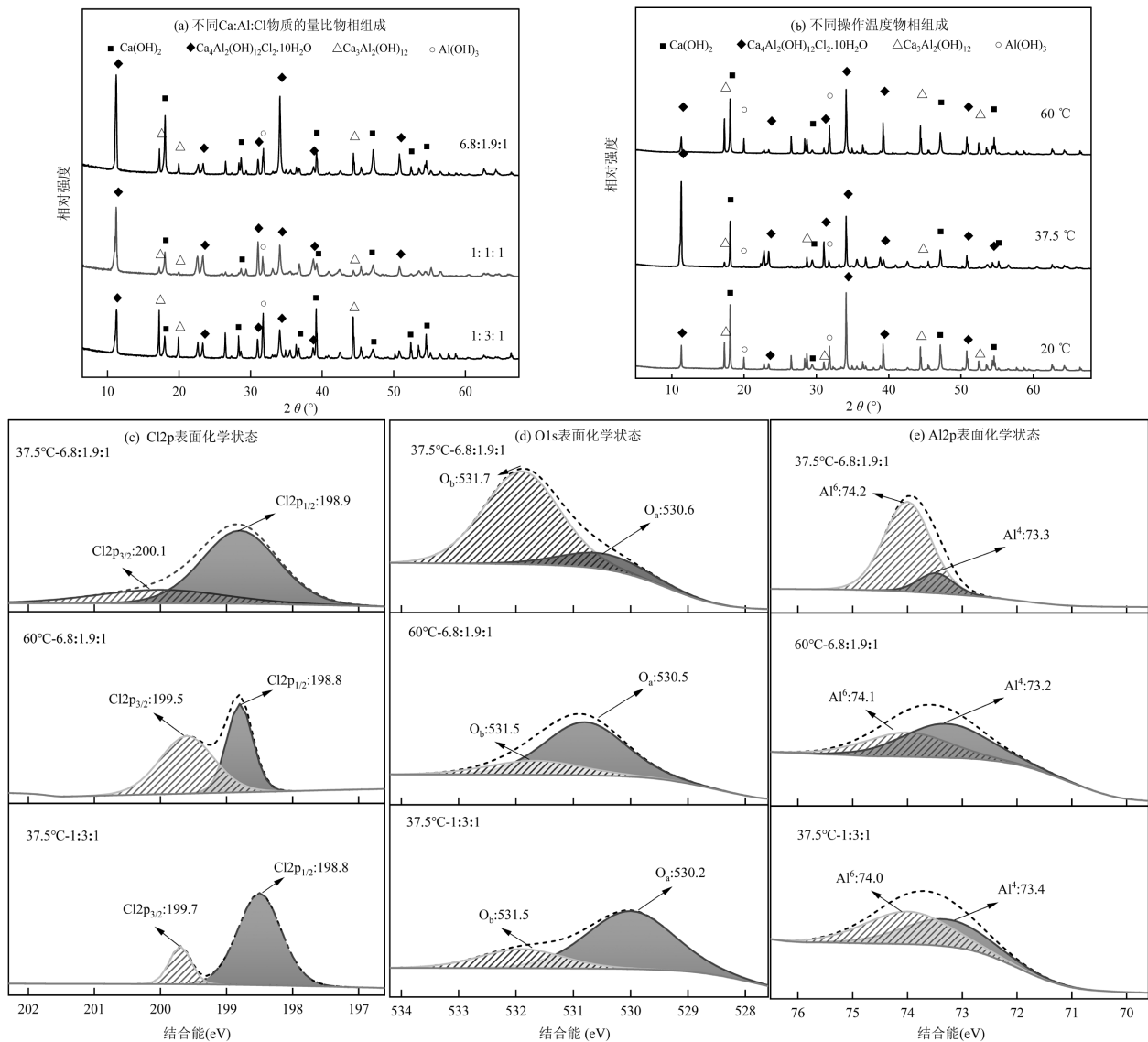


图5 复盐除氯沉淀产物的物相组成与表面化学状态

Fig.5 Variations of the precipitates derived from the process: phase composition; surface chemical state

2.4.2 电化学体系中活性物种及其贡献 鉴于 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 这类活性物质对电化学体系污染物降解的重要贡献^[14-15], 本研究在氨氮吹脱后的废水中引入不同类型的猝灭剂以考察水体中存在的活性物种及其贡献。考虑到硝基苯 NB 等猝灭剂均为有机物质, 添加后会导致水体 COD 发生变化, 故采

用氨氮去除率作为污染物降解效果的重要评价指标。不添加猝灭剂的对照组电化学处理 120min 时, 水体中氨氮和 COD 的去除效率分别为 95.6% 和 64.6%; 在运行时间为 30min 时, 分别利用 DMPO、TEMP 和 PBN 作为捕获剂时检测水体中活性物质, EPR 谱图中存在 DMPO-OH 四重特征峰、

TEMP- $^1\text{O}_2$ 三重特征峰以及 PBN-Cl 八重特征峰 (图 6 (b-d)),证实该水处理体系中同时存在活性组分 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 与 $\cdot\text{Cl}$ 。当吹脱后的脱硫废水中分别加入硝基苯 NB、甲醇 MeOH 以及糠醇 FFA 后,氨氮去除率均有不同程度的降低。净化处理时间达 120min 时,添加 NB、MeOH、FFA 的 3 个水处理体系氨氮去除率分别为 73.7%、47.6%、81.5%,较不添加猝灭剂的对照组降低值分别为 21.9%、48.0%和 14.1%(图 6(a)).氨氮与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 、 $^1\text{O}_2$ 的反应速率常

数分别为 1.8×10^8 、 1.1×10^9 、 $3.2\times 10^6\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[27-29]; MeOH 能与 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{Cl}$ 反应,其速率常数分别为 9.7×10^8 、 $5.5\times 10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; NB 与 $\cdot\text{Cl}$ 不发生反应,其与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率为 $3.9\times 10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[15];而 FFA 与 $^1\text{O}_2$ 反应速率为 $1.2\times 10^7\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ^[30]。据此测算,单独猝灭水体中活性组分 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 后,氨氮去除率降低值分别为 21.9%、14.1%、26.1%,这就反映出脱硫废水中的 Cl^- 对污染物电化学氧化进程具有极为重要的贡献。

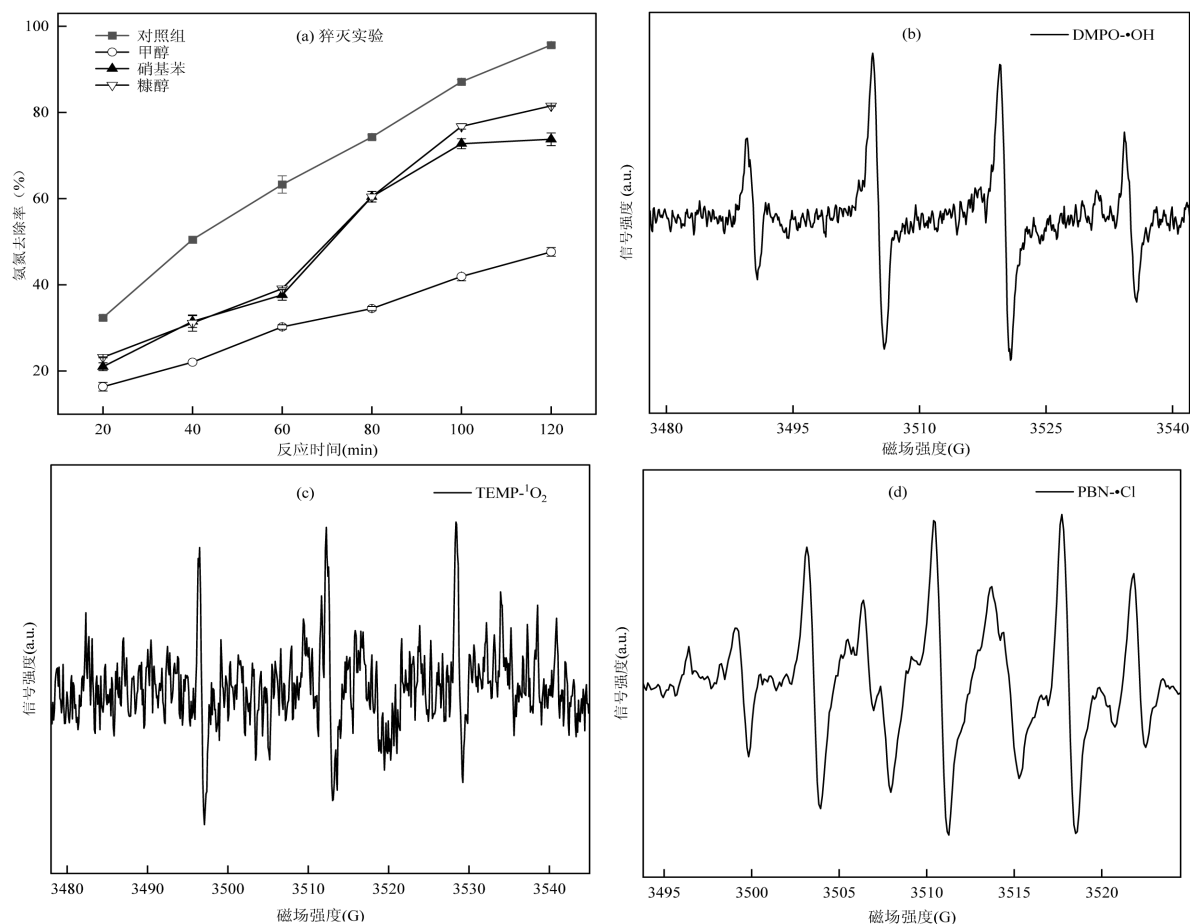


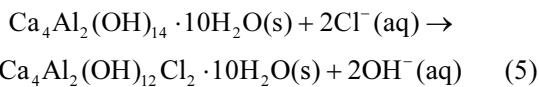
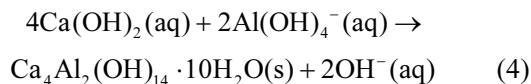
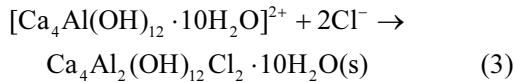
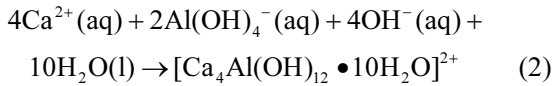
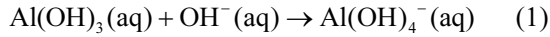
图 6 电化学体系中活性物质及其对水体污染物去除的影响

Fig.6 Active components and its contributions for pollutant removal in electrochemical systems

2.4.3 水体中污染物的迁移转化 (1) 氯离子迁移转化:采用复盐沉淀+吹脱+电化学氧化工艺深度净化石灰石湿法脱硫废水时, Cl^- 主要通过生成弗里德尔盐而从水体转移至固体沉淀物中(图 7)。脱硫废水中投加 CaO 和 NaAlO_2 后,反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,由于水体中存在大量 Cl^- ,将较好阻止水化产物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成^[31],进而诱导水体中的 Al 转化为四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (式. 1)。高 Ca/Cl 、 Al/Cl 条件下,

水体中 Ca^{2+} 与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 进一步结合,形成含有 Ca、Al 的层状结构 $[\text{Ca}_4\text{Al}(\text{OH})_{12}\cdot 10\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ (式. 2)。该物质表面吸附氧 O_b 含量明显高于晶格氧 O_a (图 5(d)),且带两个单位正电荷,有利于带负电的 Cl^- 迁移至弗里德尔盐骨架的层间区域^[6],最终形成含氯固体物质 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (式. 3)。与此同时,较高的 Ca/Al 比以及适宜的反应温度能够促进 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 转化成 Al-O 八面体

骨架(图 5(e)),形成中间体 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$,部分 Cl^- 与中间体层内的 OH^- 发生离子交换(式.4~5),生成固相物 $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (图 5(a-b)),经后续沉淀分离后实现水体中氯离子去除。



(2)氨氮和难降解有机物迁移转化:脱硫废水的 电化学净化体系中,氨氮和难降解有机物(R)的

去除与阳极(M)直接氧化以及活性物质($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 HClO)间接氧化密切相关(图 7)。水体中氨氮包括离子态 NH_4^+ 和游离态 NH_3 ,溶液 pH 值影响氨氮电离平衡并决定 NH_4^+ 与 NH_3 相对含量。氨氮可以在阳极板表面失去电子而被直接氧化成氮气^[32], 同样,难降解有机物 R 也会发生阳极直接氧化^[33], 最终矿化生成 CO_2 和 H_2O 这类产物(式.6~7)。此外,高氯脱硫废水的电化学体系中,产生大量活性物质如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 、 $^1\text{O}_2$ (图 6),也会在电解作用下生成 Cl_2 并进一步解离产生 HClO (式.8)。除 HClO 可以氧化水体中氨氮外,电化学体系产生的活性组分 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{Cl}$ 也有很好的脱氮效果(式.9~10),其对水体氨氮去除的贡献率分别为 21.9%、14.1%、26.1%(图 6(a)),含氯活性物质对氨氮的氧化去除贡献尤为突出。

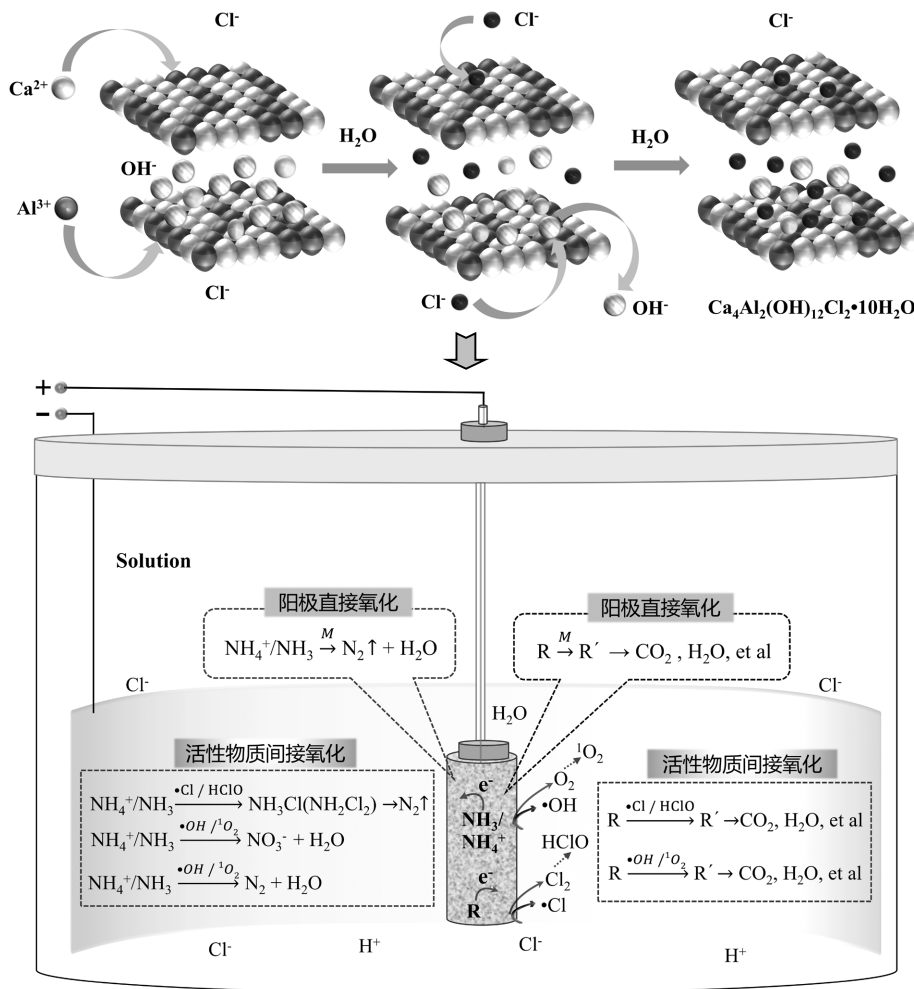
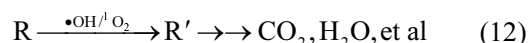
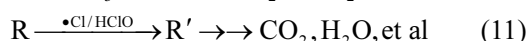
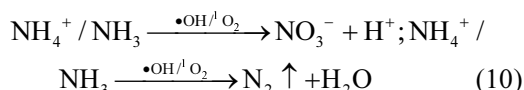
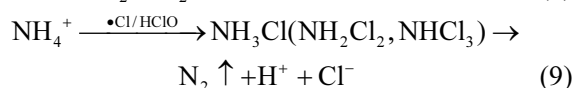
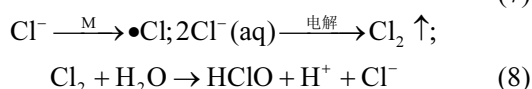
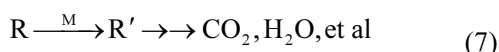
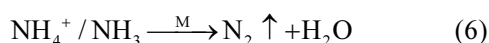


图 7 湿法脱硫废水深度净化过程污染物转化路径

Fig.7 Transformation pathways of pollutants during the deep purification of wet desulfurization wastewater

脱硫废水经沉淀-吹脱处理后 Cl^- 含量通常为 3300~3600mg/L,采用电化学手段进行后续净化处

理时,水体中原位产生大量含氯活性组分,同时激发形成含氧活性物质,除氧化氨氮外,也能氧化分解水体中难降解的污染物 R,生成系列中间产物(如 RCl、R'等),并最终矿化为 CO₂ 和 H₂O 这类小分子末端产物(式.11~12).本次试验研究中,吹脱后的脱硫废水电化学处理 180min 时,水体中氨氮和 COD 去除效率分别达到 97.9%和 84.0%(图 4),出水氨氮和 COD 浓度分别下降至 7mg/L 与 165mg/L,取得了良好的深度净化效果.



3 结论

3.1 复盐沉淀阶段,Ca/Al/Cl 比例 6.8:1.9:1、操作温度 37.5℃ 条件下 Cl⁻ 去除率达 66.9%,此时复盐沉淀物 O₆ 和 Al⁶ 含量较高,促进了四面体 Al(OH)₄⁻ 向 Ca-O-Al 八面体骨架转化,Cl⁻ 通过吸附作用或离子交换形成稳定固相物 Ca₄Al₂(OH)₁₂Cl₂•10H₂O,显著降低水体 Cl⁻ 含量.

3.2 氨氮吹脱阶段,初始 pH 值为 12.0、气液比 2L/min:L、操作温度 45℃ 条件下,连续运行 150min,氨氮去除率达 76.4%.优化条件提升了氨氮的传质效率和吹脱速率,增强氨氮从水相向气相的转移.

3.3 经该工艺全流程处理后,出水氨氮、COD 和重金属离子分别低于 9.3,180,0.033mg/L,符合《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456-2012)间接排放规定的污染物浓度限值.EPR 及自由基猝灭实验表明,OH[•]、Cl[•]、¹O₂ 等活性物质参与了氨氮和 COD 氧化降解过程.

参考文献:

[1] Yan J, Liu J, Ye W, et al. Enhanced organic compounds utilization and desalination of coal-fired power plant FGD wastewater by mixed

bacterial sulphate reducing consortium [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2020,159:107549.

[2] 森 维,张英杰,董 鹏,等.湿法炼锌高盐废水的综合回收实验研究 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(5):1774-1778.

Sen W, Zhang YJ, Dong P, et al. Experimental study on the comprehensive recovery of high-salinity wastewater from wet zinc smelting [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(5):1774-1778.

[3] 郑 郝,郑成航,杨正大,等.基于烟道喷射蒸发的脱硫废水处理数值模拟研究 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(12):4476-4483.

Zheng H, Zheng C, Yang Z, et al. Numerical simulation study of desulfurization wastewater treatment based on flue gas injection evaporation [J]. *China Environmental Science*, 2018,38(12):4476-4483.

[4] 王智麟,张胜寒,祁伟健.燃煤电厂脱硫废水中氯离子脱除技术研究进展 [J]. *现代化工*, 2021,41(11):67-71.

Wang Z L, Zhang S H, Qi W J. Research progress on chloride ion removal technology in desulfurization wastewater from coal-fired power plants [J]. *Modern Chemical Industry*, 2021,41(11):67-71.

[5] 武 杰,柴 涛,房亚玲.高氯含量废水中氯离子的去除研究 [J]. *现代化工*, 2016,36(4):101-103.

Wu J, Chai T, Fang Y L. Study on chloride ion removal in high-chlorine wastewater [J]. *Modern Chemical Industry*, 2016,36(4):101-103.

[6] Zhang L J, Lv P, He Y, et al. Ultrasound-assisted cleaning chloride from wastewater using Friedel's salt precipitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403:123545.

[7] 胡大龙,王正江,杨万荣,等.折点加氯对脱硫废水中氨氮去除工艺优化 [J]. *工业水处理*, 2021,41(6):5-9.

Hu D, Wang Z, Yang W, et al. Optimization of the process for ammonia nitrogen removal in desulfurization wastewater by breakpoint chlorination [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021,41(6):5-9.

[8] 袁林杰,袁林江,陈 希,等.厌氧氨氧化 UASB 系统对氨氮的超量去除机制研究[J].*中国环境科学*, 2021,41(10):4686-4694.

Yuan L, Yuan L, Chen X, et al. Study on the mechanism of excessive ammonia nitrogen removal in anaerobic ammonium oxidation UASB system [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(10):4686-4694.

[9] 高廷耀,顾国维,周 琪.水污染控制工程(第 5 版) [M]. 北京:高等教育出版社, 2023:163-174.

Gao T Y, Gu G W, Zhou Q. Water pollution control engineering (5th Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2023:163-174.

[10] 赵贤广,杨世慧,陈方荣,等.吹脱法去除垃圾渗滤液中氨氮的技术进展 [J]. *现代化工*, 2019,39(6):80-84.

Zhao X G, Yang S H, Chen F R, et al. Technological advances in ammonia nitrogen removal from landfill leachate by stripping method [J]. *Modern Chemical Industry*, 2019,39(6):80-84.

[11] Gingerich D B, Grol E, Mauter M S, et al. Fundamental challenges and engineering opportunities in flue gas desulfurization wastewater treatment at coal fired power plants [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018,4(7):909-925.

[12] 郑观文,周永强,曹顺安.脱硫废水处理技术的现状与进展 [J]. *广东化工*, 2023,50(6):93-96.

Zheng G W, Zhou Y Q, Cao S A. Current status and advances in desulfurization wastewater treatment technology [J]. *Guangdong*

- Chemical Industry, 2023,50(6):93-96.
- [13] Yan Z, Dai Z, Zheng W, et al. Facile ammonium oxidation to nitrogen gas in acid wastewater by in situ photogenerated chlorine radicals [J]. *Water Research*, 2021,205:117678.
- [14] Wu Z, Fang J, Xiang Y, et al. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways [J]. *Water Research*, 2016,104:272282.
- [15] Sun H, He F, Choi W, et al. Production of reactive oxygen species by the reaction of periodate and hydroxylamine for rapid removal of organic pollutants and waterborne bacteria [J]. *Environmental science & technology*, 2020,54(10):6427-6437.
- [16] Dong B S, Bi T Q, Wang X, et al. Degradation of perfluorooctanoic acid by chlorine radical triggered electrochemical oxidation system [J]. *Environmental science & technology*, 2023,57:9416-9425.
- [17] Ma D, Walkwer M, Heaven S, et al. Preliminary trials of in situ ammonia stripping from source segregated domestic food waste digestate using biogas: effect of temperature and flow rate [J]. *Bioresource Technology*, 2010,101(24):9486-9482.
- [18] Mandala P, Manoj K Y, Gupta A K, et al. Chlorine mediated indirect electro-oxidation of ammonia using non-active PbO_2 anode: Influencing parameters and mechanism identification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020,247:116910.
- [19] Wang J, Zhi D, Zhou H, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ anode [J]. *Water Research*, 2018:324-334.
- [20] 侯韦竹, 丁晶, 赵庆良, 等. 响应面法优化电氧化-絮凝耦合工艺深度处理垃圾渗滤液 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(3):948-955.
- Hou W Z, Ding J, Zhao Q L, et al. Optimization of the electrooxidation-flocculation coupling process for advanced treatment of landfill leachate using response surface methodology [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(3):948-955.
- [21] Pang W L, Hao L W, Shu M T, et al. Removal of chloride ions from an aqueous solution containing a high chloride concentration through the chemical precipitation of Friedel's salt [J]. *Materials Transactions*, 2018,59(2):297-302.
- [22] Zhou Z, Zhu Q, Lan Z, et al. Insights into chloride sorption and phase transformation of the synthesized Ca-Al bimetallic oxides in flue gas desulfurization wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475:146214.
- [23] Kang D, Yu X, Tong S, et al. Performance and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxides for fluoride and arsenate removal from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,228(14): 731-740.
- [24] Li Q, Yi H, Tang X, et al. Preparation and characterization of Cu/Ni/Fe hydrotalcite-derived compounds as catalysts for the hydrolysis of carbon disulfide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,284:103-111.
- [25] Kondratenko E V, Baerns M. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O_2 and N_2O : The role of vanadia distribution and oxidant activation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2001,222(1):133-143.
- [26] Boysen H, Lerch M, Stys A, et al. Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): A high-temperature neutron powder diffraction study [J]. *Acta Crystallographica*, 2007,63(5):675-682.
- [27] Yang X, Tao Y, Murphy J G. Kinetics of the oxidation of ammonia and amines with hydroxyl radicals in the aqueous phase [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021,23:1906-1913.
- [28] Zhang Y, Li J, Bai J, et al. Extremely efficient decomposition of ammonia N to N_2 using ClO^\bullet from reactions of HO^\bullet and HOCl generated in situ on a novel bifacial photoelectroanode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53:6945-6953.
- [29] Liu X, Wang J. Selective oxidation of ammonium to nitrogen gas by advanced oxidation processes: Reactive species and oxidation mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3):110263.
- [30] Appiani E, Ossola R, Latch D E, et al. aqueous singlet oxygen reaction kinetics of furfuryl alcohol: effect of temperature, pH, and salt content [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017,19(4):507-516.
- [31] Myers R J, Geng G, Rodriguez E D, et al. Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration [J]. *Cement & Concrete Research*, 2017,100:176-185.
- [32] Yang Z X, Shang J, Yan G X, et al. Preparation and evaluation of Pd-Sn modified Ru-Ir electrode for denitrification of high chlorine ammonia-nitrogen wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022,29(11):15337-15346.
- [33] Panizza M, Cerisola G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009,109(12):6541-6569.

作者简介: 李正超(1998-),男,云南普洱人,昆明理工大学硕士研究生,主要从事水污染控制方面研究工作.1113173758@qq.com.