

大孔螯合型树脂对含酸废水中铁离子吸附研究

冯魏良,王为国,王存文,胡建

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:采取 D201、D468、717、AB-8、D3520、D152、D155 七种型号树脂,对含硫酸质量分数约为 5% 的工业废水中的铁离子(约 1 000 mg/L)的吸附性能进行了筛选实验,并选择螯合树脂 D468 树脂研究其对含酸废水中铁离子的吸附特性,并考察了时间、温度及 pH 值对 D468 树脂吸附性能的影响。结果表明:室温下 D468 在 30 min 即可达到较大的吸附量 2.33 mg/g;在 25~55 ℃,温度对树脂吸附影响较小;pH 值增大,吸附率上升。D468 树脂在吸附后,废水中剩余铁离子约为 251 000 mg/L,可回用于制备工业级硫酸。

关键词:含酸废水;螯合树脂;铁离子;吸附

中图分类号:X781

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.002

0 引言

硫铁矿是我国制备硫酸的基本原料之一^[1]。制酸工艺过程中产生的含酸废水主要来源于净化系统,各工段设备、地坪的冲洗水等。水洗法净化废水排放量大,生产每吨硫酸产生 10~15 m³ 含酸废水^[2]。一般硫酸厂根据酸性废水水质选定处理工艺,目前最常用的方法有三种:碱法、碱-铁盐法和硫化法加碱-铁盐法^[3]。这些方法除操作费用高,流程复杂外,加入的石灰将废水中大量硫酸转换成了基本无使用价值的废石膏。因此,硫酸厂的废水资源化利用是一个亟待解决的问题。

以某硫酸厂为例,其处理前含硫酸质量分数为 5% 的废水,含有一些污染物,其污染杂质含量如下表 1;另外,为回收含硫酸废水制备成国家工业硫酸 GB/T534-2002,列出国家工业硫酸标准如下表 1。

表 1 相关污染物浓度与国家工业硫酸标准表

Table 1 Pollutant density and national industry sulfuric acid standard

污染物	处理前的废水中 污染物含量/(mg/L)	工业级硫酸杂质 标准/(mg/L)
铅	1.23	≤50.00
砷	0.93	≤1.00
铁	956.87	≤50.00
汞	0.47	≤10.00

从表 1 可知,如果回收含酸废水制备工业硫酸,经絮凝沉降等方法去除固相残渣后,废水中的铁离子浓度已超过国家标准。基于上述含酸废水

的特点,本研究提出了回收含酸废水的工艺流程,其工艺流程示意图如下:

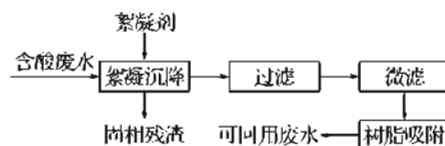


图 1 工艺流程示意图

Fig. 1 Technical process schematic drawing

离子吸附树脂是一种具有离子交换功能的高分子化合物,与金属的结合力很强^[4],树脂吸附法已成功应用于多种工业废水的处理及不同环境中金属离子的去除^[5],废水在得到有效治理的同时,还可回收废水中绝大部分的有用物质,使环境效益、社会效益与经济效益同步增长^[5-10]。本研究采用摇瓶法^[10-11],选择 D468 树脂为吸附树脂,探究该树脂对含酸废水中铁离子的吸附情况。

1 实验部分

1.1 实验装置

1.1.1 仪器 紫外可见分光光度计(UV-1400 日本岛津)、数显气浴振荡器(哈尔滨市东明医疗仪器厂)

1.1.2 试剂 D468、D201、AB-8、D3520、D152(南开大学化工厂)、717、D155(华东上海华震科技有限公司)等 7 种树脂、废液[含铁量约 1 000 mg/L, $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+})=6:4$]、其他试剂均为分析纯。

收稿日期:2010-07-25

作者简介:冯魏良(1986-),男,湖北黄石人,硕士研究生。研究方向:环境与能源。

指导老师:王存文,教授,博士,博士研究生导师。研究方向:环境与能源。*通信联系人

1.2 吸附树脂的筛选

在盛有 50 mL 废液的 7 个锥形瓶中分别加入吸附树脂 D201、D468、717、AB-8、D3520、D152 和 D155 各 20.0 g, 常温下于恒温摇床上振荡一定的时间后, 考察不同树脂对该废水的吸附性能。

吸附量按下式计算:

$$Q = (C_0 - C) \times V/W$$

式中: Q ——吸附量, mg/g; C_0 ——吸附前铁的浓度, $\mu\text{g/mL}$; C ——吸附平衡后溶液中剩余铁的浓度, $\mu\text{g/mL}$; V ——溶液的体积, mL; W ——树脂的质量, g。

1.3 D468 树脂吸附性能的测试

1.3.1 树脂用量的影响 分别称取预处理过的树脂 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g, 35 g; 然后各加入一定量废液, 在常温下, 恒温振荡一定的时间; 吸附平衡后, 过滤, 测定滤液中含铁离子的含量, 确定树脂不同容量对铁离子的吸附含量。

1.3.2 吸附时间的影响 准确称取经预处理的树脂 20.0 g 各 8 份置于带塞锥形瓶中, 然后各加入一定量废液。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 置于气浴恒温振荡器中振荡一定的时间。过滤, 测定滤液中含铁离子的含量, 比较不同时间下对树脂吸附铁离子的影响。

1.3.3 温度对吸附的影响 准确称取经预处理的树脂 20.0 g 各 4 份置于带塞锥形瓶中, 然后各加入一定量废液置于气浴恒温振荡器中, 在不同温度下振荡 30 min; 吸附平衡后, 过滤, 测定滤液中含铁离子的含量, 比较不同温度下对树脂吸附铁离子的影响。

1.3.4 硫酸浓度对树脂吸附的影响 准确称取 20.0 g 预处理过的树脂 5 份于 250 mL 锥形瓶中, 分别标注为 I、II、III、IV、V, 然后各加入一定浓度的含铁溶液 50 mL, 再相应加入硫酸 0 mL, 1.4 mL, 2.7 mL, 4.1 mL, 5.6 mL。在常温下, 恒温振荡 30 min; 吸附平衡后, 过滤, 测定滤液中含铁离子的含量, 比较不同硫酸浓度对树脂吸附铁离子的影响。

1.3.5 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 不同含量比对吸附的影响

分别配置 5 个 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 不同含量比的含酸废液, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 气浴恒温振荡 30 min; 吸附平衡后, 过滤, 测定滤液中含铁离子的含量, 比较含酸废水中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 不同含量比对树脂吸附铁离子的影响。

1.3.6 D468 树脂的洗脱 称取 4 份约 5 g 吸附铁离子饱和的树脂分出水相, 在锥形瓶中分别加入一定量的质量分数为 1%、5%、15%、30% 的

HCl 于常温下以每分钟 150 次的振荡频率在恒温气浴振荡器中振荡至平衡, 收集洗脱液, 并测定溶液中铁的含量, 求出洗脱率。

2 结果与讨论

2.1 树脂筛选结果

相同静态吸附实验条件下, 测得 7 种树脂对含酸废水中铁离子的吸附量如图 2。

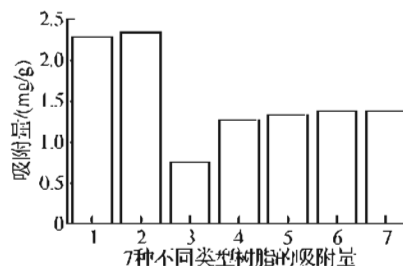


图2 7种不同类型树脂的吸附量图

Fig. 2 seven types of resin absorption

注: 1-D201; 2-D468; 3-717; 4-AB-8; 5-D3520; 6-D152; 7-D155.

由图 2 可知, D201、D468 树脂均对含酸废水中的铁离子具有相对较强的吸附能力, 而 D201 树脂在经过碱预处理后, 有臭气产生, 树脂颜色变红。因此, 本研究选用 D468 型大孔型螯合性树脂为吸附剂, 对含酸废水进行吸附性能研究。

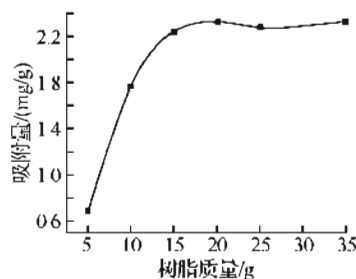


图3 树脂不同用量的吸附量图

Fig. 3 Different capacity on resin absorption

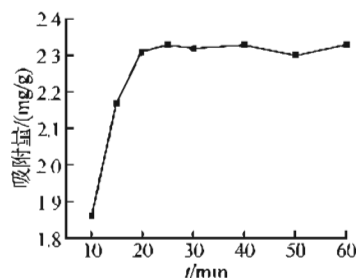


图4 吸附时间对吸附量的影响图

Fig. 4 Effects of time on absorption

2.2 树脂不同用量的吸附量

从图 3 中可知, 树脂的用量越大, 吸附量也相应增大。当树脂达到 20.00 g 左右时, 对于 50 mL 含硫酸质量分数约为 5% 的废液 (含铁离子约 1 000 mg/L), 其吸附量达到平衡, 因此, 在后面的实验中, 称取 D468 型树脂 20.00 g 即可。

2.3 吸附时间对吸附量的影响

由图4可知,在25℃下,D468号树脂吸附速率比较快,30 min就基本达到了稳定.因为刚开始时溶液中铁离子的含量比较高,吸附得较快;经过数十分钟的吸附以后,离子的含量同树脂没有配位的基团含量降低,所以吸附速率降低.

2.4 温度对吸附量的影响

在不同温度下,测定了D468号树脂对铁离子的不同吸附量,结果如下图5.

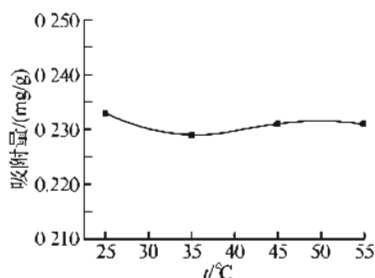


图5 温度对吸附量的影响图

Fig.5 Effects of temperature on absorption

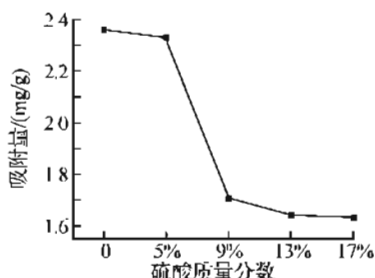


图6 硫酸质量分数对吸附量的影响图

Fig.6 The effects of Sulfuric acid concentration on absorption

由图5中可知,20.0 g树脂在50 mL废液中于25℃、35℃、45℃和55℃下静态吸附30 min.结果表明,在25~55℃范围内,温度对D468树脂吸附性能影响不十分明显.

2.5 硫酸浓度对树脂吸附的影响

由图6中可知,D468树脂于25℃下吸附30 min,随着溶液酸度的增强,吸附量逐渐减少.这是因为酸度增强,溶液中的 H^+ 浓度增大,降低了树脂中可交换基团的解离度,减少了 H^+ 与铁离子间的交换量,从而吸附量减少.

2.6 溶液中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 不同含量比对吸附量的影响

由表3中可知,D468树脂于25℃下吸附30 min,其对铁离子具有螯合吸附性能,尤其对 Fe^{3+} 离子表现出很强的螯合吸附性能.因为D468大孔螯合性树脂对高价金属离子有特殊的选择性,其选择顺序为: $Fe^{3+} > Fe^{2+} > H^+$.另外,该树脂对铁离子有一定的吸附饱和量.

表3 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 不同含量比对吸附的影响比较表

Table 3 Effects of different Fe^{2+}/Fe^{3+} ratio on absorption

初始 $Fe^{2+}/(mg/L)$	初始 $Fe^{3+}/(mg/L)$	总吸附量/(mg/g)
956.87	0	1.05
640.53	316.34	1.09
329.23	627.64	2.33
161.14	795.73	1.77
0	956.87	1.92

2.7 D468树脂洗脱再生实验的初步结果

选用质量分数为1%、5%、15%、30%的盐酸进行洗脱再生实验,结果见表4.在常温下,盐酸浓度越高洗脱效果越好,洗脱率可以达到70%以上.但综合考虑,质量分数为15%的HCl溶液被选为洗脱液,其具体参数有待于进一步优化.

表4 4种不同方法洗脱比较表

Table 4 Different methods of elution

洗脱剂质量分数	1% HCl	5% HCl	15% HCl	30% HCl
洗脱率	1%	50%	68%	71%

3 结 语

a. D468型树脂对金属离子具有螯合吸附性能,尤其对 Fe^{3+} 离子表现出很强的螯合吸附性能.

b. 树脂用量、吸附时间和pH值对D468树脂吸附量有一定的影响.在常温下,20.0 g D468型树脂对质量分数为5%酸的废水在30 min内,进行铁离子吸附,吸附量可达到2.33 mg/g,酸水的除铁率可以达到96%,而温度对该树脂吸附能力影响较小.

c. 在常温下,质量分数为15%的盐酸对吸附铁的饱和树脂有良好的脱附作用.

参考文献:

- [1] 魏而宏.我国硫酸原料路线状况和展望[J].硫酸工业,2005(1):1-4.
- [2] 蒋少军,俞守业,梅建辉.我国硫酸工业废水处理技术综述[J].硫酸工业,2007(2):8-12.
- [3] 帕特森.工业废水处理技术手册[M].北京:化学工业出版社,1993:38.
- [4] 何炳林.离子交换与吸附树脂[M].上海:上海科技教育出版社,1992:279.
- [5] 熊祥祖,王威,李志保,等.离子交换树脂脱除湿法磷酸中金属杂质的研究[J].武汉工程大学学报,2009(7):26-29.
- [6] Feng W g, Zhang Q x, Chen J l, et al. Treatment of wastewater from production process of 2, 3-acid [J]. Chinese Journal of Reactive Polymers, 1998, 8: 68-75.
- [7] 姜华,张全兴,陈金龙.树脂吸附法处理邻硝基苯酚废水的研究[J].离子交换与吸附,2000,16(6):540-556.

-
- [8] 吕路,刘富强,陈金龙,等.树脂吸附法处理1,2-重氮氧基萘-4-磺酸生产酸析母液废水的研究[J].南京大学学报:自然科学版,2001,37(6):735-742.
- [9] 龙超,张全兴,许昭怡,等.树脂吸附法处理高浓度DSD酸氧化工序生产废水的研究[J].离子交换与吸附,2002,28(3):45-50.
- [10] 张炜铭,吕路,潘丙才,等.用大孔树脂吸附处理2,6-二羟基苯甲酸合成废水[J].水处理技术,2002,28(3):155-158.
- [11] 姜志新.离子交换分离工程[M].天津:天津大学出版社,1992:1.

Study on the Removing of Iron Ion from Sulfuric Acid Wastewater by Chelated Resin

FENG Wei-liang, WANG Wei-guo, WANG Cun-wen¹, HU Jian

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The characteristics of seven resins D468, D201, 717, AB-8, D3520, D152 and D155 for absorption of iron ions (about 1 000 mg/L) in industrial wastewater is studied. The D468 macroporous resin is selected studying its capacity of absorption for iron ions in industrial wastewater which contains 5% sulfuric acid. And the effect of absorption time, temperature and pH value on the absorption is also studied. The experimental results show that Chelating Resin D468 can achieve larger absorption quantity of 2.33 mg/g in 30 min at room temperature. At 25-55 °C, the effect of temperature on the absorption capacity is little, and the absorption rate rise with pH value increasing. After D468 resin absorption, wastewater remains the iron ions about 25 mg/L, which can be reused for preparation of industrial grade sulfuric acid.

Key words: sulfuric acid wastewater; chelated resin; iron ion; absorption

本文编辑:张瑞