

# D206 型离子交换树脂处理高氯酸铵废液研究

张红聘, 刘祥萱

(第二炮兵工程大学, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 通过对比几种常用的离子交换树脂, 筛选出处理高氯酸铵溶液的最佳树脂; 考察不同试验条件对树脂吸附效果的影响, 确定最佳吸附条件: 在常温下, 吸附时间 20min, pH = 6.68 的条件下用 D206 树脂吸附; Langmuir 模型能够更好地拟合树脂吸附  $\text{ClO}_4^-$  的过程。研究表明: D206 离子交换树脂吸附  $\text{ClO}_4^-$  时, 离子交换过程的速度控制步骤为颗粒扩散控制。目前, 国内外尚未有关于离子交换树脂吸附高氯酸盐的报道, 本文为离子交换吸附高氯酸盐的理论研究和实际应用提供参考。

**关键词:** 离子交换树脂; 高氯酸盐; 吸附条件; 废水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)05-0173-03

## Study on treatment of ammonium perchlorate solution by D206 ion - exchanging resin

ZHANG Hongpin, LIU Xiangxuan

(Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Through comparing several normal used ion exchange resin, the article screened an resin that deal with solution of ammonium perchlorate. It studied the impact of different test conditions on the absorption effect of the resin and determined the optimum condition witch is under the conditions of room temperature, adsorption time is 20min, value of pH is 6.68, ammonium perchlorate is absorbed D206 resin, Langmuir model can better fit the process of adsorption. Kinetics study shows that while D206 ion exchange resin absorbs  $\text{ClO}_4^-$ , the rate - determining step of ion exchange process is the particle diffusion control. Currently, there is no report about ion exchange resin adsorbing perchlorate yet, this article can provide reference for the theoretical research and practical application of ion exchange resin adsorbing perchlorate.

**Key words:** ion-exchanging resin; perchlorate; absorption condition; waste water treatment

高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )是一种新型的持久性污染物质,具有高溶解、快扩散、高稳定、难降解的特点<sup>[1]</sup>,美国环保局公布的安全阈值仅  $18\mu\text{g}/\text{L}$ 。高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )广泛应用于固体导弹推进剂中。在固体推进剂的生产制造、储存、运输、导弹发射,特别是报废处理中可产生大量  $\text{ClO}_4^-$  废水,环境污染风险极高。 $\text{ClO}_4^-$  会使人体甲状腺素的分泌受到抑制,从而影响血红蛋白的生成,心脏功能,肺和骨骼的发育,免疫力的维持,听觉器官的功能等,甚至可以通过脐带传递给下一代<sup>[2]</sup>。

近年来,为避免  $\text{ClO}_4^-$  废水对人体健康及生态系统的危害,开展了大量  $\text{ClO}_4^-$  废水的净化修复研究<sup>[3-4]</sup>。离子交换法以其选择性强、去除率高被广泛应用于处理饮用水中  $\text{ClO}_4^-$ 。

## 1 高氯酸铵废液处理试验

### 1.1 试剂与仪器

试剂:高氯酸铵(A.R.,北京安瑞奇化学科技有限公司);盐酸(A.R.,西安化学试剂厂);氢氧化钠(A.R.,成都市科龙化学试剂有限公司);201×7强碱型阴离子交换树脂;D206大孔强碱型阴离子交换树脂;D301大孔弱碱型阴离子交换树脂。

仪器:PHS-3C型pH计(上海精密科学仪器);美国CLEAN高氯酸根离子选择电极(美国CLEAN)。

### 1.2 树脂预处理方法

量取约 25~50 mL 树脂,置于交换柱中,用纯水进行反洗,树脂的展开率为 50%~100%,直到试样

收稿日期:2013-04-15; 修回日期:2013-05-28

作者简介:张红聘(1989-),男,山东菏泽人,硕士研究生,主要研究方向为特种污染与水处理技术。

通讯作者:刘祥萱(1963-),女,山西太原人,教授,博士生导师,主要研究方向为环境友好材料设计与应用。

中无可见机械杂质,出水澄清时为止。分别使用 1 mol/L HCl、NaOH 流过交换柱,水洗至流出液达到指示剂显示要求,最后用蒸馏水浸泡待用。

### 1.3 测定方法

将高氯酸铵溶液与离子交换树脂倒入烧杯中,加入离子强度调节剂,置于恒温水浴锅上振荡,将离子选择电极置于烧杯内,间隔一定时间读取电压读数,根据标准曲线计算得出对应的  $\text{ClO}_4^-$  浓度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 树脂筛选

分别取预处理后的 001 × 7、201 × 7 型树脂和 D206 型树脂进行静态吸附试验,绘制 3 种树脂在 293 K 下对高氯酸铵的静态吸附等温线,结果见图 1。由图可看出,在相同条件下 D206 型树脂对  $\text{ClO}_4^-$  的吸附量最大,201 × 7 型次之,001 × 7 型最小。初始浓度较低时,D206 型树脂对  $\text{ClO}_4^-$  的吸附量随浓度的增加而增大,当初始浓度增大到一定程度后,吸附量基本稳定在 150 mg/g 附近。本试验选择 D206 大孔强碱型离子交换树脂作为研究对象。

### 2.2 初始 pH 对吸附的影响

溶液 pH 对吸附过程影响很大,因为 pH 可以影响吸附剂表面的电荷以及吸附质的离子化程度<sup>[5-6]</sup>。配制浓度均为 15 mg/mL, pH 值不同的  $\text{ClO}_4^-$  溶液。待溶液流过树脂柱后,测定流出液的  $\text{ClO}_4^-$  浓度,比较在溶液不同的 pH 值下,树脂交换  $\text{ClO}_4^-$  能力的变化。由图 2 可看出,在自然 pH 条件

下(pH=6.68),吸附容量最大为 94 mg/g,在酸性和碱性条件下,吸附容量降低,但影响不大。以下试验均在  $\text{ClO}_4^-$  自然 pH 值条件下进行。

### 2.3 温度和初始浓度对吸附率的影响

D206 型树脂的使用温度为 273 ~ 333 K,绘制 303、313、323 K 3 个温度下树脂对  $\text{ClO}_4^-$  的吸附等温线,结果见图 3。由图可看出,当初始浓度较低时,吸附量随着  $\text{ClO}_4^-$  浓度的增加而迅速增大,当平衡浓度达到一定水平时,吸附曲线逐渐趋于平缓,吸附量基本保持稳定。随着温度的升高, $\text{ClO}_4^-$  吸附量有所升高,说明高温有利于离子交换树脂吸附  $\text{ClO}_4^-$ 。这主要因为温度的升高可以增大  $\text{ClO}_4^-$  在水中的电离度和扩散速度,使树脂表现出更高的交换吸附性能<sup>[7]</sup>。同时,可初步判定该吸附反应为吸热反应。

### 2.4 树脂用量、吸附时间对吸附率的影响

由图可看出,前 9 min 内吸附较快,这是因为开始时  $\text{ClO}_4^-$  主要被树脂的外表面吸附,在不断振荡下固液界面上的扩散较易进行,随着吸附过程的进行, $\text{ClO}_4^-$  浓度逐渐减少,同时吸附质沿树脂微孔向内部扩散,扩散阻力渐增,导致吸附速率随时间逐渐减缓<sup>[5]</sup>,14 min 后吸附容量变化不大,基本达到平衡。相同条件下,5 g 树脂在 20 min 大致达到吸附平衡;7 g 树脂在 18 min 大致达到吸附平衡;9 g 树脂在 14 min 大致达到吸附平衡;随着树脂用量的增加,溶液中  $\text{ClO}_4^-$  含量降低,溶液中的  $\text{ClO}_4^-$  越来越多的被吸附到树脂上。5 g、7 g、9 g 树脂的吸附率分别为 96.8%、98%、98.6%,树脂用量越大平衡吸附时间越短。

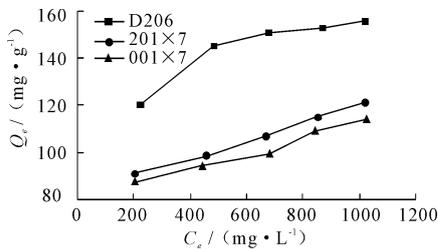


图 1 三种树脂对  $\text{ClO}_4^-$  的吸附等温线

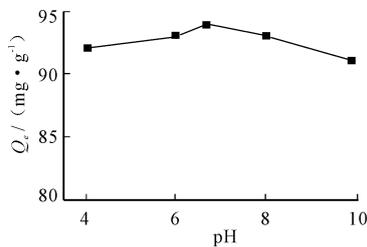


图 2 pH 对吸附的影响

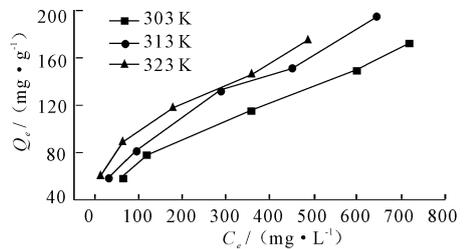


图 3 吸附等温线

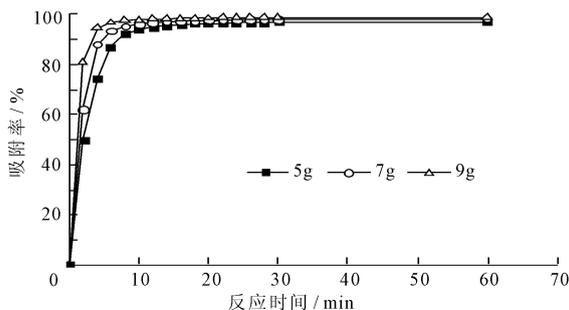


图 4 不同树脂用量下的吸附率随时间的变化关系

### 2.5 离子交换过程热力学研究

2.5.1 Freundlich 吸附等温线 根据 Freundlich 经验等温式再结合实验所测得到的平衡溶液的浓度和平衡吸附量,以  $\ln C_e$  对  $\ln Q_e$  作图并拟合,结果如图 5。

2.5.2 Langmuir 吸附等温线 将实验数据以  $C_e/Q_e$  对  $C_e$  作图并拟合,结果如图 6 所示。

将上述两种方法所得实验数据进行拟合,分别得到各回归方程及其参数,见表 1、表 2。

表 1 Freundlich 模型线性回归方程及参数  $K, \text{mg/g}$ 

$T$	线性回归方程	$K_F$	$n$	$R$
303	$y = 0.1619x + 3.5817$	35.93458	6.176652	0.9261
313	$y = 0.1656x + 3.8973$	34.03536	5.583473	0.9398
323	$y = 0.1676x + 3.9041$	49.60541	5.966587	0.9407

表 2 Langmuir 模型线性回归方程及参数  $K, \text{mg/g}, \text{L/mg}$ 

$T$	线性回归方程	$Q_{\max}$	$K_L$	$R$
303	$y = 0.0081x + 0.9469$	123.4568	0.008554	0.9888
313	$y = 0.0075x + 0.9906$	133.3333	0.007571	0.9897
323	$y = 0.006x + 0.4940$	166.6667	0.012146	0.9998

表中:  $Q_{\max}$  为树脂理论最大交换量,  $\text{mg/g}$ ,  $K_L$  为 Langmuir 交换平衡常数,  $\text{L/mg}$ ,  $K_F$  为树脂交换能力,  $\text{mg/g}$ ,  $n$  为树脂与吸附质的亲和力。

由表 2、表 3 可知, 当温度分别为 303, 313, 323K 时, 采用 Langmuir 方程拟合  $\text{ClO}_4^-$  在 D206 树脂上的吸附平衡的相关系数均比 Freundlich 方程拟合的相关系数大, 所以在试验条件下用 Langmuir 方程更能准确描述  $\text{ClO}_4^-$  在 D206 树脂上的吸附平衡关系。

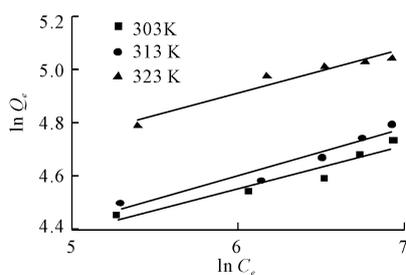


图 5 Freundlich 吸附等温线

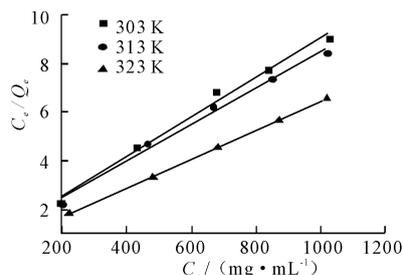


图 6 Langmuir 吸附等温线

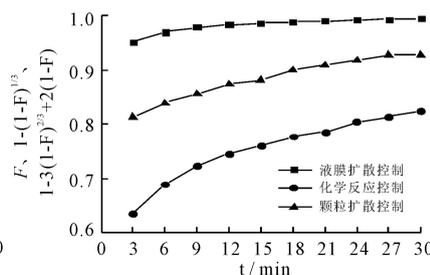


图 7 动力学控速步骤拟合曲线

分别以  $F, 1 - (1 - F)^{1/3}, 1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)$  与  $t$  进行直线拟合, 以根据线性相关性来初步判断交换过程的速度控制步骤。结果显示, 上述方程的相关性系数  $R^2$  分别为 0.7744, 0.9192, 0.958, 即  $1 - (1 - F)^{1/3}, 1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F)$  与  $t$  具有较高的线性关系, 如图 7 所示。由于化学反应一般都很慢, 很难成为控速步骤, 基本可以初步判定离子交换过程的速度控制步骤为颗粒扩散控制。

### 3 结 语

(1) 本实验对 3 种离子交换树脂进行吸附对比试验, 最终选用 D206 强碱性阴离子交换树脂吸附  $\text{ClO}_4^-$ , 静态试验吸附率可达到 98%。

(2) 升高温度有利于吸附反应的进行, 但是温度对树脂的吸附影响很小; 在自然 pH 条件下树脂吸附量的最大。本实验在常温下和溶液原始 pH 值下就可以进行。

不同温度下最大交换容量  $Q_{\max}$  均大于 120  $\text{mg/g}$ , 可见树脂对  $\text{ClO}_4^-$  有较强的交换效果; 随着温度的升高,  $Q_{\max}$  和  $K_L$  增大, 可见温度升高有利于该交换反应的进行。

### 2.6 离子交换过程控制步骤的确定

离子交换过程一般需经历 3 个步骤: ①离子由溶液经液膜扩散到树脂表面; ②离子由树脂表面向树脂内部扩散; ③离子在树脂内活性基位置发生交换反应。

利用 Helfferich 所提出的缩核模型判断理论<sup>[8]</sup>对于液膜扩散控制、颗粒扩散控制和化学反应控制有较为简单的判断依据<sup>[9]</sup>:

$$\text{液膜扩散控制: } F = k \times t \quad (1)$$

$$\text{化学反应控制: } 1 - (1 - F)^{1/3} = k \times t \quad (2)$$

$$\text{颗粒扩散控制:}$$

$$1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = k \times t \quad (3)$$

式中:  $k$  为扩散系数;  $F$  为吸附率。

(3) D206 离子交换树脂吸附  $\text{ClO}_4^-$  的适宜条件为: 室温下,  $\text{pH} = 6.68$ , 吸附时间 20 min。对  $\text{ClO}_4^-$  的吸附率可达到 98%。

(4) 在试验条件下用 Langmuir 方程更能准确描述  $\text{ClO}_4^-$  在 D206 树脂上的吸附平衡关系。

(5) D206 离子交换树脂吸附  $\text{ClO}_4^-$  时, 离子交换过程的速度控制步骤为颗粒扩散控制。

### 参考文献:

- [1] Stetson S J, Wanty R B, Helsel D R, et al. Stability of low levels of perchlorate in drinking water and natural water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(1): 108 - 113.
- [2] Cal Baier - Anderson. Risk assessment, remedial decisions and the challenge to protect public health: the perchlorate case study [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 567(2): 13 - 19.

(下转第 180 页)

拉强度为 14 MPa, 断裂伸长率为 50% ~ 70%, 由此可见, 复合土工膜满足工程使用要求。

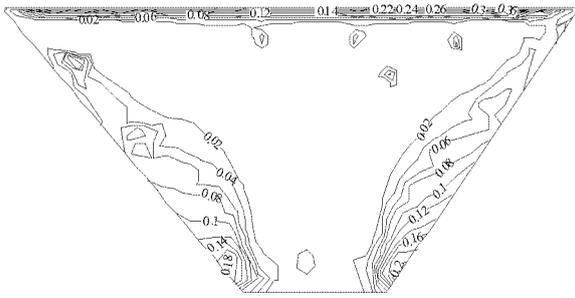


图 11 复合土工膜大主应力等值线图(单位: MPa)

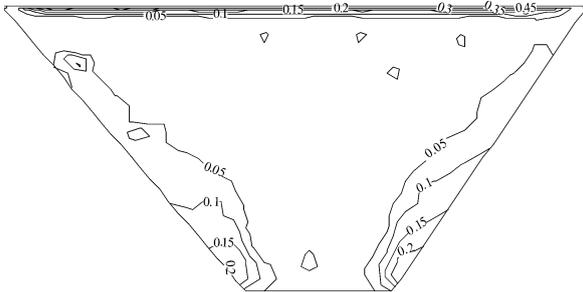


图 12 复合土工膜大主应变等值线图(单位: %)

## 6 结 语

本文对低坝、50 m 的中坝和 100 m 的高坝分别建立了三维有限元计算模型, 主要讨论了复合土工膜应用在低、中、高坝作为防渗斜墙使用时其应力变形的特点和规律, 结果表明:

(1) 与低土石坝中应用复合土工膜防渗的情况相比, 随着坝高和水压力的增大, 复合土工膜不仅在坝顶锚固区的应力应变较大, 而且两岸锚固处的应力应变也随着坝高和水压力的增大而增大, 在两岸

坡脚锚固端处应力应变值达到最大, 最大值低于坝顶锚固端处的最大值。这些部位均是土石坝防渗的关键部位和薄弱环节, 在设计和施工时尤为重要地要处理好这些部位与其它建筑物的连接。

(2) 在本文所模拟的情况中, 可知复合土工膜不仅在中等坝高的土石坝中可以作为防渗斜墙使用, 而且对于百米级的高坝而言同样也是适用的, 从而也验证了复合土工膜应用于百米级高坝中的可行性。同时, 对今后的设计及使用复合土工膜防渗工程也具有一定的积极意义。

## 参考文献:

- [1] 顾淦臣. 土工膜用于水库防渗工程的经验[J]. 水利水电科技进展, 2009, 29(6): 34-38+48.
- [2] 顾淦臣, 沈长松, 朱 晟, 等. 塘房庙复合土工膜心墙堆石坝的设计、施工和应力应变有限元分析[J]. 水力发电学报, 2004, 23(1): 21-26.
- [3] 顾淦臣, 沈长松, 吴江斌. 应用复合土工膜加固石砭峪沥青混凝土斜墙坝[J]. 水利水电科技进展, 2004, 24(1): 10-14.
- [4] Sembenelli P. Geosynthetic system for the facing of bovilla dam[C] // Proceedings of the 6th International Conference on Geosynthetic, 1998.
- [5] 顾淦臣. 国内外土工膜防渗土石坝的现状与发展[J]. 东北水利水电, 1994(10): 41-46.
- [6] 华北水利水电学院北京研究生部. 水利水电工程土工合成材料应用技术规范(SL/T225-98)[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 1998.
- [7] 尚 层, 李玉建, 徐千军, 等. 复合土工膜不同锚固型式对膜应力变形的影响研究[J]. 中国农村水利水电, 2012(10): 72-75.

(上接第 175 页)

- [3] Ahjeong Son. Microbial reduction of perchlorate with elemental iron[D]. Delaware: University of Delaware, 2006.
- [4] Mary Tiemann. Perchlorate contamination of drinking water: Regulatory issue and legislative actions[M]. Washington, DC: CRS Report for Congress, 2005.
- [5] Chiarle Stto, Ratto M, Movatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption[J]. Water Research, 2000, 34(11): 2971-2978.
- [6] Gulay B, Begum A, Arica M Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2-3):

339-346.

- [7] 崔 鹏, 唐轩宇, 李双涛. 弱碱性离子交换树脂 D301 分离低浓度甲酸的研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(6): 502-510.
- [8] Richardi J, Pileni M P. Towards efficient methods for the study of pattern formation in Ferro fluid films[J]. The European Physical Journal. E: Soft Matter, 2004, 13(1): 99-106.
- [9] Lenhoff A M. Multiscale modeling of protein uptake patterns in chromatographic particles[J]. Langmuir, 2008, 24(12): 5991-5995.