

# 螯合树脂去除丙烯酸丁酯废水中的二价阳离子

易 然<sup>1,2</sup>, 徐 静<sup>1,2</sup>, 宋玉栋<sup>2</sup>, 周岳溪<sup>2</sup>, 张 胜<sup>1</sup>, 王 红<sup>3</sup>

(1. 河北工程大学 城市建设学院, 河北 邯郸 056038; 2. 中国环境科学研究院 水污染控制技术研究中心, 北京 100012; 3. 吉林化工学院 环境与生物工程学院, 吉林 吉林 132022)

[摘要] 采用氨基磷酸螯合树脂C-900去除丙烯酸丁酯废水中的二价阳离子, 考察了吸附温度和废水流量对树脂动态吸附性能的影响, 并用Thomas模型进行动态吸附数据的拟合分析。实验结果表明, 在吸附温度为35℃、废水流量为15 SV的条件下, 处理后出水中3种二价阳离子总质量浓度为1.0 mg/L时的穿透体积为240 BV, 达到穿透体积时树脂对Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>的去除率分别为100%, 99.2%, 99.8%。

[关键词] 螯合树脂; 丙烯酸丁酯; 二价阳离子; 动态吸附; 废水处理

[中图分类号] X703 [文献标志码] A [文章编号] 1006-1878(2013)04-0289-05

## Removal of Bivalent Cations from Butyl Acrylate Wastewater by Chelating Resin

Yi Ran<sup>1,2</sup>, Xu Jing<sup>1,2</sup>, Song Yudong<sup>2</sup>, Zhou Yuexi<sup>2</sup>, Zhang Sheng<sup>1</sup>, Wang Hong<sup>3</sup>

(1. Institute of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan Hebei 056038, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. College of Environmental and Biological Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin Jilin 132022, China)

**Abstract:** The amino phosphoric acid chelating resin C-900 was used to remove bivalent cations from butyl acrylate wastewater. The effects of adsorption temperature and wastewater flow rate on the dynamic adsorption capability of the resin were investigated. The dynamic adsorption data were fitted and analyzed with Thomas model. Under the conditions of adsorption temperature 35℃ and wastewater flow rate 15 SV, and when the total mass concentration of the 3 bivalent cations in the effluent is 1.0 mg/L, the breakthrough volume is 240 BV and the removal rate of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> are 100%, 99.2% and 99.8% respectively.

**Key words:** chelating resin; butyl acrylate; bivalent cation; dynamic adsorption; wastewater treatment

丙烯酸丁酯生产废水的COD高达几万甚至十几万mg/L, 且水质波动较大, 可生化性差, 其中污染物以丙烯酸钠、对甲基苯磺酸钠等有机酸盐为主<sup>[1]</sup>, 回收价值大。双极膜电渗析是近年来发展起来的新型膜处理技术, 可在不引入新组分的情况下将有机酸盐转化为相应的有机酸和碱<sup>[2-5]</sup>。该技术处理高浓度有机酸盐废水不仅可回收有机酸和碱, 实现资源化, 同时可显著降低废水污染物含量, 降低废水处理难度和处理成本。李鑫等<sup>[6]</sup>的研究结果表明, 双极膜电渗析技术可从丙烯酸丁酯废水中回收有机酸和NaOH, 有机酸盐转化率达95%以上。实际丙烯酸丁酯废水的组成分析表明, 该废水中含

有Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>等二价阳离子, 会造成双极膜电渗析膜组件结垢, 影响其稳定运行, 因此迫切需要开发去除废水中二价阳离子的技术, 从而为双极膜电渗析处理丙烯酸丁酯废水的工业化应用奠定基础。

[收稿日期] 2012-12-03; [修订日期] 2013-03-14。

[作者简介] 易然(1987—), 男, 山东省兖州市人, 硕士生, 研究方向为水污染控制。电话 13363018763, 电邮 yiran9256@126.com。联系人: 周岳溪, 电话 010-84910433, 电邮 zhouyuexi@263.net。

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项基金资助项目(2012ZX07201-005)。

前期静态实验结果表明,采用氨基膦酸螯合树脂可在高钠条件下实现废水中二价阳离子的有效去除。因此本工作采用动态吸附实验考察了氨基膦酸螯合树脂C-900(简称树脂)对丙烯酸丁酯废水中二价阳离子的去除效果及其影响因素,并采用Thomas模型对吸附数据进行了拟合。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

实验用树脂购自西安电力树脂厂,湿含量31%,全交换容量3.02 mmol/g,湿基全交换容量2.07 mmol/g。使用前将树脂用70~80℃的热水浸洗,除去树脂中的低聚物、有害离子等杂质。先后用3~4倍树脂体积的质量分数为4%的HCl溶液和NaOH溶液浸泡1.5~2.0 h,再用水冲洗至中性,置于超纯水中备用。

实验用废水为某石化厂丙烯酸丁酯生产废水。废水pH为5.0~6.0,为避免在吸附过程中树脂或层析柱堵塞,预先调节废水pH为7,再用0.45 μm微孔滤膜过滤后备用。废水中Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>质量浓度分别为20~35, 5~12, 25~40 mg/L。

AA-6300型原子吸收分光光度计:日本岛津公司;FE20型实验室pH计:瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;HH-2型数显恒温水浴锅:国华电器有限公司;BT100-1J型蠕动泵:保定兰格恒流泵有限公司;层析柱:φ16 mm×300 mm,北京爱希姆科技发展有限公司。

### 1.2 实验方法

采用湿法将(20.000±0.001)g湿树脂装柱<sup>[7]</sup>。在一定废水流量(以SV计,1 h内通过树脂床的废水体积与树脂体积之比)和吸附温度下,进行树脂动态吸附实验,并对吸附出水进行分析。

### 1.3 分析方法

采用原子吸收分光光度法测定废水中Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>质量浓度<sup>[8]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附温度对吸附性能的影响

吸附温度不仅影响废水的黏滞性及离子的热运动,还会对树脂吸附性能产生影响。在废水流量为30 SV的条件下,吸附温度对出水中Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>质量浓度以及3种二价阳离子总质量浓度的影响分别见图1~图4。

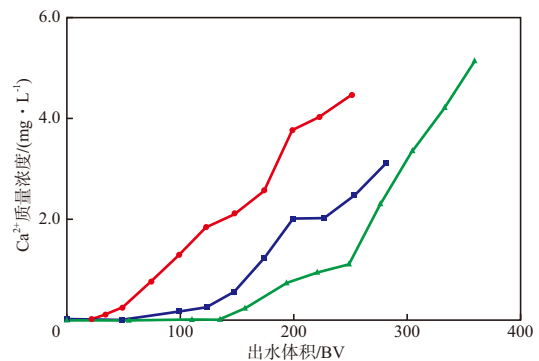


图1 吸附温度对出水中Ca<sup>2+</sup>质量浓度的影响  
吸附温度/℃: ● 25; ■ 35; ▲ 45

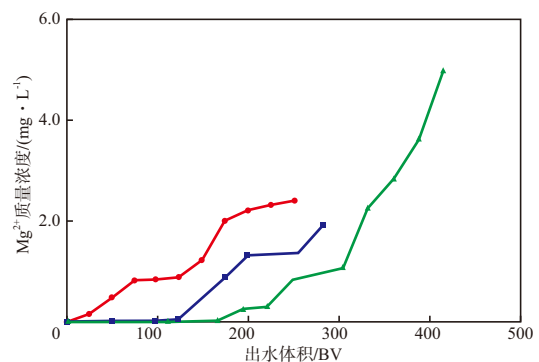


图2 吸附温度对出水中Mg<sup>2+</sup>质量浓度的影响  
吸附温度/℃: ● 25; ■ 35; ▲ 45

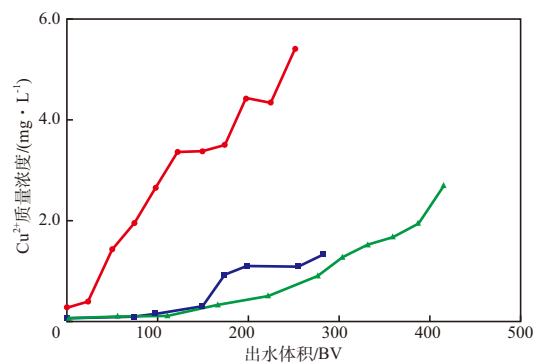


图3 吸附温度对出水中Cu<sup>2+</sup>质量浓度的影响  
吸附温度/℃: ● 25; ■ 35; ▲ 45

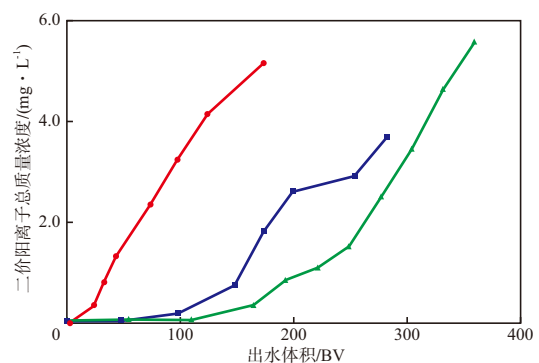


图4 吸附温度对出水中二价阳离子总质量浓度的影响  
吸附温度/℃: ● 25; ■ 35; ▲ 45

由图1~图3可见:当吸附温度为25 ℃时,随出水体积(以BV计,通过树脂床的废水体积与树脂体积之比)的增加,出水中阳离子质量浓度迅速增加;吸附温度为35 ℃和45 ℃时,吸附初始阶段随出水体积的增加,出水中阳离子质量浓度未有增加,出水体积超过150 BV后,出水中阳离子质量浓度逐渐增加。

当双极膜电渗析进水中阳离子总质量浓度超过1.0 mg/L时,易造成膜的堵塞和污染,进而影响膜的传质性能和使用寿命<sup>[9]</sup>。因此控制树脂吸附处理后出水中二价阳离子总质量浓度小于1.0 mg/L,可有效消除二价阳离子对后续双极膜电渗析处理单元的影响。当出水中3种二价阳离子总质量浓度达到1.0 mg/L时定义为穿透点,此时的出水体积为穿透体积。由图4可见:吸附温度为25 ℃时,穿透体积为29 BV;吸附温度为35 ℃时,穿透体积达136 BV;吸附温度继续升高至45 ℃时,穿透体积增加至180 BV。吸附温度为25 ℃、达到穿透体积时,树脂对Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 3种离子的去除率分别为99.9%, 98.9%, 98.6%;吸附温度为35 ℃、达到穿透体积时,树脂对3种离子的去除率分别为99.8%, 99.6%, 99.4%;吸附温度为45 ℃、达到穿透体积时,树脂对3种离子的去除率分别为99.8%, 99.9%, 99.4%。由此可见,升高吸附温度可促进废水中二价阳离子的去除。这与静态试实验结果一致,同时与Yan等<sup>[10]</sup>的研究结果类似。因此35~45 ℃更适合树脂对丙烯酸丁酯废水中二价阳离子的去除。

### 2.2 废水流量对吸附性能的影响

废水流量直接影响废水与树脂床的接触时间,进而影响树脂对离子的吸附过程<sup>[11]</sup>。在吸附温度为35 ℃的条件下,废水流量对出水中Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>质量浓度以及3种二价阳离子总质量浓度的影响分别见图5~图8。由图5可见,当废水流量为15 SV时,树脂对Ca<sup>2+</sup>的去除效果最好,出水体积为255 BV时,出水中Ca<sup>2+</sup>质量浓度仅为0.32 mg/L。由图6和图7可见:随废水流量的增加,树脂对Mg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的去除效果逐渐降低;当废水流量为15 SV时,树脂对Mg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的去除效果最好,出水体积为221 BV时,出水中Mg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>质量浓度分别为0.44 mg/L和0.03 mg/L。由图8可见,废水流量为15 SV时,穿透体积为240 BV,达到穿透体积时树脂对Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>的去除率分别为100%, 99.2%, 99.8%。

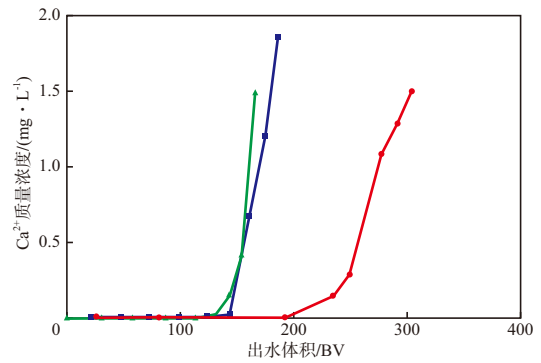


图5 废水流量对出水中Ca<sup>2+</sup>质量浓度的影响  
废水流量/SV: ● 15; ■ 30; ▲ 45

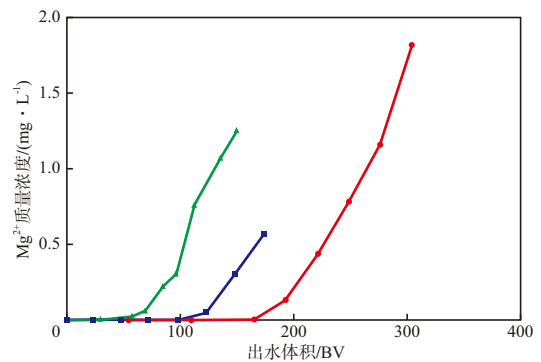


图6 废水流量对出水中Mg<sup>2+</sup>质量浓度的影响  
废水流量/SV: ● 15; ■ 30; ▲ 45

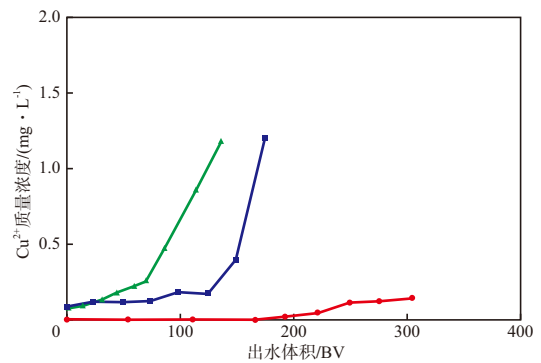


图7 废水流量对出水中Cu<sup>2+</sup>质量浓度的影响  
废水流量/SV: ● 15; ■ 30; ▲ 45

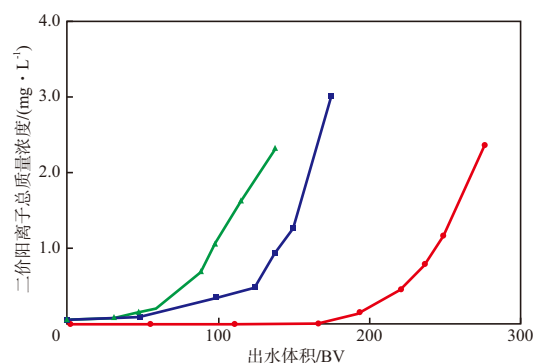


图8 废水流量对出水中二价阳离子总质量浓度的影响  
废水流量/SV: ● 15; ■ 30; ▲ 45

### 2.3 动态吸附模型拟合

本工作采用Thomas模型对树脂吸附丙烯酸丁酯废水中二价阳离子的动态数据进行拟合。Thomas动态吸附方程见式(1)<sup>[12-13]</sup>。

$$\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho} - 1\right) = K_t \rho_0 \left(\frac{qm}{\rho_0 Q} - t\right) \quad (1)$$

式中： $\rho_0$ 为进水质量浓度，mg/L； $t$ 为吸附时间，h； $\rho$ 为 $t$ 时刻的出水质量浓度，mg/L； $K_t$ 为吸附速率常数，L/(mg·h)； $q$ 为平衡吸附量，mg/g； $m$ 为树脂质量，g； $Q$ 为废水流量，L/h。

利用该方程对不同条件下的吸附数据进行拟合。

#### 2.3.1 不同吸附温度下的动态吸附拟合

根据Thomas模型拟合结果，在废水流量为30 SV的条件下，吸附速率常数和平衡吸附量随吸附温度的变化趋势分别见图9和图10。由图9和图10可见：随吸附温度的升高，树脂对Mg<sup>2+</sup>的吸附速率常数逐渐增加；树脂对Ca<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的平衡吸附量的增加趋势较为明显。

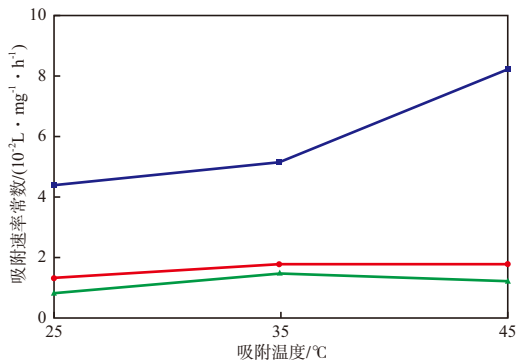


图9 吸附速率常数随吸附温度的变化趋势  
● Ca<sup>2+</sup>；■ Mg<sup>2+</sup>；▲ Cu<sup>2+</sup>

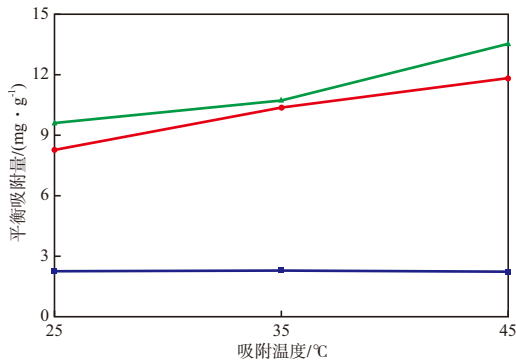


图10 平衡吸附量随吸附温度的变化趋势  
● Ca<sup>2+</sup>；■ Mg<sup>2+</sup>；▲ Cu<sup>2+</sup>

由图9可见，Mg<sup>2+</sup>的吸附速率常数比Ca<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>大很多。这可能是由于离子半径的差异导

致的，Ca<sup>2+</sup>，Cu<sup>2+</sup>，Mg<sup>2+</sup>的离子半径分别为1.05，0.96，0.66 Å<sup>[14]</sup>，即Ca<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的离子半径远大于Mg<sup>2+</sup>的离子半径。离子半径越小，水合离子半径越小，内扩散速率越快，吸附速率常数也就越大。由图10可见，Mg<sup>2+</sup>的平衡吸附量远小于另外两种离子，这主要是由于溶液中Mg<sup>2+</sup>含量较低且原子量较小导致的。

#### 2.3.2 不同废水流量下的动态吸附拟合

根据Thomas模型拟合结果，在吸附温度为30℃的条件下，吸附速率常数和平衡吸附量随废水流量的变化趋势分别见图11和图12。由图11和图12可见，随废水流量的增加，吸附速率常数呈上升趋势，平衡吸附量总体呈下降趋势。这是由于随废水流量的增加，树脂柱内传质速率加快，吸附速率常数显著增加，但由于废水与树脂的接触时间缩短，平衡吸附量降低。该结果与Kose等<sup>[15]</sup>采用树脂吸附脱除水溶液中硼的研究结果一致。

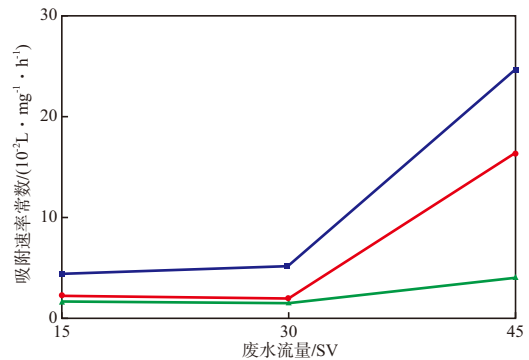


图11 吸附速率常数随废水流量的变化趋势  
● Ca<sup>2+</sup>；■ Mg<sup>2+</sup>；▲ Cu<sup>2+</sup>

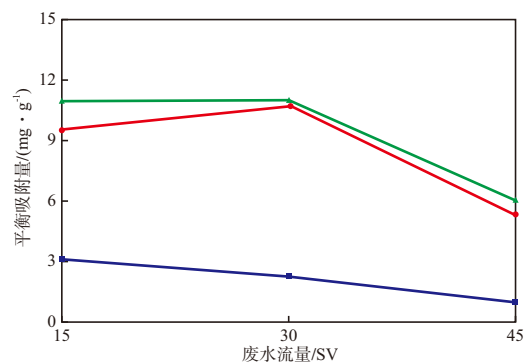


图12 平衡吸附量随吸附温度的变化趋势  
● Ca<sup>2+</sup>；■ Mg<sup>2+</sup>；▲ Cu<sup>2+</sup>

### 2.4 树脂的脱附性能与重复使用性

采用4 BV的浓度为4.0 mol/L的HCl溶液对树脂进行脱附，脱附流量为4 SV。在该条件下Ca<sup>2+</sup>，Cu<sup>2+</sup>，Mg<sup>2+</sup>的洗脱率均达到了100%。

在吸附温度为35 ℃、废水流量为30 SV的条件下,随树脂重复使用次数的增加,穿透体积逐渐下降;重复使用8次后,穿透体积稳定在60 BV左右,表明树脂具有较好的重复使用性。

### 3 结论

a)采用树脂去除丙烯酸丁酯废水中的二价阳离子。在吸附温度为35 ℃、废水流量为15 SV的条件下,穿透体积为240 BV,达到穿透体积时树脂对Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>的去除率分别为100%, 99.2%, 99.8%。处理后3种二价阳离子总质量浓度为1.0 mg/L,可有效消除二价阳离子对后续双极膜电渗析处理单元的影响。

b)采用Thomas模型拟合树脂吸附丙烯酸丁酯废水中二价阳离子的数据。模型拟合结果表明:随吸附温度的升高,树脂对Mg<sup>2+</sup>的吸附速率常数逐渐增加,对Ca<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的平衡吸附量的增加趋势较为明显;随废水流量的增加,吸附速率常数呈上升趋势,平衡吸附量总体呈下降趋势。

c)树脂具有较好的重复使用性。经过8次重复使用后,穿透体积稳定在60 BV左右。

### 参 考 文 献

- [1] 康莹莹,宋玉栋,周岳溪,等.电渗析在丙烯酸丁酯废水预处理中的应用[J].环境工程学报,2011,5(3):494-498.
- [2] 徐铜文,孙树声,刘兆明,等.双极膜电渗析的组装方式及其应用[J].膜科学与技术,2000,20(1):53-59.
- [3] Novalic S, Kong B T, Kulbe K D, et al. Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electro-dialytic process[J]. J Membr Sci, 2000, 166(1): 99-104.
- [4] 李飞,余立新,戴猷元.双极性膜电渗析法处理酚钠溶液研究[J].化工环保,2004,24(2):79-82.
- [5] Yu Lixin, Lin Tao, Guo Qingfeng, et al. Relation between mass transfer and operation parameters in the electro-dialysis recovery of acetic acid[J]. Desalination, 2003, 154(2): 147-152.
- [6] 李鑫,宋玉栋,周岳溪,等.双极膜电渗析法回收丙烯酸丁酯废水中的有机酸[J].化工环保,2011,31(3):197-201.
- [7] 周锦帆.离子交换柱的实验技术[J].化学世界,1984,39(2):28-29.
- [8] 原国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:351-415.
- [9] 肯佩曼.双极膜技术手册[M].徐铜文,傅荣强,译.北京:化学工业出版社,2004:18-19.
- [10] Yan Chunyan, Yi Wentao, Ma Peihua, et al. Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resin[J]. J Hazard Mater, 2008, 154(1/2/3): 564-571.
- [11] 孟媛媛,胡勤海,陆乔治,等.离子交换树脂处理二甲胺废水的研究[J].环境污染与防治,2010,32(9):58-63.
- [12] Lin S H, Kiang C D. Chromic acid recovery from waste acid solution by an ion exchange process: Equilibrium and column ion exchange modeling[J]. Chem Eng J, 2003, 92(1/2/3): 193-199.
- [13] 刘步云,姚忠,周治,等.螯合树脂对铜离子的吸附动力学和热力学[J].过程工程学报,2009,9(5):865-870.
- [14] 奚干卿.离子半径的研究[J].海南师范学院学报,2001,14(3):68-75.
- [15] Kose T E, Ozturk N. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Column sorption-elution studies[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(2): 744-749.

(编辑 王馨)

### · 专利文摘 ·

#### 纤维乙醇废水的厌氧生化处理方法

该发明涉及一种纤维乙醇废水的厌氧生化处理方法。在厌氧生化处理反应器中设置铁质填料。纤维乙醇废水厌氧生化处理的实验条件为:进水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>质量浓度1 000~5 000 mg/L, COD 10 000~

40 000 mg/L,回流比为(1~3):1,反应器内温度(35±5)℃,废水pH 6.5~7.5,氧化还原电位-380~-420 mV。与现有技术相比,该发明在有效脱除硫酸根的同时,对纤维乙醇厌氧生化处理过程未产生不利影响。/CN103102012A,2013-05-15