



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105174556 B

(45)授权公告日 2017.10.24

(21)申请号 201510673014.4

C02F 101/20(2006.01)

(22)申请日 2015.10.16

C02F 103/16(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 103/10(2006.01)

申请公布号 CN 105174556 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2015.12.23

CN 102659274 A, 2012.09.12, 说明书第7-8段.

(73)专利权人 南京大学

CN 1898153 A, 2007.01.17, 说明书第5页第3-10行.

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22号

CN 203253201 U, 2013.10.30, 说明书第7-9段.

专利权人 南京金霸环保科技有限公司

JP 特开2013-184076 A, 2013.09.19, 说明书第10段.

(72)发明人 刘福强 陈达 张小朋 陶学文

CN 103979639 A, 2014.08.13, 说明书第9-11, 13段.

朱长青 韦蒙蒙 宗黎丹 王栋

审查员 宋欢

白志平 李爱民

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

权利要求书1页 说明书8页

代理人 蒋海军

(51)Int.Cl.

C02F 9/04(2006.01)

(54)发明名称

一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法

(57)摘要

本发明公开了一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法，属于废水处理领域。其步骤为：(1)酸吸附分离回收无机酸：将待处理的高酸高铁重金属废水泵入装填有阴离子交换树脂的吸附柱，以吸附废水中的无机酸；(2)螯合树脂选择性分离提取重金属：将步骤(1)的出水泵入装填有高选择性耐酸螯合树脂的吸附柱，螯合树脂将其中铅、锌、镉等多种重金属离子选择性截留后，出水中仅含低浓度无机酸和高浓度铁盐，可作为生产净水剂的原料，实现该种废水的分质资源回收和综合利用。本发明采用高选择性、低能耗型专用分离材料和技术，实现了高酸高铁重金属废水的分质资源回收，适用范围广泛，具备显著的环境和经济效益。

B CN 105174556

CN

1. 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

(1) 酸吸附分离回收无机酸:将待处理的高酸高铁重金属废水泵入装填有离子交换树脂的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并将离子交换树脂的空隙溶液压出,经离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生;

(2) 耦合树脂选择性分离提取重金属:将步骤(1)中的高铁重金属离子废水泵入装填有耐酸耦合树脂的吸附柱,调节控制吸附温度和流速,其中吸附温度为5~45℃,吸附流速为1~15BV/h,经耐酸耦合树脂吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合废水,然后用再生剂对该吸附饱和的耐酸耦合树脂进行再生,回收重金属离子。

2. 根据权利要求1所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:所述的待处理的高酸高铁重金属废水中重金属离子为铜、镍、铅、镉或锌的二价离子中的一种或任意组合;废水中的酸为硫酸、硝酸和盐酸中的一种或任意组合;废水中的铁盐为硫酸铁、硝酸铁或氯化铁中的一种或任意组合。

3. 根据权利要求2所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:所述废水中的氢离子浓度为1~10mol/L,所述废水中的铁离子浓度为1~20g/L。

4. 根据权利要求1所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:所述步骤(1)中的离子交换树脂为强碱型阴离子交换树脂;所述步骤(2)中的耐酸耦合树脂为丙烯酸系氨基吡啶耦合树脂或苯乙烯系氨基吡啶耦合树脂。

5. 根据权利要求1所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:将步骤(1)中收集的再生液用于生产净水剂。

6. 根据权利要求1所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:将步骤(2)中得到的低浓度无机酸和高浓度铁盐混合废水用于生产净水剂。

7. 根据权利要求1所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的再生剂为氨水溶液或盐酸溶液或硝酸溶液,再生后的耐酸耦合树脂用清水洗至中性,其中氨水溶液或盐酸溶液或硝酸溶液的质量分数为2~15%。

8. 根据权利要求7所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:步骤(2)中的耐酸耦合树脂进行再生时的温度为5~50℃,再生流速为1~10BV/h。

9. 根据权利要求1所述的一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其特征在于:所述步骤(1)中无机酸回收率大于99%;步骤(2)中重金属去除率大于99.5%,重金属回收率大于99%。

一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理领域,具体地说,涉及一种高酸高铁废水的处理,更具体地说,涉及一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法。

背景技术

[0002] 高酸高铁重金属废水一般来源于钢铁酸洗、矿产开采和加工等过程,其中,典型重金属离子铜、镍、铅、镉、锌等浓度常高达 $50\text{--}150\text{mg/L}$,同时酸浓度可达 $1\text{--}10\text{mol/L}$,铁盐浓度亦高达 $10\text{--}20\text{g/L}$ 。常规水处理技术如中和沉淀法、化学沉淀法、电化学法和生物修复等技术存在去除效果差、药剂消耗大、二次污染重等不足,离子交换法、膜分离技术等新兴的深度净化技术应运而生。然而,膜分离技术在去除重金属离子的同时截留了高浓度的铁盐,极大地降低了膜组件的使用效率和效果,增加了运行成本;另外,高酸高铁重金属废水中高浓度的氢离子和铁盐在强、弱酸性阳离子交换树脂与重金属离子作用过程中有着显著的竞争效应,极大地降低了重金属离子的交换容量,严重限制了离子交换法的应用。综上所述,在高酸浓度、高铁盐浓度的环境中,离子交换、膜分离均存在重金属离子去除率低、选择性差等缺点。

[0003] 近几年有许多专利和文献报道处理酸性重金属废水的方法,例如中国专利申请号为201210302213.0,申请公开日为2012年12月26日的专利申请文件公开了一种酸性重金属废水的处理工艺,提出采用中和沉淀、重金属捕集剂处理和人工湿地集成技术处理酸性重金属废水的工艺,虽然有较好的处理效果,但药剂消耗大,且存在二次污染隐患。又如中国专利申请号为201410061712.4,申请公开日为2014年5月7日的专利申请文件公开了一种矿山酸性重金属废水处理工艺,采用一个一体化反应沉淀系统对矿山酸性重金属废水进行处理并回用,虽然节约了水资源的使用量,但重金属得不到回收,且药剂消耗和污泥产生量巨大。中国专利申请号为201410276313.X,申请公开日为2014年6月10日的专利申请文件公开了一种黄金冶炼酸性废水中酸和重金属回收的方法,酸性废水首先经过吸酸树脂,吸附废水中的硫酸,再加氧化剂将废水中的二价铁氧化为三价铁离子,再加铁黄晶种升温反应,调pH值至 $1.5\text{--}4.5$,将废酸中的铁以铁黄的形式分离出去,再加锌粉置换废水中的铜,析铜后的水再调pH值至 $6.5\text{--}8.0$,沉淀出氢氧化锌,除掉锌的废水再经过反渗透膜处理,反渗透的淡水可以回用于生产中,反渗透浓水去高压膜处理,高压膜处理的浓水去蒸发装置蒸发出硫酸钠等盐分,高压膜淡水回反渗透重新处理。吸酸树脂吸酸饱和后用去离子水再生得到 $15\%\text{--}20\%$ 的硫酸。该发明中虽然采用树脂吸附回收了酸,但是重金属的回收工艺复杂,药剂消耗量大。

[0004] 现有文献中未见到合适的高酸高铁废水中重金属选择性去除并高效回收的方法,因此,开发高效高选择性、低耗低残余量的适用于高酸高铁重金属废水的资源化处理方法具有重大的现实意义和应用价值。

发明内容

[0005] 1.要解决的问题

[0006] 针对现有的废水处理方法存在重金属离子去除率低、选择性差、药剂消耗量大等问题,本发明提供一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,先利用阴离子交换树脂回收无机酸,再利用高选择性耐酸螯合树脂高效分离和回收高酸高铁废水中重金属离子和铁盐的方法。采用此方法处理,克服了在现有耐酸螯合树脂选择性吸附重金属技术中,调节pH消耗大量无机碱和浪费大量无机酸的难题,既可实现高酸高铁环境中无机酸、重金属和铁盐的高效分质回收,又可将处理后的仅含低浓度无机酸和高浓度铁盐的出水作为生产净水剂的原料,实现该种废水的分质资源回收和综合利用。

[0007] 2.技术方案

[0008] 为了解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0009] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0010] (1)酸吸附分离回收无机酸:将待处理的高酸高铁重金属废水泵入装填有离子交换树脂的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并将离子交换树脂的空隙溶液压出,经离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生;

[0011] (2)螯合树脂选择性分离提取重金属:将步骤(1)中的高铁重金属离子废水泵入装填有耐酸螯合树脂的吸附柱,调节控制吸附温度和流速,其中吸附温度为5~45℃,吸附流速为1~15BV/h,经耐酸螯合树脂吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合废水,然后用再生剂对该吸附饱和的耐酸螯合树脂进行再生,回收重金属离子。

[0012] 优选地,所述的待处理的高酸高铁重金属废水中重金属离子为铜、镍、铅、镉或锌的二价离子中的一种或任意组合;废水中的酸为硫酸、硝酸和盐酸中的一种或任意组合;废水中的铁盐为硫酸铁、硝酸铁或氯化铁中的一种或任意组合。

[0013] 优选地,所述废水中的氢离子浓度为1~10mol/L,所述废水中的铁离子浓度为1~20g/L。

[0014] 优选地,所述步骤(1)中的离子交换树脂为强碱型阴离子交换树脂;所述步骤(2)中的耐酸螯合树脂为丙烯酸系氨基吡啶螯合树脂或苯乙烯系氨基吡啶螯合树脂。

[0015] 优选地,将步骤(1)中收集的再生液用于生产净水剂。

[0016] 优选地,将步骤(2)中得到的低浓度无机酸和高浓度铁盐混合废水用于生产净水剂。

[0017] 优选地,步骤(2)中所述的再生剂为氨水溶液或盐酸溶液或硝酸溶液,再生后的耐酸螯合树脂用清水洗至中性,其中氨水溶液或盐酸溶液或硝酸溶液的质量分数为2~15%。

[0018] 优选地,步骤(2)中的耐酸螯合树脂进行再生时的温度为5~50℃,再生流速为1~10BV/h。优选地,所述步骤(1)中无机酸回收率大于99%;步骤(2)中重金属去除率大于99.5%,重金属回收率大于99%。

[0019] 3.有益效果

[0020] 相比于现有技术,本发明的有益效果为:

[0021] (1)本发明公开了一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,此方法广泛适用于多种常见重金属的高酸高铁废水的处理,具有广谱性;

[0022] (2)本发明通过使用强碱型阴离子交换树脂吸附无机酸的技术,克服了在现有耐

酸螯合树脂选择性吸附重金属技术中，调节pH消耗大量无机碱和浪费大量无机酸的难题，极大地减少了药剂消耗和污泥产量，并实现无机酸、重金属和铁盐的高效分质资源回收；

[0023] (3) 本发明采用氨水和常规酸脱附剂可实现重金属的高效浓缩回收，所用材料成本低廉，性能稳定，经济效益显著；

[0024] (4) 本发明工艺操作简单，不产生二次污染，吸附出水及无机酸再生液可用于制备净水剂，实现废水的综合利用，在高酸高铁重金属废水治理方面有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[0026] 实施例1

[0027] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法，其步骤为：

[0028] (1) 首先将含20g/L硝酸铁、氢离子浓度为1mol/L的含铜(100mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×7型)的吸附柱，至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出，经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水，然后用清水逆流再生，收集再生液，当再生出水pH>2时停止再生。

[0029] (2) 然后将上述高铁重金属离子废水在15BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂A(中国专利申请号为2015102049229中所公开的丙烯酸系氨基吡啶螯合树脂(实施例4中的树脂C))的玻璃吸附柱(Φ10×240mm)，吸附温度控制在45℃，收集出水(经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时，树脂A吸附饱和，然后用质量分数为2%的氨水对吸附后的树脂A进行脱附再生，用电解法回收再生液中的重金属离子，再生温度为50℃，流速为10BV/h。脱附再生后的树脂A用清水洗至中性，可重复使用。

[0030] 树脂对高酸高铁废水中重金属的去除效果可以用去除率(Removal Rate)R₁来表示，再生效果可以用回收率(Reuse Rate)R₂来表示，所有实施例中均采用如下公式计算R₁和R₂：

$$[0031] R_1 = \frac{100 \times (C_0 - C_e) \times V_3}{C_0 \times V_2} \%$$

$$[0032] R_2 = \frac{100 \times C_t \times V_3}{C_0 \times V_2} \%$$

[0033] 其中C₀表示吸附前废水中重金属离子的浓度，C_e表示吸附后的出水中重金属离子浓度，C_t表示再生液中重金属离子的浓度，V₁表示出水体积，V₂表示进水体积，V₃表示再生体积。R₁值越大，树脂对重金属离子的去除率越高，去除效果越好；R₂值越大，树脂对重金属离子的回收率越高，资源化效果越好。本实施例中的去除率R₁(%)为99.6%，回收率R₂(%)为99.3%。

[0034] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液，步骤(2)中的经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液，而在中国专利申请号201110242180.0和中国专利申请号200810204542.5中所述的生产净水剂的原料均为无机酸和无机铁盐。因此，本发明所述实施例中上述混合溶液可用于生产净水剂。

[0035] 实施例2

[0036] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0037] (1)首先将含10g/L硫酸铁、氢离子浓度为5mol/L的含铅、锌(浓度均为50mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×7型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0038] (2)然后将上述高铁重金属离子废水在10BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂A(中国专利申请号为2015102049229中所公开的丙烯酸系胺基吡啶螯合树脂(实施例4中的树脂E))的玻璃吸附柱(Φ10×240mm),吸附温度控制在25℃,收集出水(经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂A吸附饱和,然后用质量分数为10%的硝酸对吸附后的树脂A进行脱附再生,用电解法回收再生液中的重金属离子,再生温度为30℃,流速为5BV/h。脱附再生后的树脂A用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.8%,回收率R₂(%)为99.9%。

[0039] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0040] 实施例3

[0041] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0042] (1)首先将含1g/L氯化铁、氢离子浓度为5mol/L的含铜、镍、锌(浓度均为150mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×4型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0043] (2)然后将上述高铁重金属离子废水在1BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂A(中国专利申请号为2015102049229中所公开的丙烯酸系胺基吡啶螯合树脂(实施例4中的树脂F))的玻璃吸附柱(Φ10×240mm),吸附温度控制在5℃,收集出水(经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂A吸附饱和,然后用质量分数为15%的硝酸对吸附后的树脂A进行脱附再生,再生温度为5℃,流速为1BV/h。脱附再生后的树脂A用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为100%,回收率R₂(%)为100%。

[0044] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0045] 实施例4

[0046] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0047] (1)首先将含10g/L氯化铁、氢离子浓度为10mol/L的含铜、锌、铅、镉(浓度均为50mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×4型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0048] (2)然后将上述高铁重金属离子废水在1BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂A(中国专利申请号为2015102049229中所公开的丙烯酸系胺基吡啶螯合树脂(实施例4中的树脂D))的玻璃吸附柱(Φ10×240mm),吸附温度控制在25℃,收集出水(经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂

A吸附饱和,然后用质量分数为15%的硝酸对吸附后的树脂A进行脱附再生,再生温度为30℃,流速为1BV/h。脱附再生后的树脂A用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为100%,回收率R₂(%)为100%。

[0049] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0050] 实施例5

[0051] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0052] (1)首先将含20g/L氯化铁、氢离子浓度为10mol/L的含铜、镍、锌、铅、镉(浓度均为50mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×2型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0053] (2)然后将上述高铁重金属离子废水在5BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂A(中国专利申请号为2015102049229中所公开的丙烯酸系氨基吡啶螯合树脂(实施例4中的树脂H))的玻璃吸附柱(Φ10×240mm),吸附温度控制在25℃,收集出水(经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂A吸附饱和,然后用质量分数为10%的硝酸对吸附后的树脂A进行脱附再生,再生温度为50℃,流速为1BV/h。脱附再生后的树脂A用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.9%,回收率R₂(%)为99.9%。

[0054] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂A吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0055] 实施例6

[0056] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0057] (1)首先将含20g/L氯化铁、氢离子浓度为1mol/L的含铜(150mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×8型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0058] (2)然后将上述高铁重金属离子废水在5BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂B(美国陶氏集团所生产的Dowex M4195树脂)的玻璃吸附柱(Φ10×240mm),吸附温度控制在45℃,收集出水(经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂B吸附饱和,然后用质量分数为15%的氨水对吸附后的树脂B进行脱附再生,再生温度为50℃,流速为10BV/h。脱附再生后的树脂B用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.9%,回收率R₂(%)为99.8%。

[0059] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0060] 实施例7

[0061] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0062] (1)首先将含10g/L氯化铁、氢离子浓度为5mol/L的含铅、锌(浓度均为50mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(205×7型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子

废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0063] (2) 然后将上述高铁重金属离子废水在10BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂B(美国陶氏集团所生产的Dowex M4195树脂)的玻璃吸附柱($\Phi 10 \times 240\text{mm}$),吸附温度控制在5℃,收集出水(经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂B吸附饱和,然后用质量分数为2%的硝酸对吸附后的树脂B进行脱附再生,再生温度为5℃,流速为5BV/h。脱附再生后的树脂B用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.8%,回收率R₂(%)为99.5%。

[0064] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0065] 实施例8

[0066] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0067] (1) 首先将含1g/L氯化铁、氢离子浓度为5mol/L的含铜、镍、锌(浓度均为150mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(205×7型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0068] (2) 然后将上述高铁重金属离子废水在5BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂B(美国陶氏集团所生产的Dowex M4195树脂)的玻璃吸附柱($\Phi 10 \times 240\text{mm}$),吸附温度控制在25℃,收集出水(经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂B吸附饱和,然后用质量分数为2%的盐酸对吸附后的树脂B进行脱附再生,再生温度为50℃,流速为5BV/h。脱附再生后的树脂B用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.8%,回收率R₂(%)为99.4%。

[0069] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0070] 实施例9

[0071] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0072] (1) 首先将含10g/L硝酸铁、氢离子浓度为10mol/L的含铜、锌、铅、镉(浓度均为50mg/L)废水泵入装填有200mL强碱型阴离子交换树脂(201×7型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0073] (2) 然后将上述高铁重金属离子废水在5BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂B(美国陶氏集团所生产的Dowex M4195树脂)的玻璃吸附柱($\Phi 10 \times 240\text{mm}$),吸附温度控制在25℃,收集出水(经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂B吸附饱和,然后用质量分数为10%的盐酸对吸附后的树脂B进行脱附再生,再生温度为50℃,流速为5BV/h。脱附再生后的树脂B用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.8%,回收率R₂(%)为99.9%。

[0074] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0075] 实施例10

[0076] 一种高酸高铁重金属废水分质资源回收的方法,其步骤为:

[0077] (1) 首先将含20g/L硝酸铁、氢离子浓度为10mol/L的含铜、镍、锌、铅、镉(浓度均为50mg/L)废水泵入装填有200mL阴离子交换树脂(201×7型)的吸附柱,至出水pH<1时停止泵入废水并用空压机将树脂空隙溶液压出,经阴离子交换树脂吸附后的出水为高铁重金属离子废水,然后用清水逆流再生,收集再生液,当再生出水pH>2时停止再生。

[0078] (2) 然后将上述高铁重金属离子废水在5BV/h的吸附流速下通过装有4mL树脂B(美国陶氏集团所生产的Dowex M4195树脂)的玻璃吸附柱($\Phi 10 \times 240\text{mm}$),吸附温度控制在25℃,收集出水(经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐废水)。当出水重金属浓度达到进水重金属浓度的90%时,树脂B吸附饱和,然后用质量分数为15%的盐酸对吸附后的树脂B进行脱附再生,再生温度为50℃,流速为5BV/h。脱附再生后的树脂B用清水洗至中性,可重复使用。本实施例中的去除率R₁(%)为99.8%,回收率R₂(%)为100%。

[0079] 本实施例的步骤(1)中的再生液为高浓度无机酸和低浓度铁盐混合溶液,步骤(2)中的经树脂B吸附后的出水为低浓度无机酸和高浓度铁盐混合溶液,均可用于生产净水剂。

[0080] 通过实施例1-10,各实施例中重金属离子的去除和回收情况如表1所示。

[0081] 表1 实施例1-10中重金属离子的去除和回收情况

[0082]

实施例	树脂	重金属	氢离子浓度 (mol/L)	铁盐浓度 (g/L)	吸附温度 (℃)	吸附流速 (BV/h)	去除率 R ₁ (%)	再生剂及浓度	再生温度 (℃)	再生流速 (BV/h)	回收率 R ₂ (%)
1	A	铜	1	20	45	15	99.6	氨水 2%	50	10	99.3
2		铅、锌	5	10	25	10	99.8	硝酸 10%	30	5	99.9
3		铜、镍、锌	5	1	5	1	100	硝酸 15%	5	1	100
4		铜、锌、铅、镉	10	10	25	1	100	硝酸 15%	30	1	100
5		铜、镍、锌、铅、镉	10	20	25	5	100	硝酸 10%	50	1	99.9
6	B	铜	1	20	45	5	99.9	氨水 15%	50	10	99.8
7		铅、锌	5	10	5	10	99.8	硝酸 2%	5	5	99.5
8		铜、镍、锌	5	1	25	5	99.8	盐酸 2%	50	5	99.4
9		铜、锌、铅、镉	10	10	25	5	99.8	盐酸 10%	50	5	99.9
10		铜、镍、锌、铅、镉	10	20	25	5	99.8	盐酸 15%	50	5	100

[0083] 以上示意性的对本发明及其实施方式进行了描述,该描述没有限制性,所用的数据也只是本发明的实施方式之一,实际的数据组合并不局限于此。所以,如果本领域的普通技术人员受其启示,在不脱离本发明创造宗旨的情况下,不经创造性地设计出于该技术方案相似的实施方式及实施例,均应属于本发明的保护范围。