

H型螯合树脂对萃余液的重金属吸附和再生性能研究

黄飞中¹ 宋如梦² 康亮¹ 俞丽华¹ 牛乙涛¹

(1. 浙江格派钴业新材料有限公司, 浙江 绍兴 312369; 2. 甘肃精普检测科技有限公司, 甘肃 兰州 730101)

[摘要] 为回收钴精炼萃余液废水中的有价金属 Ni、Co、Cd, 使重金属离子浓度达到排放标准, 采用一种 H 型 IDA 螯合树脂 D854 树脂去除萃余液沉淀后液中的重金属, 并与现有工业中常用的 Na 型 D851 树脂进行重金属吸附、再生性能对比。结果表明, 与 D851 树脂相比, H 型 D854 树脂的重金属吸附容量大, 吸附优先顺序为: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$; H 型 D854 树脂吸附能力不易受原液 pH 变化的影响, 在 pH4 ~ 8 范围内, 吸附效果稳定; 采用 5BV 质量分数为 10% 的 H_2SO_4 即可有效洗脱树脂, 重金属洗脱顺序为 $Cd^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}$; 再生的 H 型 D854 树脂经 3 次重复使用后, 吸附量仍能达到首次的 90% 以上, 重金属去除效果稳定。H 型 D854 树脂适用 pH 范围广, 使用寿命长, 易解吸、无需碱转型、再生时间短, 大幅提高了萃余液废水处理效率。

[关键词] H 型螯合树脂; IDA; 钴精炼萃余液; 吸附; 重金属

[中图分类号] X703.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2024)06-0041-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.06.006

0 前言

钴精炼溶剂萃取过程中会产生大量萃余液废水, 其包含许多有机物和重金属离子, 若任其排放或处理不当, 不仅会造成钴、镍等贵金属资源的浪费, 还会对生态环境造成严重破坏。因此, 钴精炼萃余液中有价重金属的回收具有十分重要意义。目前, 从废水中回收重金属的常见方法主要有物理法、化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等^[1-4]。其中, 化学沉淀法可以回收绝大部分重金属, 但处理效果欠佳, 废水难以达到排放标准, 常需要以离子交换树脂进行后续处理。

具有亚氨基二乙酸 (IDA)、氨基膦酸和酰胺肪等特定官能团的螯合树脂已被广泛用于废水处理^[5]。螯合树脂上的特定官能团可与许多重金属 (尤其是过渡金属) 形成配位键从而去除重金属。生产实践中多采用 IDA 螯合树脂, 目前关于 IDA 螯合树脂除重金属的研究很多。林晓坦等^[6]探究了 Na 型 IDA 螯合树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 以及 Cu-Zn 体系的吸附性能, 结果表明低酸浓度下, IDA 树脂对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 吸附率可以达到 98%, 且对 Cu^{2+} 具有较高的选择性。Maria 等^[7]采用 IDA 树脂对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 三种重金属离子进行吸附并计算其选择系数, 结果表明 IDA 树脂吸附选择性趋势为: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ 。报道多采用的是出厂形式为 Na 型的树脂^[8-10]。Na 型树脂的再生须用酸洗脱, 再利用氢氧化钠溶液将 H 型树脂转为 Na 型树脂。Na 型树脂在离子交换过程中可以维持溶液 pH 稳定, 然而树脂酸洗、碱洗再生过程繁琐, 会产生大量废水, 处理周期较长, 成本提高。

为了解决上述问题, 实现钴精炼萃余液中有价重金属的回收, 采用化学沉淀-离子交换树脂联合工艺, 使用一种 H 型 IDA 树脂 D854, 并与 Na 型树脂 D851 进行除重、洗脱再生性能等方面的对比, 研究 H 型 D854 树脂动态吸附萃余液沉镍钴后液中重金属的效果, 考察树脂的解吸再生效果, 为湿法冶炼钴行业重金属的回收和去除以及树脂工艺的选择提

[收稿日期] 2024-07-09

[作者简介] 黄飞中 (1981—), 男, 江西鹰潭人, 中级工程师, 本科, 主要从事有色金属冶炼工作。

[通信作者] 牛乙涛 (1998—), 男, 山西绛县人, 硕士, 研究方向: 清洁化工、废水处理。

[引用格式] 黄飞中, 宋如梦, 康亮, 等. H 型螯合树脂对萃余液的重金属吸附和再生性能研究 [J]. 绿色矿冶, 2024, 40(6): 41-47.

HUANG Feizhong, SONG Rumeng, KANG Liang, et al. Study on the performance of heavy metals adsorption and regeneration of H-type chelating resin in raffinate [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(6): 41-47.

供理论依据和技术支撑。

1 试验部分

1.1 试验用水

试验水样采用某企业钴精炼萃余液沉镍钴后液,其中各重金属离子浓度见表1。由表1可知,钴精炼萃余液经沉淀回收大部分镍、钴有价金属后,还残余大量重金属,如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 等,COD、油分高,具有高盐、高油的特点。萃余液中 Mg^{2+} 与IDA

基团的亲和性远低于 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} (根据软硬酸碱理论),工业上常使用IDA螯合树脂进行镍和镁分离,盐水软化工艺中, Mg^{2+} 需在pH为12时才可有效去除,所以吸附时可忽略 Mg^{2+} 影响。高浓度的油分、COD会对重金属的吸附产生一定影响,可采用混凝沉淀进行预处理。

试验进样液pH=8,其中 Ni^{2+} 含量15 mg/L、 Co^{2+} 含量5 mg/L、 Cd^{2+} 含量5 mg/L,其他重金属离子含量较低,可忽略不计。

表1 试验水样组分分析

组分	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	油分	COD	pH*
含量/(mg·L ⁻¹)	5~25	1~10	1~10	<0.5	>2 000	<0.5	100~170	1 000~1 400	7~9

注:pH值为无量纲。

1.2 试验材料

试验采用H型D854树脂与Na型D851树脂,两者不同之处在于D854树脂出厂形式为H型,D851出厂形式为Na型,H型D854树脂使用特殊合成制造工艺,在H型状态即可使用。两种树脂制造商报告的物理性能和规格见表2。

表2 D854、D851螯合树脂理化性能

理化性能	H型D854	Na型D851
树脂骨架	苯乙烯-二乙烯苯	苯乙烯-二乙烯苯
功能基团	IDA	IDA
湿真密度/(g·L ⁻¹)	1.15~1.25	1.10~1.20
出厂形式	H型	Na型
pH范围	2~10	4~10

1.3 试验仪器

PMMA树脂柱(Φ50 mm×5 mm×1 000 mm),pH计(PHS-3C),电子天平(ME204E),ICP-OES(OPTIMA8000DV),蠕动泵(BL100L)。

1.4 试验方法

1)动态吸附试验:分别将1L新D854树脂、D851树脂装填至PMMA树脂柱中,采用蠕动泵将进样液以4 BV/h的速度输送至树脂柱,维持柱内密封条件,保持树脂床上方水层高度为20~40 mm,定时取流出样,分别测定其中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。结合《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015),以排放浓度要求最高的 Cd^{2+} 饱和作为树脂饱和的标准。

待 Cd^{2+} 饱和即树脂流出液中 Cd^{2+} 浓度与原液浓度相同时停止吸附试验,计算树脂吸附量,进行后续洗脱再生试验。

为了探究酸洗未转型D851树脂的吸附性能,在相同进样条件下采用酸洗后未转型D851树脂进行上述动态吸附试验,结合吸附数据分析D851树脂在重复使用时须保持Na型原因。

为了验证H型D854树脂使用稳定性,用盐酸调节萃余液沉淀后液的pH值为4、6、8(pH≥9时金属氢氧化物沉淀产生),以4 BV/h流速分别通过1L H型D854和Na型D851树脂,探究pH值对树脂吸附性能的影响。

2)动态洗脱再生试验:待H型D854、Na型D851树脂分别达到 Cd^{2+} 饱和时,采用质量分数为10%的硫酸溶液以2 BV/h速度洗脱,定时取样测定某时刻树脂洗脱流出液以及该段时间内所收集总洗脱液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度。经稀酸洗脱后,用纯水洗脱树脂D851至流出水pH值为6~7,再采用质量分数4% NaOH溶液以1 BV/h速度进行转型,之后用纯水洗至出水pH为7~8,进行H型D854、Na型D851树脂重复动态吸附试验,评估其循环使用性能。

1.5 分析方法

采用电感耦合离子发射光谱(ICP-OES)以标准曲线法分别定时测定原液、树脂流出液、洗脱流出液、总洗脱液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度。

以式(1)计算取样时间段中每升树脂对 M^{2+} (重金属)的吸附量;通过式(2)计算 Cd^{2+} 饱和时树脂对 M^{2+} 的总吸附容量;通过式(3)计算重金属离子洗脱率。

$$q_i(M) = \frac{C_0 - C_t}{A} \times v \times t \quad (1)$$

$$Q(M) = \sum_{i=1}^{C_i(\text{Cd}^{2+}) = C_0(\text{Cd}^{2+})} q_i(M) \quad (2)$$

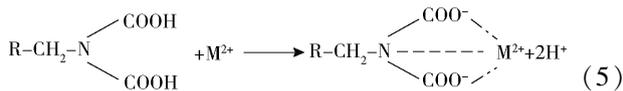
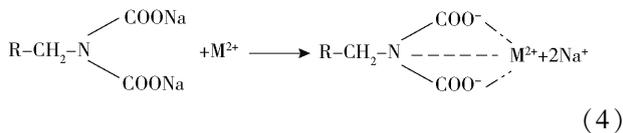
$$\eta(M) = \frac{C_{\text{洗}} \times V_{\text{洗}}}{Q(M)} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_0 为待测金属离子初始浓度, mg/L; C_i 为 t 时刻树脂流出液中待测金属离子浓度, mg/L; v 为进样流速, BV/h; A 为树脂体积, L; q_i 为第 i 个取样时间段每升树脂吸附量, mg/L; Q 为 Cd^{2+} 饱和时每升树脂对金属吸附容量, mg/L; η 为洗脱树脂后重金属离子洗脱率, %; $C_{\text{洗}}$ 为总洗脱液中待测离子浓度, mg/L; $V_{\text{洗}}$ 为总洗脱液体积, L。

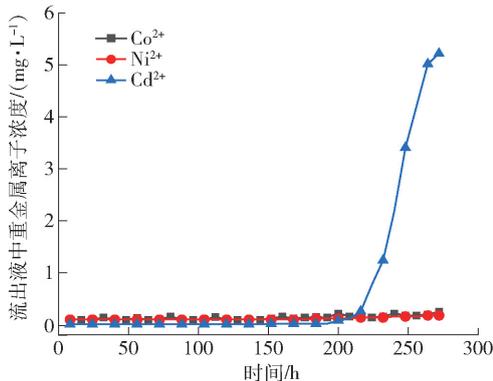
1.6 试验原理

树脂整合除重金属、树脂洗脱再生及转型的原理^[12]见式(4)~(7)。

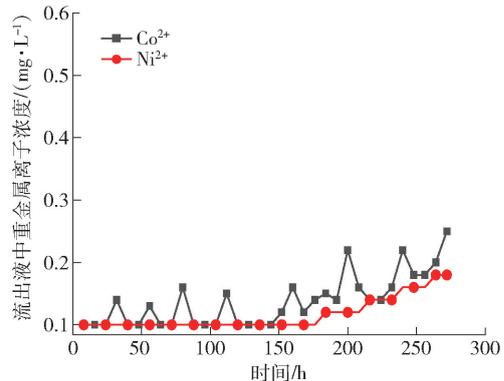
1) 整合吸附原理:



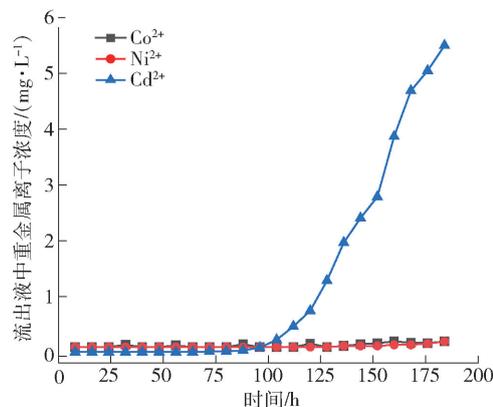
2) 洗脱再生原理:



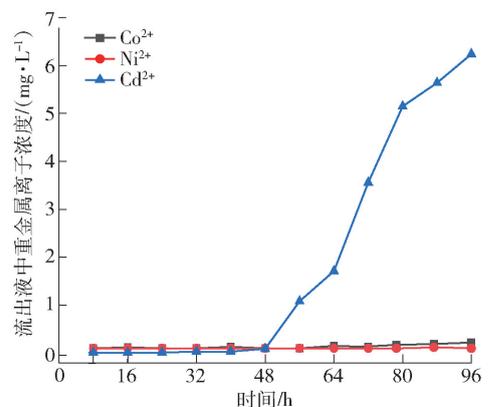
(a) H型D854树脂动态吸附曲线



(b) H型D854树脂动态吸附Ni²⁺、Co²⁺曲线

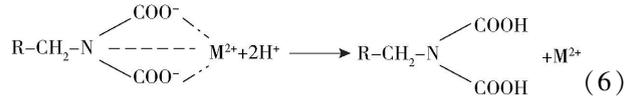


(c) Na型D851树脂动态吸附曲线

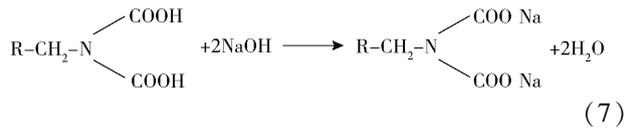


(d) 酸洗未转型D851树脂动态吸附曲线

图1 不同树脂重金属吸附动态吸附曲线



3) 树脂转 Na 型原理:



2 结果与讨论

2.1 树脂除重效果

以萃余液沉淀后液(pH=8)作为原液进行动态吸附试验,不同树脂的除重动态吸附曲线如图1所示,不同树脂吸附性能数据见表3。

表3 不同树脂重金属吸附性能对比

除重性能	H 型 D854	Na 型 D851	酸洗未转 型 D851
运行时长/h	264	184	80
Ni ²⁺ 吸附量/(mg·L ⁻¹)	15.72	10.48	4.77
Co ²⁺ 吸附量/(mg·L ⁻¹)	5.14	3.43	1.56
Cd ²⁺ 吸附量/(mg·L ⁻¹)	4.72	2.76	1.56
出水 pH(16BV)	3.82	7.84	4.42

由图 1 可知,IDA 基团螯合树脂可以明显吸附重金属离子,尤其是 Ni^{2+} 、 Co^{2+} ,可联合化学沉淀法实现深度去除重金属。图 1(b)是图 1(a)局部放大图,从图 1(b)、图 1(c)中可看出 Co^{2+} 浓度出现轻微波动,树脂饱和时 Cd^{2+} 浓度超过 5 mg/L,图 1(d)中 Cd^{2+} 浓度也超过原液浓度,这是因为离子交换过程中 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 可被 Ni^{2+} 置换出,这与 Maria 等^[7]的研究结果一致。由此可见,IDA 树脂对三种重金属吸附能力大小为: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。根据软硬酸碱理论, Cd^{2+} 被归类为软酸,而 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 为交界酸,根据“软亲软,硬亲硬”的原则可知, Cd^{2+} 与树脂上 IDA 基团亲和力更弱^[12]。

由图 1 和表 3 可知,H 型 D854 树脂运行时长可达到 264 h, Cd^{2+} 饱和时,对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量分别为 15.72 mg/L、5.14 mg/L、4.72 mg/L。Na 型 D851 树脂使用时长和吸附量远高于其酸洗未转型时,这可能是因为原液与未转型 D851 树脂发生离子交换作用,交换出的 H^+ 导致溶液 pH 变化,从而影响树脂吸附性能^[13]。

在相同运行条件下,三种树脂吸附性能的顺序为 H 型 D854 > Na 型 D851 > 酸洗未转型 D851 树脂。Na 型 D851 对 Cd^{2+} 吸附能力弱于 H 型 D854,与树脂本身制备工艺有关,树脂吸附性能与树脂交联度、含水率、密度、转型膨胀率、孔径大小等参数有关,这些参数决定了金属离子在树脂内部扩散的难易程度;其次 Na 型 D851 树脂不存在较大的转型膨

胀,而 H 型 D854 在离子交换过程中出现转型膨胀,有利于重金属的离子吸附。

由此可知,采用传统 IDA 螯合树脂吸附镍钴重金属离子时,为了保证较好的吸附效果,须提前转为 Na 型。文中废水的重金属离子浓度较低,H 型 D854 树脂本身具有较强的吸附能力,溶液因 H^+ 交换导致的 pH 变化对溶液中重金属吸附效果的影响可以忽略。对于此类废水,H 型 D854 树脂具有一定的稳定性。

2.2 树脂重金属吸附性能稳定性

为了方便后续油分和 COD 的化学氧化处理(如次氯酸钠氧化),需对萃余液沉镍钴后液 pH 进行酸性调节。该工序若在树脂吸附之前完成,可节约大量时间。通过改变进样原液 pH,探究原液 pH 变化时 Na 型 D851、H 型 D854 树脂的吸附稳定性。

改变原液 pH 时两种树脂的重金属去除效果对比见表 4。由表 4 可知,在不同 pH 条件下,树脂使用时长主要与 Cd^{2+} 的吸附有关,流出液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度较低。在酸性条件下,Na 型 D851 树脂对 Cd^{2+} 的吸附能力较弱,快速达到饱和。所以采用 Na 型 D851 树脂时,原料进水 pH 必须控制为弱碱性,否则 Cd^{2+} 易穿透使出水不合格。这可能是因为酸性条件下 Na 型 D851 树脂的 IDA 基团易与溶液中 H^+ 结合;而随着 pH 的增大, H^+ 浓度降低,IDA 基团负电性增强, H^+ 竞争吸附减小,吸附重金属效果增强^[14-15]。

表 4 进样液不同 pH 下树脂吸附重金属效果对比

除重效果	H 型 D854			Na 型 D851		
	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 4	pH = 6	pH = 8
Cd^{2+} 总吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	4.45	4.84	4.72	0.65	1.74	2.76
Ni^{2+} 流出浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.12	0.15	0.18	0.10	0.10	0.22
Co^{2+} 流出浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.18	0.22	0.24	0.22	0.34	0.24
运行时长/h	232	256	264	64	112	184

由上文可知,H 型 D854 树脂本身具有较强的吸附能力,由于沉镍钴后液中重金属离子浓度本身较低,溶液中 pH 变化对吸附效果可以忽略,即 H 型 D854 树脂去除重金属效果不受原液 pH 变化的影响,在较宽 pH 范围内可以有效处理重金属且吸附效果稳定。因此,对于 H 型 D854 可以提前调节 pH 至酸性,以便于后续 COD、油分的处理,提升处理效率。

2.3 树脂洗脱再生效果

图 2 为 H 型 D854 树脂的动态洗脱图。由图 2 可知,用质量分数 10% H_2SO_4 洗脱树脂柱中的重金属离子,离子洗脱最大浓度出现在 1 ~ 2 BV。整个洗脱过程洗脱液颜色变化为浅粉、红、黄(复合色)、绿、透明,洗脱顺序为 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} , Ni^{2+} 最大浓度出现在 2 BV。当洗脱剂用量为 5 BV 时,洗脱流出液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度分别为 41.91 mg/L、

3.54 mg/L、5.15 mg/L;为了使流出液中重金属离子浓度降低,继续使用洗脱剂洗脱,大约10 BV后,树脂柱完全解吸。所绘洗脱曲线是对称的(没有拖尾),这表明H型D854树脂颗粒内扩散较快^[16]。

H型D854和Na型D851树脂洗脱效果对比如图3所示。由图3可知,使用5 BV 10%硫酸洗脱后,H型D854树脂的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 洗脱率分别为:96.8%、96.3%、95.8%;Na型D851树脂洗脱率分别为97.0%、94.6%、67.2%。增大洗脱剂用量至10 BV,重金属离子洗脱率变化不大,说明10% H_2SO_4 可以有效洗脱树脂吸附的重金属。Na型

D851树脂中 Cd^{2+} 较难洗脱,并且在洗脱过程中出现严重的拖尾现象,即随着洗脱剂用量增加,洗脱流出液中 Cd^{2+} 缓慢减小,说明洗脱过程外扩散较慢。这可能与Na型D851自身结构有关^[17],Na型D851树脂交联度较高、体积小,导致树脂内部孔径较小,从离子半径角度来看, Cd^{2+} (97pm)大于 Ni^{2+} (69pm)和 Co^{2+} (74.5pm),导致 Cd^{2+} 洗脱难度大于 Ni^{2+} 、 Co^{2+} ,所以Na型D851树脂完全洗脱所需洗脱剂量会大大增加。结合洗脱曲线与洗脱率可知,实际生产中H型D854树脂适合的洗脱剂用量为5 BV。

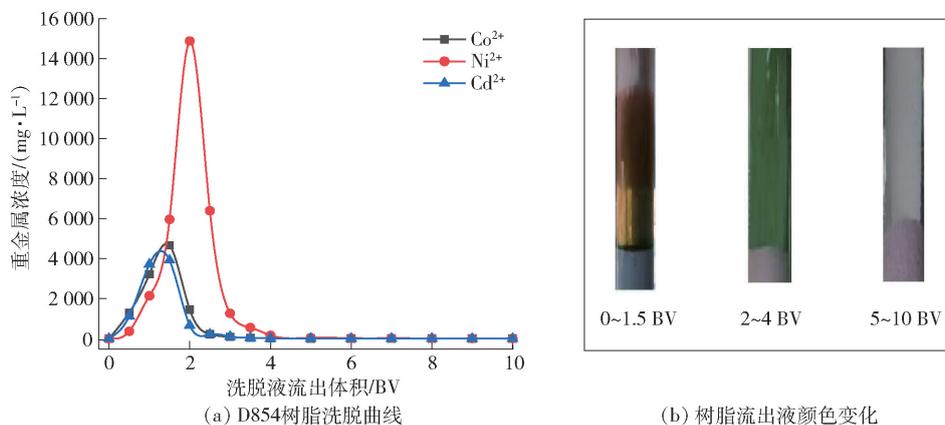


图2 H型D854树脂动态洗脱图

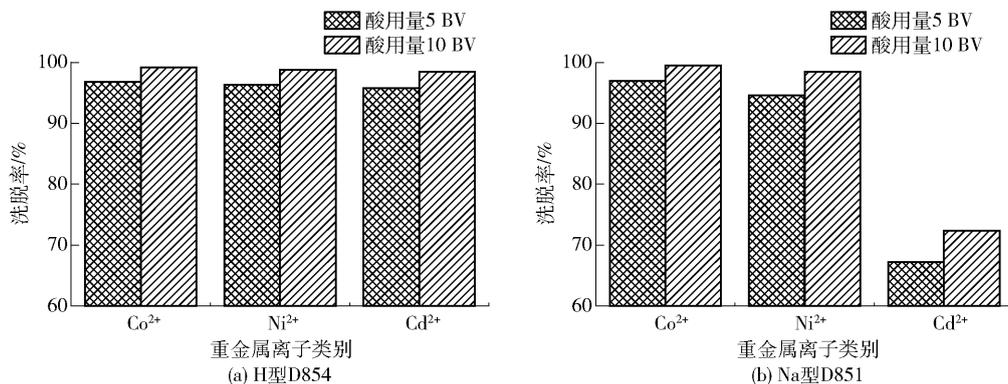


图3 D854、D851树脂洗脱效果

H型D854、Na型D851树脂洗脱再生辅料用量数据见表5。由表5可知,D854树脂洗脱再生不需

要NaOH,且纯水使用量很少;Na型D851树脂洗脱所需水量占总水量的75%以上,所需再生时间大幅

表5 D854、D851树脂洗脱再生辅料用量数据

洗脱树脂	H型D854		Na型D851	
洗脱再生剂及用量	10% H_2SO_4 :5BV 4% NaOH:0BV 纯水:20BV	10% H_2SO_4 :10BV 4% NaOH:0BV 纯水:30BV	10% H_2SO_4 :5BV 4% NaOH:5BV 纯水:100BV	10% H_2SO_4 :5BV 4% NaOH:10BV 纯水:140BV
再生形态	H型	H型	Na型	Na型

增加,该过程产生大量废水,同时存在碱洗转型不完全,转型后 D851 树脂再利用出现流出液 pH 降低的问题,树脂的重复利用率受到影响。实际应用中,必须综合考虑碱的用量成本和树脂再生率。在使用等量硫酸洗脱剂的情况下,H 型 D854 树脂吸附的重金属离子洗脱率更高,有利于树脂的后续利用。

2.4 树脂重复利用性能对比

D854、D851 两种树脂重复利用性能对比如图 4 所示。由图 4 可知,随着使用次数的增加,Na 型 D851 树脂对重金属的吸附量逐渐减少,第 3 次 Cd^{2+} 吸附量仅为首次的 57.4%,这可能是 Cd^{2+} 较难洗脱或者树脂转型不彻底等因素导致的。由于 Na 型 D851 树脂对 Cd^{2+} 吸附饱和较快,树脂再生后 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 吸附量大幅减少;而 D854 树脂重复使用 3 次后,对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量仍能达到首次的 90% 以上,说明 H 型 D854 树脂对于钴精炼萃余液除重具有稳定的循环利用性能。

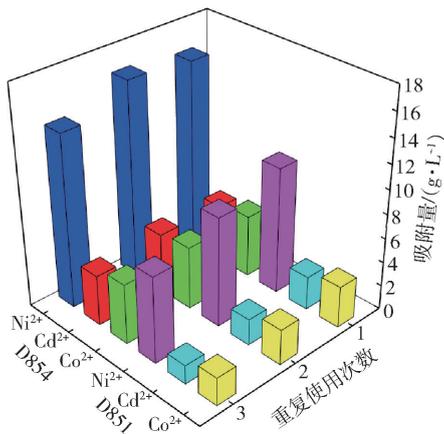


图 4 两种树脂重复利用性能对比

3 结论

1) H 型 D854 螯合树脂对钴精炼萃余液中的重金属离子具有较好的吸附效果,联合化学沉淀法可以做到深度除重。

2) H 型 D854 树脂对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力大小为 $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$,符合 IDA 基团的螯合性能,重金属洗脱顺序恰好相反。

3) 树脂对萃余液重金属吸附性能的顺序为:H 型 D854 > Na 型 D851 > 酸洗未转型 D851,H 型 D854 树脂吸附能力不易受原液 pH 变化的影响。

4) 经多次再生循环使用,H 型 D854 螯合树脂对 Cd^{2+} 去除能力相对稳定,循环再生性能好。

5) H 型 D854 树脂相比传统 Na 型树脂具有工艺简便,吸附性能稳定、受 pH 变化影响小,易洗脱再生,无须转型,使用寿命长,对 Cd^{2+} 吸附能力强等优势,更适用于萃余液废水回收有价重金属。

[参考文献]

- [1] 王莉莉. 螯合树脂处理含镍废水探究[J]. 印制电路信息, 2024, 32(01): 55-57.
- [2] 纪昊辰,何如民. 硫化钠废液处理技术研究进展[J]. 广东化工,2022,49(23):157-158,111.
- [3] 林洁媛,刘诚,李勇,等. 某树脂吸附红土镍矿浸出液中镍钴的热力学和动力学研究[J]. 中国有色冶金, 2020,49(3):88-93.
- [4] 许晨希,朱丽,王树林,等. 无机陶瓷膜在含油废水处理中的应用[J]. 武汉工程大学学报,2020,42(5): 511-517.
- [5] 刘光顺,游称斌,谢小凯. 用 D840 螯合树脂从低浓度尾矿水中回收分离钴和铜[J]. 辽宁化工,2023, 52(7):963-966.
- [6] 林晓坦,李存兄,吉文斌,等. 湿法炼锌溶液中螯合树脂对 Cu^{2+} 的吸附机理及行为[J]. 中南大学学报(自然科学版),2023,54(7):2540-2551.
- [7] Maria V D, Ecaterina S D, Andrzej W T. Sorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by iminodiacetate chelating resins in non-competitive and competitive conditions[J]. Desalination, 2009, 249(1): 374-379.
- [8] 杨必文,王海北,周起帆,等. IRC 748 螯合树脂分离镍钴离子及树脂再生性能[J]. 有色金属工程,2022, 12(8): 82-87.
- [9] 唐平,许开华,柳涛,等. 一种联合去除钴镍萃余液中 COD、油分及重金属的方法:117228868A[P]. 2023-12-15.
- [10] 郑良明. 一种钴萃余液的深度去除镍、钴的方法: 113620471A[P]. 2021-11-09.
- [11] 李雅,张盈,王美娇,等. 离子交换树脂除废水中 Ni 技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(10): 121-125.
- [12] DIAO Jingjie, PAN Xiaohan, JIN Mingjie, et al. Selective removal of ^{90}Sr by a novel IDA chelating resin from contaminated groundwater[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124644.
- [13] 刘丹,贺昕,滕海涛. 螯合树脂 TP207 深度去除氯化钴溶液中的镍[J]. 有色金属工程,2020, 10(6): 49-52.
- [14] 马露,张鹏,唐杰,等. 电镀含镍废水处理技术的研究[J]. 辽宁化工,2023,52(8):1113-1116.

- [15] 杜哈,李世华,黄苏勇,等.用螯合树脂从碳酸钴母液中吸附钴的试验研究[J].广东化工,2021,48(5): 38-40.
- [16] LIU Fuqiang, LI Lanjuan, LING Panpan, et al. Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms, thermodynamics and kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(1): 106-114.
- [17] 李怀钰.大孔径聚苯乙烯吸附树脂制备研究[D].长春:长春工业大学,2023.

Study on the Performance of Heavy Metals Adsorption and Regeneration of H-type Chelating Resin in Raffinate

HUANG Feizhong¹, SONG Rumeng², KANG Liang¹, YU Lihua¹, NIU Yitao¹

(1. Zhejiang Gepai Cobalt New Materials Co., Ltd., Shaoxing 312369, China;

2. Gansu Jingpu Detection Technology Co., Ltd., Lanzhou 730101, China)

Abstract: In order to recover the valuable metals Ni, Co and Cd in the waste water of cobalt refining raffinate and make the concentration of heavy metal ions reach the discharge standard, an H-type IDA chelating resin D854 resin was used to remove the heavy metals in the raffinate after precipitation, and the heavy metal adsorption and regeneration performance were compared with the Na-type D851 resin commonly used in the existing industry. The results showed that compared with D851 resin, H-type D854 resin had larger adsorption capacity of heavy metals, and the adsorption priority was $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. The adsorption capacity of H-type D854 resin is not easily affected by the pH change of the original solution, and the adsorption effect was stable in the range of pH 4 ~ 8. The resin could be effectively eluted by 5BV H_2SO_4 with mass fraction of 10%, and the elution order of heavy metals was Cd^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} . The adsorption capacity of the regenerated H-type D854 resin can still reach more than 90% of the first time after three times of reuse, and the removal effect of heavy metals was stable. The H-type D854 resin has a wide pH range, long service life, easy desorption, no alkali transformation, and short regeneration time, which greatly improves the treatment efficiency of raffinate wastewater.

Key words: H-type chelating Resin; IDA; cobalt refining residue; adsorption; heavy metal