

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.23.015

大孔树脂对高氯酸盐废水的处理效能与工程应用

蒋金凤, 陈薇羽, 辛昊, 敖键, 伍洋涛, 卜令君, 周石庆
(湖南大学土木工程学院 水安全保障技术及应用湖南省工程研究中心, 湖南长沙 410082)

摘要: 针对花炮行业高氯酸盐(ClO_4^-)废水污染问题,探究D201强碱性阴离子交换树脂对 ClO_4^- 的去除效能及工程应用可行性。通过静态吸附试验,考察了吸附时间、初始浓度、温度、pH及共存阴离子对吸附行为的影响,并结合动力学、等温线和热力学模型探讨吸附机制。采用某花炮厂实际废水开展动态吸附柱试验,分析树脂的穿透特性与再生性能,并进一步开展连续流生产性试验,验证其工程运行效果。在静态条件下,当树脂投加量为0.4 g/L、水温为25℃时,对 ClO_4^- 的最大吸附容量为262.7 mg/g,且在pH为5~11范围内均能保持高效吸附;共存阴离子的抑制顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。在动态吸附柱中,树脂饱和和吸附容量为176.4 mg/g,采用10% NaCl溶液再生75.68 BV后,脱附率可达90.12%。生产性试验显示,树脂罐可连续运行231.8 BV,饱和吸附容量为175.2 mg/g。因此,D201树脂对花炮废水中的 ClO_4^- 具有高效且稳定的去除能力和良好的再生性能。

关键词: 花炮废水; 高氯酸盐; D201树脂; 动态吸附

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)23-0099-07

Treatment Efficiency and Engineering Application of Macroporous Resin for Perchlorate Wastewater

JIANG Jin-feng, CHEN Wei-yu, XIN Hao, AO Jian, WU Yang-tao,
BU Ling-jun, ZHOU Shi-qing

(Hunan Engineering Research Center of Water Security Technology and Application, College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Addressing the pollution issue of perchlorate (ClO_4^-) wastewater in the fireworks industry, the removal efficiency and engineering applicability of D201 strongly basic anion exchange resin for ClO_4^- were investigated. The effects of adsorption time, initial concentration, temperature, pH and coexisting anions on adsorption behavior were examined through static adsorption experiments. The adsorption mechanism was explored using kinetic, isothermal, and thermodynamic models. Dynamic adsorption column experiments were performed using actual wastewater from a fireworks factory, to analyze the resin's breakthrough characteristics and regeneration performance, and continuous flow pilot-scale tests were conducted to verify engineering performance. The results showed that the maximum adsorption capacity of ClO_4^- was 262.7 mg/g at 25℃ under static conditions with a resin dosage of 0.4 g/L, with high adsorption performance maintained at pH 5-11. The inhibitory effect of coexisting anions

基金项目: 国家自然科学基金区域创新联合基金资助项目(U24A20187)

通信作者: 卜令君 E-mail: lingjunbu@hnu.edu.cn

followed the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. In the dynamic adsorption column experiment, the dynamic saturated adsorption capacity was 176.4 mg/g and a regeneration efficiency of 90.12% was achieved using 75.68 BV of 10% NaCl solution. The productive test demonstrated that the resin tank could operate continuously for 231.8 BV with a saturated adsorption capacity of 175.2 mg/g, while the effluent quality met discharge standards. This study indicates that the D201 resin exhibits efficient and stable removal performance for ClO_4^- in fireworks wastewater, along with good regeneration performance.

Key words: fireworks wastewater; perchlorate; D201 resin; dynamic adsorption

环境中的高氯酸盐(ClO_4^-)主要来源于人类活动释放^[1]。作为一种强氧化剂, ClO_4^- 被广泛应用于烟花爆竹、火箭推进剂、军事爆破、安全气囊、电池及农业化肥等领域,导致相关工业废水成为环境中 ClO_4^- 的主要人为排放源^[2]。其分子结构中Cl—O键的高稳定性导致 ClO_4^- 具有极强的化学惰性,难以通过常规水处理工艺有效去除^[3]。同时, ClO_4^- 具有高水溶性、环境持久性和强迁移性,已在全球多种环境介质(包括水体、土壤及大气)中被广泛检出,对生态环境与人体健康构成严重威胁^[2]。其毒性主要表现为竞争性抑制碘离子与甲状腺钠碘转运体的结合,干扰甲状腺激素合成,进而可能诱发发育缺陷与神经损伤等健康风险^[4]。为控制其健康风险,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)新增了高氯酸盐指标,限值为70 $\mu\text{g/L}$ 。湖南省烟花爆竹产量约占全球总产量的60%以上,主要集中在浏阳、醴陵两地^[5],因此,湖南省生态环境厅于2024年发布了《工业废水高氯酸盐污染物排放标准》(DB 43/3001—2024),规定烟花企业排放废水中 ClO_4^- 限值为0.7 mg/L。

为防范生产过程中的粉尘爆炸并维持车间湿度,烟花制造平台需定期清洗,由此产生的清洗废水(3~10 m^3/d)通常排入沉淀池,经多级沉淀处理后回用^[6]。然而,出于安全考虑,大多数烟花爆竹厂选址偏远山区,难以接入集中式污水处理设施,导致回用水中高氯酸盐不断积累富集,其浓度可高达数百 mg/L,成为亟须治理的典型高浓度 ClO_4^- 废水。当前高氯酸盐废水处理技术主要包括物理化学法(如吸附、离子交换、膜过滤)、化学法(如化学还原、电化学、光催化还原)及生物法(如微生物还原、生物电化学、植物修复)^[7-9]。在这几种方法中,化学还原法往往需要苛刻的反应条件(如极低pH、厌氧条件),生物修复过程则相对缓慢,且微生物代谢物可

能造成二次污染^[10]。相比之下,离子交换技术因其处理效率高、操作管理简便、运行成本相对可控等优势,被认为是去除水体中 ClO_4^- 最有效且应用广泛的方法之一^[2,11]。在众多离子交换树脂中,强碱性阴离子交换树脂因其功能基团(如季铵基团)与 ClO_4^- 之间较强的静电引力以及疏水相互作用,展现出对 ClO_4^- 优异的吸附性能^[12]。

近年来,新型改性树脂及先进吸附材料(如金属有机框架、水凝胶)在提升 ClO_4^- 去除性能方面取得了显著进展^[13]。然而,这些新材料往往面临制备工艺复杂、生产成本高昂、机械强度不足或长期运行稳定性欠佳等挑战,限制了其在大规模工业废水处理工程中的应用^[14]。相比之下,商业化的D201大孔型阴离子交换树脂(基于苯乙烯-二乙烯苯共聚骨架)凭借其工业化生产成熟度高、机械强度优异、成本相对低廉、易于再生等综合优势,在高氯酸盐污染控制领域展现出应用潜力。然而,目前针对D201树脂去除工业废水中 ClO_4^- 的研究仍存在明显不足,如:现有工作大多集中于实验室规模的静态吸附行为探究,缺乏对实际复杂水质下树脂动态吸附穿透特征、饱和吸附容量、再生效率及脱附液富集效果等关键工程化参数的深入研究,尤其缺乏从实验室小试到实际生产规模的连续流处理验证^[15]。

鉴于此,系统探究了D201大孔型阴离子交换树脂对典型花炮废水中 ClO_4^- 的去除性能,并验证其工程应用的可行性。具体研究目标包括:①通过静态吸附试验阐明初始pH、 ClO_4^- 浓度、温度及共存阴离子对D201树脂吸附性能的影响规律,结合吸附动力学、等温线及热力学模型解析其吸附机制;②以典型花炮制造企业(湖南醴陵某花炮厂)的含 ClO_4^- 生产废水为处理对象,进行动态吸附柱试验,确定树脂的穿透曲线、动态饱和吸附容量、再生效率及脱附富集系数;③在同一企业现场设计构建连续流处

理系统,开展生产性试验,评估D201树脂在实际工况条件下的长期运行稳定性、持续处理效能及饱和吸附容量。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

D201强碱性阴离子交换树脂购自杭州争光树脂销售有限公司,其主要理化参数如下:骨架结构为苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,活性基团为季铵基,湿视密度为0.65~0.73 g/mL,质量全交换容量 ≥ 3.6 mmol/g,粒度为0.315~1.250 mm,含水量为50%~60%,外观为乳白色球状颗粒。

试验所用化学试剂包括一水高氯酸钠($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化铁(FeCl_3)、硝酸钠(NaNO_3)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、溴化钾(KBr)及盐酸(HCl),均为分析纯。其中,盐酸购自上海国药集团化学试剂有限公司,其余试剂购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。生产性试验中使用的氯化钠和聚合硫酸铁为工业级。所有溶液均采用超纯水配制。

动态吸附柱小试和生产性试验用水分别取自湖南醴陵某花炮厂的生产废水原水和三级沉淀处理后的出水。其中,原水的 ClO_4^- 为834.7 mg/L、 Cl^- 为25.64 mg/L、 SO_4^{2-} 为79.80 mg/L、 NO_3^- 为3.766 mg/L、 NO_2^- 为0.417 mg/L、氨氮为0.559 mg/L、总磷为0.022 5 mg/L、COD为35.37 mg/L、电导率为1.52 mS/cm、pH为7.49,三级沉淀出水的 ClO_4^- 为240.0 mg/L、 Cl^- 为32.61 mg/L、 SO_4^{2-} 为73.14 mg/L、 NO_3^- 为1.824 mg/L、 NO_2^- 为0.399 mg/L、氨氮为0.205 mg/L、总磷为0.013 0 mg/L、COD为31.60 mg/L、电导率为1.29 mS/cm、pH为7.65。

1.2 试验仪器

水浴恒温振荡器、有机玻璃离子交换柱、蠕动泵、循环水式多用真空泵、离子色谱仪(Thermo Fisher ICS-1600,美国)、pH计、电导率仪、紫外分光光度计、电子天平。

1.3 分析方法

ClO_4^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度采用离子色谱仪测定,色谱条件:淋洗液为1.41 mmol/L NaHCO_3 +4.51 mmol/L Na_2CO_3 ,流速为1.0 mL/min,进样前经0.22 μm 滤膜过滤。溶液pH和电导率分别使用pH计和电导率仪测定,硝态氮、亚硝态氮、氨氮、总磷及COD均通过

分光光度法测定。

1.4 生产性试验装置与处理工艺

生产性试验采用自主设计的撬装式一体化高氯酸盐废水处理装置(见图1),设计处理规模为10 m^3/d ,运行流量控制在0.4 m^3/h 。其工艺流程为:潜污泵周期性抽取来自厂区沉淀池的废水,通过计量泵在进水管投加聚合硫酸铁(PFS);混合液进入絮凝池完成絮凝反应,随后流入沉淀池;沉淀池上清液依次流经两级串联的砂滤罐和精密过滤器,去除残留悬浮物;滤后水进入装填有D201树脂的树脂罐(树脂装填量为0.25 m^3 ,质量约为175 kg),以实现 ClO_4^- 的深度去除。最终产水储存于2 m^3 产水箱,通过离心泵输送至厂区回用水管网。生产性试验于2025年6月进行,全程监测各工艺单元进出水中的 ClO_4^- 浓度。



图1 高氯酸盐废水处理装置

Fig.1 Perchlorate wastewater treatment equipment

1.5 试验方法

1.5.1 树脂预处理

树脂预处理方法为:①称取适量D201树脂,用超纯水反复冲洗去除杂质。②加入2倍树脂体积的饱和 NaCl 溶液,浸泡24 h后弃去上清液,再用超纯水冲洗至出水接近中性。③加入2倍树脂体积的1 mol/L NaOH 溶液,浸泡6 h后弃去碱液,用超纯水冲洗至pH接近7。④加入2倍树脂体积的1 mol/L HCl 溶液,浸泡6 h后弃去酸液,用超纯水洗至中性。⑤将处理后的树脂进行真空抽滤,密封保存备用^[16]。

1.5.2 静态吸附试验

除非特别说明,试验溶液(ClO_4^- 为20 mg/L)均用一水高氯酸钠溶解于超纯水中配制。在锥形瓶中加入250 mL测试溶液和0.1 g预处理好的树脂(相当于投加量为0.4 g/L)。将锥形瓶置于恒温水

浴振荡器中,在25℃、140 r/min转速下振荡反应36 h。还针对以下条件开展 ClO_4^- 吸附研究:①pH影响试验调节初始pH为3~11,采用0.1 mol/L盐酸或氢氧化钠溶液调节初始pH,未添加缓冲剂。②吸附动力学试验中, ClO_4^- 初始浓度分别为20和50 mg/L,在不同时间点(30~2 160 min)取样。③吸附等温线试验中, ClO_4^- 初始浓度范围为5~300 mg/L。④吸附热力学试验的温度设为25、35、45℃。⑤共存离子影响试验中分别添加20、100或200 mg/L的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 或 Br^- 。⑥吸附/再生循环试验中,树脂吸附24 h后,用超纯水冲洗干净,随后置于10% NaCl溶液中再生12 h;再生后的树脂经超纯水冲洗后,进行下一周期的吸附试验,重复进行三个循环;反应结束后取5 mL上清液,立即经0.22 μm 滤膜过滤,测定残余 ClO_4^- 浓度。

1.5.3 动态吸附柱小试

为评估D201树脂在连续流条件下处理实际废水的吸附与再生性能,在室温下开展动态吸附柱穿透与洗脱试验。将生产废水以恒定流速泵入吸附柱,出水按每2.5 mL分批收集于样品管,持续运行直至 ClO_4^- 吸附达到饱和。吸附柱的运行参数如下:树脂质量为74.63 g,柱直径为20 mm,床深度为320 mm,床体积为100 mL。吸附阶段的运行条件:穿透流速为49 mL/min,水力负荷率为15.61 cm/min,空床接触时间为2.04 min。

吸附饱和以后,采用逆流方式(与吸附进水方向相反)进行洗脱再生试验。洗脱液以25 mL/min的流速泵入吸附柱,所用洗脱剂包括10% NaCl、5% NaCl+5% NaOH、饱和NaCl及 FeCl_4^- 溶液。其中 FeCl_4^- 溶液由0.35 mol/L FeCl_3 溶液与2 mol/L HCl溶液混合配制而成。

2 结果与讨论

2.1 模拟废水静态吸附机理

通过静态批量试验,从吸附动力学、平衡容量、热力学、pH适用范围和选择性等方面评估D201树脂对 ClO_4^- 的去除性能。

2.1.1 吸附动力学

在20和50 mg/L两种初始浓度下,在初始阶段(0~720 min),D201树脂对 ClO_4^- 的吸附速率较快,吸附量迅速上升。例如在20 mg/L条件下,720 min内的吸附量达到34.27 mg/g。随后(720~2 160 min)吸

附速率明显减缓,但吸附量仍在缓慢增加。因此,确定吸附平衡时间为2 160 min(36 h),用于后续试验。 ClO_4^- 初始浓度的升高显著提高了树脂的平衡吸附容量(q_e),当浓度从20 mg/L增加到50 mg/L时, q_e 从43.71 mg/g增加到91.91 mg/g。

为探究吸附过程的动力学机制,采用准一级和准二级动力学模型对试验数据进行非线性拟合,拟合参数见表1。拟合结果表明,准一级动力学模型(R^2 分别为0.938 0和0.981 8)和准二级动力学模型(R^2 分别为0.942 2和0.974 9)均能较好地描述吸附过程,然而准一级动力学模型计算得到的平衡吸附量(Q_e)与试验值更为接近(相对误差为3.89%~12.28%)。这表明D201树脂对 ClO_4^- 的吸附过程主要受物理扩散步骤控制。

表1 D201树脂的两种动力学模型拟合参数

Tab.1 Fitting parameters of two kinetic models for D201 resin

浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	准一级动力学模型		准二级动力学模型	
	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	K_1/min^{-1}	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
20	45.41	0.001 5	60.42	$2.149 8 \times 10^{-5}$
50	103.20	0.001 2	148.30	$6.091 5 \times 10^{-6}$

2.1.2 吸附等温线

图2展示了25、35和45℃条件下,D201树脂对 ClO_4^- 的平衡吸附容量(q_e)随平衡浓度(C_e)的变化。

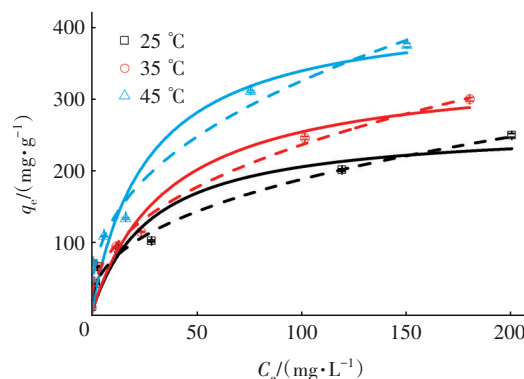


图2 不同温度下D201树脂对 ClO_4^- 的等温吸附拟合曲线

Fig.2 Fitted curve of isothermal adsorption of ClO_4^- by D201 resin at different temperatures

采用Langmuir和Freundlich等温模型拟合试验数据(分别对应图2中的实线和虚线),拟合参数见表2。Langmuir模型基于均质吸附表面单层吸附理论,假设吸附位点有限且能量均一;而Freundlich模型为经验方程,适用于多层吸附过程^[17]。Freundlich

模型(R^2 为0.985、0.984和0.988)相对Langmuir模型(R^2 为0.923、0.933、0.944)具有更高的拟合度,表明 ClO_4^- 在D201树脂上的吸附更符合多层吸附特征。由Langmuir模型计算得到的最大理论吸附容量(Q_m)随环境温度升高而增加,从25℃时的262.7 mg/g增加到45℃时的427.5 mg/g。

表2 不同温度下D201树脂对 ClO_4^- 的等温吸附模型拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of isothermal adsorption model of ClO_4^- by D201 resin at different temperatures

温度/℃	Langmuir 模型		Freundlich 模型	
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_f/[(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}]$	n
25	0.036 0	262.7	30.72	2.541
35	0.027 8	345.1	35.00	2.414
45	0.037 9	427.5	52.40	2.527

2.1.3 热力学参数分析

吸附过程的热力学参数包括吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH)和熵变(ΔS),通过吸附分配系数(K ,由Langmuir常数 K_L 估算)并依据Van't Hoff方程计算求得^[10]。在25、35和45℃下,吸附过程的 ΔG 均为负值,分别为-5.569、-5.793、-7.367 kJ/mol,其绝对值随温度升高而增大,且 ΔH 为正值(21.00 kJ/mol),表明D201树脂对 ClO_4^- 的吸附过程是自发的,且升高温度更有利于吸附的进行。熵变为88.42 J/(mol·K),表明在吸附过程中固液界面的系统随机性增强。

2.1.4 初始pH对 ClO_4^- 吸附的影响

当pH为3、5、7、9、11时,树脂对 ClO_4^- 的吸附容量分别为38.32、45.00、46.24、48.11、43.02 mg/g,即在较宽的pH范围(5~11)内吸附容量波动幅度小于12%,仅在pH为3时吸附容量相对较低。因此,D201树脂在弱酸至碱性环境(pH为5~11)下对 ClO_4^- 具有稳定、高效的吸附性能。

2.1.5 共存阴离子对吸附效果的影响

水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Br^- 等常见阴离子对D201树脂吸附 ClO_4^- 的影响见图3。可见,所有测试的共存阴离子均对 ClO_4^- 吸附产生抑制作用,抑制强度排序为: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。当共存阴离子浓度达到 ClO_4^- 浓度的5倍(100 mg/L)时,树脂吸附容量呈现显著下降趋势。其中, SO_4^{2-} 表现出最强的竞争能

力,当其浓度为200 mg/L(ClO_4^- 浓度的10倍)时,树脂对 ClO_4^- 的吸附容量为22.92 mg/g,相较于无竞争离子对照(43.52 mg/g)下降了47.34%。这主要归因于 SO_4^{2-} 具有较高的电荷密度和较大的水合离子半径,与树脂具有更强的结合能力。因此,在实际含高浓度 SO_4^{2-} 的废水中应用D201树脂去除 ClO_4^- 时,需考虑 SO_4^{2-} 的竞争抑制作用。

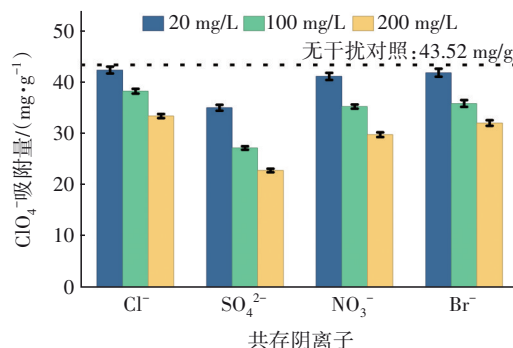


图3 阴离子对D201树脂吸附 ClO_4^- 的影响

Fig.3 Effects of anions on adsorption of ClO_4^- by D201 resin

2.1.6 树脂的循环使用与再生性能

采用10%的NaCl溶液作为洗脱剂,对吸附饱和的树脂进行再生处理。在连续三个吸附-再生循环中,D201树脂对 ClO_4^- 的吸附容量从初始的246.4 mg/g分别下降至213.7、205.8、198.8 mg/g,第三次再生后的降幅为19.3%。这表明D201树脂具有较好的循环稳定性与可重复使用性,且再生后仍能保持较高的吸附容量。

2.2 实际废水动态吸附与再生性能

为评估D201树脂对实际工业废水中 ClO_4^- 的去除能力,采用某花炮厂生产废水(ClO_4^- 初始浓度为834.7 mg/L)开展固定床动态吸附-再生试验。动态吸附穿透曲线如图4所示,曲线呈先低值维持,再迅速上升,最后高值缓和的趋势。当处理量达到230 BV(BV代表床体积)时,出水 ClO_4^- 浓度与进水浓度基本一致。

为计算穿透曲线下方面积(A)并分析穿透行为,采用Boltzmann模型对数据进行拟合,相关拟合参数见表3(R^2 为0.9989)。基于拟合结果和公式计算,D201树脂在实际废水条件下的动态饱和吸附容量(q_t)为176.4 mg/g。该计算综合考虑了进水初始浓度(C_i)、累计处理床体积数($\text{BV}_{\max}$)、 A 、吸附柱体积(V)及吸附剂质量(m)。既往研究证实,通过优化操

作参数(如延长空床接触时间、降低表面流速)有望进一步提高其动态吸附容量^[17]。

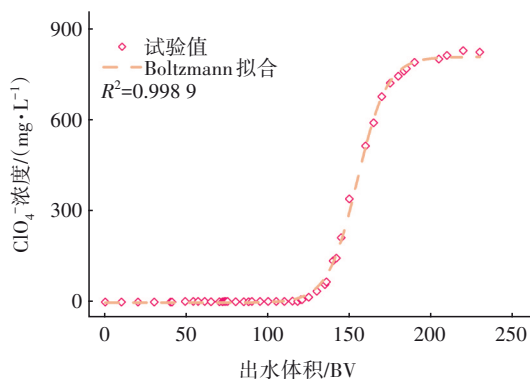


图4 D201树脂柱对实际废水中 ClO_4^- 的吸附穿透曲线及Boltzmann拟合

Fig.4 Adsorption penetration curves and Boltzmann fitting for ClO_4^- adsorption in real wastewater by D201 resin columns

表3 实际废水吸附穿透曲线 Boltzmann 模型拟合参数
Tab.3 Parameters of Boltzmann model fitting for adsorption penetration curve of real wastewater

模型参数	A1	A2	x_0	dBV
数值	-2.584	808.9	154.9	9.154

吸附饱和后,分别采用10% NaCl、5% NaCl+5% NaOH、饱和 NaCl 及 FeCl_4^- 溶液进行洗脱。结果表明,10% NaCl 与 FeCl_4^- 溶液的再生效率最优,分别在1.944 BV 和0.864 BV 处出现尖锐的脱附峰,仅需消耗75.68 BV 10%NaCl 或80.32 BV FeCl_4^- 溶液即可实现90.12%和77.14%的 ClO_4^- 脱附率,对应富集因子分别为9.012和7.714。而饱和 NaCl 溶液消耗79.80 BV 仅达70.10%洗脱率(富集因子为7.010);5% NaCl+5% NaOH 溶液消耗74.70 BV 时洗脱率为66.56%(富集因子为6.656)。综上所述,推荐10% NaCl 溶液作为再生剂,其脱附率与富集因子最高,且成本低、运输安全,可兼顾高效再生与经济性。

2.3 生产性装置动态吸附性能

生产性试验装置以单树脂罐运行时,D201树脂的 ClO_4^- 吸附穿透特征如图5所示。在流量为0.4 m^3/h 、空床接触时间(EBCT)为37.50 min、沉淀池废水经装置预处理后 ClO_4^- 浓度约为175.6 mg/L 的条件下连续运行,树脂柱表现出优异的 ClO_4^- 去除能力。初始阶段(0~231.8 BV)树脂柱出水 ClO_4^- 浓度稳定低于0.7 mg/L (达标限值),当处理量达1 010 BV(252.5 m^3)时,出水浓度与进水浓度基本一致,

表明树脂吸附饱和。采用 Boltzmann 模型拟合数据得到拟合参数如下:A1 为-0.585 0,A2 为171.9, x_0 (半穿透点)为689.4,dBV(特征宽度)为40.68, R^2 为0.998 2。经计算,动态饱和吸附容量(q_t)为175.2 mg/g 。据此推算,系统实际运行采用三罐串联模式时,总处理水量可达173.9 m^3 ,能够保障达标运行18 d。

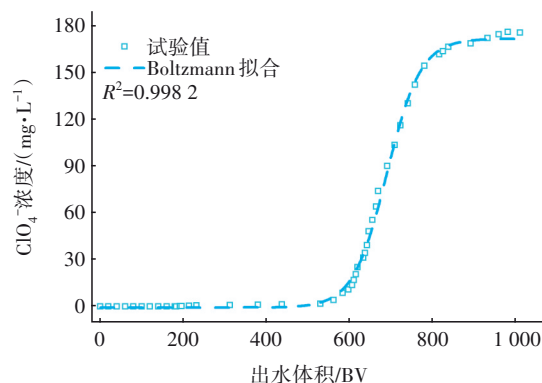


图5 树脂填充柱对实际废水中 ClO_4^- 的吸附穿透曲线及Boltzmann拟合

Fig.5 Adsorption penetration curves and Boltzmann fitting for ClO_4^- adsorption in real wastewater by device resin-filled columns

3 结论

① 在静态吸附试验中,室温下 D201 树脂对 ClO_4^- 的最大吸附容量达262.7 mg/g ,具有优异的吸附性能和宽泛的 pH 适应性,在常见共存阴离子存在下仍保持较强吸附能力。

② D201 树脂在连续流下具有高效处理潜力,对实际废水的动态饱和吸附容量为176.4 mg/g 。

③ 10% NaCl 溶液展现出高效的再生脱附能力,且洗脱液体积小、富集因子高。

④ 在生产性连续试验中,基于 D201 树脂构建的一体化处理系统在一个吸附-再生周期内可处理花炮废水173.9 m^3 并保证出水水质达标,验证了该技术的工程可行性与实际处理效能。

参考文献:

- [1] LUO Y, NAIDU R, FANG C. Raman imaging towards in-situ visualisation of perchlorate adsorption [J]. Water Research, 2023, 229: 119510.
- [2] XIE Y, REN L, ZHE X, et al. Physical and chemical treatments for removal of perchlorate from water: a review [J]. Process Safety and Environmental Protection,

- 2018, 116:180-198.
- [3] 滕俊, 张云英, 王艳, 等. 人群暴露高氯酸盐污染及其在饮用水中去除技术:综述[J]. 环境化学, 2025, 44(3):777-789.
- TENG Jun, ZHANG Yunying, WANG Yan, *et al.* Population exposure to perchlorate contamination and its removal technologies in drinking water: a review [J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3) : 777-789 (in Chinese).
- [4] CHEN J, LU L, NIE X, *et al.* Associations of exposure to perchlorate, thiocyanate, and nitrate with metabolic dysfunction-associated steatotic liver disease: evidence from a population-based cross-sectional study in the United States [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 469:143156.
- [5] XU J, ZHU Z, ZHONG B, *et al.* Health risk assessment of perchlorate and chlorate in red swamp crayfish (*Procambarus clarkii*) in China [J]. Science of the Total Environment, 2022, 842:156889.
- [6] QIU G, WANG C, DU P, *et al.* Pilot-scale demonstration of perchlorate-contaminated fireworks wastewater treatment through a combined ion-exchange and bioregeneration approach [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13 (2) : 115663.
- [7] XIAO H, LIANG G, KOMARNENI S, *et al.* Effect of polyelectrolyte structure on perchlorate adsorption performance by functionalized montmorillonite [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493:152794.
- [8] HOU P, SUN X, GUO J, *et al.* Poly (ionic liquid) anchored granular activated carbon for efficient and selective removal of perchlorate: performance, DFT calculations and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497:154287.
- [9] 刘珏, 杨啸, 曹振, 等. 季铵改性粉末活性炭强化高氯酸盐去除效能与机理[J]. 中国给水排水, 2025, 41 (17):69-75.
- LIU Jue, YANG Xiao, CAO Zhen, *et al.* Quaternary ammonium-modified hydrophobic powdered activated carbon for enhanced perchlorate removal and its mechanism [J]. China Water & Wastewater, 2025, 41 (17):69-75 (in Chinese).
- [10] HU Z, WU T, DONG Z, *et al.* A novel loofah-like chitosan/alginate composite aerogels prepared for efficient removal of perchlorate: experimental and DFT study [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 491: 151969.
- [11] LIU X, LIU M, DONG H, *et al.* Synthesis of a tertiary amine hydrochloride macroporous resin adsorbent for removal of oxyhalide anions from water: performance, adsorption mechanism, and toxicity [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47:102659.
- [12] KORAK J A, MUNGAN A L, WATTS L T. Critical review of waste brine management strategies for drinking water treatment using strong base ion exchange [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 441:129473.
- [13] COLINAS I R, SILVA R C, OLIVER S R J. Reversible, selective trapping of perchlorate from water in record capacity by a cationic metal-organic framework [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (4): 1949-1954.
- [14] JIN S, LIU L, LI S, *et al.* Removal of low concentration of perchlorate from natural water by quaternized chitosan sphere (CGQS): efficiency and mechanism research [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 466:133595.
- [15] 曲宏斌, 万东锦, 肖书虎, 等. 离子交换树脂对水中高氯酸根的吸附及其机理研究[J]. 环境工程技术学报, 2016, 6(4):343-349.
- QU Hongbin, WAN Dongjin, XIAO Shuhu, *et al.* Study on adsorption of perchlorate by anion exchange resins and its mechanisms [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2016, 6 (4) : 343-349 (in Chinese).
- [16] 王明阁. 离子交换树脂去除污水厂二级出水中硝酸盐氮的研究[D]. 南昌:南昌大学, 2022: 14-15.
- WANG Mingge. Study on Removal of Nitrate Nitrogen from Secondary Effluent of Sewage Treatment Plant by Ion Exchange Resin [D]. Nanchang: Nanchang University, 2022: 14-15 (in Chinese).
- [17] FU K, LIU X, LV C, *et al.* Superselective Hg (II) removal from water using a thiol-laced MOF-based sponge monolith: performance and mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (4) : 2677-2688.

作者简介:蒋金凤(1999-),女,湖南宁乡人,博士研究生,研究方向为高氯酸盐废水深度净化。

E-mail:jinfeng-jiang@outlook.com

收稿日期:2025-08-14

修回日期:2025-09-15

(编辑:李德强)