用螯合树脂从高浓度硫酸溶液中吸附除铁试验研究

夏　栋,蒋晓云,易亚男,李智芸,刘雅倩

(长沙华时捷环保科技发展股份有限公司,湖南 长沙　410000)

摘要:研究了分别采用磺化膦酸树脂和氨基膦酸树脂从高浓度硫酸溶液中吸附去除铁,考察了硫酸浓度对 2 种树脂吸附 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的影响,分析了 Fe^{3+} 的吸附动力学和吸附等温线,探究了盐酸浓度和不同添加剂对洗脱 Fe^{3+} 的影响,并通过红外光谱对比分析了吸附前、后树脂的结构特征。结果表明:2 种树脂对高浓度硫酸溶液中 Fe^{3+} 的吸附量分别为 30 mg/g 和 25 mg/g,几乎不吸附 Fe^{2+};2 种树脂对 Fe^{3+} 的吸附过程符合伪二级动力学模型和 Langmuir 等温吸附模型,反应吸热,以化学吸附为主,属于单分子层吸附;采用高浓度盐酸能解吸 2 种负载树脂上的 Fe^{3+},以硫脲或抗坏血酸为添加剂的酸性溶液也可实现磺化膦酸树脂中 Fe^{3+} 的完全解吸;红外光谱分析结果表明,磺化膦酸树脂的磺酸基和磷酸基、氨基膦酸树脂的氨基和磷酸基均参与了 Fe^{3+} 的吸附。该法除铁效果较好,具有一定应用前景。

关键词:硫酸溶液;螯合树脂;吸附;去除;铁;配合;还原

中图分类号:TF804.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0766-12

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.008

在有色金属的湿法冶金过程中,从酸性溶液中除铁是重要工序之一,尤其从硫酸溶液中除铁更是研究重点。如从铜电解精炼工艺产生的含 20%硫酸的铜电解废液中除铁[1];从镍电解精炼工艺产生的含 4%硫酸的镍电解阳极液中除铁[2];在湿法冶炼过程中,有价金属的硫酸浸出液中除铁[3-4];在铅酸蓄电池生产过程中,化成工序产生的废酸低浓度铁离子的净化[5]等。

目前,从硫酸溶液中除铁的主要方法有黄钠铁矾法、针铁矿法、中和法、萃取法、树脂吸附法等。其中,黄钠铁矾法[6]、针铁矿法[7]和中和法[8]均须在弱酸性或中性溶液中除铁。相较而言,萃取法研究较为广泛,采用 P204、P507、N235 等萃取剂从低浓度硫酸溶液中萃取除铁效果较好,但反萃难度较大[9-12];而用 N1923 萃取剂从含高浓度硫酸溶液中萃取除铁,再用氢氧化钠反萃,萃取和反萃效果均较好,但分相时间较长、存在萃取剂夹带问题[13]。树脂吸附法研究也较多,常用树脂包括 D001 大孔强酸性阳离子树脂、水杨酸型螯合树脂、D401 亚胺基二乙酸型树脂、羟基肟螯合树脂、Monophos 树脂等,但这些树脂主要适用于从低浓度硫酸溶液中吸附除铁,且解吸再生较困难,需采用高浓度盐酸再生,再生液的后处理成本较高[14-19]。目前,针对高浓度硫酸溶液中铁的去除研究较少。鉴于磷酸基树脂对 Fe^{3+} 等三价金属离子具有较强的配位能力,试验研究了用氨基膦酸树脂、磺化膦酸树脂从高浓度硫酸溶液中吸附除铁。绘制了 2 种树脂对 Fe^{3+} 的吸附等温线和动力学曲线,采用了不同的洗脱方式对负载树脂进行解吸再生,通过配合和还原再生的方式降低解吸再生难度,并结合红外光谱探究了吸附除铁工艺机制,以期为从湿法冶炼行业产生的高浓度硫酸体系中直接除铁提供一种可选择的方案。

1　试验原料与方法

1.1　试验原料与试剂

1.1.1　树脂

树脂 1:大孔聚苯乙烯类磺化膦酸树脂,粒径

收稿日期:2025-01-11

第一作者简介:夏栋(1988—),男,本科,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金、废水处理及资源回收。

通信作者简介:蒋晓云(1978—),女,博士,正高级工程师,主要研究方向为污染防治与资源回收利用。E-mail:18973113478@163.com。

0.3～0.85 mm，含水率(H^+)55%～70%，均一系数 1.4，比重 1.12，堆积密度 710～760 g/L，结构如图 1 所示。

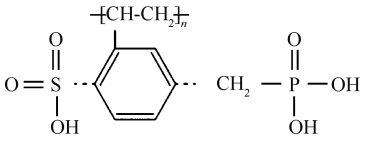


图 1　树脂 1 结构式

Fig. 1　Structural formula of resin 1

树脂 2：大孔聚苯乙烯类氨基膦酸树脂，粒径 0.5～0.65 mm，含水率(Na^+)55%～65%，均一系数 1.2，比重 1.2，堆积密度 730～770 g/L，结构如图 2 所示。

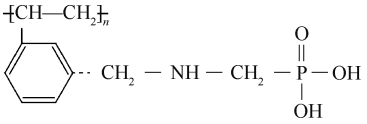


图 2　树脂 2 结构式

Fig. 2　Structural formula of resin 2

1.1.2　原液与试剂

试验原液：基于铜电解液的特点，根据不同试验类型，采用硫酸铁、硫酸亚铁和硫酸试剂配制不同浓度的高浓度硫酸含铁溶液，铁质量浓度约为 1.5 g/L，硫酸浓度约为 20%。

试验试剂：硫酸、盐酸、硫酸铁、硫酸亚铁、氯化钠、草酸、甲醇、甲醛、甲酸、盐酸羟胺、二氧化硫脲、枸橼酸、磺基水杨酸、水杨酸、硫脲、抗坏血酸、氢氧化钠，均为分析纯。

1.2　试验方法

1.2.1　吸附试验

在室温下，取上述 2 种树脂各 1 g，分别加入到装有 50 mL Fe^{2+} 质量浓度为 1.5 g/L 的不同硫酸浓度的溶液、50 mL Fe^{3+} 质量浓度为 1.5 g/L 的不同硫酸浓度溶液的烧杯中；密封后放在摇床上振荡吸附 2 d；之后取下烧瓶，用火焰原子吸收分光光度法分析吸附后溶液中铁质量浓度，并计算平衡吸附量 q_e。

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m}。\tag{1}$$

式中：ρ_0、ρ_e—溶液中铁初始、平衡质量浓度，mg/L；V—溶液体积，L；m—树脂质量，g。

1.2.2　吸附动力学试验

分别取 2 种树脂各 10 g 放入烧瓶中，并加入 0.5 L、Fe^{3+} 质量浓度 1.5 g/L、硫酸浓度 20%的溶液，密封后放在摇床上振荡，于 25 ℃下吸附一定时间，之后取下烧瓶，用火焰原子吸收分光光度法分析吸附后液中铁质量浓度，考察不同吸附时间对铁吸附量的影响。吸附量 q_t 的计算公式为：

$$q_t = \frac{\rho_0 V_0 - \sum_{i=1}^{n}\rho_i V_i - \rho_i(V_0 - \sum_{i=1}^{n} V_i)}{m}。\tag{2}$$

式中：ρ_0—原液中铁质量浓度，mg/L；V_0—原液体积，L；ρ_i—所取第 i 个水样中铁质量浓度，$i=1\sim n$，mg/L；V_i—所取第 i 个水样体积，$i=1\sim n$，L；m—树脂质量，g。

1.2.3　吸附等温线绘制

在一定温度下，分别取 2 种树脂各 1 g 放入烧瓶中，加入 50 mL 含不同浓度 Fe^{3+} 和硫酸浓度为 20%的溶液中，密封后放在摇床上振荡吸附 2 d，之后取下烧瓶，用火焰原子吸收分光光度法分析吸附后溶液中铁质量浓度，并按式(1)计算平衡吸附量 q_e。

1.2.4　解吸试验

在室温下，将 2 种树脂加入到 Fe^{3+} 质量浓度 1.5 g/L、硫酸浓度 20%的溶液中，振荡吸附直至饱和，之后用火焰原子吸收分光光度法分析吸附后溶液中铁质量浓度，并按式(1)计算平衡吸附量 q_e；所得树脂用纯水洗涤后，滤干，再进行振荡解吸试验。

在室温下，取一定量上述 Fe^{3+} 吸附饱和树脂，加入装有一定体积不同类型洗脱液的容器中，密封后放在摇床上振荡 1 d，用火焰原子吸收分光光度法分析洗脱液中铁质量浓度，并计算洗脱率 D。

$$D = \frac{\rho_j V_j}{m_1 q_e} \times 100\%。\tag{3}$$

式中：ρ_j—洗脱液中铁质量浓度，mg/L；V_j—洗脱液体积，L；m_1—饱和树脂质量，g。

2　试验结果与讨论

2.1　吸附试验结果分析

2.1.1　不同硫酸浓度下树脂对 Fe^{2+} 的平衡吸附量

室温条件下，用 2 种树脂分别吸附含 1.5 g/L Fe^{2+} 的硫酸溶液。不同硫酸浓度下 2 种树脂对 Fe^{2+} 的平衡吸附量如图 3 所示。

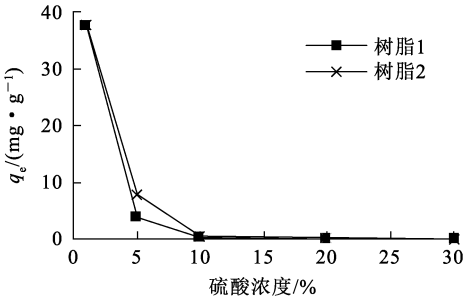


图 3 不同硫酸浓度下 2 种树脂对 Fe^{2+} 的平衡吸附量

Fig. 3 Equilibrium adsorption capacity of Fe^{2+} by two resins at different sulfuric acid concentrations

由图 3 可知：硫酸浓度为 1%时，树脂 1 和 2 对 Fe^{2+} 的平衡吸附量均较高，分别为 37.5 mg/g 和37.6 mg/g；随硫酸浓度升高，2 种树脂对 Fe^{2+} 的平衡吸附量则迅速降低，当硫酸浓度大于 10% 以后，平衡吸附量几乎为 0，说明 2 种树脂无法吸附高浓度硫酸溶液中的 Fe^{2+}。

2.1.2 不同硫酸浓度下树脂对 Fe^{3+} 的平衡吸附量

室温条件下，用 2 种树脂分别吸附含1.5 g/L Fe^{3+} 的硫酸溶液。不同硫酸浓度下 2 种树脂对 Fe^{3+} 的平衡吸附量如图 4 所示。

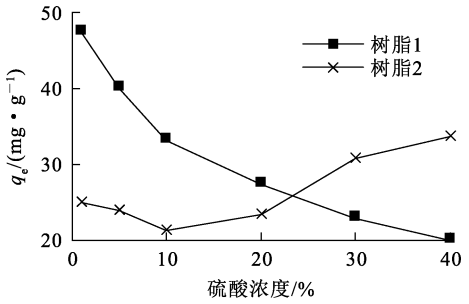


图 4 不同硫酸浓度下 2 种树脂对 Fe^{3+} 的平衡吸附量

Fig. 4 Equilibrium adsorption capacity of Fe^{3+} by two resins at different sulfuric acid concentrations

由图 4 可知：在不同硫酸浓度下，2 种树脂对 Fe^{3+} 的平衡吸附量均较高；树脂 1 对 Fe^{3+} 的平衡吸附量随硫酸浓度升高而降低，硫酸浓度从 1% 升至 40% 时，平衡吸附量从 47.5 mg/g 降至 20.0 mg/g；而树脂 2 对 Fe^{3+} 的平衡吸附量随硫酸浓度升高先略降低后升高，硫酸浓度低于 20% 时变化不大，硫酸浓度从 20% 升至 40% 时，从 23.4 mg/g升至 33.6 mg/g。说明 2 种树脂在硫酸浓度较高时，对 Fe^{3+} 的吸附效果均较好，因此若需吸附去除 Fe^{2+}，可将 Fe^{2+} 氧化 Fe^{3+} 后再去除。

综上表明，2 种树脂中氮、氧、硫等原子与不同金属离子的配位能力不同，而 2 种树脂与 Fe^{3+} 形成的配合物稳定性远强于与 Fe^{2+} 形成的配合物。在高浓度硫酸溶液中，则存在 H^+ 与金属离子的竞争吸附；随 H^+ 浓度增加，H^+ 迅速取代树脂中 Fe^{2+} 的吸附点位，使 Fe^{2+} 的吸附量迅速降低。

2.2 吸附动力学分析

在温度 25 ℃条件下，2 种树脂对 Fe^{3+} 的吸附量随时间的变化如图 5 所示。

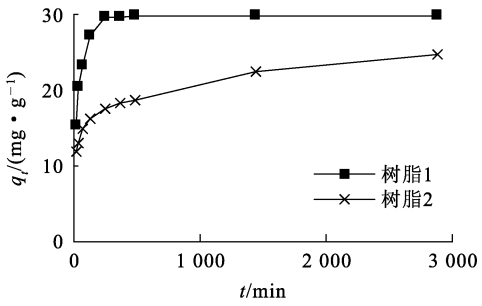


图 5 Fe^{3+} 的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption rate curve of Fe^{3+}

由图 5 可知，树脂 1 的吸附速率明显大于树脂 2，且在 240 min 时即趋于饱和，最终 Fe^{3+} 平衡吸附量约为 30 mg/g；而树脂 2 的吸附速率略慢，在 240 min 后还有缓慢吸附现象，最终 Fe^{3+} 平衡吸附量约为 25 mg/g。

对于固-液吸附体系，一般可采用 Lagergren 伪一级动力学模型、Ho 伪二级动力学模型、Elovich 方程模型和 Weber-Morris(W-M)内扩散模型评价吸附控制过程[20-23]，表达式分别如式(4)～(7)所示。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t; \tag{4}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \tag{5}$$

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta}; \tag{6}$$

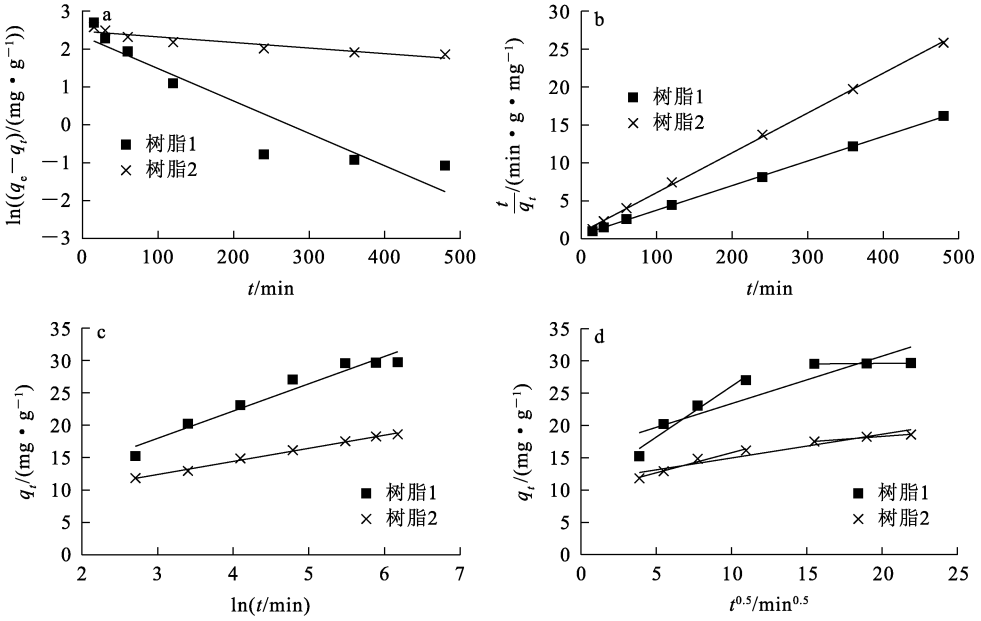
$$q_t = k_p t^{0.5} + C。 \tag{7}$$

式中：q_e—树脂对 Fe^{3+} 的平衡吸附量，mg/g；q_t—吸附 t 时间时树脂对 Fe^{3+} 的吸附量，mg/g；k_1—伪一级反应吸附速率常数，min^{-1}；k_2—伪二级反应吸附速率常数，g/(mg·min)；α—初始吸附速率，mg/(g·min)；β—解吸常数，g/mg；k_p—颗粒

内扩散速率常数，mg/(g · $min^{0.5}$)；C—常数，与扩散边界层厚度有关。

伪一级模型是基于吸附速率受扩散控制的假设，用于描述通过边界扩散的单层吸附；伪二级模型是基于吸附反应速率受化学吸附机制控制的假设，包括外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等整个复合吸附；Elovich 模型用于描述由反应速率和扩散因子综合控制的非均相扩散过程；W-M 模型是基于吸附反应速率受颗粒内扩散机制控制的假设，可用于判断吸附速率控制步骤。

分别用伪一级动力学模型、伪二级动力学模型、Elovich 方程模型和 Weber-Morris(W-M)内扩散模型对图 5 中 480 min 内试验数据进行拟合，拟合曲线如图 6 所示。



a—伪一级动力学模型；b—伪二级动力学模型；c—Elovich 方程模型；d—W-M 内扩散模型。

图 6　Fe^{3+} 吸附动力学拟合曲线

Fig. 6　Fitting curves of adsorption kinetics of Fe^{3+}

表 1　Fe^{3+} 吸附动力学拟合参数

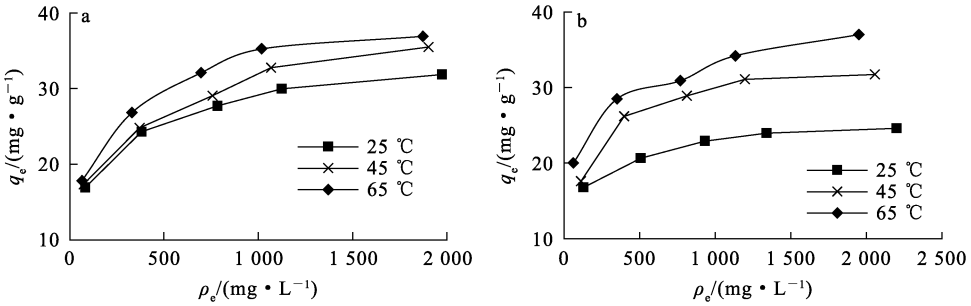
Table 1　Fitting parameters of adsorption kinetics of Fe^{3+}

动力学模型	树脂类型	方程式	q_e/(mg · g^{-1})	R^2
伪一级	树脂 1	$\ln(q_e-q_t)=-0.008\,6t+2.230\,6$	9.3	0.877 5
	树脂 2	$\ln(q_e-q_t)=-0.001\,5t+2.467\,5$	11.8	0.878 2
伪二级	树脂 1	$t/q_t=0.032\,4t+0.523\,8$	30.9	0.999 7
	树脂 2	$t/q_t=0.052\,5t+0.832\,3$	19.0	0.999 3
Elovich 方程	树脂 1	$q_t=4.205\,3\ln t+5.360\,8$	—	0.949 9
	树脂 2	$q_t=2.019\ln t+6.343\,9$	—	0.995 0
W-M 内扩散模型	树脂 1	全阶段：$q_t=0.735\,8t^{0.5}+16.030$	—	0.817 7
		第 1 阶段：$q_t=1.576\,8t^{0.5}+10.324$	—	0.950 7
		第 2 阶段：$q_t=0.018\,4t^{0.5}+29.256$	—	0.999 7
	树脂 2	全阶段：$q_t=0.367\,9t^{0.5}+11.289$	—	0.929 1
		第 1 阶段：$q_t=0.620\,0t^{0.5}+9.586\,2$	—	0.973 0
		第 2 阶段：$q_t=0.170\,3t^{0.5}+14.918$	—	0.975 0

由图 6(a)看出，伪一级动力学模型的全阶段线性关系较差，但吸附初期线性关系较好，这主要是因为在吸附初期，溶液中 Fe^{3+} 浓度较大，吸附主要受扩散步骤控制，说明吸附前期的吸附过程符合伪一级动力学模型。由图 6(c)看出，Elovich 方程模型适用于非均相化学吸附类型，一般适合描述吸附过程的中后期；而从表 1 看出，Elovich 模型对 2 种树脂的采用拟合线性相关性也较好，说明该吸附过程的控制步骤为化学吸附速率控制，整个吸附过程具有均匀分布的表面吸附能[21]。W-M内扩散模型适用于颗粒内孔隙扩散控制吸附类型，从表 1 看出，2 种树脂的全阶段线性关系较差，且拟合曲线均未经过原点，说明颗粒内扩散不是该吸附过程的唯一控制步骤，一般情况下，吸附包括液膜扩散和颗粒内扩散 2 个阶段。由图 6、表 1 看出：用 W-M 方程分阶段进行拟合则线性关系均较好，第 1 阶段受液膜扩散控制，吸附速率较快；第 2 阶段受颗粒内扩散控制，吸附速率较慢，表明 2 种树脂的吸附过程受液膜扩散、颗粒内扩散等多种机制共同作用[21-23]。从表 1 还可看出：在 25 ℃条件下，树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的吸附更符合伪二级动力学模型，拟合相关系数较其他模型更高，且所得理论吸附量也更接近实际试验值(见图 5)；由于伪二级吸附模型适用于伴随化学键变化的化学吸附类型，其建立在整个吸附平衡时间内，包括传质、吸附和扩散的吸附全过程，这表明 2 种树脂对 Fe^{3+} 的吸附过程以化学吸附为主[23]。

2.3 吸附等温线

在 25、45 和 65 ℃条件下，树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的吸附等温线如图 7 所示。可以看出：树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的平衡吸附量都随温度升高而增大，表明升温有利于吸附进行，该吸附为吸热反应；但树脂 2 对 Fe^{3+} 的吸附量受温度影响更大。



a—树脂 1；b—树脂 2。

图 7 Fe^{3+} 的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of Fe^{3+}

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型表达式如下[23-24]：

Langmuir 等温吸附模型：

$$\frac{\rho_e}{q_e}=\frac{\rho_e}{q_m}+\frac{1}{k_L q_m}; \tag{8}$$

$$R_L=\frac{1}{1+k_L\rho_0}。 \tag{9}$$

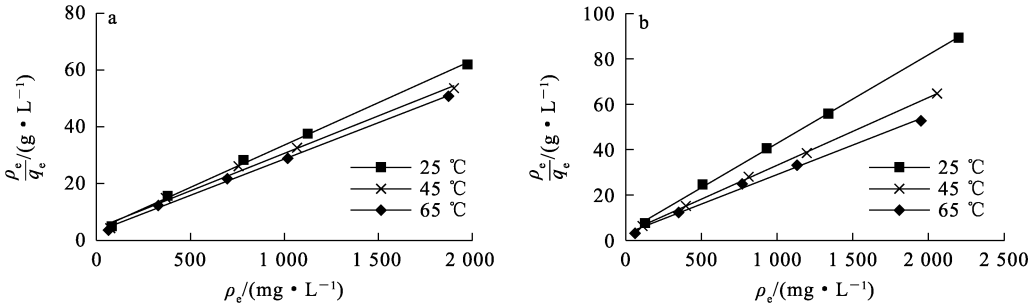
Freundlich 等温吸附模型：

$$\ln q_e=\ln k_F+\frac{1}{n}\ln \rho_e。 \tag{10}$$

式中：ρ_0、ρ_e—溶液中 Fe^{3+} 的初始、平衡质量浓度，mg/L；q_e—树脂对 Fe^{3+} 的平衡吸附量，mg/g；q_m—理论上树脂对 Fe^{3+} 的最大吸附量，mg/g；k_L—Langmuir 平衡常数，L/mg；R_L—Langmuir 分离因子，无量纲；k_F—Freundlich 平衡常数，$mg^{1-1/n}\cdot L^{1/n}\cdot g^{-1}$；$n$—Freundlich 特征常数。

Langmuir 方程是基于被吸附的分子之间无相互作用的假设，吸附剂表面均匀，其吸附性能源于吸附剂表面的不饱和吸附点；即吸附是单分子层吸附，与表面覆盖层无关。Freundlich 方程是描述非均匀吸附的经验公式，其基于发生在不同吸附能量位点上的多次吸附过程[25]。

用式(8)对图 7 试验数据进行拟合，拟合曲线如图 8 所示，拟合方程及相关参数见表 2。用式(10)对图 7 试验数据进行拟合，拟合曲线如图 9 所示，拟合方程及相关参数见表 3。



a—树脂 1；b—树脂 2。

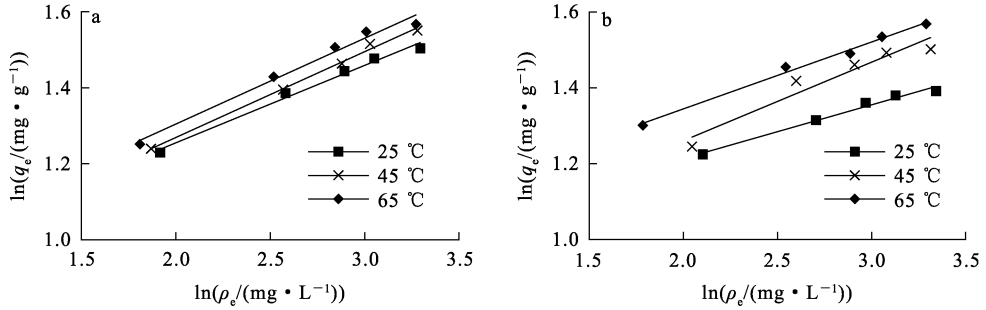
图 8　Fe^{3+} 的 Langmuir 等温吸附拟合曲线

Fig. 8　Langmuir isotherm adsorption fitting curves of Fe^{3+}

表 2　Langmuir 等温吸附线拟合方程及相关参数

Table 2　Langmuir adsorption isotherm fitting equation and related parameters

树脂类型	温度/℃	Langmuir 方程式	R^2	k_L/(L·mg^{-1})	q_m/(mg·g^{-1})
树脂 1	25	$\rho_e/q_e=0.029\ 8\rho_e+3.742\ 9$	0.997 9	0.007 96	33.6
	45	$\rho_e/q_e=0.026\ 4\rho_e+4.243\ 4$	0.993 8	0.006 22	37.9
	65	$\rho_e/q_e=0.025\ 6\rho_e+3.053\ 2$	0.998 0	0.008 38	39.1
树脂 2	25	$\rho_e/q_e=0.039\ 1\rho_e+3.719\ 4$	0.999 3	0.010 51	25.6
	45	$\rho_e/q_e=0.029\ 9\rho_e+3.204\ 0$	0.999 7	0.009 33	33.2
	65	$\rho_e/q_e=0.026\ 0\rho_e+3.015\ 4$	0.995 0	0.008 62	38.5



a—树脂 1；b—树脂 2。

图 9　Fe^{3+} 的 Freundlich 等温吸附拟合曲线

Fig. 9　Freundlich isotherm adsorption fitting curves of Fe^{3+}

表 3　Freundlich 等温吸附线拟合方程及相关参数

Table 3　Freundlich adsorption isotherm fitting equation and related parameters

树脂类型	温度/℃	Freundlich 方程式	R^2	k_F/(mg$^{1-1/n}$·L$^{1/n}$·g^{-1})	$1/n$
树脂 1	25	$\ln q_e=0.203\ 9\ln\rho_e+0.847\ 2$	0.988 2	2.33	0.203 9
	45	$\ln q_e=0.225\ 2\ln\rho_e+0.819\ 0$	0.995 3	2.27	0.225 2
	65	$\ln q_e=0.225\ 6\ln\rho_e+0.853\ 2$	0.983 0	2.35	0.225 6
树脂 2	25	$\ln q_e=0.141\ 3\ln\rho_e+0.931\ 0$	0.983 2	2.54	0.141 3
	45	$\ln q_e=0.207\ 0\ln\rho_e+0.846\ 4$	0.933 6	2.33	0.207 0
	65	$\ln q_e=0.176\ 2\ln\rho_e+0.992\ 1$	0.991 3	2.70	0.176 2

Langmuir 方程的无量纲常数 R_L 可确定等温线类型，$0<R_L<1$ 时，为有利吸附；$R_L>1$ 时，为无利吸附；$R_L=1$ 时，为线性吸附；$R_L=0$ 时，为不可逆吸附[24]。根据表 2 的 Langmuir 方程数据和式(9)可得，原液 Fe^{3+} 质量浓度 ρ_0 在 500～3 000 mg/L之间时，树脂 1 的 R_L 在 0.043～0.276之间，树脂 2 的 R_L 在 0.034～0.200 之间，说明树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的吸附均为有利吸附。

Freundlich 方程中，其斜率 $1/n$ 均处于 0.1～0.5 之间时，表示吸附较易进行；而 $1/n>2$ 时则表示吸附较难进行。从表 3 看出：不同温度下，Freundlich 方程的斜率 $1/n$ 均在 0.1～0.5 之间，表示树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的吸附易进行[26]，该结论与 Langmuir 方程分析结果一致。

对比表 2、3 可知：Langmuir 方程的相关系数高于 Freundlich 方程，说明 Langmuir 等温吸附模型能更准确描述树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的吸附平衡关系，也说明树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的吸附过程为单分子层吸附[27]；温度为 25 ℃时，Langmuir 模型对应的树脂 1 和 2 对 Fe^{3+} 的最大理论吸附量分别为 33.6 mg/g 和 25.6 mg/g，这与图 5 所得试验值接近，进一步说明吸附过程更符合 Langmuir 等温吸附模型。

2.4 解吸试验

2.4.1 不同盐酸浓度对 Fe^{3+} 洗脱率的影响

在室温条件下，取 2 种吸附 Fe^{3+} 饱和树脂各 1 g，分别放入 50 mL 不同盐酸浓度的溶液中，密封振荡 1 d，考察盐酸浓度对 Fe^{3+} 洗脱率的影响，结果如图 10 所示。

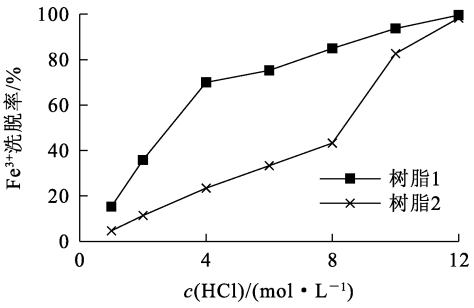


图 10 盐酸浓度对 Fe^{3+} 洗脱率的影响

Fig. 10 Effect of hydrochloric acid concentration on elution rate of Fe^{3+}

由图 10 可知：随盐酸浓度增大，2 种负载树脂上 Fe^{3+} 洗脱率也随之增大；但树脂 1 洗脱效率更快，在盐酸浓度增至 4 mol/L 时，Fe^{3+} 洗脱率可达 70.0%。采用盐酸解吸，主要是利用 Fe^{3+} 在高浓度盐酸溶液中会形成 $FeCl_4^-$ 离子的配位效应[28]，盐酸浓度越高则式(11)向右移，从而促使树脂与 Fe^{3+} 的吸附平衡式(12)因 Fe^{3+} 降低也向右移，最终实现 Fe^{3+} 从树脂相向液相的高效转移。

$$4HCl+Fe^{3+}=4H^++FeCl_4^-; \quad (11)$$

$$R_3—[Fe^{3+}]+3H^+=3R—[H^+]+Fe^{3+}。 \quad (12)$$

之后利用阴离子树脂吸附高浓度盐酸溶液中的 $FeCl_4^-$ 离子[29-30]，再用水或稀酸进行解吸再生，分离盐酸和 $FeCl_4^-$。但该工艺流程较长，还存在高浓度盐酸溶液膨胀等问题。

2.4.2 不同添加剂对 Fe^{3+} 洗脱率的影响

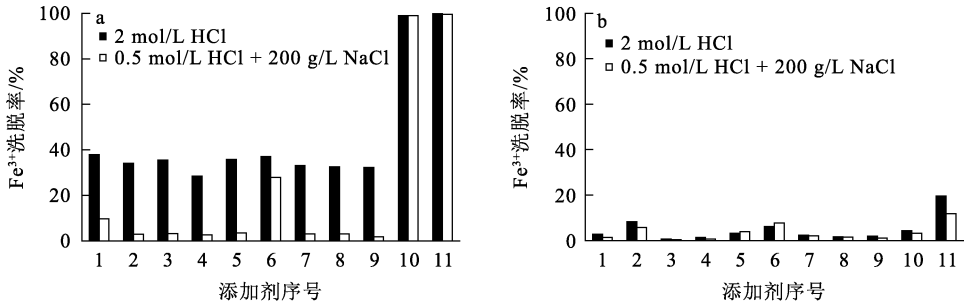
根据图 3 结果，并利用 2 种树脂在酸性环境下几乎不吸附 Fe^{2+} 的特点，将树脂所吸附 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，使树脂解吸再生；也可利用配合剂与 Fe^{3+} 生成配合物，实现 Fe^{3+} 的解吸，使树脂再生。Fe^{3+} 有较强的氧化性，可被多种还原剂还原。在酸性环境下能稳定存在且不产生沉淀的常见还原剂有甲醇、甲醛、甲酸、硫脲、盐酸羟胺、二氧化硫脲、抗坏血酸等。对 Fe^{3+} 有较强配位能力的常见配合剂有草酸、枸橼酸、磺基水杨酸、水杨酸等[31]。试验主要探究了在酸性环境中加入不同还原剂或配合剂，对树脂所吸附 Fe^{3+} 进行还原解吸或配合解吸，但要求无沉淀物生成，以避免堵塞树脂孔道。试验选用的添加剂见表 4。

表 4 试验选用的添加剂

Table 4 Additive selected for test

序号	添加剂名称
1	草酸溶液
2	甲醇溶液
3	甲醛溶液
4	甲酸溶液
5	盐酸羟胺溶液
6	二氧化硫脲溶液
7	枸橼酸溶液
8	磺基水杨酸溶液
9	水杨酸溶液
10	硫脲溶液
11	抗坏血酸溶液

在室温条件下，分别取 2 种负载 Fe^{3+} 树脂各 1 g，分别放入 50 mL 的 2 mol/L 盐酸＋0.05 mol/L 添加剂混合洗脱液或 0.5 mol/L 盐酸＋200 g/L 氯化钠＋0.05 mol/L 添加剂混合洗脱液中，密封振荡 1 d，考察不同添加剂对 Fe^{3+} 洗脱率的影响，结果如图 11 所示。



a—树脂 1；b—树脂 2。

图 11　不同添加剂对 Fe^{3+} 洗脱率的影响

Fig. 11　Effect of different additives on the elution rate of Fe^{3+}

由图 11(a)可知，在酸性溶液中加入硫脲和抗坏血酸可明显提高树脂 1 对 Fe^{3+} 的洗脱率：在 2 mol/L HCl溶液中分别加入硫脲、抗坏血酸时，Fe^{3+} 洗脱率分别达98.9%和99.8%；在0.5 mol/L HCl＋200 g/L NaCl 溶液中分别加入硫脲、抗坏血酸时，Fe^{3+} 洗脱率分别达 99.0%和99.5%；其他添加剂对洗脱树脂 1 中 Fe^{3+} 的影响不大。由图 11(b)可知，对于树脂 2，加入添加剂对洗脱 Fe^{3+} 效果均没有明显提升。综上可知，采用低酸氯化钠溶液与高酸度盐酸溶液洗脱时，添加硫脲或抗坏血酸的效果相当，其主要原因是氯化钠可促使式(11)平衡右移，同时提高氢离子活度系数[32]。

硫脲在酸性环境下易被 Fe^{3+} 氧化生成Fe^{2+}和二硫甲脒[33-34]，反应如式(13)、(14)所示，$\varphi^0(SCN_2H_3)_2/SC(NH_2)_2=0.42$ V，$\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0.77$ V。抗坏血酸中的烯醇式结构易脱氢变为酮式结构，在酸性环境下也能将 Fe^{3+} 迅速还原，生成 Fe^{2+} 和脱氢抗坏血酸，反应如式(15)所示[35-36]。同时，Fe^{2+} 能进一步与硫脲、抗坏血酸形成配合物，从而降低溶液中 Fe^{3+} 浓度，使式(12)平衡向右移动，实现树脂上 Fe^{3+} 的还原解吸。

$$2SC(NH_2)_2-2e^-=\!=\!=(SCN_2H_3)_2+2H^+；\tag{13}$$

$$2SC(NH_2)_2+2Fe^{3+}=\!=\!=(SCN_2H_3)_2+2Fe^{2+}+2H^+。\tag{14}$$

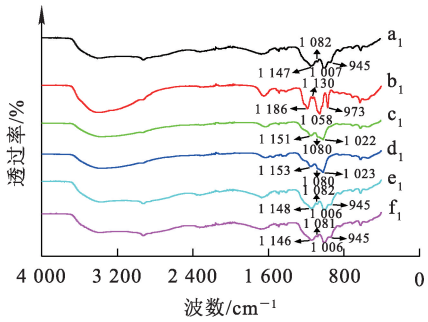
$$C_6H_8O_6+2Fe^{3+}=\!=\!=C_6H_6O_6+2Fe^{2+}+2H^+。\tag{15}$$

因此，在酸性环境下，对于树脂 1 最佳的洗脱方式是用低酸度氯盐溶液添加硫脲或抗坏血酸；但还需进一步研究以降低添加剂浓度和酸度对洗脱效果的影响，解决洗脱后液回用等问题。而对于树脂 2，只能采用浓盐酸洗脱再生，暂未筛选出合适的添加剂，还需进一步优化其再生方式。

2.5　红外光谱分析

2.5.1　树脂 1

树脂 1 吸附铁离子前后的红外光谱如图 12 所示。



a_1—用 2 mol/L HCl 酸化树脂 1；b_1—用 2 mol/L NaOH 碱化树脂 1；

c_1—吸附含 1.5 g/L Fe^{3+} 溶液后树脂 1；

d_1—吸附含 1.5 g/L Fe^{2+} 溶液后树脂 1；

e_1—用 2 mol/L 盐酸＋0.2 mol/L 硫脲混合溶液洗脱再生负载 Fe^{3+} 的树脂 1；

f_1—用 2 mol/L 盐酸＋0.05 mol/L 抗坏血酸混合溶液洗脱再生负载 Fe^{3+} 的树脂 1。

图 12　吸附铁离子前、后及再生的树脂 1 的红外光谱

Fig. 12　Infrared spectra of resin 1 before, after adsorption of ions and regeneration

由图 12 可知：曲线 a_1 中，1 147 和 1 082 cm^{-1} 处为磺酸基—SO_3^- 的反对称和对称伸缩振动峰，1 007 cm^{-1} 处为磺酸基中 S—OH 的伸缩振动峰，而这 3 个峰在曲线 b_1 中分别移至 1 186、1 130 和 1 058 cm^{-1} 处，在曲线 c_1 中分别移至 1 151、1 080 和 1 022 cm^{-1} 处，在曲线 d_1 中分别移至 1 153、1 080和 1 023 cm^{-1} 处[37-39]。说明磺酸基参与了吸附过程，其中的 S—OH 吸收峰位移和强度均发生明显变化，可能发生的反应如式(16)～(18)所示。

$$R—SO_3H+Na^+=\!=\!=R—SO_3Na+H^+ \quad (16)$$

$$2R—SO_3H+Fe^{2+}=\!=\!=(R—SO_3)_2Fe+2H^+ \quad (17)$$

$$3R—SO_3H+Fe^{3+}=\!=\!=(R—SO_3)_3Fe+3H^+ \quad (18)$$

另外，在曲线 a_1 中，945 cm^{-1} 处出现的峰为 P—OH 中的 P—O 振动吸附峰，该峰在曲线 c_1、d_1 中明显减弱，在曲线 b_1 中几乎消失。在曲线 b_1 中，树脂中的 P—OH 键在碱化过程中被中和，且在 973 cm^{-1} 处出现了 R—PO_3^{2-} 基的对称伸缩振动吸附峰[40-42]。说明该树脂 P—OH 键与钠离子以离子键结合，同时 P—OH 键也参与了三价铁和二价铁的吸附。曲线 c_1、d_1 形状相似，说明树脂 1 对二价铁和三价铁的吸附原理一致，官能团对二价铁和三价铁的配位配合能力接近。可能发生的反应如式(19)～(23)所示。

$$R—PO(OH)_2+2Na^+=\!=\!=R—PO(ONa)_2+2H^+ \quad (19)$$

$$R—PO(OH)_2+Fe^{2+}=\!=\!=R—PO(O)_2Fe+2H^+ \quad (20)$$

$$2R—PO(OH)_2+Fe^{2+}=\!=\!=(R—PO(OH)(O))_2Fe+2H^+ \quad (21)$$

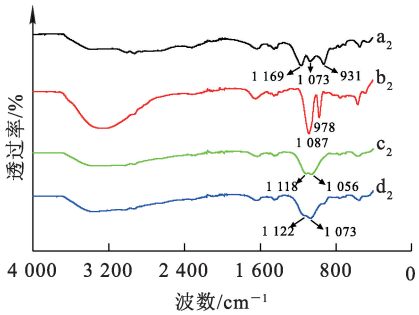
$$2R—PO(OH)_2+Fe^{3+}=\!=\!=R—PO(OH)Fe(O)_2OP—R+3H^+ \quad (22)$$

$$3R—PO(OH)_2+Fe^{3+}=\!=\!=(R—PO(OH)(O))_3Fe+3H^+ \quad (23)$$

对比曲线 a_1、e_1 和 f_1 可知，3 条曲线变化不大，说明采用硫脲或抗坏血酸与盐酸混合溶液对负载 Fe^{3+} 的树脂 1 进行洗脱再生，均可完全解吸。

2.5.2 树脂 2

树脂 2 吸附铁离子前、后的红外光谱如图 13 所示。



a_2—用 2 mol/L HCl 酸化树脂 2；
b_2—用 2 mol/L NaOH 碱化树脂 2；
c_2—吸附含 1.5 g/L Fe^{3+} 溶液后树脂 2；
d_2—吸附含 1.5 g/L Fe^{2+} 溶液后树脂 2。

图 13 吸附铁离子前、后的树脂 2 的红外光谱

Fig. 13 Infrared spectra of resin 2 before and after adsorption of inons

由图 13 可知：曲线 a_2 的 931 cm^{-1} 处出现的峰为 P—OH 的伸缩振动吸附峰，该峰在曲线 c_2、d_2 中明显减弱，在曲线 b_2 中几乎消失[39-42]。说明树脂中 P—OH 键在碱化试验中被中和，并在 978 cm^{-1} 处出现了 R—PO_3^{2-} 基的对称伸缩振动吸附峰，表明该树脂的 P—OH 键参与了钠、三价铁和二价铁的吸附，而 P—OH 键和钠离子以离子键方式结合。

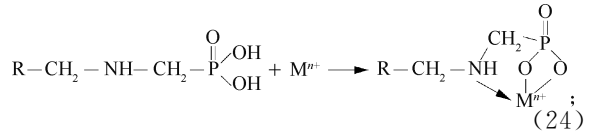
另外，曲线 b_2 的 1 087 cm^{-1} 处出现的峰为 C—NH—C 的吸附峰；而在 a_2 曲线中，该峰与 R—PO_3H^- 基在 1 060 cm^{-1} 处的峰叠加出现在 1 073 cm^{-1} 处；在曲线 c_2 中，该峰分别移至 1 056 cm^{-1} 处；在曲线 d_2 中，该峰与曲线 a_2 中的一样，出现在1 073 cm^{-1} 处[42]。

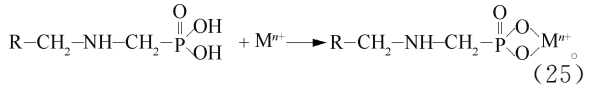
对比 4 条曲线看出：C—N 键未参与碱化试验，与钠吸附无关，且碱化后的树脂中不存在 R—PO_3H^- 基；C—N 键参与了三价铁的吸附，而没有参与二价铁的吸附，或对其吸附强度较弱。在曲线 a_2 中，1 169 cm^{-1} 处出现的峰是与氢键相关的P═O键的吸附峰，该峰在曲线 b_2 中基本消失，说明碱化破坏了氢键和P═O键的相互作用，在曲线 c_2、d_2 中，该峰分别移至 1 118、1 122 cm^{-1} 处，说明P═O键参与了三价铁和二价铁的吸附[41-42]。

对比曲线 c_2、d_2 看出，2 条曲线形状相似，但吸附峰位移大小有所不同：曲线 c_2 中 C—N 键吸附峰位移明显大于曲线 d_2，说明氨基对三价铁的

配位吸附能力强于二价铁；曲线 c_2 中P═O键吸附峰位移与曲线 d_2 差异较小，说明磷酸基与三价铁和二价铁的吸附能力接近。

综上可知：树脂 2 与三价铁的反应以式(24)所示为主，树脂 2 与二价铁的反应以式(25)所示为主；而负载三价铁的树脂 2 难以被还原或配合解吸的原因，可能也与树脂 2 中 C—N 键和三价铁的强配位能力有关，需用更强的配位离子进行解吸再生。


(24)


(25)

3　结论

1)磺化膦酸树脂和氨基膦酸树脂对于硫酸浓度低于 40%的溶液中 Fe^{3+} 均有较好的吸附效果；在硫酸浓度高于 10%时，对 Fe^{2+} 几乎都无法吸附。在 25 ℃下，2 种树脂对含 1.5 g/L Fe^{3+}、硫酸浓度为 20%的溶液中 Fe^{3+} 的平衡吸附量分别为 30 和 25 mg/g，吸附过程符合伪二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型，反应吸热，以化学吸附为主，属于单分子层吸附。

2)采用高浓度盐酸能较好地解吸 2 种树脂中的 Fe^{3+}，使其再生；在盐酸或低酸度氯盐溶液中加入硫脲或抗坏血酸，可使磺化膦酸树脂中的 Fe^{3+} 洗脱率达 99%，但对氨基膦酸树脂中的 Fe^{3+} 解吸效果较差，两者解吸差异的原因还需进一步研究。

3)红外光谱分析表明，磺化膦酸树脂中的磺酸基和磷酸基均参与了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附，对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附原理一致；采用硫脲或抗坏血酸的酸性溶液可实现 Fe^{3+} 的完全解吸。氨基膦酸树脂中的磷酸基均参与了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的吸附；氨基参与了 Fe^{3+} 的吸附，而对 Fe^{2+} 的未参与吸附或吸附强度较弱。

4)对于铜电解液、镍电解液等高浓度硫酸体系，采用磺化膦酸树脂进行吸附除铁后，再采用添加了硫脲或抗坏血酸的低酸度氯盐溶液进行解吸再生可去除 Fe^{3+}，进而降低再生难度。该法具有一定应用前景，但再生所得洗脱后液中铁的沉淀回收和溶液的回用处理还有待进一步研究和优化。

参考文献：

[1] 谢晓峰，李磊，王华，等. 铜电解液净化除铁的研究进展[J]. 材料导报，2014，28(15)：108-112.
XIE Xixoafeng，LI Lei，WANG Hua，et al. Research progress for removal of iron in copper electrolyte[J]. Materials Reports，2014，28(15)：108-112.

[2] 张应婷，陈胜利，吕致振. 镍电解精炼过程中除铁工艺的研究及应用[J]. 中国有色冶金，2022，51(3)：36-42.
ZHANG Yingting，CHEN Shengli，LYU Zhizhen. Study and application of iron removal technology in electrolytic refining of nickel[J]. China Nonferrous Metallurgy，2022，51(3)：36-42.

[3] 杨永明，朱文云，蒋学先，等. 铜电解副产品粗硫酸镍的深度净化工艺研究[J]. 湿法冶金，2025，44(3)：398-405.
YANG Yongming，ZHU Wenyun，JIANG Xuexian，et al. Deep purification process of crude nickel sulfate as by-product of copper electrolysis[J]. Hydrometallurgy of China，2020，44(3)：398-405.

[4] 焦奥博，刘牡丹，吕先谨，等. 高镍电镀污泥中镍的分离与硫酸镍的制备研究[J]. 矿冶工程，2025，45(1)：86-91.
JIAO Aobo，LIU Mudan，LYU Xianjin，et al. Separation of nickel from high-nickel electroplating sludge and preparation of nickel sulfate[J]. Mining and Metallurgical Engineering，2025，45(1)：86-91.

[5] 王娟，林晗，汪群慧，等. 电渗析法回收铅酸蓄电池化成工序废硫酸的研究[J]. 高校化学工程学报，2014，28(6)：1384-1390.
WANG Juan，LIN Han，WANG Qunhui，et al. Sulfuric acid recovery from the waste acid generated in formation-process of a lead-acid battery plant by electrodialysis[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities，2014，28(6)：1384-1390.

[6] 曹占芳，钟宏，刘广义，等. 红土镍矿镍和铁的综合回收试验[J]. 中南大学学报(自然科学版)，2012，43(11)：4199-4204.
CAO Zhanfang，ZHONG Hong，LIU Guangyi，et al. Comprehensive recovery test of nickel and iron from nickel laterite ore[J]. Journal of Central South University(Science and Technology)，2012，43(11)：4199-4204.

[7] 雷伟岩，李金贵，何齐升，等. 湿法炼锌除铁工艺研究进展[J]. 湿法冶金，2023，42(5)：458-463.
LEI Weiyan，LI Jingui，HE Qisheng，et al. Research progress on iron removal technology of hydrometallurgy of zinc[J]. Hydrometallurgy of China，2023，42(5)：458-463.

[8] 蒋昊，滕鑫，罗骏，等. 红土镍矿硫酸浸出液中和除铁过程 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 损失机理及强化分离研究[J]. 过程工程学报，2023，23(11)：1558-1567.

JIANG Hao, TENG Xin, LUO Jun, et al. Study on the mechanism of Ni^{2+} and Mg^{2+} loss and enhanced separation in sulfuric acid leachate of laterite nickel ore during iron removal using neutralization process [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(11): 1558-1567.

[9] 赵爱春，贺欣，张廷安. P204 从高铝粉煤灰硫酸浸液中萃取除铁[J]. 有色金属科学与工程，2022，13(2)：16-21.
ZHAO Aichun, HE Xin, ZHANG Ting'an, et al. Extraction of Fe from sulfuric acid leaching solution of high-aluminum fly ash by P204 [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2022, 13(2): 16-21.

[10] 潘庆辉，刘厚凡. 硫酸介质中 P507 萃取 Fe^{3+} 的实验研究[J]. 江西化工，2010，26(1)：86-89.
PAN Qinghu, LIU Houfan. Extraction properties of Fe^{3+} using P507 from sulfate acid media[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2010, 26(1): 86-89.

[11] 张魁芳，刘志强，曹洪杨，等. 用 N235 从富铁高酸度硫酸浸出液中萃取除铁[J]. 中国有色金属学报，2015，25(5)：1370-1377.
ZHANG Kuifang, LIU Zhiqiang, CAO Hongyang, et al. Removal of Fe^{3+} from iron rich and high acidity sulfuric acid leaching liquid by extraction of N235[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(5): 1370-1377.

[12] 吴才贵，张伟. P507＋N235 双溶剂萃取除铁生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分)，2020(5)：21-25.
WU Caigui, ZHANG Wei. Production practice on removal of Fe^{3+} by P507 + N235 double solvent extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020 (5): 21-25.

[13] 季尚军，常宏涛. N1923 从铜 SX-EW 电解液中萃取除铁[J]. 有色金属(冶炼部分)，2022(12)：16-22.
JI Shangjun, CHANG Hongtao. Iron removal from copper SX-EW electrolyte by N1923 extraction[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(12): 16-22.

[14] 冯魏良. 树脂吸附含硫酸废水中铁离子的研究[D]. 武汉：武汉工程大学，2011.

[15] 钟世杰，刘谋盛，王平艳，等. 水杨酸型螯合树脂对 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的吸附性能研究[J]. 化工新型材料，2017，45(4)：174-176.
ZHONG Shijie, LIU Mousheng, WANG Pingyang, et al. Research on adsorption performance of salicylic acid type chelating resin for Al(Ⅲ) and Fe(Ⅲ)[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(4): 174-176.

[16] 方玉，颜文斌，李莹，等. D401 大孔树脂吸附锰铁混合液中 Fe^{3+} 的热力学和动力学研究[J]. 应用化工，2013，42(9)：1591-1596.
FANG Yu, YAN Wenbin, LI Ying, et al. Study on adsorption kinetics and thermodynamics of Fe^{3+} from ferromanganese mixture by D401 macroporous resin[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(9): 1591-1596.

[17] ZHANG Y H, LIU Q, LI L. Removal of iron from sythetic copper leach solution using a hydroxy-oxime chelating resin[J]. Hydrometallurgy, 2016, 164: 154-158.

[18] WANG G X, ZHAO Y C, YANG B, et al. Removal of trace iron from cobalt electro-refining electrolytes using Monophos resin[J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 69-72.

[19] 宋永发，王广欣，杨斌，等. 离子交换法脱除硫酸镍电解液中痕量铁[J]. 有色金属(冶炼部分)，2018(1)：6-10.
SONG Yongfa, WANG Guangxin, YANG Bin, et al. Removal of trace iron from nickel sulfate electrolyte by ion exchange method [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(1): 6-10.

[20] MOGHIMI F, JAFARI A H, YOOZBASHIZADEH H, et al. Adsorption behavior of Sb(Ⅲ) in single and binary Sb(Ⅲ)-Fe(Ⅱ) systems on cationic ion exchange resin: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic aspects [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(1): 236-248.

[21] 常春，王胜利，郭景阳，等. 不同热解条件下合成生物炭对铜离子的吸附动力学研究[J]. 环境科学学报，2016，36(7)：2491-2502.
CHANG Chun, WANG Shengli, GUO Jingyang, et al. Adsorption kinetics and mechanism of copper ion on biochar with different pyrolysis condition [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(7): 2491-2502.

[22] 龙昊宇，黄彬彬，翁白莎，等. MnO_2@Fe_3O_4/石墨烯复合材料对水中 Pb(Ⅱ)的吸附[J]. 中国环境科学，2020，40(7)：2888-2900.
LONG Haoyu, HUANG Binbin, WENG Baisha, et al. Adsorption properties of MnO_2@Fe_3O_4/reduced graphene oxide composites for Pb(Ⅱ) from water solution[J]. China Environmental Science, 2020, 40(7): 2888-2900.

[23] 黄宝源，邓兰生，岑应源，等. 草本和木本基生物炭对氨氮吸附性能及吸附机理的对比[J]. 环境工程学报，2025，19(3)：624-635.
HUANG Baoyuan, DENG Lansheng, CEN Yingyuan, et al. Comparison of ammonia nitrogen adsorption performance and adsorption mechanism of herbaceous and woody biochars [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2025, 19(3): 624-635.

[24] 熊英，娄振宁，单炜军，等. 基于桔子皮废弃物从含铼废水中高效、高选择地提取钼(英文)[J]. 无机化学学报，2013，29(8)：1717-1723.
XIONG Ying, LOU Zhenning, SHAN Weijun, et al. Recovery of Mo(Ⅵ) from Re(Ⅶ)-containing wastewater by chemically modified orange waste: competitiveness and selectivity[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(8): 1717-1723.

[25] 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.
LIN Xiaotan, LI Cunxiong, JI Wenbin, et al. Adsorption

mechanism and behavior of chelating resin for Cu^{2+} in zinc hydrometallurgy solution[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023, 54(7): 2540-2551.

[26] 北川浩，铃木谦一郎，鹿政理. 吸附的基础与设计[M]. 北京：化学工业出版社，1983：33.

[27] 杨小慧，李望，朱晓波. D751 螯合树脂吸附酸性溶液中钒(Ⅳ)离子的机制[J]. 中国有色金属学报，2022，32(12)：3862-3870.
YANG Xiaohui, LI Wang, ZHU Xiaobo. Mechanism of adsorption of vanadium(Ⅳ) ions in acidic solution by D751 resin[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3862-3870.

[28] MALIK P, PAIVA P A, NENG R N, et al. The mutual effect of iron(Ⅲ) and silver(Ⅰ) species in concentrated chloride medium[J]. Separation Science and Technology, 2007, 42(6): 1267-1282.

[29] 张玮琦，王宏宾，范瑞成，等. 离子交换树脂去除氯化铝溶液中铁和镓工艺研究[J]. 化学研究与应用，2023，35(1)：201-207.
ZHANG Weiqi, WANG Hongbin, FAN Ruicheng, et al. Study on removal of iron and gallium from aluminum chloride solution by ion exchange resin[J]. Chemical Research and Application, 2023, 35(1): 201-207.

[30] 吴俊锋，赵昕，凌虹，等. 氧化-吸附法处理含铁废盐酸及其资源化[J]. 环境工程学报，2014，8(6)：2639-2644.
WU Junfeng, ZHAO Xin, LIN Hong, et al. Treatment and reutilization of waste hydrochloric acid containing Fe(Ⅱ) by an oxidation-adsorption process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(6): 2639-2644.

[31] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 2 版. 北京：科学出版社，2003：8-80.

[32] 金天柱，孔丹微，黄春辉，等. 稀土和其它金属浓盐溶液中氢离子的活度系数[J]. 中国稀土学报，1984(2)：20-25.
JIN Tianzhu, KONG Danewi, HUANG Chunhui, et al. Hydrogen ion activity coefficients in very concentrated rare earth and other metal salt solutions[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1984(2): 20-25.

[33] 马方通，高利坤，董方，等. 硫脲浸金及置换法从硫脲溶液中回收金研究现状[J]. 湿法冶金，2017，36(4)：257-261.
MA Fangtong, GAO Likun, DONG Fang, et al. Situations of leaching and replacement of gold in acidic thiourea solution[J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(4): 257-261.

[34] 肖景中. 硫脲溶金的热力学分析及结构探讨[J]. 昆明工学院学报，1986，28(2)：73-81.
XIAO Jingzhong. Thermodynamic analysis of thiourea leaching of gold and discussion on the structure of complex [J]. Journal of Kunming Institute of Technology Sum, 1986, 28(2): 73-81.

[35] 白令君，王建英，崔乃杰，等. 抗坏血酸与铁离子反应的 ESR 及 UV-VIS 研究[J]. 生物化学与生物物理学报，1997，37(6)：3-8.
BAI Lingjun, WANG Jianying, CUI Naijie, et al. The ESR and UV-VIS studies on the reaction between ascorbic acid and iron ion[J]. Acta Biochimica et Biophysica Sinica, 1997, 37(6): 3-8.

[36] 杨文炳，王宏伟，赵旭光. 抗坏血酸-铁(Ⅱ)络合反应在薄层色谱板上的吸收光谱[J]. 分析化学，1996，25(7)：828-831.
YANG Wenbing, WANG Hongwei, ZHAO Xuguang. study on the complexation reaction of ascorbic acid with Fe(Ⅱ) by thin layer chromatography/in-situ absorption spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1996, 25(7): 828-831.

[37] 黄陈. 磺酸化粒子控制合成及其离子交换性能研究[D]. 厦门：厦门大学，2018.

[38] 王菲，王连军，孙秀云，等. 强酸性阳离子交换树脂对铅的吸附行为及机理[J]. 中国有色金属学报，2008，18(3)：564-569.
WANG Fei, WANG Lianjun, SUN Xiuyun, et al. Adsorption behavior and mechanism of lead on strong-acid cation exchange resin [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 564-569.

[39] 翁诗甫，徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京：化学工业出版社，2016：417.

[40] 黄颖，周康根. 铝负载螯合树脂的筛选及其氟吸附性能研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报，2020，43(4)：63-68.
HUANG Ying, ZHOU Kanggen. On selecting Al-loaded chelating resin and study of its fluoride removal capacity [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2020, 43(4): 63-68.

[41] 王永江，熊春华，张启伟，等. 氨基膦酸树脂对铅的吸附性能及机理[J]. 中国有色金属学报，2002，12(4)：832-836.
WANG Yongjiang, XIONG Chunhua, ZHANG Qiwei, et al. Adsorption behavior and mechanism of amino methylene phosphonic acid resin for Pb^{2+}[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 832-836.

[42] 徐荣南，严俊，夏炎. 氨基膦酸树脂的红外光谱研究[J]. 离子交换与吸附，1986，2(3)：25-29.
XU Rongnan, YAN Jun, XIA Yan. An ir-spectroscopic study of aminophosphnic resin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 1986, 2(3): 25-29.

（下转第 790 页）

mass ratio of 22/1, water leaching time of 2 h, the fluorine leaching rate achieve 95.86%. XRD analysis of the leached residue reveal that the remaining fluoride existed as calcium fluoride. The soluble fluorine mass concentration in the residue is 48 mg/L, which can meet the harmless requirements. The harmless and resourceful recovery of carbon residue can be achieved by converting the fluoride occurrence form through calcination and combining it with a one-step water leaching process. The method offers advantages such as a simple process flow, rapid reaction kinetics, high treatment efficiency, and promising industrial application prospects.

Key words: spent carbon anode; aluminum electrolysis; fluorine; extraction; phase transformation; roasting; water leaching; harmless

(上接第 777 页)

Adsorption and Removal of Iron from High-concentration Sulfuric Acid by Chelating Resin

XIA Dong, JIANG Xiaoyun, YI Yanan, LI Zhiyun, LIU Yaqian

(*Changsha Hasky Environmental Protection Science and Technology Development Co., Ltd., Changsha* 410000, *China*)

Abstract: Adsorption and removal of iron from high-concentration sulfuric acid solution using sulfonated phosphonic acid resin and amino phosphonic acid resin was studied. The influence of sulfuric acid concentration on the adsorption of Fe^{2+} and Fe^{3+} by the two resins was investigated. The adsorption kinetics and adsorption isotherms of Fe^{3+} were analyzed. The effects of hydrochloric acid concentration and different additives on the elution of Fe^{3+} were explored. The structural characteristics of the resin before and after adsorption were analyzed by infrared spectroscopy comparison. The results show that the adsorption capacities of the two resins for Fe^{3+} in high-concentration sulfuric acid solution are 30 mg/g and 25 mg/g, respectively, and they hardly adsorb Fe^{2+}. The adsorption processes of Fe^{3+} by the two resins conform to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model. The reactions are endothermic and mainly chemical adsorption, which belongs to monolayer adsorption. High-concentration hydrochloric acid can desorb Fe^{3+} loaded on two types of resins, and acidic solutions with thiourea or ascorbic acid as additives can also achieve complete desorption of Fe^{3+} in sulfonated phosphonic acid resins. The results of infrared spectroscopy analysis show that the sulfonic acid and phosphate groups of sulfonated phosphonic acid resin, as well as the amino and phosphate groups of amino phosphonic acid resin, all participate in the adsorption of Fe^{3+}. The method has a good effect on iron removal and has certain application prospects.

Key words: sulfuric acid solution; chelating resin; adsorption; removal; iron; complexation; reduction