

D301 树脂对电镀含铬(VI)废水的吸附性能研究

乐华斌, 罗廉明

(武汉工程大学 环境与城市建设学院, 武汉 430074)

摘要: 介绍用阴离子交换树脂处理电镀含铬废水并回收铬酸的操作方法。同时分析了 pH 值、平衡时间、温度和初始浓度对吸附率的影响。

关键词: 铬(VI); D301 树脂; 吸附; 流出曲线

0 前言

含铬废水是电镀工业中数量最多的一种工业废水, 据有关资料介绍^[1,2], 镀铬中所使用的铬酐, 在镀件上沉积的只占 10%, 其余都通过不同途径排放于废水中, 因此, 对含铬废水如不加处理, 不仅是资源的极大浪费, 而且也将对生态环境造成污染, 严重危害人体健康、

目前, 我国电镀含铬废水处理主要采用还原沉淀法、反渗透法、电解法、铁氧体法、离子交换法等。离子交换法处理含铬废水有许多优点, 该法不仅不会产生“二次污染”, 而且排出的废水经治理后可以循环利用, 并可实现铬酸的回收利用。为此我们对功能基为(—N(CH₃)₂)的D301 树脂进行开发研究, 结果表明, 该树脂对铬(VI)不但有较大的吸附容量, 而且具有在常温下较短时间内即可达到吸附平衡, 易解吸等优点。

1. 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

仪器: 分光光度计、控温磁力搅拌器、PH 计、

试剂: D301 树脂(上海树脂厂)、铬标准溶液、显色剂(0.2%)、缓冲溶液、其他试剂均为分析纯

1.2 树脂的预处理

将 D301 树脂用 NaCl 溶液浸泡 24 小时, 充分溶胀, 再水洗至倾出水清亮, 然后用 5% HCl 和 2% NaOH 交替处理在酸碱之间需用大量去离子水洗。如此反复处理三次, 每次酸碱用量至少为树脂体积的二倍, 最后一次用 4% NaOH 洗, 用量加倍, 使树脂从氯型转变成 OH 型, 再用去离子水洗至中性, 即可备用。

1.3 实验方法

1.3.1 吸着平衡试验:

称取预先处理过的一定体积湿树脂于磨口锥形瓶中，加入一定体积的HAc—NaAc缓冲溶液和一定量铬标准液。置于控温磁力搅拌器上搅拌至平衡，用二苯碳酰二肼比色法分析水相的平衡浓度。按下式计算吸着率E%和交换容量Q_R：

$$E(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100\%$$

式中C_o—起始浓度；C_e—平衡浓度

$$Q_R = \frac{(C_o - C_e) \times V_{\text{水相体积}}}{\text{树脂克数}}$$

1.3.2 分析方法：

取一定量待测溶液于 50ml比色管中，加(1：1)硫酸和(1：1)磷酸各 0.5ml，然后加入显色剂二苯碳酰二肼溶液 2ml，加水稀释至刻度，摇匀。10 分钟后，以试剂为空白，用 1cm 比色皿，在波长 540nm处测定吸光度，根据标准曲线计算待测样品的铬含量^[3]。

2.结果与讨论

2.1 静态法研究树脂性能

2.1.1 PH 值对吸附率的影响

准确量取1ml D301树脂于6个100ml小烧杯中，加入不同PH值的HAc—NaAc缓冲液 48.5ml和1.5ml铬(VI)(49.2mg/ml)标准溶液，T=30 °C时按吸附试验分别进行6h和24h，在PH =2.83~5.12的HAc—NaAc缓冲液中该树脂对铬(VI)的吸附情况（图1）。

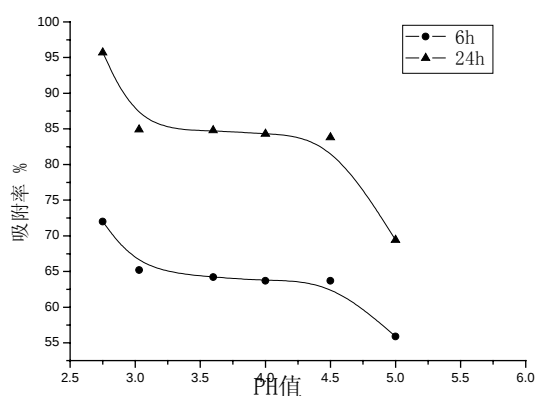


图 1 PH 值与吸附率曲线

Fig 1 The relations between value of pH and the absorption ratios

从图中可以看出在 pH=2.83~5.12 的 HAc—NaAc 缓冲液中，6h 和 24h 的总体趋势是一致的只是吸附效率 24h 的总体高于 6h 的，原因是吸附时间较长。综合以上 4 种缓冲体系，

在 $\text{pH}=2.83$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 体系中单位树脂对铬(VI)的吸附量最大。因此以下实验均在 $\text{pH}=2.83$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲液中进行。

2.1.2 平衡时间及速率常数的确定

准确量取 1ml D301 树脂、50ml 水样，在 pH 值 $=2.83$ 、 $T=303\text{K}$ 、水样初始浓度 $[\text{Cr(VI)}]_0=1348.3\text{mg/l}$ 时，按吸附试验进行。每隔一定时间取样测定上清液中 Cr(VI) 的浓度，直至趋于平衡。分别换算成相应的单位树脂吸附量，经体积校正后绘制成图 2.1。测得吸附率为 50% 时所需时间为 $t_{1/2}=27\text{min}$ ，该树脂吸附 Cr(VI) 的平衡时间为 7.5h。

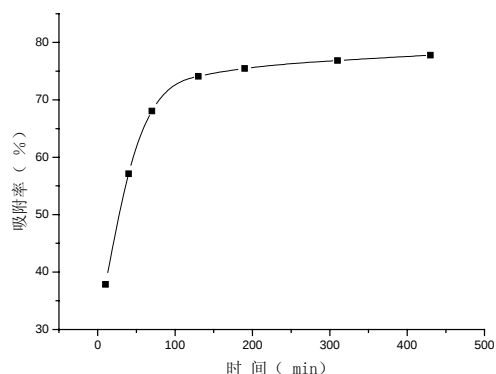


图 2.1 平衡时间与吸附率曲线

Fig 2.1 The curve of equilibrium time and the absorption ratios

根据 $-\ln(1-F)=kt$ 公式^[4],

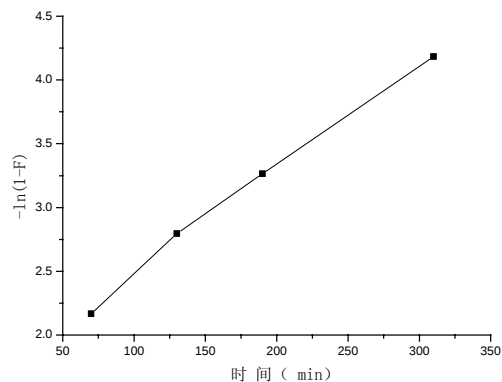
F —— Q_t/Q_∞ ;

t ——反应时间;

Q_t ——反应时间 t 时单位树脂的吸附量;

Q_∞ ——平衡时单位树脂的吸附量;

k ——反应速率常数。

图 2.2 $-\ln(1-F)$ 和反应时间曲线Fig 2.2 The curve of $-\ln(1-F)$ and equilibrium time

以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图(如图 2.2)得一直线, 结果表明在该条件下, 吸附动力学行为符合上述方程, 由直线斜率求得树脂吸附Cr(VI)的表现吸附速率常数为 $k_{303}=1.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

Boyd CE等人^[5]指出, 若 $-\ln(1-F)$ 与 t 成线性关系, 说明液膜扩散为吸附过程的主控步骤。

2.1.3 温度对吸附率的影响

准确量取 1ml树脂 6 份, 在pH值为 2.83 的缓冲溶液中进行吸附 7h, 考察在 $30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 范围内温度对吸附率的影响(图 3)。

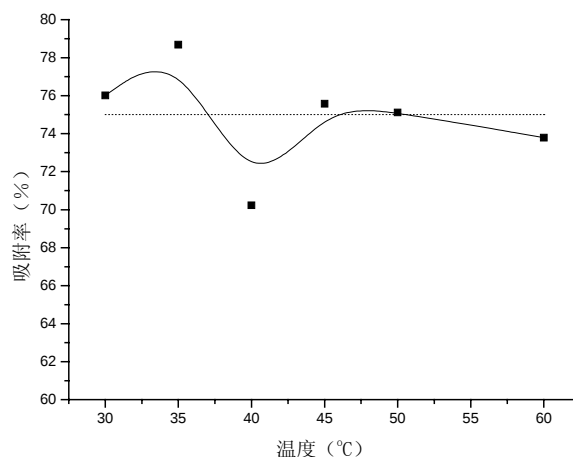


图 3 温度与吸附率曲线

Fig 3 The curve of temperature and the absorption ratios

有上面的数据可以看见温度对处理效率的影响波动性很大, 但是综合能源经济性的考虑, 决定以下实验均采用室温下即可。

2.1.4 水样的不同初始浓度对吸附率的影响

分别配制 6 份不同浓度但含铬总量相同的溶液, 向其中分别加入 1mlD301 树脂吸附 6h,

初始条件为： $\text{pH}=2.77$ 、 $T=30^\circ\text{C}$ ，分析不同浓度下的吸附率（图4）。

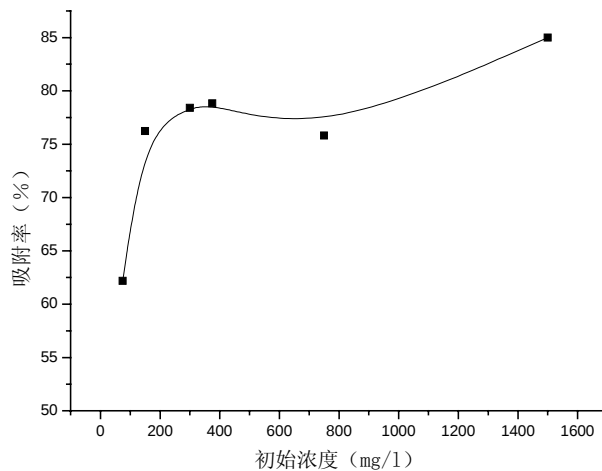


图4 Cr(VI)初始浓度与吸附率曲线

Fig 4 The curve of Cr(VI) concentration and the absorption ratios

由以上分析可知当 $\text{pH}\approx 2.7\sim 3.0$ 左右时，不同初始浓度的溶液中，树脂对 1500mg/l 浓度（理论值）的溶液吸附效率最高。

2.2 研究树脂性能

通过上面静态分析可以确定出最优化的条件： $\text{pH}=2.76$ 、 $T=303\text{K}$ 、 $C_0=1348.3\text{mg/l}$ ，然后进行动态分析。每隔一定体积测出流出液的浓度，然后以流出液中的Cr(VI)浓度为纵坐标，流出液的体积为横坐标，绘制流出曲线（见图5）。

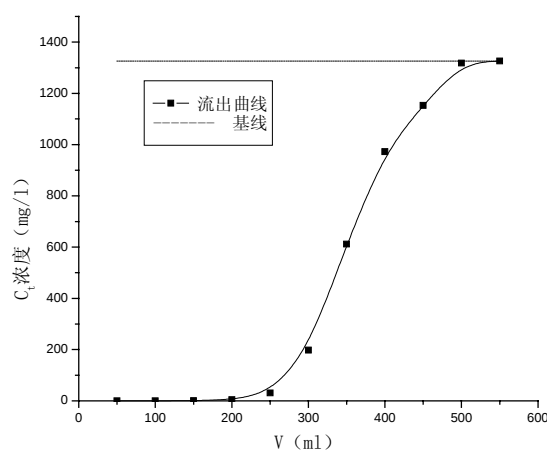


图5 动态流出曲线

Fig 5 The curve of Cr(VI) concentration and the absorption ratios

把流出曲线的顶端与纵坐标上表示流出液 Cr(VI)浓度处做一连线，自此线以下与流出曲

线所封闭的面积即相当于树脂在达到交换平衡前所交换 Cr(VI) 的总和。计算流出曲线上部的面积并换算成摩尔数表示的 Cr(VI) 量的总和，再除以树脂的体积，即可求出离子交换树脂的交换容量。由此求得本实验所用离子交换树脂的交换容量为 56.03g/l 树脂。

参考文献

- [1] 北京市环境保护研究所编.水污染防治手册 (M).上海:上海科学技术出版社, 1989, 1026
- [2] 朱跃华.电镀废水治理技术综述 (M).北京:中国环境科学出版社, 1992, 11
- [3] 环境监测分析方法, 城乡建设环境保护部环境保护局, 63 (1983)
- [4] 王永江, 熊春华, 舒增年等.大孔磷酸树脂吸附镉的研究.化学研究与应用, 2001, 13(3): 305~307
- [5] 王耐冬, 熊春华, 计福根等.大孔磷酸树脂吸附镉的研究.高等学校化学学报, 1986, 7(9): 765~769

Study on Absorption of D301 Resin for Electroplating Chromium(VI)-containing Wastewater

Yue Huabin, uo Lianming

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074)

Abstract

The paper introduces the operating method of treatment electroplating chromium-containing wastewater and removal chromic acid by use of anion-exchange resin. At the same time it has also analyzed the influence of the pH value, equilibrium-time, temperature and the initial density to the adsorption rate.

Keywords: chromium(VI); D301resin; adsorption; curve of water flow

作者简介: 乐华斌 (1980~), 男, 湖北武汉人, 硕士, 研究方向为工业水处理及回用, E-mail: yuehuabin@21cn.cn。