

聚季铵盐聚丙烯酰胺吸附剂对含 Cr(VI) 电镀废水吸附性能的研究

罗道成, 刘俊峰

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:在静态条件下,对 PQAAM 吸附含重金属离子 Cr(VI) 的电镀废水进行了研究,探讨了 PQAAM 用量、废水 pH 值、吸附时间、吸附温度对去除 Cr(VI) 效果的影响。结果表明,在废水 pH 值 6.0~8.0, Cr(VI) 浓度 0~100 mg/L 范围内,吸附时间为 100 min, 吸附温度为 20 ℃, 按 Cr(VI) 与 PQAAM 质量比为 1:30 投加 PQAAM 进行处理, Cr(VI) 去除率可达 98% 以上。含 Cr(VI) 的电镀废水经 PQAAM 吸附后, 废水中 Cr(VI) 的含量显著低于国家排放标准。表 5, 参 9。

关键词:聚季铵盐聚丙烯酰胺; 吸附性能; 重金属离子; 电镀废水

中图分类号: X754

文献标识码: A

文章编号: 1672-9102(2005)02-0084-03

电镀厂每年要排放大量的电镀废水, 重金属离子是电镀废水中的重要污染物, 如不加以治理, 将对环境造成严重的污染^[1]。近年来利用矿物^[2-4]、离子交换树脂^[5]、聚合物吸附剂^[6,7]、矿渣^[8]等处理重金属离子废水取得了一定的进展。为了开发新型高效廉价的吸附材料, 作者以环氧氯丙烷和二乙胺为原料, 合成一种聚季铵盐, 再以聚季铵、丙烯酰胺为原料, 制备出一种新型高分子聚合物聚季铵盐聚丙烯酰胺(PQAAM)吸附剂, 进而对 PQAAM 吸附剂处理含 Cr(VI) 电镀废水进行了研究, 探讨了 PQAAM 吸附剂对电镀废水中重金属离子 Cr(VI) 的吸附效果和吸附条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂和材料

PQAAM 吸附剂: 其制备按照文献[9]; HCl 溶液: 1.0 mol/L; NaOH 溶液: 1.0 mol/L; Cr(VI) 标准溶液: 分别配制浓度为 1 g/L Cr(VI) 的溶液, 用时稀释到相应浓度; 实验用水为去离子水, 所用试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器

722 型分光光度计; pHS-3C 型酸度计; 康氏电动振荡器; CS-501SP 型超级数显恒温器; 烘箱。

1.3 静态吸附试验

准确称取一定量已制备的 PQAAM 吸附剂和

50 mL 含 Cr(VI) 40 mg/L 的溶液置于 100 mL 锥形瓶中, 用 1.0 mol/L 的 HCl 或 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为 6.0, 在 20 ℃ 下, 每隔 20 min 于振荡器振荡 3~5 min, 100 min 后测定 Cr(VI) 浓度。

1.4 电镀废水吸附处理试验

取湘潭市某电镀厂电镀废水, 测定其中含重金属离子 Cr(VI) 浓度为 26 mg/L, pH 值为 6.2。将该电镀废水 100 mL 置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 PQAAM 吸附剂 100 mg, 在 20 ℃ 下, 每隔 20 min 于振荡器上振荡 3~5 min, 100 min 后测定 Cr(VI) 浓度。

1.5 测定方法

pH 值采用 pHS-3C 型酸度计测定; 温度用 CS-501SP 型超级数显恒温器控制; Cr(VI) 浓度采用二苯碳酰二肼光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 PQAAM 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附容量

在 pH=6.0, 吸附温度为 20 ℃, 向浓度为 1 g/L 的 Cr(VI) 溶液中, 加入 1 g PQAAM 吸附剂, 吸附时间为 100 min, 每隔 20 min 于振荡器上振荡 3~5 min, 然后测定溶液中 Cr(VI) 的浓度减小 60.7 mg/L。可知 PQAAM 吸附剂对 Cr(VI) 具有较好的吸附性能。

2.2 PQAAM 吸附剂的用量对 Cr(VI) 去除率的影响

控制溶液的 pH=6.0, 吸附时间为 100 min, 吸附温度为 20 °C 及其它操作条件不变, 取浓度为 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液 50 mL, 改变 PQAAM 吸附剂的用量, 考察其对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果见表 1. 由表 1 可知, 随着 PQAAM 吸附剂用量的增加, Cr(VI) 去除率迅速升高, 当 PQAAM 吸附剂的用量分别大于 50 mg 时, Cr(VI) 去除率达 98% 以上, 为了保证有较好的 Cr(VI) 去除效果, 本试验采用 PQAAM 吸附剂的用量为 60 mg, 因此, Cr(VI) 与 PQAAM 吸附剂的质量比为 1:30.

表 1 PQAAM 吸附剂用量对 Cr(VI) 去除率的影响

Tab. 1 Effect of PQAAM dosage on the removal ratio of Cr(VI)

PQAAM 吸附剂用量/mg	Cr(VI) 去除率/%
20	44.3
30	67.1
40	86.5
50	98.7
60	99.2

2.3 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响

控制 PQAAM 吸附剂的用量分别为 60 mg, 吸附时间为 100 min, 吸附温度为 20 °C, 浓度为 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液 50 mL 及其它操作条件不变, 考察不同 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果见表 2. 由表 2 可知, pH<6.0 时, Cr(VI) 的去除率较小, PQAAM 对 Cr(VI) 的吸附量较小, 不利于吸附; pH>8.0 时, Cr(VI) 去除率略有下降, 而在 pH 为 6.0~8.0 范围内, Cr(VI) 去除率较好, 达 95% 以上. 因此, 本方法适用于 pH 在 6.0~8.0 范围内含 Cr(VI) 废水处理.

表 2 溶液 pH 值对 Cr(VI) 去除率的影响

Tab. 2 Effect of pH on the removal ratio of Cr(VI)

pH 值	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
Cr(VI) 去除率/%	34.2	57.1	75.8	95.5	96.2	97.0	90.6

2.4 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响

控制溶液的 pH=6.0, 吸附温度为 20 °C, 取浓度为 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液 50 mL, 分别加入 60 mg PQAAM 吸附剂, 并保持其它操作条件不变, 考察不同吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响, 结果见表 3. 由表 3 可知, 随着吸附时间的增大, Cr(VI) 去除率增大; 当吸附时间大于 90 min, Cr(VI) 去除率达 97% 以上, 且变化平稳. 为了保证有较好的 Cr(VI) 去除效果, 本试验选择吸附时间为 100 min.

表 3 吸附时间对 Cr(VI) 去除率的影响

Tab. 3 Effect of adsorption time on the removal ratio of Cr(VI)

吸附时间/min	40	50	60	70	80	90
Cr(VI) 去除率/%	39.7	59.1	75.0	85.2	91.8	97.3

2.5 吸附温度对 Cr(VI) 去除率的影响

控制溶液的 pH=6.0, 吸附时间为 100 min, 取浓度为 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液 50 mL, 加入 60 mg PQAAM 吸附剂, 并保持其它操作条件不变, 用 CS-501SP 型超级数显恒温器控制不同温度, 考察其对 Cr(VI) 去除率的影响. 试验结果(见表 4)表明, 吸附温度在 10~40 °C 范围内, 随温度升高, Cr(VI) 去除率均略有下降, 但其去除率均在 91% 以上, 当温度大于 50 °C 时, Cr(VI) 去除率下降均较为明显. 因此, 本试验选择吸附温度在室温 20 °C 下进行.

表 4 吸附温度对 Cr(VI) 去除率的影响

Tab. 4 Effect of adsorption temperature on the removal ratio of Cr(VI)

吸附温度/°C	10	20	30	40	50	60
Cr(VI) 去除率/%	99.0	98.9	95.8	91.7	85.6	76.3

2.6 电镀废水吸附处理效果

取湘潭市某电镀厂含 Cr(VI) 的浓度 26.0 mg/L, pH 值为 6.2 的电镀废水 100 mL 置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 100 mg PQAAM 吸附剂, 在 20 °C 下, 吸附时间为 100 min, 每隔 20 min 于振荡器上振荡 3~5 min, 试验结果见表 5. 由表 5 可知, PQAAM 吸附剂对电镀废水 Cr(VI) 具有很好的吸附能力, 电镀废水经 PQAAM 吸附处理后, 废水中重金属离子 Cr(VI) 的含量显著低于国家排放标准浓度.

表 5 PQAAM 吸附剂对电镀废水中 Cr(VI) 的吸附效果

Tab. 5 The adsorption effect of PQAAM against Cr(VI) in electroplating wastewater

原液浓度/(mg/L)	处理后浓度/(mg/L)	国家允许排放标准/(mg/L)
26.0	0.29	0.50

2.7 PQAAM 吸附剂的再生利用

将吸附过 Cr(VI) 的 PQAAM 吸附剂, 先用清水洗涤 2~3 次, 再用 0.2 mol/L HCl 溶液浸泡 4 h 左右, 每隔 20 min 振荡一次, 时间为 3~5 min, 然后用纯水洗至无 Cl⁻ (用 AgNO₃ 溶液检验), 取出, 烘干. 脱附出的 Cr(III) 可加碱沉淀回收, 洗脱率可达 94% 以上. 称取 1.0 g 经再生的 PQAAM 吸附剂, 加入到浓度为 1 g/L 的 Cr(VI) 溶液中, 保持溶液的 pH 值为 6.0, 吸附温度为 20 °C, 吸附时间为 100 min 及其它条件不变, 然后测定溶液中 Cr(VI) 浓度减小 41.3 mg/L, 可知吸附过 Cr(VI) 的 PQAAM 吸附剂经再生处理后, 可重复作吸附剂使用, 但比较 2.1 节中的数据, 再生的 PQAAM 吸附剂对 Cr(VI) 的吸附性能有所下降.

3 结论

PQAAM 吸附剂对重金属离子 Cr(VI) 具有很好的吸附作用。在 20 °C, pH=6.0, 吸附时间为 100 min 时, 浓度为 40 mg/L 的 Cr(VI) 溶液, 按 Cr(VI) 与 PQAAM 吸附剂的质量比为 1:30 投加 PQAAM 吸附剂进行处理, Cr(VI) 的去除率均达 98% 以上。

pH 值是影响吸附的重要因素, pH<6.0 的条件下不利于吸附, Cr(VI) 去除率较小; pH>8.0 时吸附效果下降, Cr(VI) 去除率下降; 在 pH 为 6.0~8.0 范围内吸附效果较好, Cr(VI) 去除率较好。

PQAAM 吸附剂对电镀废水中 Cr(VI) 具有很好的吸附效果。含 Cr(VI) 浓度为 26.0 mg/L, pH 为 6.2 的电镀废水经 PQAAM 吸附剂吸附处理后, 废水中 Cr(VI) 的含量显著低于国家排放标准浓度。

PQAAM 吸附剂吸附 Cr(VI) 后, 经过脱附再生处理后可重复使用。

参考文献:

- [1] 彭昌盛, 孟洪, 谷庆宝. 化学法处理混合电镀废水的工艺处理及药剂选择[J]. 水处理技术, 2003, 29(6): 363-366.
PENG Chang-sheng, MENG Hong, GU Qing-bao. The choice of technological process and chemical medicine for the disposal of mixed electroplating wastewater by chemical method[J]. *Technology of Water Treatment*, 2003, 29(6): 363-366.
- [2] 罗道成, 易平贵, 陈安国. 改性海泡石对废水中 Pb²⁺、Hg²⁺、Cd²⁺ 吸附性能的研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(2): 89-91.
LUO Dao-cheng, YI Ping-gui, CHEN An-guo. Adsorption of modified meerschaum on Pb²⁺、Hg²⁺ and Cd²⁺ in wastewater [J]. *Technology of Water Treatment*, 2003, 29(2): 89-91.
- [3] 罗道成, 易平贵, 陈安国. 多孔质沸石颗粒对矿井水中 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 吸附性能的研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(6): 338-340.

LUO Dao-cheng, YI Ping-gui, CHEN An-guo. Adsorption property of potous structure zeolite particle against Pb²⁺、Cu²⁺ and Zn²⁺ in mine[J]. *Technology of Water Treatment*, 2003, 29(6): 338-340.

- [4] 李门楼. 改性硅藻土处理含锌电镀废水的研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2004, 19(3): 81-84.
LI Men-lou. Study on treatment of zinc-containing electroplating wastewater with modified diatomite[J]. *Journal of Hunan University of Science & Technology (Nature Science Edition)*, 2004, 19(3): 81-84.
- [5] 罗道成, 易平贵, 陈安国. 腐植酸树脂对电镀废水中重金属离子的吸附[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 54-56.
LUO Dao-cheng, YI Ping-gui, CHEN An-guo. Adsorption of Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ and Cr³⁺ in electroplating wastewater using humic acid resin[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(4): 54-56.
- [6] 金漫彤. 淀粉接枝丙烯酸吸附剂对 Cr(VI) 吸附性能的研究[J]. 水处理技术, 2001, 27(3): 167-168.
JIN Man-tong. Study of the adsorption performance of starch grafting acrylic acid adsorbent against Cr(VI) [J]. *Technology of Water Treatment*, 2001, 27(3): 167-168.
- [7] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰. 改性壳聚糖对电镀废水中重金属离子的吸附[J]. 材料保护, 2002, 35(1): 11-12.
LUO Dao-cheng, YI Ping-gui, LIU Jun-feng. Study on adsorbing of heavy metal ions in electroplating waste water by modified chitosan[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(1): 11-12.
- [8] 郑礼胜. 用矿渣处理含铅废水的试验研究[J]. 环境导报, 1995, 1: 13-14.
ZHENG Li-sheng. Experimental study of treatment of lead-containing wastewater with slag[J]. *Review in Environment*, 1995, 1: 13-14.
- [9] 郭玲香, 郝晓红. PQAAM 聚合物的制备及其絮凝性能研究[J]. 中国矿业, 2002, 11(5): 47-49.
GUO Ling-xiang, HAO Xiao-hong. Synthesis of flocculant PQAAM and its flocculating performance in charification of wastewater from coal washing[J]. *China Mining Magazine*, 2002, 11(5): 47-49.

Study on adsorption property of polyquaternary ammonium salt polyacrylamide adsorbent against Cr(VI) — containing electroplating wastewater

LUO Dao-cheng, LIU Jun-feng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Under the condition of static state, the adsorption of electroplating wastewater containing heavy metallic ion Cr(VI) with polyquaternary ammonium salt polyacrylamide (PQAAM) was studied, and also the effects of PQAAM quantity, pH of wastewater, adsorption time, adsorption temperature were discussed. The results showed that Cr(VI) removal ratio was over 98% under the conditions of the concentration of Cr(VI) of 0~100 mg/L in the wastewater, pH=6.0~8.0 of the wastewater, adsorption time of 100 min, adsorption temperature of 20 °C and the quality ratio of Cr(VI)/PQAAM=1:30. After the electroplating wastewater containing Cr(VI) was absorbed by PQAAM, the content of Cr(VI) in wastewater are markedly lower than discharge of China. 5 tabs., 9 refs.

Key words: polyquaternary ammonium salt polyacrylamide; adsorption property; heavy metal ion; electroplating wastewater

Biography: LUO Dao-cheng, male, born in 1967, associate professor, chemical engineering and environmental engineering.