

文章编号:1671-6833(2013)02-0007-04

弱碱型离子交换纤维对铬酸雾的吸附性能研究

原思国¹, 吕邢鑫¹, 安威威¹, 周从章², 赵林秀¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 广东普润环保科技有限公司, 广东 江门 529000)

摘 要: 为了抑制镀铬工业中产生的铬酸雾, 分别利用腈纶基弱碱型离子交换纤维和脱脂棉对铬酸雾进行了吸附研究. 结果表明: 弱碱离子交换纤维连续使用 150 h 吸附铬酸雾 1.26 mg, 且尾气浓度低于 0.005 mg/m³, 远低于国标规定的铬酸雾排放标准(0.05 mg/m³); 脱脂棉在连续使用 55 h 后尾气排放超标, 尾气浓度为 0.069 mg/m³; 通过 4 次再生吸附实验, 弱碱离子交换纤维保持了良好的吸附与机械性能, 在含铬废气治理中有很好的应用前景.

关键词: 铬酸雾; 离子交换纤维; 吸附

中图分类号: TQ319

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.02.003

0 前言

在镀铬工业中, 电镀槽中电流密度较大, 阴极效率较低时, 会在阴极和阳极产生大量氢气和氧气. 由于电镀液表面张力很大, 气泡在液面破裂时把液膜剧烈的分散成极细的雾飞测到空气中, 产生大量铬酸雾^[1]. Cr(VI) 具有较强的氧化作用, 且毒性较大, 长期接触会引起皮肤病和呼吸道疾病, 严重者会造成肾脏和肝脏的损伤, 被认为是一种高毒物^[2-3].

目前工业上主要采用物理阻挡方法来阻止铬酸雾挥发, 如在电镀槽中加入抑制剂、塑料小球以及利用金属挡板来阻止铬酸雾挥发^[4-5], 也有使用超声波去除铬酸雾的方法^[6]. 这些方法对抑制铬酸雾起到了一定的作用, 但去除率较低. Tigar A. 等人用不同体积的藻酸盐作吸附剂, 考察了对不同流速、不同浓度铬酸雾的吸附^[7]. Samitz M. H. 在防毒面具中加入维生素 C 的水溶液将铬(VI) 转化为铬(III), 减少了对呼吸道的危害^[8], 但是此方法只保护了呼吸道, 不能对皮肤等部位进行有效防护.

笔者以实验室前期开发的弱碱性离子交换纤维(简称: 弱碱纤维) 对含铬(VI) 废水的资源化治理新工艺为基础^[9-10], 首次系统研究了该纤维对铬雾的物理阻挡和化学吸附作用, 为铬酸雾高效

滤除及在重金属废气污染治理等领域的应用开辟了一条新的技术路线.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

试剂: 含铬电镀液($C_{Cr^{6+}} = 91.0 \text{ g/L}$, 广东江门某电镀厂). 盐酸、氢氧化钠、硫酸、磷酸、二苯基碳酰二肼均为分析纯, 脱脂棉(医用甲级)、弱碱纤维按文献[7]方法制备(交换容量: $(9 \pm 1) \text{ mmol/g}$).

仪器: 可见分光光度计(721 型, 上海精密仪器有限公司); 真空干燥箱(DZF-0 型, 上海跃进医疗器械厂); 大气采样仪(QC-1S 型, 北京市劳动保护科学研究所); SYC-恒温水浴槽(巩义市予华仪器有限责任公司); 台式离心机(TDLBO-2B, 上海安亭科学仪器厂).

1.2 实验装置

按图 1 所示装置模拟工厂电镀槽中铬酸雾的产生过程. 在装置 2 中放置含铬电镀液(700 mL), 通过夹套水浴将其预热至 60 ℃. 气体流动的动力(1 L/min) 由大气采样仪 5 提供, 由进气口进来的气体通入含铬废液并产生铬酸雾废气. 在装置 1 处装填一定量弱碱纤维(或对照物脱脂棉) 对铬酸雾进行吸附滤除. 水吸收装置 3 用于吸附后的尾气再吸收, 通过测定水中铬残留量得弱碱纤维(脱脂

收稿日期: 2012-12-01; 修订日期: 2013-01-14

基金项目: 教育部高校博士点基金资助项目(20104101110005)

作者简介: 原思国(1952-), 男, 河南开封人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事反应与功能性高分子材料的合成与性能研究, E-mail: yuansiguo2005@yahoo.com.cn.

棉)处理后的尾气浓度.浓硫酸干燥瓶 4 主要用于防止装置 3 中的水份进入装置 5.

1.3 分析方法

弱碱纤维或脱脂棉对铬(VI)的吸附量采用 100 mL 25 g/L 的 NaOH 溶液洗脱,定容至 250 mL,用以下方法进行测定.装置(3)中尾气残留铬浓度,直接用以下方法测定.装置 1 不填充纤维,分别测得装置 3、4 中的铬浓度,二者相加,计算得铬酸雾浓度及总铬量.

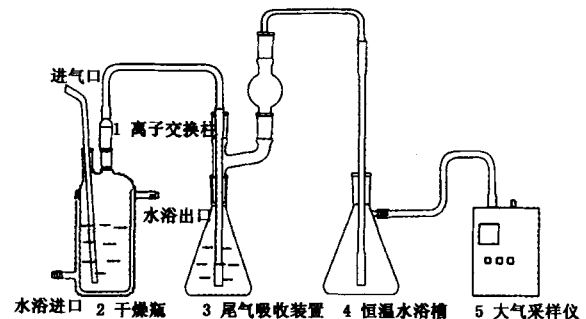


图 1 离子交换纤维动态吸附铬(VI)的实验装置流程图
Fig.1 Experiment flow chart for Cr(VI) adsorption by anion exrcange fiber

铬(VI)浓度的测定:以二苯碳酰二肼为显色剂,用 721 分光光度计在波长 540 nm 处测定吸光度,绘制标准曲线,得到铬液浓度.

其标准曲线方程为

$c = 22.219 \times Abs + 0.0201 \quad (0 \leq c \leq 0.5 \text{ mg/L}).$

$R^2 = 0.9998,$ (1)

$C_{\text{铬}} = 1000(W_{\text{吸}} + W_{\text{水}})/(v \times t),$ (2)

$C_{\text{尾}} = 1000W_{\text{水}}/(v \times t),$ (3)

$\rho_{\text{铬}} = W_{\text{吸}}/(W_{\text{吸}} + W_{\text{水}}),$ (4)

$\rho_{\text{铬}} = W_{\text{吸}} + W_{\text{水}},$ (5)

$W_{\text{水}} = c \times 0.04(\text{L}),$ (6)

$W_{\text{吸}} = c \times 0.25(\text{L}),$ (7)

式中: $C_{\text{铬}}$ 为铬酸雾浓度, (mg/m^3) ; $W_{\text{铬}}$ 为总铬量, mg ; $W_{\text{吸}}$ 为弱碱纤维和脱脂棉的吸附量, mg ; $W_{\text{水}}$ 为水的吸收量, mg ; v 为气体流率, L/min ; t 为吸附时间, min ; $\rho_{\text{铬}}$ 为铬酸雾中铬(VI)去除率, %.

1.4 实验内容

1.4.1 弱碱纤维和脱脂棉对铬酸雾的穿透时间测定

将 1.0 g 弱碱纤维(或脱脂棉)填充于装置 1 处,开启气体采样仪后定时测量尾气吸收液浓度并更换吸收液,尾气浓度超标时即为穿透点(实验终点).整个实验过程中,注意维持装置 2 中电

镀液容积、温度保持恒定.

1.4.2 弱碱纤维和脱脂棉的洗脱与再生

将 1.0 g 弱碱纤维(脱脂棉)填充于装置 1 处,抽气一段时间后,分别测定二者的吸收量和尾气吸收量.用 25 g/L 的 NaOH 溶液除去吸附的六价铬后,分别用 1 mol/L 盐酸溶液和蒸馏水对弱碱纤维和脱脂棉进行再生.

2 结果与讨论

2.1 弱碱纤维和脱脂棉的穿透时间测定

在装置 1 中不填充吸附材料时,测得装置 3 和 4 中的铬离子浓度为 1.6615 mg/L 和 0 mg/L.由式(1),(2)计算出实验装置生成的铬酸雾中铬浓度为 0.3156 mg/m³,远高于国标规定的铬酸雾排放标准 0.05 mg/m³.弱碱纤维和脱脂棉的穿透曲线如图 2 所示.

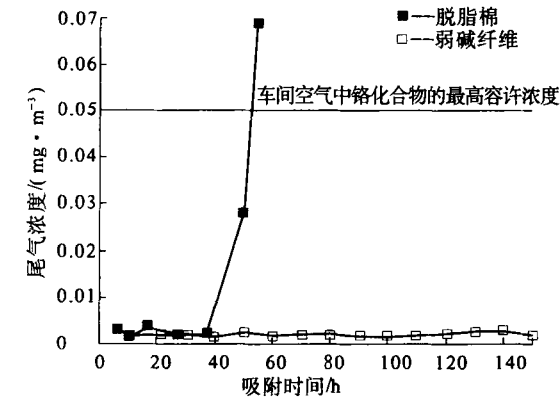


图 2 弱碱纤维和脱脂棉吸附后尾气浓度变化曲线
Fig.2 Concentration of the end gas after adsorb by anion exchange fiber and absorbent cotton

由图 2 可以看出,脱脂棉在使用 37 h 以后吸附效率明显下降,在 55 h 时被穿透;而弱碱纤维连续使用 150 h,其尾气浓度一直维持在 0.005 mg/m³ 以下,远低于国家排放标准.

脱脂棉和弱碱纤维对 Cr(VI)的吸附过程,首先都是通过物理阻挡将含 Cr(VI)液滴阻挡下来.一部分 Cr(VI)小液滴返回模拟电镀槽中,另一部分则在脱脂棉或弱碱纤维上发生吸附.由于脱脂棉对 Cr(VI)的吸附属物理吸附,随着使用时间延长,脱脂棉与 Cr(VI)接触,很容易被氧化,破坏了空间结构,影响使用寿命.弱碱交换纤维能与 Cr(VI)的小液滴发生离子交换,所以有很大的交换容量.按照文献[8]提到的弱碱纤维对含铬废水的最大饱和和吸附量为 307.2 mg/g,而 0.945 g 弱碱纤维在铬酸雾中连续使用 150 h,吸附量仅为 1.26 mg,远未达到纤维的饱和吸附量,因此可以

在很长一段时间对铬酸雾进行有效的吸附。

2.2 弱碱纤维和脱脂棉对铬酸雾的洗脱与再生性能

为考察弱碱纤维的使用再生性能,共进行了4次弱碱纤维与脱脂棉对铬酸雾的吸附、洗脱与再生性能对比实验,表1和图3给出了详细的试验结果。

表1可以看出:前4次脱脂棉的吸附量均大于弱碱纤维的吸附量,并且吸附时间为10 h 脱脂棉和纤维的第一次吸附量均小于后两次的吸附量。从图3 $\rho_{\text{雾}}$ 来看,脱脂棉的 $\rho_{\text{雾}}$ 在前四次均在94%以上,而最后一次 $\rho_{\text{雾}}$ 只有86.64%且尾气浓度达到0.018 2 mg/m³,明显超标。弱碱纤维的 $\rho_{\text{雾}}$ 一直维持在92%以上,且尾气量均低于0.004 mg/m³,达到国家排放标准。

表1 弱碱纤维和脱脂棉的吸附数据

Tab.1 Adsorption data of anion exchange fiber and adsorbent cotton

对象	吸附次数	吸附时间/h	吸附量/mg	水吸收量/mg
纤维	1	10	0.017 6	0.001 3
	2	10	0.030 9	0.002 2
	3	10	0.030 9	0.001 3
	4	20	0.141 4	0.002 2
	5	20	0.166 4	0.003 2
脱脂棉	1	10	0.035 6	0.001 3
	2	10	0.041 0	0.002 2
	3	10	0.041 0	0.001 3
	4	20	0.149 4	0.002 2
	5	20	0.144 0	0.022 2

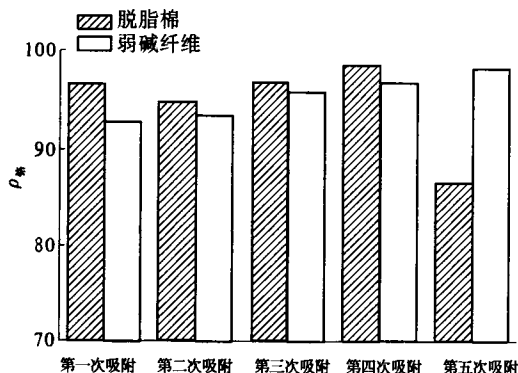


图3 弱碱性离子交换纤维和脱脂棉的再生性能

Fig.3 Regenerative properties of anion exchange fiber and adsorbent cotton samitz M · H

笔者认为:脱脂棉主要是由吸水量大的纤维素构成,因此被气体带上的小液滴少部分被脱脂棉阻挡返回电镀槽中,而大部分被脱脂棉吸附,

随着脱脂棉吸附的含Cr(VI)液滴量逐渐增大,而被阻挡返回电镀槽的含Cr(VI)液滴则越来越少。与上述情况相反,弱碱性纤维对Cr(VI)的吸附应是物理阻挡和化学吸附二者并存但以化学吸附为主,因此保证了其性能的延续性。由图2脱脂棉使用时间要远小于弱碱纤维的使用时间也可以验证。而弱碱纤维第一次吸附量小于后面两次吸附量是因为第一次纤维是没有润湿的,不利于离子交换,所以其吸附量较后两次要少。随着洗脱次数的增加,纤维素与NaOH作用生成碱性纤维素,也会破坏脱脂棉中纤维素的空间结构,这些都是造成脱脂棉在使用4次以后被穿透的原因。

3 结论

弱碱离子交换纤维对铬酸雾有优异的物理滤除、化学吸附及再生循环使用功能。在对铬酸雾长达150 h的吸附滤除实验中,排放尾气中Cr(VI)平均浓度约0.004 mg/m³,远低于现有国家废气排放标准0.05 mg/m³,有望将其用于实际含铬电镀废气的治理与资源化回收。

参考文献:

- [1] 贾金平,谢少艾,陈虹锦,等.电镀废水处理技术及工程实例[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [2] 陈志蓉,张庆生.六价铬的危害性评价及检测回顾[J].中国药事,2012,26(7):683-688.
- [3] CHOPRA A, PEREIRA G, GOMES T, et al. Astudy of chromium and ethanol toxicity in female wistar rats [J]. Toxicology Environmental Chemistry, 1996(53): 91-106.
- [4] 高长寿.电镀行业的大气污染及其治理[J].电镀与环保,1987,7(4):32-33.
- [5] 尚书定.电镀废气的抑制与处理[J].电镀与精饰, 2009,7(31):37-39.
- [6] MASON T J, LORIMER J P, SALEEM S, et al. Controlling emissions from electroplating by the application of ultrasound[J]. Environmental Science and Technology, 2001,35(16):3375-3377.
- [7] TIRGAR A, GOLLBABAE F, HAMED J, et al. Removal of airborne hexavalent chromium using alginate as a biosorbent[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 8(2): 237-244.
- [8] SAMITZ M. HARRISS M H. Ascorbic acid in the prevention and treatment of toxic effects from chromates [J]. Acta Dermato-Venereologica, 1970, 50(1): 59-64.

- [9] 原思国,曾汉民. 新型有机功能纤维的制备、结构及其性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2):37.
- [10] 代立波,张含智,白玲玲,等. FFA 离子交换纤维吸附 Cr(VI)性能研究[C]. 中国化学会第 15 届反应性高分子学术讨论会, 124 - 125.

Adsorption Properties of Anion Exchange Fiber for Chromic Acid Waste Gases

YUAN Si-guo¹, LV Xing-xin¹, AN Wei-wei¹, ZHOU Cong-zhang², ZHAO Lin-xiu¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Guangdong Purun Environment Technology Co. Ltd., Jiangmen 529000, China)

Abstract: In order to restrain the chromic acid waste gases diffuse from electroplating bathes, the adsorption properties of anion exchange fiber and adsorbent cotton were investigated in this paper. The results show that the anion exchange fiber can take up 1.26 mg chromic acid mist in 150 h. The concentration of chromic acid in the end gas is lower than 0.005 mg/m³, which is far below the national standard 0.05 mg/m³ for chromic acid mist emissions. The adsorbent cotton was broken through after continuous used 55 h. The concentration of chromic acid mist in the end gas was up to 0.069 mg/m³. So the anion exchange fiber has a good application prospect for chromic acid mist treatment in electroplating industry.

Key words: chromic acid mist; anion exchange fiber; adsorption

(上接第 6 页)

- [4] 王养臣. 丙烯酸及其酯类用复合阻聚剂阻聚效果探讨[J]. 丙烯酸化工, 1999(2):24 - 28.
- [5] SHIMIZU, TAKATSUKI. J A, SUITA J A, et al. Method for inhibiting the polymerization of acrylic acid or its esters [P]. US 4 021 310, 1977 - 5 - 3.
- [6] 李东林, 诸葛玉香, 邹璟瑜. 羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯制备方法 [P]. CN 101723831A: 1 - 4, 2010.
- [7] Kolwzan B, Gryglewicz S. Synthesis and biodegradability of some adipic and sebacic esters[J]. J. Synth. Lubr., 2006, 20(2): 99 - 107.
- [8] 李安梅. 多元醇丙烯酸酯的制备和紫外光固化反应的研究[D]. 东南大学化学化工系, 2006.
- [9] 贺楚华, 王榆元, 谢成, 等. 低色度双季戊四醇六丙烯酸酯的合成[J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(11):19 - 21.
- [10] Auer Heinz; Kruger Siegfried; Scholl Stephan, Isolation of neopentyl glycol hydroxypivalate[P]. US 6 048 441 2011 - 4 - 11.

Synthesis and Properties of 3-hydroxypivalic Acid Neopentylglycol Diacrylate (HHPDA)

SHI Xiao-hua, LIU Na, XIONG Mian, LI Cun, YANG Kai-xuan

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The 3-hydroxypivalic acid neopentylglycol diacrylate (HHPDA) was prepared by esterification based on 4-Methylbenzenesulfonic acid as catalyst, with toluene as solvent, TMHPHA as inhibitor and so on. The effects of molar ratio of acrylic acid and alcohol, catalyst content, inhibitor kinds and content, reactant concentration were discussed. The product was lighter in color with 94.7% yield. And the structure was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (IR). Then the properties of product including exposure series, adhesion, corrosion testing, solder ability, resistance, chemical resistance, pencil hardness, printing, gloss, color and other properties were analyzed. The results showed that 3-hydroxypivalic acid neopentylglycol diacrylate (HHPDA) can be used for solder resist ink and the performance is equivalent, or superior to DPHA.

Key words: 3-hydroxypivalic acid neopentylglycol diacrylate; esterification; synthesis; property