

染液化学混凝脱色规律性的研究

李 硕 文

(西北纺织学院)

【摘要】 对不同类型常用染料染液进行化学混凝脱色试验。总结出染液混凝脱色效果与染料分子结构、物理化学特性以及混凝剂特性之间的一般性规律。

一、引 言

化学混凝法是印染废水脱色处理的主要方法。以往对印染废水混凝脱色的研究主要集中在混凝剂种类、混凝工艺条件对脱色效果的影响以及最佳工艺条件的选择。染料分子结构及物理化学特性等因素对混凝脱色效果的影响则研究甚少。

染料在水中的状态直接影响混凝脱色的效果。而染料在水中的状态取决于染料分子结构和物理化学特性。本文在混凝脱色试验和文献研究的基础上进行理论分析,总结出染料分子结构、物理化学特性对染液混凝脱色效果影响的一般规律。

二、染料与混凝剂的选择

根据染料结构特征,选择七类二十二种染料进行试验。选择染料尽可能做到具有典型性和代表性。

混凝剂选用价格便宜、来源充足、使用广泛的无机低分子混凝剂和无机高分子混凝剂。

无机低分子混凝剂: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ GR, 其中 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15.7\%$; FeSO_4 GR。

无机高分子混凝剂: PAC(聚合氯化铝) $\text{Al}_2\text{O}_3 30\%$; PFS(聚合硫酸铁)自制, Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 140g/l, Fe^{2+} g/l。

三、混凝脱色试验

1. 染液配制

按照染色工艺要求配制染液并进行模拟染色。用染色后的残液作为脱色试验水样。弱酸

紫红 2B 染料上染率很高,染色后水样色度很低,所以采用未经染色的染液进行试验。

2. 四种混凝剂分别配制成 10~15% 溶液备用。

3. 仪器及试验方法

仪器: DBJ-621 定时变速搅拌机; 722 分光光度计; PHS-25C 型酸度计。

试验方法: 用 722 分光光度计测各种染液最大吸收波长处的吸光度, 然后进行混凝试验。

混凝试验在 DBJ-621 定时变速搅拌机上进行。每次取六个水样, 每个水样 200ml。水样加入混凝剂后用 120~130r/m 转速搅拌 1min, 然后在 60r/m 转速下搅拌 5min, 静置 20~30min 后取上清液测定吸光度。根据原染液吸光度和脱色后染液吸光度计算脱色率。

混凝试验步骤为先确定最小药剂用量, 然后确定最佳 pH 范围, 最后在最佳 pH 条件下确定混凝剂用量对脱色效果的影响。

四、试验结果及分析

1. 试验结果

四种混凝剂对各种染液脱色的最佳 pH 范围、混凝剂用量及脱色率见附表。

2. 试验结果分析

(1) 染料理化特性对脱色效果的影响

① 直接染料一般为双偶氮或三偶氮染料, 分子量较大。分子中有多个 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等亲水基团, 水溶性好, 其分子结构一般呈直线展开, 同时具有芳环同平面的结构特征。由于这一结构特点, 直接染料在水中具有较大的聚集倾向, 易缔合成大分子集团^{[1]、[2]}。由于缔合作用, 直接

染料以较大带负电荷颗粒分散在水中形成胶体,容易通过化学混凝法去除^{[3],[4],[5]},因而直接染料脱色率高。

② 还原染料为含有两个以上羰基的不溶性多环芳香族化合物,分子量较小,结构中无或极少有亲水基团,因而水溶性差。染色时用保险粉还原为氢醌体—隐色体,染色后经氧化回复为不溶性染料^{[2],[4],[5]}。硫化染料分子量一般较大,不溶于水。分散染料水溶性很差,冷水中溶解度约为 0.1~32mg/L,是一种疏水性较强的非离子型染料,在水中呈分散的微粒子(1/1000 μm)状态^{[4],[5]}。以上染料都具有水溶性差、疏水性强的特点,它们以疏水性微粒子状态分散在水中,形成疏水性胶体。这类胶体采用化学混凝处理可得到很好的效果^{[3],[7]},所以脱色率较高。

③ 活性染料分子量较大,分子中有较多—SO₃H 等亲水基团,在水中有一定溶解度。随活性染料分子量不同,其在水中的状态也有所不同。分子量大者易发生缔合,形成大的集团^{[4],[5]}。所以活性染料混凝去除效果随分子量而异,分子量大的较易去除,分子量小的去除率下降。酸性染料可分为高度匀染染料(强酸性)、低度匀染染料(弱酸性)和中度匀染染料(中性)三种。高度匀染染料分子结构简单,分子量较小,水中溶解度高,常温染液中基本以离子状态或单分子状态分散在水中^{[5],[6]}。低度匀染染料分子结构复杂,分子量较大,溶解度较小,常温染液中基本以胶体状态存在^{[4],[5],[6]}。中度匀染染料分子结构更复杂,—SO₃H 基团比例低,溶解度较小,常温染液中以胶体分散状态存在。由于以上三类染料结构、性质的差异,致使高度匀染染料难以通过混凝去除,脱色率差。低度匀染染料和中度匀染染料生成疏水性胶体,易通过混凝去除,因而脱色率高。

④ 阳离子染料的色素离子带有正电荷,与 Cl⁻、Ac⁻、PO₄³⁻ 等阴离子生成盐。其阳离子部分重量很小,在水中以离子形式存在,用混凝法难以去除^{[3],[6],[11]},故脱色率低。

(2) 混凝剂种类与脱色效果的关系

表 2 数据可以看出:对同一种染液,使用无机高分子混凝剂 PAC 或 PFS 脱色比使用低分子无机混凝剂 Al₂(SO₄)₃ 和 FeSO₄ 脱色的 pH 范围宽,混凝剂用量少,脱色效果好,且产生的絮体颗粒大、沉降快。这方面的理论分析可参考有关文献^{[7],[8],[9],[10]}。笔者在《纺织基础学报》1988(3)《铁盐预水解及对混凝性能的影响》一文中也有论述。

五、结 论

1. 染料分子中亲水基团如—SO₃H、—COOH 等占的比例小,则染料呈疏水性,如分散、还原、硫化等染料,混凝脱色的效果较好。

2. 染料分子中虽有较多—SO₃H 等亲水基团,但染料分子大,在水中缔合度大,如直接染料和大分子活性染料,这类染液混凝脱色效果一般较好。

3. 染料分子量小且亲水性基团—SO₃H 占的比例较大或染料在水中呈离子状态分散,如强酸性染料和阳离子染料,脱色效果较差。

4. 无机高分子混凝剂的脱色效果一般优于无机低分子混凝剂。

染料种类繁多,分子结构复杂。染液中各种染色助剂及杂质对脱色过程亦有影响。以上讨论只是一般性规律,仅作为确定染色废水脱色处理方法及选择混凝剂的参考依据。

致谢:陈杨、王锦艳、陈韶蕊参加了试验工作。

参 考 资 料

- [1] [日]黑本宣彦,陈水林译,《染色理论化学(上)》,纺织工业出版社,1981. P. 56—61.
- [2] 张壮余等,《染料应用》,高等教育出版社,1958. P60—64.
- [3] 汤鸿霄,《用水废水化学基础》,中国建筑出版社,1982. P. 740.
- [4] 上海市纺织工业局《染料应用手册》编写组:《染料应用手册》,纺织工业出版社,1984, (一). 13, (五). 21, (六). 32, (二). 4.
- [5] 陈荣圻,《染料化学》,上海市印染工业公司,1984. 69, 127, 168, 247, 325, 452.

[6] 周春隆:《酸性染料及酸性媒介染料》,化学出版社,1989.P26。
 [7] [美]T. M. 凯纳兹,李维音译:《水的物理化学处理》,清华大学出版社,1982.73-78。
 [8] Blederman G. R. The Hydrolysis of some Triposi-tive Ions. 1956. 75, 216-220。
 [9] Hahn H. and stumm w. Kinetics of Coagula-tion with Hydrolyzed Al(III). The Rate De-termining Step. J. Colloid Interface Sci, 1968, 28,134-144。
 [10] 马青山等:《絮凝化学和絮凝剂》,中国环境科学出版社,1988.49-52,76-103。
 [11] [苏]E. Д. 巴宾科夫,郭连起译:《论水的混凝》,中国建筑出版社,1982.10,27-28。

表 四种混凝剂对不同染料脱色的 pH 范围、最佳混凝剂用量及脱色率

项 目		Al ₂ (SO ₄) ₃ (mg/L)			FeSO ₄ (mg/L)			PAC (mg/L)			PFS(mg/L)		
		pH	Al ₂ O ₃	η%	pH	FeSO ₄	η%	pH	Al ₂ O ₃	η%	pH	Fe	η%
直接染料	1 直接耐晒枣红 G1	5~7	100	92	3~5	150	88	3~9	80	99	5~11	60	90
	2 直接耐晒翠兰 G1	5~9	120	98	5~9	100	80	3~9	100	99	7~11	70	95
	3 直接坚牢橙 S							4~8	120	95			
	4 直接锡利耐光兰 FGGL	5~7	100	80	7~9	120	48	4~9	100	97	3~8	70	96
酸性染料	5 强酸性湖兰 A	5~9	120	32	5~9	150	30	5~9	120	43	5~9	30	30
	6 强酸性红 3B	*	*	10	*	*	9	*	*	14	*	*	12
	7 弱酸紫红 2B	7~11	75	98	6~9	80	99	3~11	50	96	5~11	30	97
	8 弱酸深兰 GR							3~10	60	96			
	9 中性深黄 GL	7~11	80	35	7~11	60	30	3~7	40	65	3~11	20	45
	10 酸性媒染深黄 GG	3~5	70	21	5~7	70	35	3~9	70	26	7~11	40	44
阳离子染料	11 阳离子红 2GL	5~9	120	12	3~7	100	10	3~9	100	23	7~9	80	18
	12 碱性品红	4~8	80	40	3~7	40	52	3~9	30	67	5~7	30	43
活性染料	13 活性翠兰 KN-G	7~9	50	90	7~11	100	88	3~9	80	91	5~11	60	91
	14 活性黑 KN-B	6~10	120	85				3~11	120	90	4~10	50	89
	15 活性艳红 X-3B	*	*	20	*	*	18	*	*	21	*	*	32
硫化染料	16 硫化亮绿	5~11	70	98	5~9	60	96	3~9	40	97	3~7	40	89
	17 硫化黑	3~6	35	98	5~7	30	36				2~10	35	95
分散染料	18 分散红玉 SE-GFL							3~5	60	94			
	19 分散红玉 3B	4~7	55	97	5~9	40	98				2~10	30	97
	20 分散灰 RSL	3~6	50	80	6~9	40	91	7~12	80	96	2~10	40	95
还原染料	21 还原艳桃红 BBL	4~7	50	92	5~9	50	91				4~10	30	92
	22 还原棕 BR	5~10	50	95	5~8	40	98				5~11	30	97

* 强酸性红 3B 和活性艳红 X-3B 脱色率很低,与 pH 和混凝剂用量的变化无关。