

酸性染料染色废水的脱色及其回用

董永春 黄继东

(天津工业大学材料科学与化学工程学院,天津,300160)

摘要:使用还原型双组分脱色剂对酸性染料染色废水进行脱色处理,研究脱色剂用量、pH 值和时间对脱色反应的影响。将脱色后的染色废水回用于织物染色中,对染色织物的颜色特征和牢度作了比较。

关键词:酸性染料 染色废水 脱色 回用

中图分类号:TS 199 文献标识码:A

关于酸性染料染色废水的脱色处理的研究,可用传统的吸附絮凝技术^[1-3],也可用高级氧化技术,如使用 Fenton 试剂和高锰酸钾等氧化剂的普通化学氧化法^[4,5]以及以光化学反应为基础的光化学氧化法^[6]。此外,还有用特殊的微生物或细菌酶的生物法^[7,8],但反应速度慢,处理时间长及运行和回用成本高是其共同缺点。使用还原法对酸性染料染色废水脱色处理目前则尚未见报道,且处理后废水的回用技术^[9]缺乏系统研究。本文采用以含硫还原剂和氢化物引发剂为基础的稳定双组分还原反应系统,处理酸性染料染色废水,使其与其中的酸性染料发生还原脱色反应,优点是脱色剂用量少,反应快速,脱色率高,十分适用于酸性染料染色废水的脱色处理。并将还原脱色处理和染色工艺结合,把脱色后的染色废水又回用于下一次的染色中,可以重复使用其中的化学品如盐和助剂等,降低生产成本。

1 实验部分

1.1 染料与试剂

染料如表 1。脱色剂是由还原剂和引发剂按一定比例配制而成的无色液体,硫酸和硫酸钠均为化学纯。

表 1 染料名称和化学结构特征^[10]

染料名称	化学类属	分子量	-SO ₃ Na 数目	化学结构简述
酸性红 G	单偶氮染料	509.42	2	1 个苯环,1 个萘环 (C.I.18050)
酸性红 A	单偶氮染料	432.47	1	2 个萘环 (C.I.15620)
酸性嫩黄 2G	单偶氮染料	576.33	2	2 个苯环,1 个杂环 (C.I.18965)

1.2 材料与仪器

经前处理的纯羊毛机织物,723 分光光度计,pH25 型数字式 pH 计,超级恒温水浴,3890 型测色仪(Datacolor 公司)和 Y5718 型摩擦牢度试验仪等。

1.3 脱色方法

配制 0.5 g/L 的染料溶液 50 mL 作为模拟染色废水,调节 pH 值和温度至一定数值,加入一定量的脱色剂进行脱色反应,一般在 15 min 内反应完成。使用分光光度计在染料的最大吸收波长处测定脱色液的吸光度,并按下式计算脱色率: $D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$,其中 A_0 和 A 分别是脱色前后染料溶液的吸光度。

1.4 染色及测定方法

使用酸性染料以自来水为介质对羊毛织物进行染色,染色浴由规定浓度的酸性染料配制而成,浴比 1:30,元明粉(Na_2SO_4)的浓度为 10 g/L,并按图 1 染色工艺对织物进行染色,然后清洗和晾干。

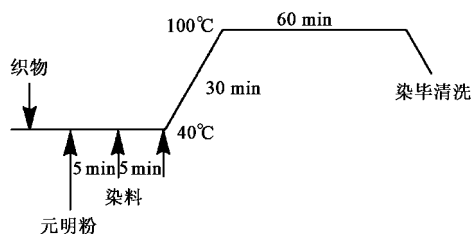


图 1 酸性染料的染色工艺

使用 3890 型测色仪测定织物试样的反射率 (R),然后利用 Kubeka - Munk 公式: $K/S (\text{Color Strength}) = (1 - R)^2 / 2R$ 计算试样的染色表面深度 (K/S)。皂洗牢度和摩擦牢度分别参照 GB/T 3921.4 - 1997 和 GB/T 3920 - 1997 进行测试和评级。

1.5 回用方法

用上述脱色法对染色残液进行处理,脱色完成后脱色液在室温下搅拌 30 ~ 60 min,使其中少量残存的脱色剂被空气中的氧气彻底氧化以免影响回用时染料的上染,然后静置沉淀,过滤得到回用水。最后以回用水为介质(不再添加元明粉)对织物进行染色,并测定其染色表面深度 (K/S)、皂洗牢度和摩擦

牢度,所使用的染料、染色工艺条件及测定方法完全与以自来水为染色介质时相同,并以自来水染色试样为参比,使用 3890 型测色仪测定回用水染色试样与自来水染色试样之间的色差。

2 结果与讨论

2.1 脱色剂

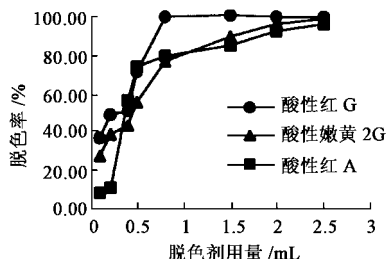
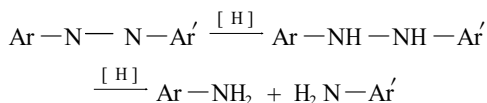


图 2 脱色剂用量对酸性染料脱色率的影响

在相同的条件下,3 种酸性染料的脱色率与脱色剂用量的关系如图 2 所示。在图 2 中,随着脱色剂用量的增加它们的脱色率逐渐升高。这说明脱色剂用量的增加有利于染料还原反应的进行。关于偶氮染料的还原反应,通常可用下式表示^[11]:



还原剂可以将其偶氮结构还原生成氢化偶氮 (Ar-NH-NH-Ar)^[12],进而形成无色的芳胺,也可能进一步反应得到更小的分子。染料分子中共轭系统结构遭到破坏,发生消色现象。在脱色剂用量不超过 1 mL 时,染料的还原反应较快,脱色率显著增加,而后继续提高脱色剂用量则增速渐缓,尤其以酸性红 G 为甚。在脱色剂用量较低时,酸性红 G 的脱色率比较高,而酸性红 A 的脱色率则处于较低水平,这与它们的化学结构和在水中的存在状态有着密切的关系。水溶性染料在水中的存在状态主要决定于缔合平衡和离解平衡。水溶性染料的缔合平衡^[13]为多个单分子染料 \rightleftharpoons 一个多分子缔合体,离解平衡^[13]为 $\text{DSO}_3\text{Na} \rightleftharpoons \text{DSO}_3^- + \text{Na}^+$ 。

通常酸性染料的分子量较大,共轭系统较长且平面性好,易形成分子缔合体(聚集态),溶液的胶体性质比较明显^[10,13]。此 3 种酸性染料均属于偶氮染料,尽管酸性红 G 和酸性嫩黄 2G 的分子量较高,但是由于含有两个磺酸钠基团而具有较高的水溶性,与之相反酸性红 A 虽然具有较低的分子量,然而只含有一个磺酸钠基团而具有较低的水溶性,另外其分子结构中有两个萘环,缔合性相对较强^[13],也限制其离解为染料离子。而染料的还原反应只能在水

相中进行,脱色剂仅能与离解后的染料相作用,所以缔合性低而水溶性好的染料则更容易与脱色剂反应而被还原。此外较高浓度的脱色剂的加入将会使其有更多机会与离解后的染料反应,使缔合平衡和离解平衡向解缔和离解方向进行,生成更多的染料离子并又被脱色剂所还原。

2.2 pH 值

表 2 pH 值与脱色率的关系

酸性红 G(0.5 g/L)		酸性嫩黄 2G(0.5 g/L)		酸性红 A(0.5 g/L)	
pH 值	脱色率 / %	pH 值	脱色率 / %	pH 值	脱色率 / %
3	90.66	3	95.57	3	91.80
5	96.53	5	94.05	5	92.56
7	99.65	7	95.39	7	91.67
9	99.89	9	96.88	9	90.72

注:脱色剂 2 mL;温度 25 ℃;时间 10 min。

表 2 中,虽然 3 种染料的脱色率随 pH 值变化的趋势略有不同,这主要与其分子结构特点有关,但是在中性(pH 值为 7)范围内它们的脱色率都比较高。这说明在中性范围内 3 种染料都较易与脱色剂发生还原反应。

2.3 反应时间

为了考察不同酸性染料的脱色反应速度,在相同的染料浓度(0.5 g/L)和其它条件下测定了染料溶液的相对吸光度(A/A₀)随时间的变化,结果如图 3。图 3 表明,在还原反应初期 3 种酸性染料的反应速度很快,但是当超过 1 min 时则明显减慢,尤其以酸性红 A 为甚。此外对于酸性红 G 和酸性嫩黄 2G,在 10 min 内其相对吸光度已接近于零,而酸性红 A 则不然,即使时间已达 15 min,其相对吸光度仍保持一定水平,说明前两者的反应速度明显高于后者,这主要决定于 3 种染料在化学结构、分子量、缔合性和水溶性等方面的差异。

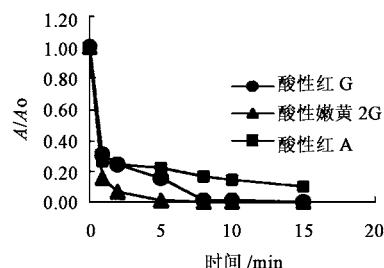


图 3 染料溶液的相对吸光度与脱色时间的关系

2.4 脱色废水的回用

为了研究脱色废水回用于织物染色中,采用 3 种染料(染色浓度 2% o.w.f),在相同的染色条件下,分别以自来水和回用水(脱色废水)为染色介质,使用常规染色工艺对羊毛织物进行染色,测定了在自来水和回用水中染色织物试样的染色表面深度

(K/S)、皂洗牢度、摩擦牢度和颜色参数,以自来水染色试样为参比进行比较得到两者之间的色差,列于表 3 和表 4 中。

表 3 染色试样颜色特征比较

染料	水介质	K/S	DL^*	Da^*	Db^*	DC^*	DH^*	DE^*
酸性红 G	自来水	31.68	1.0	0.4	-3.7	-7.9	-5.8	8.8
	回用水	26.33						
酸性嫩黄 2G	自来水	21.23	0.2	0.5	0.5	0.6	-0.5	0.8
	回用水	19.97						
酸性红 A	自来水	26.63	0.3	-6.4	-5.6	-7.2	-4.5	8.5
	回用水	22.45						

注: CIE 标准 D_{65} 光源, Datacolor 2.3⁺ 测色软件, 自来水染色试样为参比试样。

表 4 染色试样的染色牢度比较 级

染料	水介质	皂洗牢度		摩擦牢度	
		褪色	沾色	干摩	湿摩
酸性红 G	自来水	4	3/4	4/5	3/4
	回用水	3/4	3/4	4/5	4
酸性嫩黄 2G	自来水	4	4	5	4/5
	回用水	4	3/4	5	4/5
酸性红 A	自来水	2	2	4/5	3/4
	回用水	2	2	4/5	3/4

表 3 的数据显示,对于 3 种酸性染料,使用回用水的染色织物试样的染色表面深度都略低于使用自来水的染色织物试样,而且除酸性嫩黄 2G 之外,其它两种染料染色织物试样的艳度差(DC^*)、色相差(DH^*)和总色差(DE^*)都比较大。从表 4 可知,使用回用水的染色织物试样的皂洗牢度和摩擦牢度几乎等同于使用自来水的染色织物试样。这可以证明回用水中的染料还原分解残余物对这 3 种染料的上染性能有一定的影响,可能是对染料对羊毛纤维的吸附稍有阻碍作用,而且因染料而异,尤其对酸性红 G 和酸性红 A 较为显著;与之不同的是染色织物试样的染色牢度性能受到的影响却非常小,并未引起其发生明显变化。总之,脱色后的染色废水是可以重新使用的,但是其对染色性能和牢度的影响随染料而异,主要表现在染色织物颜色特征方面的变化,有望通过染料的选择和染色工艺的调整而达到可以接受的程度,尚待于进一步的研究。

3 结 论

1. 使用还原型脱色剂能够对酸性染料进行脱色处理。在其它条件一定时,随着脱色剂用量的增加染料的脱色率逐渐升高,在脱色剂用量不超过 1 mL 时,染料的还原反应较快,脱色率显著增加,而后继续提高脱色剂用量则增速渐缓,尤以酸性红 G

为甚。在脱色剂用量较低时,酸性红 A 的脱色率明显低于另外两种染料,这与它们的化学结构因素如分子量、芳环以及磺酸盐基团的数目和在水中的存在状态有着密切的关系。尽管对于个别染料,在偏碱性时可以获得更高的脱色率,但是中性时 3 种染料的脱色率皆超过 90%。在还原脱色反应初期,3 种酸性染料的反应速度很快,但是当超过 1 min 后则明显减慢,在相同的条件下,酸性红 G 和酸性嫩黄 2G 的脱色反应速度明显高于酸性红 A,通常在 10 min 内完成反应。

2. 关于脱色废水的回用,使用回用水的染色织物试样的染色表面深度都略低于使用自来水的染色织物试样,而且除酸性嫩黄 2G 之外,色差较大。而使用回用水的染色织物试样的皂洗牢度和摩擦牢度几乎与使用自来水的染色织物试样相同。这说明回用水中的染料还原分解残余物对这 3 种染料的上染性能有所影响,且因染料而异,但是染色织物试样的染色牢度性能受到的影响却非常小。如何减低脱色废水中的残余物对回用的影响,使之更好地被利用是下一步研究的重要课题。

参 考 文 献

- O. Marmagne et al. Color Removal from Textile Plant Effluents. American Dyestuff Reporter, 1996(4): 15.
- 朱利中等. 酸性染料废水的脱色方法研究. 水处理技术, 1998(5): 294 ~ 298.
- 贺启环等. 处理印染废水的复合混凝剂研究进展. 工业水处理, 2002(4): 1 ~ 4.
- 李华斌. Fenton 试剂与染料溶液的反应. 环境科学, 1999(3): 72 ~ 74.
- 徐向荣等. 高锰酸钾对染料废水的脱色研究. 环境化学, 2000(1): 57 ~ 60.
- 邓南圣等. Fe(III)-草酸盐络合物/ H_2O_2 /UV 体系对染料废水的处理研究. 水处理技术, 2002(1): 45 ~ 48.
- Hardin, I. R. et al. Decoloration of Textile Wastewater by Selective Fungi. Textile Chemists and Colorists & American Dyestuff Reporter, 2002(11): 38 ~ 42.
- Yuzhu Fu et al. Removal of C.I. Blue 29 from an Aqueous Solution by *Aspergillus Niger*. AATCC Review, 2001(1): 36 ~ 39.
- Kenneth Skelly. Water Recycling Rev. Prog. Coloration, 2000(30): 25.
- 编写组. 最新染料使用大全. 北京: 中国纺织出版社, 1996: 39 ~ 52.
- 钱国砥. 染料化学. 上海: 上海交通大学出版社, 1988: 73.
- 吴峰等. 三种偶氮染料降解历程在紫外-可见光谱上的表现. 环境化学, 2000(4): 348 ~ 351.
- 张社余等. 染料应用. 北京: 化学工业出版社, 1991: 79 ~ 84, 168 ~ 170.