

PAN-DCD 用于染料废水的脱色研究

王艳 高宝玉 于慧* 隋华*

(山东大学环境科学中心, 济南, 250100)

摘 要

本文以聚丙烯腈为高分子链, 用双腈二胺与聚丙烯腈大分子上的腈基改性, 制得含有多种活性基团的聚合物 PAN-DCD. 研究了 PAN-DCD 对活性染料、分散染料及酸性染料废水的脱色效果, 并初步探讨了其脱色机理. 实验结果表明, PAN-DCD 的脱色效果与染料的种类、废水的酸度以及脱色剂的用量有关. PAN-DCD 对染料颜色的去除率在 pH=3.0 和 pH=13.0 时达到极大值, 显示了它的两性特征. 脱色机理的研究结果表明, 聚合物分子中的胍胺结构与染料分子发生了化学作用, 通过静电键和分子间氢键的形成以及聚集作用, 将分布于水中的有色物质絮凝、沉降.

关键词: PAN-DCD, 脱色, 染料, 废水.

近年来, PAN-DCD 絮凝剂在国外发展迅速, 这是因为它们不仅能用于一般高分子絮凝剂所不能涉及的范围, 如含有溶解物质的污水, 同样适用于含有悬浮胶体的废水, 例如, 浸渍树脂和固化剂的掺和废水. 除此之外, PAN-DCD 絮凝剂还有一个很重要的特点, 即在不同 pH 范围内呈现不同的性质. 在酸性溶液中, 聚合物带正电荷, 呈阳离子性; 在碱性溶液中, 聚合物带负电荷, 呈阴离子性; 在中性溶液中聚合物同时带正电荷和负电荷而呈中性^[1]. PAN-DCD 与常规的有机高分子絮凝剂相比, 具有原料来源方便、工艺简单、无毒等优点.

本文合成了一种 PAN-DCD 絮凝剂, 并试图将其应用于染料废水的处理中, 以求得到较为满意的脱色效果.

实 验 部 分

1. 实验仪器及药品

Nicolet 5DX FT-IR 光谱仪, UV-3000 型紫外-可见分光光度计, 722 型分光光度计, pHS-2 型酸度计, J6-1A 六联搅拌机, 800 型电动离心沉淀器.

聚丙烯腈 (PAN, $\bar{M}=8.0 \times 10^4$)、二腈二胺 (DCD), 分析纯; 活性艳红染料 (K-2BP), 工业品; 分散红紫染料 (P-R), 工业品; 酸性深蓝染料 (A-B), 工业品; 其它试

* 山东大学实验中心.

剂均为分析纯。

2. PAN-DCD 的制备

丙烯腈均聚物 (PAN) 与二腈二胺 (DCD) 在 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中混合, 在碱性条件下, 升温至 100℃, 剧烈搅拌, 反应 4h 后用盐酸中和、水洗、干燥后为黄色粉末纯品。产率为 86.7%, 特性粘数为 $9.52\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ (二甲基亚砷溶液, 20℃)。

3. 红外光谱测定

采用美国 Nicolet 5DX FT-IR 仪, 分辨率 4cm^{-1} , 扫描频数 60, 用溴化钾做基质压片进行半定量测定, 样品与溴化钾之比为 1:35。染料样品和沉淀样品均在同样酸度条件下处理, 经离心、脱水、干燥后得到。

4. 紫外光谱的测定

采用日本 Shimadzu UV-3000 紫外-可见分光光度计测定。扫描范围 200—800nm。染料样品和沉淀样品处理后, 在同一酸度条件下测定。

5. 脱色实验方法

在浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 的单一染料溶液中定量加入 1.0% 的 PAN-DCD 碱溶液, 控制溶液的 pH 值, 先在转速 $120\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下搅拌 1min, 再在 $40\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下慢搅 10min, 静置 2min 后, 离心 5min, 取上层清液, 用 722 型光栅分光光度计在各个染料的吸收波长下测定吸光度 A, 以蒸馏水为参比。计算脱色率^[2]。

结 果 与 讨 论

1. pH 对脱色效果的影响

固定 PAN-DCD 的投加量为 $150\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 调单一染料溶液的 pH 值进行脱色实验。测定吸光度时, 考虑到介质的 pH 值可能对染料分子的结构有影响, 染料的吸光度在不同 pH 值下会有所不同, 所以均把处理前后的染料溶液调至同一 pH 值下进行测定。结果见表 1。

表 1 pH 对 PAN-DCD 脱色效果的影响

Table 1 Effect of pH on the efficiency of decolorization of PAN-DCD

pH	活性艳红 (K-2BP)	分散红紫 (P-R)	酸性深蓝 (A-B)	pH	活性艳红 (K-2BP)	分散红紫 (P-R)	酸性深蓝 (A-B)
1.0—1.5	91.5	95.5	95.0	6.0—8.0	3.0	3.2	6.4
2.0	92.4	97.1	96.5	8.5—9.5	32.6	35.5	9.8
3.0	94.5	96.3	95.1	10.0—11.0	20.2	47.3	3.5
4.0	88.6	74.5	80.0	12.0	36.8	55.9	15.2
4.5	26.5	71.0	57.0	13.0	41.5	76.7	16.3
5.0	4.1	11.1	17.0				

从表 1 中可以看出, PAN-DCD 对活性染料 K-2BP、分散染料 P-R、酸性染料 A-B 都

具有两个较好的脱色区,一个是在 $\text{pH} < 4$ 的酸性介质中;另一个是在 $\text{pH} > 9$ 的碱性条件下;而在 $\text{pH} = 5-8$ 的范围内脱色效果较差.这是因为聚合物分子中分别含有酸性基团

—COOH 和碱性基团 $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$, 在 $\text{pH} = 5-8$ 时,这两种基团分别转变为 —COO^- 和 $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{—C—NH}_3^+ \end{array}$, 聚合物形成内盐,水溶性极差,因此它不具有脱色效果.

在酸性介质中 ($\text{pH} < 4$), 聚合物分子含有少量的 $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{—C—NH}_3^+ \end{array}$, 使得聚合物微带正电. 对于水溶性差的分散染料, 聚合物大分子通过吸附、架桥、电中和作用使水中的染料颗粒聚集、沉降, 从而达到脱色的目的. 对于活性染料和酸性染料, 其水溶性较好, 在处理的水中不存在大量的悬浮颗粒. 因此, 大分子与染料分子之间不可能发生吸附、架桥或电

中和作用, 脱色的原因很可能是聚合物中带正电的 $\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{—C—NH}_3^+ \end{array}$ 与染料分子之间形成化学键, 导致产物不溶于水, 彼此聚集, 发生沉降, 从而使染料分子从水中脱除下来.

在碱性介质中 ($\text{pH} > 8.5$), 聚合物呈现阴离子性. 对分散染料颗粒仍存在着强烈的吸附、架桥作用, 但不存在电中和的协同作用. 因此, PAN-DCD 在碱性条件下对分散染料的脱色效果不如在酸性介质中的脱色率高. 对于活性染料和酸性染料、聚合物分子之间、聚合物与染料分子之间主要是靠氢键彼此连结、聚集, 发生沉降而脱色. 但由于形成氢键的数量有限, 作用力较弱, 因此, 脱除下来的染料分子不如在酸性介质中的多. 尤其在 $\text{pH} = 10-11$ 时, PAN-DCD 分子之间形成了较多的氢键, 使得其脱色效果较差; 而当 $\text{pH} < 9.5$ 或 $\text{pH} > 11$ 时, PAN-DCD 分子中的 —NH_3^+ (少部分), CN^- 或 —NH_2 分别起作用, 使得 PAN-DCD 的脱色效果稍好. 但总的来讲, 在碱性条件下 PAN-DCD 对可溶性染料的脱色率较低.

2. PAN-DCD 用量对脱色效果的影响

本实验用 HAc-NaAc 缓冲体系调溶液的 $\text{pH} = 3.3$ 左右, 测定 PAN-DCD 用量对单一染料溶液脱色效果的影响. 结果见图 1. 由图 1 可见, 对于分散染料, 当 PAN-DCD 用量为 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 其脱色率已达 50%; 当投加量增至 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 脱色效果最好 (脱色率为 100%), 继续增加 PAN-DCD 用量, 对分散染料的脱色效果稍有下降. 当投加量增至 $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 脱色率仍在 90% 以上. 这说明 PAN-DCD 使分散染料颗粒从水中脱除下来的主要原因是大分子 (PAN-DCD) 与染料颗粒之间的吸附、架桥作用, 而电中和作用只是一个较微弱的协同作用而已.

对于活性染料 (K-2BP) 和酸性染料 (B-A), PAN-DCD 的脱色效果稍差一些. 当投加量为 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 对活性染料和酸性染料的脱色率分别为 75% 和 88%, 水中 PAN-DCD 的含量达 $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 时, 这二者的脱色率才接近 100%; 随着 PAN-DCD 量的增加, 直至 $800\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, K-2BP 曲线与 A-B 曲线仍基本保持平直, 脱色率并不下降. 我们认为对于水溶性染料 (K-2BP, A-B), 溶液中不存在大量的悬浮颗粒, 脱色剂大分子不可能通过吸附、架桥或电中和作用使溶液脱色, 而脱色的原因则是由于聚合物分子与染料分子之间发

生化学作用导致的,这将在以后的分析中得到证明。

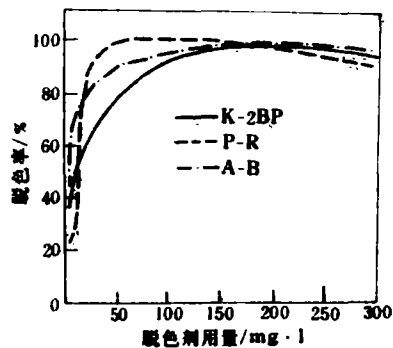


图1 PAN-DCD用量对脱色效果的影响

Fig. 1 The effect of amount of PAN-DCD on the efficiency of decolorization

3. PAN-DCD与 $MgCl_2$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、PAC、 $FeSO_4$ 脱色效果比较

在染料废水的处理中, $MgCl_2$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、PAC、 $FeSO_4$ 是常用的脱色混凝剂,比较PAN-DCD与这几种混凝剂对活性艳红(K-2BP)染料的脱色效果,实验结果见表2。

表2 不同脱色剂的脱色效果比较

Table 2 Comparison of the efficiency of decolorization of decolorants

脱色剂	$MgCl_2$	$Al_2(SO_4)_3$	PAC	$FeSO_4$	PAN-DCD
最佳脱色率/%	98	12	80	95	98
最佳pH值范围	12.5	5—6	5.5—6.5	9—10	3.0—3.5
脱色剂用量/ $mg \cdot l^{-1}$	400	800	1200	1000	200

从表2结果可以看出,对于较难处理的活性艳红染料废水(浓度为 $100mg \cdot l^{-1}$),PAN-DCD聚合物在 $pH=3.0-3.5$ 的范围内,用量最少,脱色效果比其它混凝剂的脱色效果好。

4. 脱色机理初探

4.1 紫外-可见光谱分析

对三种单一染料废水分别经PAN-DCD进行脱色处理(脱色率超过98%),放置一段时间后,再用UV-3000紫外-可见分光光度计测定其紫外-可见区域内吸收情况,结果表明:在200—800nm波长范围内,均未出现染料分子的特征吸收峰,溶液亦无色,这说明处理后的溶液中已不存在染料分子。

将处理废水产生的有色沉淀重新溶解后,得到与原染料溶液相同的颜色(调至同一pH值),以K-2BP为例,测定其紫外-可见吸收光谱,如图2。图2中有色沉淀曲线与原染料曲线的形状和吸收峰位置基本一致,由此可见,该有色沉淀的发色基团即为染料分子的发色基团($-N=N-$),染料的分子结构并未被破坏。

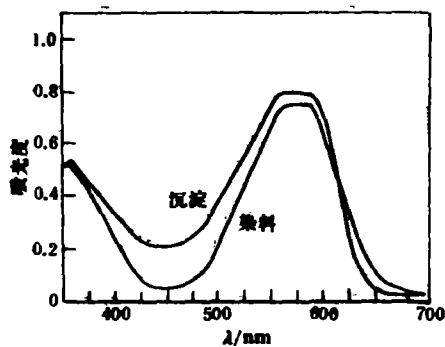


图 2 有色沉淀与活性艳红染料的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 The UV spectrogram of reactive red dye and red sediment

4.2 红外光谱分析

PAN-DCD, 活性艳红染料 (K-2BP) 以及废水处理产生的有色沉淀三者的 IR 谱如图 3 所示。

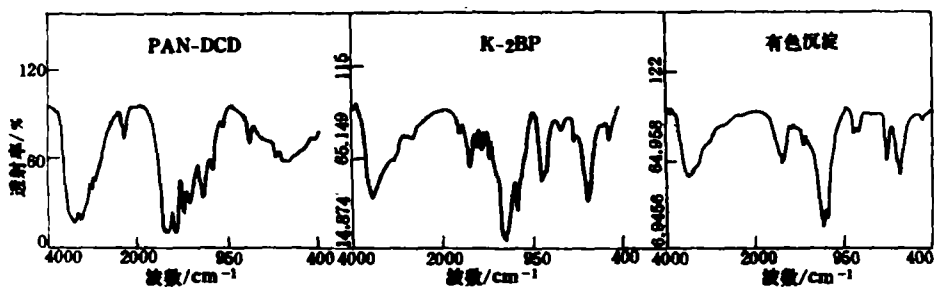
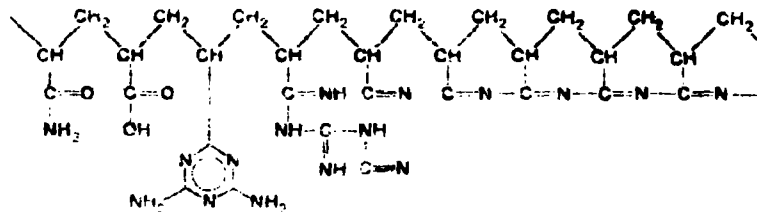


图 3 PAN-DCD, K-2BP 和有色沉淀的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of PAN-DCD, K-2BP and red sediment

从图 3 可以判断出 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ (胍胺) 和脘的结构, 证明了 PAN-DCD 的大分子结构和文献 [1] 所述一致, 如下所示:



从活性艳红 K-2BP 和有色沉淀的红外谱图上可以看到 N—H, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{Cl}$ 以及环己烷等特征吸收峰. 比较 K-2BP 与有色沉淀的 IR 谱, 发现 K-2BP 的 N—H 伸缩振动峰在 3466cm^{-1} , 而有色沉淀的 N—H 伸缩振动峰在 3451cm^{-1} , 并且峰形较宽; N—H 变形振动峰则由 1629cm^{-1} (K-2BP) 移向 1644cm^{-1} (有色沉淀); 原染料中 $-\text{SO}_3^-$ 的特征吸收峰在 1210cm^{-1} , 经 PAN-DCD 处理后得到的有色沉淀其 $-\text{SO}_3^-$ 峰位低移至 1157cm^{-1} . 同时, 在有色沉淀的谱图上我们找到一些染料谱图 (K-2BP) 中未出现的但与 PAN-DCD IR 谱相似的吸收峰, 如 2200cm^{-1} 处的微弱的吸收峰为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的吸收峰, 1680cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 这证明有色沉淀中含有大分子 PAN-DCD 的结构.

综上所述, 我们认为 PAN-DCD 分子中的胍胺结构与活性艳红分子中的 $-\text{SO}_3^-$ 之间形成静电键, 同时分子间亦形成少量氢键, 通过静电键和氢键的作用使分子彼此聚集, 发生沉降.

参 考 文 献

- [1] Ulrich G, Klaus D. 1986. Reaction Products of Polyacrylonitrile with Dicyandiamide. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **141**: 2287
- [2] 高宝玉, 滕素玲. 1993. 氯化镁用于染料废水的脱色研究. *山东大学学报*, **28** (3): 327—335

1994 年 9 月 20 日收到.

STUDY ON DECOLORATION OF THE WASTEWATER CONTAINING DYE WITH PAN-DCD

Wang Yan Gao Baoyu Yu Hui* Sui Hua*

(Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan, 250100)

ABSTRACT

The polymer PAN-DCD containing several active groups is prepared by reaction of polyacrylonitrile with dicyandiamide, and is used to treat wastewater containing single dye. The experimental results show that the efficiency of decoloration with PAN-DCD relates to the type of dyes and depends on the pH value of wastewater and the dosages of PAN-DCD. It shows the polyampholytic properties of PAN-DCD that the color removal ratio is risen to a maxima when the pH value of wastewater is equal to either 3.0 or 13.0. The mechanism of decolorization reaction indicates that the chemical reaction of the dye (K-2BP) in the wastewater with cyanoguanidine in PAN-DCD structure occurs by electrostatic bonding and hydrogen bonding. The bonding and aggregation lead to flocculation and sedimentation of the dyes in wastewater.

Keywords: polyacrylonitrile-dicyandiamide, decoloration, dye, wastewater.

* Experimental Center Shandong University.