

阴离子染料酸性大红 GR 水溶液的脱色及反应机理*

魏美燕 陈润铭** 熊 亚

(中山大学化学与化学工程学院, 广州, 510275)

摘 要 以阴离子染料酸性大红 GR 为代表, 采用十二胺做助剂, 硫酸铝做混凝剂对其水溶液进行脱色处理, 研究了助剂、混凝剂投加量、pH 值及其盐效应等的影响. 通过电导率、丁达尔效应和 IR 谱图分析其脱色机理: 阴离子染料在水溶液中与十二胺之间发生化学反应, 靠氢键和静电键结合, 使染料微粒聚集成胶体, 再与硫酸铝混凝剂作用产生沉淀.

关键词 酸性大红 GR, 脱色, 阴离子染料, 废水.

染料品种众多, 结构各不相同, 不同的絮凝剂对其废水会有不同的脱色效果. 活性、酸性染料等具有一 SO_3Na 基团的水溶性阴离子染料被广泛用于纺织、印染业, 含此类染料的废水的排放量与日俱增, 其脱色处理方面存在的问题也愈来愈严峻.

本文结合阴离子染料含有一 SO_3Na 分子结构的特点, 使用硫酸铝为混凝剂、十二胺为助剂来处理此类废水, 考察其脱色性能, 另外, 利用十二胺与酸性大红 GR 之间的化学作用, 通过丁达尔效应实验、电导实验和 IR 光谱的分析, 深入研究了带有胺基的链烃对含有磺酸基的阴离子染料的脱色机理.

1 实验部分

1.1 IR 样品的制备

酸性大红 GR 与十二胺的反应产物 (摩尔比为 1:1 的酸性大红 GR 与十二胺定量混合) 经过滤、洗涤、烘干后为红色粉末状结晶, 用 FT-R 傅立叶变换红外光谱仪测定其红外光谱.

1.2 实验方法

取 $150\text{mg} \cdot \Gamma^{-1}$ 含酸性大红 GR 的模拟染料废水 50.0ml 加入十二胺 ($1.25\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$) 溶液, 搅拌 5min , 再加入 20% 的硫酸铝溶液, 继续搅拌, 并逐滴加入稀氢氧化钠溶液, 调节 pH 值, 搅拌 10min 静置沉降, 取上层清液过滤, CARY-100 紫外可见分光光度计 (美国瓦里安公司) 测其在 509.00nm 处的吸光度, 计算模拟废水的脱色率 $R\%$.

$$R\% = (1 - A/A_0) \times 100\%$$

式中, A_0 , A 分别为脱色前后染料废水的吸光度.

1.3 十二胺与酸性大红 GR 反应产物的丁达尔 (Tyndall) 效应实验

在自制的暗箱内进行丁达尔效应实验. 自制暗箱用硬纸盒做成, 内置两支试管, 一支盛有酸性大红 GR 与十二胺 (摩尔比为 1:1) 定量混合液 (已搅拌均匀), 另一支盛有酸性大红 GR 溶液; 箱的两侧各有一个直径为 1cm 的圆孔, 小手电筒发出的光束通过小孔照射在试管上, 从暗箱前边开的长方形窗观察现象.

1.4 十二胺与酸性大红 GR 的反应

取浓度为 $150\text{mg} \cdot \Gamma^{-1}$ 的酸性大红 GR 溶液 50ml 置于 100ml 的烧杯中, 在磁力搅拌器作用下, 将 $1.25\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$ 的十二胺逐滴加入, 用 DDB-6200 型电导率仪测定溶液电导率的变化, 在 pH 值分别为 5.5、6.5、7.0 三种情况下进行试验.

2004 年 6 月 28 日收稿

* 国家自然科学基金资助项目, 编号: 20277046 广东省自然科学基金资助项目, 编号: 04009713 ** 通讯联系人,

E-mail cescm@zsu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 十二胺、硫酸铝用量对脱色效果的影响

图 1 表明，当十二胺的用量在 2.0ml 时，即十二胺的投入量与模拟废水中酸性大红 GR 的摩尔比为 1:1 时，经过絮凝沉淀后，其脱色率达到最高值，再提高十二胺的用量，脱色率基本保持不变。

硫酸铝混凝剂实验结果（见图 1）表明，加入 2.0ml 20% 的硫酸铝时，处理含 50ml 150mg·l⁻¹ 含酸性大红 GR 和 50mg·l⁻¹ 十二胺助剂的染料废水，脱色率已经达到最大值，增加其用量，脱色率不再变化。

2.2 pH 值及无机盐的含量对脱色率的影响

由图 2 可见，最佳脱色效果在 pH 为 6.5—7.7 之间，脱色率都达到 98% 以上。在弱酸弱碱条件下，十二胺主要以 -NH₃⁺ 和 -NH₂ 的形式存在。酸性大红 GR 是一种水溶性很好的染料，在水中不存在大量的悬浮颗粒，因此，有机絮凝剂与染料分子之间不可能发生吸附架桥和电中和作用。根据文献 [1, 2] 可以推测，脱色的原因很可能是有机絮凝剂中的 -NH₃⁺ 和 -NH₂ 与染料分子上的 SO₃H 形成静电键和氢键，从而形成悬浮态颗粒，在硫酸铝混凝剂的作用下，彼此聚集发生沉降，从而使染料分子从水中脱除下来。

实验数据表明，硫酸钠和氯化钠对脱色实验几乎没有影响，说明无机盐对脱色过程不存在盐效应。

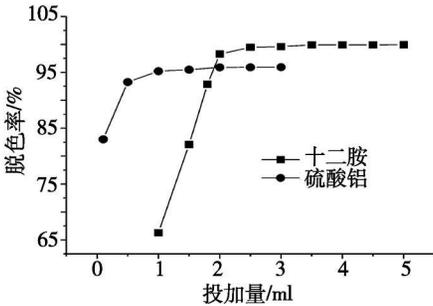


图 1 十二胺和硫酸铝用量对 222 脱色率的影响

Fig 1 Effect of dodecyl amine and aluminum sulfate amount on the decolorization rate

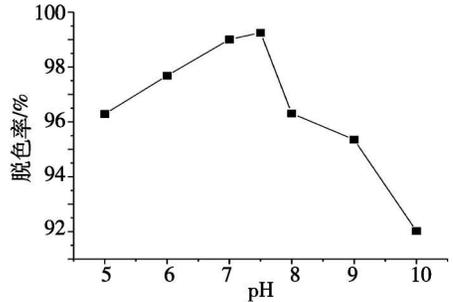


图 2 pH 值对脱色率的影响

Fig 2 Effect of the different pH value on the decolorization rate

2.3 脱色机理的探讨

2.3.1 丁达尔 (Tyndall) 效应实验

实验结果证明：酸性大红 GR 溶液为真溶液，在十二胺的作用下，染料微粒聚集形成了胶体。

2.3.2 电导实验

电导实验的曲线图（图 3）可以看出，在电导滴定过程中，电导率最初下降，到达转折点之后稍有回升，这说明二者之间可以聚集，存在一个等电点。在等电点处，十二胺的用量约为 4.0ml 十二胺与酸性大红 GR 的摩尔比为 2:1。通过实验我们知道在十二胺的用量为 2.0ml 时就达到了很好的絮凝脱色效果，这说明在十二胺与酸性大红 GR 的摩尔比为 1:1 时，十二胺与染料离子相互作用之后的产物就达到了胶体颗粒的大小，可以被硫酸铝很好的絮凝沉降。

2.3.3 R 实验

从十二胺、酸性大红 GR 以及两者之间反应产物的红外光谱图特征吸收峰波数如表 1 所示。

由 R 谱图可得出，反应前后特征基团氨基和磺酸基的位移都发生了移动，从特征基团在

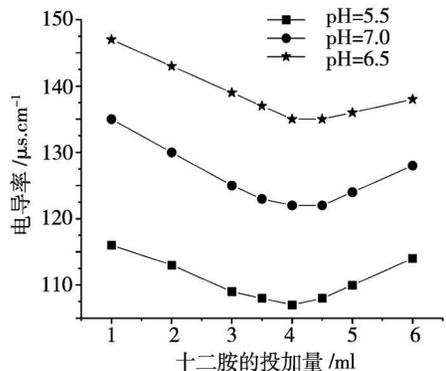


图 3 不同 pH 值下十二胺的体积及对应的电导率

Fig 3 Relationship between conductivity and volume of dodecyl amine solution at the different pH values

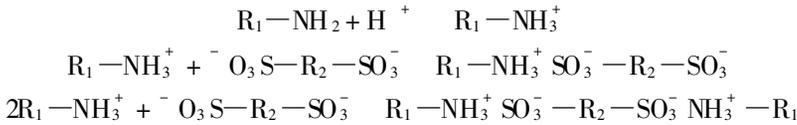
反应前后的吸收峰频率变化的情况分析, 频率的变化在 17—66 个波数之间^[3], 说明十二胺中的氨基和染料酸性大红 GR 中的磺酸基形成了氢键和静电键, 导致了特征吸收峰产生位移.

表 1 IR 谱图中特征基团吸收峰波数
Table 1 IR spectrum wavenumber of the characteristic groups

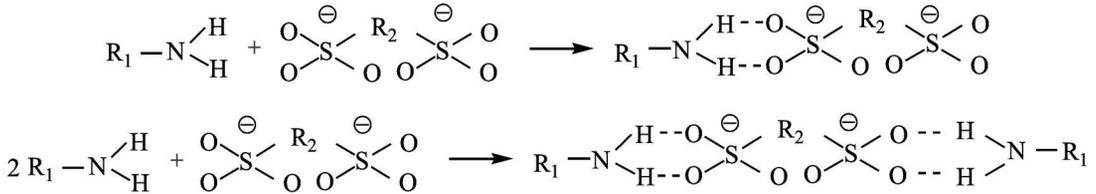
振动类型	- NH ₂		振动类型	- SO ₃ ⁻	
	反应前波数 /cm ⁻¹	反应后波数 /cm ⁻¹		反应前波数 /cm ⁻¹	反应后波数 /cm ⁻¹
伸缩振动	3429.4	3452.0	伸缩振动	1054.1	1037.5
变形振动	1615.0	1639.5	伸缩振动	1128.8	1110.5

其反应模式如下:

(1) 静电键的作用



(2) 氢键的作用



式中, R_1-NH_2 代表十二胺, $^-O_3S-R_2-SO_3^-$ 代表酸性大红 GR.

通过静电键和氢键的共同作用, 染料分子与十二胺反应生成新的聚集体, 其聚集体的直径增大, 已经具备胶体微粒的特性, 然后在混凝剂硫酸铝的作用下, 彼此聚集, 发生沉降, 从而达到有效脱色目的.

3 结 论

(1) IR 谱图分析表明, 十二胺与含磺酸基的水溶性染料靠氢键和静电键的共同作用生成新的聚集体, 丁达尔效应实验表明生成的聚集体是胶体微粒.

(2) 电导实验表明, 十二胺与酸性大红 GR 的摩尔比为 2:1 时可得到等电点的聚集体. 而脱色实验中, 十二胺与酸性大红 GR 的摩尔比为 1:1 时就达到了很好的脱色效果, 说明形成的新的聚集体仍带有负电荷.

参 考 文 献

- [1] Takagishi T, Shibano M, Binding of Methyl Orange and Homologues by Powdered Nylon 612: Peculiar Temperature Dependence on the Binding. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1987, 25: 2585
- [2] Takagishi T, Hosokawa T, Binding of Methyl Orange and the Hydrophobic Fluorescent Probe 2-(2-Toluidinyl)naphthalene-6-sulfonate by 2-Dialkylaminoethyl Methacrylate-N-vinyl-2-pyrrolidone and Related Copolymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1989, 27: 1925
- [3] 陈润铭, 何炜光, 朱锡海, 阳离子染料废水的脱色方法及其机理的研究. *环境化学*, 1994, 13 (2): 166

DECOLORIZATION AND MECHANISM OF REACTION FOR THE WASTEWATER CONTAINING ANIONIC DYES

WEI Meiyun CHEN Runming XIONG Ya

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275)

ABSTRACT

In this paper, we selected acid brilliant red GR as a typical anionic dye. Its water solution was decolorized using dodecylamine as an assistant agent and aluminum sulfate as a flocculant. The influences of the dosage of dodecylamine and aluminum sulfate, pH value and salt effect were studied. By measuring the conductivity during the treatment process and analyzing IR spectrum, the results indicated the mechanism of the decolorization. The chemical reaction of anionic dyes and dodecylamine occurred in the water solution, they were combined by hydrogen bonding and electrostatic bonding. The bonding leads the dye particles to assemble and to form colloid, then the colloid was flocculated by aluminum sulfate.

Keywords acid brilliant red GR, decolorization, anionic dyes, wastewater

《环境化学》征稿简则

《环境化学》(双月刊)是中国科学院生态环境研究中心主办的学术性刊物,国内核心期刊。自1982年创刊以来,为推动我国环境化学学科的发展,促进国际学术交流,发挥了重要作用。迄今为止,《环境化学》是我国环境化学学科的唯一科技期刊。

《环境化学》主要刊登我国环境化学领域具有创新性的研究和技术成果,以及国外环境化学研究趋势。范围涉及大气、水体、土壤、生态、工程等各个层面,包括大气、水和土壤环境化学、环境分析化学、污染生态化学、污染控制和绿色化学等方面。

来稿要求及注意事项如下:

1. 论文的成果要有创新,数据可靠,文字精炼(一般不超过8000字)。A4纸打印,一式两份。
2. 稿件要附有中英文摘要,图表要有中英文题目。表格排三线表。
3. 来稿请使用法定计量单位,文中计量单位用符号表示,如h(小时); $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (毫克/升)等,具体可参考本刊。
4. 文献采用顺序编码制,未公开发表的资料请勿引用。
期刊文献:作者(列出前三人,后加“等”或“et al”中外文都要姓前名后),论文名(外文题目首字母大写),期刊名(外文要斜体),年,卷(期):页码(起一止)。
书籍文献:作者,书名,出版地:出版单位,年,页码(起一止)。
专利文献:专利人,题名,国家,专利号,时间。
文集文献:作者,论文名。见(in):编者,文集名,出版地:出版单位,年,页码(起一止)。
5. 投稿文责自负,切勿一稿两投。编辑部可对文稿做文字和编辑技术上的修改和删节。
6. 作者在投稿到本刊三个月后,如未收到本刊答复,可将稿件改投它刊。投稿无论是否发表恕不退原稿,请作者自留底稿。
7. 论文发表前1—2个月寄送作者校样并收取版面费。
8. 刊出论文将提供给有关的文献检索刊物和光盘出版机构。作者著作权使用费与本刊稿酬一次付给。如作者不同意,请在来稿时声明,本刊作适当处理。
9. 投稿请写明单位及详细地址,邮编,电话和电子邮件地址。
10. 来稿请寄:北京2871信箱《环境化学》编辑部(北京市海淀区双清路18号,中国科学院生态环境研究中心);邮编:100085;电话010-62923569;E-mail: hjh@mail.rcees.ac.cn