

## 治理技术

# 一种新型的染料废水脱色混凝剂

张雪馨 游瑞生\* 李卓美 何伟光

(中山大学高分子研究所)

(中山大学化学系)

**摘要** 亲水性染料废水用化学絮凝法处理效果较差。针对活性染料含有磺酸基的特点,对双氰胺-甲醛缩合物进行改性,获得一种分子量和电荷密度均可调节的阳离子聚合物 MG。对 MG 的特性进行表征,研究不同性能 MG 在活性艳红 X-3B 的脱色净化中多种影响因素的规律,表明 MG 是一种性能稳定,有应用前景的染料废水处理剂。

**关键词:** 化学絮凝法;活性染料;双氰胺-甲醛缩合物;脱色净化。

目前,印染业趋向于使用着色力强的亲水性活性染料,这种亲水性染料用化学絮凝法和生化法处理,效果均较差,成为亟待解决的问题。针对活性染料含有磺酸基的特点,应选用阳离子型聚电解质混凝剂。实践发现染料固色剂——双氰胺-甲醛缩合物对活性染料有一定的脱色效果,但形成的絮团细小,较难澄清,估计是分子量不够高所致。本文引入能增加分子量的改性剂,通过改变合成条件和改性剂含量,获得分子量和电荷密度均可调节的新型阳离子型聚合物 MG。MG 在合适条件下对活性艳红 X-3B 的脱色率达 96% 以上,对酸性染料,分散染料和直接染料等溶解性大的染料也有良好的脱色效果。MG 制备工艺简单,性能稳定,原料全部国产,无毒,是一种有开发前途的新产品。

## 一、实验部分

### 1. MG 的合成和纯化

双氰胺、甲醛和改性剂在一定酸度下,90℃ 进行反应,反应时间视所用配方和所需性能而定,制得凝胶状产物,固体含量约 45%,把定量产物溶于蒸馏水中,用 2# 培结

漏斗过滤,滴入丙酮中沉淀,干燥后为纯化样品,作 MG 表征用。

### 2. MG 的表征

(1) 红外光谱 (IR) 的测定: 纯化样用 KBr 压片,用 5DX 型傅立叶变换红外光谱仪测定。

(2) 特性粘度  $[\eta]$  (mL·g<sup>-1</sup>) 的测定: 30±0.1℃ 恒温下,乌氏粘度计用稀释法求  $[\eta]$ 。0.04mol/L NaCl 溶液为溶剂。

(3) 电荷密度  $\rho$  (C·mg<sup>-1</sup>) 的测定: 用标定酯化度为 94.7% (标定物: 十六烷基吡啶氯化铵) 的聚乙烯醇硫酸钾 (太原化工学院产品) 对 MG 进行胶体滴定<sup>[1]</sup>, DDS-11A 型电导仪作滴定终点确定。

### 3. MG 对染料的脱色混凝试验

在 1000ml 染料溶液中滴入定量的 1% MG 溶液,控制 pH 值,90r/min 的恒速搅拌 15min,放置 3min,离心 5min,取上层脱色液用 752 型分光光度计测 510nm 的透光率  $T$  (%),以此表示脱色效果,蒸馏水作  $T$  的参比。

\* 现在广州石油总厂工作。

## 二、结果和讨论

### (一) MG 的表征

#### 1. MG 阳离子聚电解质特性的表征

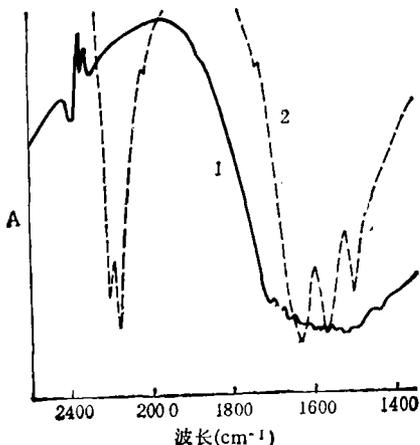
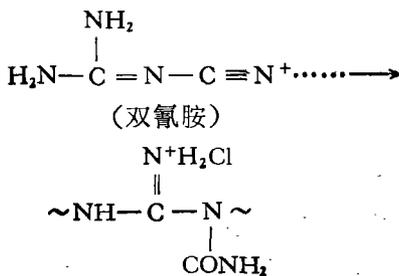


图 1 红外光谱图

1. 21#MG; 2. 双氰胺

(1) MG 的红外光谱图(见图 1)没有显示原料双氰胺的—CN 基峰(2200cm<sup>-1</sup>)和脲特性峰(2160cm<sup>-1</sup>), 却出现亚胺盐吸收峰(1720cm<sup>-1</sup>)和酰胺基特性峰(1530cm<sup>-1</sup>), 说明在 MG 合成反应中,—CN 被水解成酰胺基, 赋予 MG 有吸附功能, 而亚胺盐基使 MG 带正电荷, 示意如下:



(MG 主链的主要结构之一)

(2) MG 可与带负电荷的聚乙烯醇硫酸钾形成复合物沉淀, 说明 MG 带正电荷。

(3) MG 水溶液的粘度曲线形状显示聚电解质特征(图 2 曲线 1), 加入盐 (NaCl) 则聚电解质效应被压抑, 当盐浓度达 0.03mol/

L 后, MG 溶液的粘度行为已与非离子型聚合物相同。

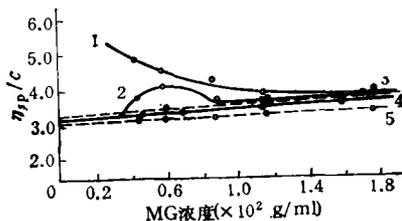


图 2 21# MG 的粘度曲线(30°C)

1. 无盐; 2. 0.02mol/L NaCl; 3. 0.03mol/L NaCl; 4. 0.04mol/L NaCl; 5. 0.05mol/L NaCl

#### 2. 分子量表征

用动态渗透压法测定 MG 的数均分子量( $\bar{M}_n$ )<sup>[2]</sup>, 发现与  $[\eta]_{0.04\text{mol/L}}$  的顺序相同(表 1), 这顺序也与反应时间所预期结果相一致(表 2)。由于  $[\eta]$  易测定故采用  $[\eta]_{0.04\text{mol/L}}$  作为 MG 分子量的表征。

表 1 MG 的分子量测定

样品	C <sub>NaCl</sub> (mol/L)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^{-4}$ )	$[\eta]_{0.04\text{mol/L}}$ (ml·g <sup>-1</sup> )
2#	0.04	3.67	4.93
	0.05	3.67	4.88
16#	0.04	3.35	3.35

### (二) MG 特性与其合成条件关系

MG 的分子量和电荷密度是其性能的两个重要表征参数, 而这两个参数在相同反应温度和酸度下, 与改性剂用量及反应时间直接相关(表 2), 显然加入改性剂可提高产物分子量, 随着反应时间增长, 提高的效果较明显。然而, 反应时间也不宜太长, 它会导致交联反应使产物成为水不溶性(表 2 的 3#)。提高改性剂用量与加长反应时间等效。改性剂为非离子型化合物, 引入到 MG 分子链后会使电荷密度下降, 但因引入量不多,  $\rho$  值下降的幅度并不大。

### (三) MG 对活性艳红 X-3B 的净化混凝效果

聚电解质作为混凝剂具有很多优点<sup>[4]</sup>,

表 2 MG 样品特性(双氰胺、甲醛用量均相同)

样 品	改性剂 (mol)	反应时间 (h)	$[\eta]_{0.04\text{mol/L}}$ ( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{C} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	测 $\rho$ 时溶液的 pH 值*
20# (双氰胺-甲醛聚合物)	0	6	2.90	0.28	5.50
18#	0.10	3.5	2.43	0.24	5.50
16#	0.10	5.5	3.35	0.24	5.69
21#	0.10	6	4.06	0.23	5.55
2#	0.10	8.5	4.93	0.28	5.50
3#	0.10	12.0	$\infty$	—	—
35#	0.15	2	3.17	0.25	4.90
36 <sup>1</sup>	0.20	1	3.60	0.22	5.58

\* pH 值采用 2D-84 型数学式离子计测定

如沉淀的絮团较大易分离,污泥量少,化学计量低等。然而,聚电解质的分子量、电荷密度、混凝条件、投药量对混凝效果的关系是复杂的。因此,评选一种新的聚电解质的混凝性能,必须对上述关系进行探讨。

1. 最佳投药量

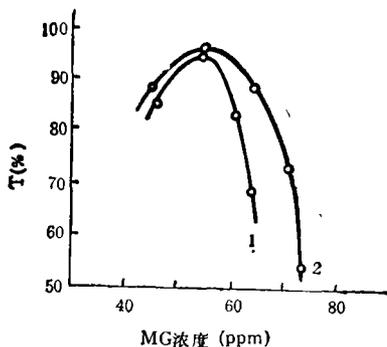


图 3 MG 投药量与脱色关系

X-3B 为 40ppm; pH = 6.10 1——18#MG;  
2——21#MG

图 3 选用  $\rho$  值相近而分子量不同的样品,测定了脱色效果,显示净化效果均存在一最佳投药量,这是聚电解质絮凝剂的一般规律。它是电性作用和吸附作用的综合结果。当 MG 用量小于最佳投药量时,不能将全部染料分子复合而凝聚,但 MG 用量过多时,凝聚的复合物吸附过剩 MG 而重新带上正电荷,因静电相斥再呈现分散稳定状态,  $T$  便减小。

2. pH 的影响

图 4 表示混凝时溶液的 pH 值增加,最

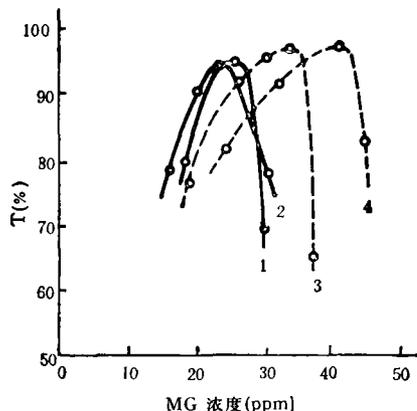


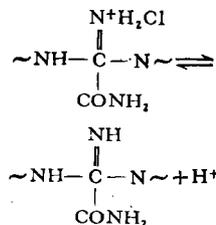
图 4 不同 pH 值下 MG 的投药量与脱色关系

X-3B 为 34.5ppm

20#Y: 1. pH = 2.70; 3. pH = 7.16

21#MG: 2. pH = 2.80; 4. pH = 9.30

佳投药量相应增加,说明最佳药量与 MG 的电荷密度确有密切关系,这是电性作用的重要特征。因为 MG 分子链上正电荷来自亚胺盐基,当 pH 值增加时,会被中和而降低电性,即下式平衡向右移动,



故 pH 值增加必导致最佳药量增加。表明 MG 的脱色效果受 pH 的影响是显著的。在相同 pH 时, MG 的最佳药量比没有改性剂的 20# Y 为低,符合文献[3]报道的阳离子聚合物投药量的最佳浓度随分子量增加而下降的规律。

最佳 pH 值与 MG 的分子量有关,分子量越大,最佳 pH 值越高(图 5)。高分子物分子量较小的分子链的柔顺性也小,电荷密度的改变对分子形态影响不大,故 18#MG 的脱色效果对 pH 的敏感性不大。同样,分子量大的 MG 受 pH 影响大,使其起凝聚的 pH 值范围变窄。但为何 MG 的分子量越大,最佳 pH 值也越大则有待进一步研究。

介质 pH 值对染料分子的主体结构有一定影响,表 3 表明染料在 540nm 下的吸光度随 pH 增大而增加,可见 pH 的影响是多方面的,应用时应控制 pH 值。

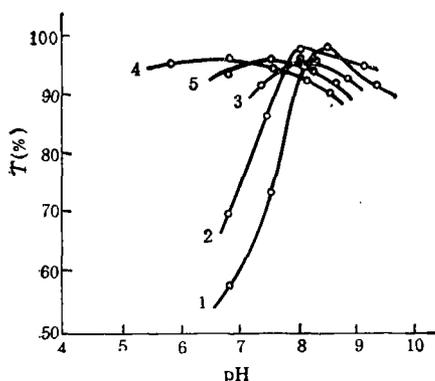


图 5 MG 的脱色效果与 pH 关系  
1—2#; 2—21#; 3—16#  
4—18#; 5—20#y

表 3 染料(X-3B)吸光度与介质 pH 值关系

介质 pH 值	6.80	7.50	8.08	8.51	9.07
吸光度 A	0.925	0.951	0.974	0.989	0.998

### 3. MG 与硫酸铝的协同效应

印染废水的化学处理多使用硫酸铝。因

此,需考虑硫酸铝存在下对使用 MG 脱色效果的影响。表 4 显示,加硫酸铝于 MG 的脱色体系中,可有加强效果的协同效应产生。协同效应在 MG 最佳药量(55.1ppm)后才明显, T 由 34.0 % 提高到约 98 %。这对实际应用十分有利,不需准确获知 MG 最佳药量,可在 MG 用量稍过量时再加硫酸铝,使再分散体系又被絮凝而提高脱色效果,相应地改善了 MG 有效凝聚用药量范围窄这一不足。

表 4 MG 与硫酸铝协同效应\*

Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (g/ml)	MG 浓度(ppm)				
	45.0	55.1	73.1	91.9	110.2
0	85.5	93.2	34.0	34.0	34.2
0.1	89.7	97.5	83.1	58.4	49.9
0.2	89.3	97.3	97.8	97.0	82.7
0.3	88.4	96.6	97.2	98.3	95.1
0.4	88.2	96.6	97.7	97.8	97.3

\* X-3B 为 40ppm, pH = 7.0

### 4. 放大合成试验

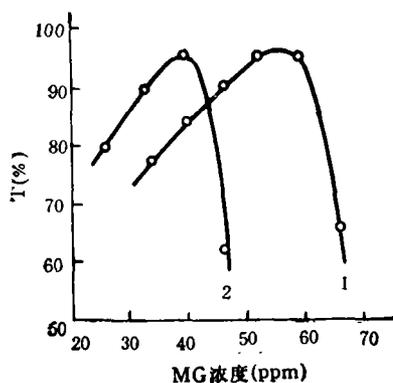


图 6 放样产品的投药量与脱色效果关系

X-3B 为 34.5ppm; pH = 6.97

1—35#; 2—37#

37# 是 35# 放大 10 倍的产品,其脱色情况示于图 6。产品放大时不仅反应时间可缩短,最佳药量也由 55ppm 减小到 40ppm,降低 27%。按图 4 规律,推知 37# 的分子量会比 35# 大。因合成反应是剧烈放热反应,反

表 5 MG 对染料的脱色效果

染料	活性艳红 KD-8B	活性艳红 K-2BP	活性艳兰 K-GR	活性微黄 K-4G	酸性大红 GR	分散桃红 R-3L	分散大红 S-FL	硫化 红棕	纳美陀 (红色)
去除率 (%)	98	98	90	95	>85	95	95	90	95
混凝时 pH 值	7-8	~8	8	8	8	7-8	7-8	7-8	与 FeSO <sub>4</sub> 配用

表 6 MG 处理某厂废水的结果

项目	pH	色泽	悬浮物	COD <sub>C1</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	T(%) (510nm)	脱色率	COD 去 除率(%)
处理前	7.64	红色	大量	60	54		
处理后	7.50	无色	澄清	10	98	97	80

应量增大会导致升温快,反应时间缩短。本试验显示 MG 可放样生产。

#### 5. 产品存放时间试验

MG 产品经室温存放一年测得脱色性能如图7,显示最佳药量稍有下降。存放样水溶液的pH稍有增大(由 6.10 增至 7.8)。pH增大表明  $\rho$  值有所下降。从图 4 规律可知, pH 增大时最佳药量应增加;最佳药量减小则可能由存放样的分子量增大所致。由于 MG 是一

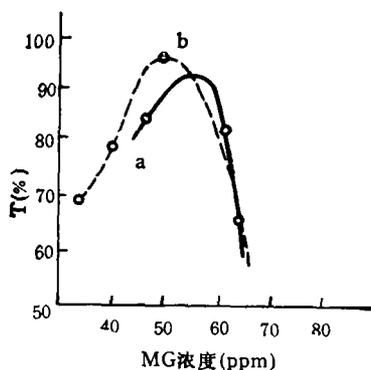


图 7 18#MG 存放一年后的投药量与脱色关系  
X-3B 为 40ppm

a. 18#MG, pH = 6.10 b. 18# 存放样, pH = 7.80

个多官能团的缩聚物,产物存放过程会有反应,而使分子量增大。存放一年后仍具有水溶性,图 7 中两样的脱色曲线又相差不大,说明 MG 仍属性能稳定的产物。

#### 6. MG 对其它染料的脱色效果

选取一些亲水性染料来试验 MG 的脱色效果(表 5),去除率大于 85%,表明 MG 对活性染料脱色效果均好。

#### 7. 处理实际废水的初步结果

曾用 18# MG 处理广州丝绸染整厂的某次废水(表 6),该废水的 COD 值不高,染料含量较低(以活性艳红 X-3B 为主),MG 用量为 100ppm。在较低染料含量的废水中仍发挥有效的脱色作用,可见 MG 是有开发前景的染料废水处理剂。

#### 参 考 文 献

- [1] Wang, L. K., Shuster, W. W., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14(4), 312(1975).
- [2] 张雪繁,马志艺,吕泓,高分子学报,(6),13(1987).
- [3] [日]永泽满,滝泽章主编,陈振兴译,高分子水处理剂 第 81-92 页,化学工业出版社,北京,1985 年。

(收稿日期:1990 年 1 月 9 日)

Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 20—24

This paper presents a prediction on discharge and utilization of fly-ash in Shanghai area with Grey System, by which a predictable model has been set up. Based on this System, utilization of fly-ash in the area in 1990, 1995 and 2000 has been predicated and its tendency analysed. This work will provide for management of power plants and their development.

**Key Words:** Grey System, prediction, fly-ash resources, utilization.

**A New Decolorizing Flocculant for Dyeing Wastewater.** Zhang Xuexin, You Reisheng, Li Zhuomei, He Weiguang (Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 25—29

Mg has been prepared by condensation polymerization of dicyanodiamide-HCHO modified with a modifying agent. Its molecular weight and charge density can be adjusted by the reaction condition and the amount of modifying agent. MG is a cationic polyelectrolyte whose characterization has been studied. The factors influencing decoloration have also been studied. The results show that Mg can be used as an effective decolorizing agent in treatment of wastewater containing hydrophilic dyes, particularly for active dyes.

**Key Words:** decolorizing flocculant, wastewater, ter.

**The Steady State Control of Anaerobic Treatment for Monosodium Glutamate Processing Wastewater.** Shen Yaoliang, Le Yanran (Dept. of Environmental Protection, Suzhou Institute of Urban Construction and Environmental Protection, Suzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 30—34

Anaerobic treatment of high concentrated monosodium glutamate processing wastewater (COD 60000—80000mg/L), which is so far very difficult to be treated biologically, was conducted and the steady state control of the treatment process for the optimal efficiency under different operating parameters (COD loading rate, hydraulic retention time and pH) were demonstrated in this paper. The experimental results showed that COD removal could reach more than 70%, biogas production rate was as high as 10.5 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>·d with more than 58% of methane content under the controlled conditions of hydraulic retention time of 84 hours, COD loading rate of 6—8%, pH of 6.5—7.5 and medium temperature.

**Key Words:** anaerobic treatment, monosodium glutamate processing wastewater.

**Industrial Wastewater Treatment Using the Catalytic Wet Oxidation Process.** Jiang Yi, Yu Chunyin, Liu Huiqing et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 34—37

The aim of this work is to explore application of the catalytic wet oxidation process to wastewater treatment in the coke-oven plants and the coal-gas producers. A series of catalysts, noble metals/semiconductor oxides, were prepared and tested in a high pressure vessel under 250°C liquid phase conditions. It was found that different catalysts demonstrated their own selectivity to different pollutants. The catalyst WT-501 showed high activity toward both ammonia and organic components. Wastewater from the coke-oven plants originally contained COD 9302 mg/L and NH<sub>3</sub> 5230 mg/L, but they were removed into 619 mg/L and 47 mg/L respectively by using the catalyst WT-501 with COD removing rate of 93.2% and NH<sub>3</sub> of 99%.

**Key Words:** wastewater treatment, catalytic wet oxidation process, noble metals/semiconductor oxides.

**Preparation of A New Flocculant, Polysilicate Containing Aluminium Ions.** Gao Baoyu, Yue Qinyan, Wang Shuren (Center of Environmental Science, Shandong University, Jinan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 37—41

Polysilicic acid containing aluminium ions (PSAA), a new flocculant, has been prepared by using sodium silicate, sulfuric acid and aluminium sulfate as raw materials. The properties of PSAA and the factors affecting treatment of wastewater were studied experimentally. The flocculating effect of PSAA was compared with that of polyaluminium chloride (PAC). The experimental results showed that the flocculating properties of PSAA was greatly influenced by the content of aluminium ion in PSAA. When the molar ratio of Al to SiO<sub>2</sub> was equal to one, the flocculating effect of PSAA was best. Compared with PAC, PSAA is a low cost, high performance water-treating agent.

**Key Words:** polysilicic acid containing aluminium ion, inorganic polymer flocculant, wastewater treatment.

**A Cheap Entrapping Agent for Wastewater Treatment.** Li Tong, Yu Yuxin, Hu Jicun (Dept. of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 41—44