

铁屑法脱色效率与染料结构的关系

陈 灿,蒲丽梅,施汉昌* (清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084)

摘要: 33 种水溶性染料溶液的铁屑法脱色试验结果表明,所有染料在 10min 内脱色率达到 55% 以上,其中 33% 的染料脱色率超过 90%,61% 的染料脱色率超过 80%。初步探讨了染料结构与其铁屑法脱色效率之间的定性关系。结果表明,铁屑法脱色效率与染料结构之间有较密切关系,染料共轭链的长短、染料分子空间位阻的大小、是否有互变异构现象、偶氮双键中的氮原子是否与临近基团形成氢键以及取代基的电负性大小等对脱色效果有影响。

关键词: 铁屑法; 脱色率; 染料; 结构

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2003)04-0376-04

Relationship between dye structure and decolorization efficiency of iron chip technique. CHEN Can, PU Li-mei, SHI Han-chang (State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2003,23(4): 376~379

Abstract: The experiment results of decolorization of 33 kinds of soluble dye solution using iron chip technique indicated that the decolorization efficiency of all dyes reached over 55% in 10 minutes; the decolorization efficiency of which 33% and 61% over 90% and 80% respectively. The qualitative relationship between dye structure and decolorization efficiency was explored preliminarily. The relationship was quite close; the length of dye conjugated chain, degree of dye molecular spatial position hindrance, existence of mutual change isomerization, existence of hydrogen bond formation of nitrogen atom in the azo double bond with near group, and the level of negative electricity of substitutive radical could influence the decolorization.

Key words: iron chip technique; decolorization efficiency; dye; structure

铁屑法(以工业废料铁屑处理含染料废水)是目前研究较多并逐渐得到应用的有效脱色技术^[1-3]。染料的颜色是由于染料吸收了光能后,使分子内能发生变化而引起价电子跃迁的结果,因此染料颜色与分子结构有很密切的关系^[4,5]。目前对铁屑法脱色效率与染料结构关系研究得不多。疏水性或不溶于水的染料废水脱色已基本解决,难点在于活性染料、酸性染料等水溶性染料的脱色^[6,7]。作者选取 33 种水溶性染料,定性分析了铁屑法脱色效率与染料结构的关系,为预测相似结构染料的脱色效果提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试验用 33 种水溶性染料均为国产商品染料,

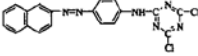
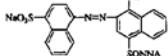
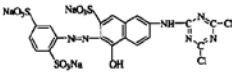
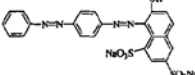
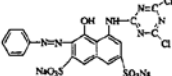
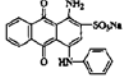
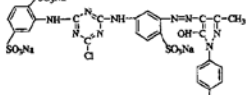
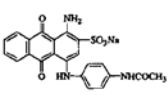
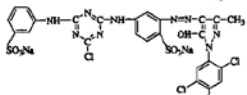
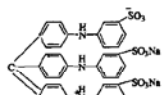
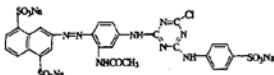
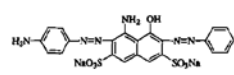
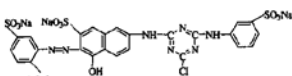
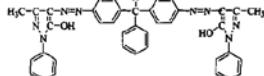
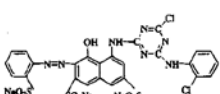
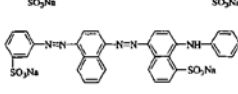
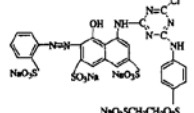
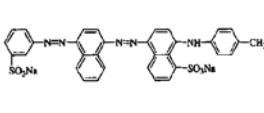
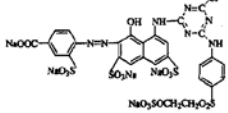
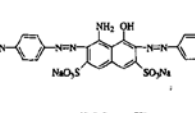
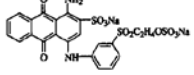
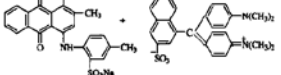
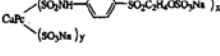
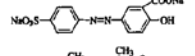
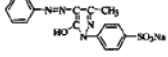
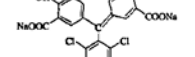
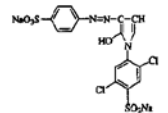
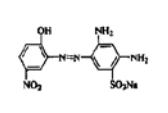
应用类型涉及酸性(16 种)、酸性媒介(3 种)、活性(12 种)、中性(1 种)、阳离子(1 种),结构类型涉及偶氮(单偶氮 19 种,双偶氮 5 种)、酞菁(1 种)、三苯甲烷(2 种)、蒽醌(3 种)等。混合结构染料(即 1 种染料有 2 种或 2 种以上发色结构)1 种,拼混染料(即多种染料按一定比例混合而构成的染料)1 种。染料名称、结构式与性质见表 1。其中 $\epsilon_{\max}$ 为紫外可见分光光度计 UV2401 (日本岛津)扫描该种染料水溶液获得。所有染料分别用去离子水配制为 40mg/L 溶液,pH 值约为 5~6。铁屑取自清华大学机械厂废料,属于灰口铸铁,粒径 2.5~5mm,使用前用清水冲洗掉表面浮尘。

收稿日期: 2002-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29637010)

* 通讯联系人

表 1 染料结构和脱色率
Table 1 Dye structure and decolorization efficiency (%)

编号	染料名称	染料结构	$\lambda_{\max}$ (nm)	脱色率 (%)	编号	染料名称	染料结构	$\lambda_{\max}$ (nm)	脱色率 (%)
1	活性黄 X-R		371	61.90	18	酸性红 B		504	89.45
2	活性艳橙 X-GN		479	87.79	19	酸性大红 GR		507	89.47
3	活性艳红 X-3B		537	91.41	20	酸性萘酚蓝		603	90.30
4	活性嫩黄 K-4G		392	67.80	21	酸性蓝 B-2GL		620	86.18
5	活性嫩黄 K-6G		404	63.48	22	酸性墨水 蓝 G		583	92.93
6	活性黄 KRN		392	72.69	23	酸性绿 B		605	95.99
7	活性艳橙 KGN		476	84.14	24	弱酸嫩黄 G		403	65.85
8	活性艳红 K-2BP		533	95.07	25	弱酸藏青 5R		568	89.28
9	活性艳红 M2B		534	93.38	26	弱酸深蓝 GR		572	82.34
10	活性艳红 M8B		541	92.41	27	弱酸黑 10B		619	96.67
11	活性艳蓝 KNR		593	89.03	28	酸性蓝 BGA		615	73.65
12	活性翠蓝 KNG		625	88.22	29	媒介黄 GG		355	56.83
13	酸性嫩黄 G		392	78.97	30	媒介深蓝色 B		425	78.84
14	酸性嫩黄 2G		400	70.15	31	媒介棕 RH		423	73.55

续表 1

编号	染料名称	染料结构	$\lambda_{\max}$ (nm)	脱色率 (%)	编号	染料名称	染料结构	$\lambda_{\max}$ (nm)	脱色率 (%)
15	酸性大红 G		531	94.69	32	中性灰 2BL		572	78.08
16	酸性桃红 3B		539	94.63	33	阳离子艳蓝 2RL		600	72.93
17	酸性品红 6B		524	92.45					

1.2 试验方法与条件

取 20g 铁屑(粒径 2.5~5mm,灰口铸铁)放置在 250mL 锥形瓶内,加入 100mL 染料水溶液,迅速置于 25℃恒温摇床内并在 150r/min 下反应一段时间,把反应液倾出,在 4000r/min 下离心 5min,在 $\bar{\epsilon}_{\max}$ 处测量上清液的吸光度。

1.3 分析与计算方法

脱色率 ζ (%) = $(C_0 - C_1) / C_0 \times 100$, 其中 C_0 是染料初始浓度,mg/L; C_1 是剩余染料浓度,mg/L。染料浓度用紫外可见分光光度法确定。根据 Beer 定律,在一定浓度范围内,染料浓度与染料在 $\bar{\epsilon}_{\max}$ 处的吸光度成线性关系。根据吸光度,按照标准曲线换算成染料浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同染料的铁屑法脱色效率比较

图 1 为几种典型受试染料的脱色率随时间变化的曲线,由图 1 可见,不同染料在相同反应条件下脱色率不同,反映出染料结构对脱色效果的内在影响;所有染料,尽管结构不同、应用类型不同,颜色有差异,但在 10min 内,染料浓度均急剧下降,脱色率达到 55%以上,其中 33%的染料脱色率达到 90%以上,61%的染料脱色率达到 80%以上。这说明铁屑法对水溶性染料脱色效果好、适应性强。

2.2 染料结构—脱色效率关系的定性分析

由于铁屑与染料反应在开始阶段遇到的复杂因素较少,而且各染料反应 10min 时的脱色率基本反映了铁屑法对染料的去除速度和去除能力,以各染料在反应 10min 时的脱色率(表 1)为基

础探讨染料结构对脱色率的影响,根据染料结构、脱色效率、染料结构与颜色关系的理论以及相关文献[4,5,8],通过定性分析得到表 2。

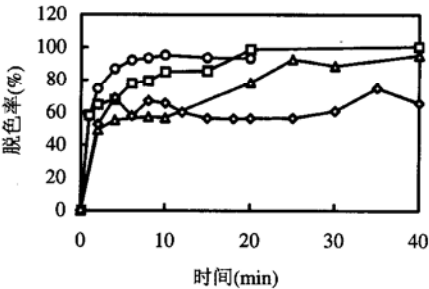


图 1 染料脱色率随时间的变化

Fig.1 Decolorization efficiency vs. time

—○— 酸性大红 G —□— 弱酸深蓝 GR —△— 媒介黄 GG
—◇— 弱酸嫩黄 G

3 结论

3.1 33 种水溶性染料在 10min 内,铁屑法脱色率达到 55%以上,33%的染料脱色率超过 90%,61%的染料脱色率超过 80%。说明铁屑法对水溶性染料脱色效果好,适应性强。

3.2 染料结构与铁屑法脱色效率之间有较密切关系,表现出如下规律:深色染料脱色效果一般好于浅色染料脱色效果,黑色>绿色>红色、蓝色>橙色>黄色;染料的结构类型对脱色的影响基本满足:三苯甲烷>蒽醌>酞菁>偶氮>金属络合>拼混染料>混合结构染料;相对不含杂环结构的偶氮染料,含杂环结构单偶氮染料脱色效果差;含邻位羟基萘酚偶氮染料脱色效果较好;偶氮染料的

重氮组分中引入供电子基,脱色率下降,引入吸电子基脱色率上升;双偶氮染料比单偶氮染料更易于脱色;相同母体结构的染料,取代基越复杂,染料分子越大,分子量越大,脱色越困难;存在互变异构现象的染料难脱色.

表 2 染料结构与铁屑法脱色效率关系的定性分析
Table 2 Qualitative analysis on relationship between dye structure and decolorization efficiency of iron chip technique

影 响 因 素	脱 色 效 果	结 构 因 素	染 料 举 例*
颜色	深色>浅色,黑色>绿色>红色、蓝色>橙色>黄色	深色染料共轭链长	27,23,22,18,19,6,24,29,1
应用类型	强酸性染料>弱酸性染料>活性染料>媒介染料>中性染料>酸性混合染料>阳离子染料	分子结构大小、水溶性基团的存在、类型与数量	22,20,25,11,12,30,32,28,33
结构类型	三苯甲烷>蒽醌>酞菁>偶氮>金属络合>拼混染料>混合结构染料	共轭链长的染料易脱色,多种染料竞争使拼混染料脱色	22,20,21,11,12,23,25,32,33,27
含杂环结构单偶氮	单偶氮染料中含有杂环结构(如吡啶、噻唑等)时,脱色率偏低	杂环结构造成染料颜色加深原因不清楚,脱色难原因不明	4,5,13,14
偶氮染料	不含杂环结构	羟基与偶氮键上的氮原子形成氢键减少偶氮键的电子云密度	2,3,7,8,9,10,15,16,17,18,19
染料	单偶氮	分子共轭链的长短	15,16,17,23,27
取	双偶氮	取代基电负性影响偶氮键电子云密度	27,23
代	重氮组分吸电子基	取代基电负性影响偶氮键电子云密度	15,16,17
基	重氮组分供电子基	取代基电负性影响偶氮键电子云密度	13,14 或 4,5
	偶合组分吸电子基	取代基电负性影响偶氮键电子云密度	31
结构稳定性	结构稳定不易脱色	结构稳定不易被破坏	30
异构现象	存在异构现象的染料难脱色	空间障碍程度高	

注: * 数字对应表 1 中编号

参考文献:

[1] 王连军,黄中华,刘晓东,等.染料废水内电解脱色处理研究 [J]. 重庆环境科学, 1999,2(5):27-30.

[2] 姚培正,岳贝贝,常晓昕,等.铁屑(碳)内电解法处理废水的研究 [J]. 环境科学研究, 1994,7(3):54-59.

[3] 白天雄,赵仁兴,郝瑞霞,等.碱性和弱酸性染料混合废水处理方 法 [J]. 化工环保,2000,20(3):21-23.

[4] 格里菲思 J. 颜色与有机分子结构 [M]. 北京:化学工业出版社,1985.

[5] 钱国祗. 染料化学 [M]. 上海:上海交通大学出版社,1988.20-29.

[6] 郑冀鲁,范 娟,阮复昌.印染废水脱色技术与理论述评 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000,1(5):29-35.

[7] 余 颖,李 莹,庄源益,等.染料结构与其絮凝脱色效果关系的 探讨 [J]. 城市环境与城市生态, 2000,13(1):16-19.

[8] 张宗恩,徐传宁.废铁屑净化偶氮染料废水及其机理的研究 [J]. 上海环境科学, 1995,14(10):25-30.

作者简介: 陈 灿(1973-),女,重庆涪陵人,硕士,主要从事水污染控制研究工作.

致谢: 感谢董春宏博士生、魏东斌博士在本研究中提出的意见.感谢上海染化八厂,常熟市染料厂,温州乐斯染料有限公司,金华县捷达化工有限公司,北京市清河毛纺厂,山西临汾染化有限公司等染料生产厂家和染料应用厂家免费提供染料.