

有机阳离子絮凝剂的合成及应用

孙伟¹, 王雪燕¹, 刘永红², 李佳凤², 刘元军¹

(1. 西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048;

2. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:以环氧氯丙烷(ECH)、三乙醇胺(TEA)为原料,在碱性条件下制备了一种有机阳离子絮凝剂(CEA),并将其应用于印染废水处理中。正交实验确定了CEA的最佳合成条件为: $n(\text{NaOH}):n(\text{TEA})=0.8:1.0$ (摩尔比), $n(\text{TEA}):n(\text{ECH})=1.0:3.0$ (摩尔比),温度60℃,反应时间6 h。在活性染料模拟废水质量浓度100 mg/L、室温(25℃)条件下,CEA最佳脱色工艺为:絮凝剂用量8 mg/L, pH=7.0, 搅拌转速160 r/min, 沉降时间15 min。最后对比分析了CEA在相同条件下对直接染料、强酸性染料、弱酸性染料和活性染料模拟废水进行的脱色效果,结果显示,这4种染料废水均可得到较高的脱色率,且其脱色效果大小依次为:直接染料、弱酸性染料>强酸性染料、活性染料。

关键词:有机阳离子絮凝剂;脱色;环氧氯丙烷;三乙醇胺;印染废水;絮凝

中图分类号:TS 190.3

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2012)01-0048-04

印染废水属于难降解的废水,在其脱色处理中,絮凝法因投资费用低、处理容量大、脱色率高而得到广泛应用^[1]。絮凝剂主要有无机絮凝剂、有机高分子絮凝剂、微生物絮凝剂以及复合絮凝剂。其中,有机阳离子絮凝剂可通过电中和与吸附架桥两种作用使带负电荷的胶体颗粒和其他污染物质脱稳而去除,具有良好的除浊、脱色等功能^[2-4];同时,此类絮凝剂具有用量少、絮凝速度快、受共存盐类及环境影响小、产生的污泥量少而易处理等无机高分子絮凝剂无法比拟的优点,故其特别适用于印染废

水的处理^[5]。

国内外同行都在致力于开发新的有机阳离子絮凝剂。本文以环氧氯丙烷(ECH)和三乙醇胺(TEA)为主要原料,制备了有机阳离子絮凝剂(CEA),采用正交实验法分析了制备的最佳条件;并将所得的CEA应用于模拟染料(活性、直接和酸性染料)的废水处理中,考察了其脱色效果。

1 实验

1.1 主要试剂

环氧氯丙烷、三乙醇胺、氢氧

化钠(分析纯,配成质量分数为40%的水溶液),活性染料、直接染料、强酸和弱酸性染料。

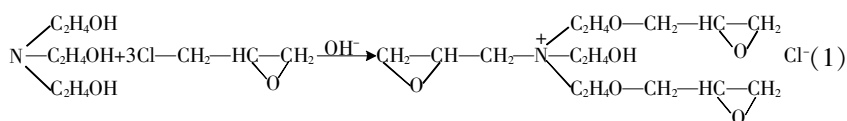
1.2 CEA的制备

1.2.1 反应原理

选用单体TEA和ECH在碱性条件下反应,可生成含有季铵盐和多个环氧基结构的阳离子剂,具体反应如式(1)所示。

1.2.2 制备工艺

在三口烧瓶中加入 $n(\text{TEA}):n(\text{ECH})=1.0:1.0\sim 1.0:3.0$ (摩尔比),



基金项目:中国纺织工业协会科技指导性项目计划(No. 2008032);陕西省教育厅专项科学研究计划项目(自然科学专项)(08JK300);陕西省科学技术研究发展计划(2008K07-14);温州市科技计划项目(H20100004)。

作者简介:孙伟(1987—),男,硕士研究生。主要从事环保助剂的应用研究工作。

在温度(50℃~70℃)下搅拌10 min,然后边搅拌边滴加一定量 $[n(\text{NaOH}):n(\text{TEA})=0.2:1.0\sim0.8:1.0(\text{摩尔比})]$ 、质量分数为40%的氢氧化钠溶液,滴完后恒温反应(6~18 h),去掉生成物盐颗粒,然后减压蒸馏,得到淡黄色蜜状液体,命名为有机阳离子絮凝剂CEA。

1.2.3 阳离子性的测试

取0.2 mol/L的醋酸钠溶液75 mL和0.2 mol/L的醋酸溶液925 mL混合,再加入0.1%的溴酚蓝(95%乙醇溶液溶解)溶液20 mL配制试剂,此试剂pH值应为3.6~3.9。另配制1%的CEA水溶液并调节其pH值至7.0,然后加CEA水溶液2~5滴于10 mL的试剂中,若有阳离子剂存在,则试剂呈天蓝色。

1.3 CEA的应用

1.3.1 脱色机理

染料分子中一般都含有磺酸基,在水溶液中电离后,染料离子带有负电荷,絮凝剂含有季铵盐结构,在水溶液中带有正电荷,因此絮凝剂可与染料离子结合生成盐,使染料分子在溶液中脱稳、沉降,产生絮凝作用。同时,直接染料、活性染料中含有的—OH、—NH₂等基团可与絮凝剂上的—OH形成氢键;另外,活性染料分子中含有的活性基团还可与絮凝剂中的—OH、—NH₂作用形成牢固的共价键;直接染料与絮凝剂都是线型分子,其吸附能力也很强。在这些影响因素下,染料可与絮凝剂形成大分子量的物质而分离出来^[6]。

1.3.2 脱色工艺

模拟配制印染废水,调节溶液pH值为5.0~9.0,将一定量CEA(每升印染废水中加入3~11 mg)投入模拟印染废水中,室温(25℃)下用磁力搅拌器快速(40~180 r/min)

搅拌3 min后,静置一定时间(10~15 min)絮凝沉降,然后测试过滤液脱色率。

1.3.3 脱色率的测定

用分光光度计在最大吸收波长处测定过滤液的吸光度,按式(2)计算^[7]:

脱色率 $=\frac{(1-A_0-A_i)}{A_0}\times 100\%$ (2)
式中: A_0 为初始模拟废水在最大吸收波长处稀释 m 倍后的吸光度; A_i 为模拟废水絮凝脱色后过滤液在最大吸收波长处稀释 n 倍后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 CEA合成工艺的优化

按照1.2.2中所述方法制备CEA,并设计 $L_9(3^4)$ 正交实验^[8],如表1所示。

表1 CEA合成条件因素水平表

因素	1	2	3
A $n(\text{NaOH}):n(\text{TEA})$	0.2:1.0	0.5:1.0	0.8:1.0
B $n(\text{TEA}):n(\text{CEH})$	1.0:1.0	1.0:2.0	1.0:3.0
C 温度/℃	50	60	70
D 时间/h	6	12	18

配制浓度为100 mg/L活性艳红M-2B($\lambda_{\text{max}}=524\text{ nm}$)废水,加入CEA为6 mg/L,调节pH值=7.0,转速160 r/min,静置15 min。按照1.3.2和1.3.3中所述的脱色工艺和脱色率的测定方法实验,以脱色率评定CEA的脱色效果,确定最佳合成条件,结果如表2所示。

从表2的数据可看出,反应物的摩尔比即反应物三乙醇胺与环氧氯丙烷的摩尔比对脱色率影响最大。反应过程中,环氧氯丙烷需过量,过量的环氧氯丙烷一方面可以作为溶剂,另一方面随着环氧氯丙烷用量的增加,反应产生的阳离子基团增多且分子量与黏度增大,有利于絮凝沉降。氢氧化钠与三乙醇胺的摩尔比对实验结果影响也较大,这是因为环氧基在碱性条件下更易开

表2 正交实验结果

序号	A	B	C	D	脱色率/%
1	0.2:1.0	1.0:1.0	50	6	56.1
2	0.2:1.0	1.0:2.0	60	12	62.5
3	0.2:1.0	1.0:3.0	70	18	70.6
4	0.5:1.0	1.0:1.0	60	18	64.1
5	0.5:1.0	1.0:2.0	70	6	78.5
6	0.5:1.0	1.0:3.0	50	12	88.7
7	0.8:1.0	1.0:1.0	70	12	63.2
8	0.8:1.0	1.0:2.0	50	18	74.5
9	0.8:1.0	1.0:3.0	60	6	90.1
I_1	63.1	61.1	74.4	77.6	
I_2	78.4	71.8	74.9	72.8	
I_3	78.6	87.1	70.7	69.7	
R_1	15.5	26.0	4.2	7.9	

环和三乙醇胺发生反应;但是碱剂用量不能太大,实验中发现碱剂用量过大,容易发生凝胶。通过极差分析,可以得出最佳反应条件为 $A_3B_3C_2D_1$,即 $n(\text{NaOH}):n(\text{TEA})=0.8:1.0$, $n(\text{TEA}):n(\text{CEH})=1.0:3.0$,温度为60℃,时间6 h。

2.2 CEA结构的表征

2.2.1 CEA的性质

CEA的外观性状如表3所示。

表3 CEA的外观性状

性状	色泽	味道	水中溶解性	再现性	pH值
蜜状	淡黄	无味	良好	良好	7.0~8.0

2.2.2 阳离子性的鉴定

按1.2.3中所述方法进行实验,结果均显示为天蓝色。这说明CEA确实是阳离子剂^[9]。

2.2.3 CEA红外光谱分析

CEA的红外光谱曲线如图1所示。

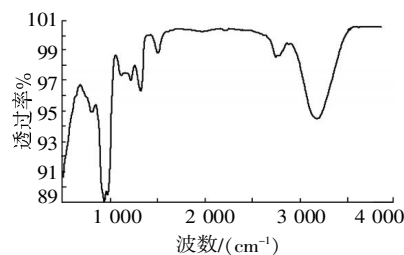


图1 CEA的红外光谱曲线

图1显示, $1\ 266\text{ cm}^{-1}$ 和 852 cm^{-1} 附近是三元环氧乙烷的特征吸收峰; $1\ 073\text{ cm}^{-1}$ ~ $1\ 034\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰; $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 附近为 —OH 的伸缩振动吸收峰; $1\ 280\text{ cm}^{-1}$ 处是 C—N 的吸收峰; $1\ 075\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 064\text{ cm}^{-1}$ 有两个吸收峰, 证明存在伯羟基; 981 cm^{-1} 附近是季铵盐的特征吸收峰; 920 cm^{-1} 有弱的吸收峰, 这应该是季铵盐中 —CN 的伸缩吸收峰; $2\ 700\text{ cm}^{-1}$ ~ $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 是亚甲基 —CH₂ 的伸缩振动峰。以上这些数据综合说明^[10], CEA 的结构中含有环氧基、季铵盐和极性羟基等基团, 是所需的目标产物。

2.3 最佳脱色条件的确定

2.3.1 CEA 用量的影响

在室温及 pH 值为 7.0 的条件下, 配制活性艳红 M-2B 废水, 质量浓度为 100 mg/L。改变絮凝剂用量, 按照 1.3.2 中所述方法进行絮凝脱色实验, 其中搅拌速度为 120 r/min, 静置 10 min。絮凝剂用量与脱色率的关系如图 2 所示。

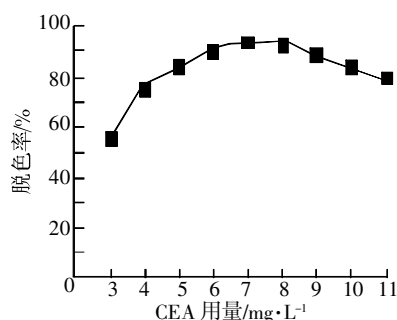


图2 CEA 用量对絮凝效果的影响

由图2可知, 絮凝剂 CEA 对印染废水有较好的处理效果, 最高脱色率可达 93.2%。从脱色率的变化来看, 投加 CEA 的量小于 4 mg/L 时, 脱色效果不佳; 当投加 CEA 的量在 4~8 mg/L 范围内时, 随着投加量的增加, 脱色率不断提高, 且在投加量为 8 mg/L 时脱色效果最好; 继续增加投加量, 在 CEA 用量

大于 8 mg/L 后, 随着絮凝剂的增加, 脱色效果反而下降。这是因为刚开始投加絮凝剂时, 由于废水中的微粒表面电位降低, 微粒间的表面斥力下降, 微粒开始絮凝; 随着絮凝剂用量的增加, 微粒的表面电位逐渐降到零, 废水中的微粒会快速絮凝; 但继续投加絮凝剂, 废水中的微粒会被过多的絮凝剂包围, 失去同其他微粒结合的机会, 因此微粒的表面电位又开始上升, 斥力增加, 达到另一种稳定状态, 不易凝聚, 这时的絮凝剂反而会起到分散微粒的作用, 因此絮凝效果变差^[8]。

2.3.2 pH 值的影响

在室温和 CEA 用量为 8 mg/L 的条件下, 用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节 100 mg/L 活性艳红 M-2B 废水的 pH 值, 按照 1.3.2 中所述方法进行絮凝脱色实验, 其中搅拌速度为 120 r/min, 静置 10 min, 考察 pH 值对絮凝效果的影响, 实验结果如图 3 所示。

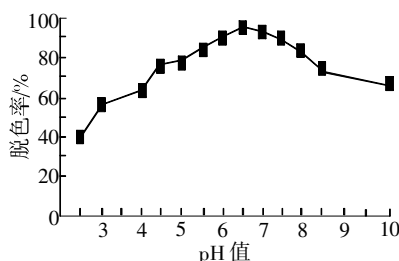


图3 pH 值对絮凝效果的影响

由图3可知, 在 pH 值为 5.0~9.0 范围内, CEA 均具有较好的絮凝除污效果, 这说明 CEA 适于在弱酸性、中性或弱碱性条件下使用。原因可能是因为絮凝剂中含有季铵基, 正电性较强, 具有很好的电中和能力, 能吸附微粒以压缩双电层使微粒脱稳; 另外, 聚季铵盐接枝共聚物为高分子结构, 具有很强的吸附架桥作用; 并且 CEA 所带的甲基具有疏水性, 一旦伸向周围的水中, 会引起固液界面张力的

增加, 继而增加了对水的斥力和接触角, 从而强化絮凝效果, 因此 CEA 絮凝剂具有较好的絮凝效果^[8]。综合考虑实际应用环境, 选择最佳处理 pH 值为 7.0。

2.3.3 沉降时间的影响

在室温、絮凝剂最佳用量及最佳 pH 值条件下, 按 1.3.2 中所述方法进行 100 mg/L 活性艳红 M-2B 的脱色实验, 搅拌速度为 120 r/min, 考察沉降时间对脱色率的影响, 结果如图 4 所示。

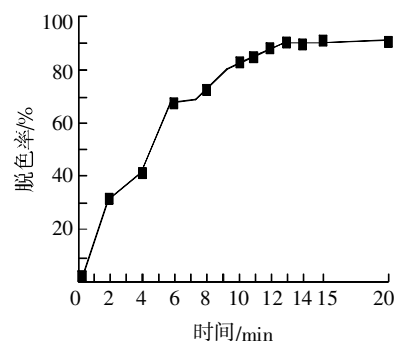


图4 沉降时间对絮凝效果的影响

由图4可知, 随着沉降时间的延长, 脱色率逐渐增高; 沉降时间在 10 min 以内的脱色率增加显著, 在 10 min 以后脱色率增加缓慢, 15 min 后脱色率基本不再增加。这说明 CEA 对印染废水的沉降速度很快, 基本在 15 min 之内能够完成作用。

2.3.4 搅拌速度对絮凝效果影响

在上述讨论的最佳工艺条件下, 按 1.3.2 中所述方法进行 100 mg/L 活性艳红 M-2B 的脱色实验, 搅拌速度对 CEA 絮凝效果的影响如表 4 所示。

由表4可知, 快速搅拌 3 min, 在转速为 60~160 r/min 内, 搅拌速率越快, 脱色效果越好, 当达到 160 r/min 时, 脱色率达到最大。这是由于充分的搅拌可以使 CEA 与废水混合充分, 利于絮凝剂的分散和絮团的形成。但是当转速超过 180 r/min

表 4 搅拌速度对絮凝效果的影响

搅拌转速/(r·min ⁻¹)	脱色率/%
60	75.4
80	83.7
100	89.4
120	90.3
140	92.6
160	94.0
180	90.5

时,脱色率反而下降,这是因为搅拌速度过快,会使已经形成的絮团破碎,这时絮凝剂将从固相粒子表面脱落,产生新的空位,在这些空位上又会吸附更多的絮凝剂,不利于絮凝。

综上所述,在模拟废水(活性艳红 M-2B)质量浓度为 100 mg/L,室温下,最佳絮凝条件为:絮凝剂用量 8 mg/L,pH 值=7.0,转速为 160 r/min,沉降 15 min。

2.4 CEA 对其他种类染料的絮凝效果

室温下,改变废水中 CEA 絮凝剂的质量浓度,在最佳絮凝条件下,分别对 4 种染料模拟废水进行脱色,废水中染料质量浓度均为 100 mg/L。CEA 对 4 种染料脱色效果如表 5 所示。

由表 5 可知,相同絮凝条件下,CEA 对 4 种染料均具有良好的脱色效果。通过对比脱色率发现,整体来讲,脱色效果从大到小依次排列为:直接染料、弱酸性染料>强酸性染料、活性染料。这主要是由染料分子中所含有的阴离子基团数目及分子大小不同所决定的。直接染料(结构最为复杂、共轭体系长、分子同平面性好)和弱酸性染料(分子量较大、结构复杂)溶于水,会带有大量阴离子基团,与适量的絮凝剂作用,两者之间会形成很好的协同脱色效应,使印染废水中的染料脱稳、沉淀,因此

表 5 CEA 对不同种类染料的絮凝效果

CEA 投加量/ (mg·L ⁻¹)	脱色率/%			
	直接耐晒翠蓝 GL	弱酸性嫩黄 G	强酸性湖蓝 A	活性艳红 M-2B
3	67.2	69.4	68.1	54.3
4	87.7	89.1	89.9	73.6
5	94.6	95.3	91.1	84.5
6	97.2	96.1	91.5	90.1
7	98.8	98.5	92.8	92.4
8	99.7	99.4	94.7	92.5
9	98.4	99.6	95.6	93.2
10	98.5	99.0	94.3	92.9
11	98.0	98.7	93.1	93.0

注:直接耐晒翠蓝 GL(λ_{max} =594 nm);弱酸性嫩黄 G(λ_{max} =564 nm);强酸性湖蓝 A(λ_{max} =637 nm)。

脱色效果明显;强酸性染料分子量大,结构简单,与絮凝剂之间作用力小,致使其脱色效果较差;活性染料(母体结构与强酸性染料结构相似)中阴离子数目较之其他几种染料较少,所以其脱色效果也相对较差。

3 结论

3.1 正交实验表明,反应物环氧氯丙烷与三乙醇胺的摩尔比用量对 CEA 的脱色效果影响最大,其次是碱剂的用量,反应温度的影响最小。确定 CEA 的最佳合成条件为: $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{三乙醇胺})=0.8:1.0$, $n(\text{三乙醇胺}):n(\text{环氧氯丙烷})=1.0:3.0$,温度 60 ℃,反应时间 6 h。

3.2 通过对模拟废水絮凝条件的优选,在模拟废水质量浓度为 100 mg/L,室温条件下,确定絮凝剂 CEA 最佳脱色条件为:絮凝剂最佳用量 8 mg/L,pH 值=7.0,搅拌转速 160 r/min,沉降时间 15 min。

3.3 絮凝剂 CEA 在相同条件下分别对直接染料、强酸性染料、弱酸性染料和活性染料模拟废水进行脱色,均可得到较高的脱色率。且对比发现 CEA 对这 4 种染料废水的脱色效果大小依次为:直接染料、弱酸性染料>强酸性染料、活性染料。

参考文献

- [1]马喜平,邵定波.阳离子化聚丙烯酰胺的合成及絮凝性能研究[J].油田化学,1999,16(1):37-40.
- [2]黎载波,王国庆,邹龙生.有机高分子絮凝剂在印染废水处理中的应用[J].工业水处理,2003,23(4):14-17.
- [3]肖遥,邓皓,陈尚冰.有机高分子絮凝剂的合成及应用[J].工业水处理,1994,14(3):17-19.
- [4]舒型武,郑怀礼.阳离子型有机絮凝剂研究进展[J].现代化工,2001,21(10):13-16.
- [5]隋智慧,赵欣,刘安军.季铵盐型高分子絮凝剂的制备及其在印染废水处理中的应用[J].纺织学报,2008,29(11):92-96.
- [6]邵青.高效脱色絮凝剂脱色絮凝机理浅探及其应用[J].工业水处理,2000,20(2):5-8.
- [7]丁娟,王雪燕,刘永红,等.复配兔毛蛋白脱色剂在印染废水脱色中的应用[J].针织工业,2010(3):48-51.
- [8]庄玲华,王国伟.阳离子絮凝剂的合成及其在印染废水脱色处理中的应用[J].印染助剂,2009,26(9):48-52.
- [9]金咸镗.染整工艺实验[M].北京:中国纺织出版社,2002.
- [10]孟令芝,龚淑玲,何永炳.有机波谱分析[M].3版.武汉:武汉大学出版社,2009.

收稿日期 2011 年 5 月 10 日