

改性聚丙烯腈织物降解染色废水及废水回用

韩玉洁,董永春,聂雷

(天津工业大学 纺织学院纺织化学与生态研究中心,天津 300387)

摘要:以聚丙烯腈(PAN)纤维为原料,通过纺纱、织造和化学改性制备了铁复配偕胺肟改性PAN(Fe-AO-PAN)针织物,将其作为非均相Fenton的反应催化剂应用于酸性染料的染色废水处理中,最后将处理得到的回用水重新应用于羊毛纱线的染色。通过考察回用水水质以及染色试样的染色深度K/S值曲线、总色差、皂洗牢度和摩擦牢度发现,Fe-AO-PAN针织物能够作为非均相Fenton反应催化剂应用于酸性染料染色的废水处理,得到的回用水可以再次作为染色介质应用于酸性染料染色中;且以回用水为介质的染色试样的表面深度K/S值曲线、颜色特征值和染色牢度性能几乎相同或接近于以自来水为介质的染色试样的相应参数。

关键词:聚丙烯腈针织物;偕胺肟改性;铁复配;非均相Fenton反应;催化剂;染色废水;回用水

中图分类号:TS 190.3

文献标志码:A

文章编号:1000-4033(2012)06-0030-03

铁复配改性聚丙烯腈(PAN)纤维作为非均相 Fenton 反应催化剂对水中的染料等持久性有机污染物具有显著的催化作用,不仅可以催化其中的染料分子发生降解,而且还能够使其转化为水和二氧化碳^[1]。但是目前铁复配改性 PAN 纤维通常以散纤维或纱线形式使用,机械稳定性不佳,不适于重复使用,这限制了其在印染废水处理中的实际应用。本文以 PAN 短纤维为原料,通过纺纱和织造工艺得到 PAN 针织物,然后经改性和配位反应制备了铁复配偕胺肟改性 PAN(Fe-AO-PAN)针织物,最后将其作为非均相 Fenton 反应催化剂应用于酸性染料染色废水的处理

和回用中,得到了满意的效果。这对于环境净化纺织品的制备和应用具有重要的意义。

1 试验

1.1 材料与试剂

材料:市售 PAN 纤维,长度 38 mm,细度 1.67 dtex,断裂强力为 4.1 cN;市售白色羊毛。

染料:酸性大红 G、酸性嫩黄 2G、酸性黑 10B (均为强酸性染料)。

助剂:盐酸氢胺(NH₂OH·HCl)、三氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、双氧水(H₂O₂)、硫酸(H₂SO₄)等,均为分析纯。

1.2 试验仪器

XFH 型和毛机(青岛市胶南针

织机械厂)、小型数字式梳棉试验机、小型数字式并条试验机、小型数字式粗纱试验机、小型数字式细纱试验机、小型数字式并捻联合试验机(天津市嘉诚机电设备有限公司)、手摇横式编织机(张家港盛美机械有限公司)、723 型可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、SHY-2 型旋转水浴恒温振荡器(上海君竺仪器制造有限公司)、DDSJ-308A 型电导率仪(上海精密科学仪器有限公司)、PHS-25C 酸度计(上海理达仪器厂)、SF-600 Plus 型测色仪(美国 Datacolor 公司)等。

1.3 Fe-AO-PAN 针织物的制备

1.3.1 PAN 纱线

首先使用和毛机对 PAN 短纤

基金项目:国家自然科学基金项目(2020773093);天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(11JCZDJC24600)。

作者简介:韩玉洁(1987—),女,硕士研究生。主要从事纺织化学与生态学方面的研究工作。

维进行开松处理,并喂入梳棉试验机进行梳理从而得到均匀的纤维网,然后通过并条试验机和粗纱机使其成为具有规定捻度和强力的粗纱,最后采用环锭纺工艺将其牵伸、加捻制成具有规定强力和捻度的细纱,并将两根细纱经并捻联合机处理,最终得到满足针织工艺要求的 PAN 纱线。

1.3.2 PAN 针织物及预处理

使用针织手摇横机,将 PAN 纱线织造成具有较高强力且结构疏松的针织物。

此织物的参数如下:

克质量	15.0 g/m ²
厚度	1.54 mm
横密	76 纵行/10 cm
纵密	31 横列/10 cm

把 PAN 针织物放入 60 ℃、含有 2 g/L 的 Na₂CO₃ 和 1 g/L 的皂粉水溶液中,浴比 1:100,处理 1 h,以去除纺织加工中产生的杂质,然后将 PAN 针织物取出,使用蒸馏水反复清洗,最后晾干备用。

1.3.3 PAN 针织物的改性

a. 偕胺肟改性:根据文献[1]和前期工作发现,将 5.0 g 洗净的 PAN 针织物置于 200 mL、浓度为 0.40 mol/L 的 NH₂OH·HCl 水溶液中,用 NaOH 调节此溶液的 pH 值为 5.5~6.0,然后在温度为 70 ℃、搅拌条件下反应 2 h,最后取出并用乙醇和蒸馏水反复洗涤,烘干后可得到增重率为 30.86%的偕胺肟改性 PAN 针织物,即 AO-PAN 针织物。

b. 配位反应:根据前期工作所示,将得到的 AO-PAN 针织物浸入规定浓度的 FeCl₃ 水溶液中,在室温以及 pH 值 1.5~2.5 条件下反应 24 h 后取出,并用蒸馏水反复洗涤、烘干,可以得到铁离子含量为 126.5 mg/g 的铁复配偕胺肟改性 PAN 针织物,即 Fe-AO-PAN 针

织物。

1.4 羊毛纱线酸性染料染色

将羊毛纱线浸入酸性染料用量 2%、Na₂SO₄ 用量 2 g/L 的自来水中,在浴比 1:100、温度 100 ℃、pH 值 1.0~2.0 以及搅拌条件下染色 60 min 后,取出羊毛纱线清洗、晾干,得到自来水染色试样,并保存染色残液及水洗废液。

使用 SF-600 Plus 型测色仪在 D65 光源条件下测定染色试样的染色深度 *K/S* 值曲线和色差 (*DC**: 艳度差; *DH**: 色相差; *DL**: 深度差; *DE**: 总色差)。

染色试样的皂洗牢度和摩擦牢度分别按照 GB/T 3921.4—1997《纺织品 色牢度试验 耐洗色牢度: 试验 4》和 GB/T 3920—1997《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》进行测试和评级。

1.5 染色废水处理和回用工艺

将收集到的染色残液和水洗废液混合,采用图 1 所示的方法进行降解和回用处理[2]。

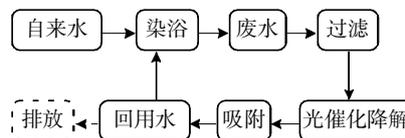


图 1 染色废水降解及回用的工艺流程示意图

过滤的作用是清除染色过程中产生的纤维碎屑,以利于光催化体系中辐射光的进入。

光催化降解方法是将规定量的 Fe-AO-PAN 针织物和 H₂O₂ 加入到染色废水中,浴比为 1:100, H₂O₂ 浓度维持在 5.0 mmol/L,然后在光反应器(自制)中进行处理,时间 2~3 h,使废水发生降解脱色,同时还可使用活性炭以吸附去除染料分解产物,提高回用水的水质。

最后通过可见分光光度计、电导率仪和酸度计分别检测处理后

废水(简称回用水)的颜色、电导率和 pH 值,并根据电导率与硫酸钠浓度建立的标准曲线方程[2]计算回用水中无机盐的含量,具体计算如式(1)所示:

$$y=136x+0.221 \quad (1)$$

式中: *x* 为硫酸钠浓度, mol/L; *y* 为电导率, ms/cm。

按照 1.4 中所述的染色方法以回用水为介质对新羊毛纱线进行染色,染色工艺条件完全与以自来水为染色介质的相同,由此得到羊毛纱线的回用水染色试样。

然后测定回用水染色试样的染色深度 *K/S* 曲线、皂洗牢度和摩擦牢度,并以自来水染色试样为参比,测定回用水染色试样与其之间的色差。

2 结果与讨论

2.1 回用水的水质

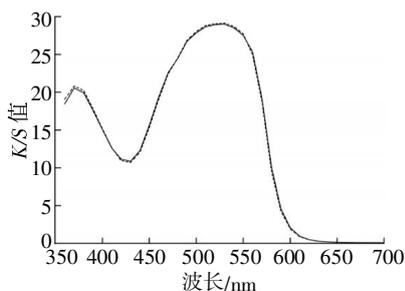
将按 1.5 所述得到的回用水的吸光度值、电导率、无机盐含量和 pH 值列表,并用相同仪器和测试方法测试自来水以及未处理染色废水的相应参数(各参数均为 3 种染料相应的平均值),然后进行比较,结果如表 1 所示。

由表 1 可知,经过处理的回用水的吸光度与未处理染色废水的吸光度相比,下降到 0.052,外观几乎为无色状态。另一方面,与自来水的无机盐含量相比,回用水的无机盐含量较高,这是因为在染色残液中存在着残留的染色过程中添加的硫酸钠所致,分析发现,这一特点在回用水回用染色时可以加以利用,以减少硫酸钠的用量。此外,染色废水与回用水的 pH 值都在 5.0~6.0 的范围内,稍低于自来水的 pH 值。

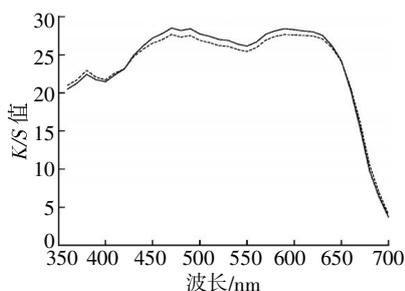
2.2 回用水的应用

为了考察回用水回用于羊毛染色中的可能性,在相同染色工艺

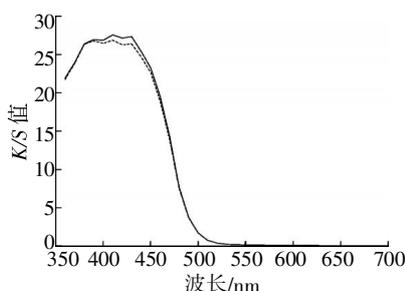
条件下,分别以自来水和3种酸性染料染色(染料用量均为2%)后各自的回用水为介质对羊毛纱线进行染色,染色条件同1.4所述,最后测定和比较这两种试样的K/S值曲线、颜色特征值以及染色牢度,结果如图2、表2以及表3所示。



(a)酸性大红 G



(b)酸性黑 10B



(c)酸性嫩黄 2G

图2 两种染色试样的K/S值曲线对比

由图2、表2和表3可知,酸性大红G在两种介质中染色试样的K/S值曲线几乎处于重合状态,并且两种试样的总色差(DE^*)低于0.500,符合一般的商业标准;同时以回用水为介质的酸性大红G染色试样的染色牢度均达到3~4及

表1 染色废水、回用水和自来水的水质参数对比

水质参数	吸光度	电导率/($ms \cdot cm^{-1}$)	无机盐含量/($g \cdot L^{-1}$)	pH值
染色废水	1.237	1.742	1.582	5.43
回用水	0.052	1.588	1.421	5.51
自来水	0.001	0.447	0.001	7.08

注:吸光度是以蒸馏水为参比,在各酸性染料最大吸收波长处测定的数值。

表2 两种染色试样的颜色特征对比

染料名称	DE^*	DL^*	DC^*	DH^*
酸性大红 G	0.393	0.290	0.204	0.169
酸性黑 10B	0.367	0.250	-0.267	-0.029
酸性嫩黄 2G	0.452	0.020	-0.311	-0.328

注:以自来水为介质的染色试样作为参比。

表3 两种染色试样的色牢度对比

染料名称	介质	皂洗牢度/级		摩擦牢度/级	
		变色	沾色	干摩	湿摩
酸性大红 G	自来水	4	3~4	4~5	3~4
	回用水	3~4	4	4~5	4
酸性黑 10B	自来水	4	3~4	4~5	3~4
	回用水	4	3~4	4~5	3~4
酸性嫩黄 2G	自来水	3~4	4	5	4~5
	回用水	3~4	3~4	5	4~5

以上,接近于以自来水为介质的染色试样的相应牢度。

对于其他两种染料,以回用水为介质的染色试样的K/S值曲线都略低于以自来水为介质的染色试样的K/S值曲线,这可能是由于回用水中存在的少量降解中间产物影响了染料对羊毛纤维的吸附,导致染料的上染率略有下降所致。实践发现,可以通过加强染色废水光催化处理强度和提活性炭吸附效率等手段进行解决。但总体来说,无论是酸性黑10B,还是酸性嫩黄2G,回用水与自来水为介质所得试样的总色差均小于0.500,均符合商业标准;并且以回用水为介质的染色试样的牢度均达到3~4级以上。

以上这些试验数据均说明,经过以Fe-AO-PAN为催化剂,降解处理染色废水所得的回用水完全可以作为染色介质回用于酸性染料的染色工艺中,且不影响羊毛染

色试样的表面深度、颜色特征和染色牢度。

3 结论

经过纺纱、织造和化学改性所制备的铁复配脲胺脲改性PAN(Fe-AO-PAN)针织物作为非均相Fenton反应催化剂能够应用于酸性染料染色废水处理中,得到的回用水可以作为染色介质,再次用于酸性染料染色中。但需要注意的是,当以回用水为介质进行染色时,不同类型的染料所表现出的染色性能略有差异,需要进一步深入研究。

参考文献

- [1]董永春,杜芳,韩振邦. 改性PAN纤维与铁离子的配位结构及其对染料降解的催化作用[J].物理化学学报,2008,24(11):2114-2121.
- [2]董永春,黄继东. 酸性染料染色废水的脱色及其回用[J].纺织学报,2003,24(5):453-455.

收稿日期 2012年2月23日