

· 研究简报 ·

铁-碳原电池法对活性艳红染料的脱色研究

何炜光 方忠安 张 彤*

(中山大学化学系)

摘 要 研究了铁-碳原电池对活性艳红染料水溶液脱色的影响因素,通过脱色率随pH值的变化以及用紫外-可见光谱和红外光谱对活性艳红染料水溶液脱色前后的分析,讨论了脱色机理,发现在脱色过程中,染料的结构没有变化,化学吸附去除染料是脱色的主要原因。

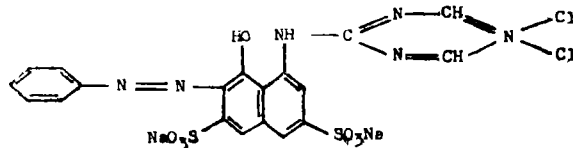
关键词 铁-碳原电池, 活性艳红染料, 脱色

印染工业大量使用色泽鲜艳的活性染料,对排出的废水用常规的方法(例如絮凝法、气浮法、生化法等)很难脱色,造成了染整工业环境污染进一步加剧。国内曾有报导^[1],用铁屑柱过滤染色水,可使其脱色,但对影响因素并无详细研究,对脱色的原因亦无实验依据。由于基础研究缺乏,使这种方法迟迟未能工业化。本文意在填补这方面不足,对活性艳红染料水溶液使用铁-碳原电池脱色并对影响脱色的因素以及脱色的机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

用活性染料中公认难脱色的品种活性艳红x-3B(简称ICI,工业级)作为对象,其结构式为:



本文1991年11月5日收到

* 86级本科毕业生

反应过程的支持电解质为NaCl(C·P·)和Na₂SO₄(A·R·),

铁-碳原电池的碳阴极用石墨板,铁阳极用低碳钢片。

染料浓度用72型分光光度计测定。紫外-可见(UV-Vis)光谱分析在UV-240分光光度计上完成。红外(IR)光谱仪为Nicolet 5MX-FTIR光谱仪。

1.2 实验方法

取一定量的已知浓度(<15mg/L)的染料水溶液到250ml烧杯中,加入支持电解质,再放入铁-碳电偶形成一原电池,分别在静置、电磁搅拌和通空气3种状态下进行实验。每相隔一定时间取水样,经离心分离去沉淀后,取上层清液用分光光度法直接分析。由于ICI在小于22mg/L的浓度范围内浓度与吸光度成正比,可用实验前后吸光度比值来表示脱色率($R\%$),即:

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

其中 A_0 —反应前染料溶液的吸光度。

A —反应后水样的吸光度。

除测定水样的脱色率外,还进行ICI溶液的紫外光谱测定。反应所产生的沉淀物用低温真空干燥或减压抽滤干燥,测定红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 脱色率与支持电解质浓度的关系

在ICI浓度为10mg/L的水溶液中(pH起始值为9)加入不同量的NaCl,在静置状态下经铁-碳原电池处理2h(除特别说明外,处理时间均为2h,下同),所得的脱色率与NaCl浓度的关系见表1

表1 溶液脱色率与NaCl浓度的关系

Tab. 1 The relation between the decolorizing ratio and the concentration of NaCl

[NaCl] (g/L)	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
R (%)	23.89	24.43	41.54	31.82	31.86	26.00

从表1可见, [NaCl]为4g/L时脱色率最高,相似于曾报导的盐浓度对金属腐蚀的影响关系^[2]。

2.2 脱色率与溶液起始pH及处理方式的关系

在[ICI]为10mg/L、[NaCl]为4g/L的溶液中,加入HCl或NaOH调节pH值,考察脱色率与溶液起始pH值的关系。3种不同的处理方式,即静置、搅拌、通气的结果如图1所示。

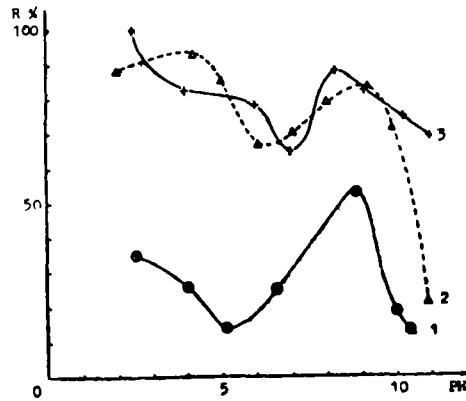


图1 三种处理方式的脱色率变化曲线

Fig. 1 Effect of the original pH values of dye solutions on the decolorizing ratio

a. 静止 b. 搅拌 c. 通气

3种处理方式对原电池的电极过程动力学影响显然不同,但曲线2、3交织在一起,说明搅拌与通气两种方式效果相近,而静置状态(曲线1)效果最差。

从图1还可发现,无论哪一种处理方式,溶液的pH对脱色率的影响规律都相似,即脱色行为在3个pH范围有不同表现。以静置处理方式为例,在 $\text{pH} \leq 5$ 时,脱色率随pH增加而降低。这是因为在这一pH范围,阴极反应为



因此溶液酸性减弱不利于反应进行,使脱色率下降。

在溶液为中性附近时,阳极反应仍为



但阴极反应改变为



因此,当溶液pH在5~9的范围内,阳极溶出的 Fe^{2+} 与 OH^- 生成沉淀的趋势增大,这种新生态的氢氧化物沉淀脱色能力很强,而使脱色率逐步增大。但起始pH超过9以后, $[\text{OH}^-]$ 浓度过大,不利于阴极反应(3)的进行,也不利于氧分子向阴极区扩散和在本体溶液中的溶解,从而导致脱色率下降。

2.3 处理后pH值的变化

脱色率与溶液起始pH值有关,但处理后溶液的pH值会产生变化,结果见表2、3。

表2、3表明无论起始pH是在酸性溶液($\text{pH} \approx 4$)或在碱性溶液($\text{pH} \approx 9$),也不论 $[\text{NaCl}]$ 作何改变,处理后溶液的pH值均在6.3左右。

在酸性溶液中,由于反应(1), H^+ 不断被消耗,因而pH值往pH升高方向移动。

初始溶液为碱性,pH值随脱色的进行而逐渐下降的原因较复杂,空气中痕量酸性体(如 CO_2 、 SO_2)溶进溶液中使pH值下降^[8],是其中一个因素,但由石墨电极引起的 CO_2 的生成是更重要的因素。

表2 酸性溶液处理后pH值变化(静置处理方式)

Tab. 2 The changes of pH values for the acid solutions treated

[NaCl] (g/L)	起始pH值	处理后pH值
2.0	4.01	6.29
4.0	3.99	6.28
6.0	3.99	6.12
8.0	4.02	6.35

表3 碱性溶液处理后pH值变化(静置处理方式)

Tab. 3 The changes of pH values for the basic solutions treated

[NaCl] (g/L)	起始pH值	处理后pH值
3.0	8.99	6.17
4.0	8.91	6.14
6.0	9.04	6.50
7.0	9.01	6.45

2.4 ICI染料分子在处理过程中的变化

图2是ICI染料(浓度为10mg/L)水溶液处理过程中UV-Vis光谱的变化图。谱线1是往ICI溶液中加入NaCl(4g/L),并把pH调至9.00,溶液处于处理前状态的UV-

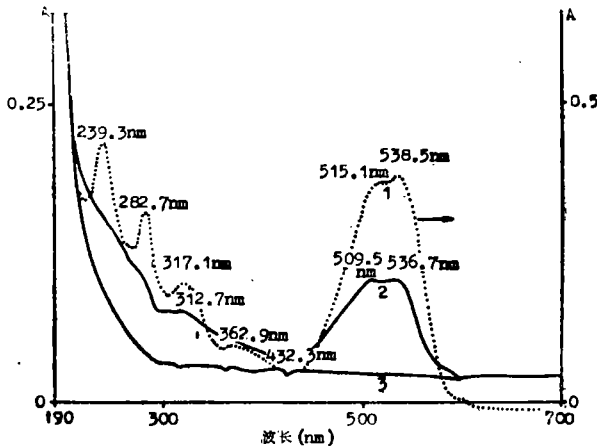


图2 ICI溶液处理前后的UV-Vis光谱图

Fig. 2 The UV-Vis spectra of the solutions of ICI before and after being treated

1.处理前 2.脱色率为71.25% 3.处理后

Vis谱, 有5个主要吸收峰, 其中537nm和510nm是染料发色基团的吸收峰, 与纯ICI溶液的UV-Vis谱相比, 最主要特征基本不变。谱线2是溶液脱色率达71.25%时的UV-Vis谱, 主要发色吸收峰(536.7和509.5nm)仍然存在, 与谱线1相比, 并无新的吸收峰出现。谱线3是溶液脱色率达97%时的谱图, 主要吸收峰已不复存在, 也无任何新的吸收峰产生, 说明在处理过程中并非ICI结构改变而脱色, 而是ICI整个分子被原电池产生的沉淀物吸附而被除去, 这就是铁-碳原电池法脱色的主要机理。

2.5 原电池产物对ICI的吸附状态

图3谱线1是纯ICI的IR谱, 在指纹区内显示众多的吸收峰。谱线2是不含ICI的电池反应产物的IR图。谱线2有5个强吸收峰: 474cm^{-1} , 742cm^{-1} , 1020cm^{-1} , 1157cm^{-1} , 1627cm^{-1} , 是很典型的无机物IR谱。谱线3是加入ICI后, 铁-碳原电池反应产物的IR光谱。比较谱线2和谱线3, 谱线2的特征吸收峰在谱线3上全都消失了, 谱线3上也没有出现谱线1的特征吸收峰, 表示铁-碳原电池产物对ICI的作用是以化学吸附脱除为主。

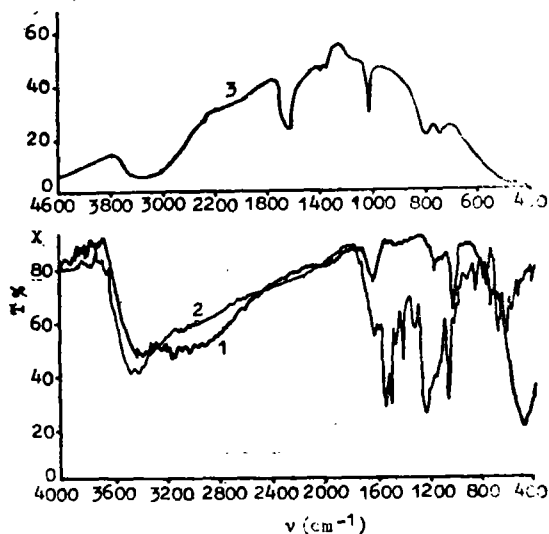


Fig. 3 The IR-spectra of (1) ICI, (2) reactive product of primary iron-graphite cell, and (3) the product obtained from the ICI solution having been completely decolorized

参 考 文 献

- 1 韩洪军, 杜冰. 环境工程, 1987, 6(1): 1
- 2 蒋金勋, 张佩芬, 高满同. 金属腐蚀学. 国防工业出版社, 1986. 74
- 3 Levine J S et al. The Photochemistry of Atmospheres Orlando: Academic Press INC, 1985 6~7

Study on the Decolorization of Reactive Gorgeous Red Dye Aqueous Solution by Iron-graphite Cell Method

He Weiguang Fang Zhongan Zhang Tong*

Abstract The factors on the decolorization of reactive gorgeous red dye aqueous solution by iron-graphite cell method were studied. The mechanism of decolorization was discussed by analyzing the change of decolorizing ratio with the pH value of the solution and the spectra of UV-Vis and IR of the solutions before and after being decolorized. It was found that the structure of the dye did not change during decolorizing and the decolorization was based on the chemical adsorption.

Keywords primary iron-graphite cell, reactive gorgeous red dye, decolorizing

* Chemistry Department, Zhongshan University