浙江理工大学学报(自然科学版),第 39 卷,第 3 期,2018 年 5 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences)
Vol. 39, No. 3, May 2018

DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2018.03.005

纤维素基絮凝-脱色复合功能材料制备及其处理染料溶液效果评价

田洋名,姚菊明,张　勇,王卫杰,金　旭
(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘　要: 在聚丙烯酰胺(Polyacrylamide,PAM)改性膨润土(Bentonite)中加入竹浆纤维素(Bamboo pulp cellulose,BPC),通过自由基聚合制备纤维素基絮凝-脱色复合功能材料(BPC-g-PAM-bent),将其应用于染料溶液和实际印染废水的絮凝脱色处理,同时采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)和 Zeta 电位仪等表征 BPC-g-PAM-bent 产品的结构与性能。结果表明:BPC 与 PAM 的自由基共聚反应引入了酰胺基团(—CONH—),使得 PAM 通过醚键与纤维素骨架连接;BPC-g-PAM-bent 产品在 pH 2～12 范围内始终呈现出负电性,且负电性随着 pH 增大而增强。BPC-g-PAM-bent 产品的絮凝-脱色效果与改性时间、反应时间、PAM 用量、Bentonite 用量和引发剂用量有较大关联,优化条件下产品对酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19 染料溶液的去除率分别可达 98.5%、99.0%、99.9%,对实际印染废水的色度去除率为 97.4%,浊度去除率为 98.3%,COD_{Cr} 去除率为 87.1%。

关键词: 竹浆纤维素;膨润土;聚丙烯酰胺;絮凝-脱色;染料溶液

中图分类号: X52　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1673-3851 (2018) 05-0284-08

0　引　言

纺织印染是我国的传统产业,每年排放大量的印染废水。印染废水主要成分包括染料、浆料、助剂、酸碱、纤维杂质及无机盐等,有成分复杂、浓度和色度高、难降解、单一手段难以处理等特点[1-3]。目前,印染废水的处理方法包括生化法、离子交换法、絮凝沉淀法、吸附法等[4]。其中,絮凝沉淀因工艺简单、费用低廉、处理容量大等优势而被广泛应用[5]。目前,高分子絮凝剂对印染废水中固体悬浮物具有较好的沉降效果[6-8],但对于溶解性染料的脱除效果不佳[9-11]。吸附法则是通过吸附剂吸附废水中溶解性污染物进而去除染料分子,但其对废水中的固体悬浮物去除效果不佳[12]。若能将絮凝沉淀法和吸附法的优势有效结合,制备针对印染废水处理的絮凝-吸附双功能材料,则可实现两种处理方法的优势互补,提升印染废水的处理效率和效果。

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide,PAM)是目前最广泛应用的一类絮凝剂,可通过自由基聚合得到,絮凝沉淀效果出色;但其生物可降解性较差,残余单体对人体有毒害作用[13-14]。纤维素是自然界储量最丰富的有机高分子化合物,其每个葡萄糖单元中含有 3 个羟基,可以进行一系列化学反应如氧化、醚化、酯化等[15]。蔡涛等[16]利用羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺,制备羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺共聚物,应用于亚甲基蓝污水的处理,脱色率可以达到 60%;黄一绥等[17]利用苝酰亚胺接枝纤维素,应用于橙黄 G 和结晶紫脱除,有较好的染料脱除能力;沈昕等[18]利用碱纤维与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵反应,经过醚化接枝得到季铵型阳离子纤维素,对直接染料的吸附容量达到 92%。

膨润土(Bentonite)作为一种良好的吸附剂,具

收稿日期:2017—11—21　　网络出版日期:2018—03—06
基金项目:国家自然科学基金项目(61571002,51672251);浙江省公益技术应用研究项目(2017C31034,2015C32098);浙江省公益技术研究项目(GF18C160004)
作者简介:田洋名(1992—),男,湖南怀化人,硕士研究生,主要从事生物基材料应用于水处理的研究。
通信作者:姚菊明,E-mail:yaoj@zstu.edu.cn

有较大的比表面积并伴随巨大的表面能,但未经改性的 Bentonite 对印染废水的处理效果并不明显[19-22]。任海贝等[23]分别采用十六烷基三甲基溴化铵(Cetyl trimethyl ammonium bromide,CTMAB)和阳离子聚丙烯酰胺(Cationic polyacrylamide,CPAM)改性钠基膨润土,并用 CPAM 二次改性 CTMAB 插层膨润土,处理活性艳红模拟印染废水时脱色率可达 90%以上。

因此,本文利用 PAM 改性 Bentonite,同时加入 BPC,通过自由基聚合制备纤维素基絮凝-脱色复合功能材料(BPC-g-PAM-bent),将该材料应用于印染工业广泛使用的酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19 配制染料溶液的絮凝-脱色处理,评价该 BPC-g-PAM-bent 产品对常规染料的絮凝-脱色能力。

1　实　验

1.1　实验原料

毛竹浆板,购自贵州赤天化纸业有限公司;Bentonite(应用在中等到高等极性溶剂)、聚丙烯酰胺(PAM,分子量 1200 万,分析纯)、过硫酸铵(APS,分析纯),以上原料购自上海阿拉丁(Aladdin)生化科技股份有限公司;聚合氯化铝(PAC,分析纯)、酸性橙 2(染料含量大于 85%)、碱性红 46(强度为 250%)、活性蓝 19(强度为 100%),购自上海麦克林生化有限公司,其中三种染料的分子结构如图 1 所示;印染废水,来自万事利集团有限公司。

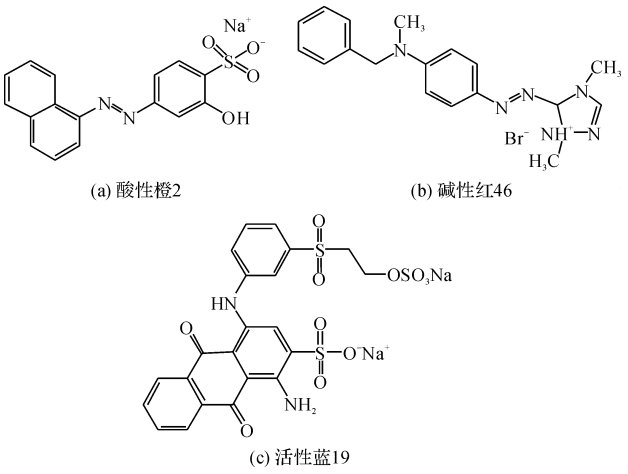

图 1　三种染料的化学结构式

1.2　实验方法

1.2.1　BPC-g-PAM-bent 的制备

先将毛竹浆板剪成块状,再采用植物粉碎机将毛竹浆板块粉碎,经过 220 目筛网过滤,得到竹浆粉末。将 1.00 g 竹浆粉末溶于 25.00 g 含 7 wt% NaOH 和 12 wt%尿素的混合溶液中,搅拌 5 min,置于 −12 ℃冰箱中冷冻 1.5 h,得到黏稠透明的竹浆纤维素(Bamboo pulp cellulose,BPC)溶液。将 4.00 g Bentonite、0.15 g PAM、25 mL 去离子水置于三口烧瓶中,60 ℃恒温水浴 300 r/min 搅拌 2.0 h,得到改性膨润土 PAM-Bentonite(PAM-bent)。将水浴温度调节至 50 ℃,加入 0.30 g 引发剂 APS,转速降至 100 r/min 搅拌 10 min,将 BPC 溶液加入三口烧瓶中,过硫酸铵引发纤维素链,引发后的纤维素链上的羟基接枝聚丙烯酰胺,接枝聚合时间 1.5 h,所得悬浮液用去离子水洗涤数次至中性,用 300 mL 乙醇沉析 3 次,冷冻干燥,得到 BPC-g-PAM-bent 产品。将其溶于去离子水中配成 10 wt% BPC-g-PAM-bent 溶液,用于后续絮凝-脱色实验。

1.2.2　染料溶液配置

分别配置 200 mg/L 酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液,作为 BPC-g-PAM-bent 絮凝-脱色实验的模拟废水。全波长扫描酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液,分别得到三种染料溶液的最大吸收波长。分别配置 200.000、100.000、50.000、25.000、12.500、6.250 mg/L 和 3.125 mg/L 的三种染料溶液,在不同浓度下测定最大吸收波长处的吸光度,每组浓度测 3 次,取平均吸光度。分别根据测得的 7 个数据点做出吸光度-浓度关系图,得到三种染料溶液的标准曲线,用于计算色度去除率。

1.2.3　絮凝-脱色实验

在 100 mL 酸性橙 2 染料溶液中,先将 pH 调为中性,然后加入 2 wt% PAC 溶液 8 mL,于 200 r/min 下搅拌 3 min 后,加入上述 BPC-g-PAM-bent 溶液 10 mL,于 100 r/min 搅拌 5 min,并静置 10 min。碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液重复上述方法进行絮凝-脱色实验。取上清液测吸光度,根据标准曲线方程计算处理后的染料溶液浓度,色度去除率按式(1)进行计算:

$$R/\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \tag{1}$$

其中:R 为色度去除率;C 为处理后的染料溶液浓度,mg/L;C_0 为处理前的染料溶液浓度,mg/L。

1.3　结构与性能表征

1.3.1　红外光谱(FTIR)分析

使用美国热电公司的 Thermo Scientific Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外谱图,设定扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1},扫描波数范围为 400～4000 cm^{-1}。

1.3.2 热重(TGA)分析

使用美国 PerkinElmer 公司的 Pyris Diamond 1 型热重分析仪测定样品的 TGA 和 DTG 曲线,在 N_2 保护氛围下,以 20 K/min 升温速率从 30 ℃升温至 800 ℃。

1.3.3 扫描电镜(SEM)分析

采用日本日立公司 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察 Bentonite、PAM-bent 和 BPC-g-PAM-bent 的表面形貌,测试前需要将样品进行冷冻干燥后做镀金处理。

1.3.4 Zeta 电位分析

采用英国马尔文公司的 Zetasizer Nano ZS90 Zeta 电位分析仪测定酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19、2 wt% PAC 溶液和 BPC-g-PAM-bent 溶液的 Zeta 电位,测试时样品配置成 0.1 wt%的均匀溶液,并加入 0.1 mol/L 盐酸或 0.1 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 BPC-g-PAM-bent 的优化制备

分别以酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 三种染料溶液的色度去除率为衡量指标,采用 $L_{16}(4^5)$正交实验对 BPC-g-PAM-bent 的制备工艺进行优化,正交实验表如表 1 所示,根据表 1 测得的实验结果汇总在表 2,根据表 2 计算得到的正交实验极差分析如表 3 所示。从表 3 中得到针对不同染料溶液的优组合:酸性橙 2($A_3B_4C_4D_2E_4$)、碱性红 46($A_2B_3C_4D_3E_3$)、活性蓝 19($A_1B_2C_4D_1E_4$)。

综合考虑表 3 中的极差大小顺序和实际运行成本,最终得出 BPC-g-PAM-bent 最优制备工艺 $A_1B_3C_4D_2E_4$,即改性时间 20.0 h,每 1.00 g 竹浆纤维素粉末中 PAM 用量为 0.15 g、Bentonite 用量为 4.00 g,反应时间 1.5 h,每 1.00 g 竹浆纤维素中 APS 用量为 0.30 g。采用酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19 染料溶液进行絮凝-脱色验证实验,得到平均色度去除率分别为 95.6%、99.2%和 99.2%,说明在最优工艺下制备的 BPC-g-PAM-bent 对常规染料具有明显的去除效果。

表 1 BPC-g-PAM-bent 优化制备 $L_{16}(4^5)$正交实验表

水平	改性时间(A)/h	PAM 用量(B)/g	Bentonite 用量(C)/g	反应时间(D)/h	APS 用量(E)/g
1	2.0	0.05	1.00	1.0	0.15
2	2.5	0.10	2.00	1.5	0.20
3	3.0	0.15	3.00	2.0	0.25
4	3.5	0.20	4.00	2.5	0.30

注:PAM、Bentonite 和 APS 用量均以 1.00 g BPC 质量为基准计算得到。

表 2 BPC-g-PAM-bent 优化制备 $L_{16}(4^5)$正交实验表结果

实验	改性时间(A)/h	PAM 用量(B)/g	Bentonite 用量(C)/g	反应时间(D)/h	APS 用量(E)/g	酸性橙 2 去除率/%	碱性红 46 去除率/%	活性蓝 19 去除率/%
1	2.0	0.05	1.00	1.0	0.15	65.5	98.9	99.8
2	2.0	0.10	2.00	1.5	0.20	86.1	99.0	99.8
3	2.0	0.15	3.00	2.0	0.25	72.1	99.7	99.2
4	2.0	0.20	4.00	2.5	0.30	96.2	99.1	99.8
5	2.5	0.05	2.00	2.0	0.30	73.9	99.1	99.9
6	2.5	0.10	1.00	2.5	0.25	52.0	99.1	99.8
7	2.5	0.15	4.00	1.0	0.20	90.4	99.1	99.8
8	2.5	0.20	3.00	1.5	0.15	87.3	98.2	97.6
9	3.0	0.05	3.00	2.5	0.20	90.3	99.1	99.7
10	3.0	0.10	1.00	2.0	0.15	73.9	98.9	99.3
11	3.0	0.15	4.00	1.5	0.30	95.6	99.1	99.6
12	3.0	0.20	2.00	1.0	0.25	95.3	99.0	99.7
13	3.5	0.05	4.00	1.5	0.25	96.7	99.2	99.3
14	3.5	0.10	3.00	1.0	0.30	96.8	98.9	99.7
15	3.5	0.15	2.00	2.5	0.15	74.6	98.8	94.8
16	3.5	0.20	1.00	2.0	0.20	76.5	98.8	94.5

注:酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液浓度 200 mg/L;PAM、Bentonite 和 APS 用量均以 1.00 g BPC 质量为基准计算得到。

表 3　BPC-g-PAM-bent 优化制备 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表极差分析结果

—	—	A	B	C	D	E
酸性橙 2	k_1	80.0	81.6	70.0	87.0	75.3
	k_2	75.9	77.2	82.5	91.4	85.8
	k_3	88.8	83.2	86.6	74.1	79.0
	k_4	86.2	88.8	94.7	78.3	90.7
	极差 R	12.9	11.6	24.7	17.3	15.4
	主次顺序	C>D>E>A>B				
	优水平	A_3	B_4	C_4	D_2	E_4
	优组合	$A_3B_4C_4D_2E_4$				
碱性红 46	k_1	99.2	99.1	99.0	99.0	98.7
	k_2	98.9	99.0	99.0	98.9	99.0
	k_3	99.0	99.2	99.1	99.1	99.3
	k_4	98.9	98.8	99.1	99.1	99.1
	极差 R	0.30	0.40	0.10	0.20	0.60
	主次顺序	E>B>A>D>C				
	优水平	A_1	B_3	C_4	D_3	E_3
	优组合	$A_1B_3C_4D_3E_3$				
活性蓝 19	k_1	99.7	99.7	98.4	99.8	97.9
	k_2	99.3	99.7	98.6	99.1	98.5
	k_3	99.6	98.4	99.1	98.2	99.5
	k_4	97.1	97.9	99.7	98.5	99.8
	极差 R	2.6	1.8	1.3	1.6	1.9
	主次顺序	A>E>B>D>C				
	优水平	A_1	B_1	C_4	D_1	E_4
	优组合	$A_1B_1C_4D_1E_4$				

2.2　合成原料和 BPC-g-PAM-Bent 产品的表征

2.2.1　合成原料和 BPC-g-PAM-Bent 产品的红外谱图分析

将 PAM、BPC、Bentonite 和 BPC-g-PAM-bent 进行傅里叶红外测试,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,PAM 在 1650 cm^{-1} 处有较强的羰基(C=O)吸收峰;BPC-g-PAM-bent 则在 1667 cm^{-1} 和 1627 cm^{-1} 处出现了 BPC 和 PAM 没有的吸收峰,说明其引入酰胺基团(—CONH—),实现了 BPC 与 PAM 的成功接枝[24];在 1469 cm^{-1} 处由于 BPC 与 PAM 吸收峰重合,使其强度大幅增加。同时,Bentonite 和 BPC-g-PAM-bent 中 1073 cm^{-1} 和处的峰分别是 Si—O 的伸缩振动和 Si—O—Si 的弯曲振动,表现出膨润土的初始结构[25]。Bentonite 和 BPC-g-PAM-bent 中存在的 2925 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 条带,分别为 $-CH_3$ 的反对称伸缩振动和 $-CH_2$ 的对称伸缩振动,而 Bentonite 中 3683 cm^{-1} 和 3421 cm^{-1} 处及 BPC-g-PAM-bent 中 3683 cm^{-1} 和 3408 cm^{-1} 处的宽峰,是由测试过程中水分中的—OH 伸缩振动引起的[26]。

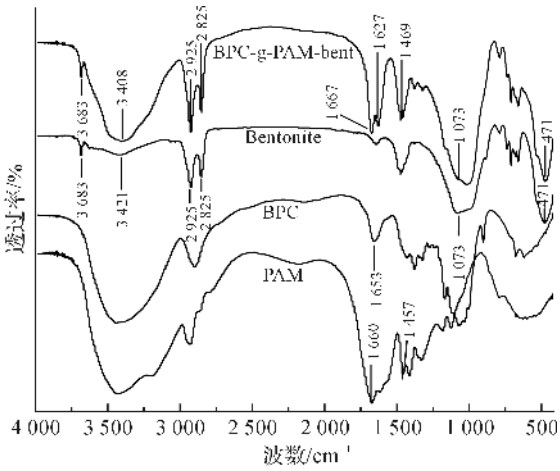

图 2　合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的 FT-IR 谱图

2.2.2　合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的热重分析

合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的热稳定性采用氮气氛围的热重法(TGA)进行分析,图 3 和图 4 分别为 BPC、Bentonite、PAM-bent 和 BPC-g-PAM-bent 的 TGA 和 DTG 曲线,可以看出,Bentonite 最高分解温度高于其它 3 种合成原料及产品。随着 PAM 加入,PAM-bent 最高分解温度降低,可能是由于部分 PAM 插层嵌入 Bentonite 片层[23],使其最高分解温度下降。PAM-bent 进一步与 BPC 聚合得到 BPC-g-PAM-bent 产品,最高分解温度进一步下降,可能原因是引入竹浆纤维素进行接枝聚合,并且形成大量的醚键(C—O—C),进而导致 BPC-g-PAM-bent 最高分解温度下降[27-28]。

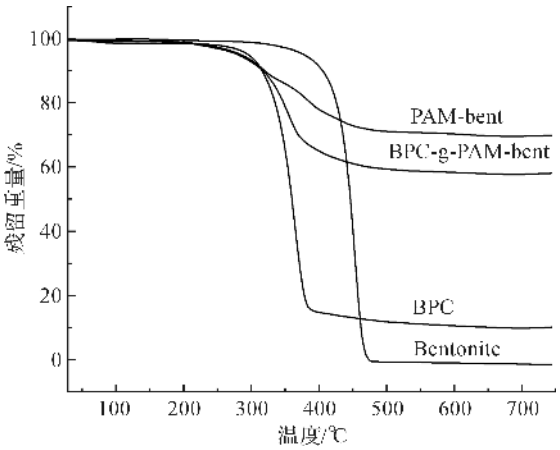

图 3　合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的 TGA 曲线

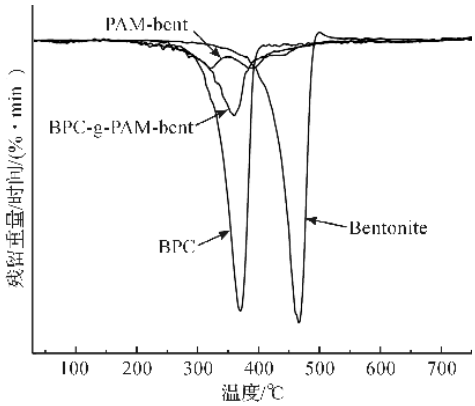

图 4 合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的 DTG 曲线

2.2.3 合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的扫描电镜分析

图 5 为 Bentonite、PAM-bent 和 BPC-g-PAM-bent 的扫描电镜照片。其中,图 5(a)呈现了 Bentonite 的表面形貌,可以看到,未经改性的 Bentonite 表面孔洞较少;图 5(b)为 PAM-bent,经由 PAM 改性 Bentonite,部分絮状物包裹甚至嵌入膨润土片层;图 5(c)为 BPC-g-PAM-bent,在 PAM-bent 基础上引入了 BPC,由于 BPC 与 PAM 之间的醚键连接进而导致 BPC 表面由 Bentonite 包裹,BPC 起到分子骨架作用。

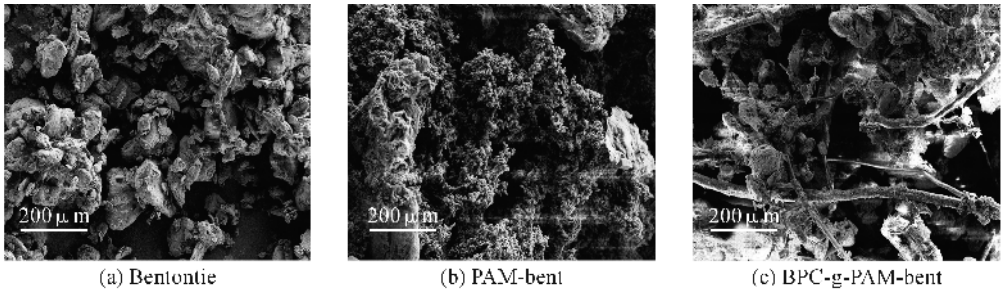

图 5 合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的扫描电镜图像

2.2.4 染料溶液和 BPC-g-PAM-bent 产品的 Zeta 电位分析

图 6 呈现了 3 种染料溶液、2 wt% PAC 溶液和 BPC-g-PAM-bent 的 Zeta 电位。由图 6 可知,在 pH 值为 2～12 广泛范围内,酸性橙 2 和活性蓝 19 始终呈现负电性,且其负电性随着 pH 增大而增强。碱性红 46 则随着 pH 增大由微弱正电性转变为负电性。BPC-g-PAM-bent 产品在 pH 值为 2～12 广泛范围内也始终呈现出负电性,且随着 pH 增大而增强。2 wt% PAC 溶液则在上述 pH 范围内呈现明显的正电性,起到电荷中和作用,将带有负电性的染料溶液和 BPC-g-PAM-bent 通过静电吸附连接起来。

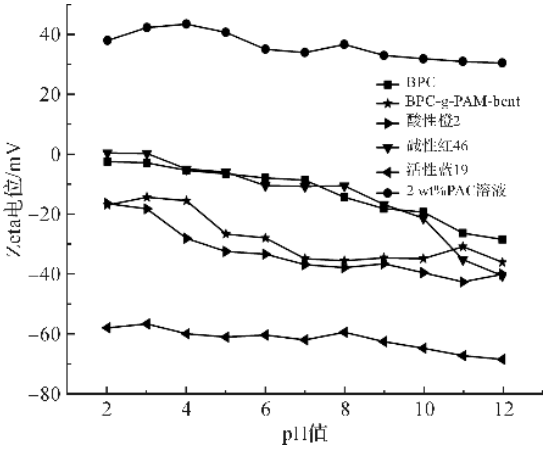

图 6 酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19、2 wt% PAC 和 BPC-g-PAM-bent 溶液 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线

2.2.5 BPC-g-PAM-bent 絮凝-脱色性能评价

分别采用 PAM、Bentonite、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 对酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液进行脱色实验,按照 1.2.3 的实验步骤进行,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,PAM 对 3 种染料的色度去除率分别达到 17.6%、12.0%和 41.0%;BPC-g-PAM 对三种染料的色度去除率分别达到 45.2%、23.4%、46.3%;BPC-g-PAM-bent 对三种染料的色度去除率分别达到 98.5%、99.0%和 99.9%。BPC-g-PAM-bent 相对于 PAM、Bentonite 和 BPC-g-PAM,对三种染料的色度去除率更高,脱色效果更为显著。

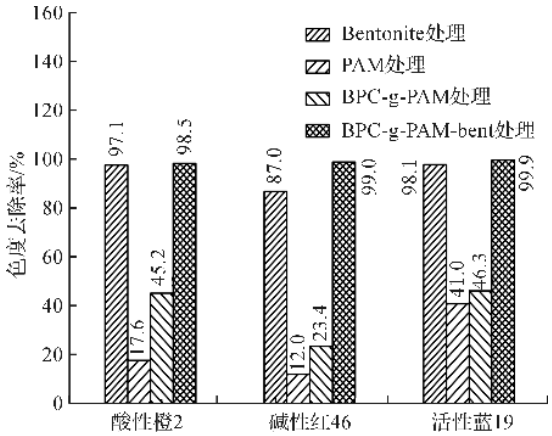

图 7 PAM、Bentonite、BPC-g-PAM、BPC-g-PAM-bent 对三种染料溶液的色度去除效果

图 8 为采用 PAM、Bentonite、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 分别絮凝 200 mg/L 高岭土溶液的浊度去除效果。从图 8 可以看到,PAM、Bentonite、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 处理高岭土溶液后的上清液浊度分别降为 12.10、139.00、7.46 NTU 和 1.83 NTU。浊度去除率分别达到 92.3%、12.0%、95.3%和 98.8%。BPC-g-PAM-bent 保持了 BPC-g-PAM 的絮凝性能且略微增强,表明 BPC-g-PAM-bent 复合材料在提升脱色性能的同时,仍保持着优秀的絮凝性能。

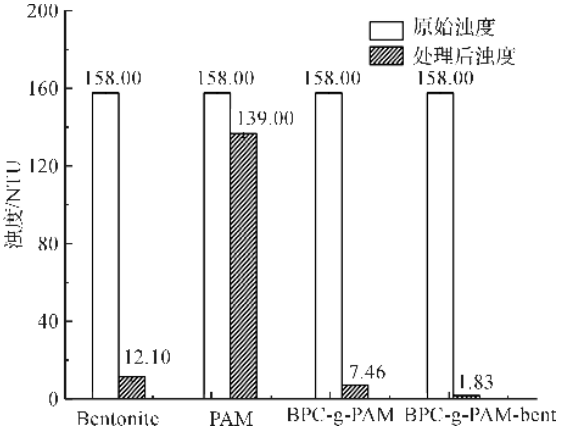

图 8　PAM、Bentonite、BPC-g-PAM、BPC-g-PAM-bent 对标准高岭土溶液的浊度去除效果

2.3　BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的处理

研究 BPC-g-APAM-bent 对实际印染废水的色度去除率、浊度去除效果和 COD_{Cr} 去除效果的优劣。将 Bentonite、Bentonite(不加 PAC 溶液)、PAM、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 分别按照 1.2.3 的实验步骤对实际印染废水进行处理,其中 Bentonite(不加 PAC 溶液)省去添加 PAC 溶液的步骤。分别测得色度去除率、处理后浊度和处理后 COD_{Cr} 值,进行对比,评价 BPC-g-APAM-bent 的综合性能,处理结果如图 9 所示。

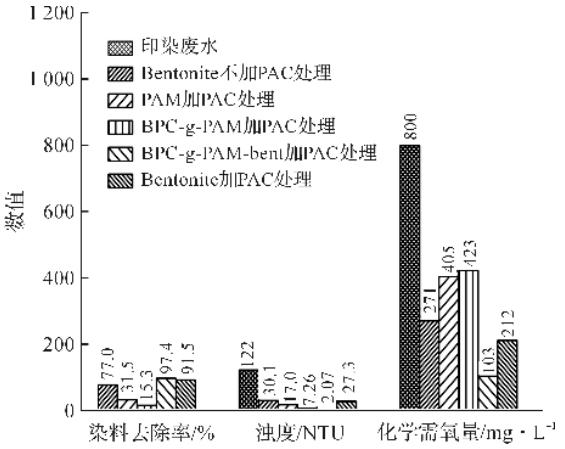

图 9　各材料对实际印染废水的综合去除

从图 9 可以看出,Bentonite、Bentonite(不加 PAC 溶液)、PAM、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的色度去除率分别为 91.5%、77.0%、31.5%、15.3%和 97.4%;处理后上清液浊度从 122.0 NTU 分别下降为 27.30、30.10、17.00、7.26 NTU 和 2.07 NTU,浊度去除率分别为 77.6%、75.3%、86.1%、94.0%和 98.3%;处理后上清液 COD_{Cr} 从 800 分别降为 212、271、405、423 和 103,COD_{Cr} 去除率分别为 73.5%、66.1%、49.4%、47.1%和 87.1%。

可以发现 Bentonite 对实际印染废水的色度去除率较高,BPC-g-PAM-bent 的色度去除率最高,BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的脱色效果显著。BPC-g-APAM 对实际印染废水的浊度去除率较高,BPC-g-PAM-bent 的浊度去除率最高。BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的絮凝沉淀效果显著。BPC-g-PAM-bent 对印染废水 COD_{Cr} 去除率较高,BPC-g-APAM-bent 对印染废水的 COD_{Cr} 去除效果良好。结果表明 BPC-g-PAM-bent 复合功能材料对实际印染废水的综合去除效果理想。

同时发现,按照 1.2.3 实验步骤对实际印染废水进行处理,添加 PAC 溶液的 Bentonite 和 Bentonite(不加 PAC 溶液)相比,处理实际印染废水时,色度去除率分别为 91.5%和 77.0%,浊度去除率分别为 77.6%和 75.3%,COD_{Cr} 去除率分别为 73.5%和 66.1%,添加 PAC 溶液的 Bentonite 处理实际印染废水的效果相对 Bentonite(不加 PAC 溶液)有所提高。但同样添加 PAC 溶液的 PAM 和 BPC-g-PAM 处理实际印染废水时,色度去除率分别为 31.5%和 15.3%,浊度去除率分别为 86.1%和 94.0%,COD_{Cr} 去除率分别为 49.4%和 47.1%,添加 PAC 溶液的 PAM 和 BPC-g-PAM 处理效果都不佳,说明添加 PAC 溶液对处理结果有一定的影响,但不是主要影响因素。

3　结　论

本文利用 PAM 改性 Bentonite,与 BPC 通过自由基聚合制备纤维素基絮凝-脱色复合功能材料 BPC-g-PAM-bent。研究结果表明:BPC 与 PAM 通过醚键实现接枝共聚,并引入酰胺基团(—CONH—)。制备得到的 BPC-g-PAM-bent 对酸性橙 2、碱性红 46、

活性蓝 19 染料的去除率分别可达 98.5%、99.0%、99.9%，脱色效果明显；对高岭土溶液进行絮凝，使其浊度去除率达到 98.8%，对实际印染废水的色度去除率、浊度去除率和 COD_{Cr} 去除率分别达到 97.4%、98.3%和 87.1%，表明 BPC-g-PAM-bent 产品在提升脱色性能的同时，仍保持着优秀的絮凝性能，对实际印染废水的综合处理效果优良，有望将其应用于实际印染工业废水的混凝沉淀处理工段。

参考文献：

[1] 蒋裕平. 氯化镁处理印染废水的研究[J]. 当代化工，2016，45(7)：1401-1404.

[2] 李红莲，邱如斌，卢廷万. 印染废水的复配型脱色剂深度处理[J]. 印染，2014，40(6)：30-31.

[3] 田澍，顾学芳，石健. 复合絮凝剂 PCDAC 在印染废水处理中的应用[J]. 印染，2008，34(22)：29-31.

[4] 李俊，黄玲. 絮凝剂在印染废水处理中的应用[J]. 印染，2008，34(16)：43-45.

[5] 李芳蓉，贾如琰，何玉凤. 水处理絮凝剂的应用现状及发展趋势[J]. 甘肃科技，2007，23(1)：155-158.

[6] 孙波. 水处理剂的绿色化及其在印染废水中的应用研究[J]. 环境科学与管理，2014，39(11)：65-67.

[7] 刘桂萍，王明杰，刘长风，等. 壳聚糖/铝矾土复合絮凝剂处理染色废水的研究[J]. 纺织学报，2010，31(9)：79-83.

[8] 潘碌亭，肖锦. 高分子絮凝剂在印染废水处理中的应用进展[J]. 工业用水与废水，2000，31(5)：1-3.

[9] 谢复青. 改性钢渣处理亚甲基蓝染料废水研究[J]. 针织工业，2006，28(1)：68-70.

[10] 张勇，万金泉. 工业废水污染控制方法的新进展[J]. 工业水处理，2001，21(1)：9-12.

[11] 张文艺，刘明元，罗鑫，等. 双氰胺-甲醛聚合物阳离子印染废水脱色剂的合成及其应用[J]. 过程工程学报，2010，10(6)：1217-1221.

[12] 史会剑，朱大伟，胡欣欣，等. 印染废水处理技术研究进展探析[J]. 环境科学与管理，2015，27(2)：74-76.

[13] 刘娟，武耀锋，张晓慷. 水分散型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的絮凝性能及其机理[J]. 环境工程学报，2015，9(1)：119-124.

[14] 刘海滨. 聚丙烯酰胺的性质及应用[J]. 国外油田工程，2001，17(9)：53-54.

[15] 王华，何玉凤，何文娟，等. 纤维素的改性及在废水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术，2012，38(5)：1-6.

[16] 蔡涛，杨朕，杨琥，等. 羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺的制备及其絮凝性能研究[J]. 南京大学学报，2013，49(4)：500-505.

[17] 黄一绥，杨发福，郭红玉. 苯酰亚胺接枝纤维素的合成与染料吸附性能[J]. 应用化学，2014，31(8)：892-900.

[18] 沈昕，施文健，尹晓航，等. 季铵型阳离子纤维素吸附直接染料[J]. 化学世界，2016，57(10)：653-658.

[19] 牟淑杰. 改性膨润土吸附处理印染废水的实验研究[J]. 矿冶，2009，18(1)：78-80.

[20] 卢徐节，刘琼玉，刘君侠. 膨润土改性及其在印染废水处理中的应用[J]. 江汉大学学报，2011，39(2)：31-33.

[21] Zohra B, Aicha K, Fatima S, et al. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(2): 295-305.

[22] Zhu L, Ma J. Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139(3): 503-509.

[23] 任海贝，李明玉. CPAM 二次改性有机膨润土的脱色性能研究[J]. 环境科学与技术，2006，29(3)：13-14.

[24] Liu H, Yang X, Zhang Y, et al. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from Phyllostachys heterocycla: an efficient and eco-friendly flocculant[J]. Water Research, 2014, 59(1): 165-171.

[25] Yan L, Qin L, Yu H, et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: kinetic and isotherm modeling[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211(1): 1074-1081.

[26] Bouberka Z, Khenifi A, Mahamed H A, et al. Adsorption of supranol yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 378-385.

[27] Biswal D R, Singh R P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(4): 379-387.

[28] Zhu H, Zhang Y, Yang X, et al. One-step green synthesis of non-hazardous dicarboxyl cellulose flocculant and its flocculation activity evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 296(1): 1-8.

Synthesis of cellulose-based flocculation and decolorization composite functional material and its performance on dye solution treatment

TIAN Yangming, *YAOJuming*, *ZHANG Yong*, *WANG Weijie*, *JIN Xu*

(College of Materials and Textiles, Silk Institute, ZhejiangSci-TechUniversity, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Bentonite modified by polyacrylamide (PAM) and bamboo pulp cellulose (BPC) were used to prepare cellulose-based flocculation-decolorization composite functional material (BPC-g-APAM-bent) by free radical polymerization. The composite functional material was applied to flocculation-decolorization treatment of dye solution and the actual dyeing wastewater. The structure and properties of BPC-g-PAM-bent were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analyzer (TGA) and Zeta potentiometer. The results show that the PAM is connected with the cellulose backbone by ether bonds due to the introduction of amide group (—CONH—) in free radical copolymerization of BPC with PAM. BPC-g-PAM-bent shows negative charge all the time in the pH range of 2～12, and its negative charge increases with the increase of pH. The flocculation and decolorization performance of BPC-g-PAM-bent is greatly related to modifying time, reaction time, PAM dosage, bentonite dosage and initiator dosage. Under the optimal conditions, the removal rates of Orange II, Basic Red 46 and Reactive Blue 19 can reach 98.5%, 99.0% and 99.9%, respectively. The color removal rate, turbidity removal rate and COD_{Cr} removal rate of dyeing wastewater are 97.4%, 98.3% and 87.1%, respectively.

Key words: bamboo pulp cellulose; bentonite; polyacrylamide; flocculation-decolorization; dye solution

(责任编辑：刘国金)