



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201906017

中图分类号 X703.5

文献标识码 A

张弛, 魏群山, 唐立朋, 等. 水溶液中典型混凝剂与分散染料直接反应机理[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 597-604.

ZHANG Chi, WEI Qunshan, TANG Lipeng, et al. Direct reaction mechanism between typical coagulants and disperse dyes in aqueous solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 597-604.

水溶液中典型混凝剂与分散染料直接反应机理

张弛¹, 魏群山^{1,*}, 唐立朋¹, 刘晓静¹, 谭宇佳², 柳建设¹, 李征¹, 许德旺³

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 201100

3. 上海蔚嘉环境科技有限公司, 上海 201620

第一作者: 张弛(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: zhangchi@mail.dhu.edu.cn

*通信作者: 魏群山(1979—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境水质学等。E-mail: qswei@dhu.edu.cn

摘要 为了深入揭示分散染料的混凝去除机理, 选择 AlCl_3 、 FeCl_3 、 CaCl_2 作为混凝剂, 分散红玉 S-2GFL、分散黄棕 S-2RFL、分散蓝 BBL5 作为去除对象, 在不投加其他任何颗粒物的条件下, 通过测定染料粒径、Zeta 电位和改变混凝剂投加顺序等方式, 探究了分散染料与混凝剂直接反应机理。结果表明: 3 种混凝剂均可使染料颗粒表面电位接近 0 mV, 此时 AlCl_3 和 FeCl_3 对染料去除率超过 60%, 但 CaCl_2 对染料去除率仅为 15% 左右, 说明此体系下电中和不是染料被直接混凝沉淀去除的单一主导内因; 投加 3 种混凝剂后染料粒径均明显增大, 说明混凝剂水解产物与分散染料结合是导致染料被去除的重要前提之一; 通过改变混凝剂投加顺序发现, 对于同种染料, 先投加混凝剂的去除率远低于后投加混凝剂的去除率, 说明混凝剂水解产物的物理吸附不应是染料与混凝剂结合的主因; 沉淀物的傅里叶红外图谱显示, 在 580 cm^{-1} 和 475 cm^{-1} 处分别检测到 Al—O 和 Fe—O 的特征峰, 且 XRD 结果进一步显示 AlCl_3 、 FeCl_3 与染料结合形成了新的共聚物, 这表明选用的无机混凝剂去除这 3 种分散染料的主导机理应是特定的化学结合作用。以上研究结果对丰富混凝去除相关染料的作用机理和开发相关复合药剂具有一定的理论指导意义。

关键词 混凝剂; 分散染料; 化学结合; 反应机理

印染废水性质多变且排放量大、色度高、含大量难降解有机物, 是较难处理的工业废水之一^[1]。我国生产的染料多达 550 种^[2], 按性质分为直接染料、活性染料、酸性染料、分散染料等, 其中分散染料应用范围较广^[3-4], 主要用于涤纶纤维的染色和印花, 是近年来染料发展的重点之一^[5]。我国分散染料的产量位居世界第一, 约占我国染料总产量的 50%^[6]。分散染料溶解度低^[7], 按分子结构主要分为偶氮类、蒽醌类和杂环类, 其中偶氮类产量占分散染料的 70% 以上^[8], 分散染料颜色主要为红、黄、蓝 3 种。

印染废水的处理工艺主要有混凝、光催化、电化学氧化、膜分离等^[9], 其中混凝因具有投资运行成本低和操作管理便捷等优点, 已被广泛应用于实际印染废水的处理中^[10]。由于染料种类庞大, 目前, 针对所有种类染料的混凝去除机理还没有被一一揭示, 即使是相对容易去除的分散染

收稿日期: 2019-06-04; 录用日期: 2019-10-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0400501, 2016YFC0400509); 国家自然科学基金面上项目(21876025); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202005-005)

料, 对其机理的研究认识也还未完全明确和统一。

有研究^[11-12]认为, 分散染料易被混凝去除的主要原因和机理是其溶解度较低所致。也有研究^[13-14]表明, 分散染料被去除的主要机理是通过混凝剂吸附作用完成的, 由于分散染料是非离子型染料, 在溶液中难电离出离子, 带电较少, 表现为憎水性, 因此, 易通过被颗粒物或混凝剂吸附形成絮体从而沉淀去除。然而有研究^[15-16]通过测定溶液中分散染料的 Zeta 电位发现, 尽管分散染料难电离出离子, 但在溶液中, 其颗粒表面仍带较多的负电荷, 因此, 易被电中和能力强的混凝剂去除, 同时, 混凝剂的吸附架桥作用也可以进一步提高染料的去除率。还有部分研究^[17-18]通过在染料中投加高分子混凝剂, 利用混凝剂的吸附架桥能力去除分散染料。

综上所述, 目前, 对于分散染料的混凝去除机理认识仍不统一。因此, 本研究以应用较为广泛、较有代表性的典型分散染料——分散红玉、分散黄棕、分散蓝作为去除对象, 以常见无机盐(即阳离子电解质) AlCl_3 、 FeCl_3 以及特殊无机盐 CaCl_2 作为混凝剂, 通过研究典型无机混凝剂与分散染料的直接作用, 深入揭示分散染料与无机混凝剂的内在反应机理和作用本质, 以丰富和完善混凝去除分散染料的作用机理, 为相关复合混凝药剂或专效型混凝药剂的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

试剂: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 均为 AR 级。分散红玉 S-2GFL(disperse red dye, DR)、分散黄棕 S-2RFL(disperse orange, DO)、分散蓝 BBLs(disperse blue, DB) 均为 BS 级, 分子式分别为 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{O}_7$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_3$, 其相对分子质量分别为 505.93、450.29、405.41, 其分子结构式如图 1 所示。实验用水均为去离子水。

仪器: ZR4-6 六联搅拌器(深圳市中润水工业技术发展有限公司), 日立 U-2910 紫外分光光度计, 梅特勒-托利多 pH 计, 真空干燥机(上海博迅实业有限公司 DZF-6020), TOC 测量仪器(德国耶拿 Multi N/C 3100), 粒度/Zeta 电位分布分析仪(美国 BROOKHAVEN NanoBrook 90 Plus PALS), 傅里叶红外测量仪(德国布鲁克 TENSOR 27), 智能 X 射线衍射仪(日本理学 SmartLab)。

1.2 实验方法

称取一定量干燥的分散红玉(DR)、分散黄棕(DO)、分散蓝(DB)染料, 充分溶解搅拌后, 配制浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟染料废水储备液。染料使用液浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

称取一定量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCl_2 , 充分溶解搅拌后, 配制一定浓度的储备液。

1) 混凝实验。采用标准烧杯搅拌实验, 混凝搅拌程序见表 1。在混凝程序第 1 段结束、第 2 段开始前分别投加 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 、 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 、 $550 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, 每组实验设 3 个平行。分散红玉、分散黄棕、分散蓝染料的紫外全波长扫描图谱见图 2, 最佳吸收峰分别位于 463、

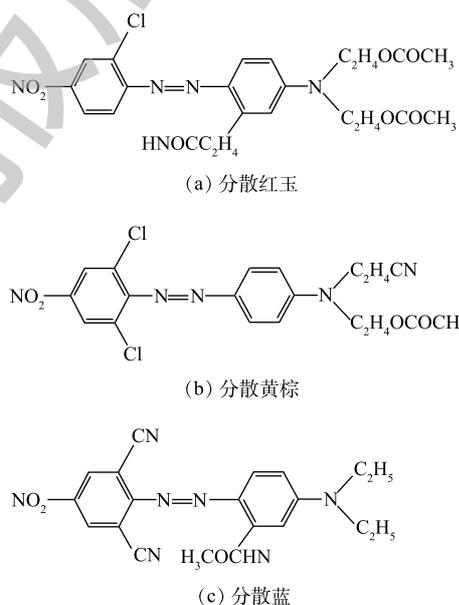


图 1 分散染料分子结构式
Fig. 1 Structure of disperse dyes

450、629 nm 处。静置 30 min 后, 在距液面 2 cm 处取上清液进行吸光度、TOC、Zeta 电位和粒径的测定。

2) 单一 pH 对混凝效果的影响实验。混凝前, 调节分散红玉、分散黄棕、分散蓝使用液的 pH 分别为 1、2、3、4、5(混凝实验后, 投加 AlCl_3 、 FeCl_3 的染料废水 pH 在此范围内, 混凝前后 pH 的变化见表 2), 不投加混凝剂, 其他条件保持与混凝实验一致, 混凝程序见表 1, 每组实验设 3 个平行。静置结束后, 在距液面 2 cm 处取上清液进行吸光度测定。

3) 混凝剂投加顺序对混凝去除率的影响实验。改变混凝剂投加顺序为先向去离子水中分别投加 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 、 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 、 $550 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$, 调节 pH 至混凝实验中染料使用液的初始 pH(6.35 左右, 具体见表 2), 每组实验设 3 个平行, 混凝程序见表 1, 第 2 段程序开始前投加染料, 使得染料废水浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。静置结束后, 在距液面 2 cm 处, 取上清液进行吸光度的测定。

2 结果与讨论

2.1 分散染料的基本混凝去除特征

首先, 对各分散染料进行基本的混凝实验研究, 即了解当溶液体系颗粒 Zeta 电位接近等电点时各染料的去除情况。混凝实验前后不进行任何的 pH 调节。从实验现象来看, 投加 AlCl_3 、 FeCl_3 均有矾花出现, 上清液明显清澈, 投加 CaCl_2 的实验组无矾花出现, 上清液没有明显的颜色变化。图 3 为混凝后上清液的脱色率和 TOC 的测定结果。投加 AlCl_3 和 FeCl_3 对分散蓝的去除率均较高, 分别为 73.94%、95.02%, 但 CaCl_2 对分散红玉的去除率仅为 18.57%。TOC 去除率与色度去除率(即脱色率)基本一致。

因此, 在单纯染料溶液直接投加混凝剂且不调节 pH 情况下, 混凝剂对染料的去除率依次为 $\text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2$, 其中 CaCl_2 对染料去除率远不及前两者。在任何混凝实验过程中, pH 均会发生变化, 因此, 本实验中染料被去除的可能原因有 2 种: 一是 pH 本身的变化可能导致染料的变性, 从而使其被去除; 二是混凝剂与染料的直接相互作用或相互结合。

表 1 混凝实验程序

Table 1 Parameters for the coagulation experiment

程序	转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	时间/min
1	150	1
2	300	1
3	50	15
4	0	30

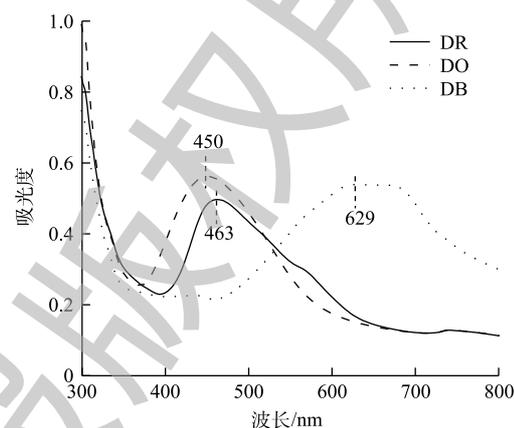


图 2 选用的 3 种分散染料的紫外全波长扫描图
Fig. 2 UV full-wavelength scan of three disperse dyes

表 2 混凝前后 pH 的变化

Table 2 Changes of pH before and after coagulation

染料	混凝剂	投药前 pH	投药混凝后 pH
分散红玉	—	6.35±0.05	6.37±0.02
	AlCl_3	6.35±0.02	4.35±0.01
	FeCl_3	6.35±0.01	3.56±0.01
	CaCl_2	6.35±0.02	8.98±0.04
分散黄棕	—	6.32±0.03	6.32±0.05
	AlCl_3	6.33±0.04	4.60±0.03
	FeCl_3	6.34±0.01	3.56±0.03
	CaCl_2	6.33±0.04	9.18±0.04
分散蓝	—	6.34±0.03	6.35±0.05
	AlCl_3	6.36±0.01	4.33±0.03
	FeCl_3	6.33±0.04	3.49±0.02
	CaCl_2	6.35±0.02	9.05±0.04

注: —表示无混凝剂。

2.2 单一 pH 变化对染料去除率的影响

对于混凝实验, 无论先固定 pH 还是后固定 pH, 在混凝剂投入溶液及反应过程中, pH 都会发生变化, 因此, 本研究探讨了单一 pH 的变化是否会直接导致染料的明显去除。表 2 为基本混凝实验(见 2.1 节)中混凝前后 pH 的变化情况。由表 2 可知, 混凝前各分散染料溶液的 pH 在 6.35 左右, 投加 AlCl_3 后, pH 降至 4.40 左右, 投加 FeCl_3 后, pH 降至 3.50 左右, 投加 CaCl_2 后, pH 在 9.00 左右, 呈弱碱性。

图 4 为仅调节 pH, 不投加混凝剂测得的上清液吸光度结果, 其中各分散染料不做任何 pH 调节的原始溶液(即对照组)的 pH 在 6.35 左右。由图 4 可知, 当 pH 为 1~6.35 时, 分散红玉、分散黄棕和分散蓝的吸光度基本保持稳定, 没有明显的下降和去除。基于对照组的吸光度计算色度去除率可知, 单一 pH 变化引起的分散红玉去除率最大仅为 5.79%, 分散黄棕和分散蓝去除率最大仅为 1.59% 和 1.85%, 均接近或在实验系统误差 5.00% 范围之内。因此, 单一 pH 的改变对 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的分散红玉、分散黄棕、分散蓝染料的去 除影响基本可忽略不计。由此可见, 溶液单独 pH 的变化基本不会引起分散染料的直接去除, 虽然混凝反应过程中 pH 也在变化, 但是染料的去 除不是由 pH 变化引起的, 而应是混凝剂与染料的相互作用导致的。

2.3 染料 Zeta 电位变化与去除率的关系

图 5 为混凝实验上清液的 Zeta 电位测定结果。可以看出, 混凝前, 3 种独立染料溶液颗粒的 Zeta 电位平均值为 -31.67 mV , 各染料溶液平行 3 份, 分别投加不同混凝剂, 使混凝后溶液颗粒表面 Zeta 电位均接近 0 mV , 但结合各混凝剂对染料的平均去除率 (AlCl_3 , 68.75%; FeCl_3 , 92.09%; CaCl_2 , 15.54%)(图 3)可知, CaCl_2 对染料的去 除率最低。特别是对于分散红玉, 投加 CaCl_2 后溶液颗粒 Zeta 电位要比投加其他 2 种混凝剂更接近于 0 mV , 但 CaCl_2 对分散红玉去除率(18.57%)仍远低于 AlCl_3 和 FeCl_3 对此染料的去 除率(分别为 62.37% 和 87.37%)。由此可见, CaCl_2 未能去除大部分染料, 并非是

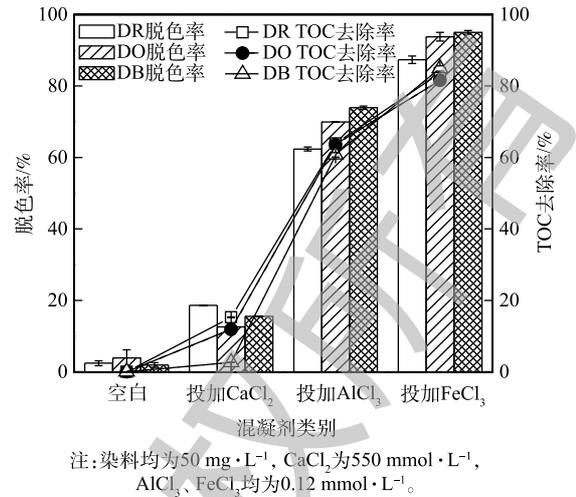


图 3 混凝剂对 3 种分散染料的脱色率及 TOC 去除率
Fig. 3 Color and TOC removal rates by coagulants for three disperse dyes

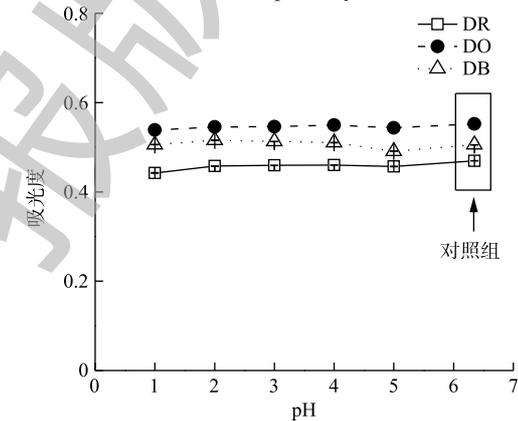


图 4 单一 pH 变化对染料溶液吸光度的影响
Fig. 4 Effect of pH alone on the absorbance of dyes

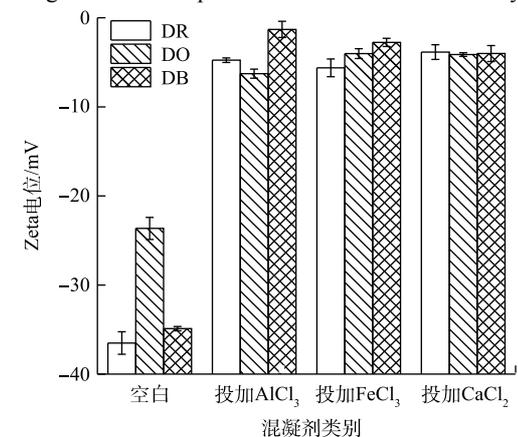


图 5 3 种分散染料在投加不同混凝剂下的 Zeta 电位
Fig. 5 Zeta potential of three disperse dyes under different coagulants

因为其电中和能力弱于 AlCl_3 和 FeCl_3 , 而是电中和作用并不是导致此类分散染料被直接混凝沉淀去除的主要机理或充分条件。

2.4 混凝前后染料粒径的变化

图6为不同条件下溶液颗粒的粒径测定结果。图6中PW实验组是去离子水中只投加混凝剂, 测其粒径测定值, 作为实验对照。首先, 由图6可知, 混凝剂单独溶于去离子水后, 粒径仪的测定值为0 nm, 说明混凝剂投加于去离子水后其本身不会引起粒径仪测定值的增加。其次, 单纯染料溶液(无混凝剂投加组)的原始颗粒粒径值均相对较小, 处于194~342 nm。而各染料溶液一旦加入混凝剂后, 溶液中颗粒粒径均明显增大。对于3种染料, 投加 AlCl_3 和 FeCl_3 后, 形成的颗粒粒径较混凝前染料粒径增长了近10倍(如DO)或10倍以上(如DR和DB), 投加 CaCl_2 后, 颗粒粒径也达到混凝前染料粒径的5倍左右。可见, 染料和混凝剂结合后, 产生的颗粒粒径远大于二者单独存在时的粒径, 这说明混凝剂与染料发生了结合, 但是单独从粒径的变化无法确定是物理吸附作用导致的结合还是化学作用导致的结合。

2.5 单一吸附作用对染料去除率的影响

图7反映了改变混凝剂投加顺序对染料去除率影响的结果, 即在去离子水中先投加混凝剂再投加染料的混凝实验结果, 目的是先让混凝剂进入水中全部充分完成水解, 然后考察其水解终产物是否可吸附去除较多的染料。由图7可知, 改变 AlCl_3 和 FeCl_3 的投加顺序(先投加混凝剂再投加染料), 对染料也有一定的去除率(AlCl_3 和 FeCl_3 对3种染料的平均去除率分别为9.32%和24.52%), 但是与正常混凝剂投加方式(先溶解染料后投加混凝剂)的去除率相比, 有明显的降低。正常混凝剂投加方式下, FeCl_3 对3种染料的平均去除率为92.06%, AlCl_3 为68.75%(图3)。这说明 AlCl_3 和 FeCl_3 主要不是通过最终形成的水解产物吸附染料的方式去除染料的, 即水解终产物的物理吸附对去除染料的贡献率不大。同时也说明混凝剂瞬间水解产生的形态具有较强的混凝效能, 去除机制极有可能是混凝剂瞬间水解形态与染料直接发生化学结合, 导致染料团聚而粒径增大。

改变 CaCl_2 的投加顺序, 与正常投加顺序的结果(图3)对比, 没有太大差异。正常投药方式下, CaCl_2 对3种染料的平均去除率为15.54%, 改变投加顺序后, CaCl_2 对3种染料的平均去除率为12.93%。这是因为 CaCl_2 在室温条件下的水解率非常低^[19], 无论是先投加还是后投加, 产生的中间水解形态本身就较少(大部分以游离态 Ca^{2+} 形态存在), 因此, 对染料去除率均不高。其他少量 Ca^{2+} 直接转为氢氧化物, 该产物可能对染料具有一定的吸附作用, 从而也对染料产生一定的去除效能。

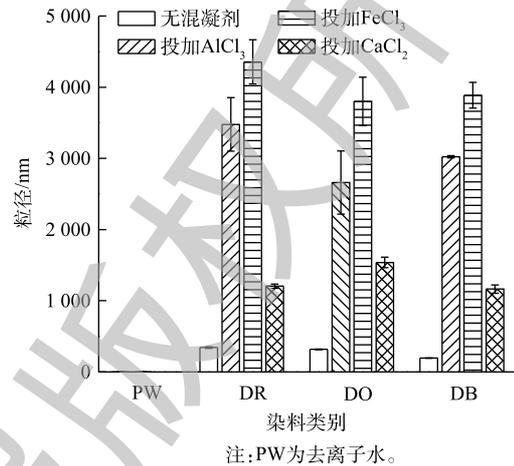


图6 混凝前后染料粒径变化

Fig. 6 Changes of particle size before and after coagulation

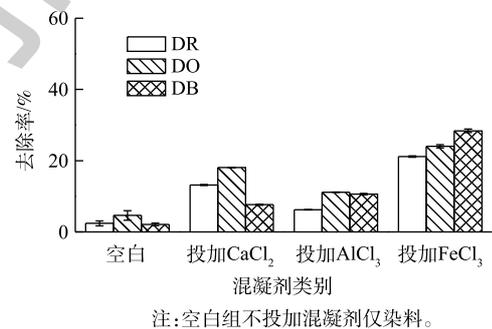


图7 先投加混凝剂再投加染料方式下染料的去除率

Fig. 7 Effect of coagulant addition before dye addition on decolorization rate

总之, 3种混凝剂最终水解产物通过吸附作用对染料去除率最大不超过25%, 由此可见, 水解产物的物理吸附不应是导致分散染料被混凝去除的主要原因。

2.6 沉淀物表征分析

为进一步明确染料与混凝剂(AlCl_3 和 FeCl_3)结合的内在作用机理, 对投加 AlCl_3 、 FeCl_3 后产生的沉淀物经离心、真空干燥等步骤收集后, 测定其傅里叶红外光谱。图8分别给出了单独染料(分散红玉、分散黄棕和分散蓝)及其与 AlCl_3 和 FeCl_3 混凝反应形成的沉淀物的红外图谱。比较染料与沉淀物的图谱发现, 沉淀物在 3427 cm^{-1} 的O—H伸缩振动峰^[20]和 1625 cm^{-1} 的O—H弯曲振动峰^[21]位置基本不变, 2处峰强略微有减弱, 这可能是由于 AlCl_3 和 FeCl_3 与染料结合导致氢键发生改变所致。比较染料(DR, DO, DB)与投加 FeCl_3 形成的沉淀物(DR+ FeCl_3 , DO+ FeCl_3 , DB+ FeCl_3)光谱发现, 沉淀物在 475 cm^{-1} 出现Fe—O特征吸收峰^[22-23], 比较染料(DR, DO, DB)与投加 AlCl_3 形成的沉淀物(DR+ AlCl_3 , DO+ AlCl_3 , DB+ AlCl_3)光谱发现, 沉淀物在 580 cm^{-1} 左右出现Al—O特征吸收峰^[24-25]。这说明 AlCl_3 和 FeCl_3 发生了化学作用, 生成了新的基团, 这可能是 AlCl_3 和 FeCl_3 对3种染料去除率较高的主要原因。另外, 染料与 FeCl_3 形成的沉淀物产生的吸收峰峰强较染料与 AlCl_3 形成的沉淀物吸收峰峰强更强, 这个结果与混凝实验的结果(FeCl_3 对染料去除率优于 AlCl_3)基本一致。

结合FT-IR结果, 可以看出, 染料与 AlCl_3 形成的沉淀物中含有Al—O基团, 与 FeCl_3 形成的沉淀物中含有Fe—O基团, 进一步通过XRD对沉淀物进行定性分析(图9)。与标准卡片比对后发现, 投加 AlCl_3 形成的沉淀物的分子式中都含有Al、O元素, 投加 FeCl_3 形成的沉淀物的分子式中都含有Fe、O元素, 这表明沉淀物是 AlCl_3 和 FeCl_3 与染料聚合形成的新的化合物, 而不是简单的混合物, 这个结果与红外结果总体一致。

FT-IR和XRD表征结果共同验证了之前的推测, 即这3种分散染料被 AlCl_3 和 FeCl_3 去除的主要机制应是染料与混凝剂发生了特定的化学结合作用。

3 结论

1) Zeta电位的分析结果表明, CaCl_2 可达到甚至超过 AlCl_3 和 FeCl_3 的电中和能力, 但对3种染料的平均去除率最低(15.54%), 表明电中和作用不是导致分散染料被直接混凝沉淀去除的主要原因或充分条件。

2) 各染料溶液投加3种混凝剂后, 体系颗粒粒径明显增大, 说明染料与混凝剂发生了某种结

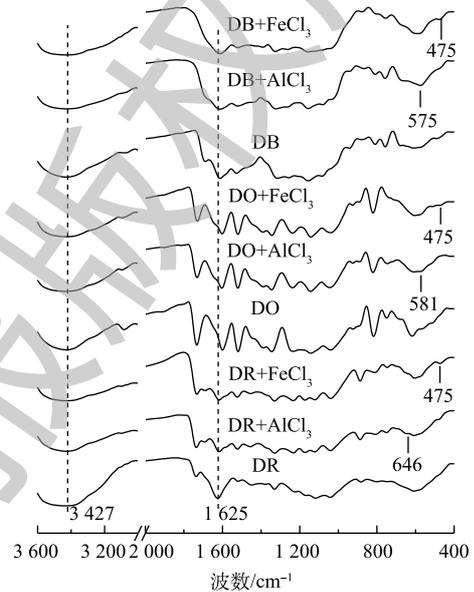


图8 AlCl_3 、 FeCl_3 与不同染料反应前后的红外图谱

Fig. 8 FT-IR spectra of AlCl_3 and FeCl_3 coagulated flocs for different dyes

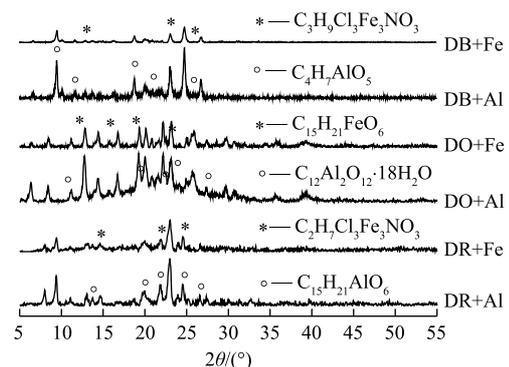


图9 沉淀物的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of precipitates

合作用。改变混凝剂投加顺序的实验结果表明, 混凝剂最终水解产物对染料的吸附能力均较弱, 这说明水解终产物的物理吸附不应是导致分散染料被直接混凝沉淀去除的主要原因。

3) 沉淀物的 FT-IR 和 XRD 图谱进一步表明这 3 种分散染料被 AlCl_3 和 FeCl_3 去除的主要机制应是染料与混凝剂发生了特定的化学结合, 生成了新的易沉降的共聚物。

参 考 文 献

- [1] 刘威, 杭晓风, 万印华. 混凝-纳滤组合工艺处理印染整理废水[J]. 水处理技术, 2018, 44(11): 84-87.
- [2] 林小红. 磁性壳聚糖/粉煤灰复合材料的制备及其对染料吸附性能的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2019.
- [3] 杨波, 丁凤友, 徐辉, 等. 分散染料neocron black (NB) 的生物降解特性[J]. 环境科学, 2017, 38(4): 1520-1528.
- [4] 莫林祥, 陈丰. 分散/活性染料涤纶混纺织物的一浴一步法染色探讨[J]. 山东纺织经济, 2018(11): 36-38.
- [5] 高媛媛. 分散染料在硅基非水介质中的染色性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- [6] 马捷, 伍桂松. 染料工业现状及产业结构调整[J]. 化学工业, 2016, 34(5): 21-24.
- [7] 陈荣圻. 现代活性染料与分散染料的发展[J]. 染料与染色, 2007, 44(1): 5-18.
- [8] 陈荣圻. 分散染料六十年发展概述(一)[J]. 染料与染色, 2014, 51(6): 1-12.
- [9] 景江, 肖秀婵, 周箐, 等. 印染废水深度处理技术研究进展[J]. 印染助剂, 2018, 35(6): 8-12.
- [10] DOTTO J, FAGUNDES-KLEN M R, VEIT M T, et al. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208: 656-665.
- [11] 卢建杭, 刘维屏, 张刚, 等. 印染废水混凝脱色与染料结构及混凝剂种类间的关系[J]. 工业水处理, 1999, 19(4): 30-32.
- [12] MAHMOUDABADI T Z, TALEBI P, JALILI M. Removing disperse red 60 and reactive blue 19 dyes removal by using alcea rosea root mucilage as a natural coagulant[J]. *AMB Express*, 2019, 9: 113-121.
- [13] 刘瑶. 聚合氯化铝强化有机膨润土合成-吸附处理一体化处理分散染料废水[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [14] CHEN Q Y, LAN Q, LI X Y, et al. Utilization of fine powder in demolition concrete as recyclable coagulant in removing color from dye-bearing wastewater[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(9): 6737-6745.
- [15] 石健, 万杨, 黄鑫, 等. 聚合铁钛混凝剂对印染废水的处理[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1021-1029.
- [16] WANG W, YUE Q, LI R, et al. Investigating coagulation behavior of chitosan with different Al species dual-coagulants in dye wastewater treatment[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 423-430.
- [17] LI R, GAO B, GUO K, et al. Effects of papermaking sludge-based polymer on coagulation behavior in the disperse and reactive dyes wastewater treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 240: 59-67.
- [18] WANG Y F, GAO B U, YUE Q Y, et al. Flocculation performance of epichlorohydrin-dimethylamine polyamine in treating dyeing wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91(2): 423-431.
- [19] 史军歌, 杨德凤. 原油中主要无机氯化物的水解反应研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2013, 30(4): 1-3.
- [20] MRZEK O, ECORCHARD P, VOMČKA P, et al. Mg-Al-La LDH-MnFe₂O₄ hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 169: 1-9.
- [21] AL-MASHAQBEH A, EL-ESWED B, BANAT R, et al. Immobilization of organic dyes in geopolymeric cementing material[J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2018, 10: 351-359.

- [22] WU K, WANG H, LIU R, et al. Arsenic removal from a high-arsenic wastewater using in situ formed Fe-Mn binary oxide combined with coagulation by poly-aluminum chloride[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 990-995.
- [23] WENG X, LIN Z, XIAO X, et al. One-step biosynthesis of hybrid reduced graphene oxide/iron-based nanoparticles by eucalyptus extract and its removal of dye[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 22-29.
- [24] WANG B, YAN R, LEE D H, et al. Characterization and evaluation of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 91(1): 105-113.
- [25] TANG H, FENG X, WANG D. Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2015, 226(A): 78-85.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Direct reaction mechanism between typical coagulants and disperse dyes in aqueous solution

ZHANG Chi¹, WEI Qunshan^{1*}, TANG Lipeng¹, LIU Xiaojing¹, TAN Yujia², LIU Jianshe¹, LI Zheng¹, XU Dewang³

1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201100, China

3. Shanghai Weijia Environmental Technology Co. Ltd., Shanghai 201620, China

*Corresponding author, E-mail: qswei@dhu.edu.cn

Abstract In order to reveal the removal mechanism of disperse dyes by coagulation, AlCl₃, FeCl₃ and CaCl₂ were selected as coagulants, and disperse red S-2GFL (disperse red dye, DR), disperse orange S-2RFL (disperse orange, DO), disperse blue BBLS (disperse blue, DB) were selected as model compounds. Without adding any other particulate matter system, the direct reaction mechanism between disperse dyes and coagulants was investigated by measuring the particle size of the dye, Zeta potential and changing the order of coagulant addition. The results showed that the three coagulants could lead to the surface potential of the dye flocs approaching 0 mV, the dye removal rates by AlCl₃ and FeCl₃ coagulation were higher than 60%, but the removal rate by CaCl₂ coagulation was only about 15%, this indicated that charge neutralization was not the single dominant internal factor for dyes removal. The dye floc size increased significantly after adding three coagulants, indicating that the combination of coagulant hydrolysate and disperse dye was one of the important prerequisites for dye removal. By changing the order of coagulant addition, for the same kind of dye, its removal rate when dye added to the coagulant was much lower than that when the coagulant added to the dye, which indicated that physical adsorption of final coagulant hydrolysis products was not be the main mechanism for the combination of dye and coagulant. The FT-IR results of precipitated polymer showed that the characteristic peaks of Al—O and Fe—O were detected at 580 cm⁻¹ and 475 cm⁻¹, respectively, and the XRD results further showed that a new copolymer formed through the combination of AlCl₃, FeCl₃ and dye, which indicated that the dominant mechanism for the removal of these three disperse dyes by inorganic coagulation should be a specific chemical bond. This study has certain theoretical guiding significance for enriching the mechanism of coagulation in removing related dyes and developing related composite coagulants.

Keywords coagulation; disperse dye; chemistry combination; reaction mechanism