



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202007108

中图分类号 X506

文献标识码 A

张洛红, 翟迎博, 王文韬, 等. PAN 基双氰胺甲醛絮凝剂的制备及对染料废水的脱色性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 826-834.

ZHANG Luohong, ZHAI Yingbo, WANG Wentao, et al. Preparation of PAN-based dicyandiamide formaldehyde flocculant and its decolorization performance on dye wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 826-834.

PAN 基双氰胺甲醛絮凝剂的制备及对染料废水的脱色性能

张洛红*, 翟迎博, 王文韬, 李芮莹, 熊鑫

西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710600

第一作者: 张洛红 (1969—), 男, 博士, 教授。研究方向: 环境监测与污染控制。E-mail: 1710501539@qq.com

*通信作者

摘要 针对双氰胺甲醛(DDF)在对阴离子染料废水絮凝脱色中形成的絮体数量少、体积小,导致沉降性差、废水出水浊度较高的问题,以聚丙烯腈纤维(PAN)为基体接枝 DDF,增大其分子量,制得阳离子有机高分子絮凝剂 PAN-DDF,黏度法测得其分子质量为 1 086 718 Da,聚合度为 4 347。考察了 PAN-DDF 投加量、沉淀时间、pH、温度对单一组分和混合组分下刚果红、酸性兰 9、活性嫩黄 K-6G3 种染料絮凝脱色效果的影响,并使用扫描电镜和红外光谱对其表征。结果表明:在 30 ℃下,在 200 mL 染料浓度为 20 mg·L⁻¹,pH=10 的模拟废水中投加 20 mg PAN-DDF,沉淀 30 min,脱色效果最佳。其对单一组分的刚果红、酸性兰 9、活性嫩黄 K-6G 的脱色率分别为 93.31%、84.16%、83.63%,上清液的浊度分别为 1.79、2.23、1.39 NTU;对混合组分中 3 种染料的脱色率分别为 81.74%、76.24%、62.57%,上清液的浊度为 2.79 NTU。通过对比 PAN 接枝 DDF 前后扫描电镜照片,发现原光滑表面变粗糙,并附着大量颗粒物。红外光谱表征结果表明, PAN-DDF 分子结构上含有—NH⁺、—NH₃⁺、C=N⁺=C 等多种活性基团。

关键词 絮凝剂;染料废水;脱色;聚丙烯腈;双氰胺甲醛;浊度

印染废水具有水质复杂、pH 变化大、色度高、COD 高、可生化性差等特点,属于较难处理的工业废水之一^[1-3]。处理印染废水的方法主要包括吸附法^[4-7]、絮凝法^[8-10]、生物法^[11-12]、高级氧化^[13-14]等,在实际应用中常将其中两种或多种方法联用来提高脱色效率,而在众多的染料中以水溶性阴离子染料最为常见且极难去除^[15-16]。

常规的无机絮凝剂(铝盐、铁盐等)处理方法对水溶性染料不易形成胶体颗粒,在实际应用中往往通过加大投药量来解决脱色性差的问题,导致运行成本偏高,产泥量偏大^[17-18]。而在众多有机絮凝剂中,阳离子型的双氰胺甲醛(DDF)高分子絮凝剂因其附带正电荷而对废水中的阴离子染料有良好的去除效果。但因其分子量较低,导致其在絮凝脱色过程中形成的絮体数量少且体积小,沉降性差,废水出水浊度较高^[19]。前人多使用 3 聚氰胺、聚合氯化铝、尿素、氯化铵、硫酸铵等对 DDF 进行改性,所制备的改性 DDF 对废水均有较高的脱色率,但对于较高的出水浊度并不

收稿日期: 2020-07-17; 录用日期: 2020-09-17

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2018KW-036); 西安市科技计划项目(2019217114GXRC007CG008-GXYD7.10)

能有效改善^[19-24]。

聚丙烯腈(PAN)纤维被广泛应用于诸多行业。此外,丙烯腈易与多种单体发生共聚反应,其分子链中的氰基也为PAN纤维进一步功能化提供了可能^[25-28]。为改善DDF在脱色过程中的絮凝效果,降低出水浊度,本实验以PAN为基体接枝DDF,增大其分子质量,制得阳离子型有机高分子絮凝剂PAN-DDF。选择了直接染料、酸性染料、活性染料3类阴离子染料的代表染料,刚果红、酸性兰9、活性嫩黄K-6G,并对其单一染料组分和混合染料组分的模拟废水进行脱色实验,采用单因素法考察了PAN-DDF投加量、沉淀时间、pH、温度对絮凝脱色效果的影响,通过粘度法测定了PAN-DDF的分子质量,并使用扫描电镜对其进行微观形态分析,使用傅里叶变换红外光谱对其进行结构分析。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器与药品

实验主要仪器包括ZR4-6六联混凝实验搅拌机,LH-NYU3M浊度测定仪,UV-1800S紫外/可见光光度仪,KDM-2000调温电热加热套, FlexSEM1000扫描电子显微镜, FTIR-850傅里叶变换红外光谱仪。

实验所用PAN购买于诸城市瑞祥纺织有限公司;主要试剂包括N-N二甲基甲酰胺,国药集团化学试剂有限公司;丙酮,国药集团化学试剂有限公司;氯苯,阿拉丁化学试剂公司;以上试剂均为分析纯。实验所用染料及其性质如表1所示,实验所用染料分子结构如图1所示。

表1 实验所用染料与特性表

Table 1 Structure and characteristics of dyes used in the experiment

| 染料名称 | 最大吸收波长/nm | 染料浓度-吸光度标准曲线 |
|----------|-----------|--------------------------------|
| 刚果红 | 497 | $y=0.0408x-0.0137, R^2=0.9992$ |
| 活性嫩黄K-6G | 422 | $y=0.0081x+0.0021, R^2=0.9999$ |
| 酸性兰9 | 627 | $y=0.02x+0.0071, R^2=0.9999$ |

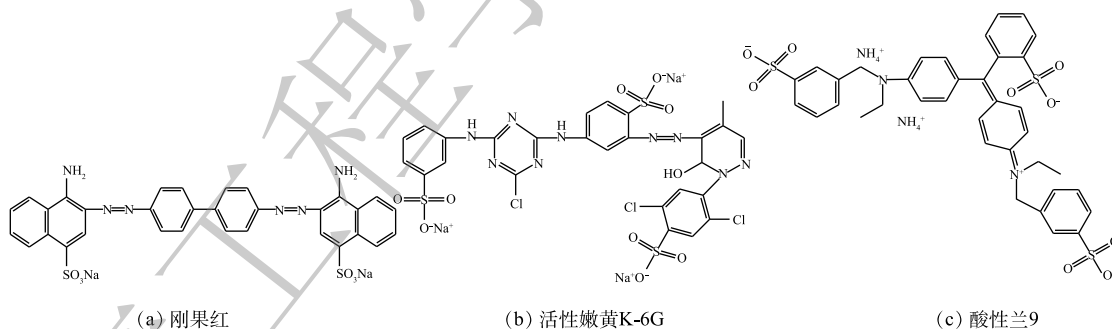


图1 染料分子结构

Fig. 1 Dye molecular structure

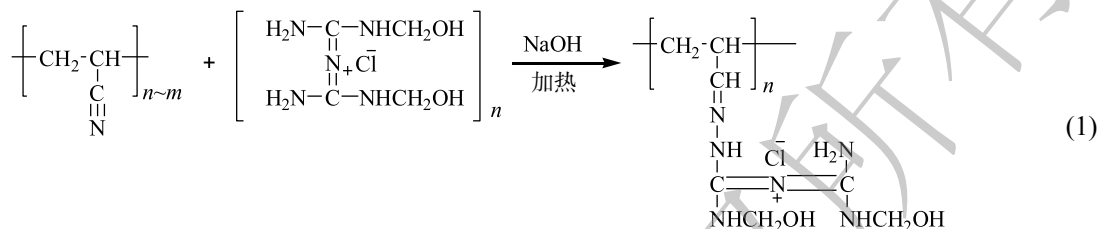
1.2 实验所用 DDF

近年来对于DDF的研究颇多。有研究^[29-32]表明,合成DDF时甲醛、双氰胺和氯化铵的物料摩尔比在(1.8~2.2):1:(0.7~0.9),而市场上的DDF在实际应用中均表现出了不同的脱色效果。为保证产物具有优异的脱色除浊性,经前期实验对比,确定DDF聚合物的合成条件为:甲醛、双氰胺、氯化铵的物质的量比为2:1:0.7,反应温度为70℃,反应时间为2h。

1.3 PAN-DDF 絮凝剂的制备

首先将PAN纤维用沸水冲洗若干次,再经丙酮浸洗3遍,用氯苯溶胀24h后经50℃恒温干燥后研磨成粉。称取10g经过预处理的PAN加入盛有N-N二甲基甲酰胺的3口烧瓶,在常温下搅拌至PAN完全溶解于N-N二甲基甲酰胺中后,加入3倍于PAN质量的已合成的DDF聚合物,加

热至 90 ℃ 恒温, 在 pH>9 下持续搅拌, 反应 4 h 后, 直至白色浑浊液体变为黄色浑浊液体, 待冷却至常温后将产物溶液放入烧杯中, 加入丙酮溶液进行沉析, 最后经离心分离得到纯化后产物, 经干燥后得到 PAN-DDF 黄色粉末, 产率为 65.85%, 接枝率为 163.4%。PAN 与 DDF 之间的反应如式 (1) 所示。



1.4 脱色实验

1) 单一染料组分模拟废水脱色实验。分别配置染料浓度为 20 mg·L⁻¹ 的刚果红、活性嫩黄 K-6G 和酸性兰 9 模拟废水 200 mL, 依次加入 PAN-DDF 絮凝剂。调节 pH 后, 以 200 r·min⁻¹ 搅拌 2 min、再以 50 r·min⁻¹ 搅拌 15 min, 静置沉淀后, 取上清液测试其浊度和吸光度, 从而计算脱色率。

2) 混合染料组分模拟废水脱色实验。将上述 3 种染料溶液等比例混合配置为染料浓度 20 mg·L⁻¹ 的混合染料组分模拟废水, 此时刚果红、活性嫩黄 K-6G、酸性兰 9 的吸光度分别为 0.591、0.131、0.310, 浓度分别为 14.82、15.91、15.15 mg·L⁻¹。取 200 mL 混合模拟废水于烧杯中, 依次加入 PAN-DDF 絮凝剂。调节 pH 后, 以 200 r·min⁻¹ 搅拌 2 min, 50 r·min⁻¹ 搅拌 15 min, 静置沉淀后, 取上清液测试其浊度和吸光度值, 从而计算脱色率。

1.5 测定方法

采用 SX-620 笔式 pH 计进行测定。将经过校准后的 pH 计浸润进待测的模拟废水中, 待显示的 pH 稳定后读取读数。取待测样品上清液 20 mL 置于 ϕ 为 25 mm 比色管中, 放入已校准过的浊度测定仪中, 待显示的浊度数值稳定后读取读数。浊度单位为 NTU。采用傅里叶变换红外光谱仪分析 PAN-DDF 絮凝剂中带有活性基团; 采用扫描电子显微镜 FlexSEM1000 观察 PAN-DDF 絮凝剂表面微观结构。我国常用的废水色度分析方法有稀释倍数法、铂钴比色法、铬钴比色法, 其均属于目视比色, 会带来极大的操作误差^[33], 故可使用紫外/可见光光度仪在各类染料模拟废水的最大吸收波长下测量其絮凝后上清液的吸光度, 根据吸光度-浓度标准曲线, 倒推对应的染料浓度, 计算脱色率^[34-35](式 (2))。

$$T = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: T 为脱色率; C_1 为模拟废水中的染料浓度, mg·L⁻¹; C_2 为上清液中的染料浓度, mg·L⁻¹。

采用黏度法测定 PAN-DDF 的分子质量^[36]。PAN-DDF 聚合单元分子质量为 250 Da, 则 PAN-DDF 聚合度根据式 (3) 进行计算。

$$D = \frac{M_{\text{PAN-DDF}}}{250} \quad (3)$$

式中: D 为 PAN-DDF 的聚合度; $M_{\text{PAN-DDF}}$ 为 PAN-DDF 的分子质量, Da。

2 结果与讨论

2.1 PAN-DDF 分子质量的测定及扫描电镜分析

黏度法测得 PAN-DDF 的分子质量为 1 086 718 Da, 根据式 (3) 计算可得, PAN-DDF 的聚合度为 4 347, 而 DDF 的分子质量仅为 1 000~10 000 Da^[37], 这说明 PAN-DDF 具有优异的脱色除浊性能。

如图 2 和图 3 所示, 原 PAN 粉末表面光滑, 经接枝 DDF 后可明显看出, 样品表面结构发生了改变, 附着大量不规则颗粒, 其呈粉末状聚集。与原来光滑表面相比, PAN 接枝 DDF 后表面较为

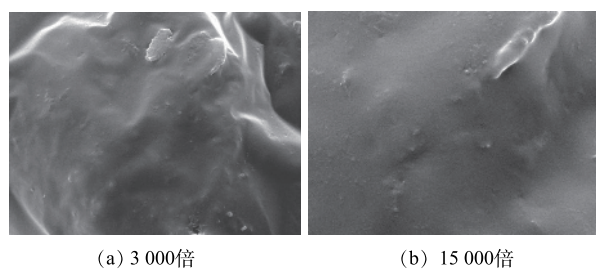


图2 PAN接枝DDF前粉末试样扫描电镜照片
Fig. 2 Scanning electron images of powder sample before PAN grafting DDF

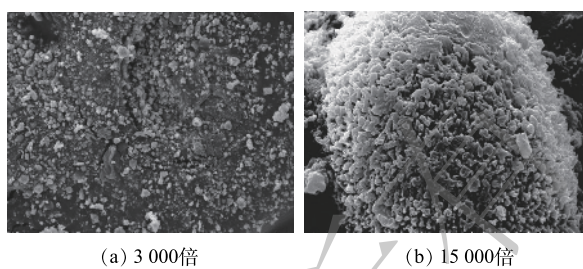


图3 PAN接枝DDF后粉末试样扫描电镜照片
Fig. 3 Scanning electron images of powder sample after PAN grafting DDF

粗糙, 这表明 PAN 已成功接枝 DDF。

2.2 PAN-DDF 红外光谱分析

通常 $4\ 000\sim 2\ 500\text{ cm}^{-1}$ 区被认为是 X—H(X 可为 C、O、N、S 等) 伸缩振动区。如图 4 所示, PAN-DDF 絮凝剂在此区域有一强吸收峰, 由于絮凝剂为胺类化合物, 此处应为 N—H 类伸缩振动, 由此可判断, 絮凝剂中含有伯胺基或仲胺基。其中, 絮凝剂在 $3\ 385\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{NH}_2$ 对称伸缩振动峰, 且峰面积较大; 在 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 处为羟甲基 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 伸缩振动峰; 通常 $1\ 400\sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处被认为是伯胺盐和仲胺盐的 N—H 剪式振动引起的吸收峰。由此可见, PAN-DDF 絮凝剂分子可能以伯胺盐或仲胺盐形式存在, 正是伯胺盐或仲胺盐的存在使其带有正电荷, 在絮凝沉淀阶段发挥吸附电中和作用, 对染料废水达到絮凝脱色目的。由以上结果可以判断, PAN-DDF 絮凝剂中含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{NH}^+$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ 等基团, 这表明 PAN 已成功接枝 DDF。

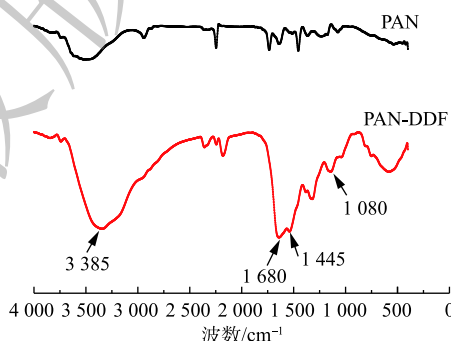


图4 PAN接枝DDF前后粉末试样红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectra of powder samples before and after PAN grafting DDF

2.3 絮凝脱色机理分析

刚果红分子上含有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 等基团, $-\text{SO}_3^-$ 可与 PAN-DDF 上的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}$ 等基团发生反应, $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 基团可与 PAN-DDF 上的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 形成氢键, 其线性形态更有利于刚果红与 PAN-DDF 之间的相互作用。酸性兰 9 分子上的 $-\text{SO}_3^-$ 在 H^+ 的作用下可在水溶液中游离出来, 可与 PAN-DDF 上的 $-\text{NH}_2$ 化合成盐, 使其分子质量增大。活性嫩黄 K-6G 分子中含有活性基团 Cl^- , 可与 PAN-DDF 分子上的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 发生反应形成共价键^[38]。染料分子上的 $-\text{SO}_3^-$ 数目越多, 则废水的脱色率越高; 当染料上的 $-\text{SO}_3^-$ 数目相同时, 其脱色效果受芳环结构的影响较大; 染料分子中芳环的体积越大, 染料的脱色率越高^[39]。刚果红分子上分别含有 2 个 $-\text{SO}_3^-$ 、苯环、萘, 酸性兰 9 分子中含有 3 个 $-\text{SO}_3^-$ 、4 个苯环, 活性嫩黄 K-6G 分子中含有 3 个 $-\text{SO}_3^-$ 和 2 个苯环。此外, 这 3 种染料均携带负电荷基团, 其可与 PAN-DDF 在絮凝沉淀阶段发挥吸附电中和的作用。

综上所述, 在絮凝脱色过程中, 3 种染料分子与 PAN-DDF 之间的相互作用受到了化学作用、疏水作用、吸附电中和等因素的共同制约, 从而使 PAN-DDF 对 3 种染料表现出不同的脱色效果。

2.4 PAN-DDF 对模拟染料废水脱色条件的优化

1) PAN-DDF 投加量对染料脱色效果的影响如图 5 所示。随着 PAN-DDF 投加量的增加, 3 种染

料的脱色率先上升后降低,且同时伴随着浊度的先降低后升高。在 PAN-DDF 的投加量为 20 mg 时,模拟废水上清液的浊度最低、脱色率最高。此时,刚果红、酸性兰 9、活性嫩黄 K-6G 3 种染料模拟废水上清液浊度分别为 1.79、2.23、1.39 NTU,3 种染料的脱色率分别为 92.31%、83.53%、82.78%;混合染料组分模拟废水上清液浊度为 2.79 NTU,3 种染料的脱色率分别为 81.74%、76.24%、62.57%。可以明显看出, PAN-DDF 在同等实验条件下在混合染料组分模拟废水中的脱色效果较差于单一染料组分模拟废水,这可能与染料分子之间相互作用有关。

2) 沉淀时间对脱色效果的影响结果如图 6 所示。从 30 min 开始,随着絮凝沉淀时间的增加, PAN-DDF 对于 3 种染料的脱色效果影响逐渐变弱,脱色率与浊度均变化不大。但相比于单一染料模拟废水,混合染料模拟废水的脱色率有所降低,而浊度有所提升。考虑到在工程应用中延长沉淀时间会增加废水的处理成本,所以本文中 PAN-DDF 对模拟废水的最佳沉降时间为 30 min。

3) pH 对脱色效果的影响如图 7 所示。随着模拟废水 pH 的升高,3 种染料的脱色率先上升后降低,且同时伴随着浊度的先降低后升高。在 pH 为 10 时,脱色效果最好,此时,单一染料组分模拟废水中,刚果红、酸性兰 9、活性嫩黄 K-6G 的脱色率分别为 92.31%、83.53%、82.78%,浊度分别为 1.79、2.23、1.39 NTU;而混合染料组分模拟废水的脱色效果有所下降。其原因为: PAN-

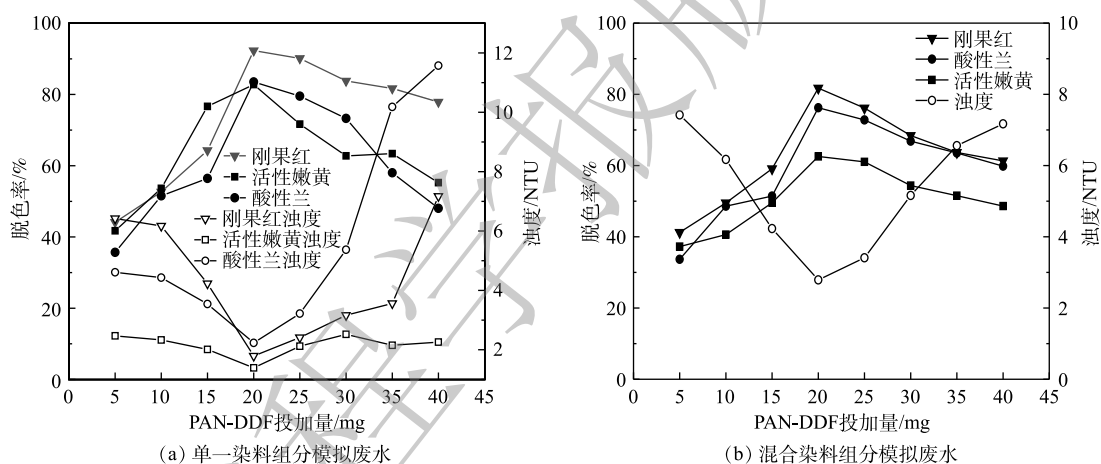


图 5 PAN-DDF 投加量对模拟废水脱色效果的影响

Fig. 5 Effect of PAN-DDF dosage on the decolorization effect of simulated wastewater

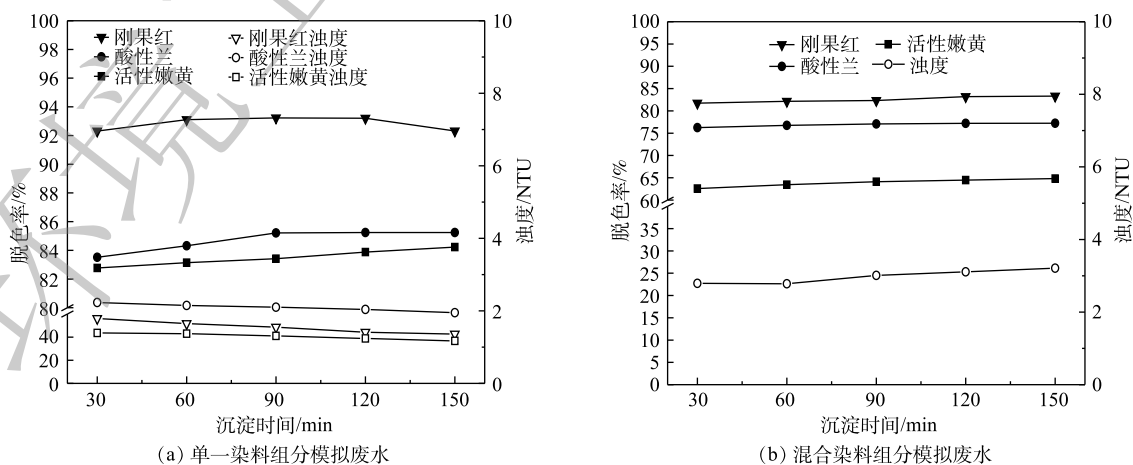


图 6 沉淀时间对模拟废水脱色效果的影响

Fig. 6 Effect of settling time on decolorization effect of simulated wastewater

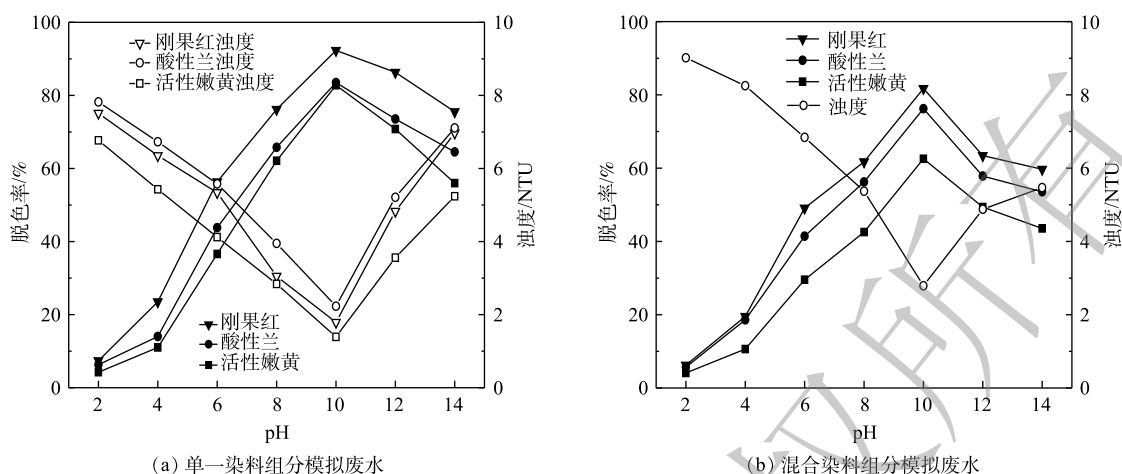


图 7 pH 对模拟废水脱色效果的影响

Fig. 7 Effect of pH on the decolorization effect of simulated wastewater

DDF 水溶液呈弱碱性, 调节 pH 时所用的盐酸标准溶液与原模拟废水先发生酸碱中和反应, 在强酸性条件下, 染料分子上的 $-NH_2$ 、 $-SO_3$ 等基团得到 H^+ 而被质子化, 导致刚果红染料表面带正电, 不利于吸附与架桥作用; 在碱性条件下, OH^- 与属性阴离子的刚果红分子会产生竞争吸附, 不利于染料分子的去除^[40]。同时, PAN-DDF 是一种季铵盐的阳离子型絮凝剂, 在废水 pH 过高的条件下, 其所带的 $-C-NH_3^+$ 和 $C=N^+=C$ 基团会在 OH^- 的影响下转变为 $-C-NH_2$ 和 $C=N=C$, 导致絮凝剂所带的正电荷基团逐渐被转为中性基团, 絮凝能力下降^[41]。

4) 温度对脱色效果的影响。由表 2 可知, 模拟废水在 10 °C 和 40 °C 时脱色效果较差; 在 30 °C 时脱色效果最好。由表 3 可知, 在相同实验条件下, 混合组分模拟废水的脱色效果较差于单一组分模拟废水。其原因为: 在温度较低时, 絮凝剂分子和染料胶体颗粒运动缓慢, 有效碰撞概率降低, 电中和作用和吸附作用均减弱, 形成的絮体少且小, 架桥卷扫作用也随之减弱, 故脱色率较低; 当温度较高时, 分子运动速率加快, 有效碰撞概率增大, 电中和作用显著, 絮体随之增大, 架桥卷扫作用明显, 脱色率较高; 但温度过高会导致染料颗粒脱离絮凝剂长链的吸附, 降低吸附

表 2 温度对单一染料组分模拟废水脱色效果的影响

Table 2 Effect of temperature on the decolorization effect of simulated wastewater with single component

| 染料组分 | 脱色率/% | | | | 浊度/NTU | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | 10 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 10 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C |
| 刚果红 | 86.19 | 91.64 | 93.31 | 90.56 | 7.42 | 1.84 | 1.59 | 4.79 |
| 酸性兰9 | 75.78 | 83.52 | 84.16 | 81.46 | 8.12 | 2.33 | 1.88 | 5.23 |
| 活性嫩黄K-6G | 72.1 | 81.87 | 83.63 | 80.21 | 6.24 | 1.47 | 1.23 | 3.86 |

表 3 温度对混合染料组分模拟废水脱色效果的影响

Table 3 Effect of temperature on the decolorization effect of simulated wastewater with mixing components

| 染料组分 | 脱色率/% | | | | 混合染料浊度/NTU | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|-------|
| | 10 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C | 10 °C | 20 °C | 30 °C | 40 °C |
| 刚果红 | 73.22 | 78.64 | 84.31 | 82.56 | | | | |
| 酸性兰9 | 67.78 | 72.52 | 80.16 | 78.46 | 9.42 | 4.37 | 2.61 | 5.79 |
| 活性嫩黄K-6G | 52.31 | 60.87 | 70.63 | 63.21 | | | | |

架桥作用, 从而影响其脱色效果。

3 结论

1) PAN-DDF 对刚果红、活性嫩黄 K-6G 和酸性兰 9 模拟废水的脱色率明显高于单独 DDF, 并且有效降低了废水出水浊度; PAN-DDF 对模拟废水的脱色与除浊效果一致, 在相同实验条件下, 脱色率的变化总伴随着浊度的相应变化。

2) 在 30 ℃ 下, 在 200 mL 染料浓度为 20 mg·L⁻¹、pH=10 的模拟废水中投加 20 mg PAN-DDF, 沉淀 30 min 后, 对其脱色和除浊效果可达到最佳。

3) 相比于含有单一染料组分模拟废水, 混合染料组分模拟废水的脱色效果有所降低, 这与混合染料组分模拟废水中染料分子的相互作用有关。在絮凝脱色过程中, 3 种染料分子与 PAN-DDF 之间的相互作用受到了化学作用、疏水作用、吸附电中和等因素的共同制约, 故使得 PAN-DDF 对 3 种染料表现出不同的脱色效果。

参考文献

- [1] GOLOB V, VINDER A, SIMONIC M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents[J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 67(2): 93-97.
- [2] 刘路. 纺织印染废水处理技术研究现状及进展[J]. *上海工程技术大学学报*, 2017, 31(2): 174-177.
- [3] 岳秀, 唐嘉丽, 于广平, 等. 双氧化水协同生化法强化处理印染废水[J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3769-3780.
- [4] 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 等. 铜铁氧体法处理模拟染料废水[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1195-1201.
- [5] XIA L, LI C, ZHOU S, et al. Utilization of waste leather powders for highly effective removal of dyes from water[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1786.
- [6] SONG C, YU Y, SANG X. Synthesis and surface gel-adsorption effect of multidimensional cross-linking cationic cotton for enhancing purification of dyeing wastewater[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2019, 94(1): 120-127.
- [7] 陈垂汉, 孙建洋, 李莹, 等. 印染污泥制备活性炭对亚甲基蓝的吸附[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(7): 1872-1878.
- [8] GU S, LIAN F, YAN K, et al. Application of polymeric ferric sulfate combined with cross-frequency magnetic field in the printing and dyeing wastewater treatment[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 80(8): 1562-1570.
- [9] NUNEZ J, YEBER M, CISTERNAS N, et al. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 705-711.
- [10] 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.
- [11] XU H, YANG B, LIU Y, et al. Recent advances in anaerobic biological processes for textile printing and dyeing wastewater treatment: A mini-review[J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2018, 34(11): 165.
- [12] YANG B, XU H, YANG S, et al. Treatment of industrial dyeing wastewater with a pilot-scale strengthened circulation anaerobic reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 154-162.
- [13] WENG C, TSAI K. Ultrasound and heat enhanced persulfate oxidation activated with Fe-0 aggregate for the decolorization of CI direct red 23[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 11-18.
- [14] MU H, DING S, DENG L. A study of photocatalytic degradation of dyeing and printing wastewater by ZnO@zeolitic imidazolate framework (ZIF)-8[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2019, 103(5): 247-252.

- [15] VERMA A K, DASH R R, BHUNIA P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 93(1): 154-168.
- [16] 张洛红, 王文韬, 柴易达, 等. 有机阳离子型絮凝剂处理阴离子印染废水的研究进展[J]. *印染*, 2019, 45(18): 51-55.
- [17] LEE C S, ROBINSON J, CHONG M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6): 489-508.
- [18] 李凤亭, 陆雪非, 张冰如. 印染废水脱色方法[J]. *水处理技术*, 2003, 29(1): 12-14.
- [19] WANG M, TIAN Y, ZHAO X, et al. The application of an efficient modified decolorizer in coagulation treatment of high color reclaimed water[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77(9): 2190-2203.
- [20] 段圣亮, 颜诚, 李纪华, 等. 双氰胺-甲醛絮凝剂处理硝基酚类印染废水的脱色和COD去除效果研究[J]. *环境工程*, 2012, 30(S2): 105-108.
- [21] 耿仁勇, 吕雪川, 李国轲, 等. 双氰胺甲醛改性脱色剂的合成及在模拟染料废水中的应用[J]. *化工进展*, 2016, 35(1): 308-313.
- [22] 李鹏飞. 改性双氰胺甲醛聚合物的制备、应用及机理研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [23] 陆伟东, 毕泳珊, 蔡浩筠, 等. 复合絮凝剂的制备及印染废水脱色试验研究[J]. *印染助剂*, 2012, 29(6): 47-49.
- [24] 周勇, 张勇, 杨艳, 等. 尿素改性双氰胺-甲醛的制备及脱色效果[J]. *印染*, 2016, 42(24): 16-20.
- [25] CHERAGHALI R, MAGHSOUD Z. Enhanced modification technique for polyacrylonitrile UF membranes by direct hydrolysis in the immersion bath[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(16): 48583.
- [26] LIU Y, XUE Y, JI H, et al. Kinetics of the cyclization and isomerization reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(24): 48819.
- [27] VAZQUEZ-VELEZ E, LOPEZ-ZARATE L, MARTINEZ-VALENCIA H. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers embedded with zerovalent iron and cerium oxide nanoparticles, as Cr(VI) adsorbents for water treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(19): 48663.
- [28] WEI H, SUO X, LU C, et al. A comparison of coagulation and gelation on the structures and stabilization behaviors of polyacrylonitrile fibers[J]. *Journal of Applied Polymer science*, 2020, 137(19): 48671.
- [29] 张恒, 李鹏飞, 许磊, 等. 双氰胺甲醛缩聚物絮凝剂的制备[J]. *当代化工*, 2016, 45(7): 1326-1328.
- [30] 田习菲. 醚化改性双氰胺-甲醛脱色絮凝剂的合成及应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [31] 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.
- [32] 李焯, 任海静, 栾兆坤. 采用双氰胺甲醛缩聚物混凝去除水中酸性红B染料的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(3): 362-365.
- [33] 马金华, 能子礼超, 徐园园, 等. 钢渣吸附去除藏蓝色和紫红色染料废水研究[J]. *能源与环保*, 2020, 42(6): 111-115.
- [34] 苏萌, 陶然, 杨扬, 等. 偶氮染料脱色菌 *Lysinibacillus* sp. FS1 的脱色性能[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(10): 4664-4672.
- [35] 赵宜江, 周守勇, 薛爱莲, 等. 采用盐泥对直接染料废水脱色处理的研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(3): 353-357.
- [36] 项尚林, 余人同, 王庭慰, 等. 粘度法测定高聚物分子量实验的改进[J]. *实验科学与技术*, 2009, 7(5): 37-38.
- [37] 林丰. 双氰胺甲醛缩聚物类絮凝剂的发展与展望[J]. *工业水处理*, 2004, 24(1): 1-4.
- [38] 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): 7-10.

- [39] 余颖, 李莹, 庄源益, 等. 染料结构与其絮凝脱色效果关系的探讨[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(1): 16-19.
- [40] 孙志勇, 王爱民, 白妮, 等. CPAM复配膨润土处理刚果红废水的研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(2): 35-36.
- [41] 刘剑锋, 陈羨琳, 刘明华, 等. 一种复合脱色剂在印染废水中的应用研究[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(3): 397-400.
- (责任编辑: 曲娜)

Preparation of PAN-based dicyandiamide formaldehyde flocculant and its decolorization performance on dye wastewater

ZHANG Luohong*, ZHAI Yingbo, WANG Wentao, LI Ruiying, XIONG Xin

College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710600, China

*Corresponding author, E-mail: 1710501539@qq.com

Abstract Aiming at the small quantity and volume of flocs formed by dicyandiamide formaldehyde (DDF) in flocculation and decolorization of anionic dye wastewater, resulting in poor sedimentation and high turbidity of wastewater effluent, the cationic organic polymer flocculant PAN-DDF was prepared by using polyacrylonitrile fiber (PAN) as matrix grafting DDF, increasing its molecular weight. The molecular weight measured by viscosity method was 1 086 718 Da, and the degree of polymerization was 4 347. The effects of PAN-DDF dosage, precipitation time, pH, and temperature on the flocculation and decolorization of single or mixing dyes of congo red, acid blue 9, and active yellow K-6G were investigated, respectively. The scanning electron microscopy and infrared spectroscopy were used to characterize the flocculants. The results showed that at 30 °C, 20 mg PAN-DDF was added to 200 mL of simulated wastewater with a dye concentration of 20 mg·L⁻¹ and pH=10, and the decolorization effect was the best after precipitation for 30 minutes. The decolorization rates of single Congo red, acid blue 9, or active-bright yellow K-6G were 93.31%, 84.16% or 83.63%, respectively, and the turbidities of the supernatant were 1.79, 2.23, 1.39 NTU. For the mixed dyes, the decolorization rates of the three dyes were 81.74%, 76.24% and 62.57%, respectively, and the turbidity of the supernatant was 2.79 NTU. As observed by scanning electron images of PAN-DDF and DDF, it was found that the original smooth surface became rough and attached a lot of particles. The infrared spectrum showed that PAN-DDF molecular structure contained —NH⁺, —NH₃⁺, C=N⁺=C and other active groups.

Keywords flocculant; dye wastewater; decolorization; PAN; DDF; turbidity