

范宇睿, 吴灵珠, 蔡依辛, 等. 二甲基二烯丙基氯化铵-镁盐改性甘蔗渣对染料废水脱色研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(8): 1580–1586.

FAN Yu-rui, WU Ling-zhu, CAI Yi-xin, et al. A research on dyeing wastewater decoloration by DMDAAC-Mg²⁺ salts modified bagasse[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(8): 1580–1586.

二甲基二烯丙基氯化铵-镁盐改性甘蔗渣 对染料废水脱色研究

范宇睿, 吴灵珠, 蔡依辛, 邹露, 伍钧*

(四川农业大学环境学院, 成都 611130)

摘要:为研究改性甘蔗渣在处理印染废水脱色中的实际效果,以刚果红和亚甲基蓝模拟废水为研究对象,探讨了二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)-镁盐改性甘蔗渣在吸附剂不同投加量、pH值、反应时间、初始染料浓度、温度等实验条件下对刚果红和亚甲基蓝的吸附脱色效果。结果表明,DMDAAC-Mg²⁺改性甘蔗渣对溶液中刚果红和亚甲基蓝均具有良好的脱色作用。吸附剂投加量、pH、反应时间是影响改性甘蔗渣脱色性能的主要因素。正交实验结果显示,DMDAAC-Mg²⁺改性甘蔗渣对刚果红和亚甲基蓝脱色率分别达到97.96%和91.89%,在相同脱色条件下,与单因素改性甘蔗渣及原材料相比,DMDAAC-Mg²⁺改性甘蔗渣脱色效果最佳。

关键词:甘蔗渣;改性;染料;脱色;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)

中图分类号:X712 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2016)08-1580-07 **doi:**10.11654/jaes.2016-0458

A research on dyeing wastewater decoloration by DMDAAC-Mg²⁺ salts modified bagasse

FAN Yu-rui, WU Ling-zhu, CAI Yi-xin, ZOU Lu, WU Jun*

(College of the Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: In order to explore the decoloration efficiencies of modified bagasse for dyeing wastewater, aqueous solutions of Congo Red and Methylene Blue were taken as simulated wastewater to investigate the decoloration efficiencies by DMDAAC-Mg²⁺ modified bagasse under different conditions, such as the modified bagasse dosage, pH, contact time, initial concentration of dye and temperature. The results demonstrate that the DMDAAC-Mg²⁺ modified bagasse shows favorable decoloration efficiencies on both Congo Red and Methylene Blue. The modified bagasse dosage, pH and contact time are the main factors which affect the decoloration efficiency. The orthogonal tests indicate that the maximum decoloration efficiencies can reach 97.96% and 91.89% for Congo Red and Methylene Blue, respectively. Under the same experiment condition, DMDAAC-Mg²⁺ modified bagasse exhibits the highest decoloration efficiency comparing with single factor modified bagasse and raw material.

Keywords: bagasse; modification; dyes; decolorization; Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride (DMDAAC)

甘蔗渣是制糖工业的主要副产品,是一种重要的可再生生物质资源。我国是仅次于巴西和印度的第三甘蔗种植大国^[1],每生产1 t蔗糖就会产生约1 t蔗渣。目前,我国制糖和乙醇工业中产生大量的甘蔗渣,大

多用作燃料或作为废弃物被抛弃,资源的利用率较低,是一种有待开发利用的资源。Orlando等^[2-3]研究表明甘蔗渣中约含有45%的纤维素、28%的半纤维素和18%的木质素以及大量的羟基和酚基。

我国是染料生产和使用大国^[4],大量未经处理的染料废水直接排放,严重污染了环境,其治理迫在眉睫,研发高效的染料废水处理技术愈显重要。大量研究表明,吸附脱色是目前处理印染废水最经济有效的方法。安世杰等^[5]研究表明用甘蔗渣对亮黄和亮红染

收稿日期:2016-04-06

基金项目:四川省科技支撑项目(2014NZ0045);四川农业大学大学生科研兴趣实验计划资助项目

作者简介:范宇睿(1994—),男,四川夹江人,本科生,从事废弃物资源化利用研究。E-mail:1332904654@qq.com

*通信作者:伍钧 E-mail:wuj1962@163.com

料废水的吸附脱色率可分别达到 80% 和 70%;熊佰炼等^[6]研究表明改性甘蔗渣能有效吸附废水中低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} ;魏胜华等^[7]研究表明通过磷酸改性的甘蔗渣是一种良好的酸性染料生物吸附剂。

甘蔗渣的改性方法主要包括生成纤维素酯类、纤维素醚类及改性纤维素的接枝共聚三种方法^[8]。本研究以经二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和镁盐联合改性后得到的改性甘蔗渣为吸附剂,探讨了投加量、pH 值、反应时间、反应温度、初始染料浓度对改性甘蔗渣对刚果红和亚甲基蓝两种染料废水的脱色效果的影响,并对影响改性甘蔗渣对染料脱色的主要因素进行正交实验,同时对比 DMDAAC-镁盐改性甘蔗渣与其他单因素改性甘蔗渣及原材料对刚果红和亚甲基蓝染料废水的脱色率。旨在提高改性甘蔗渣的吸附脱色性能,为印染废水的有效脱色处理提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

实验材料:甘蔗渣来源于成都某制糖厂。刚果红、亚甲基蓝(最大吸收波长分别为 490 nm 和 664 nm,其分子式、分子结构式见表 1)以及 NaOH、30% H_2O_2 、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、硫酸镁等试剂(均为分析纯)。

实验仪器:电子分析天平(精度 0.000 1 g,上海精密科学仪器有限公司);可见光分光光度计(UNICO-WFJ7200,尤尼柯上海有限公司);磁力加热搅拌器(上海越众仪器设备有限公司);低速离心机(SC-3616,北京时代北利离心机有限公司);pH 计(PHS-3C,上海雷磁)。

1.2 模拟染料废水配制

将刚果红、亚甲基蓝配成浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶

液贮存,待用。

1.3 甘蔗渣的预处理

将甘蔗渣洗净后,切成 3~5 cm 的小段于 100°C 烘箱烘干,粉碎,过 40 目筛。称取 10 g 甘蔗渣粉末于 500 mL 烧杯中,同时添加 350 mL 浓度为 10% 的 NaOH 溶液和 50 mL 浓度为 3% H_2O_2 溶液,于 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 的水浴环境下充分搅拌 4 h,用蒸馏水将甘蔗渣洗至中性后抽滤,烘干,即得预处理甘蔗渣。

1.4 改性甘蔗渣的制备

将预处理甘蔗渣与 DMDAAC、硫酸镁按照质量比为 1:1:1 的比例于烧杯中混合均匀,添加适量蒸馏水,调控体系 pH 为中性,置于 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 、搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的磁力加热搅拌器上改性反应 2 h 后,用蒸馏水冲洗至中性,抽滤,烘干,即得改性甘蔗渣。

1.5 改性甘蔗渣对染料废水的脱色研究

向浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的刚果红和亚甲基蓝染料废水中投加一定量改性甘蔗渣,控制脱色条件,待反应结束后离心,测定上清液吸光度,采用下式计算改性甘蔗渣对染料的脱色率:

$$\text{脱色率} = 1 - (A/A_0) \times 100\%$$

式中: A_0 和 A 分别为吸附前后模拟染料废水的吸光度。

1.5.1 单因素实验

选取改性甘蔗渣投加量、废水 pH 值、反应时间、反应温度、初始染料浓度进行单因素实验,研究各因素对改性甘蔗渣脱色性能的影响并筛选出主要影响因素。

(1)投加量:控制反应时间 120 min,反应温度 25°C ,初始染料浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=7.00;设置改性甘蔗渣投加量梯度为 0.10、0.2、0.3、0.4、0.5 g。

(2)废水 pH 值:控制投加量 0.4 g,反应时间 120 min,反应温度 25°C ,初始染料浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;设置 pH 值梯度为 3.00、5.00、7.00、9.00、11.00。

(3)反应时间:控制投加量 0.4 g,反应温度 25°C ,初始染料浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=7.00,设置反应时间梯度为 15、30、45、60、90、120、150 min。

(4)反应温度:控制投加量 0.4 g,反应时间 120 min,初始染料浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=7.00;设置反应温度梯度为 15、20、25、30、35、 40°C 。

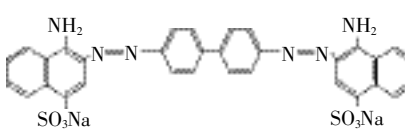
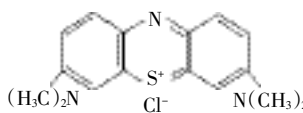
(5)初始染料浓度:控制投加量 0.4 g,反应时间 120 min,反应温度 25°C ,pH=7.00;设置初始染料浓度为 50、100、200、300、400、 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.5.2 正交实验

在单因素实验的基础上得出影响改性甘蔗渣脱

表 1 染料分子结构式

Table 1 Structure of dyes

染料名称	染料分子式	染料分子结构式
刚果红	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$	
亚甲基蓝	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_5\text{S}$	

色效率的主要因素,进行正交实验,优化改性甘蔗渣对不同染料的脱色反应条件。

1.6 不同吸附剂对染料脱色效果对比实验

在正交实验得到的染料废水最佳脱色处理条件下,将改性甘蔗渣与制备原料(甘蔗渣)、预处理甘蔗渣、DMAAC 单独改性甘蔗渣、镁盐单独改性甘蔗渣、DMAAC 以及硫酸镁同时用于处理刚果红和亚甲基蓝模拟染料废水,对比几种吸附剂对模拟染料废水的脱色率。

2 结果与讨论

2.1 改性甘蔗渣对刚果红和亚甲基蓝脱色的单因素实验

改性甘蔗渣对刚果红和亚甲基蓝脱色的单因素实验结果如图 1—图 5 所示。

由图 1 可知,当投加量从 0.1 g 增加到 0.4 g 时,吸附剂对刚果红和亚甲基蓝脱色率随其投加量的增加呈现先急剧上升后趋于平缓的趋势。出现该现象的

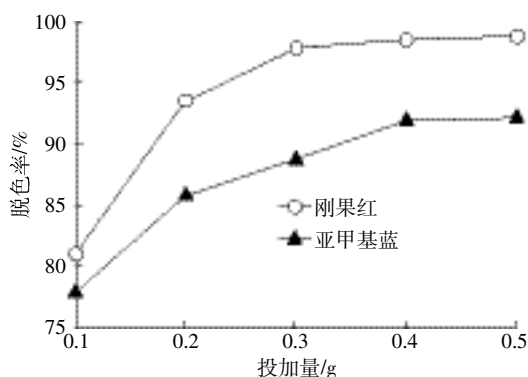


图 1 投加量对改性甘蔗渣脱色性能的影响

Figure 1 Effect of dosage on decolorizing performance of modified bagasse

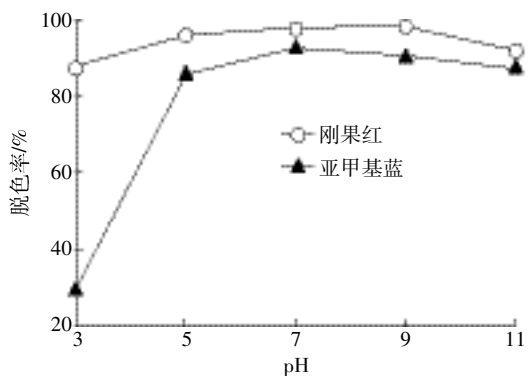


图 2 pH 对改性甘蔗渣脱色性能的影响

Figure 2 Effect of pH on decolorizing performance of modified bagasse

原因可能为投加量的增加,增大了改性甘蔗渣与染料分子的接触位点和接触面积,从而提高了染料废水的脱色率^[9],可见吸附剂用量对两种染料脱色率存在较大影响。当吸附剂用量为 0.4 g 时,吸附基本达到平

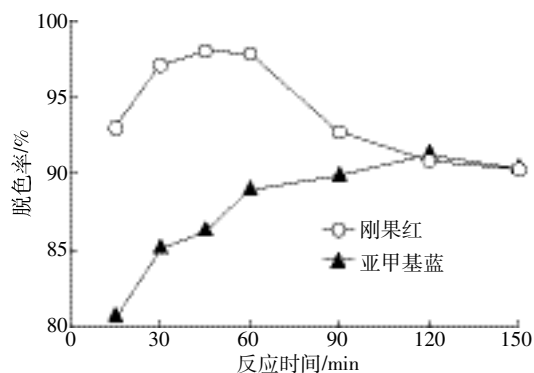


图 3 反应时间对改性甘蔗渣脱色性能的影响

Figure 3 Effect of reaction time on decolorizing performance of modified bagasse

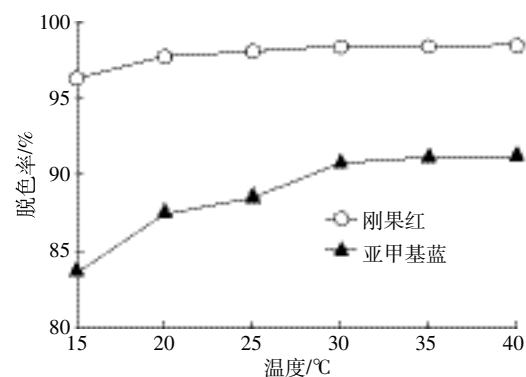


图 4 反应温度对改性甘蔗渣脱色性能的影响

Figure 4 Effect of temperature on decolorizing performance of modified bagasse

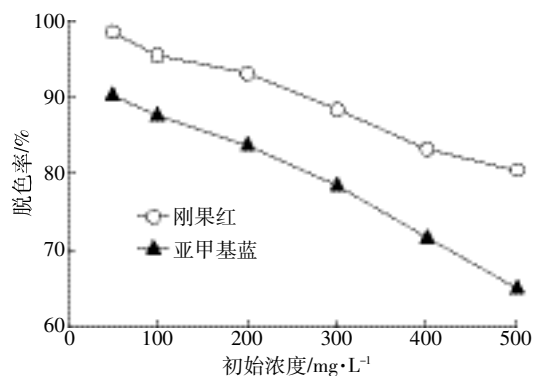


图 5 初始染料浓度对改性甘蔗渣脱色性能的影响

Figure 5 Effect of initial concentration of dye on decolorizing performance of modified bagasse

衡,再增加吸附剂用量脱色率变化很小。从脱色效率与经济效益两方面考虑,处理 50 mL 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的染料废水,吸附剂的经济用量为 0.4~0.5 g。

由图 2 可知,pH 值是影响不同染料废水脱色的重要因素。pH 值对刚果红的影响不大,在酸性、中性、碱性环境下均有较高的吸附率,当 pH 值为 7~9 时,吸附率均在 97% 左右,且在 pH 值为 9 时达到最大(97.84%);pH 值对亚甲基蓝的吸附影响较为明显,脱色率从 pH 值为 3 时的 29.31% 增加到 pH 值为 7 时的 92.56%。其原因在于改性甘蔗渣对不同染料存在不同的吸附机理。刚果红和亚甲基蓝分属于阴离子染料和阳离子染料,在酸性和中性条件下,改性甘蔗渣对刚果红的吸附主要是电中和作用以及物理吸附,由于在此条件下染料废水中存在的大量 H^+ ,与带负电荷的刚果红阴离子存在电中和作用;而在碱性条件下,改性甘蔗渣对刚果红的吸附主要是氢氧化镁的絮凝沉淀作用,随着碱性程度的增大,过多负电荷富集,电中和作用逐渐减弱,故整体的吸附率降低。而改性甘蔗渣对亚甲基蓝的吸附率较刚果红低的原因在于,酸性、中性条件下改性甘蔗渣对亚甲基蓝的吸附主要是较弱的物理吸附作用,几乎不存在电中和作用,但随着碱性程度的加大,甘蔗渣上的吸附基团不断地富集负电荷,为吸附亚甲基蓝提供了众多的带电吸附点位,使甘蔗渣对亚甲基蓝的吸附量随之增大^[10],再加上氢氧化镁的化学吸附作用不断增强,故在碱性条件下吸附率逐渐上升。

由图 3 可知,在 45 min 左右,刚果红的脱色率达到最大(97.89%),随后曲线呈下降趋势,在 120 min 左右趋于平缓。在 15~60 min 之间,亚甲基蓝曲线呈上升趋势,在 60~120 min 时改性甘蔗渣对亚甲基蓝的吸附速率变缓并基本达到平衡,直至 120 min 左右达到最大(91.25%)。以上现象主要是由于改性甘蔗渣对两种染料的吸附机理不同所导致。随着反应时间增加,染料离子与改性甘蔗渣结合、吸附的机会增多,导致染料离子易进入改性甘蔗渣表面的空间位点,使脱色效果提升;但随着反应时间继续加长,改性甘蔗渣表面吸附量逐渐趋于饱和,再加之改性甘蔗渣对刚果红的吸附主要属于电中和作用和物理吸附,在较短的时间内即可完成,导致吸附剂与染料分子的结合力较弱,随着外力作用和离子之间的相互碰撞,就会破坏吸附剂与染料离子间的结合,使染料再次进入水体,导致脱色率下降;而对亚甲基蓝的吸附主要依靠化学吸附,反应时间较长,吸附剂与染料分子的结合

力较强,吸附剂上的染料分子不易脱落,故不会随着时间的增加出现吸附率大幅度下降的情况;或是由于改性后的甘蔗渣表面纤维素结晶区部分溶解,暴露出更多的游离羟基,使分子结构扩展,增大了与污染物的接触位点和接触面积,更有利于其对染料分子的吸附,但同时也会增大一些副反应发生的几率^[11],致使染料离子从改性甘蔗渣表面接触位点上掉落,重新进入水体,使脱色率降低。

由图 4 可知,反应温度对改性甘蔗渣对水中染料的脱色效果影响不大。随着温度的升高,刚果红和亚甲基蓝脱色率均呈小幅度上升趋势,极差分别为 2.10% 和 7.55%。这可能是随着温度的上升,染料离子的不规则热运动加剧,使染料离子与改性甘蔗渣表面吸附位点的接触机会增大,染料离子更易进入改性甘蔗渣表面孔隙,从而增大脱色率。因此,综合考虑以上结果和实际应用中的经济因素,可设置脱色反应的反应温度为常温。

由图 5 可知,两种染料的脱色率随着初始浓度的增加而不断下降,当染料初始浓度由 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,刚果红和亚甲基蓝的吸附率均有一定程度的下降。这是因为一定量的改性甘蔗渣其表面的吸附位点,以及参与吸附的官能团数量是确定的,当达到吸附平衡后,随着初始染料浓度的增加,导致染料废水中未被吸附的染料离子数量增加,进而导致脱色率的下降^[12]。

综上所述,当染料废水浓度一定时,影响改性甘蔗渣对染料废水脱色效果的主要因素是改性甘蔗渣的投加量、pH 值和反应时间,而反应温度和初始染料浓度则为次要因素。

2.2 改性甘蔗渣对刚果红和亚甲基蓝脱色的正交实验

根据单因素实验结果,可选取投加量、pH 值、反应时间 3 个主要影响因素,固定反应温度(25°C)和初始染料浓度($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 2 个次要影响因素进行正交实验,优化改性甘蔗渣对两种染料的脱色反应条件。

2.2.1 改性甘蔗渣对刚果红的脱色正交实验

对刚果红染料脱色的正交实验因素水平设计见表 2。刚果红染料废水脱色的正交实验结果(表 3)表明,pH、反应时间、投加量 3 个主要因素对刚果红染料废水脱色效率影响强弱顺序依次为:pH > 投加量 > 反应时间。正交实验结果表明,pH = 9.00、投加量为 0.4 g、反应时间为 45 min、反应温度为 25°C 、初始染料浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,改性甘蔗渣对刚果红染料脱色率达到最高,为 97.96%。

2.2.2 改性甘蔗渣对亚甲基蓝的脱色正交实验

对亚甲基蓝染料脱色的正交实验因素水平设计见表 4。亚甲基蓝染料废水脱色的正交实验结果(表 5)表明,pH、反应时间、投加量 3 个主要因素对亚甲基蓝染料废水脱色效率影响强弱顺序依次为:pH>投加量>反应时间。正交实验结果表明,pH=7.00、投加量为 0.5 g、反应时间为 120 min、反应温度为 25 ℃、初始染料浓度为 50 mg·L⁻¹ 时,改性甘蔗渣对亚甲基蓝染料脱色率达到最高,为 91.89%。

2.3 不同吸附剂对刚果红、亚甲基蓝脱色效果对比

表 6 为不同吸附剂对刚果红、亚甲基蓝的脱色实验结果。由表 6 可知,DMDAAC-镁盐联合改性甘蔗渣对 2 种染料废水的脱色率不仅高于原料甘蔗渣、镁盐单独改性甘蔗渣和 DMDAAC 单独改性甘蔗渣,而且远远高于硫酸镁和 DMDAAC 对染料废水的脱色。其中,DMDAAC-镁盐联合改性甘蔗渣对刚果红的脱色率较甘蔗渣、镁盐单独改性甘蔗渣、DMDAAC 单独改性甘蔗渣、硫酸镁、DMDAAC 分别提高了 22.70%、

17.51%、15.18%、71.87%、87.21%。

对于亚甲基蓝染料废水,硫酸镁和 DMDAAC 几乎没有脱色效果(脱色率分别仅为 7.44%和 3.77%),而 DMDAAC-镁盐联合改性甘蔗渣、镁盐单独改性甘蔗渣、DMDAAC 单独改性甘蔗渣对亚甲基蓝的脱色率分别为 91.89%、70.16%、64.73%。另外,单因素和正交实验结果显示,DMDAAC 和镁盐单独改性甘蔗渣对刚果红和亚甲基蓝模拟废水均具有一定的脱色

表 4 亚甲基蓝染料脱色的正交实验因素水平表

Table 4 Factors and levels in orthogonal tests for Methylene Blue

水平	投加量/g	pH	反应时间/min
1	0.3	7	90
2	0.4	9	120
3	0.5	11	150

表 5 亚甲基蓝脱色正交实验结果

Table 5 Results of orthogonal tests for Methylene Blue

序号	投量/g	pH	时间/min	脱色率/%
1	0.3	7	90	86.26
2	0.3	9	120	88.02
3	0.3	11	150	85.32
4	0.4	7	150	90.56
5	0.4	9	90	88.73
6	0.4	11	120	86.28
7	0.5	7	120	91.89
8	0.5	9	150	89.68
9	0.5	11	90	85.33
<i>K</i> ₁	259.60	268.71	260.32	
<i>K</i> ₂	265.57	266.43	266.19	
<i>K</i> ₃	266.90	256.93	265.56	
<i>k</i> ₁	86.53	89.57	86.77	
<i>k</i> ₂	88.52	88.81	88.73	
<i>k</i> ₃	88.97	85.64	88.52	
<i>r</i>	2.44	3.93	1.96	

表 2 刚果红染料脱色的正交实验因素水平表

Table 2 Factors and levels in orthogonal tests for Congo Red

水平	投加量/g	pH	反应时间/min
1	0.3	5	15
2	0.4	9	30
3	0.5	11	45

表 3 刚果红脱色正交实验结果

Table 3 Results of orthogonal tests for Congo Red

序号	投量/g	pH	时间/min	脱色率/%
1	0.3	5	15	93.69
2	0.3	9	30	95.07
3	0.3	11	45	91.62
4	0.4	5	30	96.52
5	0.4	9	45	97.96
6	0.4	11	15	91.22
7	0.5	5	45	93.21
8	0.5	9	15	96.38
9	0.5	11	30	90.28
<i>K</i> ₁	280.38	283.42	281.29	
<i>K</i> ₂	285.70	289.41	281.87	
<i>K</i> ₃	279.87	273.12	282.79	
<i>k</i> ₁	93.46	94.47	93.76	
<i>k</i> ₂	95.23	96.47	93.96	
<i>k</i> ₃	93.29	91.04	94.26	
<i>r</i>	1.94	5.43	0.50	

表 6 不同吸附剂对刚果红、亚甲基蓝脱色实验结果

Table 6 Results of the decoloration rate of Congo Red and Methylene Blue by different adsorbents

吸附剂	刚果红脱色率/%	亚甲基蓝脱色率/%
甘蔗渣(未经处理)	75.26	60.28
预处理甘蔗渣	80.59	65.73
DMDAAC-镁盐改性甘蔗渣	97.96	91.89
DMDAAC 改性甘蔗渣	82.78	64.73
镁盐改性甘蔗渣	80.45	70.16
DMDAAC	10.75	3.77
硫酸镁	26.09	7.44

效果,而经过 DMDAAC-镁盐联合改性后的甘蔗渣,对刚果红和亚甲基蓝模拟废水的脱色率有了更大提升。同时,DMDAAC-镁盐联合改性甘蔗渣对刚果红的脱色效果明显优于亚甲基蓝。由此可以证明本研究所采用的改性方法以及甘蔗渣资源改性利用的可行性,同时也说明改性甘蔗渣和甘蔗渣对不同染料废水的吸附脱色机理存在较大差异。

2.4 脱色机理分析

单因素和正交实验结果表明,改性甘蔗渣对刚果红的脱色率始终高于亚甲基蓝。这与染料性质、改性甘蔗渣性质及染料废水 pH 值有关。由图 1、图 3、图 4、图 5 可知,在 pH=7.00 的条件下,改性甘蔗渣对刚果红的脱色率优于亚甲基蓝(刚果红属于阴离子染料,而亚甲基蓝则为阳离子染料)。造成此种现象的原因是:阴阳离子间存在较强的电中和作用,当废水中存在着相同电荷的悬浮粒子时,则相互排斥,它们之间的静电斥力会阻止悬浮粒子彼此接近而聚合成较大的颗粒,进而削弱吸附剂的吸附脱色效果;当加入带有与废水中悬浮粒子相反电荷的吸附剂后,悬浮颗粒之间的静电斥力减少,相互吸引力增强,从而导致悬浮粒子聚集,进而与废水分离^[13],增大吸附剂吸附脱色效果。由此可推断 DMDAAC-镁盐改性甘蔗渣属于阳离子吸附剂。

本研究之所以将改性甘蔗渣用于对刚果红的脱色,主要是考虑到刚果红染料胶体微粒表面存在的负电荷可与改性甘蔗渣表面的阳离子基团发生电荷中和作用^[14]。当废水中投入改性甘蔗渣后,改性甘蔗渣表面的阳离子基团将与染料胶粒发生电中和作用,导致胶粒之间间距减小,胶体表面的 ζ 电位降低,进而破坏了颗粒的稳定状态,促进絮凝脱色。即中和电荷作用降低了胶体表面的 ζ 电位,吸附架桥作用促进胶体凝聚,从而使胶体离子发生互相吸引作用而脱稳,形成了絮状沉淀^[15]。另外,胶体间的空间网捕作用也会不断吸附废水中的染料离子,使絮凝胶体不断增大而逐渐下沉,达到脱色目的;同时采用镁盐改性甘蔗渣,加大了对离子型染料的去除^[16]。镁盐与 DMDAAC 的混合使用,一方面是两者对阴离子染料均会产生电中和作用;另一方面,镁盐形成氢氧化镁进行絮凝脱色,DMDAAC 阳离子基团的引入,可以使分子结构扩展,形成长链式开放结构,增加其与污染物的接触位点和接触面积。因此两者联合改性后的甘蔗渣对染料废水具有协同脱色效果。DMDAAC-镁盐改性甘蔗渣对刚果红的脱色率始终高于亚甲基蓝也证明了这一点。

作为阳离子型染料的亚甲基蓝基本不会与改性甘蔗渣发生电中和作用,本研究将改性甘蔗渣用于对亚甲基蓝的脱色,主要是因为改性甘蔗渣的物理化学吸附以及同镁盐产生协同脱色作用。由于静电斥力作用阻止粒子间彼此接近而聚合成较大的颗粒,致使亚甲基蓝的脱色率较刚果红低,说明改性甘蔗渣对亚甲基蓝的吸附脱色作用主要是靠镁盐在水溶液中水解形成的氢氧化镁强烈化学吸附作用^[17]以及由于 DMDAAC 的引入使改性甘蔗渣表面形成的大量空洞缝隙结构和长链式开放结构所产生的较弱的空间网捕作用和吸附架桥作用。

总之,改性甘蔗渣对阴离子染料的去除主要依靠电荷中和与吸附絮凝作用;对阳离子染料则主要依靠化学吸附和较弱的吸附架桥和空间网捕作用去除。

3 结论

影响改性甘蔗渣对染料脱色率的主要因素为投加量、pH 和反应时间,正交实验得出改性甘蔗渣对刚果红的最佳脱色条件为:反应温度为 25℃、初始染料浓度为 50 mg·L⁻¹、pH=9.00、反应时间为 45 min、投加量为 0.4 g 时,脱色率达到最高,为 97.96%;对亚甲基蓝染料废水最佳脱色条件为:反应温度为 25℃、初始染料浓度为 50 mg·L⁻¹、pH=7.00、反应时间为 120 min、投加量为 0.5 g 时,脱色率达到最高,为 91.89%。

DMDAAC-镁盐改性甘蔗渣对刚果红类阴离子染料脱色率比其对亚甲基蓝类阳离子染料的脱色率高。结合改性甘蔗渣的脱色机理分析可推知,DM-DAAAC-镁盐改性甘蔗渣更适合于染料废水中阴离子染料的脱色处理。这为今后考虑此方向的实际应用提供了一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 王允圃,李积华,刘玉环,等.甘蔗渣综合利用技术的最新进展[J].中国农学通报,2010,26(16):370-375.
WANG Yun-pu, LI Ji-hua, LIU Yu-huan, et al. Comprehensive utilization of bagasse: State of the art[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(16):370-375.
- [2] Orlando U S, Baes A U, Nishijima W, et al. Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(10):1041-1046.
- [3] Orlando U S, Baes A U, Nishijima W. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(6):555-557.
- [4] 何正艳,齐亚凤,余军霞,等.改性生物吸附剂对碱性品红的吸附行为研究[J].化学工程师,2011,(7):30-33.

- HE Zheng-yan, QI Ya-feng, YU Jun-xia, et al. Modified bio-sorbents for adsorption of basic magenta[J]. *Chemical Engineer*, 2011, (7):30-33.
- [5] 安世杰, 孙宜敏. 甘蔗渣对染料废水的吸附试验研究[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(6):81-83.
- AN Shi-jie, SUN Yi-min. Test of dyeing wastewater adsorption by sugarcane residues[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2007, 38(6):81-83.
- [6] 熊伯炼, 崔译霖, 张进忠, 等. 改性甘蔗渣吸附废水中低浓度 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 的研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(1):118-123.
- XIONG Bai-lian, CUI Yi-lin, ZHANG Jin-zhong, et al. Investigation of the characteristics of adsorption low-concentration Cd^{2+} and Cr^{3+} by modified sugarcane bagasse[J]. *Journal of Southwest University(Natural Science Edition)*, 2010, 32(1):118-123.
- [7] 魏胜华, 王瑾, 朱龙宝. 改性甘蔗渣吸附水溶液中酸性染料的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(11):5078-5080.
- WEI Sheng-hua, WANG Jin, ZHU Long-bao. Study on the removal of acid dyes from aqueous solution by modified sugarcane residues [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(11):5078-5080.
- [8] 高星超, 盛家荣, 赵星华. 甘蔗渣的研究进展[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2007, 24(4):100-105.
- GAO Xing-chao, SHENG Jia-rong, ZHAO Xing-hua. Advance in the study of bagasse[J]. *Journal of Guangxi Teachers Education University (Natural Science Edition)*, 2007, 24(4):100-105.
- [9] 周道晏, 赵旭, 伍钧, 等. 改性水稻秸秆对水中橙黄 II 和亚甲基蓝的脱色[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6):2811-2816.
- ZHOU Dao-yan, ZHAO Xu, WU Jun, et al. Decolorization performance of modified rice straw on Orange II and Methylene Blue in water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(6):2811-2816.
- [10] 刘敬勇, 黄桂虹, 邓俊强, 等. 甘蔗渣对亚甲基蓝的吸附性能实验研究[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(2):123-128.
- LIU Jing-yong, HUANG Gui-hong, DENG Jun-qiang, et al. Study on the bio-absorption characteristic of methylene blue by bagasse[J]. *Journal of Guangdong University of Technology*, 2013, 30(2):123-128.
- [11] 周道晏, 赖星, 万学, 等. TTAC 改性水稻秸秆处理染料废水的研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(7):1392-1397.
- ZHOU Dao-yan, LAI Xing, WAN Xue, et al. Treatment of dye wastewater by TTAC-modified rice straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(7):1392-1397.
- [12] 张莉莉, 陈国强. 改性甘蔗渣对直接染料吸附性能研究[J]. 针织工业, 2014(4):57-60.
- ZHANG Li-li, CHEN Guo-qiang. A research on adsorptive property of modified bagasse to direct dyes[J]. *Knitting Industries*, 2014(4):57-60.
- [13] 王银娜. 分散染料废水絮凝脱色作用及机理的初步研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- WANG Yin-na. Preliminary study on flocculation decolorization effect and mechanism of disperse dye wastewater[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [14] 黄洁, 张瑞萍. 壳聚糖对活性染料红 M-3BE 的絮凝脱色效果[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2010, 9(2):44-48.
- HUANG Jie, ZHANG Rui-ping. Flocculation and decolorization effects of chitosan on reactive dye Red M-3BE[J]. *Journal of Nantong University(Natural Science Edition)*, 2010, 9(2):44-48.
- [15] 高宝玉. 水和废水处理用复合高分子絮凝剂的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(1):337-345.
- GAO Bao-yu. Progress in the research of composite polymeric flocculants for water and wastewater treatment[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1):337-345.
- [16] 路平, 王敏娟. 镁盐对印染废水脱色处理研究[J]. 工业水处理, 2002, 22(6):35-37.
- LU Ping, WANG Min-juan. Decoloration of dye-bearing wastewater using magnesium sulfate[J]. *Industrial Water Treatment*, 2002, 22(6):35-37.
- [17] 孟范平, 易怀昌. 各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J]. 材料导报, 2009, 23(7):69-73.
- MENG Fan-ping, YI Huai-chang. Application of different adsorbents on dyeing wastewater treatment[J]. *Materials Review*, 2009, 23(7):69-73.