

高锰酸钾去除水中染料色度的研究

蔡冬鸣, 李圭白

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 研究了高锰酸钾对几种较典型染料的脱色效果, 考察了初始 pH 值和高锰酸钾投加量对脱色效果的影响。结果表明: 在强酸性条件下, 高锰酸钾的脱色效果最佳, 但对大部分实验染料, $\text{pH} \leq 11$ 时, 仍有良好脱色效果; 增加反应时间和高锰酸钾投量也对脱色效果有一定改善; 罗丹明 B 脱色前后的紫外可见吸收曲线表明, 在强酸性条件下, 高锰酸钾能较好地降低紫外和可见光范围内的特征吸收, 中性和碱性条件下, 紫外末端吸收有所增加。初步表明高锰酸钾可能无法将该染料彻底无机化。

关键词: 高锰酸钾; 印染废水; 染料; 脱色; 氧化

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1007-2683(2004)04-0130-04

Study of Dye Wastewater Decolorization by Potassium Permanganate

CAI Dong-ming, LI Gui-bai

(School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Color removal efficiency on several dyes by potassium permanganate was investigated. The influence of several factors, i.e. initial pH value and dose of potassium permanganate on color removal efficiency is discussed. The result indicates that strong acid condition may do good to color removal. For most dyes in the experiment, permanganate has obvious effect on color removal when $\text{pH} < 11$. The color removal efficiency increase when reaction time and dose of potassium permanganate increase. The UV-Vis spectra of Rhodamine B show that potassium permanganate can significantly decrease the absorbency under strong acid solution. But the terminal absorbency increases at neutral or basic solution. It indicates that potassium permanganate can not fully mineralize this dye.

Key words: potassium permanganate; dye wastewater; azo dyes; decolorization; oxidation

我国是染料和纺织品生产大国, 每年排放大量染料废水对水环境污染严重, 根据笔者实测, 即使水体中仅有 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 染料, 也会严重削弱水体透光度, 进而对水中植物和动物的生存造成威胁。我国染料工业因其流程长和产品收率低, 其色度和 COD 污染尤为严重^[1], 常规生物法对色度的去除效果往往不

佳, 需开发高效和廉价的脱色手段。

高锰酸钾是给水处理中常用的强氧化剂, 在除微污染^[2]和助凝^[3]等方面应用较多, 但在废水处理领域的应用很少。本文研究了高锰酸钾对多种染料在不同 pH 值和高锰酸钾投量下的脱色效果, 并对其经济性、反应动力学和脱色机理进行了探讨, 分析了

收稿日期: 2004-04-29

作者简介: 蔡冬鸣(1975-), 男, 哈尔滨工业大学博士生。

其对染料的脱色效能和应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器设备

仪器设备:756MC 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),pHS-25 型酸度计(上海伟业仪器厂),DDS-11A 型电导率仪(上海伟业仪器厂),CJ-6D 六联定时磁力搅拌器(金坛市大地自动化仪器厂),0.45μm 微孔过滤器(自制),70 型离子交换纯水器(上海南华医疗器械厂).

试剂:酸性铬兰 K(天津市泰兴试剂厂),罗丹明 B(沈阳市试剂三厂),亚甲基兰(天津市天新精细化工开发中心),酸性橙 II,直接金驼 D3G(天津化工采购供应站加工厂,工业纯),高锰酸钾(天津市泰兴化学试剂厂),无水亚硫酸钠(天津市四通化工厂),氢氧化钠,硫酸,以上试剂均为分析纯.

实验用水采用新一次蒸馏水通过离子交换纯水器制得,使用前电导率小于 0.1mS · m⁻¹.

表 1 给出了实验用染料的名称\结构特点与吸收曲线及其测定 pH 值.

表 1 染料的结构式和吸收曲线					
染料名称	结构特点	$\lambda_{\max}$ /nm	标准吸收曲线		$C=mA^{[4]}$ pH
			$m/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	r	
酸性铬蓝 K	酸性单偶氮染料	532	34.01	0.996	1.5
酸性橙 II	酸性单偶氮染料	488	61.54	0.998	7
直接金驼 D3G	直接三偶氮染料	485	68.03	0.999 9	7
刚果红	直接单偶氮染料	500	18.05	0.998 5	11
罗丹明 B	阳离子染料	555	6.41	0.999 4	7
亚甲基蓝	阳离子染料	664	5.54	0.999 6	7

注:λ 为最大吸光度对应吸收波长;C 为染料浓度(mg · L⁻¹);
m 为吸收强度系数;A 为吸光度(无量纲);r 为相关系数;
pH 值为标准吸收曲线与结构式所对应的 pH 值.

1.2 高锰酸钾氧化脱色实验

用分光光度计确定一定 pH 值时上述染料在可见光范围内对应最大吸光度的人射光波长 λ_{max},然后测定 λ_{max} 时染料质量浓度和吸光度的标准曲线.用去离子水配制 10g · L⁻¹ 染料母液、40g · L⁻¹ 和 10g · L⁻¹ 高锰酸钾溶液及 100g · L⁻¹ 和 30g · L⁻¹ 的亚硫酸钠溶液备用.取一定体积染料母液和去离子水混合,配制为 100mL 一定质量浓度的模拟染料废水,而后调整 pH 值等水质参数,再定量加入一定体积上述质量浓度的高锰酸钾溶液(高锰酸钾投加质

量浓度大于 200mg · L⁻¹ 时,滴加 40g · L⁻¹ 浓度的高锰酸钾溶液,并使用 100g · L⁻¹ 的亚硫酸钠溶液进行中和,否则滴加 10g · L⁻¹ 浓度的高锰酸钾溶液和 30g · L⁻¹ 的亚硫酸钠溶液),在磁力搅拌器上混合反应一定时间,加入亚硫酸钠使反应猝灭,静置 10min 后使脱色后染料溶液通过 0.45μm 滤器,调整 pH 值到测定 λ_{max} 时的对应 pH 值,直接或稀释一定倍数后测定吸光度,并按式(1)计算脱色率.

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

(1)

A₀,A₁ 为脱色前后染料在可见光范围内的最大吸光度.

1.3 补充说明

笔者测定了加入亚硫酸钠前后各染料溶液的紫外-可见吸收曲线,表明其与染料无相互作用.在实验条件下,还原产物二氧化锰对染料的吸附作用也可以忽略.

2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾对染料的综合脱色效果

染料溶液浓度为 200mg · L⁻¹,高锰酸钾投加量为 800mg · L⁻¹,反应 30 min 后的脱色率列于表 2.

表 2 高锰酸钾对试验染料的脱色率

染料名称	脱色率(%)		
	pH=1.2	pH=7	pH=11
酸性铬蓝 K	99.0	96.7	99.3
酸性橙 II	98.2	97.3	97.1
直接金驼 D3G	97.5	9.57	95.6
刚果红	/	85.1	77.0
罗丹明 B	99.9	50.5	47.4
亚甲基蓝	99.1	99.5	99.9

由表 2 可知,对上述染料而言,pH=1.2(强酸性)时,染料脱色率都很高(未测定刚果红),pH=7 和 11(中性和碱性)时,处理效果随染料的不同而有所变化,增加 pH 值使罗丹明 B 和刚果红的脱色率明显下降,上表中其他染料的脱色效果不受 pH 值影响.

2.2 染料溶液初始 pH 值对脱色效果的影响

向不同 pH 值的 200mg · L⁻¹ 的刚果红、亚甲基蓝和罗丹明 B 溶液中,加入 800mg · L⁻¹ 的 KMnO₄ 溶液,在磁力搅拌器上混合反应 20 min 后,其脱色效果见图 1,其结果是对表 2 中部分染料脱色率与 pH

值关系的细化.从图1可见,pH值对脱色效果具有一定影响,但影响程度和性质与染料种类密切相关.

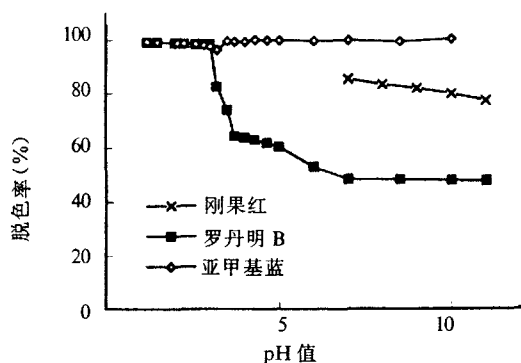


图1 高锰酸钾对染料废水的脱色率随pH的变化

因刚果红在酸性条件下结构和色度发生变化且生成沉淀,故笔者对该染料脱色的pH值考察范围为7~11,脱色率在弱碱性范围内保持较高水平,由pH=7时的85.1%缓慢下降到pH=11时的77%.对罗丹明B,脱色率和初始pH值的变化关系可分为强酸性、较强酸性、弱酸性和弱碱性4段:初始pH<3.0(强酸性)时,脱色率大于97%;初始pH>3.0(较强酸性)后,脱色率快速下降,当pH=3.7时,脱色率为64.1%;当3.7<pH<7(弱酸性)时,脱色率继续下降,但下降速度趋缓,pH=7时为48.1%,随初始pH值的增加(弱碱性条件),脱色率基本不变;pH=11时,脱色率为47.4%.亚甲基蓝的脱色规律和前两种染料不同,在初始pH<10时,脱色率均高达99%以上,其脱色率不受染料溶液初始pH值的影响.

由标准电极电势可知,高锰酸钾在酸性环境中氧化能力最强,中性和碱性条件下较弱.这可以解释高锰酸钾在酸性介质中的脱色效果最佳,且已被前人和笔者的实验结果^[9]所证明.但笔者发现,高锰酸钾对实验染料的脱色率在pH<11范围内都较高,即使是脱色率随pH值变化相对明显的罗丹明B,其最低脱色率也达47.4%.因实际染料废水的pH多为碱性,高锰酸钾对pH的广泛适应性表明其应用前景较好.

2.3 高锰酸钾投量对脱色效果的影响

图2给出了不同pH值时,脱色率随高锰酸钾投量的变化曲线.由其可知:对亚甲基蓝,脱色率相同时,酸性条件下(pH=1.2)和中性条件(pH=7)消耗的高锰酸钾量不同,前者耗量较大,这可能是由于酸性条件下高锰酸钾的氧化能力更强,可将脱色后的中间产物进一步氧化,此时消耗的高锰酸钾用于

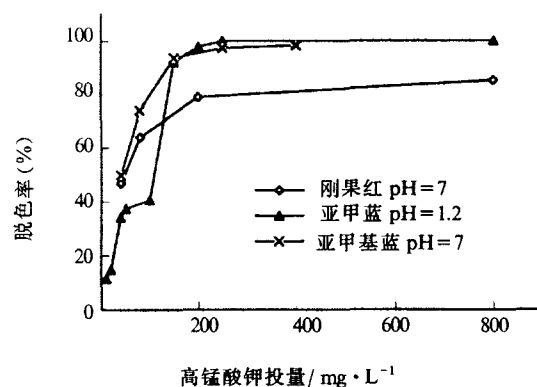


图2 高锰酸钾投量对脱色效果的影响

染料脱色的只有一部分,故有上述结果.

表3中给出了pH=7,染料浓度为200mg·L⁻¹时,脱色率分别为50%和95%时的高锰酸钾投量,如高锰酸钾与染料只发生脱色反应,无其他副反应,理论上 m_0/m_1 数值应为0.526(50%:95%=0.526)但由表3数据可知, m_0/m_1 远小于理论值,其含义为少量的高锰酸钾即可脱除大部分色度.表明处理高质量浓度的染料废水所需的高锰酸钾量不一定很多,这对高锰酸钾应用于染料废水脱色很重要.

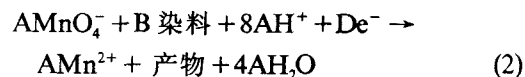
表3 不同投量高锰酸钾的脱色率

	$m_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$m_1/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	m_0/m_1
酸性铬蓝 K	19	380	0.05
刚果红	47	165.5	0.284
亚甲基蓝	80.4	766	0.015

注: m_0 、 m_1 为脱色率为50%和95%时的高锰酸钾投量.

由表3可知如使200mg·L⁻¹的酸性铬蓝K溶液脱色率为50%,所需的高锰酸钾为19mg·L⁻¹,高锰酸钾的市场价为9000元/t,则处理每吨废水的药剂费用为0.17元.以上经济分析初步表明高锰酸钾作为染料废水的深度处理,经济上是可行的.且由于高锰酸钾脱色的速度快,所需的水力停留时间也较短,故土建费用也较低.

2.4 高锰酸钾对罗丹明B的脱色动力学



式(2)为染料脱色反应方程式,由其可知,高锰酸钾浓度、染料浓度与体系pH值决定了反应速度.不同pH值下,罗丹明B残余浓度与反应时间关系见图3.由图3可知,pH值越小,反应速度越快,证实了式(2)的正确性,在弱酸性条件下, $[\text{H}^+]$ 成为决定反应速度的制约因素.从实验结果来看,pH<3.7时,反应时间为20min已可达到脱色平

衡,增加 pH 值,到达平衡的时间相应延长。

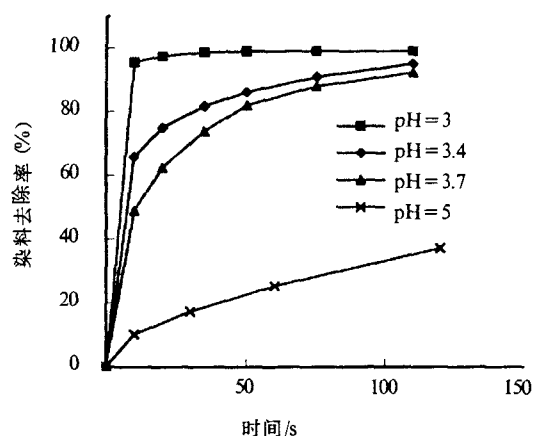


图3 罗丹明 B 去除率与时间的关系

2.5 罗丹明 B 脱色前后紫外-可见光吸收曲线

图4给出了罗丹明 B 在高锰酸钾脱色处理前后紫外-可见光吸收曲线,从图4可知,加入高锰酸钾后,罗丹明 B 溶液在 220nm 处的末端吸收值增强,而可见光区的吸收峰强度减弱,波长发生在蓝移。pH=3 时,反应 10s 后,末端吸收显著增加,约增加 3 倍,可见光区最大吸收波长由 555nm 减小为 501nm,强度减少到约 1/3。反应 20min 后末端吸收强度大为减少,可见光区的吸收峰消失。pH=3.7 时,随反应时间的延长,末端吸收先迅速增强,达到 pH=3 时的最大末端吸收峰强度基本相等后,继续增加脱色时间,该吸收峰保持不变,而可见光区的吸收峰由 555nm 蓝移到 541nm,最终停留在 531nm 处,峰强度也逐渐减弱。

通过对吸收曲线的特征分析,高锰酸钾可较好

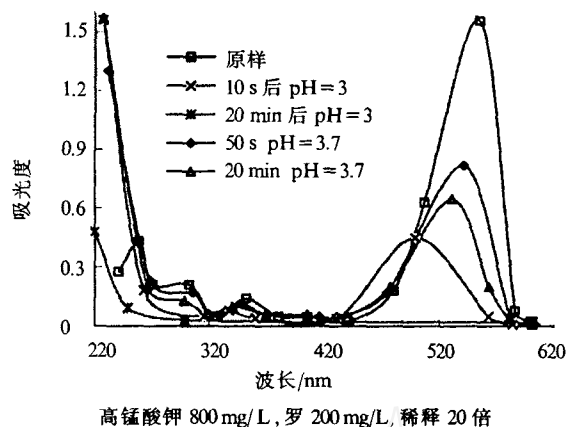


图4 罗丹明 B 脱色前后的紫外-可见光吸收曲线

地去除罗丹明 B 的色度,脱色反应可能通过脱乙基^[6]首先生成小分子的中间产物,中间产物在酸性较强的条件下可进一步被高锰酸钾去除,具体的反应机理有待于进一步研究。

3 结 语

研究表明,高锰酸钾对实验染料有良好的脱色效果,初始 pH 值和高锰酸钾投量对脱色效果有一定影响。较低的 pH 值和较高的高锰酸钾投量可提高脱色率。通过考察罗丹明 B 的脱色反应动力学和脱色前后的吸收曲线可知: $[H^+]$ 强烈影响脱色速率。高锰酸钾不能使罗丹明 B 彻底无机化。具体的反应机理有待于深入研究,高锰酸钾较快的脱色速度和较少的投量使其在染料废水深度处理中有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 张林生,蒋岚岚.染料废水的脱色方法[J].化工环保,2000,20(1):14-18.
- [2] 李圭白,杨艳玲,马 军等.高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨[J].大连铁道学院学报,1999,9(2):1-4.
- [3] 马 军,李圭白,范萃苓,贾永新.高锰酸钾的氧化助凝效能研究[J].中国给水排水,1992,8(4):4-7.
- [4] 邓 丽,黄君礼,赵振业.二氧化氯对有机染料脱色效果的研究[J].环境化学,2001,20(1):59-64.
- [5] 徐向荣,王文华,李华斌等.高锰酸钾对染料废水的脱色研究[J].环境化学,1999,18(1):57-60.
- [6] HORIKOSHI S, HIDAKA H, SERPONE N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV-illumination Method, 1. Microwave-assisted Degradation of Rhodamine-B Dye in Aqueous TiO_2 Dispersions[J]. Environ. Sci. & Technol., 2002,36(6):1357-1366.

(编辑:王 萍)