

天然粉末二氧化锰处理染料废水的试验研究

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: 分别以罗丹明 B 和甲基橙为目标化合物配制染料废水,研究了粉末态二氧化锰(PMN)的脱色性能,考察了 pH 值和接触时间对其脱色效果的影响。结果表明,pH 值是影响脱色效果的关键因素,较低的 pH 值和适宜的接触时间有利于废水脱色。pH 值为 1.2 时,PMN 对甲基橙的脱色率为 92.8%,对罗丹明 B 的脱色率为 81.9%;pH 值为 1.5 时,达到最大脱色率所需的时间为 15 min。酸性条件下,PMN 对染料的去除为吸附和氧化综合作用的结果。

关键词: 印染废水; 二氧化锰; 粉末活性炭; 吸附; 脱色; 罗丹明 B; 甲基橙

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2007)07-0062-04

Experimental Study on Powdered Manganese Dioxide for Dyeing Wastewater Treatment

CAI Dong-ming, LI Gui-bai

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

Abstract: The decolorization of dyeing wastewater prepared from rhodamine B or methyl orange with solid powdered manganese dioxide (PMN) was studied, and the influence of initial solution pH value and contact time on the decolorization efficiency was investigated. The results show that pH value is the key factor influencing decolorization efficiency. The lower pH value and adequate contact time is favorable for the wastewater decolorization. The decolorization efficiency is 81.9% (rhodamine B) and 92.8% (methyl orange) when pH is 1.2. It can reach the highest decolorization efficiency when contact time is 15 min and pH is 1.5. At acid condition, the removal of dye by PMN is the combined result of oxidation and adsorption.

Key words: dyeing wastewater; manganese dioxide; powdered activated carbon; adsorption; decolorization; rhodamine B; methyl orange

印染废水因色度高、毒性大、成分复杂和生物降解性差而较难处理,寻找高效廉价的新型处理剂是当前染料废水处理的研究热点之一。

锰是变价金属,锰氧化物所具有的氧化还原性为其降解污染物提供了热力学依据^[1],它在反应中所起的催化作用使其降解污染物在动力学上成为可能。 MnO_2 为软锰矿的主要成分,也是重要的锰氧化物,有研究者对人工合成的新生态 MnO_2 的吸附能力进行过研究^[2],但有关粉末态 MnO_2 (PMN)的

吸附和氧化能力的研究报道却较少。由于新生态 MnO_2 与 PMN 在理化性质和沉降性能等方面存在较大差异,因此研究 PMN 的除污机理可为天然锰矿在环境工程中的应用打下基础。笔者根据前期研究成果 (PMN 在酸性条件下可氧化多种染料,其脱色能力为吸附与氧化的联合作用),采用 PMN 分别处理含罗丹明 B (阳离子染料)和甲基橙 (强电解质染料)的模拟染料废水,考察了其脱色效果和影响因素,以便为天然锰矿应用于印染废水的脱色处理提

供依据。

1 试验材料及方法

1.1 试剂与仪器

罗丹明 B、甲基橙、PMN、粉末活性炭(PAC)、 H_2SO_4 、NaOH、 HNO_3 、 KD_3 、焦磷酸钾、乙酸钠和电解锰均为市售分析纯试剂;染料用重结晶方法提纯;试验用水为经离子交换的蒸馏水。

756MC紫外/可见分光光度计;机械天平(量程为 200 g,精度为 0.1 mg);pHS-25 型酸度计;DDS-11A 型电导率仪;CJ-6D 六联定时磁力搅拌器;FW80 型高速万能粉碎机;自制台式 0.45 μm 微孔过滤器;70 型离子交换纯水器。

1.2 试验方法

1.2.1 PMN 的制备

取适量市售 MnO_2 ,以高速万能粉碎机粉碎 3 min 后,用陶瓷研钵反复研磨,过 200 目分样筛,待全部 MnO_2 粉末通过分样筛后用去离子水洗涤 4 次,过滤后将滤渣放入 103 的烘箱中干燥 24 h,冷却后装入广口试剂瓶备用。

所制备的 PMN 的物理性质: BET 比表面积为 45.0 m^2/g ,颗粒密度为 0.63 g/cm^3 ,总锰含量为 54.3%。

1.2.2 脱色试验

在 25 恒温下,准确量取 2 mL 含罗丹明 B 或甲基橙的染料标准储备液(10 g/L)置于 250 mL 锥形瓶中,加入去离子水配成 100 mL 的模拟染料废水。用硫酸或氢氧化钠调节废水 pH 值到设定值,加入一定量的 PMN 或 PAC,在六联磁力搅拌器上搅拌一定时间,取处理后的废水用 0.45 μm 的微孔过滤器真空过滤,将滤液稀释一定倍数后用紫外/可见分光光度计测定吸光度,并计算染料去除率和废水脱色率。

1.2.3 废水脱色率和染料去除率的计算

对于物理吸附,染料去除率和废水脱色率基本相等,吸附前、后最大吸光度对应的波长(λ_{max})不变;对于化学吸附或化学反应,如生成物在可见光范围内有吸收则吸附前、后的 λ_{max} 可能不同,只测定 λ_{max} 处的吸光度确定染料去除率是不够的,还应同时测定废水的脱色率,若脱色率小于去除率,则表明脱色过程不是单纯的物理吸附过程,在染料去除过程中生成了摩尔吸光度小的中间产物。

染料去除率和废水脱色率的计算方法如下:

$$\text{染料去除率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{废水脱色率} = \frac{A_0 - A_2}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 A_0 、 A_1 ——脱色处理前、后废水在脱色前体系最大吸收峰对应波长(λ_{max})处的吸光度,罗丹明 B 和甲基橙废水的 λ_{max} 分别为 560 nm 和 420 nm

A_2 ——脱色处理后废水在波长为 400 ~ 700 nm 内的最大吸光度,此最大吸光度对应的波长随试验条件的变化而变化,需经波段扫描后确定

2 试验结果与讨论

2.1 pH 值对废水脱色率和染料去除率的影响

PMN 投量为 1 g/L,接触时间为 30 min 时,废水脱色率和染料去除率随 pH 值的变化如图 1 所示。

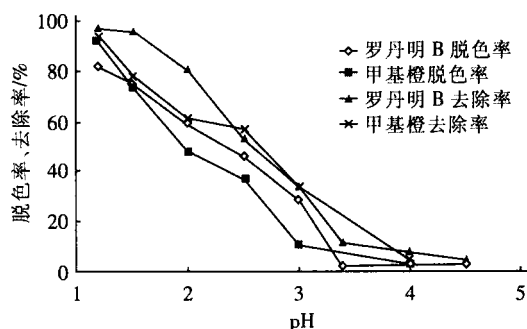


图 1 pH 值对废水脱色率和染料去除率的影响

Fig 1 Effect of pH value on color and dye removal

从图 1 可以看出,在强酸性条件下,废水脱色率和染料去除率均很高,随着 pH 值的增加,二者均快速下降,pH 值继续增加则二者均接近于零。由图 1 可知,pH = 1.2 时,PMN 对含甲基橙废水的脱色率和染料去除率分别为 92.8% 和 94.2%,pH = 4 时则分别下降为 2.9% 和 4.35%;pH = 1.2 时,PMN 对含罗丹明 B 的废水的脱色率和染料去除率分别为 81.9% 和 97.1%,pH = 4 时则分别下降为 2.6% 和 7.6%。可见,降低 pH 值可大幅提高废水脱色率和染料去除率。另外,由图 1 还可看出,在本试验的 pH 值范围内,PMN 对染料废水的脱色率总是小于对染料的去除率,分析原因可能是 PMN 的脱色过程为氧化和吸附综合作用的结果。

2.2 接触时间对脱色率的影响

图 2 为 pH = 1.5、PMN 投量为 1 g/L 时,废水脱

色率与接触时间的关系。

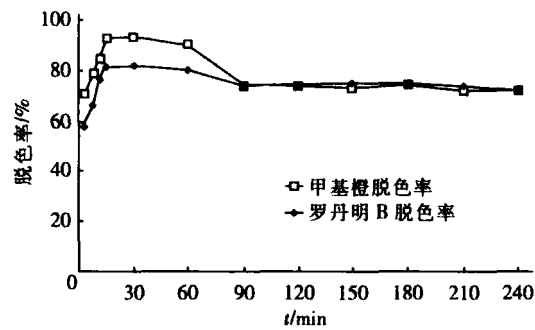


图 2 接触时间对脱色率的影响

Fig 2 Effect of contact time on color removal

由图 2 可以看出,在试验给定的条件下,以 PMN 处理染料废水,达到最大脱色率所需的时间很短,大约为 15 min;继续增加接触时间则脱色率呈下降趋势,表明 PMN 吸附一段时间后解吸速率会超过吸附速率,这与前人的结论是一致的^[3]。

2.3 吸附等温线

粉末活性炭 (PAC)是常用的吸附剂,故笔者对 PMN 与 PAC 的吸附性能进行了对比,所用 PAC 均过 300 目筛,比表面积为 865 m²/g,在 pH = 1.2 的条件下,固定 PMN 和 PAC 的投量为 50 mg/L 和 200 mg/L,改变废水中染料的浓度,吸附 12 h 后测定水中残余染料浓度,绘制吸附等温线,结果见图 3,用 Langmuir 和 Freundlich 方程对试验结果进行拟合,结果见表 1、2。

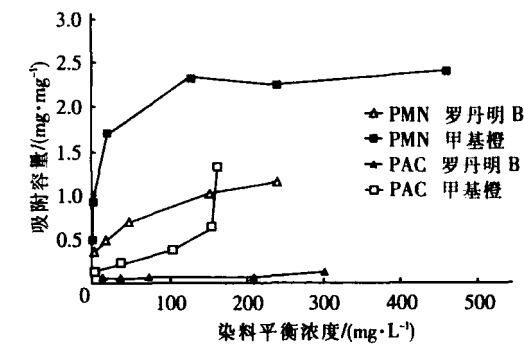


图 3 PMN 和 PAC 的吸附等温线

Fig 3 Adsorption isotherm of PMN and PAC

由图 3 可以看出, PAC 对甲基橙的吸附容量随平衡浓度的增大是先缓慢增加后急剧增大,对罗丹明 B 的吸附容量则始终维持在较低水平。这可能是由于 PAC 吸附为多分子层物理吸附且 PAC 的孔径范围较大,因此其在试验的染料浓度范围内不呈现吸附饱和现象。PMN 对两种染料的吸附容量远

大于 PAC 的,随染料平衡浓度的增加,吸附容量先快速增加,当平衡浓度超过一定范围后,吸附容量则趋于稳定,这表明 PMN 对染料的吸附可能是单分子层的化学吸附,在低浓度范围内,PMN 表面的活性吸附点位有较多剩余,此时吸附容量随平衡浓度的增加而增加,当表面活性点位被基本占满后,继续增加染料浓度则吸附容量基本不再增加,表现为吸附饱和。

表 1 染料的 Langmuir 吸附方程

Tab 1 Langmuir adsorption equation of dye

吸附剂	罗丹明 B		甲基橙	
	等温方程	R ²	等温方程	R ²
PMN	$C_e/q = 0.822C_e + 19.94$	0.989	$C_e/q = 0.418C_e + 2.233$	0.999
PAC	$C_e/q = 12.882C_e + 78.52$	0.998	$C_e/q = 1.606C_e + 47.94$	0.817

注: C_e 为吸附平衡时废水中染料的浓度, mg/L; q 为吸附剂的吸附容量, mg/mg。

表 2 染料的 Freundlich 吸附方程

Tab 2 Freundlich adsorption equation of dye

吸附剂	罗丹明 B		甲基橙	
	等温方程	R ²	等温方程	R ²
PMN	$\lg q = 0.296 \lg C_e + 0.656$	0.987	$\lg q = 0.223 \lg C_e - 0.149$	0.926
PAC	$\lg q = 0.106 \lg C_e - 1.357$	0.761	$\lg q = 0.300 \lg C_e - 1.060$	0.983

由表 1、2 可以看出, Langmuir 方程能更好地反映 PMN 的吸附特点。Langmuir 方程能较好地表征 PAC 对罗丹明 B 的吸附能力,而 Freundlich 方程能较好地表征 PAC 对甲基橙的吸附能力。

2.4 紫外/可见吸收曲线

在 PMN 和 PAC 的投量均为 1 000 mg/L、吸附时间分别为 30 和 180 min 的条件下,考察了不同 pH 值时 PMN 或 PAC 在吸附前、后吸收曲线的变化,结果见图 4、5。

由图 4 可见,在强酸性条件下,罗丹明 B 废水经 PMN 吸附后其在可见光区的最大吸收峰下降,最大吸收峰所对应的波长变小(称之为吸收峰蓝移),且 pH 值越小上述变化越显著。pH = 1.5 和 pH = 3.4 时,可见光区最大吸收峰对应的波长(λ_{max})分别为 498 和 551 nm,吸光度分别为 0.35 和 1.25。吸收峰蓝移表明吸附过程中生成了新物质,且电子跃迁所需的能量增加^[4],吸光度下降表明产物的发色或

助色基团减少。PMN 氧化罗丹明 B 的产物未见文献记载,前人研究结果表明,罗丹明 B 被氧化时逐步脱去 4 个乙基, λ_{max} 蓝移到 498 nm^[5],这与笔者得出的吸收曲线类似,表明罗丹明 B 在 PMN 的作用下可能也发生了类似的变化。由图 5 可以看出, pH = 1. 2 时,甲基橙废水经 PMN 处理后,可见光范围内的吸光度基本降为零,但在紫外光区 247 nm 处的吸光度较原样有较大增加,这可能由于生成了小分子的芳香类物质所致。经 PAC 吸附后,最大吸收峰的强度减弱,但峰位置未变,显然吸附过程中未发生化学作用。

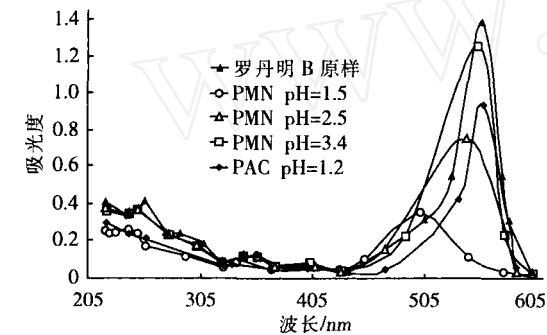


图 4 PMN 或 PAC 作用前、后罗丹明 B 吸收曲线的变化
Fig 4 Absorption curves of rhodamine B before and after addition of PMN or PAC

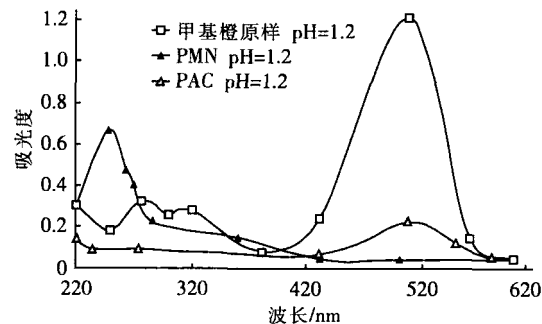


图 5 PMN 或 PAC 作用前、后甲基橙吸收曲线的变化
Fig 5 Absorption curves of methyl orange before and after addition of PMN or PAC

2. 5 PMN—染料体系中 Mn^{2+} 的溶出

在 PMN 投量为 400 mg/L、染料浓度为 100 mg/L、接触时间为 30 min 的条件下,考察水样中 Mn^{2+} 浓度较不加染料时的增加值,结果见表 3。

由表 3 可见,随 pH 值的减小, Mn^{2+} 的溶出量显著增加。 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的 E^0 分别为 0. 95 和 1. 23 V,结合 2. 1 和 2. 4 节的分析,显然 PMN 具有一定的氧化性, Mn^{2+} 的溶出进一步证明了 PMN

可氧化罗丹明 B 和甲基橙。

表 3 PMN 与染料作用后 Mn^{2+} 的溶出

Tab 3 Mn^{2+} concentration after reaction of PMN with dyes

染料	pH = 1. 7		pH = 2. 0	
	Mn^{2+} 浓度增加值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	染料 / PMN	Mn^{2+} 浓度增加值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	染料 / PMN
甲基橙	35. 40	0. 95	23. 34	1. 44
罗丹明 B	25. 24	0. 91	14. 84	1. 55

注: 染料 / PMN 为物质的量之比。

3 结论

在强酸性条件下, PMN 具有良好的脱色性能,随 pH 值的增加,脱色率迅速下降,当 pH > 4 后, PMN 的脱色能力基本丧失。在强酸性条件下接触 15 min 时 PMN 的脱色率最大。

通过比较 PMN 与 PAC 的脱色性能可知,在酸性条件下 PMN 的吸附容量比 PAC 的大很多。PMN 对染料的吸附过程符合 Langmuir 等温方程,吸附类型为化学吸附; PAC 对染料的吸附属物理吸附,对罗丹明 B 的吸附符合 Langmuir 方程,对甲基橙的吸附符合 Freundlich 方程。

参考文献:

[1] 高翔,鲁安怀,郑轶,等. 锰的氧化物和氢氧化物在污水水体净化研究中的应用现状 [J]. 矿物岩石, 2002, 22(1): 77 - 82

[2] 董丽丽. 新生态 MnO_2 吸附法处理阳离子染料废水的研究 [J]. 工业用水与废水, 2002, 33(2): 28 - 30

[3] Lazaridis N. K, Karapantsios T. D, Georgantas D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption [J]. Water Res, 2003, 37(12): 3023 - 3033.

[4] 魏刚,张元晶,熊蓉春. 纳米 TiO_2 膜对罗丹明 B 染料的光催化降解动力学 [J]. 科学通报, 2002, 47(23): 1793 - 1795

[5] Horikoshi S, Hidaka H, Sempone 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

E - mail: cdmhit@gmail. com

收稿日期: 2006 - 10 - 20