

天然锰矿 - 次氯酸钠光催化氧化处理分散蓝 2BLN 废水*

阮新潮^{1,2}, 杜予民¹, 赵 晖², 曾庆福²

(1. 武汉大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉科技学院环境科学研究所, 武汉 430073)

摘要: 采用天然锰矿和次氯酸钠在紫外光的照射下处理分散蓝 2BLN 废水, 探讨了影响水溶液中分散蓝 2BLN 染料的光催化降解的各种影响因素。当通入氧气时, 天然锰矿用量为 20 g/L、次氯酸钠的用量为 20 mL/L、光强 2000 W、光距 10 cm、反应时间为 60 min、pH 值在 7.5~9.5, 废水的 COD 去除率达 52%, 脱色率达 93%。

关键词: 天然锰矿; 光催化氧化; 分散蓝 2BLN; 次氯酸钠

中图分类号: TQ615.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-1264(2003)05-0065-02

Photocatalytic Oxidation Treatment Disperse Blue 2BLN Wastewater

by Natural Manganese Minerals and Sodium Hypochlorite

RUAN Xin-chao^{1,2}, DU Yu-min¹, ZHAO Hui², ZENG Qing-fu²

(1. Department of Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Research Center of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: In the exist of natural manganese minerals, sodium hypochlorite and UV irradiation, different kinds of factors on influencing disperse blue 2BLN wastewater degradation were discussed. Under the best conditions that manganese minerals and sodium hypochlorite concentration was 20 g/L and 20 mL/L, respectively, that light intensity was 2000 w, that illumination distance and time was 10 cm and 60 min respectively, that pH 7.5 to 9.5, the COD removal rate was 52%, and decolouration rate was 93%.

Key words: manganese minerals; photocatalytic oxidation; disperse blue 2BLN; sodium hypochlorite

光催化氧化是一种新型的水污染处理技术, 即利用催化剂在紫外光的照射下, 在水中产生氧化能力极强的羟基自由基, 氧化水中污染物, 使其经过一系列中间过程, 最终生成 CO₂ 和 H₂O, 由于其氧化彻底无二次污染, 是一种极具潜力的水污染处理技术, 也是未来水处理的趋势^[1]。目前, 有关光催化技术中研究得较为广泛的是以 TiO₂ 为主的各种光催化剂的改性技术。利用天然锰矿作为光催化剂的研究则鲜有报道。本实验中, 采用一定粒径的天然锰矿颗粒做光催化剂。天然锰矿含有大量具有半导体特性的锰氧化物, 锰氧化物的带隙能在 0.26~0.7 eV 之间^[2], 锰氧化物在光催化技术中的应用, 其应用前景广阔。本文以分散蓝 2BLN 水溶液的光催化分解为基础, 探讨了 pH 值、催化剂投加量、氧化剂投加量及光照时间以及是否通入氧气等因素对光催化降解脱色效果的影响。

1 实验

1.1 实验材料

天然锰矿取自中国江西省。试验前, 锰矿先经小型万能粉碎机粉碎, 再用蒸馏水浸泡 48 h, 然后在 350 的马福炉中活化 2 h, 并用分样筛选

取 150 目以下的矿物颗粒作为催化剂材料直接使用。催化剂的浓度以每升水中投加这种矿物颗粒的 mg 数计。

试验中所有的染料为市售的工业用分散蓝 2BLN, 所用其它试剂均为分析纯试剂。

1.2 实验仪器

(1) 毛细管电泳仪 P/ACETIMMDQ (美国贝克曼库尔特公司) 电泳条件: I.D 75 μm ×60 cm; 缓冲液: 硼酸钠 10 mM, 磷酸钠 6 mM, SDS 25 mM, pH 9.6; 分离电压 20.0 kV, 30 min; 温度 25 °C; 检测波长 λ = 285.2 nm; 选用胶束电动色谱 (MEKC) 进行电泳分析。(2) 紫外/可见分光光度计 UV-1100 (北京瑞利分析仪器公司) (3) JH-12 COD 恒温加热器 (青岛崂山电子试验仪器总厂)。

1.3 实验方法

配制 0.4 g/L 分散蓝 2BLN 染液 1 500 mL (COD 为 636.05 mg/L) 于自制的光反应器中, 调节 pH 值, 加入一定量的锰矿颗粒。电动搅拌 30 min 后, 在不断通入氧气的同时再加入一定量的氧化剂并开启 2000 W 高压汞灯, 间隔一定时间取样, 样品经 P7 型砂芯漏斗过滤后, 取滤液测其 COD, 用 UV-1100 紫外-可见分光光度计测其脱色率等指标, 并用高效毛细管电泳对处理前后的染液废水进行检测对比分析。

* 收稿日期: 2003-02-12

2 结果与讨论

2.1 分散蓝 2BLN 的去除率与催化剂浓度的关系

实验条件:染料浓度 0.4 g/L,光强 2 kW,光距 10 cm,光照时间 60 min,氧化剂量 20 mL/L,pH 值为 9。从表 1 可知随着催化剂的用量增大,去除效率增加,但当达到 20.0 g/L 后再增加其催化效率降低,因此最佳的催化剂的浓度为 20.0 g/L,此时 COD 的去除率可达 34.51%,脱色率则为 72.20%左右。

表 1 分散蓝 2BLN 的去除率与催化剂浓度的关系

锰矿用量(g/L)	1.3	3.3	6.7	13.3	20.0	26.7
COD 去除率(%)	9.47	25.19	27.65	29.96	34.51	34.58
脱色率(%)	20.21	63.54	65.79	67.00	72.12	72.20

2.2 分散蓝 2BLN 的去除率与氧化剂浓度的关系

实验条件:染料浓度 0.4 g/L,光强 2 kW,光距 10 cm,光照时间 60 min,催化剂量 20.0 g/L,pH 值为 9。

实验结果表明随着氧化剂的用量增大,去除效率增加,在氧化剂浓度为 20 mL/L 时 COD 的去除率最好,可达 33%。随着氧化剂用量的进一步增加,COD 的去除率逐步下降。从表 2 知,氧化剂用量的增加却可以提高脱色率。综合 COD 以及色度两者的去除率看,取氧化剂用量为 20 mL/L。

表 2 分散蓝 2BLN 的去除率与氧化剂浓度的关系

NaClO 的用量(mL/L)	10	20	30	40	60	80
COD 去除率(%)	20.37	33.01	32.31	20.88	13.03	9.18
脱色率(%)	50.46	57.37	65.73	69.7	72.50	76.03

2.3 分散蓝 2BLN 的去除率与 pH 值的关系

实验条件:染料浓度 0.4 g/L,光强 2 kW,光距 10 cm,光照时间 60 min,催化剂量 20.0 g/L,氧化剂量 20 mL/L。

实验结果表明:由表 3 可知,在同样的反应条件下,近中性的反应条件时,染液的 COD 去除率最高,即在 pH 为 7.5~9.5 时,COD 的去除率可达 52%。而脱色率在反应的 pH 值变化范围内则无很大的变化,均在 95%左右。根据实际工业印染废水的 pH 值为碱性,故选取 pH 值为 9。

表 3 分散蓝 2BLN 的去除率与 pH 值的关系

初始 pH 值	6.44	7.42	8.13	8.49	9.60	11.68
COD 去除率(%)	35.82	51.55	49.62	48.64	46.57	40.74
脱色率(%)	95.22	93.21	94.20	94.94	96.32	95.64

2.4 分散蓝 2BLN 的去除率与光照时间的关系

实验条件:染料浓度 0.4 g/L,光强 2 kW,光距 10 cm,催化剂量 20.0 g/L,氧化剂量 20 mL/L,pH 值为 9。

实验结果表明:从表 4 可知,60 min 左右即可使反应基本完成。但随着反应的继续进行,COD 的去除率、TOC 的去除率及脱色率反而下降。从反应的 UV-VIS 图(图 1)中可知,反应在 60 min 时就已经完成(90 min、120 min 的图形与 60 min

时的重合)。故选取最佳光照时间为 60 min。

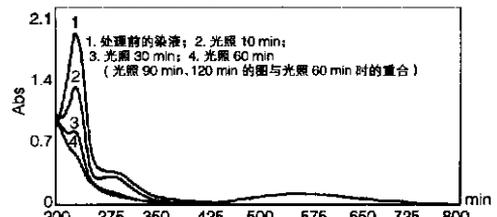


图 1 光照时间对处理效果影响的 UV-VIS 图

表 4 分散蓝 2BLN 的去除率与光照时间的关系

光照时间(min)	10	30	60	90	120
COD 去除率(%)	44.33	46.57	50.00	54.34	51.75
TOC 去除率(%)	8.69	16.95	19.92	26.07	25.78
脱色率(%)	94.61	96.32	97.31	96.11	95.00

2.5 分散蓝 2BLN 的去除率与通入氧气的关系

由图 2 可以看出,光照 10 min 时,有氧的处理效果较无氧的效果好(2#与 3#线对比);光照 30 min 时,二者的处理效果相近,但有氧的较无氧的效果稍好(4#与 5#线对比);光照 60 min 时,有氧情况下,处理效果最好(6#线)。从处理前后的 60 min 的毛细管电泳图(略)看,有氧的情况明显地好于无氧的情况。说明在处理该种染料的染液时,通入氧气,有利于染料的降解。

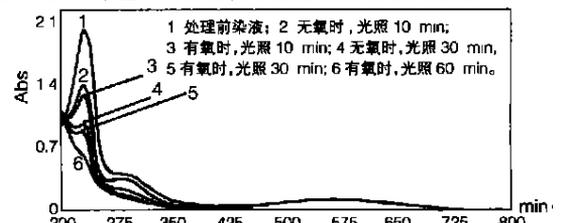


图 2 氧气对处理效果影响的 UV-VIS 谱图

3 结论

3.1 天然锰矿用量为 20 g/L、次氯酸钠的用量为 20 mL/L、光强 2 000 W、光距 10 cm、pH 值在 7.5~9.5 之间、反应时间为 60 min、通入氧气时,废水的 COD 去除率达 52%,脱色率达 93%。但是该工艺还在实验室研究,还有待进一步研究,以使废水达标排放,实现工业化应用,同时该研究所使用的光源为紫外光源,利用太阳光作为激发光源也有待进一步研究。

3.2 天然锰矿的加入明显地加快了反应的速率,天然锰矿对染料的降解具有催化作用,但是天然锰矿的催化效率还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 阮新潮,曾庆福. 印染废水终端处理工艺研究[J], 自然杂志, 2001, 23(6): 328-331.
- [2] Strehlow W H Cook E L. Compilation of Energy Band Gap in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators[J]. Phys. Chem. Ref. Data, 1973, 2(1): 163-199.

作者简介:阮新潮(1972-),男,湖北省武汉市人,讲师,武汉大学在职研究生,发表论文 10 篇,主要从事废水处理和环境监测方面的研究。