

改性锰矿在光催化氧化分散蓝 2BLN 染液中的作用

赵 晖^{1,2}, 阮新潮¹, 曾庆福¹

(1 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073; 2 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以汞灯为紫外光源, 在改性锰矿粉末悬浮体系中, 研究染液中分散蓝 2BLN 染料的光催化氧化及各种影响因素。结果表明, 在实验条件为 MK-10 用量 20.0g/L, 氧化剂投加量 2.0g/l, 染液的初始 PH 值为 6.0, 紫外光照射时间 30min 时, 由于光催化剂 MK-10 的加入, 去除效果及去除速率大大提高。

关键词: 改性锰矿; 分散蓝 2BLN; 光催化氧化

中图分类号: X703

文献标识码: B

文章编号: 1009 - 5160 (2003) 01—0036—03

在染料生产和使用的过程中, 大量的色度深、碱度高、毒性持续时间长的染料工业废水进入环境水体中^[1]。光催化法在处理这类废水方面表现出了独到之处。通过光催化作用, 废水的结构发生了变化, 最终生成无机 CO₂ 等。光催化处理方法适用范围广, 作用彻底, 是处理染料废水的有效方法之一。目前, 有关光催化技术中研究得较多的是以 TiO₂ 为主的光催化剂改性技术^[2]。本实验中, 我们采用经过改性的一定粒径的锰矿做光催化剂。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 ~ 0.7eV 之间, 一般的太阳光照射就足以使电子激发至导带^[3]。本研究以蒽醌型分散蓝 2BLN 染液的光催化氧化为模型反应, 探讨了 pH 值、光催化剂投加量、氧化剂投加量及光照时间等因素对光催化降解脱色效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

天然锰矿取自中国江西。试验前, 锰矿先经小型万能粉碎机粉碎, 再用蒸馏水浸泡 48 小时, 然后在 350 的马福炉中活化 2 小时, 并用分样筛选取不同粒径的矿物颗粒经改性后备用。

试验中所有的染料为国营青岛染料厂生产的分散蓝 2BLN, 其它试剂均为市售的分析纯级化学试剂。

1.2 实验仪器

(1) 毛细管电泳仪 P/ACETMMDQ (美国贝克曼库尔特公司);

电泳条件: I.D75 μ m $\times$ 60cm; 缓冲液: 硼酸钠 10mM, 磷酸钠 6mM, SDS 25mM, PH9.6; 分离电压 20.0kv, 30min; 温度 25 $^{\circ}$ C; 检测波长 λ =231.0nm; 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)。

1.3 实验方法

配制一定量 0.4g/l 分散蓝 2BLN 染液自制的光反应器中, 按实验设计要求进行处理, 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 (HPCE) 对处理前后的染液废水进行检测对比分析。

(1) 改性锰矿 (MK-10) 的吸附性实验: 用稀 H₂SO₄ 或 NaOH 调节染液的初始 pH 值。加入一定量一定

(2) 粒径的 MK-10, 在恒温下用电动搅拌器搅拌, 使矿物颗粒悬浮均匀。

(3) 氧化剂的氧化作用: 加入一定量的氧化剂。

收稿日期: 2002-12-02

作者简介: 赵晖 (1968-), 女, 在读硕士生, 研究方向: 水处理技术。

(4) 改性锰矿在光催化氧化反应中的作用: 加入一定量一定粒径的 MK-10。电动搅拌 30min 后, 再加入一定量的氧化剂并开启汞灯。

2 结果与讨论

2.1 改性锰矿浓度与平衡吸附量的关系

在本实验的染料浓度范围内, MK-10 的用量可定为 20.0g/l (图 1)。

2.2 染液初始 pH 值与平衡吸附量的关系

在实验的 pH 取值范围内, pH 值在 5.0~6.0 及 11.0 时, MK-10 对染料的去除效果较好, 考虑到实际应用中的具体情况, 可取 pH 约为 6.0 (图 2)。

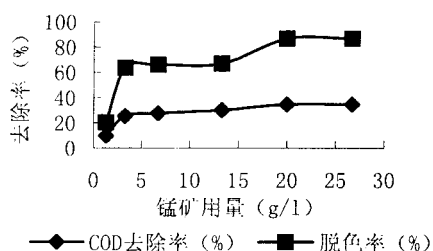


图 1 MK-10 用量对去除效果的影响

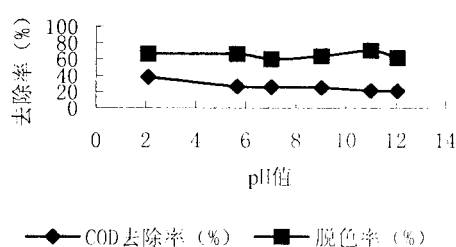


图 2 染液初始 pH 值对去除效果的影响

2.3 氧化剂投加量对处理效果的影响

随着氧化剂投加量的增加, 染液去除效果不断升高。但是, 当氧化剂的投加量过大时, 虽然脱色率有一定的提高, 但染液 COD 去除率却呈下降趋势。从实验数据分析, 氧化剂的投加量可确定为 2.0g/l (图 3)。

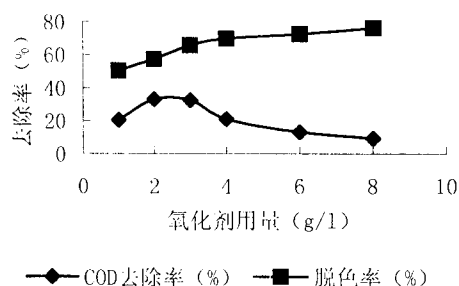


图 3 氧化剂用量对处理效果的影响

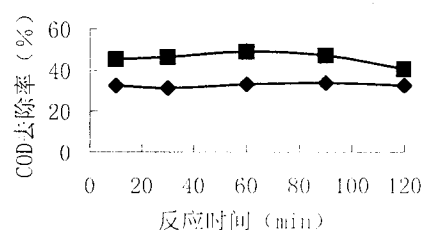


图 4 紫外光在氧化反应中的作用

2.4 紫外光照在氧化反应中的作用

在氧化反应过程中加入光的照射, 可使 COD 的去除率提高 (图 4)。

2.5 改性锰矿在光催化氧化反应中的作用

紫外光照射在吸附有染料化合物的 MK-10 界面, 产生了光催化作用。紫外光的照射加速了具有半导体特性的 MK-10 表面价电子激发到导带生成电荷载流子, 从而增加了光致电子-空穴对, 光致电子和空穴对参与并加速了 MK-10 界面的化学反应。从图 5 中 3#与 4#对比, 5#与 6#对比可以看出, 在相同的反应时间内, MK-10 的加入提高了去除效果。由高效毛细管电泳图 (图 6) 可知, 在相同的反应时间里, 有光催化剂的反应去除效果较没有光催化剂的反应去除效果好。光催化剂 MK-10 的加入提高了反应的速率。由此, 我们可以初步推测, 改性锰矿作为光催化剂起了一定的催化作用。

3 结论

(1) MK-10 浓度的升高有利于处理效果, 但在有紫外光照时, 颗粒物的浓度过大, 反而会阻挡光的照

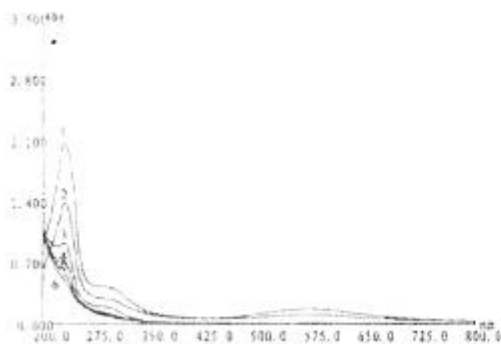


图 5 MK-10、氧化剂对处理效果影响 UV-VIS 谱图

注：1.处理前染液；2.MK-10 +光照 120min；3.氧化剂+光照 30min；4. MK-10 +氧化剂+光照 30min；5.氧化剂+光照 60min；6. MK-10 +氧化剂+光照 60min。(MK-10 20.0 g/l,氧化剂 2.0 氧化剂)

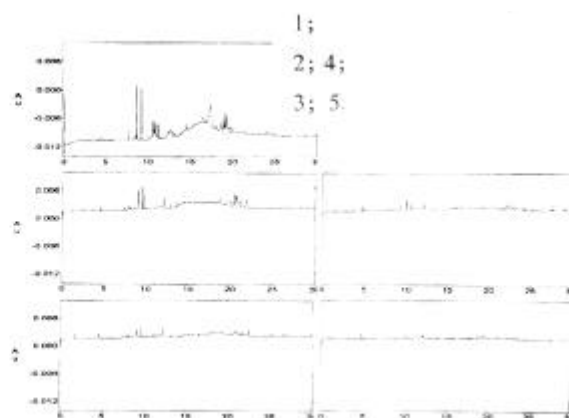


图 6 不同条件下处理分散蓝 2BLN 染液的 CE 图

1.处理前染液；2.氧化剂+光照 10min；3.氧化剂+光照 30min；4.MK-10 +氧化剂+光照 10min；5. MK-10 +氧化剂+光照 30min。(MK-10 20.0g/l,氧化剂 2.0g /l)

射，削弱光的作用，因此，在光催化反应时应控制好改性锰矿的浓度，其投加量约为 20.0g/l；

(2) 染液初始 pH 值可选择为 6.0；

(3) 氧化剂的用量对去除效果的影响较大，实验数据显示可选择其投加量在 2.0g /l 左右；

(4) 光照对处理效果有明显的促进作用，但从节约能源的角度考虑，一般选择光照时间为 30min。

(5) MK-10 的加入提高了 COD 去除率及脱色率，同时，也使反应的时间大大缩短。

从改性锰矿作为光催化剂的效果来看，具有一定的实效，因此，在一定的条件下可用于分散蓝 2BLN 染料废水的处理。

参考文献：

- [1] 郑敏, 宋心远. 印染废水光催化氧化作用机理解析[J]. 染整技术, 2002, 24 (1): 42~45.
- [2] 荆军, 王连军. 二氧化钛光催化研究进展[J]. 污染防治技术, 1999, 12 (2): 114~117.
- [3] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 不同容量化合物在天然锰矿界面的脱色特征[J]. 环境化学, 2000, 19 (4): 341~347.

Photocatalytic Oxidation of Dispersed Blue-2bln Dye in Modified Manganese Ore Suspension

ZHAO Hui^{1,2}, RUAN Xin-chao¹, ZENG Qing-fu¹

(1 Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073, China;

2 Institute of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: The photocatalytic oxidation of 2BLN dye on natural manganese mineral particle in slurry reactor has been investigated. The effects of pH, amount of catalyst, concentration of oxidant and time of ultraviolet irradiation have been discussed in detail. The experimental results show that by using ultraviolet irradiation at 30min, 20.0g/l, 2.0g/l oxidant and pH 6.0, the effect and rapidity of removal level of COD and color of wastewater has increased greatly after using catalyst MK-10.

Key Words: modified manganese mineral; dispersed blue 2BLN; photocatalysis oxidation