

废电池中回收的锰氧化物对印染废水脱色研究

蔡冬鸣, 李圭白

(哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090, E-mail: Caidongming @126. com)

摘要: 以废干电池中提取的锰氧化物(PDM)为处理剂,进行罗丹明B与甲基橙模拟印染废水的脱色研究,并与粉末活性炭进行比较.结果表明:初始pH是影响PDM脱色效率的主导因素;较低的pH和适当的接触时间可提高PDM的脱色率.强酸性条件下(pH=1.2)PDM的吸附容量远大于PAC,脱色后模拟废水的紫外-可见吸收曲线吸收峰发生蓝移,表明PDM的脱色是氧化与吸附的综合作用,而PAC与染料的作用是物理吸附.较大的吸附容量(pH=1.2时,罗丹明B:约0.6 mg/L;甲基橙:约1.6 mg/L和较短的平衡时间(<15 min)表明PDM有应用前景.

关键词: 锰氧化物;二氧化锰;废旧干电池;粉末活性炭;印染废水

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367 - 6234(2004)11 - 1527 - 04

Decolorization on dye wastewater by manganese oxides extracted from spent dry battery

CAI Dong-ming, LI Gui-bai

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, E-mail: Caidongming @126. com)

Abstract: Manganese oxides extracted from spent dry battery (PDM) was used to decolorize Methyl Orange and Rhodamine B simulated wastewater. The decolorization ability of PDM was compared with the ability of powdered activated carbon (PAC). The initial pH value is the key factor affected PDM decolorization. Lower pH value and adequate contact time can improve decolorization efficiency. The adsorption capacity of PDM is for higher than PAC in strong acidic medium (pH = 1.2). The wastewater wave length of UV - Vis spectra absorption peak maxima decreases after decolorization, which indicates that decolorization of PDM under acidic medium is an integrative process composed by oxidation and adsorption. The decolorization mechanism of PAC is physical adsorption. PDM may come into use for its large quantity of adsorption capacity (pH = 1.2 Rhodamine B : 0.6 mg L⁻¹, Methyl Orange : 1.6 mg L⁻¹) and short equilibrium time (less than 15 minutes).

Key words: manganese oxides; manganese dioxide; spent dry battery; powdered activated carbon; dye wastewater

据不完全统计,我国每年排放纺织工业废水超过 9×10^8 t,其中印染废水排放量占纺织工业废水排放量的 80%。约有 10%~15%的染料随废水排放到水体中^[1],导致水体降低或丧失功用.生物法是目前处理含染料废水的主要方法,但其脱色效率不高,一般仅 50%左右^[2].吸附法脱色效率较高,但存在再生困难^[3]和污泥量大等问题,且处理费用较高.寻找高效廉价的新型脱色剂是

当前印染废水处理的热点之一.

以二氧化锰为代表的锰氧化物在一定条件下对水中污染物具有较强的吸附^[4,5]和氧化^[6~8]效能.如能将废旧电池中回收的锰氧化物(PDM)用于印染废水处理,以废治废,以年回收 5×10^4 t PDM, PDM 投量 500 g/t 废水计,每年可深度处理 1×10^8 t 染料废水,本文通过研究 PDM 和粉末活性炭(PAC)对模拟印染废水的脱色性能、影响因素和机理,为 PDM 工业化进行探索.

收稿日期: 2004 - 05 - 18.

作者简介: 蔡冬鸣(1975 -),男,博士;

李圭白(1931 -),男,教授,博士生导师,中国工程院院士.

1 试验部分

1.1 仪器设备和主要试剂

仪器设备: 756MC 型紫外可见分光光度计, 200 g/0.1 mg 分析天平, pH S - 25 型酸度计, CJ - 6D 六联定时磁力搅拌器, FW80 型高速试验用万能粉碎机, 自制台架式六联 0.45 μ m 微孔减压过滤器等. 试剂: H₂SO₄, NaOH, HNO₃, KIO₃, 焦磷酸钾, 二氧化锰固体, 乙酸钠和电解锰均为市售分析纯试剂, 罗丹明 B 和甲基橙用重结晶法提纯.

1.2 试验方法

1.2.1 PDM 和 PAC 的前处理

PDM: 取废电池内的黑色物质(二氧化锰及电极还原产物、炭粉、氯化铵和氯化锌等组成的混合物), 加适量水(水和粉末质量比为 10:1)搅拌, 澄清后过滤. 上清液可回收氯化铵和氯化锌等. 将滤渣用蒸馏水反复冲洗 5~6 次后用陶瓷研钵研磨, 经 200 目分样筛筛分, 使全部粉末通过分样筛, 并用去离子蒸馏水洗涤 4 次, 再将滤渣放入电子恒温干燥箱, 在 103 $^{\circ}$ C 下干燥 24 h, 装入广口试剂瓶备用. PAC 为福建建瓯林业活性炭总厂以木炭为原料生产的净水专用活性炭 EA - 180.

1.2.2 脱色试验

用移液管准确量取一定体积的染料标准储备液(10 g/L)和蒸馏水, 在 250 mL 锥形瓶中配成 100 mL 模拟染料废水, 调整工作液的 pH 等水质参数, 用分析天平准确称量一定质量的 PDM 或 PAC 并加入废水中, 在六联磁力搅拌器上混合一定时间, 将处理后的废水经 0.45 μ m 微孔过滤器真空过滤后稀释一定倍数, 滤液用紫外分光光度计测定脱色率和去除率.

1.2.3 脱色率和去除率的测定

利用染料去除率 = $(A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$ 和体系脱色率 = $(A_0 - A_{1m}) / A_0 \times 100\%$ 确定剩余染料去除率和脱色率. 式中: A_0 , A_1 为处理前、后体系在染料原始溶液吸收峰处的吸光度; A_{1m} 为处理后体系在可见光范围内的最大吸光度. 如未加说明, 染料的质量浓度为 200 mg/L. 体系温度 25 $^{\circ}$ C. 其吸光度分别稀释 20 倍(罗丹明 B)和 10 倍(甲基橙)后测定.

2 试验结果及分析

2.1 PDM 和 PAC 的表征

PDM 和 PAC 的特征参数见表 1.

2.2 pH 对脱色效果和染料去除的影响

PDM 和 PAC 投量为 1g/L, 吸附时间为 180

min 条件下的脱色率和去除率结果见图 1. 较低的初始 pH 可大为提高 PDM 对染料溶液的脱色率和去除率. pH = 1.2 时甲基橙和罗丹明 B 的脱色率分别为 94.9% 和 92.0%, pH = 4 时, 脱色率降为 10.8% 和 2.8%, 去除率也有类似规律.

表 1 PDM 和 PAC 的性质参数

	BET 表面积 / (m ² g ⁻¹)	颗粒密度 / (g cm ⁻³)	均匀 系数	总 Mn / %	(Mn(IV) / 总 Mn) / %
PDM	115	0.55		36.3	32.6
PAC	830	0.42	< 1.85	0	0

pH 增加, PDM 的脱色率减小, 当 pH 超过临界点后, PDM 的脱色率和 PAC 相等, 继续增加 pH, PDM 的脱色率 < PAC. 试验条件下, 甲基橙和罗丹明 B 的临界 pH 分别为 1.5 和 2.2.

PAC 的对染料的脱色率和去除率随 pH 变化规律和染料种类有关. 提高 pH, 甲基橙的脱色率下降, 罗丹明 B 的脱色率上升. 这可能由于: pH 较高时, PAC 吸附水合氢氧根离子, 表面带负电, 和同样带负电的甲基橙离子产生静电斥力, 而与带正电的罗丹明 B 离子产生静电引力. 使 PAC 对甲基橙的吸附能力随体系初始 pH 增加而下降, 对罗丹明 B 的吸附能力随 pH 增加而增加.

2.3 PDM 和二氧化锰脱色效果的比较

PDM 和二氧化锰投量为 1g/L, 吸附时间 180 min 时对甲基橙的脱色率与 pH 的关系绘于图 2. 由图 2 可知, PDM 和二氧化锰对甲基橙的脱色规律基本相同, 脱色率随 pH 增加而下降. 在 pH < 2.5 时, 两种处理剂的脱色率基本相等; pH > 2.5 时, PDM 的脱色率 > 二氧化锰, 可能是由于 PDM 中含有 C 粉等吸附容量对 pH 变化不敏感的组分. 使 PDM 在较高 pH 时的吸附容量大于二氧化锰.

2.4 吸附时间对脱色效果的影响

图 3 中给出了 pH = 1.5, PDM 和 PAC 投加量为 1g/L 时脱色率与时间的关系. 在此条件下, PDM 在 15 min 内即达平衡, 而 PAC 约需 180 min 才能达到吸附平衡, 显然 PDM 的吸附速度较 PAC 快得多.

2.5 吸附等温线及等温方程

pH = 1.2 时, 固定 PDM 和 PAC 的投量为 100 mg/L 和 200 mg/L, 改变染料的浓度范围, 吸附 12 h 时测定吸附等温线, 结果绘于图 4. 用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合, 结果见表 2、3. PDM 对两种染料的表观等温线可用 Langmuir 和 Freundlich 等经验方程较好地表征, Langmuir 方程更

能反映 PDM 的吸附特点. PAC 对罗丹明 B 和甲基橙的吸附分别符合 Langmuir 和 Freundlich 方程. 由

后文可知, PDM 与染料的作用不仅是吸附, 因此, 上述方程对作用机理并无理论意义.

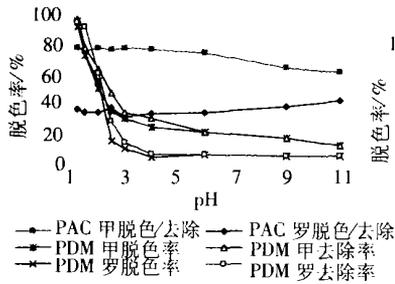


图 1 pH 对 PDM 和 PAC 脱色效果的影响

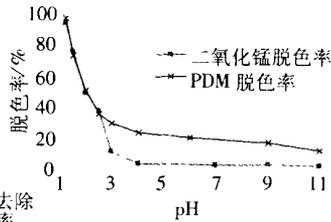


图 2 吸附剂种类对脱色的影响

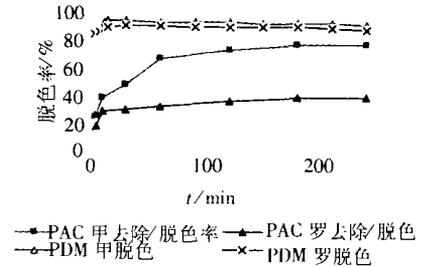


图 3 接触时间对脱色的影响 (pH=1.2)

表 2 按 Langmuir 方程拟合结果

吸附剂	罗丹明 B			甲基橙 P		
	Langmuir 方程	R ²	平衡质量浓度 / (mg·L ⁻¹)	Langmuir 方程	R ²	平衡质量浓度 / (mg·L ⁻¹)
PDM	$C_e/q = 1.624 C_e + 53.32$	0.986	0 ~ 442	$C_e/q = 0.581 C_e + 5.920$	0.993	0 ~ 466
PAC	$C_e/q = 12.882 C_e + 78.52$	0.998	0 ~ 307	$C_e/q = 1.606 C_e + 47.94$	0.817	0 ~ 165

表 3 按 Freundlich 方程拟合结果

吸附剂	罗丹明 B			甲基橙 P		
	Langmuir 方程	R ²	平衡质量浓度 / (mg·L ⁻¹)	Langmuir 方程	R ²	平衡质量浓度 / (mg·L ⁻¹)
PDM	$\lg q = 0.280 \lg C_e - 0.960$	0.975	0 ~ 442	$\lg q = 0.252 \lg C_e - 0.375$	0.928	0 ~ 466
PAC	$\lg q = 0.106 \lg C_e - 1.357$	0.761	0 ~ 307	$\lg q = 0.300 \lg C_e - 1.060$	0.983	0 ~ 165

表 2 和表 3 中, C_e 为染料经 PDM 和 PAC 作用后的平衡质量浓度 (mg·L⁻¹), q 为 PDM 和 PAC 的吸附容量 (mg·mg⁻¹)

图 4 给出了 PDM 和 PAC 的吸附等温线. 由图 4 可知, pH=1.2 时, PDM 对染料的吸附容量远大于 PAC. 随染料平衡浓度的增加, PDM 的吸附容量先快速增加, 平衡浓度超过一定范围时, 吸附容量基本不再增加, 表明 PDM 对染料的作用可能是单分子层的化学吸附; 在低浓度范围内, PDM 表面的活性吸附位有较多剩余, 此时平衡吸附量随平衡浓度的增加基本呈正比增加; 当表面活性位被基本占满后, 继续增加染料浓度, 吸附容量增加的幅度很小, 甚至表现为饱和吸附. PAC 对染料的等温线前半段上升缓慢, 呈向上凹形状, 在等温线的后半段, 吸附量增加很快. 这可能由于 PAC 对染料为多分子层物理吸附, 且孔径范围较大, 因此不呈现吸附饱和现象.

2.6 紫外可见吸收曲线

PDM 和 PAC 投量为 1g/L, 调节体系 pH, 吸附 180 min 后, 稀释后测定罗丹明 B 和甲基橙溶液的吸收曲线, 谱图见图 5 和图 6. 从图 5 中可见: 酸性时, 罗丹明 B 经 PDM 处理后, 发生可见光区吸收

峰强度减弱和波长蓝移, 酸性越强, 上述变化越明显. pH=1.5, 2, 2.5 和 3 时, 可见光区的吸收峰波长分别蓝移到 498 nm、538 nm、548 nm 和 551 nm; 吸收值下降为 0.38、0.64、1.19 和 1.28. 吸收峰强度下降表明染料分子的生色基团或助色基团被破坏或浓度减少, 波长蓝移表明有新物质生成, 且新物质电子跃迁所需能量增加^[9]. 锰是变价金属, 具有 +7、+6、+4、+3、+2 和 0 等多种价态, 酸性条件下, MnO₂/Mn²⁺、MnO₂/Mn³⁺ 和 Mn³⁺/Mn²⁺ 的标准电极电势分别为 1.23 V、0.95 V 和 1.51 V, 表明化合价较高的锰氧化物在 [H⁺] 高时具有较强氧化能力. 吸收峰蓝移可能是罗丹明 B 被 PDM 氧化所致. PDM 和罗丹明 B 反应产物未见文献报道, 罗丹明 B 脱色中间产物的可见光吸收峰蓝移, Horikoshi S^[10] 等利用催化氧化法处理罗丹明 B 的试验中. 在前人应用光催化的试验中, 罗丹明 B 逐步脱去 4 个乙基, 可见光区吸收峰蓝移到 539 nm、522 nm、510 nm 和 498 nm, 其吸收曲线和笔者试验类似, 故推测罗丹明 B 在 PDM 作用下可能也

发生脱乙基作用, pH 越小, 脱乙基反应越完全.

由图 6 可知, 酸性时甲基橙经 PDM 作用后吸收曲线的变化规律与罗丹明 B 类似. pH = 1.2 时, PDM 可使甲基橙在可见光范围内的吸光度基本降为零, 宏观表现为完全脱色, 同时在 247 nm 处

的吸光度较原样有较大增加. 表明甲基橙因偶氮键而形成的大共轭体系被 PDM 彻底破坏, 可能生成含苯环结构的取代产物. PAC 吸附后, 体系吸收峰强度减小, 位置不变, 表明 PAC 和染料的作用机理是物理吸附.

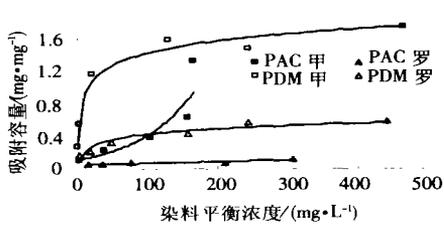


图 4 PAC 和 PDM 的吸附等温线 (pH = 1.2)

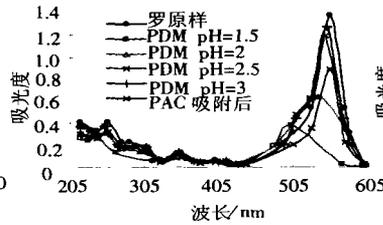


图 5 吸附前后罗丹明 B 的紫外可见吸收曲线

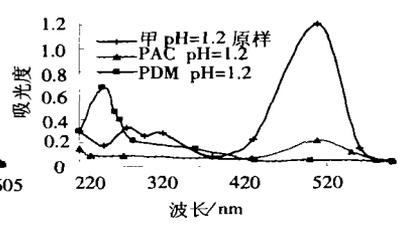


图 6 吸附前后甲基橙的紫外可见吸收曲线

3 结论

1) pH 和吸附时间对 PDM 与 PAC 的脱色率有影响. 对 PDM 而言, pH 是影响脱色的关键因素, pH 越小, 脱色效果越好. 对 PAC 而言, pH 对脱色的影响和染料种类有关.

2) 酸性条件下 PDM 的吸附过程符合 Langmuir 等温方程, 其机制兼有吸附与化学氧化, 染料可能被降解为小分子的芳香族化合物. 此时 PAC 的吸附为多分子物理吸附, 根据染料的不同分别符合 Langmuir 或 Freundlich 方程.

3) 酸性条件下较大的吸附容量和较短的吸附平衡时间使 PDM 有可能用于印染废水脱色.

参考文献:

[1] TAN NC, BORGER A, SLENDERS P, et al. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor [J]. *Wat Sci & Technol*, 2000, 42(5 - 6): 337 - 344.

[2] 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.

[3] 贾金平, 申哲民, 王文华. 含染料废水处理方法的现状与进展 [J]. *上海环境科学*, 2000, 19(1): 14 - 18.

[4] 马子川, 董丽丽, 康跃惠, 等. 新生态 MnO₂ 吸附剂对酸性媒介染料废水脱色特性研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, 3(1): 19 - 22.

[5] 陈红, 叶兆杰, 刘钺. 不同晶型二氧化锰对水中砷的吸附 [J]. *中国环境科学*, 1995, 18(2): 126 - 129.

[6] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 不同染料化合物在天然锰矿界面的脱色特性 [J]. *环境化学*, 2000, 19(4): 341 - 347.

[7] STORE A T, MORGAN J J. Reduction and dissolution of manganese () and manganese () oxides by organics: 1. Reaction with hydroquinone [J]. *Environ Sci & Technol*, 1984, 18(6): 450 - 456.

[8] STORE A T, MORGAN J J. Reduction and dissolution of manganese () and manganese () oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics [J]. *Environ Sci & Technol*, 1984(6): 617 - 624.

[9] 魏刚, 张元晶, 熊蓉春. 纳米 TiO₂ 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.

[10] 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 TiO₂ dispersions [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(6): 1357 - 1366.

(编辑 姚向红)

(上接第 1482 页)

参考文献:

[1] 方晖. 基于 Harr 小波变换的集成块引脚位置偏差检测 [J]. *仪器仪表学报*, 2002, 21(6): 604 - 607.

[2] 杨焯. 工业图像中屋脊边缘多尺度检测方法 [J]. *红外与毫米波学报*, 1998, 17(6): 412 - 416.

[3] 王建民. 提高图像测量系统精度的细分算法的研究

[J]. *光学精密工程*, 1998, 6(4): 44 - 50.

[4] DYVERS E P. Sub - pixel measurement using a moment - based edge operator [J]. *IEEE Trans on PAMI*, 1989, 11(12): 1293 - 1309.

[5] GHOSAL S, EHROTRA R. Edge detection using orthogonal moment - based operator [J]. *IEEE Trans on PAMI*, 1992, 14(7): 413 - 417.

(编辑 刘彤)