

酸改性 MnO_2 去除水中染料的特性和机理^{*}

蔡冬鸣 任南琪

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150090)

摘 要 用硫酸对层状 MnO_2 进行改性, 以亚甲基蓝和刚果红为目标分子, 考察了改性方式、改性条件、接触时间、pH 值和温度对改性去除染料的影响. 利用原子力显微镜、傅立叶红外光谱和 X 射线光电子衍射仪对二氧化锰改性前后的表面性质进行了考察, 结果表明: 改性后的二氧化锰, 其表面理化特性均发生了改变, 使中性时去除阴离子染料的能力和碱性时去除阳离子染料的能力明显增强.

关键词 二氧化锰, 改性, 印染废水, 吸附.

近年来, 利用人工合成的 MnO_2 强化去除水中污染物的研究成为热点^[1, 2], 其中, MnO_2 因其优越的表面特性除污染能力名列前茅^[3], 然而其沉降性能较差, 且对带负电的污染物去除能力较差, 因此, 对天然或人工合成物质进行改性以提高其除污染能力^[4, 5]. 目前常用阳离子表面活性剂改性和无机酸改性. 前者对具有一定离子交换能力的处理剂较为有效^[6], 后者可除去晶体结构中的部分杂质, 利于吸附质分子的迁移, 能较明显地改变处理剂的表面性能, 从而有利于污染物的去除^[7].

本文对几种 MnO_2 改性方法进行了比较和筛选, 并对 MnO_2 改性前后对阳离子染料亚甲基蓝和阴离子染料刚果红的去除能力进行了研究.

1 材料和方法

1.1 MnO_2 的制备和改性

取 MnO_2 粉末 5.0g, 置于 200ml 体积百分比为 5%—20% 的 H_2SO_4 或浓度为 $10\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的其它改性剂溶液中, 在 90°C 下以 $120\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速恒温振荡 1h, 自然冷却到室温, 洗涤并用定性滤纸过滤至滤液为中性, 将所得固形物于 110°C 下在烘箱中干燥 5h, 研磨过 200 目筛即得改性 MnO_2 .

1.2 脱色试验

取一定体积 $10.00\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的亚甲基蓝或刚果红储备液, 用蒸馏水稀释成 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ — $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、体积为 25ml 的一组模拟印染废水, 用 NaOH 和 H_2SO_4 调节 pH 值 (刚果红溶液 pH 值固定为 7.0), 置于振荡器上, 待温度达指定数值 (未特殊说明均为 288K) 时, 准确称量改性 MnO_2 若干份, 投入模拟印染废水中, 以 $120\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 30min, 稀释一定倍数后, 离心 30min, 取上清液于 505nm (刚果红) 或 670nm (亚甲基蓝) 处测定吸光度, 换算成染料浓度, 据此计算染料去除率.

2 结果与讨论

2.1 改性方式和条件

图 1 给出了改性前层状 MnO_2 以及经 10% 硫酸, $10\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ HTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) 和 $10\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 苯扎溴胺 ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}$) 改性后的 MnO_2 对亚甲基蓝和刚果红的去除情况 (MnO_2 投量 $800\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 染料浓度 $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). 由图 1 可知; pH 5.3 时, 未改性的 MnO_2 对亚甲基蓝的去除能力最佳, 10% 硫酸改性产物在 pH 12 时对亚甲基蓝和中性时对刚果红的去除能力最佳, 两种阳离子表面活性剂的改性产物在上

2006 年 3 月 20 日收到.

* 黑龙江省政府博士后资助基金, 哈尔滨工业大学博士启动基金资助项目.

述条件下对染料去除能力很差,因此,采用硫酸改性法。

图2给出了不同浓度的硫酸改性后, MnO_2 对染料去除能力 (MnO_2 投量 $800\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 亚甲基蓝浓度 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 刚果红浓度 $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)。由图2可知, 20%和5%的硫酸浓度分别对应 MnO_2 去除亚甲基蓝和刚果红的最佳效果。因此, 分别采用上述硫酸浓度制备改性 MnO_2 。

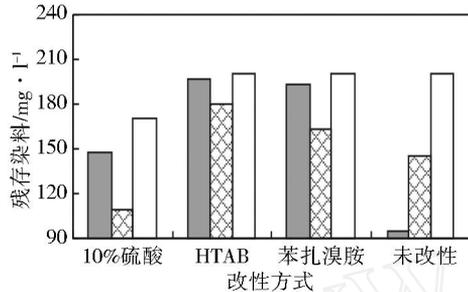


图1 不同改性方式时的染料去除
■ 亚甲基蓝, pH5 □ 亚甲基蓝, pH12 □ 刚果红
Fig. 1 Dye removal at various modified patterns

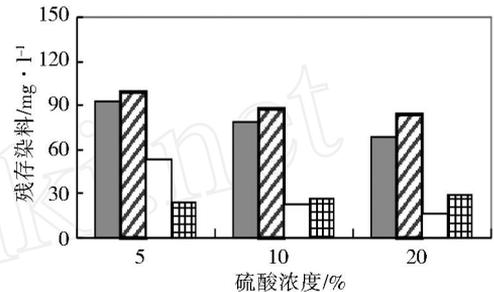


图2 硫酸浓度对染料去除的影响
■ 亚甲基蓝, pH5.5 □ 亚甲基蓝, pH9 □ 亚甲基蓝, pH12 ■ 刚果红
Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on dye removal

2.2 pH值和温度对去除染料的影响

图3给出了不同pH值时改性 MnO_2 对亚甲基蓝的去除情况 (MnO_2 投量 $1000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 亚甲基蓝浓度 $100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)。由图3可知, 在pH5—11范围内去除效率基本不变, pH超过11, 脱色效率明显提高。

图4为不同温度下改性 MnO_2 对刚果红 (刚果红浓度) ($100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)的去除情况。表明温度对去除刚果红的影响较大。

图5给出了相同条件下的染料去除率和TOC去除率 (染料浓度 $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)。由图5可知, 在相同条件下, 染料去除率要高于体系TOC去除率, 这说明改性 MnO_2 去除染料并非单纯的物理吸附过程, 而是较为复杂的物理—化学过程, 其中可能包含了染料的氧化、中间无色或浅色产物的生成。

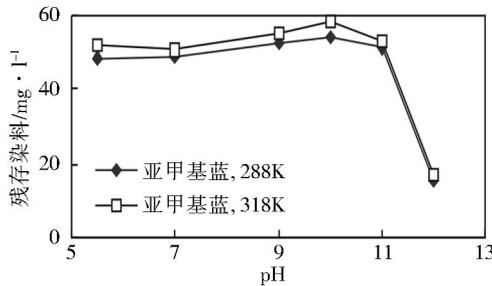


图3 pH值和温度对亚甲基蓝去除的影响
Fig. 3 Effect of pH and temperature on methylene blue removal

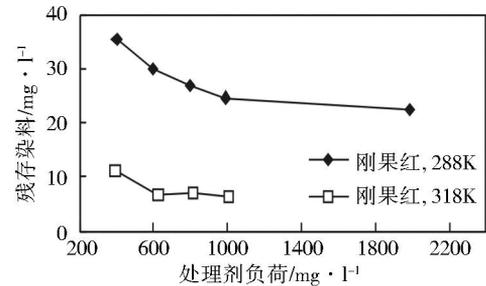


图4 温度对刚果红去除的影响
Fig. 4 Effect of temperature on Congo red removal

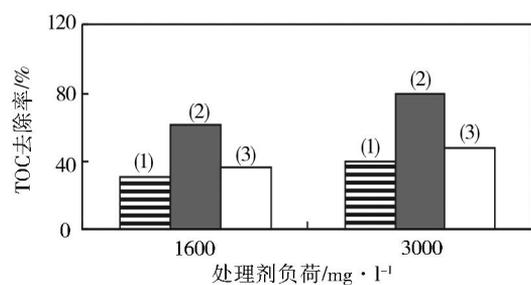
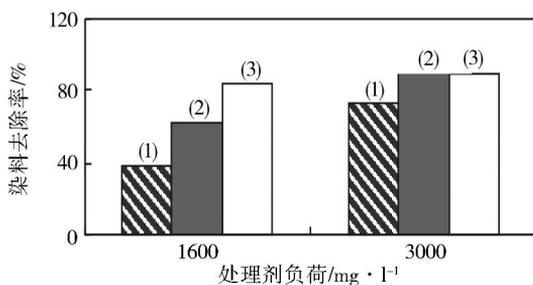


图5 染料去除率和TOC去除率的比较

(1) pH7, 亚甲基蓝; (2) pH12, 亚甲基蓝; (3) pH7, 刚果红

Fig. 5 Comparison on dye removal and TOC removal

2.3 改性 MnO_2 的等温线

改性 MnO_2 对亚甲基蓝和刚果红的吸附分别用 Langmuir和 Freundlich等温方程进行表征, 结果见

表 1. 显然：对亚甲基蓝，Langmuir等温方程更加适用，对刚果红，Freundlich方程更加适用。一般认为，Langmuir方程和 Freundlich方程分别较好地表征了单分子层和多分子层的吸附。适用等温方程的不同从另一侧面说明改性 MnO₂对不同电性的染料去除机理是不同的。

表 1 改性后 MnO₂的等温方程
Table 1 Thermal equation on modified MnO₂

| 试验条件 | Langmuir方程 | | | | Freundlich方程 | | | |
|------------------------|--|----------------------------|---------------------------------------|--------|--------------|---------|---------------------------------------|--------|
| | $q_0 / \text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ | $b/L \cdot \text{mg}^{-1}$ | $C_e / \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ | R^2 | n | k | $C_e / \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ | R^2 |
| pH = 5.5, T = 288K | 0.0636 | 0.566 | 2.86—74.4 | 0.9896 | — | — | — | — |
| 亚甲基蓝 pH = 12, T = 288K | 0.108 | 0.147 | 2.97—81.3 | 0.9778 | 0.1343 | 0.0558 | 2.97—81.3 | 0.8955 |
| pH = 12, T = 323K | 0.0820 | 0.196 | 12.4—82.8 | 0.9972 | 0.1285 | 0.0444 | 12.4—82.8 | 0.9180 |
| pH = 7, T = 288K | — | — | — | — | 1.2538 | 0.00025 | 90.7—173.9 | 0.9218 |
| 刚果红 pH = 7, T = 303K | 0.134 | 1.579 | 51.4—187.5 | 0.8163 | 0.3657 | 0.0254 | 51.4—165.9 | 0.8453 |
| pH = 7, T = 323K | 0.195 | 0.121 | 31.6—179.1 | 0.9563 | 0.4058 | 0.0319 | 31.6—115.7 | 0.9066 |

注：染料初始浓度均为 $200 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ， $R^2 < 0.8$ 者未列出。

2.4 改性 MnO₂ 的表征和机理

图 6给出了改性前后二氧化锰粉末的原子力显微镜图 (AFM)。由图 6可见，改性前 MnO₂颗粒表面较为光滑，改性后表面粗糙度显著增加，酸处理使其表面呈现出多处凹陷和突起，这对 MnO₂表面性质产生重要的影响，使颗粒比表面积增加，其与染料的结合能力在特定条件下也会增加。

图 7给出了改性前和不同浓度硫酸改性后 MnO₂的漫反射谱图 (FT-R)。由图 7可以看出，改性前 MnO₂表面有较明显的结合水吸收峰 (3650cm^{-1} 附近)，而改性后上述吸收峰消失，表明酸处理后表面氢键基本丧失，而在 500cm^{-1} 附近处的 Mn-O 结合峰更加明显。

由表 2可知，改性前 MnO₂中 Mn O 为 1 1.84，经 5%硫酸和 20%硫酸改性后的 Mn O 分别增加到 1 1.56和 1 1.62，即 Mn原子在晶体中的比例大为增加。酸处理不仅改变了表面的物理性质，而且使表面化学组成发生了相当变化，上述物理化学作用共同改变了 MnO₂对染料去除能力。

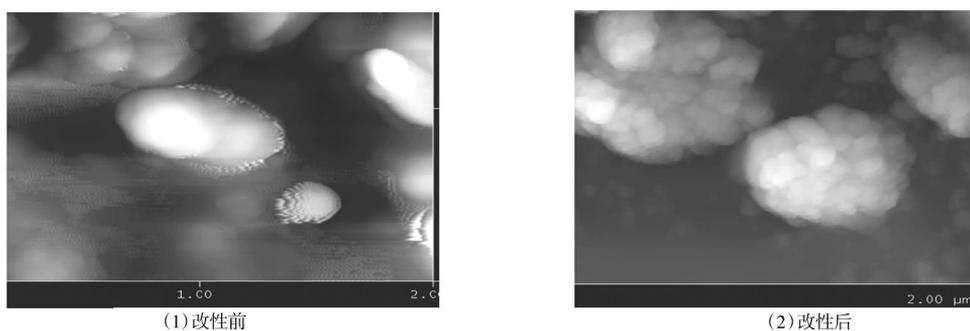


图 6 改性前后 MnO₂的原子力显微镜图

Fig. 6 The AFM picture on MnO₂ and modified MnO₂

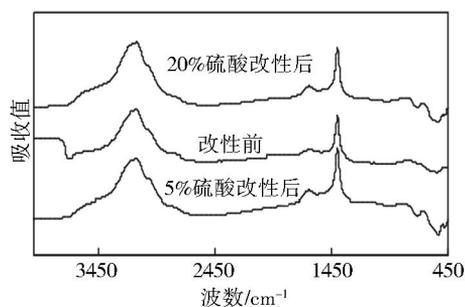


图 7 改性前后二氧化锰的 FT-R 谱图

Fig. 7 FT-R spectra of MnO₂ before and after modification

表 2 改性前后 MnO₂的原子百分比

Table 2 The atom percentage of MnO₂ before and after modification

| MnO ₂ 种类 | 改性前 型 / % | 5%硫酸 改性后 / % | 20%硫酸 改性后 / % |
|---------------------|--------------|-----------------|------------------|
| Mn _{2p} | 20.44 | 30.73 | 30.86 |
| O _{1s} | 37.60 | 48.01 | 49.89 |
| N _{1s} | 0.78 | 1.66 | 1.68 |
| C _{1s} | 40.69 | 18.2 | 17.56 |
| K _{2p} | 0.48 | 1.41 | 0.00 |

综上所述, 改性前 MnO_2 的表面有大量羟基, 羟基对吸附阳离子染料有双重作用, 羟基化表面不仅增加了分散于水中的 MnO_2 的表面积, 而且其中的 H 原子和亚甲基蓝分子中电负性强的 N 原子可发生氢键结合, 随 pH 值的增加, 尤其是 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pc}}$ 后, 表面羟基的数量不断减少, 作用逐渐减弱, 但在非强碱性 pH 值时, 表面羟基仍发挥重要作用. 改性后 MnO_2 表面的羟基大幅度减少, 使其在中性和酸性时对亚甲基蓝的吸附能力有所下降. 强碱性时改性 MnO_2 对亚甲基蓝去除能力的提高可能是由于此时表面羟基作用很弱, 改性后 MnO_2 的碰撞等性能的改善完全抵消了羟基减少的不利影响.

中性条件下刚果红和改性前后 MnO_2 颗粒所带电性相同, 均为负电, 高温下改性后 MnO_2 对刚果红的吸附容量明显增加 (表 1), 温度增加使染料分子的能量增加, 与 MnO_2 颗粒的有效碰撞次数随之增加, 由此可推断: 中性时 MnO_2 对刚果红的吸附主要是碰撞粘附作用. 改性后 MnO_2 表面呈现多处凹陷和突起 (图 6), 有效碰撞的发生机率增加, 使其更易捕获染料分子. 此外, 改性后 MnO_2 沉降性能有所改善, 也有利于固液分离, 对脱色也有一定帮助.

3 结论

(1) 经硫酸改性的二氧化锰在中性时对阴离子染料刚果红的去除能力和在强碱性条件下对阳离子染料亚甲基蓝的去除能力均有明显提高.

(2) 硫酸改性改变了二氧化锰表面的物理和化学性质, 使其表面羟基减少, 表面粗糙度增加, Mn O 原子数量比例增加. 导致二氧化锰对染料的去除能力发生变化.

参 考 文 献

- [1] 刘锐平, 杨艳玲, 夏胜骥等, 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能 [J]. 环境化学, 2005, 24 (3) 338—341
- [2] 马子川, 蒋兰宏, 董丽丽等, 新生二氧化锰吸附法去除水中直接大红染料 [J]. 化工环保, 2002, 22 (1) 38—41
- [3] Villabos M, Bargar J, Sposito G, Mechanisms of Pb () Sorption on a Biogenic Manganese Oxide [J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39 (2) 569—576
- [4] Oliveira L C A, Rios R V R A, Fabris J D et al., Activated Carbon/ Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water [J]. Carbon, 2002, 40 2177—2183
- [5] 苏永红, 朱利中, 陈苏晓, 有机膨润土多次吸附模拟废水中苯酚的性能及机理 [J]. 环境科学, 2001, 22 (5) 55—59
- [6] 朱利中, 陈宝梁, 沈韩艳等, 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能 [J]. 中国环境科学, 1999, 19 (4) 325—329
- [7] 宋国君, 殷兰兰, 王俊荣等, 膨润土改性及其在污水处理中的应用进展 [J]. 青岛大学学报, 2004, 19 (4) 35—39

CHARACTERISTICS AND MECHANISMS OF DYE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH MODIFIED MnO_2 BY ACID

CAI Dong-ming REN Nan-qi

(School of Municipal and Environment Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090, China)

ABSTRACT

In this work the layer MnO_2 was modified with sulfuric acid. The removal capacity by modified MnO_2 of methylene blue and Congo red has been examined. A series of batch adsorption tests were carried out as a function of modification method, modification conditions, contact time, pH value and temperature. The adsorption isotherms were also examined. The surface character of MnO_2 was studied by AFM, FT-IR and XPS. The removal mechanism was studied. The results show that the surface physical character and chemical character both changed after modification. The removal ability of anion dye under neutral condition and of cationic dye under basic condition improves substantially.

Keywords: manganese dioxide, modification, dye wastewater, adsorption