

δ 型层状 MnO_2 治理碱性染料废水

蔡冬鸣, 任南琪

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要: 以层状粉末 MnO_2 为处理剂, 对含碱性染料罗丹明 B 的模拟印染废水进行静态脱色试验。考察了处理时间、体系 pH 值、 MnO_2 投加量和温度等对脱色的影响, 得出了吸附等温方程; 采用 FT-IR 和 XPS 初步分析了脱色机理。结果表明, 投加不同量的 MnO_2 后, 10 min 内基本可达到脱色平衡; 较低的 pH 值和较高的 MnO_2 投加量有助于脱色; 温度对脱色影响不大。pH 值为 3 和 7 时, MnO_2 对罗丹明 B 染料的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 等温方程; 该脱色过程是羟基键合与电性吸附的迭加。

关键词: 染整; 废水处理; 阳离子染料; 脱色; 吸附

中图分类号: TS199

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 4017(2006) 15 - 0011 - 03

Removal of basic dyestuffs in wastewater with δ layer form MnO_2

CAI Dong-ming, REN Nan-qi

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

Abstract: The removal of a cationic dyestuff, Rhodamine B, by adsorption onto layer form powder manganese dioxide was investigated using batch rate experiments. Influence of various contact time, pH value, the dose of manganese dioxide and temperature on decolorization was discussed. The adsorption models had been investigated. FT-IR and XPS analysis revealed preliminary removal mechanism. It is shown that decolorization process had almost finished in 10 minutes. Lower pH value and larger manganese dioxide dose favor the color removal. The temperature has little impact on the color removal. The adsorption equilibrium data followed Langmuir and Freundlich model at pH value 3 and 7. The saturated adsorption capacity is 353 mg/g at pH value 3. The mechanism of the decolorization process is the combination of hydrogen bond and electrostatic attraction.

Key words: dyeing and finishing; wastewater treatment; cationic dyes; decolorization; adsorption

0 前言

Mn 元素以水锰矿等矿物形式存在^[1], 分布广泛, 其丰度在地壳的过渡金属中列第三位^[2]。二氧化锰, 尤其是具有层状结构的 δ 晶型 MnO_2 具有很强的吸附性能, 在一定条件下能有效去除重金属^[3]和染料^[4,5]等污染物质。Mn 元素以 +2、+3、+4、+6 和 +7 等多种价态存在, 除 +2 价态外, 其余价态都有一定的氧化能力, 可氧化对苯二酚^[6]、五氯酚^[7]、铁载体^[8]、二甲双酮和 2 氯乙酰胺^[9]等多种有机物。在天然水体, 特别是在缺乏溶解氧的地下水中, Mn 的高价态氧化物因具有吸附和氧化能力, 可起到净化水体的作用。近年来, 兼具吸附和氧化能力的锰氧化物日益受到重视, 开始被用作深度水处理剂^[10,11]。

一般纺织印染废水的可生化性较差^[12], 仅采用常规好氧生物处理往往效果不够理想^[13], 还需与物化处理结合才能有效去除染料等污染物。本研究以自制层

状 MnO_2 粉末为处理剂, 以碱性染料罗丹明 B 为目标污染物, 研究了处理时间、体系 pH 值、 MnO_2 投加量和温度等因素对染料去除率的影响; 定量考察了其吸附等温线, 并初步分析了废水中染料的脱色机理, 为以 MnO_2 为代表的过渡金属氧化物水处理技术的实用化提供理论依据。

1 试验

1.1 药品和仪器

1.1.1 药品

δ 型层状 MnO_2 (自制); 罗丹明 B、 KMnO_4 、 MnSO_4 、 H_2SO_4 、 NaOH 和 KBr (分析纯)。

1.1.2 仪器

SHZ-C 恒温水浴振荡器 (上海浦东物理光学仪器厂)、800 型台式离心机 (江苏金坛环保仪器厂)、UV-2550 紫外可见分光光度计 (日本岛津公司)、pH25-CpH 计 (上海伟业仪器厂)、机械天平 (精确度为万分之一, 上海精科天平公司)、Spectrum One B FT-IR 红外光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司)、PHI 5700 ESCA X 射线光电子能谱仪 (美国物理电子公司)。

1.2 试验方法

收稿日期: 2006 - 03 - 21

基金项目: 本文文得到黑龙江省博士后基金和哈尔滨工业大学博士启动基金资助。

作者简介: 蔡冬鸣 (1975 -), 男, 讲师, 工学博士, 在站博士后, 主要从事印染废水深度处理研究。

用二次蒸馏水配制 10.0 g/L 罗丹明 B 溶液为染料储备液,稀释至 200 mg/L 作为模拟的染料废水,用稀释倍数法测定色度值约为 4 000 倍。在振荡器上以 120 r/min 的转速振荡一定时间,取样,并用蒸馏水稀释,使其吸光度小于 0.6,以减小测定误差。离心分离 30 min 后,取上层澄清液,在紫外可见分光光度计上以 560 nm 为工作波长测定吸光度。最后根据标准曲线方程将吸光度换算为染料浓度。

2 结果与讨论

2.1 处理时间对脱色的影响

体系温度为 288 K,取一定量的染料溶液,分别投加 1 000 mg/L 和 2 500 mg/L 的 MnO_2 ,调节 pH 值至 3.6 和 7,处理不同时间,染料去除情况见图 1。

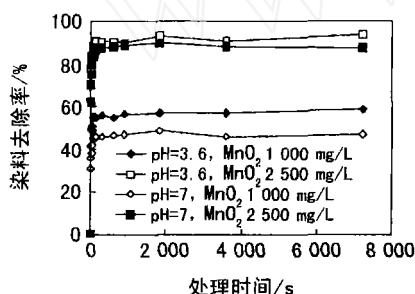


图 1 处理时间对脱色的影响

由图 1 知,在 pH 值为 3.6 和 7 时,投加 1 000 mg/L 或 2 500 mg/L 的 MnO_2 ,2 min 内罗丹明 B 的浓度迅速降低,此后基本保持不变,即体系的 pH 值和处理剂投加量对达到脱色平衡所需时间的影响不大。脱色速度相当快,且较稳定,这对 MnO_2 在水处理中的应用是有利的。为确保充分脱色,以下试验中处理时间采用 130 min 以上。

2.2 pH 值对脱色的影响

体系温度为 288 K,一定量的染料溶液中分别投加 800 mg/L、1 600 mg/L 和 2 400 mg/L 的 MnO_2 ,不同的 pH 值条件下液相残存染料的情况见图 2。

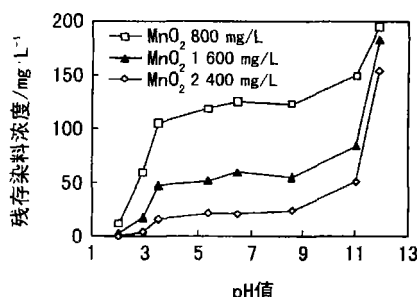


图 2 pH 值对脱色的影响

由图 2 可知,投加不同用量的处理剂,染料去除率

随 pH 值变化的情况相似,故下面只对 MnO_2 投加量为 800 mg/L 时的情况进行分析。随初始 pH 值的升高,液相残存染料浓度不断上升,即染料的去除率不断下降。pH 值为 2~3.5 时,随 pH 值的上升,染料去除率迅速下降,由 pH 值为 2 时的 94.1% 下降至 pH 值为 3.5 时的 47.0%;pH 值为 3.5~8.5 时,随 pH 的上升,染料去除率继续下降,但下降的幅度放缓,pH 值为 8.5 时,下降至 38.6%;pH 值为 8.5~11.9 时,染料去除率进一步下降,且下降速率较近中性时明显加快,至 pH 值为 11.9 时,去除率下降至 2.4%,几乎没有去除能力。

2.3 MnO_2 投加量对脱色的影响

由图 2 可知,增加 MnO_2 投加量,罗丹明 B 的去除率提高。pH 值为 2.9~11 时,去除率提高幅度较大。pH 值为 6.5 时, MnO_2 投加量为 800 mg/L、1 600 mg/L 和 2 400 mg/L 时的染料去除率分别为 37.3%、69.8% 和 89.4%;而 pH 值为 2.9 时,上述 MnO_2 投加量时的染料对应去除率分别提高为 70.0%、90.9% 和 97.9%;pH 值为 11.0 时,染料对应的去除率分别下降为 2.4%、8.4% 和 22.7%。由此可知, MnO_2 的投加量影响了脱色过程对 pH 值的敏感程度, MnO_2 投加量越大,脱色率对 pH 值的敏感程度越低,即具有良好处理效果的 pH 值范围变宽。

2.4 温度对脱色的影响

取一定量的染料溶液,测试 288、303 和 318 K 时,不同 MnO_2 投加量下的染料去除情况,见图 3。

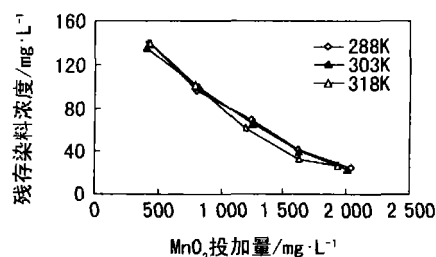


图 3 温度对脱色的影响

由图 3 可知,温度对 MnO_2 的吸附性能没有显著影响。温度改变了体系的诸多参数,如溶液粘度、分子间碰撞次数和效率等,这些因素对吸附的影响各不相同,但最后互相抵消,而使温度对脱色变化不敏感。

2.5 吸附等温线

体系温度为 288 K,不同 pH 值时的吸附等温线见图 4。对上述数据按 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合,其结果见表 1。其中 q_0 为饱和吸附量, b 、 k 和 n 为常数。

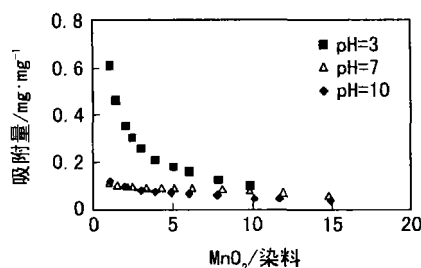


图 4 288 K时吸附等温线

表 1 吸附等温方程参数^[14]

pH值	$C_e/q = C_e/q_0 + 1/(q_0 b)$			$\ln q = \ln k + n \lg C_e$		
	$q_0 /$ (mg/mg)	$b /$ (L/mg)	R^2	n	k	R^2
3	0.353	0.094	0.880	0.654	11.8	0.934
7	0.113	0.044	0.969	0.745	36.3	0.9689
10	-	-	-	-	-	-

注:表 1中“-”处表示 $R^2 < 0.6$

由表 1可知, pH 值为 3和 7时的吸附数据较好地符合朗格缪尔 (Langmuir)和弗莱因德利胥 (Freundlich)方程,但 pH 值为 10时,不能用上述方程表征。这从侧面说明, pH 值为 10(碱性)时的吸附机理与 pH 值为 3(酸性)、pH 值为 7(中性)时有很大区别。

2.6 去除机理

为研究 MnO₂ 对罗丹明 B 的去除机理,分别对染料及处理前后的 MnO₂ 进行了 FT-IR 漫反射光谱测定,结果见图 5。另外还测定了 MnO₂ 粉末中氧元素的 X 射线光电子光谱图 (XPS),并用分峰软件拟合,结果见图 6。

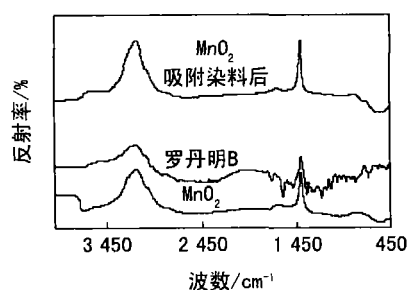


图 5 MnO₂ 吸附前后与染料的红外图谱

由图 5可知,层状 MnO₂ 在 3 650 cm⁻¹和 500 cm⁻¹处均有较强的吸收峰,分别对应表面羟基和 Mn—O 键的振动;吸附后,其在 3 650 cm⁻¹的吸收峰明显减弱,表明表面羟基数量明显下降,其它位置的吸收峰也发生了吸收强度或峰位置的变化。表明 MnO₂ 吸附罗丹明 B 后,其表面性质发生了改变。

由图 6可知,对 O 元素进行分峰拟合后,可将 O 1s 吸收峰的结合能,细分为 529.6 eV 和 532.1 eV。由分峰结果可知,MnO₂ 表面存在氢氧化物,该结果证明了 MnO₂ 表面羟基的存在。

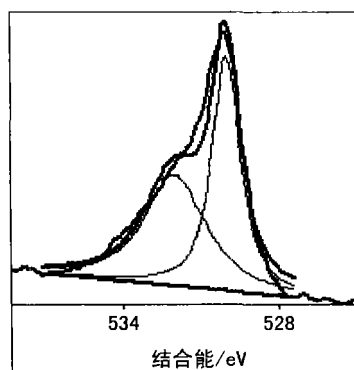


图 6 MnO₂ 中氧元素的分峰图

综合 FT-IR 谱图和 XPS 分峰拟合结果可知,MnO₂ 表面存在的大量羟基可与罗丹明 B 分子中的 N 和 O 形成较稳定的连接,对吸附十分有利。在低 pH 值下,表面羟基的键合吸附作用较强;在高 pH 值下,羟基失去 H 原子带负电,无法与电负性较强的 N 原子形成稳定连接,而 MnO₂ 的 pH 值为 2.3 左右, pH 值越高,所带负电荷越多;罗丹明 B 为阳离子染料,在较高的 pH 值时为正离子。因此,较高的 pH 值对电性吸附是有利的。低 pH 值时,MnO₂ 对罗丹明 B 的吸附主要由表面羟基引起,电性吸附居于次要地位;而高 pH 值时恰与之相反,但随 pH 值增加而增加的电性吸附量无法抵消因表面羟基减少而引起的吸附量下降。因此,随 pH 值上升,MnO₂ 对染料的吸附容量不断下降,不同 pH 值时的吸附过程也将服从不同的等温吸附方程。

3 结论

(1)层状 MnO₂ 在广泛 pH 值范围内对染料罗丹明 B 具有较高的吸附容量和较快的吸附速率。

(2)较低的 pH 值和较高的 MnO₂ 投加量有助于染料的去除,温度对染料去除的影响不大。

(3)中性和酸性时,层状 MnO₂ 对染料的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 方程。

(4)层状 MnO₂ 脱色罗丹明 B 是表面羟基键合和静电引力综合作用的结果。低 pH 值时,前者占主导地位;高 pH 值时,后者占主导地位。

参考文献:

- [1] Posselt H S, Anderson F J. Cation Sorption on Colloidal Hydrated Manganese Dioxide [J]. Environmental Science and Technology, 1968, 2 (12): 1087 - 1093
- [2] 蔡冬鸣. 高价态锰化合物处理剂对模拟染料废水的脱色研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2004
- [3] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of Pb (II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (2): 569 - 576

(▼下转第 16 页)

染料的吸附脱色性能略有差异,脱色率范围在 90 % ~ 93 %。这种差别可能来源于染料分子结构及染料浓度的差异。

2.4 吸附染料后阳离子树脂的 (SEM) 表征

用扫描电子显微镜 (SEM) 对树脂吸附染料前后的形貌进行了观测,如图 3 所示。

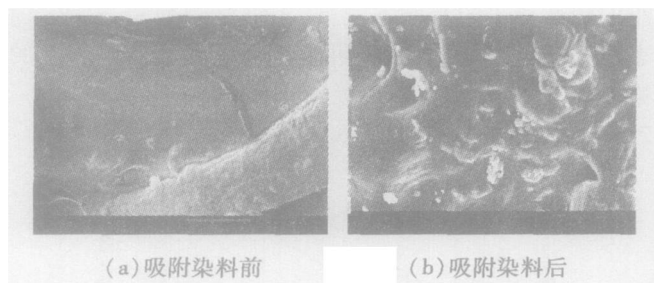


图 3 吸附染料前后树脂的扫描电子显微镜照片

对比图 3 中的 (a) 和 (b) 可以看出,染料在树脂中以小颗粒状态团聚,这进一步说明树脂对染料的脱除不只是依靠树脂与染料活性基团间的相互作用,树脂还有架桥、絮凝作用,使染料分子团聚,然后沉降,从水溶液中脱除。

3 结论

(1) 季铵化阳离子树脂对活性染料有很好的吸附脱色性能,脱色率达 90 % ~ 98 %,对活性红 SP-3B 染料的吸附容量可达 14 mg/g。

(2) CMC-g-CPAM 树脂对不同活性染料的吸附脱

色性能差异微小,这种差异可能来源于染料分子结构及浓度的差别。

(3) 染料在树脂中以小颗粒状态团聚,说明树脂对染料的脱除不仅依靠树脂与染料活性基团间的相互作用,还有架桥、絮凝作用。

参考文献:

- [1] 李家珍. 染料, 染色工业废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [2] 李长海, 王元瑞. 印染废水脱色研究的新进展 [J]. 吉林工学院学报, 1998, 19(2): 49 - 55.
- [3] 肖宇堂, 王继徽. 纺织印染废水的吸附脱色技术研究进展 [J]. 重庆环境科学, 1996, 18(5): 24 - 29.
- [4] 马喜平, 罗 岚. 聚丙烯酰胺的阳离子化及性能 [J]. 西南石油学院学报, 1995, 17(1): 121 - 125.
- [5] Weixing Shi, Xiangjing Xu, Gang Sun. Chemically modified sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater [J]. Journal of applied polymer science, 1999, 71: 1841 - 1850.
- [6] Erdener Karadag, Dursun Saraydn, Olgun Guven. Removal of some dyes from aqueous solutions by acrylamide/itaconic acid hydrogels [J]. Water, air, and soil pollution 1998, 106: 369 - 378.
- [7] 李 琼, 肖 锦, 肖 晶. 接枝共聚型天然高分子絮凝剂的性能及应用 [J]. 工业水处理, 1997, 17(4): 27 - 29.
- [8] Michael Kremer, Einar Potthmann. Pore - size distributions of cationic polyacrylamide hydrogels varying in initial monomer concentration and cross - linker/monomer ratio [J]. macromolecules, 1994, 27: 2965 - 2973.
- [9] 夏明珠, 严莲荷, 雷武. 新型高效水处理剂的合成及性能研究 [J]. 精细化工, 2000, 17(2): 66 - 69.

(▲上接第 13 页)

- [4] Liu R X, Tang H X. Oxidative decolorization of direct light red F3B dye at natural manganese ore surface [J]. Water Res, 2000, 34(16): 4029 - 4035.
- [5] 蔡冬鸣, 李圭白. 废电池提取锰氧化物对印染废水的脱色研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(11): 1527 - 1530.
- [6] Stone A T, Morgan J J. Reduction and Dissolution of Manganese (III) and Manganese (IV) Oxides by Organics. 1. Reaction with Hydroquinone [J]. Environmental Science and Technology, 1984, 18(6): 450 - 456.
- [7] Petrie R A, Grossl P R, Sims R C. Oxidation of Pentachlorophenol in Manganese Oxide Suspensions under Controlled E_h and pH Environments [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(17): 3744 - 3748.
- [8] Duckworth O W, Sposito G. Siderophore-Manganese (III) Interactions. II. Manganite Dissolution Promoted by Desferrioxamine B [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(16): 6045 - 6051.

- [9] Zhang H C, Huang C H. Oxidative Transformation of Trichloroan and Chlorophene by Manganese Oxides [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(11): 2421 - 2430.
- [10] 蔡冬鸣, 李圭白, 胡景霞. 锰砂与粉末活性炭对印染废水脱色的对比研究 [J]. 给水排水, 2004, 30(12): 51 - 55.
- [11] 马子川, 董丽丽, 康跃惠, 等. 新生态 MnO_2 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.
- [12] 邢铁玲, Chu K H, 陈国强. 亚甲基蓝的超声化学降解 [J]. 印染, 2005, 31(23): 13 - 15.
- [13] 尤近仁. 印染废水治理中的若干问题 [J]. 印染, 2004, 30(8): 23 - 25.
- [14] Al - Ghouti M A, Khraisheh M A M, Allen S J, et al. The Removal of Dyes from Textile Wastewater: a Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth [J]. J Environmental Management, 2003, 69: 229 - 238.