

DOI: 10.13482/j.issn1001-7011.2014.07.127

超声-水合二氧化锰联合降解水中亚甲基蓝

杨威^{1,2}, 任南琪³, 李圭白³

(1. 哈尔滨工业大学 环境科学与工程博士后流动站, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨商业大学 环境工程系, 哈尔滨 150076; 3. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 以亚甲基蓝配制的模拟染料废水为研究对象, 采用超声技术处理该模拟染料废水。探讨了 pH 值、超声功率强度、超声时间和温度等因素对该模拟染料废水去除率的影响。并通过 $L_9(3^4)$ 正交试验, 得到了最佳的超声工艺条件。在此基础上, 进一步考察了超声-水合二氧化锰联合方法对该模拟染料废水的处理效果。结果表明, 超声波降解亚甲基蓝的最佳条件为: pH 值为 1.79, 超声功率强度 70%, 超声温度为 20 °C, 超声时间 120 min。在最佳工艺条件下, 单独超声技术对亚甲基蓝模拟废水的去除率不高。采用超声-水合二氧化锰联用技术, 在较温和的超声条件下 (pH = 3.1), 投加 20 mg · L⁻¹ 水合二氧化锰, 超声 30 min, 可使亚甲基蓝去除率从 9.19% 上升到 60.01%, 较大地提高了亚甲基蓝的降解效率。

关键词: 超声降解; 亚甲基蓝; 水合二氧化锰

中图分类号: TB559 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-7011(2014)04-0511-06

Degradation of Methylene blue in water by combining ultrasound and hydrous manganese dioxide

YANG Wei^{1,2}, REN Nan-qi³, LI Gui-bai³

(1. Post-doctoral Stations of Environmental Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The simulated dye wastewater prepared by Methylene blue was degraded by ultrasonic technique. The factors such as pH value, ultrasonic power, ultrasonic time and temperature were studied and the optimal parameters were obtained by $L_9(3^4)$ orthogonal experiment. In addition, the degradation efficiency of Methylene blue was studied by combining ultrasound and hydrous manganese dioxide. The results showed that the optimal parameters of Methylene blue degradation under ultrasonic technique were obtained as follows: the intensity of ultrasonic power was 70%, the pH value was 1.79, the ultrasound time was 120 min and the temperature was 20 °C. It is hard to get high degradation efficiency of Methylene blue by ultrasonic technique. However, the degradation rate of Methylene blue could rise from 9.19% to 60.01% after 30 min' ultrasounic treatment combined with 20 mg · L⁻¹ dosage of hydrous MnO₂ under the mild ultrasonic parameters (pH = 3.1).

Key words: ultrasound degradation; Methylene blue; hydrous manganese dioxide

收稿日期: 2014-05-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51121062); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E200818); 黑龙江省博士后基金资助项目

作者简介: 杨威(1964-), 女, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向: 水处理技术, E-mail: yangweiyuyang@163.com

通讯作者: 任南琪(1959-), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要研究方向: 有机废水处理技术, E-mail: nmq@hit.edu.cn

引文格式: 杨威, 任南琪, 李圭白, 等. 超声-水合二氧化锰联合降解水中亚甲基蓝[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2014, 31(4): 511-516.

0 引 言

近年来,超声波作为一种高级氧化处理技术,用于处理各种高浓度难降解的单一有机废水的报道日益增多^[1]。超声波技术集合了高级氧化、燃烧、超临界水氧化等多种处理技术的特点,水中有机污染物的去除原理是依靠超声波的热解和自由基效应^[2]。超声波能够快速有效地去除废水中有机污染物,具有反应装置简单、费用低廉、耗能低、不带来二次污染等特点,是一种极具发展潜能的环境友好的水处理技术。超声波及其联用技术也是处理印染废水效果较好的一种高级氧化技术^[3-4]。研究表明,超声波技术与 H_2O_2 、Fenton、臭氧和零价铁联用等技术对众多高浓度难降解有机污染物具有良好的降解效果,表现出明显的协同效应^[5-8]。超声波与其他技术联合体系克服了单独超声作用“高能低效”的技术缺陷,不同程度地提高了水中有机污染物的降解效果,拓宽了超声波降解水中有机污染物的思路。

本文采用超声波技术(US)对常见的阳离子染料亚甲基蓝进行脱色实验,通过实验确定影响超声降解亚甲基蓝废水的各种因素,通过正交试验确定超声处理亚甲基蓝废水的最佳工艺参数。在上述实验基础上,考察了超声-二氧化锰联合(US+HMO)处理亚甲基蓝废水的效果,试图探索一条降解染料废水的新途径,为今后深入开发研究超声降解染料废水技术提供实验依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU-1901 紫外-可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);KQ-500VDE 双频数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);721E 型分光光度计(上海光谱仪器有限公司);pHS-25 型数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)。

$KMnO_4$ 、 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、亚甲基蓝($C_{16}H_{24}ClN_3O_3S$)、 $Na_2C_2O_4$ 等试剂均为分析纯;水为蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 降解实验

取浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液(以亚甲基蓝固体配制而成)置于 100 mL 锥形瓶内,用 H_2SO_4 或 $NaOH$ 调至指定 pH 值后置于超声波清洗器中,并固定之。超声频率固定为 45 kHz,分别在实验设定的超声温度、超声功率强度、溶液 pH 值、超声时间下经超声处理后,吸取少量溶液用分光光度计测其最大波长(670 nm)处的吸光度,并计算亚甲基蓝的去除率或脱色率。数据处理方法分别见式(1)和式(2):

$$\text{染料去除率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{体系脱色率} = \frac{A_0 - A_{1m}}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中 A_0 、 A_1 —脱色前后染料废水在最大吸收波长处的吸光度; A_{1m} —脱色后染料废水在可见光范围内的最大吸光度。参照目前国内处理方法,以染料去除率代替体系脱色率。

将上述亚甲基蓝模拟染料中加入适量新制备的水合二氧化锰,构成悬浮体系,在上述超声条件下进行降解实验。

1.2.2 水合二氧化锰的制备方法及其成分分析方法

水合二氧化锰通过高锰酸钾和硫酸锰在水溶液中的氧化还原反应制得,反应时高锰酸钾和硫酸锰的摩尔比为 2:3,具体见文献[9]。

水合二氧化锰成分分析方法采用高锰酸钾反滴定法。按上述方法新制备水合二氧化锰,过滤后用蒸馏水洗涤 3~4 次,在 $102 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h,将烘干的样品从滤纸上剥离下来后称重,溶解于含有过量 $Na_2C_2O_4$ (还原剂)的硫酸溶液中,然后用标准 $KMnO_4$ 溶液滴定剩余的还原剂 $C_2O_4^{2-}$ 。具体操作如下:准确称取(100 ± 20) mg 上述水合二氧化锰样品置于 150 mL 锥形瓶中,准确称取 $Na_2C_2O_4$ 比理论计算值多 20 mg 左右,加入 25% H_2SO_4 15 mL,在 $75 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热至颗粒完全溶解且停止产生 CO_2 ,趁热用浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾滴定液逐滴滴定至溶液为微红色,记录消耗的高锰酸钾的量。

2 结果讨论

2.1 水合二氧化锰的成分分析

为了准确测定所制水合二氧化锰中 MnO_2 的含量,采用高锰酸钾反滴定法对上述制备的水合二氧化锰进行成分分析,进行3次平行实验,结果见表1。结果表明,水合二氧化锰中 MnO_2 以及结合水的含量分别为83.68%和16.32%。

表1 水合二氧化锰成分分析结果
Table 1 Composition of hydrous MnO_2

次数	水合 MnO_2 (g)	草酸钠 (g)	KMnO_4 (mL)	MnO_2 (%)	结合水 (%)
1	0.111 6	0.184 2	9.8	83.02	16.98
2	0.099 5	0.164 5	8.3	84.47	15.53
3	0.104 9	0.171 7	8.7	83.53	16.47
平均值				83.68	16.32

2.2 超声时间对亚甲基蓝降解率的影响

图1描述了经过不同时间超声后亚甲基蓝溶液降解率的变化趋势。从图1可知,随着超声时间的增加,亚甲基蓝的去除率呈上升趋势。亚甲基蓝的去除率在60 min之后显著上升。考虑能耗因素,确定较佳超声时间为120 min。

2.3 超声功率强度对亚甲基蓝降解率的影响

超声声强是超声空化的重要参数。超声波降解有机物时,过小的超声声强不能快速地产生空化泡,也不能在需要的时候使空化泡破裂释放出反应所需要的热量和能量;而过高的超声声强使空化泡太快地形成和破裂,在此过程中,亚甲基蓝没有得到充分的氧化,从而不利于亚甲基蓝的降解。因此需对最佳超声声强进行优化。参照1.2.1操作,固定其他条件,改变超声功率强度(超声清洗器最大功率为500 W),考察超声声强对亚甲基蓝降解的影响,实验结果见图2。由图2可知,超声强度为70%时去除率达到最优。因此,得出最佳超声功率强度为70%。

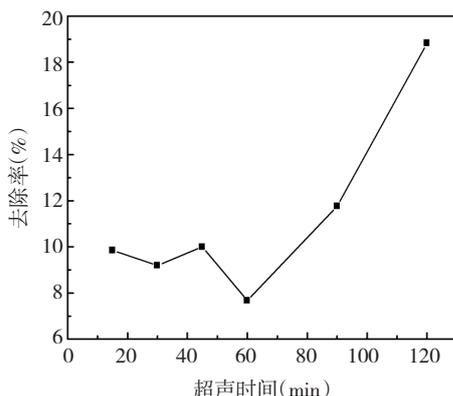


图1 超声时间对亚甲基蓝去除率的影响(温度: 20 °C; 功率强度: 70%; pH=3.1)

Fig. 1 Influence of ultrasonic times on the degradation of Methylene blue

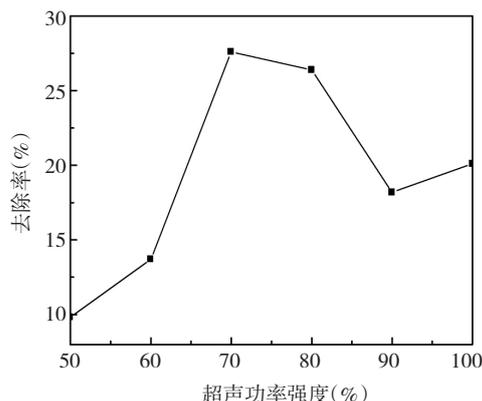


图2 超声功率强度对亚甲基蓝去除率的影响(温度: 20 °C; pH=3.1; 时间: 120 min)

Fig. 2 Influence of ultrasonic powers on the degradation of Methylene blue

2.4 反应温度对亚甲基蓝降解率的影响

分别控制不同的反应温度,按前述方法进行亚甲基蓝的超声降解,结果如图3所示。上述结果表明,亚甲基蓝的去除率随反应温度升高呈下降趋势。这可能是由于亚甲基蓝挥发性极低,难以汽化进入空化气泡内部,所以其降解主要发生在空化气泡与液体界面处。随着反应温度升高,水的汽化增强,阻碍了空化气泡的形成,减少了空化气泡的数量,同时空化气泡内部由于水蒸气的大量存在减弱了超声空化效应,使得超声化学反应速度降低,因此,低温看似更有利于超声波降解。故本实验选择超声反应温度为20 °C。

2.5 pH值对亚甲基蓝降解率的影响

由于溶液pH值对染料的降解率影响很大,所以通过改变溶液pH值考察亚甲基蓝去除率的变化规律。

具体用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节上述溶液的 pH 值,在不同 pH 值条件下取样测定吸光度,结果见图 4。

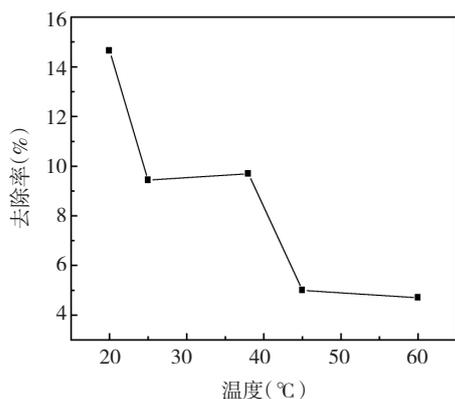


图 3 反应温度对亚甲基蓝去除率的影响(功率强度:70%; pH=3.1;时间:120 min)

Fig. 3 Influence of reaction temperatures on the degradation of Methylene blue

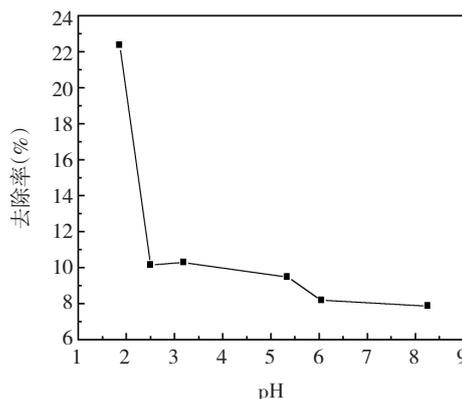


图 4 pH 值对亚甲基蓝去除率的影响(温度:20 °C; 功率强度:70%;时间:120 min)

Fig. 4 Influence of pH values on the degradation of Methylene blue

由图 4 可知,亚甲基蓝去除率随反应 pH 值的增大而下降,在 pH 值为 1.80 时去除率较大。一般说来,溶液的 pH 值对有机酸碱物质的超声降解具有较大的影响,酸性条件下的超声降解效果要好于中性条件。这是因为在 pH 值较低时能够产生更多的 H_2O_2 , H_2O_2 的分解会产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HOO}\cdot$ 自由基,这是提高亚甲基蓝去除效果的原因之一。

2.6 正交试验

从上述单因素实验中确定影响超声降解亚甲基蓝染料废水的主要因素为超声时间、pH 值、超声功率以及反应温度。为此选择 $L_9(3^4)$ 正交表设计正交试验,如表 2 所示。正交试验结果及分析见表 3。

表 2 水平因素表

Table 2 Factors and levels of the experiments

因素 水平	A 温度(°C)	B pH	C 时间(min)	D 超声功率强度(%)
1	20	1.79	60	60
2	35	3.53	90	70
3	50	5.54	120	80

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验结果及分析

Table 3 Result and analysis of orthogonal experiments

试验编号	A	B	C	D	去除率(%)
1	20	1.79	60	60	12.52
2	20	3.53	90	70	8.48
3	20	5.54	120	80	13.02
4	35	1.79	90	80	13.23
5	35	3.53	120	60	15.90
6	35	5.54	60	70	8.58
7	50	1.79	120	70	23.67
8	50	3.53	60	80	8.23
9	50	5.54	90	60	5.91
K_1	34.02	49.42	29.33	34.33	
K_2	37.71	32.61	27.62	40.73	
K_3	37.81	27.51	52.59	34.48	
极差 R	3.79	21.91	23.26	6.4	
最优水平	A_3	B_1	C_3	D_2	

正交试验结果表明,影响超声降解亚甲基蓝染料废水的次要因素次序为:超声时间 > pH 值 > 超声功率强度 > 反应温度,其最佳工艺组合为:超声 120 min、超声功率 70%、pH = 1.79、超声温度 50 ℃。考虑到经济节能以及次要因素对实验结果的影响程度,最佳工艺合理化改进为:超声 120 min、超声功率 70%、pH = 1.79、超声温度 20 ℃。按照正交试验确定的最佳超声条件,进行超声降解亚甲基蓝染料废水实验,亚甲基蓝去除率为 23.50%,接近正交试验中的最高降解率。

2.7 超声-水合 MnO₂ 联合作用

二氧化锰作为两性金属氧化物,对许多污染物表现出优良的吸附性能。已有文献报道,商品二氧化锰对于某些模拟染料废水有一定的吸附脱色作用^[9],但其用于超声催化降解有机染料废水的研究报导不多。基于此,设计下述降解实验。

2.7.1 体系 pH 值对联合降解过程的影响

于超声体系内加入 20 mg · L⁻¹ 新制备的水合二氧化锰,其他条件参见最佳工艺参数,考察不同 pH 值对亚甲基蓝去除率的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,与单独超声相比,超声-水合 MnO₂ 联合处理亚甲基蓝废水时,亚甲基蓝的去除率随着 pH 值增大仍呈下降趋势,且下降幅度很大。虽然在强酸性条件下亚甲基蓝去除效果最佳,但水合 MnO₂ 的加入可以使超声降解亚甲基蓝废水的 pH 值使用范围拓宽,即不只是在强酸性条件下,在比较温和的 pH 条件下也可以获得较高的去除率(如 pH = 6.44 时,亚甲基蓝去除率达 52.2%,pH = 5.5 时,亚甲基蓝去除率达 80.4%)。因此,从降低水处理成本角度看,在超声体系中加入水合 MnO₂ 是经济节能的有效办法。可以看出,超声-水合 MnO₂ 联合处理亚甲基蓝废水时,pH 值仍然是影响染料去除效能的关键因素。而且水合 MnO₂ 的加入,可以拓宽超声降解亚甲基蓝废水的 pH 使用范围,因此具有重要的工程实际意义。

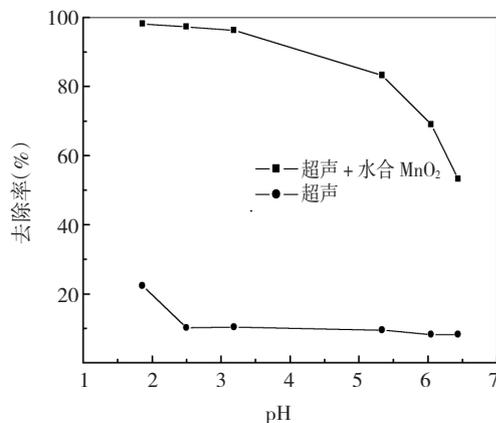


图 5 pH 值对联合降解和单独超声过程的影响

Fig. 5 Influence of pH values on ultrasonic-hydrous MnO₂ and ultrasonic degradation

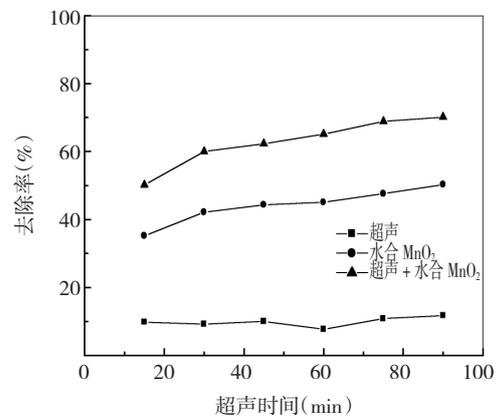


图 6 不同降解方法对亚甲基蓝的降解效果对比

Fig. 6 Comparison of the degradation of Methylene blue treated by different methods

2.7.2 不同途径降解亚甲基蓝的效果

上述实验结果表明,单独超声工艺对于亚甲基蓝模拟废水的处理效果不理想,并且工艺条件苛刻,能耗较高,这对于实际水处理工程极为不利。本文从水处理工程实际出发,综合考虑设备使用寿命及能耗等因素,于超声体系内继续引入水合二氧化锰(20 mg · L⁻¹),同时调整 pH 值工艺参数(pH = 3.1)、缩短超声时间,进一步考察超声-二氧化锰联合处理亚甲基蓝废水的效果,并与水合二氧化锰单独处理亚甲基蓝模拟染料废水以及前述单独超声实验作对比,结果见图 6。超声条件参照 2.2。

由图 6 可知,单独采用超声降解亚甲基蓝的效率很低,超声 30 min 去除率仅为 9.19%,单独使用水合二氧化锰对亚甲基蓝的降解效率较高,超声 30 min 去除率为 42.15%,而超声波-水合二氧化锰联合作用下,降解效率最高,超声 30 min 去除率可达 60.01%。实验结果表明,采用超声波和水合二氧化锰联合降解亚甲基蓝废水不是简单的叠加关系,而是超声波辐射和水合二氧化锰之间产生了协同作用。初步分析,可能是水合二氧化锰表面积大^[10],吸附效率强,易吸附微气泡,从而强化超声波的空化作用,使得亚甲基蓝模拟废水的降解效率极大地提高。但关于超声波和水合二氧化锰协同作用更深入的机制尚需后续实验进行探讨。

3 结 论

(1) 正交试验表明, 超声波单独作用时, 影响超声降解亚甲基蓝的主次因素次序为: 超声时间 > pH > 超声功率强度 > 反应温度。即最佳超声条件为: 超声 120 min, pH = 1.79, 超声功率强度 70%, 超声温度 20 °C。

(2) 使用超声 - 水合二氧化锰联合降解方法, 亚甲基蓝去除率显著提高, 可以弥补超声波高能低效的缺点。并且, 水合 MnO₂ 的加入可以拓宽超声降解亚甲基蓝废水的 pH 使用范围。超声 - 水合二氧化锰联用技术对处理亚甲基蓝染料废水有较大的应用潜能。

参 考 文 献

- [1] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84 - 94.
- [2] 张惠芳, 刘国光, 万 蕾. 超声及 N 掺杂对 TiO₂ 光催化降解甲基橙活性的影响[J]. 化工环保, 2012, 32(6): 502 - 505.
- [3] FU F L, ZHANG H X, JIANG S X, et al. Removal of an azo dye synthetic wastewater by advanced Fenton process combined with ultrasound[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28(1): 106 - 107.
- [4] 高俊侠. 新型两段式超声强化电化学方法降解染料废水[J]. 水处理技术, 2013, 39(9): 49 - 52.
- [5] 沈拥军, 丁建东, 朱 鹏, 等. 超声波/H₂O₂ 工艺对活性藏青废水的脱色处理[J]. 环境工程, 2013, 31(5): 5 - 8.
- [6] 宋桃莉, 伊学农, 王玉琳, 等. 超声协同 Fenton 法与类 Fenton 法预处理莠去津农药废水研究[J]. 水资源与水工程学报, 2013, 24(6): 153 - 156.
- [7] 董华强, 黄剑波, 梁焱琼. 超声/紫外/O₃/H₂O₂ 处理去除水中 DDT 的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(10): 4373 - 4375.
- [8] GHAUCH A, BAYDOUN H, DERMESROPIAN P. Degradation of aqueous carbamazepine in ultrasonic/Fe⁰/H₂O₂ systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(1): 18 - 27.
- [9] 蔡冬鸣, 李圭白. 天然粉末二氧化锰处理染料废水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(7): 62 - 65.
- [10] 杨 威, 刘 丹, 王晓燕, 等. pH 和腐殖酸对水合二氧化锰去除水中铅的影响[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2010(6): 735 - 738.