

高锰酸钾脱色降解直接耐酸大红 4BS 的反应机理研究

马雪雨,唐玉朝*,伍昌年,黄显怀,王坤,邵磊,陈姝婷,冯琪瑞

(安徽建筑大学,环境污染控制与废弃物资源化利用安徽省重点实验室,安徽 合肥 230601)

摘要:以高锰酸钾(KMnO_4)为氧化剂,含有染料直接耐酸大红 4BS(以下简称大红 4BS)的溶液为模拟废水,研究 KMnO_4 对大红 4BS 的脱色机理,分析 KMnO_4 不同投加量对大红 4BS 脱色效果的影响。结果表明:当 KMnO_4 投加量为 15 mg/L 时,反应 1 h 脱色率可达 95.3%;脱色机理主要是 KMnO_4 氧化及氧化过程中形成的二氧化锰(MnO_2)对大红 4BS 吸附的共同作用。

关键词:大红 4BS;高锰酸钾;二氧化锰;反应机理;吸附;脱色

中图分类号:X703 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2023)05-0055-04

Study on the Reaction Mechanism of Decoloration and Degradation of Direct Scarlet 4BS by Potassium Permanganate

MA Xue-yu, TANG Yu-chao*, WU Chang-nian, HUANG Xian-huai, WANG Kun, SHAO Lei,
CHEN Shu-ting, FENG Qi-rui

(Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Waste Resource Utilization, Anhui Jianshu University, Hefei, Anhui 230601, China)

Abstract: Using potassium permanganate(KMnO_4) as oxidant and a solution containing dye Direct scarlet 4BS as simulated wastewater, the decolorization mechanism of KMnO_4 on Direct scarlet 4BS and the influence of different dosages on the decolorization were studied. The results showed that when the dosage of KMnO_4 was 15 mg/L and the decolorization rate reached 95.3% after 1 h of reaction. The decolorization mechanism was mainly the oxidation of KMnO_4 and the adsorption of Direct scarlet 4BS by MnO_2 produced in the oxidation process.

Key words: Direct scarlet 4BS; Potassium permanganate; Manganese dioxide; Reaction mechanism; Adsorption; Decoloration

全国染料的年产量超过 7×10^5 t,染料毒性强,对环境和人体造成不可逆的损害^[1-2]。基于上述特性,染料的高效去除逐渐成为环保学者的研究热点,寻找一种经济、便捷、处理周期短的方法具有一定的意义。目前,印染废水常用的处理方法较多,主要有化学氧化法^[3]、吸附法^[4]、混凝法^[5]和生物法^[6]等,其中化学氧化法是处理印染废水最有效的方法之一。 KMnO_4 作为水处理领域常见的强氧化剂,具有价格低廉、稳定 pH 值范围广、高效性和易于处理等特点^[7-9],且其在酸性-中性条件下还原产物为 MnO_2 ^[10],由于 MnO_2 具有吸附作用^[11-12],故可通过 KMnO_4 氧化和 MnO_2 吸附共同

作用来去除有机污染物。

今以 KMnO_4 对典型印染废水中偶氮染料大红 4BS 的脱色机理进行探究,考察不同影响因素(如 KMnO_4 、 Mn^{2+} 浓度)对大红 4BS 脱色效果的影响,并进行 TOC 测试,以期为大红 4BS 的去除提供理论参考。

收稿日期:2022-09-29;修订日期:2023-08-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 51978003);安徽省高校自然科学基金资助项目(No. KJ2019JD10);安徽省高校重大自然科学基金资助项目(No. KJ2019ZD54)

作者简介:马雪雨(1998—),女,安徽亳州人,在读研究生,研究方向为水处理理论与技术。

*通信作者:唐玉朝 E-mail: tangyc@ahjzu.edu.cn

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

大红 4BS ($C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$), 分析纯, 山东优索化工科技有限公司; 氢氧化钠 (NaOH)、盐酸 (HCl)、高锰酸钾 ($KMnO_4$)、聚合硫酸铁, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硫酸锰 ($MnSO_4$), 分析纯, 上海山浦化工有限公司。TU-1950 型紫外-可见光分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; PB-10 型玻璃电极, 赛多利斯科学仪器有限公司; liqui TOC II 型总有机碳分析仪, 德国 ELEMENTAR 元素分析系统公司; Smart-Q15 型去离子水由实验室级超纯水器制备, 上海和泰仪器有限公司。

1.2 测定

样品通过 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤器进行过滤, 以去除 MnO_2 和已吸附在 MnO_2 上的有机污染物。

大红 4BS 的浓度采用紫外-可见光分光光度计测定, 其特征吸收波长为 $500 nm$; 染料溶液 pH 值采用玻璃电极法测定, 用 $1 mol/L$ 的氢氧化钠和 $1 mol/L$ 的盐酸调节溶液的 pH 值。

1.3 MnO_2 对大红 4BS 吸附等温线研究

取 10 个烧杯, 分别添加 $5 mg/L$ 的 Mn^{2+} 和 $9.6 mg/L$ 的 $KMnO_4$, 等当量反应得到 $13.75 mg/L$ 的 MnO_2 胶体, 反应 10 min 后, 分别加入不同质量浓度的大红 4BS: $10 mg/L$ 、 $12.5 mg/L$ 、 $15 mg/L$ 、 $17.5 mg/L$ 、 $20 mg/L$ 、 $22.5 mg/L$ 、 $25 mg/L$ 、 $30 mg/L$ 、 $40 mg/L$ 、 $50 mg/L$, 用水浴恒温磁力搅拌器搅拌 30 min, 再用 $0.45 \mu m$ 滤膜过滤后测试溶液吸光值。所有试验均设两组平行样, 结果取平均值。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型分析 MnO_2 对大红 4BS 的等温吸附数据。

2 结果与讨论

2.1 $KMnO_4$ 投加浓度对大红 4BS 脱色效果的影响

不同质量浓度的 $KMnO_4$ 对大红 4BS 脱色效果有较大的影响, 结果见图 1。由图 1 可见, 残留的色度随着 $KMnO_4$ 质量浓度的升高呈现先减小后增大的趋势, 当 $KMnO_4$ 投加量为 $15 mg/L$, 反应 60 min 时脱色率为 95.3%; 当 $KMnO_4$ 投加量为 $7.5 mg/L$ 时, 由于加入的 $KMnO_4$ 较少, 反应速率显著低于 $15 mg/L$ 的 $KMnO_4$, 反应 3 h 的脱色率只有 83.6%; 当 $KMnO_4$ 投加量 $\geq 20 mg/L$ 时, 在较高

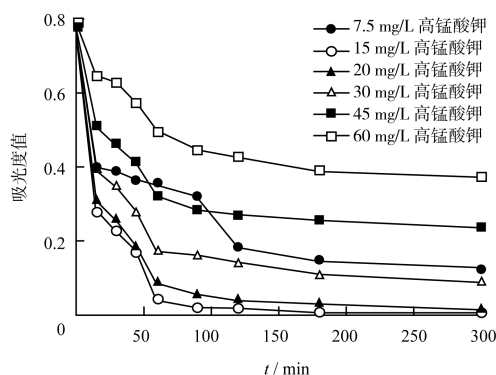


图 1 不同质量浓度 $KMnO_4$ 对大红 4BS 去除的影响
Fig. 1 Effects of different mass concentrations of $KMnO_4$ on the removal of Direct scarlet 4BS

质量浓度 $KMnO_4$ 条件下, 可能由于氧化还原反应的不彻底导致 $KMnO_4$ 残留, 致使吸光值增加。最终确定 $KMnO_4$ 投加量为 $15 mg/L$ 。

2.2 Mn^{2+} 对脱色效率的影响

Mn^{2+} 与 $KMnO_4$ 反应能够快速形成纳米粒度的活性 MnO_2 , 具有非常强大的吸附能力^[13]。为了探寻 $KMnO_4$ 对大红 4BS 的脱色机制, 需要研究脱色过程中 $KMnO_4$ 还原产物 MnO_2 对大红 4BS 的吸附作用。分别向体系中加入不同质量浓度的 Mn^{2+} , 结果见图 2。

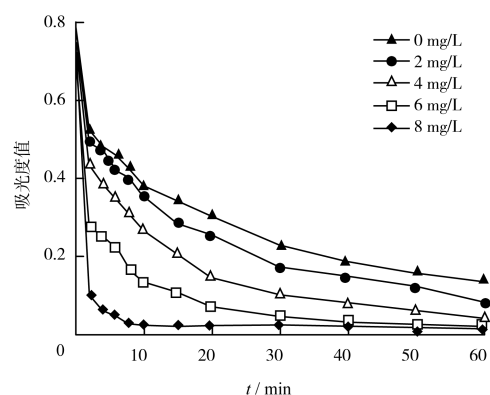


图 2 不同质量浓度 Mn^{2+} 对大红 4BS 降解的影响
Fig. 2 Effects of different mass concentrations of Mn^{2+} on the degradation of Direct scarlet 4BS

由图 2 可见, Mn^{2+} 对大红 4BS 脱色效果的影响具有显著促进作用, 且 Mn^{2+} 投加量越高促进作用越明显。当 Mn^{2+} 投加量为 $8 mg/L$ 时, 10 min 即可接近反应终点, 达到极限去除能力, 去除率达到 97.3%; 当 Mn^{2+} 添加量为 $2 mg/L$ 、 $4 mg/L$ 、 $6 mg/L$ 时,

10 min 后反应仍在持续,未达到终点,此时脱色率分别为 54.9%、65.8%、82.7%,反应 1 h 后,去除率分别为 89.3%、94.5%、97.1%。与不加入 Mn^{2+} 相比,脱色率分别提高了 15.3%、19.9%、22.5%。这可能是由于随着 Mn^{2+} 投加量的增加, $KMnO_4$ 被还原成纳米粒度的活性 MnO_2 的量就越多,通过 $KMnO_4$ 氧化和 MnO_2 吸附共同作用来去除大红 4BS,故 MnO_2 生成越多对大红 4BS 吸附作用就显得越加明显,导致后续反应加快。

2.3 MnO_2 对大红 4BS 吸附等温线

吸附等温模型是用来描述在一定温度下,当吸附达到平衡时,单位质量吸附剂所吸附溶质的量与平衡溶液质量浓度之间关系的模型^[14]。用 Langmuir 和 Freundlich 模型对 MnO_2 吸附大红 4BS 的平衡吸附数据进行了拟合,Langmuir 拟合曲线相关系数 $R^2 = 0.99$, Freundlich 拟合曲线相关系数 $R^2 = 0.89$ 。由此可见, MnO_2 吸附大红 4BS 的吸附数据与 Langmuir 等温线模型拟合较好,该模型的相关系数高于 Freundlich 模型, R^2 在 0.99 以上,表明吸附剂表面较均匀,各位点的吸附能力相同。

2.4 大红 4BS 降解过程中 TOC 的变化

$KMnO_4$ 氧化降解有机物具有选择性,与烯烃类化合物、酚类化合物、芳胺类化合物和含不饱和官能团的有机物的氧化速度比较快^[15-16]。 $KMnO_4$ 对大红 4BS 的降解过程中 TOC 去除率逐渐增加,反应 2 h 时,TOC 去除率仅达到 30%,说明脱色先于矿化反应。这可能是由于 $KMnO_4$ 氧化过程形成了无色的中间产物纳米 MnO_2 , $KMnO_4$ 被还原形成的纳米 MnO_2 对大红 4BS 具有吸附作用,大红 4BS 脱色过程主要是 $KMnO_4$ 氧化和 MnO_2 吸附共同作用的结果,导致脱色先于矿化反应。Aleboye 等^[17] 的研究表明,偶氮染料的降解效率随 $KMnO_4$ 用量的增加而提高,即使是在过量的氧化剂中,染料的降解也不完全。综上所述,虽然 $KMnO_4$ 对大红 4BS 具有比较好的降解效果,但是不能降解完全。

2.5 紫外可见漫反射光谱(UV-VIS-DRS)分析

为了探寻 $KMnO_4$ 对大红 4BS 的脱色机制,需要研究脱色过程中 $KMnO_4$ 还原产物 MnO_2 对大红 4BS 的吸附作用,对其进行紫外可见漫反射光谱测试。 MnO_2 和 $MnSO_4$ 与 $KMnO_4$ 反应制备而成,比较分析可得, MnO_2 光谱在 304 nm 处有

一个吸收突变,该吸收突变是 MnO_2 的吸收带隙,且 MnO_2 在 500 nm 处也有微弱的吸收。Kumar 等^[18] 发现在中性条件下,胆盐诱导 $KMnO_4$ 合成多孔 MnO_2 ,并通过调整反应条件,得到了具有高表面积的多孔 δ - MnO_2 ,能高效地吸附阳离子型有机染料,与商业 MnO_2 相比,合成的多孔 MnO_2 可用于废水处理等实际应用。

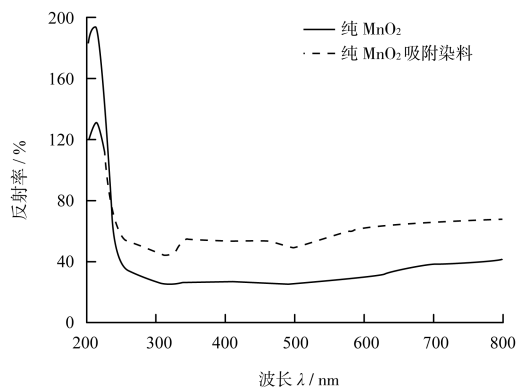


图 3 紫外可见漫反射光谱

Fig. 3 Ultraviolet visible diffuse reflectance spectrum

3 结语

单一的技术虽然可以实现对印染废水的有效处理,但是具有后处理较难、成本高和反应时间长等问题,构建 $KMnO_4$ 氧化和 MnO_2 吸附耦合工艺可实现对印染废水的有效处理,在 $KMnO_4$ 最佳投加量为 15 mg/L 条件下,反应 1 h 脱色率达 95.3%。 $KMnO_4$ 较快的脱色速率和低成本等优点使其在印染废水深度处理中具有潜在的应用价值。

[参考文献]

- [1] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review [J]. Journal of environmental chemical engineering, 2018, 6(4): 4676-4697.
- [2] 李莉,徐海娥,吉文亮. 离子对高效液相色谱法同时测定氧化型染发剂中 5 种染料 [J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(4): 31-35.
- [3] 刘俊逸,黄青,李杰. 印染工业废水处理技术的研究进展 [J]. 水处理技术, 2021, 47(3): 1-6.
- [4] 淡玄玄,李小敏. 亚麻对染料甲基紫吸附的响应面法分析 [J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(6): 68-71.
- [5] JANUARIO E F D, VIDOVIK T B, BERGAMASCO R, et al. Performance of a hybrid coagulation/flocculation process followed by modified microfiltration membranes for the removal of solophenyl blue dye [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 168: 108577.

- [6] GUO G, HAO J, TIAN F, et al. Decolorization and detoxification of azo dye by halo-alkaliphilic bacterial consortium: Systematic investigations of performance, pathway and metagenome[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 204: 111073.
- [7] ALI H M, EL-AAL M A, AL-HOSSAINY A F, et al. Kinetics and mechanism studies of oxidation of dibromothymolsulfonphthalein toxic dye by potassium permanganate in neutral media with the synthesis of 2-bromo-6-isopropyl-3-methyl-cyclohexa-2,5-dienone [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(18): 16109–16115.
- [8] SUN Y, LIU H, TAN X, et al. Highly efficient redox reaction between potassium permanganate and 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine for application in hydrogen peroxide based colorimetric assays[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(4): 1889–1894.
- [9] FAN G, ZHANG Z, AI Y, et al. Electrokinetic enhanced delivery of acidic potassium permanganate and removal of copper-pyrene compound pollution in a red soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 128085.
- [10] TAN Y, CHENG Z, LIU Y, et al. A comparative study on the removal of dyes from wastewater by nascent-state manganese dioxide and ferric hydroxide under acidic conditions[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2021, 7(9): 1600–1610.
- [11] 张静, 于金宝, 熊伶, 等. 高锰酸钾氧化及其联用技术在饮用水处理中的应用[J]. *给水排水*, 2021, 57(8): 167–176.
- [12] MINALE M, GUADIE A, LI Y, et al. Enhanced removal of oxytetracycline antibiotics from water using manganese dioxide impregnated hydrogel composite: Adsorption behavior and oxidative degradation pathways[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130926.
- [13] 袁辉洲, 章彩霞, 柯水洲, 等. 高锰酸钾氧化水中二甲苯三硫醚的动力学[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 6969–6976.
- [14] 李文斌, 鄢心雨, 沈蝶, 等. 两性修饰红薯渣对紫色土吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. *环境监测管理与技术*, 2020, 32(5): 60–62.
- [15] QIN W, TAN P, SONG Y, et al. Enhanced transformation of phenolic compounds by manganese(IV) oxide, manganese(II) and permanganate in the presence of ligands: The determination and role of Mn(III) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261: 118272.
- [16] LI J, PANG S Y, WANG Z, et al. Oxidative transformation of emerging organic contaminants by aqueous permanganate: Kinetics, products, toxicity changes, and effects of manganese products [J]. *Water Research*, 2021, 203: 117513.
- [17] ALEBOYEH A, OLYA M E, ALEBOYEH H. Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1530–1535.
- [18] KUMAR A, MAITRA U. Facile bile salt-induced synthesis of porous MnO_2 nanoflowers: applications in dye removal and oxidation [J]. *SN Applied Sciences*, 2020, 2(12): 1–12.

(上接第 54 页)

- [6] 皮伟强. 基于无人机高光谱遥感的草原退化指标地物的识别与分类研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2021.
- [7] 黄俞惠. 基于遥感指数的桉树信息提取及生态环境质量评估[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2020.
- [8] 彭明阳, 王建华, 闻祥鑫, 等. 结合 HSV 空间的水面图像特征水岸线检测[J]. *中国图象图形学报*, 2018, 23(4): 526–533.
- [9] 杜保佳. 基于无人机高光谱影像的湿地植物群落分类与冠层氮素含量反演研究[D]. 长春: 中国科学院大学, 2021.
- [10] 原琪翔, 尚国珩, 张霞. 基于 NDVI 的 2014—2020 年郑州市植被覆盖变化特征分析[J]. *河北地质大学学报*, 2022, 45(4): 80–85.
- [11] 汪小钦, 王苗苗, 王绍强, 等. 基于可见光波段无人机遥感的植被信息提取[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(5): 152–159.
- [12] 席祖强, 翟新源. 基于遥感影像的水边线提取研究[J]. *中国资源综合利用*, 2013, 31(5): 58–60.
- [13] 汤剑雄, 徐礼来, 李彦旻, 等. 基于无人机遥感的台风对城市树木生态系统服务的损失评估[J]. *自然灾害学报*, 2018, 27(3): 153–161.
- [14] 鲍江, 陶青川, 张鹏. 基于图像处理的水位线检测算法[J]. *水电能源科学*, 2015, 33(4): 96–99.
- [15] 那木拉, 李渊, 王乌云, 等. 基于无人机多光谱影像的荒漠草原典型物种识别[J]. *中国农业信息*, 2022, 41(2): 65–73.
- [16] 张磊, 冯博. 基于多源遥感数据融合的土地利用类型及典型树种分类方法研究[J]. *低碳世界*, 2020, 10(12): 231–232.
- [17] 魏艳, 赖静娴, 周启龙, 等. 污染源自动监测异常数据识别规则及处理方法探索[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(2): 56–59.
- [18] 张国顺. 基于高分辨率影像的北疆农作物分类研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2020.
- [19] 陈婧, 支红峰, 胡中豪, 等. UPLC-MS/MS 测定地表水中总微囊藻毒素的快速前处理方法探究[J]. *环境监测管理与技术*, 2021, 33(1): 47–50.
- [20] 崩宇, 王彪, 吴艳兰, 等. 基于多尺度特征感知网络的城市植被无人机遥感分类[J]. *地球信息科学学报*, 2022, 24(5): 962–980.
- [21] 张燕斌, 杜健民, 王圆, 等. 基于无人机高光谱遥感和 3D-ResNet 的荒漠草原地物分类[J]. *中国农机化学报*, 2022, 43(4): 66–73.
- [22] 林怡, 张文豪, 宇洁, 等. 基于无人机影像的城市植被精细分类[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(6): 2852–2861.
- [23] 吴智超, 李长春, 冯海宽, 等. 基于无人机数码影像的马铃薯覆盖度提取方法[J]. *农业机械学报*, 2020, 51(3): 164–170.
- [24] 刘凯旋. 基于卷积神经网络的面向对象遥感影像分类方法研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2020.
- [25] 张恩泽. 面向对象的遥感图像识别研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018.