

MnO_x 改性的斜发沸石及其在油墨废水净化中的应用

顾萍¹, 龚云^{1,2}, 乔俊伟¹, 钱志伟¹, 朱钰方²

(1.上海出版印刷高等专科学校 印刷包装工程系, 上海 200093;

2.上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 目的 研究一种具备吸附和降解作用的催化剂, 进而更高效地净化处理油墨废水。方法 通过氧化还原沉淀法对天然斜发沸石进行 MnO_x 改性, 并研究天然斜发沸石和 MnO_x 改性的斜发沸石对油墨废水进行净化处理。考察 MnO_x 改性斜发沸石的晶型、孔结构和形貌, 系统地研究处理时间和处理温度对油墨废水 COD 和色度去除率的影响规律。结果 MnO_x 改性的斜发沸石保持了斜发沸石的晶型结构和形貌, 具有更高的比表面积、孔容量, 以及更宽的孔径分布。结论 在最佳的处理条件下, 与天然斜发沸石相比, MnO_x 改性斜发沸石具有更高的去除性能, 在 20 °C 下对油墨废水处理 15 min, 其 COD 和色度去除率分别可以达到 98% 和 99% 以上。

关键词: 斜发沸石; MnO_x; 油墨废水; COD; 色度

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)19-0192-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.19.028

MnO_x Modified Clinoptilolite and Its Application in Purification of Ink Wastewater

GU Ping¹, GONG Yun^{1,2}, QIAO Jun-wei¹, QIAN Zhi-wei¹, ZHU Yu-fang²

(1.Department of Printing and Packing, Shanghai Publishing and Printing College, Shanghai 200093, China; 2.School of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: The work aims to study a catalyst with adsorption and degradation for more efficient purification of ink wastewater. Through redox precipitation method, the natural clinoptilolite was modified by MnO_x, and the natural clinoptilolite and MnO_x modified clinoptilolite were studied to purify the ink wastewater. The crystal form, pore structure and morphology of MnO_x modified clinoptilolite were investigated. The effects of treatment time and treatment temperature on COD and chroma removal rate of ink wastewater were systematically studied. The results showed that, the MnO_x modified clinoptilolite maintained the crystal structure and morphology of clinoptilolite, and had higher specific surface area, pore volume and wider pore size distribution. Under the optimal treatment conditions, the MnO_x modified clinoptilolite has higher removal performance than the natural clinoptilolite. The COD and chroma removal rates of ink wastewater can reach over 98% and 99% at 20 °C for 15 min.

KEY WORDS: clinoptilolite; MnO_x; ink wastewater; COD; chroma

近年来, 虽然印刷工业得到了迅速发展, 但印刷生产过程中, 会产生高色度的油墨废水。废水间歇性

排放, 且水质水量随时间变化较大, 给废水的工程设计、运行管理增加了困难^[1]。油墨废水中含有大量不

收稿日期: 2019-05-17

基金项目: 新闻出版总署“柔版印刷绿色制版与标准化实验室”招标课题 (LGPSFP-02)

作者简介: 顾萍 (1963—), 女, 硕士, 上海出版印刷高等专科学校高级工程师, 主要研究方向为绿色印刷。

通信作者: 龚云 (1987—), 女, 博士, 上海出版印刷高等专科学校副教授, 主要研究方向为印刷新材料。

可生物降解的化合物，如重金属 Hg、颜料、粘合剂等^[2]。油墨废水具有色度高、化学需氧量（COD）大的特点^[3]，因此，从环境保护和人类安全的角度出发，油墨废水的净化处理势在必行。现阶段，国内外处理油墨废水的主要方法有混凝沉淀法、先进的氧化还原法、生物处理法、电化学混凝法、过滤吸附法^[1,4-7]等。这些方法存在诸多不足之处，一方面是对难以生物降解大分子有机物的处理效果差；另一方面，其工艺复杂、成本较高。由此可知，寻求一种经济、高效的油墨废水处理方法具有重要实际应用价值。

微孔沸石是一种具有微孔（<2 nm）的硅铝酸盐材料，其比表面积大、吸附容量大，且由于其独特的笼状结构和较强的酸性，可作为吸附剂或者催化剂使用，在选择性催化、过渡态分子和产物分子的有效分离等方面得到了广泛应用^[8-10]。更重要的是，沸石分子筛作为吸附剂具有其他吸附剂所不及的特性：根据分子大小不同选择吸附；根据分子极性大小选择吸附；根据分子不饱和程度选择吸附；在低吸附质浓度和较高吸附温度下具有较高的吸附能力；沸石虽具有较高的热稳定性，但不会燃烧，对人体无害^[11]。天然沸石分布广泛、价格低廉，因此，微孔沸石分子筛被

用于吸附废水中的有害成分。MnO_x 由于具有优异的氧化还原性能、多种价态（从 Mn²⁺到 Mn⁷⁺）、多样的晶体结构、丰富的形貌特征、低廉的成本、较高的比表面积以及对环境友好等优点，在环境领域得到了广泛应用^[12-15]。更重要的是，MnO_x 可以催化产生羟基自由基对有机物进行降解^[16]，因此，发展一种集合吸附富集、催化降解的油墨废水处理工艺可以更有效地净化废水。

文中通过对天然斜发沸石进行改性，利用氧化还原沉淀法制备 MnO_x 均匀负载的天然斜发沸石。利用天然斜发沸石的吸附作用和 MnO_x 氧化物的催化降解作用对油墨废水进行净化处理。系统地考察处理时间和处理温度对油墨废水 COD 和色度去除率的影响规律，针对该材料体系提出可能存在的净化机理，为低成本、高效地处理油墨废水提供一条新的方法。

1 实验

1.1 材料和设备

高锰酸盐（KMnO₄）和乙醇均产自国药集团化学试剂有限公司，天然斜发沸石产自信阳，其组分见表 1。

表 1 天然斜发沸石组分
Tab.1 Composition of natural clinoptilolite

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	其他
质量分数/%	69.75	23.86	0.86	1.81	0.93	0.82	1.9	0.07

油墨废水来自上海某国有印刷企业，外观呈黑绿色，水质组分复杂、差异大，有机物含量较高、成分复杂，且多为水溶性污染物，难生物降解。实验中油墨废水中的主要污染物来自印刷机器上的废弃水性油墨，成分包含丙烯酸、乙苯乙烯系列的水溶性树脂，质量分数约为 22%；有机颜料和无机颜料，质量分数约为 30%；分散剂以水为主，也包含一些有机醇和苯类，其中水的质量分数约为 20%，大分子量的醇基或苯基分散剂的质量分数约为 15%；表面活性剂的质量分数约为 10%，其他助剂的质量分数约为 5%。

油墨废水来自某印刷企业，废水的初始水质情况见表 2。

表 2 油墨废水的初始水质指标
Tab.2 Initial water quality index of ink wastewater

水质指标	pH	COD/(mg·L ⁻¹)	色度/倍
数值	7.45	13 311	55 772

透射电镜分析（Field Emission Transmission Electron Microscopy，TEM）在 JEOL 200CX 场发射透射电子显微镜上进行，加速电压为 200 kV。粉末 X

射线衍射（X-ray Powder Diffraction，XRD）在 Rigaku D/MAX-2200PC 型 X 射线衍射仪上进行，采用 Cu 靶 K α 射线，工作电压、电流分别为 40 kV，40 mA，其扫描速度为 4(°)/min。N₂ 吸附脱附分析在 Micromeritics TriStar 3020 型比表面上进行，所有样品测试前均在 N₂ 气氛中、150 °C 下脱气 6 h，样品的比表面积通过 Brunauer-Emmet-Teller（BET）方法计算获得。用重铬酸钾和硫酸钴配成标准色列，用上海美谱达 UV-6100s 双光束型紫外可见分光光度计进行溶液吸光度测定比色。用 HACH-DRB200 消解仪和 HACH-DR 3900 可见光分光光度计对水样的 COD 进行检测。

1.2 方法

1) MnO_x 改性斜发沸石的合成。首先，将 0.5 g 的高锰酸盐（KMnO₄）加入 50 mL 的去离子水中搅拌至溶解；其次，加入 2 g 的天然沸石，在 80 °C 下持续搅拌 2 h；再次，加入 10 mL 乙醇溶液，在 80 °C 下持续搅拌 2 h；最后，产物通过离心水洗 3 次，随后在 100 °C 的烘箱中干燥 8 h，在 550 °C 高温炉中煅烧 6 h，即可得到最终的 MnO_x 改性斜发沸石。

2) 油墨废水净化过程。分别将 1 g 天然斜发沸石和 MnO_x 改性的斜发沸石加入到 100 mL 的油墨废水中, 在 20 °C 下分别处理 15, 30, 45 min, 然后离心取上清液分析废水中的 COD 和色度, 研究反应时间对油墨废水净化性能的影响。分别将 1 g 的天然斜发沸石和 MnO_x 改性的斜发沸石加入到 100 mL 的油墨废水中, 在 20, 30.50 °C 下分别处理 30 min, 然后离心取上清液分析废水中的 COD 和色度, 研究反应时间对油墨废水净化性能的影响。

2 结果和讨论

2.1 材料物化性能表征分析

天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石的 XRD 图谱见图 1。通过和 XRD 标准图谱 (PDF-39-1383) 对比, 天然沸石属于斜发沸石, 其在 9.8° , 22.46° , 26.25° , 29.77° 处有 4 处强衍射峰, 表明了其属于斜发沸石。经过 MnO_x 改性处理后, 沸石的衍射峰强度虽明显减弱, 但依然保持了天然斜发沸石的主要衍射峰。除此之外, 观察不到任何 Mn 氧化物的衍射峰, 说明 MnO_x 被均匀分散于天然斜发沸石中。衍射峰减弱暗示了其晶化程度的弱化, 这可能归因于天然斜发沸石表面 MnO_x 的负载。

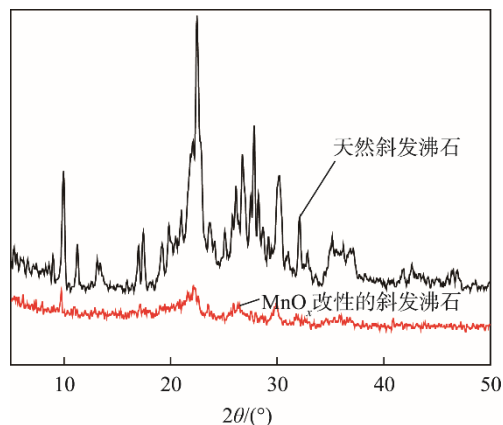


图1 天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of natural clinoptilolite and MnO_x modified clinoptilolite

天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石的孔结构特征见图 2, 孔结构具体参数见表 3。可以发现, MnO_x 改性斜发沸石的比表面积 ($36 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容量 ($0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$) 大于天然斜发沸石的比表面积 ($26 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容量 ($0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$)。除此之外, MnO_x 改性斜发沸石具有更宽的孔径分布 (5~10 nm, 30~50 nm), 其主要是来自颗粒之间的堆积孔。相比于天然斜发沸石, 改性沸石大的比表面积和孔容量以及孔径分布更有助于油墨废水中大分子有机物的吸附。

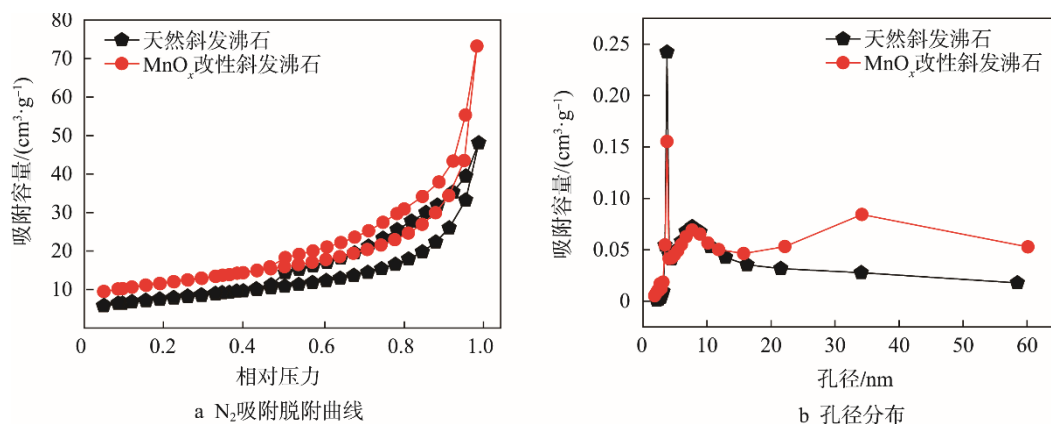


图2 天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石的孔结构特征

Fig.2 Pore structure characteristics of natural clinoptilolite and MnO_x modified clinoptilolite

表3 材料的孔结构参数
Tab.3 Pore structure parameters of the materials

材料	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容量/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径分布/nm
天然斜发沸石	26	0.07	5~10
MnO_x 改性的 斜发沸石	36	0.11	5~10, 30~50

SEM 图片被用来表征天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石的形貌及微观特征。由图 3 的 SEM 图片可知, 天然斜发沸石呈片状形貌特征。 MnO_x 改性斜发沸石基本保持了天然斜发沸石的形貌结构, 均由纳米片组成。此外, MnO_x 以颗粒状均匀地分散于整个

沸石表面, 沸石表面变得更加粗糙。较高的 MnO_x 分散度有助于暴露更多的化学位点, 粗糙表面有助于油墨沸石中有机物的吸附, 有望进一步改善对油墨废水的净化效果。

2.2 油墨废水净化性能分析

一般来讲, 影响油墨废水 COD 和色度的因素很多, 如材料的投放量、处理温度、处理时间、油墨废水的 pH 值等。其中, 材料处理温度与处理时间对油墨废水 COD 和色度的影响最大。实验重点探究天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石处理时间和处理温度对油墨废水 COD 和色度的影响规律, 分别见图 4—5。

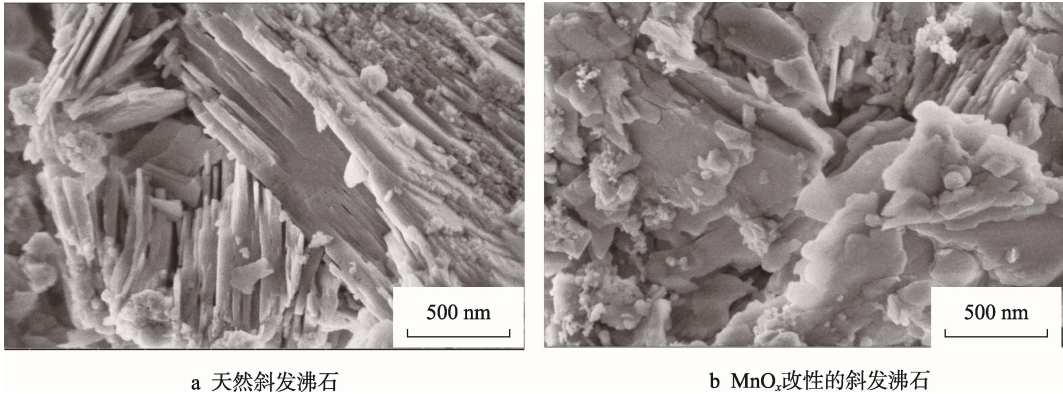


图 3 天然斜发沸石与 MnO_x 改性斜发沸石的 SEM
Fig.3 SEM images of natural clinoptilolite and MnO_x modified clinoptilolite

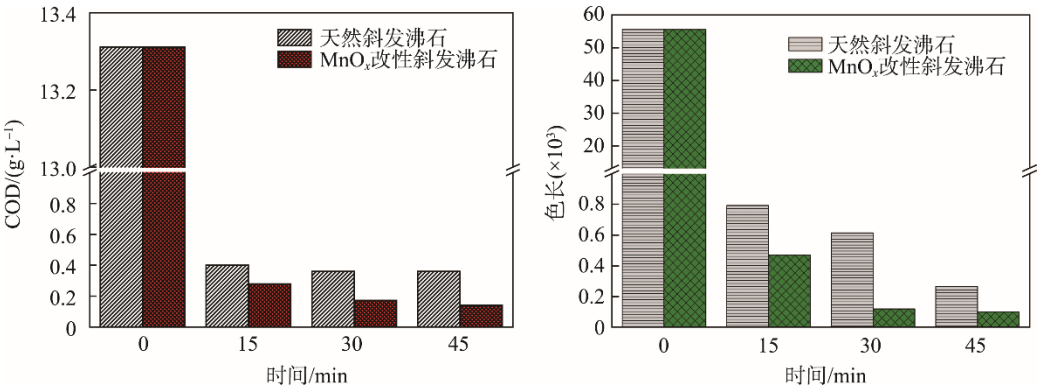


图 4 处理时间对油墨废水 COD 和色度的影响
Fig.4 Effect of treatment time on ink wastewater COD and chroma

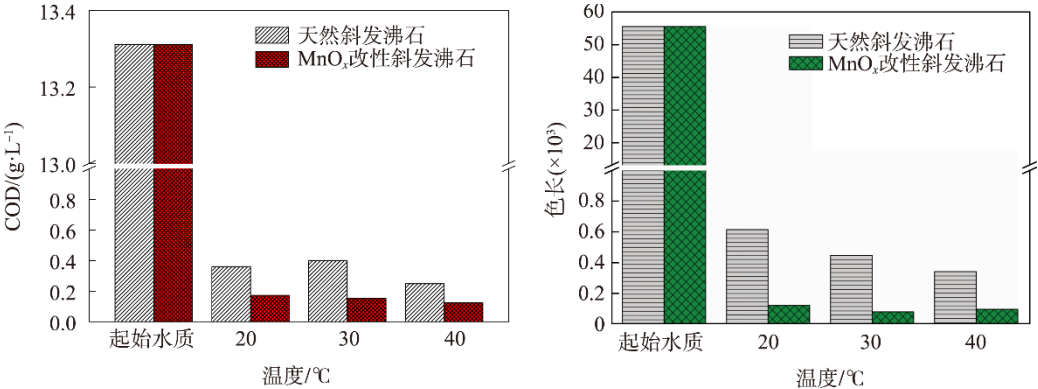


图 5 处理温度对油墨废水 COD 和色度的影响
Fig.5 Effect of treatment temperature on ink wastewater COD and chroma

天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石不仅对油墨废水的 COD 和色度都表现出很高的去除率，且油墨废水的 COD 和色度随着反应时间的延长进一步降低，见图 4。在很短的处理时间（15 min）内，天然斜发沸石和 MnO_x 改性斜发沸石表现出了卓越的油墨废水净化性能。在 20 ℃ 的环境中，用天然斜发沸石处理油墨废水 15 min，COD 降到了 400 mg/L，COD 的去除率高达 97%；色度降到 794 倍，色度去除率高达 98%，对油墨废水表现出极其优异的净化性能。更重要的是，经过 MnO_x 改性的斜发沸石表现出比天然

斜发沸石更优异的净化效果。在 20 ℃ 的环境中，用 MnO_x 改性的斜发沸石处理油墨废水 15 min，COD 降到了 280 mg/L，COD 的去除率高达 98%；色度降到 472 倍，色度去除率高达 99%。MnO_x 改性斜发沸石优异的油墨废水净化性能可能归因于 MnO_x 的引入不仅增大了比表面积和孔容，改善了有机物的吸附容量，且 MnO_x 的引入也创造了更多的化学位点，促进了油墨废水中有害成分的吸附降解。

此外，还研究了处理温度对油墨废水 COD 和色度的影响，见图 5。考虑到环境温度的变化，在这里

分别选取 20, 30, 40 °C 作为研究温度条件。由图 5 可知, 在不同的温度条件下, MnO_x 改性的斜发沸石表现出比天然斜发沸石更优异的净化效果。天然吸附沸石在 20~40 °C 下都表现出相对稳定的油墨废水净化性能, COD 在 400~248 mg/L 范围内, 色度位在 794~342 倍范围内。对于 MnO_x 改性的斜发沸石, 随着温度升高, COD 持续下降, 在 40 °C 下降至 124 mg/L, 然后色度则在 30 °C 下达到最低 (80 倍, 去除率)。这可能是因为随着温度升高, 一些吸附在活性组分 MnO_x 上面的有机物脱附出来, 进而导致废水中的色度值得到升高。由此可知, MnO_x 改性的斜发沸石对油墨废水的最佳处理温度应该为 30 °C。

目前, 采用其他工艺处理油墨废水也取得了很好的进展。其中, 通过采用混凝-热固化联合空气吹脱法处理高浓度水性油墨废水, 在最优条件下, COD 的去除率达 91.00%, 色度去除率达 99.00%; 利用聚酰胺-胺树形分子改性的沸石在最佳试验条件下, 油墨废水的 COD 和色度去除率分别达到了 93.7% 和 98.1%^[17-18]。现行水性油墨废水国家排放标准 (GB 25463—2010) 中提到, 新建企业 COD 直接排放浓度限值为 120 mg/L, 间接排放浓度限值为 300 mg/L, 色度为 80 倍。实验结果表明, 对高浓度的水性油墨直接用改性沸石进行净化处理, 在最优的条件下, MnO_x 改性斜发沸石可以使水性油墨废水中的 COD 降至 124 mg/L (去除率为 99.07%), 色度降到 80 倍 (去除率为 99.86%), 不仅优于目前文献报道的数值, 且完全可以达到间接油墨废水国家排放标准。此外, 随着反应时间的进一步延长, MnO_x 改性斜发沸石也可以使水性油墨废水的 COD 进一步下降, 达到国家直接排放标准, 这进一步说明了氧化物改性斜发沸石的优越性。

2.3 改性沸石对油墨废水的净化机理探讨

斜发沸石是一种富含碱金属和碱土金属的硅铝酸盐, 其具有亲水性和较高的吸附容量。由于沸石具有小的微孔尺寸, 一些大分子的有机物无法进入到沸石内部, 阻碍了大分子有机物的扩散传质, 因此, 油墨废水中高色度的有机物更容易被吸附在沸石表面。当沸石表面吸附有机物达到饱和后, 油墨废水中的有害成分将无法被降解去除。然而, 经过 MnO_x 改性的斜发沸石, 不仅具有更高的比表面积和孔容量, 而且还具有较宽的孔径分布, 因此, 相比于天然吸附沸石, MnO_x 改性斜发沸石粗糙的表面和较宽的孔径分布有助于大分子有机物的扩散传质, 使其吸附降解不仅发生在沸石表面, 而且也能在沸石内部进行有机物的吸附降解。

此外, 天然斜发沸石的本征催化活性很低, 经过 MnO_x 改性的斜发沸石则是一种氧化型催化剂, 高度分散的 MnO_x 作为高活性组分, 不仅能够实现油墨废水中有机物的吸附, 而且能够将部分吸附的有机物催

化降解为无毒无害的小分子有机物, 甚至是矿化为无机的 CO_2 。综上所述, 在油墨废水的处理中, MnO_x 改性的斜发沸石表现出比天然斜发沸石更低的 COD 和色度。

3 结语

文中对天然沸石进行改性, 通过氧化还原沉淀法制备出 MnO_x 高度分散的斜发沸石, 具有高的比表面积 (36 m^2/g) 和孔容量 (0.11 cm^3/g) 以及较宽的孔径分布 (5~10 μm , 30~50 nm)。在油墨废水的处理中, MnO_x 改性的斜发沸石表现出比天然斜发沸石更优异的净化性能。在 20 °C 下处理 15 min, MnO_x 改性的斜发沸石对废水的 COD 和色度去除率分别可以达到 98% 和 99% 以上, 且随着反应时间的延长, COD 和色度值呈现出持续下降的趋势。此外, MnO_x 改性的斜发沸石对油墨废水的最佳处理温度为 30 °C, 反应温度升高会使吸附的有机物被释放出来, 导致色度值得增加。 MnO_x 改性斜发沸石优异的油墨废水净化性能归因于其较高的比表面积、较宽的孔径分布以及高度分散的高活性组分 MnO_x 。

参考文献:

- [1] KAMALI M, KHODAPARAST Z. Review on Recent Developments on Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 114: 326—342.
- [2] BOGUNIEWICA-ZABLOCKA J, CAPODAGLIO A G. Rational Application of Water and Wastewater Management in the Cardboard and Paper Industry According to Sustainability Criteria[J]. *Economic and Environmental Studies*, 2016, 16: 643—653.
- [3] 张涛, 呼世斌, 周丹. 水性油墨废水的混凝工艺试验[J]. *环境科学与技术*, 2005, 28(3): 93—94.
ZHANG Tao, HU Shi-bin, ZHOU Dan. Coagulation Process for Treating Wastewater Containing Water-based Ink[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 28(3): 93—94.
- [4] KHANNOUS L, ELLEUCH A, FENDRI I, et al. Treatment of Printing Wastewater by a Combined Process of Coagulation and Biosorption for a Possible Reuse in Agriculture[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(13): 1—7.
- [5] LIU Z W, CHEN Y, HU S H, et al. Degradation of Painting Ink Wastewater in a Tubular Reactor with Electrochemical Treatment[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2016, 55: 85—90.
- [6] DIAMADOPOULOS E, BARNDOK H, XEKOUKOULOTAKIS N P. Treatment of Ink Effluents from Flexographic Printing by Lime Precipitation and Boron-doped Diamond (BDD) Electrochemical

- Oxidation[J]. Water Science and Technology, 2009, 60(10): 2477—2483.
- [7] ZHANG Y, SHI H C, QIAN Y. Biological Treatment of Printing Ink Wastewater[J]. Water Science and Technology, 2003, 47(1): 271—276.
- [8] HE X B, HUANG Z B. Zeolite Application for Enhancing Water Infiltration and Retention in Loess Soil[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2001, 34(1): 45—52.
- [9] HU Y N, LIU J P, CHENG J H, WANG L L. Coupling Catalytic Hydrolysis and Oxidation of HCN over HZSM-5 Modified by Metal (Fe, Cu) Oxides[J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 843—850.
- [10] ZHANG T, LIU J, WANG D X. Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over HZSM-5-Supported Fe-Cu Nanocomposite Catalysts: The Fe-Cu Bimetallic Effect[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148/149: 520—531.
- [11] TAKATA T, TSUNOJI N, TAKAMITSU Y. Nanosized CHA Zeolites with High Thermal and Hydrothermal Stability Derived from the Hydrothermal Conversion of FAU Zeolite[J]. Microporous Mesoporous Materials, 2016, 225: 524—533.
- [12] GUAN S N, LI W Z, MA J R, LEI Y Y. A Review of the Preparation and Applications of MnO₂ Composites in Formaldehyde Oxidation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 66: 126—140.
- [13] RONG S P, ZHANG P Y, LIU F, et al. Engineering Crystal Facet of α -MnO₂ Nanowire for Highly Efficient Catalytic Oxidation of Carcinogenic Airborne Formaldehyde[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 3435—3446.
- [14] LIN X T, LI S J, HE H, et al. Evolution of Oxygen Vacancies in MnO_x-CeO₂ Mixed Oxides for Soot Oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 223: 91—102.
- [15] QIN H M, QIAN X S, MENG T, et al. Pt/MO_x/SiO₂, Pt/MO_x/TiO₂, and Pt/MO_x/Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation[J]. Catalysts, 2015, 5(2): 606—633.
- [16] ZHANG Q, CHENG X D, ZHENG C, et al. Roles of Manganese Oxides in Degradation of Phenol under UV-Vis Irradiation: Adsorption, Oxidation, and Photocatalysis[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(11): 1904—1910.
- [17] ZHANG G H, SHEN Y, LI W, et al. Preparation of PAMAM-modified Zeolite and Application in Wastewater Treatment of Printing Ink[J]. Leather and Chemicals, 2010, 27(1): 36—40.
- [18] YU P F, ZHANG B, YU X, et al. Treatment of High-concentration Water-based Ink Wastewater by Combination Process of Coagulation-heat Curing and Air Stripping[J]. 2018, 38(1): 62—66.