

文章编号: 1000-6524(2003)04-0369-05

天然锰钾矿处理印染废水实验研究

杨欣¹, 鲁安怀², 李改云¹, 李巧荣¹, 高翔³, 任子平⁴

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; 3. 北京城市学院, 北京 100083; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 利用天然锰钾矿处理印染废水, 讨论了介质 pH 值、样品用量、样品粒径、反应时间、光照和同存电解质等实验条件对活性艳红 X₃B 印染废水脱色速率的影响。处理了工业中常用的 10 种活性染料印染废水和华丰印染厂实际废水, 大部分染料的脱色率达到了 95%, 处理后的华丰印染厂的 COD_{Cr} 和色度都达到了纺织染整工业废水排放一级标准, 且天然锰钾矿可以被重复使用。锰的溶解情况研究结果表明, 加入染料后, 溶液中 Mn(II) 的浓度大大提高, 表明染料能将 Mn(IV) 还原为可溶的 Mn(II), 即染料与锰钾矿颗粒物界面发生了氧化还原反应, 使染料的发色基团破坏而导致脱色。

关键词: 天然锰钾矿; 印染废水; 氧化还原性; 脱色

中图分类号: X703.1; P578.4

文献标识码: A

Oxidative decolorization of printing and dyeing wastewater by natural cryptomelane

YANG Xin¹, LU An_huai², LI Gai_yun¹, LI Qiao_rong¹, GAO Xiang³ and REN Zi_ping⁴

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. College of Beijing City, Beijing 100083, China; 4. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Printing and dyeing wastewater (PDW) decolorization by natural cryptomelane was studied in aqueous and acidified suspensions on the basis of the oxidation and deoxidization property of natural cryptomelane. The results show that the reaction rate increases with the decrease of pH and grain size and the increase of mineral quantity and time, and the addition of sodium nitrate is in favor of the decolorization of dyes whereas the phosphate inhibits the reaction. 10 kinds of PDW were treated in the experiment, the decolorization rate of most of dyes can be up to 95%, with the lowest one above 84%. The PDW of Huafeng Plant after treatment reaches level I discharge criterion of industrial wastewater. Based on the experiment on solubility of natural cryptomelane, Mn(IV) can be deoxidized into Mn(II), it is tentatively proposed that the possible reaction scheme is the oxidation-deoxidization reaction.

Key words: natural cryptomelane; PDW; oxidation and deoxidization; decolorization

染料的原料大部分是芳烃化合物和杂环化合物, 生产过程排放的废水绝大多数是以苯、萘、蒽、醌等芳香团作为母体的有机物, 颜色很深, 色度达 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$ 倍, 尤其是以活性染料等水溶性染料为主的印染废水, 如果直接排放, 将会对水源造成严重污染。目前工业上常用的印染废水处理方法有絮凝沉淀法、电解法、氧化法、吸附法和生物降解法等(朱乐辉等, 1994)。但是, 这些方法具有成本高、时效短且有二次污染

等缺点。利用天然矿物处理印染废水具有许多优点, 天然矿物不仅储量丰富, 价格低廉, 而且无二次污染, 正受到越来越多研究者的关注。天然锰钾矿因含有变价的 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 会表现出良好的氧化还原性(鲁安怀, 1999, 2001; 高翔等, 2001; 高翔, 2002)。目前国内外关于锰的氧化物对印染废水的降解研究大都用人工合成产物(许慧平等, 1993), 本文重点研究了用天然锰钾矿处理活性染料印染废水。

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 杨欣(1978-), 女, 环境矿物材料研究方向硕士研究生。

1 实验方法

所用天然锰钾矿样品采自湘潭锰矿,经自来水冲洗、自然干燥、破碎、筛分等预处理后备用。所用10种活性染料为天津新欣染料厂生产的工业常用染料。

取500 mg/L的活性染料储备液,印染废水由活性染料储备液和去离子水配制。pH值由HNO₃和NaOH调节。试剂均为分析纯,所用水为去离子水。

实验所用仪器主要有Agilent 8453紫外/可见分光光度计(安捷伦科技有限公司)、pHs_2C型数字式酸度计(上海理达仪器厂)、80_2B型台式离心机(上海安亭科学仪器厂)、HZS_H型水浴恒温振荡器(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司)、AB204_N型电子分析天平和CTL_12型COD化学需氧量测定仪。

实验过程如下:在100 mL锥形瓶中加入一定量、一定粒度的矿样,再加入50 mL浓度20 mg/L的印染废水,溶液pH值由HNO₃和NaOH调节。然后放入水浴恒温振荡器内,在25℃(误差±1℃)、200 r/min条件下振荡一定时间,取出后立即用0.2 μm微孔滤膜过滤,滤液于紫外分光光度计在一定波长处测定印染废水的浓度。溶解锰的测定用高碘酸钾光度法。 t 时刻印染废水的脱色率 $s_t = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100\%$, ρ_0 、 ρ_t 分别代表初始时刻和脱色过程中 t 时刻印染废水的浓度。由

HP_8453紫外可见分光光度计测定印染废水的浓度。

2 结果与讨论

2.1 活性艳红 X_{3B} 印染废水的脱色实验

(1) 空白对比实验

实验条件:pH值为4,160~200目锰钾矿0.500 g,20 mg/L的X_{3B}废水50 mL,反应温度25℃,振速200 r/min。从实验结果(表1)可以看出加入天然锰钾矿样品的脱色率随时间的增加而增大。

表1 天然锰钾矿对X_{3B}染料的脱色空白对比实验
Table 1 Control experiment of X_{3B} dye by cryptomelane

t/h	2	4	6	8	21
$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9.71	7.95	5.49	3.99	1.80
$s_t(\text{加样})/\%$	51.46	60.24	72.56	80.07	91.00
$\rho_{\text{空白}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	21.07	20.56	21.35	20.04	19.99
$s_t(\text{空白})/\%$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

(2) 介质酸度对脱色率的影响

实验条件:160~200目锰钾矿0.500 g,20 mg/L的X_{3B}废水50 mL,反应温度25℃,振速200 r/min。不同时间和不同pH值的实验结果见表2。从表2可以看出,当pH>3时,

表2 pH值对X_{3B}脱色率的影响

Table 2 The effect of different pH values on decolorization of X_{3B} dye

t	PH= 2.48		PH= 3.0		PH= 3.5		PH= 4.0		PH= 5.88		PH= 8.76	
	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$
5min	0.40	97.99	0.43	97.83	5.43	72.86	15.26	2.37	19.63	1.86	19.78	1.10
10min	0.35	98.25	0.32	98.35	2.89	85.53	17.93	10.35	19.58	2.09	19.62	1.95
15min	0.29	98.55	0.30	98.49	1.76	91.22	17.02	14.89	19.41	2.95	19.39	3.03
20min	0.08	99.61	0.10	99.48	1.07	94.65	15.99	20.02	18.94	5.32	19.20	4.00
2h	-	-	-	-	0.48	97.61	11.91	40.46	17.99	10.06	18.06	7.24
6h	-	-	-	-	0.48	97.62	7.49	50.25	16.01	19.94	17.69	11.53
8h	-	-	-	-	0.36	98.21	6.75	62.56	15.88	20.58	16.82	13.25

脱色率随pH降低而增大,pH值的微小改变对脱色率影响很大。pH=3时,反应20 min,脱色率就可达到99.48%。但pH<3时,pH值的变化对脱色率的影响不大。

(3) 矿物用量对脱色率的影响

实验条件:矿物粒径160~200目,20 mg/L印染废水50 mL,反应温度为25℃,振速200 r/min,反应时间为10 h。当矿物用量分别为0.025、0.10、0.20、0.25、0.50、1.00、1.50和2.50 g时, ρ_t 分别为19.99、18.98、14.24、13.79、5.24、1.02、0.75和0.69 mg/L,相应的脱色率为0.01%、5.10%、28.81%、31.07%、73.80%、94.92%、96.26%和96.54%,脱色率随锰钾矿用量增多而增大。这是因为染料在与锰钾矿发

生氧化还原反应之前必须要吸附在锰钾矿表面,增加锰钾矿用量,相当于增加染料与矿物的接触面积,即增加了吸附位,因而提高了脱色率。

(4) 矿物粒径对脱色率的影响

实验条件:pH值为4,锰钾矿0.5 g,20 mg/L的X_{3B}废水50 mL,反应温度25℃,振速200 r/min,反应时间10 h。当矿物粒径为>80目、80~120目、120~160目、160~200目和<200目时,测得 ρ_t 分别为16.98、6.64、4.24、1.98和1.04 mg/L,相应的脱色率分别为15.08%、66.78%、79.00%、90.09%和94.41%,脱色率随矿样粒径的减小而增大。这是由于锰钾矿的粒度越小,它的比表面积越大,活性位也就越

多,其反应速率自然也会增大。

(5) 光照对脱色率的影响

实验条件: pH 值为 4, 160~ 200 目锰钾矿 5.00 g, 20 mg/L 的 X_{3B} 废水 50 mL, 放入自行设计装置中, 再将此装置放入暗箱中。光照条件即为打开紫外汞灯, 非光照条件即为关闭紫外汞灯。实验结果(表 3) 显示, 光照提高了 X_{3B} 的脱色率。当能量大于禁带宽度的光照射到锰钾矿表面时, 其价带上的电子被激发越过禁带进入导带同时在价带上留下空穴, 光生电子空穴对在电场的作用下迁移到粒子表面的不同位置。光生空穴有很强的得电子能力, 在锰钾矿表面通过氧化还原作用能将水中的染料彻底降解(魏宏斌等, 1994)。

表 3 光照对 X_{3B} 脱色率的影响

Table 3 The effect of light on decolorization of X_{3B} dye

t	10min	30min	1h	2h	3h	4h
$\rho_t(\text{光照})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14.93	11.81	9.97	8.33	6.54	3.75
$\rho_t(\text{非光照})/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	16.93	15.37	12.57	10.91	10.47	9.95
$s_t(\text{光照})/\%$	25.36	40.97	50.32	58.35	67.21	81.24
$s_t(\text{非光照})/\%$	15.37	23.01	37.16	45.46	47.67	50.26

(6) 电解质 Ca(NO₃)₂ 和 Na₃PO₄ 对 X_{3B} 脱色率的影响

实验条件: 160~ 200 目锰钾矿 0.5 g, 20 mg/L 的 X_{3B} 废水 50 mL, 反应温度 25 ℃, 转速 200 r/min。在废液中加入电解质的具体情况及其实验结果见表 4。从表中可以看出,

表 4 电解质 Ca(NO₃)₂ 和 Na₃PO₄ 对 X_{3B} 脱色率的影响

Table 4 The effect of phosphate and calcium ions on decolorization of X_{3B} dye

t	10min	20min	30min	1h	1.5h	2h	3h	4h
a	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	11.12	8.25	5.87	4.13	2.95	2.46	1.50
	$s_t/\%$	44.42	58.76	70.64	79.35	85.25	87.69	92.50
b	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	17.46	16.75	15.97	14.97	13.83	13.20	11.54
	$s_t/\%$	12.73	16.23	20.16	25.14	30.85	34.00	42.33
c	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	14.00	12.57	10.42	8.54	6.74	5.96	3.93
	$s_t/\%$	29.98	37.13	47.91	57.32	66.30	70.02	80.37
d	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	19.99	19.51	20.35	18.10	20.42	21.43	21.21
	$s_t/\%$	0.06	4.30	0.00	2.36	0.00	0.00	0.00
e	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9.28	7.89	4.54	3.28	2.39	2.16	1.57
	$s_t/\%$	53.58	60.57	77.32	83.58	88.07	89.20	92.15
f	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	17.98	17.98	17.95	17.62	17.61	17.50	17.13
	$s_t/\%$	10.10	10.11	10.26	11.90	11.97	12.52	14.23

a: pH= 4, 0 mol/L PO₄³⁻, Ca²⁺; b: pH= 8, 0.01 mol/L Ca²⁺; c: pH= 4, 0.01 mol/L PO₄³⁻; d: pH= 8, 0.01 mol/L PO₄³⁻; e: pH= 4, 0.01 mol/L Ca²⁺; f: pH= 8, 0 mol/L PO₄³⁻, Ca²⁺。

在 pH= 4 和 pH= 8 两种条件下, 磷酸根均抑止染料的脱色, 而钙离子有助于染料脱色。一般而言, 如果加入某种能与染料分子起反应的物质, 如金属离子 Mg²⁺、Ca²⁺ 等, 会降低染料分子的水溶性(李远惠, 2002; 蒋方新等, 2002)。除了压缩双电层的原因外, 很有可能这些具有空轨道的金属离子能与染料分子中含孤对电子的基团如 -NH₂、-NR₂、-OH 等络合而生成结构复杂的大分子, 使染料分子具有胶体性质, 导致染料的溶解性发生变化, 染料分子的憎水效应加强。而磷酸

根抑止染料的脱色可能是磷酸根与染料分子发生了竞争性吸附, 减少了吸附位, 导致脱色率的降低。

2.2 对其他染料的脱色效果

在上述所得最佳实验条件下, 又对多种活性染料印染废水进行了脱色实验。在 pH= 2.5、160~ 200 目锰钾矿用量 0.5 g、染料浓度为 20 mg/L 的条件下振荡 6 h 后, 大多数染料的脱色率达到了 95% 以上, 脱色率最低的活性艳蓝 X_R 也达到了将近 85% (表 5), 说明天然锰钾矿是一种适应性很广

表 5 锰钾矿对其他染料的脱色效果

Table 5 The effect of decolorization of other dyes by natural cryptomelane

染料名称	加入矿样染料废水			空白	
	反应后溶液 pH 值	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$	$\rho_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$s_t/\%$
活性艳红 X _{8B}	4.04	0.11	99.46	19.87	0.65
活性艳红 K _{2BP}	3.37	1.37	93.15	20.43	0
活性艳橙 K _G	3.98	0.03	99.85	19.68	1.60
活性艳橙 X _{GN}	4.20	0.49	97.54	19.02	4.90
活性艳橙 K _{GN}	4.37	- 0.35	100.00	18.89	5.10
活性黑 K _{BR}	4.41	2.18	89.11	19.45	2.75
活性黄 X _R	4.16	3.17	84.14	20.42	0
活性黄 M _{3RE}	3.69	0.20	99.02	20.42	0
活性艳蓝 X _{BR}	4.10	0.21	98.94	19.64	1.80

的印染废水脱色剂。

2.3 处理华丰印染厂废水

废水取自北京市华丰印染厂混合废水, pH 值为 9.6。将 50 mL 废水加入 100 mL 具塞锥形瓶中, 加入 160~200 目天然锰钾矿 0.5g。由 HNO₃ 和 NaOH 调节溶液 pH 值为 2.5。然后放入水浴恒温振荡器内, 在 25℃、200 r/min 条件下振荡 1 h 后取出。实验结果表明, 废水的两个主要水质指标 COD_{Cr} 和色度均有了大幅度下降: COD_{Cr} 由 428.5 mg/L 降到 35.97 mg/L, 去除率达 95.95%, 达到了排放一级标准(COD_{Cr} 在 100 以下); 色度由 460 倍降到了 10 倍, 脱色率 97.83%, 也达到了排放一级标准(50~80 倍)。由此可见, 天然锰钾矿处理华丰印染厂废水取得了理想的效果。

2.4 锰钾矿的重复使用

在常见的印染废水脱色方法中, 脱色剂几乎不能重复使

用, 既提高了脱色成本, 又造成二次污染。例如吸附法, 虽然有色物质能够相当好地被吸附, 但大分子的解吸却相当困难, 而绝大多数染料分子为大分子, 因此吸附了染料分子的吸附剂的再生问题就很难解决。又如凝集法, 凝集剂的投入量很大, 且絮凝产生的沉淀又造成了二次污染。本文选用活性艳红 K₂BP、活性艳蓝 X₃BR 和活性艳红 X₃B 废水对天然锰钾矿的重复使用情况做了如下实验: 在 160~200 目锰钾矿 0.5 g、20 mg/L 废水 50 mL、pH=2.5、反应温度 25℃、振荡速度 200 r/min 和时间 5 h 的反应条件下, 将反应后的含锰钾矿溶液进行过滤, 用去离子水多次清洗样品, 晾干后重复使用。由表 6 可见, 锰钾矿的重复使用对活性艳红 X₃B 废水的脱色效果几乎不受影响; 对活性艳红 K₂BP 和活性艳蓝 X₃BR, 第 2 次比第 1 次、第 3 次比第 2 次的脱色率只略有下降。因此, 用天然锰钾矿处理印染废水不会造成二次污染, 且可

表 6 锰钾矿重复使用情况

Table 6 Repeated use of cryptomelane

使用次数	活性艳红 K ₂ BP		活性艳蓝 X ₃ BR		活性艳红 X ₃ B	
	ρ _t /mg·L ⁻¹	s _t /%	ρ _t /mg·L ⁻¹	s _t /%	ρ _t /mg·L ⁻¹	s _t /%
1	0.79	96.03	0.06	99.70	0.21	98.94
2	1.59	92.05	0.79	96.04	0.36	98.19
3	1.70	91.48	1.18	94.12	0.45	97.75

以反复使用。

2.5 机理初探

(1) 介质酸度的影响

前人研究结果(Stone *et al.*, 1984a) 表明, 染料在锰钾矿界面还原溶解过程经历以下几个步骤: 染料分子向氧化物表面的扩散、染料分子与锰钾矿表面络合物的形成、在表面络合物内电荷的迁移、被氧化的染料分子脱附、还原的 Mn(II) 从晶格向吸附层的运动、还原的 Mn(II) 的脱附及产物离开表面的扩散。溶液 pH 值对染料分子在矿物界面作用可通过影响这些不同过程来实现, 一是 pH 值影响染料与锰氧化物表面络合物的形成, 二是锰钾矿颗粒在水溶液中形成自由羟基化表面 ≡MnOH, 当溶液 pH 值发生变化时, 颗粒物表面可以用下列平衡表示: ≡MnOH + H⁺ = ≡MnOH²⁺ (质子化表面), ≡MnOH = MnO⁻ (脱质子化表面) + H⁺。染料分子 RH 在水溶液中也存在质子平衡: RH + H⁺ = RH₂⁺, RH = R⁻ + H⁺。假设染料分子在锰钾矿界面形成内配位表面络合物, 则其络合物形态有 ≡MnR、≡MnHR⁺ 和 ≡MnOHR⁻。pH 值影响染料分子在溶液中的质子平衡和矿物颗粒表面位的质子作用水平, 较高的质子作用水平加速内配位络合物的形成。提高质子作用水平可增强锰氧化物的氧化性, 从而加速表面络合物内的电荷迁移速率(Stone, 1987): ≡ΣMn^{III/IV}A → ≡ΣMn^{III/IV}, Mn^{II}, A。式中, ≡ΣMn^{III/IV}A 表示总表面络合物, A 为有机物自由基。另外, 质子作用水平影响矿物颗粒界面氧化还原反应生成的有机物自由基和 Mn(II) 从表面的释

放(White, 1988): ≡ΣMn^{III/IV}, Mn^{II}, A + H₂O → ≡ΣMn^{III/IV}Mn^{II}OH₂⁺ + A, ≡ΣMn^{III/IV}Mn^{II}OH₂ + H⁺ → ≡ΣMn^{III/IV}(初始表面位) + Mn²⁺(aq) + H₂O。由此可见, 较低的质子浓度有利于染料氧化产物从矿物表面的释放, 同时也促进还原生成的 Mn(II) 吸附在颗粒物表面, 吸附的 Mn(II) 占据了可能的表面位, 从而阻止了染料分子的进一步吸附与氧化(刘瑞霞等, 2000)。

(2) 锰钾矿中锰的溶出实验

在自然界中, II、III 和 IV 氧化态的锰是锰存在的主要形式, Mn(II) 是惟一在水中存在的可溶性锰, Mn(III) 和 Mn(IV) 主要以不可溶氧化物和氢氧化物的形式存在(高翔, 2002)。本实验用高碘酸钾法测定在不同 pH 值及加入染料前后 Mn(II) 浓度的变化, 初探锰钾矿与染料反应机理。

实验条件: 160~200 目锰钾矿 0.200 g, 反应温度 25℃, 转速 200 r/min, 在不同时刻测不同 pH 值溶液中的锰离子浓度。加样表示在锥形瓶中加入 50 mL 20 mg/L 的 X₃B 印染废水, 空白表示在锥形瓶中加入的是 50 mL 去离子水。实验结果见表 7。

前人所做锰矿物降解有机物实验表明(Stone *et al.*, 1984b), 在 pH=7.2 时, 只有少于 3% 的锰矿物溶解, 但当加入与水中有机物结构相似的有机物时, 锰矿物的溶解性提高了, 即锰矿物与有机物发生了反应。在本实验中, 空白实验中有 Mn(II) 溶出, 这可能是由于以下两个因素造成: ①天然锰钾矿与矿物本身含有的有机物发生反应, Mn(IV) 被还原为可

表7 锰钾矿中锰的溶出 $\rho / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 7 Solubility of Mn(II) from natural cryptomelane

t/h	2	4.5	6
pH= 2.52(空白)	5.25	9.60	13.79
pH= 3.32(空白)	2.95	5.67	7.11
pH= 4.10(空白)	0.66	1.14	3.81
pH= 2.52(加样)	8.65	12.40	16.09
pH= 3.32(加样)	4.96	7.30	9.86

溶的 Mn(II); ②在酸性介质中, Mn(II) 从天然锰钾矿中溶出。比较而言, 后者是主要的影响因素, 因为本实验所用的天然锰钾矿只含有很少量的有机物。对比后可以看出, 溶液中 Mn(II) 的浓度显著提高, 这表明染料和天然锰钾矿发生了氧化还原反应, Mn(IV) 被还原为 Mn(II), 而且随着 pH 从 4.1 降到 2.52, 天然锰钾矿的溶解性大大提高, 这是由于 Mn(IV) 的氧化性增强, 染料与锰钾矿粒子表面之间的电子转移加快, 从而提高了脱色率。因此, 可以初步断定天然锰钾矿与染料发生了氧化还原反应, 将染料的发色基团破坏而导致染料脱色。

3 结论

(1) 介质 pH 值、样品用量、粒径大小、反应时间、光照和共存电解质等因素对染料脱色率有影响。介质 pH 值是最重要的影响因素, 溶液酸度越大, 反应进行得越快。

(2) 对工业常用的 10 种活性染料印染废水进行处理, 大部分染料的脱色率达到了 95% 以上; 对实际印染厂废水中 COD_{Cr} 去除率达到 95.95%, 色度去除率达到 97.83%, 处理后废水的 COD_{Cr} 和色度都达到了废水排放一级标准。

(3) 天然锰钾矿可以反复使用, 并初步断定脱色机理为染料在天然锰钾矿界面发生氧化还原反应, 破坏染料的发色基团而导致染料脱色。

References

- Gao Xiang. 2002. The study of characteristics of mineralogy and environmental properties for natural cryptomelane[D]. Beijing: Peking University (in Chinese).
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, et al. 2001. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 477~484 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Fangxin and Lan Raozhong. 2002. The study on treatment technology of dyeing wastewater[J]. Yunnan Normal University Paper, 22(2): 24~26 (in Chinese with English abstract).
- Li Yuanhui. 2002. The technical analysis of decreasing the chroma of printing and dyeing wastewater[J]. Chengdu Technique School of Textile Paper, 19(3): 18~20 (in Chinese with English abstract).
- Liu Ruixia and Tang Hongxiao. 2000. Decolorization of dyes on mar-

- ganese mineral particles interface[J]. Environmental Chemistry, 19(4): 341~347 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(4): 292~300 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic minerals[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 371~381 (in Chinese with English abstract).
- Stone A T and Morgan J J. 1984a. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics—1. Reaction with hydroquinone[J]. Environ. Sci. Technol., 18: 450~456.
- Stone A T and Morgan J J. 1984b. Reduction and dissolution of manganese(II) and manganese(IV) oxides by organics—2. Survey of the reactivity of organics[J]. Environ. Sci. Technol., 18: 617~624.
- Stone A T. 1987. Reduction and dissolution of manganese(III/IV) oxides by substituted phenols[J]. Environ. Sci. Technol., 21(10): 978~988.
- Wei Hongbin, Li Tian and Yan Xushi. 1994. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water[J]. Advances in Environmental Science, 2(3): 50~56 (in Chinese with English abstract).
- Xu Huiping, Jie Wen and Niu Zhiqing. 1993. The study of catalytic decolorization properties of treating dyeing wastewater with $\gamma\text{-MnO}_2$ as catalyst[J]. China Environmental Science, 13(2): 85~89 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Lehui and Jiang Zhanpeng. 1994. Dyeing wastewater and its treatment[J]. Environment and Development, 9(3): 299~302 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 高翔. 2002. 天然锰钾矿矿物学特征研究及其环境属性初探[D]. 北京大学.
- 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属性[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 477~484.
- 蒋方新, 兰尧中. 2002. 印染废水处理技术研究进展[J]. 云南师范大学学报, 22(2): 24~26.
- 李远惠. 2002. 降低印染废水色度的技术剖析[J]. 成都纺织高等专科学校校报, 19(3): 18~20.
- 刘瑞霞, 汤鸿霄. 2000. 不同染料化合物在天然锰矿界面的脱色特性[J]. 环境化学, 19(4): 341~347.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用研究[J]. 岩石矿物学杂志, 18(4): 292~300.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 371~381.
- 魏宏斌, 李田, 严煦世. 1994. 水中有机污染物的光催化氧化[J]. 环境科学进展, 2(3): 50~56.
- 许慧平, 介雯, 牛志卿. 1993. $\gamma\text{-MnO}_2$ 对印染废水催化空气氧化脱色性能的研究[J]. 中国环境科学, 13(2): 85~89.
- 朱乐辉, 蒋展朋. 1994. 染料废水及其治理[J]. 环境与开发, 9(3): 299~302.