

# 改性 $\text{-MnO}_2$ 对刚果红溶液吸附脱色的动力学和机理

蔡冬鸣, 李圭白, 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:** 研究了改性  $\text{-MnO}_2$  对刚果红溶液的脱色动力学和有关限速步骤的机理。考察了振荡频率、 $\text{MnO}_2$  投量、温度、pH 值和刚果红初始浓度对脱色速率的影响。结果表明:脱色符合表观二级动力学方程,活化能为  $5.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。吸附过程的限速步骤为内部微孔扩散。较大的吸附容量和较快的吸附速率使改性  $\text{-MnO}_2$  具有潜在的印染废水脱色能力。

**关键词:** 改性二氧化锰; 染料; 刚果红; 动力学; 印染废水; 脱色

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-7011(2006)05-0707-04

## 0 前言

二氧化锰尤其是  $\text{-MnO}_2$  具有吸附容量大、氧化能力较强、价格较低、易于制备、副产物无毒或低毒等优势<sup>[1-2]</sup>,近年来在印染废水治理方面崭露头角<sup>[3-4]</sup>。但其  $\text{pH}_{\text{zc}}$  一般在 2~3 之间,故在近中性 pH 值附近因静电斥力对酸性染料、直接染料等染色基团为阴离子的染料亲和力较差。为使二氧化锰脱色技术进一步实用化,有必要拓展其有效脱色的 pH 值范围。对二氧化锰进行改性,使其既保持锰氧化物处理剂的优势,又能尽量减少其劣势,如等电点 pH 值较小,是二氧化锰废水处理实用化的关键环节之一。但迄今罕见关于改性  $\text{MnO}_2$  用于水处理的报导;为此,笔者尝试用稀硫酸改变  $\text{-MnO}_2$  表面性质和化学组成,使其在广泛 pH 值范围内对阴离子染料去除能力明显提高。

本文以直接染料刚果红为目标分子,研究改性二氧化锰对其脱色速率的动力学方程和影响因素,并进行拟合。初步研究了改性二氧化锰和阴离子染料的作用机理。

## 1 试验部分

### 1.1 试验仪器和主要试剂

试验仪器主要有:SHZ 恒温水浴振荡器(上海浦东物理光学仪器厂,转速  $0 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1} \sim 120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ),UV-2550 紫外可见双光束分光光度计(日本 Shimadzu),pHS-25 型酸度计(上海伟业仪器厂),电热恒温干燥箱(天津泰斯特公司),800 型离心机(金坛大地环保仪器厂),200 g/0.1 mg 天平(上海精科天平仪器厂)。主要试剂有:刚果红(沈阳化学试剂厂), $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,NaOH,所有试剂均为分析纯,使用前未经提纯。试验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 改性二氧化锰制备

取笔者自制的  $\text{-MnO}_2$  粉末 5 g,置于 200 mL 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (体积百分比)中,在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  下以  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的转速在振荡器上振荡 1 h 后取下,待自然冷却到室温后,洗涤、过滤(用定性滤纸)至滤液为中性,将所得沉淀于  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  下在烘箱中干燥 5 h,研磨后通过 200 目分样筛即得。

### 1.3 动力学试验

取一定体积  $10.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的刚果红标准储备液,用蒸馏水稀释成不同浓度的一组 0.25 L 模拟染料废水,置于数个 0.5 L 锥形瓶中,调节 pH 值、离子强度等水质参数,在指定的振荡频率下进行振荡,待温度达到规定数

收稿日期:2005-12-20

基金项目:黑龙江省政府博士后基金资助项目;哈尔滨工业大学博士启动基金资助项目

作者简介:蔡冬鸣(1975-),男,博士,讲师,主要研究方向:给水与废水处理

通讯作者:李圭白(1931-),男,教授,中国工程院院士,主要研究方向:市政工程与城市水资源

值时停止振荡,将天平准确称量的不同质量的改性  $MnO_2$  1~3份,分别投入上述模拟印染废水中,开始振荡并计时,严格定时取样,稀释一定倍数后,离心 30 min,取上清液于 505 nm 处测定吸光度,换算为染料浓度。

1.4 染料去除率计算

按 Bilal<sup>[5]</sup>的方法进行刚果红定量和去除率的计算。

1.5 改性  $MnO_2$  的特征参数

$MnO_2$  的比表面积 (亚甲基蓝吸附法测定) 为  $598 m^2 \cdot g^{-1}$ ,  $pH_{pzc}$  为 2.23, 改性后比表面积为  $264.6 m^2 \cdot g^{-1}$ ,  $pH_{pzc}$  为 2.27, 改性后比表面积减小, 但沉降性能等其他表面性能也发生了变化。

2 试验结果和讨论

2.1 影响因素

2.1.1 振荡频率对吸附量和脱色速率的影响

图 1 给出了不同振荡频率下的脱色速率 (试验条件见表 1 中序号 1)。由图 1 中相关数据可知, 振荡频率在  $80 r \cdot min^{-1} \sim 120 r \cdot min^{-1}$  之间对于吸附容量和吸附速率没有显著影响。振荡频率的变化直接影响到染料向  $MnO_2$  表面的物料转移, 由此也说明在本研究的振荡频率范围内, 外部物料转移并非限速步骤, 这对于将改性  $MnO_2$  应用于废水处理具有一定实际意义。

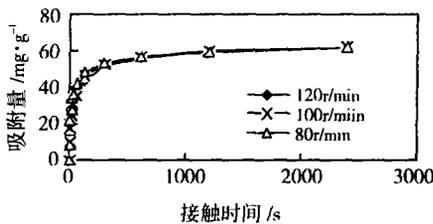


图 1 振荡速率对脱色速率的影响

Fig. 1 Effect of various mixture strength on the sorption of Congo Red by manganese dioxide

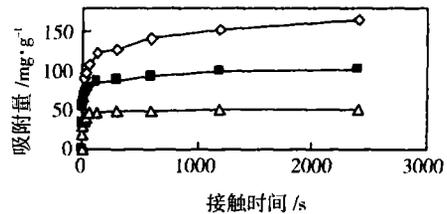


图 2 二氧化锰投量对脱色速率的影响

Fig. 2 Effect of Manganese dioxide various dose on the sorption of Congo Red

表 1 二级动力学方程的参数

Table 1 The parameters of pseudo - second - order kinetic model

序号	pH	$[MnO_2]$ / $mg \cdot L^{-1}$	$[Dye]$ / $mg \cdot L^{-1}$	T/K	oscillating frequency 振荡速率 / ( $r \cdot min^{-1}$ )	$Q_e$ / $(mg \cdot g^{-1})$	$Q_0$ / $(mg \cdot g^{-1})$	$k$ / $(g \cdot g^{-1} \cdot s^{-1})$	time range 时间范围 /s	$R^2$	$t_{1/2}/s$
1	6.8	2400	200	313	80	61.9	64.1	0.622	0~2400	0.9992	26.0
	6.8	2400	200	313	100	62.4	64.1	0.544	0~2400	0.9992	29.5
	6.8	2400	200	313	120	62.4	64.1	0.544	0~2400	0.9989	29.5
2	7.0	1200	200	313	100	134	139	0.186	0~2400	0.9962	40.2
	8.0	1200	200	313	100	127	132	0.224	0~2400	0.9975	35.1
	9.2	1200	200	313	100	124	128	0.254	0~2400	0.9981	31.7
3	6.8	1400	400	288	100	149	168	0.144	0~2400	0.9945	46.5
	6.8	1400	400	313	100	201	212	0.158	0~2400	0.9981	31.5
	6.8	1400	400	333	100	230	240	0.194	0~2400	0.9991	22.4
4	6.8	800	200	313	100	163.1	182	0.176	0~2400	0.9970	34.9
	6.8	1600	200	313	100	100.3	104	0.591	0~2400	0.9995	16.9
	6.8	3200	200	313	100	50.8	54.8	1.940	0~2400	0.9997	10.1
5	6.8	2000	200	313	100	80.6	82.3	0.599	0~2400	0.9994	20.7
	6.8	2000	400	313	100	144	155	0.290	0~2400	0.9992	22.8
	6.8	2000	600	313	100	195	201	0.179	0~2400	0.9985	28.6

### 2.1.2 $\text{MnO}_2$ 投量吸附量和脱色速率的影响

图 2 给出了不同  $\text{MnO}_2$  投量下的脱色速率 (试验条件见表 1 中序号 4)。由图 2 可知:较大的投量使改性  $\text{MnO}_2$  的吸附量明显下降。由表 1 知,增加  $\text{MnO}_2$  投量可明显提高吸附速率。

### 2.1.3 体系温度吸附量和脱色速率的影响

图 3 中给出了不同温度下的脱色情况 (表 1 序号 3)。由图 3 可知,较高的温度下吸附容量显著增加。由表 1 中相关数据可知,提高温度,吸附速率也明显增加。

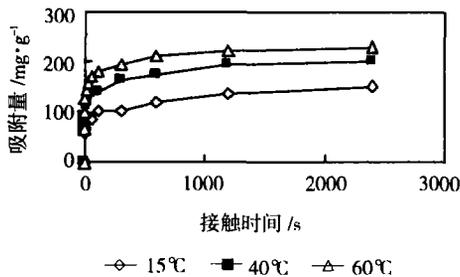


图 3 体系温度对脱色速率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the sorption of Congo Red by manganese dioxide

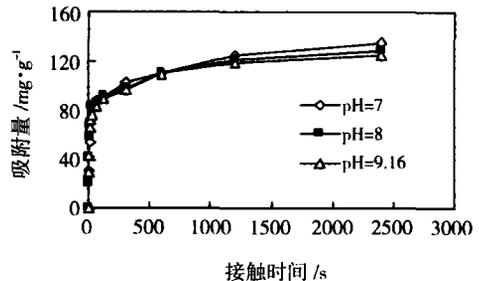


图 4 pH 值对脱色速率的影响

Fig. 4 Effect of system pH on the sorption of Congo Red by manganese dioxide

### 2.1.4 体系 pH 值对吸附量和脱色速率的影响

图 4 中给出了不同 pH 值下的脱色情况 (表 1 序号 2)。由图 4 可知中性条件下的吸附容量较弱碱性时略大。由表 1 中相关数据可知:pH 值增加,吸附容量虽减小,但脱色速率有一定增加。

### 2.1.5 初始染料浓度对吸附量和脱色速率的影响

图 5 中给出了不同的初始刚果红浓度下的脱色情况 (表 1 序号 5)。由图 5 可知染料初始浓度较大时,吸附容量较大,但吸附速率较小。和图 2 联合考察后,可以发现: $N = [\text{MnO}_2] / [\text{Dye}]$  越大,脱色速率越大,无论  $N$  值的增加是由于增加  $\text{MnO}_2$  投量还是由于减少初始染料浓度。

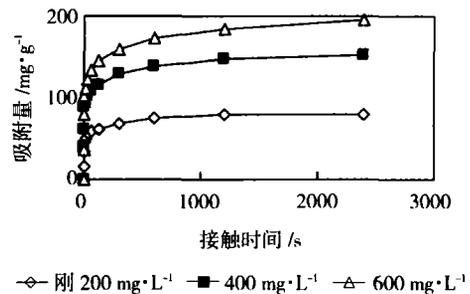


图 5 初始染料浓度对脱色速率的影响

Fig. 5 Effect of initial dye concentration on the sorption of Congo Red by manganese dioxide

## 2.2 动力学研究

### 2.2.1 表观动力学方程

吸附动力学微分方程一般可表示为:

$$\frac{d(Q_0 - Q_t)}{dt} = k_n (Q_0 - Q_t)^n \quad (3)$$

式中:  $t$ —将  $\text{MnO}_2$  投入体系中至取样时经历的时间段, s

$Q_0, Q_t$ — $t=0$  和  $t$ 时刻改性  $\text{MnO}_2$  的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;

$k_n$ —动力学系数, 单位和级数有关;  $n$ —动力学级数,  $n=0, 1, 2, \dots$

二级动力学方程积分后得:

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(kQ_e^2) \quad (4)$$

$Q_e$ —为理论饱和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

将试验数据按照式 4 进行拟合后数据见表 1。 $Q_e$  和  $Q_0$  基本一致,用公式计算出来的  $t_{1/2}$  也和实测值基本一致,从另一方面说明二级反应模式的正确性。

### 2.2.2 限速步骤分析

根据前人研究<sup>[6]</sup>,吸附过程由下列步骤组成:染料分子由溶液主体迁移到吸附剂表面附近—染料分子经过边界层扩散到吸附剂表面—染料分子在吸附剂表面的活性位上被吸附—染料分子继续向吸附剂内部微孔扩散,在上述过程中,改性  $\text{MnO}_2$  吸附刚果红不受步骤 (1), (2) 的限制,可能受到 (3), (4) 限制,步骤 (3) 可以看做是化学过程,需活化能,由文献 7,根据对不同温度下动力学参数  $k$  的计算,经计算可得:  $E_a = 5.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然:  $E_a \ll 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应速度是很快的,故在一般的试验条件和工程应用中,决速步骤主要是内部扩散过程。

内部微孔扩散的速率方程可表示为式 (4)

$$Q_t = k_{diff} t^{1/2} + C \quad (4)$$

在实验范围内扩散作用逐渐减弱,不成线性关系,但可以分段拟合,有较好的线性关系。

表 2 拟合后内部扩散方程的参数

Table 2 The parameters of intraparticle diffusion equation after fitting

pH	[MnO <sub>2</sub> ]/mg·L <sup>-1</sup>	[Dye]/mg·L <sup>-1</sup>	T/K	oscillating frequency 振荡速率/(r·min <sup>-1</sup> )	k/(mg·g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1/2</sup> )	time range 时间范围/s	R <sup>2</sup>
7.0	1200	200	313	100	20.02	0~15	0.9337
8.0	1200	200	313	100	19.41	0~15	0.9422
9.2	1200	200	313	100	21.53	0~15	0.9138
7.0	1200	200	313	100	1.23	30~2400	0.9788
8.0	1200	200	313	100	1.09	30~2400	0.9693
9.2	1200	200	313	100	1.12	30~2400	0.9353

### 3 结 论

- (1) 硫酸改性 MnO<sub>2</sub> 对阴离子染料刚果红具有较大的吸附容量和较快的吸附速度。
- (2) 内部微孔扩散是吸附过程的限速步骤,扩散系数随时间增加逐渐下降,在试验时间范围内可分段线性拟合。
- (3) 硫酸改性 MnO<sub>2</sub> 对刚果红的吸附符合表观二级速率方程。

### 参考文献

- [1] MARD V, JOHN B, GARRISON S. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic Manganese oxide[J]. Environ Sci and Tech, 2005, 39(2): 569 - 576
- [2] ZHANG H, HUANG C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides[J]. Environ Sci and Tech, 2003, 37(11): 2421 - 2430.
- [3] 马子川,蒋兰宏,董力丽,等. 新生二氧化锰吸附法去除水中直接大红染料[J]. 化工环保, 2002, 22(1): 38 - 41.
- [4] 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, (12): 51 - 55.
- [5] B LAL ACEMDÔLU. Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto calcium - rich fly ash [J]. J of colloid and Interface Sci, 2004, 274: 371 - 379.
- [6] MEHMETD, MAHR A, AYDM T. Kinetics and mechanism of removal of methyl blue by adsorption onto perlite[J]. J Hazardous Mat, 2004, 109(2): 141 - 148.

## Kinetics and mechanisms of decolorization for Congo Red solution by adsorption on modified - MnO<sub>2</sub>

CAI Dong - ming, LI Gui - bai, REN Nan - qi

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

**Abstract:** The decolorization kinetics and mechanisms of adsorption of Congo Red removed from solution by - MnO<sub>2</sub> were investigated. The oscillating frequency, solid load, temperature, pH and initial dye concentration were considered. The results indicated that the decolorization process obeys the pseudo - second - order kinetics model. The activation energy for rate - controlled step is equal to 5.1 kJ·mol<sup>-1</sup>. The rate - controlled step of decolorization is intraparticle pore diffusion. The high adsorption capacity and quick velocity makes modified - MnO<sub>2</sub> a potential suitable sorbent for application.

**Key words:** modified - MnO<sub>2</sub>; dye; Congo Red; kinetics; dye waste water; decolorization