

研究论文

水溶液中新生态 MnO_2 对苯酚的吸附作用

张立珠^{1,2}, 马 军¹, 陈忠林¹, 余 敏¹

(¹ 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

² 哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 研究了新生态 MnO_2 对水溶液中苯酚的吸附作用. 对一些影响因素, 如 pH、高价正离子 Al^{3+} 和高价负离子 PO_4^{3-} 进行了考察, 并探讨了反应机理. 实验结果表明, 新生态 MnO_2 对苯酚的吸附等温线为“S”形, 对苯酚的吸附过程包括表面吸附和孔内扩散两部分. pH 在 6~9 的范围内, 随 pH 升高苯酚吸附量下降, 但变化不大; 当 pH = 10 时, 苯酚去除率几乎降为零. 少量铝离子有利于苯酚的吸附. 因为铝离子吸附在新生态 MnO_2 表面, 改变了新生态 MnO_2 的表面性质, 有利于苯酚的吸附. 磷酸根离子极易与苯酚络合而带负电荷, 不利于新生态 MnO_2 对苯酚的吸附.

关键词: 新生态 MnO_2 ; 苯酚; 吸附

中图分类号: X 703. 1

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2006) 12 - 2959 - 05

Adsorption of phenol by MnO_2 formed *in situ*

ZHANG Lizhu^{1,2}, MA Jun¹, CHEN Zhonglin¹, YU Min¹

(¹ School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang, China; ² Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: The effects of pH, Al^{3+} and PO_4^{3-} on the adsorption of phenol by MnO_2 formed *in situ* were studied in aqueous solution. The behavior and adsorption mechanism were investigated. The adsorption isotherm was of “S” shape. The adsorption process of phenol on MnO_2 formed *in situ* was divided into adsorption on the external surface of MnO_2 formed *in situ* and diffusion to the interior of MnO_2 . Phenol adsorption capacity decreased slightly with increasing pH in the range of 6—9, but declined to nearly zero at pH = 10. The presence of a small amount of aluminum ion adsorbed onto the oxide surface changed the surface characteristics, which promoted the adsorption of phenol. Phosphate inhibited the adsorption of phenol by forming a negatively charged complex with phenol.

Key words: MnO_2 formed *in situ*; phenol; adsorption

引 言

高锰酸钾在水处理中的应用研究已有几十年. 研究表明, 高锰酸钾可以除臭、除藻、去除有机物及减少消毒副产物. 高锰酸钾在水处理中的高效

性, 不仅与其强氧化性有关, 而且与其中性条件下的还原产物新生态 MnO_2 有关, 认为新生态 MnO_2 颗粒细小, 比表面积大, 表面富含羟基, 具有较强的吸附性能^[1]. 近年来, 马子川等^[2-3]发现新生态 MnO_2 对染料有较强的吸附能力, 但受 pH 影响较

2005 - 12 - 11 收到初稿, 2006 - 07 - 04 收到修改稿.

联系人: 马军. 第一作者: 张立珠 (1973—), 女, 博士研究生.

基金项目: 哈尔滨市青年科学基金项目 (2005AFQXJ053).

Received date: 2005 - 12 - 11.

Corresponding author: Prof. MA Jun. E-mail: majun_hit@sina.com

大, 低 pH 有利于染料的吸附. 蒋兰宏等^[4]也发现低 pH 新生态 MnO₂ 对苯酚的吸附效果好, 弱酸性及中性条件苯酚的吸附去除率几乎为零. 虽然关于二氧化锰与重金属及有机物的反应已经展开了大量的研究, 如与 Co()^[5]、Cr()^[6]、As()^[7]、染料^[8] 以及一些酚类化合物^[9-10] 的反应. 但是对新生态 MnO₂ 特性的研究较少, 它在水处理中的应用研究也处在起步阶段. 本实验以苯酚为目标物, 考察新生态 MnO₂ 对苯酚的吸附作用, 并探讨吸附反应机理.

1 实验材料和方法

1.1 材料

所用苯酚溶液由重蒸苯酚与蒸馏水配制而成. 新生态 MnO₂ 由 KMnO₄ 与 MnSO₄ 定量反应原位生成. 所用试剂均为分析纯.

1.2 吸附实验方法

取一定量 KMnO₄ 和 MnSO₄ 于带塞玻璃瓶中定量反应, 制备出新生态 MnO₂. 对常量苯酚的吸附, 新生态 MnO₂ 投加 100 mg · L⁻¹; 对微量苯酚的吸附, 新生态 MnO₂ 投加 10 mg · L⁻¹. 以 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH, 如不作特殊说明, 反应 pH 均为 7, 之后调节其他影响因素. 加入一定量苯酚溶液, 置于振荡器上振荡 60 min, 用 0.2 μm 乙酸纤维滤膜过滤, 取滤液进行测定. 反应温度均为 20 .

1.3 分析测试仪器

常量苯酚通过紫外-可见分光光度计 (UV-2550 型) 测定. 微量苯酚采用气相色谱仪 (4890 型) 检测, 配有 ECD 检测器, 测定方法参考文献 [11], 苯酚的去除率通过公式 $(C_0 - C) / C_0$ 计算. 比表面积测定采用 ST-03 型表面与孔径测定仪. 铝离子采用等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定. 红外光谱测定采用傅里叶红外拉曼光谱分析仪测定. 新生态 MnO₂ 粒径采用 JEM-1200EX 型透射电镜测定.

2 实验结果与讨论

2.1 新生态 MnO₂ 的结构形态表征

新生态 MnO₂ 的比表面积为 186 m² · g⁻¹, 较 Edmond 等^[12] 所用分析纯的固体 MnO₂ 比表面积 5.7 m² · g⁻¹ 大很多, 也较樊耀亭等^[5] 所用的分析

纯固体 MnO₂ 比表面积 60.84 m² · g⁻¹ 大. 这说明新生态 MnO₂ 有更强的吸附作用.

新生态 MnO₂ 的红外光谱如图 1 所示.

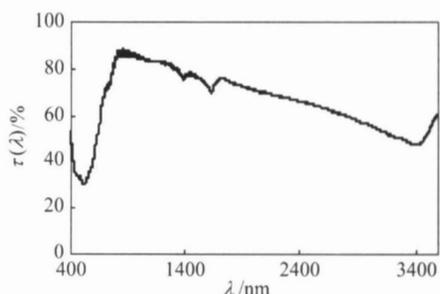


Fig. 1 FT-IR spectra of MnO₂ formed *in situ*

由图 1 看出, 在 400 ~ 3400 nm 之间存在 4 个吸收峰, 582.05 nm 和 1385.4 nm 两处的吸收峰为 Mn—O 键的特征吸收. 而 1630.82 nm 和 3392.89 nm 处分别为表面羟基的伸缩振动和弯曲振动吸收, 大而宽的峰形说明新生态 MnO₂ 表面存在大量羟基, 这也是新生态 MnO₂ 吸附作用的结构基础.

新生态 MnO₂ 的透射电镜照片如图 2 所示.

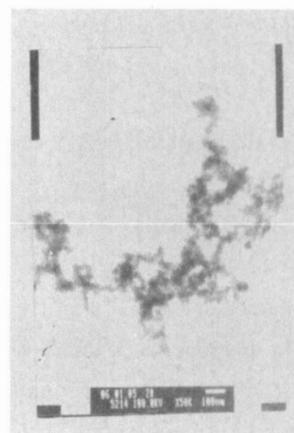


Fig. 2 TEM picture of MnO₂ formed *in situ*

图 2 为放置一定时间的新生态 MnO₂, 可以看出, 新生态 MnO₂ 为带有孔结构的絮体, 孔径大小不等.

2.2 吸附等温线

分别进行常量苯酚 (10 ~ 300 mg · L⁻¹) 和微量苯酚 (10 ~ 100 μg · L⁻¹) 的吸附实验, 吸附等温线如图 3 所示.

由图 3 可以看出, 新生态 MnO₂ 对常量苯酚和微量苯酚的吸附等温线均呈“S”形. 当吸附剂内含有孔结构, 且吸附质之间的作用力较强时, 吸附等温线常出现这样的类型. 随着吸附质在吸附

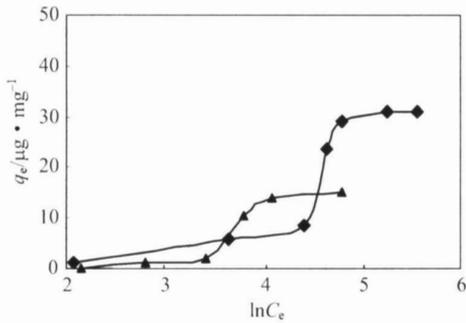


Fig. 3 Adsorption isotherm
macro adsorption; micro adsorption

剂表面吸附，吸附质向吸附剂的孔内扩散，这时吸附量大幅度增加，但由于吸附剂的孔结构有限，会出现吸附饱和现象。可以看出，新生态 MnO₂ 对苯酚的吸附属此类吸附，即苯酚先在新生态 MnO₂ 表面吸附，然后向孔内扩散，直到吸附饱和。

2.3 pH对新生态 MnO₂ 吸附苯酚的影响

pH 对常量苯酚 (30 mg · L⁻¹) 和微量苯酚 (100 μg · L⁻¹) 吸附的影响如图 4 所示。通过预实验发现，强酸性条件下，新生态 MnO₂ 与苯酚发生氧化还原反应；弱酸性、中性和碱性条件下二者主要发生吸附作用，而本文主要研究新生态 MnO₂ 对苯酚的吸附作用，所以本实验未研究强酸性条件下的反应。

由图 4 可以看出，苯酚的去除率随 pH 升高而降低，在 pH < 9 时，影响不大。当 pH = 10 时，苯酚的去除率大幅度下降，去除率几乎降为零。推测是因为苯酚的 pK_a 值为 9.8，当 pH = 10 时，苯酚主要以负离子形式存在，而新生态 MnO₂ 的 pH_{ZPC} 在 3 左右^[13]，在所研究的 pH 范围内，新生态 MnO₂ 表面带负电荷，由于静电排斥作用，导致吸附量大幅度下降。由此可以看出，静电作用对新生态 MnO₂ 的吸附作用产生重要影响。

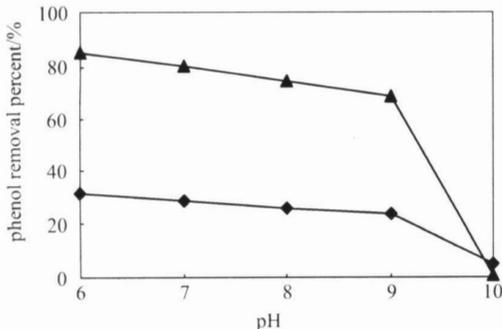


Fig. 4 Effect of pH
30 mg · L⁻¹; 100 μg · L⁻¹

2.4 铝离子对新生态 MnO₂ 吸附苯酚的影响

在实际水处理中，常投加硫酸铝作为混凝剂，下面考察铝离子对新生态 MnO₂ 吸附常量苯酚 (30 mg · L⁻¹) 的影响，结果如图 5 所示。

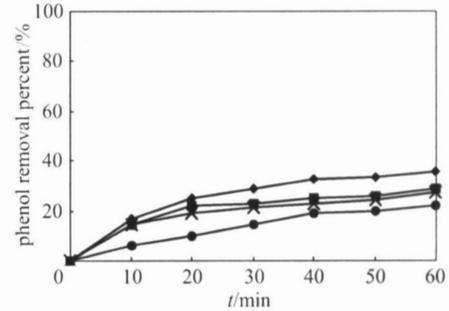


Fig. 5 Effect of aluminum ion
[Al³⁺]/mg · L⁻¹: 0; 1.2; 3.6; × 6.0

由图 5 可见，铝离子的加入促进了新生态 MnO₂ 对苯酚的吸附，苯酚的去除率最高可增加 20% 以上。在铝离子投量低时，苯酚的去除率随着铝离子的增加而增大，但是当铝离子加入量超过一定值后，苯酚的去除率增加幅度减少，说明铝离子的投量存在最大值。

铝离子对苯酚吸附的影响，推测是由于铝离子吸附在新生态 MnO₂ 表面，改变了新生态 MnO₂ 表面的一些性质，从而有利于苯酚的吸附。新生态 MnO₂ 对铝离子的吸附如图 6 所示。

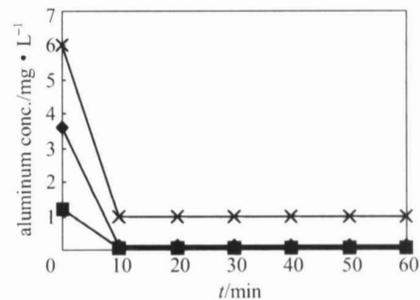


Fig. 6 Adsorption of aluminum on MnO₂
formed *in situ*
[Al³⁺]/mg · L⁻¹: 1.2; 3.6; × 6.0

由图 6 看出，新生态 MnO₂ 可以吸附铝离子。铝离子投量为 1.2 和 3.6 mg · L⁻¹ 时，能够全部被新生态 MnO₂ 吸附，此时苯酚的去除率随铝离子投量增加而增大。铝离子投量为 6.0 mg · L⁻¹ 时，不能全部被新生态 MnO₂ 吸附，溶液中有剩余铝离子，此时苯酚的去除率下降，但高于单独投加新生态 MnO₂ 时对苯酚的去除率。由此可以看出，

铝离子吸附在新生态 MnO_2 表面, 有利于苯酚的吸附; 溶液中存在铝离子, 不利于苯酚的吸附. 铝离子吸附在新生态 MnO_2 表面, 由于铝离子带较高的正电荷, 会提高新生态 MnO_2 的表面电位. 刘锐平^[13] 在研究新生态 MnO_2 吸附腐殖酸时, 发现钙离子也会增大新生态 MnO_2 的表面电位. 新生态 MnO_2 表面电位的增加, 有利于带负电物质的吸附^[12]. 中性 pH 条件下, 虽然苯酚主要以分子形式存在, 但是仍然存在少量苯酚负离子, 因此铝离子的加入, 会促进苯酚负离子的吸附. 但是新生态 MnO_2 对铝离子的吸附量有限, 当溶液中有剩余铝离子时, 铝离子会与苯酚结合, 结合后的苯酚不利于新生态 MnO_2 的吸附.

2.5 磷酸根离子对新生态 MnO_2 吸附苯酚的影响

在实际水体中, 常含有磷酸根、硅酸根、碳酸根等高价负离子, 以磷酸根离子为代表, 考察高价负离子对新生态 MnO_2 吸附苯酚的影响, 结果如图 7 所示.

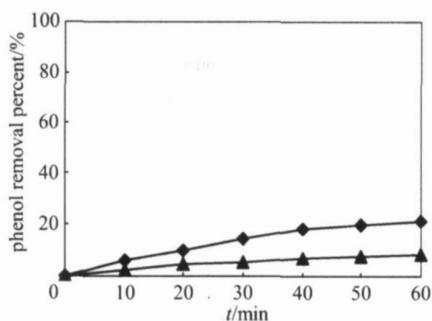


Fig. 7 Effect of phosphate
[PO_4^{3-}]/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: 0; 5

结果表明, 磷酸根离子加入后, 减少了新生态 MnO_2 对苯酚的吸附. Stone 等^[14] 在研究 MnO (/) 氧化物与对苯二酚的反应时也得到了相同的结果. 他认为是磷酸根在二氧化锰表面吸附, 阻塞了氧化物的表面位, 从而不利于对苯二酚的吸附和氧化. Yao 等^[15] 也曾研究二氧化锰对磷酸根的吸附, 认为二氧化锰可以吸附磷酸根. 但是本实验未发现新生态 MnO_2 吸附磷酸根, 因为通过离子色谱测定新生态 MnO_2 吸附前后磷酸根离子的含量, 未发现变化, 但是发现磷酸根离子加入后, 苯酚的吸收峰峰移, 波长由 269.5 nm 变为 287 nm, 推测磷酸根离子与苯酚形成了络合物, 而这种络合物可能不利于新生态 MnO_2 对苯酚的吸附.

2.6 正负离子共存时对苯酚吸附作用的影响

以铝离子和磷酸根离子为代表, 考察正负离子

共存时对新生态 MnO_2 吸附苯酚的影响, 结果如图 8 所示.

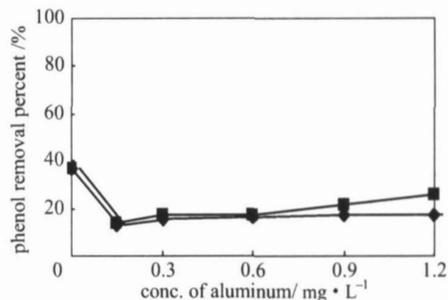


Fig. 8 Effect of PO_4^{3-} and Al^{3+} mixing
[PO_4^{3-}]/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 0.01; 0.03

由图 8 可见, 当 PO_4^{3-} 和 Al^{3+} 共存时新生态 MnO_2 对苯酚的去除率下降, 磷酸根浓度越大, 降低的程度越大. 铝离子对苯酚吸附的影响与磷酸根浓度有关, 当磷酸根浓度低时, 随着铝离子投量增加, 苯酚的去除率增大. 仍然可以看出, 磷酸根存在不利于新生态 MnO_2 对苯酚的吸附去除, 铝离子存在有利于苯酚的吸附去除.

3 结 论

(1) 新生态 MnO_2 对常量和微量苯酚都有较好的吸附去除效果, 主要通过表面吸附和孔内扩散两个过程吸附去除苯酚.

(2) 在弱酸性至碱性范围内, 低 pH 有利于新生态 MnO_2 对苯酚的吸附. 在新生态 MnO_2 的除酚体系中加入铝离子有利于苯酚的吸附去除, 加入磷酸根离子不利于苯酚的吸附去除. 通过两种离子对新生态 MnO_2 的表面性质及苯酚在溶液中存在形式的影响看出静电作用对新生态 MnO_2 吸附苯酚产生重要影响.

符 号 说 明

- C ——浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- C_e ——平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
- q_e ——平衡吸附量, $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$
- t ——吸附时间, min
- 波长, nm
- () ——透射比, %

References

- [1] Li Guibai (李圭白), Yang Yanling (杨艳玲), Ma Jun (马军). Research on mechanism of removal of microorganic pollutants in natural water by permanganate. *Journal of*

- Dalian Railway Institute* (大连铁路学报), 1998, 19 (2): 1-4
- [2] Dong Lili (董丽丽). Study on the cationic dye wastewater treatment using newly created MnO₂ adsorption. *Industrial Water & Wastewater* (工业水与废水), 2002, 33 (6): 28-30
- [3] Ma Zichuan (马子川), Dong Lili (董丽丽), Hu Zhangji (胡章记). Experimental decolorization of anionic dyes in wastewater using fresh MnO₂ as adsorbent. *Environmental Science and Technology* (环境科学与技术), 2004, 27 (1): 85-87
- [4] Jiang Lanhong (蒋兰宏), Liu Shufen (刘淑芬), Yan Junying (阎俊英). Adsorption of phenol by fresh MnO₂. *Urban Environment & Urban Ecology* (城市环境与城市生态), 2002, 15 (6): 29-30
- [5] Fan Yaoting (樊耀亭), Lü Bingling (吕秉玲), Xu Jie (徐杰). Adsorption of uranium on manganese dioxide in aqueous solution. *Environmental Science* (环境科学), 1999, 19 (1): 42-46
- [6] Scott E, Fendorf, Robert J. Chromium () oxidation by -MnO₂ (1): Characterization. *Environ Sci Technol*, 1992, 26 (1): 79-85
- [7] Driehaus W G, Rerner S, Martin J. Oxidation of arsenite () with manganese oxide in water treatment. *Wat. Res*, 1995, 29 (1): 297-305
- [8] Liu Ruixia, Tang Hongxiao. Oxidative decolorization of direct light red F₃B dye at natural surface. *Water Res*, 2000, 34 (16): 4029-4035
- [9] Stone A T. Reduction and dissolution of manganese () oxides by substituted phenols. *Environ Sci Technol*, 1987, 21 (10): 979-988
- [10] Stone A T, Morgan J J. Reduction and dissolution of manganese () oxides by organics (2): Survey of the reactivity of organoids. *Environ Sci Technol*, 1984, 18 (8): 617-624
- [11] Song Jiaquan (宋家铨). Determination of trace phenol in water with brominating derivatization by gas chromatography. *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析实验室), 2000, 19 (6): 96-97
- [12] Edmond L E, Dhanpat Ral. Kinetics of chromium () oxidation to chromium () by reaction with manganese dioxide. *Environ Sci Technol*, 1987, 21 (12): 1187-1193
- [13] Liu Ruiping (刘锐平), Yang Yanling (杨艳玲), Xia Shengji (夏圣骥). Surface chemistry of hydrous manganese dioxide characterization and its effectiveness of removing pollutants. *Environmental Chemistry* (环境化学), 2005, 24 (3): 338-341
- [14] Stone A T, Morgan J. Reduction and dissolution of manganese () and manganese () oxides by organics (1): Reaction with hydroquinone. *Environ Sci Technol*, 1984, 18 (6): 450-456
- [15] Yao W S, Frank J Millero. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater. *Environ Sci Technol*, 1996, 30 (2): 536-541