

δ - MnO_2 吸附染料亚甲基蓝的动力学和机理

蔡冬鸣,任南琪,李圭白

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,哈尔滨 150090, E-mail: cdmhit@gmail.com)

摘 要: 为改善印染废水的深度处理效果,通过静态吸附试验研究 δ - MnO_2 吸附水中阳离子染料亚甲基蓝的动力学和机理. 研究混合强度、初始染料质量浓度、 MnO_2 投量、pH 和温度对吸附速率的影响,得出表观动力学方程,并考察吸附机理. 结果表明:吸附过程符合表观 2 级动力学方程,物料传递和微孔扩散是限速步骤. 试验条件下对亚甲基蓝的吸附容量可达 0.244 mg/mg 较高的吸附容量和较快的吸附速率使 δ - MnO_2 有望应用于印染废水深度处理.

关键词: 二氧化锰;阳离子染料;亚甲基蓝;印染废水;吸附;脱色;动力学

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)02-0213-04

Kinetic analysis and mechanisms for adsorption of methylene blue from aqueous solution onto δ - MnO_2

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

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; E-mail: cdmhit@gmail.com)

Abstract: In order to improve the effect of advanced treatment of dye wastewater, the kinetics and mechanisms of adsorption of a cationic dye, methylene blue, from aqueous solutions by δ - MnO_2 was investigated using batch rate experiments. Researches were performed at various strength of mixing, initial dye concentrations, solid loads and pH values. Apparent kinetic model and mechanisms of dye removal were also investigated. Results indicate that the adsorption process obeyed the pseudo-second-order kinetic model. The mass transfer and intraparticle pore diffusion are rate-controlling steps. The adsorption capacity is 0.244 mg/mg under the condition. The relatively high capacity and quick velocity of sorption make MnO_2 a potential sorbent for advanced treatment of dye wastewater.

Key words: manganese dioxide; cationic dye; methylene blue; dye wastewater; adsorption; decolorization; kinetics

阳离子染料亚甲基蓝 (MB) 水溶液中形成 1 价有机“阳离子型”的季胺盐离子基团^[1-3], 广泛应用于印染、染色、环境治理和监测^[4]等领域. 其色度很高, 污染严重. 本研究以 MB 为探针分子进行印染废水的脱色研究. 以 MnO_2 为代表的高价

态锰氧化物因较强的除污染能力, 在给水处理领域中有较多应用^[5]. 近年来, 在印染废水处理中的潜在应用逐渐受到重视^[6,7], 但其脱色动力学研究未见报道, 脱色机理也有待于进一步探讨. 本文分析了 δ - MnO_2 吸附水中 MB 的动力学模式和影响因素, 初步探讨了机理并计算了相关参数, 试图为其应用作理论准备.

1 试 验

试验装置采用批次静态吸附试验. 具体方法如下: 取一定体积 10.00 g/L 的 MB 标准储备液,

收稿日期: 2006-04-10.

基金项目: 黑龙江省博士后资助基金资助项目; 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, 博士后;

任南琪 (1959—), 男, 博士生导师, 长江学者特聘教授;

李圭白 (1931—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士.

与去离子水配制成一定质量浓度的一组 0.25 L 染料工作液,置于 0.5 L 锥形瓶中,调节 pH 等水质参数,用分析天平准确称量一定质量的 δ - MnO_2 ,同时加入上述模拟印染废水体系中,定时取样,稀释一定倍数后离心 30 min,取上清液于 668 nm 处测定吸光度,根据标准曲线换算为染料质量浓度。

主要试验仪器如下:SHZ 恒温水浴振荡器(上海浦东物理光学仪器厂)、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)、800 型离心机(金坛大地自动化仪器厂)。

粉末 δ - MnO_2 为笔者自制,经 XRD 测定其 2θ 为 21.92 和 37.14 具有标准层状 δ - MnO_2 的特征衍射峰,无其他杂峰,据此可认定其为纯度较高的 δ - MnO_2 。

2 结果和讨论

2.1 预备试验和说明

由前期试验可知, $\text{pH} = 7$, $T = 288 \text{ K}$ 时, δ - MnO_2 吸附 MB 可用 Langmuir 和 Freundlich 公式描述,因 Langmuir 公式中参数有一定的物理意义,故本文只讨论 Langmuir 公式。

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{q_e b}$$

表 1 δ - MnO_2 吸附 MB 的表现 2 级动力学参数

pH	$\frac{[\text{MnO}_2]}{\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{[\text{Dye}]}{\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{T}{\text{min}}$	混合强度 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	$\frac{k}{\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	R^2	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{q_e}{\text{g} \cdot \text{g}^{-1}}$
5.3	1.600	200	15	40	0.0944	0.9773	0-7200	0.051
5.3	1.600	200	15	60	0.430	0.9999	0-7200	0.109
5.3	1.600	200	15	80	2.059	1.000	0-7200	0.109
5.3	2.000	80	15	60	2.50	1.000	0-7200	0.0400
5.3	2.000	200	15	60	1.66	1.000	0-7200	0.0955
5.3	2.000	400	15	60	0.689	1.000	0-7200	0.146
7.0	0.400	200	15	60	0.213	1.000	0-7200	0.175
7.0	0.800	200	15	60	0.259	1.000	0-7200	0.145
7.0	2.000	200	15	60	0.906	1.000	0-7200	0.0954
3.0	1.600	200	15	60	0.741	1.000	0-3600	0.119
7.0	1.600	200	15	60	0.382	0.9999	0-3600	0.111
10.0	1.600	200	15	60	0.266	0.9996	0-3600	0.107
5.3	1.800	200	15	60	0.211	0.9995	0-3600	0.104
5.3	1.800	200	30	60	0.838	1.000	0-3600	0.103
5.3	1.800	200	50	60	1.161	1.000	0-3600	0.108

2.2.1 混合强度

混合强度对于染料的吸附速率有重要影响。由图 1 可知,在混合强度为 40 r/min, $t = 60 \text{ min}$ 时仍未接近吸附平衡。在混合强度为 60 r/min 和 80 r/min 时,60 min 内已基本达到脱色平衡。 $t = 5 \text{ min}$ 时,混合强度为 40 r/min、60 r/min 和 80 r/

式中: C_e 为吸附平衡时溶液中 MB 的质量浓度, mg/L; q 为不同 MB 质量浓度所对应的平衡吸附量, mg/mg; q_e 为饱和吸附量, mg/mg; b 为常数, L/mg 在上述条件下, $q_e = 0.244 \text{ mg/mg}$; $b = 0.0532 \text{ L/mg}$

本文中所述的吸附包括物理吸附和化学吸附,是广义的吸附过程。

2.2 动力学及其影响因素

图 1~5 给出了不同条件下, δ - MnO_2 吸附的 MB 质量浓度和接触时间之间的关系。显然 δ - MnO_2 吸附 MB 的速度很快,一般在 15 min 内可基本平衡。只凭图形尚不能完全明确上述影响因素对吸附速率的定性和定量关系,故对试验数据进行表观动力学表征。式 (1) 给出了 2 级表观动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{kq_e^2} \quad (1)$$

式中: t 为接触时间, s; q_t 为 t 时刻 δ - MnO_2 的吸附量, mg/mg; q_e 为饱和吸附量, mg/mg; k 为速率常数, $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{s})$; 显然,在只有 1 个反应条件发生变化时,较大的 k 值对应较快的吸附速率。试验与 2 级动力学方程相符,试验条件和 k 值见表 1。

min 所吸附的染料量为饱和吸附量的 18.3%、87.1% 和 97%。下文混合强度均采用 60 r/min

2.2.2 初始染料质量浓度

由图 2 可知,较低的初始染料质量浓度下,达到平衡的时间较短。表 1 中相关的动力学常数 k 的数值变化也证明了这一点。

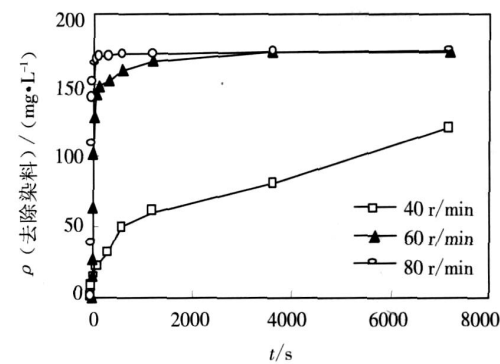


图 1 混合强度对吸附速度的影响

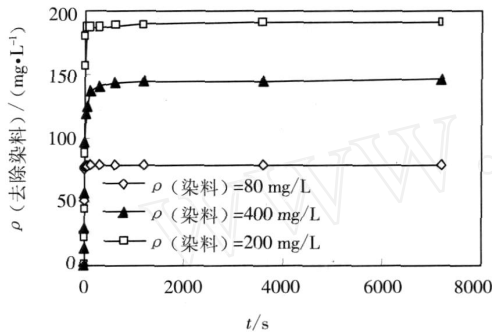


图 2 染料质量浓度对吸附速度的影响

2.2.3 MnO_2 投量

由图 3 可知,较高的 MnO_2 投量不仅可以明显改善脱色效果,而且加快了吸附速率.综合图 2、3 可知:较大的 $[\text{MnO}_2]/[\text{dye}]$ 有助于提高吸附速率.这可能是由于 $[\text{MnO}_2]/[\text{dye}]$ 决定了相对于 MB 的吸附活性点的多少,比值大表明体系拥有较多的吸附活性点,对吸附效果和吸附速率均有帮助.

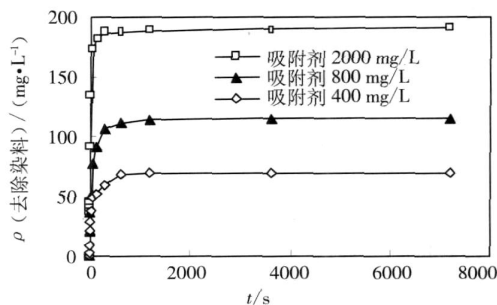


图 3 MnO_2 投加量对吸附速度的影响

2.2.4 pH

由图 4 结合表 1 可知,较小的 pH 对于吸附容量和吸附速度都有正面的影响.需要说明的是,该结论的 pH 范围为 3~10.5.

2.2.5 温度

由图 5 可知,较高的温度可明显提高吸附速率,但对吸附容量影响不大.

2.3 动力学分析

文献 [8] 指出,固体自溶液中的吸附过程由下

列步骤组成: (1) 染料分子由溶液主体迁移到吸附剂表面附近; (2) 染料分子经过边界层扩散到吸附剂表面; (3) 染料分子在吸附剂表面的活性位上被吸附; (4) 染料分子继续向吸附剂内部微孔扩散; 其中 (1) 和 (4) 往往是决速步骤.

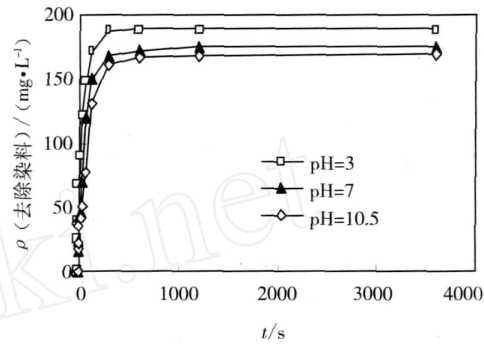


图 4 pH 对吸附速度的影响

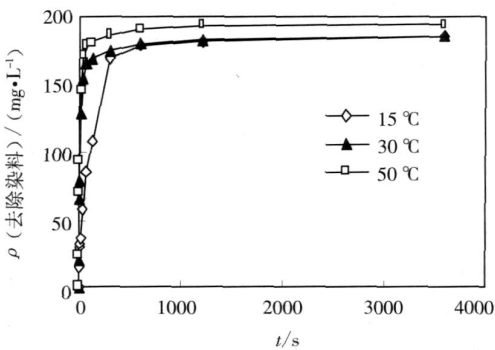


图 5 温度对吸附速度的影响

2.3.1 物质传递和转移

对应上文吸附步骤 (1), 由图 1 可知: 增加混合强度, 使吸附 MB 的速率大幅度提高, 故物质传递是限速步骤之一. 物质传递系数 β_L 可由下式得出^[9]:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+m} \right) = \ln \left(\frac{mb}{1+m} \right) - \left(\frac{1+m}{mb} \right) \beta_L S t \tag{2}$$

式中: C_t , C_0 为 t 时刻和初始时 MB 的质量浓度, mg/L ; m 为投加的 MnO_2 量, g ; b 为 Langmuir 等温方程常数, L/g ; β_L 为物质传递系数, S 为处理剂比表面积, m^2/g 因 b 为 Langmuir 方程的系数, 随温度和 pH 而变化, 故选择相同的 pH 和温度下的系数 b $b = 532 \text{ L/g}$, $m = 1.6 \text{ g}$ S 按吸附量和 MB 的比表面积乘积计^[10], 为 $598 \text{ m}^2/\text{g}$

式 (2) 在 $0 \sim 120 \text{ s}$ 范围内具有较好的线性关系 ($R^2 = 0.9787$). 此时 $\beta_L = 2.09 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $t > 120 \text{ s}$ 后, 随 t 的增加, β_L 迅速减小. 这表明吸附初期外部扩散的速度较吸附后期快得多. 如希望保持较大的物质转移速率, 在吸附过程中, 需不断增

加混合强度.

2.3.2 微孔扩散

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

微孔扩散对应上文吸附步骤 (4), 其扩散系数可由式 (3) 得出, 其中, C 为常数, mg/mg 与物料传递类似, 在吸附初期, 微孔扩散系数较大; 随着内部微孔逐渐被吸附质占据, 微孔扩散速率逐渐下降.

综上所述: 随着吸附过程的进展, 决定吸附速率的两个关键环节的速率均迅速下降, 这可能是导致染料吸附速率呈现表现 2 级动力学的原因.

2.3.3 化学过程

MnO_2 自水中吸附 MB 是化学吸附过程, 其热力学参数可由式 (4), (5) 和 (6) 得出, 结果列于表 2

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C, \quad (4)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}, \quad (5)$$

$$K_C = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}}. \quad (6)$$

式中: ΔG 为标准 Gibbs 自由能变, kJ/mol ; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{K}/\text{mol}$; T 为体系温度, K ; K_C 为吸附平衡常数, m^{-1} ; ΔS 为熵变, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; ΔH^0 为焓变, kJ/mol ; C_{Ae} 为被吸附的染料质量浓度, mg/L ; C_{Se} 为残存液相染料质量浓度, mg/L .

表 2 吸附过程的热力学数据

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{E_a}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	K_C	$\frac{\Delta G^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
288		15.0	-6.48		
303	35.5	17.5	-7.21	25.6	110.3
323		46.8	-10.33		

由 $E_a = 35.5 \text{ kJ}/\text{mol} < 40 \text{ kJ}/\text{mol}$ 可知化学吸附所需的活化能较低, $\delta - \text{MnO}_2$ 吸附染料过程的决速步骤不是化学吸附. 同时, 由表 2 可知, $\Delta G < 0$, 表明吸附过程可自发进行. $\Delta H > 0$, 表明吸附是吸热过程, 提高温度对吸附有利, 与图 5 结果一致.

3 结 论

1) $\delta - \text{MnO}_2$ 吸附 MB 符合表现 2 级动力学方

程, 吸附速度较快, 吸附容量也较高, 具有潜在应用价值.

2) 较高的混合强度、较低的染料质量浓度, 较高的 $[\text{MnO}_2]/[\text{染料}]$, 较低的 pH 和较高的温度有利于提高吸附速率.

3) 物料转移和微孔扩散是决速步骤, 在初期, 外部扩散和内部扩散速度都较快, 上述过程的速率随后均大幅度下降.

参考文献:

- [1] FARIA P C C, CRFÃO J J M, PEREIRA M F R, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries [J]. Water Res, 2004, 38: 2043 - 2052
- [2] LAZARDIS N K, KARAPANTSDIS T D, GEORGANTAS D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption [J]. Water Res, 2003, 37: 3023 - 3033
- [3] 赵立艳, 王学凯, 郭玉国, 等. 亚甲基蓝在云母表面吸附状态的研究 [J]. 物理化学学报, 2003, 19 (10): 896 - 901
- [4] 汪守建, 王寿武, 刘德启, 等. 亚甲基蓝光敏氧化处理造纸废水研究 [J]. 工业安全与环保, 2004, 30 (5): 15 - 17
- [5] 李圭白, 杨艳玲, 马军, 等. 高锰酸钾去除天然水中微量有机污染物机理探讨 [J]. 大连铁道学院学报, 1998 (2): 1 - 4
- [6] 蔡冬鸣, 李圭白, 废电池提取锰氧化物对印染废水的脱色研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36 (11): 1527 - 1530
- [7] 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, 30 (12): 51 - 55
- [8] DOĞAN M, ALKAN M, TÜRKYLMAZA, *et al* Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite [J]. J Hazardous Mat, 2004, 109 (2): 141 - 148
- [9] DOĞAN M, ALKAN M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite [J]. Chemosphere, 2003, 50: 517 - 528
- [10] 潘竞军, 陈光明, 韩布兴, 等. 亚甲基蓝在钠、铝和铁蒙脱土上的吸附研究 [J]. 油田化学, 1999, 16 (3): 195 - 197

(编辑 刘 彤)