文章编号: 0253-9837(2010)08-1031-06

DOI: 10 3724/SP I 1088 2010 00448

研究论文: 1031~1036

Vol. 31 No. 8

# 碳酸氢钠溶液中微量 Mn2+离子催化氧化降解有机污染物

徐爱华<sup>1</sup>, 邵科杰<sup>1</sup>, 吴文利<sup>1</sup>, 范 兢<sup>2</sup>, 崔金久<sup>2</sup>, 尹国川<sup>1</sup>
<sup>1</sup>华中科技大学化学与化工学院, 湖北武汉 430074
<sup>2</sup>宁波市环境保护科学研究设计院, 浙江宁波 315012

摘要:考察了微量 $Mn^{2+}$ 离子在 $NaHCO_3$ 溶液中催化 $H_2O_2$ 氧化降解有机污染物的性能.结果表明, $NaHCO_3$ , $MnCl_2$ 和 $H_2O_2$ 浓度分别为 25,0.1 和 100 mmol/L 时,在 25 °C 下反应 180 min 后亚甲基蓝可完全脱色,化学耗氧量和总有机碳去除率分别达到 44.0% 和 13.8%.该催化体系对甲基橙、罗丹明 B 以及垃圾渗滤液等都有较好去除效果.紫外-可见光谱分析及反应动力学测试表明,  $Mn^{IV}=O$  是该催化体系主要活性物种.

关键词:碳酸氢钠;过氧化氢;二价锰离子;降解;染料;垃圾渗滤液

中图分类号: O643 文献标识码: A

# Oxidative Degradation of Organic Pollutants Catalyzed by Trace Manganese(II) Ion in Sodium Bicarbonate Solution

XU Aihua<sup>1</sup>, SHAO Kejie<sup>1</sup>, WU Wenli<sup>1</sup>, FAN Jing<sup>2</sup>, CUI Jinjiu<sup>2</sup>, YIN Guochuan<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China <sup>2</sup>Environment Protection Science Research and Design Institute of Ningbo, Ningbo 315012, Zhejiang, China

**Abstract:** Catalytic degradation of organic pollutants in a sodium bicarbonate solution with  $Mn^{2+}$  ion (0.004–0.1 mmol/L) as the catalyst has been studied using  $H_2O_2$  as the oxidant. Complete decoloration of methylene blue was achieved in 180 min with 44.0% chemical oxidation demand removal at 25 °C at the NaHCO<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub> and  $H_2O_2$  concentrations of 25, 0.1, and 100 mmol/L, respectively. The total organic carbon measurement indicated that 13.8% of the carbon was mineralized. The  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  system also showed high ability for oxidative degradation of methyl orange, rhodamine B, and even landfill leachate. The analysis of UV-Vis spectroscopy and reaction kinetics indicated that the  $Mn^{IV}$ =O intermediate is the key active species in methylene blue degradation.

Key words: sodium bicarbonate; hydrogen peroxide; manganese(II) ion; degradation; dye; landfill leachate

含生物毒性和难降解的有机废水是主要污染源之一. 催化  $H_2O_2$  氧化降解有机污染物的体系 (如Fenton、类 Fenton、光助 Fenton、电 Fenton等) 是当前氧化处理废水的主要方法,但这些技术还存在诸多不足: Fenton 试剂中的  $H_2O_2$  利用率不高,反应溶液的有效 pH 值受限等<sup>[1]</sup>; 类 Fenton 中使用的配合物催化剂易分解,合成成本较高<sup>[2,3]</sup>; 固体催化剂活性低,活性组分易流失<sup>[3,4]</sup>. 因此,研究开发新型、环境友好的高效活化  $H_2O_2$  体系具有重要的意义.

碳酸氢盐-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是一种简单的环境友好氧化体

系,其中产生的过一碳酸氢盐 ( $HCO_4$ <sup>-</sup>) 已被证实可用于芥子气<sup>[5]</sup>、二苯硫醚<sup>[5]</sup>、N-甲基吗啉<sup>[6]</sup>和烯烃<sup>[7]</sup>等有机物的氧化反应中.而以  $HCO_3$ <sup>-</sup>活化  $H_2O_2$  为化学发光反应的研究则表明该体系还能产生多种活性物种,如超氧阴离子自由基和单线态氧等<sup>[8,9]</sup>.本课题组也曾发现该体系可有效降解处理亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)和罗丹明 B (RhB)等多种染料,以及氯酚和对硝基酚等<sup>[10]</sup>,并推测由  $HCO_4$ <sup>-</sup>分解而来的超氧阴离子自由基可能是主要的活性物种.但该体系存在的缺陷是  $NaHCO_3$  和  $H_2O_2$  用量较大,反

收稿日期: 2010-04-28.

联系人: 尹国川. Tel: (027)87543732; E-mail: gyin@mail.hust.edu.cn

基金来源: 中国博士后科学基金 (20080440938); 宁波市科研院所专项资金项目(2009A80001).

应速率较慢. 因此, 本文进一步考察了 Mn<sup>2+</sup>对该体系处理多种有机污染物的影响, 并初步探讨了其反应机理.

# 1 实验部分

在 25 ml 一定浓度的废水中加入 52.5 mg 的 NaHCO<sub>3</sub> 和 0.25 ml 的 MnCl<sub>2</sub> 溶液 (10 mmol/L), 置于 25 °C 水浴中磁力搅拌, 再加入 0.25 ml 的 30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 开始反应计时, 并每隔一定时间取样, 稀释后用紫外-可见分光光度计 (Analytik Jena 205) 分析, 在设定的波长下测定染料 MB (664 nm), MO (464 nm) 和 RhB (555 nm) 的吸光度. 水样的化学耗氧量 (COD) 浓度采用重铬酸钾法测定, 总有机碳 (TOC) 含量用 multi N/C 3100 型总有机碳测定仪分析. 染料 MB 降解的中间产物在 Agilent LC/MSD Trap XCT 型电喷雾离子阱质谱仪上采用正离子模式分析, 并配置 Agilent 1100 型液相色谱仪. 色谱条件为: 色谱柱 AichromBond-AQ C-18, 检测波长 210 nm, 流动相  $V(CH_3OH):V(H_2O)=30:70$ , 流量 1 ml/min, 进样量 20 μl.

### 2 结果与讨论

# 2.1 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub>-+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系的催化活性

首先考察了  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系降解 MB 的活性, 结果如图 1 所示. 由图可见, 随着反应时间的延长, MB 在 664 和 294 nm 处的特征吸收峰强度

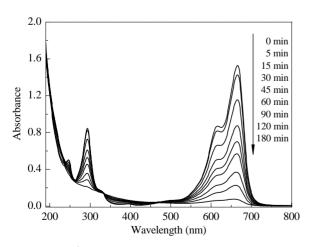


图 1 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化降解 MB 的活性

**Fig. 1.** Catalytic activity of the  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  system for degradation of MB. Reaction conditions: 25 °C, MB 0.535 mmol/L, Na-HCO<sub>3</sub> 25 mmol/L,  $H_2O_2$  99.7 mmol/L,  $MnCl_2$  0.1 mmol/L. MB—methylene blue.

明显下降,表明反应很快发生. MB 在 664 nm 处的 吸光度随着时间的延长呈指数规律下降 (图略),表明该反应为一级反应. 当 MnCl<sub>2</sub>浓度从 0.1 mmol/L 降至 0.04 mmol/L 时,反应速率有所下降,但反应至 7 h 时 MB 仍可降解完全. 空白反应表明,在未加 MnCl<sub>2</sub>的溶液中,反应 3 h 未见 MB 发生降解. 这可能是由于此时生成的 HCO<sub>4</sub>-浓度较低,导致体系中的超氧阴离子等活性物种的浓度很小.

图 2 为 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化降解 MO 和 RhB 随时间的变化. 由图可知, MO 和 RhB 在对应波长下的浓度均呈指数下降. 464 和 270 nm 分别对应于 MO 中偶氮键和苯环的特征吸收峰<sup>[11]</sup>. 这两个峰强度的降低则表明偶氮键和苯环均被破坏,但后者进行的速度明显更低.

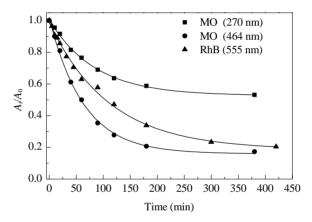


图 2 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化降解 MO 和 RhB 的活性

**Fig. 2.** Catalytic activity of the Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system for degradation of MO and RhB. Reaction conditions: 25 °C, MO 0.61 mmol/L, RhB 0.42 mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 25 mmol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 99.7 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.1 mmol/L. MO—methyl orange; RHB—rhodamine B.

垃圾渗滤液是一种成分复杂的高浓度有机废水,含有多种难降解的有机物、氨氮类物质和重金属离子.  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系也可用于垃圾渗滤液的处理. 结果表明,在初始 COD 为 600 mg/L, NaHCO<sub>3</sub> 为 25 mmol/L,  $H_2O_2$  为 99.7 mmol/L 和 MnCl<sub>2</sub> 为 0.1 mmol/L 的条件下, 25 °C 下反应 2 h 后 COD 去除率达到 34%

# 2.2 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解 MB 的中间产物

在 MB 0.535 mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 25 mmol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 99.7 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.1 mmol/L 时, 25 °C 下降解 MB

3 h 后, COD 和 TOC 去除率分别达到 44.0% 和 13.8%. 这意味着 MB 可能被氧化为多种中间产物, 并有一部分最终被氧化为 CO<sub>2</sub>. 采用液相色谱-质谱 联用技术 (LC-MS) 对 MB 降解中间产物进行分析, 结果如表 1 所列. 可以看出, 所检测到的 5 种产物 均含有苯环, 但在该条件下没有检测到苯环断开后的产物. 如同 MB 在其它降解体系中发生的反应, 可以推测在  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系中最易发生的是中间大 π 体系中 S 的氧化, 而两边苯环连接的 N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 也可被氧化为甲胺基、醛基和硝基. 中间 大π体系被破坏后得到了含单一苯环的化合物.

#### 表 1 液体色谱-质谱联用检测到的 MB 降解产物

 Table 1
 The major products identified by liquid chromatographymass spectrometry from MB degradation

Retention time (min)	Molecular mass	Structural formula
26.1	275	H <sub>3</sub> C N NO <sub>2</sub>
6.5	291	H <sub>3</sub> C NH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
4.9	194	OHC NO2
4.1	164	OHC NH2
3.8	180	NaO <sub>3</sub> S

Reaction conditions: 25 °C, MB 1.61 mmol/L, NaHCO $_3$  0.1 mol/L, H $_2$ O $_2$  0.1 mol/L, MnCl $_2$  0.2 mmol/L.

## 2.3 不同缓冲体系下 Mn<sup>2+</sup>的催化活性

大部分活化  $H_2O_2$  的催化体系均需在酸性条件下反应,而在偏碱性条件下反应的报道很少. 碳酸氢盐是自然界中广泛存在的一种盐类, 在动植物体内的浓度可达 25 mmol/L; 同时它还是高级氧化技术中羟基自由基的抑制剂. 因此, 应尽量避免它存在于废水的氧化处理中<sup>[12]</sup>. 在  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系中, 碳酸氢盐却不可或缺. 图 3 为不同缓冲溶液中  $Mn^{2+}$ 催化降解 MB 的活性. 可以看出, 当采用 NaOH,  $Na_2CO_3$  或  $K_2HPO_4$  为缓冲液时, MB 浓度变化很小; 而以 25 mmol/L 的  $NaHCO_3$  为缓冲液时, 反应 120 min 时 MB 浓度降低至初始值的 14.8%. 这说明在 pH 为 8.2 时, 单独的  $Mn^{2+}$ 并不能活化

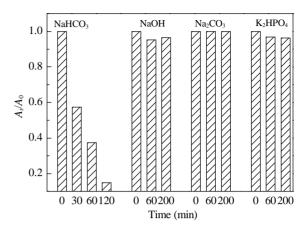


图 3 不同缓冲溶液中 Mn<sup>2+</sup>催化降解 MB 的活性

**Fig. 3.** Catalytic activity of  $Mn^{2+}$  for MB degradation in different buffer solutions. Reaction conditions: 25 °C, MB 0.535 mmol/L,  $H_2O_2$  99.7 mmol/L,  $MnCl_2$  0.1 mmol/L, pH = 8.2-8.7.

 $H_2O_2$ 产生活性物种; 当存在有 NaHCO<sub>3</sub> 时,可能是 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和  $H_2O_2$  反应生成 HCO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 而后者可以与  $Mn^{2+}$ 作用生成高价的锰离子 (如  $Mn^{4+}$ )<sup>[13]</sup>. 另外,随着 NaHCO<sub>3</sub> 浓度的增加,即使  $MnCl_2$  浓度很低,反应也可迅速进行. 当 NaHCO<sub>3</sub> 和  $MnCl_2$  浓度分别为 500 和 0.004 mmol/L 时, MB 可在 30 min 内完全脱色.

## 2.4 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中间活性物种

为了验证 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中是否存在 高价态的锰离子,使用 UV-Vis 光谱对含有 MnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和 NaHCO<sub>3</sub>的溶液进行了分析,结果如图 4 所 示. 由图 4(a) 可见, 单独的 MnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中均未观察到明显的吸收峰; 当 MnCl<sub>2</sub> 加入到 NaHCO, 溶液中时, 在280 nm 处出现吸收峰, 对应 于  $Mn^{II}(HCO_3^-)_x$ 配合物的形成<sup>[13]</sup>. 其配位数 x 取决 于 HCO<sub>3</sub>-的浓度, 而且只有中性的 Mn<sup>II</sup>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配 合物才能催化分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[13]</sup>. Mn<sup>2+</sup>在 NaHCO<sub>3</sub> 溶液 中溶解度很大,即使 NaHCO3 浓度为 0.5 mol/L 时, 放置较长时间也未见到沉淀生成. 当 MnCl<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 同时加入到 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中时, 在 400 nm 处 又出现一个更强的吸收峰, 可归属于  $Mn^{IV}=O$  物 种<sup>[13,14]</sup>. 用 NaOH 替代 NaHCO<sub>3</sub> 将溶液的 pH 值调 到 8.2 时, 在相同条件下并未观察到类似的吸收峰. 这可能是因为 HCO3 的存在有助于 Mn<sup>IV</sup>=O 物种的 生成并使其稳定.

由图 4(b) 可以看出, 当温度较低 (15℃) 时, 随

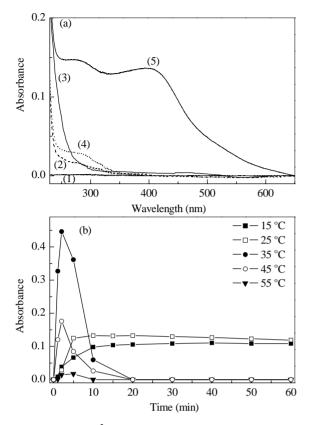


图 4 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系的 UV-Vis 谱

**Fig. 4.** UV-Vis spectra of  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  system at 25 °C (a) and absorbance at 400 nm as a function of time at different temperatures (b). (1) MnCl<sub>2</sub>; (2) NaHCO<sub>3</sub>; (3) NaHCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (4) NaHCO<sub>3</sub> + MnCl<sub>2</sub>; (5) NaHCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + MnCl<sub>2</sub>. Reaction conditions: NaHCO<sub>3</sub> 0.5 mol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 9.97 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.2 mmol/L.

着时间的延长,吸光度先增加然后保持不变;当温度升至 25°C 时,吸光度先较快上升到最大值,然后缓慢下降;进一步升到 35°C 时,吸光度在 5 min 内迅速上升 (最大值达 0.45),然后在 15 min 迅速下降;当继续升高温度时,其最大吸光度反而下降. 这表明 Mn<sup>IV</sup>=O 物种在低温下比较稳定,但生成速率较慢;升高温度有利于该物种的生成,但稳定性降低,容易转变为絮状沉淀 MnO<sub>2</sub>.

有趣的是, 当在不同温度下测定  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系氧化 MB 的反应速率时, 得到了与图 4 中  $Mn^{IV}=O$  物种吸光度变化一致的结果, 如图 5 所示. 可以看出, 在低温下反应速率较慢, 但反应进行得比较完全; 高温下 MB 的吸光度开始时迅速下降, 随后反应即停止. 由此可见,  $Mn^{IV}=O$  物种很可能是  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系中主要的活性物种. Lane 等 [15] 研究了  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系中烯烃环氧化

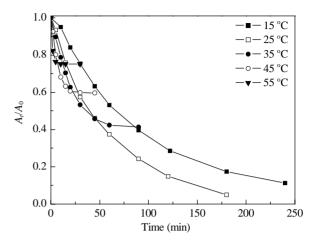


图 5 不同温度下 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解 MB 的活性

**Fig. 5.** Catalytic activity of  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  for MB degradation at different temperatures. Reaction conditions: MB 0.535mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 25mmol/L,  $H_2O_2$  99.7mmol/L,  $MnCl_2$  0.1mmol/L.

反应, 结果发现当将  $H_2O_2$  加入到含有底物的  $HCO_3$  和  $Mn^{2+}$ 溶液中时,  $Mn^{II}$  离子浓度下降,  $Mn^{IV}$ =O 浓度逐渐升高, 在反应结束后体系中检测到的是  $Mn^{II}$  离子,  $Mn^{IV}$ =O 又消失. 他们认为  $Mn^{IV}$ =O 是活性物种.

为了进一步证明 Mn<sup>IV</sup>=O 物种是 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中主要活性物种,本文采用 UV-Vis 光谱 仪测定了不同反应时间对 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系 降解 MB 的影响 (见图 6(a)), 并对降解曲线求导数, 得到了 MB 的降解速率随反应时间变化的曲线,结 果示于图 6(b). 可以看出, 在反应开始时, MB 降解 有较明显的诱导期: 反应速率达到最大值后. MB 降 解呈一级反应规律下降. 当反应时间延长至2或5 min 时, MB 降解曲线的下降趋势明显加快, 反应速 率达到最大值的时间明显缩短. 当反应时间为 10 min 时, MB 降解曲线的下降趋势比 5 min 时的有所 减缓,而反应速率达到最大值的时间并未进一步缩 短. 这与图 4(b) 中 25°C 下 Mn<sup>IV</sup>=O 物种生成和转 化规律一致. 即在反应开始时  $Mn^{IV}=O$  浓度很低, 导致 MB 的降解存有较短的诱导期; 当反应时间为 5 min 时, Mn<sup>IV</sup>=O 浓度也达到最大, 致使 MB 的降 解速率增加; 当反应时间延长至 10 min 时, Mn<sup>IV</sup>=O 浓度已开始下降, 故 MB 降解速率降低. 可见 MB 的降解与 Mn<sup>IV</sup>=O 物种浓度直接相关. 因此, 可以 认为 Mn<sup>IV</sup>=O 是 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解 MB 的主要活性物种.

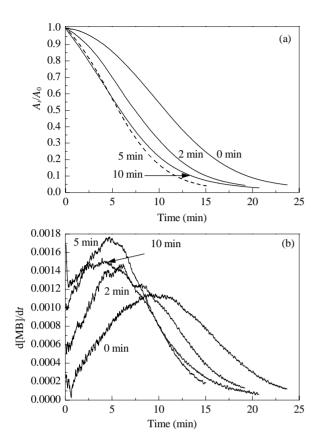


图 6  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  体系催化降解 MB 的活性随反应时间的变化

**Fig. 6.** Catalytic activity of  $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$  for MB degradation. (a)  $A_t/A_0\sim t$ ; (b)  $-d[MB]/dt\sim t$ . Reaction conditions: 25 °C, MB 0.0268 mmol/L,  $H_2O_2$  99.7 mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 25 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.04 mmol/L.

# 2.5 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解 MB 动力学

基于以上结果,提出了 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系催化降解MB时活性物种 $Mn^{IV}=O$ 的产生过程:

$$xHCO_3^- + Mn^{II} \underbrace{\frac{k_1}{k_{-1}}}_{K_{-1}} Mn^{II} (HCO_3^-)_x$$

$$Mn^{II} (HCO_3^-)_x + H_2O_2 \underbrace{\frac{k_2}{k_2}}_{2}$$

$$(1)$$

$$Mn^{II}(HCO_4^-)(HCO_3^-)_{x-1} + H_2^{O}$$
 (2)  
 $Mn^{II}(HCO_4^-)(HCO_3^-)_{x-1} \xrightarrow{k_3}$ 

$$(HCO_3^-)_x Mn^{IV} = O$$

$$(HCO_3^-)_x Mn^{IV} = O + Mn^{II} k_4$$

$$(3)$$

$$2Mn^{III}(HCO_3^-)_{0.5x}$$
 (4)

 $HCO_3$ <sup>-</sup>先与  $Mn^{II}$  离子作用生成  $Mn^{II}(HCO_3^-)_x$  配合物;该配合物进一步与  $H_2O_2$ 反应生成  $Mn^{II}(HCO_4^-)(HCO_3^-)_{x-1}$ . 这两个反应都能很快达到平衡. 配合物中  $HCO_4^-$ 的氧转移到  $Mn^{II}$  离子上生成活性中间体  $(HCO_3^-)_xMn^{IV}=O$ , 此中间体在  $Mn^{II}$  离子

作用下又可转化为 Mn<sup>III</sup> 而失活.

MB 的降解过程也可以用下式描述:

$$(HCO_3^-)_x Mn^{IV} = O + MB \xrightarrow{k_5} Mn^{II} (HCO_3^-)_x + MB(O)$$

$$(HCO_3^-)_x Mn^{IV} = O + MB(O) \xrightarrow{k_6} Mn^{II} (HCO_3^-)_x + Product$$
(6)

其中 MB(O) 代表初级氧化产物, MB(O) 可被 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub>Mn<sup>IV</sup>=O 进一步氧化生成其它产物, 并且假定 在反应 初期, [MB]<sub>0</sub> = [MB] + [MB(O)], 而且 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub>Mn<sup>IV</sup>=O 对 MB 或 MB(O) 的催化活性相似,则  $k_4 \approx k_5$ . 假定活性物种 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>x</sub>Mn<sup>IV</sup>=O 的浓度衡定,可以得到:

$$k_3[Mn^{II}(HCO_4^-)(HCO_3^-)_{x-1}] =$$
 $k_4[(HCO_3^-)_xMn^{IV}=O][Mn^{II}] +$ 
 $(k_5[MB] + k_6[MB(O)])[(HCO_3^-)_xMn^{IV}=O]$ 

简化后得到:

$$[(HCO_3^-)_xMn^{IV}=O] =$$

 $k_1k_2k_3[HCO_3^-][Mn^{II}][H_2O_2]/(k_1k_2(k_4[Mn^{II}]+k_6[MB]_0))$ 由此可以推导出 MB 降解的动力学方程为:

$$-d[MB]/dt = k_5[(HCO_3^-)_xMn^{IV}=O][MB] = k_1k_2k_3k_5[HCO_3^-][Mn^{II}][H_2O_2][MB]/(k_1k_2(k_4[Mn^{II}] + k_6[MB]_0))$$

由此方程可见, MB 的降解遵循准一级反应动力学过程, 其反应速率常数  $k_{obs}$ 与  $HCO_3$ <sup>-</sup>浓度和  $H_2O_2$  浓度成正比. 当  $Mn^{2+}$ 浓度较低时,  $k_{obs}$ 与  $Mn^{2+}$ 浓度近似为正比关系; 当  $Mn^{2+}$ 浓度较高时, 其反应速率应趋于恒定.  $k_{obs}$ 的倒数还与 MB 初始浓度成正比.

为了进一步验证该动力学方程,考察了 $Mn^{2+}/HCO_3^- + H_2O_2$ 体系中 $HCO_3^-, H_2O_2$ , MB及 $Mn^{2+}$ 等物种浓度对MB降解速率的影响,并由一级指数方程拟合得到反应速率常数 $k_{obs}$ ,结果示于图7.可以看出,计算得到的 $k_{obs}$ 与各物种浓度的关系均与动力学模型一致,说明上述机理较为合理.在模型中没有涉及到是 $Mn^{2+}/HCO_3^-$ 对 $H_2O_2$ 的歧化分解.从实验现象来看,当没有底物存在时,可以观察到在较短时间内有大量气泡冒出;加入MB后,可能由于MB降解与 $H_2O_2$ 歧化分解存在竞争,开始阶段冒出气体很少,当MB完全脱色一段时间后,才看到大量气泡冒出.从图7(d)可知,即使加入的 $H_2O_2$ 浓度很低,只要保持有较高的 $NaHCO_3$ 浓度,MB也可很快完全脱色.

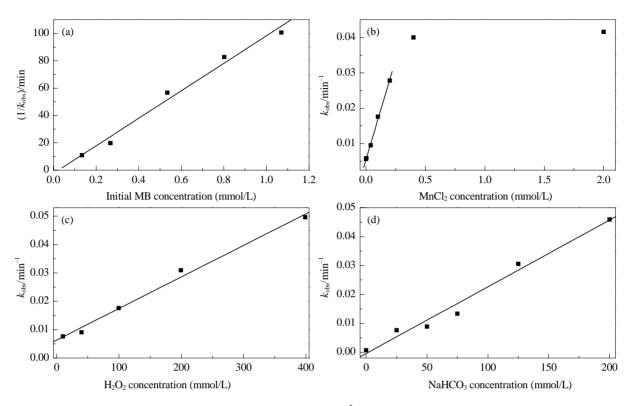


图 7 MB 初始浓度, MnCl<sub>2</sub> 浓度, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 和 NaHCO<sub>3</sub> 浓度对 Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化降解 MB 反应速率常数的影响 Fig. 7. Effect of initial MB concentration (a), MnCl<sub>2</sub> concentration (b), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (c) and NaHCO<sub>3</sub> concentration on MB degradation rate constant catalyzed by Mn<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. Reaction conditions: 25 °C, (a) NaHCO<sub>3</sub> 25 mmol/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 99.7 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.1 mmol/L; (b) MB 0.535 mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 25 mmol/L, NaHCO<sub>3</sub> 25 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.1 mmol/L; (d) MB 0.535 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 9.97 mmol/L, MnCl<sub>2</sub> 0.1 mmol/L.

#### 3 结论

 $Mn^{2+}/HCO_3$ <sup>-</sup>是一种有效的活化  $H_2O_2$  的体系, 生成的中间活性物种  $Mn^{IV}=O$  具有较高的催化活性, 在常温常压下对亚甲基蓝、甲基橙和罗丹明 B 等染料以及垃圾渗滤液都有较好去除效果.  $HCO_3$ <sup>-</sup>在该体系中既有助于  $Mn^{IV}=O$  物种的生成, 又能使其稳定. 与含复杂配体的配合物催化剂相比, 该体系具有简单、价廉和环境友好等优点. 但是,  $Mn^{2+}/HCO_3$ <sup>-</sup>+ $H_2O_2$ 体系仍存在有较高温下不稳定和  $H_2O_2$ 利用率低等不足, 有待于进一步研究、解决.

#### 参 考 文 献

- 1 Caudo S, Centi G, Genovese C, Perathoner S. Top Catal, 2006. 40: 207
- 2 Sorokin A, Suzzoni-Dezard S, Poullain D, Noel J P, Meunier B. *J Am Chem Soc*, 1996, **118**: 7410
- 3 Sen Gupta S, Stadler M, Noser C A, Ghosh A, Steinhoff B, Lenoir D, Horwitz C P, Schramm K W, Collins T J.

Science, 2002, 296: 326

- 4 Yuranova T, Enea O, Mielczarski E, Mielczarski J, Albers P, Kiwi J. *Appl Catal B*, 2004, **49**: 39
- 5 Richardson D E, Yao H R, Frank K M, Bennett D A. J Am Chem Soc, 2000, 122: 1729
- 6 Balagam B, Richardson D E. Inorg Chem, 2008, 47: 1173
- 7 Yao H R, David E. Richardson D E. J Am Chem Soc, 2000, 122: 3220
- 8 Liang S X, Zhao L X, Zhang B T, Lin J M. J Phys Chem A, 2008, 112: 618
- 9 Lin J M, Liu M L. Spectro Acta Part A, 2009, 72: 126
- 10 尹国川, 徐爱华, 熊辉 (Yin G Ch, Xu A H, Xiong H). CN 10 061 122, 2009
- 11 Tgsaki T, Wada T, Fujimoto K, Kai S, Ohe K, Oshima T, Baba Y, Kukizaki M. *J Hazard Mater*, 2009, **162**: 1103
- 12 Liao C H, Kang S F, Wu F N. Chemosphere, 2001, 44: 1193
- 13 Ember E, Rothbart S, Puchta R, van Eldik R. New J Chem, 2009, 33: 34
- 14 Ember E, Gazzaz H A, Rothbart S, Puchta R, van Eldik R. Appl Catal B, 2010, 95: 179
- 15 Lane B S, Vogt M, DeRose V J, Burgess K. J Am Chem Soc, 2002, 124: 11946