

亚硫酸钠活化高锰酸钾超快速降解 活性蓝4的动力学研究*

马尚辰¹ 王 辉¹ 饶丹丹¹ 关小红^{1,2} 孙 波¹

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 暨南大学 环境学院 广州市环境暴露与健康重点实验室 广州 510632)

摘要: 活性染料的广泛应用导致大量染料废水的产生, 因此染料废水的降解处理对于环境保护至关重要。探究了高锰酸钾/亚硫酸钠体系原位产生的高活性三价锰降解染料活性蓝4的动力学特性。研究发现: 高锰酸钾/亚硫酸钠体系可在毫秒级时间尺度内降解活性蓝4, 该体系的最佳适用pH范围是酸性至中性; 亚硫酸钠和高锰酸钾浓度对于实际应用中高锰酸钾/亚硫酸钠体系经济、高效降解污染物非常重要; 在pH为4.5~8.0时, 三价锰氧化活性蓝4的二级反应速率常数高于 $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 高锰酸钾; 亚硫酸钠; 三价锰; 活性蓝4

DOI: 10.13205/j.hjgc.201711012

INVESTIGATION ON THE SUPERFAST DEGRADATION KINETICS OF REACTIVE BLUE 4 BY SULFITE ACTIVATED PERMANGANATE

MA Shang-chen¹, WANG Hui¹, RAO Dan-dan¹, Guan Xiao-hong^{1,2}, SUN Bo¹

(1. College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Guangzhou Key Laboratory of Environmental Exposure and Health, College of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A large amount of dyeing wastewater was produced due to the wide use of reactive dyes. Therefore, the treatment of dyeing wastewater was very important for protecting environment. For the first time, this study investigated the degradation kinetics of reactive blue 4 by manganese(III) generated from permanganate/sulfite system. Reactive blue 4 could be oxidized in the permanganate/sulfite system on time scales of milliseconds, with higher removal efficiency under acidic and neutral conditions. A proper permanganate/sulfite molar ratio was very important for the application of permanganate/sulfite system. The second-order rate constants of reactive blue 4 with manganese(III) were obtained by virtue of the competition kinetics, which exceeded $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at pH 4.5~8.0.

Keywords: permanganate; sulfite; manganese(III); reactive blue 4

0 引言

活性染料被广泛应用于棉、毛、丝、麻及聚酰胺织物的染色, 是目前纺织印染行业应用最广的一类染料^[1]。但是活性染料的广泛应用导致大量染料废水的产生, 这些废水的色度非常高, 如果直接排放, 势必造成严重的环境污染。目前处理染料废水常用的方

法有氧化法^[1-3]、吸附法^[4]、膜分离法^[5]、混凝法^[6]和生物法^[7]等, 其中化学氧化法是处理染料废水最有效的方法之一。

高锰酸钾是水处理领域常见的氧化剂, 具有价格低廉、易于存储运输、适应pH范围广、稳定性强、不产生卤代消毒副产物等特点, 而且其还原产物二氧化锰具有吸附、助凝和催化的作用, 可进一步提高高锰酸钾降解污染物的效能^[8]。对于酚类化合物和一些含有富电子基团的新兴有机污染物, 高锰酸钾都有非常好的降解效果^[9-10]。此外, 高锰酸钾还可以控制臭味, 抑制微生物、藻类生长繁殖^[11], 去除色度、铁、锰

* 国家自然科学基金(51478329, 21522704); 污染控制与资源化研究国家重点实验室自主课题(PCRRK16001); 广州市环境暴露与健康重点实验室开放课题(GZKLEEH201602); 上海同济高廷耀环保科技发展基金会资助。

收稿日期: 2017-04-04

及亚砷酸盐^[12-44]以及强化混凝等,因此在水处理中有较为广泛的应用。

但是,高锰酸钾作为一种传统的氧化剂也有其局限性:高锰酸钾的氧化能力相对较弱,对于一些污染物的氧化速率比较慢。Sun 等^[15-16]发现亚硫酸钠可以活化高锰酸钾原位生成高活性的三价锰,三价锰可以快速将有机污染物氧化降解。高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解有机污染物的速率比其他方法高 4~6 个数量级,而且可以氧化难降解的有机物。该方法对于活性染料废水的处理效果目前尚没有报道。

本研究以活性蓝 4 为目标污染物,首次考察了高锰酸钾/亚硫酸钠体系在不同 pH 条件下对活性蓝 4 的降解动力学,并探究了亚硫酸钠和高锰酸钾浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝 4 的影响,通过竞争动力学模型,得出了三价锰氧化活性蓝 4 的二级反应速率常数。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

高锰酸钾 (AR),亚硫酸钠 (AR),盐酸,氢氧化钠,pH 计校准溶液(4.00,6.86,9.00),活性蓝 4 (40% 质量分数),苯(AR)。

1.2 实验方法

在动力学实验前,首先配制两种反应溶液:一种为高锰酸钾溶液,另一种溶液含有亚硫酸钠和污染物。由于停留光谱仪采用两种溶液等体积混合,所以配制溶液的浓度为反应浓度的 2 倍,并在反应前将溶

液的 pH 值调至目标 pH 值。将两部分溶液注入到停留光谱仪的活塞中,关闭阀门,采用压缩氮气作为动力推动活塞混合两种溶液,反应开始。

1.3 分析方法

利用紫外可见分光光度计(TU-1902,北京普析)对活性蓝 4 进行全波长扫描,发现其在 $\lambda = 595 \text{ nm}$ 处有最大吸收,故选定此波长作为活性蓝 4 的检测波长。在动力学反应过程中,采用停留光谱仪(Model SX20,英国应用光物理公司)的紫外检测器检测活性蓝 4 的浓度变化,该检测器可实现间隔 $12.5 \mu\text{s}$ 采点 1 次。pH 值检测使用 pH 计(中国雷磁)。在竞争动力学研究中,苯酚的检测使用超高效液相色谱(美国沃特世公司)检测,采用 C18 色谱柱分离,流动相为含有 0.1% 甲酸的水和甲醇,检测波长为 273 nm 。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝 4 的影响

图 1 为不同 pH 条件下高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝 4 的动力学。可以看出:pH 可影响高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝 4 的效果,在 $\text{pH} \leq 7.0$ 条件下,高锰酸钾/亚硫酸钠体系可完全降解 $10 \mu\text{mol/L}$ 的活性蓝 4,在 $\text{pH} > 7.0$ 条件下,高锰酸钾/亚硫酸钠体系对活性蓝 4 的降解率显著下降。这主要是因为碱性条件下三价锰极易歧化^[16],用于氧化降解活性蓝 4 的三价锰减少,导致活性蓝 4 的降解率下降。

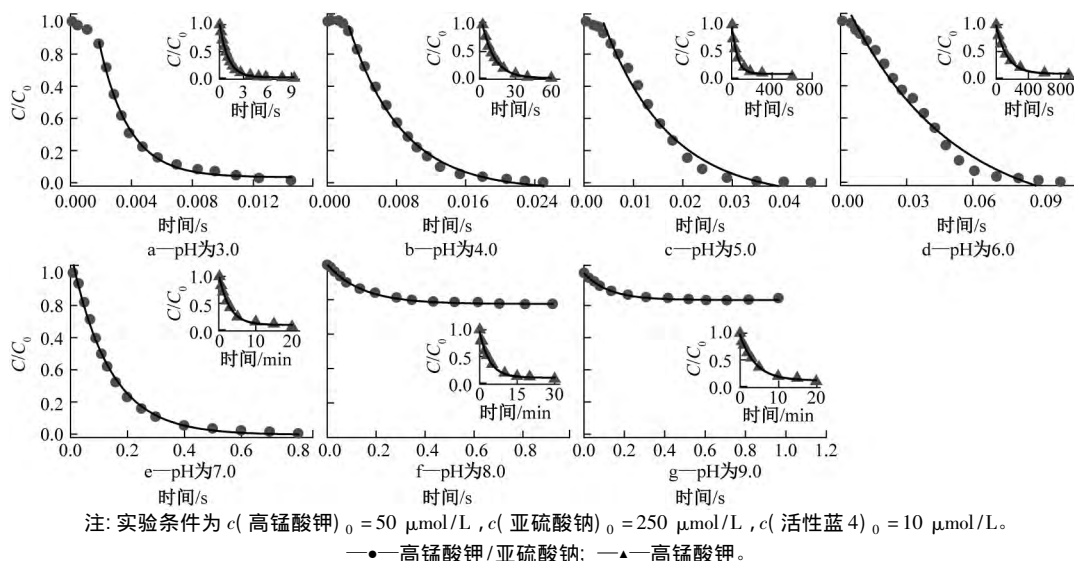


图 1 不同 pH 下高锰酸钾/亚硫酸钠及单独高锰酸钾降解活性蓝 4 动力学特性
 Fig. 1 Degrading kinetics of reactive blue 4 by $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ and KMnO_4 at different pH

将活性蓝 4 的降解动力学进行假一级拟合,其表

观速率常数如表 1 所示。随着 pH 从 3.0 升至 7.0,

活性蓝4的表观降解速率常数逐渐下降。尽管在pH 7.0~9.0范围内高锰酸钾/亚硫酸钠体系对活性蓝4的去除率下降,但是活性蓝4的降解速率基本不变。有研究表明高锰酸钾与亚硫酸钠的反应速率受pH值影响^[16]在pH为3.0~7.0时,高锰酸钾与亚硫酸钠的反应速率随pH值的升高而降低,因此三价锰的产生速率降低,活性蓝4的降解速率下降。

图1的内插图单独高锰酸钾降解活性蓝4的动力学,可以看出活性蓝4在pH为3.0~9.0时均可被高锰酸钾完全降解。对高锰酸钾降解活性蓝4的动力学进行假一级拟合,假一级速率常数如表1所示。随着pH从3.0升至9.0,活性蓝4的降解速率逐渐下降,这主要是因为高锰酸钾的氧化还原电位随着pH的升高逐渐下降。对比高锰酸钾/亚硫酸钠体系与单独高锰酸钾降解活性蓝4的表观速率发现,亚硫酸钠的加入导致高锰酸钾降解活性蓝4的速率提高了551~3 969倍,使得酸性条件下活性蓝4在毫秒级时间尺度内可完全降解。

表1 不同pH条件下高锰酸钾与高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝4的反应速率常数。

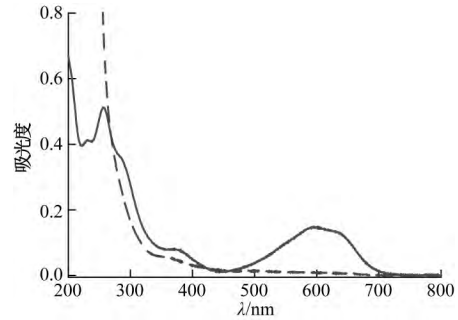
Table 1 Degrading rate constants of reactive blue 4 by $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ and KMnO_4 at different pH

| pH | $k_{\text{obs, PM}} / \text{s}^{-1} \text{ a}$ | $k_{\text{PM}} / (\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ b})$ | $k_{\text{obs, PM+BS}} / \text{s}^{-1} \text{ c}$ | $k_{\text{obs, PM+BS}} / k_{\text{obs, PM}}$ |
|-----|--|---|---|--|
| 3.0 | 0.932 | 18 640 | 513.85 | 551.34 |
| 4.0 | 0.097 | 1 940 | 164.10 | 1 691.75 |
| 5.0 | 0.019 | 380 | 75.41 | 3 968.95 |
| 6.0 | 7.3×10^{-3} | 146 | 21.19 | 2 902.74 |
| 7.0 | 5.7×10^{-3} | 114 | 7.49 | 1 314.04 |
| 8.0 | 4.1×10^{-3} | 82 | 7.03 | 1 714.63 |
| 9.0 | 4.1×10^{-3} | 82 | 8.16 | 1 990.24 |

注: a, b 分别为 KMnO_4 和 $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 体系下的表观速率; c 为二级拟合速率(KMnO_4)。

图2为活性蓝4降解前后的紫外可见吸收光谱变化。通过高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解后的活性蓝4,其紫外可见吸收光谱发生明显变化,特征吸收峰消失,说明活性蓝4的结构被破坏,可证实其在高锰酸钾/亚硫酸钠体系被降解。

三价锰的活性非常高,但是其寿命较短,容易发生副反应,因此污染物浓度有可能会影响三价锰的利用率。图3为高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解不同浓度的活性蓝4的变化,50 $\mu\text{mol/L}$ 的高锰酸钾与250 $\mu\text{mol/L}$ 的亚硫酸钠可以完全降解25 $\mu\text{mol/L}$ 的活性蓝4。随着活性蓝4的浓度继续升高,去除率逐渐下降,但活性蓝4的降解量保持不变,这主要是因



注: 实验条件为 $c(\text{高锰酸钾})_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸钠})_0 = 250 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{活性蓝4})_0 = 20 \mu\text{mol/L}$ 。

—活性蓝4降解前; - - -活性蓝4降解后。

图2 活性蓝4降解前后紫外光谱变化。

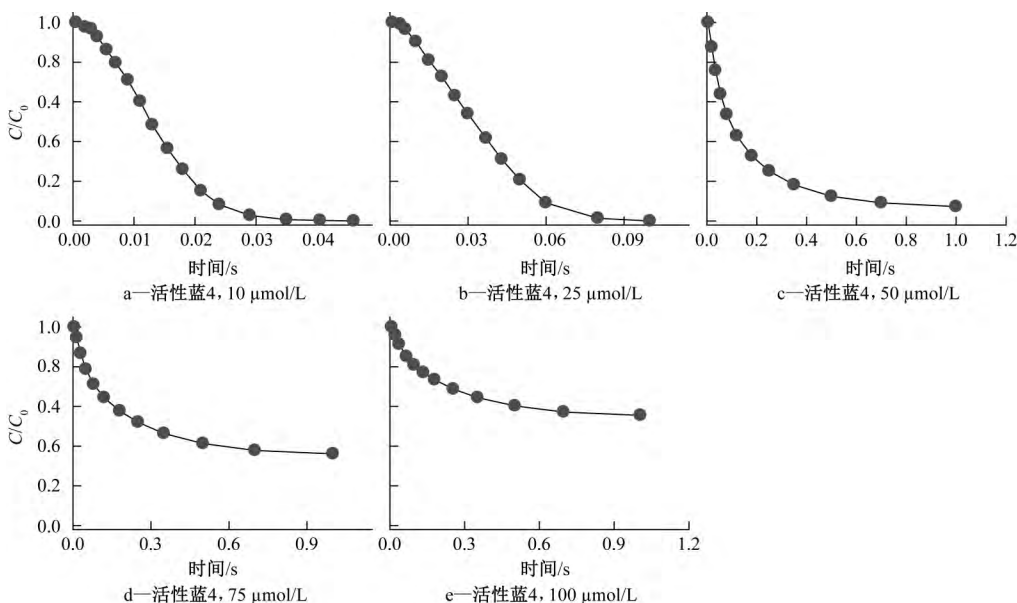
Fig. 2 Variation of UV-vis spectra before and after degradation of reactive blue 4

为停留光谱仪的混合效果好,减少了传质不佳导致的三价锰的消耗。

高锰酸钾/亚硫酸钠体系产生的三价锰比高锰酸钾转移的电子少,每摩尔三价锰只能转移1 mol电子,而每摩尔高锰酸钾则可以转移3~5 mol电子。图4考察了不同pH条件下亚硫酸钠对高锰酸钾降解活性蓝4去除的影响,在pH为4.0~7.0时,高锰酸钾/亚硫酸钠体系对活性蓝4的氧化降解却高于高锰酸钾,这可能是因为高锰酸钾在氧化活性蓝4的过程中生成的中间产物消耗了更多的高锰酸钾,而三价锰则倾向于攻击活性蓝4的母体结构。

2.2 高锰酸钾和亚硫酸钠浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝4的影响

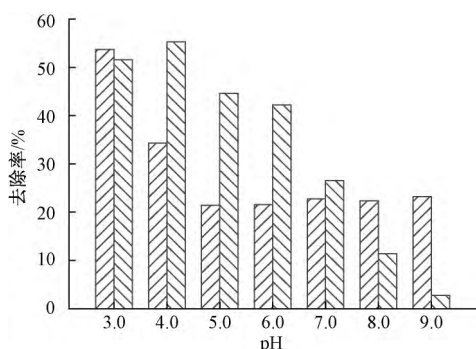
图5表示了亚硫酸钠浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝4的影响。可以看出:在保持高锰酸钾浓度恒定的条件下,亚硫酸钠的浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝4的影响非常大。随着亚硫酸钠浓度从50 $\mu\text{mol/L}$ 增加至250 $\mu\text{mol/L}$,活性蓝4的去除率逐渐升高。亚硫酸钠除了跟高锰酸钾反应之外,水中的溶解氧也会消耗部分亚硫酸钠,所以当亚硫酸钠浓度低于250 $\mu\text{mol/L}$ 时,亚硫酸钠是不足量的,产生的三价锰较少,导致活性蓝4的去除率随着亚硫酸钠浓度升高而逐渐增加。当亚硫酸钠浓度高于1 000 $\mu\text{mol/L}$ 时,活性蓝4的去除率逐渐下降,这主要是因为过高的亚硫酸钠会消耗产生的三价锰,导致用于氧化活性蓝4的三价锰减少,活性蓝4的去除率降低。当亚硫酸钠的浓度在250~1 000 $\mu\text{mol/L}$ 时,高锰酸钾/亚硫酸钠体系对于活性蓝4的去除率



注: 实验条件: $c(\text{高锰酸钾})_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸钠})_0 = 250 \mu\text{mol/L}$, C_0 为初始活性蓝 4 浓度, C 为实时浓度。

图 3 pH = 5.0 条件下高锰酸钾/亚硫酸钠降解不同浓度活性蓝 4 动力学

Fig. 3 Influence of different $[\text{Reactive blue 4}]_0$ on degrading reactive blue 4 by $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$

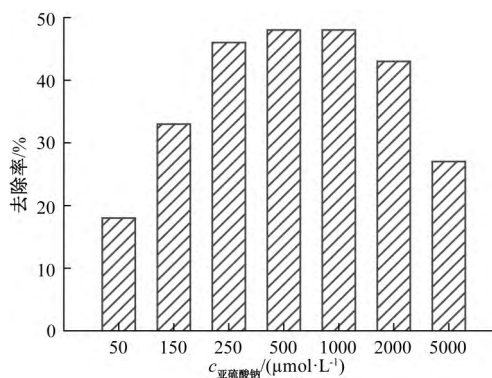


注: 实验条件为 $c(\text{高锰酸钾})_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸钠})_0 = 250 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{活性蓝 4})_0 = 100 \mu\text{mol/L}$ 。

▨ 高锰酸钾; ▨ 高锰酸钾 + 亚硫酸钠。

图 4 不同 pH 下高锰酸钾与高锰酸钾/亚硫酸钠对活性蓝 4 的去除率

Fig. 4 Removal of reactive blue 4 by $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ at different pH



注: 实验条件为 $c(\text{高锰酸钾})_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{活性蓝 4})_0 = 100 \mu\text{mol/L}$, pH = 5.0。

图 5 亚硫酸钠浓度对高锰酸钾降解活性蓝 4 的影响

Fig. 5 Influence of $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)_0$ on degrading reactive blue 4 by $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$

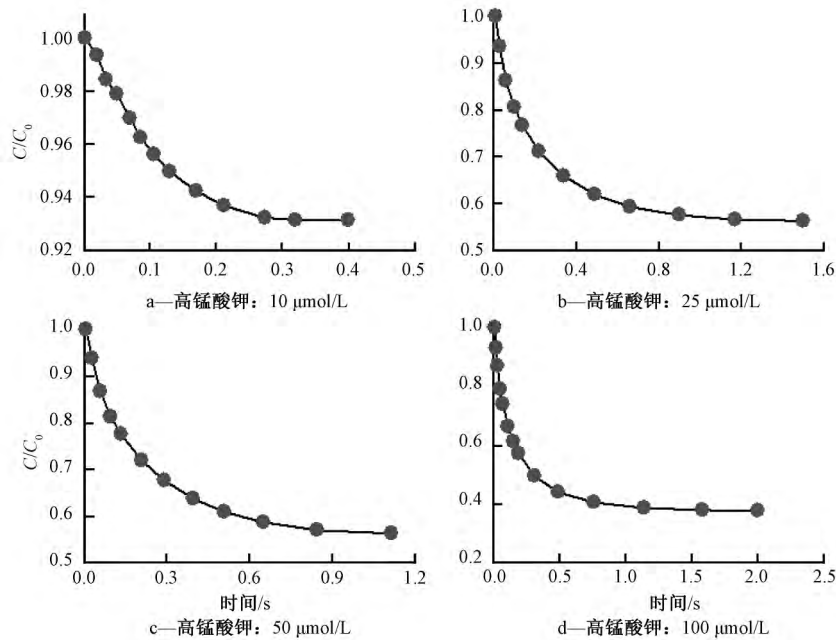
达到最大, 因此当高锰酸钾浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 时, 选择此浓度范围的亚硫酸钠较为合适。

图 6 为固定亚硫酸钠浓度条件下, 高锰酸钾浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝 4 的影响。可知: 当高锰酸钾的浓度从 $10 \mu\text{mol/L}$ 升高至 $25 \mu\text{mol/L}$, 活性蓝 4 的去除率从 0.7% 增加至 45%。继续增加高锰酸钾的浓度至 $100 \mu\text{mol/L}$, 活性蓝 4 的去除量增加至 60%, 说明过量的高锰酸钾对于高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解污染物是有利的, 但是过量的高锰酸钾对污染物去除率的提高并不明显, 因此在实际应用中

应选择合适的高锰酸钾和亚硫酸钠比例。

2.3 三价锰与活性蓝 4 的二级反应速率常数

三价锰会氧化苯产生苯酚, 由三价锰氧化苯产生苯酚的二级反应速率常数与三价锰利用率参数 ($k_2\theta$)^[16] 通过竞争动力学可获得三价锰与活性蓝 4 的二级反应速率常数。在三价锰氧化苯的体系中加入活性蓝 4, 由于活性蓝 4 的竞争作用, 用于氧化苯产生苯酚的三价锰减少, 因此产生的苯酚浓度降低, 通过计算苯酚生成量的减少可得出 Mn(III) 氧化活性蓝 4 的二级反应速率常数。在三价锰氧化苯的



注: 实验条件为 $c(\text{亚硫酸钠})_0 = 250 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{活性蓝4})_0 = 100 \mu\text{mol/L}$ 。

图6 不同高锰酸钾浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠降解活性蓝4的影响

Fig. 6 Influence of different $[\text{KMnO}_4]_0$ on degrading reactive blue 4 by $\text{KMnO}_4/\text{NaHSO}_3$

体系中, 三价锰的消耗速率如式(1)所示:

$$-\frac{dc(\text{Mn(III)})}{dt} = k_2 c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{苯}) + (\theta - 1) k_2 \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{苯}) \quad (1)$$

在三价锰氧化苯的体系中加入活性蓝4时, 三价锰的消耗速率如式(2)所示:

$$-\frac{dc(\text{Mn(III)})}{dt} = k_2 \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c[\text{苯}] + (\theta - 1) k_2 \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{苯}) + k_{\text{RB4}} \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{RB4}) \quad (2)$$

式中: k_2 为三价锰氧化苯产生苯酚的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$; $1/\theta$ 为用于氧化苯生成苯酚的三价锰占总的三价锰的比例; k_{RB4} 为三价锰氧化活性蓝4的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$; $c(\text{RB4})$ 为活性蓝4的浓度, $\mu\text{mol/L}$; $k_2 \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{苯})$ 为氧化苯产生苯酚消耗三价锰的速率; $(\theta - 1) k_2 \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{苯})$ 为副反应消耗三价锰的速率; $k_{\text{RB4}} \cdot c(\text{Mn(III)}) \cdot c(\text{RB4})$ 为活性蓝4消耗三价锰的速率。在不加入活性蓝4的条件下, 生成苯酚所消耗的三价锰 ($c(\text{Mn(III)})_{\text{B}}$) 占总 Mn(III) 的比例可用式(3)计算:

$$c(\text{Mn(III)})_{\text{B}} = \frac{c(\text{Mn(III)})_{\text{Tot}}}{\theta} \quad (3)$$

当加入活性蓝4时, 生成苯酚所消耗的三价锰 ($c(\text{Mn(III)})_{\text{RB4}}$) 如式(4)所示:

$$c(\text{Mn(III)})_{\text{RB4}} = \frac{k_2 c(\text{苯})}{\theta k_2 \cdot c(\text{苯}) + k_{\text{RB4}} \cdot c(\text{RB4})} \cdot c(\text{Mn(III)})_{\text{Tot}} \quad (4)$$

根据式(3)和式(4)推导得到式(5):

$$\frac{c(\text{Mn(III)})_{\text{B}}}{c(\text{Mn(III)})_{\text{RB4}}} = \frac{\theta k_2 \cdot c(\text{苯}) + k_{\text{RB4}} \cdot c(\text{RB4})}{\theta k_2 c(\text{苯})} = 1 + \frac{k_{\text{RB4}} \cdot c(\text{RB4})}{\theta k_2 \cdot c(\text{苯})} \quad (5)$$

据此, 可得式(6):

$$\frac{c(\text{苯酚})_{\text{B}}}{c(\text{苯酚})_{\text{RB4}}} = 1 + \frac{k_{\text{RB4}} \cdot c(\text{RB4})}{\theta k_2 \cdot c(\text{苯})} \quad (6)$$

式中: $c(\text{苯酚})_{\text{B}}$ 为不加活性蓝4时苯酚的生成量, $c(\text{苯酚})_{\text{RB4}}$ 为加入活性蓝4时苯酚的生成量。苯的初始浓度为 2.5 mmol/L , 反应过程中浓度基本保持恒定。活性蓝4在该体系中浓度变化小于20%, 反应过程中假设为常量, θk_2 采用文献[16]的数据。通过检测两种条件下苯酚的生成量, 可得到三价锰与活性蓝4的二级反应速率常数, 如表2所示。在 pH 为 $4.5 \sim 8.0$ 时, 三价锰氧化活性蓝4的二级反应速率常数大于 $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 进一步证明了三价锰的高活性。

比较表1与表2可知: 三价锰氧化活性蓝4的二级反应速率常数比高锰酸钾高3~4个数量级, 说明三价锰比高锰酸钾降解活性蓝4更加高效。较快的反应速率意味着更短的反应时间, 在实际应用中降解

表 2 不同 pH 条件下三价锰氧化活性蓝 4 的
二级反应速率常数

Table 2 Second-order rate constant of oxidation of
reactive-blue 4 by Mn(III) at different pH

| pH | $c(\text{苯酚})_{\text{B}} /$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $c(\text{苯酚})_{\text{RB4}} /$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $k_{\text{RB4}} /$ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) |
|-----|--|--|---|
| 4.5 | 9.80 ± 0.125 | 0.81 ± 0.089 | 4.646×10^7 |
| 5.0 | 10.32 ± 0.101 | 0.99 ± 0.005 | 9.610×10^6 |
| 5.5 | 11.61 ± 0.120 | 1.23 ± 0.048 | 5.327×10^6 |
| 6.0 | 11.22 ± 0.244 | 1.68 ± 0.071 | 1.920×10^6 |
| 6.5 | 10.42 ± 0.159 | 1.96 ± 0.126 | 2.237×10^6 |
| 7.0 | 8.28 ± 0.255 | 1.69 ± 0.140 | 2.534×10^6 |
| 7.5 | 3.74 ± 0.030 | 1.21 ± 0.076 | 3.361×10^6 |
| 8.0 | 1.88 ± 0.119 | 0.52 ± 0.109 | 5.090×10^6 |

注:实验条件为 $c(\text{高锰酸钾})_0 = 50 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{亚硫酸钠})_0 = 250 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{苯})_0 = 2.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{活性蓝4})_0 = 50 \mu\text{mol/L}$ 。

污染物速率快可缩短水力停留时间,减小反应池体积,甚至可用管式反应器代替反应池,节省基建投资,因此高锰酸钾/亚硫酸钠体系在处理活性染料废水中具有巨大的潜在应用价值。

3 结 论

1) 高锰酸钾/亚硫酸钠体系可在毫秒级时间尺度内降解活性蓝 4,其降解活性蓝 4 的表现速率远大于高锰酸钾。

2) 高锰酸钾/亚硫酸钠体系的最佳使用 pH 范围为酸性至中性。

3) 高锰酸钾和亚硫酸钠的浓度对高锰酸钾/亚硫酸钠体系降解活性蓝 4 的效率都有显著影响,过量的亚硫酸钠会还原产生三价锰,导致降解污染物的效率下降,过量的高锰酸钾会导致锰的浪费,因此合理的高锰酸钾、亚硫酸钠浓度对于实际应用中高锰酸钾/亚硫酸钠体系经济高效利用非常重要。

4) 通过竞争动力学得到了三价锰氧化活性蓝 4 的二级反应速率常数,三价锰氧化活性蓝 4 的二级反应速率常数比高锰酸钾氧化活性蓝 4 的二级反应速率常数高 3~4 个数量级,说明三价锰的活性远高于高锰酸钾。

参考文献

- [1] 王滨松,黄君礼,张杰. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ 系统氧化活性染料废水的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2004, 20(6): 691-695.
- [2] 王承涛,王琼,贺启环,等. 活性炭载体下二氧化氯催化氧化直接大红染料废水研究[J]. 染料与染色, 2006, 43(3): 49-52.

- [3] 党楠楠,蔡会武,朱金萌,等. 半焦催化臭氧氧化模拟酸性品红染料废水[J]. 水处理技术, 2013, 39(7): 39-41.
- [4] 蔡冬鸣,李圭白. 天然粉末二氧化锰处理染料废水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23(7): 62-65.
- [5] 蔡惠如,高从. 纳滤技术治理染料废水的尝试[J]. 环境工程, 2002, 20(1): 24-25.
- [6] 周启宏. 复配混凝剂处理染料废水的研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(12): 103-105.
- [7] 汪晓军,林德贤,顾晓扬,等. 臭氧-曝气生物滤池处理酸性玫瑰红染料废水[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(7): 43-46.
- [8] 张静. Ru^{III} 催化 KMnO_4 氧化去除水中新兴微污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [9] Jiang J, Pang S, Ma J. Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): Importance of ligands and in situ formed manganese oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(21): 8326-8331.
- [10] Hu L, Martin H, Arcebut O, et al. Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI): Reaction kinetics and mechanism[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 509-515.
- [11] Liang H, Yang Y, Gong W, et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system[J]. Desalination, 2008, 222(1): 74-80.
- [12] Dong H, Guan X, Lo I. Fate of As(V)-treated nano zero-valent iron: Determination of arsenic desorption potential under varying environmental conditions by phosphate extraction[J]. Water Research, 2012, 46(13): 4071-4080.
- [13] Guan X, Dong H, Ma J, et al. Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As(III) removal in KMnO_4 -Fe(II) process[J]. Water Research, 2009, 43(15): 3891-3899.
- [14] Guan X, Dong H, Ma J, et al. Removal of arsenic from water: Effect of calcium ions on As(III) removal in the KMnO_4 -Fe(II) process[J]. Water Research, 2009, 43(20): 5119-5128.
- [15] Sun B, Guan X, Fang J, et al. Activation of manganese oxidants with bisulfite for enhanced oxidation of organic contaminants: The involvement of Mn(III) [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(20): 12414-12421.
- [16] Sun B, Dong H, He D, et al. Modeling the kinetics of contaminants oxidation and the generation of manganese(III) in the permanganate/bisulfite process [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(3): 1473-1482.

第一作者: 马尚辰(1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为亚硫酸钠活化高锰酸钾技术的机理. 1510373@ tongji. edu. cn
通信作者: 孙波(1983-), 男, 博士, 助理教授, 主要研究方向为高锰酸钾在水处理领域的应用, 以及亚硫酸钠活化高锰酸钾的研究. sunbo880628@163. com