

水体中 δ - MnO_2 表面质子交换规律及影响因素^{*}

毕 峰¹ 朱丽珺^{2**} 张金池¹ 杨 聪¹ 钱洁尘¹ 孙瑞健¹

(1. 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京, 210037; 2. 南京林业大学理学院, 南京, 210037)

摘 要 系统研究了水热合成的 δ - MnO_2 在不同环境影响因素条件下质子交换的规律与机理. 研究表明, 在电解质 (NaCl) 溶液中, δ - MnO_2 对水体中 H^+ 有吸附作用, 且吸附量与电解质浓度呈负相关, 电解质阴离子对 H^+ 的交换作用影响小, Mg^{2+} 因可形成二齿螯合物而比 Na^+ 释放更多 H^+ ; 温度对 H^+ 的交换影响也小; pH 初始值能影响 δ - MnO_2 的表面结构, 使表面质子解离, 酸性条件下对 H^+ 的吸附大于释放作用, 碱性条件时则释放大于吸附作用; 络合剂 EDTA 和 NTA 存在时对 δ - MnO_2 表面吸附 H^+ 有利, 络合剂浓度达到一定值时, δ - MnO_2 对 H^+ 吸附量趋于定值; 重金属离子 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 及 Co^{2+} 与 δ - MnO_2 发生作用的机理不同, 对 H^+ 的交换过程影响也不同.

关键词 δ - MnO_2 , 质子交换, 影响因素.

锰化合物用于净水始于 19 世纪末和 20 世纪初, 作为催化剂用于地下水除铁和除锰. 我国于 20 世纪 60 年代大规模使用天然锰矿砂除铁^[1], 锰氧化物已作为常见的高效且低廉污水处理剂. 其中二氧化锰是最常见、最重要的锰氧化物, 研究较多的二氧化锰有 α 、 β 、 γ 、 δ 等多种晶形^[2,3]. δ - MnO_2 具有较低的零点电荷、巨大的比表面积、空隙率高、粒径小、吸附活性高、结晶性能差、氧化及催化活性高等特点, 因而 δ - MnO_2 对重金属的吸附效果明显优于其它晶型^[4-6]. 近年来, 许多环境学家对 δ - MnO_2 表面性质和吸附性能进行了深入的研究, 有文献报道^[7,8], δ - MnO_2 对重金属的吸附过程中会释放出氢离子, 但对于 δ - MnO_2 表面质子交换过程却研究得很少^[9].

本文研究了不同的环境因素对 δ - MnO_2 表面质子交换过程的影响, 探讨了质子交换过程的规律和机理. 为研究 δ - MnO_2 自身表面化学性质和水处理吸附应用提供理论参考.

1 材料与方 法

1.1 实验仪器和材料

实验仪器 DX-2000 型 X 射线衍射仪 (丹东方圆仪器有限公司); Agilent3510 型原子吸收分光光度计 (美国安捷伦公司); PHS-2C 型酸度计 (上海大中分析仪器厂); BRUKER 红外光谱分析仪 (德国 BRUKER 光谱仪器公司); TG209F1 型热重分析仪 (德国耐驰仪器公司).

实验所用化学试剂均为分析纯, δ - MnO_2 由本实验室采用水热法合成^[4], 所有实验用水为超纯水.

1.2 实验方法

1.2.1 δ - MnO_2 的表征

用 DX-2000 型 X 射线衍射仪对样品进行晶型结构分析; BRUKER 红外光谱分析仪以溴化钾压片法测定红外光谱; 热分析在 TG209F1 型热重分析仪上以 N_2 为吹扫气和保护气测定; 快速电位滴定法测定零点电位 (ZPC).

1.2.2 电解质浓度对 δ - MnO_2 表面质子交换的影响

精确称取 8 份 0.1 g δ - MnO_2 于 50 mL 离心管中, 分别加入 NaCl 溶液, 使浓度分别为 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.3、0.5、1.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入适量超纯水, 以 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调

2011 年 12 月 6 日收稿.

^{*} 国家林业局“948”项目 (2008-4-40); 江苏高校优势学科建设工程资助项目资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: lxyzlj@njfu.edu.cn

节 pH 值为 6.00 ± 0.05 , 并使最终体积为 30 mL. 恒温 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 振荡 24 h, 以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心分离, 静置, 固液分离后保留滤液测 pH 值, 平行测定 3 次取平均值.

1.2.3 混合电解质对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子交换的影响

精确称取 3 份 0.1 g $\delta\text{-MnO}_2$ 于离心管中, 移取相应溶液, 使体系中分别为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl + $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl + $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 3 组电解质溶液, 以下操作同 1.2.2.

1.2.4 水体初始 pH 值的影响

精确称取 11 份 0.1 g 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 于 50 mL 离心管中, 加 NaCl 使最终浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节体系 pH 值分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0, 并使溶液最终体积为 30 mL. 以下操作同 1.2.2.

1.2.5 反应温度的影响

精确称取 7 份 0.1 g $\delta\text{-MnO}_2$ 于 50 mL 离心管中, 加 NaCl 使最终浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 值为 6.00 ± 0.05 , 并使溶液最终体积为 30 mL. 分别于 15°C 、 20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C 、 50°C 温度下恒温振荡 24 h, 以下操作同 1.2.2.

1.2.6 络合剂的影响

精确称取 8 份 0.1 g $\delta\text{-MnO}_2$ 于 50 mL 离心管中, 加 NaCl 使最终浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入一定量的乙二胺四乙酸(EDTA)和氨三乙酸(NTA)溶液, 使体系中 EDTA 浓度为 1、5、10、30、50、80、200、250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NTA 浓度为 0.5、5、10、30、50、100、200、250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 值为 6.00 ± 0.05 , 最终体积为 30 mL. 以下操作同 1.2.2.

1.2.7 重金属离子的影响

精确称取 8 份 0.1 g $\delta\text{-MnO}_2$ 于 50 mL 离心管中, 加 NaCl 使最终浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 移取一定量的 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 溶液, 浓度分别为 5、10、30、50、80、120、150、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 值为 6.00 ± 0.05 , 最终体积为 30 mL. 以下操作同 1.2.2.

2 结果与讨论

2.1 $\delta\text{-MnO}_2$ 表征及表面结构分析

在 Cu 靶、管压 40 kV、管电流 30 mA, 扫描速度 $0.03^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度 10° — 70° 条件下, 对水热合成法得到的 $\delta\text{-MnO}_2$ 作 X 衍射分析(图 1). 图谱与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的标准图^[10] 对比基本一致, 在 12.5° 、 25.0° 、 37.2° 处有明显的衍射峰, 峰强度分别为 1008、537、432, 计算得出其结晶度(34.62%)较差, 层间距为 0.72 nm, 与文献值一致(0.7 nm 左右)^[11].

$\delta\text{-MnO}_2$ 红外光谱图见图 2, 波数为 505 cm^{-1} (指纹区) 附近出现的 O—Mn—O 的特征伸缩振动峰, 证实了 MnO_2 晶胞的存在; 波数于 3500 cm^{-1} 左右宽泛的吸收带和 1624 cm^{-1} 附近出现的峰分别对应 H—O—H 键的伸缩振动和弯曲振动谱带; 这些峰的出现证明了二氧化锰晶胞内含有结晶水, 说明本实验合成的样品可以提供较多活性强的吸附位.

快速电位滴定法^[12] 测定样品的等电点(ZPC), 如图 3 显示, 两条滴定曲线的交点对应的 pH 值即为该样品的 ZPC(即为图中两曲线交点 $\text{pH} = 1.77$). 证明了本实验室合成的 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有较低的零点电荷, 与文献报道值($\text{ZPC} = 1.3$ — 1.8)一致^[13].

样品的热分析在 NETZSCH 公司的 TG209F1 型热重分析仪上测试, N_2 流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 测量范围 23°C — 700°C . 图 4 是 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 TG/DTA 曲线. 在 TG 曲线上, 从室温到 300°C 有明显的失重, 失重量是总重量的 12.50%. 在 DTA 曲线上, 室温与 200°C 之间有一尖锐吸热峰. 结合 TG 与 DTA 曲线得出, 23°C 到 300°C 的失重为 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面吸附水与层间水的脱附过程, 证明本样品能提供大量表面羟基和层间水, 300°C 之后的少量失重(2.87%)为脱氧过程.

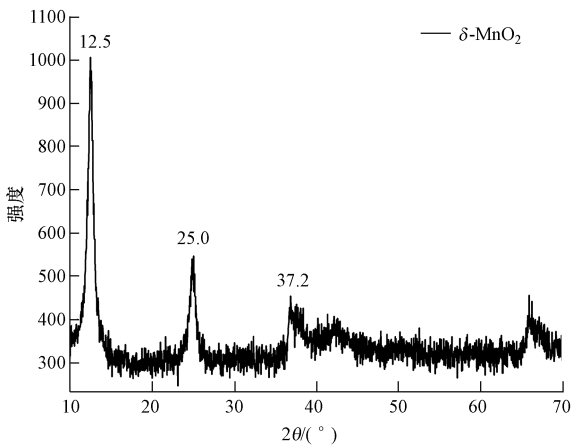


图 1 δ - MnO_2 X 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern for the δ - MnO_2 solid

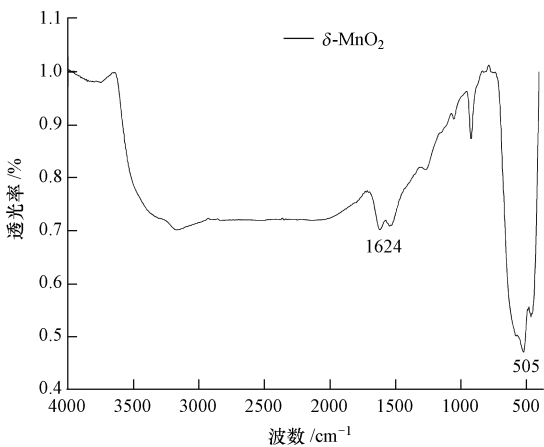


图 2 δ - MnO_2 红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra for the δ - MnO_2 solid

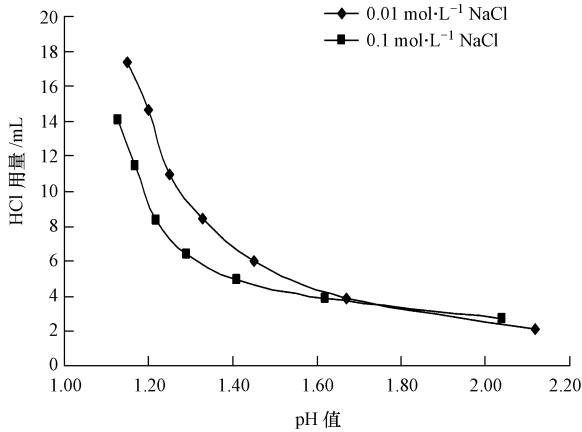


图 3 δ - MnO_2 零点电位图

Fig. 3 Zero Point of Charge for the δ - MnO_2 solid

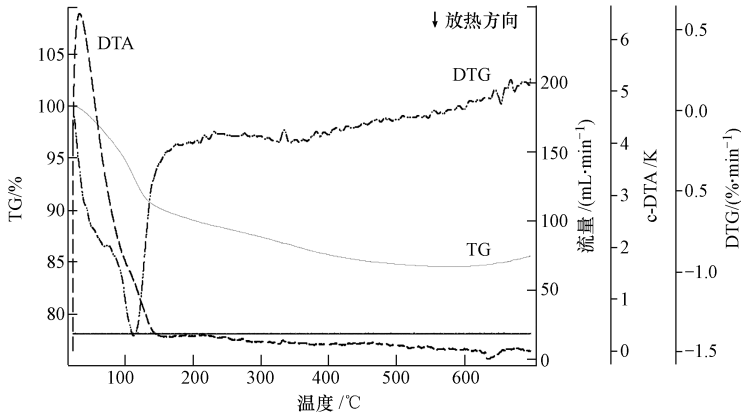


图 4 δ - MnO_2 的 TG/DTA 曲线

Fig. 4 TG/DTA curves of δ - MnO_2 solid

2.2 电解质浓度对 δ - MnO_2 表面质子交换的影响

根据前期实验,反应时间设置为 24 h,反应体系达到平衡状态. 图 5 为电解质浓度对 δ - MnO_2 表面质子交换的影响,由图 5 可见, ΔpH 值均为正值,说明 δ - MnO_2 对 H^+ 的吸附作用大于对其释放作用,在 NaCl 浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附作用最强($\Delta\text{pH}=1.14$),随后即快速下降. 当浓度大于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时

ΔpH 下降趋势变缓,释放作用逐渐增强.可见电解质浓度在小于 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内能抑制 H^{+} 的释放,大于 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,电解质浓度增加会促进 H^{+} 的释放.这可能的原因是具有较大水化半径的碱金属 Na^{+} 与 MnO_2 主要发生静电吸附,吸附自由能为 MnO_2 与阳离子之间的库伦作用能,即发生离子交换作用^[14]. $\delta\text{-MnO}_2$ 表面含有羟基,表面会部分附着水中 H^{+} 离子,导致 pH 的改变为正,当电解质浓度增加时, Na^{+} 与 H^{+} 竞争吸附,逐步释放出一部分 H^{+} ,导致 pH 的改变越来越小.

2.3 不同电解质对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子交换的影响

不同电解质选取废水中常见的 NaCl 、 MgCl_2 和 Na_2SO_4 .如图 6 所见,在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}+0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中,水体 ΔpH 变化相似,可推测电解质中不同的阴离子对 H^{+} 的环境行为影响很小.而在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}+0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MgCl}_2$ 中, ΔpH 值要比其它两组电解质溶液小很多,这可能是因为二价阳离子 Mg^{2+} 通常通过与二齿表面基团反应形成二齿螯合物而被吸附,其吸附力强于 Na^{+} ,不仅能置换出更多的 H^{+} (反应式 (1)),还能部分交换出 Na^{+} ^[15] (反应式 (2)).所以在含有 Mg^{2+} 电解质溶液中,释放了更多的 H^{+} 而使 ΔpH 值更小.表明阳离子对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面 H^{+} 释放的影响较大,阴离子的影响则相对较小.

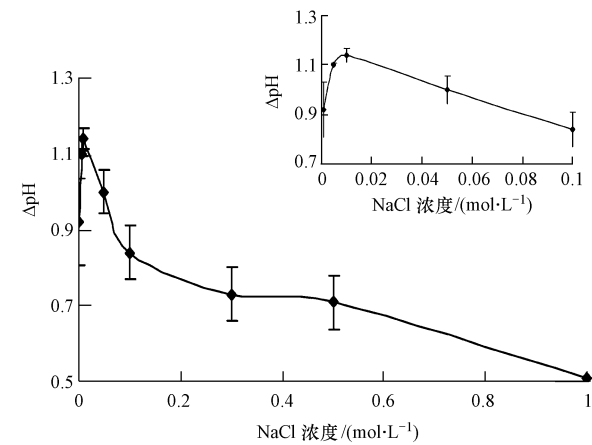


图 5 电解质浓度对 pH 改变值的影响
Fig.5 Effect of electrolyte solutions on the proton exchange

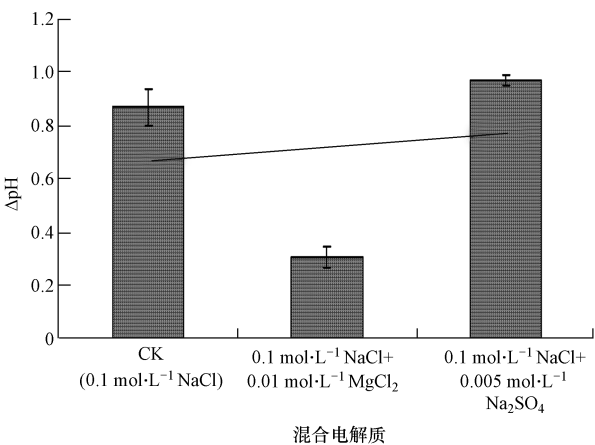
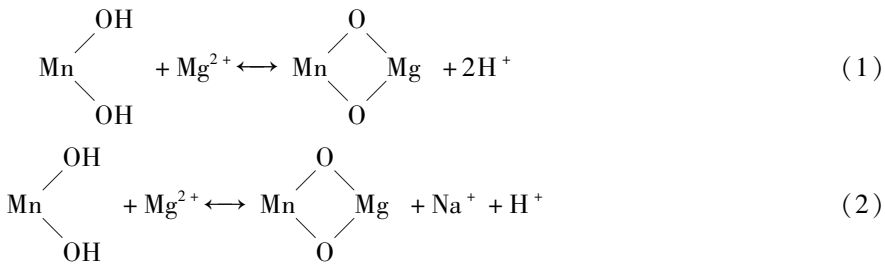


图 6 不同电解质对 pH 改变的影响
Fig.6 Proton exchange of $\delta\text{-MnO}_2$ in different electrolyte solutions



2.4 水体初始 pH 值对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子交换的影响

图 7 为不同 pH 初始值对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子交换的影响.水体 pH 值会影响 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面结构,当 $\text{pH} < \text{ZPC}(1.77)$ 时, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子化表现为 $\text{Mn}-\text{OH}_2^{+}$,自身发生质子解离: $\text{Mn}-\text{OH}_2^{+} \leftrightarrow \text{Mn}-\text{OH} + \text{H}^{+}$.表现为 ΔpH 急剧降低,即在 $\text{pH} < 2$ 范围内,随 pH 初始值的增大自身解离出的 H^{+} 越多,吸附的 H^{+} 较少.当在 pH 大于 ZPC 的酸性溶液时, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面主要为 $\text{Mn}-\text{OH}$ 结构,部分羟基发生解离: $\text{Mn}-\text{OH} \leftrightarrow \text{Mn}-\text{O}^{-} + \text{H}^{+}$,表面羟基的数量不断减少^[16].图中 ΔpH 均为正值,且随着 pH 的增大而逐渐变大,说明反应达到平衡时 $\delta\text{-MnO}_2$ 吸附的 H^{+} 总量大于其释放的 H^{+} 量, $\delta\text{-MnO}_2$ 对 H^{+} 的吸附作用逐渐增强,在 $\text{pH} = 6.0$ 时达到最强,此时 $\Delta\text{pH} = 0.64$. pH 值大于 6.0 , $\delta\text{-MnO}_2$ 表面释放 H^{+} 的作用逐渐增强,直至碱性介质, ΔpH 出现了负值, H^{+} 的释放占了主导.

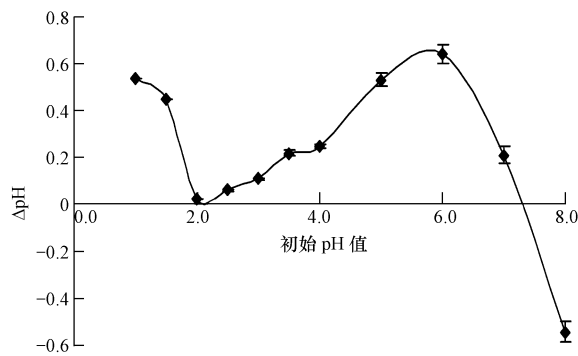


图 7 初始 pH 值对 pH 改变的影响

Fig. 7 Proton exchange of $\delta\text{-MnO}_2$ as a function of initial pH

2.5 温度对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子交换的影响

随着反应温度的升高, ΔpH 值呈先上升后下降的趋势(图 8), 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值, 总体变化值较小. 原因是: 一方面, 温度升高会促进氧化锰表面 -OH 解离, 使 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面所带负电荷增加, 同时温度升高会使双电层压缩, 从而使背景电解质溶液中的 Na^+ 更易吸附到 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面, 交换出更多的 H^+ ; 另一方面, 高温可促进吸附反应的进行. 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面对 H^+ 的释放量达到最小, 吸附量达到最大. 在实验条件下, 反应达到平衡时 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 H^+ 总体是吸附大于释放.

2.6 络合剂对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子交换的影响

选择废水中常见的络合剂 EDTA 和 NTA, 在 $\text{pH}=6$ 条件下研究体系质子的变化. 由图 9 可见, 水体的 ΔpH 值均随着 EDTA 和 NTA 浓度的增加而变大, 而且两种络合剂对 H^+ 的影响趋势几乎一致, ΔpH 变化量大于本实验所选取的其它影响因素. 可能存在两种原因: 一是在实验 pH 条件下, EDTA 和 NTA 均以 HY^{3-} 和 HT^{2-} 形式存在, 它们可部分吸收 H^+ 而改变 pH 值; 二是 $\delta\text{-MnO}_2$ 可与配位剂发生氧化反应^[17], 改变溶液中 H^+ 的量. 综合两方面因素, 在达平衡时, 总体 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 H^+ 的吸附大于释放作用.

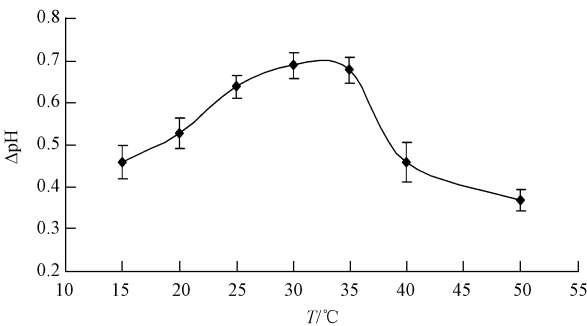


图 8 温度对 pH 改变的影响

Fig. 8 Effect of temperatures on the proton exchange

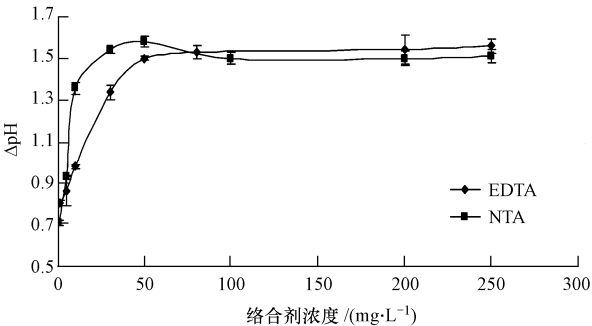


图 9 络合剂对 pH 改变的影响

Fig. 9 Effect of chelating agents on the proton exchange

2.7 重金属离子对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子变化的影响

由于重金属对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面质子变化的影响相对复杂, 考虑离子交换、氧化反应及同晶替代等过程, 选择废水中存在的 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 3 种离子研究综合反应过程中质子变化的规律. 由图 10 可知, 3 种重金属离子对质子变化的影响不尽相同, 各代表 1 种机制.

前期研究表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 Pb^{2+} 的亲合力很强, 吸附量很大^[4]. 在 $\text{Pb}^{2+} < 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta\text{-MnO}_2$ 对 H^+ 吸附大于释放作用, ΔpH 值为正, 初始浓度大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 释放作用大于吸附作用, 直至浓度大于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ΔpH 值变为负值, 且曲线变化较为平缓, 说明此时 Pb^{2+} 主要与 H^+ 发生交换反应直至达到平衡. 原因可能是 Pb^{2+} 主要被层状锰矿吸附在八面体空穴的上下方, 形成三角共齿配位^[15], 吸附 Pb^{2+} 过程释放的 H^+ 有可能是来源于空穴处结合的羟基.

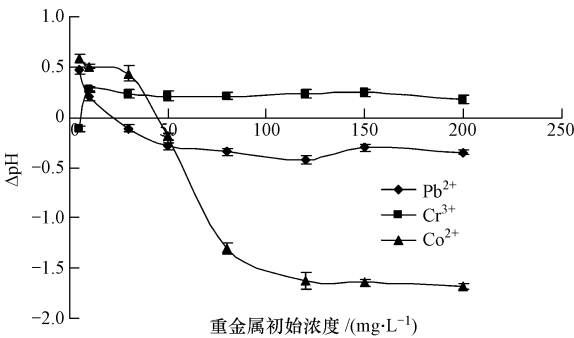
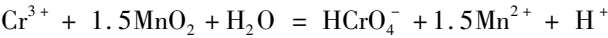


图 10 重金属离子对 pH 改变的影响
Fig. 10 Effect of heavy metal ions on the proton exchange

在 Cr^{3+} 浓度小于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ΔpH 值呈上升趋势, 当浓度大于 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ΔpH 值缓慢下降趋于平衡. Cr^{3+} 能与 MnO_2 发生氧化还原反应, 其过程是: ① $\text{Cr}(\text{III})$ 先吸附到 MnO_2 颗粒表面或内部活性位点上; ② $\text{Cr}(\text{III})$ 电子转移到 MnO_2 上, $\text{Cr}(\text{III})$ 转变为 $\text{Cr}(\text{VI})$; ③ $\text{Cr}(\text{VI})$ 以阴离子形式存在, MnO_2 对它吸附能力降低, $\text{Cr}(\text{VI})$ 从表面解吸下来^[18]. 发生的反应如下:



有文献表明, 吸附在 MnO_2 表面的 $\text{Cr}(\text{III})$ 进入了 $[\text{MnO}_6]$ 八面体空穴, 并在空穴中进行电子转移^[19]. MnO_2 在氧化 $\text{Cr}(\text{III})$ 时生成了 $\text{Mn}(\text{III})$ 、 $\text{Cr}(\text{IV})$ 和 $\text{Cr}(\text{V})$, 反应中的 $\text{Mn}(\text{IV})$ 还原分两步, 先生成 $\text{Mn}(\text{III})$, 后生成 $\text{Mn}(\text{II})$; $\text{Cr}(\text{III})$ 的氧化分为 3 步, 每步转移一个电子, 最后生成 $\text{Cr}(\text{VI})$ 进入溶液^[20]. 在 Cr^{3+} 初始浓度较低时, 平衡液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 占优势^[21], 主要发生氧化还原反应, 因而释放较多的 H^+ , ΔpH 值为负; 当 Cr^{3+} 初始浓度较高时, 在 $\text{pH}=6$ 的条件下, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面主要为负电荷, 对 $\text{Cr}(\text{III})$ 正离子的吸附增强, 氧化还原反应受到抑制. 同时在此 pH 值条件下, 部分 Cr^{3+} 形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面形成包覆, 阻碍反应进行, 使 H^+ 释放量趋于平衡, 不再随初始浓度的增加而增加.

与上两个离子不同, Co^{2+} 因能与 $\delta\text{-MnO}_2$ 发生特殊的“同晶替代”而被吸附. 从图 10 可见, Co^{2+} 初始浓度大于 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ΔpH 变化为负, 即 H^+ 释放作用大于 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 H^+ 的吸附作用, 说明 Co^{2+} 在初始浓度较高时, 除了以“同晶替代”形式被 $\delta\text{-MnO}_2$ 固定外, 还有更多的 Co^{2+} 以与 H^+ 交换的形式被吸附, 且在 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时吸附达到饱和, 不再释放出 H^+ . 有文献表明, 水体中的 Co^{2+} 可通过与 MnO_2 表面的 H^+ 交换、与 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的交换、及与 Mn^{4+} “同晶替代”而被固定, 然后逐渐被 MnO_2 结构中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 氧化为 Co^{3+} . 这种氧化反应只有在 MnO_2 的表面才会进行^[22]. 在 MnO_2 晶型里, 共棱的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体的空穴存在生成的 $\text{Co}(\text{III})$ ^[23].

3 结论

- (1) 在 NaCl 电解质溶液中, 反应平衡时 $\delta\text{-MnO}_2$ 对水体中 H^+ 吸附作用大于释放作用, 且吸附量与电解质浓度呈负相关, Mg^{2+} 可形成二齿螯合物而释放更多 H^+ , 对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面 H^+ 交换的影响较大.
- (2) 温度对 H^+ 交换的影响相对较小. 水体 pH 值影响 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面结构, pH 初始值与 ZPC 的关系决定对 H^+ 吸附和释放作用的强弱. 酸性条件下表面质子解离, 吸附作用大于释放作用; 碱性条件反之.
- (3) 络合剂引起的 ΔpH 变化量大于本实验所选取的其它影响因素. EDTA 和 NTA 两种络合剂对 ΔpH 变化趋势的影响几乎一致, 络合剂存在时对 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面吸附 H^+ 有利, 且浓度达到一定值时, $\delta\text{-MnO}_2$ 对 H^+ 吸附量趋于定值.
- (4) 重金属离子因与 $\delta\text{-MnO}_2$ 发生反应的机理不同, 对 H^+ 的影响机制也不相同. Pb^{2+} 在较低初始浓度 ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时即达到平衡, 对 H^+ 的释放量大于吸附量, 主要属于离子交换; Cr^{3+} 在较低初始浓度时主要进行氧化还原反应而释放 H^+ , 浓度较高时形成沉淀使 H^+ 释放量降低并趋于平衡; Co^{2+} 因同时发生同晶替代和交换反应而释放更多的 H^+ .

参 考 文 献

[1] 李奎白,杨艳玲,李星,等. 锰化合物净水技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2006

[2] 冯雄汉. 几种常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质[D]. 武汉:华中农业大学博士研究生学位论文,2003

[3] 王莉. 新型锰氧化物的制备及表征[D]. 广州:华南师范大学硕士学位论文,2007

[4] 朱丽珺,张金池,宰德欣,等. 水热法合成 $\delta\text{-MnO}_2$ 及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用[J]. 安全与环境学报,2007,7(4):20-22

[5] 董长勋,潘根兴,兰叶青. 溶液 pH 和吸附离子对水相中 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化 Cr(III) 的影响研究[J]. 生态环境,2006,15(1):27-31

[6] 陈英旭,朱祖祥,何增耀. 环境中氧化锰对 Cr(III) 氧化机理的研究[J]. 环境科学学报,1993,13(1):45-50

[7] 赵巍,刘凡,冯雄汉,等. 水钠锰矿吸附 Pb^{2+} 亚结构变化的红外光谱研究[J]. 地球化学,2011,40(1):99-107

[8] Sukriti B K, Sushree S T. Adsorption of Co, Ni, Cu, and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004,269:1-10

[9] Murray J W. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1975,39:505-519

[10] Wang X, Li Y D. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide Nanowires/Nanrods[J]. Chem Eur J,2003,9:302-306

[11] 张启卫,钟建生,黄行康,等. $\delta\text{-MnO}_2$ 的制备与性能[J]. 应用化学,2005,22(8):908-911

[12] Laverdiere M R, Weaver R M. Charge Characteristic of spodic horizons[J]. Soil Sci Soc Am J,1977,41:505-510

[13] Balistrieri L S, Murray J W. The surface chemistry of $\delta\text{-MnO}_2$ in major ion seawater[J]. Geochim Cosmochim Acta,1982,46:1041-1052

[14] Mckenzie R M. Proton release during adsorption of heavy metal ions by a hydrous manganese dioxide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979,43:1855-1857

[15] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide [J]. Environ Sci Technol, 2005,39(2):569-576

[16] 蔡冬鸣,任南琪. 酸改性 $\delta\text{-MnO}_2$ 去除水中染料的特性和机理[J]. 环境化学,2007,26(2):171-174

[17] Dai Runan, Yu Changyuan, Sun Rui, et al. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite) [J]. Chemosphere,2009,76:536-541

[18] Peter S N, Robert J Z. Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on $\delta\text{-MnO}_2$ [J]. Environ Sci Technol, 2000,34:3363-336

[19] Maneeau A, Charlet L. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface[J]. J Colloid interf Sci, 1992, 148:425-442

[20] Banerjee D, Nesbitt H W. Oxidation of aqueous Cr(III) at brines site surface: constraints on reaction mechanism[J]. Geochimimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63:1671-1687

[21] 王强,刘双营,黄玉明,等. 水钠锰矿对 Cr(III) 离子的吸附解吸及氧化行为[J]. 土壤学报,2010,1(47):64-70

[22] Murray J W. The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1979,43:781-787

[23] Burns R G. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides [J]. Geochimimica et Cosmochimica Acta,1976,40:95-102

Laws and influence factors of surface proton exchange of $\delta\text{-MnO}_2$ in water

BI Feng¹ ZHU Lijun^{2*} ZHANG Jinch¹ YANG Cong¹ QIAN Jiechen¹ SUN Ruijian¹

(1. College of Forest Resources and Environment; 2. College of Sciences, Nanjing Forestry University, Nanjing, 210037, China)

ABSTRACT

The surface proton exchange processes of hydrous manganese dioxide ($\delta\text{-MnO}_2$) in water were systematically investigated under different environmental factors. Results showed $\delta\text{-MnO}_2$ mainly had adsorption effect on the hydrogen ions from electrolyte solutions and the amounts of adsorbed H^+ decreased with ionic strength increasing. In addition, cations have more effect on the proton exchange than anions in different electrolytes. Mg^{2+} which could form a bidentate complex on the surface of $\delta\text{-MnO}_2$ released more H^+ than Na^+ . Environmental temperature had little effect on the proton exchange, while the initial value of pH affect the surface charge of $\delta\text{-MnO}_2$. The sum of adsorption protons was more than that of release, which was opposite in alkaline conditions. The presence of chelating agents of EDTA and NTA could promote the adsorption of the H^+ on $\delta\text{-MnO}_2$, and the adsorption amounts reached a maximum at a certain value then remained steady. There were different mechanisms of the adsorption of heavy metals (Pb^{2+} , Cr^{3+} and Co^{2+}) on $\delta\text{-MnO}_2$, which had different influence on the surface proton exchange on $\delta\text{-MnO}_2$.

Keywords: $\delta\text{-MnO}_2$, surface proton exchange, influence factors.