水合二氧化锰界面特性及其除污染效能*

刘锐平[1] 杨艳玲[2] 夏圣骥[1] 何文杰[3] 韩宏大[3] 李圭白[1]

(1 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150090; 2 北京工业大学建筑工程学院, 北京, 100022;
3 天津市自来水集团有限公司, 天津, 300040)

摘 要 研究了水合二氧化锰 (δMnO_2) 的界面特性及其吸附性能. 考察了 δMnO_2的比表面积、粒径分布、表面官能团及 ζ电位; 探讨了 δMnO_2对水中亚砷酸盐及腐殖酸的吸附去除效能. 结果表明: δMnO_2的比表面积为 117.4 $m^2 \cdot g^{-1}$, 体积平均粒径为 0.11 μm; δMnO_2表面具有丰富的表面羟基 (Mn-OH); 随着 pH值由 1.9升高至 10.7, δMnO_2的 ζ电位由 +22.7 mV降低至 -53.5 mV, 其零电荷点在 pH3.0附近. δMnO_2对亚砷酸盐 (As(III))及腐殖酸 (HA)均表现出优良的吸附去除效能, 其单位 δMnO_2质量的最大吸附量分别为 137 μg As(III)·mg^{-1} δMnO_2和 1.01 mg TOC·mg^{-1} δMnO_2. 亚砷酸盐与腐殖酸共存时, 腐殖酸的存在使得亚砷酸盐的去除率下降 10%—28%; 而亚砷酸盐对腐殖酸的去除无明显影响.

关键词 水合 MnO_2 (s), 界面性质, 亚砷酸盐, 腐殖酸, 吸附

水合二氧化锰 (δMnO_2) 是饮用水处理中常见的颗粒氧化物. 由于颗粒物界面性质对其转化迁移及环境功能有重要影响[1], 因此, 有必要对 δMnO_2界面特性进行表征, 以期对其应用提供理论依据.

亚砷酸盐常见于地下水中, 长期饮用高砷水与皮肤癌等发病率升高存在直接正相关关系[2]; 腐殖酸是重要的消毒副产物前质, 对消毒副产物的生成有重要影响[3]. 上述两种污染物分别作为水中无机物及有机物的代表, 必须尽可能去除以保障饮用水的化学安全性.

本文利用多种界面表征手段系统对比了 δMnO_2与 βMnO_2界面性质, 在此基础上考察了 δMnO_2对水中亚砷酸盐及腐殖酸的去除效能.

1 实验部分

1.1 实验方法

固体腐殖酸 (化学纯, 天津) 溶于强碱溶液, 经搅拌、超声破碎、恒温 (4℃) 避光静置数月, 并经 0.45 μm醋酸纤维膜过滤后得到腐殖酸储备液. $NaAsO_2$储备液每十天配制一次.

除污染实验在恒温空气浴摇床中进行 (转速 100 r·min^{-1}, 温度 20 ±1℃), 反应时间为 60 min. 体系中投加 1.0 mmol·l^{-1} $NaHCO_3$及 1.0 mmol·l^{-1} $Ca(NO_3)_2$以模拟天然水中的碱度及硬度. 利用 NaOH及 HCl进行 pH调节. 亚砷酸盐及腐殖酸均为预先投加.

1.2 分析与表征

样品经 0.20 μm滤膜过滤后砷浓度采用硼氢化钾还原-原子荧光分光光度法由 AF-610A型原子荧光分光光度计 (北京瑞利) 测定. 总有机碳 (TOC) 样品经 0.45 μm滤膜过滤后采用紫外-过硫酸盐氧化法由 Phoenix 8000型总有机碳分析仪 (Tekmar Dohrmann Co.) 测定. 每测定 10个样品即对上述仪器进行单点校正.

ζ电位由 Zetasizer 2000型 ζ电位分析仪 (Malvern Co.) 平行测定三次而得. 粒径分布由 Lasersizer 2000型激光粒度分析仪 (Malvern Co.) 测得. 样品测定前未作进一步前处理.

FTIR光谱采用溴化钾压片法由 Spectrum GX型 FT-NIR傅立叶红外/拉曼光谱分析仪 (Perkin-Elmer Co.) 测得. δMnO_2测定前经去离子水清洗数次, 并离心分离、冷冻干燥. βMnO_2未作前处理.

比表面积由 ASAP 2000型比表面测定仪 (Micromeritics Co.) 利用高纯 N_2吸附-解析特性测得.

2004年 7月 1日收稿.

*国家 863计划重大科技专项课题 (2002AA601140).

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

δMnO_2测定前经去离子水清洗数次，离心分离、冷冻干燥；之后经丙酮脱水并再次冷冻干燥[4]. βMnO_2表征前均未作前处理.

2　结果与讨论

2.1　界面特性表征

2.1.1　颗粒的粒径分布和比表面积

对 δMnO_2与 βMnO_2粒径分布的测定结果表明，δMnO_2颗粒的粒径远低于 βMnO_2. 99%以上的 δMnO_2颗粒粒径小于 0.50μm，体积平均粒径为 0.11 μm；而 97%以上的 βMnO_2粒径大于 0.50 μm，体积平均粒径为 26.24 μm. 此外，比表面积的测定表明，δMnO_2的比表面积 ($117.4\ m^2 \cdot g^{-1}$) 远高于 βMnO_2 ($29.3\ m^2 \cdot g^{-1}$)，这与粒径分布的结果是一致的. δMnO_2颗粒粒径小而比表面积大，能提供更多吸附位，具有更为优越的吸附污染物的潜力.

2.1.2　表面官能团

δMnO_2与 βMnO_2在波数 505 cm^{-1}附近均出现的 O—Mn—O的特征伸缩振动峰，证实了 MnO_2晶胞的存在. 对比二者的 FTIR光谱 (图 1)，结果表明：对于 δMnO_2，波数 3600—3000 cm^{-1}范围内出现的典型吸收谱带为水分子 H—O—H键的伸缩振动及羟基吸收带，而 1624 cm^{-1}处的吸收峰则对应 H—O—H键的弯曲振动，这些峰同时出现是表面含有结合水的直接证据；此外，波数在 1200 cm^{-1}以下 (1034 cm^{-1}附近) 出现了明显强吸收，这对应着水合金属氧化物 δMnO_2的表面羟基 Mn—OH[4]. 对于 βMnO_2的 FTIR光谱，官能团区 (4000—1300 cm^{-1}) 无明显吸收峰，表明其表面不存在活性官能基团. 因此，δMnO_2相对于 βMnO_2不仅具有更多的吸附位，而且吸附位活性也更强.

2.1.3　表面电荷特性

金属氧化物的表面电荷特性决定了界面反应的类型及其与水中污染物的相互作用力. 本研究考察了纯水体系及模拟天然水体系中 δMnO_2的表面电荷特性.

图 2给出了不同条件下 δMnO_2的 ζ电位随 pH值的变化规律. 结果表明，纯水体系中，随着 pH值由 1.9升高至 10.7，δMnO_2的 ζ电位由 +22.7 mV降低至 -53.5 mV，其零电荷点在 pH3.0附近，这与前人的研究结果是一致的[5]. 中性 pH值条件下 δMnO_2表现出电负性，这将抑制电负性的污染物在其表面的吸附. 另一方面，模拟天然水体系存在 $1.0\ mmol \cdot l^{-1}\ Ca^{2+}$时，$\delta MnO_2$的 ζ电位显著升高，在中性 pH范围 ζ电位为正值 (图 2)，利于水中电负性污染物的吸附. 事实上，Yao等人发现，Ca^{2+}和 Mg^{2+}等阳离子能明显促进 δMnO_2对电负性磷酸盐的吸附[6].

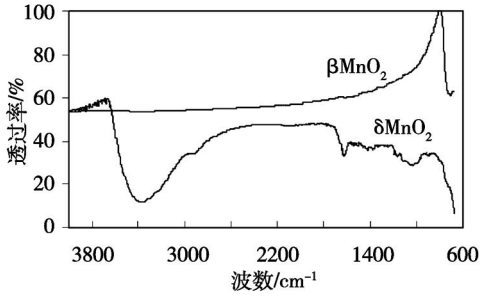

图 1　δMnO_2与 βMnO_2傅立叶红外光谱谱图

Fig. 1　FTIR spectra of δMnO_2 and βMnO_2

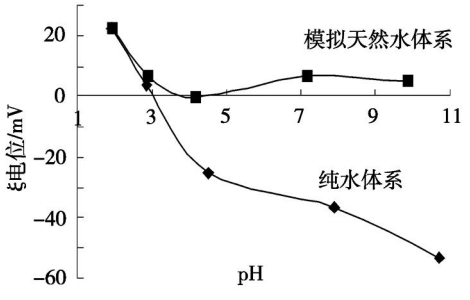

图 2　δMnO_2表面 ζ电位随 pH值变化规律

Fig. 2　Potential variation as a function of pH for δMnO_2

2.2　除污染效能

2.2.1　δMnO_2对亚砷酸盐及腐殖酸的去除效能

图 3表明，δMnO_2对水中亚砷酸盐及腐殖酸均具有良好的吸附去除效能. δMnO_2对亚砷酸盐及腐殖酸的最大去除率均接近 70% ($25mg \cdot l^{-1}\ \delta MnO_2$)；$\delta MnO_2$对亚砷酸盐及腐殖酸的吸附势 (单位质量 δMnO_2吸附污染物的质量) 均随 δMnO_2投量的加大而降低，且最大吸附势的投量为 $1mg \cdot l^{-1}$时，亚砷

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

酸盐的最大吸附势为 137 μg As·mg^{-1} δMnO$_2$，而腐殖酸为 1.01 mg TOC·mg^{-1} δMnO$_2$. 进一步考察 βMnO$_2$对亚砷酸盐及腐殖酸的吸附去除效能，结果表明：投量为 1g·l^{-1}时，βMnO$_2$对亚砷酸盐的最大吸附势为 265 μg As·g^{-1} βMnO$_2$，而对腐殖酸的最大吸附势为 1.92 mg TOC·g^{-1} βMnO$_2$. 均远低于相应 δMnO$_2$的去除效果. 由此可见，δMnO$_2$较 βMnO$_2$具有更强的吸附去除能力，这与其优越的界面性质是一致的.

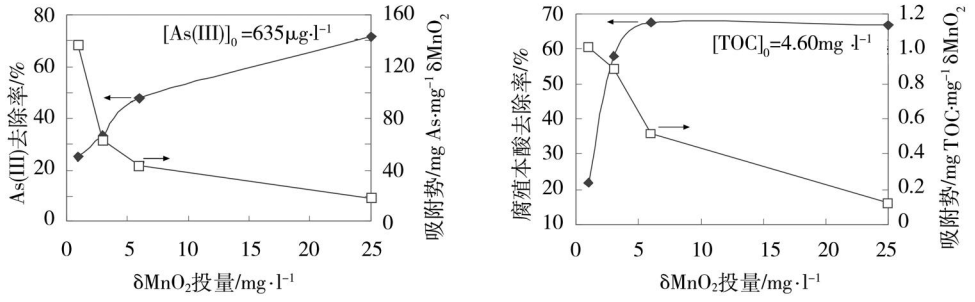

图 3 δMnO$_2$对亚砷酸盐及腐殖酸的吸附去除效能

(1.0mmol·l^{-1} NaHCO$_3$，1.0mmol·l^{-1} Ca(NO$_3$)$_2$)

Fig. 3 Effectiveness of δMnO$_2$ adsorbing arsenite and humic acid

加大 δMnO$_2$投量将增加表面吸附位，提高吸附容量，增大表面与污染物的接触机会，从而促进水中污染物的去除. 另外，增大固相吸附剂投量，将出现固体浓度效应[7]及吸附剂对污染物的竞争作用[8]，因而单位质量吸附剂的吸附量 (吸附势) 降低. 从热力学平衡角度看，当吸附剂投量较低时，污染物浓度不是反应的限制因素，促使反应向吸附方向进行，因此，δMnO$_2$投量愈小，其吸附势愈高.

2.2.2 亚砷酸盐与腐殖酸共存条件下 δMnO$_2$对两种污染物的去除效能

天然水体的污染通常以多种污染物共存的形式出现，且多种污染物的相互作用可能对环境危害更大. 以下考察亚砷酸盐与腐殖酸共存时 δMnO$_2$对两种污染物的去除效能. 图 4表明，亚砷酸盐的存在对腐殖酸的去除无明显影响；腐殖酸明显抑制了亚砷酸盐在 δMnO$_2$表面的吸附，其去除率下降 10%—28%；腐殖酸对亚砷酸盐的去除随 δMnO$_2$投量的加大而降低. 天然有机物的存在抑制了砷在金属氧化物及粘土矿物表面的吸附，这与前人的报道相一致[9].

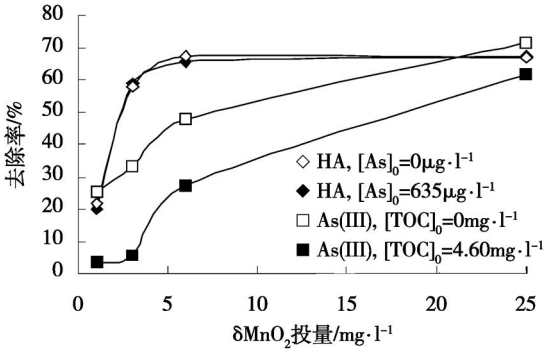

图 4 亚砷酸盐 (As(III))与腐殖酸 (HA)共存时 δMnO$_2$对两种污染物的去除率

(1.0mmol·l^{-1} NaHCO$_3$，1.0mmol·l^{-1} Ca (NO$_3$)$_2$)

Fig. 4 Effectiveness of δMnO$_2$ adsorbing arsenite and humic acid in the simultaneous presence of these two pollutants

腐殖酸与亚砷酸盐共存时，二者将在 δMnO$_2$表面竞争活性吸附位从而表现为竞争吸附. 本研究中腐殖酸初始浓度远高于亚砷酸盐，另一方面，腐殖酸与 Ca^{2+}形成的络合体对金属氧化物表面具有很强的亲和力[10]，在竞争吸附中占主导优势. 因此，腐殖酸将优先占据 δMnO$_2$的表面吸附位，抑制亚砷酸盐的吸附. 随着 δMnO$_2$投加量的加大，吸附位的多少不再是限制反应的主要因素，污染物对吸附位的竞争作用降低[11]，因此腐殖酸影响亚砷酸盐去除的程度降低. 图 4还表明，当体系中天然有机物含量较高时，必须强化有机物的去除以保证砷的去除.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结论

(1) 相对于 βMnO_2而言，δMnO_2颗粒的粒径小，比表面积大，活性吸附位多，表现出更为优越的吸附污染物的界面特性.

(2) δMnO_2对亚砷酸盐、腐殖酸等污染物表现出良好的吸附去除效能；腐殖酸与亚砷酸盐共存时，腐殖酸显著抑制了亚砷酸盐在 δMnO_2表面的吸附，而亚砷酸盐对腐殖酸的吸附无明显影响.

致谢：衷心感谢中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室水质净化和分析仪器研究组给予的帮助.

参 考 文 献

[1] 汤鸿霄，钱易，文湘华等，水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理，上卷——水体颗粒物. 北京：中国环境科学出版社，2000

[2] 杨忠芳，朱立，陈岳龙，现代环境地球化学，北京：地质出版社，1996

[3] Christman R L, Johnson J D, Norwood D L et al, Chlorination of Aquatic Humic Substances. Final Report of USEPA Project R-804430, EPA600/2-81-016, NTIS accession No. PB 81-161952. Cincinnati: USEPA, 1979

[4] Nakamoto K, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, 3rd, New York: John Wiley, 1978

[5] Murray J W, The Surface Chemistry of Hydrous Manganese Dioxide. *J. Colloid Interface Sci*, 1974, **46** (3): 357—371

[6] Yao W, Millero F J, Adsorption of Phosphate on Manganese Dioxide in Seawater. *Environ. Sci Technol*, 1996, **30** (2): 536—541

[7] 陶庆会，汤鸿霄，阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为，环境化学，2004，**23** (2)：145—151

[8] 栾兆坤，汤鸿霄，尾矿砂颗粒表面特征与吸附作用研究 II 尾矿砂对重金属的吸附作用. 环境化学，1993，**12** (5)：356—364

[9] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D, Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environ. Sci Technol*, 2002, **36** (13): 2889—2896

[10] Satoshi K, Kumiko I, Hideyuki K et al, Removal of Natural Organic Polyelectrolytes by Adsorption onto Tobermorite. *Environ. Sci Technol*, 2003, **37** (7): 1448—1451

[11] 杨杰文，蒋新，徐仁扣等，砖红壤中 Al和 Pb的竞争吸附，环境化学，2003，**22** (1)：9—13

SURFACE CHEMISTRY OF HYDROUS MANGANESE DIOXIDE CHARACTERIZATION AND ITS EFFECTIVENESS OF REMOVING POLLUTANTS

LIU Rui-ping[1] *YANG Yan-ling*[2] *XIA Sheng-ji*[1] *HE Wen-jie*[3] *HAN Hong-da*[3] *LI Gui-bai*[1]

(1 School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090;
2 College of Civil Engineering &Architecture, Beijing University of Technology, Beijing, 100022;
3 Tianjin Water Supply Group Co. Ltd, Tianjin, 300040)

ABSTRACT

The surface chemistry and adsorptive behaviors of δMnO_2 are investigated in this study. The surface chemistry (BET surface area, particle size distribution, surface functional groups and ζ potential) of δMnO_2 and βMnO_2 are comparatively characterized, and the effectiveness of adsorbing different pollutants (arsenite and humic acid) is subsequently studied. δMnO_2 shows BET surface area of 117.4 $m^2 \cdot g^{-1}$ and volume average diameter of 0.11 μm; δMnO_2 exhibits much surface hydroxyl functional groups (Mn-OH); ζ potential steadily decreases from +22.7 mV to −53.5 mV with pH increasing from 1.9 to 10.7, showing point of zero charge at near pH3.0. δMnO_2 exhibits good potential of removing arsenite (As(III)) and humic acid (HA) from aqueous solution; the maximal potential of removing pollutants is 137 μg As $\cdot mg^{-1}$ δMnO_2 for arsenite and 1.01 mg TOC $\cdot mg^{-1}$ δMnO_2 for humic acid. The presence of humic acid decreases As(III) removal from 10% to 28% whereas As(III) has no obvious adverse effect on HA removal.

Keywords: hydrous manganese dioxide, surface chemistry, arsenite, humic acid, adsorption

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net