# Mn(III)在水钠锰矿氧化Cr(III)反应中的作用

### 谭军凤,邱国红,刘凡,谭文峰,冯雄汉\*

(华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070)

摘要:环境中的氧化锰矿物是可氧化Cr(III)的唯一天然无机氧化剂,氧化锰矿物与Cr(III)相互作用的反应速率与机制备受关注.本研究以水钠锰矿为对象,采用批量动力学方法研究了其结构中Mn(III)在氧化Cr(III)反应中的作用及动力学特点.结果表明,水钠锰矿氧化Cr(III)符合准一级动力学方程,表观速率常数 $K_{obs}$ 为0.0313mi<sup>-1</sup>,以Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>预处理水钠锰矿可络合出结构中的部分Mn(III),使其Mn的平均氧化度升高.当处理Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>浓度为10、20、50mmol/L时,其Mn氧化度由3.50升高至3.63、3.73和3.78、处理后的水钠锰矿对Cr(III)的平衡氧化率增加,但初始氧化速率变化并不明显,其相应表观速率常数分别为0.0351、0.0325和0.0309min<sup>-1</sup>.水钠锰矿氧化Cr(III)的反应历程中,Mn(IV)<sup>→</sup>Mn(III)的电子转移过程生成的Mn(III)显著影响水钠锰矿氧化Cr(III)的速率.当新生成Mn(III)被Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>络合后,反应速率降低45%~88%,且水钠锰矿氧化度较低时,结构中Mn(III)含量高,反应中被络合的新生态Mn(III)多,反应速率降低幅度相对较大.因此,反应新生成的Mn(III)具有较高的反应活性和较快的电子转移速率,而Mn(IV)<sup>→</sup>Mn(III)的电子转移速率较慢,可能为水钠锰矿氧化Cr(III)的反应速率控制步骤.

关键词:水钠锰矿; Mn(III); 氧化还原; Cr(III); 动力学 中图分类号:X13 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2009)09-2779-07

## Effects of Mn( III) on Oxidation of Cr( III) with Birnessites

TAN Jun-feng, QIU Guo-hong, LIU Fan, TAN Wen-feng, FENG Xiong-han

( College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Cr(III) could be oxidized only by manganese oxide minerals as natural inorganic oxidants in nature, and so the rate and mechanism of interaction between manganese oxide minerals and Cr(III) were widely concerned. The effects of Mn(III) in birnessites, the most common Mn oxide mineral in the environment, on the rate of Cr(III) oxidation with birnessites and the kinetic characteristics were investigated through batch kinetic technique. The results show that Cr(III) oxidation rate follows a pseudo-first-order reaction, and the apparent rate constant  $K_{ds}$ is 0.0313 min<sup>-1</sup> when the average oxidation state (AOS) of Mn is about 3.50 in birnessite. When the birnessite is pretreated with  $Na_4P_2O_7$ solution, and the Mn(III) can be complexed out from the solid oxides. Therefore the content of Mn(III) in the bimessites decreases and the AOS of manganese increases. The AOSs of Mn for the pretreated birnessites increase from 3.50 to 3.63, 3.73 and 3.78 when the concentrations of  $Na_4P_2O_7$  are about 10, 20 and 50 mmol/L respectively. The Mn(III) content does not affect the initial oxidation rate of Cr(III) markedly, although oxidation amount of Cr(III) increases with the AOS of Mn. The apparent rate constants for the corresponding pretreated bimessites are 0.035 1, 0.032 5 and 0.0309 min<sup>-1</sup> respectively. The oxidation rate of Cr(III) is markedly influenced by the amount of Mn(III) produced in the transformation process of Mn(IV)  $\rightarrow$  Mn(III). The newly formed Mn(III) is complexed by Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and the oxidation rate decreases to 45%-88%. The lower content of Mn(III) in bimessites, the more Mn(III) newly formed from the transformation of Mn(IV) is complexed out from the minerals, and the greater amplitude in the decrease of Cr(III) oxidation rate. Thus the newly formed Mn(III) is highly active and possesses fast rate of electron transfer, however the rate of electron transfer in the transformation process of Mn(IV)  $\stackrel{?}{\rightarrow}$  Mn(III) is relatively slow. It could be deduced that the controlling step of initial oxidation rate of Cr(III) with birnessites may be the electron transfer process of  $Mn(IV) \xrightarrow{\rightarrow} Mn(III)$ .

Key words: birnessite; Mn( III); redox; Cr( III); kinetics

制革、喷镀、冶炼、农药和采矿等行业在生产过 程中产生大量含铬废渣、废水,污染土壤和水体环 境、影响微生物和植物生长,严重危害人类健康.土 壤和沉积物中的 Cr 主要有Cr(II)和Cr(V)2种形 态. Cr(V)较Cr(II)毒性大,且主要以阴离子或络合 阴离子形式存在,可溶性高、迁移能力强<sup>[1-3]</sup>.氧化 锰矿物以其吸附能力强、氧化活性高而影响并调控 土壤、沉积物及水环境中重金属离子的浓度和存在 形态,也是迄今为止已知自然界中唯一可氧化 Cr( III)的天然无机氧化剂<sup>[4-7]</sup>.因而氧化锰矿物氧 化Cr( III)生成Cr( VI)的转化过程一直是环境科学、 土壤科学研究的热点.

- 作者简介:谭军凤(1979~),女,硕士研究生,主要研究方向为矿物材 料与环境,E-mail: jiuzitan@yahoo.com.cn
  - \* 通讯联系人, E-mail: fxh73@ mail. hzau. edu. cn

" @1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收稿日期: 2008-08-20;修订日期: 2009-03-27

基金项目:国家自然科学基金项目(40771102);全国优秀博士论文作 者专项基金项目(200767);霍英东高校青年教师基金项目 (111025);湖北省自然科学基金计划青年杰出人才项目 (2007ABB014)

地表及水环境中常见氧化锰矿物(如水钠锰矿) 结构中主要含有Mn(III)和Mn(IV),不同价态的 Mn氧化还原特性不同,氧化Cr(III)的行为也不尽相同. 一般认为 Mn 价态越高,氧化能力越强<sup>[2, 8, 9]</sup>,但也 有实验表明氧化锰对Cr(III)的氧化取决于其表面 Mn(III)的含量<sup>[10, 11]</sup>,如络合封闭表面Mn(III)后的  $\delta MnO_2$ 氧化Cr(III)一级动力学反应的表观速率常 数K ds显著降低<sup>[12]</sup>.因此,认识氧化锰矿物中不同价 态锰氧化Cr(III)的动力学特性和作用特点,有助于 阐明不同氧化锰矿物氧化Cr(III)过程中的电子转移 途径和反应机制.

水钠锰矿是环境最为常见的氧化锰矿物,具有 层状结构. 由报道可知[13~15], 碱性水钠锰矿结构中 的 Mn 主要为Mn( III) 和 Mn( IV), 而 Mn( II) 较少. 其 理想结构为层平面沿[110]方向每3条MnO。八面体 链中,由一条 $Mn(III)O_6$ 八面体链将2条 $Mn(IV)O_6$ 八 面体链隔开,层结构中约含有6%的空穴位点,水化 Na<sup>+</sup> 位于层间以平衡Mn(III) 取代Mn(IV) 产生的负 电荷.因此,不同 Mn 的平均氧化度(氧化度)的碱性 水钠锰矿可以视为不同Mn(III)和Mn(IV)比例组成 的氧化锰.本研究合成的碱性水钠锰矿经不同浓度 焦磷酸钠(Na4P2O7)预处理以络合出矿物中的 Mn(Ⅲ<sup>10</sup>,得到不同氧化度的水钠锰矿,考察其对 Cr(III) 的氧化动力学特性,进而,在反应体系中又加 入一定浓度的  $Na_4P_2O_7$ , 以络合反应过程中由 Mn(IV) → Mn(III) 电子转移生成的Mn(III). 对比2 个反应体系中的Gr( 111) 的氧化特性, 并对Gr( 111) 氧 化的初始反应速率进行拟合,探讨Mn(III)在锰矿物 氧化Cr(III)反应中的作用.

1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

KMnO<sub>4</sub>、MnCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、NaOH、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>COOH、二苯碳酰二肼 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司).

X-射线粉末衍射仪(XRD, Fe-Kα, 波长: 0. 193 73 nm, 管压: 40 kV, 管流: 20 mA, 扫描速度: 2. 4(°)/min, 日本岛津公司); 全自动比表面和孔径分布分析仪 (Quantachrome Autosorb-1, JEDL-6390/LV, 英国马尔文 仪器公司); 原子吸收光谱仪(AAS, Z-5000型, 日本 日立公司); 傅立叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet Avatar 300). 水钠锰矿按照报道的方法在碱性条件下合 成<sup>[17]</sup>,并控制不同 KMnO₄/MnCl₂ 比例,以得到低氧 化度的水钠锰矿.分别称取质量为 12.475、7.485、 4.992 g 的 MnCl₂•4H₂O 配制成 125 mL 溶液,与含44 g NaOH 的 250 mL 溶液混合均匀,然后缓慢匀速引 入含 KMnO₄ 3.982 g 的 125 mL 溶液,搅拌反应约 3 h,然后将溶液体系放入 60℃的烘箱中老化 12 h.合 成的物质经去离子水(或蒸馏水)洗涤至电导为 20 µS/cm 以下,然后于 60℃烘干至恒重,研磨过 75 目 筛后备用.合成产物用 XRD 鉴定为水钠锰矿,总锰 的含量用 AAS 测定,锰的平均氧化度采用 KMnO₄ 滴 定法测定<sup>[18]</sup>.合成水钠锰矿的氧化度依次升高,分 别为 3.50、3.75 和 3.99.

1.3 水钠锰矿对Cr( III) 的氧化

室温下,将一定量的水钠锰矿在 300 mL 浓度为 0.01 mol/L的 NaNO<sub>3</sub> 溶液中充分搅拌悬浮 8 h,用浓 度为1 mol/L的 HNO<sub>3</sub> 调节溶液 pH 为 4.0  $\pm$ 0.05; 然 后加入 10 mL 一定浓度的Cr(II) [Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] 溶液, 经不同时间段反应后用 0.45 µm 微孔滤膜过滤锰氧 化物,滤液保留待测.反应过程中 pH 变化较小,不 再调节.过滤出的锰氧化物中加入 10 mL 浓度为 0.01 mol/L的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液,振荡 2 h 后用 0.45 µm 的 微孔滤膜过滤.实验设置重复 2 次,保证实验重现性 良好.用原子吸收法测定第一次上清液中总 G、总 Mn 的浓度,用二苯碳酰二肼分光光度法测定 2 次上 清液中Cr(VI) 的浓度<sup>[19]</sup>.

为考察氧化锰矿物中Mn(III)对Cr(III)氧化速 率的影响,用不同浓度 Na4P2O7 处理合成的碱性水 钠锰矿,得到不同Mn(III)含量的水钠锰矿为供试矿 物:用1L浓度分别为0、10、20、50 mmol/L的 Na4P2O7 悬浮1.0g氧化度为3.50的水钠锰矿12h, 未处理和处理过的样品根据 Na4P2O7 浓度分别表示 为MnO2-P2O7(0)、MnO2-P2O7(10)、MnO2-P2O7(20)、 MnO2-P2O7(50).处理后的矿样离心洗至电导为5 PS/cm以下,60℃烘干、研磨、75 目过筛后用于Cr(III) 的氧化实验.

为考察反应过程中的新产生的Mn(II)对 Cr(II)氧化反应的影响,在水钠锰矿氧化Cr(II)的 过程中对新产生的Mn(II)进行络合:称取 0.2 g 经 Na4P2O7处理的样品,在 250 mL 溶液体系中控制 pH 为 4.0 ± 0.05、Cr(II)初始浓度为 11.09 mg/L、 Na4P2O7浓度为 50 mmol/L.氧化实验和分析测定步

1.2。1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 水钠锰矿氧化Cr( III)的初始表观速率常数

由Cr(III) 形态与浓度和 pH 的变化关系可知, 本实验条件下Cr(III) 不会生成 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀而影响 矿物与溶液界面的氧化还原反应(图1). 初步实验 结果也表明水钠锰矿在 pH 为 4.0 时Cr(III) 有较高 的氧化率, pH 过高易生成 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀, 而过低因 氧化还原电位差减小使得氧化率降低<sup>[20, 21]</sup>. 为了确 定水钠锰矿对Cr(III) 氧化反应的速率常数和动力学 特性, 且重点考察Mn(III) 对氧化反应的影响, 选取 Mn(III) 含量相对较高、锰平均氧化度为 3.50 的水 钠锰矿为供试矿物. 对Cr(III) 氧化反应进行的实验 条件为: pH 为 4.0  $\pm$ 0.05, Cr(III) 初始浓度为 11.09 mg/L, 水钠锰矿浓度为 0.5 g/L.



图 1 Cr(III) 形态与浓度和 pH 的变化关系 Fig. 1 Diagram of Cr(III) stability as a function of Cr(III) concentration and pH







Cr(II) + 1. 5MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 
$$\frac{K_1}{K_{-1}}$$
  
HCrO<sub>4</sub> + 1. 5Mn(II) + H<sup>+</sup> (1)

其动力学曲线如图 2 所示,反应 4 h 后基本达到平 衡, Cr(III)的平衡氧化率为 73.8%,其动力学反应方 程可用式(2)描述<sup>[12]</sup>:

$$- \frac{\delta C r^{3+}}{\delta t} = K [MnO_2] [Cr(II])]$$
$$- K_{-1} [Mn(II)]^{-1} [HCrO_4^-]^m [H^+]^n \qquad (2)$$

结合动力学曲线可知,水钠锰矿氧化 Cr(III)的 反应速率在起始 10 min 内非常快,而初始产物 Mn(II)和 HCrO4 的浓度相对较低,可近似认为此 阶段Mn(II)和 HGO4 对反应速率无影响、pH 值基 本保持不变,且水钠锰矿相对Cr(III)大大过量,固相 水钠锰矿浓度可视为常数.因此,水钠锰矿氧化 Cr(III)的反应在起始10 min 内符合动力学起始速率 条件<sup>[23]</sup>,式(2)可简化为式(3):

$$\frac{\delta Cr^{3+}}{\delta t} = K_{obs} [Cr(III)]$$
(3)

对式(3)积分得:

$$\ln(c/c_0) = -K_{obs} t \tag{4}$$

即 ln ( c/ c<sub>0</sub>) 与反应时间 t 呈线性关系, 斜率 K das 即为表观速率常数, 其大小可直接反映氧化反 应速度的快慢. 式中, c 为Cr( III) 即时浓度( mg/ L), c<sub>0</sub> 为Cr( III) 初始浓度( mg/ L), t 为反应时间( min).

以  $\ln(c/c_0)$  对 *t* 作图,并对该反应前 10 min 的 初始反应速率作一级动力学拟合(图 2).从中可以 看出,  $\ln(c/c_0)$  与 *t* 有较好的线性关系,可见水钠锰 矿对Cr(III)的初始氧化速率符合准一级动力学反应 方程,由图中拟合直线的斜率可知表观速率常数  $K_{ds} = 0.031.3 min^{-1}$ .



图 2 水钠锰矿氧化Cr(III)的动力学曲线和一级动力学拟合

Fig. 2 Kinetic curve of Cr(III) oxidation with birnessite and simulation by the first order model © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2 水钠锰矿结构中Mn(III)对Cr(III)氧化速率的 影响

碱性水钠锰矿除 MnO<sub>6</sub> 八面体层中含有Mn(III) 和Mn(IV)外,仍可能有少量的Mn(II)位于 MnO<sub>6</sub> 层 间或层中八面体空穴位点的上下方,该Mn(II)可以 被 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等重金属离子所交换<sup>[24, 25]</sup>. 合成氧化 度为 3.50 的水钠锰矿对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附实验表明,吸附 过程中 Mn<sup>2+</sup> 的最大释放量为 200 mmol/kg. 释放的 Mn<sup>2+</sup> 除来自水钠锰矿结构中的Mn(II) 外, 部分源于 结构中Mn(III)的歧化反应<sup>[25]</sup>. 若将释放的  $Mn^{2+}$  全 部归为水钠锰矿结构中的 Mn<sup>2+</sup>,其所含的Mn(II) 也仅占2%.这进一步表明样品结构中的Mn主要为 Mn(III)和Mn(IV).为确定水钠锰矿结构中Mn(III)对Cr(III)氧化速率的影响,在氧化反应前采用不同 浓度的 Na4 P2 O7 对水钠锰矿进行处理,该过程可有 效络合出矿物结构中的Mn(Ⅲ<sup>116</sup>.采用不同量 Na4 P2O7 处理的水钠锰矿 XRD 表征如图 3 所示, 从 中可见,处理前后 0.713、0.357、0.252 和 0.242 nm 等水钠锰矿的特征峰未发生改变.表明经过 Na4P2O7 处理后,Mn(III)的迁出没有改变水钠锰矿的结构类 型. 傅立叶红外(FTIR) 光谱仪分析结果(图略) 也证 实处理前后矿物类型没有发生变化,且无与磷酸根 相关的 IR 振动模式和特征频率出现

未处理水钠锰矿的氧化度为 3.50.处理后样品  $MnO_2 - P_2O_7(10)$ 、 $MnO_2 - P_2O_7(20)$ 和  $MnO_2 - P_2O_7(50)$ 的 氧化度分别增加为 3.63、3.73 和 3.78、即随络合剂 量增加,矿物中的Mn(III)含量减少,锰平均氧化度 增加. 未处理样品的比表面积为 41. 14 m<sup>2</sup>/g, 经处理 后,其比表面积相应有所增加,分别为52.60、55.81 和 52.54 m<sup>2</sup>/g.



ν

v

2

处理前后水钠锰矿对Gr(III)的氧化动力学曲线

90

80

70

60

50

40 30

20

10

0

0

(a) 动力学曲线

60

90

120

t/min

150

30

Cr(Ⅲ)氧化率/%



图3 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>处理后水钠锰矿的 XRD 谱图 Fig. 3 XRD patterns of bimessites treated by Na<sub>4</sub> P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

如图 4 所示. 随着处理 Na4P2O7 浓度依次提高, 水钠 锰矿对Cr(III)的平衡氧化率逐渐增加,这与处理后 锰平均氧化度和比表面积增大的结果是一致的. 可 见要提高锰矿物对Cr( III) 的氧化效率,增大锰平均 氧化度是有效途径.

对反应前期(10 min 内)的氧化速率以一级动力 学曲线拟合表明  $\ln(c/c_0)$  与 t 有较好的线性关系 (图4),结合上述模型的初步实验结果可知,当处理 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 浓度为0、10、20、50 mmol/L时,其相应处理 水钠锰矿氧化Cr(III)的表观速率常数 K<sub>dbs</sub>分别为 0.031 3、0.035 1、0.032 5和0.030 9 min<sup>-1</sup>. 可见。虽 然Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>处理后的水钠锰矿对Cr(III)的平衡氧化 率升高,但其氧化Cr(III)的起始反应速率却与未处 理水钠锰矿较接近. 故水钠锰矿结构中的Mn(III) 含 量对Cr( III) 初始氧化速率影响并不明显.

2.3 水钠锰矿反应过程中产生的Mn(III)对Cr(III) 氢化速率的影响

•  $y = -0.035 \ 1x - 0.127 \ 9, r = -0.992$ 

3 4 5

 $= -0.032 \ 5x - 0.135 \ 0, r = -0.993$ 

 $-0.030 \ 9x - 0.204 \ 7, r = -0.977$ 

t/min

6 7 9 10



240

MnO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(20)

 $-MnO_2 - P_2O_7(50)$ 

210

180

-0.45

-0.50

Fig. 4 Kinetic curve of Cr(III) oxidation with bimessites pretreated by Na4P2O7 and simulation by the first order model © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 在水钠锰矿氧化 Cr(III) 过程中,结构中的 Mn(IV) 先会被还原成Mn(III),最终生成Mn(II) 析 出.为了进一步分析新生成Mn(III) 对初始反应速率的 影响,采用上述经不同量 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 处理后的水钠锰矿 为氧化剂,在氧化反应体系中进一步添加浓度为 50 mmol/L的 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,络合反应过程中新产生的Mn(III, 分析其Cr(III 初始氧化反应的表观速率常数.

需要指出的是, Cr(III) 与  $P_2O_7^{4-}$ 之间的配位反应非常缓慢<sup>[12]</sup>, 且目前尚无Cr(III)-P2O7 络合系数的报道, 因而在短时间反应中可以忽略  $P_2O_7^{4-}$ 对 Cr(III) 络合作用的影响; 另外, 进一步分析了反应过程中形成的Mn(III)-P2O7 络合物对Cr(III) 氧化的影响, 用不同浓度Mn(III)-P2O7 络合物对初始浓度为11.09 mg/L的Cr(III) 进行氧化, 反应持续 4 h, 实验发现Cr(III) 氧化率与Mn(III)-P2O7 络合物浓度并无直接比例关系, 且氧化速率远远低于水钠锰矿的直接氧化作用, 平衡氧化率不超过 10%. 故本实验中在起始的短时间内既忽略Cr(III) 与  $P_2O_7^{4-}$ 的络合作用, 亦不考虑Mn(III)-P2O7 络合物对Cr(III) 初始氧

化速率的影响.

由图 5 可见, 在反应体系中添加 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 时, 未 经 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 处理的水钠锰矿, 也即氧化度较低的水 钠锰矿对Cr(III) 的氧化率较低, 反应 4 h 后氧化率 不足 30%, 而经 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 处理提高氧化度, 反应 4 h 后氧化率也小于 75%, 较没有添加 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 体系的 氧化率明显降低, 后者Cr(III) 氧化率接近 95% ( 如 图 4 所示). 可见, 水钠锰矿氧化Cr(III) 体系中添加 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 使得反应过程中新产生的Mn(III) 被络合 出, 未能参与对Cr(III) 的进一步氧化, 因而Cr(III) 氧 化率明显降低.

对反应前 10 min 内氧化反应按一级动力学速 率模型拟合曲线,对  $\ln(c/c_0)$  与 t 作图(图 5),由各 回归直线斜率可求得表观速率常数  $K'_{ds}$ . 水钠锰矿 由浓度为 0、10、20和 50 mmol/L的 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 处理后, 在反应 溶液体系中又添加 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 浓度为 50 mmol/L 时,其相应  $K'_{ds}$  分别为 0.003 8、0.013 3、 0.014 2 和0.017 1 min<sup>-1</sup>,反应速率随水钠锰矿氧化 度增加而增加.



图 5 Na<sub>4</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 处理后的水钠锰矿在 50 mmol L Na<sub>4</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> 存在时对Cr(III) 的氧化率曲线及一级动力学拟合 Fig. 5 Kinetic curve of Cr(III) oxidation with bimessites pretreated by Na<sub>4</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> in the presence of 50 mmol/L Na<sub>4</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub> and simulation by the first order model

比较  $K'_{obs}$ 和  $K_{obs}$ 结果可知(表 1),反应体系中添 加 50 mmol/L的 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液较未添加 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>溶液 体系的初始表观速率常数( $K_{obs}$ )均有大幅减小,且 表现出水钠锰矿未经 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>处理、Mn(III)含量高 (即锰氧化度低)的水钠锰矿初始表观速率最小.在 有 50 mmol/L Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>存在的反应体系中, $K'_{obs}$ 的大 幅减小主要可能是Mn(IV)  $\stackrel{\rightarrow}{}$  Mn(III)电子转移后,生 成的Mn(III)被络合,使得Mn(III)  $\stackrel{\rightarrow}{}$  Mn(II)的电子 转移过程受到抑制.比较 2.个反应体系的表观速率 常数变化程度,可知Mn(III)对Cr(III)氧化速率影响 明显,并且对Gr(III)氧化速率影响较大的Mn(III)形 态应主要来自Mn(IV)  $\rightarrow$  Mn(III)电子转移过程中新 生成的Mn(III),而并非矿物空穴上下方和层间已存 在的Mn(III).初始反应速率减小幅度如表1所示, 反应体系中存在 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>时,表观速率常数减小为 原来的 12% ~ 55%.锰氧化度低的水钠锰矿氧化 Cr(III)速率亦低.可能原因是,当水钠锰矿的锰氧化 度低时,则Mn(III)含量较高,反应过程中被 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 络合的新生态Mn(III)相对较多。由于新生态的

#### 表 1 反应体系中有无 $Na_4P_2O_7(50 \text{ mmol/} L)$ 时水钠锰矿氧化 Cr(II)表观速率常数比较

Table 1 Comparison of initial apparent rate constant for the oxidation of Cr( III) with bimessites in the absence and presence of 50 mmo/ L Na4 P2O7

表观速率常数	$M nO_{2^{-}} P_2O_7 (0)$	$MnO_{2} - P_2O_7(10)$	$MnO_{2^{-}}P_{2}O_{7}(20)$	$M nO_2 P_2O_7 (50)$
$K_{\rm obs}(\mathcal{E})$	0 031 3	0. 035 1	0 032 5	0 030 9
$K'_{obs}(\mathbf{\hat{q}})$	0 003 8	0.0133	0 014 2	0 0171
$K'_{\rm ob}/K_{\rm ob}/\%$	12 1	37. 9	43 7	55 3

Mn(III)有较高的反应活性<sup>[26]</sup>,故反应体系中存在 Mn(III)络合剂 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>时,低氧化度水钠锰矿对 Cr(III)的氧化率较低,表观速率常数相对较小.随着 处理 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>浓度的增加,水钠锰矿的氧化度依次 升高,氧化反应表观速率常数逐渐增大.因而,水钠 锰矿 对 Cr(III)氧化反应速率控制步骤可能为 Mn(IV)  $\stackrel{\sim}{\rightarrow}$  Mn(III)的电子转移过程.

#### 3 结论

(1) 通过合成碱性水钠锰矿对Cr(III) 的氧化实 验,在确定氧化Cr(III) 表观速率常数模型的基础上, 分析了Mn(III) 在水钠锰矿氧化Cr(III) 反应中的作 用.水钠锰矿对Cr(III) 有较快的初始氧化速率,且符 合准一级动力学反应方程.

(2)水钠锰矿结构中的Mn(Ⅲ)含量对水钠锰矿
氧化Cr(Ⅲ)的速率影响并不明显,而水钠锰矿氧化
Cr(Ⅲ)过程中由Mn(Ⅳ) <sup>→</sup> Mn(Ⅲ)新生成的Mn(Ⅲ)
直接影响Cr(Ⅲ)的氧化速率.

(3) 水钠锰矿氧化Cr(Ⅲ) 的起始反应速度控制 步骤可能为Mn(Ⅳ) <sup>→</sup>Mn(Ⅲ) 的电子转移过程. 对该 过程的认识有助于明确不同价态锰矿物氧化Cr(Ⅲ) 反应中的电子传递途径与动力学过程, 为揭示环境 中锰矿物的氧化行为和机制、Mn(Ⅲ) 的来源与作用 有重要的环境意义.

#### 参考文献:

- [1] Murry K J, Tebo B M. Cr(II) is Indirectly Oxidized by the Mn(II)-Oxidizing *Bacterium bacillus* sp. Strain SG-1 [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 528-533
- [2] Tan W F, Liu F, Feng X H, et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils [J]. J Colloid Interf Sci, 2005, 284: 600-605.
- [3] 张瑞华,孙红文. 电动力和铁 PRB 技术联合修复铬(VI) 污染 土壤[J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 113+1136.
- [4] Weaver R M, Hochella M F, Ilton E S. Dynamic processes occurring at the Cr<sup>III</sup><sub>aq</sub>-manganite (Y-MnOOH) interface: simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, 66: 4119-4132.
- [5] 孟佑婷,郑袁明,张丽梅,等.环境中生物氧化锰的形成机

(2): 574-582.

- [6] 董长勋, 潘根兴, 兰叶青. 溶液 pH 和吸附离子对水相中 & MnO2 氧化Cr(III) 的影响研究 [J]. 生态环境, 2006, 15(1): 27-31.
- [7] 谭文峰,刘凡,李学垣,等.几种土壤铁锰结核对Cr(III)的氧化特性(I)——氧化锰矿物类型与吸附态离子的影响[J]. 环境科学学报,2001,21(5):592-596.
- [8] Stepniewska Z, Bucior K, Bennicelli R P. The effects of MnO<sub>2</sub> on sorption and oxidation of Cr(III) by soils [J]. Geoderma, 2004, 122: 291-296.
- [9] Kim J B, Dixon J B, Chusuei C C, et al. Oxidation of Chromium (III) to (IV) by Manganese Oxides [J]. Soil Sci Soc Am J, 2002, 66: 306-315.
- [10] Chung J B, Zasoski R J, Lim S U. Kinetics of chromium (III) oxidation by various manganese oxides [J]. Agr Chem Biotechnol, 1994, 37: 414-420.
- [11] Weaver R M, Hochella M F Jr. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr<sup>3+</sup><sub>aq</sub>: A comparative analysis of a complex, environmentally important redox reaction [J]. Am Mineral, 2003, 88 2016-2027.
- [12] Nico P S, Zasoski R J. Importance of Mn( III) availability on the rate of Cr( III) oxidation on & MnO<sub>2</sub> [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 3363-3367.
- [13] Lanson B, Drits V A, Feng Q, et al. Structure of synthetic Nabirnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell [J]. Am Mineral, 2002, 87: 1662-1671.
- [14] Drits V A, Silvester E, Gorshkov A I, et al. Structure of synthetic monoclinic Na-rich bimessite and hexagonal bimessite; I, Results from X-ray diffraction and selected area electron diffraction [J]. Am Mineral, 1997, 82: 946-961.
- [15] Drits V A, Lanson B, Gaillot A C. Bimessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction [J]. Am Mineral, 2007, 92: 771-788.
- [16] Nico P S, Zasoski R J. Mn(III) Center Availability as a Rate Controlling Factor in the Oxidation of Phenol and Sulfide on & MnO<sub>2</sub>
  [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 3338-3343.
- [17] Luo J, Zhang Q, Suib S L. Mechanistic and kinetic studies of crystallization of bimessite [J]. Inorg Chem, 2000, 39: 741-747.
- [18] Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. Preparation and characterization of open tunnel oxide α-M nO<sub>2</sub> precipitated by ozone oxidation [J]. J Solid State Chem, 2001, **159**: 94-102.
- [19] Bartlett R, James B. Behavior of chromium in soils III. oxidation [J]. J Environ Qual, 1979, 8: 31-35.
- [20] Feng X H, Zhai L M, Tan W F, et al. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals [J]. J Colbid

◎ 制及其与重金属离子的相互作用[J]. 环境科学, 2009. 39 Interface Sci. 2006, 298: 258-266. http://www.cnki.net

9 期

- [21] Banerjee D, Nesbitt H W. Oxidation of aqueous Cr(III) at bimessite surfaces constraints on reaction mechanism [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63: 1671-1687.
- [22] Rai D, Sass B M, Moore D A. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of Chromium(III) hydroxide [J]. Inorg Chem, 1987, 26: 345-349.
- [23] Sparks D L. Environmental soil chemistry [M]. (2nd Edition). San Diego, USA: A cademic Press, Elsevier Science, 2003. 207-244.
- [24] Manceau A, Lanson B, Drits V A. Structure of heavy metal sorbed

birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended Xray absorption fine structure spectroscopy [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2002, **66**: 2639-2663.

- [25] Lanson B, Drits V A, Gaillot A C, *et al.* Structure of heavy-metal sorbed birnessite: Part 1. Results from X-ray diffraction [J]. Am Mineral, 2002, 87: 1631-1645.
- [26] Webb S M, Dick G J, Bargar J R, et al. Evidence for the presence of Mn(III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn(II) [J]. Proc Natl Acad Sci, 2005, 102: 5558-5563.

# 2009 第二届"生命之水"前沿技术国际会议 城乡未来可持续水循环基础设施

会议由美国分散式污水处理与回用协会(NOWRA)与美国水环境研究基金会(WERF)发起,北京建筑工 程学院承办.国际著名污水生物专家、荷兰皇家科学院院士 Mark van Loosdrecht 博士将出席会议做主题发言. 目前,会议已开始征集论文摘要(2009年7月15日截止).经国际组委会审核并接收为大会发言的论文 (需提交英文全文),将进入 ISTP 检索.

详情请浏览会议官方网站:www.swif2009.org

投稿至下列信箱: swif2009@ hucea. edu. cn 或 swif2009@ gmail. com

组委会地址:北京市西城区展览馆路1号北京建筑工程学院环能学院,邮编:100044

联系人:刘健伟博士、王建龙博士

电话: 010-68322407 传真: 010-68322128