

錳離子在人造錳砂表面吸附反應之研究

*胡伯瑜，**謝永旭，***陳仁慶，****李佳欣

*博士班研究生，**教授，***碩士，****碩士班研究生

中興大學環境工程系

摘要

本研究利用人造錳砂為吸附劑，除了分析其特性外，更進一步探討錳離子在其表面之吸附、脫附作用及自媒催化情形，並利用不同水質條件測試其對錳離子吸附效果之影響。

X光繞射分析結果顯示人造錳砂上之錳氧化物並非單一物種，其物種包括三氧化二錳(Mn_2O_3)、氧化錳(MnO_2)及氫氧化錳($Mn(OH)_4$)；在顯微結構分析中，可觀察到人造錳砂表面為一粗糙不平及佈滿大小顆粒狀之錳氧化物及許多孔隙之濾料。

批次實驗方面，在無錳砂之溶氧實驗中，顯示系統pH $<$ 9時，二價錳之氧化速率非常緩慢；吸附動力試驗結果，錳離子在初期吸附非常快速，在4小時後吸附反應已達平衡，總吸附量約在96.7%；吸附邊緣曲線試驗則顯示錳吸附量隨pH值上升而增加；恆溫吸附曲線之研究結果中，錳離子在人造錳砂表面呈現多層吸附型態，推測為錳離子之自媒催化反應(autocatalysis)，且經迴歸模擬後，遵循非線性之多層模式。另外，在溫度影響下，其多層吸附量隨溫度上升而增加；由競爭吸附結果，可知亞鐵離子確實與二價錳離子產生競爭；在脫附實驗中，初期錳離子脫附非常快速，在30分鐘後脫附速率已趨於平緩，總脫附率約在88%，顯示吸附時間愈長，錳總脫附量愈少。

前言

內容由於地下水分布廣、取用方便，成為台灣地區重要的水資源來源之一，此水體乃與土壤及岩石接觸最為完全。錳為地層中常見元素之一，因此在地下水中常發現其蹤跡，又地下水體多處於還原狀態及偏酸環境中，所以存於此之錳大部份以正二價還原態離子出現。由於錳為人體必需微量元素之一，目前也鮮少有資料顯示錳會導致疾病發生，屬於無毒或低毒物質，所以對於錳是正面多於負面，但地下水體中的錳濃度過高，並且以此水體為水源所造成之影響主要是在生活上及工業上的使用，如導致水中有金屬味、洗衣會有斑點及產生嗅覺困擾與工業產品脫色等問題。所以如何將水體中錳含量降至某一限值，將是自來水處理程序重要課題之一。

過去淨水場對於去除水體中錳乃利用傳統曝氣方式將二價錳氧化成不溶性之四價錳膠體顆粒，再以快濾裝置濾除，而在快濾裝置中濾砂選擇仍以石英砂為主，但經過長時間濾除於石英砂表面出現紅棕色包覆現象，經淨水場化驗後為錳氧化物，而對於此種包覆錳氧化物之石英砂稱為錳砂，且經操作後顯示錳砂去除錳較石英砂為佳[1]。錳離子在錳氧化物表面反應為自媒催化(autocatalysis)[2][4]。換句話說，錳離子在錳砂上可能為吸附性氧化，但實際為何須詳細探討。所以本研究以人工錳砂為吸附劑探討錳離子在人工錳砂表面吸附動力模式、吸附反應機制以及不同水質條件對錳離子吸附之影響。

研究方法

錳砂來源

本實驗中所使用之錳砂，乃從世譽公司所購買編號為 W-32 之錳砂，此錳砂係以含浸法方式在中溫及酸性環境下製備而成，外觀呈現棕紅色，密度 1.0 g/mL，平均粒徑為 0.6~0.7 mm，比重 2.4~2.5。

錳砂表面物種分析鑑定

此實驗乃利用 X 光粉末繞射儀(XRD)來分析。由於不同之化合物其本身具有特定結晶結構，在入射線 X 光繞射激發下，會有不同的繞射角度，最後再與 JCPDS 資料庫之標準圖譜進行比對進而鑑定該物質所含化合物。

錳砂表面型態分析與比表面積與孔隙大小測定

利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察錳砂表面外觀之顯微結構型態。錳砂之比表面積量測乃以 BET 法所測定。此法以氮氣為吸附質，測定在不同氮氣分壓下吸附劑之飽和吸附體積，再利用 BET 方程式求出。

界達電位之測定

取人造錳砂上脫落之錳氧化物 0.1 克，以純水稀釋至 1 升後靜置一天，使其呈水飽和狀態，將水飽和溶液置於界達電位儀上量測，並以硝酸與氫氧化鈉調整不同 pH 值，並記錄不同 pH 值之界達電位及溶液溫度。

恆溫動力吸附試驗

配製錳離子溶液濃度 20 mg/L，取 50 ml 錳離子溶液分別倒入一 100 ml 錐形瓶中，並於錐形瓶內置入 2.5 g 錳砂，維持系統 pH 值於 5±0.1，再置於一恆溫振盪水槽中，維持固定振盪速度 100 rpm 和溫度 25

°C，並在 0、5、10、20、30、60、90、120、180、300、480、720、1440 等時間點取樣，取出之樣品以 0.22 μm 濾膜進行固液分離，過濾後溶液滴入數滴濃硝酸，以 4°C 保存，最後以原子吸收光譜儀測定錳離子之濃度。

背景試驗

此實驗目的為在無錳砂及一大氣壓之溶氧(8.3 mg/L)下，測試 Mn(II)之氧化速率，並於不同 pH 值下探討其氧化情形，實驗方法與動力試驗同。

恆溫吸附邊緣曲線試驗

首先配製錳離子溶液濃度 20 mg/L，控制離子強度為 0.01 M，於每個 250 mL 錐形瓶各倒入 50 mL 錳離子溶液。以氫氧化鈉和硝酸調配各錐形瓶中溶液 pH 值，pH 值範圍在 1.5~6 之間。接著倒入 2.5 g 錳砂於各錐形瓶內，最後再置於恆溫振盪水槽中，維持振盪速度為 100 rpm，溫度 25°C 下，反應時間為 4 小時。

恆溫吸附曲線試驗

配製 400、300、200、150、100、80、60、40、20 mg/L 等不同濃度之錳離子溶液，分別取 50 mL 倒入錐形瓶中，再以硝酸及氫氧化鈉調整各濃度溶液 pH 值維持在 3±0.05。接著倒入 2.5 g 錳砂於各錐形瓶中，再置於恆溫振盪水槽中，並維持水槽溫度為 25°C，振盪速度 100 rpm，實驗反應時間為 4 小時。

水質參數探討

水質參數包括溫度、背景離子強度及競爭離子影響。

溫度：選取 15、25、35°C 三種溫度，探討溫度對錳吸附之影響，實驗步驟依恆溫吸

附曲線試驗進行。

背景離子：以硝酸鈉作為背景離子強度，其採取濃度分別為 0.01、0.05 及 0.1 M，實驗方法依恆溫動力試驗步驟進行。

競爭離子：以二價鐵作為競爭離子，其採取濃度分別為 0、10、20 及 40 mg/L，實驗方法依恆溫動力試驗步驟進行。

脫附試驗

首先進行錳砂之吸附試驗，吸附條件為：錳離子濃度為 20 mg/L、錳砂 2.5 克、吸附 pH 值 5.0 ± 0.1 、吸附平衡時間為 4、16 及 24 小時、吸附溫度為 25°C 。吸附時間終了，過濾吸附後之錳溶液，並酸化保存，接著配製 pH=2 之硝酸溶液，再倒入已吸附後錳砂之錐形瓶中，進行脫附。脫附時間為 0 到 1440 分鐘，最後過濾各時間點採取之脫附溶液，並酸化保存。

結果與討論

錳砂表面物種分析鑑定

圖 1 及圖 2 分別為未吸附及吸附後人造錳砂(pH=5, $[\text{Mn}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$)之 X 繞射光譜圖。由 X 光繞射圖譜可以明顯對照其它波峰出現，其主要原因可能是人造錳砂上之錳氧化物所產生。X 光繞射圖譜值與 JCPDS 資料庫比對後，確實有錳氧化物之存在，其礦物物種型態分別有三氧化二錳($\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$)、氧化錳(MnO_2)及氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_4$)。在人造錳砂上之錳氧化物並非只有單一物種晶相。推測人造錳砂乃在中溫及酸性環境下，利用含浸法製備，所以在中溫下無法產生單一結晶相。圖 2 為已吸附錳離子後之人造錳砂之 X 光繞射圖譜，與資料庫對照後，其結論同未吸附之人造錳砂。

人造錳砂表面結構之觀察

圖 3 為未吸附之人造錳砂放大倍率(10000 倍)之掃描顯微鏡照片。由照片中可看出人造錳砂呈現出相當粗糙不平且佈滿大小顆粒之錳氧化物有叢聚現象發生，而這樣的現象也造成許多孔洞出現，使得人造錳砂為具有多孔性之濾料。圖 4 為放大 10000 倍之吸附後之人造錳砂表面($[\text{Mn}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$ ，吸附 pH=5)之掃描式電子顯微鏡觀察結果。由圖可觀察到其表面與未吸附人造錳砂並無差異，但可看出人造錳砂除了有顆粒狀錳氧化物出現外還有片狀的錳氧化物，可能是錳氧化物自人造錳砂剝落所造成。

比表面積

表 1 為人造錳砂在吸附錳離子前後之比表面積變化情形，由表中可知人造錳砂在吸附前之比表面積為 $1.990 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，而吸附後為 $2.191 \text{ (m}^2/\text{g)}$ ，其原因推測為錳氧離子在錳氧化物上之反應為自媒催化 (autocatalysis)，換句話說， Mn^{2+} 被吸附至錳氧化物表面後會緩慢氧化成錳氧化物，造成比表面積增加。

人造錳砂之界達電位

圖 5 為人造錳砂之界達電位隨 pH 變化情形，由圖中所得之結果可知人造錳砂之 pH_{zpc} 約在 1.26 左右，所以人造錳砂上之錳氧化物為一強酸性之氧化物。過去學者[6]曾研究錳氧化物之 pH_{zpc} 約在 1.5 ~ 4.6 之間與本實驗所測得之值相近。由於人造錳砂之 pH_{zpc} 相當低，而在一般環境中之 pH 範圍都大於其 pH_{zpc} ，故人造錳砂表面多呈現帶負電狀態。

背景試驗

圖 6 為無錳砂下， $\text{Mn}(\text{II})$ 在水中氧化

之情形；由圖中觀察到在溶氧下，Mn(II) 氧化速率是非常緩慢，幾乎沒有 Mn(II) 被去除，顯示在一般溶氧之水體下，Mn(II) 氧化情形是不太可能發生。

恆溫動力試驗

圖 7 為在不同反應時間，Mn²⁺ 在人造錳砂表面吸附反應情形。由圖中可知在反應時間為 20 分鐘時，已有約 50% 之 Mn²⁺ 完成吸附，而在 120 分鐘時，Mn²⁺ 之吸附已達 85% 以上，之後的 Mn²⁺ 吸附量便呈現緩慢上升趨勢，最後 4 小時內，Mn²⁺ 吸附量幾乎不再增加，直至反應時間終了為止，共約有 96.7% 之 Mn²⁺ 被吸附。另由圖中也可看出，Mn²⁺ 並沒有 100% 被吸附，顯示在此 pH 值下，人造錳砂表面之吸附位址數量小於 Mn²⁺ 可吸附之數量，所以當人造錳砂表面之吸附位址不足讓 Mn²⁺ 吸附時，則會往孔隙內擴散吸附，但此步驟吸附速率不快，所以曲線呈現緩慢持平現象。

吸附邊緣曲線

由圖 8 可看出 Mn²⁺ 之吸附與 pH 值有相當密切之關聯性。當溶液之 pH 上升時，Mn²⁺ 之吸附量相對的增加，在 pH 大於 5 時，Mn²⁺ 之吸附量幾乎已達 100%，顯示在愈鹼性條件下，Mn²⁺ 就愈容易吸附在人造錳砂表面上。另由圖 8 中也可發現到人造錳砂對 Mn²⁺ 之吸附，即使在甚低 pH 值下，仍有吸附量，如圖中可看到在 pH 約在 2.75 左右，Mn²⁺ 之吸附竟然還有達 50% 之吸附量，其原因為人造錳砂之 pH_{zpc}=1.26 左右，所以在 pH 大於 1.26 時，人造錳砂表面仍為帶負電狀態。

恆溫吸附曲線與模式模擬

圖 9 為錳吸附量與平衡濃度之關係圖；由圖中顯示吸附曲線形成 S 曲線型態，可知錳離子在人造錳砂表面為多層吸

附。其推測為錳離子吸附在人造錳砂表面後被其表面錳氧化物氧化形成錳氧化物，造成新的吸附位址出現，也就是所謂的自媒催化反應[5]。

由上可知錳離子在人造錳砂表面為多層吸附，故以等溫多層吸附模式模擬，而一般等溫多層吸附式可表示為[3]：

$$q = \frac{Q_m K_1 C}{(1 - K_2 C)[1 + (K_1 - K_2)C]}$$

式中，q 為多層吸附之總吸附密度 (mg/g)，Q_m 為單層吸附密度 (mg/g)，C 為吸附反應後，Mn²⁺ 在溶液中之殘餘濃度 (mg/L)，K₁ 為第一層吸附平衡常數，K₂ 為第二層吸附平衡常數。當第二層之吸附平衡常數 K₂ 為 0 時即為 Langmuir 恆溫吸附方程式，如下(5)：

$$q = \frac{Q_m K_1 C}{1 + K_1 C}$$

由推導出之恆溫多層非線性方程式與恆溫批次實驗所得之 q 及 C，再利用軟體作非線性回歸分析即可求出 Q_m、K₁ 及 K₂。模擬結果所得到之 Q_m=0.359 mg/L，K₁ 及 K₂ 分別為 0.3788 及 0.008 L/mg，相關係數 r=0.979，顯示多層吸附模擬非常符合實驗所得結果。

$$q = \frac{2.872 \times 10^{-3} C}{(1 - 0.008 C)(1 + 0.378 C)}$$

水質參數影響

背景離子影響

以硝酸鈉作為背景電解質，分別添加 0.1 M、0.05 M、0.01 M 於反應系統中，其吸附效果差異如圖 10 所示。由圖中之結果顯示，無論背景離子之濃度高低為何，對於 Mn²⁺ 之吸附效果並沒有多大影響。

溫度影響

本實驗分別採取 15°C、25°C 及 35°C 三種不同溫度，探討錳離子在人造錳砂表面之平衡吸附情形，其結果如圖 11。由圖中可知在不同溫度下，錳離子在人造錳砂表面吸附均呈現多層吸附型態，且錳吸附量隨著溫度上升而增加，故判斷錳離子在人造錳砂為吸熱反應。

表 2 為利用恆溫多層吸附模式，模擬在不同溫度下，錳離子之平衡吸附迴歸分析結果。首先模擬迴歸後之相關係數都在 0.94 以上，且溫度愈高，其值也升高，顯示均遵循多層模式。在單層最大吸附量 Q_m ，其趨勢也是隨溫度升高而增加，證明在較高溫度下確實有較佳之吸附能力。在單層吸附常數 K_1 方面，從表中顯示其值跟溫度並沒有一定的關聯性存在，無法判斷溫度對 K_1 之影響，但從 K_1 及 K_2 比較下，顯示大部分之吸附還是在第一層，到第二層之後就明顯降低，與前面假設第一、二層為主要之吸附層相符合。另外由表中可看到無論是 ΔG_1 或 ΔG_2 值均為負值，表示吸附反應為自發性反應。

競爭離子影響

地下水體中，鐵、錳為常見之共存元素，多以二價鐵及二價錳型態呈現，且兩者在性質上非常相近，故可能會相互競爭。圖 12 為競爭吸附之結果。由圖中之錳吸附率可發現，在無鐵離子存在時，最終錳之吸附率約為 62% (系統 pH=3)。當添加鐵離子濃度為錳離子之 0.5 及 1 倍時，最終錳吸附率下降至 56% 及 52%，顯示鐵離子確實與錳離子產生競爭；而添加鐵離子濃度增為錳離子濃度之 2 倍時，更可以很明顯看到錳離子之吸附率僅剩下 39%，約下降 23%。可見隨者鐵離子濃度增高，其與錳離子競爭人造錳砂上之吸附位址也愈顯著。

脫附試驗

圖 13 為在 pH=2 環境下，錳離子自人造錳砂表面脫附之情形。從圖中所顯示之結果，初期之錳離子脫附速率非常快速，在經過 30 分鐘，錳離子之脫附量已達 84% 以上，但在 30 分鐘後，脫附速率已明顯趨於緩慢穩定，由圖中也可看到 30 分鐘後錳離子幾乎已不再自人造錳砂表面脫附，另外，錳離子在恆溫脫附試驗中之總脫附量約 88% 左右，與總吸附量 96% 比較，顯示有部分錳離子無法自人造錳砂脫附出來，推論錳離子在人造錳砂上有自媒催化反應，造成錳離子形成錳氧化物，故無法完全脫附出來。

圖 14 為在不同吸附接觸時間影響下，錳離子脫附之動力脫附曲線。結果顯示，吸附接觸時間為 4 小時，在脫附時間 30 分鐘，錳離子脫附已達 84% 以上，而吸附接觸時間為 16 及 24 小時，在相同脫附反應時間，其脫附量分別為 73% 及 69%，但無論吸附接觸時間為何，在脫附 30 分鐘後，錳離子之脫附都趨於平衡穩定，最後總脫附量分別為 88%、81% 及 80%。從以上結果，可得知吸附時間愈長，錳離子在人造錳砂表面之脫附量愈少，但脫附速率卻無改變。對於脫附量減少，最有可能之原因為吸附接觸時間長，錳離子在人造錳砂被催化形成固體之錳氧化物機會愈大，故形成的錳氧化物越多，脫附總量相對降低。

結論與建議

1. 內容利用 X 光繞射對人造錳砂進行之繞射分析結果顯示，人造錳砂上之錳氧化物並非為單一物種，而是具有多種錳氧化物，其物種包括三氧化二錳 (Mn_2O_3)、氧化錳 (MnO_2) 及氫氧化錳 ($Mn(OH)_4$)。
2. 在人造錳砂之顯微結構分析中，可知其表面為一相當粗糙不平且佈滿大小顆粒狀之錳氧化物及許多孔隙之濾料。另外，由於錳氧化物的叢聚現象造成許多孔洞出現，使得人造錳砂呈現多孔性質。

3. 在恆溫動力試驗中，錳離子初期之吸附速率非常快速，在 2 小時時，已有 85% 以上之錳吸附量，而在 4 小時後，吸附反應已達平衡，總吸附量約 96.7%。
4. 在競爭實驗結果中，鐵離子確實會與錳離子在人造錳砂表面產生競爭吸附，且隨著添加的鐵離子濃度愈高，其競爭效果愈顯著。
5. 由脫附試驗之結果，可知錳離子初期自人造錳砂表面脫附非常快速，在 30 分鐘時，脫附量已有 84% 以上，之後脫附速率便趨於平緩，而最後總脫附量為 88% 與總吸附量 96% 比較顯示有部分錳離子無自人造錳砂表面脫附出來，推測孔隙擴散及自媒催化反應皆是造成這些原因之因素。另外，在吸附接觸時間影響，也顯示吸附時間愈長，錳離子自人造錳砂表面脫附愈不易。
4. Morgan, J. J. and Kessick, M. A., "Mechanism of Autoxidation of Manganese in Aqueous Solution," *Environ. Sci. Technol.*, Vol 9, pp. 157-159 (1975).
5. Peter, J. L., Kenneth, S. J., Kenneth, H. C. and Virginia, A. E., "Oxidation Kinetics of Manganese(II) in Seawater at Nanomolar Concentrations," *Geochim. Cosmochm. Acta.*, Vol 61, pp. 4945-4954 (1997).
6. Hearly, T. W., Herring, A. P., and Fuerstenau, D. W., "The Effect of Crystal Structure on The Surface Properties of A Series of Manganese Dioxides," *Colloid Interface Sci.*, Vol 21, pp. 435-444 (1966).

誌謝

本研究係由國科會補助專題計劃 NSC 90-2211-E-005 -021，謹此致謝。

參考文獻

1. 黃如菊，錳砂氧化吸附去除水中二價鐵錳之研究，碩士論文，國立中興大學環境工程學系，1998。
2. Morgan, J.J., "Cation and Limitations of Chemical Thermodynamics in Water Systems in Equilibrium Concepts in Natural Water System", American Chemical Society, Washington, D.C (1967).
3. 翁誌煌、蔡鑫位，「生物污泥灰對染料 (new coccine) 的吸附特性研究」，第 25 屆廢水處理技術研討會論文集，794-801 (2000)。

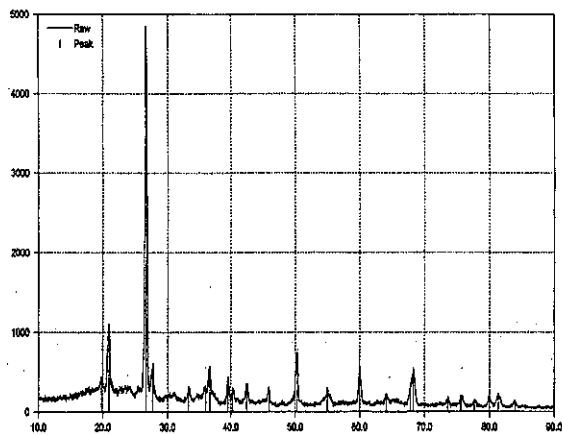


圖 1 人造錳砂之 XRD 分析圖譜

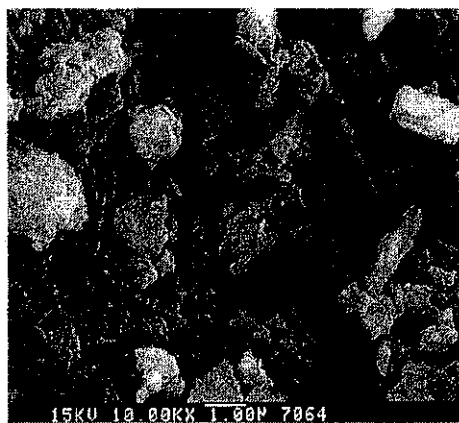


圖 4 吸附後人造錳砂之掃描式電子顯微鏡照片 (10000 倍)

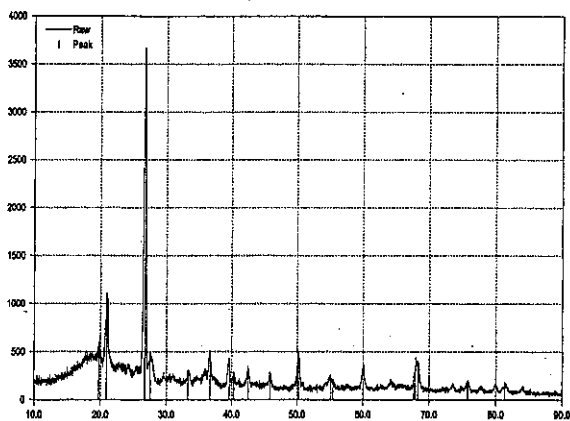


圖 2 吸附後人造錳砂之 XRD 分析圖譜

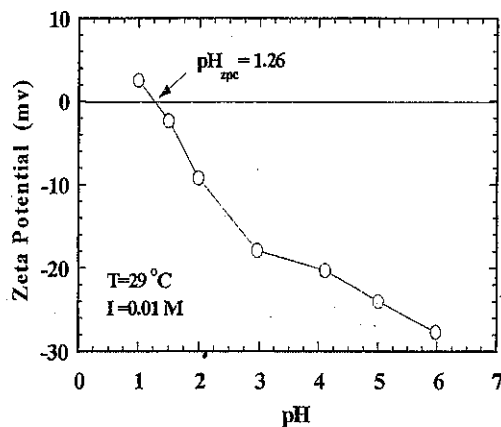


圖 5 人造錳砂之界達電位

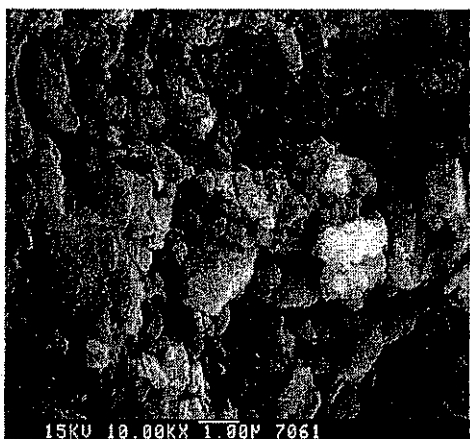


圖 3 人造錳砂之掃描式電子顯微鏡照片 (10000 倍)

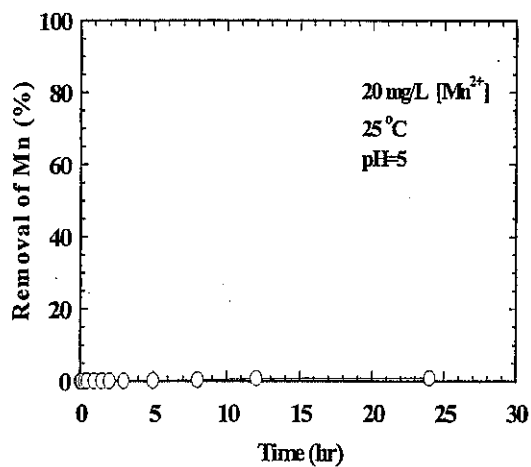


圖 6 無錳砂試驗之 Mn^{2+} 在溶氧下之氧化速率

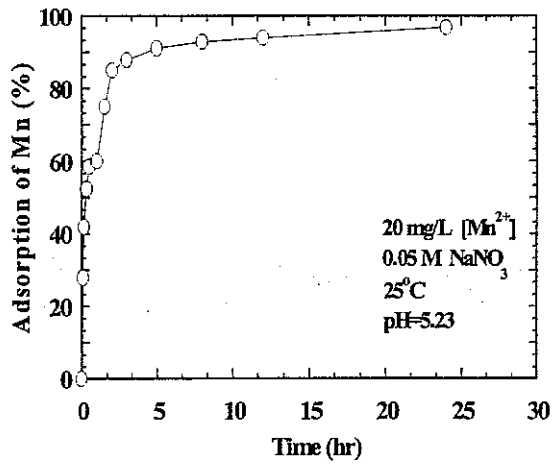


圖 7 Mn^{2+} 在人造錳砂表面之動力吸附曲線

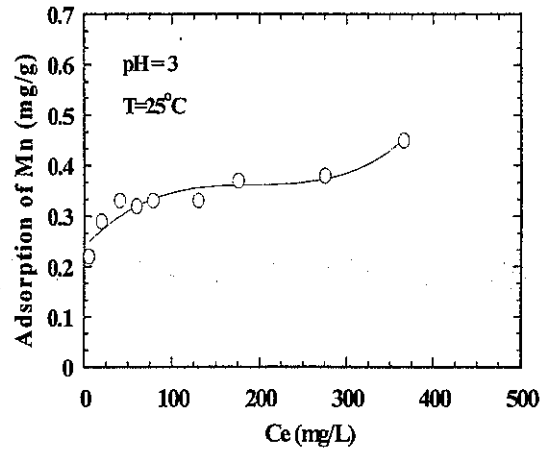


圖 9 人造錳砂上之錳吸附量與平衡濃度關係

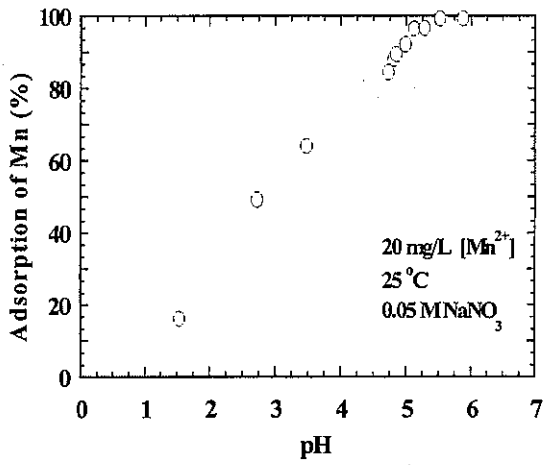


圖 8 Mn^{2+} 在人造錳砂表面之吸附邊緣曲線

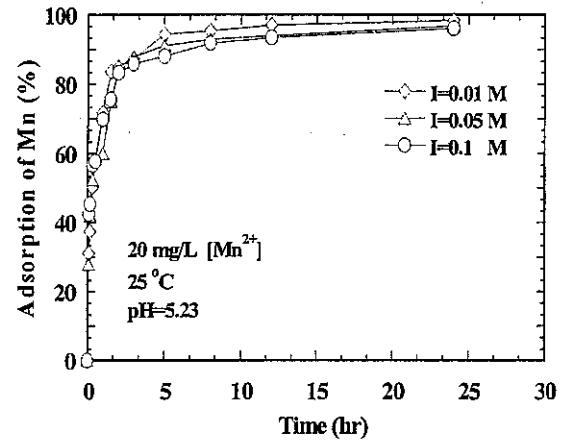


圖 10 不同背景離子強度下 Mn^{2+} 在人造錳砂表面之動力吸附曲線

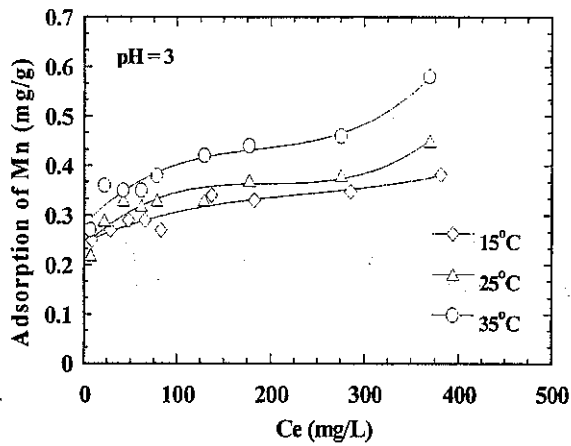


圖 11 不同溫度下，人造錳砂上之錳吸附量與平衡濃度關係圖

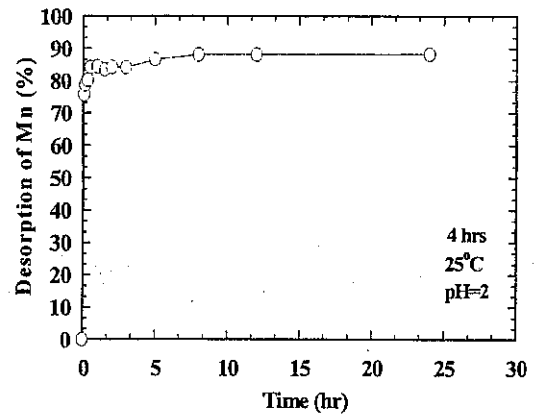


圖 13 系統 pH=2±0.05，錳離子在人造錳砂表面之脫附

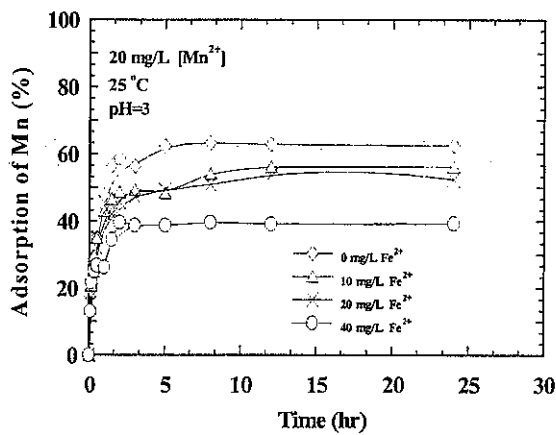


圖 12 不同 Fe^{2+} 濃度對錳離子吸附之影響

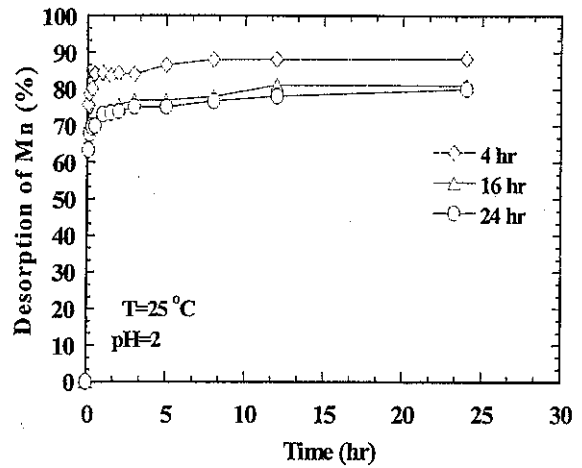


圖 14 不同吸附接觸時間對錳離子在人造錳砂表面之脫附動力試驗之影響

表 1 人造錳砂之比表面積變化情形

Phase	Surface Area (m ² /g)	Average Pore Diameter (Å)
unadsorbed	1.990	16.850
adsorbed	2.191	16.026

表 2 在不同溫度下，錳離子在人造錳砂表面多層吸附模擬結果

實驗 條件	多層模式迴歸分析結果					
	單層最 大吸附 (mg/g) Q _m	吸附平衡 常數 (L/mole) K ₁ K ₂		吸附自由能 (Kcal/mole) ΔG ₁ ΔG ₂		迴歸係數 r
T						
15°C	0.2824	43011	39	-6.11	-2.10	0.943
25°C	0.3189	20811	44	-5.89	-2.24	0.979
35°C	0.3590	24414	55	-6.18	-2.45	0.978