

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0915-05

隐钾锰型水合 MnO_2 的合成及其离子交换选择性^①

古映莹¹, 邓永达¹, 贾莉英¹, 孟晓虎¹, 桑商斌¹, 钟世安¹, 唐爱东¹, 刘占明²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 华北铝业有限公司, 琢州 072750)

[摘要] 以硫酸锰和高锰酸钾为原料, 合成了离子记忆无机离子交换剂—隐钾锰型水合二氧化锰(CRYMO)。通过粉末 X 射线衍射以及热重分析确证了其晶体结构为 $\alpha\text{-MnO}_2$, 化学式为 $\text{MnO}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ 。考察了其对 Na^+ , K^+ , Rb^+ 的表观离子交换容量随溶液 pH 值的变化情况; 离子交换等温线及分配系数曲线均表明隐钾锰型水合二氧化锰对 K^+ 和 Rb^+ 具有高选择性。

[关键词] 隐钾锰型水合二氧化锰; 碱金属离子; 离子交换选择性

[中图分类号] O 652.63

[文献标识码] A

碱金属离子 Na^+ , K^+ , Rb^+ 由于性质十分相似, 分离较为困难。目前使用较多的方法^[1]有沉淀法、离子交换法和萃取法。与其它方法相比, 离子交换法具有操作简便、选择性高、可重复利用等优点。有机离子交换树脂如苯酚磺酸树脂、高分子冠醚、酚醛树脂等, 由于选择性不高, 分离效果不理想。无机离子交换剂因其具有热稳定性好、耐辐射和离子交换选择性好等特点得到了较为广泛的研究。近年来, 为提高离子交换选择性, 人们把研究热点转向了离子记忆无机离子交换剂^[2]。这种交换剂对特定的离子具有“记忆能力”, 因而提高了它的交换选择性。离子记忆无机离子交换剂的出现, 使无机离子交换剂的研究进入了一个新时期, 同时也为高效分离碱金属离子提供了一种十分有效的途径。

人们早就发现二氧化锰具有离子交换性质^[3], 并对其进行了较为广泛的研究。二氧化锰有多种晶型, 不同的晶型离子交换性质不同。其中 $\lambda\text{-MnO}_2$ 对 Li^+ 具有很高的选择性, $\alpha\text{-MnO}_2$ 则对 K^+ , Rb^+ , Ba^{2+} 等离子具有很高的选择性^[4, 5]。合成二氧化锰的方法较多, 合成途径、所用原料也多种多样, 所得产品的离子交换性能也各不相同^[6, 7]。本文作者合成了隐钾锰型水合二氧化锰(CRYMO), 并考察了它对 Na^+ , K^+ , Rb^+ 的离子交换选择性。研究表明这种二氧化锰属于 α 晶型, 是一种 K^+ 离子记忆无机离子交换剂, 对离子半径为 0.14 nm 的离子具有很高的选择性。

1 实验部分

1.1 CRYMO 的合成

称取一定量的 KMnO_4 和 MnSO_4 分别溶于一定量的 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, 使两种溶液中 KMnO_4 和 MnSO_4 的浓度分别为 0.5 mol/L 和 1.0 mol/L。取上述两种溶液各 500 mL 于 60 °C 混合, 得棕褐色沉淀, 放置过夜。相继以 6 mol/L HNO_3 和去离子水洗涤沉淀。所得沉淀于 70 °C 干燥 3 d 后研磨筛分成 74~147 μm 大小的颗粒, 装入离子交换柱中用一定浓度的 HNO_3 淋洗至 K^+ 浓度小于 5×10^{-5} mol/L 后于室温下干燥。

1.2 样品化学式的确定

用 X 射线衍射仪(SIMENS D500)进行粉末 X 射线衍射实验, 以确定其晶型及晶格参数; 通过热重分析(WRT-Z)确定其结晶水的含量。

1.3 CRYMO 对 Na^+ , K^+ , Rb^+ 的交换性能的测定

1.3.1 不同 pH 值下 Na^+ , K^+ , Rb^+ 的表观离子交换容量

准确称取数份 50 mg CRYMO 分别置于 20 mL 浓度均为 0.002 mol/L, pH 值各不相同的 Na^+ , K^+ , Rb^+ 单个离子溶液中, 静置 5 d 使其达到离子交换平衡。取 10 mL 平衡后溶液, 以 0.01 mol/L 标准 NaOH 溶液为滴定液, 采用 pH 滴定法确定达到

① [收稿日期] 2000-09-02; [修订日期] 2000-11-29

[作者简介] 古映莹(1962-), 女, 副教授, 硕士。

滴定终点时标准 NaOH 溶液的用量。各离子的表观交换容量的计算方法为:

$$Q_a = (0.01 \times V_{NaOH} - 10 \times c(H^+)) / W_{CRYMO}$$

$$Q_b = (0.01 \times V_{NaOH} + 10 \times c(OH^-)) / W_{CRYMO}$$

式中 Q_a 为酸性溶液中离子的表观交换容量, mmol/g; Q_b 为碱性溶液中离子的表观交换容量, mmol/g; V_{NaOH} 为滴定所用 NaOH 的体积, mL; $c(H^+)$ 为酸性溶液中 H^+ 的浓度, mol/L; $c(OH^-)$ 为碱性溶液中 OH^- 的浓度, mol/L。

1.3.2 Na^+ , K^+ , Rb^+ 离子交换等温线

准确称取数份 40 mg CRYMO 分别置于表 1 所示不同浓度的 20 mL Na^+ , K^+ , Rb^+ 单个离子溶液中, 静置 5 d 后用原子吸收光谱法测定平衡后溶液中离子浓度, 测试结果如表 1 所示。

表 1 溶液中各离子浓度

Table 1 Ion concentrations in solutions

Ion	Ion concentration/(mol·L ⁻¹)						
Na ⁺	0.020	0.015	0.013	0.010	0.008	0.005	0.002
K ⁺	0.020	0.015	0.010	0.008	0.007	0.006	0.004
Rb ⁺	0.020	0.015	0.010	0.008	0.006	0.006	0.004

1.3.3 不同浓度下 Na^+ , K^+ , Rb^+ 分配系数

准确称取数份 20 mg CRYMO 分别置于 20 mL Na^+ , K^+ , Rb^+ 离子浓度(c_0)为 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 mol/L 的单个离子溶液中, 静置 5 d 后用原子吸收光谱法测定平衡后溶液中离子浓度(c)。分配

系数(K_d)用下式计算:

$$K_d = (c_0 - c) \times (20/c) \times 0.02$$

1.3.4 CRYMO 对 Na^+ , K^+ , Rb^+ 的交换速率

准确称取数份 100 mg CRYMO 分别置于离子浓度均为 0.05 mol/L 的 Na^+ , K^+ , Rb^+ 单个离子溶液中。每隔一定时间取样测定其离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品晶体结构的确证及化学式的确定

图 1 所示是样品的粉末 X 射线衍射谱。与标准隐钾锰型水合二氧化锰的 PDF 卡片(20-908)基本吻合, 证明所合成的物质确实是隐钾锰型水合二氧化锰, 属于体心四方晶系。通过计算得其晶胞参数为 $a_0 = 0.982$ nm, $c_0 = 0.284$ nm。

图 2 所示是样品的热重(TG)和微商热重(DTG)曲线。前一段的质量损失(114.2~163.4 °C)是由于失去结合水造成的^[8], 由此可计算出 1 mol 隐钾锰型水合二氧化锰含 0.4 mol 结合水。因此其化学式可表示为 $MnO_2 \cdot 0.4H_2O$ 。

2.2 pH 值对 Na^+ , K^+ , Rb^+ 表观离子交换容量的影响

静态法测定不同 pH 值下 CRYMO 对 Na^+ , K^+ , Rb^+ 的表观离子交换容量, 结果如表 2 和图 3 所示。

可以看出, 随着 pH 值的升高, Na^+ ,

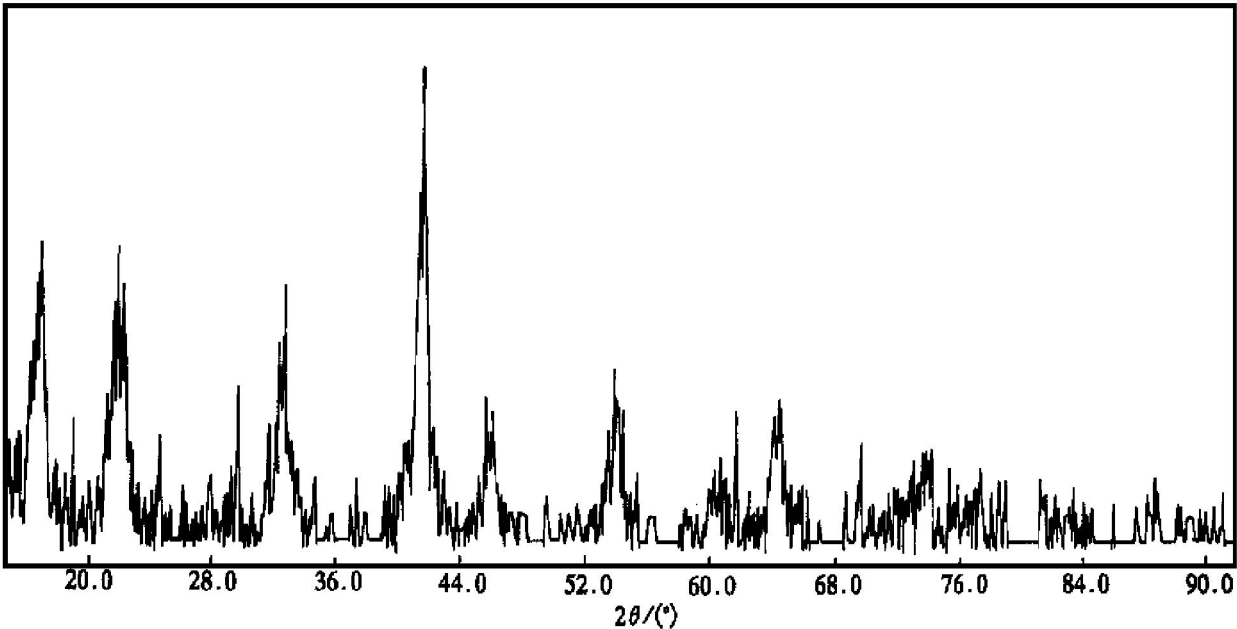


图 1 样品的粉末 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of sample

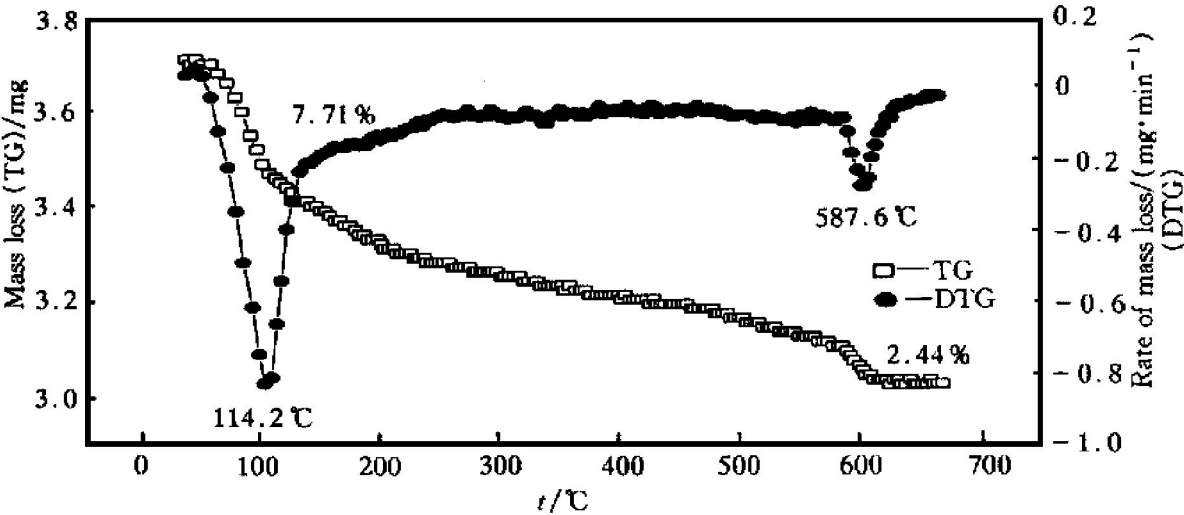


图 2 样品的热重曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of sample

表 2 不同 pH 值下 CRYMO 对 Na⁺, K⁺, Rb⁺ 的表观离子交换容量 Q

Table 2 Apparent ion exchange capacities of Na⁺, K⁺, Rb⁺ in CRYMO under different pH

different pH		mmol/ g	
pH	Q_{Na^+}	Q_{K^+}	Q_{Rb^+}
2	1.28	2.65	2.41
3	1.57	3.10	2.86
4	2.03	3.28	3.10
5	2.43	3.57	3.31
6	2.80	3.9	3.53
7	3.34	4.07	3.70
8	3.64	4.22	
9	4.04	4.53	
10	4.47	4.94	
11	5.05	5.49	
12	5.44	5.72	
13	5.74	5.83	

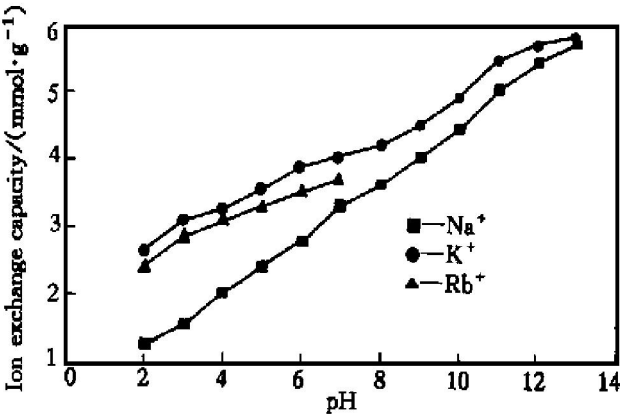


图 3 Na⁺, K⁺, Rb⁺ 的 pH —表观离子交换容量图

Fig. 3 pH —apparent ion exchange capacities of Na⁺, K⁺, Rb⁺

K⁺, Rb⁺ 的表观离子交换容量都增加, 且 K⁺ 和 Rb⁺ 的表观离子交换容量始终较为接近, 只不过 K⁺ 的要略大于 Rb⁺。溶液 pH 值较低时, Na⁺ 的表观交换容量最小, 且与 K⁺, Rb⁺ 相差较大, 随着 pH 值的升高, 其表观交换容量增加较快, 当 pH 值为 12 时, 已接近于 K⁺ 的表观交换容量。

在 CRYMO 的晶体中存在一种三维隧道结构^[9](见图 4), 一部分可以进行离子交换的水合 H⁺ 就位于这种隧道结构所形成的孔穴中^[10]。在 CRYMO 晶体中还存在另一种结构^[11]: Mn-OH, 这种结构中的 H⁺ 可以离解, 进行离子交换。由于这两种结构中的 H⁺ 均不能轻易离解, 所以 CRYMO

是一种弱酸性离子交换剂。溶液 pH 值的增加有利于 H⁺ 的离解, 增加了可交换的 H⁺ 的数量, 因此 Na⁺, K⁺, Rb⁺ 表观离子交换容量均随 pH 值的升高而增加。

2.3 CRYMO 对 Na⁺, K⁺, Rb⁺ 的交换选择性

图 5 所示是 CRYMO 对 Na⁺, K⁺, Rb⁺ 的交换等温线, 说明 CRYMO 对 K⁺ 和 Rb⁺ 具有高选择性。

不同浓度下 Na⁺, K⁺, Rb⁺ 在 CRYMO 中的分配系数见表 3。

可以看出, K⁺, Rb⁺ 在 CRYMO 中的分配系数比较接近, Na⁺ 的分配系数相对较小。当离子浓度小于 0.03 mol/L 时, 随着离子浓度的继续降低, K⁺ 和 Rb⁺ 的分配系数急剧增大; 而 Na⁺ 的分配系数随离子浓度的降低增加不多。可以预测, 在离子浓度很低的情况下, K⁺, Rb⁺ 和 Na⁺ 之间将出现很大的分离系数差别。这也证明了 CRYMO 对 K⁺, Rb⁺

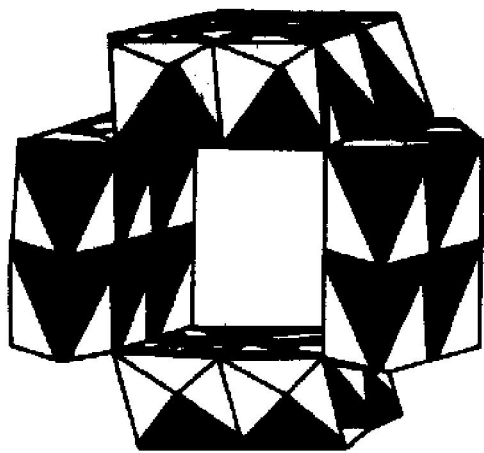
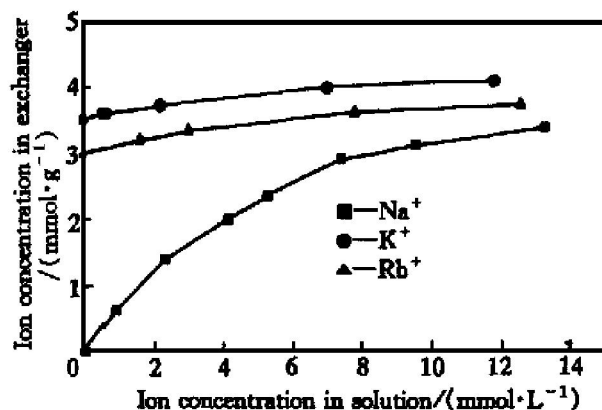


图4 CRYMO的2×2的隧道结构

Fig. 4 2×2 type tunnel structure of CRYMO

图5 Na⁺, K⁺, Rb⁺的离子交换等温线Fig. 5 Ion exchange isotherm of Na⁺, K⁺, Rb⁺表3 不同浓度下Na⁺, K⁺, Rb⁺在CRYMO中的分配系数Table 3 Distribution coefficients of Na⁺, K⁺, Rb⁺ in CRYMO under different ion concentration

Ion concentration / (mol·L ⁻¹)	K_{Na^+}	K_{K^+}	K_{Rb^+}
0.02	15.7	155.2	164.9
0.03	11.6	48.0	49.6
0.04	10.5	40.6	40.6
0.05	7.4	38.4	36.8

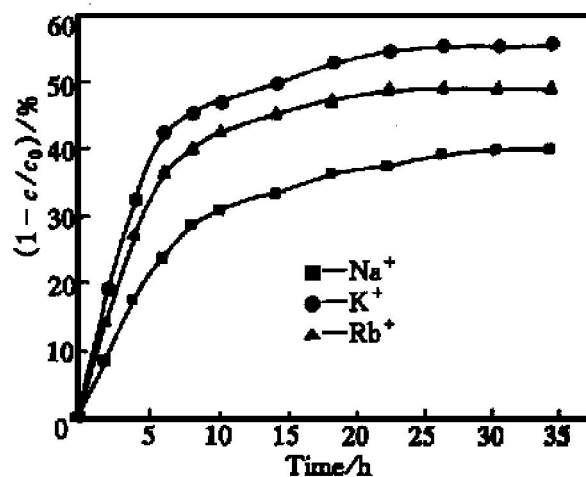
具有高选择性。

CRYMO是一种K⁺记忆无机离子交换剂,它对K⁺具有“记忆能力”,对离子半径与K⁺很相近(0.138 nm)的离子具有较高的选择性。在CRYMO晶体的形成过程中,K⁺混入了晶体内部,占据着上述两种离子交换位置。当用硝酸将它洗脱下来时,在晶体内部留下了与K⁺半径相近的孔穴,这些孔穴被水合H⁺所占据。水合H⁺可与其它离子发生交换。而其它离子要与水合H⁺发生离子交换,首

先要能进入孔穴。溶液中离子通常以水合离子的形式存在。在与CRYMO晶体中的水合H⁺发生离子交换时,通常要去掉一部分或全部水化层。Na⁺半径相对较小,与水分子结合较为紧密,去水化比较困难,因而水合离子半径较大,进入孔穴比较困难。由于其大小与孔穴并不匹配,进入孔穴后所形成的结构也不很稳定。因此其与CRYMO晶体中的水合H⁺发生离子交换较困难。Rb⁺半径比较大,与水分子的结合力较弱,去水化容易,能轻易的进入孔穴。且其离子半径与0.14 nm相近,占据孔穴后所形成的结构较稳定。由于孔穴是K⁺被洗脱而留下来的,其与K⁺的结合趋势自然最强。这也是CRYMO对K⁺具有记忆能力的原因。因此,CRYMO对K⁺和Rb⁺具有很高的选择性^[12]。

2.4 CRYMO对Na⁺, K⁺, Rb⁺的交换速率

图6所示为CRYMO对Na⁺, K⁺, Rb⁺的静态离子交换平衡曲线,从图中可以看出,Na⁺达到平衡的时间要长一些,约为30 h,而K⁺和Rb⁺相近,约为22 h。这是由于Na⁺去水化较K⁺和Rb⁺要困难的缘故。

图6 CRYMO对Na⁺, K⁺, Rb⁺的静态离子交换平衡曲线Fig. 6 Plots of static ion exchange equilibrium of Na⁺, K⁺, Rb⁺ in CRYMO

3 结论

隐钾锰型水合二氧化锰是一种弱酸性K⁺记忆无机离子交换剂。其对Na⁺, K⁺, Rb⁺的表观离子交换容量随pH值的增加而增大。这种交换剂对离子半径接近0.14 nm的离子如K⁺和Rb⁺具有很高的选择性。

[REFERENCES]

- [1] YAN Shu-wang(闫树旺), TANG Ming-lin(唐明林), DENG Tian-long(邓天龙). 卤水中铷铯的分离 [J]. J Mineral Petrol(矿物岩石), 1993, 13(2): 113– 119.
- [2] LIU Yi-fan(刘亦凡), Kenta Ooi. 离子记忆无机离子交换体 [J]. Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1994, 10(3): 264– 269.
- [3] Vesely V, Pekárek V. Synthetic inorganic ion-exchangers(I) —Hydrous oxide and acidic salts of multivalent metals [J]. Talant, 1972, 19: 231– 232.
- [4] Tanaka Y. Ion-exchange properties for Na^+ and K^+ on a series of $\alpha\text{-MnO}_2$ ion exchanges [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1996, 14(2): 322– 349.
- [5] Tanaka Y, Tsuji M. New synthetic method of producing α -manganese oxide for potassium selective adsorption [J]. Materials Research Bulletin, 1994, 29(11): 1183– 1191.
- [6] Tsuji M, Komardneni S, Abe M. Ion-Exchange selectivity for alkali metal ions on a cryptomelane-type hydrous manganese dioxide [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1993, 11(1): 143– 158.
- [7] Bartos B, Bilewicz A, Delmas R, et al. Synthesis and ion exchange properties of various forms manganese dioxide for cations of the I and II groups [J]. Solvent Extraction and ion exchange, 1997, 15(3): 533– 546.
- [8] Giovanoli R. Thermogravimetry of manganese dioxides [J]. Thermochimica Acta, 1994, 234: 303– 313.
- [9] Clearfied A. Role of exchange in solid-state chemistry [J]. Chem Rev, 1988, 88(1): 130– 131.
- [10] Tsuji M. Powder X-ray diffraction study of a cryptomelane-type manganic acid and its alkali cation exchanged forms [J]. J Mater Res, 1993, 8(12): 3145– 3150.
- [11] Narita E, Okabe T. The formation and properties of hydrous manganese(IV) oxide [J]. The Chemical Society of Japan, 1980, 53(2): 525– 532.
- [12] Tanaka Y, Tsuji M. Thermodynamic study of alkali metal ions/proton exchanges on alpha-type manganese dioxide [J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1997, 15(4): 709– 729.

Synthesis of cryptomelane-type hydrous manganese dioxide and its ion-exchange selectivity

GU Ying-ying¹, DENG Yong-da¹, JIA Li-ying¹, MENG Xiao-hu¹,

SANG Shang-bin¹, ZHONG Shi-an¹, TANG Ai-dong¹, LIU Zhan-ming²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

2. North China Aluminium Limited Corporation, Zuo Zhou 072750, P. R. China)

[Abstract] Cryptomelane-type hydrous manganese dioxide(CRYMO) was synthesized. It is a kind of inorganic ion-memory exchanger. Its crystal structure and chemical formula were determined by powder X-ray diffraction and thermal gravity analysis. Belonged to $\alpha\text{-MnO}_2$. Its structure and chemical formula is $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\text{MnO}_2 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ respectively. The changes of the apparent ion-exchange capacities of Na^+ , K^+ , Rb^+ with pH value of solution were studied. Both ion-exchange isotherms and distribution plots have shown that CRYMO has high ion-exchange selectivity to K^+ and Rb^+ .

[Key words] cryptomelane-type hydrous manganese dioxide; alkali metal ion; ion-exchange selectivity

(编辑 龙怀中)