

胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构形貌及其混凝机理

杨威^{1,2}, 杨艳玲³, 李星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. 哈尔滨商业大学环境工程系, 哈尔滨 150076; 3. 北京工业大学建筑工程学院, 北京 100022)

摘要:采用透射电镜技术观察了胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构形貌并采用 Zeta 电位测定仪对粒子的荷电特征进行了研究; 利用红外光谱、XRD 等技术对粒子的界面性质进行了表征; 通过混凝试验考察了 KMnO_4 还原法制备的水合二氧化锰胶体对原水的混凝性能并探讨了混凝机理. 结果表明, 胶态水合二氧化锰粒子在去离子水和原水中荷负电, 在去离子水中, 粒子直径为 10 nm 并形成网状结构, 有利于发挥吸附架桥作用; 粒子具有丰富的表面羟基, 比表面积为 $151.422 \text{ m}^2/\text{g}$, 为 $\delta\text{-MnO}_2$, 表现出优良的吸附污染物的界面特性; 较低投量的胶态水合二氧化锰表现出对原水的优良混凝效能和去除有机微污染的效能.

关键词:胶态水合二氧化锰; 结构形貌; 电荷特征; 界面性质; 混凝

中图分类号: X703.1; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-1050-06

Image and Coagulation Behavior of Colloidal Hydrated Manganese Dioxide Flocculate Particles

YANG Wei^{1,2}, YANG Yan-ling³, LI Xing³, LI Gui-bai¹

(1. School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 3. College of Civil & Architecture, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The structure and image of colloidal hydrated manganese dioxide flocculate particles and the electrical charge characteristic of colloidal hydrated manganese dioxide were studied by transmission electron microscope (TEM) and zeta potential (ZP) measurement. The surface chemistry characteristic of colloidal hydrated manganese dioxide was characterized by IR spectra and XRD technology etc. Then the coagulating property and behavior of the colloidal hydrated manganese dioxide produced by KMnO_4 were also studied by jar test. The results show that the colloidal hydrated manganese dioxide shows negative electricity in doubly distilled water and raw water. The diameter of the particles is about 10 nm and its flocculate shows network structure which benefits to adsorbing-bridging in doubly distilled water. It has abundant surface hydroxyl radical and its specific surface is $151.422 \text{ m}^2/\text{g}$. It belongs to $\delta\text{-MnO}_2$. So it exhibits surface chemistry of excellent removal pollutants. It gives best coagulation efficiency and good effect of removal organic pollutants to raw water in a low dosage.

Key words: colloidal hydrated manganese dioxide; structure and image; electrical charge characteristic; surface chemistry; coagulation

$\delta\text{-MnO}_2$ 是一种重要的锰系氧化物, 具有巨大的比表面积和丰富的表面羟基^[1], 对许多污染物表现出优良的吸附性能^[2,3]. 但是利用 $\delta\text{-MnO}_2$ 的吸附特性进行原水的混凝除污染鲜见全面的研究, 并且对于胶态水合二氧化锰粒子的形态形貌特征等方面还缺乏深入系统地研究. 本研究通过烧杯试验考察了胶态水合二氧化锰对原水的混凝除浊效能和除有机微污染的效能, 首次采用透射电镜技术对胶态水合二氧化锰粒子的形态形貌特征进行了研究, 获得了一些较为有用的直观信息, 并采用 Zeta 电位测定仪研究了胶态水合二氧化锰粒子的荷电特性. 同时还采用多种分析手段对所制备的胶态水合二氧化锰的界面性质进行了表征.

借助透射电镜技术研究无机高分子混凝剂的结构形貌及其混凝剂的混凝机理目前尚处起步阶

段^[4~7]. 与红外光谱、核磁共振、X-射线等现代分析技术相比, 电镜观察可以获得上述技术无法获得的一些直观信息, 这些信息可作为测试技术的有力补充, 有助于揭示水合二氧化锰胶体粒子混凝除污染的作用机制.

1 材料与方法

1.1 水合二氧化锰胶体的制备^[8]

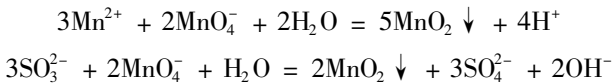
高锰酸钾、硫酸锰与亚硫酸钠组成的复合还原剂在中性条件下等当量进行反应制备胶态水合二氧

收稿日期: 2006-12-15; 修订日期: 2007-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(50678007); 黑龙江省自然科学基金项目(E200510); 北京市教委科技发展计划项目(KM200610005020)

作者简介: 杨威(1964~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: yangweixx@163.com

化锰,试剂均为分析纯,化学反应式:



1.2 混凝试验

模拟常规水处理的混凝过程,在 SC956 六联定时变速混凝搅拌机(湖北省潜江市梅宇仪器有限公司)上进行小型混凝试验.将模拟原水水样(取自某工地深层土样以自来水浸泡经水力分级得到的细粒泥样配成)注入 6 个 1 L 烧杯中,对水样进行充分搅拌后,同时投加上述不同量的药剂,以 150 r/min 的转速搅拌 2 min,然后以 50 r/min 的转速搅拌 15 min,静沉 60 min 后用真空法抽取液面下 2 cm 处的上清液,沉后水样用中速定性滤纸过滤.采用 Turb 550 浊度仪(德国 WTW)测定沉后及滤后水样的余浊并同时测定水样温度、pH 值.

1.3 去除水源水中的有机物

对松花江原水水样按 1.2 节所述程序混凝,取静沉后 30 min 的上清液用 0.45 μm 的滤膜抽滤后以 TOC-VCPH(高灵敏度)总有机碳测定仪(日本岛津公司)测定水样的 TOC 值,以 752 型紫外分光光度计(上海精密仪器有限公司)测定水样的紫外吸收值 UV₂₅₄.

1.4 胶态水合二氧化锰粒子的结构形貌观察

在 1 L 去离子水(pH 为 7~8)中投入适量的药剂(生成的 MnO₂ 为 6 mg),将经快速搅拌 2 min、慢速搅拌 2 min、静沉 3 min 后得到的胶态水合二氧化锰絮凝粒子滴到支持膜的铜网上,用滤纸吸去多余的液体,晾干后(晾干时间约需数 min)放于 JEM-1200EX 透射电子显微镜(日本电子公司)内观察、照相.

1.5 凝聚颗粒的 ζ 电位测定

在 1 L 去离子水和松花江原水中分别投入适量的药剂(生成的 MnO₂ 为 2 mg),快速搅拌 2 min、慢速搅拌 2 min、静沉数 min 后,采用 ZETASIZER Zeta 电位测定仪 Nano-2(英国爱尔文公司)分别测定水中颗粒物的 ζ 电位值.

1.6 粒子的界面性质表征方法

将去离子水(pH 为 7~8)中制备的水合二氧化锰沉淀用蒸馏水洗涤 3 遍,于 105℃ 恒温干燥 3 h.以 KBr 压片法在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内以傅立叶红外光谱仪(FT-IR Spectrometer Spectrum One B Perkin Elmer)测定 IR 谱图.用 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行粉末物相(晶型)鉴定,测

定条件为:Cu 阳极、石墨单色器、电压 40 kV、电流强度为 50 mA、扫描范围(2θ)10°~90°;利用氮气吸附-脱附特性以 ST-2000 比表面孔径测定仪(北京市北分仪器技术公司)测定粒子的 BET 比表面积.

2 结果与讨论

2.1 胶态水合二氧化锰的混凝除浊效能

模拟水样混凝除浊试验结果如图 1 所示.由图 1 可知,3 种浊度的原水的沉后及滤后剩余浊度均随水合二氧化锰投量的增加显著降低,其中滤后水浊度的降低十分显著.对于 25 NTU 的原水,当水合二氧化锰投量为 2.00 mg/L 时,沉后水浊度为 6.34 NTU,滤后水浊度为 0.31 NTU;当水合二氧化锰投量

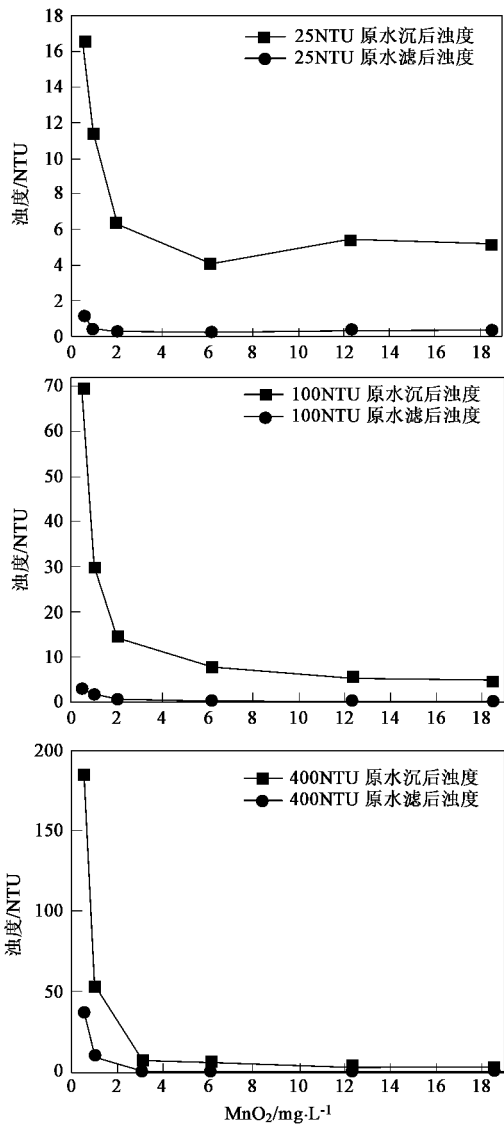


图 1 胶态水合二氧化锰对不同浊度原水的混凝效果
Fig.1 Coagulation effect of colloidal hydrated manganese dioxide on raw water with different turbidity

为 18.48 mg/L 时, 沉后水浊度为 5.21 NTU, 滤后水浊度为 0.33 NTU. 对于 100 NTU 的原水, 当水合二氧化锰投量为 2.00 mg/L 时, 沉后水浊度为 14.30 NTU, 滤后水浊度为 0.84 NTU; 当水合二氧化锰投量为 18.48 mg/L 时, 沉后水浊度为 4.88 NTU, 滤后水浊度为 0.16 NTU. 对于 400 NTU 的原水, 当水合二氧化锰投量为 3.08 mg/L 时, 沉后水浊度为 7.30 NTU, 滤后水浊度为 0.53 NTU; 当水合二氧化锰投量为 18.48 mg/L 时, 沉后水浊度为 2.91 NTU, 滤后水浊度为 0.21 NTU. 数据表明, 较低投量(1~3 mg/L)的水合二氧化锰对 3 种浊度的原水具有很强的混凝效果, 尤其可使滤后出水浊度降至 1 NTU 以下. 对 400 NTU 浊度的原水, 当水合二氧化锰投量为 3.08 mg/L 时, 沉后及滤后出水浊度去除率为 98.3% 和 99.9%, 表明该水合二氧化锰不仅适用于低浊度原水的处理, 更适用于高浊度原水的混凝处理.

图 2 反映了 3 种浊度的原水经不同投量的水合二氧化锰混凝后 pH 值的变化规律. 可以看出, pH 值变化范围在 7.54~7.83 之间, 投加适量水合二氧化锰时, 对出水 pH 值影响不大.

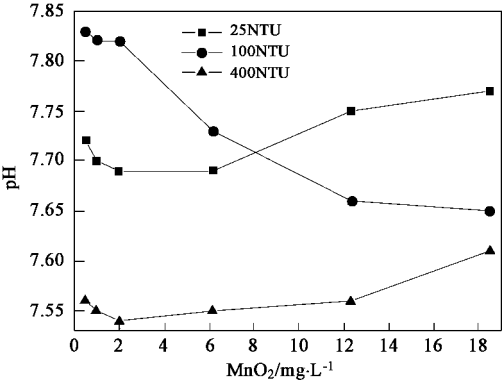


图 2 3 种浊度原水混凝后 pH 值的变化规律
Fig.2 Variety of pH value of three kinds of raw water after sedimentation

为了说明胶态水合二氧化锰与预制的的水合二氧化锰在混凝性能方面的区别, 以一定量高锰酸钾与上述复合还原剂预先混合制备了预制的的水合二氧化锰, 按 1.2 节所述同样投加量进行模拟原水的混凝试验, 结果见图 3. 可见, 预制的的水合二氧化锰对原水几乎没有混凝作用. 相比之下, 水中得到的胶态水合二氧化锰具有优异的混凝作用.

2.2 pH 对混凝过程的影响

pH 值是影响混凝过程的重要参数. 以氢氧化钠和盐酸分别调节原水至指定 pH 值, 进行混凝试验

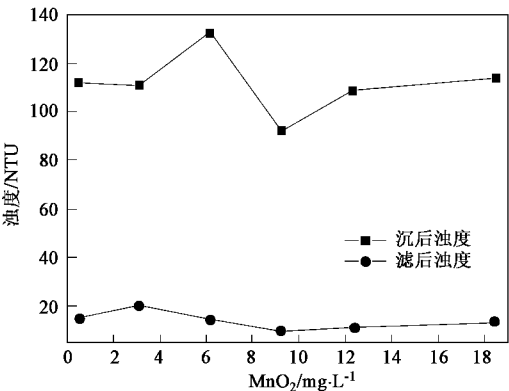


图 3 预制的的水合二氧化锰对原水(100 NTU)的混凝效果
Fig.3 Coagulation effect of pre-prepared hydrated manganese dioxide on raw water with 100 turbidity

(胶态水合二氧化锰投量固定). 将数据绘于图 4, 由图 4 可知, 胶态水合二氧化锰混凝效果随 pH 值升高而增强, 在 pH 值 7~9 之间已接近最佳混凝效果, 对于处理高 pH 值的水源水具有实际意义.

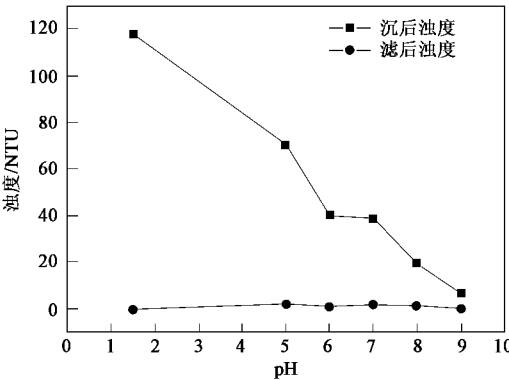


图 4 pH 值对 110 NTU 原水混凝过程的影响
Fig.4 Effect of pH on coagulation to 100 NTU raw water

2.3 胶态水合二氧化锰去除水中有机物的效能
试验期间松花江水源水的部分水质参数见表 1.

表 1 松花江水质参数						
Table 1 Water quality parameter of Songhua River						
浊度 /NTU	色度 /倍	TOC /mg·L ⁻¹	高锰酸盐指数 /mg·L ⁻¹	UV ₂₅₄	pH	温度 /℃
2	2~3	7.986	5.72	0.12	7.45	6

图 5 表明了胶态水合二氧化锰投加量对滤后水 UV₂₅₄ 的去除效果, 可以看出, 胶态水合二氧化锰生成量为 6 mg/L 时, 对滤后水 UV₂₅₄ 的去除率达 10.33%, 随着胶态水合二氧化锰投量由 1 mg·L⁻¹ 升高至 12 mg·L⁻¹, 对滤后水 UV₂₅₄ 的去除率由 3.33%

升高至 25%，再继续投加二氧化锰并不能显著改善滤后水 UV_{254} 的去除率。

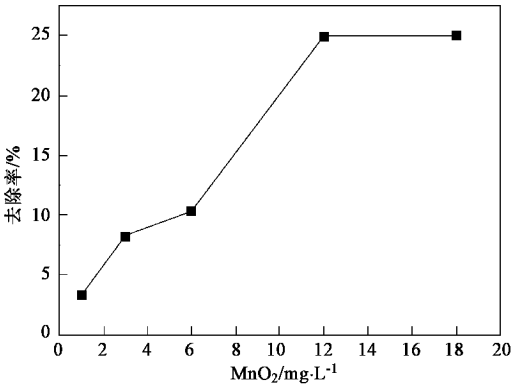


图 5 胶态水合二氧化锰对滤后水 UV_{254} 的去除效果
Fig.5 Effect of removal UV_{254} of filtered water of colloidal hydrated manganese dioxide

图 6 表明了胶态水合二氧化锰投加量对滤后水 TOC 的去除效果。可以看出，随着胶态水合二氧化锰投量由 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TOC 去除率由 0.79% 升高至 20.96%，并且再继续投加胶态水合二氧化锰并不能显著改善滤后水 TOC 的去除率。可见，以 2 种指标衡量水合二氧化锰胶体粒子混凝去除原水中溶解性有机微污染的规律是一致的。

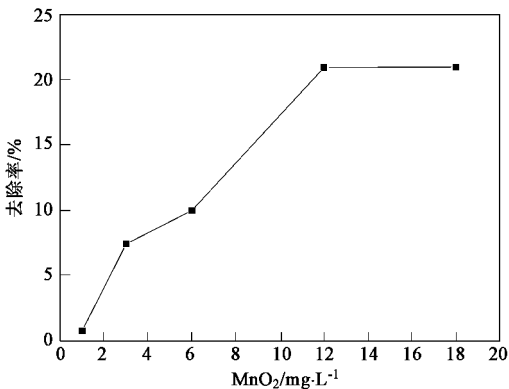


图 6 胶态水合二氧化锰对滤后水 TOC 的去除效果
Fig.6 Effect of removal TOC of filtered water of colloidal hydrated manganese dioxide

2.4 水中形成的胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构形貌电镜照片

以往借助于红外光谱、核磁共振、X-射线、扫描电镜等分析技术对无机混凝剂结构形貌的表征，一般采用干燥样品，并不能全面反映存在于水中的混凝剂分子的真实形态、形貌。而图 7 为利用透射电镜拍摄的去离子水中通过氧化还原反应得到的胶态水合二氧化锰絮凝粒子的真实结构形貌。可以看出，分布于水中的絮凝粒子相互粘连，粒子为准球形，粒子

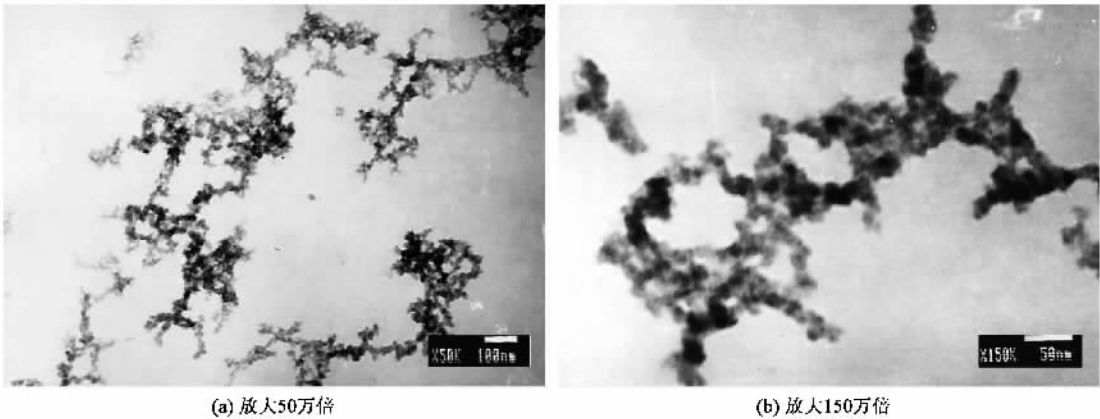


图 7 胶态水合二氧化锰絮凝粒子的结构形貌
Fig.7 Image and structure of colloidal hydrated manganese dioxide

平均直径为 10 nm，形成一种枝状的网状结构。因此推断：复杂的原水体系中，胶体颗粒污染物可借助于水合二氧化锰絮凝粒子的这种网状结构进行架桥而粘结成更大的絮体，絮体迅速下沉而使水变得澄清。与此同时，原水中的有一些机污染物可通过水中形成的水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 胶体粒子的吸附和包夹作用得到去除。

2.5 胶态水合二氧化锰的荷电特征

胶态水合二氧化锰粒子的表面电荷性质决定了界面反应类型及其与水中污染物的相互静电作用力的方式。因此，对于研究水合二氧化锰胶体颗粒的混凝作用方式及除污染的作用机制至关重要。而 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面电荷主要是由体系的 pH 值所决定^[8]。本研究考察了纯水体系及天然原水体系中水合二氧

化锰粒子的表面电荷特性.

表 2 列出了胶态水合二氧化锰粒子在去离子水和原水中的 ζ 电位测定值,可以看出,水合二氧化锰粒子表面荷负电,并且由于原水中的各种粒子压缩双电层而降低了水合二氧化锰颗粒的表面电荷,使得原水中水合二氧化锰颗粒的表面电荷的电位绝对值低于去离子水中的值.

表 2 水合二氧化锰粒子在去离子水和原水中的 ζ 电位

Table 2 ζ potential of hydrated manganese dioxide in doubly distilled water and raw water

投药量 /mmol·L ⁻¹	去离子水		原水	
	pH	ζ 电位/mV	pH	ζ 电位/mV
0	5.99	2.02	7.45	-10.7
0.023	3.62	-41.2	7.35	-11.8

图 8 表明了 ζ 电位与胶态水合二氧化锰投加量的关系.由图 8 可知,随着水合二氧化锰投量的增加,水溶液的 ζ 电位值变化不大,说明水合二氧化锰对水中胶体的电荷性质和数量影响不大,由此进一步说明,水合二氧化锰的混凝机制并非依靠电中和作用,而是通过其在胶粒之间进行吸附桥联而达到混凝的目的.

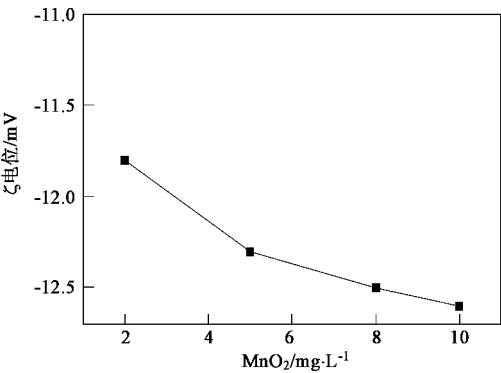


图 8 ζ 电位与胶态水合二氧化锰投加量的关系

Fig.8 Relationship between ζ potential and dosage of colloidal hydrated manganese dioxide

2.6 水合二氧化锰粒子的界面性质

2.6.1 粒子的表面官能团

表面官能团是颗粒物界面性质的重要参数,直接决定其参与界面反应类型及主导作用机理.FTIR 光谱是研究表面官能团及界面反应的重要手段.

图 9 为水合二氧化锰粒子的 FTIR 谱图,582 cm^{-1} 处的吸收峰对应 Mn—O 键的特征伸缩振动峰,证明有二氧化锰晶胞存在.在3.393 cm^{-1} 处出现的强而宽的特征谱带,为水分子 H—O 键的伸缩振动峰及羟基吸收峰;1 400 cm^{-1} 处的吸收峰是二氧化

锰的水合组分即羟基和水分子引起的^[9,10],在1 034 cm^{-1} 附近出现的吸收峰,对应水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面羟基 Mn—OH 官能团^[11].而市售二氧化锰在4 000 ~ 1 300 cm^{-1} 范围内均无明显吸收峰^[11].故本研究制备的水合二氧化锰粒子具有丰富的表面羟基,这是其具有极强的化学吸附活性的结构基础.

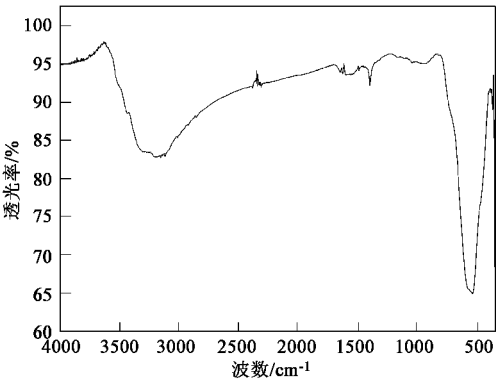


图 9 水合二氧化锰的红外光谱图

Fig.9 Infrared absorption spectrum of hydrated manganese dioxide

2.6.2 X 射线衍射分析

图 10 中衍射线位置和相对强度经与 JCPDS 标准卡对照,证明所制的水合二氧化锰粒子为 $\delta\text{-MnO}_2$,与文献报道的一致^[12]. $\delta\text{-MnO}_2$ 结晶度很差,但吸附性能很强^[2].

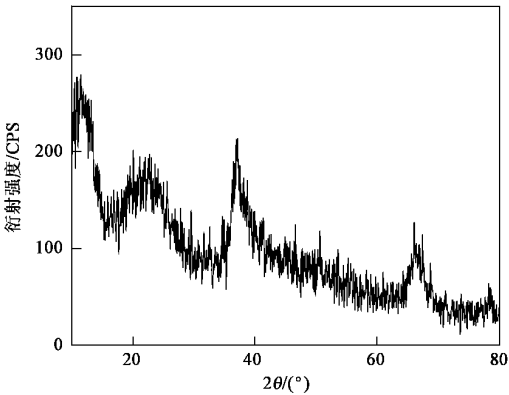


图 10 水合二氧化锰的 XRD 衍射图谱

Fig.10 XRD spectrum of hydrated manganese dioxide

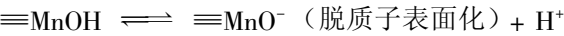
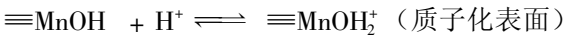
2.6.3 粒子的比表面积

利用氮气吸附-脱附特性测定胶态水合二氧化锰粒子的 BET 比表面积为 151.422 m^2/g .远大于市售固体二氧化锰的比表面积 29.3 m^2/g 或 45 m^2/g ^[11,13].由此说明,本研究制备的水合二氧化锰比表面自由能很高,具有较高的反应活性和较多的活

性吸附点位.而由高锰酸钾与上述复合还原剂预先混合制备的预制水合二氧化锰粒子的比表面积为 $67.648\ 4\ \text{m}^2/\text{g}$, 因此, 同胶态水合二氧化锰粒子相比, 预制的水合二氧化锰粒子不具备较多的活性吸附点位, 从而表现了较差的吸附性能, 不具备混凝性能.

2.7 混凝机理探讨

水中生成的新生态水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 含水量较高, 具有丰富的自由羟基化表面($\equiv\text{MOH}$), 随着溶液 pH 值的变化, 表面因发生质子化及脱质子反应而带正电荷或负电荷, 表面形态变化可表示如下^[14]:



通常 $\delta\text{-MnO}_2$ 的零电荷电势 pH 值(pH_{pzc})为 $1.5 \sim 2.4$ ^[15,16], 当 pH 值低于 pH_{pzc} 时, 随 pH 值降低, 新生态水合二氧化锰表面质子化程度提高, 使表面带正电; 当 pH 值高于 pH_{pzc} 时, 由于发生脱质子化作用, 表面带负电.

在城市水厂水处理的条件下, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, 水合二氧化锰粒子发生脱质子化作用, 粒子表面带负电(电泳实验结果已证实). 同时, 由于这种水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 粒子的 BET 比表面积较大, 具有较高的反应活性和较多的活性吸附点位. 可见, 水中电负性的水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 胶体粒子的混凝除浊机制并非依靠电中和脱稳. 进一步结合投射电镜的观察结果, 在天然水体常见的中性 pH 值范围内, 水中电负性的胶体粒子主要是借助网状结构的胶态水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行吸附架桥使之聚结生成大絮体而混凝. 同时, 可能会发生水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 沉淀的网捕作用-卷扫絮凝. 而混凝过程中对有机污染物的去除机制可能缘于水合二氧化锰胶体粒强烈地吸附作用或表面配位作用. 通常, 天然水体中的 NOM 能够吸附在悬浮胶体颗粒的表面, 干扰胶体颗粒的自然沉降过程, 因此, NOM 有可能以某种细微颗粒为核心进行吸附, 并且, 有机化合物在氧化锰表面的吸附作用强烈地依赖于 MnO_2 表面的羟基化程度, 由于水中生成的新生态水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 胶粒比表面积大, 具有丰富的表面羟基官能团(IR 谱图结果已证实), 因而具有很强的化学吸附活性, 能够与 NOM 大多数羧基和酚羟基官能团相互作用生成氢键, 促进吸附现象的发生. 新生态水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 这一新相的引入, 将使得 NOM 分子以新生态水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 为吸附中心, 包裹在其表面通过混凝而去除.

3 结论

(1)所制备的水合二氧化锰胶体粒子在去离子水及原水中荷负电, 从而决定了水合二氧化锰的混凝作用方式不同于三氯化铁; 透射电镜结果表明, 水合二氧化锰胶体粒子易于形成有利于发挥吸附架桥作用的形貌, 对混凝过程极为有利; 界面性质的表征结果进一步表明, 粒子比表面积大、具有丰富的表面羟基, 因而具有极高的化学吸附活性, 表现了优良的吸附污染物的界面特性.

(2)低投量的水合 $\delta\text{-MnO}_2$ 对高、中、低 3 种浊度的原水均具有明显的混凝效果, 并表现出优异的降低滤后浊度的效能和较好地去除溶解性有机微污染的效能. 饮用水处理中可利用 $\delta\text{-MnO}_2$ 优良的混凝性能去除水中污染物, 并通过后续沉淀、过滤等单元过程达到去除污染物的目的.

参考文献:

[1] Murray J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide [J]. J Colloid Interface Sci, 1974, **46**(3): 357 ~ 371.

[2] Colthurst J M, Singer P C. Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption [J]. J AWWA, 1982, **74**(2): 78 ~ 83.

[3] 刘锐平, 杨艳玲, 李圭白, 等. 腐殖酸在水合二氧化锰表面的吸附行为[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(3): 351 ~ 355.

[4] He Q H, Leppard G G, Paigeat C R, *et al.* Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxide[J]. Water Res, 1996, **30**(6): 1345 ~ 1352.

[5] 岳钦艳, 高宝玉, 苗晶. 利用投射电镜观察聚合氯化铁(PFC)的结构形貌[J]. 山东大学学报, 2002, **37**(5): 445 ~ 448.

[6] 高宝玉, 岳钦艳, 于慧, 等. 利用投射电镜研究 PACS 的形态及絮凝机理[J]. 环境科学学报, 1998, **18**(4): 392 ~ 395.

[7] 高宝玉, 艾子萍, 于慧, 等. PACS 的形态及导电特性研究[J]. 环境科学学报, 1994, **14**(3): 301 ~ 307.

[8] Posselt H S, Anderson F J, Walter J W J. Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. [J]. Environ Sci Technol, 1968, **2**(12): 1087 ~ 1093.

[9] Nakamoto K. Infraed and raman spectra of inorganic and coordination compound [M]. (3rd Ed.). New York: John Wiley, 1978. 324 ~ 330.

[10] 郑红, 汤鸿霄. 锰矿砂对取代酚的光氧化作用研究[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(5): 550 ~ 555.

[11] 刘锐平. 高锰酸钾及其复合剂氧化吸附集成化除污染效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005.

[12] 马子川, 张素坤. 新生态 MnO_2 在造纸黑液处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2002, **18**(2): 10 ~ 13.

[13] 蔡冬鸣. 高价态锰化合物处理剂对染料废水的脱色研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.

[14] 刘瑞霞, 汤鸿霄. 不同染料化合物在天然锰矿界面的脱色特性[J]. 环境化学, 2000, **19**(4): 341 ~ 347.

[15] Wensheng Y, Millero F J. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater[J]. Environ Sci Technol, 1996, **30**(2): 556 ~ 541.

[16] Baldwin D S, Beattle J K, Coleman L M, *et al.* Hydrolysis of an organophosphate ester by manganese dioxide [J]. Environ Sci Technol, 2001, **35**(4): 713 ~ 716.