锰砂催化氧化Fe(Ⅱ)为Fe(Ⅲ)的研究*

田宝珍 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心，北京 100085)

摘要 探讨了锰砂催化氧化亚铁反应的动力学特征及其反应机理。结果表明，锰砂作催化氧化剂，亚铁氧化反应速率可达309 g/(L·h)，80%以上的亚铁在反应初的15 min内被除去。每g锰砂的饱和氧化亚铁量达到0.49—0.73 g。锰砂和铁盐溶液分别用X衍射和X荧光方法鉴定和等离子发射光谱法分析，表明亚铁氧化后，锰砂晶体结构被溶蚀破坏，大部分锰被还原进入液相。少部分锰及其它元素进入沉积物。

关键词 亚铁氧化，催化氧化剂，氧化速率，锰砂。

低品位含锰矿石是矿山的废弃物，有较高含量Mn、Si和Fe等元素，近年来人们开始对其进行开发利用[1-3]。本研究以锰砂及含锰矿物作为催化氧化剂，将含亚铁酸洗废液制成铁盐溶液。在酸洗废液等强酸性条件下，亚铁不会自动氧化，必须添加适当氧化剂或催化剂。锰砂等含锰矿物中含有大量β-MnO_2，MnO_2在酸性条件下是一种良好的氧化剂，在某种条件下还兼具催化性能，可直接将亚铁氧化。

1 实验与分析

1.1 实验方法

在实验室按图1所示进行小型亚铁($FeCl_2$和$FeSO_4$)氧化实验。将锰矿石磨碎成Φ 0.4 mm以下的细粉，或黑色锰砂过筛取Φ 0.4 mm以下部分铺于反应器玻璃柱底部。取人工合成或工业酸洗废酸溶液，其中部分或全部为亚铁。注入反应柱内，再加入适量浓硫酸使$[SO_4^{2-}+Cl^-]$:[Fe(Ⅲ)](当量比)≤3，其后鼓入压缩空气，使连续反应数h，以5—30 min为间隔逐时取样测定Fe(Ⅱ)，Fe(Ⅱ)降至1 g/L以下时，反应完成。

1.2 分析方法

(1) Fe^{2+}和$Fe_{总}$测定方法 邻菲啰啉比色法测定Fe(Ⅱ)时，大量Fe(Ⅲ)的存在干扰测定，生成红色络合物，Hiroki Tamura用氟化铵掩蔽Fe(Ⅲ)，能定量测定Fe(Ⅱ)[4]，$Fe_{总}$可用EDTA容量法测定。

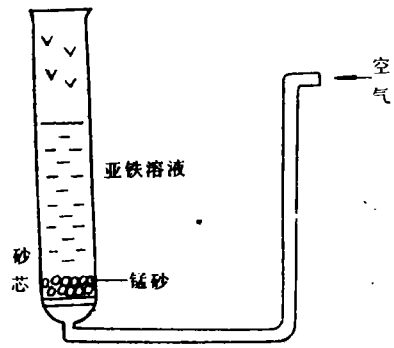

图1 亚铁氧化反应玻璃装置

(2) 测定仪器 研细的锰砂、锰矿或反应沉积物与硼酸1:1配比制样，用X荧光光谱法测定固体样化学元素组成(3070 X-Ray spectrometer)。用Y-2型X射线衍射仪测定晶体矿物组成。日本岛津120-02WU分光光度计比色法测定亚铁。ICP(Atomcomp Seires 1100)测定阳离子浓度。

(3) 所有试剂均为分析纯，并用去离子水配制。

2 结果和讨论

2.1 氧化反应条件

氧化反应在常温常压下完成，每次取样30ml，Fe(Ⅱ)浓度为48.25 g/L(下同)，$Fe_{总}$为

* 国家自然科学基金项目

收稿日期：1995-02-09

115 g/L，补充适量酸。实验证明锰砂投量大，反应进行快，Fe(Ⅱ)去除完全。锰砂投量不足时，反应慢，残余Fe(Ⅱ)量多。为降低成本，每次投加锰砂最适量为 3.0—3.5 g。压缩空气气流为 0.3—0.5 L/min，以反应过程中所冒气泡不逸出反应柱为限。此反应进行很快，绿色溶液迅速转为棕红色，Fe(Ⅱ)迅速降低，反应周期 1—3 h，终点时 Fe(Ⅱ)≤1 g/L。

2.1.1 亚铁氧化率随时间的变化

亚铁氧化过程中百分去除率随时间变化曲线见图 2，为一随反应时间迅速升高的曲线(为 3 次测定结果)。此曲线可分为 M(迅速氧化)、N(缓慢氧化)和 Q(基本不氧化)3 个区。最初反应的 15 min(M 区)可氧化去除亚铁的 80%，N 区氧化反应速度较慢，在 35 min 内亚铁去除 15%。Q 区反应极慢。未加锰的反应连续通压缩空气 5 h，Fe(Ⅱ)没有减少。

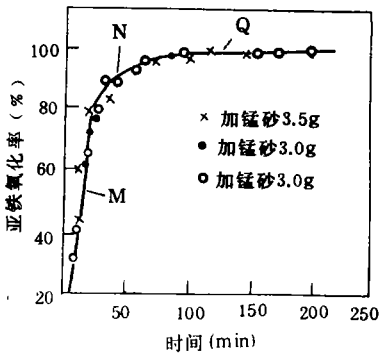

图 2　亚铁去除率随时间变化特征

2.1.2 亚铁浓度的对数值随反应时间的变化

锰砂参与反应时亚铁浓度迅速降低，计算 log[Fe(Ⅱ)]，并相对反应时间做图(图 3)。为一随反应时间 t 降低的直线(2 次实验测定结果)，用最小二乘法处理数据得一直线方程：

$$\log Fe(Ⅱ) = 1.4892 - 0.0182t \quad (1)$$

拟合直线的相关系数为 $R=0.9736$，线性良好。可知锰砂氧化亚铁反应符合动力学一级反应。

2.1.3 亚铁氧化反应速率 K 与时间变化关系

K 值计算公式：

$$K = \frac{d[Fe(Ⅱ))dt}{dt} \approx \frac{[Fe(Ⅱ)]_i - [Fe(Ⅱ)]_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (2)$$

K 值及其对数值 $\log K$ 相对反应时间变化见图 4 和图 5。图 4 为一随 t 降低的曲线，反应初始 K 值很大，为 309 g/(L·h)，然后依直线下降。反应 4 min 时，K 降至 80 g/(L·h)，反应终点的 K 值为 0.52 g/(L·h)。

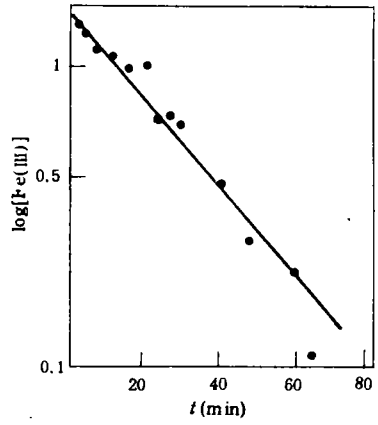

图 3　亚铁浓度的对数值相对反应时间的变化

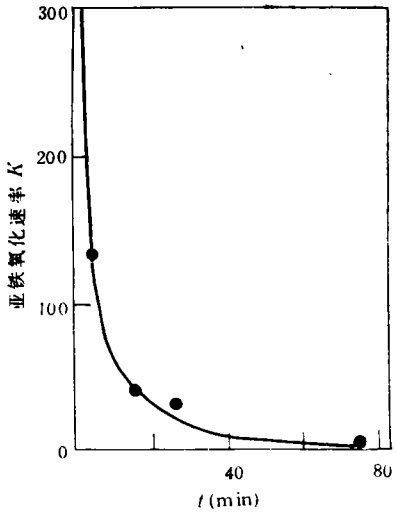

图 4　K 随时间变化曲线

反应经历了剧烈反应→一般反应→缓慢反应→几乎不反应的过程，反映了催化氧化剂性能的变化，氧化性能迅速衰减。将 $\log K$ 相对反应时间 t 做图得一直线，用最小二乘法统计计算得一直线方程：

$$\log K = 2.2174 - 0.02736t \quad (2)$$

拟合曲线的相关系数 $R=0.9646$，线性良好。

2.1.4 $KMnO_4$ 和 MnO_2 氧化性能的对比

为进行定量计算，做了 $KMnO_4$ 和 MnO_2

(化学纯试剂)为氧化剂的亚铁氧化实验，反应条件与锰砂完全相同，氧化亚铁去除率随时间变化见图6。从图6图形的变化规律看，MnO_2反应曲线与锰砂相同，而$KMnO_4$为氧化剂时反应更剧烈更迅速，在20 min内便达到最大亚铁去除率。这是因为MnO_4^-/Mn^{2+}电对的标准电极电位比MnO_2/Mn^{2+}更高，是比MnO_2和锰砂更强的氧化剂[5]。

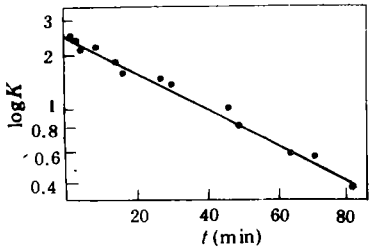

图5 logK相对时间变化曲线

2.2 锰砂的分析鉴定

2.2.1 锰砂的种类及元素组成

实验中所用含锰矿物有3种：① 锰砂1#，自来水厂地下水接触催化除铁滤料，被认为兼具氧化作用、本体接触催化活性和活性滤膜接触催化等3种效能[6]，外观为黑色均匀颗粒，可有效去除曝气地下水中10^{-6}级亚铁。② 锰砂2#，采自辽宁大石桥锰矿的废弃低品位矿石，质地较纯，为棕色颗粒，坚硬不易粉碎。③ 锰砂3#采自江西弋阳锰矿的废弃矿石，棕色，质地紧硬，较锰砂2#杂质多。将3种矿物研细分别做X-荧光分析，结果列在表1。

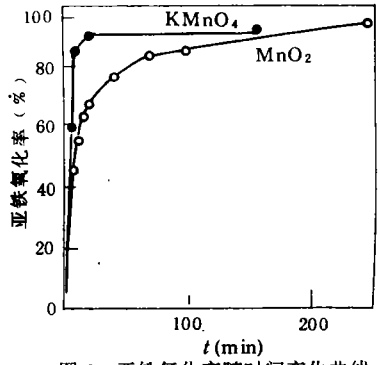

图6 亚铁氧化率随时间变化曲线

表1 3种锰矿的主要元素组成(%)及氧化参数

品种	产地	Fe	Mn	Si	Ca	Al	Ba	Mg	K	$H_{max}^{1)}$(g/g)
锰砂1#	自来水厂	16.3	21.7	21.3	0.6		4.4	0.2	0.16	0.45—0.48
锰砂2#	辽宁大石桥	16.6	22.0	6.4	0.03	1.48	0.08	0.04	0.3	0.65—0.73
锰砂3#	江西弋阳	20.7	21.6	3.5	0.57	1.48				0.55—0.71
锰砂1#	反应渣	20.6	2.3	21.3	0.68		10.2	2.2	0.05	
锰砂2#	反应沉积物	30.18	3.6	7.66	0	1.65	0.14		0.41	

1) 因忽略溶液体积变化，计算值略偏高

比较反应前后固相产物的主要组分可知，除锰外的元素均在固相反应沉积物中积累。因此，锰为反应的活性组分，从反应前的21.6%降至反应后的3.64%以下，根据氧化-还原反应原理判断大部分被还原为Mn(Ⅱ)，进入液相。反应方程式为：

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ = 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O \quad (4)$$

由于MnO_2本身在反应过程中被强酸性溶液腐蚀消耗，因此不能反复使用。

2.2.2 锰砂1#X-衍射图

图7表明反应前的主要晶体矿物组成为β-MnO_2(软锰矿)，α-SiO_2(石英)，α-FeOOH(针铁矿)，α-Fe_2O_3(赤铁矿)，$BaSO_4$。其中β-MnO_2的特征峰锐而高。反应后大部分锰被溶蚀，β-MnO_2峰明显减弱，包裹在颗粒内的核芯矿物暴露出来，因其没有消耗而使相对含量增加。如α-SiO_2、$BaSO_4$、$CaSO_4$、α-FeOOH和α-Fe_2O_3峰增强，使以MnO_2化学活性组分为主转为化学惰性组分为主，结果与X荧光法测定的元素组分变化结果一致。这说明锰砂在反应过程中晶体结构和化学组成均发生变化，如有催化作用也仅在反应之初的瞬间存在，随着组分的变化，催化性能便大部或全部丧失，因此不会有重要的催化能力影响反应过程。

2.2.3 锰砂的饱和氧化量H_{max}

H_{max}计算公式：

$$H_{max} = \frac{C_0 - c_t V}{P} (g/g) \quad (5)$$

其中，C_0 为 Fe(Ⅱ)总量(g)，c_t 为反应终点 Fe(Ⅱ)浓度(g/ml)，V 为反应终点液相体积，P 为参与反应锰砂总量。代表每 g 锰砂在氧化-还原反应中所能氧化亚铁的最大量(g/g)。各种锰砂随产地不同、纯度不同，其 H_{max} 也不同(表 1)。锰砂 1#较之 2#、3#的 H_{max} 偏低，这是因为它仅在表面覆盖一层 MnO_2，而核芯矿为石英、$BaSO_4$ 等杂质，而 2#、3#为组成均匀的矿物，有效成分含量较高，氧化能力较强。同种锰砂，当亚铁浓度高并延长曝气反应时间时，H_{max} 值略高，这有利于其效能充分被利用。反应时间短，可能会有残留 MnO_2，使其效能未完全被利用。

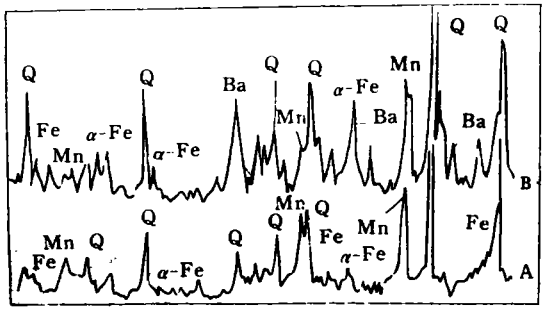

图 7　锰砂 1#X 射线衍射图

A. 反应前　B. 反应后　Q：石英(α-SiO_2)

Fe：针铁矿(α-FeOOH)　α-Fe：赤铁矿(α-Fe_2O_3)

Mn：软锰矿(β-MnO_2)　Ba：$BaSO_4$

2.3　锰砂作用机理的探讨

若假设其形态全部为 MnO_2，且与亚铁反应后生成 Mn^{2+}，按化学计量法计算出其饱和氧化量 H' 为 0.44 g/g，比实验测定值略低。这个差值有可能是反应之初矿物结构未被破坏时表现出的催化活性部分，也可能是由矿物中其它杂质元素所引起的氧化或催化作用部分，有待进一步研究。

为说明亚铁氧化机理，进行了如下比较实验：将 $FeCl_2$＋锰砂混合体系密封后隔绝大气 2 d，不时摇动使混合均匀，开封后立即测定亚铁浓度为 2.5 g/L。这个结果说明，由于隔绝空气，90%以上的亚铁是由直接接触氧化反应去除的，催化作用不是主要作用。但由于在强酸性条件下反应，锰砂实际起的是催化氧化作用。

以上实验及分析说明锰砂及含锰矿物可作为氧化剂，可将工业酸洗废液(盐酸或硫酸)中的亚铁氧化为 Fe(Ⅲ)，以制成铁系絮凝剂。

2.4　铁系絮凝剂产品的分析鉴定

把锰砂处理前后的酸洗液分别稀释 100 倍做等离子光谱测定(ICP)，经氧化处理后的产品中锰含量从 1 g/L 左右提高到 20 g/L 左右，这是 MnO_2 在反应过程中被还原成 Mn(Ⅱ)的结果。同时，锰砂中含有的其它金属如：Ba、Ca、Co、Cu、Ni、Na、Sr、V、Zn 和 As 等均在产品中有不同程度的提高。有几种锰砂中含有的元素在产品中的浓度并未升高，如 Cr、Ti、K、Mg、Pb 和 Si 等，但在反应沉积物中有相当含量。此外在产品中存留的绝对多数来自锰砂的元素，均在沉积相中有发现，这可能是由其难溶盐溶度积控制的固体沉积和固相对各类元素大小不等的表面吸附作用的联合效应。

3　结论

锰砂中 β-MnO_2 可有效催化氧化亚铁为 Fe(Ⅲ)，使生成三氯化铁、硫酸铁或聚合铁溶液，做为水处理絮凝剂使用。主要反应机理为催化氧化-还原反应，锰砂是否可做为亚铁氧化反应的理想催化剂而反复使用尚有待进一步研究。

参 考 文 献

1　陆晖、孙健哲。环境工程。1993，**11**(5)：55
2　许慧平等。中国环境科学。1993，**13**(2)：85
3　陈天虎，汪家权。环境科学。1993，**14**(4)：58
4　Hiroki Tamura. Talanta. 1974，**21**：314
5　和再钧。上海环境科学。1987，**6**(7)：32
6　哈尔滨建工学院给水排水教研室。地下水除铁。北京：中国建筑工业出版社。1977：51—58

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on the Subjective Assessment on a Noise Comprising Different Direction Components. Fu Lixin (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084), Qin Youguo and Ce Shiguang (Dept. of Architecture, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 1—5

It was found that in a sound field different people would have different subjective sensation levels, although a same level of real sound pressure was exerted on them. Psychological experiments were carried out on the loudness and noisiness of a noise in a free sound field, a reverberant sound field and an intermediate sound field between them, and a noise comprising different direction components in a free sound field, to give the degree of difference in subjective sensation levels in these cases and the corresponding difference in sound pressure levels. The results show that both loudness and noisiness were higher in a reverberant sound field than in a free sound field, with a distinct degree of about 0. 3, corresponding to a sound level divergence of 1—2 dB. There was a positive correlativity of about 0. 4 between loudness and noisiness. In a horizontal plane, the distinct divergence of sensation ocurred at a noise in a wide range of frequency over 2 kHz. Subjective loudness and noisiness were smaller in a rear semi-plane that in a front one, with a distinct degree of about 0. 6 and 2 dB, respectively. The results would be useful in noise reduction and the environmental impact assessment of indoor noise.

Key words: reverberant sound field, direction composition, noise reduction, subjective assessment.

Electrode Behavior in the Process of Magneto-Electrolysis for Industrial Wastewater Treatment. Zhu Youchun et al. (Dept. of Environ. and Resources Eng., Guangdong Univ. of Technology, Guangzhou 510090): *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 6—9

For the sake of raising the electrolytic efficiency, reducing the energy consumption, and improving the characteristics of recovered deposit, the influences of applied magnetic field on the electrode process were studied by means of magneto-electrolytic tests and polarization curve determination for industrial wastewater containing copper. The results indicate that during the magneto-electrolytic treatment of industrial wastewater the allowable current density was increased by over 100%, and the overpotential under the condition of tested current density was decreased by over 50%. Thus the cell voltage and the energy cost were decreased, and the metal deposit with excellent characteristics was obtained.

Key words: industrial wastewater, magneto-electrolysis, electrode behavior.

Production Process of Ferric Solution Based on the Catalytical Oxidation by Pyrolusite Tailings. Tian Baozhen and Tang Hongxiao (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 10—13

Pyrolusite tailings containing more than 32% of β-MnO_2 were found to be a catalytical oxidizer for the oxidation of Fe(Ⅱ) to produce ferric solution. The kinetic characteristics and mechanism of Fe(Ⅱ) oxidation reaction catalyzed by pyrolusite tailings were studied. It was found that the Fe(Ⅱ) oxidation reaction proceeded at an extremely fast rate of 309 g/(L • h) and more than 80% of Fe(Ⅱ) were removed within the first 15 minutes of the Fe(Ⅱ) oxidation reaction. There was a saturated oxidation value of up to 0. 49—0. 73 g of Fe(Ⅱ) per gram of pyrolusite tailings, depending on the content of MnO_2 in the pyrolusite tailings. The pyrolusite tailings and the resulting ferric solution were analyzed with the X-ray diffraction X-ray fluorescent spectrometry method and ICP, respectively. The results show that after the Fe(Ⅱ) oxidation the pyrolusite tailings were corroded so that most of manganese species were reduced and entered into the liquid phase, and the remaining manganese and other elements entered into the sediment.

Key words: ferrous oxidation, oxidizer, catalytical oxidation rate, pyrolusite tailing.

The Output of Carbon by Plants and the Storage of Carbon in Soils of the Haihe River Basin in North China. Huang Yinxiao et al. (Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100044): *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 14—17

The results show that the output of carbon significantly varied with different crops and so did the