

热处理褐铁矿去除水中的 Mn^{2+}

张羽, 刘海波, 陈平, 皮汇钰, 陈天虎

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要: 本文利用褐铁矿中针铁矿经热脱水相变获得以纳米晶赤铁矿为主要物相的纳米-微米多级孔结构材料, 并用于模拟净化富 Mn^{2+} 地下水。同时考察了热处理温度、初始 pH 值、初始 Mn^{2+} 浓度、吸附反应时间等对材料去除溶液中 Mn^{2+} 的影响。XRD、TEM、BET 表征结果表明, 300℃ 热处理产物中赤铁矿孔径最小为 2.7 nm, 比表面积最大达到 107.4 m^2/g 。吸附实验结果表明, 在 pH 值 5~10 的范围内, pH 值对煅烧褐铁矿颗粒对 Mn^{2+} 去除效果影响较小; 材料在贫氧条件下对水中低浓度 Mn^{2+} 的最大吸附量为 6.45 mg/g ; 吸附动力学符合准二级动力学模型; 褐铁矿热处理形成的纳米晶赤铁矿对 Mn^{2+} 具有吸附和催化氧化作用, 其中的杂质锰氧化物对 Mn^{2+} 的吸附和催化氧化具有增强作用。

关键词: 褐铁矿; 赤铁矿; 纳米孔; 除锰; 催化氧化

中图分类号: P579; P578.4⁺97

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)04-0687-10

Removal of Mn^{2+} from aqueous solution based on thermally treated limonite

ZHANG Yu, LIU Hai-bo, CHEN Ping, PI Hui-yu and CHEN Tian-hu

(Laboratory of Nano-mineral and Environmental Materials, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Nano-hematite with multi-porous texture was prepared from the transformation of limonite by thermal treatment. The prepared nano-hematite was utilized to remove Mn^{2+} from aqueous solution. The effect of heat treatment temperature, initial pH, Mn^{2+} concentration and contact time on removal of Mn^{2+} was investigated. The results of characterizations (XRD, TEM, BET) showed that the hematite exhibited the smallest pore size of 2.7 nm and the largest surface area of 107.4 m^2/g after thermal treatment at 300℃. The results of batch experiments indicated that the effect of pH varying from 5 to 10 on the removal of Mn^{2+} was marginal and could almost be ignored. The maximum adsorption capacity of the thermally treated limonite to Mn^{2+} reached 6.45 mg/g . The kinetics results showed that the adsorption of Mn^{2+} by nano-hematite followed pseudo second-order kinetic model. The prepared nano-hematite presented excellent adsorption performance and catalytic oxidation to Mn^{2+} . Furthermore, the existence of manganese oxide promoted the adsorption performance and dramatically improved the role of catalytic oxidation in removal of Mn^{2+} from aqueous solution.

Key words: limonite; hematite; nanopore; removal of Mn^{2+} ; catalytic oxidation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41572029, 41402030)

收稿日期: 2017-10-18; 接受日期: 2018-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41572029, 41402030)

作者简介: 张羽(1993-), 男, 研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: 717737965@qq.com; 通讯作者: 陈天虎, E-mail: chentian-hu168@vip.sina.com。

很多地区的地下水、水库水出现 Mn^{2+} 超标现象 (Satyanarayanan *et al.*, 2007; 秦岩松等, 2008; Homoncik *et al.*, 2010), 其形成原因是土壤、沉积物中的锰氧化物被微生物还原溶解 (Satyanarayanan *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2016) 或含锰碳酸盐、硅酸盐释放出 Mn^{2+} 。我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 规定水中 Mn^{2+} 含量应小于 0.1 mg/L (王振兴等, 2012)。当原水中 Mn^{2+} 的含量超过标准时就要进行处理。

去除水中 Mn^{2+} 方法包括: 加碱提高 pH 值加速氧化除锰、投加强氧化剂除锰 (Ellis *et al.*, 2000; Araby *et al.*, 2009; Kenari and Barbeau, 2014)、锰砂吸附催化氧化 (Jusoh *et al.*, 2005; 付金祥等, 2007)、微生物氧化除锰等 (Katsoyiannis and Zouboulis, 2004; Li *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014; Du *et al.*, 2016)。现行的饮用地下水除锰方法主要是加氯氧化过滤和锰砂吸附催化氧化, 使水中的 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{4+} 形成锰氧化物沉淀去除 (薛罡等, 2006; Piispanena and Sallanko, 2010)。但投加氧化剂的处理成本较高, 加氯法还有氯残留和生成氯代有机物的问题。锰砂具有原料来源广、价格低廉、除 Mn^{2+} 效果好的优点, 水处理中应用比较广泛。但是随着锰氧化物及腐殖酸在锰砂表面积累, 锰砂颗粒孔隙堵塞越来越严重, 并且逐渐失去其吸附催化氧化除 Mn^{2+} 活性 (Hanna *et al.*, 2014), 失效后的锰砂再生一直是个难题。新的除 Mn^{2+} 方法、材料研究仍然受到广泛关注。

纳米铁(氢)氧化物对 Mn^{2+} 具有较强的吸附-催化氧化作用, 这是自然界铁锰结核、胶膜中铁锰(氢)氧化物紧密共生的根源 (Zhu, 1989)。Hochella 等 (2008) 研究发现, 沉积物中的纳米赤铁矿对 Mn^{2+} 具有很强的吸附-催化氧化作用, 并且催化氧化能力与赤铁矿的粒径密切相关 (Hochella *et al.*, 2008)。Liu 等 (2012a, 2013, 2015) 研究发现褐铁矿属于天然的纳米矿物资源, 热处理褐铁矿可以得到以赤铁矿为主要物相的多级孔纳米结构化材料 (邹雪华等, 2013a, 2013b)。这预示着热处理褐铁矿用于饮用地下水除 Mn^{2+} 是值得研究的课题。由于赤铁矿具有很强的耐酸性, 若热处理褐铁矿吸附除 Mn^{2+} 颗粒堵塞和表面活性失效后, 可以用盐酸浸泡溶解沉淀生成的锰氧化物以及共沉淀物以实现再生, 这有助于解决除 Mn^{2+} 滤砂失效后的再生问题。本文着重研究不同温度热处理褐铁矿除 Mn^{2+} 的性能, 研究热处

理褐铁矿除 Mn^{2+} 的影响因素、反应热力学、动力学及作用机制。

1 实验方法

1.1 褐铁矿热处理和表征

褐铁矿取自铜陵新桥硫铁矿, 由菱铁矿经过表层风化作用形成, 主要矿物为针铁矿, 次要矿物为粘土矿物、锰氧化物、石英。化学组成为: Fe_2O_3 58.81%, MnO_2 3.16%, SiO_2 16.81%, Al_2O_3 4.84%, ZnO 1.58%, 烧失量 11.22%。其中的锰主要以类质同像替代形式存在于针铁矿中。样品研磨获得过 0.5 mm 筛和 0.5 ~ 1 mm 粒级的颗粒物, 待马弗炉升温到设定温度, 把样品放入炉中, 保温 20 min, 取出样品自然冷却到室温。

XRD 采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪器对样品进行矿物相分析, 并用谢乐公式计算赤铁矿的粒径, 铜靶, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫面速率 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$ 。

BET 采用美国 Quantachrome (NOVA3000e 型) 比表面积分析仪测定样品的比表面积, 样品在 110°C 下脱气 12 h, 孔径分布采用 DFT 法计算。

XPS 分析在 XSAM800 型光电子能谱仪上用 $\text{Mg K}\alpha$ X 射线完成, 真空度为 2×10^{-7} Pa。Mn 元素的高精度窄区谱用 XPSpeak41 软件进行高斯拟合分峰。采用污染碳 C_{1s} ($E_{\text{BE}} = 284.8$ eV) 作为电荷校正标准。

TEM 分析使用日本电子 (JEM-2100F 型) 场发射透射电子显微镜观察样品热处理前后形貌、孔结构变化 (样品在酒精中分散, 用铜网固定)。

以上测试均在合肥工业大学分析测试中心测试。

1.2 除 Mn^{2+} 吸附实验

模拟含 Mn^{2+} 地下水用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液配制, 用 0.1 M H_2SO_4 和 0.1 M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 值。静态实验用 50 mL 离心管作为吸附反应器, 称取 0.1 g 过 0.5 mm 筛热处理褐铁矿放入离心管中, 密封后放到恒温振荡箱中在设定温度下以 200 r/min 振荡吸附, 达到设定时间后取出离心管, 悬浊液过 0.22 μm 滤膜, 用原子吸收分光光度计火焰法测定 Mn^{2+} 浓度, 仪器测试相对误差小于 3%。实验研究不同温度热处理褐铁矿除 Mn^{2+} 的效能, 除 Mn^{2+} 效率的影响因素、反应热力学、动力学。原位 DO (dissolved

oxygen)-溶解氧实验使用圆底烧瓶置于磁力搅拌机上测试,其余步骤与上相同。

为了探究褐铁矿中杂质锰氧化物、溶解氧对去除水中 Mn^{2+} 的影响并探讨 Mn^{2+} 去除机理,用 10% 盐酸加热 45 °C 溶解去除热处理褐铁矿中的锰氧化物杂质后进行吸附实验;用煮沸去离子水氮气脱氧做无氧吸附实验。

2 结果与讨论

2.1 不同温度热处理产物 XRD

图 1 显示褐铁矿中针铁矿衍射峰在热处理温度 200 °C 没有明显变化,表明在此温度下针铁矿没有发生相转变,300 °C 热处理后针铁矿特征衍射峰基本消失,表明在该温度下针铁矿已脱水分解相变,但是赤铁矿的特征衍射峰十分微弱,表明在该温度下针铁矿转变形成的赤铁矿结晶度很低。赤铁矿的特征衍射峰在 350 °C 以上显著增强,表明随着热处理温度升高针铁矿转变形成的赤铁矿结晶度不断升高。根据谢乐公式计算在上述热处理温度范围内,所形成赤铁矿粒径 7 ~ 20 nm。

2.2 不同温度热处理产物 TEM 分析

由图 2a 可以看出:新桥褐铁矿中大部分是针状

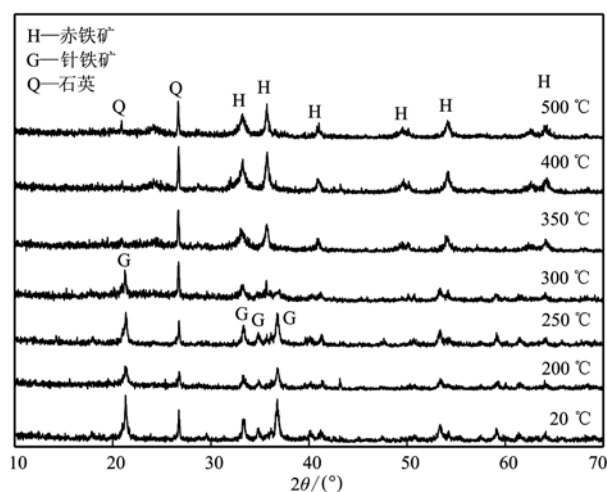


图 1 不同温度热处理褐铁矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of limonite at different annealing temperatures

晶体交织排列呈现短柱状、片状集合体,结合 XRD 分析可以确定这些短柱状、片状集合体是针铁矿。由图 2b 可以看出,短柱状形态的颗粒内部出现直径约 3 nm 的孔隙。XRD 结果表明针铁矿经 300 °C 热处理条件下已完全相变为赤铁矿、TEM 分析结果表明针铁矿在热处理过程中虽然发生了脱水相变,但是仍然保持针铁矿的晶体形貌特征,并且比表面积

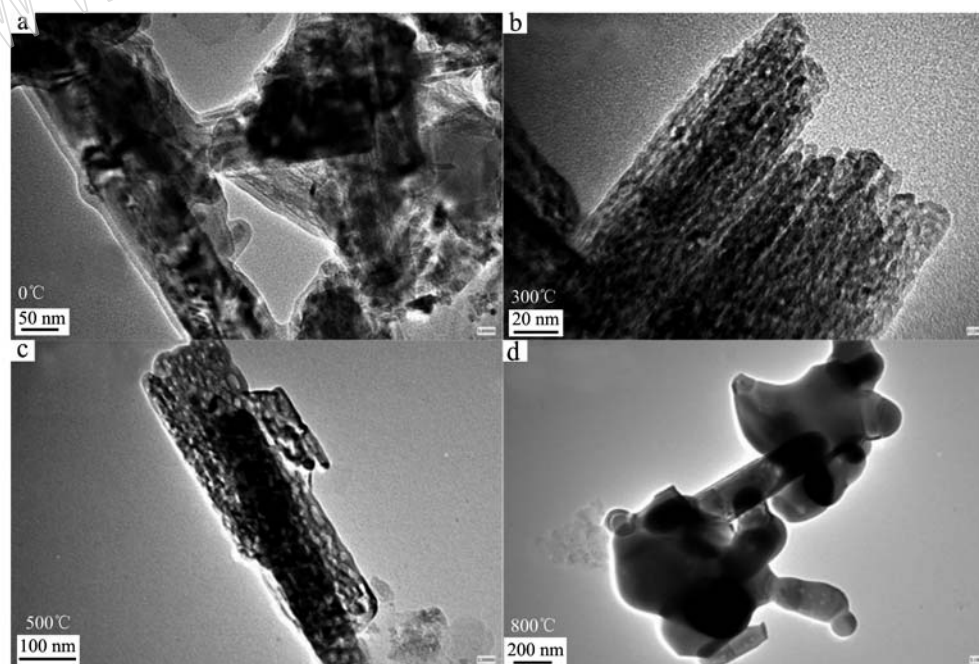


图 2 不同煅烧温度下的褐铁矿 TEM 图

Fig. 2 TEM diagram of limonite at different calcination temperatures

急剧增大。从图 2c 可以看出, 500 °C 热处理产物形状与 300 °C 热处理产物形状相似, 仍存有针铁矿的假像, 但是其颗粒内部的孔径明显增大。800 °C 热处理产物(图 2d)中, 针铁矿颗粒内部孔径进一步变大, 出现烧结现象, 孔隙基本完全消失, 并且针铁矿颗粒间也出现烧结, 颗粒在高温下由针铁矿完全相变为赤铁矿晶体。结合 XRD 表征说明, 针铁矿在升温过程中脱水相变为赤铁矿, 在 300 °C 条件下热处理形成大量纳米孔, 随着温度的增高, 赤铁矿粒径逐渐增大, 孔径逐渐增大, 变少直至完全消失。

2.3 不同温度热处理产物比表面积、孔径分布及对 Mn^{2+} 去除率的影响

比表面积分析结果(图 3)以及孔径分布(图 4)表明, 褐铁矿原样中微孔与介孔分布较少, 比表面积较低, 有少量 3.8 nm 的孔, 可能是颗粒间的空隙。当热处理温度低于 200 °C 时, 产物比表面积变化不明显, 没有新孔径的形成。当温度升到 250 °C 时, 出现新的 2.7 nm 的介孔, 同时出现大量的微孔, 比表面积随之增大。300 °C 时比表积极剧增加达到最大 107.4 m^2/g 。这是由于在升温过程中, 针铁矿单晶脱水相变为赤铁矿多晶, 大量纳米孔隙形成, 导致比表积极剧增加。随着温度的升高, 比表面积逐渐减少。当在 500 °C 时, 微孔完全消失, 这是由于在高温条件下, 赤铁矿晶粒生长导致晶粒间孔径变大孔隙数量减少, 从而比表面积随之降低。在 800 °C 时, 介孔基本完全消失, 晶粒烧结, 比表面积降至最低。同时不同温度热处理材料对于 Mn^{2+} 的去除率与其比表面积含量趋势呈现正相关。

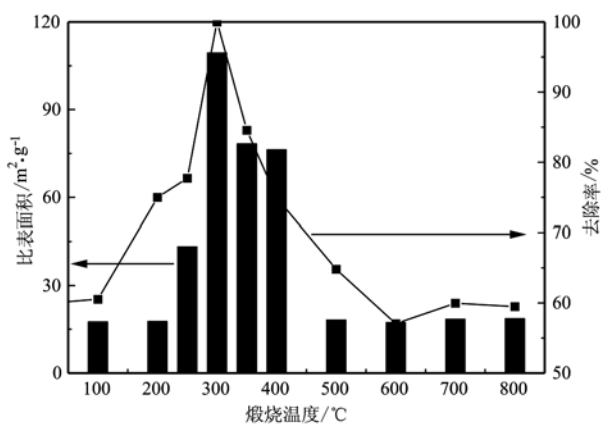


图 3 不同温度煅烧褐铁矿的比表面积和 Mn^{2+} 去除效率

Fig. 3 Specific surface area and Mn^{2+} removal efficiency of limonite at different annealing temperatures

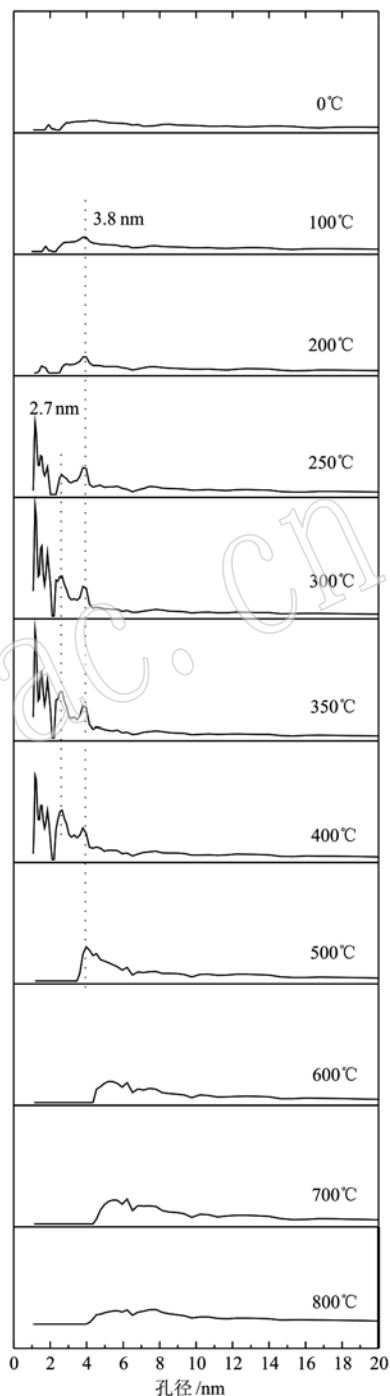


图 4 褐铁矿及热处理产物的孔径分布

Fig. 4 Pore distribution of limonite and thermally treated products

XRD、BET 以及 TEM 研究都表明, 热处理褐铁矿可以获得具有纳米-亚微米多级孔结构的材料, 300 °C 热处理褐铁矿可以得到较低结晶度的赤铁矿和较大比表面积的材料。不同温度煅烧褐铁矿去除水中 Mn^{2+} 效率变化趋势与比表面积变化趋势十分

吻合(图3),说明热处理产物的比表面积和所形成赤铁矿结晶度对于水中 Mn^{2+} 去除具有重要制约。

2.4 pH 值影响

2.2 mg/L 左右的含 Mn^{2+} 溶液调整到不同的 pH 值作为空白对照,没有添加煅烧褐铁矿的对照组在 pH 值小于 8 时水中 Mn^{2+} 浓度在振荡 24 h 后在测试误差范围内没有明显变化,表明水的 pH 值小于 8 时水中的 Mn^{2+} 是稳定的,在短时间内不会因为空气中氧的氧化而降低浓度。在 pH 值为 9 和 10 两个点 Mn^{2+} 浓度显著降低,表明水中的 Mn^{2+} 在高 pH 值下变得不稳定,这与高 pH 值下 Mn^{2+} 氧化速率提高有关(图5)。

添加 300℃ 煅烧褐铁矿到不同初始 pH 值的 2.2 mg/L 左右含 Mn^{2+} 溶液中,在初始 pH 值为 3 时,震荡 24 h 后溶液中的 Mn^{2+} 离子浓度高于初始值,原因是褐铁矿中存在少量锰氧化物杂质,在低 pH 值下杂质锰氧化物有微弱的溶解。在溶液初始 pH 值 5~9 的范围内,热处理褐铁矿净化含 Mn^{2+} 水溶液 Mn^{2+} 残余浓度都很低,残余浓度最低值在 pH 值 8 左右。这意味着在 pH 值 8 左右 300℃ 煅烧褐铁矿具有最高的除 Mn^{2+} 效率。地下水的 pH 值一般在 8 左右,300℃ 煅烧褐铁矿非常适合于处理含 Mn^{2+} 地下水。

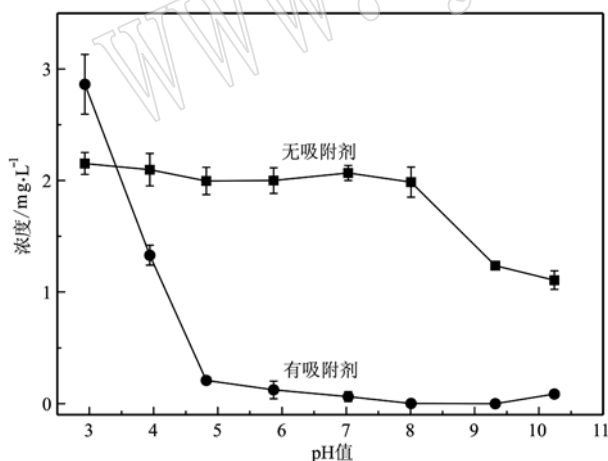


图5 pH 值对 Mn^{2+} 离子去除的影响(固液比 1:500, 反应时间 24 h)

Fig. 5 Effects of pH on Mn^{2+} removal efficiency (solid/liquid 1:500, reaction time 24 h)

2.5 吸附动力学分析

图6a 显示 300℃ 热处理褐铁矿除 Mn^{2+} 动力学曲线。水中 Mn^{2+} 的去除过程可以分 3 个阶段:初始阶段吸附速率较大,随着时间的延长吸附速率逐渐

减小(180~300 min),360 min 后吸附基本趋于平衡。随着水温不同动力学曲线表现出显著的差别,水温越高除 Mn^{2+} 反应速率越快,这可能与吸附 Mn^{2+} 的氧化速率受温度控制有关。

吸附动力学是研究吸附机理的重要方式,常用以下 3 种动力学模型分析吸附动力学过程,分别为准一级吸附动力学、准二级吸附动力学及粒子内扩散方程(图6)(Julio *et al.*, 2009)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_1 \quad (2)$$

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

上式分别为 Lagergren 准一级动力学、准二级动力学以及粒子内扩散方程。其中 $t(\text{min})$ 为取样时间、 $q_t(\text{mg/g})$ 为不同取样时间的吸附量、 $q_e(\text{mg/g})$ 为平衡吸附量、 $k_1(\text{min}^{-1})$ 、 $k_2(\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别是准一级动力学常数、准二级动力学常数,拟合数据见表 1。

图6b 可以看出纳米晶赤铁矿对于水中 Mn^{2+} 的去除过程中,在达到吸附平衡阶段前,可以用准一级动力学方程进行很好地描述,但随着吸附作用的进行,逐渐达到吸附平衡,吸附的数据拟合逐渐偏离了拟合曲线。说明具纳米晶赤铁矿对于水中 Mn^{2+} 的吸附作用并不是单一的机制,因此超出了准一级动力学拟合的范围。准二级动力学(图6c)拟合方程其相关系数 R^2 接近于 0.999,说明反应遵循准二级动力学方程。图6d 可看出,拟合结果在整个吸附时间点内不成线性且拟合曲线不过原点,是一个不连续的扩散模型。但在吸附初始阶段呈线性关系,之后偏离拟合曲线,表明在吸附过程中有多个控速步骤,第一阶段可能是由于内扩散阶段,第二阶段是离子扩散通过空隙并且逐步达到吸附平衡,说明粒子内部扩散在整个过程中占主导地位(Nevenka *et al.*, 2009)。

2.6 吸附等温式和热力学

图7 和表2 为 300℃ 煅烧褐铁矿等温吸附 Mn^{2+} 的实验数据拟合结果。

$$q_e = q_m \times (K_L C_e / 1 + K_L C_e) \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

上式为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线的拟合方程。其中 $C_e(\text{mg/L})$ 为平衡浓度、 $q_m(\text{mg/g})$ 为最大吸附量、 $q_e(\text{mg/g})$ 为平衡吸附量、 K_L 、 K_F 分别是 Langmuir 常数、Freundlich 常数,拟合数据见表 2。

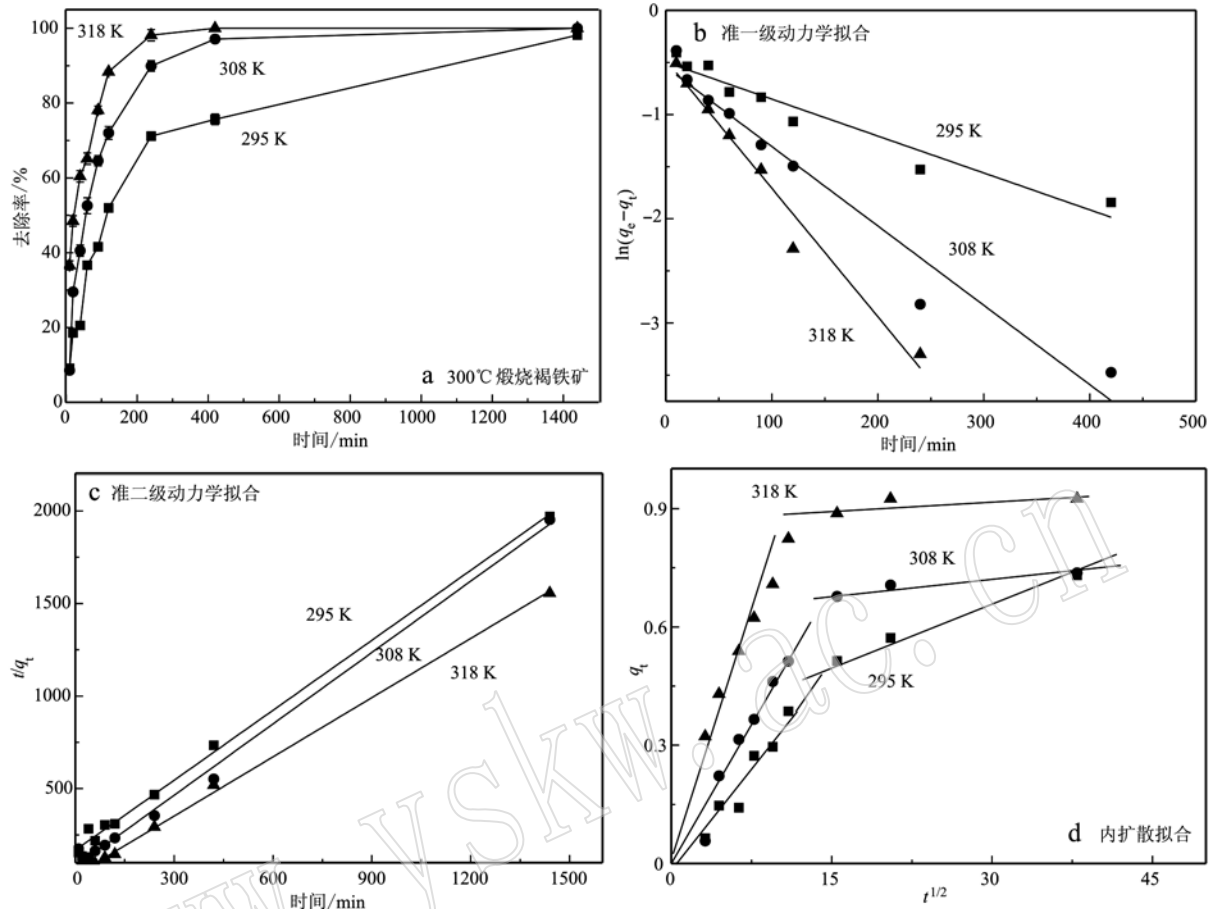


图6 煅烧褐铁矿除 Mn^{2+} 动力学及其拟合曲线

Fig. 6 Kinetic profiles of Mn^{2+} removal with heat treatment of limonite

表1 300℃煅烧褐铁矿吸附 Mn^{2+} 动力学拟合结果
Table 1 Kinetics isotherm constants for the Mn^{2+} adsorption onto limonite

T/K	准一级动力学拟合			准二级动力学拟合		
	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	$k_2/kg \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	R^2
295	0.608	0.003 54	0.931	0.794	0.009 49	0.995
308	0.580	0.007 62	0.953	0.778	0.021 00	0.995
318	0.622	0.012 32	0.971	0.938	0.035 60	0.999

吸附均符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线。在 295、308 K 条件下, Langmuir 方程的拟合效果(R^2)要好于 Freundlich 方程, 最大吸附量为 6.45 mg/g。煅烧褐铁矿对于 Mn^{2+} 的吸附是一种介于单分子层吸附和多分子层吸附之间的一种吸附模式。Freundlich 常数 K_F 和 $1/n$ 分别与吸附容量和吸附强度有关, 通常吸附容量越高 K_F 越大, 非均相化程度越高; 其中 $1/n < 0.5$ 表明其吸附性能良好。

300℃煅烧褐铁矿在不同温度下吸附 Mn^{2+} 的实验数据, 根据以下公式可得到相应的热力学参数: 吉布斯自由能变化 ΔG 、熵变 ΔS 和焓变 ΔH (Cantu *et al.*, 2014), 结果见表 2。

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (6)$$

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (7)$$

其中, T 为绝对温度(K), R 为理想气体常数($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$)。

由表 2 可知, 300℃煅烧褐铁矿吸附 Mn^{2+} 的 K 值随着温度的升高而增大, 其最大吸附量同样随着温度的升高而增大, 说明该反应是一个吸热反应; 由 ΔG 可知在 295、308、318 K 条件下, 该反应是一个可自发进行的反应; 由 ΔH 可得, 该反应是一个吸热反应且是一个化学吸热反应; 而 ΔS 说明该反应是熵增过程即吸附过分子排列更加混乱。

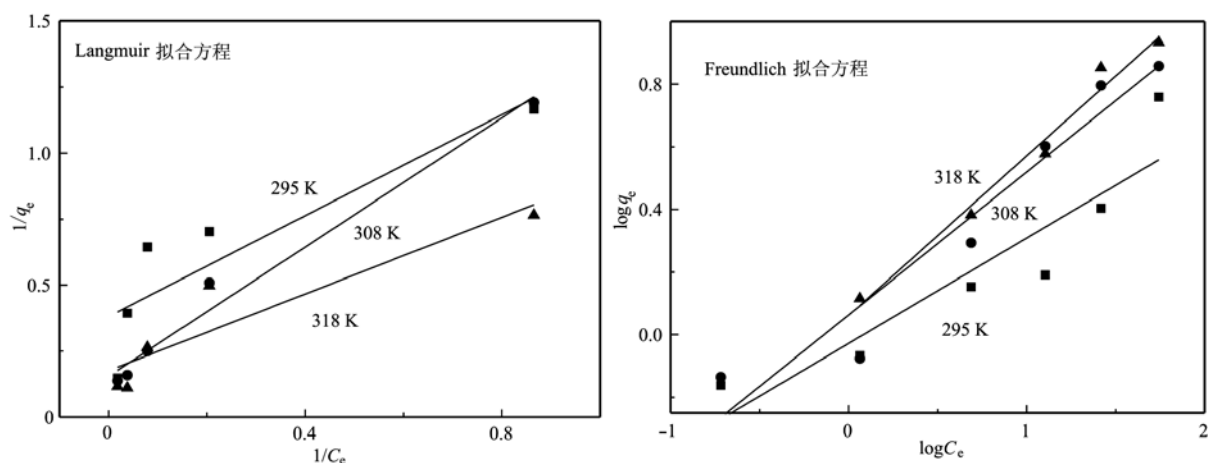


图7 等温式方程拟合

Fig.7 Equation fitting of isothermal equation

表2 300℃煅烧褐铁矿吸附 Mn^{2+} 热力学拟合结果Table 2 Langmuir/Freundlich isotherm constants and thermodynamic parameters of Mn^{2+} adsorption onto limonite

Langmuir 方程拟合				Freundlich 方程拟合			热力学参数			
T/K	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	q_m	R^2	$K_F/L \cdot mg^{-1}$	n	R^2	K	$\Delta G/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kJ \cdot kmol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
295	0.399 5	2.623	0.732 5	0.937 6	2.972	0.812 8	370.9	-5.958 1		
308	0.126 8	6.452	0.975 3	1.155 8	2.192	0.918 9	352.4	-7.380 6	26.324	0.109
318	0.243 0	5.672	0.803 6	1.151 6	1.962	0.975 1	2521.2	-8.474 9		

2.7 机理分析

图8a是天然褐铁矿热处理后材料 Mn_{2p} 的XPS图谱。其中Mn存在形式为 Mn^{4+} ，推测热处理褐铁矿中杂质锰氧化物物相为 MnO_2 。有氧无氧条件下锰氧化物存在与否对 Mn^{2+} 去除影响见图8b。（ Mn^{2+} 溶液空白对比实验）没有吸附剂时，模拟含 Mn^{2+} （2 mg/L）地下水分别在有氧和无氧条件下振荡8 h后 Mn^{2+} 浓度基本不变，去除率为零。300℃煅烧褐铁矿用10%热盐酸溶解去除其中的锰氧化物杂质后，在无氧条件下对水中的 Mn^{2+} 的去除率为9.32%，在该条件下 Mn^{2+} 的去除归因于煅烧所形成的纳米晶赤铁矿表面的吸附作用；在有氧条件 Mn^{2+} 去除率大幅度提高，达到56.73%，去除率增加了47.41%，表明纳米晶赤铁矿表面在有氧条件下对 Mn^{2+} 有较强的催化氧化作用。没有去除锰氧化物杂质的煅烧褐铁矿在无氧条件下 Mn^{2+} 吸附去除率达到92.99%，比有氧条件下 Mn^{2+} 去除率低4.15%，但均高于相应无锰氧化物材料的去除率。对比实验为300℃热处理水热合成针铁矿，其中不含杂质锰氧化

物，在无氧条件下对水中的 Mn^{2+} 的去除率为1.46%，而在有氧条件下对水中 Mn^{2+} 去除率大幅度提高，达到36.32%，与酸洗褐铁矿实验效果一致，差值是由于酸洗不充分造成的锰氧化物杂质残留。热处理褐铁矿中的杂质锰氧化物主要以游离的四价锰氧化物形式存在，而四价锰氧化物对 Mn^{2+} 有氧化吸附作用（Buamah *et al.*, 2009），与无锰煅烧褐铁矿除 Mn^{2+} 效率对比可以看出，褐铁矿中的杂质锰氧化物对 Mn^{2+} 的去除具有增强作用。

图8c中实线1、虚线2两条曲线分别代表了天然褐铁矿热处理与水中 Mn^{2+} 反应后 Mn^{2+} 浓度变化与原位DO。实线3、虚线4两条曲线分别代表了合成针铁矿热处理与水中 Mn^{2+} 反应后 Mn^{2+} 浓度变化与原位DO。由图8c中1、2可得，在230 min左右，水中 Mn^{2+} 的浓度趋近于零，同时DO的浓度从8 mg/L下降至4.46 mg/L。其中 Mn^{2+} 浓度变化曲线1与DO变化曲线2下降幅度有所区别，说明材料与水中 Mn^{2+} 反应过程中的吸附与氧化并非同步，吸附作用与氧化作用同时进行但氧化速率大于吸附速率。

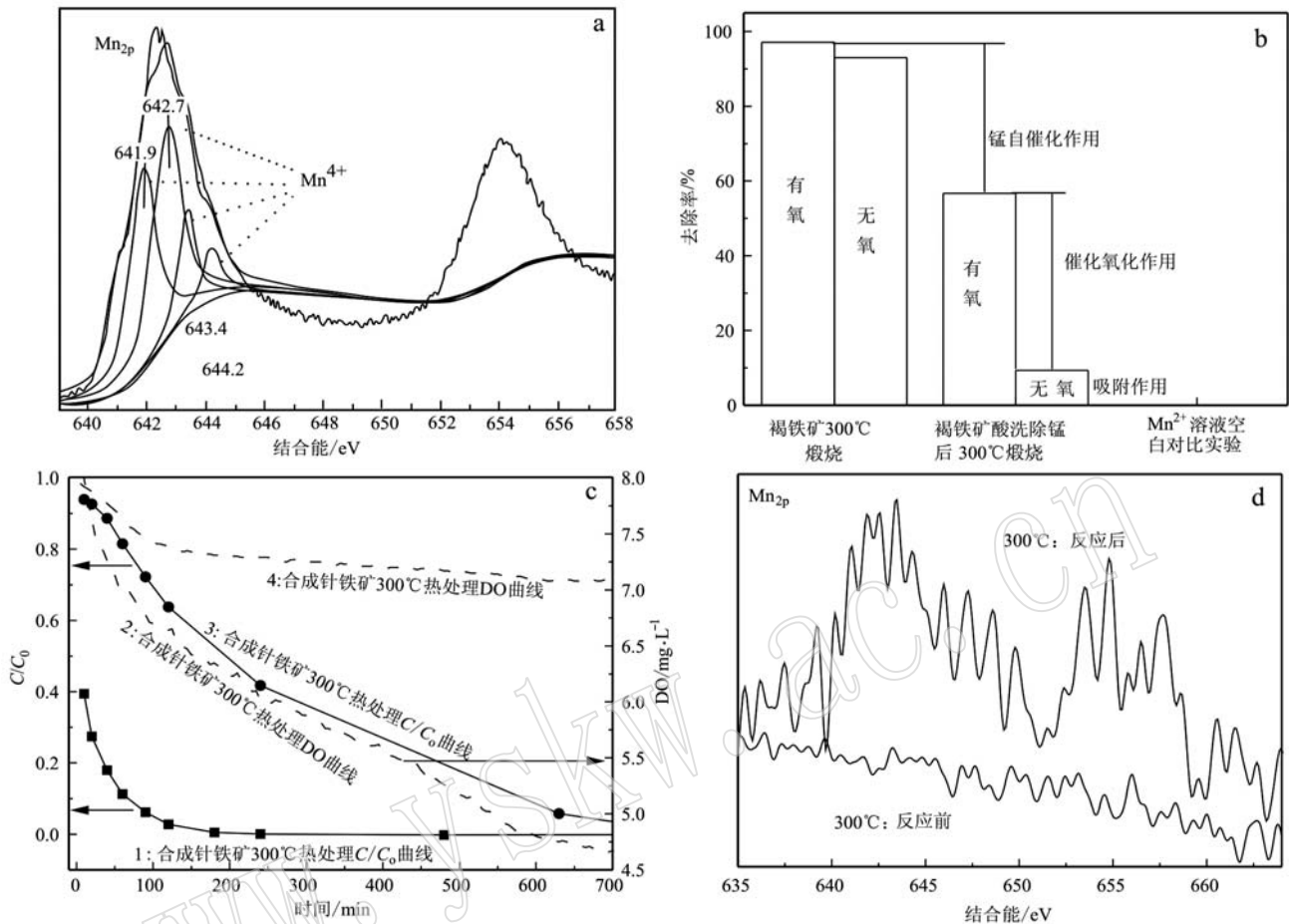


图8 机理分析实验图

Fig. 8 The experiment of mechanism analysis

a—褐铁矿热处理 Mn_{2p} 的 XPS 图谱; b—有氧和无氧条件下煅烧褐铁矿酸洗前后除 Mn^{2+} 对比图; c—300℃ 热处理褐铁矿与 300℃ 热处理水热合成针铁矿与 Mn^{2+} 反应原位 DO 图; d—300℃ 无锰(水热合成针铁矿)煅烧后吸附 Mn^{2+} 的 XPS 图谱

a—the Mn_{2p} XPS profiles of heat treatment limonite; b—comparison of Mn^{2+} removal rate before and after pickling calcined limonite in aerobic and anaerobic conditions; c—kinetics data of Mn^{2+} , DO in the batch tests using heat treatment of limonite and goethite at 300℃; d—XPS profiles over fresh and spent heat treatment of goethite

由图8中3,4可知,在600 min左右水中 Mn^{2+} 的浓度趋近于零,同时DO的浓度从7.95 mg/L下降至7.1 mg/L,说明来源于针铁矿热处理的纳米结构赤铁矿对于水中的 Mn^{2+} 有一定的催化氧化能力,并不仅仅是单独的吸附作用。在本实验中使用100 mL离心管进行实验,其中 O_2 来源均为水中溶解氧,如在富氧条件下进行如开放体系,结合理论分析,其催化氧化能力会显著提升(动态柱实验中吸附量远大于静态实验)。

据报道,末端 $M=O$ 和桥接 $M-O-M$ 物种都称为晶格氧,并在催化中起着重要作用,特别是氧空位的存在(Tsuiji and Hattori, 2004; Panov *et al.*,

2007; Thorpe *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2012b)。而300℃热处理的褐铁矿可能具有上述两种结构,并且具有大量的纳米空位。这些空位被认为是 Mn^{2+} 的催化氧化反应的主要活性位点。具体地说, O_2 和 H_2O 对空位有一系列反应,导致表面性质的变化。 O_2 在空位上的解离可以修复表面空位,并且吸附的 H_2O 可以在表面解离以在桥连O空位解离以形成两个不相关的桥接OH—物种(Onda *et al.*, 2005)。空位显著提高了表面吸收 O_2 的能力,催化剂的高催化活性是由于存在空位形成活化的O。结果表明, O_2 的吸附具有显著的电子转移现象。然而,对 Fe_2O_3 的吸附与其他材料不同。已经发现, O_2 以垂直键轴

方向(Kandalam *et al.*, 2007)而不是常规的平行键轴方向被吸附在氧化铁表面,故在氧化铁表面 O_2 会被优先吸附。垂直吸附的 O_2 分子中的低配位氧原子可以作为活化位点存在。 Fe_2O_3 的氧空位通过形成超氧化物(Carrettin *et al.*, 2007)活化吸附的分子氧。吸附在氧空位上的水可以通过将质子传递到附近的桥接 O 而容易地解离形成两个 OH 基团。两个相邻的 OH 物质可以通过沿着桥接 O 的一个 OH 基团的扩散和形成的氢键合复合物,其被认为是另一个活性位点。

由于天热褐铁矿存有杂质锰,反应前后 XPS 变化不明显,300℃ 热处理水热合成针铁矿吸附 Mn^{2+} 的 XPS 图谱见图 8d,以污染碳 C_{1s} 284.8 eV 进行校准。其特征峰 643.4 eV 与标准卡片上 Mn^{4+} 的谱线相对应(± 0.06 eV)(Biesinger *et al.*, 2011; Dudric *et al.*, 2014),表明吸附 Mn^{2+} 在纳米晶赤铁矿表面转变为 MnO_2 ,进一步证实煅烧褐铁矿所形成的纳米晶赤铁矿对 Mn^{2+} 具有催化氧化作用。

3 结论

300℃ 热处理褐铁矿获得的纳米-微米多孔结构材料对水中 Mn^{2+} 具有最高的去除率,在贫氧条件下最大吸附量是 6.45 mg/g。其作用归因于 300℃ 热处理产物中赤铁矿粒径最小、比表面积最大,褐铁矿热处理形成的纳米晶赤铁矿对 Mn^{2+} 具有高效吸附和催化氧化作用,其中的杂质锰氧化物对 Mn^{2+} 的吸附和催化氧化具有增强作用。吸附过程主要受内孔扩散影响,且提高温度有利于 Mn^{2+} 的去除。

References

- Araby R, Hawash S and Diwani H. 2009. Treatment of iron and manganese in simulated groundwater via ozone technology[J]. *Desalination*, 249(3): 1 345 ~ 1 349.
- Biesinger Mark C, Payne Brad P, Grosvenor Andrew P, *et al.* 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 257(3): 2 717 ~ 2 730.
- Buamah R, Petrushevski B, de Ridder D, *et al.* 2009. Manganese removal in groundwater treatment: practice, problems and probable solutions [J]. *Water Sci. Technol. Water Supply*, 9(1): 89 ~ 98.
- Cantu Yvette, Remes Abril, Reyna Alejandra, *et al.* 2014. Thermodynamics, kinetics, and activation energy studies of the sorption of chromium(III) and chromium(VI) to a Mn_3O_4 nanomaterial[J]. *Chemical Engineering Journal*, 254(1): 374 ~ 384.
- Carrettin S, Hao Y, Aguilar-Guerrero V, *et al.* 2007. Increasing the number of oxygen vacancies on TiO_2 by doping with iron increases the activity of supported gold for CO oxidation[J]. *Chemistry—A European Journal*, 13(27): 7 771 ~ 7 779.
- Du Xing, Liu Guangyang, Qu Fangshu, *et al.* 2016. Removal of iron, manganese and ammonia from groundwater using a PAC-MBR system: The anti-pollution ability, microbial population and membrane fouling [J]. *Desalination*, 403: 97 ~ 106.
- Dudric R, Vladescu A, Rednic V, *et al.* 2014. XPS study on $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compounds[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1 073: 66 ~ 70.
- Ellis D, Bouchard C and Lantagne G. 2000. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration[J]. *Desalination*, 130(3): 255 ~ 264.
- Fu Jinxiang, Zhang Dandan, An Na, *et al.* 2007. Quartz sand/manganese sand mixed layer media for iron and manganese removal and their influencing factors[J]. *China Water & Waste Water*, 23(23): 6 ~ 10(in Chinese).
- Hanna Choi, Nam C Woo, Min Jang, *et al.* 2014. Magnesium oxide impregnated polyurethane to remove high levels of manganese cations from water[J]. *Separation and Purification Technology*, 136(1): 184 ~ 189.
- Hochella M F, Lower S K, Maurice P A, *et al.* 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems [J]. *Science*, 319(5 870): 1 631 ~ 1 635.
- Homoncik S C, MacDonald A M, Heal K V, *et al.* 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater[J]. *Science of The Total Environment*, 408(12): 2 467 ~ 2 473.
- Julio C P, Vaggetti, Eder C Lima, *et al.* 2009. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II) , Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 270 ~ 280.
- Jusoh A, Cheng W H, Low W M, *et al.* 2005. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon[J]. *Desalination*, 182(1 ~ 3): 347 ~ 353.
- Kandalam A K, Chatterjee B, Khanna S N, *et al.* 2007. Oxidation of CO on Fe_2O_3 , model surfaces[J]. *Surface Science*, 601(21): 4 873 ~ 4 880.
- Katsoyiannis Ioannis A and Zouboulis Anastasios I. 2004. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization[J]. *Water Research*, 38(7):

- 1 922 ~ 1 932.
- Kenari S L D and Barbeau B. 2014. Pyrolucite fluidized-bed reactor (PF-BR): A robust and compact process for removing manganese from groundwater[J]. *Water Research*, 49(1): 475 ~ 483.
- Li Xiangkun, Chu Zhaorui, Liu Yajun, *et al.* 2013. Molecular characterization of microbial populations in full-scale biofilters treating iron, manganese and ammonia containing groundwater in Harbin, China [J]. *Bioresource Technology*, 147(4): 234 ~ 239.
- Liu H, Chen T, Xie Q, *et al.* 2012b. Kinetic study of goethite dehydration and the effect of aluminium substitution on the dehydrate[J]. *Thermochimica Acta*, 545(545): 20 ~ 25.
- Liu Haibo, Chen Tianhu, Xi Yunfei, *et al.* 2015. The functionalization of limonite to prepare NZVI and its application in decomposition of p-nitrophenol[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(9): 1 ~ 18.
- Liu Haibo, Chen Tianhu, Xie Qiaolin, *et al.* 2012a. Kinetic study of goethite dehydration and the effect of aluminium substitution on the dehydration[J]. *Thermochimica Acta*, 545(545): 20 ~ 25.
- Liu Haibo, Chen Tianhu, Zou Xuehua, *et al.* 2013. The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite on removal of phosphate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398(19): 88 ~ 94.
- Nevenka Rajic, Djordje Stojakovic, Sanja Jevtic, *et al.* 2009. Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2 ~ 3): 1 450 ~ 1 457.
- Onda Ken, Li Bo, Zhao J, *et al.* 2005. Wet electrons at the H_2O/TiO_2 (110) surface[J]. *Science*, 308(5 725): 1 154 ~ 1 158.
- Panov, Gennady I, Dubkov K A, *et al.* 2007. Active oxygen in selective oxidation catalysis[J]. *ChemInform*, 117(3): 148 ~ 155.
- Piispanen J K and Sallanko J T. 2010. Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media[J]. *Environmental Letters*, 45(13): 1 732 ~ 1 740.
- Qin Yansong, Ma Fang, Yang Jixian, *et al.* 2008. Comparison of iron and manganese removal efficiency of manganese sand and quartz sand filter column[J]. *China Water and Wastewater*, 24(7): 38 ~ 41 (in Chinese).
- Satyanarayanan M, Balam V, Hussin M S A, *et al.* 2007. Assessment of groundwater quality in a structurally deformed granitic terrain in Hyderabad, India[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 131(1 ~ 3): 117 ~ 127.
- Thorpe S D, Arciprete F, Placidi E, *et al.* 2009. XPS and STM study of Mn incorporation on the GaAs(001) surface[J]. *Super Lattices and Microstructures*, 46(1 ~ 2): 258 ~ 268.
- Tsuji H and Hattori H. 2004. Oxide surfaces that catalyse an acid-base reaction with surface lattice oxygen exchange: evidence of nucleophilicity of oxide surfaces[J]. *Chem. Phys. Chem.*, 5(5): 733 ~ 736.
- Wang Yu, Pleasant Saraya, Jain Pradeep, *et al.* 2016. Calcium carbonate-based permeable reactive barriers for iron and manganese groundwater remediation at landfills[J]. *Waste Management*, 53(1): 128 ~ 135.
- Wang Zhenxing, Wang Heli, Li Xiangquan, *et al.* 2012. The Research progress of technology for iron and manganese removing in groundwater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 30: 48 ~ 51 (in Chinese).
- Xue Gang, Liu Yanan and He Shengbing. 2006. Factors affecting biological removal of iron and manganese in groundwater[J]. *China Water & Wastewater*, 27(21): 68 ~ 72 (in Chinese).
- Yang Liu, Li Xiangkun, Chu Zhaorui, *et al.* 2014. Distribution and genetic diversity of the microorganisms in the biofilter for the simultaneous removal of arsenic, iron and manganese from simulated groundwater[J]. *Bioresource Technology*, 156(2): 384 ~ 388.
- Zhu Zhaoqi. 1989. Geochemical behavior of manganese in weathering environment and its significance in exploration[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 8(1): 54 ~ 64.
- Zou Xuehua, Chen Tianhu, Liu Haibo, *et al.* 2013a. Structural and chromatic evolution of goethite by thermal treatment[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(5): 669 ~ 673 (in Chinese).
- Zou Xuehua, Chen Tianhu, Zhang Ping, *et al.* 2013b. Structural characteristic of natural goethite by thermal treatment[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(10): 1 442 ~ 1 446 (in Chinese).

附中文参考文献

- 付金祥, 张丹丹, 安娜, 等. 2007. 石英砂/锰砂混层滤料的除铁除锰效果及其影响因素[J]. *中国给水排水*, 23(23): 6 ~ 10.
- 秦岩松, 马放, 杨基先, 等. 2008. 生物固定化锰砂/石英砂滤柱的除铁除锰效能比较[J]. *中国给水排水*, 24(7): 38 ~ 41.
- 王振兴, 王鹤立, 李向全, 等. 2012. 地下水除铁除锰技术研究进展[J]. *环境工程*, 30: 48 ~ 51.
- 薛罡, 刘亚男, 何圣兵. 2006. 生物法去除地下水中铁、锰的影响因素探讨[J]. *中国给水排水*, 27(21): 68 ~ 72.
- 邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 等. 2013a. 热处理针铁矿的结构与色度演化[J]. *硅酸盐学报*, 41(5): 669 ~ 673.
- 邹雪华, 陈天虎, 张萍, 等. 2013b. 天然针铁矿热处理产物的结构特征[J]. *硅酸盐学报*, 41(10): 1 442 ~ 1 446.