

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.420



# 利用低品位菱锰矿矿石热处理制备纳米材料

张常爱<sup>1,2</sup>, 庆承松<sup>1,2</sup>, 陈天虎<sup>1,2\*</sup>, 刘海波<sup>1,2</sup>, 陈冬<sup>1,2</sup>, 胡玮<sup>1,2</sup>

1.合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230009

2.合肥工业大学纳米矿物与环境材料实验室,安徽合肥 230009

**摘要:** 通过热处理低品位菱锰矿矿石制备高活性纳米材料,并探究其催化去除 NO<sub>x</sub>、吸附重金属性能.利用 X 射线荧光光谱仪、透射电子显微镜等研究菱锰矿矿石组成;利用 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜、比表面积分析仪、烟气分析仪、原子吸收分光光度计等研究菱锰矿矿石空气中热处理后结构变化及其 NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝、重金属吸附效果.菱锰矿矿石主要组分为菱锰矿,含有少量黄铁矿、石英、白云石及硫酸盐.在空气中 550 °C 煅烧 1 h 后,菱锰矿分解完全,产物以黑锰矿为主晶相,同时含有其他低结晶态锰氧化物;样品表面出现大量 3~7 nm 气孔,比表面积达到最大(31.5 m<sup>2</sup>/g).脱硝实验显示 R550 在 170 °C 时脱硝效率可达到 90%;吸附实验表明 R550 对 Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 均有较好的吸附作用,表明低品位菱锰矿矿石在空气中 550 °C 煅烧可获得高比表面积、高活性的纳米结构化材料,在环境污染物去除方面有潜在的利用价值.

**关键词:** 菱锰矿;热处理;黑锰矿;纳米矿物;比表面积;重金属;环境地质.

中图分类号: P575

文章编号: 1000-2383(2018)05-1670-10

收稿日期: 2017-11-08

## A Nanomineral Material from Thermally Treated Low Grade Natural Rhodochrosite

Zhang Changai<sup>1,2</sup>, Qing Chengsong<sup>1,2</sup>, Chen Tianhu<sup>1,2\*</sup>, Liu Haibo<sup>1,2</sup>, Chen Dong<sup>1,2</sup>, Hu Wei<sup>1,2</sup>

1.School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

2.Laboratory for Nanomineralogy and Environmental Material, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

**Abstract:** A nanomineral material was prepared from thermally treated low grade natural rhodochrosite in this study. The composition of natural rhodochrosite was investigated by combining XRF, TEM and chemical method. The substance and structure after calcination were characterized by TG-MS, XRD, SEM, BET, and XPS. The results show that the mineral constituents of the rhodochrosite ore are rhodochrosite, quartz, pyrite and sulfate oxidized from pyrite. When the temperature increases to 550 °C, the rhodochrosite calcines gradually, releasing a great amount of CO<sub>2</sub>, forming hausmannite and other species of MnO<sub>x</sub>. As a result, the porous structure (massive accumulation) occurs on the surface of rhodochrosite, which has the pore sizes in 3-7 nanometer, in particular, the maximum specific surface area is 31.5 m<sup>2</sup>/g. NH<sub>3</sub>-SCR results show that the sample R550 exhibited a high denitration performance. R550 also has a good removal efficiency of cadmium, lead and copper ions. It is indicated that the nano-porous material with better specific surface area can be prepared through calcining rhodochrosite ore at 550 °C.

**Key words:** rhodochrosite; heat treatment; hausmannite; nano-mineral; specific surface area; heavy metal; environmental geology.

环境污染问题已经成为制约我国经济和社会发展的瓶颈.环境污染治理对廉价、高效的环境工程材

料有着迫切需求.由此国内外学者越来越关注基于矿物资源制备纳米结构材料的开发及其用于环境污染

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(Nos.41772038,41672040,41572029,41472047);安徽省自然科学基金项目(No.1708085MD87).

**作者简介:** 张常爱(1993-),硕士研究生,主要研究方向为矿物环境工程材料. ORCID: 0000-0002-0435-0435. E-mail: 2689118091@qq.com

\* **通讯作者:** 陈天虎, E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

**引用格式:** 张常爱,庆承松,陈天虎,等,2018.利用低品位菱锰矿矿石热处理制备纳米材料.地球科学,43(5): 1670-1679.

治理的研究(张菁等,2013;邢波波等,2016a,2016b; Zou *et al.*, 2016; 李骞等,2017; Yang *et al.*, 2017).

菱锰矿通常是沉积型锰矿中的主要矿物,晶体中常有少量铁、钙、镁、锌等元素类质同象替代(Lee *et al.*, 2011; 张飞飞等,2013).我国菱锰矿资源丰富,约占锰矿资源总储量的56%.近年来我国地勘部门又在贵州、广西等地发现若干超大型菱锰矿矿床,已探明锰矿资源总量达到13.8亿t(中华人民共和国国土资源部,2016).

高品位菱锰矿资源大部分用于冶金工业(Johnson *et al.*, 2016),少量用于化学工业.我国属世界主要锰蕴藏国,但锰矿石质量普遍较差,大部分为低品位锰矿(Mn含量<35%)矿床(Hagelstein, 2009).低品位菱锰矿资源,除了菱锰矿中存在类质同象替代诸多杂质组分外,还共生/伴生有白云石、黄铁矿、粘土矿物、石英、有机质等杂质组分(李启来等,2017),使得低品位菱锰矿资源在冶金、化工领域利用受到限制.利用低品位菱锰矿资源开发环境工程材料的探索研究对该类锰矿资源的应用以及环保技术进步具有重要的意义.

碳酸盐矿物在一定温度下会发生热分解,产生相对应的金属氧化物并释放CO<sub>2</sub>气体,形成高比表面积的多孔纳米结构化材料(章泽杰等,2010; Ptáček *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2016).利用碳酸盐热分解特性,可以考虑将低品位菱锰矿矿石在空气中热处理后制备出具有多孔结构的纳米材料.同时,研究表明菱锰矿在空气中热解后主要产物为MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>等锰氧化物(Pereira *et al.*, 2014),近年来有大量文献报道了关于锰氧化物催化、吸附去除环境污染物的研究,例如对有机污染物的氧化分解作用(Li *et al.*, 2009)、VOCs催化氧化(Delmaris and Ioannides, 2008)、低温NH<sub>3</sub>-SCR脱硝(Yang *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2015; Yao *et al.*, 2017)以及对磷酸盐(Du *et al.*, 2017)或金属元素(Cu、Zn、Pb、Co、Cd、As、Sb、W)的吸附作用(Bai *et al.*, 2017; Kashiwabara *et al.*, 2017).但在实际应用时仍受到其比表面积较低、活性位点较少的影响,且制作成本较高,工艺复杂(Fang *et al.*, 2015; Du *et al.*, 2017).由于菱锰矿有较高的热化学活性,热解产物一般为高活性锰氧化物,其孔隙率和比表面积随之变化,可能使其成为一种廉价高效的矿物材料并应用于环境污染物的去除.

本文分析了菱锰矿矿石主要物相组成及含量,并结合TG-MS、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微

镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、比表面积测试(BET)等表征方法,研究了菱锰矿矿石在空气中不同温度下煅烧不同时间后产物的物相、结构、比表面积、孔径分布等变化规律,为利用天然菱锰矿制备功能性环保材料奠定了理论基础;同时,将热处理产物作为NH<sub>3</sub>-SCR脱硝催化剂和重金属吸附剂,初步研究其作为催化剂在不同温度下催化去除模拟烟气中NO<sub>x</sub>性能,以及作为吸附剂吸附去除水体中重金属离子如Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>性能.

## 1 实验

### 1.1 菱锰矿矿石化学和矿物组成测定

实验所用菱锰矿矿石取自安徽省贵池某锰矿露天采场.将样品破碎、研磨后过200目筛,取少量置于马弗炉中于空气气氛下900℃煅烧2h,计算样品烧失量,煅烧产物压片后用日本岛津X射线荧光光谱仪(Shimadzu XRF-1800型)测定其主要成分.用热重分析仪(EXSTAR S II TG/DTA7300型)分别在空气、氮气气氛测定菱锰矿矿石热分解重量变化,升温速率10℃/min,通入气体流量设定为100 mL/min;尾气接入Hiden QIC-20型质谱仪,检测菱锰矿矿石在空气中热分解时可能会产生的气体及其含量变化.通过场发射透射电子显微镜(JEM-2100F型)能谱定量分析不同菱锰矿矿石颗粒元素组成及比例.由于样品中物相组成复杂,矿物结晶度差别较大,XRD分析、能谱分析难以定量主要矿物的含量.在XRD定性分析原始样品和酸溶残渣矿物组成基础上,用化学物相分析方法定量主要矿物组成.具体方法如下:准确称量1g样品,在3%盐酸中于室温下浸泡6h,测得其酸不溶物质量;用TOC分析仪测定菱锰矿矿石及其酸不溶物中总碳含量,计算后得到矿石中无机碳和有机碳含量.取酸浸后上清液,用邻菲罗啉法测得其中Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>质量m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>;用ICS-900型离子色谱仪测定SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量,计算得出黄铁矿氧化形成的FeSO<sub>4</sub>中Fe<sup>2+</sup>质量m<sub>3</sub>;再将原矿石置于空气中煅烧,使黄铁矿完全氧化后,用稀盐酸溶解,采用邻菲罗啉法测得原矿石中总铁质量m<sub>4</sub>.按式(1)~(4)计算各组分含量.

$$M_1 = (m_4 - m_1 - m_2) \times 120/56 \times 100\%, \quad (1)$$

$$M_2 = m_2 \times 160/112 \times 100\%, \quad (2)$$

$$M_3 = m_3 \times 152/56 \times 100\%, \quad (3)$$

$$M_4 = (m_1 - m_3) \times 116/56 \times 100\%, \quad (4)$$

式中:  $M_1$  代表  $\text{FeS}_2$  含量(%);  $M_2$  代表  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量(%);  $M_3$  代表  $\text{FeSO}_4$  含量(%);  $M_4$  代表  $\text{FeCO}_3$  含量(%).

### 1.2 菱锰矿矿石热处理方法及产物表征

样品热处理方法如下:分别称取约 1 g 上述菱锰矿矿石粉末 16 份,均匀撒在坩埚底部,将坩埚放入马弗炉中,在空气气氛下,温度为 400 °C、500 °C、520 °C、550 °C、570 °C、600 °C、650 °C、700 °C 分别煅烧 30 min、60 min.待样品煅烧完成后取出,放置在空气中冷却至室温保存备用.采用 X 射线衍射仪(丹东浩元 DX-2700 型)分析样品物相,衍射仪采用 Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围为  $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ .采用美国 Quantachrome(NOVA 3000e 型)比表面积分析仪测定样品比表面积,孔径分布采用 DFT 法计算,样品分析前在 110 °C 脱气 24 h.采用场发射扫描电子显微镜(SU8020 型)观察样品微观形貌及孔结构特征.

### 1.3 菱锰矿矿石热处理产物 $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝及吸附重金属性能

为检测菱锰矿矿石热处理产物的脱硝活性,将采集后的菱锰矿矿石破碎、研磨、筛分获得 40~60 目颗粒,按 1.2 节中所述方法制备 5 组催化剂(样品编号 R500、R550、R600、R650、R700),进行  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝实验.脱硝实验装置由配气系统、反应系统、检测系统 3 部分组成.实验用模拟烟气体积分数  $\varphi(\text{NO}) = \varphi(\text{NH}_3) = 0.1\%$ ,  $\varphi(\text{O}_2) = 3\%$ ,Ar 为平衡气,总流量为 300 mL/min,各气体流量均由质量流量计(北京七星华创 D07 型质量流量计)控制,反应空速为  $18000 \text{ h}^{-1}$ .气体混合后通入管式炉中的石英

管内进行催化反应,管式炉可程序控温.尾气采用 Kane KM9106 型烟气分析仪在线检测.

为检测菱锰矿矿石热处理产物的吸附重金属性能,将 R550 样品研磨后过 200 目筛;用分析纯  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和去离子水配制成浓度为 1 g/L 的镉、铜、铅储备液,将其稀释到所需浓度,分别加入固定量的 R550 粉末样品,镉溶液调初始 pH=6,铅、铜溶液调初始 pH=5,反应 24 h 进行等温吸附实验研究.用安徽皖仪 WYG-2200 原子吸收分光光度计测定反应后溶液中剩余的镉、铅、铜离子浓度.

## 2 结果讨论

### 2.1 菱锰矿矿石化学和矿物组成

菱锰矿矿石在马弗炉中 900 °C 煅烧 2 h 后,烧失量为 29.1%.XRF 结果经烧失量校核计算后,得到其成分为:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ : 34.8%、CaO: 12.0%、 $\text{SiO}_2$ : 6.8%、 $\text{SO}_3$ : 7.4%、MgO: 4.5%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3.1%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1.1%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 0.3%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.2%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.2%、BaO: 0.2%、 $\text{TiO}_2$ : 0.2%.Mn 含量为 25.1%,属于低品位菱锰矿.TOC 分析仪测得矿石中总有机碳含量约为 0.2%,无机碳含量为 9.7%.矿物中有机物含碳量一般为 58%(王丽波等,2013),计算后得到矿石中有机物含量为 0.4%.

图 1 为菱锰矿矿石、酸不溶物 XRD 图及酸不溶物 SEM 图,在  $24.2^\circ$ 、 $31.5^\circ$ 、 $37.7^\circ$ 、 $41.5^\circ$ 、 $45.3^\circ$ 、 $51.8^\circ$  出现了菱锰矿的特征衍射峰(JCPDS 7-268),在  $20.9^\circ$ 、 $26.7^\circ$  出现石英衍射峰(JCPDS 85-794),在

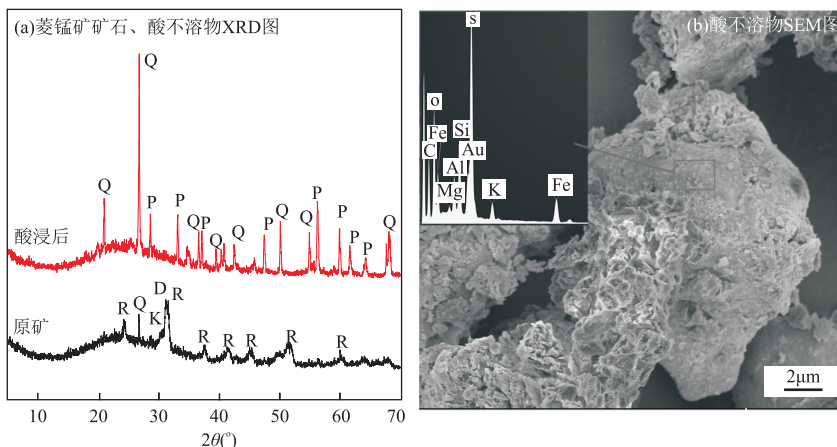


图 1 菱锰矿矿石、酸不溶物 XRD 图及酸不溶物 SEM 图

Fig.1 XRD pattern of rhodochrosite and undissolved substance in acid and SEM photograph of undissolved substance in acid  
K. 锰白云石; Q. 石英; R. 菱锰矿; D. 白云石; P. 黄铁矿

表 1 菱锰矿矿石主要成分及含量

Table 1 Mineral and composition of natural rhodochrosite

成分	碳酸盐矿物	黄铁矿	硫酸盐	有机物	黏土	石英
含量(%)	83.7	5.1	1.3	0.4	3.1	6.4

表 2 菱锰矿矿石 TEM 能谱分析结果

Table 2 TEM-EDS results of natural rhodochrosite

分析点号	Mn	Ca	Fe	Mg	晶体化学式	矿物名称
1	0.55	0.21	0.14	0.09	$Mn_{0.55}Ca_{0.21}Mg_{0.09}Fe_{0.14}CO_3$	含钙菱锰矿
2	0.78	0.13	0.02	0.07	$Mn_{0.78}Ca_{0.13}Mg_{0.07}Fe_{0.02}CO_3$	含钙菱锰矿
3	0.76	0.15	0.02	0.07	$Mn_{0.76}Ca_{0.15}Mg_{0.07}Fe_{0.02}CO_3$	含钙菱锰矿
4	0.67	0.20	0.04	0.09	$Mn_{0.67}Ca_{0.20}Mg_{0.04}Fe_{0.04}CO_3$	含钙菱锰矿
5	0.00	0.50	0.00	0.50	$Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO_3$	白云石

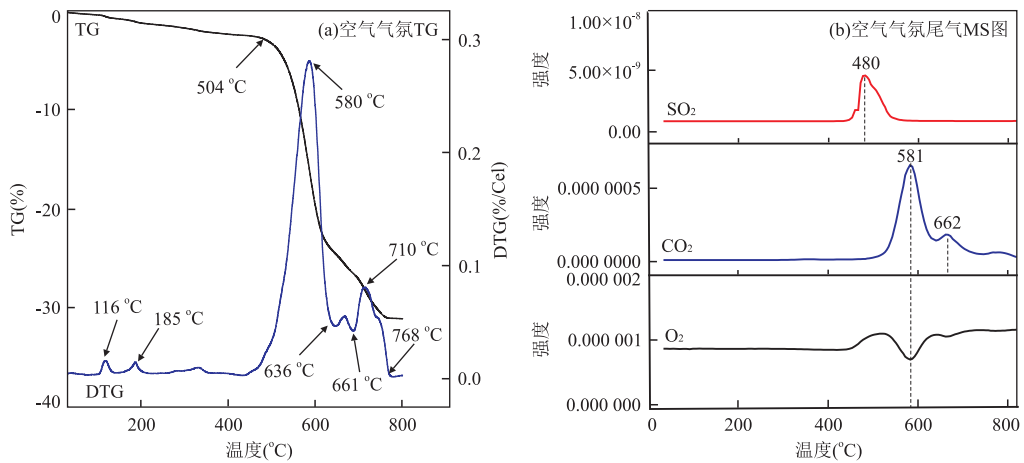


图 2 菱锰矿矿石空气气氛 TG-MS 曲线

Fig.2 TG-MS curves of natural rhodochrosite

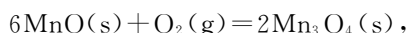
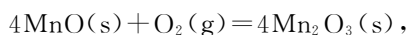
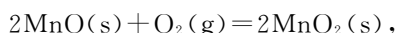
31.0°出现白云石( $MgCa(CO_3)_2$ )的衍射峰(JCPDS 75-1654),以及 30.4°出现锰白云石( $CaMn(CO_3)_2$ )的衍射峰(JCPDS 84-1290),表明菱锰矿矿石主要成分为菱锰矿,其中还有少量石英、白云石、锰白云石等杂质矿物.结合 XRF 结果分析可知菱锰矿矿石中含有少量 S、Fe 等元素,但 XRD 结果中未出现黄铁矿等铁硫化物的特征衍射峰.为研究 S、Fe 在矿石中的存在形式,对其酸不溶物进行 XRD 分析,可以看出在 28.6°、33.0°、37.1°、40.8°、47.5°、59.9°、61.7°、64.3°出现黄铁矿( $FeS_2$ )特征峰(JCPDS 65-1211);在 20°~25°有微弱的馒头状鼓包,说明矿石中非晶物质主要是有机物;其余为石英特征衍射峰(JCPDS 1-649).由此可知菱锰矿矿石中 S、Fe 等元素主要以黄铁矿形式存在,研究表明黄铁矿在空气中煅烧后产生铁氧化物(Zheng and Liu, 2011),有助于提高  $NH_3$ -SCR 中高温脱硝性能(李骞等,2017)及吸附去除水中污染物性能(邢波波等,2016a).

菱锰矿矿石酸不溶物占原矿质量的 15.0%.酸浸后 SEM 表观形貌如图 1b 所示,可以看出其颗粒排列较分散,形状不规则,EDS 分析结果显示其中包含黄铁矿、石英等矿物,同时有少量黏土.经实验部分所述方法分析结果,结合 XRF 分析数据,得到菱锰矿矿石主要化学组成见表 1.其中:硫酸盐主要为黄铁矿氧化形成的  $FeSO_4$ .菱锰矿矿石 TEM 能谱分析见表 2.结果显示部分 Ca、Fe、Mg 等元素以类质同象替代形式存在于菱锰矿中,形成含钙、含铁、含镁菱锰矿,同时还有少量白云石颗粒.这与 XRD 分析结果相一致.

### 2.2 TG-MS 分析

图 2a 为菱锰矿在空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线,升温速率为 10 °C/min,从室温升至 800 °C,空气中样品失重 29.1%.菱锰矿热解时主要有 4 个失重阶段:第 1 阶段为 100~400 °C,失重 3.46%,主要为样品脱水和杂质矿物分解所致,与之对应微分热重

曲线(DTG)上 116.3 °C 和 185.6 °C 失重峰;第 2 阶段为 520 ~ 636 °C,失重 18.9%,主要为菱锰矿中  $\text{MnCO}_3$  受热分解,产生  $\text{CO}_2$  气体,其反应方程式为:



最终,随着  $\text{CO}_2$  释放完全,菱锰矿全部转化为锰氧化物.根据已有研究,天然菱锰矿与合成菱锰矿相比,分解温度相对滞后,是因为天然矿物中存在类质同象替代会影响碳酸锰的热分解温度(Ptáček *et al.*, 2015).第 3 失重阶段为 636 ~ 680 °C,主要是锰白云石的分解阶段,失重 1.9%;第 4 阶段为 700 ~ 750 °C,此阶段包含白云石的分解过程,失重 4.8%.根据以上分析结果,500 ~ 700 °C 为菱锰矿热活化最佳温度区间.

菱锰矿矿石在热重分析时产生的尾气接入质谱仪中,同步检测矿石在空气中热分解时  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  的含量变化(图 2b).尾气中  $\text{CO}_2$  曲线分别在 581 °C、662 °C 出现峰值,与热重曲线显示的碳酸盐矿物分解阶段对应; $\text{O}_2$  含量在 585 °C 左右有所降低,是菱锰矿分解过程中锰离子氧化耗氧所致; $\text{SO}_2$  曲线在 480 °C 出现峰值,说明黄铁矿在此时分解,并释放少量  $\text{SO}_2$  气体.结合煅烧产物 XRD 可知,样品在空气中煅烧后会产生硬石膏,说明黄铁矿在空气中热解后,部分 S 被氧化为  $\text{SO}_2$  气体释放,另一部分以硫酸盐形式固定.

### 2.3 煅烧产物 XRD 分析

图 3 为菱锰矿矿石煅烧产物 XRD 图谱.当煅烧温度为 500 °C, XRD 图谱无明显变化,结合孔分析结果表明:菱锰矿未发生明显分解;当 550 °C 煅烧 30 min 时,菱锰矿的特征峰减弱,在 18.3°、32.6°、36.3° 开始出现黑锰矿特征峰(JCPDS 8-17),结合 TG 曲线表明此时菱锰矿已经开始发生热分解,主要产物为黑锰矿,并释放出  $\text{CO}_2$  气体;当在 550 °C 煅烧 1 h,或在 600 °C、650 °C、700 °C 分别煅烧 30 min、1 h 时,菱锰矿的特征峰完全消失,黑锰矿特征峰完全出现,同时随着煅烧温度升高、煅烧时间增长,黑锰矿的衍射峰也会不断增强,说明在 550 °C 煅烧时菱锰矿完全分解,而且煅烧温度的升高或煅烧时间的增长都会加速黑锰矿晶体生长,提高其结晶度.

### 2.4 煅烧产物电镜分析

图 4 为菱锰矿及不同温度煅烧 30 min 样品

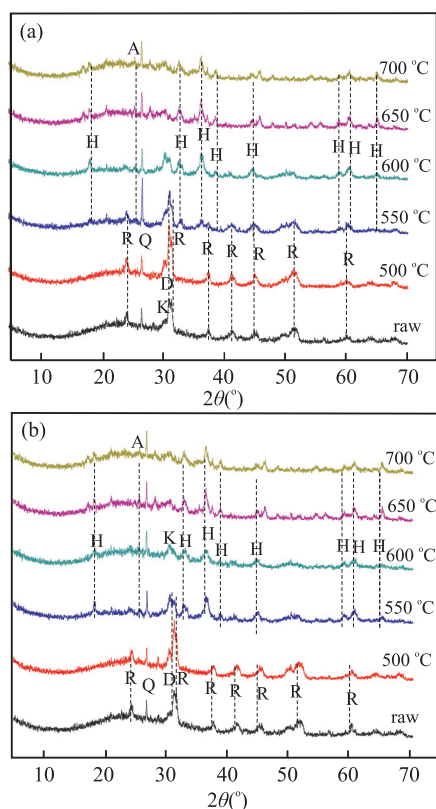


图 3 煅烧产物 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of natural rhodochrosite and annealed products

a.煅烧 30 min; b.煅烧 1 h; R.菱锰矿; K.锰白云石; Q.石英; P.黄铁矿; D.白云石; A.硬石膏; H.黑锰矿

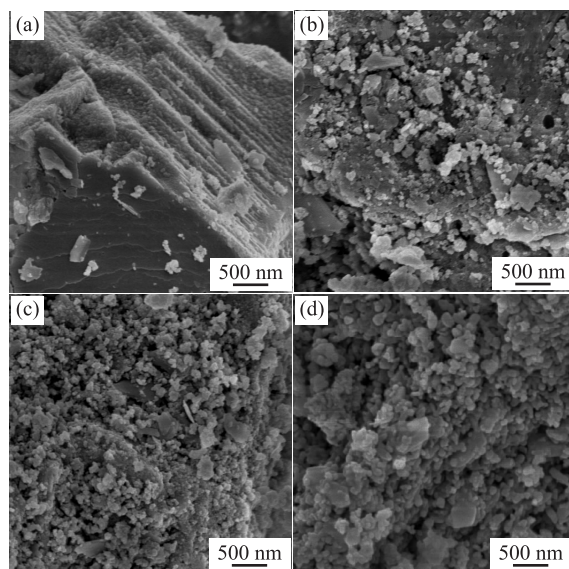


图 4 菱锰矿及煅烧产物 SEM 图

Fig.4 SEM images of natural rhodochrosite and annealed products

a.天然菱锰矿矿石; b.550 °C 煅烧; c.600 °C 煅烧; d.700 °C 煅烧

SEM 表观形貌.图 4a 中可明显看出菱锰矿的菱面体生长或解理阶梯.图 4b 显示 550 °C 煅烧后,菱锰矿表面开始分解多晶化、细粒化,并出现孔径为几十到几百纳米粒间孔隙.XRD 分析结果显示此时菱锰矿发生部分分解,主要产物为  $Mn_3O_4$ .由图 4c,4d 可看出,经 600 °C、700 °C 煅烧 30 min 时,样品表面颗粒逐渐变小,颗粒之间开始聚集,孔径逐渐变大,随着煅烧温度的升高,颗粒之间发生烧结团聚现象(邢波波等,2016b).SEM 分析结果表明,菱锰矿在 550~700 °C 空气中煅烧后可获得纳米孔结构材料,可以利用其热分解特性制备成以黑锰矿为主晶相的纳米结构材料,为通过煅烧菱锰矿矿石制备廉价高效的催化剂提供了依据.

2.5 煅烧产物 XPS 分析

天然菱锰矿和不同温度下煅烧 30 min 后  $Mn2p_{3/2}$  电子的 XPS 如图 5 所示.图中结合能位于 641.0 eV、642.1 eV 附近的峰分属于  $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ ,结合能在 643.4 eV 左右的峰属于  $Mn^{4+}$  (Ettireddy *et al.*, 2007),可以看出原矿及煅烧后样品中锰原子均以多价态形式存在.根据峰面积计算不同价态锰所占比例,结果如表 3 所示,可以看出,原矿中  $Mn^{2+}$  较多,同时还有部分  $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ ;550 °C 煅烧 30 min 时,样品中  $MnCO_3$  未完全分解, $Mn^{2+}$  含量有所降低;700 °C 煅烧时菱锰矿完全分解为  $MnO_x$ , $Mn^{2+}$  含量最低, $Mn^{3+}$  最多, $MnO_2$  在温度高于 550 °C 时会转化为  $Mn_2O_3$ ,故  $Mn^{4+}$  含量有所降低.结合 XRD 图谱分析样品结晶形式主要为  $Mn_3O_4$ ,说明  $MnCO_3$  分解产物中,一部分  $Mn^{3+}$  与  $Mn^{2+}$  结

表 3 不同价态锰含量

Table 3 Content of  $Mn^{n+}$

样品	$Mn^{2+}$ (%)	$Mn^{3+}$ (%)	$Mn^{4+}$ (%)
菱锰矿(°C)	51.3	35.0	13.7
550	39.4	42.4	18.2
700	35.9	48.8	15.2

表 4 菱锰矿不同温度及不同时间煅烧样品的比表面积

Table 4 Specific surface area of natural rhodochrosite and annealed products at different temperatures and time

样品号	表面积( $m^2/g$ )	
	煅烧 30 min	煅烧 1 h
菱锰矿(°C)	4.6	4.6
400	5.3	5.4
500	7.3	4.7
520	10.1	8.6
550	21.0	31.5
570	25.9	22.8
600	21.1	25.4
650	18.6	14.5
700	16.2	13.9

合形成结晶态的  $Mn_3O_4$ ,而其余 3 价、4 价锰氧化物则以低结晶态分布在样品表面.

2.6 煅烧产物比表面积和孔径分布分析

表 4 为菱锰矿煅烧不同温度、时间后的比表面积测试结果.煅烧后菱锰矿的比表面积均增大,原因是菱锰矿分解释放  $CO_2$  气体,固体相变为疏松的多孔结构,从而增大比表面积.当样品在 500 °C 煅烧时,菱锰矿只发生少量分解,而在 550 °C 煅烧时菱锰矿已经基本分解为  $MnO_x$ ,所以随着煅烧温度的增加,比表面积先增大后减小,在 550 °C 煅烧 1h 时达到最大( $31.5 m^2/g$ );当煅烧温度继续上升时,催化剂表面发生烧结,孔径逐渐变大,而孔隙不断变少,从而比表面积降低(邹雪华等,2013).同时,在 550~600 °C 煅烧时,比表面积随着煅烧时间的增加而有所增大,这是由于残余菱锰矿不断分解所致;当煅烧温度大于 600 °C 时,比表面积随着煅烧时间变长而减小,是因为样品在高温煅烧时,煅烧时间的变长会导致晶粒内部及晶粒之间烧结团聚现象加重,内部孔隙逐渐变少,比表面积随之减小.

图 6 为天然菱锰矿及其煅烧产物的孔径分布图.天然菱锰矿及 500 °C 煅烧产物中微介孔分布较少,只有少量 3.0 nm 左右的介孔,故比表面积较低.当煅烧温度为 550 °C 时,出现大量 4.4 nm 左右介孔,同时出现少量 8.5 nm 左右介孔.随着煅烧温度的升高,煅烧时间的增长,4.4 nm 左右的介孔数量

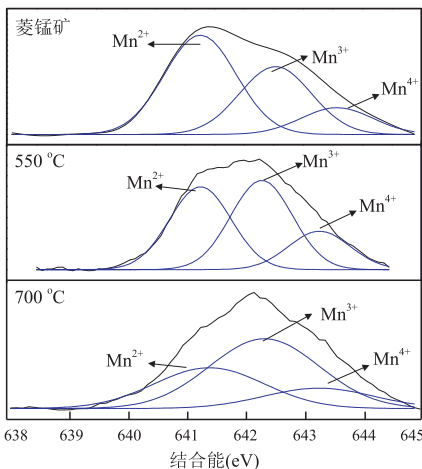


图 5 菱锰矿及煅烧产物  $Mn2p$  的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of  $Mn2p$  of natural rhodochrosite and annealed products

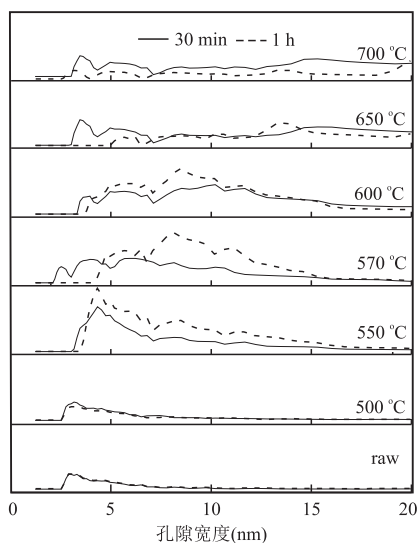


图 6 菱锰矿及不同温度煅烧后孔径分布

Fig. 6 Pore distribution of natural rhodochrosite and annealed products at different temperatures

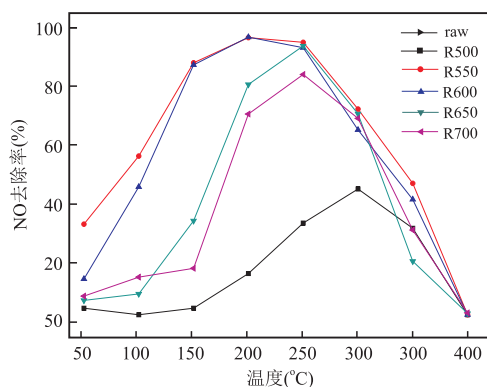
图 7 菱锰矿及不同温度煅烧产物  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝活性

Fig. 7  $\text{NO}$  conversion of natural rhodochrosite and annealed products at different temperatures

逐渐减少, 8.5 nm 左右介孔数量逐渐增多. 同时可以看出, 菱锰矿在 500~600 °C 煅烧时, 随着煅烧时间的加长, 孔径略有增大, 介孔数量明显增多; 而当煅烧温度大于 600 °C 时, 煅烧时间加长后, 孔径不断变大, 而介孔数量明显减少.

## 2.7 煅烧产物 $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝活性

菱锰矿矿石及其热处理 1 h 产物  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝活性如图 7 所示, 可以看出, 不同温度煅烧产物都展现了一定的催化反应活性, 且随着煅烧温度的升高先增大后减小. 其中 R550 样品在催化温度为 170~260 °C 时,  $\text{NO}$  去除效率可达到 90%, 低温脱硝效率高于大多数合成型低温催化剂 (Fang *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2017; Yao *et al.*, 2017), 略低于某些 Fe-Mn 复合型催化剂 (Yang *et al.*, 2011).

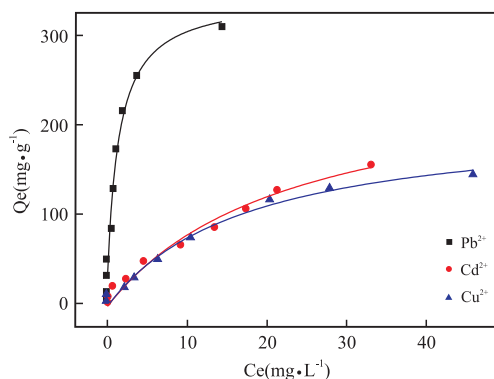


图 8 室温下镉、铅、铜离子吸附等温线

Fig. 8 Sorption isotherm of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  at room temperature

表 5 去除  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的吸附等温模型参数

Table 5 Sorption isotherm parameters for removal of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$

	Langmuir		
	$Q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$
$\text{Pb}^{2+}$	343.6	1.658	0.980
$\text{Cd}^{2+}$	261.1	0.125	0.971
$\text{Cu}^{2+}$	208.6	0.114	0.993

结合表征结果, R500 样品中菱锰矿未分解, 锰氧化物含量较低, 故脱硝活性较低. R550 样品主要组分为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , 同时有少量  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  以低结晶态存在, 有利于提高催化剂反应活性 (Fang *et al.*, 2015); 而且其比表面积相对较大, 所以低温脱硝效率较高; 煅烧温度高于 550 °C 时, 比表面积变小, 锰氧化物结晶度变高,  $\text{MnO}_2$  含量变少, 低温脱硝效率随之降低.

## 2.8 煅烧产物重金属吸附活性

将相同质量的 R550 样品加入到  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  溶液中, 已有研究表明, 同一材料对不同重金属离子的吸附量及 pH 要求不同, 故分别选择合适的初始浓度 ( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  分别为 3~107 mg/L、2~80 mg/L、2~90 mg/L), 调节合适的初始 pH 值 (镉溶液 pH=6, 铅、铜溶液 pH=5), 未加离子强度, 在室温下反应直至完全平衡, 根据平衡浓度分别计算单位质量 R550 样品除镉、铅、铜量, 图 8 为室温条件下 R550 对重金属离子的吸附等温线. 实验数据用 Langmuir 等温曲线进行线性拟合, 结果见表 5.

Langmuir 模型方程:

$$Q_e = Q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e), \quad (5)$$

式中:  $Q_e$  为平衡时的吸附量 (mg/g);  $Q_m$  为最大单位去除容量 (mg/g);  $c_e$  为平衡时溶液的离子浓度

表 6 不同吸附材料对镉、铅、铜离子吸附能力对比

Table 6 Comparison of adsorption capacities of different adsorption materials for  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ 

吸附物	吸附剂	适宜 pH	T(°C)	吸附容量( $mg \cdot g^{-1}$ )	参考文献
$Pd^{2+}$	ZnO with montmorillonite	5.0	室温	88.5	Sani <i>et al.</i> (2017)
	Magnetic chitosan/graphene oxide	5.0	30	79.0	Wang <i>et al.</i> (2016)
	MnO <sub>2</sub> /CNTs	7.0	50	78.7	Wang <i>et al.</i> (2007)
$Cd^{2+}$	R550	5.0	20	343.6	本研究
	KMnO <sub>4</sub> -treated biomass	5.0	22	28.1	Wang <i>et al.</i> (2015)
	Nano-Pumice	6.0	25	200	Khorzughy <i>et al.</i> (2015)
	芝麻	6.0	25	84.0	Cheraghi <i>et al.</i> (2015)
$Cu^{2+}$	R550	6.0	20	261.1	本研究
	Soybean straw char	5.0	室温	172.0	Tong <i>et al.</i> (2011)
	Porphyra tenera	5.5	20	75.1	Park <i>et al.</i> (2016)
	活性炭纤维	4.0	室温	177.1	Huang and Su(2010)
	R550	5.0	20	208.6	本研究

( $mg/L$ );  $K_L$  为 Langmuir 平衡常数。

从表 2 可以看出, R550 去除重金属离子的 Langmuir 拟合系数 ( $R^2$ ) 均接近 0.99, 单位质量 R550 吸附量与平衡浓度的关系适合 Langmuir 模型。由 Langmuir 模型计算出 R550 对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  最大吸附容量分别为 343.6  $mg/g$ 、261.1  $mg/g$  和 208.6  $mg/g$ 。表 6 列出了部分天然或合成吸附材料对水中镉、铅、铜离子的最大吸附容量, 对比可以看出, 该材料对水中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  的最大去除量优于大部分吸附材料。

### 3 结论

(1) 贵池低品位菱锰矿矿石主要组分为菱锰矿、黄铁矿、石英、白云石、锰白云石, 少量的有机质和黏土矿物。在空气气氛中 550 °C 煅烧后可获得高比表面积、孔径为 4~6 nm, 以黑锰矿为主晶相, 同时掺杂少量其他铁锰氧化物的介孔结构化纳米复合材料。

(2) 菱锰矿矿石经 550 °C 煅烧 1h 后获得复合材料(R550)作为  $NH_3$ -SCR 脱硝催化剂, 在 170~260 °C 温度区间脱硝效率达到 90% 以上; 作为吸附剂在室温下对  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  最大吸附容量分别为 343.6  $mg/g$ 、261.1  $mg/g$  和 208.6  $mg/g$ 。R550 样品  $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$  含量最高, 还掺杂了铁氧化物等其他活性组分, 催化及吸附反应活性位点最多。将其作为催化剂或吸附剂用于净化环境污染物具有较大的潜力。

致谢: 感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

### References

- Bai, Y., Jefferson, W.A., Liang, J., et al., 2017. Antimony Oxidation and Adsorption by In-Situ Formed Biogenic Mn Oxide and Fe-Mn Oxides. *Journal of Environmental Sciences*, 54:126–134.
- Chen, H.F., Xia, Y., Huang, H., et al., 2017. Highly Dispersed Surface Active Species of Mn/Ce/Tiw Catalysts for High Performance at Low Temperature  $NH_3$ -SCR. *Chemical Engineering Journal*, 330:1195–1202.
- Cheraghi, E., Ameri, E., Moheb, A., 2015. Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions Using Sesame as a Low-Cost Biosorbent; Kinetics and Equilibrium Studies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 12(8):1–14.
- Delimaris, D., Ioannides, T., 2008. VOC Oxidation over  $MnO_x$ - $CeO_2$  Catalysts Prepared by a Combustion Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(1–2):303–312.
- Du, X. L., Han, Q., Li, J. Q., et al., 2017. The Behavior of Phosphate Adsorption and Its Reactions on the Surfaces of Fe-Mn Oxide Adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 76:167–175.
- Ettireddy, P.R., Ettireddy, N., Mamedov, S., et al., 2007. Surface Characterization Studies of  $TiO_2$  Supported Manganese Oxide Catalysts for Low Temperature SCR of NO with  $NH_3$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(1–2):123–134.
- Fang, D., Xie, J. L., Hu, H., et al., 2015. Identification of  $MnO_x$  Species and Mn Valence States in  $MnO_x/TiO_2$  Catalysts for Low Temperature SCR. *Chemical Engineering Journal*, 271:23–30.
- Hagelstein, K., 2009. Globally Sustainable Manganese Metal Production and Use. *Journal of Environmental Management*, 90(12):3736–3740.



- Huang, C. C., Su, Y. J., 2010. Removal of Copper Ions from Wastewater by Adsorption/Electrosorption on Modified Activated Carbon Cloths. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3): 477–483.
- Johnson, J. E., Webb, S. M., Ma, C., et al., 2016. Manganese Mineralogy and Diagenesis in the Sedimentary Rock Record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173: 210–231.
- Kashiwabara, T., Kubo, S., Tanaka, M., et al., 2017. Stable Isotope Fractionation of Tungsten during Adsorption on Fe and Mn (Oxyhydr) Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204: 52–67.
- Khorzughy, S. H., Eslamkish, T., Ardejani, F. D., et al., 2015. Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Pumice and Nano-Pumice. *Korean J. Chem. Eng.*, 32(1): 88–96.
- Lee, J. H., Kennedy, D. W., Dohnalkova, A., et al., 2011. Manganese Sulfide Formation via Concomitant Microbial Manganese Oxide and Thiosulfate Reduction. *Environmental Microbiology*, 13(12): 3275–3288.
- Li, Q., Liu, H. B., Chen, T. H., et al., 2017. NH<sub>3</sub>-SCR Performance of Nano- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Derived from Thermally Treated Siderite. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 37(7): 2482–2489 (in Chinese with English abstract).
- Li, Q. L., Yi, H. S., Xia, G. Q., et al., 2017. Characteristics and Implication of Carbon and Oxygen Isotopes in Ga-Rich Manganese-Bearing Rock Series in Dongping, Guangxi. *Earth Science*, 42(9): 1508–1518 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. Q., Zhou, L. P., Gao, J., et al., 2009. Synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Their Catalytic Applications in Hydrocarbon Oxidation. *Powder Technology*, 190(3): 324–326.
- Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China, 2016. China Mineral Resources. Geological Publishing House, Beijing, 4–6 (in Chinese).
- Park, S. H., Cho, H. J., Ryu, C., et al., 2016. Removal of Copper (II) in Aqueous Solution Using Pyrolytic Biochars Derived from Red Macroalga *Porphyra tenera*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36: 314–319.
- Pereira, M. J., Lima, M. M. F., Lima, R. M. F., 2014. Calcination and Characterisation Studies of a Brazilian Manganese Ore Tailing. *International Journal of Mineral Processing*, 131: 26–30.
- Ptáček, P., Bartoníčková, E., Švec, J., et al., 2015. The Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of SrCO<sub>3</sub> Polymorphs. *Ceramics International*, 41(1): 115–126.
- Sani, H. A., Ahmad, M. B., Hussein, M. Z., et al., 2017. Nanocomposite of ZnO with Montmorillonite for Removal of Lead and Copper Ions from Aqueous Solutions. *Process Safety and Environmental Protection*, 109: 97–105.
- Tong, X. J., Li, J. Y., Yuan, J. H., et al., 2011. Adsorption of Cu (II) by Biochars Generated from Three Crop Straws. *Chemical Engineering Journal*, 172(2–3): 828–834.
- Wang, H., Gao, B., Wang, S., et al., 2015. Removal of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) from Aqueous Solutions by Biochar Derived from KMnO<sub>4</sub> Treated Hickory Wood. *Bioresource Technology*, 197: 356–362.
- Wang, L. B., Jiu, K., Zeng, W. T., et al., 2013. Characteristics of Lower Cambrian Marine Black Shales and Evaluation of Shale Gas Prospective Area in Qianbei Area, Upper Yangtze Region. *Acta Petrologica Sinica*, 29(9): 3263–3278 (in Chinese with English abstract).
- Wang, S., Gong, W., Liu, X., et al., 2007. Removal of Lead (II) from Aqueous Solution by Adsorption onto Manganese Oxide-Coated Carbon Nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58(1): 17–23.
- Wang, Y., Li, L., Luo, C., et al., 2016. Removal of Pb<sup>2+</sup> from Water Environment Using a Novel Magnetic Chitosan/Graphene Oxide Imprinted Pb<sup>2+</sup>. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86: 505–511.
- Xing, B. B., Chen, T. H., Liu, H. B., et al., 2016a. Removal of Low Concentration Phosphate Using Low Grade Siderite. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 44(2): 299–307 (in Chinese with English abstract).
- Xing, B. B., Chen, T. H., Qing, C. S., et al., 2016b. Structural Characteristic of Natural Siderite during Thermal Treatment. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 44(8): 1207–1212 (in Chinese with English abstract).
- Xie, J. J., Chen, T. H., Xing, B. B., et al., 2016. The Thermochemical Activity of Dolomite Occurred in Dolomite-Palygorskite. *Applied Clay Science*, 119: 42–48.
- Yang, S. J., Wang, C. Z., Li, J. H., et al., 2011. Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn-Fe Spinel: Performance, Mechanism and Kinetic Study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110: 71–80.
- Yang, Y., Chen, T. H., Sumona, M., et al., 2017. Utilization of Iron Sulfides for Wastewater Treatment: A Critical Review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 16(2): 289–308.
- Yao, X. J., Kong, T. T., Yu, S. H., et al., 2017. Influence of Different Supports on the Physicochemical Properties and Denitration Performance of the Supported Mn-Based Catalysts for NH<sub>3</sub>-SCR at Low Temperature. *Applied Surface Science*, 402: 208–217.
- Zhang, F. F., Zhu, X. K., Gao, Z. F., et al., 2013. Implication of the Precipitation Mode of Manganese and Ultra-High  $\delta^{34}\text{S}$  Values of Pyrite in Mn-Carbonate of Xixibao Mn Ore Deposit in Northeastern Guizhou Province. *Geological Review*, 59

(2):274—286 (in Chinese with English abstract).

Zhang, J., Li, R. H., Li, J., et al., 2013. Removal Efficiency of Phosphorus by Pyrite. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 7(10): 3856—3860 (in Chinese with English abstract).

Zhang, Z. J., Zhou, D. B., Zhang, Q., et al., 2010. Preparation and Characterization of High Purity Chemical Manganese Dioxide. *Applied Chemical Industry*, 39(9): 1359—1363 (in Chinese with English abstract).

Zheng, Y. J., Liu, Z. C., 2011. Preparation of Monodispersed Micaceous Iron Oxide Pigment from Pyrite Cinders. *Powder Technology*, 207(1—3): 335—342.

Zou, X. H., Chen, T. H., Liu, H. B., et al., 2016. Catalytic Cracking of Toluene over Hematite Derived from Thermally Treated Natural Limonite. *Fuel*, 177: 180—189.

Zou, X. H., Chen, T. H., Zhang, P., et al., 2013. Structural Characteristic of Natural Goethite by Thermal Treatment. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 41(10): 1440—1446 (in Chinese with English abstract).

#### 附中文参考文献

李骞, 刘海波, 陈天虎, 等, 2017. 煅烧菱铁矿制备纳米结构化  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及其  $\text{NH}_3$ -SCR 脱硝活性研究. 环境科学学报,

37(7): 2482—2489.

李启来, 伊海生, 夏国清, 等, 2017. 广西东平富 Ga 含锰岩系碳、氧同位素特征及意义. 地球科学, 42(9): 1508—1518.

中华人民共和国国土资源部, 2016. 中国矿产资源报告. 北京: 地质出版社, 4—6.

王丽波, 久凯, 曾维特, 等, 2013. 上扬子黔北地区下寒武统海相黑色泥页岩特征及页岩气远景区评价. 岩石学报, 29(9): 3263—3278.

邢波波, 陈天虎, 刘海波, 等, 2016a. 用低品位菱铁矿石去除水中低浓度磷酸盐. 硅酸盐学报, 44(2): 299—307.

邢波波, 陈天虎, 庆承松, 等, 2016b. 天然菱铁矿在热处理过程中的结构变化. 硅酸盐学报, 44(8): 1207—1212.

张飞飞, 朱祥坤, 高兆富, 等, 2013. 黔东北西溪堡锰矿的沉淀形式与含锰层位中黄铁矿异常高  $\Delta^{34}\text{S}$  值的成因. 地质论评, 59(2): 274—286.

张菁, 李睿华, 李杰, 等, 2013. 天然黄铁矿的除磷性能. 环境工程学报, 7(10): 3856—3860.

章泽杰, 周德璧, 张清, 等, 2010. 二氧化锰的碳酸锰热解制备及其对氧还原催化性能研究. 应用化工, 39(9): 1360—1363.

邹雪华, 陈天虎, 张萍, 等, 2013. 天然针铁矿热处理产物的结构特征. 硅酸盐学报, 41(10): 1442—1446.