

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

## 碳酸锰氧化实验和热力学分析

郝瑞霞 关广岳

(东北大学地质系, 沈阳)

**内容提要** 通过对碳酸锰氧化实验的结果分析和讨论, 建立了一种适合于锰氧化过程的非平衡热力学模型, 并利用此模型对硫酸锰氧化过程作了热力学可行性分析。研究表明, 碳酸锰氧化过程是矿物组合的变化过程, 也是锰自身价态的转变过程; 整个过程既存在平衡状态, 又存在非平衡状态, 是一个不可逆的、多相的复杂反应。

**关键词** 碳酸锰 氧化锰 氧化过程 反应亲合力 非平衡热力学模型

中国锰矿床以沉积型为主, 尽管储量居世界前列, 但由于碳酸锰矿石所占比例大, 矿石利用率很低。如何合理地利用锰矿资源已成为我国目前所面临的一个关键性问题。锰矿床地质、地球化学及矿物组合等特征表明, 原生碳酸锰矿床向氧化锰矿床的转变过程, 实质上是矿物组合的变化过程, 亦即锰的氧化过程。碳酸锰向氧化锰的转变过程决定于矿物自身的热力学性质、反应的亲合力和吉布斯自由能。本文在实验研究基础上, 力图寻求和建立一种适用于锰氧化过程作热力学可行性分析。同时, 利用实验数据分析和总结了碳酸锰的氧化动力学特征。

### 1 氧化实验

本次主要进行了纯碳酸锰和碳酸锰矿石的通气氧化实验。碳酸锰矿石选自桂西南湖润锰矿床, 矿石破碎至 200 目。实验分组如下:

(1) 通空气氧化:	4g 纯 $\text{MnCO}_3$ + 100mL 3% NaOH	pH = 13.14
	4g 纯 $\text{MnCO}_3$ + 100mL 0.3% NaOH	pH = 12.14
	4g $\text{MnCO}_3$ 矿石 + 100mL 3% NaOH	pH = 13.42
(2) 通氧气氧化:	4g 纯 $\text{MnCO}_3$ + 100mL 3% NaOH	pH = 13.14
	4g $\text{MnCO}_3$ 矿石 + 100mL 3% NaOH	pH = 13.42

氧化在室温下进行, 在每组反应中, 间隔不同时间测定生成物  $\text{MnO}_x$  的摩尔数(表1)。

### 2 氧化产物及其特征

将实验所得的氧化产物, 分别作 X 射线衍射分析, 分析结果(表2)表明: 纯碳酸锰在通空气和通氧气情况下, 氧化进行得不完全, 所得的氧化产物都是  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  和  $\gamma\text{-MnOOH}$ , 这两种产物在自然界中不稳定, 容易发生变化, 最终形成稳定态的  $\text{MnO}_2$ 。碳酸锰矿石在上述两种情况下所进行的氧化反应比较完全, 所得的氧化产物为  $\text{MnO}_2$ 。纯碳酸锰和碳酸锰矿石, 尽管在不

注: 本文为国家教委博士点基金资助项目。  
本文1995年1月收到, 8月改回, 刘淑春编辑。

同的氧化条件下所得的产物相同,但是氧化反应所持续的时间和所得的产物数是不同的(表1)。每一种氧化过程的化学反应式表示为:

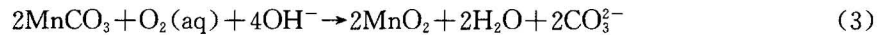
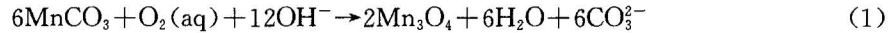


表1 碳酸锰氧化动力学数据

Table 1 Oxidation kinetic data of manganese carbonate

通空气氧化						通氧气氧化			
纯碳酸锰				碳酸锰矿石		纯碳酸锰		碳酸锰矿石	
pH=13.14		pH=12.14		pH=13.42		pH=13.14		pH=13.42	
时间 (min)	MnO <sub>x</sub> (mol)	时间 (min)	MnO <sub>x</sub> (mol)	时间 (min)	MnO <sub>x</sub> (mol)	时间 (min)	MnO <sub>x</sub> (mol)	时间 (min)	MnO <sub>x</sub> (mol)
60	0.003684	60	0.000342	60	0.001600	30	0.006752	30	0.000346
120	0.005237	120	0.000851	120	0.001842	60	0.012355	60	0.000649
180	0.006752	180	0.001356	180	0.002315	90	0.012812	90	0.000952
240	0.009782	240	0.001592	240	0.002590	120	0.013317	120	0.001356
300	0.012812	300	0.001861	300	0.002954	150	0.014328	150	0.002366
360	0.016853	360	0.002265	360	0.003615	180	0.015338	180	0.003881
420	0.024934	420	0.003376	420	0.004732	210	0.017242	210	0.004066
		480	0.003881	480	0.009623			240	0.004357
氧化速率(mol/s) 8.801×10 <sup>-7</sup>		氧化速率(mol/s) 1.278×10 <sup>-7</sup>		氧化速率(mol/s) 2.411×10 <sup>-7</sup>		氧化速率(mol/s) 1.125×10 <sup>-6</sup>		氧化速率(mol/s) 3.377×10 <sup>-7</sup>	

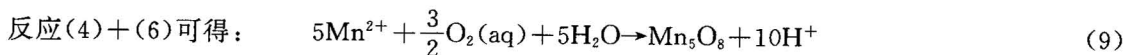
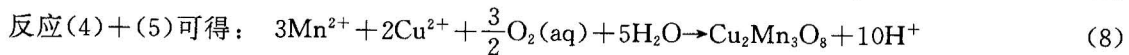
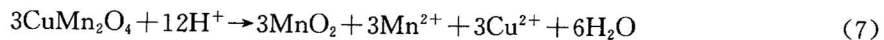
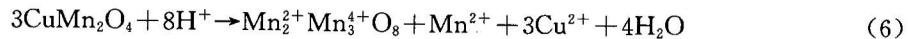
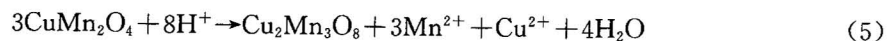
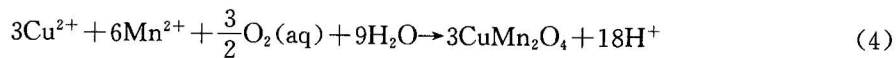
表2 碳酸锰的氧化产物

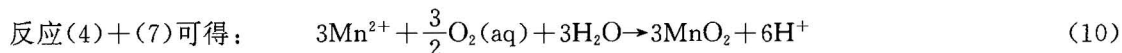
Table 2 Oxidation products of manganese carbonate

氧化产物 反应物	反应方式	通空气氧化	通氧气氧化
纯碳酸锰		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-MnOOH	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-MnOOH
碳酸锰矿石		MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>

上述分析结果表明,不管是通空气氧化,还是通氧气氧化,纯碳酸锰氧化以后所得产物的锰的最高价态为+3,而碳酸锰矿石氧化以后所得锰的氧化物则以+4为最高价态。可见,在锰的氧化过程中,非锰金属离子的存在能够加快锰的氧化速率。这些金属离子的作用主要表现为两种方式<sup>[1]</sup>,在反应的第一步,能够

产生比 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 γ-MnOOH 更不稳定的 Mn<sup>3+</sup> 的化合物,该化合物容易转变为稳定态的 MnO<sub>2</sub>;在第二步反应过程中,会生成几种不同类型的含 Mn<sup>4+</sup> 氧化物,例如,在 Cu<sup>2+</sup> 参与下的反应可以表示为:



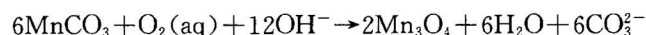


### 3 非平衡热力学模型

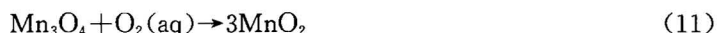
自然界的水溶液化学体系通常都是开放体系,在某些环境中,物理和化学过程的相互作用,使得固态产物能够长期稳定地存在。这些产物与在静态化学平衡条件下形成的同类物质有明显差异。然而,热力学方法对判断反应过程的可行性和中间产物的稳定性仍是很有用的。

锰的氧化是一系列复杂反应的综合结果。大多数甚至全部  $\text{Mn}^{2+}$  在氧或其它氧化介质的作用下,经过过渡态  $\text{Mn}^{3+}$ ,最终被氧化成  $\text{Mn}^{4+}$ ,形成稳定的高价固态氧化物。整个氧化系列既有平衡状态,又有非平衡状态,是一个不可逆的反应过程。

实验结果以及自然界形成的锰矿床的矿物组合——碳酸锰矿物、黑锰矿、水锰矿、钠水锰矿、恩苏塔矿、软锰矿等表明,锰的氧化是一个渐进过程。从反应形式角度而论,锰的氧化过程可以表示为两个阶段,每一阶段都包含一个单电子转移反应。第一阶段是准稳定态中间产物的形成,以  $\text{MnCO}_3$  的通气氧化为例,当中间产物为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  时,由反应(1)可得:



2个  $\text{MnCO}_3$  的  $\text{Mn}^{2+}$  离子分别失去一个电子,转移到溶解的  $\text{O}_2$  分子。反应所生成的产物是黑锰矿( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ),它具有歪尖晶石晶体结构, $\text{Mn}^{2+}$  与 O 占据了四面体配位,2个  $\text{Mn}^{3+}$  占据八面体配位。通常在酸性条件下,2个  $\text{Mn}^{3+}$  发生歧化反应,1个  $\text{Mn}^{3+}$  失去电子成为  $\text{Mn}^{4+}$ ,而另一个  $\text{Mn}^{3+}$  获得电子转变为  $\text{Mn}^{2+}$ 。在上述氧化实验中,反应条件偏碱性,不利于  $\text{Mn}^{3+}$  歧化反应的进行。因此,氧化过程的第二阶段主要是  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的进一步氧化,表示为:



上述2个反应在开放体系中是不可逆的,即反应一直向右进行,直到生成唯一的固相  $\text{MnO}_2$  为止。两个反应之和即得上述反应(3)。

锰的氧化是一个不可逆过程,除了要考虑反应的热力学平衡条件外,还要考虑反应达到平衡所需的条件以及反应进行的方向。基于这个目的,并从定量分析着手,引进了反应亲合力(A),其表达式为:

$$A = -2.303RT(\log Q - \log K) \quad (12)$$

式中:Q为活度商;K为平衡常数;R为气体常数;T为温度。

$$\text{在标准状态下,上式表示为: } A = -5.701(\log Q - \log K) \quad (13)$$

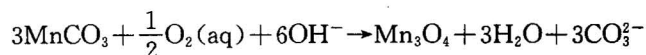
A的单位为kJ,如果计算结果表明A为正值,则说明反应从热力学角度而言是可行的。随着A值的增大,反应发生的可能性也随之增大。但是,正的反应亲合力并不能保证反应能够进行,还决定于反应的吉布斯自由能。

## 4 碳酸锰氧化过程的热力学可行性分析

以纯碳酸锰的通气氧化为例。

### 4.1 中间产物为 $\text{Mn}_3\text{O}_4$

纯碳酸锰的通气氧化分为两个阶段,第一阶段的反应与反应(1)相同,即:



$$\text{活度商 } Q = [\text{CO}_3^{2-}]^3 / ([\text{O}_2(\text{aq})]^{1/2} [\text{OH}^-]^6)$$

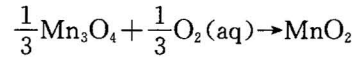
依据于25 C和101325 Pa 下氧的溶解度可知,  $[O_2(aq)] = 10^{-3.55} \text{ mol/L}$ 。据表1实验数据可得:  $Q = 7.15 \times 10^4$ 。根据表3所列的热力学数据及关系式  $\Delta G_R^0 = -5.701 \log K$ , 可得  $K = 10^{34.29}$ 。从而可知,  $A = -5.701(\log Q - \log K) = 167.82$ 。

表3 化学热力学数据  
(25 C, 101325Pa)

Table 3 Chemical thermodynamic data (25 C, 101325Pa)

化学式	$\Delta G_R^0$ (kJ/mol)	文献
MnCO <sub>3</sub>	-815	[2]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-1282	[1]
$\gamma$ -MnOOH	-557	[3]
$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	-453	[3]
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	-456	[3]
$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	-465	[2]
O <sub>2</sub> (aq)	16	[1]
H <sub>2</sub> O	-237	[4]
OH <sup>-</sup>	-157	[4]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-528	[4]

第二阶段是 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的氧化反应, 与反应(11)相同, 即:



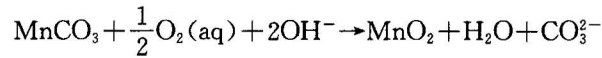
$$Q = 1 / ([O_2(aq)]^{\frac{1}{3}}) = 15.25$$

当 MnO<sub>2</sub> 为钠水锰矿( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)时,  $K = 10^{5.40}$ ,  $A = 5.75$ 。

当 MnO<sub>2</sub> 为恩苏塔矿( $\gamma$ -MnO)时,  $K = 10^{5.99}$ ,  $A = 6.55$ 。

当 MnO<sub>2</sub> 为软锰矿( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>)时,  $K = 10^{7.50}$ ,  $A = 8.62$ 。

纯碳酸锰通气氧化的总反应与反应(3)相同, 即:



$$Q = [\text{CO}_3^{2-}] / ([O_2(aq)]^{\frac{1}{2}} [\text{OH}^-]^2) = 211.06$$

当 MnO<sub>2</sub> 为  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 时,  $K = 10^{16.83}$ ,  $A = 19.79$ 。

当 MnO<sub>2</sub> 为  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 时,  $K = 10^{17.42}$ ,  $A = 20.59$ 。

当 MnO<sub>2</sub> 为  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 时,  $K = 10^{18.94}$ ,  $A = 22.66$ 。

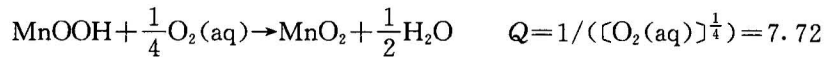
由上述计算结果来看, 纯碳酸锰氧化生成黑锰矿的反应亲合力最大, 这与实验所得氧化产物的鉴定结果相符。对于黑锰矿的氧化反应以及纯碳酸锰氧化的总反应而言, 软锰矿、恩苏塔矿和钠水锰矿的反应亲合力是不同的,  $A_{\beta\text{-MnO}_2} > A_{\gamma\text{-MnO}_2} > A_{\delta\text{-MnO}_2}$ 。由此可见, 生成软锰矿的趋势大于生成恩苏塔矿和钠水锰矿的趋势。从整个计算结果来看, 在纯碳酸锰通气氧化的实验中, 以第一阶段反应为主。

#### 4.2 中间产物为 $\gamma$ -MnOOH

当纯碳酸锰通气氧化所形成的中间产物为水锰矿( $\gamma$ -MnOOH)时, 其第一阶段的反应与反应(2)相同, 即:  $\text{MnCO}_3 + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnOOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$

$$Q = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{O}_2(\text{aq})]^{\frac{1}{4}} [\text{OH}^-]^2} = 27.35; K = 10^{13.66}; A = -5.701(\log Q - \log K) = 69.68$$

第二阶段是  $\gamma$ -MnOOH 的氧化:



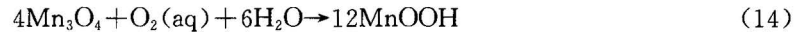
当 MnO<sub>2</sub> 为  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 时,  $K = 10^{3.17}$ ,  $A = 3.11$ ; 当 MnO<sub>2</sub> 为  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 时,  $K = 10^{3.75}$ ,  $A = 3.91$ ; 当 MnO<sub>2</sub> 为  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 时,  $K = 10^{5.66}$ ,  $A = 6.51$ 。

由计算结果表明, 第一阶段的反应亲合力大于第二阶段的, 且在第二阶段里, 由于氧化程度不同, 所得的产物类型也不同, 相应地反应亲合力也有所差异,  $A_{\beta\text{-MnO}_2} > A_{\gamma\text{-MnO}_2} > A_{\delta\text{-MnO}_2}$ 。由此可见, 在纯碳酸锰通气氧化过程中, 当中间产物为  $\gamma$ -MnOOH 时, 仍以第一阶段反应为主, 这与氧化产物鉴定结果相符。且在第二阶段反应过程中, 形成软锰矿的可能性比形成恩苏塔矿和钠水锰矿的可能性要大。

综合上述两种中间产物的计算结果来看, 纯碳酸锰氧化形成黑锰矿的反应亲合力 ( $A_{\text{Mn}_3\text{O}_4} = 40.15$ ) 大于形成水锰矿的反应亲合力 ( $A_{\gamma\text{-MnOOH}} = 16.67$ ), 说明在整个通气氧化过程中首先

形成的是黑锰矿。

假立方体  $Mn_3O_4$  晶体,在氧化环境中不稳定,容易发生变化形成纤维状或针状的  $\gamma$ - $MnOOH$  晶体,该转变是一种不可逆氧化过程,概括如下:



同样, $\gamma$ - $MnOOH$  在氧化条件逐渐增强时,也会向  $MnO_2$  转变。

低价锰矿物向高价锰矿物的转化过程,实质上是一种老化过程。在  $MnCO_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow \gamma$ - $MnOOH \rightarrow \delta$ - $MnO_2 \rightarrow \gamma$ - $MnO_2 \rightarrow \beta$ - $MnO_2$  的氧化过程中,每一种新矿物的产生都是旧矿物老化的结果。Bricker<sup>[3]</sup>认为,钠水锰矿转变为恩苏塔矿,又转变为软锰矿是钠水锰矿在固定 pH 范围内老化的结果。

## 5 氧化动力学特征

由氧化过程的热力学分析可知,纯碳酸锰和碳酸锰矿石的氧化分两步进行,第一步是自催化氧化,第二步是多相反应。整个氧化过程是一个多相的复杂反应。依据表1的实验数据,分别作纯碳酸锰和碳酸锰矿石通空气氧化和通氧气氧化的动力学曲线图(图1,2)。从图1可以看出,纯碳酸锰在不同的 pH 条件下,氧化动力学曲线的变化形式是不同的。尽管都表现出上升的趋势,但在  $pH=13.14$  时,为曲线型急剧变化;而当  $pH=12.14$  时,则为直线型缓慢上升。碳酸锰矿石在  $pH=13.42$  时的氧化动力学曲线变化形式与纯碳酸锰在  $pH=13.14$  时的变化形式基本相似,只是前者的氧化进程比较平稳,在氧化的前一阶段表现为直线型的生长趋势。这些动力学曲线形态及趋势的变化主要决定于氧化速率的大小。纯碳酸锰在  $pH=13.14$  和  $pH=12.14$  时,通空气氧化的速率分别为:  $8.801 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$  和  $1.278 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ 。pH 值越大,反应速率越快,前者是后者的 6.9 倍; pH 值增加一个单位,反应速率就增大 7 倍左右。可见,氧化环境中的 pH 对锰的氧化起着关键性作用。碳酸锰矿石在  $pH=13.42$  时,通空气氧化的速率为  $2.411 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ ,与纯碳酸锰在  $pH=13.14$  时的氧化速率相比,相对小一些。

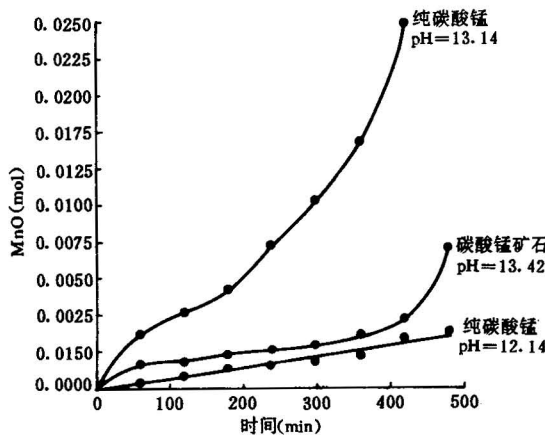


图1 碳酸锰通空气氧化动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curves of manganese carbonate oxidation by air

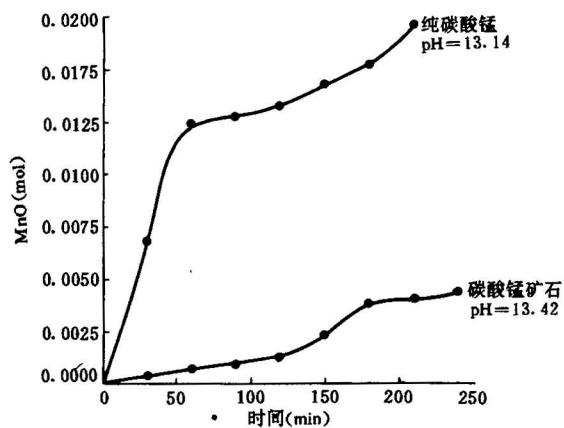


图2 碳酸锰通氧气氧化动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of manganese carbonate oxidation by oxygen

纯碳酸锰和碳酸锰矿石通氧气氧化的动力学曲线(图2)的变化趋势基本相似,纯碳酸锰在开始氧化阶段变化较快,直线上升,以后则是缓慢增加,趋于平衡;而碳酸锰矿石几乎一直保持

平稳的上升趋势,直至最后达到平衡。在通氧气氧化过程中,纯碳酸锰和碳酸锰矿石的氧化速率分别为 $1.125 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$ 和 $3.377 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ ,前者是后者的3.3倍。

上述分析表明,在碳酸锰的氧化过程中,环境的pH、Eh以及反应物的浓度影响氧化速率以及反应的进程。纯碳酸锰和碳酸锰矿石通氧气氧化的反应速率要比通空气氧化的反应速率快,而且在相同的通气情况下,纯碳酸锰的氧化速率比碳酸锰矿石的氧化速率快,但碳酸锰矿石的氧化反应进行得比较完全,所得产物都是稳定的 $\text{MnO}_2$ 。

## 6 结论

综合以上研究结果可以得出,碳酸锰的氧化过程是锰自身价态的变化过程,既存在着平衡状态,又存在着非平衡状态,是一个不可逆的多相反应。整个氧化过程遵循非平衡热力学模型,碳酸锰向氧化锰的转变也是一种老化过程。氧化动力学特征表明,碳酸锰的氧化速率受到多种因素的影响,尤其值得注意的是非锰金属离子的存在有利于锰的氧化,而且氧化程度都很高。另外,碳酸锰的通气氧化实验也为碳酸锰矿石的选冶提供了一个可供选择的方法。

## 参 考 文 献

- 1 Hem J D, Lind C J. Coprecipitation mechanisms and products in manganese oxidation in the presence of cadmium. *Cochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 2435-2451.
- 2 林传仙,白正华,张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册. 北京:科学出版社,1985.
- 3 Bricker O P. Some stability relations in the system  $\text{MnO}_2\text{-H}_2\text{O}$  at 25 C and one atmosphere total pressure. *Amer. Mineral.*, 1965, 50: 1296-1354.
- 4 饶纪龙. 地球化学中的热力学. 北京:科学出版社,1979.

# OXIDATION EXPERIMENTS AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF MANGANESE CARBONATE

Hao Ruixia and Guan Guangyue

(*Department of Geology, Northeastern University, Shenyang, Liaoning*)

## Abstract

The oxidation experiment of manganese carbonate demonstrates that the oxidation process of manganese carbonate is the changing process of valence of manganese itself. There is not only an equilibrium state, but also a nonequilibrium state in the oxidation process of manganese carbonate. This process is an irreversible heterogeneous complex reaction and obeys the nonequilibrium thermodynamic model. The conversion of manganese carbonate to manganese oxide is an aging process. The characteristics of oxidation kinetics state that the oxidation rate of manganese carbonate is affected by many factors, especially nonmanganese metallic ions, which play an important part in the oxidation process of manganese carbonate.

**Key words:** manganese carbonate, manganese oxide, oxidation, reaction affinity, nonequilibrium thermodynamic model

### 作者简介

郝瑞霞,女,1966年生。1988年毕业于东北大学地质系矿产普查与勘探专业,1991年和1995年于东北大学获得硕士和博士学位。现为东北大学地质系讲师,从事矿床地球化学和微生物成矿地球化学的研究。通讯处:沈阳东北大学265号信箱,邮政编码:110006。

---

---