

不同方式硫化的软锰矿除镉性能

李晓晓, 陈天虎, 彭书传, 刘海波, 邹雪华

(纳米矿物与污染控制安徽省普通高校重点实验室, 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 软锰矿作为含硫化物废水、废气、沼气、工艺气体等脱硫材料已得到广泛应用, 然而其脱硫产物的特性和应用还缺少深入研究。实验模拟废水脱硫、常温废气脱硫、工艺气体高温脱硫工况获得相应的软锰矿硫化产物, 探究不同方式硫化软锰矿的物相组成、废水除镉效果及其作用机制。考察了溶液的 pH 值、初始镉浓度、反应时间、温度等因素对除镉效率的影响, 通过 X 射线粉末衍射、扫描电镜对不同方式硫化软锰矿除镉前后样品进行表征。结果表明, 废水脱硫、常温废气脱硫、工艺气体高温脱硫工况获得产物除镉能力分别为 73.93、66.76、44.96 mg/g。脱硫产物除镉机理是其中的 MnS 与 CdS 在溶度积差推动下发生的溶解-沉淀反应。不同硫化方式导致形成的 MnS 晶体结构、形态、结晶度差异是其除镉效果不同的主要原因。软锰矿脱硫产物对重金属镉具有良好的去除效果, 在环境污染治理中具有广阔的应用前景。

关键词: 软锰矿; 脱硫; 硫化; 重金属; 除镉

中图分类号: X75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2129-07

网络出版时间: 2022-07-04



Cadmium Removal Performance of Sulfureted Pyrolusite by Different Ways

LI Xiaoxiao, CHEN Tianhu, PENG Shuchuan, LIU Haibo, ZOU Xuehua

(Key Laboratory of Nano-minerals and Pollution Control of Anhui Higher Education Institutes, School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Pyrolusite is widely used as desulfurization materials for sulfide-containing wastewater, sulfide-containing waste gas, biogas and process gas. However, some studies on the characteristics and applications of its desulfurization products still are lack. This paper simulated the conditions of wastewater desulfurization, normal temperature waste gas desulfurization and high-temperature desulfurization of process gas to obtain the corresponding pyrolusite sulfide products, and investigated the phase composition of sulfureted pyrolusite in different ways and the effect of cadmium removal from wastewater and its mechanism. The effects of solution pH value, initial cadmium concentration, reaction time and temperature on the cadmium removal efficiency were investigated. The samples before and after cadmium removal of sulfureted pyrolusite in different ways were characterized by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the cadmium removal capacity of the products obtained under the conditions of wastewater desulfurization, normal temperature waste gas desulfurization and process gas high-temperature desulfurization are 73.93, 66.76 mg/g and 44.96 mg/g, respectively. The mechanism of removing cadmium from desulfurization products is the dissolution precipitation reaction between MnS and CdS due to the solubility product difference. The difference of crystal structure, morphology and crystallinity of MnS formed by different sulfuration methods is a main reason for its different cadmium removal effect. Pyrolusite desulfurization products have a good removal effect on heavy metal cadmium ions, which can have promising application prospects in environmental pollution control.

Keywords: pyrolusite; desulfurization; sulfurization; heavy metal; cadmium remove

镉对微生物、动物和人体均具有严重的毒害作用^[1]。镉污染的土壤、水体经生物富集作用进入人

类食物链能够引起慢性中毒^[2-3], 在我国已被列为头号重金属污染物^[4]。镉污染主要源自采矿、电镀、

收稿日期: 2021-11-16。 修订日期: 2021-11-29。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772035)。

第一作者: 李晓晓(1990—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 彭书传(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-16. Revised date: 2021-11-29.

First author: LI Xiaoxiao (1990—), female, Master candidate.

E-mail: 2296226470@qq.com

Correspondent author: PENG Shuchuan (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 1993800098@hfut.edu.cn

电池、染料、磷肥、农药等生产过程中的污水排放^[5-6]。近年来镉及含镉化合物污染事故时有发生对我国镉污染防治带来了巨大的挑战^[7]。常用的含镉废水处理有化学沉淀法、吸附法、离子交换法和电化学处理法等^[8]。然而, 这些除镉技术通常存在处理成本高, 镉去除率低的弊端, 处理后生成的废渣如不能有效回收利用又会造成二次污染。因此, 利用工业废弃物除镉对降低处理成本具有重要的意义。

天然锰氧化物矿石中矿物为纳米粒级, 孔隙率高、比表面积大, 在室温下即具有很高的吸附、氧化还原活性, 可以高效处理石油化工厂、石油炼厂、煤气厂、焦化厂、硫化染料厂、制革厂等工业排水中的硫化物^[9-12], 深度净化沼气、填埋气、天然气、水煤气等气体中的 H_2S ^[13-14], 还可以用于高温煤气脱硫^[15-16], 是一种廉价易得并具有稳定容量的脱硫剂。软锰矿脱硫产物主要成分是硫化锰和硫磺。硫化锰露天放置易被氧化, 导致土壤酸化和酸性废水的形成, 引发土壤肥力下降、有毒金属离子淋溶、水体酸化而污染环境^[17]。硫磺属于危险物品, 易燃并会被缓慢氧化引发安全及生态问题。脱硫产物的处置存在着成本高、二次污染隐患等问题, 然而利用软锰矿脱硫产物处理重金属废水并将处理饱和后的滤料送到冶炼厂回收金属, 能够有效实现资源的循环利用。然而不同方式脱硫产物的结构、特性和应用还缺少深入研究。

分别利用常温下处理含硫废水、硫化氢气体以及高温下与黄铁矿混合焙烧硫化 3 种方式硫化软锰矿以模拟不同的脱硫工艺, 利用 XRD、SEM 对软锰矿脱硫产物进行表征, 比较不同硫化方式硫化软锰矿产物在除镉过程中的性能差异, 研究 pH 值、初始浓度、时间、温度对除镉的影响, 最后探讨了软锰矿脱硫产物的除镉机制, 为软锰矿脱硫产物的资源化利用以及含镉废水的处理提供理论依据。

1 实验

1.1 样品制备

所用软锰矿矿石(P)采自安徽省青阳县。将样品进行破碎、筛分, 得到 80~100 目的颗粒, 储存备用。含硫废水硫化软锰矿(SP-SW): 实验在 500 mL 用橡胶塞、铝盖密封的血清瓶中进行, 在血清瓶中装入 Na_2S 溶液及软锰矿颗粒后密封并置于振荡器(150 r/min), 在预先设定的时间间隔, 向玻璃瓶内注射 H_2SO_4 (10%), 反应进行 48 h 后, 抽取样品进行离心, 使用冷冻干

燥机冷冻干燥。 H_2S 气体常温硫化软锰矿(SP-HS): 通过自制 H_2S 发生装置产出 H_2S 气体硫化软锰矿, 具体实验方法及装置参照文献[13]。高温煅烧黄铁矿硫化软锰矿(SP-Py)样品制备方法: 将过 200 目筛并酸洗冷冻干燥后的黄铁矿与软锰矿颗粒按质量比为 4:1 的比例均匀混合, 称取混合后的样品约 5 g 置于特制陶瓷瓶中, 放入改装后的马弗炉, 连续通入高纯 N_2 , 控制气速为 60 mL/min, 550 °C 保温 2 h, 保持通 N_2 直到样品冷却至室温, 取出样品过 120 目筛, 筛上物即为 SP-Py 样品。样品制备完成后低温无氧密封保存。

1.2 测试表征方法

反应前后样品物相组成采用丹东浩元 DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪检测, Cu 靶 K_α 线(波长 0.154 2 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 。采用火焰原子吸收法(FAAS, WYS2 200, 皖仪)测定镉。采用带有 EDS 元素分析功能的高分辨场发射扫描电子显微镜观察反应前后样品的形貌变化和元素组成。

1.3 除镉实验

除镉静态实验在 150 mL 血清瓶瓶中进行, 加入 100 mL 浓度分别为 10~100 mg/L 的 CdCl_2 溶液, 按照固液比为 2 g/L 加入 0.2 g 硫化产物样品, 橡胶塞、铝盖密封, 用 N_2 吹扫 10 min 脱氧, 置于恒温振荡器中 150 r/min 振荡。按照预先设定的时间间隔用注射器取出 2 mL 悬浮液并通过 0.22 μm 过滤膜, 滤液稀释定容进行镉、锰浓度测定。所有实验重复 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 硫化软锰矿产物的组成与特征

图 1 中为软锰矿、硫化软锰矿产物及除镉反应后样品的 XRD 对比。由图 1 可知, 天然软锰矿矿石主要成分是软锰矿和石英, 3 种硫化软锰矿产物中都出现了 MnS 和石英的特征峰, 说明反应后都生成了 MnS。软锰矿 28.68°、37.44°、56.78°的特征衍射峰消失, 表明大部分软锰矿被硫化反应消耗。

MnS 通常具有 3 种形态: 稳态的 α -MnS, 绿色, 具有八面体配位的岩盐结构, 以及两种粉红色的亚稳态四面体结构 β -MnS (闪锌矿型)和 γ -MnS (纤锌矿型)^[18-19]。不同方式硫化软锰矿产物的 MnS 衍射峰有明显差别, SP-Py 中检测到 α -MnS (JCPDS 65-2919)的特征峰, 衍射峰强度高, 其晶胞参数为:

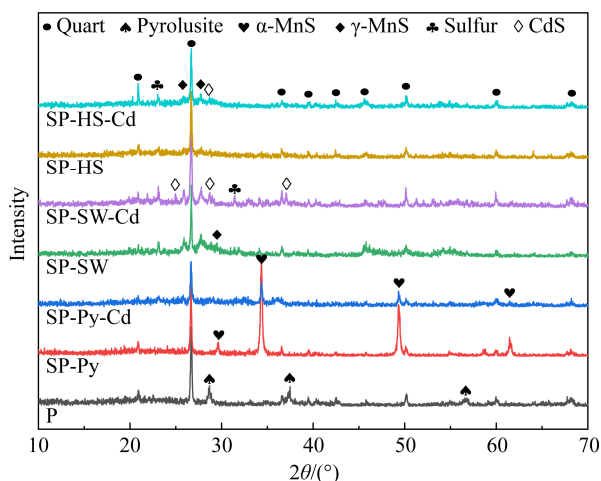


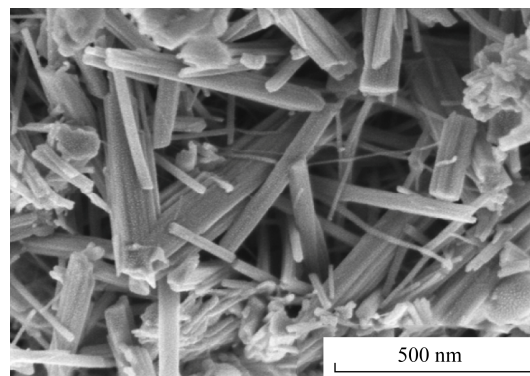
图 1 软锰矿、硫化产物及除镉反应后样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of pyrolusite, sulfidization products and samples after cadmium removal

$a=b=c=5.217\ 2$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 同时 SP-Py 样品呈棕绿色, 可以确定 SP-Py 主要成份为稳态的 $\alpha\text{-MnS}$ ^[20]。SP-HS 以及 SP-SW 的样品中出现了亚稳态 $\gamma\text{-MnS}$ (JCPDS 40-1289)^[21] 的衍射峰以及相对衍射强度较高的硫磺, SP-SW 的晶胞参数为: $a=b=3.973\ 3$, $c=6.449\ 1$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, SP-HS 的晶胞参数为 $a=b=3.973\ 3$, $c=6.449\ 1$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。相对 SP-Py, SP-HS 以及 SP-SW 中的 MnS 衍射峰较弱、较宽。经计算, SP-Py、SP-SW 及 SP-HS 的结晶度分别为 64.08%、14.28%、4.47%, 可以表明 SP-Py 的结晶度高, SP-SW 及 SP-HS 的结晶度相对较低。XRD 结果表明: 不同方式硫化的软锰矿产物中 MnS 的结晶度和形态差异显著。

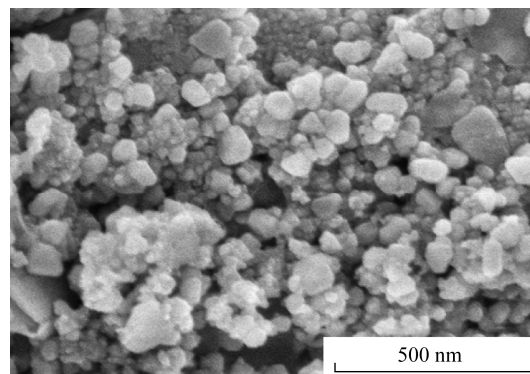
图 2 为软锰矿矿石及其硫化产物的 SEM 照片。图 2a 为天然软锰矿样品, 其中棒状晶体为软锰矿, 少量片状晶体为赤铁矿。由图 2 可知, 硫化软锰矿产物均已改变了原来棒状形貌特征, 其中 SP-SW (图 2b) 产物呈圆形的纳米颗粒, 大小不一, 粒径尺寸约为 10~50 nm, SP-HS (图 2c) 呈不规则颗粒, 而 SP-Py (图 2d) 颗粒较大, 粒径尺寸约为 300 nm。结合图 1 的 XRD 结果可知 SP-Py 的结晶度最高, 晶体颗粒最大。

2.2 pH 值对除镉的影响

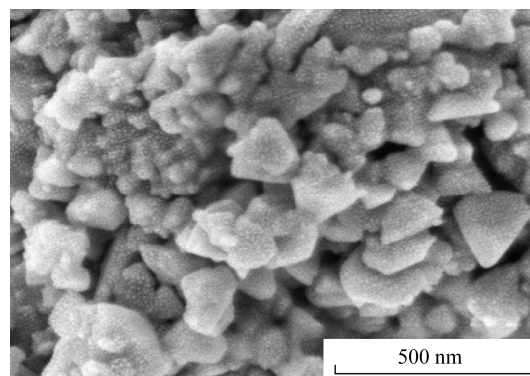
在初始浓度为 90 mg/L、反应时间为 24 h、反应温度为 25 °C 的条件下, 图 3 展示了 pH 值变化对硫化软锰矿产物除镉的影响。溶液 pH 值变化对不同方式硫化软锰矿产物除 Cd^{2+} 效果均有显著影响, 总体趋势为当 pH 值从 2 增加到 6 时, 去除率随 pH 值的增加而增加, 当 pH 值大于 6 时, 去除率基本



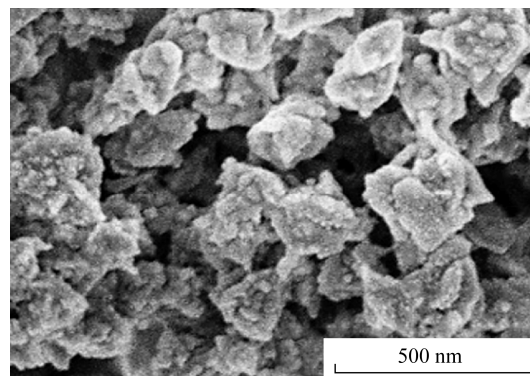
(a) Pyrolusite



(b) SP-SW



(c) SP-HS



(d) SP-Py

图 2 软锰矿、硫化软锰矿产物的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of pyrolusite, sulfidization products

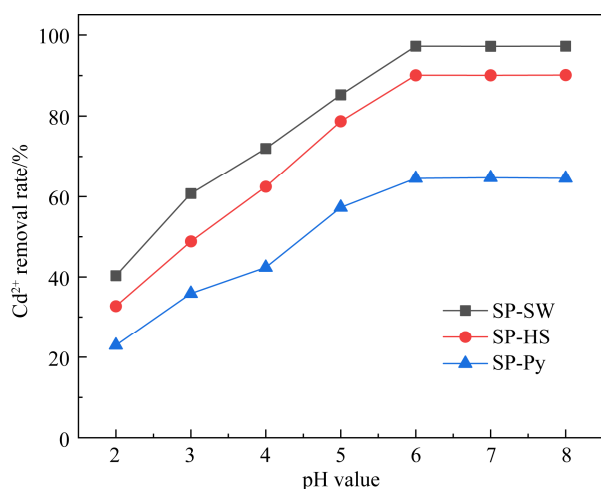


图3 pH值对除镉效率的影响

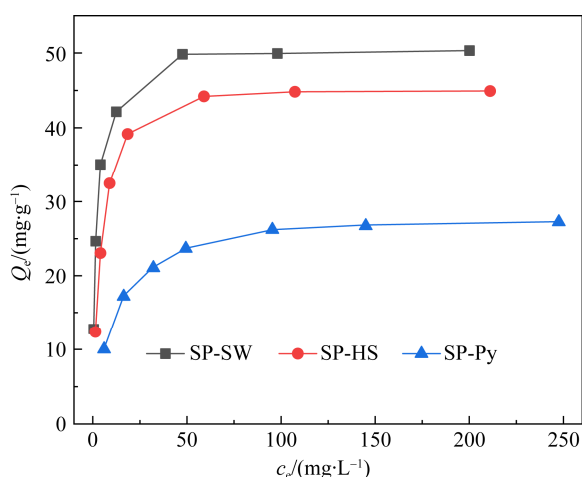
Fig. 3 Effect of pH value on cadmium removal efficiency

不变。其中 SP-SW 的去除效果最好, SP-SW、SP-HS、SP-Py 在反应平衡时对 Cd^{2+} 的最大去除能力分别为 43.38、40.85、28.91 mg/g。

本研究中, 溶液 pH 值为弱碱性时, 硫化软锰矿产物除镉效果最好。这是因为在强酸性条件下溶液中 H^+ 与硫化软锰矿产物主要成分 MnS 溶出的 S^{2-} 结合形成 HS^- 或 H_2S , 消耗了溶出的 S^{2-} , 处理效果不理想^[22], 同时强碱性条件下 Cd^{2+} 会与 OH^- 形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀促进了镉的去除^[23]。

2.3 初始浓度对除镉的影响

在反应时间为 24 h、反应温度为 25 °C 的条件下, 图 4 显示了溶液不同初始浓度对于硫化软锰矿产物除镉的影响。硫化软锰矿产物对 Cd^{2+} 的去除率



Q_e is cadmium removal quantity at balance.

图4 初始浓度 c_0 对除镉效率的影响Fig. 4 Effect of initial concentration c_0 on cadmium removal efficiency

随着反应平衡时 Cd^{2+} 浓度(c_e)的增加而降低, 平衡去除量(Q_e)逐渐增加。SP-SW、SP-HS、SP-Py 对镉的最大去除能力分别为 50.33、44.86、27.22 mg/g。 Cd^{2+} 的初始浓度对 3 种硫化软锰矿产物对 Cd^{2+} 的去除效果有显著的影响。

2.4 反应时间对除镉的影响

在初始浓度为 70 mg/L, 温度为 25 °C 的条件下, 反应时间对硫化软锰矿产物除镉的影响如图 5 所示。不同硫化软锰矿产物除镉效率随着反应时间变化的总体趋势相同, 去除率随接触时间的增加而增加, 镉的去除率在反应的前 120 min 呈线性增长, 反应速率较快, 超过 120 min 后, 反应明显放缓直至平衡。SP-SW 对镉的去除率在 120 min 时接近 90%, 此后反应缓慢, 最终去除率达到 96.3%, SP-SW 对镉的去除量在前 120 min 占到了总去除量的 90%, SP-HS 对镉的去除量在前 120 min 占到了总去除量的 82%。SP-Py 在 120 min 时去除率只有 36.9%, 此后的 10 h 缓慢反应达到了 53.04%, SP-Py 对镉的去除量在前 120 min 只占到了总去除量的 69%。可以看出 SP-SW 和 Cd^{2+} 的反应活性最强, SP-SW 的去除量高于 SP-HS 和 SP-Py。

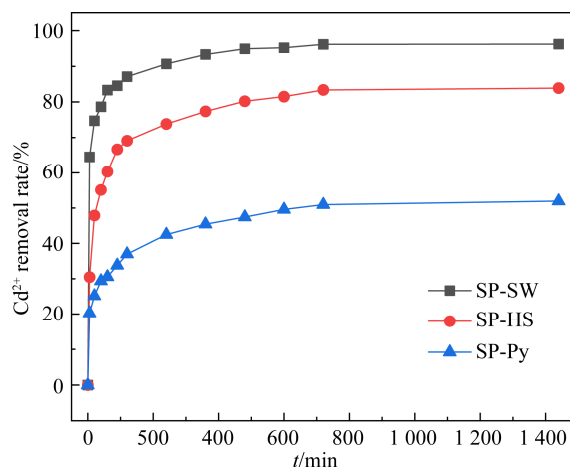


图5 反应时间对除镉效率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on cadmium removal efficiency

2.5 温度对除镉的影响

在 298、308 K 和 318 K 下考察了温度对硫化软锰矿产物除镉的影响。如图 6a~图 6c 所示, 随着温度的升高, 3 种硫化软锰矿产物对 Cd^{2+} 的去除率不断上升, 平衡去除量也显著变化。当反应温度从 298 K 升高到 318 K 时, SP-SW (图 6a)、SP-HS (图 6b)、SP-Py (图 6c) 的最大除镉能力分别从 50.33、44.86、27.22 mg/g 增加到 73.93、66.76、44.96 mg/g。

这表明 3 种硫化软锰矿产物对 Cd^{2+} 的去除反应是吸热的, 同时最大除镉能力随着温度的升高而增加, 这表明控制反应过程的机制可能是化学反应。

2.6 机理探讨

由图 1 的 XRD 谱可以检测到 SP-SW 以及 SP-HS 除镉反应后的样品有 CdS 特征峰(JCPDS: 2-563)。这表明 SP-SW 及 SP-HS 中 MnS 与水溶液中 Cd^{2+} 进行了离子交换反应生成了 CdS 沉淀。SP-Py 除镉反应后没有检测到明显的 CdS 特征峰的生成, 但 SP-Py 反应后 MnS 的特征峰强度明显降低。

硫化软锰矿产物除镉过程中, 随着初始浓度(c_0)的变化, Mn^{2+} 溶出和溶液中 Cd^{2+} 变化曲线如图 6d~

图 6f 所示, 其中 Mn^{2+} 的释放量与 Cd^{2+} 的去除量均表现出相同的化趋势。图 6 表明, SP-SW 在镉溶液中迅速释放 Mn^{2+} , 同时 Cd^{2+} 浓度也迅速降低, 达到平衡后 Cd^{2+} 的去除和 Mn^{2+} 的释放量分别为 34.91 mg/g 和 23.75 mg。与 SP-SW 相比, SP-HS 和 SP-Py 溶出曲线变化速率相对较慢。其中, SP-HS 对 Cd 的去除和 Mn 的释放量分别为 31.24 mg/g 和 19.67 mg, SP-Py 对 Cd 的去除和 Mn 的释放量分别为 18.45 mg/g 和 8.82 mg。SP-SW、SP-HS 和 SP-Py 离子溶出曲线中 Mn^{2+} 溶出量和 Cd^{2+} 去除量的摩尔比分别为 1.408:1, 1.33:1, 1.06:1, 除镉反应过程之中 SP-SW 溶出的 Mn^{2+} 最多, 除镉效果最好。

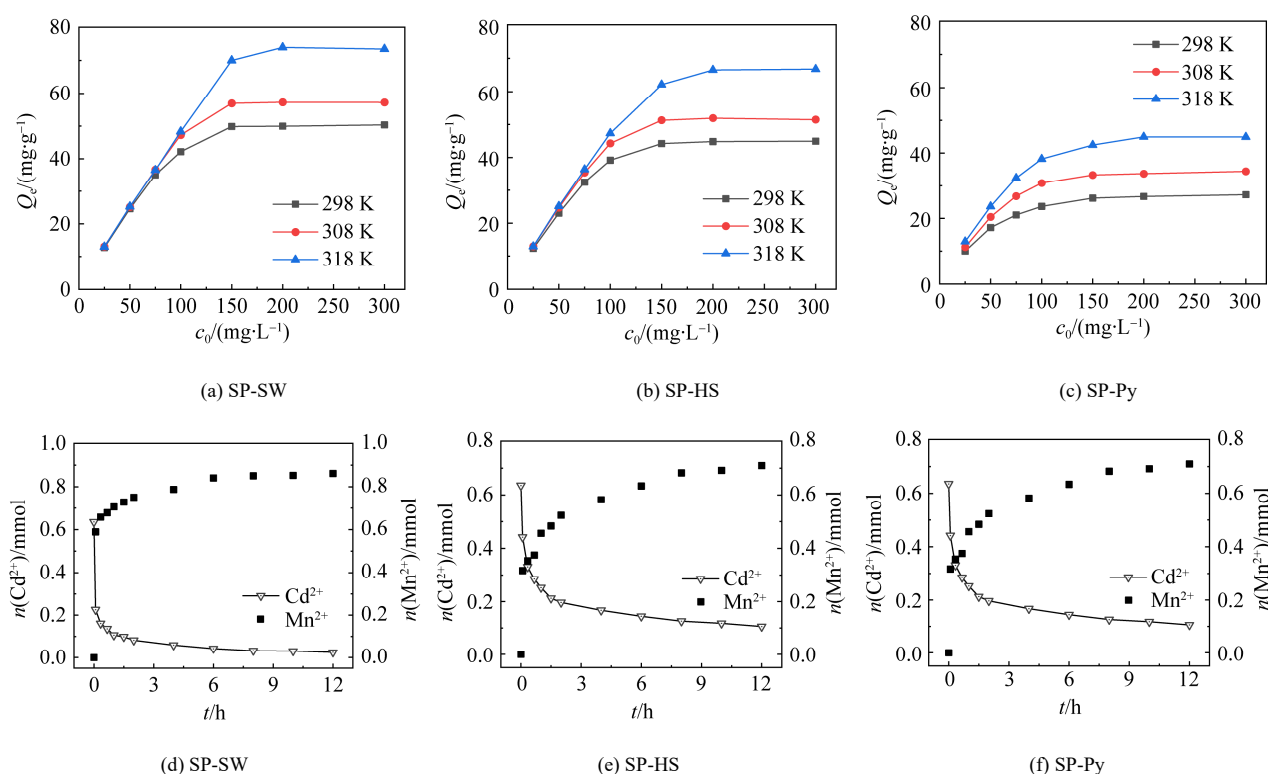


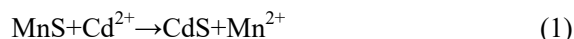
图 6 温度对于软锰矿脱硫产物的影响及除镉过程中 Mn^{2+} 溶出和溶液中 Cd^{2+} 变化

Fig. 6 Effect of reaction time on cadmium removal efficiency and dissolution of Mn^{2+} and change of Cd^{2+} in solution during Cadmium removal

图 7 显示了硫化软锰矿产物除镉后元素谱分析。硫化软锰矿产物除镉反应 24 h 后, 样品中的 S 和 Cd 分布基本重叠, 这表明 MnS 中的部分 Mn^{2+} 被 Cd^{2+} 取代, 这一结果与 XRD 的结论相一致, 表明反应中形成了 CdS 沉淀。同时在 S 分布之外的地方也有 Cd 的分布, 是因为未反应完全的锰氧化物以及铁氧化物也对 Cd^{2+} 有一定的吸附作用^[24-25]。

不同硫化软锰矿产物的主要成分均为 MnS , MnS 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{MnS})=2.5 \times 10^{-13}$, CdS 的溶度积

$K_{\text{sp}}(\text{CdS})=8.0 \times 10^{-27}$, MnS 的溶度积是 CdS 溶度积的 10^{14} 倍^[23], 当溶液中同时存在 Cd^{2+} 和 MnS 时, 溶度积差推动了 CdS 沉淀的产生。结合以上研究结果可知, 软锰矿脱硫产物对 Cd^{2+} 的去除机制主要是 MnS 和 CdS 溶度积差异推动的离子交换反应, 反应方程式如下:



本研究中制备的软锰矿脱硫产物主要成分为不同形态及结晶度的 MnS , 其中亚稳态 MnS 只能存

在于较低的温度下,在高温或高压条件下,很容易转变成稳态相 α -MnS,并且这种变化不可逆^[18–19]。亚稳态的 γ -MnS 存在着很多 α -MnS 并不具备的优点,具有独特的光电磁和化学性能^[26–27]。除镉实验为无氧状态,SP-SW、SP-HS 除镉效果相对较好,可知 MnS 的形态及结晶度直接影响软锰矿脱硫产物的除镉效率。结合 XRD 及 SEM 结果可知,SP-Py 主要成分是稳态的 α -MnS,晶体颗粒大,溶液中

Mn^{2+} 较难被释放,矿物溶解速率相对较小。而结晶度差的亚稳态 γ -MnS 在反应过程中除镉有效成分 MnS 更加容易溶解,释放出更多的 Mn^{2+} 和 S^{2-} ,因此有更多的 S^{2-} 与 Cd^{2+} 反应生成 CdS,所以 SP-SW、SP-HS 除镉效果更好。不同软锰矿脱硫产物除镉效果之间存在差异,其原因在于不同硫化方式导致其主要成分 MnS 的结构、形态及晶体颗粒大小都有显著差异,从而影响其除镉效率。

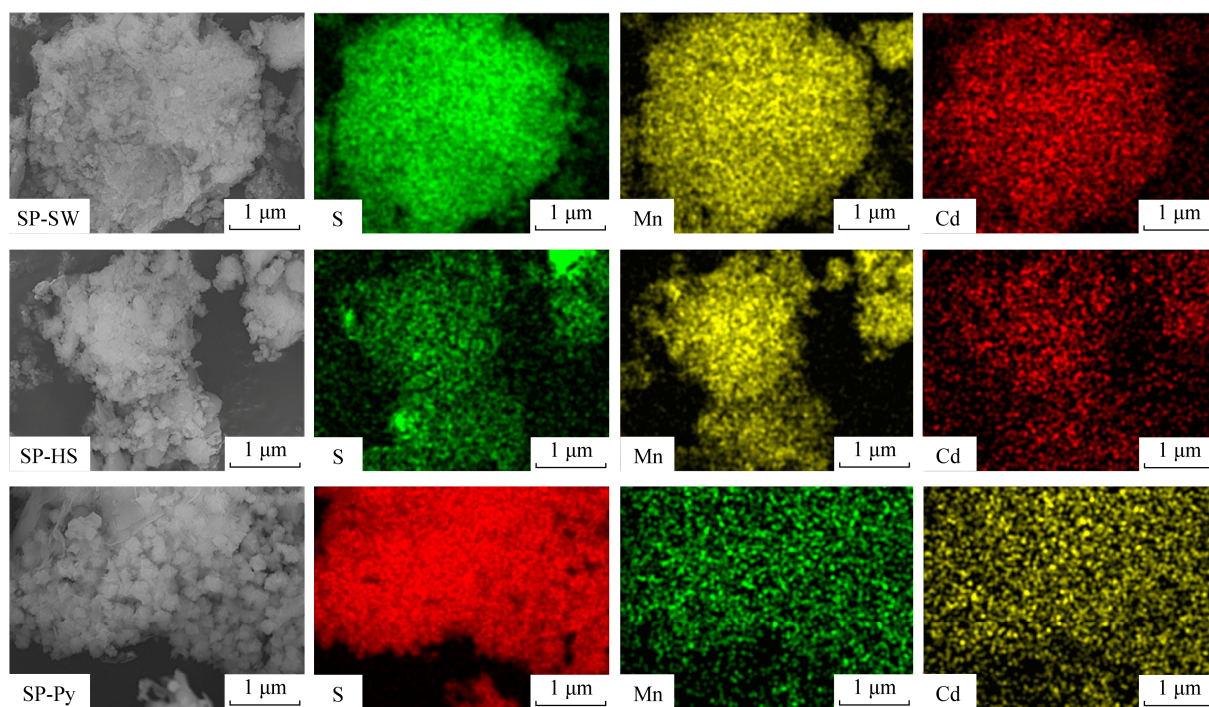


图 7 软锰矿硫化产物除镉后的 EDX 元素分布谱

Fig. 7 EDX element distribution spectra of pyrolusite sulfide product after cadmium removal

3 结论

软锰矿脱硫化氢产物中均生成 MnS,不同的脱硫方式产物中 MnS 的结构、形态、结晶度都有显著差别,并影响其去除重金属离子的反应活性。SP-SW 对镉的去除能力最大可达到 73.93 mg/g,除镉效果最好。软锰矿脱硫产物除镉主要机制是溶度积差推动的离子交换反应。软锰矿脱硫产物除镉效果受溶液 pH、初始浓度、反应时间以及温度的影响。除镉反应遵循准二级动力学模型。软锰矿脱硫产物作为一种工业废渣用于含镉废水处理 and 镉的回收有着巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] RAI P K, LEE S S, ZHANG M, et al. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management[J]. Environ Int, 2019, 125: 365–385.
- [2] PURKAYASTHA D, MISHRA U, BISWAS S. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution[J]. J Water Process Eng, 2014(2): 105–128.
- [3] HE H, TAM N, YAO A, et al. Growth and Cd uptake by rice (Oryza sativa) in acidic and Cd-contaminated paddy soils amended with steel slag[J]. Chemosphere, 2017, 189: 247–254.
- [4] ZHU C, WEN H, ZHANG Y, et al. Cd isotope fractionation during sulfide mineral weathering in the Fule Zn-Pb-Cd deposit, Yunnan Province, Southwest China[J]. S Total Environ, 2018(s 616–617): 64–72.
- [5] GUPTA V K, MOHAN D, SHARMA S. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste[J]. Separation Sci, 1998, 33(9): 1331–1343.
- [6] SEN T K, SARZALI M V. Removal of cadmium metal ion (Cd^{2+}) from its aqueous solution by aluminium oxide (Al_2O_3): A kinetic and equilibrium study[J]. Chem En J, 2008, 142(3): 256–262.
- [7] 戚平平, 刘亮, 苏乃洲, 等. 我国水体突发性污染事故不完全统计分析[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2014, 28(5): 335–341.

QI Pingping, LU Liang, SU Naizhou, et al. J Univ Jinan (Sci Technol,

- in Chinese), 2014, 28(5): 335–341.
- [8] JIANG M Q, JIN X Y, LU X Q, et al. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay[J]. *Desalination*, 2010, 252(1–3): 33–39.
- [9] 陈天虎, 汪家权. 天然锰矿物催化氧化法处理含硫废水研究[J]. *环境科学*, 1993, 14(4): 58–61.
CHEN Tianhu, WANG Jiaquan. *J Environ Sci (in Chinese)*, 1993, 14(4): 58–61.
- [10] 陈岗. 锰矿石处理含硫废水及硫化氢气体和染料废水的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
CHEN Gang. Study on treatment of sulfide and dye in wastewater and sulfured hydrogen in gas by manganese mineral (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2006.
- [11] VALEIKA V, BELEKA K, VALEIKIEN V. Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese(IV) oxide[J]. *Polish J Environl Studies*, 2006, 15(4): 623–629.
- [12] CHEN T H, HUANG X M, PAN M, et al. Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 168(2/3): 843–847.
- [13] 常冬寅. 大洋锰结核氨浸渣的表征及其对气体中 H_2S 的去除[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.
CHANG Dongyin. Characterization and removal of H_2S over manganese nodule leached residue (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2010.
- [14] 李晓星. 锰矿石脱硫(H_2S)及其产物处理含重金属废水的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.
LI Xiaoxing. Study on treatment of sulfured hydrogen in gas by manganese mineral and treatment of mental wastewater by its products (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2008.
- [15] 余超. 几种高温改性锰(铁)矿物对 H_2S 去除的性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
YU Chao. A study on the performance of several high-temperature modified manganese(iron) minerals for H_2S removal (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [16] 陈冬, 余超, 陈天虎, 等. 氨浸渣高温脱除硫化氢的性能及可再生性[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(8): 155–159.
CHEN Dong, YU Chao, CHEN Tianhu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(8): 155–159.
- [17] HAYES S M, ROOT R A, PERDRIAL N, et al. Surficial weathering of iron sulfide mine tailings under semi-arid climate[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 141: 240–257.
- [18] ZHANG Y C, WANG H, WANG B, et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of pure metastable γ -manganese sulfide (MnS) crystallites[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 243(1): 214–217.
- [19] LU J, QI P, PENG Y, et al. Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(6): 2169–2172.
- [20] 柴多里, 杨少东, 袁新松, 等. α -MnS 纳米晶的制备与表征[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(7): 1175–1178.
CHAI Duoli, YANG Shaodong, YUAN Xinsong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(7): 1175–1178.
- [21] 祁元春, 赵彦保, 许红涛. 形貌可控 γ -硫化锰纳米晶的制备及表征[J]. *化学研究*, 2006, 17(4): 60–62.
QI Yuanchun, ZHAO Yanbao, XU Hongtao. *J Chem Res (in Chinese)*, 2006, 17(4): 60–62.
- [22] 陈洁, 鲁安怀, 姚志健. 天然铁的硫化物处理含 Pb(II)废水的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 323–328.
CHEN Jie, LU Anhuai, YAO Zhijian. *J Acta Petrolog Mineral (in Chinese)*, 1999, 18(4): 323–328.
- [23] 汪伦, 陈天虎, 常冬寅, 等. 大洋锰结核氨浸渣脱硫产物处理含镉废水的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2011, 30(6): 1001–1006.
WANG Lun, CHEN Tianhu, CHANG Dongyin, et al. *J Acta Petrolog Mineral (in Chinese)*, 2011, 30(6): 1001–1006.
- [24] 丁振华, 王明仕, 冯俊明. 天然铁(氢)氧化物对铜离子的吸附特征[J]. *矿物学报*, 2003, 23(1): 70–74.
DING Zhenhua, WANG Mingshi, FENG Junming. *J Acta Mineralog Sin (in Chinese)*, 2003, 23(1): 70–74.
- [25] 邹卫华, 陈宗璋, 韩润平, 等. 锰氧化物/石英砂(MOCS)对铜和铅离子的吸附研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(6): 779–784.
ZOU Weihua, CHEN Zongzhang, HAN Runping, et al. *J Acta Sci Circum (in Chinese)*, 2005, 25(6): 779–784.
- [26] LU J, QI P, PENG Y, et al. Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(6): 2169–2172.
- [27] FAN D B, WANG H, ZHANG Y C, et al. Preparation of crystalline MnS thin films by chemical bath deposition[J]. *Mate Chem Phys*, 2006, 80(1): 44–47.