

热处理褐铁矿高温脱硫性能及可再生性

石莹^{1,2}, 王汉林², 刘海波², 陈冬², 陈天虎²

(1. 安徽财贸职业学院信息工程学院 合肥 230601; 2. 合肥工业大学资源与环境工程学院 合肥 230009)

摘 要: 煤气化、液化等利用过程都需要对工艺气体中硫化氢进行高温脱硫, 廉价、高效脱硫材料一直是本领域探索研究的热点。褐铁矿是难选难利用铁矿资源, 未得到有效利用。选取叶山、新桥、笕箕涝不同成因类型的褐铁矿作为脱硫剂, 考察了煅烧温度以及脱硫反应温度对硫化氢脱除性能的影响, 并进行了脱硫循环再生实验。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱等技术表征 3 种褐铁矿及其脱硫产物矿物学特征, 探究褐铁矿脱硫硫化氢的机理。结果表明: 笕箕涝褐铁矿煅烧产物脱硫性能较优, 7 次再生后总脱硫容量达到 1 525.7 mg/g, 是一种具有稳定脱硫容量且可多次再生的脱硫剂。SJL-300 与硫化氢反应物相演变途径为: 在 300~400 °C 区间反应产物为低结晶度黄铁矿和磁黄铁矿; 500 °C 以上产物只有磁黄铁矿。

关键词: 褐铁矿; 热处理; 硫化氢; 脱硫容量; 脱硫机制

中图分类号: TQ546.5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2668-08

网络出版时间: 2022-08-29



Performance and Regenerable Evaluation of Thermal Treatment Limonite for H₂S Removal at Medium-high Temperature

SHI Ying^{1,2}, WANG Hanlin², LIU Haibo², CHEN Dong², CHEN Tianhu²

(1. School of Information Engineering, Anhui Finance & Trade Vocational College, Hefei, 230601, China;

2. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract: Iron oxide dry desulphurization is an effective method for H₂S removal. In this paper, three limonite materials from Yeshan, Xinqiao and Shao jilao iron mines were selected as desulfurizers for hydrogen sulfide removal. The effects of calcination temperature and reaction temperature on the desulfurization performance of limonite were investigated at medium-high temperatures, and a desulfurization cycle regeneration experiment was conducted. The removal mechanism of hydrogen sulfide was analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that SJL-300 as an effective desulfurizer has a total desulfurization capacity of 1 525.7mg/g after seven cycles. In the evolution process of the reaction between limonite and hydrogen sulfide, pyrite and pyrrhotite are the desulfurization products at 300~400 °C, while only pyrrhotite appears at > 500 °C.

Keywords: limonite; thermal treatment; hydrogen sulfide; desulfurization capacity; desulfurization mechanism

中国作为一个富煤、缺油、少气的国家, 以煤为主的能源结构在短期内难以改变。2020 年中国煤炭产量约为 39 亿吨, 占中国能源消费的 60%^[1]。煤气化、液化是未来煤炭清洁利用、综合利用的主要

途径。煤炭气化、液化都是在高温下将煤中有机质转化为 CO、H₂、CH₄ 等化工原料气, 原煤中的硫 90% 以上转变为 H₂S 进入气相。工艺气体中 H₂S 易腐蚀设备和管路^[2], 同时, 工业催化过程中硫化氢的

收稿日期: 2022-04-12。 修订日期: 2022-05-07。

基金项目: 2017 年安徽财贸职业学院“内涵提升全员行动计划”项目-自然科学一般项目(2017nhzrc02); 2021 年度安徽财贸职业学院提质培优项目青年专项-自然科学研究项目(tzpyxj142); 安徽省 2022 年度高校优秀拔尖人才培养项目-高校优秀青年人才支持计划一般项目(gxyq2022278)。

第一作者: 石莹(1984—), 女, 硕士, 讲师。

通信作者: 陈天虎(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-12. Revised date: 2022-05-07.

First author: SHI Ying (1984—), female, Master, Lecturer.

E-mail: shygsio2@163.com

Correspondent author: CHEN Tianhu (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

存在也会影响催化剂的活性, 甚至引起催化剂中毒进而降低生产效率^[3]。直接排放或燃烧后生成的 SO_2 会污染大气, 还会严重威胁人类健康^[4]。因此, 国内外对不同场合的硫化氢浓度都有严格规定, 洁煤脱硫成为大势所趋。

煤炭气化、液化工工艺气体出炉后处于高温状态, 而且后续利用也是高温状态。因此, 高温煤气脱硫的研究和开发是煤炭清洁利用的重点方向。铁系高温脱硫法是利用铁氧化物与硫化氢的反应, 将硫化氢转化为单质硫、铁硫化物和硫氧化物的过程^[5-6]。其具有硫化速率快、高效稳定、硫容高等优点, 被广泛应用于城市燃气、天然气的高温脱硫工艺中^[7]。但单一的铁系脱硫剂存在脱硫精度不高, 易烧结等问题, 现已逐渐为复合金属化合物脱硫剂所取代。芦晓芳等^[8]发现氧化锰有抑制铁碳化物生成, 可提高铁氧化物的脱硫精度。Ren等^[9]也发现锰的加入对铁基脱硫剂高温脱硫性能具有一定的改善作用。然而铁锰氧化物脱硫剂的一般制备方法存在制备方法复杂、经济成本高等缺点。因此, 纳米结构的天然铁锰氧化物脱硫剂在煤气高温脱硫上具有得天独厚的优势^[10-11]。

褐铁矿主要是由铁硫化物、铁碳酸盐、含铁硅酸盐矿物的风化产物形成。褐铁矿含铁大约 35%~55%, 其中的主要矿物为纳米棒状、针状针铁矿, 含有石英、赤铁矿、锰氧化物矿物、黏土矿物、方解石等杂质。褐铁矿中主要矿物针铁矿粒径 10~80 nm, 属于纳米矿物资源^[12]。褐铁矿中杂质矿物难选难分离, 属于难选难利用的铁矿资源。因此, 储量丰富的褐铁矿一直未得到有效利用。褐铁矿具有天然的多孔结构(针铁矿晶体杂乱堆积形成的粒间空隙), 比表面积大、反应活性高、价格低廉、储量丰富、操作便利等优点, 在工艺气体高温脱硫方面具有重要的应用前景。本研究选取铜陵 3 种不同成因类型的褐铁矿作为脱硫剂, 对比脱硫效果, 评价可再生性, 探讨脱硫机制。

1 实验

褐铁矿分别采自安徽铜陵新桥叶村(XQ)、安徽铜陵钟鸣叶山铁矿(YS)、安徽铜陵县筲箕涝硫铁矿(SJL)。XQ 为新桥菱铁矿透镜体风化形成; YS 为叶山铁矿砂卡岩中钙铁辉石、黑柱石风化形成; SJL 为筲箕涝硫铁矿风化形成。3 种褐铁矿经破碎筛分至 20~40 目后, 将其在程序升温管式炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至煅烧温度(300、400、500、600 $^\circ\text{C}$)

保温 1 h, 待管式炉温度降至常温后迅速将样品装入样品袋保存备用。各样品按矿物产地和煅烧温度分类标记为(以筲箕涝褐铁矿例): SJL-300、SJL-400、SJL-500 和 SJL-600。整个煅烧过程中一直通入氮气作为煅烧保护气。准确称取 0.5 g 脱硫剂置于 $\phi 13\text{ mm}$ 的石英管内, 反应管长度 400 mm, 开通氮气管路, 检查装置的气密性, 开始程序升温 ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)至设定的温度, 达到设定温度并稳定后切换成 H_2S 气体(3% H_2S +97% N_2), 模拟煤气环境下脱硫反应。实验中每隔 3 min 对出口的 H_2S 气体进行采样检测, 采用 AJ-2100 型气相分子吸收光谱仪(上海安杰环保科技有限公司)进行采样检测, 尾气用 5%NaOH(质量分数)溶液进行多级吸收后排空。采用 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700, 丹东浩元)记录脱硫剂物相组成, 衍射仪采用 Cu 靶, 管电压 50 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率为 $4(^\circ)/\text{min}$, 扫描范围为 $2\theta = 15^\circ\sim 60^\circ$ 。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo, ESCALAB250Xi)分析脱硫剂反应前后所含元素分布和价态; 场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8020, 日立)分析在合肥工业大学分析测试中心完成。实验气速为 40 mL/min, 用 D07-19BM 型质量流量计(北京七星华创公司)控制。

2 结果与讨论

2.1 3 种类型褐铁矿的成分

表 1 为 3 种成因类型褐铁矿的 X 射线荧光光谱(XRF)结果。3 种褐铁矿矿石化学组成主要为 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 。叶山褐铁矿锰含量(16.4%)较新桥褐铁矿(3.2%)、筲箕涝褐铁矿(0.3%)高^[13]。筲箕涝褐铁矿的铁含量最高。

2.2 褐铁矿煅烧产物的物相组成

不同成因褐铁矿及其 N_2 气氛下煅烧产物的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可见, 新桥褐铁矿和筲箕涝褐铁矿的主要物相是针铁矿(JCPDS 81-464)和石英(JCPDS 86-1629); 而叶山褐铁矿(图 1b)中针铁矿具有弥撒的特征衍射峰, 峰较弱、较宽, 说明其具有较低的结晶度。褐铁矿在升温过程中会发生脱水而发生一系列变化。当煅烧温度升至 300 $^\circ\text{C}$ 时, 针铁矿的特征峰完全消失, 各褐铁矿煅烧产物 XRD 谱均在 24.4° 、 33.3° 、 35.7° 、 41.0° 、 49.6° 和 54.2° 处出现了赤铁矿的特征衍射峰(JCPDS 86-2368), 表明在此温度下针铁矿通过脱羟基作用转化为赤铁矿, 这与前人研究结果一致^[14]。随着煅烧温度的升高, 赤铁矿的特征衍射峰强度不断增强, 说明赤铁

矿结晶度不断增加。当煅烧温度为 600 °C 时, 由于针铁矿热分解不完全, 图 1c 显示筲箕涝褐铁矿煅烧产物中出现磁铁矿的特征衍射峰(JCPDS 88-315)。其相变过程如式(1)~式(2)所示。采用 Debye-Scherrer 公式计算了不同温度煅烧产物(赤铁矿)的晶体粒径。由表 2 可知, 筲箕涝煅烧形成的赤铁矿晶体粒径明显小于另外 2 种赤铁矿, 且随着煅烧温度的增加, (110)衍射峰半峰宽计算的粒径逐渐增大。

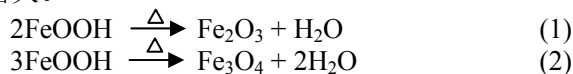


表 1 3 种类型褐铁矿 XRF 分析
Table 1 XRF results of three limonites

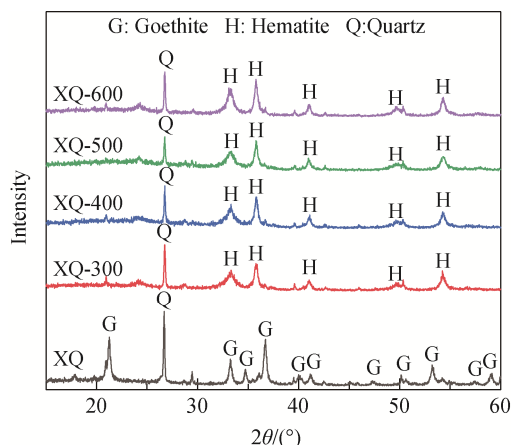
Sample	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	LOI
XQ	58.8	3.2	4.8	16.8	1.6	11.9
YS	60.2	16.4	3.5	3.8	1.0	13.5
SJL	82.6	0.3	2.2	2.7	0.8	8.7

LOI: Loss on ignition of samples at 800 °C; w is mass fraction.

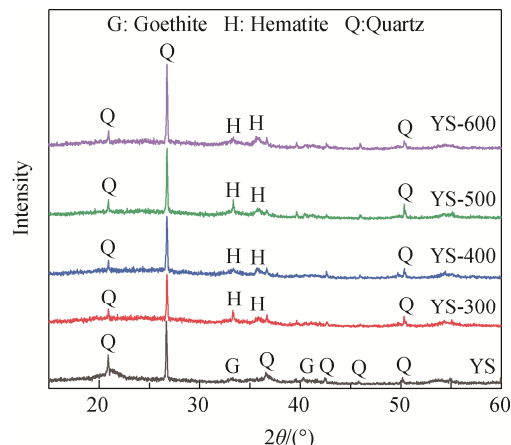
表 2 3 种类型褐铁矿煅烧产物晶胞参数和晶体粒径
Table 2 Cell parameters and crystalline size of three limonites

Sample	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha=\beta$	γ	Crystallite size/nm
XQ	4.62	9.95	3.03	90	90	78.5
XQ-300	5.03	5.03	13.72	90	120	85.4
XQ-400	5.04	5.04	13.72	90	120	81.7
XQ-500	5.05	5.05	13.74	90	120	80.6
XQ-600	5.04	5.04	13.72	90	120	83.3
YS-300	5.04	5.04	13.75	90	120	96.5
YS-400	5.03	5.03	13.75	90	120	89.9
YS-500	5.04	5.04	13.75	90	120	93.7
YS-600	5.04	5.04	13.75	90	120	89.2
SJL	4.61	9.99	3.02	90	90	95.0
SJL-300	5.04	5.04	13.72	90	120	78.3
SJL-400	5.03	5.03	13.71	90	120	77.0
SJL-500	5.03	5.03	13.75	90	120	70.2
SJL-600	5.06	5.06	13.64	90	120	55.3

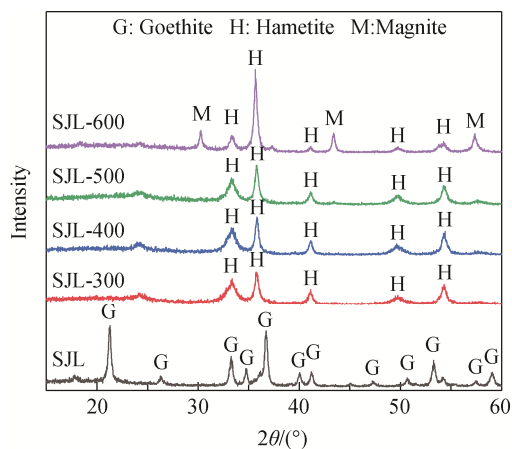
a, b, c: Axial length of the crystal; α, β, γ : Axial angle of the crystal.



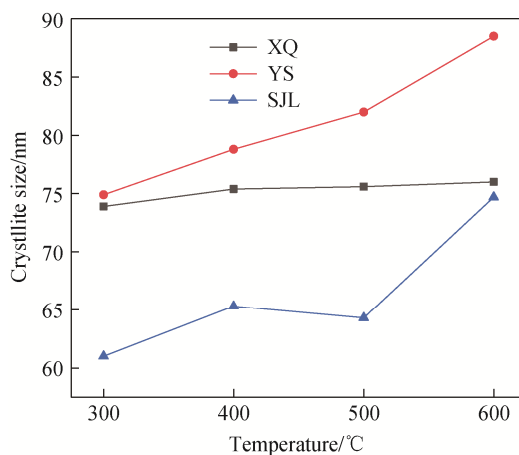
(a) XRD patterns of XQ and calcinated products at different temperatures



(b) XRD patterns of YS and calcinated products at different temperatures



(c) XRD patterns of SJL and calcinated products at different temperatures



(d) Crystallite size of calcinated products

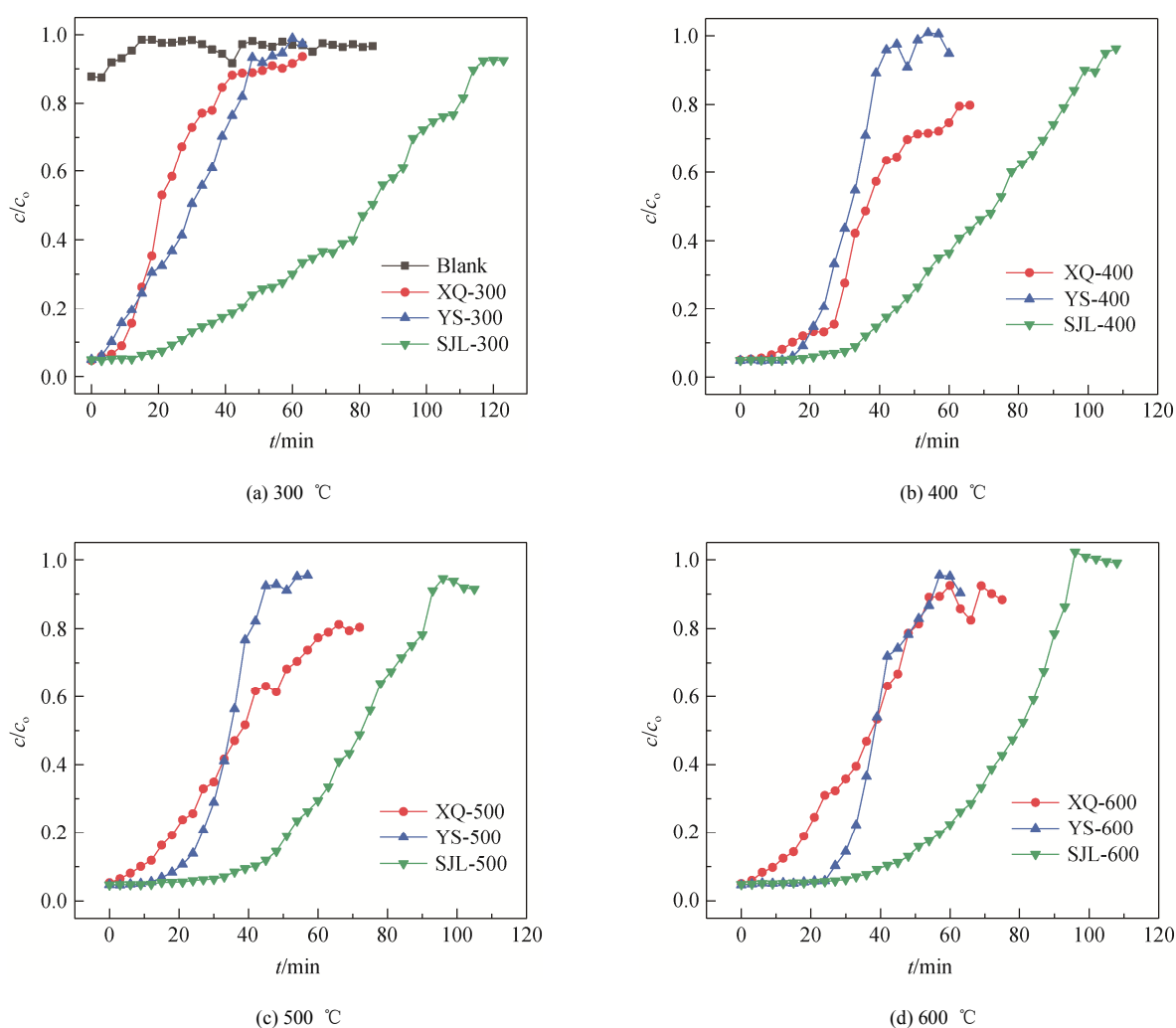
图 1 不同成因褐铁矿及其煅烧产物 XRD 谱和晶体粒径图

Fig. 1 XRD patterns and crystallite size of natural limonite and calcinated products at different temperatures

2.3 脱硫活性结果

2.3.1 不同矿物脱硫效果对比 不同成因褐铁矿煅烧产物脱硫效果如图 2 所示。由图 2 可见, 不同褐铁矿煅烧产物脱硫性能差别显著。当反应温度为 300 °C 时, SJL-300、XQ-300 和 YS-300 的穿透时间分别 144、63 min 和 42 min, 说明 SJL-300 脱硫剂脱硫效果最佳, YS-300 脱硫剂脱硫效果最差。随着煅烧温度继续升高, 不同成因褐铁矿脱硫效果由大到小依旧保持为: 筲箕涝、新桥、叶山。图 3 为不同温度煅烧褐铁矿脱硫剂对硫化氢的脱硫容量对比。由图 3 可以看出, 在各个煅烧温度下, 筲箕涝褐铁矿煅烧产物的脱硫容量均远大于另外 2 种褐铁矿

煅烧产物, 说明筲箕涝褐铁矿煅烧产物的脱硫效果明显优于其他 2 种矿物。结合 XRD 晶体粒径和晶粒度计算结果, 筲箕涝褐铁矿煅烧产物晶体粒径较小, 结晶度较低(见表 2, 其中, YS 原样中针铁矿结晶度低, 无法拟合), 有利于脱硫反应进行^[15], 这是筲箕涝褐铁矿脱硫效果较优的原因。当煅烧温度从 300 °C 升高至 500 °C, 煅烧产物结构从微孔合并形成介孔, 比表面积逐渐减少^[16], 筲箕涝褐铁矿脱硫容量逐渐降低。随着煅烧温度升高至 600 °C 时, 脱硫容量反而增高, 这是因为锰的存在提高了 SJL-600 的高温硫化性能。相似的现象也出现在新桥褐铁矿煅烧产物。



c/c_0 is H_2S concentration ratio of effluent to initial.

图 2 不同温度煅烧褐铁矿的穿透曲线
Fig. 2 Breakthrough curves of limonite calcinated at different temperatures

2.3.2 反应温度对脱硫效果的影响 根据反应热力学和分子动力学理论, 提高反应温度有利于脱硫反应的进行^[17-18]。如图 4 所示, 以 SJL-600 作为

脱硫剂时, 在反应前 72 min, 随着反应温度的升高, 有利于硫化氢与赤铁矿的反应, 初始脱硫效率逐渐增加。随着脱硫反应继续进行, 穿透时间逐渐缩短,

脱硫效率降低,这是由于脱硫剂发生烧结,活性位点减少导致的^[16]。各反应温度下脱硫容量图(图 4 内插图)显示反应温度的提高对 SJL-600 的脱硫容量影响不明显。考虑到实际操作中能耗和经济性,后续研究选取在 300 °C 条件下进行研究再生循环和脱硫机理。

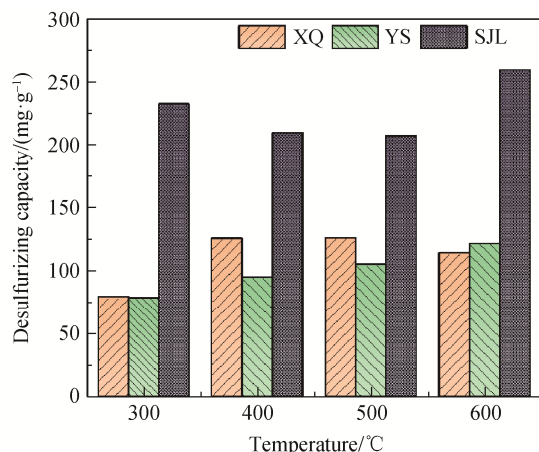


图 3 不同温度煅烧褐铁矿的脱硫容量

Fig. 3 Desulfurizing capacity of limonite calcinated at different temperatures

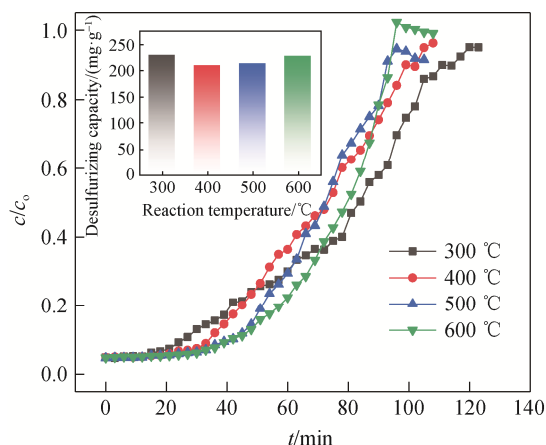


图 4 反应温度对 SJL-600 脱硫效果的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on desulfurizing of SJL-600

2.3.3 脱硫剂再生循环利用 选取脱硫效果好的 SJL-300 脱硫剂在 300 °C 条件下进行再生实验。当脱硫反应结束后,切换到空气气路,300 °C 条件下氧化 1 h,控制空气气速为 50 mL/min,保证 SJL-300 脱硫剂得到充分再生。脱硫效果实验过程 H₂S 的气速为 40 mL/min。图 5 显示经过再生后脱硫剂的脱硫容量呈下降趋势,但多次循环再生后的脱硫容量仍高于同反应条件下的新桥褐铁矿和叶山褐铁矿,7 次再生后 SJL-300 脱硫剂总脱硫容量达到 1 525.7 mg/g。由此可见,筲箕涝褐

铁矿煅烧产物是一种具有稳定脱硫容量且可多次再生的脱硫剂。

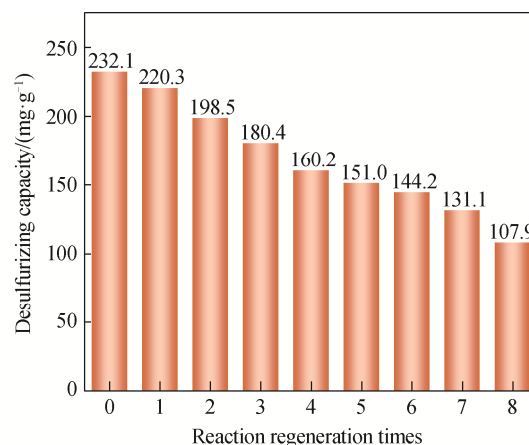


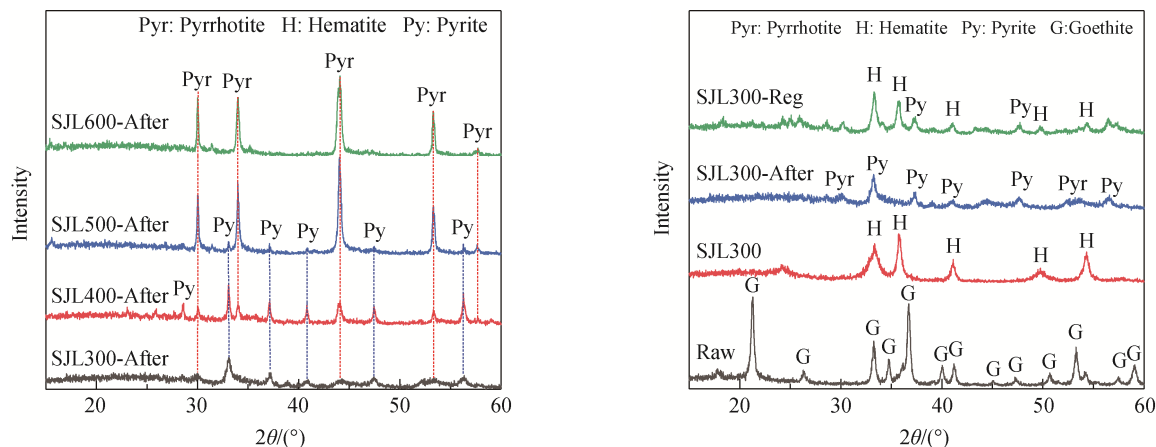
图 5 SJL-300 及其再生后的脱硫容量

图 5 Desulfurizing capacity of SJL-300 and after regeneration desulfurizing agent

2.4 机理分析

2.4.1 物相变化 图 6a 为筲箕涝褐铁矿不同温度煅烧产物反应后 XRD 谱。由图 6a 可以看出,当煅烧温度为 300~400 °C 时,脱硫产物中物相组成主要为黄铁矿(JCPDS 71-1680)和磁黄铁矿(JCPDS 75-600),且产物峰强随煅烧温度升高而升高,说明煅烧温度升高有利于黄铁矿和磁黄铁矿的形成。继续升高煅烧温度至 500 °C 时,黄铁矿峰强减弱,而磁黄铁矿峰强继续增强。当反应温度达到 600 °C 时,脱硫产物中主要物相仅有磁黄铁矿,说明筲箕涝褐铁矿不同温度煅烧产物的脱硫机理不同。反应后 SJL-300 经空气再生,其 XRD 谱(图 6b)显示黄铁矿峰强减弱,且重新出现赤铁矿的特征衍射峰,说明黄铁矿转化变为赤铁矿。且再生产物中黄铁矿的存在说明再生不完全,这是再生循环脱硫效果逐渐下降的原因。

2.4.2 形貌与结构变化 图 7 为褐铁矿原样和煅烧产物反应前后的 SEM 照片。由图 7a 可见,褐铁矿中针铁矿呈短棒状形貌。煅烧后,扫描电子显微镜显示 SJL-300 大颗粒表面包裹紧致(图 7b),EDS 能谱显示主要元素为 Fe 和 O(图 7c),结合 XRD 分析结果,该煅烧产物为赤铁矿。透射电子显微镜显示煅烧产物 SJL-300 仍保留针状晶体形貌,但表面出现空隙(图 7d)。脱硫反应后, SJL-300 破碎化,表面呈层片状堆积状,形成了大量的孔隙结构,相应的 EDS 显示其主要成分为 Fe、S,结合反应后 XRD 结果分析说明该产物主要为黄铁矿颗粒。



(a) XRD patterns of SJL cacinated at different temperatures after reaction (b) XRD patterns of SJL, SJL 300 before and after reaction, and SJL 300-Reg

图 6 筲箕涝褐铁矿不同温度煅烧产物反应后 XRD 谱和筲箕涝褐铁矿原样、筲箕涝褐铁矿 300 °C 煅烧产物反应前后及再生产物的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of SJL cacinated at different temperatures after reaction and XRD patterns of SJL, SJL 300 before and after reaction, and SJL 300-Reg

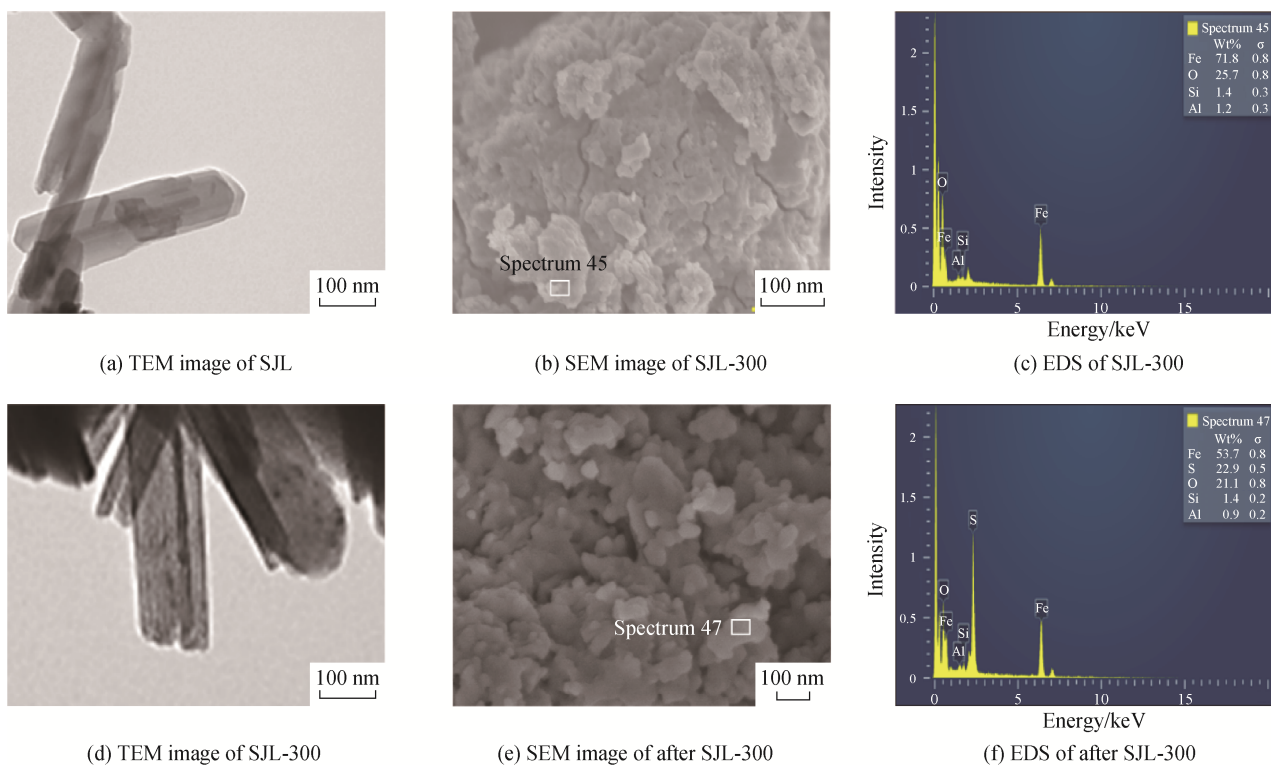


图 7 SJL、反应前 SJL-300 和反应后 SJL-300 的 TEM 和 SEM 照片

Fig. 7 TEM and SEM images of SJL, before SJL-300 and after SJL-300

2.4.3 表面元素及其价态 图 8 为 SJL-300 反应前后的 XPS 谱。SJL-300 表面 Fe(2p) 扫描光谱如图 8a 所示, 结合能为 710.8 eV 的为 Fe^{3+} , 结合图 8g 的 O(1s) 曲线在 529.7 eV 处晶格氧的出现, 表明煅烧后针铁矿已转化为赤铁矿。而 709.5 eV 峰值的出现, 表明针铁矿在相变过程中有 FeO 的生成^[19]。硫化反应后, 图 8b 显示在 708.8 eV 和 712.6 eV 处出现 Fe^{2+} 的峰值, 结合 XRD 分析为 Fe_{1-x}S 和 FeS_2 的峰值, 表

明赤铁矿已与硫化氢发生反应。不同于图 8d 中 SJL-300 仅有铁的硫酸盐矿物(168.5 eV)。硫化后 S 谱(8e)可分为 163.3、164.3、165.5、168.7、170.3 eV 和 171.6 eV, 分别对应于 S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S_n^{2-} 、S、 S_8 和 SO_4^{2-} ^[20-22]。说明 SJL-300 脱硫产物中主要为单硫化物(Fe_{1-x}S)、多硫化物(FeS_2 、 FeS_n)、单质硫(S_0 、 S_8) 以及硫酸盐矿物(Fe-SO_4)。结合反应后 O 的 XPS 谱(图 8h)中晶格氧(529.7 eV)的消失, 进一步说明赤铁矿已

被硫化完全。图 8c、图 8f 和图 8i 为 SJL-300 反应后 Fe(2p)、S(2p)、O(1s) 的谱。经再生后 SJL-300，图 8c 和图 8i 分别在 711.0 eV 和 532.1 eV 处出现 Fe^{3+} 和 O^{2-} ，说明铁硫化物再次氧化为赤铁矿。而 707.4 eV

峰值的出现，表明仍存在 FeS_2 [23]。同时，再生 SJL-300 的 S 谱在 162.7、163.9 eV 和 164.9 eV 处仍出现单硫化物(Fe_{1-x}S)和多硫化物(FeS_2 、 FeS_n)，说明 SJL-300 再生不完全，这与 XRD 结果相一致。

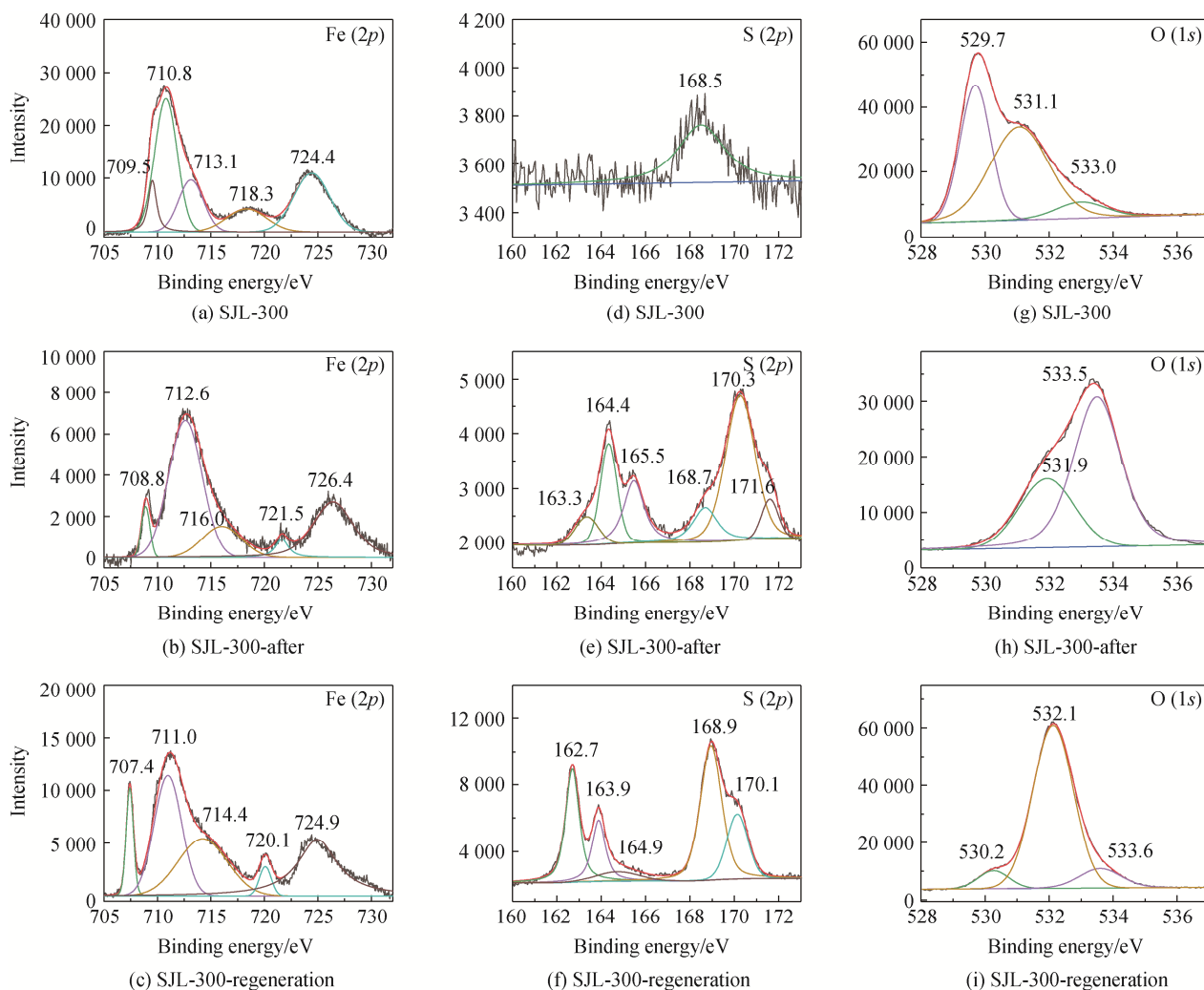
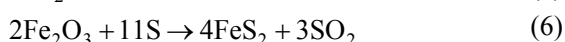
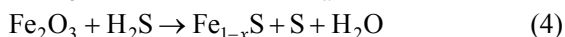
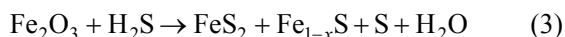


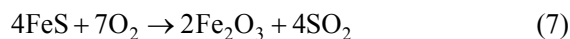
图 8 SJL-300 反应前后 XPS 谱
Fig. 8 XPS patterns of before and after reaction SJL-300

2.5 脱硫机理

XRD 分析结果表明，煅烧产物和脱硫产物分为铁氧化物和铁硫化物。结合 XPS 反应前后铁、硫元素的分析结果可知，褐铁矿煅烧产物脱除硫化氢的主要过程是赤铁矿与硫化氢之间的硫化反应。当煅烧温度在 300~500 °C 之间，褐铁矿煅烧产物脱硫剂与硫化氢之间反应生成黄铁矿、磁黄铁矿以及单质硫；当煅烧温度为 600 °C 时，完全转化为磁黄铁矿。反应方程式为 [24-25]：



再生过程中脱硫产物经高温空气氧化后转变为赤铁矿，反应过程如下所示：



通过分析以上脱硫反应途径，可以发现高温下筒箕湾褐铁矿既可实现 H_2S 脱除，还可实现对高温煤气中硫元素加工回收。同时，脱硫尾气中 SO_2 可作为硫酸和石膏制备的原料，不仅解决了 SO_2 污染问题，也实现了资源有效利用。

3 结论

煅烧后筒箕湾褐铁矿是具有较低结晶粒径纳米多孔结构的脱硫剂，其脱硫效果优于叶山褐铁矿和新桥褐铁矿。SJL-300 脱硫剂经 7 次再生后总脱硫

容量达到 1 525.7 mg/g, 是一种具有稳定脱硫容量且可多次再生的脱硫剂。SJL-300 脱硫剂高温脱硫主要反应为 Fe_2O_3 硫化生成 Fe_{1-x}S 、 FeS_2 , 经过氧气再生重新氧化为 Fe_2O_3 , 脱硫和再生过程有硫磺、二氧化硫产生, 具有回收利用价值。采用褐铁矿热处理制备具有纳米多孔结构的脱硫剂, 在煤气高温脱硫过程中具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 谢和平, 吴立新, 郑德志. 2025 年中国能源消费及煤炭需求预测[J]. 煤炭学报, 2019, 44(7): 1949–1960.
XIE Heping, WU Lixin, ZHENG Dezhi. J Chin Coal Soc (in Chinese), 2019, 44(7): 1949–1960.
- [2] 解树旺, 张振华, 赵杉林. 硫化氢腐蚀产物氧化历程的研究[J]. 应用化工, 2015, 44(7): 1190–1193+1197.
XIE Shuwang, ZHANG Zhenhua, ZHAO Shanlin. Appl Chem Ind (in Chinese), 2015, 44(7): 1190–1193+1197.
- [3] 应卫勇, 房鼎业, 姚佩芳, 等. 甲醇合成铜基催化剂硫化氢中毒研究(I)—硫化氢中毒本征失活动力学[J]. 化工学报, 1992, 43(2): 133–138.
YING Weiyong, FANG Dingye, YAO Peifang, et al. CIESC J (in Chinese), 1992, 43(2): 133–138.
- [4] 唐伟昀, 唐小卿. 硫化氢神经生物学作用的研究进展[J]. 生理科学进展, 2017, 48(1): 42–51.
TANG Yiyun, TANG Xiaoqing. Prog Phys Sci (in Chinese), 2017, 48(1): 42–51.
- [5] 朱胜杰, 邹兵, 姜素霞. 硫化氢清除净化方法研究进展[J]. 山东化工, 2009, 38(1): 223–235.
ZHU Shengjie, ZOU Bing, JIANG Suxia. Shandong Chem Ind (in Chinese), 2009, 38(1): 223–235.
- [6] 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): 1167–1171.
CHEN Dong, YU Chao, CHEN Tianhu, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(8): 1167–1171.
- [7] 王秋迎, 郭斌, 任爱玲. 利用氧化铁净化硫化氢的新工艺研究现状及展望[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 917–820+824.
WANG Qiuying, GUO Bin, REN Ailing. Appl Chem Ind (in Chinese), 2021, 50(3): 917–820+824.
- [8] 芦晓芳, 任秀蓉, 张宗友, 等. 铁锰高温煤气脱硫剂的程序升温还原(TPR)行为研究[J]. 煤化工, 2009, 37(5): 17–20.
LU Xiaofang, REN Xiurong, ZHANG Zongyou, et al. Coal Chem Ind (in Chinese), 2009, 37(5): 17–20.
- [9] REN X R, BAO W R, LI F, et al. Desulfurization performance of iron-manganese-based sorbent for hot coal gas[J]. Front Chem Engin China, 2010, 4(4): 429–434.
- [10] 李骞, 刘海波, 陈天虎, 等. 煅烧菱铁矿制备纳米结构化 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 及其 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 脱硝活性研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(7): 2482–2489.
LI Qian, LIU Haibo, CHEN Tianhu, et al. Acta Sci Circum(in Chinese), 2017, 37(7): 2482–2489.
- [11] 张常爱, 庆承松, 陈天虎, 等. 利用低品位菱锰矿矿石热处理制备纳米材料[J]. 地球科学, 2018, 43(5): 1670–1679.
ZHANG Chang'ai, QING Chengsong, CHEN Tianhu, et al. J Earth Sci(in Chinese), 2018, 43(5): 1670–1679.
- [12] 陈天虎, 谢巧勤, 刘海波, 等. 纳米矿物与纳米矿物资源[J]. 地球科学, 2018, 43(5): 1439–1449.
CHEN Tianhu, XIE Qiaoqin, LIU Haibo, et al. J Earth Sci (in Chinese), 2018, 43(5): 1439–1449.
- [13] 刘诗贝, 徐亮, 陈平, 等. 铜陵新桥矿田褐铁矿矿物组成及成因[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(3): 531–542.
LIU Shibei, XU Liang, CHEN Ping, et al. Acta Petrol Mineral (in Chinese), 2016, 35(3): 531–542.
- [14] 邹雪华, 陈天虎, 刘海波, 等. 热处理针铁矿的结构与色度演化[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 669–673.
ZOU Xuehua, CHEN Tianhu, LIU haibo, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(5): 669–673.
- [15] SHIN W J, GRANADOS A H, HUANG W H, et al. Sulfurization of hematite Fe_2O_3 and anatase TiO_2 by annealing in H_2S [J]. Mater Chem Phys, 2019, 222: 152–158.
- [16] 邹雪华, 陈天虎, 张萍, 等. 天然针铁矿热处理产物的结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1442–1446.
ZOU Xuehua, CHEN Tianhu, ZHANG Ping, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(10): 1442–1446.
- [17] 夏迎迎, 付炜, 田大林, 等. 石灰石高温煤气脱硫的试验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2026–2030.
XIA Yingying, FU Wei, TIAN Dalin, et al. Chin J Environ Eng(in Chinese), 2009, 3(11): 2026–2030.
- [18] WANG H L, CHEN T H, LIU H B, et al. Comprehensive application of oolitic hematite for H_2S removal at high temperature: Performance and mechanism[J]. Energ Fuel, 2019, 33(3): 2037–2044.
- [19] YAGASAKI E, KISHI K, Formation of ultrathin films of iron oxide on $\text{Cu}(110)$ [J]. J Electron Spectrosc Related Phenomena, 1994, 69: 133–140.
- [20] TIDA K, TANAKA T, TSUDA Y, et al. Sulfurized limonite as material for fast decomposition of organic compounds by heterogeneous Fenton reaction[J]. J Hazard Mater, 2014, 278: 426–432.
- [21] RAYAROTH M P, PRASANTH KUMAR K P, KANG Y G, et al. Degradation of carbamazepine by singlet oxygen from sulfidized nanoscale zero-valent iron–citric acid system[J]. Chem Eng J, 2020, 382: 122828.
- [22] RAJAJAYAVEL S R, GHOSHAL S. Enhanced reductive dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron[J]. Water Res, 2015, 78: 144–153.
- [23] 武彪, 温建康, 王淀佐. 黄铁矿表面 XPS 分析与生物浸出机制研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(6): 720–724.
WU Biao, WEN Jiankang, WANG Dianzuo. Chin J Rare Meta (in Chinese), 2017, 41(6): 720–724.
- [24] 朱晓, 陈天虎, 颜玲, 等. 黄铁矿–针铁矿混合无氧焙烧产物物相演变和特性[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(11): 1435–1440.
ZHU Xiao, CHEN Tianhu, Yanling, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(11): 1435–1440.
- [25] 史亚丹, 陈天虎, 李平, 等. N_2 气氛下煅烧的黄铁矿对 As(III) 的吸附作用[J]. 岩石矿物学杂志, 2016, 35(2): 363–370.
SHI Yadan, CHEN Tianhu, LI Ping, et al. Acta Petrol Mineral (in Chinese), 2016, 35(2): 363–370.