锰钾矿氧化硫化物特性与动力学研究

李倩 俞颖 赵雅兰 朱丽君 冯雄汉 刘凡 邱国红

(华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070)

摘要: 锰钾矿是表生环境中常见的氧化锰矿物,影响土壤溶液中硫化物的迁移、转化和归趋. 考察了无氧条件下锰钾矿氧化硫 化钠溶液的反应过程,采用分光光度法、离子色谱法分析 S²⁻ 及其氧化产物的浓度和变化趋势,用 XRD、SEM 表征锰钾矿粉末 反应前后的晶体结构和微观形貌,探讨了溶液温度、pH 值、矿物用量以及锰钾矿锰氧化度(AOS)对 S²⁻ 初始氧化速率的影响. 结果表明 pH 为 8.0~12.0、温度为 20~40℃的 Na₂S 溶液(含 S²⁻ 为 200 mg/L) 被锰钾矿氧化成 S₂O₃²⁻、SO₄²⁻和 S,转化 生成前三者的 S²⁻ 所占质量分数不足 13.4%,可见,单质 S 为主要产物 S^{2-} 初始氧化速率符合准一级动力学规律,且氧化速率 随着温度升高、pH 降低和矿物用量增加而增大; Mn(III)含量高,有利于提高锰钾矿氧化能力,如 AOS 为 3.81 和 3.98 的锰钾 矿氧化 S²⁻ 的初始表观速率常数分别为0.220 3 min⁻¹和0.172 9 min⁻¹; 锰钾矿首先被还原生成 Mn(OH)₂,其在空气中与 O₂ 作用转化成 Mn₃O₄ 和 H₂O, Mn₃O₄ 可进一步转化生成 MnOOH,可能为锰氧化物表面吸附水和 O₂ 共同与 Mn₃O₄ 作用的结果. 关键词: 锰钾矿; 硫化物; 氧化还原; 动力学; Mn(III); 环境化学

大健问·猫奸》,则他初,彰化廷凉,幼力子,Mil(血),外党化子

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)07-2102-07

Investigation on the Oxidation Behaviors and Kinetics of Sulfide by Cryptomelane

LI Qian , YU Ying , ZHAO Ya-lan , ZHU Li-jun , FENG Xiong-han , LIU Fan , QIU Guo-hong

(College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: As one of the common manganese oxide minerals in supergene environment, cryptomelane affects the migration, transformation and environmental fate of sulfur in soil. In this work, oxidation process of sodium sulfide solution by cryptomelane was investigated without oxygen gas. The species and concentration of oxidation products of sulfide in solution were determined by spectrophotometry and ion chromatography, and the crystal structures and micro-morphologies of solid oxidation products of sulfide were characterized by XRD and SEM. The influence of solution temperature, pH value of solution, manganese average oxidation state (AOS) and the amount of added cryptomelane on the initial oxidation rate of S²⁻ was studied. It was observed that the oxidation products of sulfide were $S_2 O_3^{2^-}$, $SO_4^{2^-}$ and S, and S was the main one for that the total transformation rate of S²⁻ to $S_2 O_3^{2^-}$, $SO_3^{2^-}$, $SO_4^{2^-}$ and S, and S was the main one for that the total transformation rate increased with elevating reaction temperature, decreasing pH value of solution and the increase of the amount of added mineral. The oxidation capacity of cryptomelane increased with the increase of Mn (III) content, and the initial oxidation rate constants (K_{obs}) of S²⁻ were 0. 220 3 min⁻¹ and 0. 172 9 min⁻¹ when cryptomelane was applied with AOS about 3. 81 and 3. 98, respectively. During the redox process, cryptomelane was reduced to Mn(OH)₂, which could be oxidized into Mn₃O₄ by O₂ in air , and Mn₃O₄.

Key words: cryptomelane; sulfide; redox; kinetics; Mn(III); environmental chemistry

我国含硫矿物资源丰富、分布广泛 .硫化矿物开 采产生的废矿、废渣和尾矿侵占大量土地 ,低价态硫 化物氧化形成酸性矿山废水 ,易引起土壤酸化 ,影响 生态环境.石化、制药、燃料、印染、制革等行业在生 产过程中产生大量含硫废水.废水中的硫化物有毒 性、腐蚀性、臭味 ,直接危害人体健康 ,因而硫化物在 环境中的行为和归趋备受关注.硫在土壤和水体中 的存在形态、迁移和转化机制 ,以及开发和利用自然 资源减缓硫化物矿物污染引起的土壤酸化一直是土 壤科学、环境科学研究的重点和热点^[1,2].

锰矿物在土壤中分布广泛,其氧化能力强、电荷 零点低、比表面积大、表面活性羟基含量高,而硫化 物还原能力非常强,因此氧化锰矿物对硫化物的氧 化反应是影响硫在土壤和天然水体中浓度、迁移和 转化过程的重要因素^[3-5]. 锰氧化物种类繁多,已有 与硫化物反应的锰氧化物的研究多限于水钠锰矿、 水羟锰矿、六方锰矿和软锰矿等^[4-7],Herszage等^[4] 探讨了六方锰矿、水羟锰矿氧化硫化氢的机制,而较 少考察影响氧化速率的因素; Nico 等^[5]以水钠锰矿

收稿日期:2010-07-31;修订日期:2010-09-05

基金项目:教育部博士点基金新教师项目(20070504053);国家自然 科学基金项目(20807019 40830527)

作者简介:李倩(1986~),女,硕士研究生,主要研究方向为矿物材 料与环境化学,E-mail: liqian861106@126.com

^{*} 通讯联系人 , E-mail:qiugh@ mail. hzau. edu. cn

氧化 S²⁻ 为例,分析了 Mn(Ⅲ)含量对锰氧化物氧化 能力的影响,然其具体反应过程尚不明晰,采用氧化 锰矿物不同 S²⁻ 氧化产物种类也不尽相同,锰氧化 物还原产物往往也不完全一致^[4-8].系统研究锰氧 化物与硫化物反应产物及其之间的相互转化过程, 全面分析反应条件对 S²⁻ 氧化速率的影响,有望有 效阐明存在上述差异的真正原因,可增强对锰氧化 物与硫化物环境化学行为的认识,还可为硫化物污 染水体的处理提供基础数据^[6-8].

土壤和沉积物中含有锰钾矿,矿床中的地质储 量丰富^[3,9],因而其在环境中的氧化还原行为得到 了较为广泛的关注,特别是能有效氧化降解有机污 染物,并且表现出了较好的催化效果^[10~12]. 隧道结 构的锰钾矿与硫化物的环境化学行为及其反应动力 学的研究鲜见报道,且锰氧化物的还原过程缺乏具 体研究.系统考察锰钾矿氧化水溶性硫化物的反应 过程和动力学,可增强对环境中锰氧化物与硫化物 反应机制、迁移转化过程的认识,为硫化物污染环境 的治理提供新的矿物材料.本研究采用实验室合成 锰钾矿氧化 Na₂S 溶液,表征锰钾矿氧化硫化物的机 制及固相产物在空气中的转化过程,考察了温度、矿 物用量、pH 值以及锰氧化度等对硫化物氧化速率的 影响.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

 $KMnO_4$ 、 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、 CH_3COOH 、 Na_2S 、N, N-二 甲 基 对 苯 二 胺、 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$ 、KI、 I_2 、 $Na_2S_2O_3$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 和可溶 性淀粉(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硫 酸铁铵Fe(NH_4)(SO_4)₂·12H₂O(分析纯,天津市福 晨化学试剂厂);试剂的配制和产物洗涤均用蒸馏 去离子水(DDW).

X-射线粉末衍射仪(XRD, CuKα,波长: 0.154 06 nm,管压:40 kV,管流:40 mA,扫描速 度:10°/min,Bruker公司D8 Advance,LynxEye阵 列探测器)表征产物晶体结构,全自动比表面和孔 径分布分析仪(Quantachrome Autosorb-1,英国马尔 文仪器公司)分析锰钾矿比表面积,原子吸收光谱 仪(AAS,Z25000型,日本日立公司)测定锰钾矿组 分,用扫描电镜(SEM,JEOL-6390/LV)观察反应过 程中固相产物的微观形貌,离子色谱仪(IC,ICS-1000,美国戴安公司)测定反应溶液中 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 S₂ O_3^{2-} 浓度.

1.2 锰钾矿的制备

将 80 mL 0. 437 5 mol/L的 KMnO₄ 溶液加热到 60℃后,倒入温度为60℃,100 mL 0.5 mol/L MnSO₄ •H₂O 和 2 mol/L CH₃COOH 溶液中,混合液在搅拌 下加热至沸腾,恒温反应 20 min ,反应过程中补充适 量 2 mol/L的 CH₃COOH ,反应结束后自然冷却. 合成 的物质经蒸馏去离子水洗涤至电导率为 20 μ S/cm 以下,然后烘干至恒重,可得到结晶度较好的锰钾 矿^[13]. 锰平均氧化度采用草酸还原-高锰酸钾返滴 定法^[14] 测定,其结果为 3.81,分析其化学式为 K_{0.10}MnO_{1.95}(H₂O)_{0.38},猛钾矿粉末研磨过 75 目筛 后备用.

1.3 锰钾矿对 S²⁻ 的氧化

在含 S²⁻为 200 mg/L的 Na₂S 溶液中,均匀搅拌 并持续通入 N₂ 避免 O₂ 和 CO₂ 的干扰,用稀盐酸、 NaOH 溶液调控其 pH 值,将 0.05~0.1 g 锰钾矿加 入该溶液中,经不同时间段反应后,注射器抽取一定 体积的溶液,用 0.45 μ m 微孔滤膜过滤锰氧化物, 滤液保留待测.滤液中 S²⁻用亚甲基蓝分光光度法 测定,SO₃²⁻、S₂O₃²⁻和 SO₄²⁻等成分及浓度用离子色 谱测定;过滤所得固态产物用 XRD 表征其组分,并 进一步分析其在空气中放置后组分变化.

2 结果与讨论

2.1 S²⁻ 氧化产物分析

在控温20℃的环境中,用 0.1 g 锰钾矿氧化含 S²⁻为 200 mg/L的 Na₂S 溶液,考虑到空气中 0₂ 对 S²⁻氧化速率的影响,扣除平行空白对照后 1 h 内 S²⁻氧化(浓度降低)速率变化趋势如图 1 所示,从中 可见,经 15 min 左右反应,S²⁻氧化率接近 95.6%, 溶液中 S²⁻基本上完全被锰钾矿氧化.

采用离子色谱仪表征分析了硫化物氧化中间产物其相应浓度变化趋势,结果表明所得反应过程中间产物有 $SO_3^{2^-}$ 、 $S_2O_3^{2^-}$ 和 $SO_4^{2^-}$.

图 2 为锰钾矿氧化 S²⁻ 生成水溶性中间产物浓 度随时间的变化,由图 2 可见,可溶性中间产物主要 为 SO₃²⁻、S₂O₃²⁻和 SO₄²⁻,且浓度均较低,S₂O₃²⁻浓度 较其他两离子浓度稍高,表现出了先增加后减小的 趋势,原因可能为随着 S²⁻浓度降低,生成的 S₂O₃²⁻ 分解为 S 与 SO₃²⁻,而 SO₃²⁻又可与 S²⁻反应生成单质 S. 进一步分析图 2 结果可知,参与氧化生成 SO₃²⁻、 S₂O₃²⁻和 SO₄²⁻的 S²⁻所占总量的百分比较低,前 20 min 内,其转化率不超过 13.4%,可见它们不是 S²⁻



图1 锰钾矿氧化 S²⁻的动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curve of S2- oxidation by cryptomelane





氧化的主要产物.

为进一步阐明 S²⁻ 氧化过程,对不同时间段固 相产物(湿样)及时进行 XRD 表征.如图 3 所示,经 5 min 反应,锰钾矿还原生成 Mn(OH)₂ 沉淀,且在 27°(2 θ)附近出现了非晶态产物峰,采用原子吸收 法未检测出液相中存在 Mn²⁺,在强碱的环境中新生 成的 Mn²⁺ 优先形成 Mn(OH)₂;反应进行 30 min 后,非晶态峰减弱,出现了单质 S 的衍射峰,反应经 60 min 后,单质 S 的衍射峰进一步增强.这说明,反 应初期固相产物可能主要为弱晶质 S,随着时间延 长,矿物表面单质 S 含量增加,且结晶度增强.结合 不同时间段反应溶液中可溶性中间产物浓度变化趋 势(图 2),可以初步认为,单质 S 为锰钾矿氧化 S²⁻ 的主要产物.可见,高 pH 溶液体系中,主要氧化产 物不为 SO₃²⁻、S₂O₃²⁻ 和 SO₄²⁻,更多的应为单质 S,该 结果与文献[4]报道较为一致.



图 3 锰钾矿氧化 Na_2S 溶液不同时间段固相产物 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of solid products of Na_2S solution oxidation by cryptomelane

不同时间段固相产物形貌如图 4 所示,反应前的锰钾矿颗粒较为均一,且大颗粒体表面有纤维状细小颗粒[图 4(a)],经过 5 min 反应,纤维状颗粒 消失,颗粒棱角变模糊[图 4(b)],出现了细小颗粒,表明锰钾矿参与氧化反应,且有少量新物质生成;反应 30~60 min 后,小颗粒数量明显增多,且包 覆在大颗粒表面[图 4(c)和 4(d)].结合 XRD 分析 可见,生成的细小颗粒主要为单质 S 和锰钾矿反应 生成的 $Mn(OH)_2$,随着反应进行,单质 S 颗粒和 $Mn(OH)_2$ 覆盖活性锰钾矿表面,阻碍了锰钾矿对 S²⁻的进一步氧化,特别是经过 30~60 min 反应,该 副作用效果更加显著 S^{2-} 氧化动力学曲线也表现出 反应速率减缓的趋势(图 1).

2.2 S²⁻氧化的表观速率常数

综上结果表明, 猛钾矿氧化 S^{2-} 主要产物为单 质 S, 虽然有 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 生成, 然其含量较 低可忽略, 猛钾矿还原产物为 $Mn(OH)_2$. 因而, 其主 要反应化学方程式可以描述为:

$$K_{0.10} \operatorname{MnO}_{1.95} (H_2 O)_{0.38} + S^{2-} + 2H_2 O$$

$$\longrightarrow \operatorname{Mn} (OH)_2 + S + OH^{-}$$
(1)

由主要反应式(1)可推导锰钾矿氧化 S²⁻的反 应速率规律和速率常数,其动力学模型可用式(2) 表示:

$$-\frac{dS^{2^{-}}}{dt} = K[K_{0.10}MnO_{1.95}(H_2O)_{0.38}][S^{2^{-}}]$$

- K₋₁ [Mn(OH)₂][S][OH⁻]ⁿ (2)
初始 12 min 之内反应速度快,与还原剂 S²⁻相





Fig. 4 SEM images of solid products of Na_2S solution oxidation by cryptomelane with different time

比,氧化锰矿物大大过量,其固相锰钾矿量可视为常数,且生成的单质S覆盖活性锰钾矿表面所占比例可忽略(固相产物扫描电镜分析可见,前反应阶段 锰钾矿表面形成细小颗粒较少,XRD分析也表明主 要为非晶质S),溶液 pH 较高(含 S²⁻为 200 mg/L的 Na₂S 溶液 pH 接近 12.0),反应过程中 OH⁻变化对 pH 值影响较小,因而 OH⁻浓度可视为常数,且反应 式(1)基本上不可逆,故式(2)可简化为如下准一级 动力学方程式(3):

$$-\frac{dS^{2-}}{dt} = K_{obs} [S^{2-}]$$
 (3)

对式(3)积分得:

$$\ln(c/c_0) = -K_{obs}t \tag{4}$$

式中 c 为 S²⁻ 即时浓度 (mg/L); c_0 为 S²⁻ 初始浓度 (mg/L); t 为反应时间 (min). ln(c/c_0) 与反应时间 t呈线性关系,所得斜率即为表观速率常数 K_{obs} ,其大 小直接反映出氧化反应速率快慢. 以 ln(c/c_0) 对 t 作 图,并对该反应前期阶段的初始反应速率作准一级动 力学拟合表明 ln(c/c_0) 与 t 有较好的线性关系,结果 如图 5 所示,并计算所得 K_{obs} 为0. 220 3 min⁻¹.





2.3 影响锰钾矿氧化 S²⁻ 速率的因素

在上述实验结果的基础上,考察了初始阶段反 应条件如矿物用量、pH值、温度以及锰钾矿的锰氧 化度对 S²⁻氧化速率的影响.将不同条件下初始反 应速率作准一级动力学曲线拟合(图6),S²⁻氧化速



率均能较好地符合该动力学规律,进一步表明上述 推论在本实验中是可行的.

在常温环境(20℃)中,锰钾矿用量分别为 0.050、0.075和0.100g,含 S^{2-} 为200 mg/L的 Na₂S 溶液的表观氧化速率常数分别为0.0747、0.1708 和0.2203 min⁻¹[图6(a)],可见,随着矿物用量增 加,亦即氧化剂量的增大 S^{2-} 氧化速率显著提高.氧 化剂用量增大,形成的单质S覆盖活性锰钾矿表面 积所占比例减小,有利于溶液中 S^{2-} 的快速氧化.

需要说明的是含 S²⁻为 200 mg/L的 Na₂S 溶液 的 pH 值约为 12.0,为了考察溶液 pH 值对 S²⁻氧化 速率的影响,用 HCl 调节溶液 pH 值分别为 10.0 和 8.0 左右,氧化反应所得表观氧化速率常数分别增 加至0.233 4和0.226 4 min⁻¹ [图 6 (b)].总体看来, pH 降低,也即溶液体系中 H⁺浓度增加,锰钾矿对 S²⁻的氧化速率增加.主要原因可能为锰氧化物带可 变负电荷,H⁺浓度增加,其表面负电荷量减少,锰钾 矿对 S²⁻、HS⁻的排斥力减弱,锰氧化物氧化能力表 现出随反应体系酸度增加呈增强趋势^[4,15].

进一步考察了溶液温度对 S²⁻ 氧化速率的影

响,在 20、30 和40[°]C 条件下,添加 0.1 g 锰钾矿于含 S²⁻为 200 mg/L的 Na₂S 溶液中,所得 S²⁻氧化表观速 率常数分别为0.220 3、0.231 7和0.292 4 min⁻¹ [图 6(c)],可见随着温度升高 S^{2-} 氧化速率加快.

锰氧化物的氧化度影响其氧化特性,锰氧化度 是指氧化锰矿物中锰的平均价态,地表及水环境中 常见氧化锰矿物结构中主要含有 Mn(Ⅲ)和 Mn(IV);一般而言, 锰氧化度越高, 其 Mn(III)含量 越低[5,16,17]. 已有报道, 锰氧八面体分子筛中 Mn(Ⅲ)的含量越高,水钠锰矿对苯酚、S²⁻和Cr(Ⅲ) 的氧化速率越快^[5,16].为了比较 Mn(Ⅲ)含量对硫 化物氧化速率的影响,笔者在合成过程中,提高 KMnO₄ 用量,制备得到锰平均氧化度为 3.98 的锰 钾矿样品,其化学式为 K_{0.10} MnO_{2.04} (H₂O)_{0.51}. 以 0.1 g 该锰钾矿氧化含 S²⁻为 200 mg/L的 Na,S 溶 液,初始阶段表观速率常数降低为0.1729 min⁻¹ [图 6 (d)],与锰氧化度为 3.81 的供试锰钾矿相比, 硫化物氧化表观速率常数降低了0.0474 min⁻¹.可 见 ,Mn(Ⅲ)含量高利于 S²⁻ 的氧化 ,主要原因可能为 Mn(Ⅲ)含量越高,其表面活性羟基含量就越大,更

易吸附 HS⁻发生 S²⁻的氧化反应(在碱性溶液中 S²⁻ 主要以 HS⁻形态存在^[18]).本实验结果中的锰氧化 度对锰钾矿氧化能力的影响与文献报道对水钠锰矿 氧化苯酚和 Cr(Ⅲ)行为的影响较为一致^[5,16].

2.4 锰钾矿转化过程

氧化还原反应的上层清液采用原子吸收法未检 测出 Mn^{2+} ,固态产物 XRD 分析表明, 猛钾矿还原主 要生成 $Mn(OH)_2$. 对不同时间段固相产物放置在空 气中老化 7 d, 所得产物 XRD 谱如图 7 所示, 猛钾矿 的衍射峰重新出现, 表明反应中锰钾矿过量, 这与本 实验设计一致, 锰钾矿衍射峰随着反应时间延长表 现出减弱的趋势, 这与锰钾矿氧化 S²⁻ 消耗量增大 有关;单质 S 衍射峰增强增多, $Mn(OH)_2$ 峰基本上 完全消失, 新出现了 Mn_3O_4 的衍射峰. 这就意味着 $Mn(OH)_2$ 在空气中转化生成了 Mn_3O_4 ;为了证实该 氧化过程,本研究单独新合成了 $Mn(OH)_2$ 沉淀,并 于空气中放置 24 h, 经 XRD 表征分析, 其全部转化 为 Mn_3O_4 . 可见, 锰钾矿的还原过程主要还是先生成 $Mn(OH)_2$, 然后在空气中 O_2 的作用下, $Mn(OH)_2$



氧化生成 Mn₃O₄.

在 S^{2-} 氧化过程中, 锰氧化物还原中间产物的 研究少有报道, 尚缺乏系统研究. 锰氧化物与 O_2 共 同作用氧化 H_2S , 生成 $MnSO_4$ 与 MnS_2O_3 , 也有指出 在沸水中, 硫化物与 MnO_2 作用转化为 $Mn_2O_3^{[6]}$, 锰 氧化物氧化 Na_2S 产物为 MnOOH 与单质 $S^{[6]}$, 这些 结果虽然考虑了 O_2 的作用, 然未见 Mn_3O_4 中间产 物详细报道;软锰矿淋洗含 S^{2-} 废水溶液, 主要生成 硫化锰和 Mn_3O_4 , 而对空气中 O_2 的作用关注较 少^[8]. 在硫化物氧化反应过程中, 锰氧化物还原产 物 $Mn(OH)_2$ 、 Mn_3O_4 及 MnOOH 之间的转化及其影 响因素尚不明确.

本实验中,强碱环境下,首先生成 Mn(OH),,空 气中放置一段时间(如 7 d),在 O₂ 作用下转化为 Mn₃O₄,放置时间达 14 d,也出现了 MnOOH 衍射峰 (图略).需要指出的是,氧化还原固态产物放置一 段时间后,重新出现了锰钾矿的衍射峰,原因主要为 反应过程中锰钾矿过量,且新生成的沉淀单质 S 和 Mn(OH), 包覆在锰钾矿表面,因而其衍射峰被掩 盖,经过一段时间的放置,固相颗粒脱水、单质硫老 化 被包覆的锰钾矿部分暴露出来 因而再次出现其 特征衍射峰.可以认为, 锰钾矿还原过程为首先生成 Mn(OH), 在 O, 作用下转化为 Mn₃O₄ Mn₃O₄ 可进一 步转化生成 MnOOH. 需要指出的是锰氧化物多含有 结晶态水,且其表面多存有吸附态水分子[19,20],在此 转化过程中,H₂O参与了该氧化反应.由 Mn₃O₄向 MnOOH的转化既可能为 O₂氧化 Mn_3O_4 的结果,或 锰钾矿对 Mn₃O₄ 的氧化作用,也有可能为锰钾矿与 O, 共同氧化作用的结果,该机制尚需进一步研究.

3 结论

(1) 锰钾矿氧化水溶性 S^{2-} 离子可生成 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 和单质 S,且在高 pH 溶液体系中,单质 S 为主要产物 S^{2-} 氧化速率符合准一级动力学特征方程.

(2) S²⁻ 氧化速率随锰钾矿用量、体系酸度、温度 升高而增加,且受锰钾矿氧化度影响显著,锰氧化度 越低,也即 Mn(Ⅲ)含量越高 S²⁻氧化速率越快;锰钾 矿与 S²⁻ 的氧化还原反应产生生成的单质 S 和 Mn(OH)₂包覆在反应物表面,阻碍反应进一步发生.

(3) 锰钾矿还原过程主要为先生成 $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ 在空气中被 O_2 氧化生成 Mn_3O_4 ,表面吸 附水的存在,沉淀物中 Mn_3O_4 可进一步转化为 MnOOH.

参考文献:

- [1] Heidemann R A, Phoenix A V, Karan K, et al. A chemical equilibrium equation of state model for elemental sulfur and sulfur-containing fluids [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research 2001, 40(9): 2160-2167.
- [2] 赵言文,刘常珍,胡正义,等.元素硫和双氰胺对蔬菜地土壤硝 态氮淋失的影响[J].应用生态学报 2005 16(3):496-500.
- [3] 高翔,鲁安怀,秦善,等.天然锰钾矿晶体化学特征及其环境 属性[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):477-484.
- [4] Herszage J, dos Santos Afonso M. Mechanism of hydrogen sulfide oxidation by manganese (IV) oxide in aqueous solutions [J]. Langmuir, 2003, 19(23): 9684-9692.
- [5] Nico P S , Zasoski R J. Mn (Ⅲ) center availability as a rate controlling factor in the oxidation of phenol and sulfide on δ-MnO₂ [J]. Environmental Science and Technology , 2001 , 35 (16): 3338-3343.
- [6] Valeika V, Beleska K, Valeikiene V, et al. Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese (W) oxide
 [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2006, 15 (4): 623-629.
- [7] 陈天虎,汪家根.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.
- [8] 陈天虎,李晓星,黄晓鸣,等. 锰氧化物脱除硫化氢的容量、 产物和机理[J]. 矿物岩石地球化学通报,2007,**26**(z1): 163-165.
- [9] 鲁安怀,高翔,秦善,等. 锰钾矿(K_xMn_{8-x}O₁₆):天然活性 八面体分子筛(OMS-2)[J]. 科学通报,2003,48(6):615-618.
- [10] 李改云,鲁安怀,饶竹.天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚机 理研究[J].岩石矿物学杂志,2003,22(4):365-368.
- [11] 李改云,鲁安怀,饶竹,等.天然锰钾矿氧化降解水体中的

苯胺研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(4): 314-317.

- [12] Lemus M A, Lopez T, Recillas S, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 281 (1-2): 107-112.
- [13] McKenzie R M. The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese [J]. Mineralogical Magazine, 1971, 38 (4): 493-503.
- [14] Kijima N, Yasuda H, Sato T, et al. Preparation and characterization of open tunnel oxide α-MnO₂ precipitated by ozone oxidation [J]. Journal of Solid State Chemistry , 2001 , 159 (1): 94-102.
- [15] Feng X H , Zhai L M , Tan W F , et al. The controlling effect of pH on oxidation of Cr (III) by manganese oxide minerals [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2006 , 298 (1): 258– 266.
- [16] 谭军凤,邱国红,刘凡,等. Mn(Ⅲ)在水钠锰矿氧化Cr(Ⅲ) 反应中的作用[J].环境科学,2009,**30**(9):2779-2785.
- [17] Zhao W , Cui H J , Liu F , et al. Relationship between Pb²⁺ adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites
 [J]. Clays and Clay Minerals , 2009 , 57 (5): 513-520.
- [18] Rickard D, Luther Ⅲ G W. Metal sulfide complexes and clusters [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, 61(1): 421-504.
- [19] 孟佑婷,郑袁明,张丽梅,等.环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J].环境科学,2009,30 (2):574-582.
- [20] 郭瑾,马军,施雪华.原子力显微观测新生态水合二氧化锰 与天然有机物的微观吸附形貌[J].环境科学,2006,27 (5):945-949.