

锰钾矿光催化降解苯酚及其影响因素研究

于力茜¹, 张 焱^{1,2}, 程晓迪¹, 吕红晓¹, 赖发英^{1,2}

(1. 江西农业大学 国土资源与环境学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西农业大学 江西省鄱阳湖流域农业生态重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘 要: 利用回流法合成隧道结构的锰钾矿, 并研究其光化学降解苯酚的效果及影响因素。分别采用 X 射线衍射、原子吸收光谱、扫描电镜、透射电镜和 BET 氮气吸附法对锰钾矿的晶体结构(包括晶型、晶胞参数和结晶度)、化学组成、微观形貌和比表面积进行了表征。研究表明, 非光照时锰钾矿对苯酚的降解效果较差, 光照能显著促进锰钾矿对苯酚的降解; 光照条件下, pH 值减小能显著促进锰钾矿对苯酚的降解; 锰钾矿用量增加至 1.00 g/L 时能显著促进锰钾矿降解苯酚, 但继续增加矿物用量却显著降低苯酚降解率; 非光照条件下, pH 值减小和矿物用量增加不能显著促进锰钾矿降解苯酚。

关键词: 锰钾矿; 光催化; 苯酚; 降解; 影响因素

中图分类号: P578.4; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)02-0251-06

A study of factors influencing photocatalytic degradation of phenol by cryptomelane

YU Li-xi¹, ZHANG Qin^{1,2}, CHENG Xiao-di¹, LÜ Hong-xiao¹ and LAI Fa-ying^{1,2}

(1. College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;

2. Jiangxi Provincial Key Laboratory for Agroecology in Poyang Lake Valley, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: In this study, tunnel-structured cryptomelane was synthesized by a reflux method, and its crystal structure, crystal cell parameters, particle morphology and specific surface area were characterized. The degradation activity of cryptomelane on phenol with or without light was evaluated. In addition, the effect of pH and mineral loads on degradation of phenol were also investigated. The results indicated that a small amount of phenol was degraded by cryptomelane without irradiation, but a large amount of phenol was degraded under irradiation. The decrease of pH, the proper mineral loads and the concentration of phenol can all promote the degradation of phenol.

Key words: cryptomelane; photocatalytic; phenol; degradation; factors

含酚废水是指水体中含有酚类物质及其衍生物的有机废水, 它因毒性高、难降解的特点引起了废水处理领域的关注(郑红等, 1999; 范荣桂等, 2013)。

对含酚废水进行处理不仅能够减少环境的污染, 而且还能对工业生产所需要的重要原料的来源提供途径, 因此如何经济而有效地治理含酚废水, 一直是

收稿日期: 2014-10-30; 修订日期: 2015-02-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41201225); 江西省自然科学基金资助项目(20122BAB214007); 江西农业大学研究生创新专项资金资助项目(NDYC2013-S001)

作者简介: 于力茜(1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 土壤修复与土壤环境; 通讯作者: 张 焱(1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 土壤矿物与土壤环境, E-mail: chincheung@live.com。

国内外研究的重要课题。目前国内外处理含酚废水的主要方法有物理法、化学法和生物法(范荣桂等, 2013)。近年来随着环境污染的日益加重, 人类逐渐开始研究利用矿物治理污染与修复环境的方法并提出第四类污染治理方法——矿物法(鲁安怀, 2005)。氧化锰矿物广泛分布于土壤与海洋、湖泊及河流沉积物中, 其吸附性和氧化性强, 影响和决定着环境中许多污染物的行为和归趋(Vodyanitskii, 2009)。

目前已报道的氧化锰矿物有30多种, 其中锰钾矿(Cryptomelane)由于具有吸附、氧化和催化性能以及特殊的磁学性质(Suib, 2000), 因此其在催化、吸附、氧化以及可充放电领域的研究备受关注(Cai and Suib, 2001)。已有的研究表明, 锰钾矿对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等具有较强的吸附作用(王砚等, 2011; 殷辉等, 2012), 能氧化环境中的无机离子 As(Ⅲ)、Cr(Ⅲ) 和硫化物(李倩等, 2011; 徐佳丽等, 2013), 还可以有效氧化降解偶氮染料、苯酚和双酚类有机物(Lin *et al.*, 2009; 徐伟等, 2010)。近来一些研究表明锰钾矿具有光催化降解活性, 在光照下, 锰钾矿能有效光催化降解 2,4-二氯苯氧基乙酸、亚甲基蓝、2-丙醇等污染物(Lemus *et al.*, 2008; Iyer *et al.*, 2010)。我们的研究发现锰钾矿能有效光催化降解苯酚(冯雄汉等, 2006; Zhang *et al.*, 2011), 但反应条件对锰钾矿光催化活性的影响仍不明确。明确反应条件的影响, 可以促进锰钾矿在光催化降解水污染方面的应用, 具有重要意义, 因此本文在对合成的锰钾矿进行一系列表征(XRD、比表面、SEM 和 TEM)的基础上, 研究不同反应条件(pH 值和矿物浓度)对锰钾矿光化学降解苯酚的影响, 试图为矿物法处理废水中的含酚类有机污染物提供新思路。

1 材料与方法

1.1 锰钾矿的制备

将 160 mL 0.437 5 mol/L 的 $KMnO_4$ 溶液加热至 60℃ 后, 倒入预先加热至 60℃ 的 200 mL 0.5 mol/L $Mn(NO_3)_2$ 和 2 mol/L CH_3COOH 溶液中, 然后加热回流至沸腾后继续反应 30 min 即可, 并将产物经 60℃ 老化处理 24 h。合成的锰钾矿用去离子水洗涤至电导为 2~4 $\mu S/cm$ 后, 低温冻干并研磨过 100 目筛装瓶备用, 所得矿物命名为 CRY。

1.2 矿物表征

X 射线衍射分析(XRD)在德国布鲁克 Advance D8 型 X 射线衍射仪上进行, 其测试条件为 Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 06\ nm$) 辐射, 管压为 40 kV, 管流为 40 mA, 扫描速度为 $1^\circ/min$, 步长为 0.02° 。Rietveld 粉末衍射峰形全谱拟合通过德国布鲁克 Topas 软件进行。微观形貌则通过日本电子的 JSM-6390LV 型扫描电镜(SEM)和 JEM-2010 FEF 型透射电镜(TEM)来观察。比表面积(SSA)通过美国康塔 Autosorb-1 型全自动比表面和孔径分布分析仪测定, 其脱气条件为 110℃ 处理 3 h。锰钾矿的锰离子和钾离子含量分别用瓦里安 240FS 型原子吸收光谱仪和英国 Sherwood Model 410 型火焰光度计测定。锰钾矿的氧化度分别由草酸还原-高锰酸钾返滴定法和瓦里安 240FS 型原子吸收光谱仪测定(Feng *et al.*, 2004)。锰钾矿水分含量依据重量平衡用差减法计算得到, 并结合测定锰钾矿的锰离子和钾离子含量及氧化度计算得到锰钾矿的化学组成。电荷零点(PZC)的测定由快速电位滴定法测定(陆泗进等, 2006)。

1.3 苯酚降解率的实验

将 25 mL 1.00 g/L 的苯酚标准液定容至 50 mL 配制成 50 mL 500 mg/L 的苯酚溶液。通过全自动电位滴定仪(瑞士万通, 907 型)使 1.25 g/L 锰钾矿悬浮液以及 500 mg/L 的苯酚溶液 pH 值恒定至 6.00 ± 0.05 , 然后将 50 mL 苯酚溶液加入到 200 mL 1.25 g/L 矿物悬浮液中, 反应过程中通入一定流速的空气(3.3 L/min), 分别在紫外光照与非光照条件下开始进行磁力搅拌并计时。分别于 0、20、40 和 60 min 取样, 其后每隔 1 h 取一次样, 12 h 后停止反应(进行平行试验)。取出的反应液经 0.22 μm 滤膜过滤。为了观察苯酚的挥发和直接光解对实验的影响, 在无锰矿物条件下进行对照实验。每个处理设置 2 个平行, 结果取其平均值。

苯酚用美国安捷伦 1200 型高效液相色谱测定, 其参数设置如下: 色谱柱为 Agilent Eclipse XDB C18, $L \times d_{内} = 150\ mm \times 4.6\ mm$, 流动相为乙腈: 水 = 10:90(体积比), 流速为 1.0 mL/min, 荧光的激发波长为 270 nm, 发射波长为 300 nm, 柱温为 30℃, 进样体积为 10 μL 。苯酚的降解率由下式计算: 降解率(%) = $(C - C_0)/C \times 100\%$, 式中 C 、 C_0 为处理前、后体系中苯酚的浓度。

2 结果分析与讨论

2.1 锰钾矿的鉴定与表征

图 1 为锰钾矿的 Rietveld 粉末衍射峰形全谱拟合图谱。该图谱表明合成矿物衍射峰 d 值分别为 7.01、4.92、3.48、3.11、2.39、2.15、1.82、1.63、1.52

和 1.42 Å, 与锰钾矿(JCPDS 00-74-1451)的特征衍射峰基本一致, 表明合成产物为锰钾矿。通过对 XRD 图谱的 Rietveld 粉末衍射峰形全谱拟合可获得锰钾矿的晶胞参数和晶体大小, 结果如表 1 所示。锰钾矿的氧化度、化学组成、比表面积和电荷零点的测试结果如表 1 所示。

为观察锰钾矿的晶体微观形貌, 对其进行 SEM

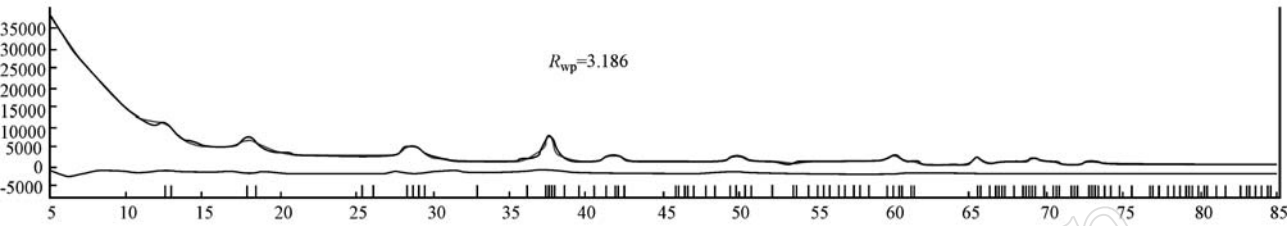


图 1 锰钾矿的 XRD 图谱与 Rietveld 精修结果

Fig. 1 Refinement of powder X-ray diffraction patterns for cryptomelane

表 1 锰钾矿的基本参数

Table 1 Basic parameters of cryptomelane								
样品	晶体对称性	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/(^{\circ})$	粒径/nm	$R_{\text{wp}}^{\text{①}}/\%$	文献 ^②
CRY	单斜	0.991 6	0.284 5	0.962 6	91.53	11.6	3.186	74-1451
样品	AOS_{Mn}	化学组成 ^③			$\text{PZC}^{\text{④}}$	$\text{SSA}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	结晶度 ^⑤	
CRY	3.82	$\text{K}_{0.10}\text{MnO}_{1.96}(\text{H}_2\text{O})_{0.41}$			2.15	175.2	较弱	

注：①权重因子，一种拟合指标；②PDF 号；③根据元素组成和锰氧化度计算；④快速电位滴定法测定；⑤依据晶体大小和比表面积判定。

和 TEM 表征, 结果如图 2 所示。锰钾矿的 SEM 照片表明其晶体具大小不等的不规则形貌, 但其 TEM

照片表明锰钾矿为宽几十纳米左右、长为一百到几百纳米的一维纳米线。

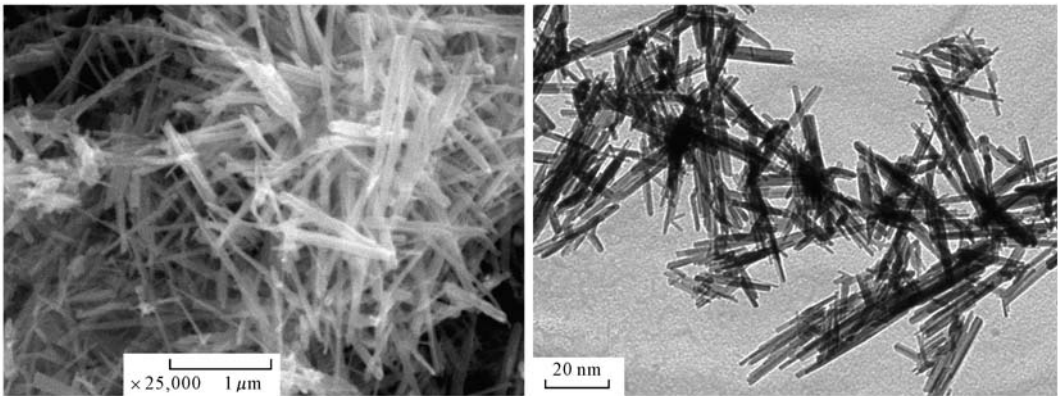


图 2 锰钾矿的 SEM 和 TEM 图谱

Fig. 2 SEM and TEM images of cryptomelane

2.2 苯酚的挥发和锰钾矿的降解

由于苯酚是半挥发性有机物, 且其在 UV 光照下可能会发生直接光解(Celin *et al.*, 2003), 因此考察苯酚的自身挥发和直接光解作用对于准确评价锰

钾矿的光催化活性十分重要。

非光照条件下苯酚的挥发和 UV 光照条件下苯酚的直接光解动力学曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 非光照条件下苯酚的浓度变化较小, 反应 12 h

后,其降解率为 5.5%,说明反应过程中苯酚挥发较少。光照条件下,苯酚的浓度变化较明显,且随着时间的增加逐渐增加,反应 12 h 后,其降解率为 30.1%。这表明该反应体系中苯酚存在一定的自光解作用。

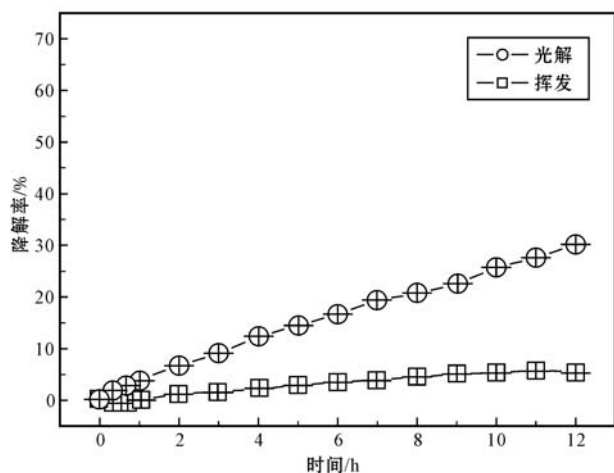


图 3 UV 光照与非光照苯酚降解的动力学曲线
Fig. 3 Kinetic curves of degradation of phenol with or without irradiation

2.3 光照对锰钾矿降解苯酚的影响

锰钾矿在光照和非光照下对苯酚的降解动力学曲线如图 4 所示。与苯酚的挥发与光解(图 3)相比,锰钾矿的加入有效促进了苯酚的降解。在非光照条件下,苯酚的降解率随反应时间的增加逐渐增加。反应 12 h 后,苯酚的降解率为 25.9%,这表明锰钾矿可以氧化降解苯酚。在光照条件下,苯酚的降解率随反应时间的增加逐渐增加。反应初期降解速率较快,反应 1 h 后,其降解率为 6.4%;反应 6 h 后,其降解率为 47.8%;随后其降解速率逐渐放缓,反应 12 h 后,其降解率为 64.6%。结果表明,光照可以显著促进锰钾矿对苯酚的降解,即锰钾矿具有光催化活性。

由上可知,苯酚在该反应体系中挥发较少,锰钾矿在光照下降解苯酚的效果较好,其反应机制可能有 3 种:苯酚在光照下发生直接光解;锰钾矿氧化降解苯酚;在光照下,锰钾矿光催化降解苯酚,其中光催化降解起主导作用。

2.4 反应条件对苯酚降解的影响

锰钾矿在光照条件下可有效降解苯酚,但反应条件对降解的影响仍不明确。因此,考察 pH 值和矿物悬浮液浓度对苯酚降解的影响有助于明确锰钾矿降解苯酚最优条件。

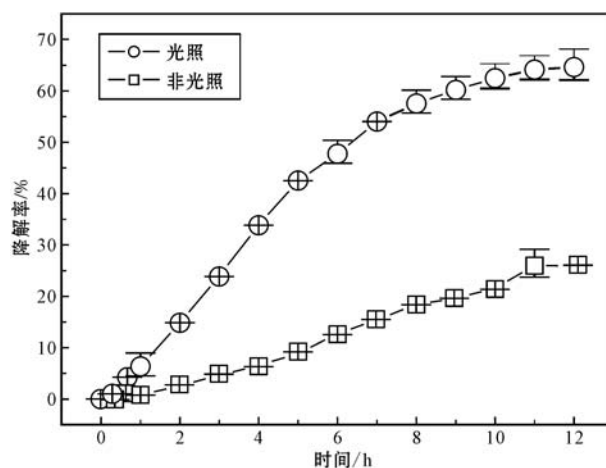


图 4 光照与非光照锰钾矿降解苯酚的动力学曲线
Fig. 4 Kinetic curves of degradation of phenol by cryptomelane with or without irradiation

2.4.1 pH 值的影响

反应 pH 值能改变水中颗粒的表面负荷,从而改变颗粒物质在水中的分散状况,故溶液的 pH 值可直接影响有机物的降解效果。在光照和非光照条件下,设置反应时间为 6 h, pH 值分别为 2.08、5.04、6.00、7.03、8.89 和 11.84 时,探讨 pH 值变化对锰钾矿降解苯酚的影响,结果如图 5 所示。

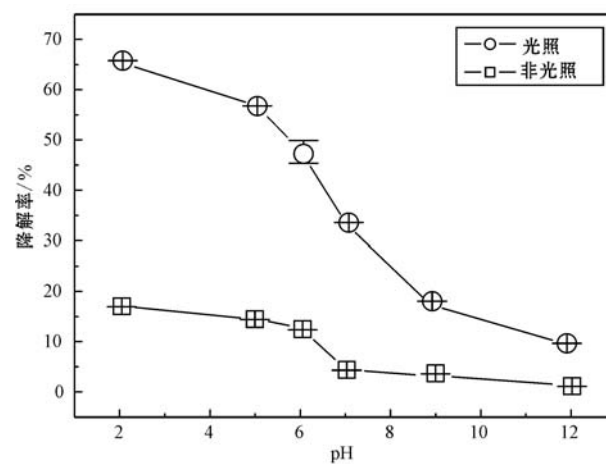


图 5 不同 pH 条件下苯酚降解的影响
Fig. 5 Effect of solution pH on degradation of phenol

由图 5 可以看出,非光照条件下,苯酚的降解率随着 pH 值的减小逐渐增加。pH 值分别为 2.08、5.04、6.00、7.03、8.89 和 11.84 时,其对应的苯酚降解率分别为 17.0%、14.5%、12.8%、4.3%、3.2%和 1.4%。光照条件下,苯酚的降解率随着 pH 值的减小也逐渐增加。pH 值分别为 2.08、5.04、6.00、

7.03、8.89 和 11.84, 其对应的苯酚降解率分别为 65.2%、56.8%、47.8%、33.2%、17.3% 和 9.7%。结果表明, 在光照和非光照条件下, pH 值降低均有利于锰钾矿对苯酚的降解。这一影响与 pH 值对锰钾矿表面电荷和苯酚所带电荷的影响有关。一方面, 苯酚在溶液中通常以带负电荷的苯酚负离子($C_6H_5O^-$)和不带电荷的苯酚分子(C_6H_5OH)两种形态存在, pH 值减小时这两种形态中不带电荷的苯酚分子数量逐渐增加。另一方面, 锰钾矿的电荷零点为 2.15(表 1), 故 pH 值减小时锰钾矿表面所带负电荷量逐渐减小。因此, pH 值减小时苯酚向锰钾矿表面靠近受到的排斥力减小, 有利于锰钾矿对苯酚的降解。此外, pH 值变化对非光照和光照下锰钾矿降解苯酚的影响程度不同。当 pH 值由 11.84 减少至 2.08 时, 非光照下苯酚的降解率由 1.4% 增加至 17.0%, 其增加量为 15.6%; 而光照下苯酚的降解率由 9.7% 增加至 65.2%, 其增加量为 55.5%。这表明 pH 值变化对光照下苯酚降解率的提高要远远大于非光照时苯酚降解率的提高。

2.4.2 锰钾矿用量的影响

为明确锰钾矿用量对苯酚降解的影响, 在矿物浓度分别为 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 和 1.50 g/L 条件下, 考察不同浓度锰钾矿悬浮液降解苯酚, 结果如图 6 所示。

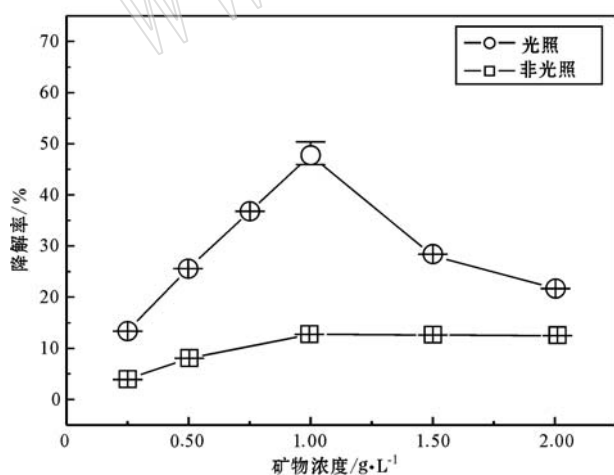


图 6 不同锰氧化物浓度对苯酚降解率的影响

Fig. 6 Effect of acid birnessite loading on degradation of phenol

由图 6 可知, 非光照条件下当矿物浓度由 0.25 g/L 增加至 1.00 g/L 时, 苯酚降解率随矿物浓度增加缓慢增加, 苯酚降解率由 7.6% 缓慢增加至

12.8%; 继续增加矿物浓度时, 矿物增加对苯酚降解率的影响不大。这表明, 非光照时矿物浓度对苯酚降解率的影响较小。非光照时, 苯酚降解是由于锰钾矿对苯酚的氧化导致的, 而锰钾矿对苯酚的氧化效果较差, 故增加锰钾矿用量并不能显著增加苯酚降解率。

光照条件下, 苯酚降解率随矿物浓度的变化非常明显。当矿物浓度由 0.25 g/L 增加至 1.00 g/L 时, 苯酚的降解率随矿物浓度增加显著增加, 降解率由 17.4% 显著增加至 47.8%; 继续增加矿物浓度至 1.50 g/L 时, 苯酚的降解率随矿物浓度增加显著减小至 14.8%。结果表明光照时矿物浓度的变化显著影响苯酚降解率。这是由于当矿物悬浮液浓度较低时, 相应产生的活性物种太少, 达不到很好的降解效果; 当矿物悬浮液浓度较高时, 透光度减小, 使得光催化降解率下降。因此, 选择适当的悬浮液浓度能在产生足够的活性物质同时保证反应体系的透光度, 才能使苯酚的降解效果达到最佳。根据本实验结果, 认为矿物浓度为 1.00 g/L 时效果最佳。

3 结论

(1) 在非光照条件下, 苯酚的降解率随反应时间的增加逐渐增加, 反应 12 h 后, 苯酚的降解率为 25.9%。光照能显著促进锰钾矿对苯酚的降解, 反应 12 h 后, 其降解率为 64.6%。

(2) 在光照和非光照条件下, pH 值降低均有利于锰钾矿对苯酚的降解。随着 pH 值由 11.84 减少至 2.08, 非光照条件下苯酚的降解率由 1.4% 增加至 17.0%; 光照条件下苯酚的降解率由 9.7% 增加至 65.2%。

(3) 非光照条件下矿物浓度由 0.25 g/L 增加至 1.00 g/L 时, 苯酚降解率由 7.6% 缓慢增加至 12.8%; 继续增加矿物浓度时, 矿物增加对苯酚降解率的影响不大。光照条件下, 当矿物浓度由 0.25 g/L 增加至 1.00 g/L 时, 苯酚降解率由 17.4% 显著增加至 47.8%; 继续增加矿物浓度至 1.50 g/L 时, 苯酚的降解率随矿物浓度增加显著减小至 14.8%。

References

- Cai J and Suib S L. 2001. Preparation of layer structure birnessite by air oxidation: synthetic factors and framework dopant effects[J]. Inor-

- ganic Chemistry Communications, 4(9): 493~495.
- Celin S M, Pandit M, Kapoor J C, *et al.* 2003. Studies on photo-degradation of 2, 4-dinitro toluene in aqueous phase[J]. Chemosphere, 53(1): 63~69.
- Fan Ronggui, Gao Haijuan, LI Xian, *et al.* 2013. New techniques and research progress on phenol-containing wastewater treatment [J]. Technology of Water Treatment, 39(4): 5~8(in Chinese).
- Feng X H, Tan W F, Liu F, *et al.* 2004. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure[J]. Chemistry of Materials, 16(22): 4 330~4 336.
- Feng Xionghan, Zhang Qin, Tan Junfeng, *et al.* 2006. A preliminary study on photochemical degradation of phenol in wastewater by the MnO₂-UV combination[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 25(4): 319~323(in Chinese).
- Iyer A, Galindo H, Sithambaram S, *et al.* 2010. Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation[J]. Applied Catalysis a-General, 375(2): 295~302.
- Lemus M A, López T, Recillas S, *et al.* 2008. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281(1~2): 107~112.
- Li Qian, Yu Ying, Liu Fan, *et al.* 2011. An investigation of the oxidation process and kinetics of sulfides by birnessite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 30(6): 1 007~1 013(in Chinese with English abstract).
- Lin K, Liu W and Gan J. 2009. Oxidative Removal of Bisphenol A by Manganese Dioxide: Efficacy, Products, and Pathways[J]. Environmental Science & Technology, 43(10): 3 860~3 864.
- Lu Anhuai. 2005. New advances in the study of environmental mineralogical materials: pollution treatment by inorganic minerals-The fourth category of pollution treatment methods[J]. Earth Science Frontiers, 12(1): 196~205(in Chinese).
- Lu Sijin, Tan Wenfeng, Liu Fan, *et al.* 2006. Point of zero charge (Pzc) of manganese oxides determined with an improved salt titration method[J]. Acta Pedologica Sinica, 43(5): 756~763(in Chinese).
- Suib S L. 2000. Sorption, catalysis, separation design[J]. Chemical Innovation, 30(3): 27~33.
- Vodyanitskii Y N. 2009. Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications[J]. Eurasian Soil Science, 42(10): 1 170~1 178.
- Wang Yan, Tan Wenfeng, Feng Xionghan, *et al.* 2011. Adsorption of heavy metals on the surface of birnessite relationship with its Mn average oxidation state and adsorption sites[J]. Environmental Science, 32(10): 3 128~3 136(in Chinese).
- Xu Jiali, Zhang Fen, Liu Fan, *et al.* 2013. Kinetics of As(Ⅲ) and Cr(Ⅲ) oxidation by alkaline birnessites with various average Mn oxidation states[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 32(6): 975~984(in Chinese).
- Xu Wei, Chen Qianying, Yang Xiao, *et al.* 2010. The decolorization of azo dye by synthesis cryptomelane[J]. Environmental Chemistry, 29(4): 680~684(in Chinese).
- Yin Hui, Tan Wenfeng, Feng Xionghan, *et al.* 2012. Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its effect on behavior of aqueous Pb²⁺ (Zn²⁺) in environment[J]. Acta Pedologica Sinica, 49(3): 417~427(in Chinese).
- Zhang Q, Cheng X D, Zheng C, *et al.* 2011. Roles of manganese oxides in degradation of phenol under UV-Vis irradiation: Adsorption, oxidation, and photocatalysis[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 23(11): 1 904~1 910.
- Zheng Hong and Tang Hongxiao. 1999. Adsorption and degradation of phenol on natural manganese ore surfaces [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 19(6): 619~624(in Chinese).

附中文参考文献

- 范荣桂, 高海娟, 李 贤, 等. 2013. 含酚废水综合治理新技术及其研究进展[J]. 水处理技术, 39(4): 5~8.
- 冯雄汉, 张 崧, 谭军凤, 等. 2006. MnO₂-UV 联用光化学降解苯酚废水的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 25(4): 319~323.
- 李 倩, 俞 颖, 刘 凡, 等. 2011. 水钠锰矿氧化硫化物的过程与动力学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 30(6): 1 007~1 013.
- 鲁安怀. 2005. 矿物法——环境污染治理的第四类方法[J]. 地学前缘, 12(1): 196~205.
- 陆泗进, 谭文峰, 刘 凡, 等. 2006. 一种改进的盐滴定法测定氧化锰矿物的电荷零点[J]. 土壤学报, 43(5): 756~763.
- 王 砚, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 2011. 水钠锰矿对几种重金属离子的吸附及其与锰氧化度和吸附位点的关系[J]. 环境科学, 32(10): 3 128~3 136.
- 徐佳丽, 张 芬, 刘 凡, 等. 2013. 不同氧化度碱性水钠锰矿氧化 As(Ⅲ)和 Cr(Ⅲ)的动力学特性[J]. 岩石矿物学杂志, 32(6): 975~984.
- 徐 伟, 陈倩颖, 杨 晓, 等. 2010. 合成锰钾矿型化合物对偶氮染料的脱色研究[J]. 环境化学, 29(4): 680~684.
- 殷 辉, 谭文峰, 冯雄汉, 等. 2012. 含 Ni 六方水钠锰矿的表征及其对 Pb²⁺ (Zn²⁺) 环境行为的影响[J]. 土壤学报, 49(3): 417~427.
- 郑 红, 汤鸿霄. 1999. 天然矿物锰矿砂对苯酚的界面吸附与降解研究[J]. 环境科学学报, 19(6): 619~624.