DOI:10.11705/j. issn. 1672 - 643X. 2020. 06. 05

## 超声波辅助法制备纳米 FeS 处理酸性 含铬废水工艺研究

郭旭颖1,姜国亮2,狄军贞2,吕雅欣2,赵文琦2,仝重凯2

(1. 辽宁工程技术大学 理学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 土木工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 针对排放酸性含铬废水所产生的环境污染问题,采用超声波辅助法制备纳米 FeS,用于处理酸性含铬废水。通过正交试验确定了超声波辅助法制备纳米 FeS 的最佳制备条件,并讨论了反应时间、pH 值和 Cr(  $\mathbb{N}$  ) 初始浓度对纳米 FeS 处理酸性含铬废水的影响。结果表明:超声波辅助法制备纳米 FeS 的最佳制备条件为超声波频率 40 kHz、超声波处理时间 10 min、制备反应温度 15  $\mathbb{C}$ ,在此条件下 Cr(  $\mathbb{N}$  ) 和总铬的去除率分别为 81.03%、63.40%;当反应时间达到 50 min 后,纳米 FeS 对酸性含铬废水的处理效果趋于稳定,酸性条件能促进纳米 FeS 对 Cr(  $\mathbb{N}$  ) 和总铬的去除;随着 Cr(  $\mathbb{N}$  ) 初始浓度的升高,纳米 FeS 对 Cr(  $\mathbb{N}$  ) 和总铬的单位去除量逐渐增大,当 Cr(  $\mathbb{N}$  ) 初始浓度为 300 mg/L 时,Cr(  $\mathbb{N}$  ) 和总铬的单位去除量分别可达 486.65 和 383.55 mg/g。可见,超声波制备的纳米 FeS 可以有效去除废水中的铬离子,为今后实际工程应用提供了一定的理论指导。

关键词:超声波辅助法;纳米 FeS;酸性含铬废水;工艺;正交试验

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2020)06-0031-05

# Study on the preparation of nano-FeS by ultrasonic assisted method for the treatment of acidic chromium-containing wasterwater

GUO Xuying<sup>1</sup>, JIANG Guoliang<sup>2</sup>, DI Junzhen<sup>2</sup>, LÜ Yaxin<sup>2</sup>, ZHAO Wenqi<sup>2</sup>, TONG Chongkai<sup>2</sup>

(1. School of Sciences, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In view of the environmental pollution caused by the discharge of acidic chromium-containing wastewater, nano-FeS was prepared by ultrasonic assisted method for the treatment of this kind of wastewater. The optimum preparation conditions of nano-FeS were determined by orthogonal test, and the effect of reaction time, pH and initial concentration of Cr(VI) on the treatment of acidic chromium-containing wastewater by nano-FeS was discussed. The results show that the optimum preparation conditions for the preparation of nano-FeS by ultrasonic assisted method are as follows: ultrasonic frequency 40 kHz, ultrasonic treatment time 10 min, preparation reaction temperature 15  $^{\circ}$ C. Under these conditions, the removal rate of Cr(VI) and total chromium is 81.03% and 63.40%, respectively. When the reaction time reaches 50 min, the treatment effect of nano-FeS on acidic chromium-containing wastewater tends to stabilize. Acidic conditions can facilitate the removal of Cr(VI) and total chromium by nano-FeS, as the initial concentration of Cr(VI) increases, the unit removal rate of Cr(VI) and total chromium by nano-FeS gradually increases. When the initial concentration of Cr(VI) is 300 mg/L, the unit removal rate of Cr(VI) and total chromium can reach 486.65 mg/g and 383.55 mg/g. It is found that the nano-FeS prepared by ultrasonic can effectively remove chromium ions from wastewater, which provides some theoretical guidance for practical engineering applications in the future.

Key words: ultrasonic assisted method; nano-FeS; acidic chromium-containing wastewater; preparation

收稿日期:2020-03-08; 修回日期:2020-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(41672247、51304114);辽宁省"兴辽英才"青年拔尖人才计划项目(XLYC1807159); 省级大学生创新训练项目(201810147208)

作者简介:郭旭颖(1977-),女,辽宁阜新人,硕士,副教授,硕士生导师,从事水污染控制理论与技术研究工作。

method; orthogonal test

## 1 研究背景

煤矿在开采过程中会产生大量的酸性矿山废水,这些废水具有 pH 低、重金属离子浓度高等特点,而未经处理的矿山废水随意排放会对周围的环境造成巨大危害<sup>[1-2]</sup>。铬离子作为矿山废水中重金属离子的一种,其主要危害是通过对周围环境的污染和食物链的逐级积累<sup>[3]</sup>,最终积累在人体中,过多的铬离子会对人的皮肤及器官造成损伤以及引发致癌风险<sup>[4]</sup>。因此,铬元素也被美国环保署列为最具毒性的 A 类致癌物质之一<sup>[5]</sup>。重金属铬的毒性与其价态有关<sup>[6]</sup>,据大量研究报告显示 Cr(Ⅵ)在其所有价态中的毒性最强,比 Cr(Ⅲ)的毒性要高出100 多倍<sup>[7]</sup>。目前,应用于含铬废水处理的方法主要有化学还原法<sup>[8]</sup>、离子交换法<sup>[9]</sup>、电解法<sup>[10]</sup>、活性炭吸附法<sup>[11-12]</sup>以及膜渗析<sup>[13]</sup>等技术。

近几年随着纳米技术的发展,纳米材料在处理含铬废水领域中有着更广阔的应用前景[14]。其中,纳米 FeS 由于具有良好的还原性被广泛关注。狄军贞等[15]报道,超声波可以致使大分子物质转化为小分子物质,与传统的共沉淀法制备的纳米 FeS 相比,超声波辅助法制备的纳米 FeS 粒径更为细小、均匀,且可抑制纳米 FeS 的团聚现象,可以显著降低矿山废水中铬离子的浓度。因此,本研究基于正交试验确定了超声波辅助法制备纳米 FeS 的最佳制备条件,并讨论了反应时间、pH 值、Cr(VI)初始浓度对纳米 FeS 处理酸性含铬废水的影响。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料和仪器

药品:七水合硫酸亚铁、九水合硫化钠、铬酸钾、 硫酸、磷酸、二苯碳酰二肼、丙酮、高锰酸钾、尿素以 及亚硝酸钠均为分析纯。

模拟酸性含铬废水:将 0.3735g 的  $K_2$ CrO<sub>4</sub> 溶于 1L 去离子水中,使 Cr(VI) 初始浓度为 100 mg/L,调节废水 pH 为 4。

仪器: F01 - STP 蠕动泵, BS - 224 - S 电子天平, V - 1600PC 可见光光度计, PHS - 3C 精密 pH 计, YW0410 超声清洗机, DZF - 6050AB 真空干燥箱, 80 - 2 低速离心机。

### 2.2 检测方法

根据《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光

光度法》(GB 7467 – 87)<sup>[16]</sup>,水中 Cr( VI)浓度采用 二苯碳酰二肼分光光度法测定;总铬浓度采用高锰酸钾氧化 – 二苯碳酰二肼分光光度法测定。

### 2.3 纳米 FeS 的制备

称取  $3.607\ 2$  g 的  $Na_2S \cdot 9H_2O$  和  $4.170\ 3$  g 的  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,分别溶于 100 mL 去离子水中。通过蠕动泵以 0.44 mL/s 的流速将  $FeSO_4$  溶液滴加到  $Na_2S$  溶液中,采用机械搅拌器以 350 r/min 的转速进行搅拌,并用超声波清洗机进行超声波处理。待超声波处理结束后,将纳米 FeS 的悬浊液以  $4\ 000$  r/min离心 10 min,并用去离子水清洗 3 次。取部分纳米 FeS 样品在 60 ℃条件下真空干燥 12 h,计算含水率,其余样品放人 4 ℃冰箱冷藏,密封保存备用。

### 2.4 正交试验设计

根据前期单因素实验结果,确定了超声波频率、超声波处理时间以及反应温度是超声波辅助法制备纳米 FeS 的主要影响因素。基于此,通过  $L_9(3^3)$  正交实验制备纳米 FeS。其中, $L_9(3^3)$  正交实验的因素水平设置见表 1。将制备的纳米 FeS 添加到 250 mL 的酸性含铬废水中,用磁力搅拌器在 700 r/min 的转速下搅拌 50 min 后,分别检测水样中的 Cr (VI)和总铬浓度。为保证实验的准确性,实验设置两组平行实验,取平均值。以 Cr(VI)和总铬的去除率为评价指标,确定  $L_9(3^3)$  正交实验中纳米 FeS 的最佳制备条件。

表 1 制备纳米 FeS 的  $L_9(3^3)$  正交试验因素水平

水平	A:超声波 频率/kHz	B:超声波处理 时间/min	C:反应 温度/℃
1	28	5	10
2	40	10	15
3	28/40	15	20

## 2.5 反应时间、pH 和 Cr(VI)初始浓度对纳米 FeS 处理酸性含铬废水的影响

基于  $L_9(3^3)$  正交实验确定的超声波辅助法制备纳米 FeS 的最佳条件,制备纳米 FeS。探究反应时间、pH 和 Cr(VI) 初始浓度对纳米 FeS 处理酸性含铬废水的影响。

(1)反应时间的影响:将 1.2 g 纳米 FeS 投加到 pH = 4、Cr(VI)浓度为 100 mg/L 的 250 mL 酸性含铬废水中,用磁力搅拌器以 700 r/min 的转速进行搅拌。当反应时间为 2、5、10、20、30、40、50、60 min

时,分别检测水样中  $Cr(\mathbf{W})$  和总铬的浓度,并设置两组平行实验。

(2)pH的影响:将 1.2 g 纳米 FeS 分别投加到 初始 pH 分别为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 的 250 mL、Cr(VI)浓度为 100 mg/L 的含铬废水中。用磁力搅拌器在 700 r/min 的转速下搅拌 50 min 后,分别检测水样中 Cr(VI)和总铬的浓度,并设置两组平行实验。

(3) Cr(VI) 初始浓度的影响:将 1.2 g 纳米 FeS 分别投加到 pH = 4、Cr(VI) 浓度分别为 50、100、150、200、250、300 mg/L 的 250 mL 酸性含铬废水中。用磁力搅拌器在 700 r/min 的转速下搅拌 50 min 后,分别检测水样中 Cr(VI) 和总铬的浓度,并设置两组平行实验。

## 3 结果与分析

### 3.1 正交实验结果与分析

以超声波频率(A)、处理时间(B)和反应温度

(C)为因素的  $L_9(3^3)$ 正交实验组次及实验结果如表 2 所示,不同因素影响下 Cr(VI) 和总铬去除率比较如表 3 所示。

表 2  $L_0(3^3)$ 正交实验组次及 Cr(VI)和总铬去除率实验结果

组次	A:频率/ kHz	B:处理 时间/min	C:温度/ ℃	Cr( VI ) 去 除率/%	总铬去 除率/%
1	28	5	10	74. 25	65.12
2	28	10	15	76.40	66.30
3	28	15	20	69.20	57.20
4	40	5	15	79.65	65.10
5	40	10	20	80.90	68.20
6	40	15	10	74.10	62.30
7	28/40	5	20	73.80	59.20
8	28/40	10	10	78.00	66.10
9	28/40	15	15	71.80	58.50

注:表中组次 7~9 的实验频率为 28/40 kHz,表示实验频率为 28 kHz 与 40 kHz 之间交替进行,每次交替间隔时间为 4 s。

表 3 不同因素影响下 Cr( VI) 和总铬去除率比较

类别	Cr( VI ) 去除率/%		总铬去除率/%			
	A:超声频率	B:处理时间	C:温度	A:超声频率	B:处理时间	C:温度
均值1	73. 283	75.900	75.450	62.873	63. 140	64.507
均值2	78.217	78.430	75.950	65.200	66.867	63.300
均值3	74. 533	71.700	74.633	61.267	59.333	61.533
极差( R )	4.934	6.730	1.317	3.933	7.534	2.974

注:表中均值1、2、3分别指表2中的相同超声频率、处理时间和温度条件下的平均去除率。

极差 R 为表示数据离散程度的一个统计量 $^{[17]}$ , 通过比较表3中的极差,可以分析出处理时间、超声 频率和温度对超声波辅助法制备纳米 FeS 去除 Cr (Ⅵ)和总铬的影响顺序为处理时间 > 超声频率 > 温度。对超声波辅助法制备纳米 FeS 去除 Cr( VI) 和总铬影响最大的因素是处理时间。这是因为随着 超声波处理时间的增加,超声波的超空化作用使得 液体高频振荡[18],在此条件下制备的纳米 FeS 晶体 更均匀且分散性更强,有效减少了纳米 FeS 的团聚 现象[19]。均值为各因素水平对指标的平均影 响<sup>[20]</sup>,通过表 3 中均值的大小可以分析出去除 Cr (VI)的最佳组合为  $A_2B_2C_2$ , 去除总铬的最佳组合为  $A,B,C_1$ 。考虑到 Cr(VI) 的毒性在其所有价态中最 强,比 Cr(Ⅲ)的毒性要高出 100 多倍<sup>[7]</sup>。因此选择 Cr(VI)为优先控制指标,最终确定 A,B,C,为超声 波辅助法制备纳米 FeS 的最优制备条件,即超声频

率 40 kHz,超声时间为 10 min,温度为 15 ℃。

### 3.2 反应时间对去除效果的影响

通过实验得出的 Cr(VI) 和总铬去除率随反应时间的变化曲线见图 1。由图 1 可知,随着反应时间的增加,纳米 FeS 对 Cr(VI) 和总铬的去除率呈递增趋势。当反应时间为 0 ~ 2 min 时,纳米 FeS 对 Cr(VI) 和总铬的去除率迅速上升;当反应时间达到 50 min 以后,去除率趋于稳定,此时纳米 FeS 对 Cr(VI) 和总铬的去除率分别为 81.03% 和 63.40%。这是由于 FeS 的 pKsp 一般在 3.50 ~ 4.87 之间,溶度积相对较小 $[^{21}]$ ,在酸性条件下极易溶解,在反应初期酸性含铬废水 pH 为 4,溶液中存在大量的  $H^+$ ,促使 FeS 发生电离,产生具有强还原性的  $Fe^{2+}$  和  $S^{2-[22]}$ , $Fe^{2+}$ 与 Cr(VI) 发生氧化还原反应并生成 Cr(III),因此反应初期 Cr(VI) 和总铬的去除率迅速上升。在酸性条件下溶液中的反应如下:

$$\begin{aligned} & \operatorname{FeS} + 2\operatorname{H}^{+} = \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{S} \\ & \operatorname{Cr}_{2}\operatorname{O}_{7}^{2-} + 6\operatorname{Fe}^{2+} + 14\operatorname{H}^{+} = 2\operatorname{Cr}^{3+} + 6\operatorname{Fe}^{3+} + 7\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \end{aligned} \tag{1}$$

(2)

随着反应时间的增加,废水中的 H<sup>+</sup>不断被消耗,废水 pH 逐渐上升至碱性,而 OH<sup>-</sup> 的存在会阻碍纳米 FeS 在溶液中的电离,反应速率逐渐减缓,所以反应 50 min 后 Cr( VI) 和总铬的去除率趋于稳定。肖文燕<sup>[23]</sup>采用 Fe/FeS 晶体处理含铬废水实验所得出的反应平衡时间为 4 h,远高于本实验采用超声波辅助法制备的纳米 FeS 处理含铬废水达到反应平衡所需时间。

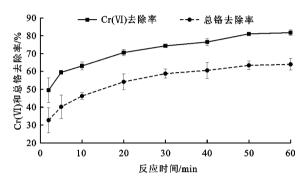


图 1 Cr(VI)和总铬去除率随反应时间的变化曲线

### 3.3 pH 对去除效果的影响

通过实验得出的 Cr( VI) 和总铬去除率随初始pH 的变化曲线见图 2。由图 2 可知,pH 对纳米 FeS处理酸性含铬废水的影响较大。随着 pH 的逐渐增大,纳米 FeS 对 Cr( VI) 和总铬的去除率均呈下降趋势。当 pH 为 8 时,Cr( VI) 和总铬的去除率到达最低值,分别为 55. 43%、36. 63%。这是由于在酸性条件下,会促进 FeS 的电离,有利于对 Cr( VI) 和总铬的去除。而在碱性环境下,纳米 FeS 绝大部分以固体形态存在,只有少量的 FeS 发生溶解<sup>[21]</sup>。同时,OH<sup>-</sup>的大量存在抑制了 Cr( VI) 与 Fe<sup>2+</sup>的氧化还原,溶液中 Fe<sup>2+</sup>以 Fe(OH)<sub>2</sub> 形式存在<sup>[24]</sup>,使得FeS 对 Cr( VI) 和总铬的去除率大幅度下降。

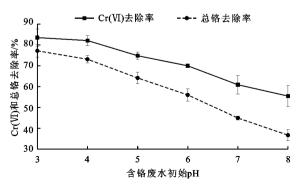


图 2 Cr( VI )和总铬去除率随初始 pH 的变化曲线

而从电化学角度进行分析可以看出在酸性条件 标准电势如下:

$$\Phi^{\theta}$$
 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ) -  $\Phi^{\theta}$  ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) = 0.56V  $\Phi^{\theta}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ) -  $\Phi^{\theta}$  ( $\text{S/H}_2\text{S}$ ) = 1.19V 在碱性条件下标准电势如下:

$$\Phi^{\theta} \left( \text{Cr}_2 \text{O}_4^{\ 2^-} / \text{CrO}^- \right) - \Phi^{\theta} \left[ \text{Fe} \left( \text{OH} \right)_3 / \text{Fe} \left( \text{OH} \right)_2 \right] = 0.44 \text{V}$$

$$\Phi^{\theta} \left( \text{Cr}_{2} \text{O}_{4}^{2-} / \text{Cr} \text{O}^{-} \right) - \Phi^{\theta} \left( \text{S/S}^{2-} \right) = 0.36 \text{V}$$

从上面反应式可以看出,酸性条件中的标准电势均大于碱性条件中的标准电势,说明在酸性条件下更有利于纳米 FeS 对 Cr( VI)的去除<sup>[25]</sup>,因此在pH 为 3 时去除效果最好。

### 3.4 Cr(VI)初始浓度对去除效果的影响

通过实验得出的 Cr(VI) 和总铬单位去除量随 Cr(VI)初始浓度的变化曲线见图 3。由图 3 可知, Cr(VI) 初始浓度对纳米 FeS 去除 Cr(VI) 和总铬有 很大影响。纳米 FeS 对 Cr( VI) 和总铬的单位去除 量随着 Cr( VI) 初始浓度增加而增大。在 Cr( VI) 的 初始浓度为300 mg/L 时, Cr(VI)和总铬的单位夫 除量最大,分别为 486.65、383.55 mg/g。这是由于 纳米 FeS 具有高比表面积、高吸附性能以及高反应 活性[26], 当纳米 FeS 投加量一定时, 随着 Cr( VI) 初 始浓度的增加,单位体积内活化分子数增加,Cr (VI)和纳米 FeS 的碰撞概率增大,纳米 FeS 与 Cr (Ⅵ)的反应加快,生成 Cr(Ⅲ)的反应速率也大大 加快,当 Cr(Ⅲ)浓度达到 Cr,S,的溶度积常数 时<sup>[27]</sup>, Cr(Ⅲ) 又源源不断被 FeS 吸附或者通过与 S<sup>2-</sup>相结合生成 Cr,S, 沉淀, 所以导致纳米 FeS 对 Cr (VI)和总铬的单位去除量不断提高。

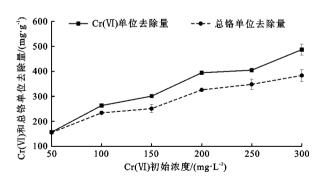


图 3 Cr( VI ) 和总铬单位去除量随 Cr( VI ) 初始浓度的变化曲线

## 4 结 论

(1)通过正交试验得出纳米 FeS 的最佳制备条件为:超声波频率为 40 kHz、超声波处理时间为 10 min、制备反应温度为 15 ℃。在此条件下制备的纳

米 FeS 对 Cr(Ⅵ)和总铬的去除率分别可以达到81.03%和63.40%。

(2)当反应时间达到 50 min 后,纳米 FeS 对酸性含铬废水的处理达到平衡阶段。酸性条件能促进纳米 FeS 对 Cr( VI) 和总铬的去除,当废水 pH 为 3 时,纳米 FeS 对 Cr( VI) 和总铬的去除率分别为83.50%、77.17%。随着 Cr( VI) 初始浓度的升高,纳米 FeS 对 Cr( VI) 和总铬的单位去除量逐渐增大。在 Cr( VI) 初始浓度为 300 mg/L 时, Cr( VI) 和总铬的单位去除量可达 486.65 和 383.55 mg/g。

### 参考文献:

- [1] 秋军贞, 江 富, 朱志涛, 等. Fe~0 协同生物麦饭石的 PRB 系统井下原位处理煤矿酸性废水[J]. 环境工程学报, 2014,8(12):5111-5116.
- [2] 马 尧, 胡宝群, 孙占学. 矿山酸性废水治理的研究综述 [J]. 矿业工程, 2006, 4(3):55-57.
- [3] 蒋丽, 谌建宇, 李小明, 等. 粉煤灰陶粒对废水中磷酸盐的吸附试验研究[J]. 环境科学学报, 2011,31(7): 1413-1420.
- [4] 张双杰, 邢宝林, 黄光许, 等. 核桃壳水热炭对六价铬的吸附特性[J]. 化工进展, 2016, 35(3):950-956.
- [5] 周 栋, 高 娜, 高 乐. 工业含铬废水处理技术研究进展 [J]. 中国冶金, 2017,27(1):2-6.
- [6] KOÇBERBER N, DÖNMEZ G. Chromium (VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewater [J]. Bioresource Technology, 2007,98(11):2178 2183.
- [7] 余思伍,牧灏,李军卫,等. 白云石分离环境样品中的六价辂与三价辂[J]. 环境科学学报,2018,38(5):1885-1892.
- [8] 赵玉华, 魏志宇, 王成雨, 等. 化学还原法处理 Cr( VI) 废水沉淀及过滤效能[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2009,25(4):737-740.
- [9] 张云.新型螯合吸附剂的制备及其对重金属微污染废水的净化处理研究[D]. 兰州:兰州大学,2011.
- [10] 郭雪娥, 罗建中, 何 潇, 等. 电解/超声强化铁炭法处理饮用水源中的 Cr( VI) [J]. 环境工程学报, 2017,11 (4):2150-2156.
- [11] 闵 敏. 超声波对硝酸改性活性炭吸附 Cr( VI)的影响 [J]. 化学与生物工程, 2012, 29(1):81-84.
- [12] 姚书恒,姜小祥,沈德魁,等. 稻壳活性炭对 Cr(VI) 离子吸附过程的机理[J]. 东南大学学报(自然科学版),2015,45(3):515-520.

- [13] 黄 婕, 李 超, 杨俊和. 纳滤膜处理含铬废水溶液的研究[J]. 化学工程, 2013,41(5):64-68.
- [14] 王留锁. 纳米材料处理工业废水的研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2019,39(9):14-17.
- [15] 狄军贞,郭俊杰,董艳荣,等. 超声波强化生物麦饭石 固定化颗粒处理 AMD 试验[J]. 非金属矿,2019,42 (4):90-92.
- [16] 国家环境保护局. 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼 分光光度法: GB 7467 87[S]. 北京: 标准出版社, 1987.
- [17] 刘亚琴,谢 菁,刘宁宇,等.基于沸石循环的倒置 A/O 工艺对市政污水脱氮效果试验研究[J]. 安全与环境工程,2018,25(6);42-47.
- [18] 徐锁平, 朱广军. 超声波 均匀沉淀法制备纳米氧化 铁[J]. 涂料工业, 2005, 35(2):31 33 + 63.
- [19] LUO P, NIEH T G, SCHWARTZ A J, et al. Surface characterization of nanostructured metal and ceramic particles [J]. Materials Science and Engineering: A, 1995, 204(1-2):59-64.
- [20] LIU Yuanyuan, XIAO Wenyan, WANG Jiajia, et al. Optimized synthesis of FeS nanoparticles with a high Cr(VI) removal capability [J]. Journal of Nanomaterials, 2016 (4):1-9.
- [21] 李冬丽, 张国平, 马超, 等. 化学合成硫化亚铁(FeS) 对三价锑的吸附作用研究[J]. 地球与环境, 2019,47 (5):738-744.
- [22] SKYLLBERG U, DROTT A. Competition between disordered iron sulfide and natural organic matter associated thiols for mercury( II ) An EXAFS study[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (4): 1254 1259.
- [23] 肖文燕. FeS 和 Fe/FeS 颗粒的制备、表征及用于水中 Cr( VI ) 去除的试验研究 [D]. 重庆:重庆大学, 2016.
- [24] 谢翼飞,李旭东,李福德. 生物硫铁纳米材料特性分析及其处理高浓度含铬废水研究[J]. 环境科学, 2009,30(4):1060-1065.
- [25] 赵玉华, 王成雨, 李洋洋, 等. 硫化亚铁处理含 Cr (VI) 废水试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2008,24(6):1043-1045+1050.
- [26] 陆红佳,文红丽,刘雄.超声波辅助酸法制备纳米薯 渣纤维素的工艺研究[J].中国粮油学报,2012,27 (4):96-100.
- [27] 石俊仙,鲁安怀,陈 洁. 天然黄铁矿除 Cr(VI)中 Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 物相的发现[J]. 岩石矿物学杂志,2005,24 (6);539-542.