

# 撞击流-旋转填料床 (IS-RPB) 制备纳米硫化亚铁的研究

何旺, 栗秀萍\*, 刘有智, 于洋

(超重力化工过程山西省重点实验室, 中北大学, 山西太原 030051)

**摘要:**为解决传统间歇式搅拌反应釜制备硫化亚铁产物粒径大、分布不均匀和重复性差的问题,以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原料,在超重力反应器(撞击流-旋转填料床)中成功连续制备了粒径小且均一的硫化亚铁纳米粒子。利用扫描电镜、X射线衍射和激光粒度仪等方法对样品的粒径分布和形貌结构进行表征,考察了反应物初始浓度、超重力因子和撞击初速对硫化亚铁粒径的影响。结果表明,随着反应物初始浓度、超重力因子以及撞击初速的增大,硫化亚铁的粒径先减小后增大,粒径分布逐渐变均匀。最佳制备工艺条件为:反应物初始浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ ,物料比为  $1:1$ ,超重力因子  $\beta = 239.8$ ,撞击初速  $\mu = 9.43 \text{ m}^3/\text{s}$ 。在此条件下制备的硫化亚铁纯度较高且粒径分布均匀,中位粒径  $D_{50}$  为  $87 \text{ nm}$ ,90%的硫化亚铁颗粒在  $150 \text{ nm}$  以下,对铬(VI)离子有较强的吸附能力,最大吸附量为  $196.85 \text{ mg/g}$ 。

**关键词:**超重力反应器;撞击流-旋转填料床;硫化亚铁纳米粒子;粒度分布;吸附

中图分类号:TQ138.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0167-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.035

## Preparation of ferrous sulfide nanoparticles in impinging stream-rotating packed bed

HE Wang, LI Xiu-ping\*, LIU You-zhi, YU Yang

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Using  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  as raw materials, small and uniform particles of ferrous sulfide nanoparticles are successfully prepared continuously in a high-gravity reactor (impinging stream-rotating packed bed), which has effectively solved the problems of poor repeatability between batches large particle size and uneven size-distribution of the product prepared by traditional batch stirred reactor. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and laser particle size analyzer are employed to characterize and analyze the particle size distribution and morphological structure of the samples. Effects of the initial concentration of reactants, high-gravity factor and impact muzzle velocity on the particle size of ferrous sulfide are mainly investigated. Research results show that with the increase of the initial concentration of reactants, the high-gravity factor and the impact muzzle velocity, the particle size of ferrous sulfide firstly decreases and then increases, and the particle size distribution becomes narrow gradually. The optimized preparation conditions are as follows; the initial concentration of reactants is  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , the material ratio is  $1:1$ , the high-gravity factor  $\beta = 65.3$ , and the impact muzzle velocity  $\mu = 9.43 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ferrous sulfide prepared under these conditions has a high purity and a narrow particle size distribution, with a median diameter  $D_{50}$  of  $87 \text{ nm}$ , and 90% of ferrous sulfide particles have a size below  $150 \text{ nm}$ . It has a strong adsorption capacity for chromium (VI), and the maximum adsorption capacity can reach  $196.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Key words:** high-gravity reactor; impinging stream-rotating packed bed; ferrous sulfide nanoparticles; particle size distribution; adsorption

重金属广泛存在于电镀、采矿、冶炼、制革及金属加工等工业过程<sup>[1-2]</sup>,土壤、水源的重金属污染作为全球性问题已日益凸显。处理重金属废水的常用技术有吸附法、还原法、离子交换法、膜分离、电解法及生物法等。其中,纳米 FeS 具有比表面积大、还原性强、吸附性能好等优势<sup>[3]</sup>,对多种污染物如

TCE<sup>[4]</sup>、硝基苯<sup>[5]</sup>、三氯乙酸<sup>[6]</sup>和重金属<sup>[7]</sup>都有很高的去除活性。FeS 制备方法主要有共沉淀法<sup>[8]</sup>、高能机械研磨法<sup>[9]</sup>、微乳液法<sup>[10]</sup>、水热/溶剂热合成法<sup>[11]</sup>以及生物合成法<sup>[12]</sup>等。Chin 等<sup>[9]</sup>通过机械化学过程制备出 FeS,但用该方法制得的 FeS 粒径较大、易形变破碎、大小不均一、有强烈的聚集趋向。

收稿日期:2020-12-08;修回日期:2021-02-01

基金项目:山西省自然科学基金(201901D111136)

作者简介:何旺(1997-),男,硕士研究生,研究方向为化学工程与技术,Mrhewang@163.com;栗秀萍(1972-),女,博士,教授,研究方向为超重力化工过程强化,通讯联系人,lpzhongxin@126.com。

Chen<sup>[10]</sup>、Min<sup>[11]</sup>等通过微乳液法及水热/溶剂热合成法制备的产品纯度高、粒径均匀、分散性好、晶型可控,但生产成本低、对设备和反应条件要求高。共沉淀法具有反应机理简单、成本较低、原料廉价易得等优点而广泛被应用。但该方法多在传统搅拌式反应器中进行,存在操作步骤繁琐、条件苛刻、反应物混合不均匀等缺点,易出现纳米粒子粒径分布不均匀、重复性差等问题。

为了强化液-液传递过程和液体的微观混合效果,中北大学刘有智教授提出撞击流耦合旋转填料床技术(Impinging Stream-Rotating Packed Bed,简称IS-RPB)。通常,反应液通过喷嘴获得一定的初速形成两股射流相向撞击成为扇形雾面从而使初次混合得到强化,撞击雾面沿径向进入旋转填料床,混合较弱的雾面边缘在旋转填料床强大的离心力作用下进一步混合,巨大的剪切力使液体撕裂成细小的液体微元,颗粒的成核和生长都在均匀的微观环境中,可以有效防止局部的过饱和度低的情形,有助于形成粒径小且分布均匀的纳米粒子。目前,撞击流-旋转填料床已被广泛应用于CaCO<sub>3</sub><sup>[13]</sup>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[14]</sup>、ZnS<sup>[15]</sup>、BaTiO<sub>3</sub><sup>[16]</sup>等纳米粉体的制备。

笔者以FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O为原料,在表面活性剂的存在下,采用IS-RPB反应器并结合反应沉淀法制备出粒径小且分布均一的纳米FeS颗粒,考察了反应物初始浓度、超重力因子和撞击初速等因素对产品粒径的影响,并将所制备FeS应用于重金属Cr的去除,研究其吸附性能。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与试剂

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 国药集团化学试剂有限公司生产;Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O、无水乙醇,天津市光复精细化工研究所生产;以上试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

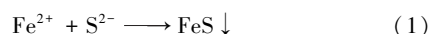
### 1.2 实验设备与分析仪器

IS-RPB,实验室自制;SHA-C型水浴恒温振荡器,常州荣华仪器制造有限公司生产;D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司生产;FEI-Quanta 200F型扫描电镜(SEM),荷兰FEI公司生产;Zetasizer Nano ZS型动态光散射仪(DLS,)英国Malvern公司生产;ICP-Qa型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),美国Thermo Fisher公司生产。

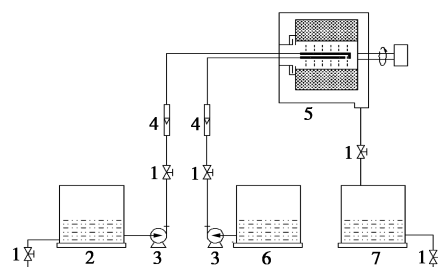
## 1.3 实验方法

### 1.3.1 FeS 纳米颗粒的制备

以FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O为原料制备FeS纳米颗粒,其反应式为:



其制备工艺流程如图1所示,将配制好的FeSO<sub>4</sub>溶液和Na<sub>2</sub>S溶液分别加入储液槽2、储液槽6中,开启离心泵将液体经流量计打入撞击流-旋转填料床中,原料液经液体分布器相向撞击成扇形雾面,初次混合,混合较弱的雾面边缘进入旋转填料床,液体在离心力的作用下在填料中反复聚并、分散后被甩到外壳上,重力作用下流入储液槽7中。反应过程在氮气氛围下进行,反应结束后,用去离子水和无水乙醇反复洗涤至中性,真空冷冻干燥得到FeS颗粒。



1—阀门;2、6、7—储液槽;3—离心泵;4—液体流量计;  
5—撞击流-旋转填料床

图1 纳米硫化亚铁制备装置

### 1.3.2 重金属离子的吸附实验

配制等梯度质量浓度(10~80 mg/L)的Cr(VI)水溶液,用HNO<sub>3</sub>调节pH到6.0。分别取200 mL于250 mL锥形瓶中,加入40 mg FeS纳米颗粒。将锥形瓶置于25℃恒温水浴振荡器中,200 r/min振荡12 h,达到吸附平衡后,用ICP-MS测定溶液中Cr的浓度。计算FeS对Cr(VI)的平衡吸附容量 $q_e$  (mg/g):

$$q_e = [V(C_0 - C_e)]/m \quad (2)$$

其中: $C_0$ 和 $C_e$ 分别为Cr(VI)初始质量浓度和平衡质量浓度,mg/L; $V$ 溶液体积,mL; $m$ 为FeS质量,g。

绘制FeS对Cr(VI)的吸附等温线,用不同的模型进行拟合,计算其最大吸附容量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物初始浓度 $c$ 对粒径的影响

反应物的初始浓度对FeS的晶粒尺寸具有很大的影响。FeS的粒径随着反应物初始浓度的变化趋势与反应体系的过饱和程度密切相关,反应体系的过饱和度随反应物初始浓度的增加而增大,在化学

计量比 $[c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{S}^{2-})]$ 为1:1、超重力因子 $\beta$ 为160、撞击初速 $\mu$ 为6.29 m/s的条件下, $\text{Fe}^{2+}$ 初始浓度与FeS的粒径分布的关系如图2所示。由图2中可以看出,当反应物初始浓度过低时,溶液的过饱和度小,不利于新的晶核形成,当 $\text{Fe}^{2+}$ 初始浓度增大到一定程度时,溶液的过饱和度增加,成核推动力增大,晶核形成的速率加快,且以晶核形成为主,得到的晶核粒径小且分布范围窄<sup>[17]</sup>;当 $\text{Fe}^{2+}$ 初始浓度过大时,溶液过饱和度也随之增大,晶核形成速率与晶体生长速率同时增大,得到大量细小晶核的同时表面能也增大,极易团聚成大颗粒,从而使得到的FeS粒径分布变宽。综合考虑,最佳初始浓度 $c(\text{Fe}^{2+})$ 为0.1 mol/L。

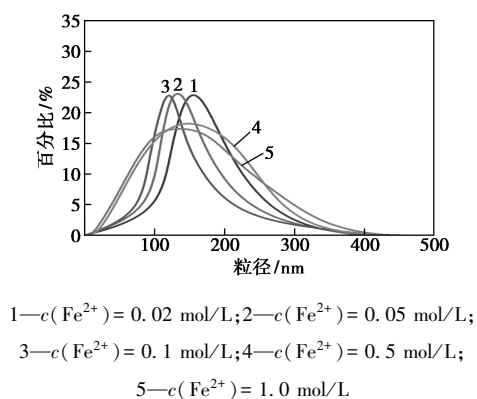


图2 不同 $\text{Fe}^{2+}$ 初始浓度下硫化亚铁的粒径分布

## 2.2 超重力因子 $\beta$ 对粒径的影响

FeS的沉淀过程属于快速反应,调节IS-RPB的转速和液体流量是实现强化微观混合从而达到控制粒径大小及分布的有效途径。为表述方便,通常用超重力因子 $\beta$ 来描述超重力场的强度<sup>[18]</sup>,取半径为 $dr$ 的微元填料球超重力因子的面积平均值 $\bar{\beta}$ :

$$\bar{\beta} = \left( \int_{r_1}^{r_2} \beta \cdot 2\pi r dr \right) / \left( \int_{r_1}^{r_2} 2\pi r dr \right) = [2\omega^2(r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2)] / [3(r_1 + r_2)g] \quad (3)$$

式中: $g$ 为重力加速度; $\omega$ 为转子旋转的角速度,1/s; $r$ 为旋转填料床转子的半径,m。

实验所用IS-RPB为超重力化工工程技术研究中心自制,填料为不锈钢丝网填料,填料外径 $r_1$ 为195 mm,内径 $r_2$ 为90 mm,采用的转速与超重力因子的对照表如表1所示。

表1 转速与超重力因子对照表

转速/(r·min <sup>-1</sup> )	600	800	1000	1200	1400	1600
超重力因子( $\beta$ )	59.9	106.56	166.5	239.8	326.3	426.2

固定液体流量为60 L/h、反应物初始浓度为

0.1 mol/L、物料比为1:1,调节IS-RPB的转速,考察超重力因子对FeS粒径的影响,并利用动态光散射仪对其进行测量,结果如图3所示。由图3中可以看出,随着超重力因子的增加,FeS的粒径逐渐减小,这是因为在较高的转速下,填料对液体的剪切力变大,形成的液体微元也变得更小,同时液体微元也能够更快地凝并再分散,极大地强化了物料间的微观混合,使得沉淀反应在更均匀、更加过饱和的环境中进行。而且转速的增大使得产物在填料中的停留时间缩短,生长时间也随之减少,有助于生成粒径小且分布均匀的FeS颗粒,但当超重力因子达到239.8及以上时,FeS颗粒的中值粒径反而变大且粒径分布也变宽,这是生成的FeS颗粒过小,表面能变得极大,团聚情况较低转速下变得更加剧烈。综合考虑其粒径大小和分布,采用超重力因子 $\beta = 239.8$ 最为合适。

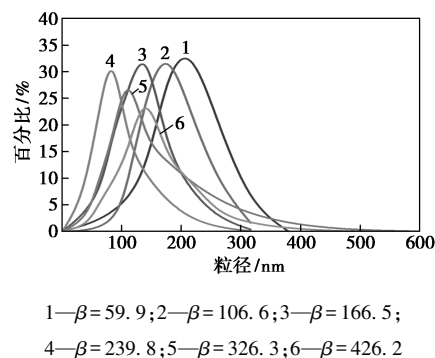


图3 不同超重力因子下硫化亚铁的粒径分布图

## 2.3 撞击初速 $\mu$ 对粒径的影响

IS-RPB是撞击流反应装置和旋转填料床的耦合设备,撞击初速 $\mu$ 也是影响其混合效果的另一个主要参数,撞击初速 $\mu$ 是两股液体离开喷嘴时的流速,可以通过改变液体初始流量和控制喷嘴直径来调节,其计算式为:

$$\mu = 4V/\pi d^2 \quad (4)$$

式中: $d$ 为喷嘴直径,m; $V$ 为液体流量,m<sup>3</sup>/s。

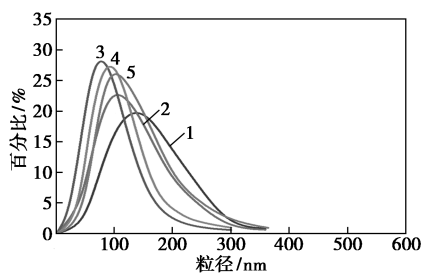
实验过程中选取的液体流量与撞击初速的对照表如表2所示。

表2 液体流量与撞击初速的对照表

液体流量/(L·h <sup>-1</sup> )	30	40	60	70	80
撞击初速/(m·s <sup>-1</sup> )	4.72	6.29	9.43	11.00	12.56

在超重力因子 $\beta$ 为239.8、反应物初始浓度为0.1 mol/L、物料比为1:1,调节IS-RPB的液体流量,考察撞击初速对FeS粒径的影响,并利用动态光

散射仪对其进行测量,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在液体流量较低时,FeS 粒径分布不够均匀,这是因为液体流量的大小决定了液体从液体分布器出口喷出的初速度和动能的大小,流量越小,撞击初速和出口动能越小,两股反应液的撞击不够剧烈,初次混合效果不好,导致产物均匀度不够好;但随着撞击初速达到 9.43 m/s,粒径分布达到最佳,但撞击初速的继续增大,粒径分布并没有变得更好,而是略微变差,这是因为液体分布器呈现“满喷”状态,此时液体流量不再成为影响产物粒径分布的因素,但大流量下必然使得单位体积内填料剪切形成的液体微元增大或增多,碰撞概率增加,导致液体微元分布紧凑,出现大颗粒或团聚现象。因此最佳液体流量为 60 L/h,此时撞击初速为 9.43 m/s。从图 4 中曲线 3 可以看到,该条件下制备的 FeS 粒径分布窄,且中粒径  $D_{50}$  为 87 nm,90% 的 FeS 颗粒在 150 nm 以下。



1— $\mu=4.72$  m/s; 2— $\mu=6.29$  m/s; 3— $\mu=9.43$  m/s;  
4— $\mu=11.00$  m/s; 5— $\mu=12.56$  m/s

图 4 不同撞击初速下硫化亚铁的粒径分布图

## 2.4 样品的表征

反应物初始浓度为 0.1 mol/L、物料比为 1:1、超重力因子  $\beta=239.8$ 、撞击初速  $\mu=9.43$  m/s 的最佳条件下制备的样品进行 SEM 表征,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,其表面凹凸不平、粗糙多孔,弯曲且有褶皱,这与 Coles 等<sup>[19]</sup>、Dorotyya 等<sup>[20]</sup>观察到的形貌基本相似,孔隙及褶皱的存在大大增加了 FeS 的比表面积,提供了更多的反应活性位点。

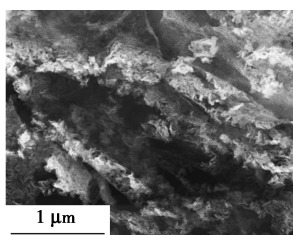


图 5 硫化亚铁的 SEM 图

样品的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 中可以

看出,在  $2\theta$  为 29.92、30.38、33.66、43.15、53.12° 处均出现明显的特征衍射峰,依据标准卡片 (PDF#37-0477) 对比,分别对应 FeS 四方硫铁矿的 (110)、(004)、(112)、(114) 及 (300) 晶面,衍射峰非常的尖锐,说明 FeS 晶体的结晶度较好。

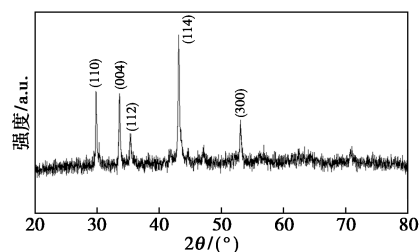


图 6 硫化亚铁的 XRD 图

## 2.5 FeS 对 Cr(VI) 的吸附性能

利用最佳工艺条件下制备的 FeS 处理 Cr(VI) 的水溶液,其吸附等温线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增加,FeS 的吸附容量逐渐增加后趋于饱和。

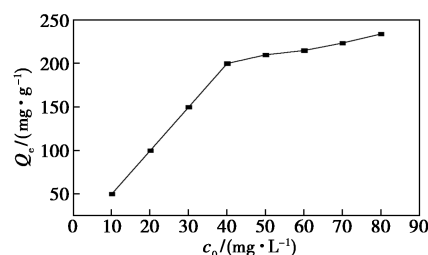


图 7 不同质量浓度下 FeS 对 Cr(VI) 的吸附容量

注:FeS 质量浓度为 0.6 g/L,吸附时间为 12 h,初始 pH = (6.0±0.1),温度为 25℃。

利用 Langmuir 等温吸附模型  $C_e/q_e = C_e/q_m + (K_L q_m)^{-1}$  和 Freundlich 等温吸附模型  $\ln q_e = \ln K_F + (\ln C_e)/n$  对数据进行拟合,其中  $K_L$  和  $q_m$  为 Langmuir 吸附模型的参数,分别为吸附平衡常数 (L/mg) 和最大吸附容量 (mg/g);  $K_F$  和  $n$  为 Freundlich 吸附模型的参数,分别是吸附容量 (mg/g) 和吸附强度。FeS 对 Cr(VI) 的吸附模型参数如表 3 所示。由表 3 中相关性指数可以看出,相对于 Freundlich 模型,Langmuir 等温吸附模型更适合拟合 FeS 对 Cr(VI) 的吸附 ( $R^2=0.997$ ),且 FeS 对 Cr(VI) 的吸附为单层优惠吸附 ( $n>1$ ),计算其最大吸附容量为 196.85 mg/g,大于许多近期研究出的铬吸附材料,如氧化铁改性秸秆炭 (30.96 mg/g)<sup>[21]</sup>、氨基功能化处理后的酒糟 (150.45 mg/g)<sup>[22]</sup>、聚苯胺及磁性聚苯胺稳定化的  $Fe_3O_4$  复合微球 (29.50 mg/g)<sup>[23]</sup> 和双表面活性剂修饰下纳米零价铁 (183.1 mg/g)<sup>[24]</sup> 等。

表3 FeS对Cr(VI)的吸附模型参数

吸附剂	Langmuir 模型		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$
FeS	2.42	196.85	0.997
吸附剂	Freundlich 模型		
	$n$	$K_F/(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$
FeS	19.00	162.37	0.946

### 3 结论

采用撞击流-旋转填料床并结合均相沉淀法连续制备纳米 FeS 颗粒,考察了超重力因子和撞击初速对 FeS 颗粒粒径的影响,得到了 FeS 颗粒的最佳制备工艺条件,得出以下结论:

(1)随着反应物初始浓度、超重力因子和撞击初速的增加,FeS 颗粒粒径先增大后减小。

(2)IS-RPB 制备 FeS 颗粒的最佳工艺条件:反应物初始浓度为 0.1 mol/L、反应物浓度比  $[c(Fe^{2+}):c(S^{2-})]$  为 1:1、超重力因子  $\beta=239.8 \mu=9.43 m^3/s$ 。

(3)最佳条件下制备的 FeS 颗粒粒径小且分布均匀,其中位粒径  $D_{50}$  为 87 nm,且 90% 的 FeS 颗粒在 150 nm 以下。

(4)最佳条件下制备的 FeS 对铬(VI)有着良好的吸附能力,最大吸附量为 196.85 mg/g。

### 参考文献

- [1] Ali H, Khan E. Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health[J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2019, 25(5-6):1353-1376.
- [2] 张越. FeS 流化床处理电镀废水的试验研究[J]. 山西化工, 2016, 36(5):133-133.
- [3] Pasinszki T, Krebsz M, Chand D, et al. Carbon microspheres decorated with ferrous sulfide nanoparticles for mercury(II) removal from water[J]. Journal of Materials Ence, 2020, 55(4):1425-1435.
- [4] Amir A, Lee W. Enhanced reductive dechlorination of tetrachloroethene during reduction of cobalamin(III) by nano-mackinawite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 235-236(OCT.15):359-366.
- [5] 王夏琳,李睿华.利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究[J].环境科学,2012,33(12):4346-4351.
- [6] Choi Jeongyun, Choi Kyunghoon, Lee Woojin. Effects of transition metal and sulfide on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride and 1,1,1-trichloroethane by FeS[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3):1151-1158.
- [7] 王俊伟,杜俊逸,桂梦瑶,等.氧化环境中 FeS 修复重金属的稳定性变化与机制[J].环境科学学报,2020,40(2):563-573.
- [8] Xiong Z, He F, Zhao D, et al. Immobilization of mercury investigation of the uptake of arsenite from solution by synthetic mackinawite[J]. Water Res, 2019, 43(20):5171-5179.
- [9] Chin P P, Ding J, Yi J B, et al. Synthesis of FeS<sub>2</sub> and FeS nanoparticles by high-energy mechanical milling and mechanochemical processing[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2005, 390(1-2):255-260.
- [10] Chen L, Shang Y, Liu H, et al. Synthesis of CuS nanocrystal in cationic gemini surfactant W/O microemulsion[J]. Materials and Design, 2010, 31(4):1661-1665.
- [11] Min Y L, Chen Y C, Zhao Y G. A small biomolecule-assisted synthesis of iron sulfide nanostructures and magnetic properties[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(2):451-455.
- [12] Zhou C, Vannela R, Hayes K F, et al. Effect of growth conditions on microbial activity and iron-sulfide production by Desulfovibrio vulgaris[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 272(15):28-35.
- [13] 黎声鹏,李立硕,王剑南,等.超重力场中球形碳酸钙的制备及其机理研究[J].高校化学工程学报,2020,34(2):98-105.
- [14] Liu Youzhi, Gui Sheng, et al. Continuous preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using impinging stream-rotating packed bed reactor and magnetic property thereof[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics, 2016, 662:497-504.
- [15] Chen J F, Shao L. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost[J]. China Particulateology, 2003, (1):64-69.
- [16] A Z G S, A J F C, B J Y. Preparation and characterizations of uniform nanosized BaTiO<sub>3</sub> crystallites by the high-gravity reactive precipitation method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(1-2):325-335.
- [17] 申红艳,刘有智,朱芝敏.超重力反应器制备纳米氢氧化镁的实验研究[J].无机盐工业,2019,51(4):20-24,37.
- [18] 刘有智.超重力化工过程与技术[M].北京:国防工业出版社,2009:3.
- [19] Coles C A, Rao S R, Yong R N. Lead and cadmium interactions with mackinawite; Retention mechanisms and the role of pH[J]. Environmental Ence & Technology, 2000, 34(6):996-1000.
- [20] Dorottya Csákberényi-Malasics, Rodriguez-Blanco J D, Viktória Kovács Kis, et al. Structural properties and transformations of precipitated FeS[J]. Chemical Geology, 2012, 294-295:249-258.
- [21] 李际会,王鹏,庄克章,等.氧化铁改性秸秆炭吸附铬(VI)性能研究[J].农业环境科学学报,2019,38(8):1991-2001.
- [22] 党伟,王莉莉,张婷婷.氨化酒糟吸附剂去除电镀废水中六价铬研究[J].环境工程技术学报,2020,10(1):79-84.
- [23] 文锐,孙永华,李崇瑛.聚苯胺及磁性聚苯胺/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合微球吸附铬(VI)的研究[J].化学研究与应用,2016,28(9):1237-1242.
- [24] 李靖,范明杰,刘翔,等.双表面活性剂修饰下纳米零价铁对水中 Cr(IV) 污染去除研究[J].环境科学学报,2019,39(10):3402-3409. ■