

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

谢翼飞^{1,2}, 李旭东^{1*}, 李福德¹

(1. 中国科学院成都生物研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 研究了硫酸盐还原菌(SRB)生成的生物硫铁纳米材料(纳米硫铁)的特性及其在高浓度含铬废水处理中的应用. 采用透射电镜(TEM)、X-射线衍射(XRD)和 X-射线光电子能谱(XPS)等测试方法对纳米硫铁特性进行分析, 考察了 pH、温度、投加量对纳米硫铁处理高浓度含铬废水影响, 并与传统含铬废水处理方法进行了效果比较. 结果表明, 纳米硫铁材料粒径长为 45 ~ 80 nm, 长宽比 10 ~ 15, 其铁硫原子比为 1.07 ~ 1.11, 主要组分为无定形态硫化亚铁(amorphous FeS)和四方硫铁矿(mackinawite). 反应体系 pH、温度、投加量是影响纳米硫铁去除 Cr(VI)的主要因子, pH 越低, 温度越高, 纳米硫铁投加量越大, 对 Cr(VI)的去除速率越快. 其中 pH 值对 Cr(VI)的去除影响最大, 在 pH = 3、25℃、纳米硫铁与 Cr(VI)摩尔比为 1.17/1 时, 10 min 即可使 Cr(VI)浓度 0.03 mol/L 的废水达标排放. 此外, 纳米硫铁较市售分析纯硫化亚铁具有处理时间短、投加量少等优点; 较传统生物处理(SRB 法)具有污泥量少和出水 COD 低等优点.

关键词: 纳米硫铁; 硫酸盐还原菌; 六价铬; 废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1060-06

Property Analysis of Nanosized Iron Sulfide Produced by Sulfate Reducing Bacteria and Its Application in the Treatment of Wastewater Containing High Concentration of Cr(VI)

XIE Yi-fei^{1,2}, LI Xu-dong¹, LI Fu-de¹

(1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The properties of novel nanosized iron sulphide produced by sulfate reducing bacteria(SRB) and its application to the removal of Cr(VI) from wastewater were studied. The structural properties were examined by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The influences of pH, temperature and dosage on removal of Cr(VI) from wastewater by nanosized iron sulphide were investigated, and the effect comparison of nanosized iron sulphide and other traditional wastewater treatment was also evaluated. TEM result shows that the length of the nanosized iron sulphide is approximately 45-80 nm, and the ratio of length to width is 10-15. XPS and XRD results indicate that the Fe/S is 1.07-1.11, and the main composition of nanosized iron sulphide is amorphous FeS and mackinawite. While in treating wastewater containing Cr(VI), pH, temperature and dosage of nanosized iron sulphide are the main factors to control the reaction. The Cr(VI) reduction rate increases with decrease of pH and increase of dosage and temperature. Among these factors, pH is the most significant influence factor. At 25℃, pH 3, when the mole ratio of nanosized iron sulphide to chromium(VI) reaches 1.17/1, wastewater containing Cr(VI) 0.03 mol/L can be treated to meet the discharge standard within 10 min. Moreover, in treating wastewater containing Cr(VI), compared with commercial iron sulfide(AR.), nanosized iron sulphide has advantages of low dosage and short treatment time, and compared to conventional biological treatment by SRB, nanosized iron sulphide has advantages of low effluent COD and small amount of sludge.

Key words: nanosized iron sulphide; sulfate reducing bacteria; Cr(VI); wastewater

重金属铬是我国环境优先控制污染物之一, 其中 Cr(VI) 离子毒性强, 比 Cr(III) 离子高出 100 倍^[1], 对人体及其它生物具有强烈的“三致”效应. 在重金属污染种类中, 铬污染的普遍性排在第 2 位, 仅次于铅. 因此, 对含铬废水, 尤其是高浓度含铬废水的处理, 已成为铬生产和应用工业中一个必须要解决的环境问题. 高浓度含铬废水主要来源于铬盐工业、钒工业和冶金冷轧工序中, 其 Cr(VI) 浓度达 0.019 ~

0.038 mol/L (约 1 000 ~ 2 000 mg/L). 现阶段应用于含铬废水处理主要有化学法、离子交换法、电解法、活性炭吸附法等技术, 但存在费用较高、易产生二次污

收稿日期: 2008-07-02; 修订日期: 2008-08-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA06A409); 国家科技支撑计划项目(2006BAC02A09); 四川省科技支撑项目(07SG005-001)

作者简介: 谢翼飞(1977 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为重金属废水生物处理及资源化, E-mail: xieyf@cib.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: lixd@cib.ac.cn

染等缺点.因此,多年来人们一直在致力于高效环保型含铬废水处理技术和工艺的研究与开发.生物法显示了突出的优势,其成本低廉,已成为目前研究的热点,其中以吴乾箐等^[2]研究的硫酸盐还原菌(SRB)在生物处理中扮演了突出的角色.近年来研究发现,硫酸盐还原菌能合成生物硫铁纳米材料(简称“纳米硫铁”).其原理主要是硫酸盐还原菌通过利用有机物(如乙酸、乳酸等)将 FeSO_4 中的 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} , S^{2-} 与溶液中的 Fe^{2+} 结合生成硫铁化合物纳米粒子.Watson等^[3,4]研究发现纳米硫铁具有磁性,其磁性吸附作用在低浓度重金属废水处理中效果较好,但是鲜见其有关于高浓度含铬废水处理的报道.而在处理含铬废水中,纳米硫铁作为硫化剂处理含铬废水,主要体现了其氧化还原性.这种纳米硫铁结合了微生物处理和物化处理的优点,其还原性强,比表面积大,而且可以避免微生物处理中还原能力低、易受高浓度 Cr(VI) 毒害、繁殖速度慢等不足,也避免了传统硫化剂处理废水存在硫化物过量引起毒性的缺点.

因此,本试验以SRB复合菌为纳米硫铁生成菌,采用TEM、XRD、XPS等对复合菌生成的纳米硫铁特性进行了分析,研究了温度、pH、投加量等对纳米硫铁处理高浓度含铬废水的影响,并与传统处理方法做了效果比较.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

硫酸盐还原复合菌:由脱硫弧菌(*Desulfovibrio* sp.)、脱硫肠状菌(*Desulfotomaculum* sp.)、脱硫杆菌(*Desulfobacter* sp.)、阴沟肠杆菌(*Enterobacter cloace*)、芽孢杆菌(*Bacillus* sp.) 5株菌组成的复合菌^[5].

复合菌培养基: K_2HPO_4 0.5 g, NH_4Cl 1.0 g, Na_2SO_4 1.0 g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.0 g, 60%乳酸钠溶液 6 mL, 酵母浸汁 6.0 g, 蒸馏水 1 000 mL, 121℃灭菌 20 min. 15 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 预先制成无菌溶液单独加入上述培养基中,调节 pH 至 7.4.

含铬废水:试验配水 Cr(VI) 浓度 0.03 mol/L

试验仪器:722 分光光度计(上海分析仪器总厂)、81-2 型磁力搅拌机(上海司乐)、pH-25 酸度计(上海雷磁)、TDL-5-A 离心机(上海安亭)、Biofuge Stratos 高速冷冻离心机(美国 Thermo 公司)、FD-1B-50 型冷冻干燥机(北京博医康)、DRP-9162 恒温培养箱(上海森信)、JY92-2D 细胞粉碎机(宁波新芝).

1.2 分析方法

六价铬测定采用 GB 7467-87 二苯碳酰二肼分光光度法;硫化物测定采用 HJ/T 60-2000 碘量法;亚铁与总铁测定采用 HJ/T 345-2007 邻菲罗啉分光光度法;硫酸盐测定采用 HJ/T 342-2007 铬酸钡分光光度法.

1.3 试验方法

1.3.1 纳米硫铁制备

将硫酸盐还原复合菌接种至预先灭菌过的培养基中,35℃下静置培养 6~7 d 后即生成纳米硫铁化合物,取培养物离心分离(4 800 r/min, 5 min),去除上清液,沉淀用去离子水清洗 1 次,离心分离(4 800 r/min, 5 min)后底部沉淀即为纳米硫铁粗提物.

1.3.2 纳米硫铁特性分析

(1) 纳米硫铁电镜观察 取纳米硫铁粗提物用去离子水适当稀释,经低频超声分散,滴在铜网上,在氮气保护下干燥,采用透射电镜观察^[4].

(2) 纳米硫铁 X-射线衍射(XRD)分析 取纳米硫铁粗提物用去离子水洗涤 3 次,离心分离(4 800 r/min, 5 min),至上层清液不能检测到亚铁离子和硫酸根,取底部黑色沉淀用细胞粉碎机粉碎 30 min (400 W, 冰浴下,工作 5 s,间歇 15 s),高速冷冻离心(20 000 r/min, 10 min),沉淀用无水乙醇、超声波洗涤 1 次,再次高速冷冻离心分离去除粗提物中杂质,收集沉淀冷冻真空干燥 24 h,即得到生物样纳米硫铁粉末.采用 X-射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司 DX-1000 型)进行分析.

(3) 纳米硫铁组分分析 对真空干燥的纳米硫铁粉末采用化学分析和 X-射线光电子能谱仪(XPS, 英国 Kratos 公司 xsam 800 能谱仪)对铁与硫含量进行分析,确定硫铁原子比和纳米硫铁组分.

1.3.3 纳米硫铁处理高浓度含铬废水试验

(1) pH 对纳米硫铁处理含铬废水影响 取 0.03 mol/L 含铬试验配水 100 mL,投加纳米硫铁 0.003 5 mol(以铁含量计,下同;纳米硫铁与 Cr(VI) 摩尔比约为 1.17/1),25℃,磁力搅拌,采用盐酸和氢氧化钠调节 pH,研究反应体系 pH 在 3~10 范围内对纳米硫铁处理含铬废水的影响.

(2) 温度对纳米硫铁处理含铬废水影响 取 0.03 mol/L 含铬试验配水 100 mL,投加纳米硫铁 0.003 5 mol, pH 5,磁力搅拌,通过调节温度,研究反应体系在 5、15、25、35℃下对纳米硫铁处理含铬废水的影响.

(3) 投加量对纳米硫铁处理含铬废水影响 取 0.03 mol/L 含铬试验配水 100 mL, 25℃, pH 5, 反应 10

min,磁力搅拌,纳米硫铁投加量 0.001 ~ 0.005 mol,研究投加量对纳米硫铁处理含铬废水的影响.

(4) 与传统含铬废水处理方法效果比较 ①与市售分析纯硫化亚铁除铬比较试验:取 0.03 mol/L 含铬试验配水 100 mL,投加纳米硫铁粗提物和分析纯硫化亚铁粉末(200 目)0.003 5 mol,振荡反应,研究不同 pH 条件下对Cr(VI)的去除率;②与传统生物处理(SRB 法)除铬比较试验:取 0.03 mol/L 含铬试验配水 100 mL,根据培养物中铁含量计算,在 3 个批次 SRB 培养菌液中取含 0.003 5 mol 纳米硫铁的菌液各 2 份,一份制成纳米硫铁粗提物处理含铬废水,另外一份直接用菌液处理含铬废水,比较污泥沉降性能,出水水质、污泥质量(110℃烘干)等指标.

2 结果与讨论

2.1 纳米硫铁特性分析

2.1.1 纳米硫铁 TEM、HRTEM、XRD 分析

图 1 是透射电镜下观察的硫酸盐还原菌细胞,图 2 是高分辨透射电镜下观察的纳米硫铁材料.可以看出,硫酸盐还原菌细胞外裹了一层厚厚的硫铁化合物,纳米硫铁以针状或须状为主,长 45 ~ 80 nm,长宽比 10 ~ 15.

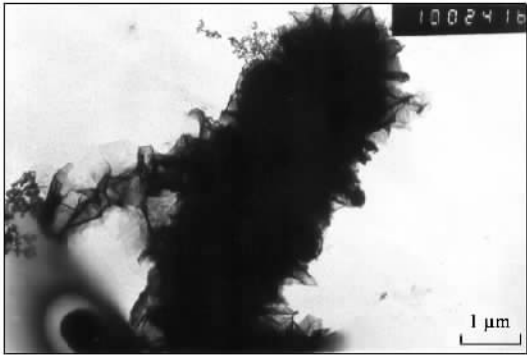


图 1 硫酸盐还原菌细胞 TEM 照片

Fig.1 TEM photograph of sulfate reducing bacteria

图 3 是纳米硫铁的 X-射线衍射图.可以看出,样品主要以无定形态和微晶为主,这与电镜照片相吻合.

2.1.2 纳米硫铁成分分析

表 1 所示为经化学分析的纳米硫铁的铁、硫原子比.可以看出,对 8 个批次的纳米硫铁取样分析结果显示,其铁硫比并不是 1/1,即纳米硫铁并不是以简单的 FeS 存在.表 2 显示了样品的 XPS 能谱分析结果,也验证了其并不是以 FeS 存在,应该是多种硫铁化合物的混合物,其铁硫原子比为 1.07 ~ 1.11.

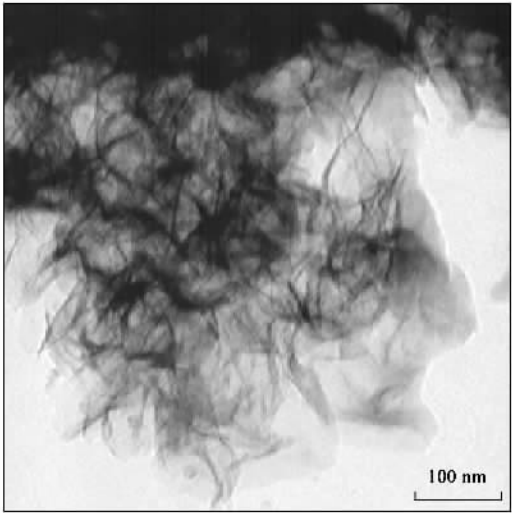


图 2 纳米硫铁的 HRTEM 照片

Fig.2 HRTEM photograph of nanosized iron sulphide

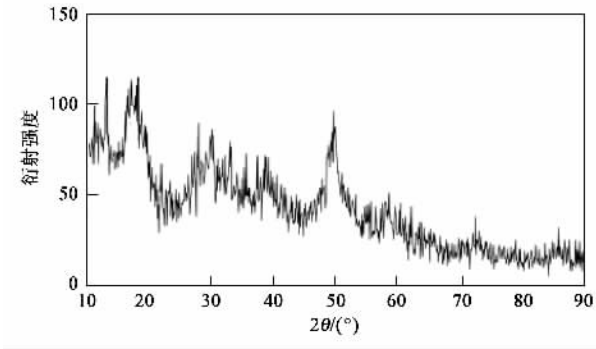


图 3 纳米硫铁的 XRD 图

Fig.3 XRD spectra of nanosized iron sulphide

表 1 纳米硫铁材料铁硫原子比化学分析结果

Table 1 Fe/S ratio of nanosized iron sulphide by chemical analysis									
样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值
Fe/S	1.012	1.124	1.008	1.108	1.035	1.171	1.104	1.025	1.073

表 2 纳米硫铁材料铁硫原子比 XPS 分析结果

Table 2 Fe/S ratio of nanosized iron sulphide by XPS			
样品序号	1	2	平均值
Fe/S	1.079	1.139	1.109

2.1.3 纳米硫铁组分初步分析

研究表明,自然界中硫铁矿物存在多种形态^[6],其中硫铁矿物形成的一种途径是由于微生物作用在土壤和沉积物中形成的.沉积物中发现的硫铁矿物主要形式有:无定形 FeS(amorphous FeS)、细颗粒硫复铁矿(greigite)和四方硫铁矿(mackinawite)的混合

体、四方硫铁矿 $\text{Fe}_{1+\chi}\text{S}$ ($\chi \leq 0.15$)、硫复铁矿 Fe_3S_4 、黄铁矿(pyrite) FeS_2 ^[7]. 其中只有四方硫铁矿铁硫原子比 >1 , 四方硫铁矿中铁硫原子比目前还没有得到精确测定, 文献报道的有 $\text{Fe}_{1.07}\text{S}$ ^[8]、 $\text{Fe}_{1.09-1.15}\text{S}$ ^[9]等, 普遍认为 $\text{Fe}_{1+\chi}\text{S}$ 中 $\chi \leq 0.15$. 从纳米硫铁矿材料的XRD分析结果可以看出, 主要以无定形态和微晶为主, 因此, 初步确定该材料主要以初生成的FeS和四方硫铁矿($\text{Fe}_{1+\chi}\text{S}$)为主. 另外, Benning等^[10]和Wilkin等^[11]研究表明, 无定形FeS在环境中不稳定, 将逐步转化为四方硫铁矿, 进而转变为硫复铁矿, 最终转化为更稳定的黄铁矿, 即硫铁化合物转变形态规律为: 无定形FeS $\rightarrow$ 四方硫铁矿 $\rightarrow$ 硫复铁矿 $\rightarrow$ 黄铁矿, 这一研究也验证了处于初生态的硫铁化合物主要以无定形硫化亚铁和四方硫铁矿为主.

2.2 纳米硫铁矿处理高浓度含铬废水

2.2.1 pH对纳米硫铁矿处理含铬废水的影响

由图4可知, 纳米硫铁矿对Cr(VI)去除效果与废水的pH值关系较为密切, 废水的pH值越小, 对Cr(VI)的去除速率越高; 废水的pH值越大, 对Cr(VI)的去除速率越低. 在pH=3、25℃、纳米硫铁矿与Cr(VI)摩尔比1.17/1时, 10 min即可达标排放. 纳米硫铁矿的主要成分为硫铁化合物, 在酸性溶液中, 纳米硫铁矿会产生溶解反应, 产生较多的 Fe^{2+} 和 S^{2-} ; 酸性介质有利于纳米硫铁矿还原作用的进行. 而在碱性介质条件下仅有少量的 Fe^{2+} 对 Cr^{6+} 起还原作用. 从电化学的角度分析, 在酸性介质处理反应中:

$$\Phi^{\theta}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \Phi^{\theta}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.559 \text{ V}$$

和

$$\Phi^{\theta}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \Phi^{\theta}(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 1.189 \text{ V}$$

分别大于碱性介质中:

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

$$\Phi^{\theta}(\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}^-) - \Phi^{\theta}(\text{S}/\text{S}^{2-}) = 0.36 \text{ V}^{[12]}$$

上述数据表明, 酸性介质更有利于纳米硫铁矿对Cr(VI)的去除作用, 故pH值小对Cr(VI)的去除效果较好.

图5显示了初始反应速率 r_0 同pH之间的关系, 可以看出, 在酸性条件下, 初始还原速率比较高, 一旦pH从中性调至碱性条件, 初始还原速率迅速下降. 这也说明了pH值对反应影响较大.

2.2.2 温度对纳米硫铁矿处理含铬废水的影响

温度对纳米硫铁矿去除Cr(VI)的影响结果如图6. 可以看出, 在pH 5时, 温度对Cr(VI)的去除速率有显著作用, 温度越高, 还原反应越快. 如35℃时只需约20 min可使100 mL、0.03 mol/L的Cr(VI)去除

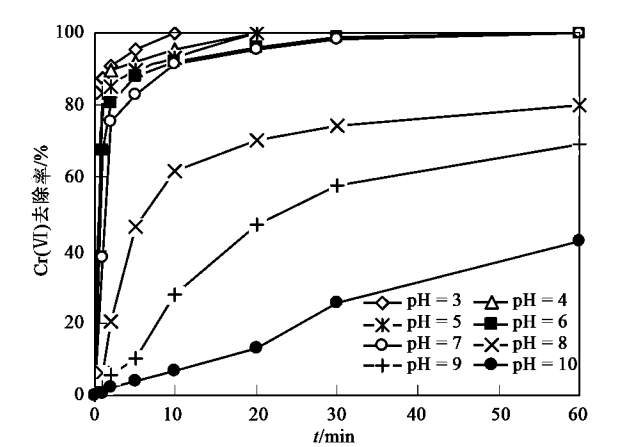


图4 pH值对纳米硫铁矿去除Cr(VI)的影响

Fig.4 Effect of pH value on reducing Cr(VI) by nanosized iron sulphide

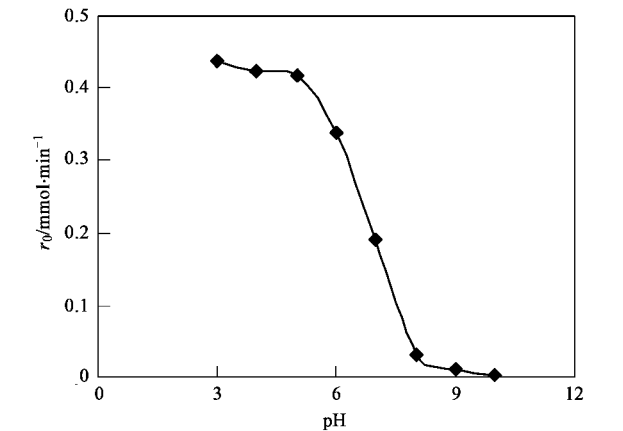


图5 pH值对纳米硫铁矿去除Cr(VI)初始速率的影响

Fig.5 Effect of pH value on initial reduction rate of Cr(VI) by nanosized iron sulphide

完全, 而5℃时所需要的时间延长到30 min, 后者去除所需的时间为前者的1.5倍之多.

2.2.3 投加量对纳米硫铁矿处理含铬废水的影响

如表3所示, 在pH 5、25℃下, 处理100 mL, 含Cr(VI) 0.03 mol/L的废水, 纳米硫铁矿的投加量越大, 反应过程中产生的 Fe^{2+} 和 S^{2-} 就越多, 对Cr(VI)的去除效果就越好.

表3 投加量对纳米硫铁矿去除Cr(VI)的影响

项目	纳米硫铁矿投加量/mol							
	0.001 0	0.002 0	0.002 5	0.003 0	0.003 5	0.004 0	0.005 0	
Cr(VI)去除率/%	43.46	70.12	76.52	87.38	92.85	100.00	100.00	

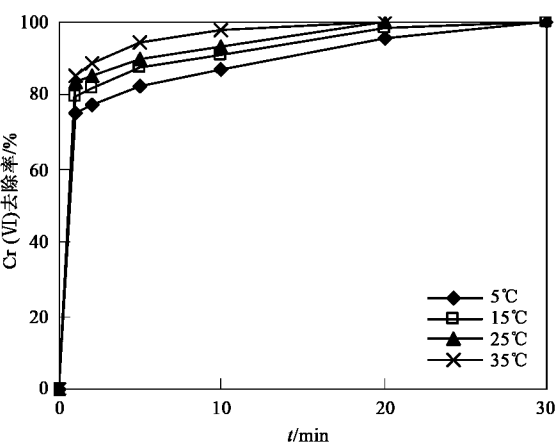


图 6 温度对纳米硫铁去除Cr(VI)的影响

Fig.6 Effect of temperature on reducing Cr(VI) by nanosized iron sulphide

2.2.4 与传统含铬废水处理方法效果比较

(1) 与市售分析纯硫化亚铁除铬比较试验

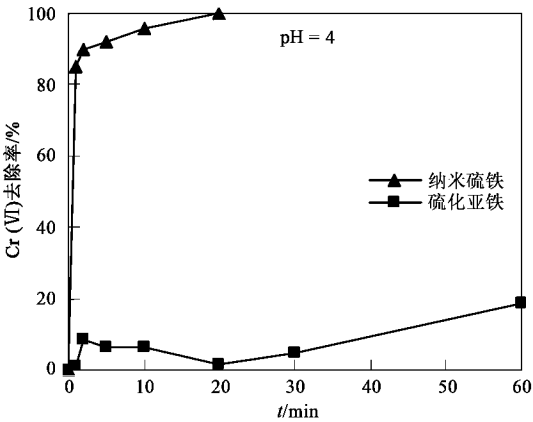
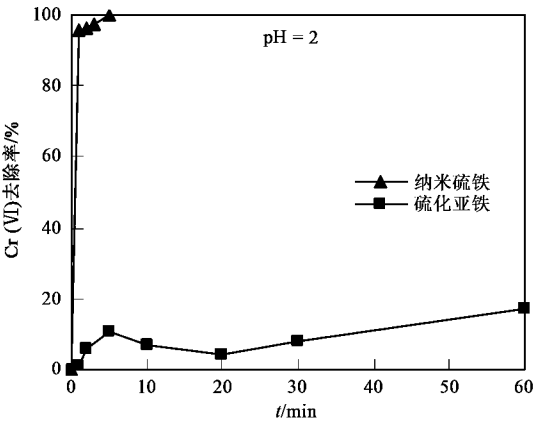


图 7 纳米硫铁与分析纯硫化亚铁除铬效果

Fig.7 Reduction rate of Cr(VI) by nanosized iron sulphide and commercial iron sulfide (AR.)

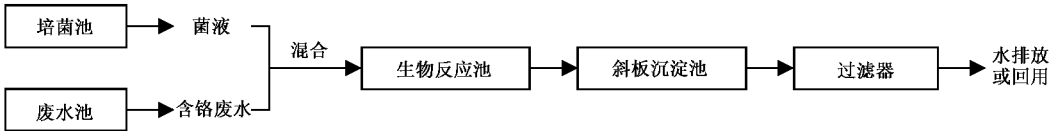


图 8 高浓度含铬废水传统生物处理流程

Fig.8 Bio-treatment process of wastewater containing high concentration of Cr(VI)

使用该方法最大的问题就是由于投加的菌液中含有大量未利用的有机培养基,随菌液投加进入废水中,导致出水 COD 大大增加,增加后续处理成本,该方法与纳米硫铁处理含铬废水的比较试验结果见表 4.

可以看出,2 种方法都能使Cr(VI)达标排放,纳

利用硫铁化合物作为除铬的还原剂已有不少研究^[12-14],其主要机制是 Fe^{2+} 和 S^{2-} 对Cr(VI)的还原,最大问题是反应速率慢,投加量较大^[13],而且需要在较低的酸度下经数 h 或几十 h 内才能完全去除.

图 7 显示了分析纯硫化亚铁与纳米硫铁处理含铬废水中铬去除率随时间变化关系.可以看出,反应 pH 在 2、4 时,分析纯硫化亚铁除铬效率较差.即使反应 pH 在 2 时,其 1 h 的去除率仅为 17.25%,而 pH 在 2 时纳米硫铁仅 5 min 即可完全去除Cr(VI).这充分说明了纳米硫铁因其粒径小,比表面积大,而显示出突出的还原特性,是Cr(VI)良好的还原剂.

(2) 与传统生物处理(SRB 法)除铬比较试验

传统生物处理高浓度含铬废水工程中主要采用硫酸盐还原菌(SRB),在现场设 SRB 培菌池,将培养好含纳米硫铁的菌液按一定的菌废比与废水混合,在生物反应池中与Cr(VI)发生氧化还原反应而达到去除铬的目的^[15],处理工艺见图 8.

米硫铁处理方法较传统生物处理除污泥沉降比(SV_{30})较高外,其余 COD、污泥质量等指标均低于生物处理,因此采用纳米硫铁处理含铬废水在工程应用上是可行的,不仅可以降低后续 COD 处理成本,便于运行管理,更重要的是不用现场培菌,降低基建投资和运行费用,节省占地面积.

表 4 纳米硫铁与传统生物处理含铬废水比较试验结果

Table 4 Effect of treating wastewater containing Cr(Ⅵ) by using nanosized iron sulphide and bio-treatment									
指标		传统生物处理				纳米硫铁			
		1-1	2-1	3-1	平均值	1-2	2-2	3-2	平均值
Cr(Ⅵ)浓度/mol·L ⁻¹	进水	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030
	出水	1.30×10 ⁻⁷	2.61×10 ⁻⁷	1.96×10 ⁻⁷	1.96×10 ⁻⁷	1.30×10 ⁻⁷	1.63×10 ⁻⁷	2.28×10 ⁻⁷	1.74×10 ⁻⁷
COD/mg·L ⁻¹	进水	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
	出水	2 031	2 129	2 354	2 171	45	62	52	53
污泥相关指标	SV ₃₀ /%	23	25	27	25	38	42	40	40
	污泥质量/g	2.25	2.26	2.33	2.28	2.10	2.20	2.12	2.14

3 结论

(1) 生物硫铁纳米材料(纳米硫铁)粒径长为 45 ~80 nm,长宽比 10 ~ 15,其铁硫原子比为 1.07 ~ 1.11,主要组分为无定形态硫化亚铁和四方硫铁矿.

(2) 在处理高浓度含铬废水中,反应体系 pH、温度、投加量是影响纳米硫铁去除Cr(Ⅵ)的主要因子.其中 pH 值对Cr(Ⅵ)的去除影响最大,pH 值越低,对Cr(Ⅵ)的去除速度越快.反应体系温度越高、纳米硫铁投加量越大,对Cr(Ⅵ)去除速度越快.

(3) 与传统处理方法相比,纳米硫铁较市售分析纯硫化亚铁具有去除速度快,处理效率高,投加量少等优点;较传统生物处理(SRB 法)具有污泥量少,出水 COD 低、能保证 COD 达标排放,运行管理方便等优点.

(4) 纳米硫铁在 pH 3 ~ 10 范围内,对Cr(Ⅵ)都能起还原去除作用,尤其在 pH = 3、25℃、纳米硫铁与Cr(Ⅵ)摩尔比为 1.17/1 时,10 min 即可使Cr(Ⅵ)初始浓度 0.03 mol/L 的废水达标排放,使其不仅可以用于常规含铬工业废水的处理,更可用于Cr(Ⅵ)类污染物突发性水污染事故的应急治理,应用前景广阔.

参考文献:

[1] 陈心满,徐明芳. UV/TiO₂ 光催化还原Cr(Ⅵ)过程中吸附作用的影响及其消除[J]. 环境科学,2006,27(5):913-917.

[2] 吴乾箐,宋颖,李昕,等. 电镀超高浓度铬废水微生物治理工程的研究[J]. 水处理技术,1996,22(3):165-187.

[3] Watson J H P, Ellwood D C, Soper A K, *et al.* Nanosized strongly-

magnetic bacterially-produced iron sulfide materials[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 203(1-3):69-72.

[4] Watson J H P, Cressey B A, Roberts A P, *et al.* Structural and magnetic studies on heavy-metal-adsorbing iron sulphide nanoparticles produced by sulfate-reducing bacteria[J]. J Magn Magn Mater, 2000, 214(1-2):13-30.

[5] 李福德. 治理各种电镀废水的复合功能菌[P]. 中国专利: CN96117479. X, 2002-02-13.

[6] 顾连兴,郑远川,汤晓茜,等. 硫化物矿石若干结构及相关成矿理论研究进展[J]. 自然科学进展,2006,16(2):146-159.

[7] 刘相梅,彭平安,黄伟林,等. 自然界中铁硫化物矿物对含氯有机化合物降解作用[J]. 地质地球化学,2002,30(4):46-52.

[8] Neal A L, Techkamjanaruk S, Dohnalkova A, *et al.* Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65(2):223-235.

[9] Rickard D, Griffith A, Oldroyd A, *et al.* The composition of nanoparticulate mackinawite, tetragonal iron(Ⅱ) monosulfide[J]. Chem Geol, 2006, 235(3-4):286-298.

[10] Benning L G, Wilkin R T, Barnes H L. Reaction pathways in the Fe-S system below 100℃[J]. Chem Geol, 2000, 167(1-2):25-51.

[11] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60(21):4167-4179.

[12] 丁建础,周国强. 煤系硫铁矿处理含铬(Ⅵ)废水的研究[J]. 煤炭学报,2004,29(4):434-438.

[13] 韩选利,傅贤书,黄琼玉,等. FeS 除Cr(Ⅵ)机理初探[J]. 西安冶金建筑学院学报,1991,23(1):39-46.

[14] 胡长江. 化学转化法治理电镀废水[J]. 环境污染与防治,1989,11(2):18-19.

[15] 李福德. 微生物治理电镀废水方法[J]. 电镀与精饰,2002,24(2):35-37.