铜渣改性制备多孔硅酸盐负载微纳米零价铁及其去除 废水中的 Cr(VI)

胡美世,乐成涛,王淼,张倍贤,郭江凤,余文*

江西理工大学资源与环境工程学院,江西赣州341000

中图分类号: X758 文献标识码: A 文章编号: 1001 - 0076(2020)03 - 0040 - 06 DOI: 10. 13779/j. cnki. issn1001 - 0076. 2020. 03. 006

摘要 本研究以铜渣为原料,通过碳热还原法制备多孔硅酸盐负载型微纳米铁(简称微纳米铁),用于去除废水中的 Cr(VI)。研究了微纳米铁的制备条件和废水降解条件对去除 Cr(VI)的影响,并探究了相关的反应机理。结果表明,在焙烧温度为 1.150 $^{\circ}$ $^{\circ}$

关键词 铜渣;碳热还原;微纳米铁;Cr(VI)

引言

铜渣是铜精矿火法冶炼过程中产生的废渣,含有多种有价金属,其中含有30%~40%的铁、0.5%~2.1%的铜,具有重要的回收价值[1]。铜渣中的铜矿物一般通过浮选回收,浮选后产生90%以上的尾渣^[2]。铜渣中的铁主要以铁橄榄石和超细磁铁矿形式存在,难以通过物理选矿技术进行回收。除少量用于生产水泥外,铜渣以堆存为主。中国目前已经堆存了数亿吨铜渣,且以每年近2000万t的速度增长。大量的铜渣堆存不仅浪费了宝贵的金属资源,而且其中的重金属进入水和土壤中将会引起严重的环境问题。因此,亟需研发新工艺实现铜渣的综合利用。

零价铁水处理技术是利用金属铁的腐蚀电化学原理的废水处理工艺,能够高效去除废水中的有机污染物、重金属离子、硝酸盐、砷酸盐等多种污染物 ${}^{[3-5]}$ 。其作用机理主要为: (1) 金属铁及其氧化后产生的Fe ${}^{2+}$ 还原污染物; (2) 金属铁氧化产生的Fe(OH) ${}_{2}$ 、Fe (OH) ${}_{3}$ 、Fe ${}_{2}$ O ${}_{3}$ 、Fe ${}_{3}$ O ${}_{4}$ 对污染物的吸附、絮凝和沉淀作用; (3) 电极反应产生的活性氢还原破坏污染物。粒度是影响零价铁活性的关键因素之一,减小粒度、增加

比表面积,可提其降解染物的效率^[6]。因此,许多学者将纳米零价铁用于废水处理,结果表明纳米零价铁能够快速降解废水中的污染物^[7-8]。但是纳米零价铁反应后生成磁铁矿,在水体中容易聚集,导致反应活性降低。为了解决这个问题,很多学者将纳米零价铁负载在黏土矿物、活性炭、壳聚糖、聚合高分子等多孔材料表面,避免纳米铁聚集,以提高污染物的去除效率^[9]。目前负载型纳米铁的制备方法主要有:(1)多孔载体与铁盐水溶液混合后在液相中经 NaHB₄ 或 KBH₄ 还原,或干燥后在高温下用还原性气体还原;(2)多孔碳材料和铁盐水溶液混合后,在高温下进行还原焙烧。但是这些制备方法的成本很高,从而限制了负载型纳米铁在水处理中的应用。因此研发低成本高性能的微细粒铁材料是零价铁水处理技术的重点研究方向。

铜渣中铁含量丰富,很多学者研究采用碳热还原焙烧法处理铜渣,将铜渣中的铁矿物还原为金属铁,并促进金属铁颗粒长大,然后通过磨矿—磁选回收高品位的直接还原铁粉^[10-12]。受此启发,本研究提出采用碳热还原焙烧技术处理铜渣,制备多孔硅酸盐镶嵌微纳米铁,并将其用于去除废水中的 Cr(VI),考察了微纳米铁制备条件和废水降解条件对去除废水中 Cr

收稿日期:2020-05-19

基金项目:江西省博士后科研项目择优资助(2018KY14);中国博士后基金(2018M642591)

作者简介: 胡美世(1999 -), 女, 江西上饶人, 研究方向为环境矿物材料。E - mail: 376766827@ qq. com。

通信作者: 余文(1988 -), 男, 江西九江人, 副教授, 硕导, 研究方向为环境矿物材料。 E - mail: yuwenminer@ 163. com。

(VI)的影响,并探讨相关反应机理。

1 试验原料和试验方法

1.1 试验原料

本研究采用的铜渣样品为江西某铜冶炼厂的铜渣 浮选尾矿(以下简称铜渣),其粒度为 - 0.074 mm 占 94.80%,其化学分析结果见表 1,XRD 物相分析和 SEM - EDS 分析结果分别见图 1 和图 2。

表 1 铜渣 XRF 分析结果

/%

 Table 1
 XRF analysis results of copper slag

Fe	Cu	SiO_2	$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	CaO	MgO	K_2O	${ m Na}_2{ m O}$	MnO_2	S	
36.55	0.36	34.70	5.93	2.14	1.09	1.47	1.23	0.11	0.18	

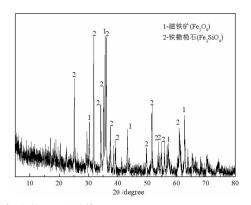


图 1 铜渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of copper slag

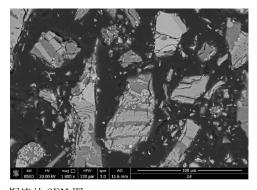


图2 铜渣的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of copper slag

由表 1 可知,铜渣含 Fe 36.55%,含 Cu 0.36%,主要脉石组分为 SiO₂ 和 Al₂O₃,含量分别为 34.70% 和 5.93%。XRD 分析表明,铜渣中的主要矿物为铁橄榄石和磁铁矿。SEM 分析结果表明,铁橄榄石、磁铁矿和硅酸盐玻璃相的嵌布关系复杂。此外,铜渣中发现了少量超细粒铜硫。试验所用还原剂为无烟煤,其工业分析结果表明其含有 0.80% 水分、81.11% 固定碳、10.91% 灰分和 7.18% 挥发分。将无烟煤粉碎至 -0.1 mm 后备用。

1.2 试验方法

- (1)微纳米铁的制备方法:将30g铜渣、无烟煤(10%~30%)、羧甲基纤维素钠(0.5%)和水(25%)混合均匀后,制备成直径约10mm的球团。将湿球在105℃的烘箱中干燥2h后置于石墨坩埚中,待马弗炉内温度达到设定温度后,将坩埚放入炉膛中焙烧一定时间,焙烧结束后将坩埚取出并在空气中冷却。球团冷却后取出一部分研磨至-0.1mm使用。
- (2)废水处理:用分析纯重铬酸钾试剂配置 Cr (VI)模拟废水,在500 mL 的烧杯中装入400 mL 废水,烧杯放入水浴锅中控制废水温度,用 H₂SO₄ 和 NaOH溶液调节废水的初始 pH,加入一定量的微纳米铁,并用机械搅拌器搅拌(转速为400 r/min)。反应一定时间后,分析水样分析残余的 Cr(VI)浓度,计算污染物去除率。采用二苯碳酰二肼分光光度法测水中 Cr (VI)。

2 结果与讨论

2.1 焙烧条件对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

铁矿物的还原焙烧转化为零价铁的过程受焙烧温度、焙烧时间和煤用量影响很大,为了获得最佳性能的微纳米铁,研究焙烧条件对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响。微纳米铁用量设为 1 g/L,Cr(VI)浓度为 10 mg/L,废水初始 pH 为 4。

2.1.1 焙烧温度对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

在焙烧时间 40 min、煤用量 25% 的条件下,研究焙烧温度对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响,结果见图 3。

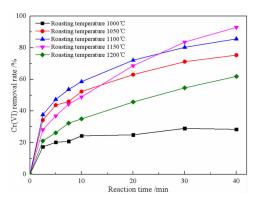


图3 焙烧温度对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

Fig. 3 Effect of calcination temperature on removal of Cr(VI) by micro – nano – iron

由图 3 可知, 当焙烧温度为 1 000 ℃时, 反应 40 min 后 Cr(VI) 去除率仅为 28.43%, 而当焙烧温度为 1 150 ℃时, 反应 40 min Cr(VI) 的去除率增加到

92.95%。而当焙烧温度进一步升高到 1 200 $^{\circ}$ C 时,反应 40 min 后的去除率下降为 61.90%。这可能是由于焙烧温度影响零价铁的形成和聚集,在一定范围内提高焙烧温度会促进零价铁的形成,从而有利于去除 Cr (VI)。进一步提高焙烧温度不会产生更多的零价铁,但会促进零价铁颗粒聚集,从到导致与 Cr(VI) 接触的机会减少,使 Cr(VI) 的去除率下降。所以确定最佳焙烧温度为 1.150 $^{\circ}$

2.1.2 焙烧时间对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

在焙烧温度 1 150 ℃、煤用量 25% 的条件下,研究 焙烧时间对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响,结果见图 4。

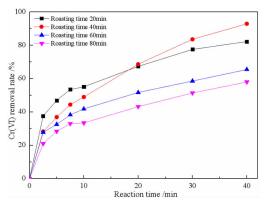


图 4 焙烧时间对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

Fig. 4 Effect of calcination time on the removal of Cr(VI) by micro - nano iron

如图 4 可知, 当焙烧时间从 20 min 增加到 40 min 时, 反应 40 min 后 Cr(VI)的去除率从 82.24%增加到 92.95%。当焙烧时间增加到 60 min 和 80 min 时, 反应 40 min 后 Cr(VI)的去除率分别降低到 65.48%和 58.00%。焙烧时间超过 60 min 后,微纳米铁性能的下降可能也是由于零价铁颗粒的聚集造成的。所以确定最佳焙烧时间为 40 min。

2.1.3 煤用量对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

在焙烧温度 1 150 ℃、焙烧时间 40 min 的条件下,研究煤用量对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,当煤用量分别为 10%、15%、20% 和 25%时,在 40 min 内的 Cr(VI)去除率分别为 69.41%、76.97%、80.08%和 92.95%。但是,当煤用量增加到 30%时,反应 40 min 内 Cr(VI)去除率下降到 80.23%。这是因为在煤量不足的情况下,铁矿物无法完全转化为零价铁,但是煤用量过高时,焙烧产品中残余碳含量会增多,导致相同质量的微纳米铁中零价铁含量下降,从而不利于 Cr(VI)的去除。所以确定最佳煤用量为 25%。

根据以上试验结果,确定微纳米铁的最佳制备条件为焙烧温度 1150 %,焙烧时间 $40 \min$,煤用量 25%。

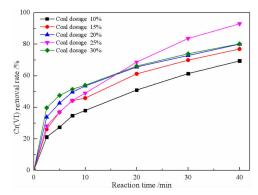


图 5 煤用量对微纳米铁去除 Cr(VI)的影响

Fig. 5 Effect of coal dosage on the removal of Cr(VI) by micro – nano iron

2.2 微纳米铁的表征

最佳条件下制备的微纳米铁的 XRD 分析结果如图 11 所示。反应前的微纳米铁中仅观察到零价铁的衍射峰,这说明在还原焙烧过程中铁矿物被还原为金属铁,而其他组分在高温下以熔态存在,在冷却过程中来不及结晶形成玻璃相。

最佳条件下制备的微纳米铁的 SEM 和 EDS 分析结果如图 6 所示。从图中可以看出,焙烧产物中形成了许多 100 μm 左右的孔洞,大量纳米级和微米级零价铁颗粒镶嵌在硅酸盐孔洞表面。这种结构有利于零价铁和废水接触,从而提高 Cr(VI)的去除效率。EDS 分析表明,零价铁含有 0.46% 的 Cu,这说明含铜矿物被还原为金属铜并熔入零价铁。很多报道表明,引入铜可以提零价铁去除污染物的性能,因为铁和铜之间的还原电位差(0.78 V)可加快零价铁的腐蚀[13]。

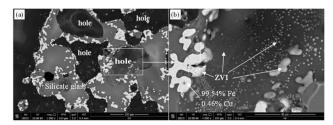


图 6 最佳条件下制备的微纳米铁的 SEM 图像和 EDS 结果 Fig. 6 SEM images and EDS results of micro – nano iron prepared under optimal conditions

2.3 反应参数对 Cr(VI) 去除的影响

零价铁降解废水过程除了受铁材料性质影响外,还受铁材料用量、废水 pH、废水温度和污染物浓度等工艺参数影响,因此采用最佳条件下制备的微纳米铁进行试验,研究这些参数对 Cr(VI)去除率的影响。

2.3.1 微纳米铁用量对 Cr(VI) 去除率的影响

在废水 Cr(VI)浓度为 10 mg/L、初始 pH 为 4、温度为 27 ℃的条件下,研究微纳米铁用量对 Cr(VI)去

除率的影响,结果见图7。

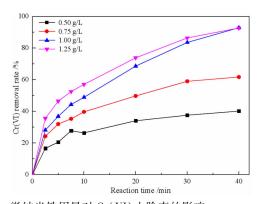


图 7 微纳米铁用量对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 7 Effect of micro – nano iron dosage on the removal rate of $\mathrm{Cr}\left(\mathrm{VI}\right)$

由图 7 可知, Cr(VI)的去除率随微纳米铁用量的增加而提高。当微纳米铁用量分别为 0.5、0.75、1.0 和 1.25 g/L 时,在 40 min 内 Cr(VI)的去除率分别为 40.20%、61.78%、92.95%和 92.76%。这是因为增加微纳米铁用量为反应提供了更多的活性位点,加速了反应过程。

2.3.2 废水温度对 Cr(VI) 去除率的影响

在废水 Cr(VI) 浓度为 10 mg/L、微纳米铁用量 1 g/L、废水初始 pH 为 4 的条件下,研究废水温度对微纳米铁去除 Cr(VI) 的影响,结果见图 8。

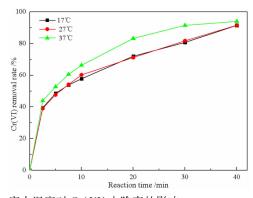


图 8 废水温度对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 8 The effect of wastewater temperature on the removal rate of $\mathrm{Cr}(\,\mathrm{VI})$

由图 8 可知,Cr(VI)的去除率随着废水温度的升高而增加。17 ℃下的 Cr(VI)去除率略低于27 ℃。当废水温度升至37 ℃时,Cr(VI)的去除率明显提高。由此说明,微纳米铁可以在较宽的废水温度范围内去除Cr(VI)。

2.3.3 废水初始 pH 对 Cr(VI)去除率的影响

在废水 Cr(VI)浓度为 10 mg/L、微纳米铁用量 1

g/L、废水温度为 27 ℃的条件下,研究废水初始 pH 对 微纳米铁去除 Cr(VI)的影响,结果见图 9。

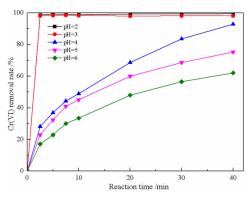


图 9 废水初始 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 9 The effect of the initial pH of wastewater on the removal rate of $Cr(\,VI\,)$

如图 9 可知,当 pH 值为 2 和 3 时,反应 2.5 min 后几乎除去了 100%的 Cr(VI)。当 pH 值为 4、5 和 6 时,反应 40 min 后 Cr(VI)的去除率分别为 92.95%、75.29% 和 62.10%。这表明 Cr(VI)去除速率随 pH 降低而增加,这是因为在较低的 pH 值下,零价铁的腐蚀加速,产生更多的 Fe(II)可以还原 Cr(VI)。并且在较低 pH 值下, Cr 和 Fe 的氢氧化物在零价铁表面上的沉淀过程将被抑制,有从而利于零价铁持续与 Cr(VI)反应 I^{Id} 。

2.3.4 Cr(VI)浓度对 Cr(VI)去除率的影响

在微纳米铁用量 1 g/L、废水初始 pH 为 3、废水温度为 $27 \text{ $^{\circ}$}$ 的条件下,研究 Cr(VI) 浓度对微纳米铁去除 Cr(VI) 的影响,结果见图 10。

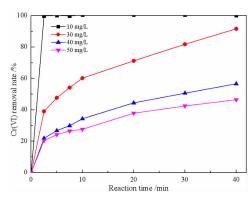


图 10 Cr(VI)浓度对 Cr(VI)去除率的影响 Fig. 10 The effect of Cr(VI) concentration on the removal rate of Cr(VI)

如图 10 可知,Cr(VI) 的去除率随初始 Cr(VI) 浓度的增加而降低。当 Cr(VI) 初始浓度分别为 10 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 和 50 mg/L 时,反应 40 min 后 Cr(VI) 的去除率分别为 100%、91.64%、56.62% 和

52.25%。但是微纳米铁对 Cr(VI) 的绝对去除量分别为 10 mg/g, 27.49 mg/g, 22.65 mg/g 和 <math>26.13 mg/g, 当 Cr(VI) 初始浓度为 20 mg/L,微纳米铁对 Cr(VI) 的绝对去除量最高。

2.5 微纳米铁去除 Cr(VI)的机理

为了查明微纳米铁对 Cr(VI) 的去除机理,对反应后的微纳米铁进行 XRD 和 SEM - EDS 分析,结果分别如图 11 和 12 所示。由图 11 可知,反应后的微纳米铁中检测到零价铁和铬铁矿的衍射峰。图 12 的 SEM 和 EDS 结果也显示,材料表面形成了铬铁矿。这说明微纳米铁不仅将高毒性的 Cr(VI) 还原为毒性较小的 Cr(III),而且 Cr(III) 被矿化为铬铁矿。Cr(VI) (<1 g/Cr(VI)) 之间可能发生的反应见反应(1)~(6) Cr(VI) 之间可能发生的反应见反应(1)~(6) Cr(VI) 之间可能发生的反应见反应(1)~(6) Cr(VI) 之间可能发生的反应见反应(1)~(6) Cr(VI) 之间可能发生的反应见反应(1)~(6) Cr(VI) 之间可能发生的反应见反应(1)~(6) Cr(VI) 之间可能发生的反应见反应(1)~

$$2HCrO_{4}^{-} + 3Fe^{0} + 14H^{+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 8H_{2}O \quad (1)$$

$$2CrO_{4}^{-} + 3Fe^{0} + 16H^{+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 8H_{2}O \quad (2)$$

$$HCrO_{4}^{-} + 3Fe^{3+} + 7H^{+} \rightarrow 3Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 4H_{2}O \quad (3)$$

$$CrO_{4}^{-} + 3Fe^{2+} + 8H^{+} \rightarrow 3Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 4H_{2}O \quad (4)$$

$$(1-x)Fe^{3+} + xCr^{3+} + 3H_{2}O \rightarrow Cr_{x}Fe_{1-x}(OH)_{3} + 3H^{+}$$

$$(5)$$

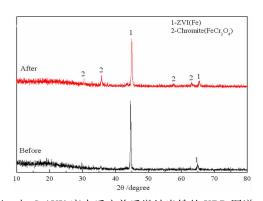


图 11 与 Cr(VI)废水反应前后微纳米铁的 XRD 图谱 Fig. 11 XRD pattern of micro – nano iron before and after reaction with Cr(VI)

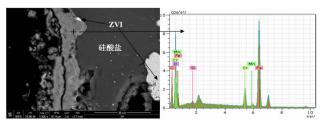


图 12 与 Cr(VI) 废水反应后微纳米铁的 SEM 图和 EDS 分析结果

Fig. 12 SEM image and EDS analysis result of micro – nano iron after reaction with Cr(VI)

3 结论

- (1)在一定范围内提高焙烧温度、焙烧时间和煤用量有利于微纳米铁去除 Cr(VI),微纳米铁的最佳制备条件为:焙烧温度为 1~150~ $^{\circ}$,煤用量为 25% ,焙烧时间为 40~ min。
- (2)提高微纳米铁用量和废水温度,降低废水初始 pH,均可提高 Cr(VI)的去除率。在微纳米铁用量为 1 g/L、废水温度为 27 ℃、初始 pH 为 3、Cr(VI) 浓度为 10 mg/L 的条件下,反应 2.5 min 后即可去除 100%的 Cr(VI)。
- (3)最佳条件下制备的微纳米铁呈多孔结构,大量纳米级至微米级的零价铁颗粒分布在硅酸盐孔洞表面。与 Cr(VI)反应后,将 Cr(VI)还原为 Cr(Ⅲ),并形成铬铁矿。

参考文献:

- [1] GORAI B, JANA R K, PREMCHAND. Characteristics and utilisation of copper slag – a review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2003, 39(4): 299 – 313.
- [2] 翟启林,刘润清,王琛,等. 保温缓冷对铜渣结晶性能及铜浮选的影响 [J]. 矿产保护与利用,2019,39(3):75-80.
- [3] KIM M S, PIGGOTT E, ZRINYI N, et al. Reduction of chlorendic acid by zero - valent iron: Kinetics, products, and pathways [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384:121269.
- [4] CHENG R, LI G, SHI L, et al. The mechanism for bacteriophage f2 removal by nanoscale zero valent iron[J]. Water Research, 2016, 105: 429 435.
- [5] XIE P, ZHANG L, CHEN J, et al. Enhanced degradation of organic contaminants by zero – valent iron/sulfite process under simulated sunlight irradiation [J]. Water Research, 2019, 149:169 – 178.
- [6] SUN Y, LI J, HUANG T, et al. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero valent iron: A review [J]. Water Research, 2016, 100:277 295.
- [7] LIU Z, DONG S, ZOU D, et al. Electrochemically mediated nitrate reduction on nanoconfined zerovalent iron: Properties and mechanism[J]. Water Research, 2020, 173:115596.
- [8] RONAVARI A, BALAZS M, TOLMACSOV P, et al. Impact of the morphology and reactivity of nanoscale zero valent iron (NZVI) on dechlorinating bacteria[J]. Water research, 2016, 95:165 173.
- [9] ZOU Y, WANG X, KHAN A, et al. Environmental remediation and application of nanoscale zero valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14):7290 7304.
- [10] 许冬,春铁军,陈锦安. 铜渣高温快速还原焙烧 磁选回收铁的研究 [J]. 矿冶工程,2017,37(1);89-91.
- [11] 曹志成,孙体昌,薛逊,等. 铜渣转底炉直接还原磁选与熔分工艺比较[J]. 中南大学学报(自然科学版),2017,48(10):2565 2571.
- [12] 张汉泉,高王杰,胡超杰,等. 铜渣煤基直接还原过程中的铁物相转变[J]. 钢铁研究学报,2020,32(4):311-321.
- [13] LAI B, ZHANG Y, CHEN Z, et al. Removal of p nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron scale iron copper (Fe/Cu) bimetallic particles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 816 830.

- [14] PETALA E, DIMOS K, DOUVALIS A, et al. Nanoscale zero valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 261: 295 – 306.
- [15] MOHAN D, PITTMAN C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(2): 762 –811.
- [16] LV X, XU J, JIANG G, et al. Removal of chromium (VI) from
- wastewater by nanoscale zero valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes [J]. Chemosphere, 2011, 85 (7): 1204 – 1209.
- [17] ZHAO M, ZHANG C, YANG X, et al. Preparation of highly conductive pyrogenic carbon supported zero valent iron for enhanced Cr (VI) reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122712.

Preparation of Porous Silicate Supported Micro – nano ZVI from Copper Slag and Its Application for Removing Cr(VI) From Wastwater

HU Meishi, LE Chengtao, WANG Miao, ZHANG Beixian, GUO Jiangfeng, YU Wen*

Faculty of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

Abstract: In this study, copper slag was treated by carbothermal reduction to prepare of porous silicate supported micro – nano ZVI (micro – nano iron). The effects of roasting conditions and degradation conditions on the performance of micro – nano iron for removing Cr(VI) from wastewater were investigated, and the reaction mechanisms are studied. Results showed that the micro – nano iron prepared under the conditions of calcination temperature of 1 150 $^{\circ}$ C, calcination time of 40 min, and coal dosage of 25% presented the best performance for removing Cr(VI). Scanning electron microscopy (SEM) and energy – dispersive spectroscopy (EDS) showed that copper slag forms porous structure after reduction roasting, and a large number of nano – sized to micro – sized ZVI particles were generated on the surface of silicate matrix hole. The Cr(VI) removal process was enhanced by increasing the micro – nano iron dosage and solution temperature, and decreasing the initial pH of the solution. The mechanism analysis shows that the micro – nano iron and Cr(VI) have undergone an oxidation – reduction reaction, and Cr(VI) was reduced to Cr(III) and mineralized into chromite.

Key words: copper slag; carbothermal reduction; micro - nano iron; hexavalent chromium

引用格式:胡美世,乐成涛,王森,张倍贤,郭江凤,余文.铜渣改性制备多孔硅酸盐负载微纳米零价铁及其去除废水中的Cr(VI)[J].矿产保护与利用,2020,40(3):40 –45.

Hu MS, Le CT, Wang M, Zhang BX, Guo JF and Yu W. Preparation of porous silicate supported micro – nano ZVI from copper slag and its application for removing Cr(VI) from wastwater[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 40 – 45.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net

E - mail: kcbh@ chinajournal. net. cn