

污泥基生物炭负载纳米零价铁去除Cr(VI)的性能与机制

曾涛涛 农海杜 沙海超 陈胜兵 张晓玲 刘金香

Performance and mechanism of Cr(VI) removal by sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron

ZENG Taotao, NONG Haidu, SHA Haichao, CHEN Shengbing, ZHANG Xiaoling, LIU Jinxiang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220324.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Bi₂O₃-Bi₂WO₆ 直接Z-scheme异质结的制备、表征及光催化还原U\(VI\)的性能](#)

Preparation and characterization of Bi₂O₃-Bi₂WO₆ direct Z-scheme heterojunction and photocatalytic reduction of U(VI) under visible light irradiation

复合材料学报. 2021, 38(8): 2646-2654 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201111.004>

[亚铁铝类水滑石吸附铀的性能与吸附机制](#)

Characteristics and mechanism of uranium (VI) adsorption by Fe(II)-Al LDH

复合材料学报. 2017, 34(1): 183-190 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160308.001>

[改性凹凸棒土吸附剂去除水中的Cr\(VI\)](#)

Removal of Cr(VI) from water by modified attapulgite adsorbent

复合材料学报. 2020, 37(8): 2029-2035 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.001>

[反应性弹性体三元共聚物改性沥青及其混合料性能与机制](#)

Mechanism and performance of reactive elastomeric terpolymer modified asphalt and asphalt mixture

复合材料学报. 2018, 35(7): 1952-1962 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170925.002>

[生物质炭/ZnO复合材料的制备及其吸附-光催化性能](#)

Preparation and adsorption-photocatalysis properties of biochar/ZnO composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2187-2195 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190109.004>

[共热解法制备方解石/生物炭复合材料及其吸附Pb\(II\)性能和机制](#)

Preparation of calcite/biochar composite by co-pyrolysis and its adsorption properties and mechanism for Pb(II)

复合材料学报. 2021, 38(12): 4282-4293 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220324.001

污泥基生物炭负载纳米零价铁去除 Cr(VI) 的性能与机制



分享本文

曾涛涛, 农海杜, 沙海超, 陈胜兵, 张晓玲, 刘金香*

(南华大学 污染控制与资源化技术湖南省高校重点实验室, 衡阳 421001)

摘要: 针对电镀、冶金、印染等行业产生的含铬废水所导致的环境污染难题, 以城市污泥热解获得的污泥基生物炭(SB)为载体, 制备了污泥基生物炭负载纳米零价铁(nZVI-SB)材料用于去除水中的Cr(VI), 探究了铁炭质量比、初始pH值、投加量、温度等因素对去除Cr(VI)的影响。通过SEM-EDS、XRD和XPS等手段对nZVI-SB去除Cr(VI)的机制进行分析。结果表明: nZVI-SB对Cr(VI)废水具有较好的去除能力。在投加量0.5 g/L、初始pH=2、温度40℃条件下, Fe与SB质量比为1:1的nZVI-SB(1:1)对Cr(VI)吸附量最大为150.60 mg/g。Cr(VI)去除过程可通过Langmuir吸附等温式与准二级动力学方程进行拟合。nZVI-SB对Cr(VI)去除机制主要包括吸附、还原和共沉淀。本文表明污泥基生物炭与纳米零价铁可以协同发挥除Cr(VI)作用。

关键词: 污泥基生物炭; 纳米零价铁; Cr(VI); 吸附量; 机制; 还原

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)02-1037-13

Performance and mechanism of Cr(VI) removal by sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron

ZENG Taotao, NONG Haidu, SHA Haichao, CHEN Shengbing, ZHANG Xiaoling, LIU Jinxiang*

(Hunan Province Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Chromium-containing wastewater was generated in electroplating, metallurgy, printing and dyeing industries, which caused environmental pollution. The sludge-derived biochar (SB) was obtained from the pyrolysis of municipal sludge, and then loaded with nanoscale zero-valent iron (nZVI) to prepare sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron (nZVI-SB) for the removal of Cr(VI) from water. The effect of the iron to carbon mass ratio, initial pH value, dosage and temperature on the removal of Cr(VI) were explored. SEM-EDS, XRD and XPS were used to characterize the mechanisms of Cr(VI) removal. The results show that nZVI-SB has a desirable removal capacity for Cr(VI). Under the conditions of dosage 0.5 g/L, pH=2 and 40℃, the maximum adsorption capacity of Cr(VI) is 150.60 mg/g by nZVI-SB(1:1) with a mass ratio of 1:1 between Fe and SB. The Cr(VI) removal process can be fitted by Langmuir adsorption isotherm and pseudo-second-order kinetic equations. The removal mechanisms of Cr(VI) mainly include adsorption, reduction and co-precipitation. The present study confirms SB and nZVI can synergically remove Cr(VI).

Keywords: sludge-derived biochar; nanoscale zero-valent iron; Cr(VI); adsorption capacity; mechanism; reduction

铬(Cr)作为一种重要的生产原材料被广泛应用于制革、冶金、电镀、纺织印刷、电池等行业中^[1-2], 也相应产生了含铬废水, 如果处理不当, 会对生态环境造成危害^[3]。水中的铬(Cr)主要以

收稿日期: 2022-01-10; 修回日期: 2022-03-08; 录用日期: 2022-03-13; 网络首发时间: 2022-03-25 10:16:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220324.001>

基金项目: 国家自然科学基金(52170164); 湖南省教育厅创新平台开放基金项目(19K081)

National Natural Science Foundation of China (52170164); Opening Funding for Innovation Platform of Education Department in Hunan Province (19K081)

通信作者: 刘金香, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为水处理理论与技术及污染控制 E-mail: cafardworm@163.com

引用格式: 曾涛涛, 农海杜, 沙海超, 等. 污泥基生物炭负载纳米零价铁去除 Cr(VI) 的性能与机制 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1037-1049.

ZENG Taotao, NONG Haidu, SHA Haichao, et al. Performance and mechanism of Cr(VI) removal by sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(2): 1037-1049(in Chinese).

Cr(VI) 和 Cr(III) 两种形式存在，其中 Cr(VI) 具有溶解度高、迁移能力强、危害大的特点^[4]。目前，含 Cr(VI) 废水的处理方法有沉淀法、光催化法、吸附还原法、离子交换法等^[5]，其中吸附还原法运行成本低、操作简单、效率高，受到研究者广泛关注。

纳米零价铁 (nZVI) 比表面积大、还原性强、表面活性高，对重金属具有良好的去除效果，在环境污染方面受到重视。秦泽敏等^[6]对比了还原性铁粉、活性炭及 nZVI 对 Cr(VI) 的去除效果，发现 nZVI 对 Cr(VI) 的去除率达到了 80% 以上，远大于还原性铁粉 (2%) 和活性炭 (5%)。然而，由于 nZVI 粒径小、表面能大及自身磁性，容易产生团聚，导致比表面积和还原能力降低，限制了其在水处理中的应用^[7]。为了克服这个缺点，研究人员尝试使用不同的材料作为 nZVI 载体，以减少颗粒团聚，如膨润土^[8]、介孔二氧化硅^[9]、活性炭^[10]、生物炭^[11]等。Shi 等^[8]采用膨润土作为载体，制备膨润土负载 nZVI 复合材料，对含 Cr(VI) 电镀废水的去除率大于 90%。Petala 等^[9]采用介孔二氧化硅负载零价铁纳米，有效地抑制了 nZVI 的团聚，对 Cr(VI) 去除能力比 nZVI 更高。刘剑等^[12]通过液相还原法制备了活性炭负载 nZVI 复合材料，在 Cr(VI) 初始浓度 50 mg/L、温度 40℃、初始 pH=2.0、投加量 3.0 g/L 条件下反应 5 min，Cr(VI) 去除率为 99.4%。生物炭具有较大的比表面积、发达的孔隙结构及丰富的官能团，对重金属具有良好的吸附性能^[13-14]。生物炭负载零价纳米铁，能有效降低 nZVI 的团聚效应^[15]，而且生物炭良好的导电性，能够增强 nZVI 的电子转移能力，从而提高 nZVI 的反应活性^[16]。生物炭负载 nZVI 在重金属废水处理中能发挥协同作用。但目前鲜有通过污泥基生物炭 (SB) 负载 nZVI 处理含 Cr(VI) 废水的报道。

因此，本文以市政污泥为原料制备 SB 负载 nZVI 复合材料 (nZVI-SB)，探讨其对废水中 Cr(VI) 的去除性能、Cr(VI) 去除的机制，为 nZVI-SB 应用于含 Cr(VI) 废水处理提供借鉴。

1 实验材料及方法

1.1 nZVI-SB 的制备

脱水污泥取自湖南某污水处理厂，其含水率为 50.83%。脱水污泥经研磨、干燥后，通过 0.18 μm 筛收集过筛粉末污泥，干燥后的粉末污泥挥发分

含量为 37.94wt%，灰分含量为 61.03wt%^[14]。

SB 制备：称取一定量干燥的粉末污泥填满坩埚并压实，盖紧坩埚盖，制造一个无氧环境。将坩埚置于 450℃ 的马弗炉中热解 2 h，得到黑色固体物质即为 SB。

nZVI 制备^[17]：向装有 70 mL 超纯水和 30 mL 乙醇的三颈烧瓶中加入 7.4464 g FeSO₄·7H₂O，在搅拌器上匀速搅拌 (150 r/min)，直至 FeSO₄·7H₂O 完全溶解。然后充入氮气排出空气，持续搅拌，以 2.5 mL/min 匀速加入适量的硼氢化钠，直至无气泡产生，反应完成。取出沉淀，迅速用超纯水洗涤 3 次，无水乙醇洗涤 2 次，得到的黑色固体放入 60℃ 真空干燥箱中干燥 8 h，干燥后的黑色固体即为 nZVI。

nZVI-SB 制备：将适量的 SB 加入不同量的 FeSO₄·7H₂O 溶液中，使 nZVI-SB 中 Fe : C 的质量比分别为 1 : 4、1 : 2、1 : 1 和 2 : 1。然后按照上述合成 nZVI 的方法制备 nZVI-SB，分别记为 nZVI-SB(1 : 4)、nZVI-SB(1 : 2)、nZVI-SB(1 : 1) 和 nZVI-SB(2 : 1)，见表 1。

Table 1 Abbreviation name of samples		
Sample	Fe/wt%	SB/wt%
nZVI-SB(1 : 4)	20.0	80.0
nZVI-SB(1 : 2)	33.3	66.7
nZVI-SB(1 : 1)	50.0	50.0
nZVI-SB(2 : 1)	66.7	33.3

Notes: nZVI—Nanoscale zero-valent iron; SB—Sludge-based biochar.

1.2 重金属含量分析

将 1 g 污泥和 SB 分别加入 50 mL 的逆王水 (浓硝酸 : 浓盐酸 =3 : 1) 中，在微波消解仪 (ETHOS 1，意大利) 中消解处理 2 h，测定过滤液中重金属浓度。采用电感耦合等离子体发射光谱法测定重金属浓度。

1.3 批量吸附实验

1.3.1 Fe : C 质量比的影响

为了研究 Fe : C 质量比对 Cr(VI) 去除效果的影响，将不同质量比 (1 : 4、1 : 2、1 : 1 和 2 : 1) nZVI-SB 样品 0.025 g 和 50 mL 的 Cr(VI) 溶液 (50 mg/L) 加入到 150 mL 锥形瓶中，调节初始 pH 值为 2.0，温度为 30℃，在 150 r/min 的恒温振荡器 (IS-RDD3，美国精骐) 中反应 4 h 后取上清液，测量剩余 Cr(VI) 浓度。

1.3.2 初始 pH 的影响

反应初始 pH 设置为 2、3、4、5、6、7、8、9，Cr(VI) 溶液初始浓度为 50 mg/L，温度为 30℃，准确吸取 50 mL 该溶液于 150 mL 锥形瓶中，加入 0.025 g nZVI-SB(1 : 1)，恒温振荡 4 h 后取上清液，测量 Cr(VI) 的浓度，以考察初始 pH 对 Cr(VI) 去除效果的影响。

1.3.3 nZVI-SB 投加量的影响

配制 Cr(VI) 溶液初始浓度为 50 mg/L，分别准确吸取 50 mL 该溶液加入一系列 150 mL 锥形瓶中，再分别加入 0.005 g、0.0125 g、0.025 g、0.035 g、0.05 g、0.065 g nZVI-SB(1 : 1)，以设置 nZVI-SB 投加量分别为 0.1、0.25、0.5、0.7、1.0 和 1.3 g/L，在初始 pH 为 2、30℃ 条件下恒温振荡 4 h 后取上清液，测量 Cr(VI) 的浓度。

采用二苯碳酰二肼分光光度法测定溶液中 Cr(VI) 的吸光度，重复 3 次计算剩余 Cr(VI) 的平均值。Cr(VI) 的去除率和吸附量计算如下式所示：

$$R=\frac{C_0-C_e}{C_0}\times 100\%$$
 (1)

$$q=\frac{(C_0-C_e)V}{m}$$
 (2)

式中：R 为去除率(%)；C₀ 为溶液中初始 Cr(VI) 质量浓度 (mg/L)；C_e 为反应结束后溶液中 Cr(VI) 质量浓度 (mg/L)；q 为 Cr(VI) 的吸附容量 (mg/g)；V 为溶液体积 (L)；m 为 nZVI-SB 质量 (g)。

1.4 吸附模型

将 500 mL 的 Cr(VI) 溶液 (50 mg/L) 加入 1 000 mL 锥形瓶中，调节溶液 pH 为 2，再加入 0.5 g/L nZVI-SB(1 : 1)，在 30℃ 的恒温振荡器中吸附 0~720 min，采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对吸附过程进行拟合，方程式如下式：

$$\ln(q_e-q_t)=\ln q_e-K_1t$$
 (3)

$$\frac{t}{q_t}=\frac{1}{K_2q_e^2}+\frac{t}{q_e}$$
 (4)

$$q_t=K_d t^{\frac{1}{2}}+C_i$$
 (5)

式中：q_e 为平衡吸附量 (mg/g)；q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/g)；K₁ 为准一级吸附速率常数 (min⁻¹)；K₂ 为准二级吸附速率常数 (g/(mg·min)⁻¹)；K_d 为颗粒内扩散速率常数 (mg/(m·min^{1/2}))；C_i 为边界层常数。

将不同浓度的 Cr(VI) 溶液 (40~110 mg/L) 50 mL 分别加入 150 mL 锥形瓶中，调节初始 pH

值为 2，加入 0.5 g/L nZVI-SB(1 : 1)，分别在 20℃、30℃ 和 40℃ 的恒温振荡器中吸附 4 h，考察温度对 Cr(VI) 去除效果的影响，并用 Langmuir 吸附等温线模型和 Freundlich 吸附等温线模型进行拟合，方程式如下所示：

$$\frac{C_e}{q_e}=\frac{C_e}{q_m}+\frac{1}{q_m K_L}$$
 (6)

$$\ln q_e=(1/n)\ln C_e+\ln K_F$$
 (7)

式中：q_m 为吸附质在单位质量吸附剂的最大吸附容量 (mg/g)；K_L 为 Langmuir 模型的吸附平衡常数；K_F 为 Freundlich 模型的吸附平衡常数；1/n 为与吸附强度有关的经验参数。

1.5 材料表征

采用 SEM (Inspect F50，美国 FEI) 观察 nZVI-SB 微观形貌，对比 nZVI-SB 去除 Cr(VI) 前后的形态变化；采用 TEM (HT7700，日本日立公司) 来观察 nZVI 在生物炭表面的分布情况及是否生成纳米颗粒；同时采用比表面积分析仪 (3Flex 5.02，美国麦克) 分析 nZVI-SB 孔隙结构；通过能量色散 X 射线光谱 (EDS) (X-Max，英国牛津) 对 nZVI-SB 表面的元素组成进行分析；使用 XRD (Bruker D8，德国布鲁克) 分析样品晶型结构及物象组成，XRD 数据通过 Jade 6.5 软件处理；采用 XPS (Escalab 250Xi，美国 Thermo Fisher Scientific) 分析样品元素组成与价态变化，原始数据采用 Advantage 软件进行分峰拟合。综合表征结果探讨 Cr(VI) 去除机制。

1.6 nZVI-SB 再生试验

过滤、收集与 Cr(VI) 反应后的 nZVI-SB(1 : 1)，并将其加入到 0.2 mol/L 的 HCl 中振荡脱附 2 h。之后将溶液过滤，沉淀用去离子水洗涤至中性，60℃ 真空干燥 12 h 后重复 Cr(VI) 去除试验，计算 nZVI-SB 再生后对 Cr(VI) 的去除效果。

2 结果和讨论

2.1 重金属含量分析

污泥和 SB 消解液中重金属浓度如表 2 所示，热解制备成生物炭之后 Zn、Pb、Cu、Ba 和 Cd 的浓度有一定程度的富集，这与污泥热解过程中有机质不断分解有关。两者的重金属浓度值都远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB/T 5085.3—2007) 规定值 (不超过 1/6)^[18]，说明 SB 中重金属含量符合规范要求。

表 2 污泥及污泥基生物炭 (SB) 消解液中重金属浓度
Table 2 Heavy metal concentrations in digestion solution of
sludge and sludge-based biochar (SB)
(mg·L⁻¹)

Sample	Zn	Pb	Cu	Ba	Cd	Cr
Sludge	5.28	0.34	2.37	7.32	0.06	0.14
SB	7.81	0.51	3.01	8.67	0.09	0.13
Specified value in GB/T 5085.3—2007 ^[18]	100.00	5.00	100.00	100.00	1.00	15.00

2.2 材料表征分析

图 1 为 SB 和 nZVI-SB(1 : 1) 处理 Cr(VI) 前、后的 SEM-EDS 图像。从图 1(a) 可看出, SB 存在大量的块状结构, 表面更加光滑。而 nZVI-SB(1 : 1) (图 1(b)) 的表面存在大量链状聚集的颗粒物^[19], 这说明零价铁被负载在 SB 表面。图 1(b) 的 EDS 结果显示有 Fe 峰, 进一步验证 nZVI-SB 复合材料制备成功。吸附 Cr(VI) 后, SEM 变化不大, 而 EDS 出现了 Cr 元素, 证明 nZVI-SB(1 : 1) 成功固定了铬 (图 1(c))。EDS 分析得出 nZVI-SB(1 : 4)、nZVI-SB(1 : 2)、nZVI-SB(1 : 1) 和 nZVI-SB(2 : 1) 中 Fe 的质量百分数分别约为 19.87wt%、33.31wt%、49.92wt% 和 66.63wt%(表 3), 符合预期比例。

图 2 为 nZVI-SB(1 : 1) 处理含 Cr(VI) 废水前、后的 TEM 图像。处理含 Cr(VI) 废水前 nZVI 颗粒均匀分散并固定在 SB 表面 (图 2(a))。结果表明, 在 SB 中引入 nZVI 颗粒提高了 nZVI 的分散和稳定性, 从而增加了 nZVI-SB(1 : 1) 还原或吸附 Cr(VI) 的活性位点^[20]。吸附 Cr(VI) 后, nZVI-SB(1 : 1) 表面纳米颗粒减少, 且相应的颗粒物变大 (图 2(b)),

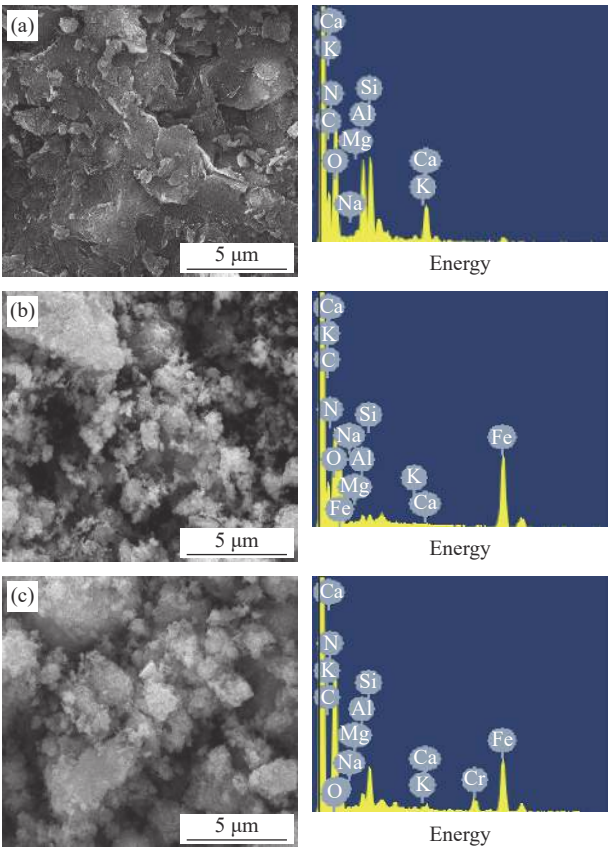


图 1 SB (a) 和污泥基生物炭负载纳米零价铁 (nZVI-SB)(1 : 1) 处理 Cr(VI) 前 (b)、处理 Cr(VI) 后 (c) 的 SEM-EDS 图像
Fig. 1 SEM-EDS images of SB (a) and sludge-derived biochar loaded with nanoscale zero-valent iron (nZVI-SB)(1 : 1) before (b) and after (c) treatment of Cr(VI)

推测这可能是生成了 Cr(III)-Fe(III) 氢氧化物沉淀; 结合图 1(c) 的 EDS 图中 Cr 峰的出现, 表明溶液中的 Cr(VI) 能够被 nZVI-SB(1 : 1) 去除。

表 3 SB 和 nZVI-SB 的元素组成
Table 3 Elemental composition of SB and nZVI-SB

Sample	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Cr	Fe
SB	40.48	8.46	34.94	0.19	0.39	3.26	6.43	0.88	3.05	0.33	1.59
nZVI-SB(1 : 4)	36.63	7.56	33.05	0.22	0.48	0.63	0.76	0.28	0.30	0.22	19.87
nZVI-SB(1 : 2)	30.41	6.41	27.55	0.18	0.36	0.51	0.62	0.23	0.24	0.18	33.31
nZVI-SB(1 : 1)	23.92	3.11	21.45	0.14	0.27	0.28	0.35	0.19	0.21	0.16	49.92
nZVI-SB(2 : 1)	16.48	1.76	14.45	0.06	0.13	0.11	0.16	0.08	0.08	0.06	66.63

通过 N₂ 吸脱附比表面积测量仪测定 SB 及 nZVI-SB(1 : 1) 比表面积和孔径, 结果图 3 所示。SB 和 nZVI-SB(1 : 1) 的比表面积分别为 47.07 m²/g 和 116.32 m²/g(图 3(a)), 孔径分别为 14.34 nm 和 11.56 nm(图 3(b))。nZVI-SB(1 : 1) 的比表面积远远

大于 SB, 说明 SB 经过 nZVI 改性后所得的复合材料具有更大的吸附 Cr(VI) 潜力。nZVI-SB(1 : 1) 孔径比 SB 小, 是由于 SB 具有多孔性结构, nZVI 颗粒在制备过程中一部分球状颗粒嵌入生物炭的孔隙中^[21], 造成孔径减小。

SB 和 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 前、去除 Cr(VI) 后的 XRD 图谱如图 4(a) 所示。SB 的 XRD 图谱中, $2\theta=20.9^\circ$ 、 26.79° 、 35.01° 、 50.6° 、 60.01° 及 68.62° 对应的主要物质为 SiO_2 , 而 $2\theta=29.37^\circ$ 、 39.4° 对应的物质为 CaCO_3 ^[22]。负载 nZVI 后, nZVI-SB(1 : 1) 的 XRD 特征峰发生变化, SiO_2 和 CaCO_3 的相关峰减弱, 甚至消失, 检测到与 $\alpha\text{-Fe}^0$ 相关的 44.7° 的特征峰, 证明 Fe^0 的存在^[23-24], 这表明 nZVI 在 SB 上负载成功^[15]。 $2\theta=35.65^\circ$ 处为 Fe_2O_3 峰^[25], 可能

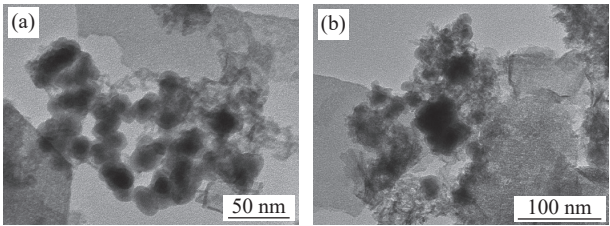


图 2 nZVI-SB(1 : 1) 处理 Cr(VI) 前 (a)、处理 Cr(VI) 后 (b) 的 TEM 图像
Fig. 2 TEM images of nZVI-SB(1 : 1) before (a) and after (b) treatment of Cr(VI)

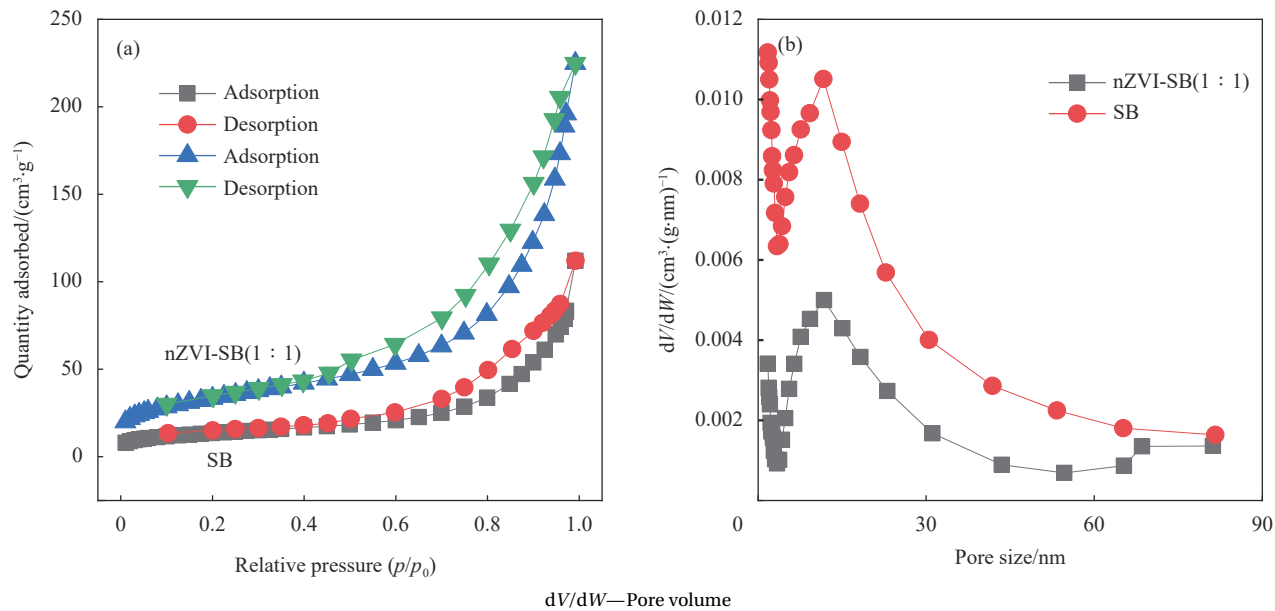


图 3 SB 和 nZVI-SB(1 : 1) 的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions (b) of SB and nZVI-SB(1 : 1)

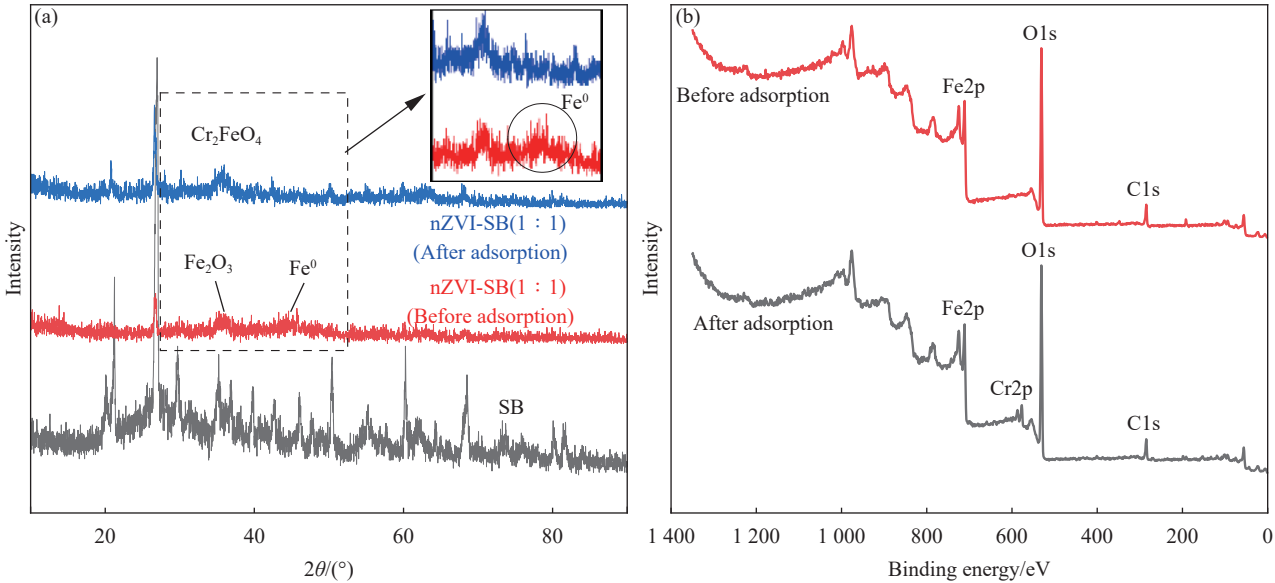


图 4 SB 和 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 前、去除 Cr(VI) 后的 XRD 图谱 (a) 及 nZVI-SB(1 : 1) 的 XPS 全谱图 (b)

Fig. 4 XRD patterns of SB and nZVI-SB(1 : 1) before and after adsorption of Cr(VI) (a) and XPS full spectrum of nZVI-SB(1 : 1) (b)

是 nZVI-SB 复合材料制备过程中, 部分 nZVI 被氧化。去除 Cr(VI) 后, nZVI 峰显著减弱, $2\theta=35.5^\circ$ 处为 Cr_2FeO_4 峰, 证明 nZVI 和 Cr(VI) 之间发生了氧化还原反应, 形成了混合铬铁氧化物 Cr_2FeO_4 [26]。图 4(b) 为 nZVI-SB(1:1) 去除 Cr(VI) 前、去除 Cr(VI) 后的 XPS 全谱, 处理前没有 Cr(VI) 的特征峰, 去除 Cr(VI) 后可观察到 Cr2p 特征峰, 表明复合材料可吸附固定 Cr(VI)。

2.3 不同 Fe : C 质量比对 Cr(VI) 去除的影响

图 5 显示了不同吸附剂类型对 Cr(VI) 的去除效果, SB、nZVI、nZVI-SB(1:4、1:2、1:1、2:1) 对 Cr(VI) 的平衡吸附量分别为 8.13、88.80、50.00、85.33、99.13 和 91.33 mg/g。SB 的吸附量最低, 主要是通过吸附作用固定 Cr(VI) [13], 而 nZVI 具有很强的还原性, 可通过还原、吸附和共沉淀作用去除水中的 Cr(VI) [27]。从图 5 可知, nZVI-SB 中的 Fe : C 质量比会对去除效果产生明显的影响。随着 Fe/C 从 0.25 增加到 1.0, 吸附量从 50.00 mg/g 显著增加到 99.13 mg/g, 进一步证实 nZVI 的负载增强了 SB 对 Cr(VI) 的去除能力。nZVI 的去除性能优于 nZVI-SB(1:4) 和 nZVI-SB(1:2), 这可能是在 nZVI-SB(1:4) 和 nZVI-SB(1:2) 中, 过量的生物炭占据 nZVI 的表面活性位点 [28], 从而影响了 nZVI 与 Cr(VI) 的反应。另外, 与 nZVI-SB(1:1) 相比, nZVI-SB(2:1) 对 Cr(VI) 的吸附量出现了降低, 这可能是过量的 nZVI 在 SB 表面出现团聚, 从而导致吸附量的下降。结果表明, Fe : C 质量比为 1:1 的 nZVI-SB 去除 Cr(VI) 的能力最高。因此, 选择 nZVI-SB(1:1) 进行后续试验。

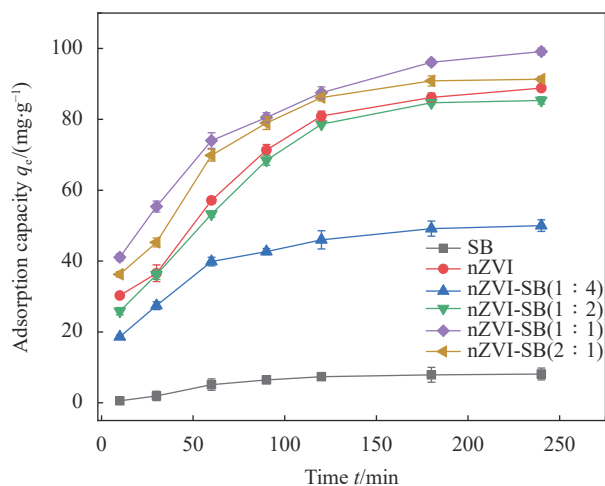


图 5 不同 Fe : C 质量比对 Cr(VI) 去除的影响

Fig. 5 Effect of different Fe : C mass ratio on Cr(VI) removal

2.4 溶液初始 pH 对 Cr(VI) 去除的影响

初始 pH 值对 Cr(VI) 去除的影响如图 6 所示。随着溶液 pH 从 2 增加到 9, nZVI-SB(1:1) 对 Cr(VI) 吸附量从 99.13 mg/g 下降至 37.07 mg/g, 原因可能是在酸性条件下存在大量的 H^+ , 促进 nZVI-SB(1:1) 表面上氧化铁的溶解, 暴露出更多的反应位点 [29]。图 7 是用 Visual MINTEQ 软件模拟了 Cr(VI) 在不同 pH 值 (2~12) 的存在形态分布曲线图。在高 pH 值下, 复合材料容易去质子化带负电 [14,30], Cr(VI) 在溶液中主要以阴离子 CrO_4^{2-} 形式存在, 两者同性相斥, 从而造成吸附量下降。当 $\text{pH}>7$ 时, 溶液中存在大量的 OH^- , 这有利于 nZVI-SB(1:1) 表面形成 Cr(III)-Fe(III) 氢氧化物沉淀, 阻碍了 nZVI 内部的电子向外转移 [31], 妨碍了 Cr(VI) 与活性位点的接触, 从而抑制反应的进行。

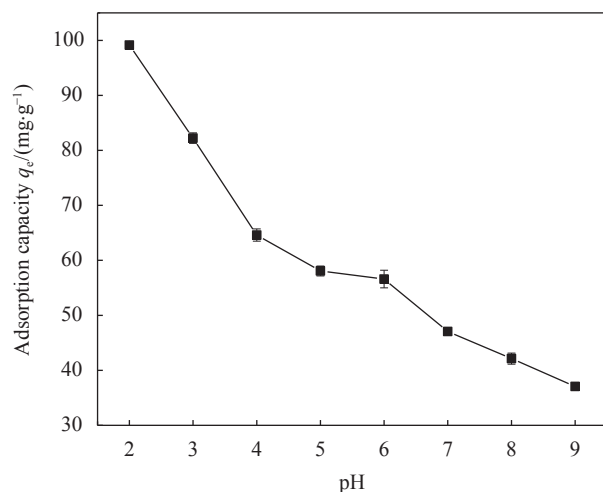
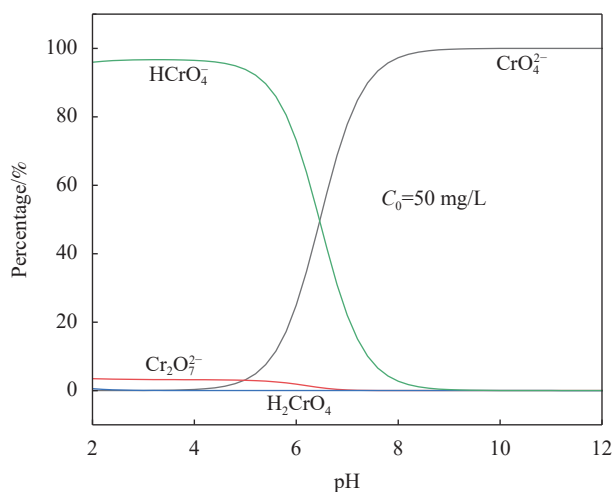


图 6 初始 pH 对 nZVI-SB(1:1) 去除 Cr(VI) 的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the removal of Cr(VI) by nZVI-SB(1:1)



C_0 —Initial mass concentration of Cr(VI) in solution

图 7 不同 pH 值下 Cr(VI) 形态分布曲线图

Fig. 7 Cr(VI) form distribution curves under different pH values

2.5 投加量对 Cr(VI) 去除的影响

nZVI-SB(1 : 1) 投加量对 Cr(VI) 去除效果见图 8。当 nZVI-SB(1 : 1) 的投加量从 0.1 g/L 增加到 0.5 g/L 时, nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的去除率从 27.48% 快速增加到 99.13%; 当投加量大于 0.5 g/L 后, 去除率基本保持不变。分析原因是, 反应初期随着 nZVI-SB(1 : 1) 投加量的增加, 活性位点迅速增多^[15], 导致 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的去除率迅速增加; 但随着投加量的继续增加, 而溶液中的 Cr(VI) 离子有限, 对 Cr(VI) 的去除率增加变缓并趋于稳定。总体上吸附容量随着投加量的增加而减少, 从最初的 137.33 mg/g 减少到 38.41 mg/g。原因是随着投加量增加, 单位质量 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的吸附量下降^[32]。

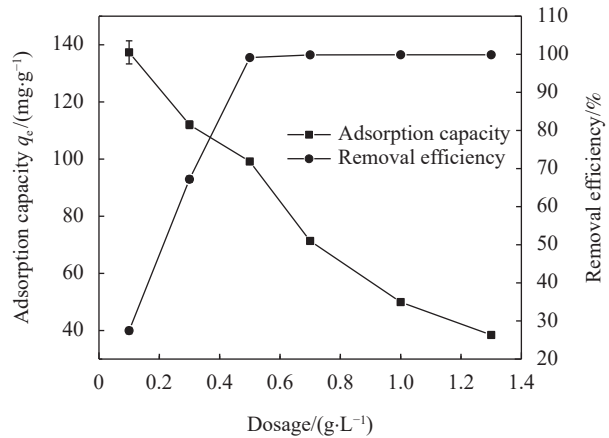


图 8 nZVI-SB(1 : 1) 投加量对 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 的影响
Fig. 8 Influence of nZVI-SB(1 : 1) dosage on the removal of Cr(VI) by nZVI-SB(1 : 1)

2.6 吸附动力学

在温度 30℃、nZVI-SB(1 : 1) 投加量为 0.5 g/L、Cr(VI) 浓度为 50 mg/L 和溶液初始 pH 为 2 的条件下, Cr(VI) 在 720 min 内的去除情况如图 9(a) 所示。随着反应时间的增加, nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的吸附容量逐渐增加, 前 5~180 min 吸附量增加较快, 之后增加较缓慢, 在 240 min 时基本达到吸附平衡。在初始阶段, 吸附容量的迅速增加主要是由于有大量的结合位点可供吸附; 随着吸附的继续, 吸附位点接近饱和状态, 吸附速率减慢, 直至达到平衡^[33]。

为了探究 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的吸附过程和控速步骤, 选用准一级动力学模型、准二级动力学模型和颗粒内扩散模型对实验数据进行分析, 结果及相应的拟合参数如图 9(b)~9(d) 和表 4 所示。结果发现, t/q_t 与 t 呈明显的直线关系, 准二级吸

附动力学方程的线性相关系数 ($R^2=0.999$) 大于其准一级动力学方程的线性相关系数 ($R^2=0.855$)。而准一级动力学模型拟合的 q_e (38.57 mg/g) 与实际吸附量 (99.13 mg/g) 相差较大, 而准二级动力学模型拟合的 q_e (103.07 mg/g) 与实际值相当, 说明准二级动力学方程能够更好地描述 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的吸附过程。因此, 吸附过程以化学吸附为主^[34]。颗粒内扩散模型拟合分析发现, 吸附分为吸附剂表面吸附和孔道内缓慢扩散两个阶段。直线都不经过原点, 说明孔道内扩散不是控制吸附过程的关键步骤^[19]。而粒子扩散常数 $K_{d1} > K_{d2}$, 表明表面吸附是 Cr(VI) 吸附去除的限速步骤^[25]。

2.7 吸附等温线

在 pH 为 2、投加量 0.5 g/L、吸附时间 4 h 条件下, 探讨 Cr(VI) 初始质量浓度 (40~110 mg/L) 和吸附温度 (20℃、30℃ 及 40℃) 对 Cr(VI) 去除的影响, 结果如图 10(a) 所示。随着 Cr(VI) 初始质量浓度的增加, 吸附量呈上升趋势, 这可能与传质驱动力有关, 较高的 Cr(VI) 浓度使液相和 nZVI-SB(1 : 1) 表面之间的浓度梯度更大, 导致更多的 Cr(VI) 转移到 nZVI-SB(1 : 1) 表面^[35]。在相同 Cr(VI) 初始质量浓度下, 40℃ 下 Cr(VI) 吸附量最大, 说明升高温度能够促进 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的去除。原因是较高的温度有利于增加金属离子的迁移率, 从而增加 Cr(VI) 与吸附位点的接触概率^[36]。

通过 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对 Cr(VI) 去除过程进行拟合, 拟合曲线和拟合参数分别如图 10(b)、10(c) 和表 5 所示。结果表明, Langmuir 方程模拟所得的最大吸附量 (151.23 mg/g) 和实际吸附容量 (150.60 mg/g) 相当。Langmuir 吸附等温线的相关系数均高于 Freundlich 吸附等温线的相关系数。这表明 Langmuir 吸附等温模型更适合描述 nZVI-SB 去除 Cr(VI) 的过程, 即 Cr(VI) 在 nZVI-SB 表面的吸附是均匀的单分子层吸附^[16]。与其他吸附剂相比, 本文中的 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的去除性能优于绝大部分吸附剂, 见表 6。

2.8 机制分析

为了更加深入的了解 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的去除机制, 对处理 Cr(VI) 前、处理 Cr(VI) 后的 nZVI-SB(1 : 1) 进行 XPS 分析, 结果如图 11 和表 7 所示。图 11(a) 为 nZVI-SB(1 : 1) C1s 的高分辨精细图谱, 吸附前主要峰有 C—C(284.64 eV)、

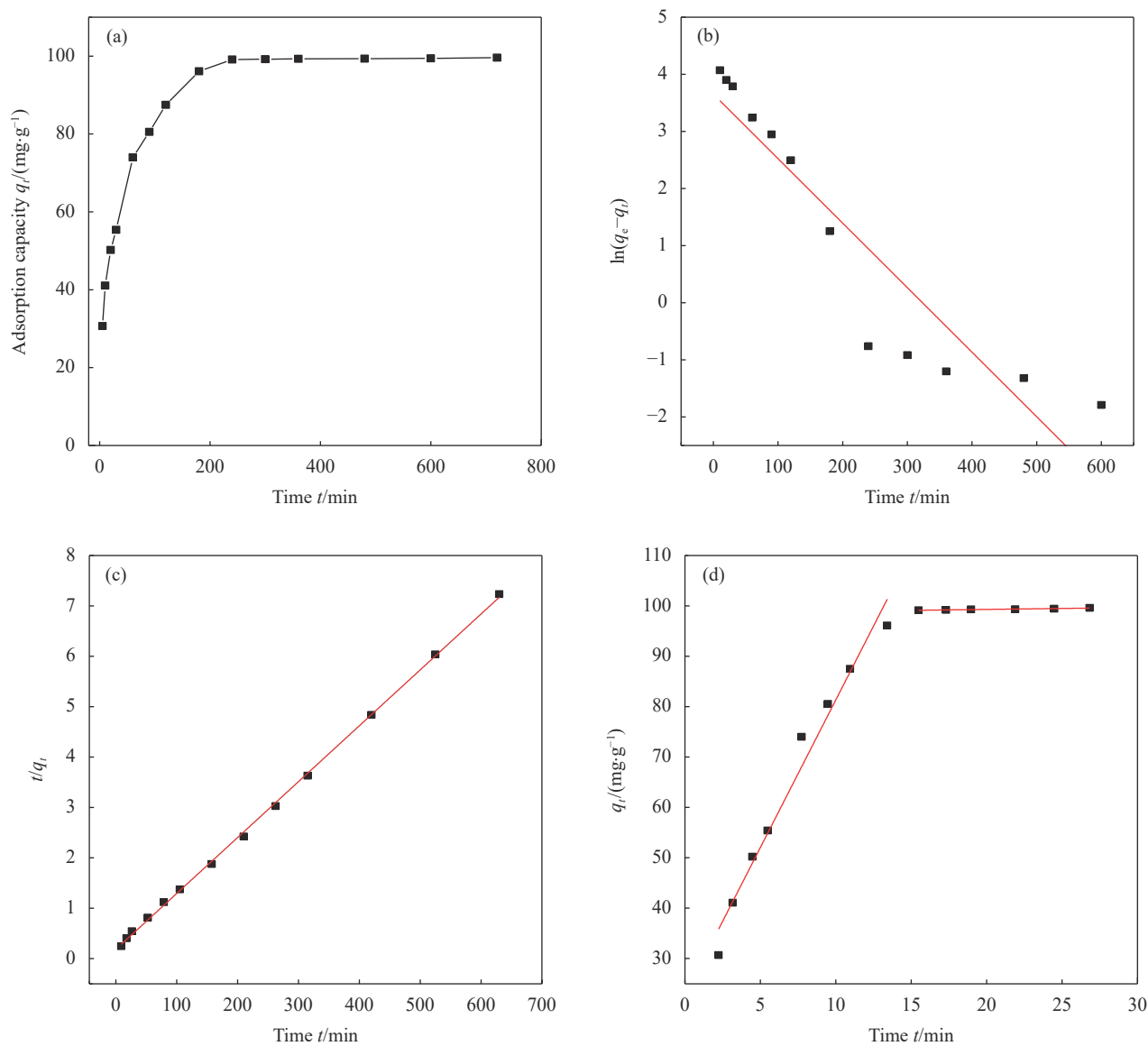


图9 (a) 吸附时间对 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 的影响; 准一级 (b)、准二级 (c) 动力学拟合曲线和颗粒内扩散拟合曲线 (d)
Fig. 9 (a) Effect of adsorption time on the removal of Cr(VI) by nZVI-SB(1 : 1); Quasi-first (b), quasi-second (c) kinetic fitting curves and intra-particle diffusion fitting curve (d)

表 4 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的吸附动力学参数
Table 4 Adsorption kinetic parameters of Cr(VI) adsorption by nZVI-SB(1 : 1)

	Intraparticle diffusion model					
	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K/(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_d/(\text{mg}\cdot(\text{m}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1})$	C	R^2
Quasi-first order dynamics model	38.57	0.0113	0.855	5.858	22.731	0.971
Quasi-second-stage dynamics model	103.07	0.0005	0.999	0.038	98.551	0.946

Notes: q_e —Equilibrium adsorption capacity; K —Adsorption rate constant; R^2 —Linear correlation coefficient; K_d —Particle diffusion constants; C —Constant.

C—O(286.06 eV) 和 C=O(288.54 eV)。与 Cr(VI) 反应后, 这 3 个峰的面积存在变化, 表明这些基团参与了对 Cr(VI) 的吸附^[16]。图 11(b) 中反应前 O1s 的主要峰有 Fe—O(529.95 eV)、C—O(531.17 eV)

和 C=O(532.04 eV), 吸附后 C—O 的峰面积增多, C=O 的峰面积减少, 表明生物炭可以作为电子传递介质, 通过表面某些官能团得失电子参与反应^[40]。吸附前 nZVI-SB(1 : 1) 的 Fe2p 光谱中 (图 11(c)),

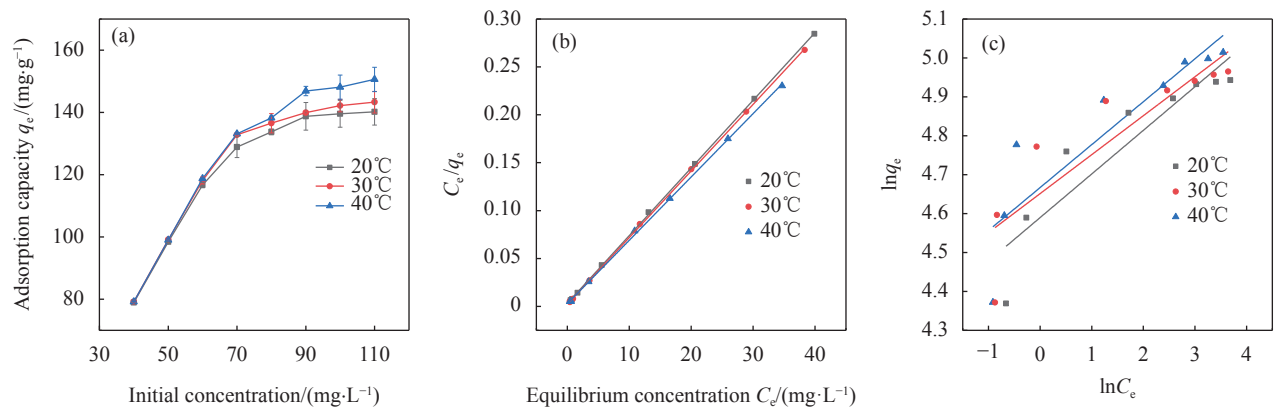


图 10 (a) 温度对 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 的影响; (b) Langmuir 吸附等温线; (c) Freundlich 吸附等温线
Fig. 10 (a) Influence of temperature on the removal of Cr(VI) by nZVI-SB(1 : 1); (b) Langmuir adsorption isotherm; (c) Freundlich adsorption isotherm

出现 Fe⁰ 弱峰 (706.70 eV), 表明成功合成了 nZVI。结合能为 724.39 eV 和 711.10 eV, 对应于 Fe(II) 的氧化物 (FeO); 结合能为 728.15 eV 和 714.41 eV 对应于 Fe(III) 的氧化物 (Fe₂O₃), 这与 XRD 的结果一致。吸附后 Fe⁰ 特征峰消失, Fe(II) 峰面积下降, Fe(III) 峰面积上升, 表明 nZVI 和 Fe(II) 被 Cr(VI) 氧化^[41]。图 11(d) 中 580.40 eV 和 590.28 eV 处的峰为 Cr(VI) 特征峰, 说明 Cr(VI) 被 nZVI-SB(1 : 1) 吸附^[42]。577.01 eV 和 586.85 eV 处的峰为 Cr(III) 特征峰, 说明部分 Cr(VI) 能被 nZVI-SB(1 : 1) 还原生

成 Cr(III)^[25]。其中 Cr(III) 和 Cr(VI) 分别占元素 Cr 含量的 84.39% 和 15.61%(表 7), 大部分 Cr 以 Cr(III) 的形式存在。

综合 2.2 节 SEM、TEM 和 XRD 分析, 推测 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 的主要机制如图 12 所示。Cr(VI) 首先被 nZVI-SB(1 : 1) 吸附固定, 此后部分 Cr(VI) 与 nZVI 提供的电子接触后被还原为 Cr(III), nZVI 被氧化为 Fe²⁺, Fe²⁺ 仍具有还原性, 可将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。生成的 Cr(III)、Fe(III) 结合成为 Cr(III)-Fe(III) 氢氧化物沉淀^[19], 通过

表 5 nZVI-SB(1 : 1) 对 Cr(VI) 的吸附等温线拟合参数
Table 5 Adsorption isotherm fitting parameters of Cr(VI) by nZVI-SB(1 : 1)

Temperature/℃	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
20	141.55	0.457	0.999	98.48	8.93	0.821
30	143.84	0.338	0.999	104.73	9.99	0.744
40	151.23	0.433	0.999	106.38	9.07	0.766

Notes: q_m —Maximum adsorption capacity; K_L —Adsorption equilibrium constant of the Langmuir model; K_F —Adsorption equilibrium constant of Freundlich model; n —Constants related to the adsorption intensity.

表 6 nZVI-SB(1 : 1) 和其他吸附剂对 Cr(VI) 的吸附能力比较
Table 6 Comparison of the adsorption capacity of Cr(VI) by nZVI-SB(1 : 1) and other adsorbents

Adsorbent	pH	Temperature/℃	Adsorption capacity/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Ref.
Sludge biochar (500℃)	7	25	7.93	[13]
Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron (B-nZVI)	5	25	39.48	[23]
Ficus carica biosorbent	3	30	19.68	[36]
Magnetic nanoparticle-Phosphorene-Titanium nano tubes (MNP-PN-TNT)	9	25	35.00	[2]
Nanoscale zero-valent iron grafted on acid-activated attapulgite (A-nZVI)	7	27	4.94	[31]
HNO ₃ modified quinoa biochar	4	—	55.85	[37]
ZnO modified hyacinth biochar	—	25	43.48	[38]
Halloysite nanotubes/ploy composites	2	25	855.66	[39]
nZVI-SB(1 : 1)	2	40	150.60	This study

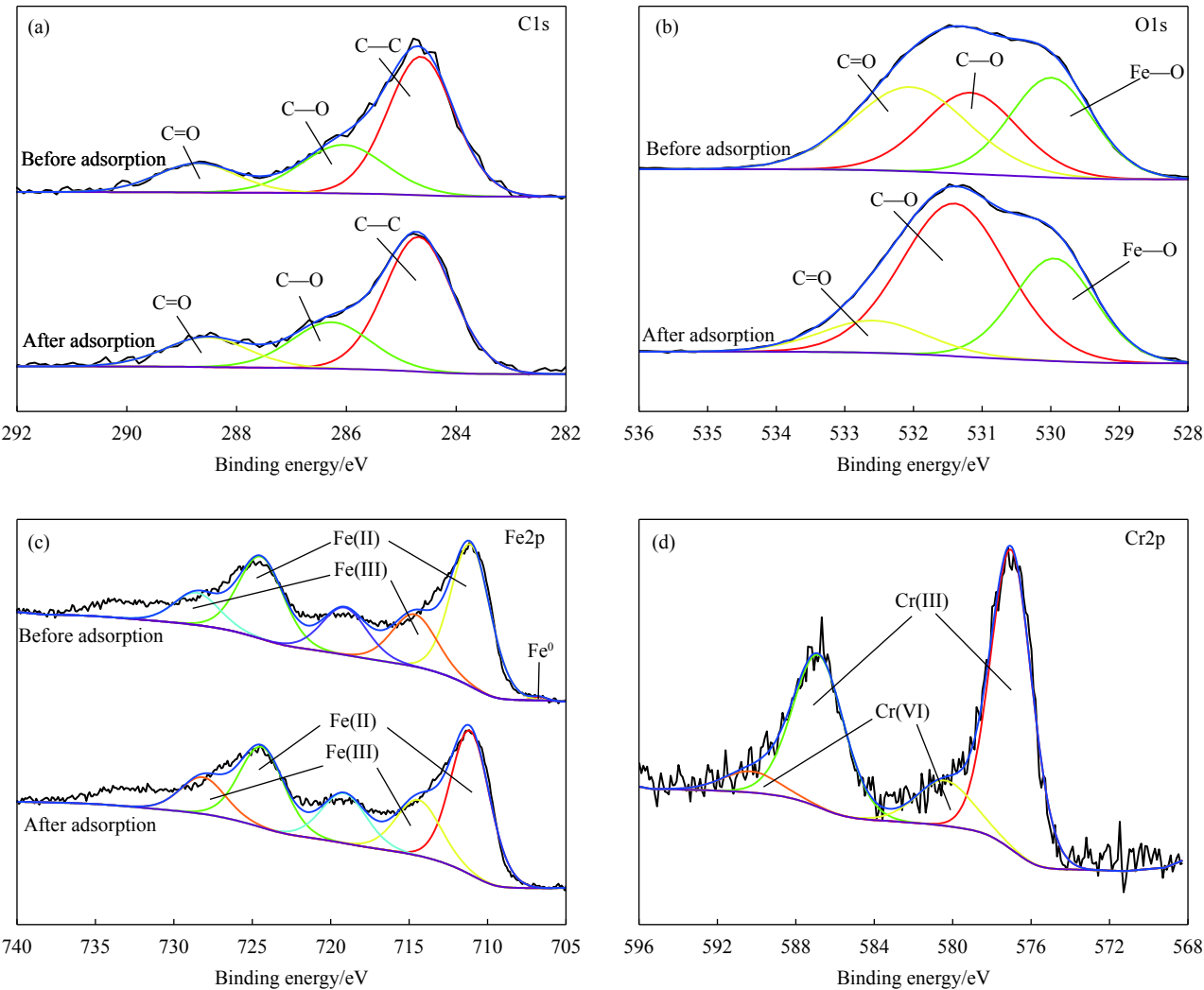


图 11 nZVI-SB(1 : 1) 的 XPS 图谱: (a) C1s; (b) O1s; (c) Fe2p; (d) Cr2p
Fig. 11 XPS spectra of nZVI-SB(1 : 1): (a) C1s; (b) O1s; (c) Fe2p; (d) Cr2p

表 7 nZVI-SB(1 : 1) 去除 Cr(VI) 前、去除 Cr(VI) 后的 C1s、O1s、Fe2p 和 Cr2p XPS 光谱的成分和相应的相对百分比
Table 7 Composition and relative percents of C1s, O1s, Fe2p and Cr2p XPS spectra before and after Cr(VI) removal by nZVI-SB(1 : 1)

Components		Relative percentage/%		Binding energy/eV	
		Before	After	Before	After
C1s	C—C	58.99	59.78	284.64	284.69
	C—O	26.24	24.00	286.06	286.27
	C=O	14.77	16.22	288.54	288.72
	Fe—O	32.07	30.05	529.95	529.99
O1s	C—O	29.94	57.76	531.17	531.40
	C=O	37.99	12.19	532.04	532.58
	Fe ⁰	0.36	0.00	706.70	—
Fe2p	Fe(II)	70.31	67.96	711.10/724.39	711.11/724.45
	Fe(III)	29.33	32.04	714.41/728.15	714.44/728.55
Cr2p	Cr(III)	—	84.39	—	577.01/586.85
	Cr(VI)	—	15.61	—	580.40/590.28

C—C、C—O 和 C=O 等官能团吸附在 nZVI-SB(1 : 1) 上，达到去除 Cr(VI) 的目的。

2.9 洗脱再生试验
nZVI-SB(1 : 1) 的洗脱再生试验如图 13 所示。

经过3次循环，nZVI-SB(1：1)对Cr(VI)的去除率逐次降低，第3次能够保持在74.34%。随着洗脱次数的增加，Cr(VI)去除率逐渐下降。这可能是复合材料上的nZVI被洗脱及nZVI-SB(1：1)表面上Fe⁰和Fe²⁺逐渐消耗造成的^[32]。但对于SB而言，成本低廉，可以很容易制备，因此后续nZVI-SB再生主要考虑如何保持nZVI活性方面。

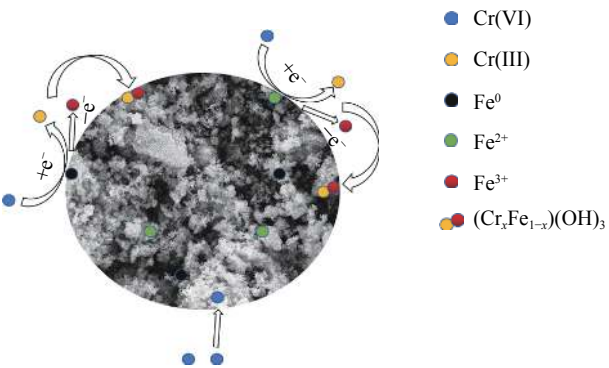


图 12 nZVI-SB(1：1)对Cr(VI)去除机制^[15]

Fig. 12 Schematic of Cr(VI) removal mechanisms by nZVI-SB(1：1)^[15]

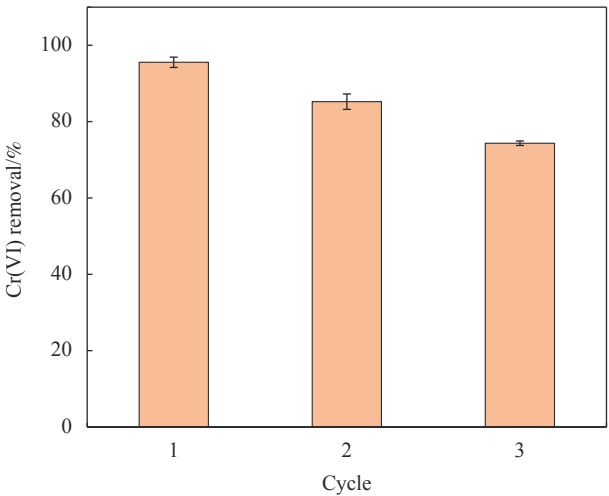


图 13 nZVI-SB(1：1)洗脱再生试验

Fig. 13 nZVI-SB(1：1) regeneration test

3 结论

(1) 以污泥基生物炭 (SB) 作为载体，通过液相还原法成功制备了纳米零价铁 (nZVI)-SB 材料，Fe：C 质量比为 1：1 时，nZVI-SB(1：1) 对 Cr(VI) 的去除效果最好。

(2) 在初始 pH 值为 2、投加量为 0.5 g/L、温度为 40℃ 条件下，nZVI-SB(1：1) 对 Cr(VI) 的最大去除量为 150.60 mg/g。Cr(VI) 去除过程符合 Langmuir 吸附等温模型和准二级吸附动力学模型，说明 Cr(VI) 吸附属于均匀的化学吸附过程。

(3) nZVI-SB(1：1) 对 Cr(VI) 的吸附机制主要为 Cr(VI) 首先被吸附到 nZVI-SB(1：1) 表面，随后大部分与 nZVI、Fe(II) 反生氧化还原反应，生成 Cr(III)；最后与 Fe(III) 形成 Cr(III)-Fe(III) 氢氧化物沉淀。

(4) 以市政污泥为原料，制备 SB 负载 nZVI，可高效处理含 Cr(VI) 废水。生物炭有效的解决了 nZVI 易团聚问题，提高 nZVI 的活性，生物炭负载 nZVI 在含 Cr(VI) 废水处理中能发挥协同作用。

参考文献：

[1] GAO Q Y, LIN D G, FAN Y J, et al. Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) by self-assembled and amorphous Fe-2MI[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 10-19.

[2] LIN Y J, CHEN J J, CAO W Z, et al. Novel materials for Cr(VI) adsorption by magnetic titanium nanotubes coated phosphorene[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 287: 110826.

[3] GHADIKOLAEI N F, KOWSARI E, BALOU S, et al. Preparation of porous biomass-derived hydrothermal carbon modified with terminal amino hyperbranched polymer for prominent Cr(VI) removal from water[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121545.

[4] ZHANG W Y, QIAN L B, OUYANG D, et al. Effective removal of Cr(VI) by attapulgite-supported nanoscale zero-valent iron from aqueous solution: Enhanced adsorption and crystallization[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 683-692.

[5] 孙建德. 含铬废水的处理现状[J]. *湖南有色金属*, 2013, 29(5): 59-62.

SUN Jiande. Current situation on the treatment for chromium-containing wastewater[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2013, 29(5): 59-62(in Chinese).

[6] 秦泽敏, 董黎明, 刘平, 等. 零价纳米铁吸附去除水中六价铬的研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(12): 3106-3111.

QIN Zemin, DONG Liming, LIU Ping, et al. Removal Cr⁶⁺ from water using nanoscale zero-valent iron[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(12): 3106-3111(in Chinese).

[7] GUAN X H, SUN Y K, QIN H J, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014)[J]. *Water Research*, 2015, 75: 224-248.

[8] SHI L N, ZHANG X, CHEN Z L. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale

- zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 886-892.
- [9] 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.
 - [10] ZHU H J, JIA Y F, WU X, et al. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 1591-1596.
 - [11] SU H J, FANG Z Q, TSANG P E, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 533-540.
 - [12] 刘剑, 黄莉, 彭钢, 等. 颗粒活性炭载纳米零价铁去除水中的Cr(VI)[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(4): 714-720.
LIU Jian, HUANG Li, PENG Gang, et al. Removal of Cr(VI) from water by granular activated carbon supported nanoscale zero-valent iron[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(4): 714-720(in Chinese).
 - [13] 陈林, 平巍, 闫彬, 等. 不同制备温度下污泥生物炭对Cr(VI)的吸附特性[J]. *环境工程*, 2020, 38(8): 119-124.
CHEN Lin, PING Wei, YAN Bin, et al. Adsorption characteristics of Cr(VI) by sludge biochar under different pyrolysis temperatures[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(8): 119-124(in Chinese).
 - [14] 莫官海, 谢水波, 曾涛涛, 等. 污泥基生物炭处理酸性含U(VI)废水的效能与机理[J]. *化工学报*, 2020, 71(5): 2352-2362.
MO Guanhai, XIE Shuibo, ZENG Taotao, et al. The efficiency and mechanism of U(VI) removal from acidic wastewater by sewage sludge-derived biochar[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(5): 2352-2362(in Chinese).
 - [15] CHEN X, FAN G J, LI H B, et al. Nanoscale zero-valent iron particles supported on sludge-based biochar for the removal of chromium (VI) from aqueous system[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 29(3): 3853-3863.
 - [16] ZHOU M, ZHANG C G, YUAN Y F, et al. Pinewood outperformed bamboo as feedstock to prepare biochar-supported zero-valent iron for Cr⁶⁺ reduction[J]. *Environmental Research*, 2020, 187: 109695.
 - [17] DIAO Z H, DU J J, JIANG D, et al. Insights into the simultaneous removal of Cr⁶⁺ and Pb²⁺ by a novel sewage sludge-derived biochar immobilized nanoscale zero valent iron: Coexistence effect and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 505-515.
 - [18] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别: GB/T 5085.3—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
 - Environmental Protection Administration of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Identification standards for hazardous wastes identification for extraction toxicity: GB/T 5085.3—2007[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007(in Chinese).
 - [19] ZHANG Y T, JIAO X Q, LIU N, et al. Enhanced removal of aqueous Cr(VI) by a green synthesized nanoscale zero-valent iron supported on oak wood biochar[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125542.
 - [20] MA F F, PHILIPPE B, ZHAO B W, et al. Simultaneous adsorption and reduction of hexavalent chromium on biochar-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous solution[J]. *Water Science and Technology*, 2020, 82(7): 1339-1349.
 - [21] CHOI H, AL-ABED S R, AGARWAL S, et al. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3649-3655.
 - [22] PHOUNGTHONG K, ZHANG H, SHAO L M, et al. Leaching characteristics and phytotoxic effects of sewage sludge biochar[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(4): 2089-2099.
 - [23] DIAO Z H, XU X R, JIANG D, et al. Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system for the simultaneous removal of Cr(VI) and phenol from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 213-222.
 - [24] SHI L N, DU J H, CHEN Z L, et al. Functional kaolinite supported Fe/Ni nanoparticles for simultaneous catalytic remediation of mixed contaminants (lead and nitrate) from wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 302-307.
 - [25] YI Y, WANG X Y, MA J, et al. An efficient Egeria najas-derived biochar supported nZVI composite for Cr(VI) removal: Characterization and mechanism investigation based on visual MINTEQ model[J]. *Environmental Research*, 2020, 189: 109912.
 - [26] DONG H R, DENG J M, XIE Y K, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 332: 79-86.
 - [27] FANG Y, WU X G, DAI M, et al. The sequestration of aqueous Cr(VI) by zero valent iron-based materials: From synthesis to practical application[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 312: 127678.
 - [28] DONG H R, ZHANG C, HOU K J, et al. Removal of trichloro-

ethylene by biochar supported nanoscale zero-valent iron in aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 188-196.

[29] HUANG L H, ZHOU S J, JIN F, et al. Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 447: 59-66.

[30] CHOI K, LEE W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 146-153.

[31] QUAN G X, ZHANG J, GUO J, et al. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron grafted on acid-activated attapulgite[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2014, 225(6): 1979.

[32] QIU Y, ZHANG Q, GAO B, et al. Removal mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 115018.

[33] LIU L H, LIU X, WANG D Q, et al. Removal and reduction of Cr(VI) in simulated wastewater using magnetic biochar prepared by co-pyrolysis of nano-zero-valent iron and sewage sludge[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 257: 120562.

[34] WANG H B, CAI J Y, LIAO Z W, et al. Black liquor as biomass feedstock to prepare zero-valent iron embedded biochar with red mud for Cr(VI) removal: Mechanisms insights and engineering practicality[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123553.

[35] AWANG N A, SALLEH W N W, ISMAIL A F, et al. Adsorption behavior of chromium(VI) onto regenerated cellulose membrane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(2): 720-728.

[36] GUPTA V K, PATHANIA D, AGARWAL S, et al. Removal of Cr(VI) onto Ficus carica biosorbent from water[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(4): 2632-2644.

[37] IMRAN M, KHAN Z U, IQBAL M M, et al. Effect of biochar modified with magnetite nanoparticles and HNO₃ for efficient removal of Cr(VI) from contaminated water: A batch and column scale study[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114231.

[38] YU J D, JIANG C Y, GUAN Q Q, et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on biochar derived from waste water hyacinth[J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 632-640.

[39] 陈泽文, 周子晗, 吴美仪, 等. 埃洛石纳米管/聚间苯二胺复合材料去除Cr(VI)的性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 493-503.

CHEN Zewen, ZHOU Zihan, WU Meiyi, et al. Adsorption properties of halloysite nanotubes/poly(m-phenylenediamine) composites for Cr(VI)[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 493-503(in Chinese).

[40] 席冬冬, 李晓敏, 熊子璇, 等. 生物炭负载纳米零价铁对污染土壤中铜钴镍铬的协同去除[J]. *环境工程*, 2020, 38(6): 58-66.

XI Dongdong, LI Xiaomin, XIONG Zixuan, et al. Synergistic removal of Cu, Co, Ni and Cr from contaminated soil by biochar-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(6): 58-66(in Chinese).

[41] YOON I H, BANG S, CHANG J S, et al. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(VI) removal in Fe(0)/H₂O systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 855-862.

[42] WANG Z, CHEN G H, WANG X R, et al. Removal of hexavalent chromium by bentonite supported organosolv lignin-stabilized zero-valent iron nanoparticles from wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 267: 122009.