

# 生物炭负载零价纳米铁对溶液中的 $\text{Cr}^{6+}$ 去除的研究

唐宝玲, 李 盟, 陈胜文, 王利军

(上海第二工业大学 a. 环境与材料工程学院; b. 资源循环科学与工程中心, 上海 201209)

**摘 要:** 生物炭 (biochar, BC) 作为载体, 负载纳米零价铁 (nano zero valent iron, nZVI) 形成复合吸附材料, 利用电子扫描显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 表征材料的结构特征。研究了不同材料、初始溶液初始 pH、不同初始浓度、去除剂的投加量对 BC 负载 nZVI (nZVI-BC) 去除含  $\text{Cr}^{6+}$  废水的影响。结果表明: BC 的加入提高了 nZVI 的分散性和抗氧化性, 同时提升稳定性, 对于水中  $\text{Cr}^{6+}$  的去除具有较好的效果; 当  $\text{Cr}^{6+}$  的初始浓度为 15 mg/L, 去除剂的投加量为 2.5 g/L, pH=4 的条件下, 其去除率达到了 98%; nZVI-BC 去除含  $\text{Cr}^{6+}$  废水的过程符合 Langmuir 吸附等温式和准一级动力学方程, 其中最大吸附量为 209.93 mg/g。

**关键词:** 生物炭; 改性材料; 纳米零价铁; 含铬废水

中图分类号: X522

文献标志码: A

## Study on Removal of $\text{Cr}^{6+}$ in Solution by Nano Zero-Valent Iron Supported on Biochar

TANG Baoling, LI Meng, CHEN Shengwen, WANG Lijun

(a. School of Environmental and Materials Engineering; b. Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

**Abstract:** Biochar (BC) was used as a carrier, and nano zero valent iron (nZVI) was supported to form a composite adsorbent. The structural characteristics of the material were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effects of different materials, initial pH of initial solution, different initial concentrations and dosage of remover on the removal of  $\text{Cr}^{6+}$  wastewater by BC supported nZVI (nZVI-BC) were studied. The results show that the addition of BC improves the dispersibility, oxidation resistance of nZVI and the stability. It has a good effect on the removal of  $\text{Cr}^{6+}$  in water. When the initial concentration of  $\text{Cr}^{6+}$  is 15 mg/L, the addition of the remover is 2.5 g/L and the value of pH is 4, the removal rate is up to 98%; the removal rate of  $\text{Cr}^{6+}$  wastewater by nZVI-BC accords with Langmuir adsorption isotherm and pseudo-first-order kinetic equation, the maximum adsorption amount is 209.93 mg/g.

**Keywords:** biochar; modified materials; nano zero valent iron; wastewater containing chromium

## 0 引言

在现在的工业生产中, 铬的利用十分广泛, 它给我们的生活带来便利的同时, 各种各样的  $\text{Cr}^{6+}$  污染

物随着工业的废水、废气、废渣产生, 从而对人的身体健康和周围环境带来了许多危害。因此, 非常有必要进行含铬废水的处理。

收稿日期: 2019-05-20

通信作者: 陈胜文 (1977-), 男, 江西南昌人, 副教授, 博士, 主要研究方向为污染物环境行为及去除。E-mail: swchen@sspu.edu.cn

基金项目: 上海市高原学科 - 环境科学与工程 (资源循环科学与工程), 上海第二工业大学培育学科建设项目 (EGD18YJ0029), 青产学研 2018-48 资助

去除  $\text{Cr}^{6+}$  的主要处理方法包括物理法、化学法、生物法。物理法包括吸附法、离子交换法、膜分离法等; 化学法包括氧化还原法、电解法、中和沉淀法; 生物法包括使用耐铬菌株还原  $\text{Cr}^{6+}$  等<sup>[1-3]</sup>。纳米材料在环境修复过程中具有优异的吸附性和化学反应活性, 利用纳米零价铁 (nano zero valent iron, nZVI) 对受重金属污染水体进行修复是近期内的研究热点, 其主要机理为氧化还原和共沉淀。研究表明, nZVI 可有效减少或去除重金属, 且使用后也可以再生<sup>[4]</sup>。利用 nZVI 可以将易迁移、毒性高的  $\text{Cr}^{6+}$  更加高速快捷地还原为难迁移、低毒性的  $\text{Cr}^{3+}$ , 达到环境治理去除  $\text{Cr}^{6+}$  的目的。但是 nZVI 非常容易氧化和团聚, 从而导致反应活性降低<sup>[5]</sup>, 因此需要在 nZVI 的表面负载一种材料来阻止其氧化和团聚, 同时又保证其还原去除  $\text{Cr}^{6+}$  的效果, 这是 nZVI 进行水处理技术的核心。

柚子是我国在南方地区大量种植的水果之一。柚子皮具有丰富的多孔结构和较高的纤维素含量, 适宜吸附去除水中的污染物。用柚子皮烧制的生物炭 (biochar, BC) 具有微孔结构丰富、比表面积较大、富含纤维素、结构高度芳香化等特点, 同时其含有能与重金属离子间存在很强相互作用的大量官能团如酚羟基、羧基和羰基等。BC 是一种良好的吸附材料<sup>[6-9]</sup>, 且原料来源广、成本低, 在重金属污染土壤修复技术中具有很大的应用前景。而磷酸活化法制备的 BC 含有大量的磷酸根, 对重金属离子的吸附程度更为优异, 同时这种 BC 孔多、污染小、得率高, 并且在制备过程中, 磷酸活化法对设备的腐蚀性弱、对环境污染程度低。因此, 磷酸活化法是最有潜力的绿色工业生产活性炭方法。选择将 nZVI 负载在 BC 上, 可以提高 nZVI 的分散性、抗氧化性和稳定性。这种复合材料不但可以进行氧化还原反应和共沉淀反应, 同时还伴有吸附的反应, 是很好的去除剂<sup>[10-13]</sup>。

本文以柚子皮烧制的 BC 和磷酸活化过的 BC 作为负载材料, 合成了 BC 负载 nZVI (nZVI-BC) 材料和磷酸活化 BC 负载 nZVI (nZVI-BC-P) 材料, 对其进行表征并应用于水中  $\text{Cr}^{6+}$  去除, 探索了不同材料、溶液 pH、 $\text{Cr}^{6+}$  的初始浓度、去除剂的投加量对去除率 ( $\eta$ ) 的影响, 最后对去除  $\text{Cr}^{6+}$  过程中的吸附机理做了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与设备

本实验使用的主要试剂有: BC、硼氢化钠、九水合硝酸铁  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、重铬酸钾、氢氧化钠、二苯碳酰二肼、磷酸。

本实验使用的主要仪器有: AL-204 电子天平; PB-10 pH 计; D8-ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD); S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM); UV-2550 紫外分光光度计; 101A-28 型电热恒温鼓风干燥箱。

### 1.2 实验方法

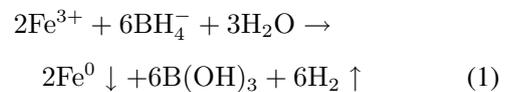
#### 1.2.1 BC 的制备

BC 采用柚子皮制成。将柚子皮洗净、去除黄色表皮、浸泡后烘干至恒重, 破碎后过 40 目筛 (0.45 mm)。然后使用马弗炉在一定温度下将其炭化后酸洗并水洗至中性, 烘干后得 BC。

将上述柚子皮用一定浓度的磷酸振荡均匀, 并在室温下浸渍活化后使用马弗炉在一定温度下烧制并酸洗、水洗至中性, 烘干后得到磷酸活化 BC (BC-P)。

#### 1.2.2 nZVI-BC 的制备

采用液相还原法制备 nZVI: 在水溶液中分别加入一定量的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、BC、BC-P、 $\text{NaBH}_4$  后, 制备 nZVI-BC 和 BC-P 负载 nZVI (nZVI-BC-P)。所有过程都受氮气保护, 反应方程式如下:



#### 1.2.3 $\text{Cr}^{6+}$ 浓度的检测方法

制备  $\text{Cr}^{6+}$  浓度约为 1 000 mg/L 的原液, 取一定体积的  $\text{Cr}^{6+}$  溶液, 用氢氧化钠和磷酸调节溶液 pH。在溶液中加入一定量的制备好的吸附剂材料, 吸附一段时间后取样, 然后用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。通过二苯碳酰二肼分光光度法 (GB7467-87) 测定溶液中  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度<sup>[14]</sup>, 并计算  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  和平衡吸附量 ( $q_e$ )<sup>[15]</sup>:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{m} \quad (3)$$

式中:  $\eta$  为去除率;  $c_0$  为吸附质  $\text{Cr}^{6+}$  的初始浓度 (mg/L);  $c_t$  为  $t$  时刻  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度 (mg/L);  $V$  为  $\text{Cr}^{6+}$  溶液的体积 (L);  $m$  为投加的去除剂的质量 (g);  $q_e$  为

平衡吸附量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 制备材料的结构及形貌分析

图1为不同材料的SEM。BC具有一定的孔隙结构,可以负载一定量的nZVI;而BC-P具有更多的孔洞结构,并且所制备的活性炭孔径形状以近圆型

为主,孔结构就像中空管,孔中间部位无阻碍物存在,这种结构特点使得它对污染物有一定的吸附作用,增加了活性炭的吸附能力。同时也会提升nZVI的分散性,并且BC的负载对纳米铁的钝化形成了一定的阻碍作用,一定程度上促进了纳米铁的钝化。nZVI-BC形成的包覆型复合材料,具有更高的稳定性。

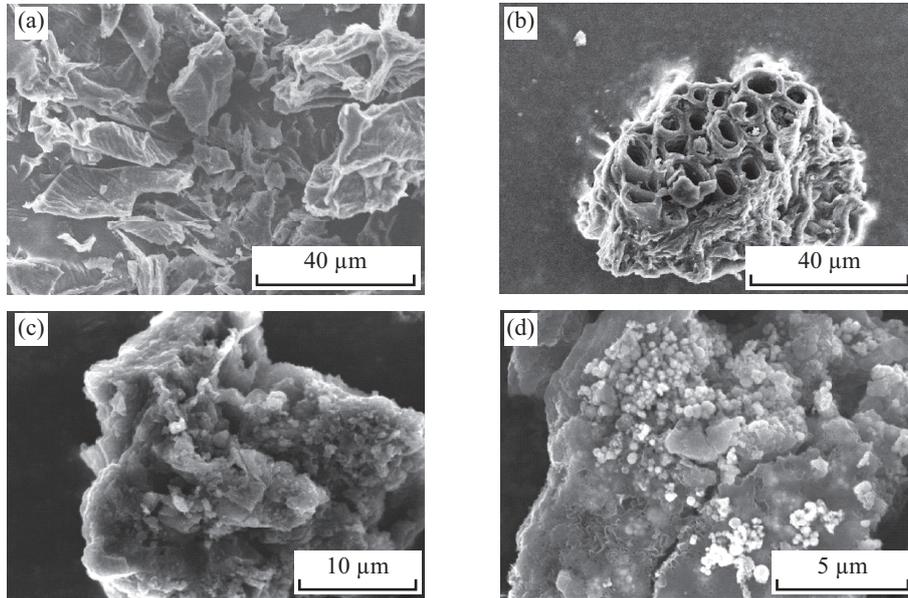


图1 BC(a)、BC-P(b)、nZVI-BC(c)、nZVI-BC-P(d)的SEM图  
Fig. 1 SEM images of BC(a), BC-P(b), nZVI-BC(c), nZVI-BC-P(d)

图2为nZVI-BC-P、nZVI-BC、BC的XRD图,以揭示3种材料的可能晶体结构。衍射峰在 $2\theta=25^\circ$ 、 $45^\circ$ 附近出现。样品在 $25^\circ$ 出现的衍射峰揭示了BC的石墨结构;样品在 $44.9^\circ$ 出现明显的衍射峰,这对应于体心立方的 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的(110)衍射,说明其主要成分为 $\text{Fe}^0$ [16-17]。nZVI-BC-P具有更高的衍射峰,说明 $\text{Fe}^0$ 更易于负载BC-P上,这是因为BC-P具有更多的孔隙结构,并且负载了BC-P所制

备的材料具有更好的抗氧化性和更高的机械强度[18]。

### 2.2 不同因素对nZVI-BC去除 $\text{Cr}^{6+}$ 效果的影响

#### 2.2.1 不同材料对 $\eta$ 的影响

为了研究不同材料对 $\text{Cr}^{6+}$   $\eta$ 的影响,进行如下试验:反应温度为 $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}^0 = 2.5 \text{ g/L}$ , 去除剂 $=2.5 \text{ g/L}$ , 将一定量的BC、BC-P、nZVI、nZVI-BC、nZVI-BC-P 5种材料分别加入到初始浓度为 $10 \text{ mg/L}$ 的 $\text{Cr}^{6+}$ 溶液中,加入少量磷酸使溶液的 $\text{pH}=2$ 。

由图3可以看出,使用单纯的BC、BC-P以及nZVI作为去除剂对 $\text{Cr}^{6+}$ 的去除效果一般,大于 $120 \text{ min}$   $\eta$ 才达到97%,而使用nZVI-BC-P作为去除剂的效果最好,10 min时的 $\eta$ 可以达到98%以上。这是因为BC-P会出现许多孔隙结构,更容易也更均匀地负载nZVI,同时提高了nZVI的反应活性,从而缩短了反应时间,增加了反应次数。

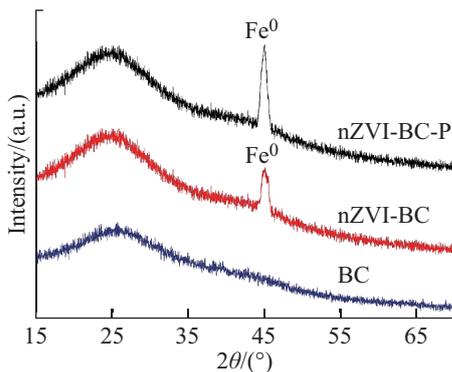
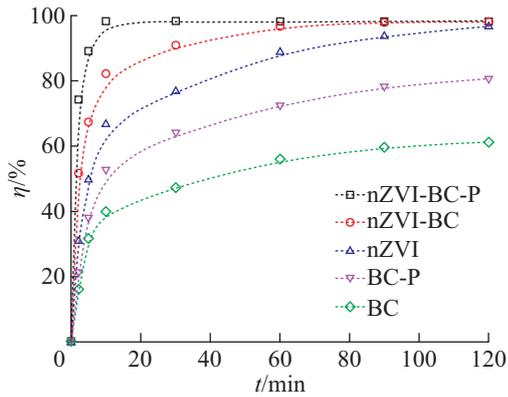


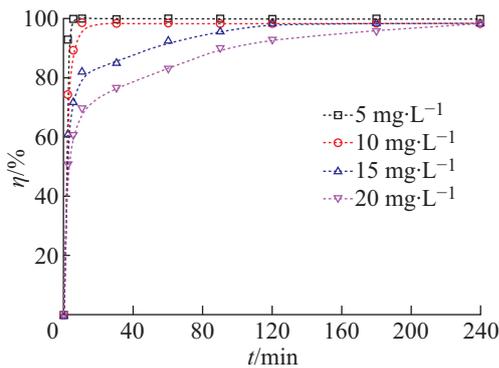
图2 nZVI-BC-P、nZVI-BC、BC的XRD谱图  
Fig. 2 XRD patterns of nZVI-BC-P, nZVI-BC and BC

图3 不同材料对  $\text{Cr}^{6+}$   $\eta$  的影响Fig. 3 Effect of different materials on  $\eta$  of  $\text{Cr}^{6+}$ 

### 2.2.2 不同 $\text{Cr}^{6+}$ 溶液初始浓度对 $\eta$ 的影响

为了研究  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度对  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  的影响, 进行如下试验:  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度分别为 5、10、15 和 20 mg/L, 投加一定量的 nZVI-BC-P, nZVI-BC-P = 2.5 g/L,  $\text{Fe}^0 = 2.5$  g/L, 反应温度 25 °C, 调节 pH = 2。

由图 4 可以看出, 随着初始浓度的增大,  $\eta$  逐渐降低。使用 nZVI-BC-P 作为去除剂的效果很好, 都可以达到 98% 以上。但是对于浓度超过 20 mg/L 的  $\text{Cr}^{6+}$  溶液来说, 去除的时间太长, 影响时间效率。

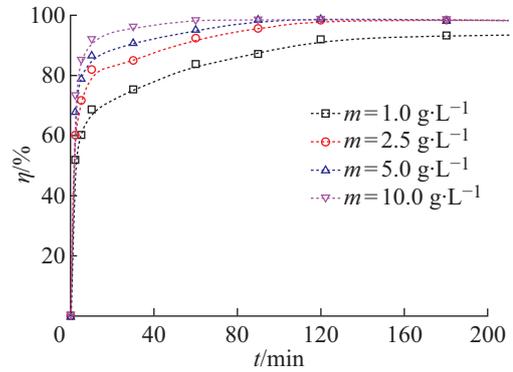
图4 使用 nZVI-BC-P, 不同  $\text{Cr}^{6+}$  初始浓度对  $\text{Cr}^{6+}$   $\eta$  的影响  
Fig. 4 Effect of different initial concentration on  $\eta$  of  $\text{Cr}^{6+}$  by nZVI-BC-P

### 2.2.3 nZVI-BC-P 的不同投加量对 $\eta$ 的影响

为了研究 nZVI-BC-P 的投加量对  $\text{Cr}^{6+}$   $\eta$  的影响, 进行如下实验: nZVI-BC-P 的投加量分别为 1、2.5、5 和 10 g/L,  $\text{Cr}^{6+}$  的初始浓度为 15 mg/L,  $\text{Fe}^0 = 2.5$  g/L, 反应温度 25 °C, pH = 2。

由图 5 可以看出,  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  随着 nZVI-BC-P 的投加量的增大而提升。加入少量的 nZVI-BC-P 的去除效果就很好, 可以达到 98% 以上, 但是加入过少的 nZVI-BC-P 的去除效果就一般,  $\eta$  只有 93%。这

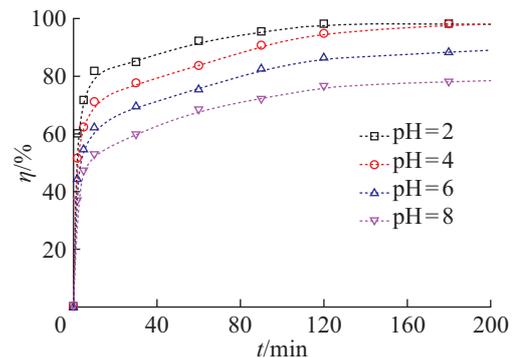
是由于  $\text{Cr}^{6+}$  的去除还原反应主要是在 nZVI 的表面进行, 投加量的增加使得吸附剂浓度增大, 也能增大与  $\text{Cr}^{6+}$  反应的有效比表面积, 同时也使 BC 的微孔结构和官能团的数量有所增加, 提高了吸附性, 从而提升了反应速率和  $\eta$ 。

图5 不同 nZVI-BC-P 的投加量对  $\eta$  的影响Fig. 5 Effect of different dosage of nZVI-BC-P on  $\eta$ 

### 2.2.4 不同 pH 对 $\eta$ 的影响

为了研究溶液 pH 对  $\text{Cr}^{6+}$   $\eta$  的影响, 进行如下实验: 调节 100 mL 浓度为 15 mg/L 的  $\text{Cr}^{6+}$  溶液的 pH 分别为 2、4、6、8, 然后投加一定量的 nZVI-BC-P, nZVI-BC-P = 2.5 g/L,  $\text{Fe}^0 = 2.5$  g/L, 反应温度 25 °C。

由图 6 可知, 在不同的 pH 条件下,  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  和去除速率均有所不同。随着溶液初始 pH 的增加,  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  和去除速率均呈现明显下降的趋势。当 pH = 2, 4 时,  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  达到 98%, 且 pH = 2 时去除速率较快。当溶液呈碱性时,  $\text{Cr}^{6+}$  的  $\eta$  则仅接近 80%, 去除速率也明显降低。由此可见, nZVI 对  $\text{Cr}^{6+}$  的去除在酸性条件下较为有利, 在中性和碱性条件下去除效果较差。当 pH 较低时, 足够的  $\text{H}^+$  能够促进反应体系中零价铁的腐蚀, 产生更多的亚铁离子, 而亚铁离子具有更强的还原性, 能够使  $\text{Cr}^{6+}$

图6 不同 pH 对  $\eta$  的影响Fig. 6 Effect of different pH on  $\eta$

还原成 Cr<sup>3+</sup>, 从而使反应效率大大提高。同时, 在酸性溶液中, Cr<sup>6+</sup> 主要以 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式存在, 且两者可以相互转化 [19]。

### 2.2.5 吸附动力学

通过吸附动力学研究, 可以了解吸附过程中的吸附效率以及吸附材料的吸附性能, 使用准一级动力学模型对吸附动力学数据进行模拟, 线性表达式如下 [20]:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{obs}c \quad (4)$$

式中:  $c$  为 Cr<sup>6+</sup> 的浓度, mg/L;  $k_{obs}$  为表观速率常数, min<sup>-1</sup>;  $t$  为反应时间, min。

表1 准一级吸附动力学拟合参数

Tab. 1 Parameters of a kinetic model for Cr<sup>6+</sup> adsorption onto nZVI-BC-P

方程	$c_0/(mg \cdot L^{-1})$	$k_{obs}/min^{-1}$	$R^2$
$-\frac{dc}{dt} = k_{obs}c$	5	0.104	0.965 9
	10	0.047	0.983 1
	15	0.025	0.985 8
	20	0.012	0.972 9

不同初始浓度的溶液对 Cr<sup>6+</sup> 降解影响的动力学分析结果如图 7 所示, 拟合结果均为直线, 符合准一级动力学方程。随着 Cr<sup>6+</sup> 初始浓度从 5 mg/L 增加到 20 mg/L,  $k_{obs}$  分别为 0.104、0.047、0.025、0.012, 总体呈现迅速下降的趋势。这表明随着 Cr<sup>6+</sup> 浓度的增加, nZVI-BC-P 对 Cr<sup>6+</sup> 的降解速率逐渐下降。当 nZVI-BC-P 投加量固定, 则其表面活性位点存在一个饱和值, 当 Cr<sup>6+</sup> 浓度增大时, Cr<sup>6+</sup> 与复合材料表面接触的几率下降, 使其去除效果变差。

BC 的表面存在着大量的官能团, 这些官能团与重金属离子之间存在着一系列很强的相互作用, 包括静电吸引作用, 官能团与金属离子之间的离子交换作用等 [21]。同时 BC 表面的矿物组分, 例如磷酸根, 在吸附过程中提供了更多的吸附位点, 因此表现出了更好的重金属吸附特性 [22]。并且 BC 具有各种量级的比表面积和表面微孔, 微孔填充着大量微粒, 这使得 BC 更加容易与金属离子结合。而 nZVI-BC 纳米颗粒外部的氧化层通过静电吸引和表面络合作用吸附环境中的污染物, 而内核的 Fe<sup>0</sup> 则充当电子供体, 通过外部氧化层发生电子转移, 与污染物发生氧化还原反应和共沉淀反应, 实现 Cr<sup>6+</sup> 的去除 [23]。

由于 BC 与 nZVI 的协同作用, 使得 Cr<sup>6+</sup> 可以高效的去除。

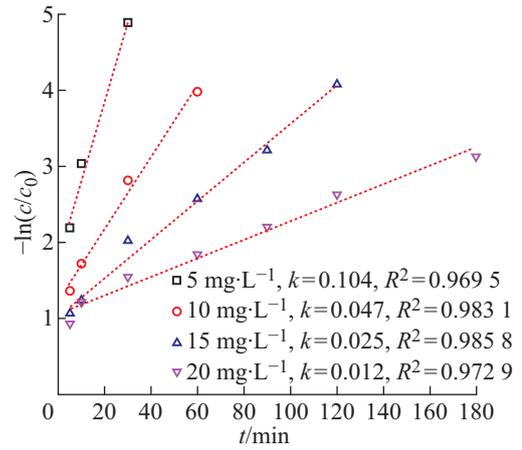


图7 不同初始浓度 Cr<sup>6+</sup> 的降解动力学

Fig. 7 Degradation kinetics of different initial concentrations of Cr<sup>6+</sup>

### 2.2.6 吸附等温线

吸附等温线描绘了污染物与修复材料的相互作用途径。图 8 为 nZVI-BC-P 去除 Cr<sup>6+</sup> 的吸附等温线。Langmuir 吸附等温线方程的线性表达式如下 [24]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{c_e}{q_{max}} \quad (5)$$

式中,  $c_e$  为平衡浓度 (mg/L);  $q_e$  为平衡吸附量 (mg/g);  $b$  为吸附平衡常数;  $q_{max}$  为吸附剂对 Cr<sup>6+</sup> 的单层最大吸附量 (mg/L)。

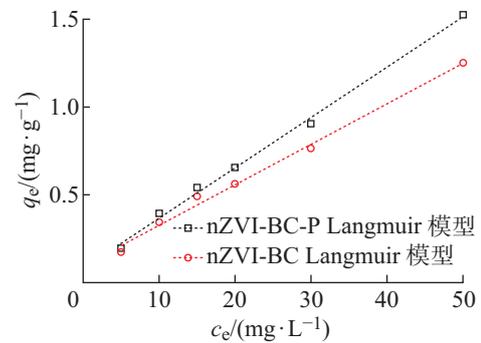


图8 Langmuirh 吸附等温线

Fig. 8 Langmuirh absorption isotherm

由图 8 和表 2 可知, nZVI-BC-P 这种材料的吸附等温线的  $R^2 = 0.996$ ,  $q_{max} = 209.93$  mg/g; nZVI-BC 这种材料的  $R^2 = 0.991$ ,  $q_{max} = 185.64$  mg/g。使用它们去除 Cr<sup>6+</sup> 的过程都符合 Langmuir 吸附, 都具有 Langmuir 型等温线的相关系数特征, 并且 SEM 结果表明材料表面孔隙均匀, 同时吸附实验结

果呈动态平衡,因此其去除  $\text{Cr}^{6+}$  的过程为单分子层吸附<sup>[25]</sup>。PEI-alkali-BC 这种材料的  $q_{\max}$  很高,这归因于 BC 表面与 PEI 发生交联反应,产生大量氨基,同时醛基与 BC 和 PEI 的氨基反应,从而为重金属吸附提供更多的结合位点,大大提高  $\text{Cr}^{6+}$  的去除效率。而 CMC-FeS-BC、玉米渣 BC 两种材料的  $q_{\max} < \text{nZVI-BC-P}$ ,这是因为 BC-P 的矿物组分在吸附过程中提供了较多的吸附位点,因此表现出了较好的  $\text{Cr}^{6+}$  吸附特性<sup>[26-28]</sup>。

表2 不同类型 BC 对  $\text{Cr}^{6+}$  吸附的 Langmuir 等温模型参数  
Tab. 2 Langmuir models parameters for  $\text{Cr}^{6+}$  adsorption onto different types of BC

BC 类型	参数			参考文献
	机理	$q_{\max}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$	
nZVI-BC-P	吸附、还原	209.93	0.996	本研究
nZVI-BC	吸附、还原	185.64	0.991	本研究
PEI-alkali-BC	吸附	435.7	0.972	文献 [26]
CMC-FeS-BC	吸附、还原	150	0.990	文献 [27]
玉米渣 BC	吸附	42.83	0.550	文献 [28]

### 3 结 论

在本研究中, nZVI-BC-P 被证明是去除  $\text{Cr}^{6+}$  强有效的吸附剂。吸附实验结果表明, nZVI-BC-P 具有更好的分散性和更强的抗氧化活性,同时也有更好的机械强度和更强的稳定性,对于水中  $\text{Cr}^{6+}$  可以同时进行还原和吸附作用,具有较好的去除  $\text{Cr}^{6+}$  的效果。在酸性条件下,对于去除  $\text{Cr}^{6+}$  更为有利。随着 nZVI-BC-P 投入量的增加,  $\text{Cr}^{6+}$  的去除效率增加。nZVI-BC-P 处理  $\text{Cr}^{6+}$  的过程符合 Langmuir 吸附等温线和准一级动力学方程,并且  $q_{\max}$  为 209.93 mg/g。考虑到 BC 可以容易地获得,以及其成本效益,它可能是有效减少 nZVI 颗粒聚集的基质,同时分散的 nZVI 颗粒可以高效地去除  $\text{Cr}^{6+}$ ,使得残留物有利于磁体在水溶液中的回收。因此, nZVI-BC-P 复合物是处理含  $\text{Cr}^{6+}$  废水的有效的功能材料。

#### 参考文献:

[1] FU F, WANG Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Man-

- agement, 2011, 92(3): 407-418.
- [2] 陈红星, 吴星, 毕然, 等. 水环境中 Cr(VI) 对鱼类毒性机理研究进展 [J]. 应用生态学报, 2015, 26(10): 3226-3234.
- [3] LUSHCHAK V I. Environmentally induced oxidative stress in aquatic animals [J]. Aquatic Toxicology, 2011, 101(1): 0-30.
- [4] 刘雪, 刘云飞, 刘兴国等. 海泡石负载型纳米零价铁对水中 Cu(II)、Zn(II) 的去除研究 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 379-389.
- [5] ZHANG Y Y, JIANG H, ZHANG Y, et al. The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229(4): 412-419.
- [6] KUMAR S, MASTO R E, RAM L C, et al. Biochar preparation from Parthenium hysterophorus and its potential use in soil application [J]. Ecological Engineering, 2013, 55(2): 67-72.
- [7] REGMI P, MOSCOSO J, KUMAR S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 109(4): 46-56.
- [8] LIN Y, MUNROE P, JOSEPH S, et al. Chemical and structural analysis of enhanced biochars: Thermally treated mixtures of biochar, chicken litter, clay and minerals [J]. Chemosphere, 2013, 91(1): 35-40.
- [9] BIAN R, CHEN D, LIU X, et al. Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: Results from a cross-site field experiment [J]. Ecological Engineering, 2013, 58 (1): 378-383.
- [10] 孟繁健, 朱宇恩, 李华, 等. 改性生物炭负载 nZVI 对土壤 Cr(VI) 的修复差异研究 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(12): 4715-4723.
- [11] LUCA D P, NICOLA V, GIORGIO V, et al. Kinetic modeling of Cr(VI) reduction by nZVI in soil: The influence of organic matter and manganese oxide [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 67(17): 521-538.
- [12] INYANG M I, GAO B, YING Y, et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal [J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2016, 46(4): 1-5.
- [13] KINNEY T J, MASIELLO C A, DUGAN B, et al. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures [J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 41(5): 34-43.
- [14] LI J Q, PAN Q S, ZHANG R Q, et al. Study on measurement of chromium content in ramie through UV spectrophotometry [J]. Advanced Materials Research, 2011,

- 332(1): 1914-1917.
- [15] GU H, RAPOLE S B, HUANG Y, et al. Synergistic interactions between multi-walled carbon nanotubes and toxic hexavalent chromium [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(6): 2011-2021.
- [16] NURMI J T, TRATNYEK P G, SARATHY V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics [J]. *Environ Sci Technol* 2005, 39(3): 1221-1230.
- [17] CHANG C, LIAN F, ZHU L, et al Simultaneous adsorption and degradation of gamma-HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support [J]. *Environ Pollut* 2011, 159(6): 2507-2514.
- [18] CRANE R A, DICKINSON M, POPESCU I C, et al. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water [J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2931-2942.
- [19] WANG Q, CISSOKO N, ZHOU M, et al. Effects and mechanism of humic acid on chromium (VI) removal by zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) nanoparticles [J]. *Physics & Chemistry of the Earth Parts A/b/c*, 2011, 36(9): 442-446.
- [20] YANG G, LIN T, ZENG G, et al. Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259(3): 854-864.
- [21] SHEN Y S, WANG S L, YUMIN T, et al. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars-the effect of surface functionality [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104(1): 165-172.
- [22] LI P J, LIN K R, FANG Z H, et al. Enhanced nitrate removal by novel bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported on biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151(4): 21-33.
- [23] 朱庆涛, 吴晓毅, 郭启慧, 等. 生物炭负载纳米零价铁的制备及其去除水中污染物的研究进展 [J]. *能源化工*, 2018, 39(04):79-83.
- [24] 李瑛, 肖阳, 李筱琴, 等. 四溴双酚 A 降解技术的研究进展 [J]. *化工环保*, 2014, 34(4): 326-331.
- [25] LAN Q, BASSI A S, ZHU J X, et al. A modified Langmuir model for the prediction of the effects of ionic strength on the equilibrium characteristics of protein adsorption onto ion exchange/affinity adsorbents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2001, 81(1-3): 179-186.
- [26] MA Y, LIU W J, ZHANG N, et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 169(3): 403-408.
- [27] LYU H H, Tang J C, HUANG Y, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322(5): 516-524.
- [28] 吴黛灵, 张记市, 刘文静, 等. 玉米皮渣制备生物炭吸附含  $\text{Cr(VI)}$  废水研究 [J]. *齐鲁工业大学学报 (自然科学版)*, 2016, 30(04): 34-40.