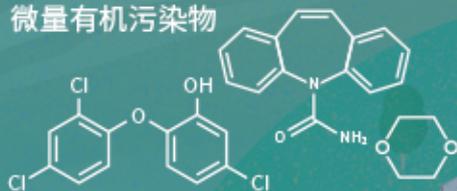


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路  
王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



## 深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生  
利用

湖泊湿地等

景观娱乐  
用水

污水达标  
排放

下游城市  
水源地

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期  
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

城市环境生物安全研究的进展与挑战 ..... 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)  
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 ..... 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)  
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 ..... 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

北京大气 PM<sub>2.5</sub> 载体金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 ..... 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)  
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度特征及相关性分析 ..... 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)  
天津市 PM<sub>2.5</sub> 中二次硝酸盐形成及防控 ..... 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)  
南京市大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 ..... 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)  
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 ..... 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)  
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析 .....  
..... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沫, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)  
气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 ..... 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)  
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析 .....  
..... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)  
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 ..... 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)  
基于光化学指数的邯郸市臭氧生成敏感性 ..... 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)  
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 ..... 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)  
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 ..... 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)  
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 ..... 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)  
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 ..... 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)  
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 ..... 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)  
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 ..... 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)  
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 ..... 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)  
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 ..... 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)  
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 ..... 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)  
不同流域水陆过渡带磷有效态的特征对比及环境意义 ..... 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)  
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析 .....  
..... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)  
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 ..... 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)  
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 ..... 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)  
太湖流域上游南苕溪水夏季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素 .....  
..... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡廷江 (2826)  
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 ..... 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)  
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 ..... 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)  
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 ..... 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)  
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 ..... 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)  
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 ..... 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)  
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs ..... 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)  
pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 ..... 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)  
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 ..... 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 牟诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)  
超顺磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 功能化材料对镉的吸附机制 ..... 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)  
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 ..... 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)  
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 ..... 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)  
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 ..... 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)  
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 ..... 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)  
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 ..... 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)  
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 ..... 黄福义, 周曙仝, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)  
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 ..... 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)  
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响 .....  
..... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)  
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 ..... 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)  
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 ..... 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)  
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 ..... 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)  
调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响 ..... 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)  
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 ..... 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)  
连续 4 个生长季大气 CO<sub>2</sub> 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征 .....  
..... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)  
嗜热脂肪地芽胞杆菌对聚苯乙烯的降解性能 ..... 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)  
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 ..... 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤祿, 蒋敏, 宋琪 (3063)  
罗红霉素对大型溛生殖生长及抗氧化系统的影响 ..... 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)  
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染响应关系 ..... 冯兆忠, 彭金龙 (3084)  
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

# 海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除

王旭<sup>1</sup>, 杨欣楠<sup>1</sup>, 黄币娟<sup>1\*</sup>, 刘壮<sup>1</sup>, 牟诗萌<sup>1</sup>, 程敏<sup>1</sup>, 谢燕华<sup>1,2</sup>

(1. 成都理工大学生态环境学院, 成都 610059; 2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 成都 610059)

**摘要:** 本研究以微米零价铁(ZVI)为核心,对ZVI进行硫化改性和海藻酸钠(SA)负载,成功制备一种高效去除Cr(VI)的功能性材料(SZVI-SA).考察了材料制备过程中螯合剂种类、质量分数、S/Fe等参数对Cr(VI)去除的影响.采用SEM-EDS、TEM、XRD和XPS等对材料进行表征分析,讨论去除机制.实验结果表明,选择7%的Fe<sup>3+</sup>为海藻酸钠螯合剂,S/Fe=3.5、干燥温度70℃作为材料制备的较优条件;SZVI-SA对Cr(VI)的去除过程符合准二级动力学模型,吸附速率主要受Cr(VI)与SZVI-SA结合位点之间的化学反应速率控制.表征结果表明,SZVI-SA有效成分为FeS,比表面积较大为97.83 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,以微孔为主,孔隙较多.SZVI-SA对Cr(VI)的还原去除率可达92%,同时能有效地去除反应后溶液中的Cr(III)和Fe(III).SZVI-SA与Cr(VI)的反应机制主要为氧化还原反应,主要还原活性物质为Fe<sup>2+</sup>、S<sup>2-</sup>和S<sub>2</sub><sup>2-</sup>;反应后生成的Fe(III)和Cr(III)最终以Fe(OH)<sub>3</sub>、Cr(OH)<sub>3</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形式沉淀分离.

**关键词:**六价铬[Cr(VI)];海藻酸钠;硫化零价铁;还原;机制

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2021)06-2908-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.202010051

## Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water

WANG Xu<sup>1</sup>, YANG Xin-nan<sup>1</sup>, HUANG Bi-juan<sup>1\*</sup>, LIU Zhuang<sup>1</sup>, MU Shi-meng<sup>1</sup>, CHENG Min<sup>1</sup>, XIE Yan-hua<sup>1,2</sup>

(1. College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** In this study, the functional material SZVI-SA is successfully prepared to efficiently remove Cr(VI) from water. This composite, with micron zero-valent iron (ZVI) as its core, is sulfurized and loaded by sodium alginate (SA). Some parameters affecting the Cr(VI) removal are also tested, including the type and mass fraction of chelating agents as well as S/Fe. SEM-EDS, TEM, XRD, and XPS are used to characterize and analyze the material. The results show that 7% Fe<sup>3+</sup> is most suitable as the chelating agent for sodium alginate, and a S/Fe ratio of 3.5 and drying temperature of 70℃ are the ideal formation conditions. The effect of SZVI-SA on the removal of Cr(VI) is in line with the secondary adsorption rate model, mainly affected by the availability of binding sites. The active ingredient was identified as FeS, and the specific surface area can reach 97.83 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Many pores, especially micropores, are present in this material and in addition to Cr(VI), SZVI-SA was found to effectively remove Cr(III) and Fe(III) from the test solution. Overall, the Cr(VI)-removal efficiency was 92%; the removal mechanism is mainly via redox reactions; and the main reducing active substances are Fe<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup>, and S<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Following the reaction of Fe(III) and Cr(III), Fe(OH)<sub>3</sub> and Cr(OH)<sub>3</sub> are formed and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitation separation occurs.

**Key words:** hexavalent chromium[Cr(VI)]; sodium alginate; sulfurized zero-valent iron; reduction; mechanism

Cr(VI)是毒性最强的重金属之一,通常由采矿、冶金、纺织印染和电镀等工业活动释放到水和土壤中<sup>[1,2]</sup>.因其毒性大、易迁移和难降解,受到研究者的广泛关注.目前,Cr(VI)去除方法主要有化学沉淀、吸附、混凝、膜分离和离子交换法等,其中化学还原沉淀法是处理含铬废水的主流工艺<sup>[3,4]</sup>.

Fe<sup>0</sup>还原电势高,作为一种常见的、价格低廉的还原剂,被广泛用于环境污染物的治理<sup>[5]</sup>.废水中的高毒性Cr(VI)可通过Fe<sup>0</sup>还原为毒性较低的Cr(III),最终形成共沉淀被去除<sup>[6]</sup>.Wu等<sup>[7]</sup>将铁交联海藻酸钠碳化,成功制备了高含量还原性铁的Fe/C复合材料,对Cr(VI)的还原率达到84.0%.Shen等<sup>[8]</sup>用EDTA改性零价铁,提高反应活性,去

除Cr(VI)的反应速率是改性前的15.6倍.但Fe<sup>0</sup>极易与H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>反应,造成Fe<sup>0</sup>在去除污染物的过程中利用率低,选择性弱<sup>[9,10]</sup>.有研究表明硫化可增加Fe<sup>0</sup>的反应性和选择性,且硫化后的Fe<sup>0</sup>比表面积变大,去除污染物的效率更高<sup>[11,12]</sup>.Lv等<sup>[13]</sup>的研究发现硫化后Fe<sup>0</sup>表面包覆一层FeS<sub>x</sub>,其不仅促进了电子从Fe<sup>0</sup>向Cr(VI)的转移,同时参与了Cr(VI)的还原去除过程.Deng等<sup>[14]</sup>用工业废渣负

收稿日期:2020-10-11;修订日期:2020-11-17

基金项目:国家自然科学基金项目(41977170);四川省科技厅重大科技专项(2018SZDZX0020)

作者简介:王旭(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制工程,E-mail:869189706@qq.com

\*通信作者,E-mail:huangbijuan13@cdut.cn

载硫化零价铁去除水中 Cr(VI), 材料对 Cr(VI) 的还原去除高达  $184 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

硫化后的零价铁在环境中依然存在抗氧化能力弱, 易聚集等问题<sup>[15]</sup>. 为有效提高硫化零价铁的稳定性及分散性, 使用海藻酸钠修饰材料的静电斥力和空间位阻可降低粒子的聚集, 防止易氧化材料的过快释放<sup>[16~18]</sup>. 故本文对微米零价铁(ZVI)进行硫化改性和海藻酸钠负载, 考察材料制备过程中螯合剂种类和质量分数、S/Fe 等参数对 Cr(VI) 去除的影响, 阐述去除机制.

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂

海藻酸钠、九水合硫化钠、六水合三氯化铁和无水乙醇均为分析纯; 重铬酸钾为优级纯. 微米铁粉(粒径  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ )购自扬州市长浦化学试剂有限公司, 配置溶液及制备材料时均使用无氧水.

### 1.2 材料合成

在三口烧瓶用无氧水配置 0.5% 的海藻酸钠(SA)溶液 400 mL, 加入 4 g 酸洗后的零价铁粉, 在高速搅拌的条件下加入一定体积  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液搅拌 6 h, 随后加入质量分数为 7% 的  $\text{FeCl}_3$  溶液, 持续搅拌, 待反应体系中出现褐色絮凝体后转移到烧杯中, 真空静置陈化 4 h 后, 倒出上清液, 用无水乙醇和无氧水的混合溶液将材料清洗, 在真空干燥箱中烘干, 研磨密封保存.

### 1.3 样品表征

采用日本 JEOL 公司的 JSM-7800 型扫描电子显微镜和 JEM-2100F 型透射电子显微镜、美国 Thermo 公司的 NORANTM System 7 能谱仪、BRUKER(布鲁克)公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪、美国 Thermo 公司的 ESCALAB 250X1 电子能谱仪和美国 Quantachrome 公司的 Autosorb iQ Station 1 型全自动比表面积孔径分布分析仪进行表征分析.

### 1.4 批实验

取 100 mL 初始浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) 溶液于血清瓶中, 加入一定量的 SZVI-SA 材料, 置于恒温水浴振荡器中, 在室温 ( $25 \pm 2$ )  $^\circ\text{C}$  下以  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的振荡速率振荡 12 h, 水样经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后测定浓度.

### 1.5 化学分析

采用《二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7466-87)和《邻菲罗啉分光光度法》, 分别测定水中  $\text{Cr}^{6+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度. 游离的总铁和总铬使用火焰原子吸收分光光度计(GGX-9)测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件对材料去除 Cr(VI) 的影响

#### 2.1.1 螯合剂种类和 $\text{Fe}^{3+}$ 质量分数对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响

当水溶液中有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等阳离子存在时, 海藻酸钠上的  $\text{Na}^+$  可与其他二价及以上阳离子交换, 形成水凝胶. 图 1(a) 为不同阳离子螯合剂对材料去除 Cr(VI) 效率的影响, 其中  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$ , 这是由于海藻酸钠与各阳离子形成的凝胶对 Cr(VI) 亲和力有较大差异.  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  等离子在与海藻酸钠形成凝胶时, 使材料带正电, 同时形成的凝胶表面紧密, 孔隙少; 但 SA-Ca 和 SA-Zn 等凝胶球对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  没有吸附能力, 并阻碍 SZVI 与 Cr(VI) 接触, 不能有效去除 Cr(VI), 这与陈维璞等的研究结论一致<sup>[19]</sup>. 而  $\text{Fe}^{3+}$  不仅可作为海藻酸钠的螯合剂, 还可与溶液中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  发生化学反应生成  $\text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ ; 此外, Cr(VI) 被吸附到凝胶网络后可被材料内部的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^0$  还原成 Cr(III)<sup>[20]</sup>. 故本研究选择  $\text{Fe}^{3+}$  做螯合剂.

由图 1(b) 可知, 最初随着  $\text{Fe}^{3+}$  质量分数增加, Cr(VI) 的去除率不断增加. 在  $\text{Fe}^{3+}$  质量分数为 7% 时, Cr(VI) 的去除率最高为 92%, 此时反应后溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度也最低, 仅为  $1.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当  $\text{Fe}^{3+}$  的质量分数继续增加, 此时 Cr(VI) 的去除率开始降低, 反应后溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度也开始增加. 适当质量分数的  $\text{Fe}^{3+}$  可促进海藻酸钠形成稳定的凝胶体, SZVI 可稳定地负载到海藻酸钠上, Cr(VI) 可被吸附到海藻酸钠凝胶的网络中并与 SZVI 反应, 生成的部分  $\text{Fe}^{3+}$  可与海藻酸钠发生离子交换, 被吸附在材料表面, 降低水溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度. 因此本研究选取 7% 的  $\text{Fe}^{3+}$  为材料制备参数.

#### 2.1.2 S/Fe 对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响

图 2 为 S/Fe 对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响. 随着 S/Fe 的增加, Cr(VI) 去除率不断升高, 当 S/Fe = 3.5 时, 去除效率为 94.89%; 而 S/Fe > 3.5 时, Cr(VI) 去除率开始降低. 这与硫引入的双面效应有关. S 可以腐蚀零价铁的表面, 增加零价铁的比表面积和反应活性位点, 促进内部  $\text{Fe}^0$  的电子迁移, 因此随着 S/Fe 的增加, Cr(VI) 去除率升高; 但是过多的 S 会在零价铁表面形成多硫化铁 ( $\text{FeS}_n$ ), 这些物质会阻碍内部  $\text{Fe}^0$  的电子迁移, 使去除效率降低<sup>[21~23]</sup>. 因此本研究选择 S/Fe = 3.5 作为材料制备条件.

#### 2.1.3 干燥温度对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响

由图 3 可知, 当干燥温度从  $40^\circ\text{C}$  增加到  $70^\circ\text{C}$

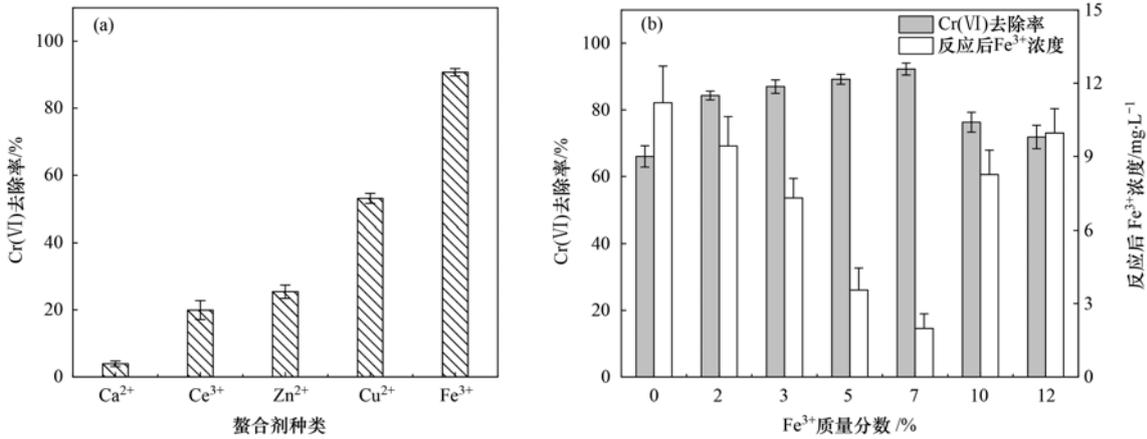


图 1 螯合剂及 Fe<sup>3+</sup> 质量分数对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响

Fig. 1 Effect of chelating agent type and Fe<sup>3+</sup> mass fraction on Cr(VI) removal by SZVI-SA

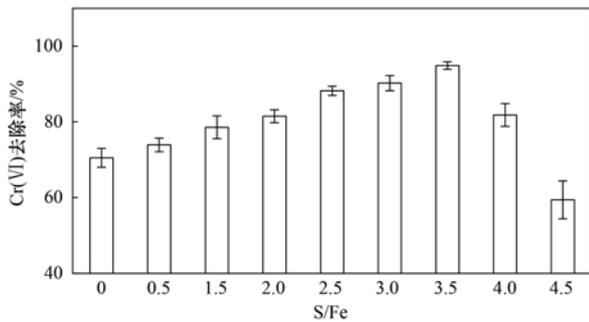


图 2 S/Fe 对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of S/Fe on the removal of Cr(VI) by SZVI-SA

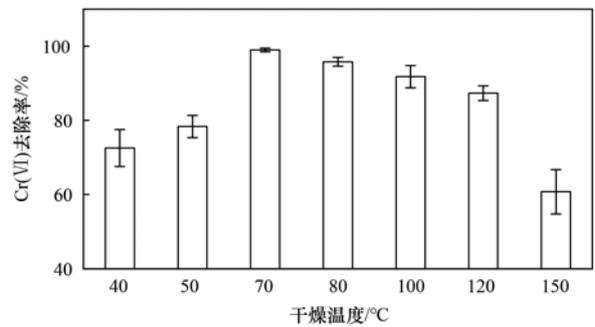


图 3 干燥温度对 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的影响

Fig. 3 Effect of drying temperature on the removal of Cr(VI) by SZVI-SA

时, Cr(VI) 的去除率由 72% 增加到 99%; 当干燥温度大于 70°C, Cr(VI) 的去除率随温度升高开始降低. 主要是由于温度对海藻酸钠凝胶特性有影响, 温度升高可以促进海藻酸钠分子间链段缠绕得到一定舒展; 但温度过高, 海藻酸钠有序、稳定的排列状态被打乱, 阻碍了分子间氢键的形成, 海藻酸钠凝胶无法形成均匀立体的网状结构, 从而阻碍 Cr(VI) 与零价铁的反应<sup>[24]</sup>. 因此本研究选择 70°C 为材料干燥温度.

### 2.1.4 复合材料各组分对去除 Cr(VI) 的影响

图 4 为复合材料各组分对去除 Cr(VI) 的影响. 由图 4(a) 可知, 硫化或海藻酸钠负载零价铁均能提高零价铁对 Cr(VI) 的去除效率, 而仅在 SZVI 的制备过程中投加 Fe<sup>3+</sup> 会降低材料对 Cr(VI) 的去除率, 同时可以发现 ZVI-SA 比海藻酸钠负载硫化零价铁对 Cr(VI) 的去除率高. 由图 4(b) 可知, 虽然 ZVI-SA 对 Cr(VI) 的去除率高于 SZVI-SA, 但 ZVI-SA 去除

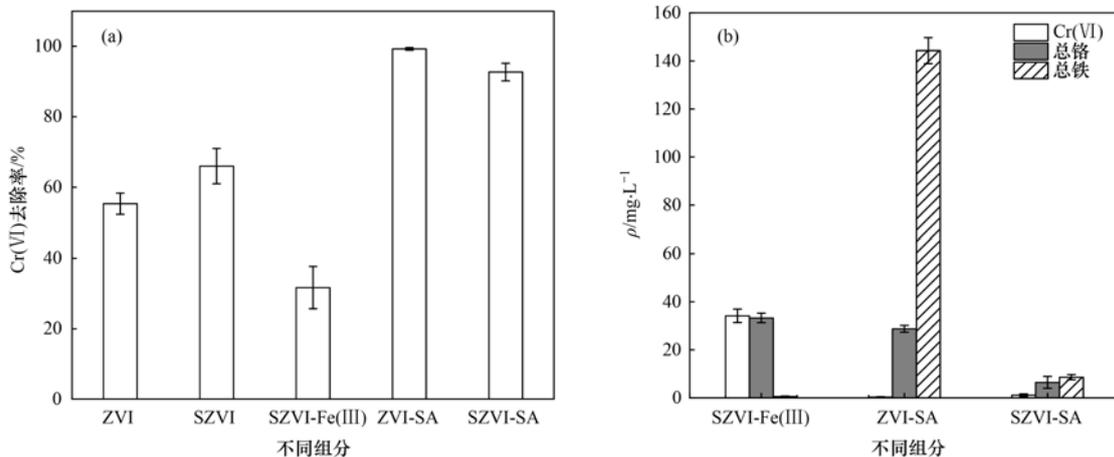


图 4 复合材料各组分对 Cr(VI) 去除率及去除后产物的影响

Fig. 4 Influence of each component of composite material on the Cr(VI) removal rate and product after removal

Cr(VI) 后溶液中剩余的 Cr(III) 和总铁含量均远高于 SZVI-SA, 因此从同时去除 Cr(VI) 和 Cr(III), 降低水中色度和浊度的角度出发, SZVI-SA 优于 ZVI-SA.

造成上述现象的主要原因: ①在未投加 SA 的合成液中投加  $\text{Fe}^{3+}$  会造成溶液 pH 降低, 破坏已经形成的硫化层, 同时  $\text{Fe}^{3+}$  会附着在零价铁表面, 阻碍  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Cr}^{6+}$  的反应, 使去除率降低; ②合成过程中不投加  $\text{Na}_2\text{S}$ , 制备的材料为海藻酸钠负载零价铁, 此时  $\text{Cr}^{6+}$  被吸附到海藻酸钠网格中, 并且与  $\text{Fe}^0$  之间发生电子迁移而被还原, 从而生成大量的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ [25]; ③添加  $\text{Na}_2\text{S}$  的材料由于有 S 的存在,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  都起到还原作用, 反应后溶液的 pH 值更高, Cr(III) 和 Fe(III) 的共沉淀作用更强, 因此溶液中的总铁和总铬浓度较未添加  $\text{Na}_2\text{S}$  的更低[26].

### 2.1.5 SZVI-SA 对 Cr(VI) 的去除动力学实验

利用准一级动力学方程、准二级动力学方程[27,28] 和 Elovich 方程[29] 分析吸附机制. 公式如下:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$q_t = q_e \left( 1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (2)$$

$$q_e = \beta_E \ln(\alpha_E \beta_E) + \beta_E \ln(t) \quad (3)$$

式中,  $q_t$  和  $q_e$  为吸附时间  $t$  和平衡后吸附剂吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_1$  和  $k_2$  为准一级和二级动力学模型的吸附速率常数;  $\alpha_E$  为初始吸附速率 [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ];  $\beta_E$  为与化学吸附的表面覆盖程度和活化能有关的脱附常数 ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

由图 5 可知, 当 Cr(VI) 浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 吸附分别在 2 h 和 12 h 内达到平衡. 对比表 1 中 3 种动力学模型的  $R^2$ , 发现拟合的实验数据更符合准二级动力学模型, 表明在反应过程中, Cr(VI) 与复合材料结合位点之间的化学吸附是限制吸附速率的主要步骤[30]. 准二级动力学模型显示出的速率常数  $k_2$  随初始 Cr(VI) 浓度的降低而增大, 表明在低初始浓度下吸附速率更快. 此外, 由 Elovich 模型参数可知, 当 Cr(VI) 的初始浓度从  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 初始吸附速率  $\alpha_E$  从  $9.56 \times 10^6 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$  降低到  $1.29 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ , 而解吸常数  $\beta_E$  从  $0.25 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$  增加到  $8.50 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$ . 进一步表明 SZVI-SA 在低浓度 Cr(VI) 溶液中的吸附速率比在高浓度 Cr(VI) 溶液中的吸附速率快, 而在高浓度 Cr(VI) 溶液中的解吸速率大于在低浓度 Cr(VI) 溶液中的解吸速率, 可能是由于材料表面活性位点被占据和化学吸附活化能

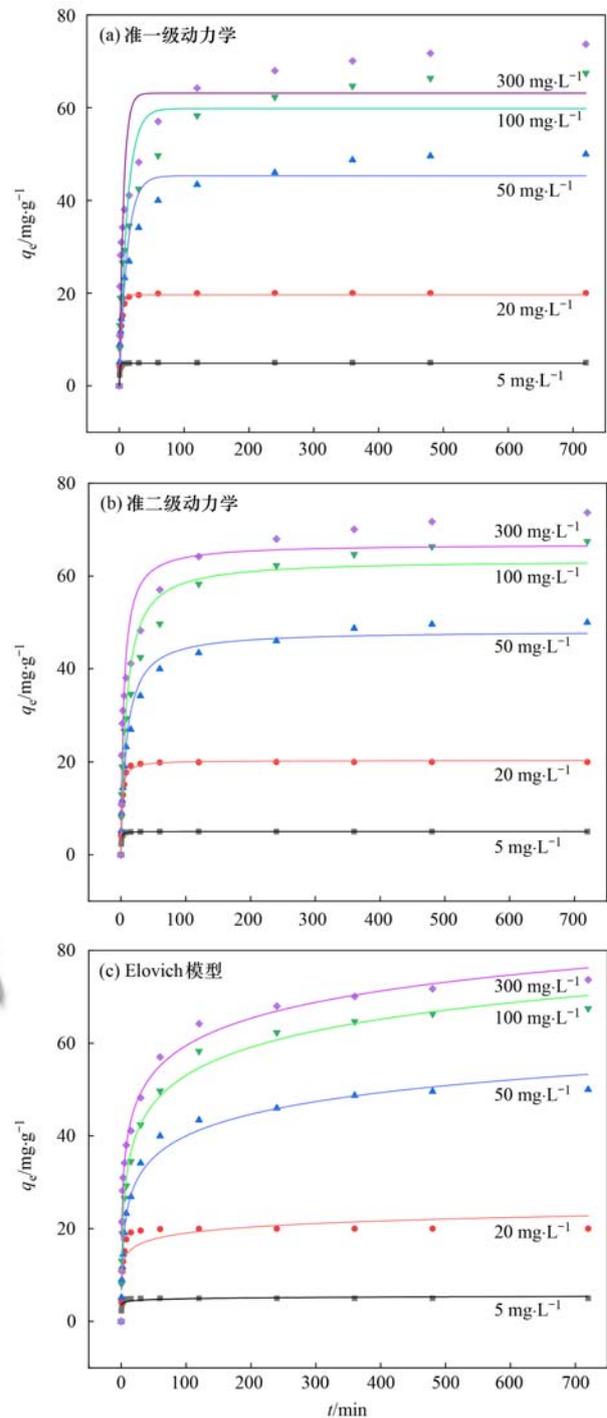


图 5 SZVI-SA 去除 Cr(VI) 的动力学模型

Fig. 5 Dynamic models of Cr(VI) removal by SZVI-SA

降低造成的[31].

### 2.2 材料的表征

图 6 为 ZVI 和不同 S/Fe 条件下制备材料的 SEM 图. 由图 6 (a) 可知, 原始 ZVI 颗粒表面较为光滑; 加入海藻酸钠后[图 6(b)], 海藻酸钠凝胶的形成使 ZVI 表面变得粗糙, 表面出现大量堆积物, 表明 ZVI 已被海藻酸钠凝胶包覆; 由图 6 (c) 可知, 当 S/Fe = 2 时, 海藻酸钠凝胶的空间架构形成, 复合材料表面出现类似蜂窝状的网状结构, 但形成的网状结

构孔眼较大;由图 6 (d)可知,当  $S/Fe = 3.5$  时,复合材料表面网状结构孔眼被细化,网状结构更加完整;由图 6 (e)可知,当  $S/Fe = 4.5$  时,复合材料表面的网孔进一步变小,材料内部致密的网孔结构进

一步形成.反应后材料表面发生了改变[图 6(f)],材料表面原有的网状孔眼结构坍塌,同时出现一些规则的晶体,说明 SZVI-SA 与  $Cr(VI)$  反应后产生了新的物质.

表 1 动力学模型参数

Table 1 Parameters of the dynamic kinetic models

初始 $Cr(VI)$ 浓度 $/mg \cdot L^{-1}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich 模型		
	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	$k_1$	$R^2$	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	$k_2$	$R^2$	$\alpha_E$	$\beta_E$	$R^2$
5	4.88	1.13	0.982 1	5.04	0.39	0.996 7	$9.56 \times 10^6$	0.25	0.887 3
20	19.63	0.38	0.983 5	20.35	0.03	0.995 4	128.69	1.89	0.861 8
50	45.30	0.083	0.939 2	48.20	0.002 4	0.981	0.56	6.73	0.990 3
100	59.81	0.082	0.897 5	63.523	0.001 9	0.957 4	0.50	8.73	0.995 3
300	63.13	0.16	0.845 6	66.89	0.003	0.929 1	1.29	8.50	0.993 6

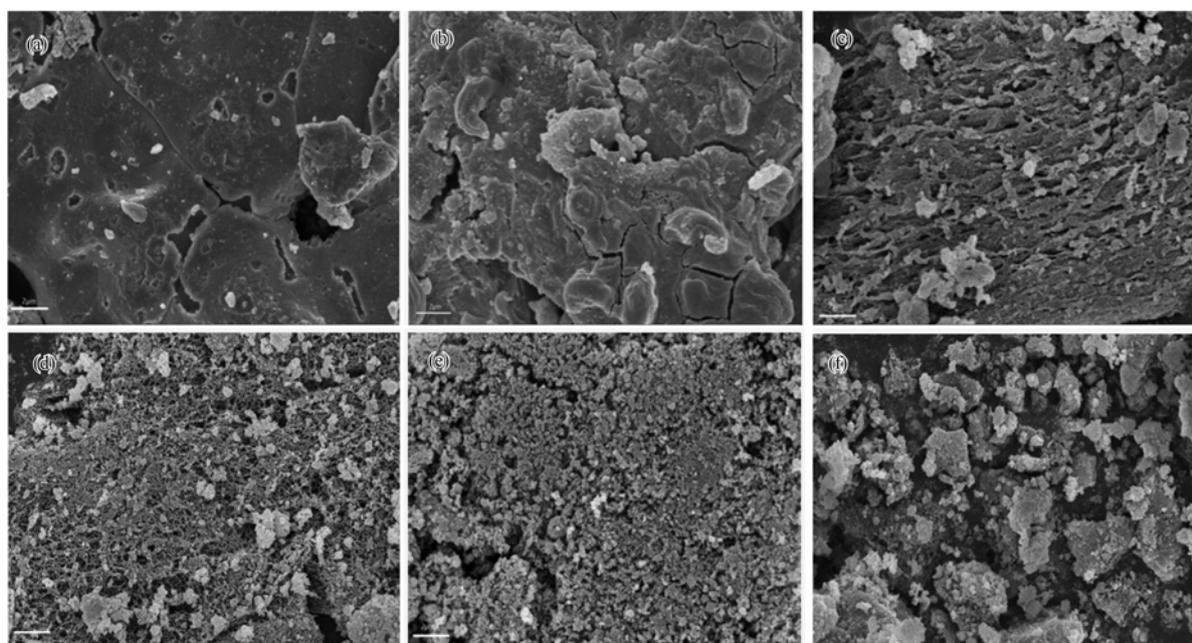
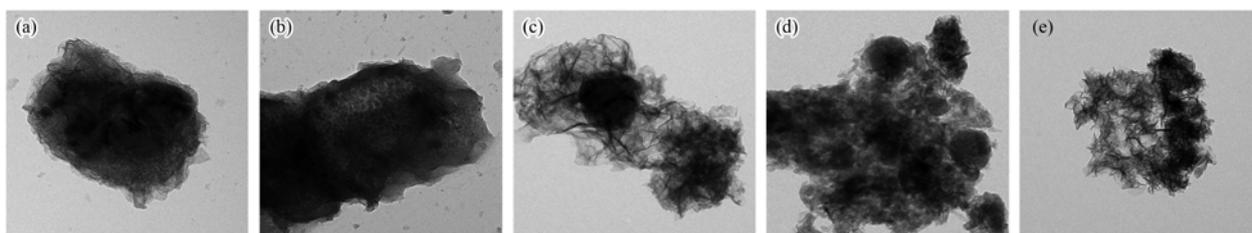
(a) ZVI, (b)  $S/Fe = 0$ , (c)  $S/Fe = 2$ , (d)  $S/Fe = 3.5$ , (e)  $S/Fe = 4.5$ , (f)  $S/Fe = 3.5$  反应后图 6 ZVI 和不同  $S/Fe$  条件下制备的复合材料 SEM 图Fig. 6 SEM of composites prepared under ZVI and different  $S/Fe$  conditions

图 7 为 ZVI 和不同  $S/Fe$  条件下制备材料的 TEM 图.由图 7 (a)可知,ZVI 颗粒较大,表面有一层由铁的氧化物和氢氧化物形成的半透明膜包裹<sup>[32]</sup>;由图 7 (b)可知,在不添加 S 时,海藻酸钠紧紧包覆在 ZVI 表面,材料颗粒粒径增加,材料表面孔隙不明显;由图 7 (c)~7 (e)可知,随着  $S/$

Fe 增加,S 对 ZVI 的腐蚀作用增强,ZVI 的粒径也开始减小,包覆在 ZVI 表面的海藻酸钠凝胶也较为蓬松,且 ZVI 可以在海藻酸钠凝胶中均匀分布,分散性较好.

由表 2 可知,ZVI 的主要成分为 Fe,含有少量的 S、O 和 C,可能是 ZVI 含有少量杂质造成的;随着

(a) ZVI, (b)  $S/Fe = 0$ , (c)  $S/Fe = 2$ , (d)  $S/Fe = 3.5$ , (e)  $S/Fe = 4.5$ 图 7 ZVI 和不同  $S/Fe$  条件下制备的复合材料 TEM 图Fig. 7 TEM diagrams of composites prepared under ZVI and different  $S/Fe$  conditions

海藻酸钠加入,  $S/Fe = 0$  的材料中出现了 Cl 和 Na 元素, 表明 ZVI 成功负载到海藻酸钠上; 当 S 的投加量增加, 材料中 S 和海藻酸钠的含量也出现增加,

Fe 含量降低, 这是由于 S 腐蚀 ZVI 的表面, 使 ZVI 颗粒变细, 材料表面的腐蚀产物和海藻酸钠含量增加造成的<sup>[33]</sup>.

表 2 ZVI 和不同 S/Fe 条件下材料中各元素所占质量分数/%

Table 2 ZVI and different S/Fe conditions on the mass fraction of each element in the material/%

项目	C	N	O	Na	S	Cl	Fe
ZVI	3.33	0.14	0.73	—	0.55	—	95.53
S/Fe=0	16.83	0.94	18.74	1.14	1.27	12.77	51.52
S/Fe=2	22.31	0.99	17.33	1.16	4.8	2.94	50.67
S/Fe=3.5	25.26	1.62	27.61	1.38	6.39	1.68	36.07
S/Fe=4.5	26.80	1.43	27.77	1.56	4.73	1.10	36.65

由表 3 可知, ZVI 几乎不存在孔隙, 比表面积较小. 而经海藻酸钠包覆 ZVI 后, 材料比表面积和孔隙数量开始增加, 孔隙容量提高; 随着 S 的加入, ZVI 表面受到腐蚀, 比表面积开始增加, 同时 S 的加入使海藻酸钠凝胶形成立体骨架, 此时材料的比表面积和孔隙容量都出现大幅度的提高, 在  $S/Fe = 3.5$  时, 材料比表面积达到最大, 为  $97.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 且平均孔径为  $3.939 \text{ nm}$ ; 当  $S/Fe = 4.5$  时, 由于 S 的过量加入, 海藻酸钠凝胶的立体骨架之间的孔径变大, 孔隙容量增加, 大量的细颗粒物被填充到孔隙中, 故材料的比表面积反而出现下降.

表 3 ZVI 和不同 S/Fe 条件下材料表面特征

Table 3 Material surface characteristics under ZVI and different S/Fe conditions

项目	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ $\text{nm}$	孔隙容量/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
ZVI	2.605	3.930	0.003
S/Fe=0	7.002	3.927	0.013
S/Fe=2.0	67.969	3.937	0.301
S/Fe=3.5	97.830	3.939	0.369
S/Fe=4.5	88.327	31.114	0.534

## 2.3 去除机制研究

### 2.3.1 材料反应前后 EDS 分析

图 8 为 SZVI-SA 与 Cr(VI) 反应前后的 EDS 图. 反应前 Fe 峰较强, 反应后 Cr 峰出现, Fe 峰强度较反应前减弱, 但 Fe 在材料中仍维持一定占比, 表明 Cr 已被吸附/沉淀, 且材料对反应后溶液中 Fe 具有较好的吸附沉淀作用, 可减少反应后溶液中的游离 Fe 含量.

### 2.3.2 材料反应前后 XRD 分析

图 9 为 SZVI-SA 与 Cr(VI) 反应前后的 XRD 图. 反应前后位于  $2\theta$  为  $44.7^\circ$  和  $65^\circ$  的  $\text{Fe}^0$  以及位于  $19.7^\circ$  的 S 特征衍射峰基本未发生变化, 而位于  $2\theta$  为  $35^\circ$  的  $\text{FeS}$  的特征衍射峰消失; 反应后图谱上出现了多个  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的特征衍射峰, 分别位于  $2\theta$  为  $14.2^\circ$ 、 $36.2^\circ$  和  $42^\circ$ ; 在  $2\theta$  为  $26.7^\circ$  和  $27.6^\circ$  分别出现一个  $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰<sup>[34,35]</sup>. 结果表明, 在 SZVI-SA 与 Cr(VI) 的反应中, FeS 为主要还原剂, 复合材料中的 Fe(II) 与 Cr(VI) 反应, Fe(II) 被氧化为 Fe(III), 而 Cr(VI) 则被完全还原为 Cr(III), Fe(III) 和 Cr(III) 则分别以

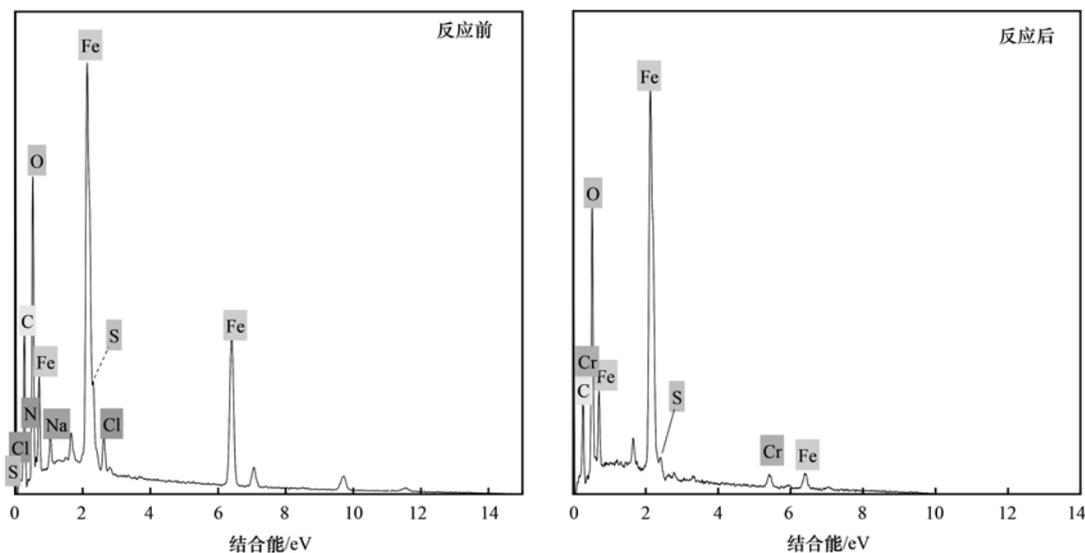


图 8 ZVI-SA 与 Cr(VI) 反应前后 EDS 图

Fig. 8 EDS of SZVI-SA before and after reaction with Cr(VI)

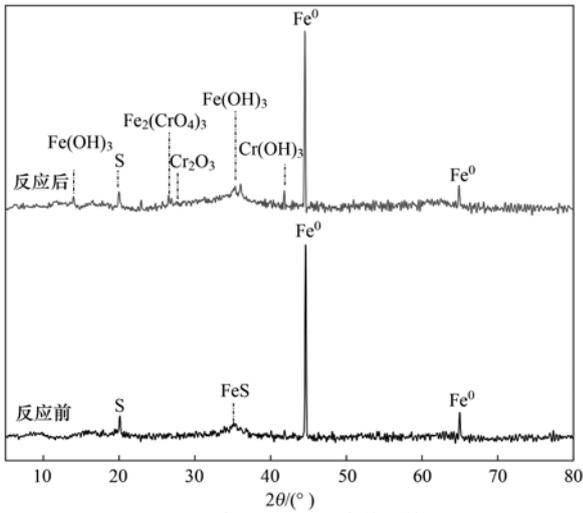
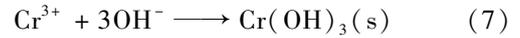
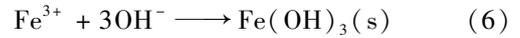
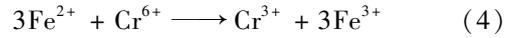


图9 SZVI-SA 与 Cr(VI) 反应前后的 XRD 图

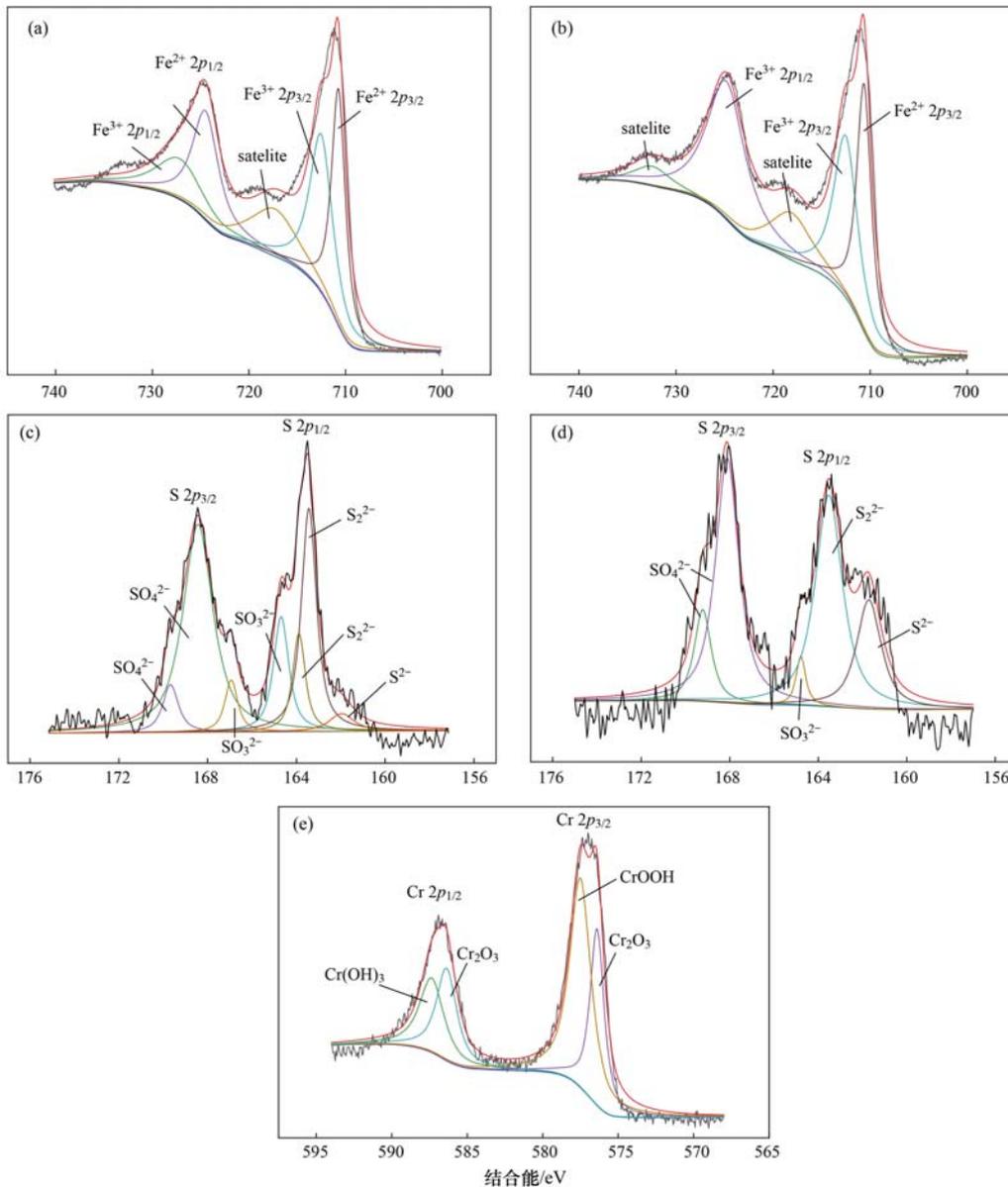
Fig. 9 XRD for SZVI-SA before and after reaction with Cr(VI)

Fe(OH)<sub>3</sub> 和 Cr(OH)<sub>3</sub> 的形式沉淀下来,并被吸附在材料表面[见公式(4)~(7)].



### 2.3.3 材料反应前后 XPS 分析

图 10 (a) 和 10 (b) 分别为反应前后材料的 Fe 2p 谱图. 对比发现,反应前材料中 Fe<sup>2+</sup> 的含量高于 Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> 占比 53%, Fe<sup>3+</sup> 占比 47%; 而反应后材料中 Fe<sup>3+</sup> 占比达到 71%, 表明 Fe<sup>2+</sup> 与 Cr<sup>6+</sup> 之间发生了氧化还原反应, 反应后生成的 Fe<sup>3+</sup> 主要以 Fe(OH)<sub>3</sub> 的形式存在<sup>[17]</sup>. 图 10 (c) 和 10 (d) 为反应前后材料的 S 2p 谱图. 反应前材料中 S 主要以 S<sup>2-</sup>



(a) 和 (c) 分别为反应前的 Fe 2p 和 S 2p, (b)、(d) 和 (e) 分别为反应后的 Fe 2p、S 2p 和 Cr 2p

图 10 SZVI-SA 与 Cr(VI) 反应前后的 Fe 2p、S 2p 和 Cr 2p 能谱图分析

Fig. 10 SZVI-SA before and after reaction with Cr(VI) Fe 2p, S 2p, and Cr 2p energy spectrum diagram analysis

和  $S_2^{2-}$  存在,还存在少许  $SO_4^{2-}$  和  $SO_3^{2-}$ ,其中  $S^{2-}$  和  $S_2^{2-}$  均具有较强的还原性;反应后溶液中  $SO_4^{2-}$  的含量明显地升高,表明  $S^{2-}$ 、 $S_2^{2-}$  和  $SO_3^{2-}$  与  $Cr^{6+}$  之间也发生了氧化还原反应<sup>[35]</sup>.反应前后 S 和 Fe 元素的变化情况也进一步证明了材料合成过程中 ZVI 硫化的成功,整个反应过程中主要依靠  $Fe^{2+}$  和  $S^{2-}$ 、 $S_2^{2-}$  与  $Cr^{6+}$  发生氧化还原反应.

图 10 (e) 为反应后材料的 Cr 2p 谱图,其中 587.36、586.37、577.5 和 576.4 eV 分别对应于  $Cr(OH)_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CrOOH$  和  $Cr_2O_3$ ,未观察到与 Cr(VI) 相对应的峰,这表明溶液中的 Cr(VI) 被 SZVI-SA 完全还原为 Cr(III),与 XRD 结论一致<sup>[36]</sup>.

通过 EDS、XRD 和 XPS 分析可知,SZVI-SA 去除水溶液中 Cr(VI) 的主要过程为:首先,Cr(VI) 被吸附在带正电荷的 SZVI-SA 表面;其次,SZVI-SA 中的  $Fe^{2+}$ 、 $S^{2-}$  和  $S_2^{2-}$  等还原性物质将 Cr(VI) 还原为 Cr(III);随着反应进行,溶液 pH 上升,Cr(III) 与  $Fe(III)$  最终形成沉淀物成功从水体中分离.

### 3 结论

(1) 选择质量分数为 7% 的  $Fe^{3+}$  作为海藻酸钠螯合剂,S/Fe = 3.5 和干燥温度 70℃ 为材料的制备条件.SEM 和 TEM 表征结果表明复合材料表面网状结构孔眼细密,ZVI 在海藻酸钠凝胶中均匀分布,分散性较好;BET 表征结果显示,材料孔隙较多,比表面积较大为  $97.83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,以微孔为主.

(2) SZVI-SA 对 Cr(VI) 去除率可达 92%,同时通过分析溶液中总铬和总铁的含量发现,SZVI-SA 能在还原 Cr(VI) 的同时,可有效去除生成的 Cr(III) 和  $Fe(III)$ .SZVI-SA 对 Cr(VI) 的去除过程符合准二级动力学模型,低初始浓度有利于反应的进行.

(3) SZVI-SA 与 Cr(VI) 的反应机制主要为氧化还原反应,SZVI-SA 中的  $Fe^{2+}$ 、 $S^{2-}$  和  $S_2^{2-}$  等还原性物质将 Cr(VI) 还原为 Cr(III);反应后生成的  $Fe(III)$  和 Cr(III) 最终以  $Fe(OH)_3$ 、 $Cr(OH)_3$  和  $Cr_2O_3$  的形式沉淀,达到从水体中分离的目的.

#### 参考文献:

- [1] Wen T, Wang J, Yu S J, *et al.* Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As(V), Cr(VI), humic acid, and dyes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(5): 4371-4380.
- [2] Wang J, Wang X X, Zhao G X, *et al.* Polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide intercalated molybdenum disulfide as adsorbents for enhanced removal of chromium(VI) from aqueous solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 569-578.
- [3] Mahringer D, Zerelli S S, Dippon U, *et al.* Pilot scale hexavalent chromium removal with reduction, coagulation, filtration and biological iron oxidation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **253**, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117478.
- [4] 王文琪. 化学法处理电镀废水的研究进展[J]. *电镀与环保*, 2017, **37**(2): 1-4.  
Wang W Q. Research progress on treatment of electroplating wastewater by chemical method [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2017, **37**(2): 1-4.
- [5] 赵爽. 还原性铁粉处理低浓度硝酸盐废水的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [6] Mortazavian S, An H, Chun D W, *et al.* Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: material characterizations and kinetic studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**: 781-795.
- [7] Wu J, Zheng H, Zhang F, *et al.* Iron-carbon composite from carbonization of iron-crosslinked sodium alginate for Cr(VI) removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **362**: 21-29.
- [8] Shen W J, Zhang J J, Xiao M H, *et al.* Ethylenediaminetetraacetic acid induces surface erosion of zero-valent iron for enhanced hexavalent chromium removal [J]. *Applied Surface Science*, 2020, **525**, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146593.
- [9] Fan D M, Johnson G O, Tratnyek P G, *et al.* Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 9558-9565.
- [10] Fan D M, O'Carroll D M, Elliott D W, *et al.* Selectivity of nano zerovalent iron in *in situ* chemical reduction: challenges and improvements [J]. *Remediation Journal*, 2016, **26**(4): 27-40.
- [11] Li J X, Zhang X Y, Sun Y K, *et al.* Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(23): 13533-13544.
- [12] Cao Z, Liu X, Xu J, *et al.* Removal of antibiotic florfenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(19): 11269-11277.
- [13] Lv D, Zhou J S, Cao Z, *et al.* Mechanism and influence factors of chromium (VI) removal by sulfide-modified nanoscale zerovalent iron [J]. *Chemosphere*, 2019, **224**: 306-315.
- [14] Deng M J, Wang X J, Li Y, *et al.* Reduction and immobilization of Cr(VI) in aqueous solutions by blast furnace slag supported sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **743**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140722.
- [15] Ou C J, Shen J Y, Zhang S, *et al.* Coupling of iron shavings into the anaerobic system for enhanced 2, 4-dinitroanisole reduction in wastewater [J]. *Water Research*, 2016, **101**: 457-466.
- [16] Gong Y Y, Liu Y Y, Xiong Z, *et al.* Immobilization of mercury in field soil and sediment using carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2012, **23**(29), doi: 10.1088/0957-4484/23/29/294007.
- [17] Wu J, Wang X B, Zeng R J. Reactivity enhancement of iron sulfide nanoparticles stabilized by sodium alginate: taking Cr(VI) removal as an example [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **333**: 275-284.
- [18] Katuwavila N P, Perera A D L C, Dahanayake D, *et al.* Alginate nanoparticles protect ferrous from oxidation: potential iron delivery system [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016, **513**(1-2): 404-409.
- [19] 陈维璞, 张恩浩, 林永波. 海藻酸钠-钙-铁凝胶球对  $Cr_2O_7^{2-}$  吸附的研究 [J]. *环境保护科学*, 2010, **32**(2): 14-16.

- Chen W P, Zhang E H, Lin Y B. Study on sodium alginate-calcium-iron gel ball in  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  adsorption [J]. Environmental Protection Science, 2010, **32**(2): 14-16.
- [20] 史沫男. 海藻酸钠-铁凝胶球对无机磷和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  吸附研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
- [21] 邵欠欠. 硫化零价铁去除水体中 Cr(VI) 的性能及机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [22] 赵玲子, 张鑫, 蒋小蝶, 等.  $\text{Fe}^0/\text{FeS}$  去除水体中 Cr(VI) 的研究 [J]. 辽宁化工, 2019, **48**(9): 844-846.  
Zhao L Z, Zhang X, Jiang X D, *et al.* Study on  $\text{Fe}^0/\text{FeS}$  magnetic hybrid nanomaterials for removal of Cr(VI) in aqueous solution [J]. Liaoning Chemical Industry, 2019, **48**(9): 844-846.
- [23] Kim E J, Kim J H, Chang Y S, *et al.* Effects of metal ions on the reactivity and corrosion electrochemistry of Fe/FeS nanoparticles [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(7): 4002-4011.
- [24] 唐正弦, 贺玉婷. 温度和甘油对海藻酸钠/羧甲基纤维素钠膜阻隔性的影响 [J]. 轻工科技, 2015, **31**(1): 25-27.
- [25] Zhang M Y, Yi K X, Zhang X W, *et al.* Modification of zero valent iron nanoparticles by sodium alginate and bentonite: enhanced transport, effective hexavalent chromium removal and reduced bacterial toxicity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121822.
- [26] 肖文燕.  $\text{FeS}$  和  $\text{Fe}/\text{FeS}$  颗粒的制备、表征及用于水中 Cr(VI) 去除的试验研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [27] Ding D H, Zhao Y X, Yang S J, *et al.* Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. Water Research, 2013, **47**(7): 2563-2571.
- [28] Hu Q L, Chen N, Feng C P, *et al.* Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan- $\text{Fe}^{3+}$  complex [J]. Applied Surface Science, 2015, **347**: 1-9.
- [29] Yao Y, Gao B, Inyang M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 501-507.
- [30] Zong E M, Liu X H, Jiang J H, *et al.* Preparation and characterization of zirconia-loaded lignocellulosic butanol residue as a biosorbent for phosphate removal from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2016, **387**: 419-430.
- [31] Rudzinski W, Plazinski W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(33): 16514-16525.
- [32] Calderon B, Fullana A. Heavy metal release due to aging effect during zero valent iron nanoparticles remediation [J]. Water Research, 2015, **83**: 1-9.
- [33] Fan D M, Lan Y, Tratnyek P G, *et al.* Sulfidation of iron-based materials: a review of processes and implications for water treatment and remediation [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(22): 13070-13085.
- [34] Henderson A D, Demond A H. Permeability of iron sulfide ( $\text{FeS}$ )-based materials for groundwater remediation [J]. Water Research, 2013, **47**(3): 1267-1276.
- [35] Zhang D J, Li Y, Tong S Q, *et al.* Biochar supported sulfide-modified nanoscale zero-valent iron for the reduction of nitrobenzene [J]. RSC Advances, 2018, **8**(39): 22161-22168.
- [36] Guan X H, Yang H Y, Sun Y K, *et al.* Enhanced immobilization of chromium(VI) in soil using sulfidated zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2019, **228**: 370-376.

## CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments .....	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation .....	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant .....	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM <sub>2.5</sub> Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs .....	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM <sub>2.5</sub> Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas .....	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM <sub>2.5</sub> in Tianjin .....	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM <sub>2.5</sub> of Nanjing, China .....	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain .....	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer .....	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols .....	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data .....	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O <sub>3</sub> and NO <sub>2</sub> in Shijiazhuang .....	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan .....	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization .....	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations .....	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration .....	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing .....	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources .....	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks .....	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model .....	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality .....	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model .....	WANY Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance .....	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods .....	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands .....	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments .....	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn .....	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake .....	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping .....	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment .....	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River .....	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands .....	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs .....	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole .....	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water .....	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-jian, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> Functionalized Materials .....	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants .....	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors .....	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules .....	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge .....	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge .....	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yang, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands .....	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia .....	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure .....	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices .....	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone .....	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas .....	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium .....	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings .....	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO <sub>2</sub> on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils .....	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i> .....	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities .....	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i> .....	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China .....	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)