Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.7
第41卷 第7期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第7期
2020年7月15日

目 次

中国钢铁行业大气环境影响 …… 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆(2981)
华北地区大气细颗粒物($PM_{2.5}$)年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应 …… 杨伟, 姜晓丽(2995)
郑州市民运会期间大气 $PM_{2.5}$ 改善效果评估 …… 王申博, 娄亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹(3004)
成都夏冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机离子污染特征 …… 冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强(3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析 …… 雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈(3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱 …… 徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波(3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱 …… 周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文虢(3042)
郑州市典型工业企业 VOCs 排放特征及风险评估 …… 齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟(3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响 …… 牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林(3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性 …… 景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽(3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面 O_3 污染特征及敏感性 …… 欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音(3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性 …… 顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霆(3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析 …… 卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳(3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征 …… 谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜(3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程 NO_x 排放特征对比分析 …… 李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博(3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别 …… 宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫(3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响 …… 魏文俊, 王兵, 牛香(3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源 …… 赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成(3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析 …… 田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰(3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析 …… 齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙(3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析 …… 齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾(3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应 …… 王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾珺杰, 李兆喜, 马明真, 温学发(3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析 …… 王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳(3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献 …… 张慧, 王世亮, 余杨(3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征 …… 李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪(3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险 …… 吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英(3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律 …… 路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡(3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征 …… 王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠(3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析 …… 刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华(3249)
海水中的红霉素与营养盐对微藻的复合影响 …… 王娜, 赵卫红, 苗辉(3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律 …… 温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟(3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析 …… 徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃(3275)
分层型水库藻类垂向演替的水质与细菌种群调控 …… 闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾竞宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容(3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响 …… 毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁(3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型 …… 刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁(3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制 …… 崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜(3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe^0/WMF)对水中Cr(Ⅵ)的去除特性及机制 … 计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉(3326)
一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素 …… 廖丹雪, 单慧媚, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽(3337)
生物滤池快速启动 ANAMMOX 运行策略及菌群特征 …… 王晓曈, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍(3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响 …… 张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石烜, 金鹏康(3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响 …… 邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏鹏, 方芳, 陈猷鹏(3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性 …… 高春娣, 张娜, 韩徽, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻(3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化 …… 董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎(3384)
城镇河流 CO_2 及 CH_4 排放与市政排水管网污水输入的关联影响 …… 李磊, 陈浩, 朱弈, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建锋(3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土 N_2O 排放的影响 …… 姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林(3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放 …… 张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠(3410)
不同母质发育土壤 Cd 环境行为对水分管理模式的响应差异 …… 黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波(3418)
锰基改性生物炭对弱碱性 Cd 污染土壤团聚体结构以及 Cd 含量特征的影响 …… 孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵(3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响 …… 曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋(3434)
叶面喷施 2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响 …… 杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波(3441)
《环境科学》征订启事(3011) 《环境科学》征稿简则(3084) 信息(3174, 3185, 3391)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第41卷第7期 2020年7月
Vol.41, No.7 Jul., 2020

弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe^0/WMF)对水中Cr(Ⅵ)的去除特性及机制

计盟, 鲍建国*, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉
(中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北省特殊废水处理实验室, 武汉 430074)

摘要: 利用共沉淀法成功制备出绿色、高效且具有较强重复利用性和抗氧化性能的介孔磁性材料氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe^0). 通过场发射扫描电镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶红外光谱仪(FTIR)、比表面积测试仪(BET)、X射线衍射仪(XRD)以及X射线光电子能谱分析(XPS)等表征手段对GO-nFe^{0}的形貌、结构以及元素价态进行分析. 研究了弱磁场(WMF)协同GO-nFe^{0}体系(GO-nFe^0/WMF)处理水体中Cr(Ⅵ)的特性和机制,并且考察了不同反应条件对体系去除Cr(Ⅵ)的影响. 结果表明,当氧化石墨烯(GO)与纳米零价铁(nFe^0)的负载质量比为1∶10且在20 mT弱磁感应强度的最佳条件下,GO-nFe^0/WMF能够在30 min内完全去除浓度为10 mg·L^{-1}的Cr(Ⅵ). 随着体系初始pH值的降低和材料投加量的增加,Cr(Ⅵ)的去除效率显著提高. 无机阴离子(Cl^-, SO_4^{2-})对Cr(Ⅵ)的去除表现出促进作用,而ClO_4^-和CO_3^{2-}则分别表现出无明显影响和抑制效果. GO-nFe^{0}在循环利用5次以及暴露空气中30 d仍能保持较高的反应活性. 通过XRD、XPS以及邻菲啰啉掩蔽实验证明:GO-nFe^0/WMF体系具有潜在的协同作用,GO可以提高WMF促进nFe^{0}的腐蚀速率并提高电子转移速率,从而释放更多的Fe^{2+}.

关键词:弱磁场强化(WMF); 氧化石墨烯(GO); 纳米零价铁(nFe^0); 六价铬; 去除特性以及机制
中图分类号: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)07-3326-11 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201912265

Enhanced Chromate (Ⅵ) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe^0/WMF)

JI Meng, BAO Jian-guo*, ZHU Xiao-wei, DU Jiang-kun, ZHENG Han
(Hubei Laboratory of Special Wastewater Treatment, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A green, high-efficiency mesoporous magnetic material with strong reusability and oxidation resistance, named graphene oxide immobilized nanoscale zero-valent iron (GO-nFe^0), was prepared by a co-precipitation method. The structure, appearance, surface elements, and valence of GO-nFe^0 were characterized via FESEM, TEM, FTIR, BET, XRD, and XPS. The characteristics and mechanism of Cr(Ⅵ) treatment in water using a weak magnetic field (WMF) coupled with GO-nFe^0 (GO-nFe^0/WMF) were studied. Batch experiments established that when the load mass ratio of GO to nFe^0 was 1∶10 under 20 mT weak magnetic field strength, the GO-nFe^0/WMF system could completely remove the 10 mg·L^{-1} of Cr(Ⅵ) solution in 30 min, consistent with first-order dynamics. With a decrease in initial pH value and an increase in material dosage, the removal efficiency of Cr(Ⅵ) increased significantly by enhancing the release rate of Fe^{2+}. ClO_4^- had no effect on the reaction, Cl^- could encourage corrosion and promote the corrosion of nFe^0 to release Fe^{2+}, CO_3^{2-} restrained the reaction through an increase in initial pH of the solution, and SO_4^{2-} could promote the dissolution of the nFe^0 surface passivation film to accelerate the reaction process. The GO-nFe^0/WMF system can maintain high activity after five reuses and 30 days of exposure to air. XRD, XPS, and 1,10-phenanthroline shielding experiments proved that its great conductivity allowed GO to provide electron transfer sites to accelerate the transfer of electrons, and nFe^0 could quickly release Fe^{2+}. WMF generated a magnetic gradient force ($F_{\Delta B}$) that pushed the paramagnetic Fe^{2+} ions in the diffusion boundary layer concentrated on the two poles of GO-nFe^0, where the most magnetic intensity was present, to exposed active sites on both sides. The high removal rate ability of GO-nFe^0 to release Fe^{2+} continuously was maintained.

Key words: weak magnetic field (WMF); graphene oxide (GO); nanoscale zero valent iron (nFe^0); Cr(Ⅵ); removal characteristics and mechanism

水体中Cr(Ⅵ)由于具有较强的致癌、致畸和致突变性,被认为是对环境、人体危害最大的重金属之一[1,2]. 因而如何合理处理高浓度的含铬废水受到了众多学者的高度关注. Cr(Ⅵ)通常以CrO_4^{2-}、$HCrO_4^-$和$Cr_2O_7^{2-}$等具有较高迁移性和溶解性的阴离子形式存在于水体,难以直接通过化学沉淀的方式去除[3,4],因此迫切需要开发有效的方法从水体

收稿日期: 2019-12-31; **修订日期**: 2020-01-17
基金项目: 国家自然科学基金项目(41907153); 湖北省自然科学基金项目(2018CFB262)
作者简介: 计盟(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制技术,E-mail:jm1369397@163.com
* 通信作者,E-mail:bjianguo@cug.edu.cn

中去除Cr(Ⅵ).

目前，Cr(Ⅵ)的去除手段包括氧化、还原、吸附、离子交换、共沉淀、生物富集和电解等方法[5]. 其中，吸附和化学还原法因其成本低廉、效率高效且反应后的材料能较好回收利用而成为一种行之有效的Cr(Ⅵ)处理手段[6]. 近年来，纳米零价铁(nFe^0)作为一种新型的环境修复材料，因其比表面积大、反应活性高、去除效果稳定且兼顾吸附还原性质能将Cr(Ⅵ)还原为稳定、低毒的Cr(Ⅲ)而被广泛应用于Cr(Ⅵ)废水处理中[7]. 但是，nFe^0 去除Cr(Ⅵ)过程中产生的铁铬氢氧化物絮状沉淀会包裹在材料的表面，进而阻止反应的持续进行. 上述问题严重地限制了 nFe^0 处理含铬废水的能效，并且会在实际工程应用中造成材料浪费[8].

为了改善以上缺陷，大量研究表明引入弱磁场(WMF)能将顺磁性 Fe^{2+} 推挤集中在 Fe^0 上下极点处与水体中污染物发生反应，材料两侧得以持续地暴露出有效活性位点，显著提高 Fe^0 对污染物的去除效果，更大程度地体现 Fe^0 技术低成本、适用范围广的特点[9~15]. 但活性位点的持续暴露导致材料在使用过程中极易再次被氧化从而丧失良好的重复利用性和抗氧化性能[13]. 有研究报道，经过负载修饰后的 nFe^0 通常表现出更高的重复利用性和抗氧化性能[16]. 此外，相较于生物炭、活性炭、双金属、沸石、硅藻土、介孔炭和有机蒙脱石等其他常规负载物，GO 具有较强的电导率(约 $10^6 S\cdot cm^{-1}$)，良好的亲水性和出色的比表面积(约 2630 $m^2\cdot g^{-1}$)[17]. 且 GO 与 WMF 联用使两者之间可能存在着潜在的协同作用，GO 强大的电导率能加速反应过程中电子转移速率，这种优势在 WMF 存在的条件下能得到最大的体现. 同时，WMF 协同 GO-nFe^0 也能较好地解决 GO-nFe^0 体系去除Cr(Ⅵ)存在的反应速率慢、去除效率低下以及反应产物掩蔽材料的缺陷[18].

因此，本文研究了具有较好反应活性并规避明显缺陷的 GO-nFe^0/WMF 体系对水体Cr(Ⅵ)的去除特性及机制，以期为 nFe^0 处理重金属技术提供一定的理论参考.

1　材料与方法

1.1　化学药品

硫酸(AR)、磷酸(AR)、高锰酸钾(AR)、重铬酸钾(AR)、过氧化氢(30%，AR)、盐酸(30%，AR)、七水合硫酸亚铁(AR)和硼氢化钠(AR)均购自国药集团化学试剂有限公司. 石墨粉末(99.95%，8000 目)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司. 本实验用水均为去离子水.

1.2　材料的制备与表征

1.2.1　材料的制备

GO 采用改良 Hummers 方法合成[19]. 通过共沉淀法在 GO 溶液中得到 GO-nFe^0 纳米复合材料. 首先，将不同质量的 GO 超声 2 h 使其均匀分散在 50 mL 去离子水中. 然后将分散后的 GO 溶液转入三口烧瓶中，加入 50 mL 去离子水和 50 mL 无水乙醇，机械搅拌 20 min. 在氮气保护下，将 $FeSO_4\cdot 7H_2O$ (4.966 g，0.02 $mol\cdot L^{-1}$)添加到 GO 悬浮液中，剧烈搅拌混合液 30 min 使其充分溶解. 最后，将 50 mL $NaBH_4$ 溶液(2.028 g，0.053 6 $mol\cdot L^{-1}$)逐滴加入上述悬浮液中，通过液相还原法将 Fe^{2+} 还原为 nFe^0 [如反应式(1)]，得到不同质量比的 GO-nFe^0 磁性悬浮溶液. 固体产物分别用去离子水和乙醇洗涤 3 次，经磁力分离后放置于真空干燥箱中在 50℃的条件下烘干 12 h，即可得到 GO-nFe^0 复合材料.

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + 2BH_4^- \longrightarrow Fe^0\downarrow + 2B(OH)_3 + 7H_2\uparrow \quad (1)$$

1.2.2　材料的表征

采用高分辨率透射电子显微镜 JEM 2100F (JEOL，Japan)表征得到 GO 和 GO-nFe^0 复合材料的 TEM 图像. 在 200 V 高分辨率和 30 keV 键能下，用 1.2 nm 扫描电子显微镜(Verios-XHR-SEM，FEI，USA)对 GO 和 GO-nFe^0 复合材料进行 SEM 表征. 用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)测定了 GO 和 GO-nFe^0 复合材料在 400 ~ 4 000 cm^{-1}波长范围内的化学官能团(Nicolet™ IS™ 10，Thermo Fisher Scientific，USA). 采用碳吸附-解吸等温线，在 77.3 K 下测定了 nFe^0 和 GO-nFe^0 复合材料的比表面积和孔径(TriStar Ⅱ 3020 Version 3.02，Micromeritics Instrument Corporation，USA). 采用 X 射线衍射(XRD)分析了 nFe^0 和 GO-nFe^0 复合材料反应前后的晶体结构(Ultima Ⅳ，Rigaku Corporation，Japan). 采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术，利用 Al-Kα 辐射和光电子能谱仪(Thermo-ESCALAB 250XI，Thermo Fisher Scientific，USA)对反应前后材料的表面复合产物进行了表征.

1.3　实验方法

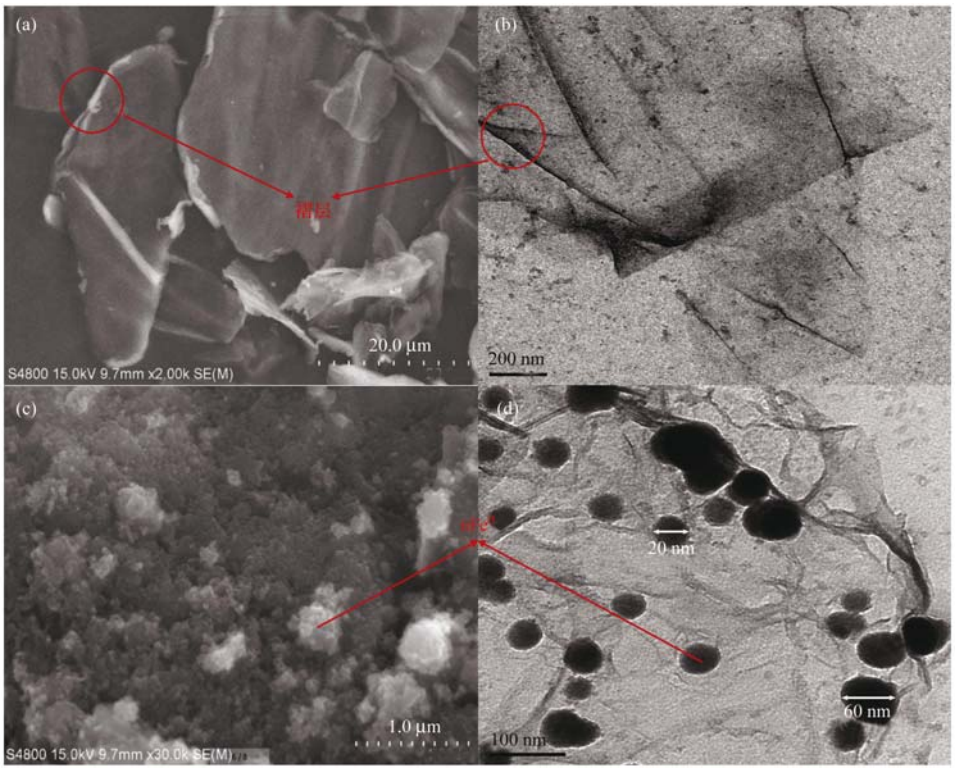
首先，在 250 mL 的烧杯底部放置一块方形钕铁硼永磁体(6 cm × 4 cm × 3 cm)，通过调节永磁体与烧杯底部的垂直距离来控制实验过程中的磁感应强度. 然后，在室温(23℃ ± 1℃)的好氧条件下，往烧杯中加入 100 mL 10 $mg\cdot L^{-1}$ 的Cr(Ⅵ)溶液. 除探究初始 pH 对体系的影响因素实验外，本实验常规条件下均不调节初始 pH 值(初始 pH 为 5.15). 再将反应液通过机械搅拌器(D2004W，Shanghai Sile

Instrument Co., Ltd.,)以 420 r·min^{-1}的速度均匀混合,以避免 GO-nFe^0 在 WMF 的作用下团聚. 启动实验后,加入 GO-nFe^0 颗粒粉末,在选定的时间间隔内取样 2 mL,并立即通过 0.22 μm PES 注射器膜过滤器进行过滤. 采用二苯碳酰二肼分光光度法(紫外可见分光光度计,DR6000,HACH,USA)在最大波长 540 nm 处检测溶液中Cr(Ⅵ)浓度[20].

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

GO 和 GO-nFe^0 的 SEM 图像如图 1(a)和图 1(c). 根据图 1(a)所示, GO 呈单层片状结构,并且由于片层折叠而存在尖锐褶皱. 这一现象表明,随着含氧基团的嵌入,石墨片间距增大,石墨片层之间的极性作用减弱,但未完全分离. 边缘界面出现折叠弯曲现象,有利于 nFe^0 的负载. 图 1(c)表明,GO-nFe^0 存在着大量皱褶片层,nFe^0 均匀负载到 GO 表面,但体积较大的白色球体表明依然存在着个别团聚现象. GO 和 GO-nFe^0 的 TEM 图像如图 1(b)和 1(d)所示,GO 的 TEM 图像证明了皱褶片层的存在,GO-nFe^0 的 TEM 图像则表明 nFe^0 的粒径约为 20 ~ 60 nm,均匀分布在 GO 表面且无明显的团聚现象.



(a)GO-SEM,(b)GO-TEM,(c)GO-nFe^0-SEM,(d)GO-nFe^0-TEM

图 1 GO 和 GO-nFe^0 的 SEM 和 TEM 图

Fig. 1 SEM and TEM images of GO and GO-nFe^0

GO 和 GO-nFe^0 的 FTIR 如图 2 所示. 3 448 cm^{-1}和1 637 cm^{-1}处分别对应 O═C—OH 中的—OH和 O—H 的拉伸振动, 1 400 cm^{-1}和1 120 cm^{-1}处则分别对应 O—H 和 C—O—C 的拉伸振动[21]. 与 GO 的谱图相比,nFe^0 的加入使1 120 cm^{-1}处伸缩振动峰消失,说明 GO 与 nFe^0 结合过程中引起了 O 原子的丢失. 同时,新的吸收峰出现在 618 cm^{-1}和 476 cm^{-1}处,归因于 Fe_2O_3 中的 Fe—O 键伸缩振动,说明制备过程中存在一定的氧化现象[22].

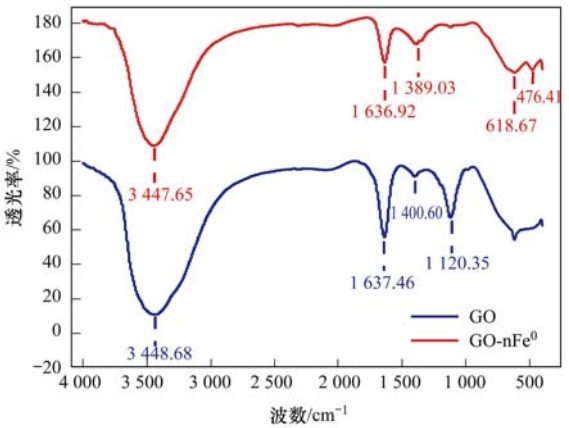


图 2 GO 和 GO-nFe^0 的 FTIR 光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of GO and GO-nFe^0

nFe^0 和 GO-nFe^0 在 50℃下脱气,然后在 77.3K 下以液氮为吸附介质测定不同压力下的吸附体积. 用 N_2 吸附-解吸等温线表示了两种材料的孔结构和

比表面积. 如图 3(a1)所示,nFe^0 的吸附-解吸等温线在整个压力范围内没有拐点,符合Ⅲ型条带曲线,说明 nFe^0 具有较弱吸附特性. 图 3(b1)表明,GO-nFe^0 在 0.43 ~ 0.99 的相对压力下,其形态与滞后环的 H3 条带曲线相对应,证实了 GO-nFe^0 为片状离子堆积形成的狭缝介孔结构. 经 BET 及 BJH 解吸模型计算,nFe^0 和 GO-nFe^0 的比表面积分别为7.856 9 $m^2 \cdot g^{-1}$和32.221 9 $m^2 \cdot g^{-1}$,说明 GO-nFe^0 能以更大的比表面积提供更多的反应活性位点. nFe^0 和 GO-nFe^0 平均孔径分别约为 1.82 nm 和 3.88 nm,因此 GO-nFe^0 孔隙能填充更多的Cr(Ⅵ)溶液从而提高去除效果.

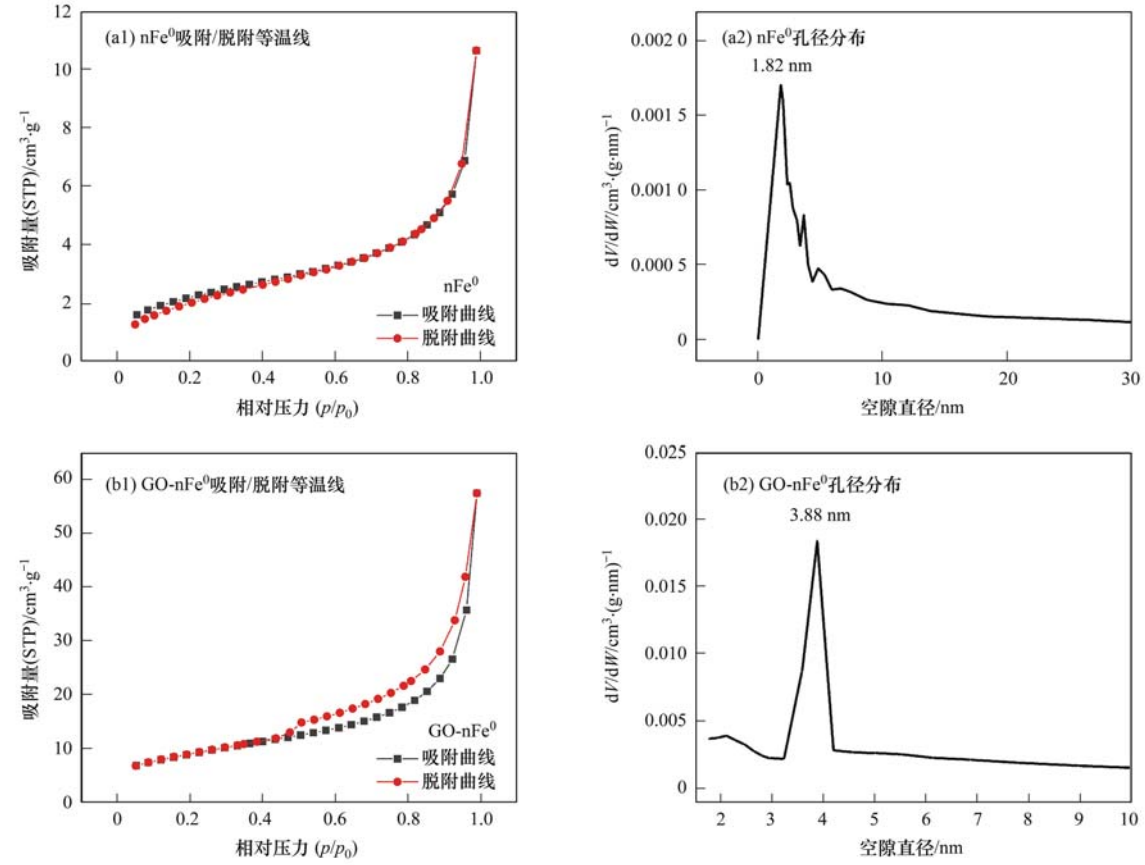


图 3　吸附/脱附等温线和 S_{BJH} 孔径分布曲线

Fig. 3　Adsorption/desorption isotherm and S_{BJH} pore size curve

GO、nFe^0 和 GO-nFe^0 的 XRD 如图 4 所示. 2θ 为 12.1°处对应(002)的吸收峰表明,在石墨碳骨架上引入含氧官能团,导致石墨被氧化成氧化石墨烯(JCPDS:NO.19-0629). 根据 Bragg 方程($2d\sin\theta = n\lambda$)计算,石墨层间距为 0.726 nm,依然具有较强的极性. nFe^0 和 GO-nFe^0 的 XRD 显示出 3 个强衍射峰(2θ 为 44.9°、65.3°和 82.3°),分别对应于体心立方(BCC)α-nFe^0 的(110),(200)和(211)晶面(JCPDS:No.06-0696). 负载后 2θ 为 12.1°处的尖峰消失,表明 GO 成功被 nFe^0 覆盖. XRD 表征结果与 FTIR 表征结果表现出一致性.

2.2　对照实验

为了验证 GO-nFe^0/WMF 体系去除Cr(Ⅵ)的优势以及 WMF 对不同材料的选择性. 如图 5 所示,在不同条件下进行了 9 个对比实验,分别包括:①GO-nFe^0 协同 WMF(GO-nFe^0/WMF)体系,②GO-nFe^0 体系,③WMF 协同 nFe^0(nFe^0/WMF)体系,④nFe^0 体系,⑤WMF 协同 GO(GO/WMF)体系,⑥GO 体系和⑦WMF 体系. 此外,添加了⑧WMF 协同沸石(Zeolite)负载纳米零价铁(ZO-nFe^0/WMF)体系和⑨ZO-nFe^0 体系以证明 GO 和 WMF 间存在着更好的协同作用. 计算了 9 种不同系统去除Cr(Ⅵ)的一阶动力学速率常数(k_{obs}),其大小顺序依次为:① > ⑧ > ③ > ② > ⑨ > ④ > ⑤ ≈ ⑥ > ⑦. 对比(①,②)、(③,④)和(⑧,⑨)不同体系实验结果,GO-nFe^0/WMF、ZO-nFe^0/WMF 和 nFe^0/WMF 体系在 30 min 内的速率常数为 0.136 4、0.077 和 0.063 7 min^{-1},分别对应无 WMF 条件下速率常数的 3.41、2.14 和 1.92 倍,说明 WMF 的引入确实能提高磁性材料去除 Cr(Ⅵ)的效率. 此外,①、③和⑧体系的对比实验结果表明,WMF 对不同磁性材料具有不同的选择性. GO-nFe^0/WMF 体系在 30 min 内的速率常

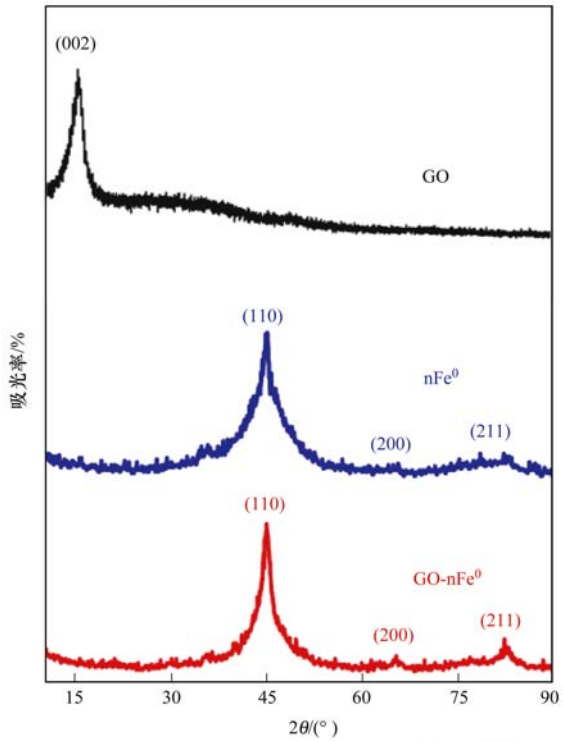


图 4 GO、nFe⁰ 和 GO-nFe⁰ 的 XRD 图

Fig. 4 XRD spectra of GO, nFe⁰, and GO-nFe⁰

数为0.136 4 min^{-1},分别是 ZO-nFe⁰/WMF 体系(k_{obs} 为 0.077 min^{-1})的 1.77 倍和 nFe⁰/WMF 体系(k_{obs} 为0.063 7 min^{-1})的 2.14 倍. 该结果表明,采用 Zeolite 负载虽然也能提高 nFe⁰ 的分散性,但这种仅改进分散性并不足以较大地提升 nFe⁰ 与 WMF 的联用效果. GO-nFe⁰/WMF 体系更快地反应速率表明,GO-nFe⁰ 与 WMF 之间存在着不同于其他负载物的潜在协同效应. 这种协同作用是指 GO 相较于其他负载材料具有较好导电率[17],GO 增强材料的电子转移性能在与 WMF 联用体系中得到了更为充分的体现. 通过提高电子转移速率,加速 nFe⁰ 腐蚀过程,促进 Fe^{2+} 的释放,可以表现出更优越的Cr(Ⅵ)去除效果.

2.3 初始 pH 的影响

考虑到 pH 值对 GO 表面静电引力和 Fe^{2+} 释放速率有较强的影响,研究了不同初始 pH 值条件下 GO-nFe⁰/WMF 去除Cr(Ⅵ)的效果. 如图 6 所示,随着 pH 值的升高,不同体系中Cr(Ⅵ)的去除率逐渐受到抑制. 这是因为酸性条件下带正电荷的 GO 表面静电引力增强能较快地吸附带负电荷Cr(Ⅵ),同时大量的 H^+ 会促进 nFe⁰ 释放 Fe^{2+} 从而在整体上表现出增强反应的效果[23, 24]. 在整个反应过程中,溶液的瞬时 pH 值升高说明 GO-nFe⁰/WMF 体系对Cr(Ⅵ)的去除过程会消耗大量的 H^+. 中性环境(pH 为 7.02)下对Cr(Ⅵ)的去除速率略低于酸性环境,原因是 H^+ 含量相对较低不能迅速促进 Fe^{2+} 的释放,负电荷的增多导致 GO 静电引力的减弱,降低了Cr(Ⅵ)的去除率速率. pH 为 9.04 和 10.00 时,Cr(Ⅵ)的去除效果显著降低,其原因是:①在碱性条件下,H^+ 缺乏,不能促进 nFe⁰ 腐蚀释放 Fe^{2+},同时大量的负电荷吸附到 GO 表面导致其与Cr(Ⅵ)产生静电斥力,因此降低了Cr(Ⅵ)的吸附还原去除;②碱性环境中形成的 Fe-Cr 氢氧化物阻碍了 GO-nFe⁰ 与Cr(Ⅵ)的反应[25]. 综上所述,GO-nFe⁰/WMF 体系在较宽 pH 范围内(pH 为 3.05 ~ 10.00)对Cr(Ⅵ)有较强的去除性能,碱性条件下去除率依然可达 85% 以上,表明 GO-nFe⁰/WMF 体系对含Cr(Ⅵ)废水的处理能适应实际中较宽的 pH 范围. 因此在含铬废水处理材料的选择上具有很强的优越性,也具备一定的实际应用前景.

2.4 质量比(GO:nFe⁰)和磁感应强度的影响

不同质量比的 GO-nFe⁰ 对复合材料协同去除过程有着明显的影响. 如图 7 所示,不同质量比的 GO-nFe⁰(GO/nFe⁰ 为 0、1/3、1/5、1/10、1/20 和 1/30)对水中Cr(Ⅵ)的去除效果表现为:随着 GO 含量的升高,Cr(Ⅵ)的去除速率呈先升高后降低的趋

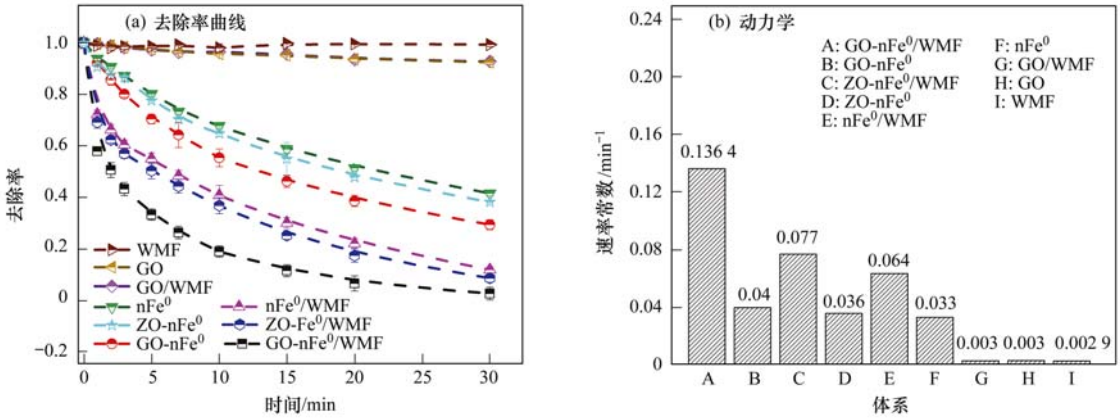


图 5 不同体系对Cr(Ⅵ)的去除对比

Fig. 5 Comparison of Cr(Ⅵ) removal across different systems

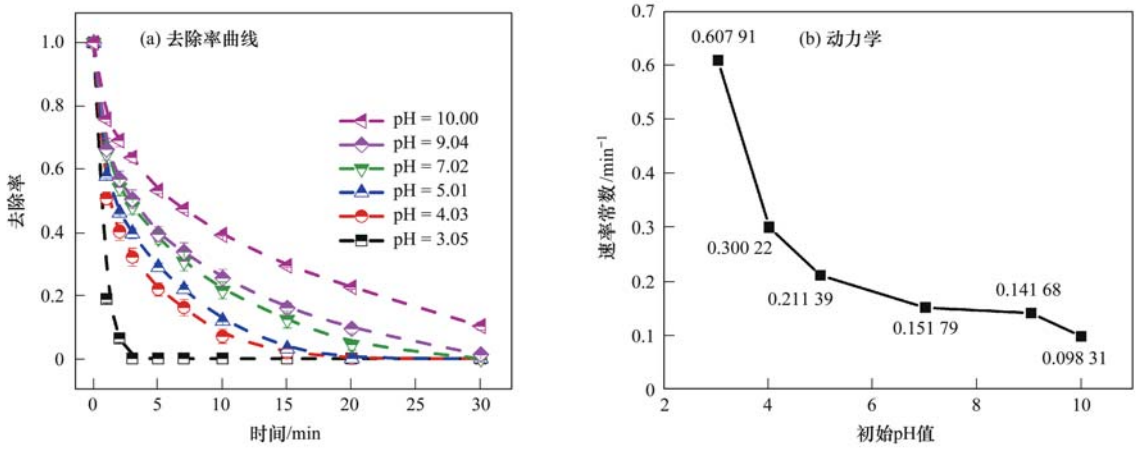


图 6　初始 pH 值对Cr(Ⅵ)去除的影响

Fig. 6　Effect of initial pH value on Cr(Ⅵ) removal

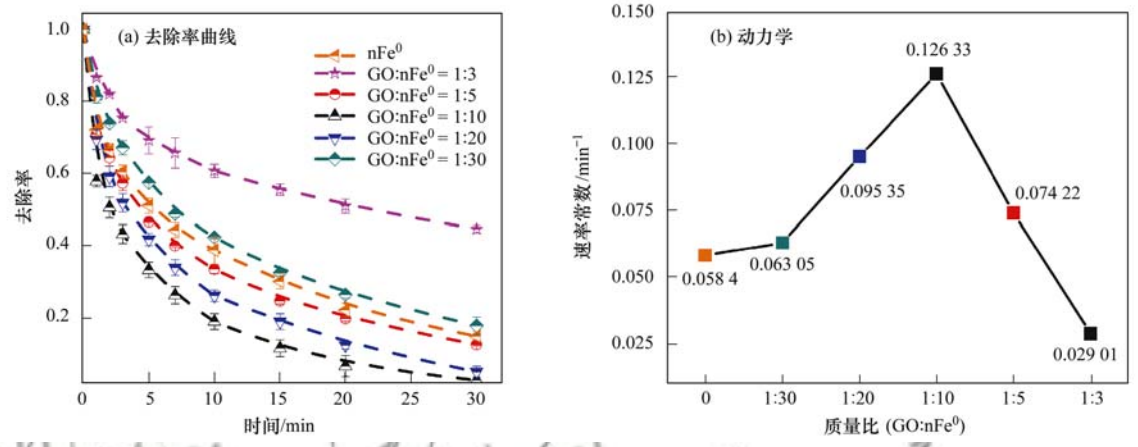


图 7　负载质量比对Cr(Ⅵ)去除的影响

Fig. 7　Effect of load mass ratio on Cr(Ⅵ) removal

势. 这种先升后降的过程表明 GO-nFe^0/WMF 对Cr(Ⅵ)的去除是一个吸附-还原协同的复合过程. 当质量比小于1/10 时,加入的 nFe^0 能在 GO 表面被充分固定和分散,减少了 nFe^0 的团聚现象,增加了反应位点. GO 巨大的比表面积提供的较强的吸附性能有效地缩短吸附过程,提高了Cr(Ⅵ)的去除速率. 当质量比达到 1/10 时,nFe^0 可以完全固定和分散,吸附-还原协同复合过程达到最佳效果,表现为 30 min 对Cr(Ⅵ)的去除效率达到 98.7%. 当质量比大于 1/10 时,继续提高 GO 的相对含量会导致 nFe^0 含量的降低,从而使Cr(Ⅵ)去除速率降低.

对于磁性材料而言,磁感应强度是至关重要的影响因素. 如图 8 结果表明,随着磁感应强度在一定范围内的增大,系统对Cr(Ⅵ)的去除效果先增大后

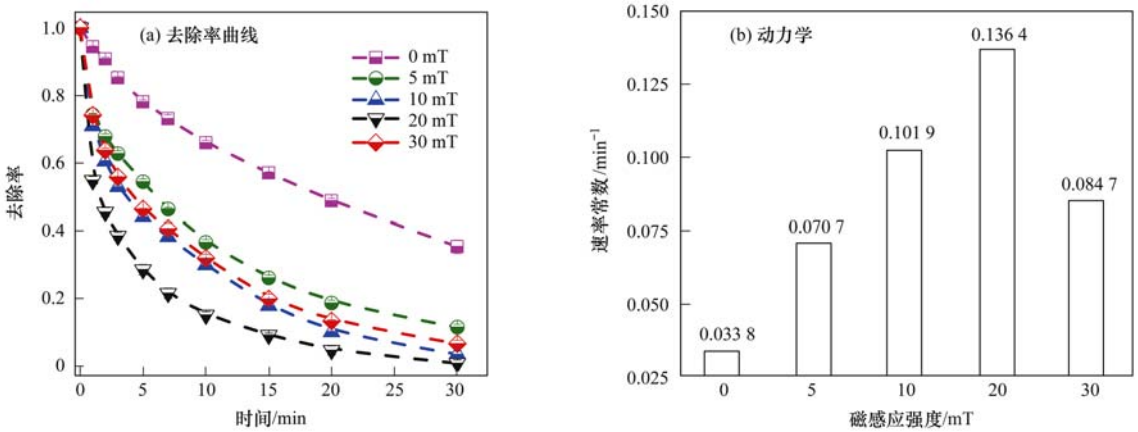


图 8　磁感应强度对Cr(Ⅵ)去除的影响

Fig. 8　Effect of magnetic field strength on Cr(Ⅵ) removal

减小. 当磁感应强度在 0 ~ 30 mT 时,k_{obs}从0.033 8 min^{-1}逐渐增加到0.136 4 min^{-1},然后开始下降到0.084 7 min^{-1}. 在 20 mT 磁感应强度下, 30 min 内 Cr(Ⅵ)的最佳去除率为 99.1%. 较弱或较强的磁感应强度都会抑制反应速率,原因是:①较弱的磁感应强度不能提供足够的磁场梯度力($F_{\Delta B}$)来聚集顺磁性 Fe^{2+} 于 nFe^0 颗粒两极,减少了活性位点的暴露. ②相反,较强的磁感应强度则会导致 nFe^0 颗粒相互聚集,导致无法在水中分散,同样减少了有效接触的活性位点[26].

2.5 离子强度和水体中阴离子的影响

在溶液中加入 $NaClO_4$ 会增加压缩双电层的厚度,降低 nFe^0 与污染物之间的静电键结合能. 但是这种改变对内层配位反应的速率影响较小,因此离子强度实验可以作为判断反应的发生场所的重要指标[27]. 如图 9(a)所示,实验结果表明 GO-nFe^0 对 Cr(Ⅵ)的去除效果受离子强度的影响较小,反应速率随离子强度的增加无明显变化. 这表明 GO-nFe^0 的表面活性中心与水溶液中Cr(Ⅵ)由于结合或络合作用,存在较强的内球相互作用[27], GO-nFe^0 对 Cr(Ⅵ)的去除主要发生在材料表面.

同样,探究了水中常见阴离子如 Cl^-、SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 对 GO-Fe^0/WMF 体系去除Cr(Ⅵ)的影响. Cl^- 的加入提高了Cr(Ⅵ)的去除速率. 这可能是由于:①Cl^- 能加速 nFe^0 表面钝化层的溶解[28]; ②Cl^- 能促进 nFe^0 表面腐蚀形成不规则的坑状[29]. 当孔蚀发生时,Fe^{2+} 在孔内保持活化溶解状态且浓度增加. Cl^- 向内迁移,与 Fe^{2+} 形成 $FeCl_2$[如公式(2)],使溶液的 pH 值降低,再次释放 Cl^- 导致点蚀,从而保持电中性[30].

$$FeCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^- \quad (2)$$

与 Cl^- 类似,SO_4^{2-} 的加入也通过增加 Fe^0 表面钝化膜的溶解来促进反应的进行. 反应方程式如公式(3)所示[31]:

$$\equiv Fe(Ⅲ)\text{-}OH + L^- + H^+ \longrightarrow \equiv Fe(Ⅲ)\text{-}L + H_2O \longrightarrow [Fe(Ⅲ)\text{-}L]_{aq} + H_2O \quad (3)$$

式中, L^- 表示阴离子配体. 在 GO-nFe^0/WMF 体系中,CO_3^{2-} 对Cr(Ⅵ)的去除有明显的抑制作用. CO_3^{2-} 的加入使体系的初始 pH 值从 5.1 升高到 10.3. 初始 pH 值的升高会使 GO-nFe^0/WMF 系统对Cr(Ⅵ)的去除受到抑制[32].

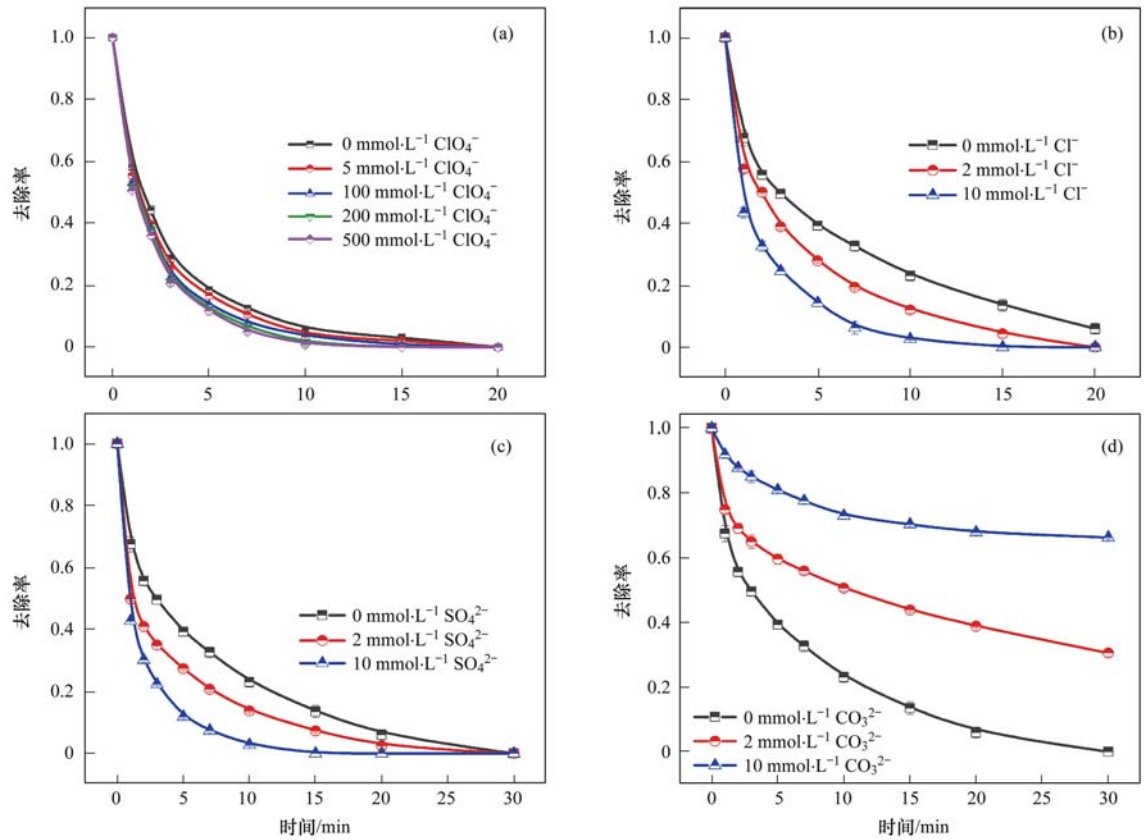


图 9 离子强度和水体无机阴离子对Cr(Ⅵ)去除的影响

Fig. 9 Effects of ionic strength and inorganic anions on Cr(Ⅵ) removal

2.6 GO-nFe^0/WMF 体系对Cr(Ⅵ)的去除机制

对 nFe^0、GO-nFe^0、nFe^0/WMF 和 GO-nFe^0/WMF 这 4 种体系的反应产物通过 XRD 进行了成分对比分析. 反应前的 GO-nFe^0 和 nFe^0 的衍射图谱如

图 10 所示,在 2θ 为 44.673°、65.021°和 82.333°处分别对应 D_{hkl}为 110、200 和 211 的 Im3m 立方结构的 α-Fe^0 特征峰(JCPDS NO. 06-0696). 反应后,面心立方结构(Fd-3m)的 Fe_3O_4 的衍射峰(2θ 为 35.451°、43.253°和 62.726°)在所有体系的腐蚀产物成分中均出现(JCPDS No. 25-1402). 不同的是,在 2θ 为 30.209°、36.640°、43.231°、57.166°和 62.733°处对应的 Fe-Cr 金属氧化物($FeCr_2O_4$,D_{hkl}为 220、311、400、440 和 511)(JCPDS NO. 34-0140)的特征峰仅存在于 GO-nFe^0 的腐蚀产物中. 综上所述,新的腐蚀产物衍射峰是由于材料的不同引起的(GO-nFe^0 还原过程中产生的 Fe-Cr 金属氧化物被吸附到 GO 表面),WMF 对反应产物的产生过程没有影响,对 GO-nFe^0 去除Cr(Ⅵ)的机制过程没有影响. 在腐蚀产物组分中,应该存在其它铁氧化物(FeO)和纤铁矿(FeOOH)等二级矿物相,但未被检测出,可能是由于含量较少[33].

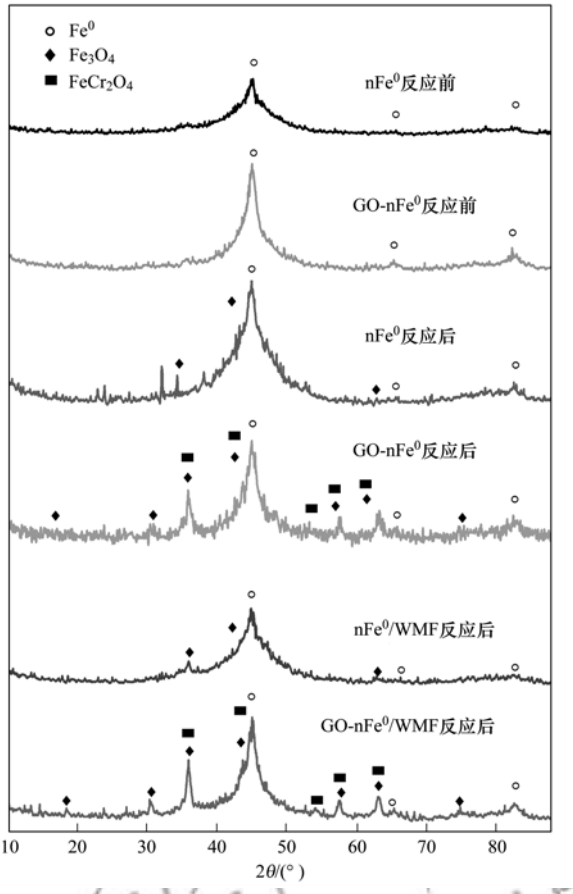


图 10　nFe^0、GO-nFe^0、nFe^0/WMF 和 GO-nFe^0/WMF 体系反应产物的 XRD

Fig. 10　XRD spectra of reaction products in nFe^0, GO-nFe^0, nFe^0/WMF, and GO-nFe^0/WMF systems

通过 XPS 分析了不同体系反应前后材料表面 Fe 和 Cr 元素的化学价态. 图 11(a)中 GO-nFe^0/WMF 体系的结果表明,Fe 2p 在 707.52、711.03、713.59 和 725.02 eV 处的衍射峰分别对应 Fe 2$p_{3/2}$ 和 Fe 2$p_{1/2}$ 中的 nFe^0、Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)[34]. 反应前后,Fe^0 和Fe(Ⅱ)的相对含量由 2.8%、57.3%下降到0%、53.1%, Fe(Ⅲ)的相对含量则从 39.9%增加到46.9%. 这一结果与图 11(b)中 GO-nFe^0/WMF 体系反应后Cr(Ⅲ)含量的增加相符合,说明Fe(Ⅱ)将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ),反应产物以 Fe-Cr 氧化物、Cr(OH)$_3$ 和 Fe(OH)$_3$ 絮状沉淀吸附在材料表面从而使Fe(Ⅲ)和Cr(Ⅲ)含量增加. 图 11(b)中 GO-nFe^0/WMF 体系反应前后 Cr 2p 的 XPS 窄谱扫描,585.20 eV 代表 Cr 2$p_{1/2}$的相对含量,577.20 eV 和 578.29 eV 代表 Cr 2$p_{3/2}$中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的相对含量[34]. 反应前不存在 Cr 的特征峰,反应后Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)特征峰的出现,表明Cr(Ⅵ)被还原为Cr(Ⅲ).

为了验证 WMF 和 GO 能促进材料电子转移速率来释放更多的 Fe^{2+},分析了 4 种不同体系下的Fe 2p 和 Cr 2p 谱峰. 在 WMF 存在时,GO-nFe^0/WMF 体系中Fe(Ⅱ)相对含量比其他体系均高出 2%~6%. 结合

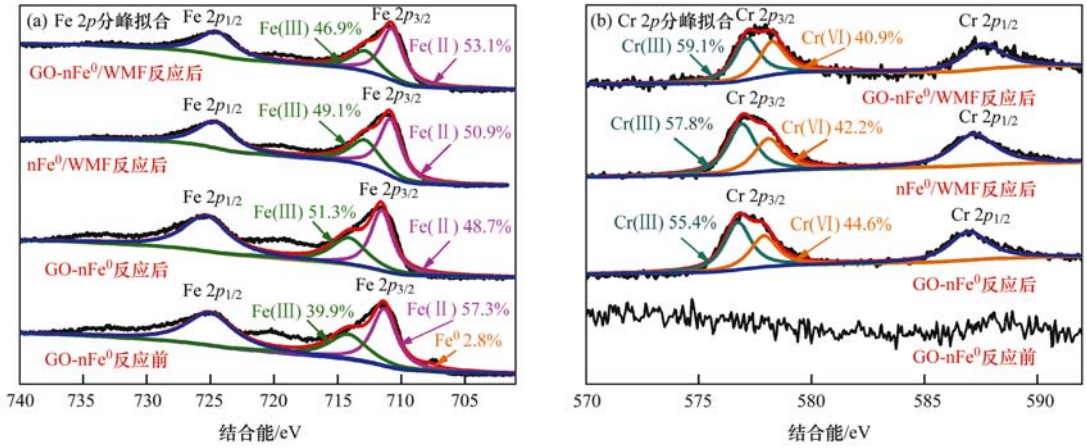


图 11　GO-nFe^0、nFe^0/WMF 和 GO-nFe^0/WMF 体系反应前后的 XPS 图

Fig. 11　XPS spectra of GO-nFe^0, nFe^0/WMF, and GO-nFe^0/WMF systems before and after reaction

两种反应体系中Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)的相对含量,可以证明 WMF 的存在提高了Fe(Ⅱ)的释放速率,在相同的时间内将更多的Cr(Ⅵ)还原成Cr(Ⅲ). 比较 GO-nFe^0/WMF 和 nFe^0/WMF 体系反应后 Fe 2*p* 和 Cr 2*p* 的相对含量,同样证实了 GO 的加入提高电子转移速率,促进Fe(Ⅱ)的释放速率,从而在材料表面检测到更多的Fe(Ⅱ)和Cr(Ⅲ)[35].

通过离子强度实验可知,由于内球相互作用,nFe^0 与Cr(Ⅵ)溶液间存在着一层扩散层,nFe^0 产生 Fe^{2+}需通过扩散层扩散到溶液中形成 Fe^{2+}溶解态[Fe^{2+}(aq)]方能与Cr(Ⅵ)发生反应[36]. 因此,为了完整地得出 GO-nFe^0/WMF 体系对Cr(Ⅵ)的去除机制,设计了邻菲啰啉掩蔽实验来检测溶液中的 Fe^{2+}释放量[37]. 在反应体系中加入 0.1g 邻菲啰啉,待完全溶解后加入 0.3 g·L^{-1}GO-nFe^0. 如图 12 所示,当系统中存在邻菲啰啉时,Cr(Ⅵ)的去除效果明显受到抑制. 这是因为材料一旦释放出 Fe^{2+},会立即优先与溶液中的邻菲啰啉形成红褐色络合物,导致溶液中与Cr(Ⅵ)反应的 Fe^{2+}含量相应降低,Cr(Ⅵ)去除效率降低. 在最佳条件下,GO-nFe^0/WMF 体系对Cr(Ⅵ)的末端去除率降至 37.1%,同时在相同单位时间内与邻菲啰啉络合的 Fe^{2+}则一直处于最优的络合释放量,侧面说明 GO-nFe^0/WMF 体系相较于其他体系可以在单位时间内提供更多能与邻菲啰啉络合的 Fe^{2+}. 这一结果直接证实了 WMF 可以促进 nFe^0 在扩散边界层中释放更多的 Fe^{2+},同时 GO 也可以通过加速 nFe^0 与 Fe^{2+}的电子转移速率来促进 Fe^{2+}的释放速率,两者的结合大大提高了Cr(Ⅵ)的去除率.

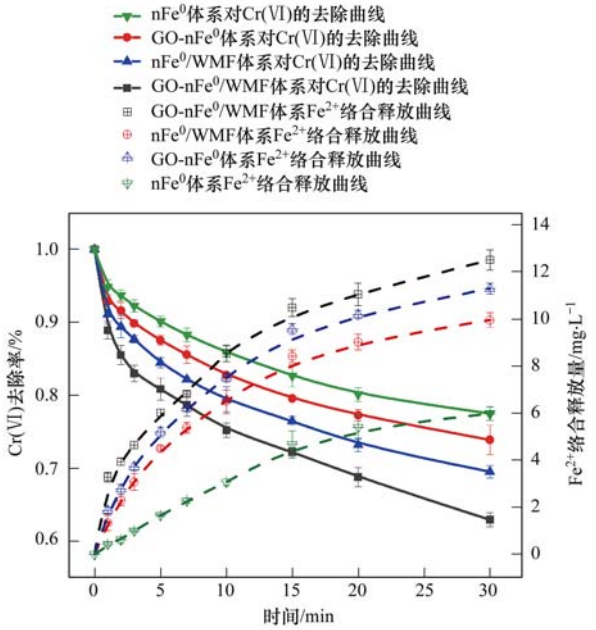


图 12 邻菲啰啉对Cr(Ⅵ)的去除及 Fe^{2+}释放的影响

Fig. 12 Effect of 1,10-Phenanthroline on Cr(Ⅵ) removal and Fe^{2+} release

根据上述表征分析及实验结果, GO-nFe^0/WMF 体系去除水中Cr(Ⅵ)的机制如图 13 所示. GO 负载后,nFe^0 粒子分散性的改善导致材料比表面积的增大,提供了更多的活性位点. 高导电性的 GO 加速了电子转移速率,促进 nFe^0 快速释放 Fe^{2+}[如公式(4)][38]. 在吸附-还原复合反应过程中,较大的比表面积可以快速吸附溶液中的Cr(Ⅵ)从而缩短较慢的吸附阶段. 同时,WMF 产生的磁场梯度力($F_{\Delta B}$)将扩散层中的顺磁性 Fe^{2+}推挤集中在 nFe^0 的最大磁性强度处即上下极点与水体中Cr(Ⅵ)发生反应[如公式(5)]. 在溶液中,Fe-Cr 氧化物或 $Cr(OH)_3$ 等铁铬反应产物迅速吸附在 GO 表面,防止覆盖在 GO-nFe^0 表面掩蔽反应过程.

$$Fe^0 - 2e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad (4)$$

Cr(Ⅵ)以 $Cr_2O_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 的形式存在于溶液中,加入 GO-nFe^0 后,Fe^{2+}和 Fe^0 同时通过公式(5)~(7)将Cr(Ⅵ)还原为 Cr_2O_3 和 $Cr(OH)_3$ 沉淀[38]. 同时,Fe^0 通过公式(8)将 Fe^{3+}还原生成 Fe^{2+},加速 Fe^{3+}与 Fe^{2+}之间的循环,提高去除效果[39].

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 4H_2O + Cr_2O_3\downarrow \quad (5)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Fe^0 + 8H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + Cr(OH)_3\downarrow + H_2O \quad (6)$$

$$CrO_4^{2-} + Fe^0 + 4H_2O \longrightarrow Cr(OH)_3\downarrow + Fe(OH)_3\downarrow + 2OH^- \quad (7)$$

$$Fe^0 + 2Fe^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+} \quad (8)$$

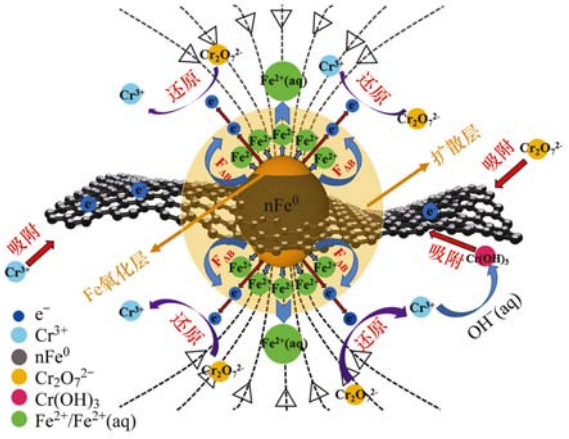


图 13 GO-nFe^0/WMF 体系去除Cr(Ⅵ)的机制

Fig. 13 Mechanism of GO-nFe^0/WMF system removal of Cr(Ⅵ)

2.7 GO-nFe^0/WMF 体系的重复利用性和抗氧化性

为了探究材料的重复利用性,在每次实验结束后用乙醇洗涤反应后的 GO-nFe^0 磁性材料 3 次,经磁力分离收集材料于烧杯底部后放置于真空干燥箱中在 50℃的条件下干燥完全后待重复使用,对 GO-nFe^0/WMF 体系去除Cr(Ⅵ)进行了 5 次重复利用实

验. 如图 14(a)所示, GO-nFe^0 对Cr(Ⅵ)的去除效率根据循环次数依次分别为 94.9%、90.3%、81.7%、71.6% 和 55.4%. 材料活性在第 5 次循环后显著下降,这是因为 GO-nFe^0 与Cr(Ⅵ)发生数次反应后导致活性位点减少,并且由于 nFe^0 的损耗降低了 Fe^{2+} 的释放量. 最后,将新鲜制备的 GO-nFe^0 和不经修饰的 nFe^0 暴露于空气中,分别放置 0、4、7、15 和 30 d 后进行Cr(Ⅵ)的去除实验来对比研究其抗氧化能力. 结果如图 14(b)所示,新制备的 GO-nFe^0 和 nFe^0 材料对Cr(Ⅵ)的去除效果较好,在 30 min 内可达到 85% 以上. GO-nFe^0/WMF 体系在 4 d 后保持在 86.6% 较高的去除率时,nFe^0/WMF 体系对Cr(Ⅵ)的去除率则表现出在 30 min 内下降至 66.2% 的显著下降的趋势. 7、15 和 30 d 后,GO-nFe^0/WMF 体系对Cr(Ⅵ)去除率在 30 min 内依然保持在50%以上,表现出较为理想的抗氧化性能,而 nFe^0/WMF 体系去除率则分别降至 40.1%、29.6% 和 21.1%.

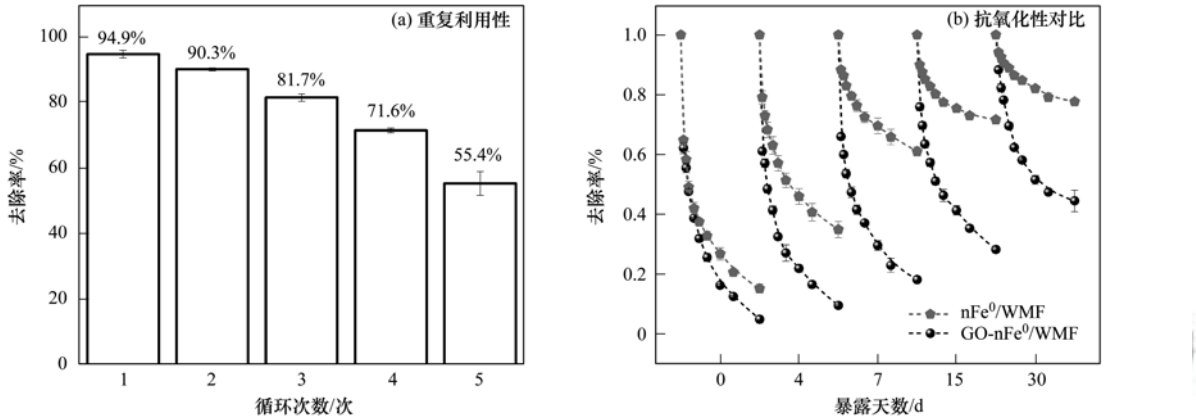


图 14　GO-nFe^0/WMF 体系的重复利用性及抗氧化性对比

Fig. 14　Reusability and antioxidation of the GO-nFe^0/WMF system

3　结论

(1)GO-nFe^0 通过共沉淀法合成. GO 表面嵌层为 nFe^0 提供了较多的负载位点,增强了纳米粒子的分布,改善了材料的团聚现象. GO 较强的导电性能加快电子转移速率,提高反应活性.

(2)WMF 能显著提高磁性材料对Cr(Ⅵ)的去除率,但不改变反应机制,对 GO-nFe^0 有较高的选择性. 反应动力学符合表观一级反应动力学. WMF 产生的磁场梯度力($F_{\Delta B}$)将扩散层中的顺磁 Fe^{2+} 集中在 GO-nFe^0 表面磁性最强处即上下极点,两侧得以持续暴露出活性位点,使得 GO-nFe^0 能够连续释放 Fe^{2+} 去除Cr(Ⅵ).

(3)GO-nFe^0/WMF 是一种具有较好反应活性、规避明显缺陷且能够在较宽 pH 范围内去除Cr(Ⅵ)的高效体系,能有效地解决 nFe^0 去除Cr(Ⅵ)时存在的掩蔽缺陷从而较大地提高反应速率,具有较强的重复利用性和抗氧化性能.

参考文献:

[1] Saha R, Nandi R, Saha B. Sources and toxicity of hexavalent chromium[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2011, **64**(10): 1782-1806.

[2] Al Mamun A, Morita M, Matsuoka M, *et al*. Sorption mechanisms of chromate with coprecipitated ferrihydrite in aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **334**: 142-149.

[3] Ahmed E, Abdulla H M, Mohamed A H, *et al*. Remediation and recycling of chromium from tannery wastewater using combined chemical-biological treatment system[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, **104**: 1-10.

[4] Costa M. Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2003, **188**(1): 1-5.

[5] Gustafsson J P, Persson I, Oromieh A G, *et al*. Chromium(Ⅲ) complexation to natural organic matter: mechanisms and modeling[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(3): 1753-1761.

[6] 王有丽. 廉价吸附剂吸附废水中铬的研究[J]. 科技视界, 2018, (8): 169-170.
Wang Y L. Adsorption of chromium from wastewater by cheap adsorbents[J]. Science & Technology Vision, 2018, (8): 169-170.

[7] 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.

[8] 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.

[9] Kim D H, Kim J, Choi W. Effect of magnetic field on the zero valent iron induced oxidation reaction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(2): 928-931.

[10] Wu Y, Lin L F, Suanon F, *et al*. Effect of a weak magnetic field on triclosan removal using zero-valent iron under aerobic and anaerobic conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **346**: 24-33.

[11] Fan T E, Weng C J, Lin J H, *et al*. Factors influencing the

reductive removal of Cr(Ⅵ) by zero-valent iron materials in the presence of humic acid [J]. Advanced Materials Research, 2012, **600**: 96-99.

[12] Chen S H, Wang F F, Chu W H, *et al*. Weak magnetic field accelerates chloroacetamide removal by zero-valent iron in drinking water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **358**: 40-47.

[13] Sun Y K, Guan X H, Wang J M, *et al*. Effect of weak magnetic field on arsenate and arsenite removal from water by zerovalent iron: an XAFS investigation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(12): 6850-6858.

[14] Li J L, Bao H L, Xiong X M, *et al*. Effective Sb(Ⅴ) immobilization from water by zero-valent iron with weak magnetic field[J]. Separation and Purification Technology, 2015, **151**: 276-283.

[15] Xu C H, Zhang B L, Zhu L J, *et al*. Sequestration of antimonite by zerovalent iron: using weak magnetic field effects to enhance performance and characterize reaction mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(3): 1483-1491.

[16] 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.

[17] 吴芳辉, 董天涯, 刘惠, 等. 基于联吡啶钌在 CdTe 量子点/氮掺杂石墨烯修饰电极上的电致化学发光法测定三丙胺[J]. 分析科学学报, 2019, **35**(3): 295-300.
Wu F H, Dong T Y, Liu H, *et al*. Electrochemiluminscence determination of tripropylamine based on Tris (2,2′-bipyridyl) ruthenium (Ⅱ) at CdTe quantum dots with nitrogen-doped graphene modified electrode[J]. Journal of Analytical Science, 2019, **35**(3): 295-300.

[18] 袁永海, 尹昌慧, 施意华, 等. 石墨烯负载零价纳米铁材料的合成及去除水中Cr(Ⅵ)的研究[J]. 中国无机分析化学, 2017, **7**(2): 1-5.
Yuan Y H, Yin C H, Shi Y H, *et al*. Synthesis of graphene-supported nano Fe(0) and removal of Cr(Ⅵ) from aqueous solution[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, **7**(2): 1-5.

[19] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al*. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, **4**(8): 4806-4814.

[20] GB 7467-87, 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].
GB 7467-87, Water quality-determination of chromium (VI)-1, 5 diphenylcarbahydrazide spectrophotometric method[S].

[21] Chandra V, Park J, Chun Y, *et al*. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal[J]. ACS Nano, 2010, **4**(7): 3979-3986.

[22] Chen C M, Yang Q H, Yang Y G, *et al*. Self-assembled free-standing graphite oxide membrane [J]. Advanced Materials, 2009, **21**(29): 3007-3011.

[23] 胡艺泓. 弱磁场与阴离子对零价铁去除水中Cr(Ⅵ)的协同作用效能及机理研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
Hu Y H. Study on the combined effect of weak magnetic field and anions on chromium removal from water by zero-valent iron[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.

[24] 陈晨, 黄树辉, 周志文. 功能化氧化石墨烯对含 Cr^{6+} 废水的吸附[J]. 浙江农业科学, 2019, **60**(2): 345-347.

[25] Muehsam D J, Pilla A A. A lorentz model for weak magnetic field bioeffects: part Ⅱ-secondary transduction mechanisms and measures of reactivity[J]. Bioelectromagnetics, 2009, **30**(6): 476-488.

[26] Feng P, Guan X H, Sun Y K, *et al*. Weak magnetic field accelerates chromate removal by zero-valent iron[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, **31**: 175-183.

[27] Feng Y, Wu D L, Deng Y, *et al*. Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by $CuFeO_2$ rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(6): 3119-3127.

[28] Hernandez R, Zappi M, Kuo C H. Chloride effect on TNT degradation by zerovalent iron or zinc during water treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(19): 5157-5163.

[29] Guo X J, Yang Z, Dong H Y, *et al*. Simple combination of oxidants with zero-valent-iron (ZVI) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water[J]. Water Research, 2016, **88**: 671-680.

[30] Mu Y, Ai Z H, Zhang L Z, *et al*. Insight into core-shell dependent anoxic Cr(Ⅵ) removal with Fe@Fe_2O_3 nanowires: indispensable role of surface bound Fe(Ⅱ)[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7**(3): 1997-2005.

[31] Sun Y K, Hu Y H, Huang T L, *et al*. Combined effect of weak magnetic fields and anions on arsenite sequestration by zerovalent iron: kinetics and mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(7): 3742-3750.

[32] Yoon I H, Bang S, Chang J S, *et al*. Effects of pH and dissolved oxygen on Cr(Ⅵ) removal in Fe(0)/H_2O systems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 855-862.

[33] Dong J, Wen C Y, Liu D F, *et al*. Study on degradation of nitrobenzene in groundwater using emulsified nano-zero-valent iron[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, **17**(1): 31.

[34] Boursiquot S, Mullet M, Ehrhardt J J. XPS study of the reaction of chromium (Ⅵ) with mackinawite (FeS)[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, **34**(1): 293-297.

[35] Yang L, Chen C S, Tu Y J, *et al*. Heterogeneous degradation of organic pollutants by persulfate activated by CuO-Fe_3O_4: mechanism, stability, and effects of pH and bicarbonate ions [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(11): 6838-6845.

[36] Du J K, Bao J G, Fu X Y, *et al*. Facile preparation of S/Fe composites as an effective peroxydisulfate activator for RhB degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2016, **163**: 145-152.

[37] 杜江坤. 新型硫、锰改性铁基材料的制备及其去除水体污染物的研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2016.
Du J K. Fabrication of novel iron-based materials modified with S、Mn for removal of aqueous contaminants[D]. Wuhan: China University of Geosciences, Wuhan, 2016.

[38] Li X T, Han C Y, Zhu W J, *et al*. Cr(Ⅵ) removal from aqueous by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica prepared from silica fume[J]. Journal of Chemistry, 2014, **2014**: 1-10.

[39] Kantar C, Ari C, Keskin S, *et al*. Cr(Ⅵ) removal from aqueous systems using pyrite as the reducing agent: batch, spectroscopic and column experiments[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, **174**: 28-38.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 41 No. 7

Jul. 15, 2020

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China ····· TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, *et al.* (2981)

Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change ····· YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)

Evaluation of the Reduction in $PM_{2.5}$ Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou ····· WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, *et al.* (3004)

Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter ····· FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, *et al.* (3012)

Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province ····· LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, *et al.* (3021)

Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan ····· XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, *et al.* (3031)

Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu ····· ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, *et al.* (3042)

Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou ····· QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, *et al.* (3056)

Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan ····· NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, *et al.* (3066)

Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode ····· JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, *et al.* (3076)

Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer ····· OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, *et al.* (3085)

Source Apportionment of Atmospheric Ammonia: Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language ····· GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, *et al.* (3095)

Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou ····· LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, *et al.* (3102)

Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode ····· XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, *et al.* (3112)

Comparative Analysis of NO_x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process ····· LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, *et al.* (3121)

Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City ····· SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, *et al.* (3130)

Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter ····· WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)

Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain ····· ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, *et al.* (3148)

Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin ····· TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, *et al.* (3157)

Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin ····· QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, *et al.* (3165)

Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohe Estuary and the Related Influencing Factors ····· QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, *et al.* (3175)

Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake ····· WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, *et al.* (3186)

Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed ····· WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, *et al.* (3194)

Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China ····· ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)

Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang ····· LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, *et al.* (3212)

Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin ····· WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, *et al.* (3222)

Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir ····· LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, *et al.* (3231)

Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes ····· WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, *et al.* (3240)

Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet ····· LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, *et al.* (3249)

Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater ····· WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)

Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River ····· WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, *et al.* (3266)

Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo ····· XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, *et al.* (3275)

Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir ····· YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, *et al.* (3285)

Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems ····· BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, *et al.* (3297)

Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water ····· LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, *et al.* (3307)

Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar ····· CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, *et al.* (3315)

Enhanced Chromate (Ⅵ) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe^0/WMF) ····· JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, *et al.* (3326)

Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite ····· LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, *et al.* (3337)

Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter ····· WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, *et al.* (3345)

Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater ····· ZHANG Xin-rui, CHI Yu-lei, WANG Qian, *et al.* (3356)

Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge ····· XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, *et al.* (3365)

Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature ····· GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, *et al.* (3373)

Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China ····· DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, *et al.* (3384)

Relationship Between CO_2 and CH_4 Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network ····· LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, *et al.* (3392)

Effects of Controlled-Release Urea Application on N_2O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil ····· JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, *et al.* (3402)

Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China ····· ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, *et al.* (3410)

Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils ····· HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, *et al.* (3418)

Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil ····· SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, *et al.* (3426)

Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai ····· CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, *et al.* (3434)

Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings ····· YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, *et al.* (3441)