

潘虹,王兴润,王雷,等.生物炭负载硫化改性纳米零价铁去除水中的Cr(VI)[J].环境工程技术学报,2023,13(2):663-668.

PAN H,WANG X R,WANG L,et al.Experimental study on the removal of Cr(VI) from water by biochar-based sulfide modification loaded with nano-zero valent iron[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(2): 663-668.

生物炭负载硫化改性纳米零价铁去除水中的Cr(VI)

潘虹^{1,2},王兴润^{2*},王雷^{1*},张羽嘉^{1,2},颜湘华²

1.南京工业大学环境科学与工程学院

2.中国环境科学研究院

摘要 为研发治理地下水Cr(VI)污染的可行除铬材料,以碳热法制得生物炭负载纳米零价铁(BC-nZVI),并通过对BC-nZVI硫化改性制备得到改性材料(M-BC-nZVI),采用除铬容量、铬铁比(Cr/Fe)、反应活性分析M-BC-nZVI的除铬优势,通过模拟柱试验建立失效速率模型,从而推算M-BC-nZVI完全失效的除铬容量,最后与相关文献数据进行对比,分析M-BC-nZVI除Cr(VI)的应用可行性。结果表明:M-BC-nZVI材料的除铬容量、Cr/Fe、拟一级反应速率常数(k_{obs})分别是BC-nZVI的1.86倍、1.95倍和3.00倍,因此相对于BC-nZVI来说M-BC-nZVI更具除铬优势;各模拟柱在运行过程中无明显堵塞情况,且随着进水浓度的升高,M-BC-nZVI的失效速率常数变大。当失效除铬速率为初始除铬速率的1.0%、进水Cr(VI)浓度为5 mg/L时,除铬容量最高,可以达到12.70 mg/g;对比M-BC-nZVI与其他文献报道的铁基材料及铁基改性材料的Cr/Fe可知,M-BC-nZVI的Cr/Fe为其他文献的1.06~42.06倍,故从材料的除铬性能来看,M-BC-nZVI应用于可渗透反应墙处理地下水Cr(VI)污染可行。

关键词 生物炭;纳米零价铁;硫化改性;六价铬;模拟柱

中图分类号:X523 文章编号:1674-991X(2023)02-0663-06 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20220250

Experimental study on the removal of Cr(VI) from water by biochar-based sulfide modification loaded with nano-zero valent iron

PAN Hong^{1,2}, WANG Xingrun^{2*}, WANG Lei^{1*}, ZHANG Yujia^{1,2}, YAN Xianghua²

1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University

2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences

Abstract In order to treat Cr(VI) pollution in groundwater, biochar-supported nano-zero valent iron (BC-nZVI) was prepared by the carbothermal method, and the modified material (M-BC-nZVI) was prepared by vulcanization modification of BC-nZVI. The chromium removal capacity, Cr to Fe ratio (Cr/Fe) and the reactivity of M-BC-nZVI were used to analyze the superiority of M-BC-nZVI for chromium removal. A failure rate model was established through the simulated column test to calculate the chromium removal capacity of M-BC-nZVI that completely failed. Finally, the application feasibility of M-BC-nZVI in removing Cr(VI) was analyzed by comparing it with the relevant studies. The results showed that the removal capacity, Cr/Fe and pseudo-first-order reaction rate constant (k_{obs}) of M-BC-nZVI were 1.86, 1.95 and 3.00 times higher than those of BC-nZVI, respectively. Therefore, compared with BC-nZVI, M-BC-nZVI had certain advantages in various aspects. Each simulated column had no obvious blockage during operation, and the failure rate constant of M-BC-nZVI increased with the increase of influent concentration. The highest chromium removal capacity (12.70 mg/g) reached when the failure chromium removal rate was 1.0% of the initial chromium removal rate and the influent Cr(VI) concentration was 5 mg/L. By comparing Cr/Fe of M-BC-nZVI with iron-based materials and iron-based modified materials reported in other studies, Cr/Fe of M-BC-nZVI was 1.06 to 42.06 times that of other studies. Therefore, based on the chromic removal performance of the material, it was feasible to apply M-BC-nZVI to permeable reactive barrier to treat Cr(VI) pollution in groundwater.

Key words biochar; nano-zero-valent iron; vulcanization modification; hexavalent chromium; simulated column

收稿日期:2022-03-15

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1802200)

作者简介:潘虹(1996—),女,硕士研究生,主要从事铬污染地下水的研究,ph96068@163.com

* 责任作者:1.王兴润(1981—),男,研究员,博士,主要从事铬污染土壤修复研究,wangxr@craes.org.cn

2.王雷(1978—),男,教授,博士,主要从事固体废物处理及资源化研究,wlei@njtech.edu.cn

铬及其化合物在现代工业中得到了广泛的应用,包括冶金、制革、化工、耐火工业和电镀行业^[1],与此同时也带来了铬污染环境的问题,尤其是土壤和地下水的铬污染^[2-5]:一方面铬化合物生产车间产生的含铬废水存在偷排漏排等情况,据统计每年各地的制革厂产生大约 4 000 万 t 的铬污染废水,其浓度最高可达 3 500 mg/L^[6];另一方面受技术限制,产生的大量铬渣(以铬铁矿为原料生产铬化合物过程中产生的铬污染废渣^[7])无法得到及时的处理处置,导致铬渣长期野外露天堆存,这不仅占用了大量的土地,且随着时间的推移,铬渣污染土壤,继而在雨水的淋溶、冲刷作用下,铬渣及土壤中的酸溶、水溶态 Cr(VI) 继续迁移渗入地下水导致地下水 Cr(VI) 污染。如我国河南六城市堆放了数十年的 52 万 t 铬渣、2011 年云南曲靖发生的铬渣非法倾倒事件都不同程度地造成了土壤及地下水的 Cr(VI) 污染^[8];辽宁锦州市某工厂将含 Cr(VI) 废水直接外排,造成其下游村落近 30% 的井水被污染,且 15% 的井水中 Cr(VI) 浓度超 20 mg/L^[9]。此外,墨西哥以及美国的华盛顿和加州都曾有过地下水六价铬污染事件^[10]。

Cr(VI) 具有很强的致癌性和致畸性,且在酸性和碱性溶液中溶解度较高,而 Cr(III) 的毒性远低于 Cr(VI)^[11-13],在弱碱性条件下容易以 Cr(OH)₃ 的形式沉淀。因此,将 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 并使之沉淀被认为是较好的除铬方式。结合相关文献^[14-15],铁基材料是目前可渗透反应墙(PRB)中应用较广的活性介质,故笔者制备了生物炭负载纳米零价铁材料(BC-nZVI)和生物炭负载纳米零价铁硫化改性材料(M-BC-nZVI)来还原 Cr(VI)。通过对比二者的除铬性能,对 M-BC-nZVI 进行除铬优势分析;再进行模拟柱试验,建立失效速率模型推算 M-BC-nZVI 的除铬容量;最后与相关文献数据进行对比,对 M-BC-nZVI 在除铬性能方面的应用可行性进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

试剂:六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司);九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 优级纯,国药集团化学试剂有限公司);冰乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);无水乙酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);氢氧化钠(NaOH , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司);1,5 二苯基碳酰二肼($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司);

丙酮(CH_3COCH_3 , 分析纯,北京市通广精细化工公司);磷酸(H_3PO_4 , 分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);硫酸(H_2SO_4 , 分析纯,北京市通广精细化工公司);盐酸(HCl , 分析纯,北京市通广精细化工公司)。

仪器:紫外可见分光光度计[U-T6, 屹谱仪器制造(上海)有限公司];管式电阻炉[TSK-3-12, 弗恩森(北京)电炉有限公司];恒温水浴摇床(TS-80C, 上海天呈实验仪器制造有限公司);实验室 pH 计[ST3100 奥豪斯仪器(常州)有限公司];冷冻干燥机(LGJ-12, 北京松源华兴科技发展有限公司);磁力搅拌器(江苏金怡仪器科技有限公司);电感耦合等离子体发射光谱仪(Avio 200, 珀金埃尔默仪器有限公司);蠕动泵(BT-100S-DG4-10, 保定雷弗流体科技有限公司);真空抽滤泵[VP-25L, 莱普特科学仪器(北京)有限公司]。

1.2 材料的制备

1.2.1 生物炭负载纳米零价铁的制备

将 10 g 玉米秸秆粉末放入 300 mL 浓度为 5 g/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 磁力搅拌 8 h, 真空抽滤后,在烘箱中 45 °C 烘 8 h, 经铁浸渍的玉米秸秆粉末置于管式炉中,在持续通氮气的情况下以 5 °C/min 的升温速率加热至 800 °C, 并保温 2 h, 自然冷却至室温后,得到生物炭负载纳米零价铁材料,记为 BC-nZVI。

1.2.2 生物炭负载纳米零价铁改性材料的制备

取 0.8 g 的 BC-nZVI 于 250 mL 锥形瓶中,加入 200 mL 的 2.5 g/L 醋酸钠,0.2 mL 醋酸和 0.2 mL 的 0.5 mol/L $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 置于 25 °C, 150 r/min 的恒温水浴摇床振荡 4 h 后,真空抽滤,并用去离子水冲洗 2 遍,然后置于 50 mL 离心管中,在真空冷冻干燥箱中干燥 8 h, 得到生物炭负载纳米零价铁的改性材料,记为 M-BC-nZVI。

1.3 试验方法

1.3.1 M-BC-nZVI 材料的除铬优势分析试验

分别取 BC-nZVI、M-BC-nZVI 各 0.2 g 置于锥形瓶中,均设置 3 个平行样,分别加入 200 mL 的 10 mg/L 且初始 pH 为 5(采用 0.1 mol/L 的氢氧化钠和 0.1 mol/L 的盐酸调节)的 Cr(VI) 溶液,在 25 °C, 150 r/min 的恒温水浴摇床中反应 96 h, 在设定的时间点(1、2、3、4、6、12、24、36、48、60、72、84、96 h)取样 1 mL, 稀释 10 倍,通过 0.45 μm 滤膜过滤后,以二苯碳酰二肼为显色剂,通过紫外可见分光光度计在 540 nm 处测定样品中的 Cr(VI) 浓度。

1.3.2 M-BC-nZVI 材料的动态模拟柱试验

考虑到后期材料的重力下沉影响材料除铬容量的计算,模拟柱设置为圆柱形,材质为有机玻璃,反

反应器内径为 20 mm, 总高为 270 mm, 距离上下各 10 mm 处设置出水口及进水口, 中间每隔 40 mm 设置一个出水口(图 1)。相关文献^[16-17]显示, 小型 PRB 模拟柱试验一般使用低浓度(10 mg/L 左右)的 Cr(VI) 溶液。本研究为测定不同 Cr(VI) 浓度对模拟柱运行过程中各项参数的影响, 设置 3 个模拟柱(1 号~3 号)分别通入不同浓度的 Cr(VI) 溶液(15、10、5 mg/L), 每个模拟柱上下均装有 25~50 目、高度为 2.5 cm 左右(质量 11.5 g)的石英砂, 中间装有 M-BC-nZVI 材料(3 个柱子分别为 11.9、11.0、11.1 g)。设定蠕动泵流速为 3.2 mL/min, 溶液下进上出, 每隔一定时间取样, 前期取 50 mL, 后期出水 Cr(VI) 浓度较高后取 1 mL 并稀释 10 倍, 以二苯碳酰二肼为显色剂, 通过紫外可见分光光度计在 540 nm 处测定样品中的 Cr(VI) 浓度, 同时每隔 12 h 测定出水体积。

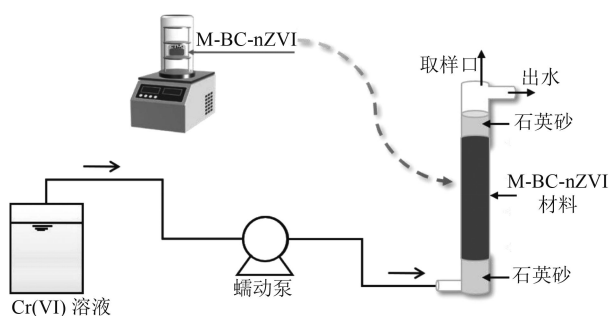


图 1 模拟柱试验

Fig.1 Simulated column experiment

1.3.3 Fe 负载量的测定

称取 0.1 g 生物炭于马弗炉中烧制 1 h, 峰值温度为 600 ℃, 随后将所有的生物质灰样品转移至烧杯中, 加入 6 mL 王水(浓 HCl 与浓 HNO₃ 体积比为 3:1)在 80 ℃ 下灰完全消解, 待溶液冷却后转移至容量瓶, 用纯水定容至 100 mL, 取上清液经 0.45 μm 过滤处理后, 用 ICP-OES 测定消解液中 Fe 的含量。经过测量 BC-nZVI 含铁量为 48.25 mg/g; M-BC-nZVI 含铁量为 46.08 mg/g, BC-nZVI、M-BC-nZVI 中铁的负载量测定做 3 个平行样, 结果取平均值。

1.4 数据分析

(1) 除铬容量

除铬容量的计算公式如下:

$$q_t = \frac{(C_t - C_0)V}{m} \quad (1)$$

式中: q_t 为 t 时刻除铬容量, mg/g; C_t 为 t 时刻 Cr(VI) 浓度, mg/L; C_0 为初始 Cr(VI) 浓度, mg/L; V 为反应体系的体积, L; m 为加入的除铬材料的质量, g。

(2) 铬铁比

铬铁比(Cr/Fe)即单位质量铁的 Cr(VI) 去除量,

其计算公式如下:

$$\text{Cr/Fe} = \frac{q_t}{q_e \times 0.001} \quad (2)$$

式中: q_e 为除铬材料上的铁负载量, mg/g。

(3) 拟一级反应动力学拟合

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{\text{obs}} \times t \quad (3)$$

式中: k_{obs} 为反应动力学常数, h⁻¹; t 为反应时间, h。

(4) 除铬速率

$$v_t = (C_0 - C_t)v_{\text{柱}} \quad (4)$$

式中: v_t 为 t 时刻模拟柱的除铬速率, mg/h; $v_{\text{柱}}$ 为模拟柱的进水速度, L/h。

(5) 除铬速率拟合

$$-\ln \frac{v_t}{v_0} = k_1 \times t \quad (5)$$

$$\frac{1}{v_t} - \frac{1}{v_0} = k_2 \times t \quad (6)$$

式中: v_0 为模拟柱穿透点的除铬速率, mg/h; k_1 为拟一级失效速率常数, h⁻¹; k_2 为拟二级失效速率常数, mg⁻¹。

(6) 除铬总量及除铬容量

$$S = v_0 t_0 + \int_{t_0}^{t_{\text{end}}} v_t dt \quad (7)$$

$$q_t = S/m \quad (8)$$

式中: S 为除铬总量, mg; t_0 为穿透时间点, h; t_{end} 为运行至模拟柱进出水 Cr(VI) 浓度相同的时间, h。

2 结果与分析

2.1 改性材料 M-BC-nZVI 的除铬优势分析

通过 BC-nZVI、M-BC-nZVI 的除铬试验及拟一级反应动力学拟合, 分析评价硫化改性材料的除铬优势。图 2 为 2 种材料除铬容量及除铬速率的对比。由图 2(a)可知, BC-nZVI 与 Cr(VI) 反应 96 h 的除铬容量为 3.639 mg/g, 其 Cr/Fe 为 75.42 mg/g; 而 M-BC-nZVI 反应 96 h 的除铬容量为 6.785 mg/g, 其 Cr/Fe 已经达到 147.20 mg/g。可见, 经硫化改性材料的除铬容量是未进行硫化改性材料的 1.86 倍, Cr/Fe 是未经硫化改性材料的 1.95 倍。同时可以看到, M-BC-nZVI 的除铬容量仍有上升趋势, 而 BC-nZVI 已经趋于平缓。由于 k_{obs} 可以代表整个除铬体系反应的快慢, 按式(3)进行拟一级反应动力学拟合^[18]对比 2 种材料的除铬速率, 得到 BC-nZVI、M-BC-nZVI 的 k_{obs} 分别为 0.003 1、0.009 3 h⁻¹, 即 M-BC-nZVI 的 k_{obs} 是 BC-nZVI 的 3.00 倍。因此相对于 BC-nZVI 来说, M-BC-nZVI 在除铬容量、Cr/Fe 及反应活性 3 个方面均具有一定的优势。

2.2 动态模拟柱试验

M-BC-nZVI 在除铬方面更具优势, 其模拟柱每

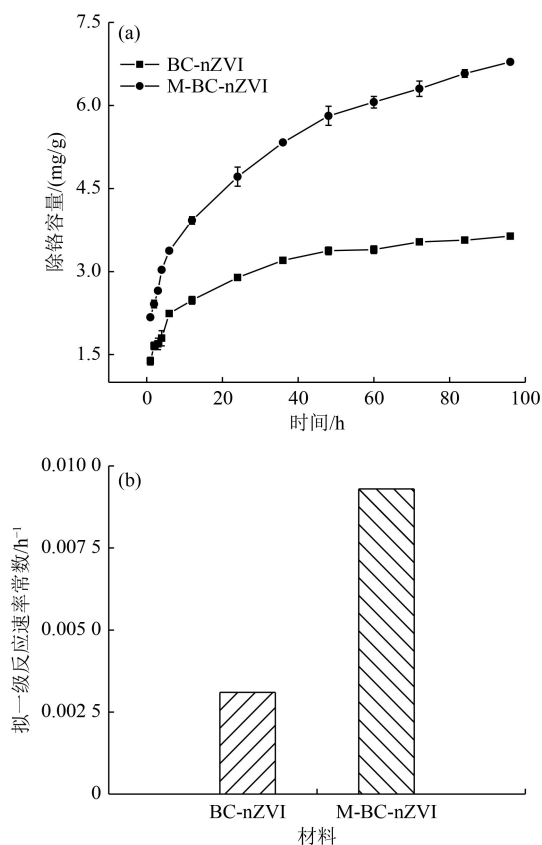


图 2 材料除铬容量及除铬速率对比

Fig.2 Comparison chart of material removal capacity and removal rate of chromium

12 h 的总出水体积如图 3 所示。各模拟柱出水口在一定时间内的出水量基本保持稳定, 每 12 h 的出水体积上下浮动均不超过 100 mL, 即模拟柱没有明显堵塞。故模拟柱运行期间的实际流速根据每 12 h 的平均值来计算, 即通入 15、10、5 mg/L Cr(VI) 溶液模拟柱的流速分别为 0.103 6、0.080 6、0.091 6 L/h。

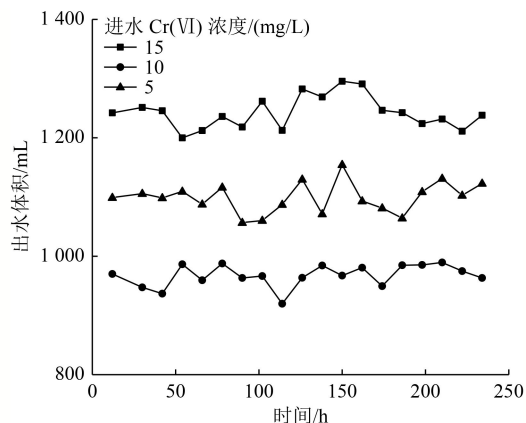


图 3 模拟柱每 12 h 的出水体积

Fig.3 Effluent volume of the simulated column every 12 h

图 4 为出水口 Cr(VI) 浓度随时间的变化, 随着浓度的降低, 柱子穿透所需时间变长, 不同进水浓度

模拟柱(15、10、5 mg/L)分别在 5、27、33 h 时, 在出水口检测到 Cr(VI)。

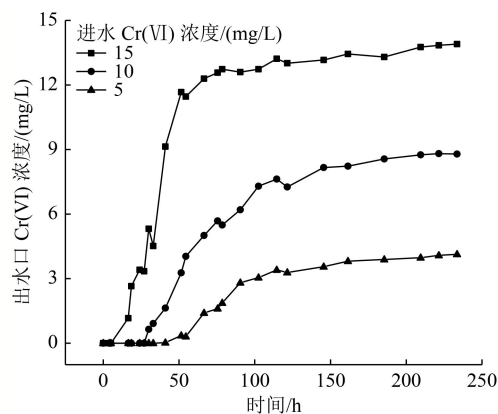


图 4 出水口 Cr(VI) 浓度随时间的变化

Fig.4 Concentration of outlet Cr(VI) as a function of time

为了较好地反映材料除铬性能的优劣及变化趋势, 根据出水口 Cr(VI) 浓度与时间的关系, 通过式(4)得到除铬速率随时间的变化, 结果如图 5 所示。

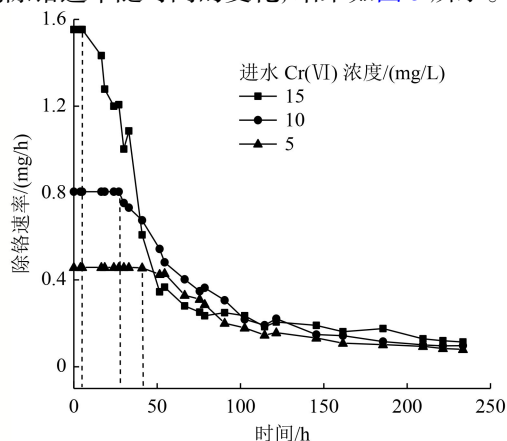


图 5 模拟柱除铬速率随时间的变化

Fig.5 Chromium removal rate of simulated column as a function of time

参照拟一、二级反应动力学对除铬速率(v_t)与时间(t)的关系[式(5)、式(6)]进行拟合, 结果如表 1 所示。由 R^2 可知, 拟二级反应对于 3 个模拟柱的拟合效果较好, 故根据拟二级反应动力学进行除铬总量的积分计算。

根据拟合得到的参数及式(7)计算得到模拟柱材料(M-BC-nZVI)的除铬总量(S); 同时根据式(8)计算除铬容量(q_t)。由于模拟柱试验运行至后期会产生大量的 Cr(VI) 废液, 考虑到废液的处置成本, 最终未运行至进出水 Cr(VI) 浓度相同。为推算材料完全失效的除铬容量, 设定失效除铬速率为初始除铬速率的 1.0%、2.5%、5.0%, 并分别计算除铬总量及除铬容量, 结果如表 2 所示。在任一失效除铬速率下, 进水 Cr(VI) 浓度越高, 其除铬容量越低, 可能是

表 1 模拟柱除铬速率拟合参数

Table 1 Fitting parameters of simulated column chromium removal rate

反应模型	模拟柱	k_1/h^{-1}	k_2/mg^{-1}	R^2
拟一级反应	1号	0.011 6		0.800 6
	2号	0.010 9		0.960 6
	3号	0.009 0		0.949 0
拟二级反应	1号		0.048 2	0.952 3
	2号		0.042 2	0.972 7
	3号		0.035 4	0.962 2

由于 Cr(VI) 浓度高, 容易在介质表面快速形成一层钝化膜, 阻碍活性介质与 Cr(VI) 的接触, 从而导致除铬容量降低。且当失效除铬速率为初始除铬速率的 1.0%、进水 Cr(VI) 浓度为 5 mg/L 时, 除铬容量最高, 可以达到 12.70 mg/g。

表 2 除铬总量与除铬容量计算结果

Table 2 Calculation results of total amount and capacity of chromium removal

(失效除铬速率/初始除铬速率)/%	进水Cr(VI)浓度/(mg/L)	质量/g	除铬总量/mg	除铬容量/(mg/g)
1.0	15	11.9	135.27	11.37
	10	11.0	132.06	12.01
	5	11.1	141.02	12.70
2.5	15	11.9	109.42	9.20
	10	11.0	111.25	10.11
	5	11.1	121.76	10.97
5.0	15	11.9	89.91	7.56
	10	11.0	95.44	8.68
	5	11.1	106.96	9.64

2.3 材料除铬性能的可行性分析

通过将本研究制得的 M-BC-nZVI 与其他文献报道的铁基材料及铁基改性材料的除铬性能进行对比, 分析本研究材料在除铬性能方面的应用可行性。为了以同一基准进行对比, 均以 Cr/Fe 来表示材料的除铬性能, 不同文献报道的各材料的 Cr/Fe 见表 3。

材料的 Cr/Fe 与 nZVI 的制作方法、Cr(VI) 溶液的 pH 及载体种类等均有一定的关系, 但一般来说, 经硫化改性后的铁铜双金属材料的 Cr/Fe 均高于未经硫化改性的铁铜双金属; 纳米零价铁的 Cr/Fe 均高于还原铁粉(Fe^0); 负载后的纳米零价铁 Cr/Fe 均高于未负载的纳米零价铁。本研究材料制备采用载体结合及硫化改性, 其 Cr/Fe 较其他文献报道的有一定的优势, 表 3 中的 Cr/Fe 为反应 96 h 数据, 结合图 2(a)可知此时材料并未完全失效, 即最终的 Cr/Fe

表 3 不同材料的除铬性能对比

Table 3 Comparison of chromium removal performance of different materials

材料名称	pH	(Cr/Fe)/(mg/g)	数据来源
S-ZVICu	5	67.50	文献[19]
Fe^0	5.1	3.50	文献[20]
nZVI	5	47.20	文献[21]
BC-nZVI	4.76	136.47	文献[22]
nZVI	6	34.1	文献[23]
PSA-nZVI	5.6	138.80	文献[24]
nZVI(以淀粉为稳定剂)	5	33.33	文献[25]
n-ZVI	5	20.16	文献[25]
M-BC-nZVI	5	147.20	本研究

还会高于 147.20 mg/g, 故从材料的除铬性能来看, M-BC-nZVI 应用于 PRB 处理地下水 Cr(VI) 污染是可行的。

3 结论

(1)M-BC-nZVI 的除铬优势分析表明: 经硫化改性材料的除铬容量是未进行硫化改性的 1.86 倍; Cr/Fe 是未经硫化改性的 1.95 倍; M-BC-nZVI 的拟一级反应速率常数是 BC-nZVI 的 3.00 倍, 故从除铬容量、Cr/Fe 及反应活性来看 M-BC-nZVI 均有一定的优势。

(2)PRB 动态模拟试验结果表明, 填充柱运行过程中无明显的堵塞情况, 且进水浓度越高, M-BC-nZVI 失效速率越快。在进水 Cr(VI) 浓度分别为 5、10、15 mg/L 的条件下, M-BC-nZVI 的失效速率常数分别为 0.035 4、0.042 2、0.048 2 mg^{-1} , 当失效除铬速率为初始除铬速率的 1.0% 时, 除铬容量分别为 12.70、12.01、11.37 mg/g, 失效除铬速率为初始除铬速率的 2.5% 时, 除铬容量分别为 10.97、10.11、9.20 mg/g, 失效除铬速率为初始除铬速率的 5.0% 时, 除铬容量分别为 9.64、8.68、7.56 mg/g。

(3)通过对比本文所述方法制得的 BC-nZVI、M-BC-nZVI 的 Cr/Fe 与其他文献报道的铁基材料及铁基改性材料的 Cr/Fe, 得出本文的 Cr/Fe 为其他文献的 1.06~42.06 倍。故从材料的除铬性能来看, M-BC-nZVI 应用于 PRB 处理地下水 Cr(VI) 污染可行。

参考文献

[1] FU F L, MA J, XIE L P, et al. Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 128: 822-827.

[2] 徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 等.制革场地土壤和地下水中铬污染来源

- 及污染特征研究进展[J]. 土壤学报, 2020, 57(6): 1341-1352.
- XU T, NAN F, JIANG X F, et al. Progresses in research on sources and characteristics of chromium pollution in soils and groundwater of tannery sites[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(6): 1341-1352.
- [3] 程政乔, 姜杰, 杨滇. Cr(VI)污染地下水电动修复过程中的关键指标监测和分析[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(3): 816-823.
- CHENG Z Q, JIANG J, YANG Z. Monitoring and analysis of key indicators in the process of electric kinetic remediation of Cr(VI) contaminated groundwater[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(3): 816-823.
- [4] GAO Y, XIA J. Chromium contamination accident in China: viewing environment policy of China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(20): 8605-8606.
- [5] DAS N, MATHEW L. Chromium pollution and bioremediation: an overview[M]//*Environmental pollution*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011: 297-321.
- [6] JOBBY R, JHA P, YADAV A K, et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: a comprehensive review[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 255-266.
- [7] 田仪娟, 晏超群, 程治良, 等. 柑桔皮与铬渣共热解毒六价铬[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(12): 129-134.
- TIAN Y J, YAN C Q, CHENG Z L, et al. Detoxification of Cr(VI) from chromite ore processing residue by pyrolysis with citrus peel[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(12): 129-134.
- [8] 施周, 贺维鹏. 饮用水水源中重金属污染防控技术与对策[J]. *给水排水*, 2012, 48(8): 1-3.
- [9] 张雨婷. 生物质炭对电镀废水中六价铬的去除及机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [10] 吴进. 磁性聚合物的制备及其同步去除水中铬和砷污染物的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [11] CUI J, WANG E D, HOU Z M, et al. Removal of chromium(VI) from groundwater using oil shale ash supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2018, 34(4): 546-551.
- [12] 王隼, 魏文侠, 王琳玲, 等. 纳米铁原位注入技术对六价铬污染地下水的修复[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(2): 521-526.
- WANG D, WEI W X, WANG L L, et al. Remediation of chromium(VI) contaminated groundwater by *in situ* injection of nanoscale zero valent iron[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(2): 521-526.
- [13] SHAHID M, SHAMSHAD S, RAFIQ M, et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: a review[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 513-533.
- [14] 王泓泉. 污染地下水可渗透反应墙(PRB)技术研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 251-259.
- WANG H Q. Study on permeable reactive barrier technology for the remediation of polluted groundwater[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 251-259.
- [15] 刘美丽, 牛其建, 俞洋洋, 等. 碳基材料负载纳米零价铁去除六价铬的研究进展[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(3): 768-779.
- LIU M L, NIU Q J, YU Y Y, et al. Progress in removal of hexavalent chromium by carbon-based materials loaded with nano zero-valent iron[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, 35(3): 768-779.
- [16] 孟凡生, 王业耀, 李莉. PRB去除模拟地下水中六价铬的反应特性[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(2): 92-97.
- MENG F S, WANG Y Y, LI L. Reactivity characteristics of hexavalent chromium removed by PRB in simulated groundwater[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2013, 3(2): 92-97.
- [17] 杨君君, 卢晓霞, 张琪, 等. 生物墙对地下水中六价铬的去除效果模拟研究[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11): 4568-4574.
- YANG J J, LU X X, ZHANG Q, et al. Simulated laboratory study on effect of removing chromium(VI) from groundwater using permeable biowall[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11): 4568-4574.
- [18] 卢欣, 李森, 唐翠梅, 等. Fe^0 -PRB去除Cr(VI)反应动力学及影响机制[J]. *环境科学*, 2016, 37(9): 3473-3479.
- LU X, LI M, TANG C M, et al. Reaction kinetics and impacting mechanism of Cr(VI) removal in Fe^0 -PRB systems[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(9): 3473-3479.
- [19] QU M, CHEN H X, WANG Y, et al. Improved performance and applicability of copper-iron bimetal by sulfidation for Cr(VI) removal[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130820.
- [20] 朱文会. Cr(VI)污染地下水修复的PRB填料实验研究[D]. 常州: 常州大学, 2014.
- [21] MONTESINOS V N, QUICI N, HALAC E B, et al. Highly efficient removal of Cr(VI) from water with nanoparticulated zerovalent iron: understanding the Fe(III) -Cr(III) passive outer layer structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 569-575.
- [22] ZHANG B, ZHU B H, WANG X, et al. Nanoscale zero valent iron supported by biomass-activated carbon for highly efficient total chromium removal from electroplating wastewater[J]. *Water*, 2019, 12(1): 89.
- [23] MANNING B A, KISER J R, KWON H, et al. Spectroscopic investigation of Cr(III)- and Cr(VI)-treated nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 586-592.
- [24] JIA Z Z, SHU Y H, HUANG R L, et al. Enhanced reactivity of nZVI embedded into supermacroporous cryogels for highly efficient Cr(VI) and total Cr removal from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 232-242.
- [25] ALIDOKHT L, KHATAEE A R, REYHANITABAR A, et al. Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe^0 nanoparticles in aqueous solution[J]. *Desalination*, 2011, 270(1/2/3): 105-110. ⊗