

## 膨胀石墨负载零价铁的合成及其对水中 Pb(II)去除效果与机制

徐从斌<sup>1,2</sup>, 杨文杰<sup>3</sup>, 孙宏亮<sup>3</sup>, 刘伟江<sup>3</sup>, 杨苑钰<sup>1</sup>, 林爱军<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 环境科学与工程系, 北京 100029; 2. 中国科学院大学 资源与环境学院, 北京 100049; 3. 环境保护部环境规划院, 北京 100012)

**摘要:** 以网络状孔型结构发达的膨胀石墨(EG)为载体, 采用化学沉积法制备负载零价铁(ZVI)的膨胀石墨(EG-ZVI)。利用SEM、XRD、FT-IR及XPS等对负载及反应前后的EG-ZVI进行表征, 探索了EG-ZVI对铅离子(Pb(II))的处理效果并对其反应产物及机理进行了分析。结果表明: 亚微米级ZVI成功负载到EG表面; 相比ZVI, EG-ZVI对Pb(II)的去除能力提升明显; EG-ZVI去除Pb(II)主要是吸附和还原作用的共同结果, 该过程符合一级动力学模型, 且控制步骤为化学反应过程。其还原过程是由负载在EG表面的ZVI腐蚀提供电子还原Pb(II)生成铅单质, 并进一步生成铅氧化物与氢氧化物; EG-ZVI能弥补ZVI在反应过程中生成惰性层导致去除效率低的不足, 使其在Pb(II)废水的实际修复中具有较高的应用前景。

**关键词:** 铁-膨胀石墨复合材料; 铅离子; 去除性能; 去除机理

中图分类号: X703 文献标识码: A

## Performance and Mechanism of Pb(II) Removal by Expanded Graphite Loaded with Zero-Valent Iron

XU Cong-Bin<sup>1,2</sup>, YANG Wen-Jie<sup>3</sup>, SUN Hong-Liang<sup>3</sup>, LIU Wei-Jiang<sup>3</sup>, YANG Yuan-Yu<sup>1</sup>, LIN Ai-Jun<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China)

**Abstract:** Zero-valent iron (ZVI) loaded onto expanded graphite (EG) as a composite material (EG-ZVI) was prepared through chemical deposition method to remove lead ion (Pb(II)). EG-ZVI was characterized by XRD, SEM, FTIR and XPS. Results indicated that the EG was successfully loaded with sub-micron scale zero-valent iron, and showed that the removal rate of Pb(II) by EG-ZVI was 1.43 fold of that by ZVI. Galvanic cell effect and high specific surface area are the main reasons for enhancing removal of Pb(II) by EG-ZVI. The removal process mainly involved chemical reduction and physical adsorption which was well fitted the first-order kinetic model. XPS analyzing showed that the removed Pb(II) was reduced to Pb and then generated its oxides. In addition, EG-ZVI could overcome the shortcomings of forming undesirable precipitation of ferrous hydroxide on the surface when applied ZVI. These data indicate that EG-ZVI has high potential to remove Pb(II) in wastewater due to its high removal capability and stability.

**Key words:** EG-ZVI; lead ion; removal performance; removal mechanism

收稿日期: 2017-04-05; 收到修改稿日期: 2017-05-12

基金项目: 北京化工大学“双一流”建设专项经费(PY201606); 中央高校基本科研业务费专项资金(PYVZ1703) Higher Education and High-quality and World-class Universities (PY201606); Fundamental Research Funds for the Central Universities (PYVZ1703)

作者简介: 徐从斌(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: congbinx@163.com

通讯作者: 林爱军, 副教授. E-mail: environbiol@mail.buct.edu.cn

铅污染源主要来自于电镀、采矿、化工等行业的废水排放<sup>[1-2]</sup>,是我国水体主要污染物之一,目前已经成为危及供水安全的环境问题之一<sup>[3]</sup>。传统含铅废水的处理技术有沉淀处理、吸附法<sup>[4]</sup>、生物法<sup>[5]</sup>、电化学法<sup>[6]</sup>等,但均存在如去除效率较低、易产生二次污染、设备投资大或耗时长等不足<sup>[7]</sup>。因此,寻求经济高效、简单可行的含铅废水处理技术是未来环境科学与工程的研究热点和难点之一。

近年来,环境材料发展迅速,并逐步应用于水体净化<sup>[8-10]</sup>。其中,近年来零价铁(ZVI)研究较多,可用于处理氯代烃、重金属等多种污染物,具有操作方便、反应快速等特点<sup>[11]</sup>。但 ZVI 在储运过程中易氧化,并在表面易形成钝化层,阻止了 ZVI 与污染物的接触<sup>[12-13]</sup>,使得反应速率下降。针对 ZVI 使用中存在的问题,国内外研究者普遍将 ZVI 与另一种材料复合,如将 ZVI 与 Pd<sup>[14]</sup>、Cu<sup>[15]</sup>、Ni<sup>[16]</sup>复合成双金属复合材料,通过这种方式,能够在保留不同材料优点的同时规避单一材料的缺陷<sup>[17]</sup>。但现有与 ZVI 复合的金属一般成本较高,而且 Pd、Cu、Ni 易导致新的污染,从而限制了其广泛应用<sup>[18]</sup>。碳材料常用作环境吸附剂且具有导电性,可以与铁制备复合材料,常用的载铁碳材料主要包括活性炭<sup>[19]</sup>、生物炭<sup>[1]</sup>与石墨烯<sup>[20]</sup>等。石墨烯虽可用于载铁制备高效环境材料,但石墨烯制备工艺复杂、成本较高,难以规模化推广;活性炭和生物炭虽然价廉易得,但其对 ZVI 的提升能力有限。

由于 ZVI 使用中最大的问题之一是其表面易于氧化而阻碍了其失电子过程,因此理想的复合材料应具有良好的导电性、表面不易氧化并具有一定污染物富集或吸附能力。有研究表明,膨胀石墨(EG)是蠕虫状多层碳材料,具有高比表面积、高化学稳定性、较高的导电性能以及价格低等优势<sup>[21-23]</sup>。因此本研究利用化学沉积法制备负载零价铁的膨胀石墨(EG-ZVI),研究不同条件下其对 Pb(II)的去除效果,并探讨 EG-ZVI 去除 Pb(II)的反应机理。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

膨胀石墨为实验室自制;七水合硫酸亚铁、硼氢化钠、硝酸铅、盐酸、氢氧化钠、乙醇等均为分析纯,购于北京化学试剂公司。

火焰原子吸收分光光度计(AA240FS/Z 型,安捷伦科技(中国)有限公司);扫描电镜(S-4700,日本 Hitachi);X 射线光电子能谱仪(ESCALAB 250 型,美国 Thermo Fisher Scientific);Al K $\alpha$  辐射;X 射线衍

射仪(XRD6100 型,日本 SHIMADZU)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 EG-ZVI 的制备

称取不同质量的 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 溶于体积比为 1:3(*V*(去离子水):*V*(无水乙醇))的溶液中,将 0.50 g 膨胀体积为 259 m<sup>2</sup>/g 的 EG 加入到上述溶液中持续搅拌(100 r/min)15 min,随后静置 30 min。过量 NaBH<sub>4</sub> ( $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{BH}_4^-)=1:4$ )溶于一定量的去离子水中,在搅拌条件下匀速加入上述溶液,滴加完成后停止搅拌静置 30 min,经抽滤、冲洗(无水乙醇与去离子水)、干燥(氮气保护以防止 ZVI 被氧化),随后置于真空装置中待用。制备过程中所用无水乙醇及去离子水均通过曝氮气进行脱氧处理,以防止 ZVI 氧化。

#### 1.2.2 EG-ZVI 对水中重金属铅的去除

用硝酸铅配制成 1000 mg/L 的储备液。在搅拌条件下,称取一定量 EG-ZVI 置于重金属铅溶液中,并于不同时间取样,采用火焰原子吸收分光光度计测定溶液中 Pb(II)的浓度。改变 ZVI 负载量、Pb(II)初始浓度、pH 和反应温度,探索 EG-ZVI 最佳反应条件。其中,去除率的计算公式为:

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

式中:  $C_0$ 、 $C_t$  分别为初始时刻与 EG-ZVI 处理后  $t$  时刻的 Pb(II)浓度, mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 负载 ZVI 对 EG 组成与结构的影响

#### 2.1.1 XRD 图谱分析

EG 负载 ZVI 前后的 XRD 图谱如图 1 所示,从图中可以看出:  $2\theta=26.55^\circ$ 、 $54.75^\circ$  分别为 EG 的(002)和(004)晶面特征峰,具有较大衍射峰强度。负载 ZVI 后,EG 在  $2\theta=26.55^\circ$  处附近依然存在 EG 衍射峰,

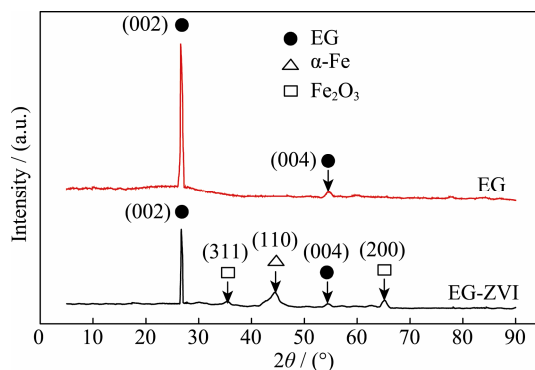


图 1 EG 负载 ZVI 前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of EG and EG-ZVI

且峰型尖锐, 表明 EG 经负载后晶体依然完整; 在  $2\theta=44.67^\circ$  处有  $\alpha$ -Fe 体心立方结构晶面(110)的特征衍射峰;  $2\theta=65.02^\circ$  处微弱的衍射峰来自  $\alpha$ -Fe 的(200)晶面, 这表明 ZVI 以晶体形式负载在 EG 表面, 成型较好。在  $2\theta=35.64^\circ$  处有较小的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (311)衍射峰, 是由于样品在空气中暴露的时间较长, 使得 EG-ZVI 中少量 ZVI 被氧化。

### 2.1.2 FT-IR 光谱分析

EG 负载 ZVI 前后的 FTIR 光谱图如图 2 所示, 由图可知, EG 红外吸收峰主要包括  $3400\text{ cm}^{-1}$  处 -OH 的伸缩振动峰,  $2924\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动峰以及  $2282$ 、 $1565$ 、 $1120$ 、 $935\text{ cm}^{-1}$  相对应的  $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  伸缩振动峰。经 ZVI 负载后, EG 在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处的 -OH 峰发生蓝移, 这可能与 ZVI 负载在 EG 表面并生成 Fe-OH 有关; 另外, 在  $886$  与  $794\text{ cm}^{-1}$  位置出现  $\alpha$ -FeOOH 的特征吸收峰<sup>[24]</sup>, 以及  $524\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  特征吸收峰。对比负载前 EG 的光谱图可知负载后 EG 上的铁系物明显增多, 表明经 ZVI 表面负载后, EG 的表面负载有一定的铁系物。

### 2.1.3 SEM 微观形貌分析

通过 SEM 观察不同 ZVI 理论负载量时材料微观结构见图 3。从图 3(a)可以看到, EG 表面光滑、呈褶皱状, 存在着大量狭缝型或楔形孔。该结构能有效地增加材料的表面积。由不同理论 ZVI 负载量 EG 的高倍 SEM 照片(图 3(b)~(d))可知, 其光滑楔形表面出现亚微米级白色的粒状结构, 由 XRD 与 FT-IR 分析可知, 其为 ZVI 及其氧化物。当理论 ZVI 负载量为  $0.5\text{ g ZVI/gEG}$  时, 其表面不能形成足够的 ZVI 反应位点; 而理论 ZVI 负载量达到  $3.0\text{ g ZVI/gEG}$ (图 3(d))时, 过量的 ZVI 完全包覆 EG, 导致其丧失原电池效应。另外, 过量的 ZVI 能够堵塞 EG 孔结构, 导致比表面积降低, 影响吸附性能。因此, 理想 ZVI 负载量为  $1.5\text{ g ZVI/gEG}$ (图 3(c)), 在此负载量下, 由于 EG 表面的层状结构与巨大的比表面积,

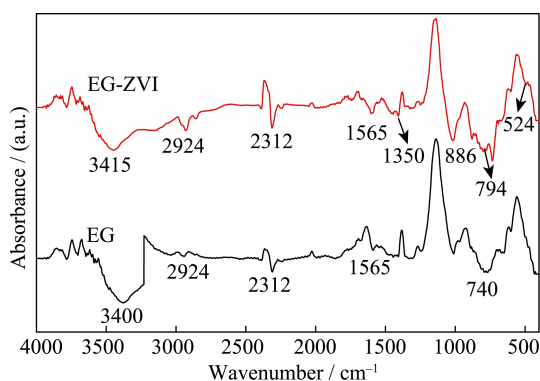


图 2 EG 负载 ZVI 前后的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of EG and EG-ZVI

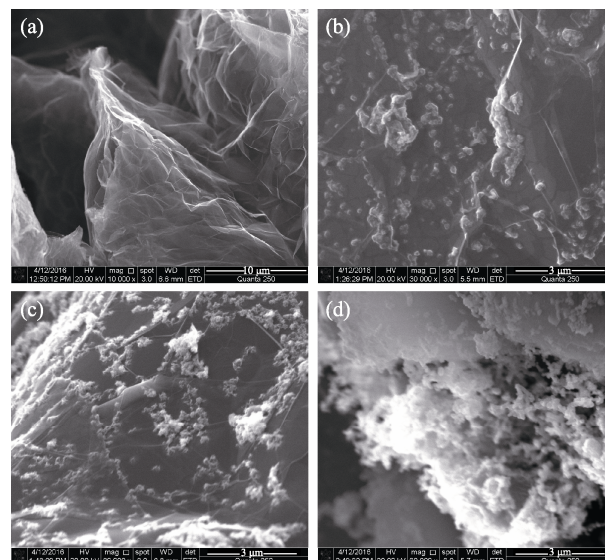


图 3 不同理论 ZVI 负载量下 EG 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of EG with different nominal ZVI mass (a)  $0\text{ g ZVI/gEG}$ ; (b)  $0.50\text{ g ZVI/gEG}$ ; (c)  $1.50\text{ g ZVI/gEG}$ ; (d)  $3.00\text{ g ZVI/gEG}$

保证了 ZVI 能够较为均匀的负载在 EG 表面, EG 的比表面积由  $252\text{ m}^2/\text{g}$  增加到  $296\text{ m}^2/\text{g}$ 。

## 2.2 EG-ZVI 对水溶液中 Pb(II) 的去除效果

### 2.2.1 理论 ZVI 负载量对 Pb(II) 去除效果影响

理论 ZVI 负载量对 Pb(II) 去除效果的影响如图 4 所示。在  $0\sim 1.5\text{ g ZVI/gEG}$  ZVI 负载量范围内, 去除率随着负载量的增加而升高。这是由于 EG-ZVI 拥有更大的比表面积, 能够提供更多的吸附位点, 并且 ZVI 能够与 EG 形成原电池效应, 随着 ZVI 负载量的增加, EG-ZVI 表面原电池反应位点随之增加, 从而提高了水体中 Pb(II) 的去除效率。但当 ZVI 负载量提高到  $3.0\text{ g ZVI/gEG}$ , Pb(II) 去除率不升反降。这可能是因为 EG-ZVI 通过吸附与还原协同作用去除溶液中 Pb(II), 当 ZVI 负载过量, EG 表面楔形孔状结构逐渐被包覆, 导致材料表面积急剧下降, 致使 EG-ZVI 的吸附作用降低。此时, 其铁碳原电池

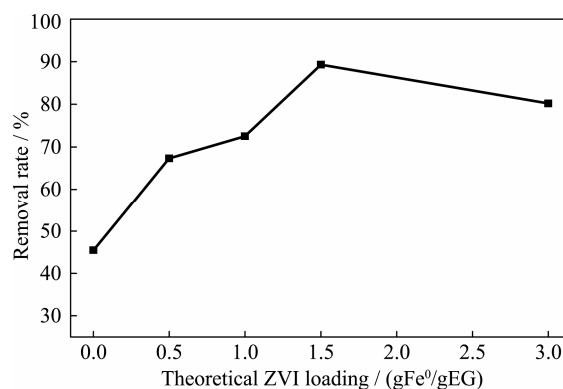


图 4 理论 ZVI 负载量对 Pb(II) 去除效果的影响

Fig. 4 Effect of nominal ZVI mass on the removal of Pb(II)

效应同样丧失,电子无法通过 EG 传送到溶液,ZVI 表面钝化层限制了其与 Pb(II)进一步结合所致。

### 2.2.2 溶液初始 pH 对 Pb(II)去除效果影响

初始 pH 对 Pb(II)去除效果的影响如图 5 所示。当 pH 在 3~5 范围内,Pb(II)去除率随着 pH 提高而升高,pH=5 时达到最大。当 pH 进一步提高时,Pb(II)去除率反而下降。这是由于在强酸条件下,溶液中  $H^+$  会与 Pb(II)竞争氧化还原反应位点;当溶液呈弱酸性时,EG-ZVI 表面的 ZVI 可以通过原电池作用还原 Pb(II),该过程中产生的铁氧化物及氢氧化物会进一步吸附 Pb(II),从而提高 Pb(II)的去除效果。随着 pH 进一步增大,ZVI 表面发生氧化,生成惰性氧化层,导致去除效果下降。但本研究 EG-ZVI 能够通过原电池效应使电子通过 EG 传送至溶液进行反应,在 pH=9 时,其去除率依然达到 80%以上,是零价铁单独处理 Pb(II)的 1.43 倍,效果显著。

### 2.3 EG-ZVI 去除 Pb(II)动力学研究

EG-ZVI 对 Pb(II)的去除主要通过吸附与还原过程的协同作用,由于该材料在反应过程中吸附与还原作用之间的关系尚不确定。鉴于以上情况,本研究拟在 30℃ 下,以污染物的浓度变化来表征反应速率,确定反应级数。本研究通过动力学方程(2)、(3)来描述 EG-ZVI 去除 Pb(II)过程:

$$-\frac{dC_t}{dt} = kC_t^n \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_t^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)kt \quad (3)$$

式中,  $C_t$  为 Pb(II)  $t$  时刻浓度, mg/L;  $k$  为反应速率常数,  $(\text{mg} \cdot \text{L})^{1-n}/\text{min}$ ;  $C_0$  为 Pb(II)初始浓度, mg/L;  $n$  为反应级数。

动力学常数拟合结果如表 1 所示,由表可以看出,与二、三级动力学模型相比,一级动力学对 EG-ZVI 的拟合结果能够更好地与数据点重合,关系达到 0.9885,拟合效果良好。

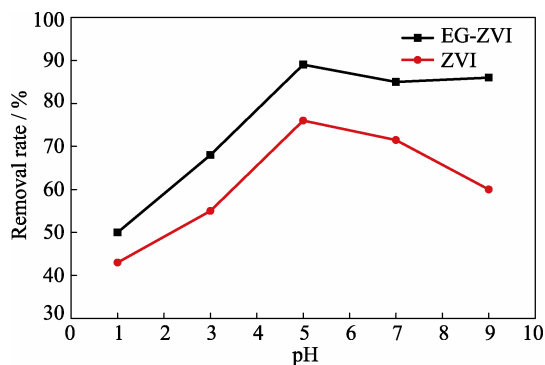


图 5 溶液初始 pH 对 Pb(II)去除效果的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on the removal of Pb(II)

表 1 各级动力学常数拟合结果  
Table 1 Kinetic parameters for the removal of Pb(II) by EG-ZVI

Kinetic model	$k/((\text{mg} \cdot \text{L})^{1-n} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
First-order model	0.0771	0.9885
Second-order model	0.0053	0.9450
Third-order model	0.0005	0.9340

经计算在 10℃、20℃、30℃与 40℃下的一级动力学常数分别为 0.0549、0.0771、0.1775 和 0.2184。本研究通过阿伦尼乌斯公式确定化学反应速率常数随温度变化关系,得到表观活化能,进一步研究 EG-ZVI 在反应过程中的吸附作用与还原作用及两者之间的关系,阿伦尼乌斯公式如(4)所示:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (4)$$

式中,  $k$  为一级动力学常数;  $R$  为摩尔气体常数, 0.008314 kJ/(mol·K);  $E_a$  为表观活化能, kJ/mol;  $A$  为指前因子,  $\text{min}^{-1}$ ;  $T$  为热力学温度, K。

由公式(4),通过  $\ln k$  对  $1/T$  作图,得到表观速率常数随温度的变化关系,结果如图 6(插图)所示,通过直线的斜率求得该去除过程的  $E_a=38.85$  kJ/mol,  $R^2=0.9479$ 。另外,反应过程中控制步骤所需的能量越大,对应的  $E_a$  越高,反之亦然。通常化学过程比物理过程需要更多能量<sup>[25]</sup>,已有研究表明扩散过程  $E_a$  的范围在 8~28 kJ/mol<sup>[26-27]</sup>,EG-ZVI 去除 Pb(II)过程中的活化能为 38.85 kJ/mol,大于扩散过程的  $E_a$  值,因此该去除过程的控制步骤为化学反应过程。

### 2.4 EG-ZVI 去除 Pb(II)的机理

#### 2.4.1 XPS 分析

通过对反应前后 EG-ZVI 进行 XPS 表征,研究 EG-ZVI 对 Pb(II)的去除机理,结果如图 7 所示。图 7(a)是 EG-ZVI 反应前 Fe 2P 的 XPS 图谱,其中 709.4

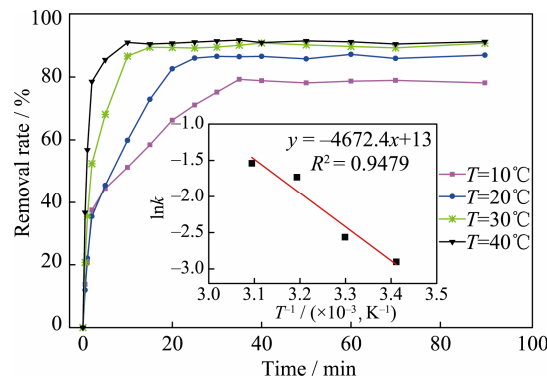


图 6 反应温度对 Pb(II)去除效果的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the Pb(II) removal  
Inset is plot of  $\ln k$  versus  $1/T$  on reduction kinetics of Pb(II)

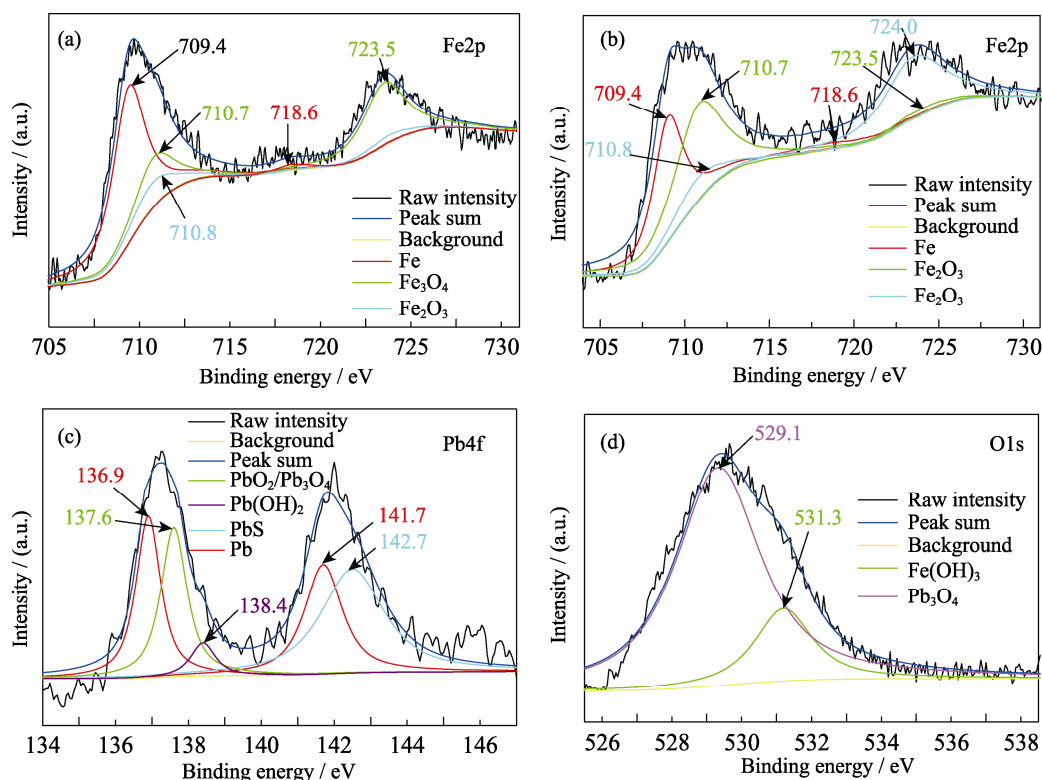


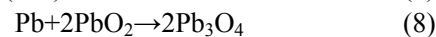
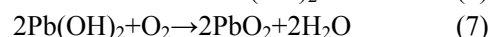
图 7 EG-ZVI 反应前后 XPS 图谱

Fig. 7 XPS spectra of the EG-ZVI

(a) Fe2p before Pb(II) removal; (b) Fe2p after Pb(II) removal; (c) Pb4f after Pb(II) removal; (d) O1s after Pb(II) removal

与 718.6 eV 处的峰代表 ZVI 的结合能<sup>[28]</sup>, 表明 ZVI 已成功负载在 EG 表面; 而图谱中还存在铁的氧化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (723.5、710.7 eV) 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (724.0、710.8 eV) 的信号峰<sup>[29-30]</sup>, 表明 ZVI 发生部分氧化。反应后(图 7(b)), 零价铁(709.4、718.6 eV)峰面积减小了 38.42%, 相反  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  峰面积分别增加了 70.74% 与 4.74%<sup>[31]</sup>。此外, 在反应后 O1s(图 7(d))图谱中存在  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (531.3 eV)<sup>[32]</sup>, 说明 EG-ZVI 去除 Pb(II) 过程中发生了 ZVI 的氧化反应。

在反应后 Pb4f (图 7(c)) 的 XPS 图谱中发现 Pb (136.9, 141.7 eV) 与  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (138.4 eV) 的信号峰<sup>[33-35]</sup>, 表明部分 Pb(II) 在 EG-ZVI 表面获得电子被还原为 Pb 并附着在 EG-ZVI 表面。由于该过程大量消耗  $\text{H}^+$ , 导致溶液中  $\text{OH}^-$  浓度升高, 此时部分 Pb(II) 与溶液中  $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。另外, 在反应后材料 Pb4f 与 O1s 的 137.6、529.1 eV 处分别发现了  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  与  $\text{PbO}_2$  的信号峰<sup>[36-37]</sup>, 说明附着在 EG-ZVI 表面的 Pb、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$  发生了进一步反应, 由此可推测 EG-ZVI 去除 Pb(II) 的表面反应机制方程式(6)~(9)所示。此外, 在反应后 Pb 4f 的 XPS 图中还存在 PbS (142.7 eV) 的信号峰<sup>[38]</sup>, 其中的硫元素可能来源于 EG 制备过程中的氧化插层剂浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。



## 2.4.2 EG-ZVI 去除 Pb(II) 的机理

通过以上分析, 在 EG 表面负载 ZVI, 其中 ZVI 作为阳极, EG 作为阴极, 能够构成许多原电池。利用 EG-ZVI 较好的吸附能力使 Pb(II) 在其周围富集, 通过 ZVI 粒子腐蚀放出电子, 使吸附到材料表面的 Pb(II) 接受电子被还原。EG-ZVI 去除 Pb(II) 是通过化学还原与物理吸附作用协同完成的, 反应机理示意图如图 8 所示。EG-ZVI 能够很好地解决 ZVI 在多种途径的转化过程中表面易生成惰性层或金属氢氧化物, 阻碍 ZVI 进一步反应的不足。本研究 EG-ZVI 中的 EG 可以帮助电子“冲破”氧化层的阻碍, 通过导电性能良好的 EG 将电子输送到溶液中继续与 Pb(II) 发生还原反应。另外, 随着惰性层中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的累计, 同样可对电子的传递起到促进作用<sup>[39]</sup>, 从而打破氧化膜对 ZVI 修复污染物的限制, 使得 Pb(II) 在 ZVI 表面得到电子而被还原。

## 3 结论

采用化学沉积法, 将亚微米级零价铁(ZVI)均匀的负载到膨胀石墨(EG)表面制得 EG-ZVI, 并将其应

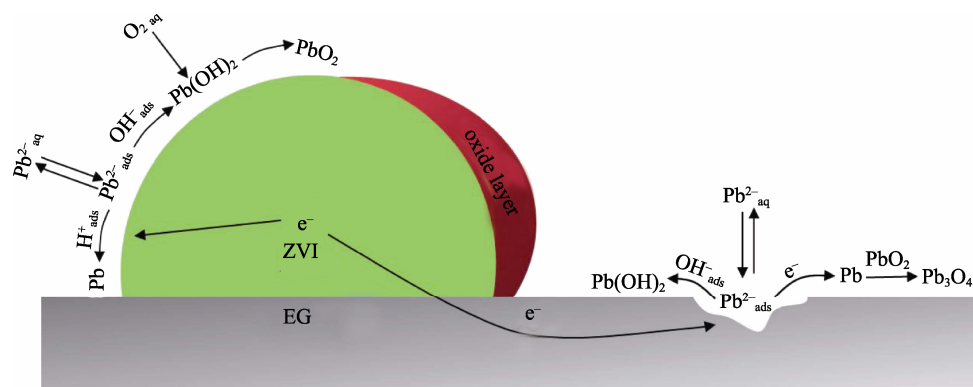


图 8 EG-ZVI 去除 Pb(II) 的机理图

Fig. 8 Proposed mechanism of Pb(II) removal in water by EG-ZVI

用于铅离子(Pb(II))的去除。与 ZVI 相比, EG-ZVI 对 Pb(II) 的去除能力得到很大提高, 并且 EG-ZVI 对溶液初始 pH 的依赖性较低, 即使在 pH=9 的条件下, 去除率依然能达到 80% 以上; EG-ZVI 去除 Pb(II) 主要是吸附和还原作用的共同结果, 符合一级动力学模型, 且该去除过程的控制步骤为化学反应过程。其还原过程是由负载在 EG 表面的 ZVI 腐蚀提供电子还原 Pb(II) 生成铅单质, 并进一步生成铅氧化物与氢氧化物; EG-ZVI 能解决 ZVI 在反应过程中生成惰性层导致去除效率低的不足, 使其在 Pb(II) 污染水体的实际修复中拥有广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] ChANDRAIAH M R. Facile synthesis of zero valent iron magnetic biochar composites for Pb(II) removal from the aqueous medium. *Alex. Eng. J.*, 2016, **55**(1): 619–625.
- [2] TAO Y G, YE L B, PAN J, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO<sub>2</sub> hybrid film. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**(2/3): 718–722.
- [3] SELATNIA A, BOUKAZOULA A, KECHILD H N, *et al.* Bio-sorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. *Biochem. Eng. J.*, 2004, **19**(2): 127–135.
- [4] LU Y, HELUO J G. An improved synthesis of chitosan bead for Pb(II) adsorption. *Chem. Eng. J.*, 2013, **226**(24): 271–278.
- [5] KAPOOR A, VIRARAGHAVAN T, CULLIMORE D R. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Biores. Tech.*, 1999, **70**(1): 95–104.
- [6] CHEN R Y, ZHANG P L, LIAO S L, *et al.* Electrochemical removal of low concentration Pb(II) from aqueous solution based on PPY/ $\alpha$ -ZrP/PTCF electrode. *J. Electrochem.*, 2015, **21**(4): 344–352.
- [7] LUO S, LU T, PENG L, *et al.* Synthesis of nanoscale zero-valent iron immobilized in alginate microcapsules for removal of Pb(II) from aqueous solution. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(37): 15463–15472.
- [8] FANG Y T, DING J, FAN J, *et al.* Preparation and performance of novel Al<sup>3+</sup>-modified silica gels adsorptive materials. *J. Inorg. Mater.*, 2005, **20**(4): 933–939.
- [9] LI Y P, SUN C J, JIA K, *et al.* Soft template-directed hierarchical mordenites and their performance in benzylation of benzene with benzyl alcohol. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31**(12): 1355–1362.
- [10] WU M J, GAO Z Y, YUAN J, *et al.* Hydrothermal fabrication and catalytic performance of chromium oxide for low-concentration NO oxidation at ambient temperature. *J. Inorg. Mater.*, 2016, **31**(11): 1191–1197.
- [11] LIU P, WANG X, JUN M A, *et al.* Application of enhanced composite technologies of nano zero-valent iron in the treatment of water pollution. *Chem. Ind. Eng.*, 2016, **35**(3): 926–934.
- [12] JABEEN H, KEMP K C, CHANDRA V. Synthesis of nano zero-valent iron nanoparticles--graphene composite for the treatment of lead contaminated water. *J. Environ. Manage.*, 2013, **130**(1): 429–435.
- [13] LI Z J, WANG L, YUAN L Y, *et al.* Efficient removal of uranium from aqueous solution by zero-valent iron nanoparticle and its graphene composite. *J. Hazard. Mater.*, 2015, **290**: 26–33.
- [14] HUANG Q, LIU W, PENG P, *et al.* Reductive dechlorination of tetrachlorobisphenol A by Pd/Fe bimetallic catalysts. *J. Hazard. Mater.*, 2013, **262**(22): 634–641.
- [15] HU C Y. Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles. *Water Res.*, 2010, **44**(10): 3101–3108.
- [16] XU F, DENG S, XU J, *et al.* Highly active and stable Ni-Fe bimetal prepared by ball milling for catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**(8): 4576–4582.
- [17] ZHOU X, JING G, LV B, *et al.* Highly efficient removal of chromium(VI) by Fe/Ni bimetallic nanoparticles in an ultrasound-assisted system. *Chemosphere*, 2016, **160**: 332–341.
- [18] FU F, CHENG Z, DIONYSION D D, *et al.* Fe/Al bimetallic particles for the fast and highly efficient removal of Cr(VI) over a wide pH range: performance and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 2015, **298**: 261–269.
- [19] SU Y F, CHENG Y L, SHIH Y H. Removal of trichloroethylene by zerovalent iron/activated carbon derived from agricultural wastes. *J. Environ. Manage.*, 2013, **129**(129C): 361–366.
- [20] SUN Y, DING C, CHENG W, *et al.* Simultaneous adsorption and reduction of U(VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron. *J. Hazard. Mater.*, 2014, **280**: 399–408.
- [21] WANG H M. Effect of agitation on sorption behavior of expanded graphite for methyl orange in water and crude oil floated on water. *Adv. Mater. Res.*, 2012, **496**: 391–394.
- [22] YANG L, LIU H, DENG Q, *et al.* Modification of expandable graphite and adsorption for methyl orange. *Appl. Mech. Mater.*, 2014, **618**: 81–85.
- [23] ZHU M C, YANG T, HUANG J B, *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solution onto expanded graphite by adsorption

- process. *Adv. Mater. Res.*, 2011, **322**: 89–92.
- [24] MENG Z, JIA Z B, WEI Y. Preparation and FTIR spectra of amorphous  $\delta$ -FeOOH. *J. Process Eng.*, 2004, **4**(2): 146–149.
- [25] SU C, PULS R W. Kinetics of trichloroethene reduction by zerovalent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(1): 163–168.
- [26] HUA L J, YUN Z J, PING Z T. Assessment of apparent activation energies for reducing iron oxides by CO and CO-H<sub>2</sub>. *J. Iron Res.*, 2000, **34**(1): 5–9.
- [27] LIU J, ZHANG J, ZHOU T. Assessment of apparent activation energies for reduction reactions of iron oxides by hydrogen. *J. Iron Res.*, 1999, **11**(6): 9–13.
- [28] MATHIEU H J, LANDOLT D. An investigation of thin oxide films thermally grown *in situ* on Fe<sub>24</sub>Cr and Fe<sub>24</sub>Cr<sub>11</sub>Mo by auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Corros. Sci.*, 1986, **26**(7): 547–559.
- [29] HAWN D D, DEKOVEN B M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides. *Surf. Interface Anal.*, 1987, **10**(2/3): 63–74.
- [30] TAN B J, SHERWOOD P M A, KLABUNDE K J. XPS studies of gold films prepared from nonaqueous gold colloids. *Langmuir*, 1990, **6**(1): 105–113.
- [31] MILLS P, SULLIWAN J L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 1983, **16**(5): 723–732.
- [32] CHAUHAN P K, GADIYAR H S, KRISHNAN R. X-ray photoelectron spectroscopy for surface film analysis in corrosion research. *Pramana*, 1985, **24**(1): 383–395.
- [33] BLAKE P G, CARLEY A F, CASTRO V D, *et al.* Chemisorptive replacement of surface oxygen by hydrogen halides (HCl and HBr) at Pb(110) surfaces. Photoelectron spectroscopic and kinetic evidence for a metastable chloride overlayer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1986, **82**(3): 723–737.
- [34] NEFEDOV V I, SALYN Y V, SOLOZHENKIN P M, *et al.* X-ray photoelectron study of surface compounds formed during flotation of minerals. *Surf. Interface Anal.*, 1980, **2**(5): 170–172.
- [35] ROGERS J D, SUNDARAM V S, KLEIMAN G G, *et al.* High resolution study of the M<sub>45</sub>N<sub>67</sub>N<sub>67</sub> and M<sub>45</sub>N<sub>45</sub>N<sub>67</sub> Auger transitions in the 5d series. *J. Phys. F Metal Phys.*, 1982, **12**(9): 2097–2102.
- [36] BARR T L, YIN M, VARMA S. Detailed X-ray photoelectron spectroscopy valence band and core level studies of select metals oxidations. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, **10**(4): 2383–2390.
- [37] TAYLOR J A, PERRY D L. An X-ray photoelectron and electron energy loss study of the oxidation of lead. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, **2**(2): 771–774.
- [38] ETTEMA A R H F, HAAS C. An X-ray photoemission spectroscopy study of interlayer charge transfer in some misfit layer compounds. *J. Phys. Condens. Matter*, 1993, **5**(23): 3817–3826.
- [39] LIU H, JIANG E Y, ZHENG R K, *et al.* Structures and transport properties of polycrystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films. *J. Phys. Condens. Matter*, 2003, **15**(15): 8003–8009.