

# 磁性多孔炭材料的制备及其 Cr(VI) 吸附行为研究

赵际洋<sup>1</sup>, 程青<sup>2</sup>, 黄继忠<sup>2</sup>, 罗胜利<sup>2\*</sup>

(1. 河北省张家口环境监测中心, 河北 张家口 075000;

2. 江苏理工学院化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

**摘要:**资源循环利用和可再生清洁能源已成为解决世界环境污染和能源短缺问题的必然选择。以废电路板中的非金属组分为碳源, 通过活化-磁化两步法制备磁性多孔炭材料, 研究了孔隙结构和纳米零价铁对 Cr(VI) 吸附行为的影响。室温时, 所制备的材料能将 100 mg/L 的 Cr(VI) 在 120 min 快速降解, 去除率为 98.6%。该研究不仅为废电路板的循环利用提供一条新的路径, 而且为污水中的重金属吸附提供一种替代材料。

**关键词:**废电路板; 孔结构; 磁性炭材料; 六价铬

中图分类号: TQ9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0138-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.029

## Preparation of magnetic porous carbon materials and their adsorption behavior to Cr(VI)

ZHAO Ji-feng<sup>1</sup>, CHEN Qing<sup>2</sup>, HUANG Ji-zhong<sup>2</sup>, LUO Sheng-li<sup>2\*</sup>

(1. Zhangjiakou Environmental Monitoring Center, Hebei province, Zhangjiakou 075000, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

**Abstract:** Renewable clean energy and resources recycling have become inevitable choices to solve worldwide energy shortages and environmental pollution problems. It has become a great challenge to recycle waste circuit boards for cleaner production in the industry, while creating value. Magnetic porous carbon materials are prepared by activation-magnetization route using non-metallic components in waste printed circuit boards as carbon sources. The effects of pore structure and nano-scale zero valent iron on the adsorption behavior of the materials to Cr(VI) are studied. At room temperature, PB800-3-0.5ZVI can rapidly degrade 100 mg/L Cr(VI) in 120 min with a removal rate of 98.6%. This work not only provides a new way for recycling waste printed circuit board, but also provides an alternative material for heavy metal adsorption in sewage.

**Key words:** spent printed circuit board; pore structure; magnetic carbon materials; Cr(VI)

随着电子工业的发展,同时产生了大量的电子垃圾。作为电子废弃物的重要组成部分,废印刷电路板(waste printed circuit board, WPCB)正以指数级增长<sup>[1-3]</sup>。WPCB 含有金属和非金属组分,被认为是环境污染物和宝贵的二次资源。目前,WPCB 中的金属组分可通过机械分离、浸出分离或静电分离等方式进行有效回收,剩余的非金属部分(近 70%)通常通过填埋和焚烧处理,这将导致二次环境污染<sup>[4-5]</sup>。环氧树脂在非金属部分中含量高,被认为是一种有价值的资源。目前,常用的非金属部分的环氧树脂资源化利用方式是热解制油、高分子的填料、催化剂载体、超级电容器材料等<sup>[6-10]</sup>。然而,以非金属部分的环氧树脂制备磁性多孔炭材料的研究报道较少。

在日常生产和生活中,重金属离子的废水中重

金属的来源主要有金属电镀业、采矿业、化肥工业、制革厂、电池、造纸工业和冶金业等。产生的重金属铬(Cr)、镉(Cd)和铜(Cu)等直接或间接排放到环境中,对生态环境和人类健康造成严重影响<sup>[11-12]</sup>。众多重金属废水中,含铬废水是危害较大的一种。从水中去除 Cr(VI) 的常用方法有离子交换、电化学处理、生物过程等,这些方法的缺点是操作成本高、污染物去除不完全、易产生有毒污泥或者其他污染物等<sup>[13]</sup>。吸附法具有效率高、成本低、操作简单、二次污染小等特点,是最经济有效的技术之一,但解决吸附剂和吸附质之间快速高效分离又成为一个新的挑战课题<sup>[14]</sup>。笔者以废弃电路板中的环氧树脂为原料,通过活化法和磁化两步法制备多孔磁性炭材料,解决吸附法去除 Cr(VI) 中吸附质和吸附剂难以高效快速分离的难题,并研究了磁性多孔炭对

收稿日期:2018-10-14;修回日期:2019-05-14

基金项目:江苏省高等学校自然科学研究面上项目(17KJB430014);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX17-0766)

作者简介:赵际洋(1969-),女,大学本科,高级工程师,研究方向为环境监测、工业废水处理, qhf19840217@163.com;罗胜利(1962-),男,大学本科,高级工程师,研究方向为环境监测,通讯联系人, luosheng@ jsut.edu.cn。

Cr(VI) 吸附行为。该工作不仅为 WPCB 中非金属组分的回收利用提供新的途径、减轻环境负担,而且为污水处理提供了一种高效吸附剂。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

WPCB 非金属粉末, 苏常州翔宇资源再生科技有限公司生产; 氢氧化钠、六水合三氯化铁、乙醇, 国药集团上海化学试剂有限公司生产。

### 1.2 仪器

管式炉, GSL-11100X 型, 合肥科晶生产; 氮气吸附脱附分析仪, Quadrasorb SI 型, 美国康塔生产; 傅里叶变换红外光谱, Nexus 470 型, 美国 Nicolet 公司生产; X 射线扫描衍射仪 (XRD), Rigaku D/MAX-2550VB/PC 型, 日本生产。

## 2 实验方法

### 2.1 磁性多孔炭的制备

磁性多孔炭的制备工艺如图 1 所示。该工艺分活化和磁化 2 个步骤。

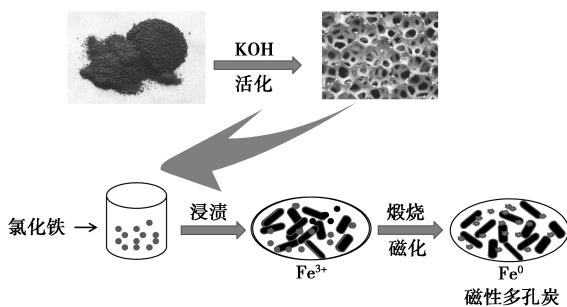


图 1 磁性多孔炭制备工艺

活化: 将炭化后的 WPCB 中非金属部分与 KOH 分别以 1:3 的质量比例研磨混合均匀, 放置管式炉中于 800℃ 活化 3 h, 冷却到室温后取出样品, 用蒸

馏水加热洗涤至中性, 过滤, 干燥。最终得到的产品命名为 PB800-3。

磁化: 分别称取 0.135 15、0.270 3 g 和 0.405 45 g 六水合三氯化铁于烧杯中, 加入 20 mL 乙醇溶解配制成 0.5、1.0 mmol 和 1.5 mmol 的氯化铁, 然后在溶液中分别加入 0.2 g PB800-3, 混合均匀, 将其放入 40℃ 烘箱中, 待乙醇蒸干后取出, 置于管式炉中, 在氮气的保护下以 3℃/min 的升温速率升至 800℃, 保温 2 h, 冷却到常温后取出, 用去离子水洗涤, 过滤, 在 80℃ 下干燥。所得样品命名为 PB800-3-0.5ZVI、PB800-3-1.0ZVI、PB800-3-1.5ZVI。

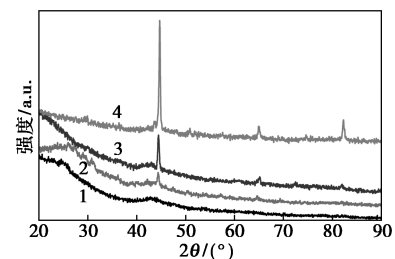
### 2.2 磁性多孔炭吸附性能的评价

称取定量磁性多孔炭材料于 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液中, 在室温下搅拌一定时间后离心分离, 取清液测其剩余浓度, Cr(VI) 浓度用二苯碳酰二肼分光光度法测定, 以最大吸光度为纵坐标, 浓度为横坐标作标准曲线, 再通过标准曲线计算磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附行为。

## 3 结果与分析

### 3.1 不同铁负载量的磁性多孔材料 XRD 表征

不同铁负载量的磁性多孔材料 XRD 谱图如图 2 所示。



1—PB800-3; 2—PB800-3-0.5ZVI; 3—PB800-3-1.0ZVI; 4—PB800-3-1.5ZVI

图 2 不同载铁量磁性多孔炭 XRD 图

(上接第 137 页)

[15] Hu J, Yang X, Shao L, et al. Effect of alkali treatment on heavy metals adsorption capacity of sewage sludge[J]. Journal of Geoscience & Environment Protection, 2015, 3: 115-120.

[16] Jin Y, Zheng X, Chu X, et al. Oil Recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (27): 9213-9217.

[17] Bertanza G, Canato M, Heimersson S, et al. Techno-economic and environmental assessment of sewage sludge wet oxidation[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22 (10): 7327-7338.

[18] Bennamoun L, Chen Z, Afzal M T. Microwave drying of wastewater sludge: Experimental and modeling study[J]. Drying Technology, 2016, 34 (2): 235-243.

[19] Hao X D, Wang Q L, Zhu J Y, et al. Microbiological endogenous processes in biological wastewater treatment systems[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 40 (3): 239-265.

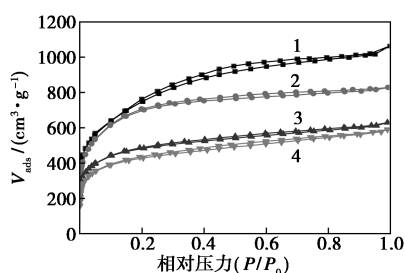
[20] Hu M, Wang X H, Wen X H, et al. Microbial community structures in different wastewater treatment plants as revealed by 454-pyrosequencing analysis[J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 72-79.

[21] Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Characterization of water treatment plant's sludge and its safe disposal options[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 35: 950-955. ■

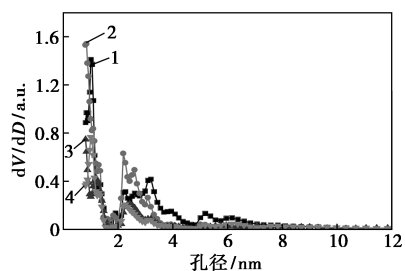
由图 2 可以看出,在未掺入零价铁之前,多孔炭只有 2 个无序的石墨晶面衍射峰,经过不同物质的量(0.5、1.0、1.5 mmol)的铁盐浸渍煅烧后,PB800-3-0.5ZVI、PB800-3-1.0ZVI、PB800-3-1.5ZVI 3 个样品都在 44.7、64.9、82.3° 出现明显的尖峰,且载铁量越大,衍射峰越尖锐,通过 PDF 检索比对 (Iron, JCPDS 卡号 06-0696) 分别对应  $\alpha$ -Fe 的 (110)、(200) 和 (211) 晶面。

### 3.2 磁性多孔炭氮气吸附脱附和孔径分布

磁性多孔炭材料的氮气吸附脱附和孔径分布如图 3 所示,其孔结构参数如表 1 所示。



(a) 吸附脱附曲线



(b) 孔径分布

1—PB800-3; 2—PB800-3-0.5ZVI; 3—PB800-3-1.0ZVI;  
4—PB800-3-1.5ZVI

图 3 磁性多孔炭氮气吸附脱附和孔径分布图

表 1 磁性多孔炭材料孔结构参数

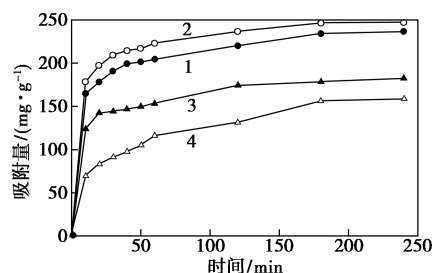
载铁量/ (mmol)	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	平均孔 径/nm	$V_{total}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{micro}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$V_{meso}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	微孔 率/%
0.0	2670.4	2.1	1.42	0.85	0.63	72.13
0.5	2305.6	2.2	1.24	0.70	0.55	70.41
1.0	1766.4	2.3	0.97	0.53	0.44	68.90
1.5	1563.9	2.3	0.91	0.46	0.44	68.03

由图 3(a) 可以看出,所有样品的  $N_2$  吸附量在  $p/p_0 = 0.01 \sim 0.1$  急剧增加,说明样品具有微孔特征,归属于 I 型吸附等温线<sup>[15]</sup>。由图 3(b) 可以看出,磁性多孔炭中除了具有微孔外,还有集中在 2~4 nm 之间的介孔,说明磁性多孔炭具有微孔和介孔的多级孔结构<sup>[16]</sup>。由表 1 可以看出,随着铁负载量

从 0 mmol 增加到 1 mmol,其比表面积和孔容分别从 2670.4  $m^2/g$ 、1.42  $cm^3/g$  下降到 1563.9  $m^2/g$ 、0.91  $cm^3/g$ 。说明零价铁已经成功负载到炭材料的孔道中,堵塞了多孔炭中的部分微孔和介孔,从而使比表面积和孔容明显的降低,载铁量越大,比表面积越小。

### 3.3 磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附性能及动力学研究

磁性多孔炭在室温、50 mL、初始质量浓度为 100 mg/L 时对 Cr(VI) 的吸附性能如图 4 所示。由图 4 可以看出,在前 60 min 内磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附速率较快,PB800-3、PB800-3-0.5ZVI、PB800-3-1.0ZVI、PB800-3-1.5ZVI 对 Cr(VI) 的去除率分别为 81.7%、89.2%、61.5% 和 46.5%,随着时间的增加,吸附速率降低,吸附逐渐达到平衡。与 PB800-3 相比,PB800-3-0.5ZVI 对 Cr(VI) 的平衡吸附量高出 7.5%,结合表 1 可以看出,0.5 mmol 零价铁的负载量对多孔炭的孔结构影响较小,同时零价铁具有还原性,可将 Cr(VI) 还原成 Cr(III),有利于吸附的进行。另外,负载零价铁后可提供更多的吸附位点,有利于吸附量的增加,但随着载铁量的增大,过量的零价铁占据了更多的孔道,导致其吸附量明显的减小<sup>[17-18]</sup>。选择吸附时间为 180 min,通过准一级和准二级动力学模型研究最佳磁性多孔炭材料(PB800-3-0.5ZVI) 吸附速率,拟合结果如表 2 所示。



1—PB800-3; 2—PB800-3-0.5ZVI; 3—PB800-3-1.0ZVI;  
4—PB800-3-1.5ZVI

图 4 磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附性能

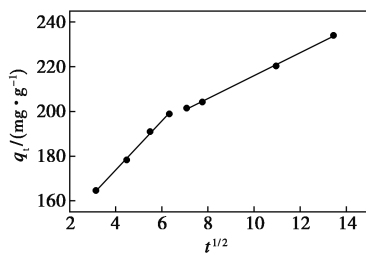
表 2 PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 吸附 Cr(VI) 的动力学参数

样品	准一级			准二级		
	$q_{e,1}$	$k_1$	$R^2$	$q_{e,2}$	$k_2$	$R^2$
PB800-3	70.07	0.014	0.9652	228.83	$7.65 \times 10^{-4}$	0.9988
PB800-3-0.5ZVI	68.66	0.020	0.9868	243.90	$8.12 \times 10^{-4}$	0.9992

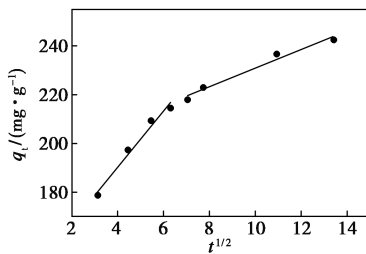
PB800-3 及 PB800-3-0.5ZVI 在室温、体积为 50 mL、pH=2、吸附时间为 3 h 条件下的吸附量随不同 Cr(VI) 初始质量浓度的变化情况如图 5 所示。由表 2 可以看出,PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 与准二级动力学模型拟合相关度更高,  $R^2$  达到 0.998 8 和 0.999 2,通过准二级动力学模型得出的平衡吸附量与实际数值更为接近,且 PB800-3-0.5ZVI 的平衡吸附量大于 PB800-3,因此磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附动力学符合准二级动力学模型,化学吸附起主导作用,同时零价铁的载入提高了磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附量。

### 3.4 磁性多孔炭吸附 Cr(VI) 离子的内扩散行为研究

利用内扩散模型对磁性多孔炭吸附 Cr(VI) 进行拟合,结果如图 5 所示,相关参数如表 3 所示。



(a) PB800-3



(b) PB800-3-0.5ZVI

图 5 PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 吸附 Cr(VI) 离子的内扩散拟合曲线

表 3 PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 吸附 Cr(VI) 离子的内扩散模型参数

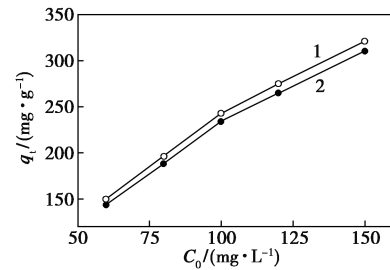
样品名	$K_{3,1}$	$L_1$	$R^2$	$K_{3,2}$	$L_2$	$R^2$
PB800-3	10.992	129.65	0.9971	5.127	164.77	0.9979
PB800-3-0.5ZVI	11.530	143.91	0.9893	3.8284	192.49	0.969

由图 5 可以看出, PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 的拟合曲线均出现 2 个直线斜坡,分别代表吸附过程中的外部扩散和内部扩散, PB800-3-0.5ZVI 在外扩散时不仅扩散速度比 PB800-3 大,而且吸附量也大。内扩散时,随着时间的增加,溶液浓度减小,向内部扩散时受到的阻力变大,导致扩散速度减缓,但由于零价铁的还原性强和提供丰富的

活性位点,其最终对 Cr(VI) 的去除效果更好<sup>[19-20]</sup>。

### 3.5 磁性多孔炭对 Cr(VI) 吸附等温模型的研究

初始质量浓度对磁性多孔炭吸附量影响如图 6 所示。PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 吸附 Cr(VI) 的吸附等温线拟合和模型参数如表 4 所示。



1—PB800-3-0.5ZVI; 2—PB800-3

图 6 初始质量浓度对磁性多孔炭吸附量影响

表 4 PB800-3 和 PB800-3-0.5ZVI 吸附 Cr(VI) 等温吸附模型参数

样品	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}/$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$k_1$	$R^2$	$K_f/$ [( $mg \cdot g^{-1}$ ) · ( $L \cdot mg^{-1}$ ) <sup>1/n</sup> ]	$n$	$R^2$
PB800-3	322.58	0.2793	0.995	113.240	3.094	0.937
PB800-3-0.5ZVI	357.14	0.7368	0.993	192.752	6.172	0.983

从表 4 中可以看出, Langmuir 模型的相关系数均大于 0.99,说明多孔炭和磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附符合 Langmuir 方程。在室温下, PB800-3-0.5ZVI 的吸附量为 357 mg/g, 大于 PB800-3 的 322 mg/g, 相比于 Freundlich 模型的拟合参数, Langmuir 方程的结果更接近于实验结果。

### 3.6 不同载铁量磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附性能及磁性分离行为研究

PB800-3、PB800-3-0.5ZVI、PB800-3-1.0ZVI、PB800-3-1.5ZVI 在室温、50 mL、初始质量浓度为 mg/L、吸附时间为 120 min 下对 Cr(VI) 的吸附性能如表 5 所示。

表 5 不同载铁量磁性炭材料对 Cr(VI) 的吸附性能

吸附性能	样品			
	PB800-3	PB800-3-0.5ZVI	PB800-3-1.0ZVI	PB800-3-1.5ZVI
去除率/%	93.6	98.6	71.5	62.6
吸附量/( $mg \cdot g^{-1}$ )	234.0	246.5	178.7	156.5

由表 5 可以看出, PB800-3-0.5ZVI 的 Cr(VI) 去除率为 98.6%, 高于 PB800-3, 但随着铁负载量

的增加,其对 Cr(VI) 去除率不断下降, PB800-3-1.5ZVI 的 Cr(VI) 去除率仅为 62.6%。从 PB800-3-0.5ZVI 刚加入六价铬溶液、吸附平衡、外加磁铁分离富集后照片可知,随着吸附的进行,溶液的颜色由深变浅,直至澄清,最后 PB800-3-0.5ZVI 成功地被磁铁吸附在烧杯壁上,表明磁性多孔炭材料能够被外界磁场吸引,具有磁性可分离的优异性能。

#### 4 结论

(1) 以废弃电路板中的非金属部分为碳源,通过活化-磁化两步法成功制备磁性多孔炭材料,并应用于 Cr(VI) 的吸附,不仅减轻了废弃电路板对环境的影响,而且实现了其高值化利用。

(2) 吸附实验研究表明, Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L、体积为 50 mL、吸附时间为 3 h、pH=2 条件下, PB800-3-0.5ZVI 对 Cr(VI) 的吸附效果最好。动力学研究结果表明, PB800-3-0.5ZVI 对 Cr(VI) 的吸附符合准二级动力学方程,等温吸附数据表明, PB800-3-0.5ZVI 对 Cr(VI) 的吸附模型更接近于 Langmuir 模型,最大理论吸附量达到 357 mg/g。

#### 参考文献

- [1] Yousef S, Tatariants M, Makarevicius V, *et al.* A strategy for synthesis of copper nanoparticles from recovered metal of waste printed circuit boards[J]. *J Clean Prod*, 2018, 185: 653-664.
- [2] Zhang G W, Wang H F, He Y Q, *et al.* Triboelectric separation technology for removing inorganics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards: Influence of size fraction and process optimization[J]. *Waste Manage*, 2017, 60: 42-49.
- [3] Wang J B, Xu Z M, Environmental friendly technology for aluminum electrolytic capacitors recycling from waste printed circuit boards [J]. *J Hazard Mater*, 2017, 326: 1-9.
- [4] Rajagopal R R, Rajarao R, Cholake S T, *et al.* Sustainable composite panels from non-metallic waste printed circuit boards and automotive plastics[J]. *J Clean Prod*, 2017, 144: 470-481.
- [5] Imre-Lucaci A, Nagy M, Imre-Lucaci F, S, *et al.* Technical and environmental assessment of gold recovery from secondary streams obtained in the processing of waste printed circuit boards[J]. *J Chem Eng*, 2017, 309: 655-662.
- [6] Rajagopal R R, Aravinda L S, Rajarao R, *et al.* Activated carbon derived from non-metallic printed circuit board waste for supercapacitor application[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 488-498.
- [7] Du X, Wang L, Zhao W, *et al.* Preparation of hierarchical porous carbon from waste printed circuit boards for high performance electric double-layer capacitors[J]. *J Power Sources*, 2016, 323: 166-173.
- [8] Kan Y J, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Comparison of activated carbons from epoxy resin of waste printed circuit boards with KOH activation by conventional and microwave heating methods[J]. *J Taiwan Inst Chem E*, 2016, 68: 440-445.
- [9] Kan Y J, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Preparation of epoxy resin-based activated carbons from waste printed circuit boards by steam activation[J]. *Mater Lett*, 2015, 159: 443-446.
- [10] Ke Y H, Yang E T, Liu X, *et al.* Preparation of porous carbons from non-metallic fractions of waste printed circuit boards by chemical and physical activation[J]. *New Carbon Mater*, 2013, 28(2): 108-114.
- [11] Bisht R, Agarwal M, Singh K. Removal of heavy metals from wastewater using modified agricultural adsorbents[J]. *Materials Today Proceedings*, 2017, 4(9): 10534-10538.
- [12] Dafader N C, Rahman N, Majumdar S K, *et al.* Preparation and characterization of iminodiacetate group containing nonwoven polyethylene fabrics and its application in chromium adsorption[J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2018, 26(2): 740-748.
- [13] Guo H, Bi C, Zeng C, *et al.* Camellia oleifera seed shell carbon as an efficient renewable bio-adsorbent for the adsorption removal of hexavalent chromium and methylene blue from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017: 0167-7322.
- [14] Cai Q, Liu C L, Yin C C, *et al.* Biotemplating synthesis of graphitic carbon-coated TiO<sub>2</sub> and its application as efficient visible-light-driven photocatalyst for Cr<sup>6+</sup> remove[J]. *Acs Sustain Chem Eng*, 2017, 5(5): 3938-3944.
- [15] Qin H F, Kang S F, Huang Y K, *et al.* Lignin based synthesis of carbon nanocages assembled from graphitic layers with hierarchical pore structure[J]. *Mater Lett*, 2015, 159: 463-465.
- [16] Qu Y H, Zhang Z A, Zhang X H, *et al.* Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon derived from biomass waste for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Carbon*, 2015, 84: 399-408.
- [17] Yu L Y, Zhang L Y, Ren G J, *et al.* Multicolorful fluorescent-nanoprobe composed of Au nanocluster and carbon dots for colorimetric and fluorescent sensing Hg<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup> [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2018, 262: 678-686.
- [18] Gnanasundaram N, Loganathan M, Singh A, Optimization and performance parameters for adsorption of Cr<sup>6+</sup> by microwave assisted carbon from Sterculia foetida shells[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 206: 12065-12073.
- [19] Borah L, Senapati K K, Borgohain C, *et al.* Preparation of ordered porous carbon from tea by chemical activation and its use in Cr(VI) adsorption [J]. *Journal of Porous Materials*, 2012, 19(5): 767-774.
- [20] Dai Y, Hu Y, Jiang B, *et al.* Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 309: 249-258. ■