



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905066

中图分类号 X52

文献标识码 A

闫奇, 郑乾送, 周江敏, 等. 生物炭负载羧甲基纤维素钠稳定化纳米铁对水中六价铬的去除[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 579-587.

YAN Qi, ZHENG Qiansong, ZHOU Jiangmin, et al. Removal of hexavalent chromium from water by biochar supported with sodium carboxymethyl cellulose-stabilized nano-iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 579-587.

## 生物炭负载羧甲基纤维素钠稳定化纳米铁对水中六价铬的去除

闫奇, 郑乾送, 周江敏, 陶月良, 杨旭, 袁孝康, 陈华林\*

温州大学生命与环境科学学院, 温州 325035

第一作者: 闫奇(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水中重金属污染防治。E-mail: 1035412565@qq.com

\*通信作者: 陈华林(1971—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染化学等。E-mail: hualin2100@126.com

**摘要** 利用液相还原法, 通过先负载再包裹的方式制备了 4 种不同炭铁质量比的生物炭负载羧甲基纤维素钠稳定化纳米铁(BC-nZVI-CMC)材料, 并将其用于对水中 Cr(VI) 的去除, 使用扫描电镜、X 射线衍射和傅里叶红外等技术对 BC-nZVI-CMC 的结构与性质进行了表征。结果表明: BC-nZVI-CMC 具有较好的分散性, 粒径为纳米级且被 CMC 完全包覆, 抗氧化能力得到较大提升, 可有效去除水中 Cr(VI); 投加  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 BC-nZVI-CMC 对含有  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cr(VI) 去除率达 99.83%; pH 越小, 越有利于 BC-nZVI-CMC 对水中 Cr(VI) 的去除, 最高去除率可达 100%; BC-nZVI-CMC 的抗氧化能力明显高于商品纳米铁和生物炭负载纳米铁; 含有  $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  C/Fe=1:1 的 BC-nZVI-CMC 对电镀废水中 Ni、Zn、Cu、总铬、Cr(VI) 的去除率可达 39.60%、91.70%、100%、91.69%、100%。上述研究结果对水中 Cr(VI) 去除新技术的开发有重要的参考价值。

**关键词** 生物炭; 羧甲基纤维素钠; 纳米铁; Cr(VI) 去除

自然界中铬主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 2 种形式存在<sup>[1]</sup>, Cr(III) 比较稳定, 是人体必需的微量元素之一, 而 Cr(VI) 以其高毒性引起了人们的广泛关注。Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的 100 倍左右, 因其易溶于水而可迁移到深层地下水和土壤中<sup>[2]</sup>。Cr(VI) 被国际公共卫生组织列为一级致癌物, 对生态系统具有严重的危害<sup>[3]</sup>。目前国内外常见的含铬废水处理主要有活性炭吸附、离子交换、电渗析以及生物吸附等<sup>[4]</sup>, 但这些方法都存在一定的局限性, 如能耗大、Cr(VI) 去除率低、运行维护费用高等。

近年来, 纳米铁已经成为环境中 Cr(VI) 污染修复的研究热点。纳米铁因具有较大的比表面积和较高的反应活性而被广泛应用于环境重金属污染修复中<sup>[5]</sup>。对水中 Cr(VI) 的去除, 相比吸附、沉淀、离子交换和膜分离等方法<sup>[6-7]</sup>, 纳米零价铁(nZVI) 处理具有成本低、固废产生量少、易于从水体中分离等优点<sup>[8-9]</sup>, 但同时具有易氧化和团聚的缺点<sup>[10-11]</sup>。生物炭(BC) 在土壤中具有永久的存在性、较大的比表面积和大量的含氧活性官能团等优点<sup>[12]</sup>, 从而进入研究人员的视野<sup>[13]</sup>。羧甲基纤维素钠(CMC-Na) 因其无毒和来源广泛, 是十分理想的 nZVI 稳定材料<sup>[14]</sup>。目前, 已经有相关研究

收稿日期: 2019-05-12; 录用日期: 2019-10-17

基金项目: 浙江省国际产业联合研发计划基金资助项目(2019C54002); 浙江省自然科学基金资助项目(LY17D010003)

报道了BC负载纳米铁、CMC稳定纳米铁的一些优势,但BC负载的纳米铁抗氧化能力较弱,CMC稳定化纳米铁材料对纳米铁的分散性改良较弱,无法发挥纳米铁的还原优势。本研究利用液相还原法制备了生物炭负载羧甲基纤维素钠稳定化纳米铁(BC-nZVI-CMC),且探究了BC-nZVI-CMC去除水中Cr(VI)的效率及主要影响因素,为高效处理重金属废水提供参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

1) 试剂。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  购于西陇科学股份有限公司,  $\text{NaHB}_4$  购于上海凌峰化学试剂有限公司,无水乙醇购于安徽安特食品股份有限公司,以上试剂纯度均为分析纯。羧甲基纤维素钠(CMC)购于国药集团化学试剂有限公司,纯度为化学纯。

2) BC。水稻秸秆用蒸馏水洗净,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘至恒重,粉碎磨细,过200目筛,放于马弗炉中,在恒温缺氧的条件下,以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温热解4h,冷却后密封保存。将制备好的BC放入 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中,搅拌处理2h,用去离子水洗至pH中性,烘干,避光保存备用。

3) BC-nZVI-CMC。采用质量比为1:0.5、1:1、1:5、1:10生物炭/铁来制备BC-nZVI-CMC。将50 mL  $0.4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeSO}_4$ 溶液和上述炭/铁质量比的生物炭和50 mL乙醇置于1 L三角瓶中,不断搅拌和超声分散0.5 h,然后匀速滴入 $0.4\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NaHB}_4$ ,直至反应完全,过滤,用乙醇和超纯水分别清洗2次,以去除多余的反应液,整个过程在氮气保护下进行。清洗完成后,加入CMC/BC质量比为1:2的CMC溶液,搅拌混合。将混合体系置于 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻8 h后,于冷冻干燥仪上冻干,得最终产物。

### 1.2 实验方法

采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7467-1987)测定溶液中Cr(VI),玻璃电极法测pH<sup>[15]</sup>。按BC-nZVI-CMC的含量为0.5、1、2、4、8  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 取适量BC-nZVI-CMC于离心管中,加入 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI)溶液50 mL,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $240\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下进行水浴振荡,12 h后测定Cr(VI)含量。分别取一系列50 mL浓度为 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Cr(VI)溶液于离心管中,调整溶液pH分别为2.0、4.0、6.0、8.0、10.0,各管加入BC-nZVI-CMC,使其含量为 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $240\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,进行水浴振荡,12 h后,测定溶液中的Cr(VI)含量。将商品纳米铁、BC-nZVI-CMC、BC-nZVI及CMC-nZVI(CMC/nZVI=1:10)置于空气中暴露7 d,之后各取适量,按 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的量加入 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI)溶液中,同时以新鲜CMC-Na作对照,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $240\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下进行水浴振荡,12 h后,测定溶液中Cr(VI)含量。将2、4、8  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的BC-nZVI-CMC投加入50 mL含铬电镀废水中,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $240\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下进行水浴振荡,12 h后取样,测定废水中重金属的含量。

### 1.3 材料表征

采用美国ThermoFisher Scientific公司Verios G4型扫描电镜对样品进行微观结构及表面形态的观察,分析纳米铁颗粒的大小。采用美国Bruker公司D8 Advance型X射线衍射仪对样品进行晶相分析,工作电压为40 kV,电流为40 mA,  $2\theta$ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用Bruker Optik GmbH德国公司的TENSOR27型傅里叶红外光谱仪对样品进行FT-IR谱图测定,使用KBr压片,扫描范围为 $350 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米铁材料性质表征

生物炭(BC)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、生物炭负载羧甲基纤维素钠稳定化纳米铁(BC-nZVI-CMC)的SEM扫描结果及纳米铁颗粒粒径分布结果如图1所示。由图1(a)和图1(b)可见, $700\text{ }^\circ\text{C}$

制得的生物炭具有蜂窝状孔隙及丰富的孔状结构<sup>[16]</sup>。由 CMC-Na 的扫描电镜结果 (图 1(c)) 可见, 它是一种表面光滑的纤维状物质。由 BC-nZVI-CMC 的扫描电镜图 (图 1(d) 和图 1(e)) 可见, 纳米铁颗粒呈链状, 较均匀地分散在生物炭表面, 这说明作为载体的生物炭对纳米铁的团聚起到了一定的改善作用; 同时, 纳米铁被 CMC 包覆在 BC 的表面, 说明 CMC 在 BC-nZVI 体系隔绝空气中起到了很好的保护作用。随机选取 200 多个颗粒进行统计分析, 由纳米铁颗粒粒径分布结果 (图 1(f)) 可知, 纳米铁的粒径分布在 40~160 nm, 最小粒径为 30 nm, 平均粒径为 90 nm; 其中 0~100 nm 的颗粒占比为 57.28%, 这表明所制备的纳米铁颗粒符合纳米级别。

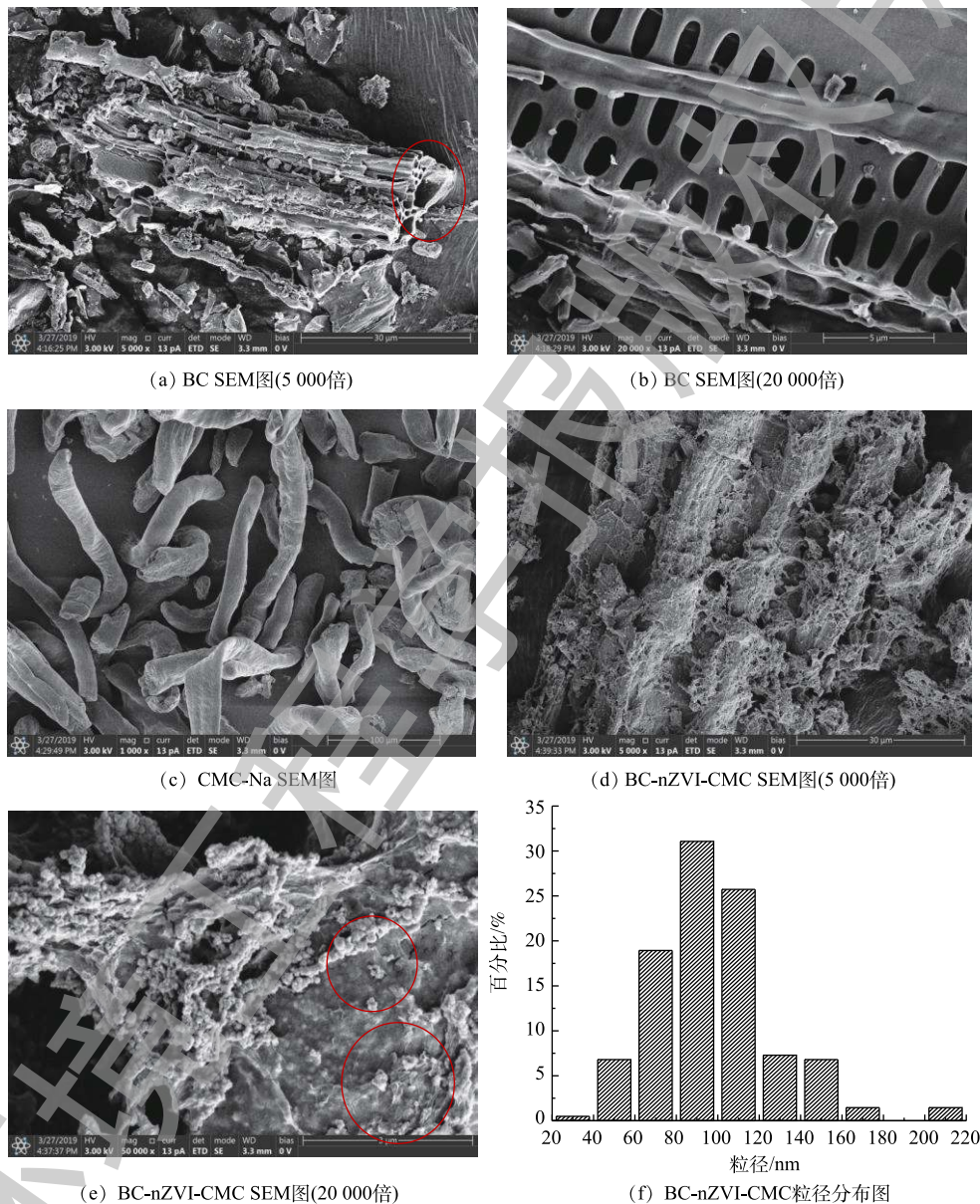


图 1 不同颗粒 SEM 图和 BC-nZVI-CMC 粒径分布

Fig. 1 SEM images of different particles and particle size distribution of BC-nZVI-CMC

BC、CMC-Na 及 BC-nZVI-CMC 的 XRD 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知, BC 在  $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$  具有明显的有机物衍射峰, 在  $26.65^{\circ}$  处有明显的碳峰<sup>[17]</sup>。CMC-Na 在  $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$  具有和 BC 一样明显的有机物衍射峰。BC-nZVI-CMC 在  $44.75^{\circ}$  出现了一个主波峰, 且在  $65.08^{\circ}$  和  $82.52^{\circ}$  处出现了 2 个伴峰, 与



其他研究<sup>[18-19]</sup>得出该位置为 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的特征峰结果相吻合。与PDF标准卡片对比后表明制得的为纳米单质零价铁。BC对纳米铁进行负载和CMC对纳米铁进行包裹后,有机物的衍射峰明显降低,这表明BC和CMC所携带的有机官能团会与纳米铁进行反应,使其性质稳定,并且随着纳米铁相对含量的增加,BC和CMC相对含量减少,CMC对纳米铁的包裹率降低,nZVI的衍射峰逐渐减弱,铁的氧化物衍射峰开始出现。与PDF标准卡片对比,发现主要为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的波峰,主波峰处于 $31.90^\circ$ ,从侧面证实了CMC在纳米铁抗氧化性方面起到了决定性作用<sup>[20]</sup>。

BC-nZVI-CMC与Cr(VI)反应前后的FT-IR图谱如图3所示。由图3可知,随着纳米铁含量的增加,  $1\ 223\ \text{cm}^{-1}$ (醚类C—O—C伸缩振动)、 $1\ 115\ \text{cm}^{-1}$ (醇类C—O伸缩振动)和 $616\ \text{cm}^{-1}$ (炔烃类C—H弯曲振动(面外))吸收峰由钝峰变成锐峰,且峰强度先增加后降低,这可能是nZVI与BC和CMC结合引起的。 $1\ 663\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强度无明显变化,表明该类官能团很稳定,有研究<sup>[21]</sup>认为是芳香C的振动峰位。 $3\ 395\ \text{cm}^{-1}$ 处振动峰呈现峰高先升高后降低的趋势,有研究<sup>[22-23]</sup>认为很可能是nZVI与BC之间形成Fe—O—H键所致。从图3(b)可以看出,  $1\ 084\ \text{cm}^{-1}$ 处C—O官能团特征峰随着nZVI比例的增加而明显降低,表明该类官能团是由nZVI与BC结合产生的,随着纳米铁与Cr(VI)反应后明显减少。 $3\ 385\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 321\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰随着纳米铁比例的增加,峰高逐渐增加,该类官能团属—OH振动,表明Cr(VI)与BC-nZVI-CMC反应后,被还原并以Fe(III)/Cr(III)络合物的形态存在于BC表面<sup>[24-26]</sup>。C—C官能团属于一类比较稳定的官能团,反应前后并无明显变化,表明该类官能团不参与纳米铁的负载及后续的还原Cr(VI)过程。

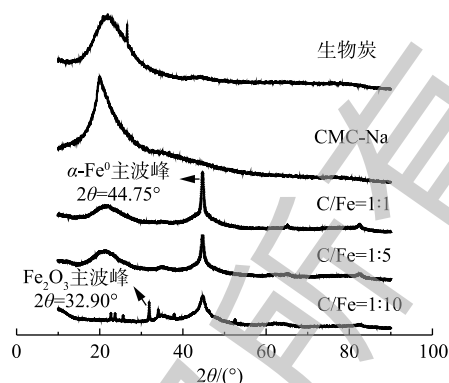


图2 BC、CMC-Na及BC-nZVI-CMC XRD图  
Fig. 2 XRD patterns of BC, CMC-Na and BC-nZVI-CMC

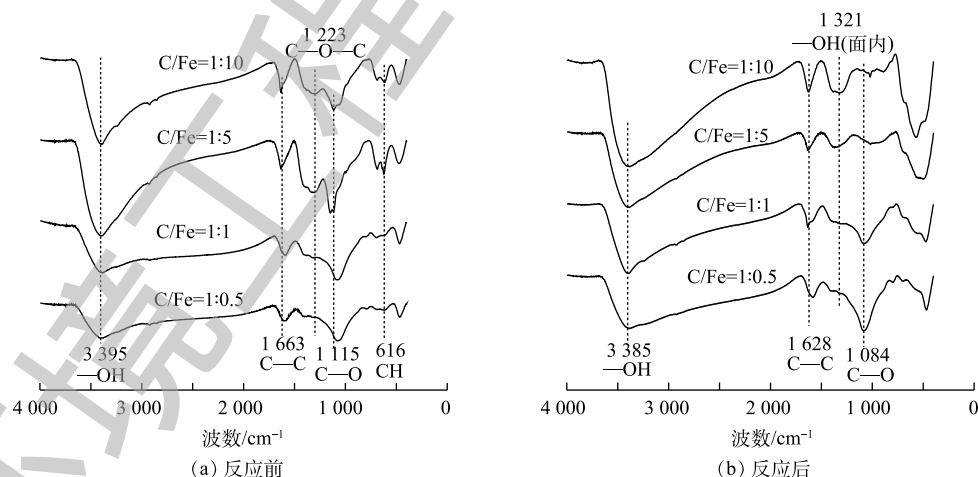


图3 BC-nZVI-CMC与Cr(VI)反应前后FT-IR谱图  
Fig. 3 FT-IR spectra of BC-nZVI-CMC before and after reaction with Cr(VI)

## 2.2 BC-nZVI-CMC对Cr(VI)去除的影响因素

4种BC-nZVI-CMC对Cr(VI)的去除效果如图4所示。由图4可知,4种BC-nZVI-CMC对Cr(VI)均有较高的去除率,随着纳米铁投加量的增加,Cr(VI)的去除率也随之升高。在4种BC-

nZVI-CMC 投加量 ( $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 较低时, 随纳米铁负载量的增加, Cr(VI) 的去除率逐渐上升。4 种材料对 Cr(VI) 去除率最高达 99.83%, 最低为 64.90%。

pH 对 4 种 BC-nZVI-CMC 去除 Cr(VI) 的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 4 种纳米铁颗粒对 Cr(VI) 的去除率随 pH 的升高而降低, 这是由于当 pH 较低时,  $\text{H}^+$  会促进纳米铁和 Cr(VI) 发生电子交换, 导致溶液中 Cr(VI) 的去除率较高。当溶液 pH 较高时,  $\text{OH}^-$  会与 Cr(VI) 发生电子争夺, 存在竞争吸附。此外, 在碱性条件下, 溶液中  $\text{OH}^-$  较多, 会阻止 nZVI 的腐蚀, 还会使纳米铁氧化物外壳加厚, 进而阻止了纳米铁进一步与 Cr(VI) 的反应, 导致溶液中 Cr(VI) 的去除率降低<sup>[27-28]</sup>。

4 种纳米铁暴露于空气后, 对 Cr(VI) 的去除率如图 6 所示。由图 6 可知, 暴露于空气后, BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的去除率明显高于商品纳米铁、BC-nZVI 和 CMC-nZVI。BC-nZVI 随纳米铁比例的升高, 对 Cr(VI) 的去除率也逐渐升高, 原因是纳米铁本身具有壳核结构, 纳米铁比例的升高会形成一定的团聚, 从而阻止空气对纳米铁的进一步氧化<sup>[29]</sup>。氧化后的 CMC-nZVI 对 Cr(VI) 的去除率较低, 原因是 CMC 对纳米铁分散性的改进可能不及 BC。BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的去除率较高, 且随纳米铁比例的升高, 呈现先降低后升高再趋于平稳的趋势, 表明随着纳米铁在生物炭上负载量的增加, 团聚加剧, 降低了稳定化纳米铁对 Cr(VI) 的去除率; 当纳米铁的量超出一定范围后, 由于纳米铁数量较多, 表现出对 Cr(VI) 趋于完全的去除, 所以去除率上升至趋于稳定。而新鲜 CMC-Na 对 Cr(VI) 的去除率只有 15.23%, 表明 CMC 在 BC-nZVI-CMC 体系中所起的作用主要是包裹纳米铁, 使其与空气隔绝。在此过程中, Cr(VI) 被吸附于材料表面, 并将  $\text{Fe}^0$  氧化为  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{III})$ , 同时 Cr(VI) 被还原为 Cr(III), 与  $\text{Fe}(\text{III})$  以共沉淀的形式 ( $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})\text{OH}_3$  或  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ ) 存在于 BC 表面<sup>[30]</sup>。

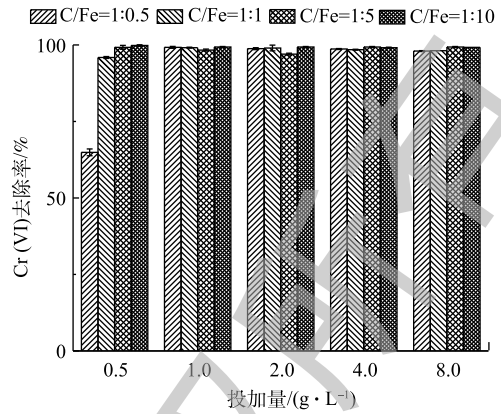


图 4 不同 BC-nZVI-CMC 投加量对 Cr(VI) 去除率的影响

Fig. 4 Effect of different BC-nZVI-CMC dosages on Cr(VI) removal efficiency

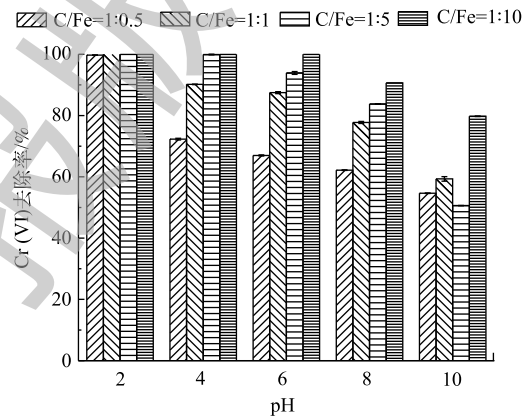


图 5 pH 对 BC-nZVI-CMC 去除 Cr(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of pH on the Cr(VI) removal efficiency by BC-nZVI-CMC

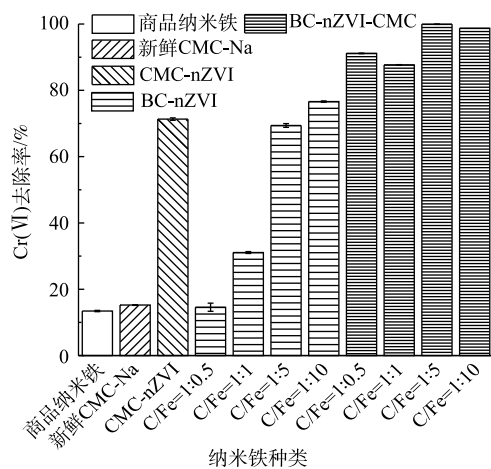


图 6 不同种类纳米铁暴露于空气后对 Cr(VI) 的去除率

Fig. 6 Removal efficiency of Cr(VI) by different nano-iron particles after exposure to air

### 2.3 BC-nZVI-CMC 对含铬电镀废水处理效果

为了验证 BC-nZVI-CMC 实际应用的可行性,以含铬电镀废水(采用铬酐+硫酸工艺)为对象,探讨 BC-nZVI-CMC 对实际废水的处理效果。该废水取自某电镀厂, pH 为 2.2, 总 Cr 为  $380.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Cr(VI) 为  $328.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Cu、Zn、Ni 分别为  $159.3$ 、 $356.0$  和  $99.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。BC-nZVI-CMC 对该废水中重金属的去除效果如图 7 所示。由图 7 可知,电镀废水重金属的去除率随 BC-nZVI-CMC 投加量的增加而升高,当 BC-nZVI-CMC 投加量大于  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,六价铬的去除率高于 98.09%。随着纳米铁比例的提高,Cu、Zn、总铬、Cr(VI) 的去除率随之升高,而 Ni 的去除率却下降,这是由于 Cu、Zn、总铬、Cr(VI) 的去除主要通过纳米铁的化学吸附作用,而 Ni 的去除主要通过 BC 的物理吸附作用。当 BC-nZVI-CMC 投加量为  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,重金属的去除率较低,原因是 BC-nZVI-CMC 的量少,吸附位点也较少,各重金属之间存在吸附竞争,导致各重金属的去除率均较低。

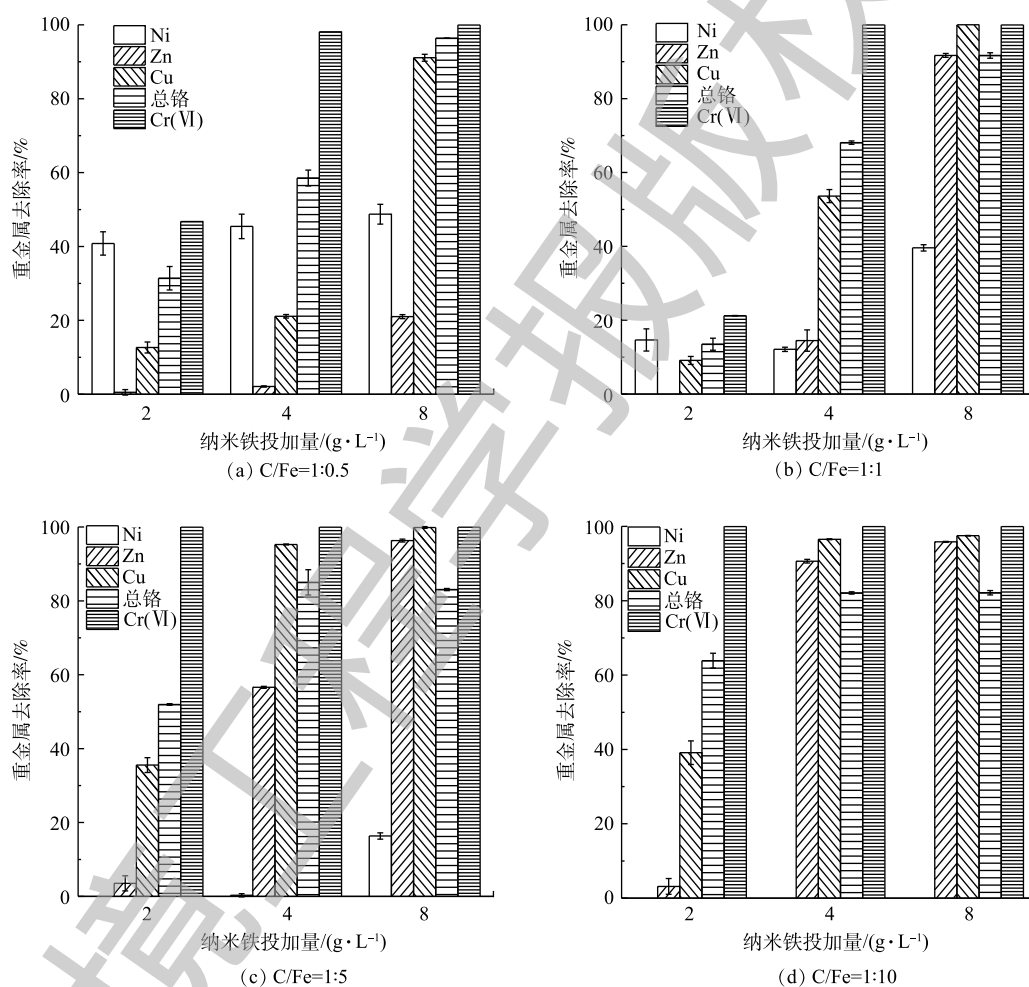


图 7 4 种不同炭铁比 BC-nZVI-CMC 对电镀废水重金属的去除效果

Fig. 7 Removal efficiency of heavy metals in electroplating wastewater by BC-nZVI-CMC with four different carbon-iron ratios

### 2.4 吸附动力学

BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的吸附结果如图 8 所示,采用准一级动力学和准二级动力学模型对实验数据的拟合结果如表 1 所示。由图 8 可知,BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的吸附量先随时间的增加而逐渐升高,然后趋于稳定。在吸附开始的 30 min 内,BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的吸附量快速增加,

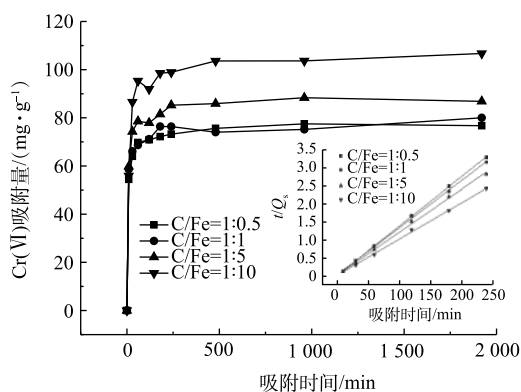


图 8 BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 吸附动力学

Fig. 8 Cr(VI) adsorption kinetics on BC-nZVI-CMC

在随后的 4 h 内吸附达到平衡。这主要是由于吸附前期，BC-nZVI-CMC 的孔隙度较高，吸附位点较多，有利于重金属离子的吸附。随着吸附的进行，材料表面的吸附位点逐渐被占据，吸附反应逐渐达到平衡<sup>[31]</sup>。由表 1 可知，BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的吸附更符合二级动力学模型 ( $R^2 > 0.9295$ )，有较高的拟合度，由此可推断吸附过程为以离子交换和螯合反应为主的化学吸附<sup>[32]</sup>。

### 3 结论

1) 合成的 BC-nZVI-CMC 颗粒为纳米单质零价铁，CMC 对 BC-nZVI 能起到抗氧化的保护作用；与其他纳米铁相比，BC-nZVI-CMC 有更强的还原和抗氧化能力。

2) 在 pH 较低、投加量较多时，BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的去除率较高；BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的去除机理主要为 Cr(VI) 被还原，并与 Fe(III) 以共沉淀的形式存在于生物炭表面。

3) 吸附动力学数据表明，BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 的去除符合准二级动力学模型，吸附过程为以离子交换和螯合反应为主的化学吸附。

### 参考文献

- [1] LYU H, ZHAO H, TANG J, et al. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soils using biochar supported nanoscale iron sulfide composite[J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 360-369.
- [2] NICKENS K P, PATIERNO S R, CERYAK S. Chromium genotoxicity: A double-edged sword[J]. *Chemical Biology Interact*, 2010, 188(2): 276-288.
- [3] XIAO R, WANG J J, LI R H, et al. Enhanced sorption of hexavalent chromium Cr(VI) from aqueous solutions by diluted sulfuric acid-assisted MgO-coated biochar composite[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 408-416.
- [4] WU B, PENG D H, HOU S Y, et al. Dynamic study of Cr(VI) removal performance and mechanism from water using multilayer material coated nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 717-724.
- [5] QIU X Q, FANG Z Q, YAN X M, et al. Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: Laboratory study and numerical simulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193-194(25): 358-365.
- [6] GU P, ZHANG S, LI X, et al. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 493-505.
- [7] SUN J T, ZHANG Z P, JI J, et al. Removal of Cr<sup>6+</sup> from wastewater via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 372-379.

表 1 BC-nZVI-CMC 对 Cr(VI) 吸附的准一级动力学和准二级动力学模型参数

Table 1 Parameters of quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models of Cr(VI) adsorption by BC-nZVI-CMC

纳米铁类型	准一级动力学		准二级动力学	
	$k_1/\text{min}^{-1}$	$R^2$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$R^2$
C/Fe=1:0.5	0.006 3	0.821 1	0.000 31	0.999 9
C/Fe=1:1	0.007 7	0.929 5	0.002 06	0.998 5
C/Fe=1:5	0.007 6	0.863 4	0.001 89	0.997 7
C/Fe=1:10	0.006 4	0.674 9	0.001 46	0.998 6



- [8] ZHANG W, ZHANG S L, WANG J, et al. Hybrid functionalized chitosan-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> composite for enhanced Cr(VI) adsorption[J]. *Chemosphere*, 2018, 203: 188-198.
- [9] ZHU S S, HUANG X C, WANG D W, et al. Enhanced hexavalent chromium removal performance and stabilization by magnetic iron nanoparticles assisted biochar in aqueous solution: Mechanisms and application potential[J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 50-59.
- [10] XUE W J, HUANG D L, ZENG G M, et al. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 1145-1156.
- [11] XIE Y K, DONG H R, ZENG G M, et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 390-407.
- [12] DONG H, DENG J, XIE Y, et al. Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 332: 79-86.
- [13] ZHAO X, LIU W, CAI Z Q, et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation[J]. *Water Research*, 2016, 100: 245-266.
- [14] AMBIKA S, NAMBI I M, SENTHILNATHAN J. Low temperature synthesis of highly stable and reusable CMC-Fe<sup>2+</sup>(-nZVI) catalyst for the elimination of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 289: 544-553.
- [15] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [16] ZHOU Y M, GAO B, ZIMMERMAN A R, et al. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 152(1): 538-542.
- [17] QIAN L B, ZHANG W Y, YAN J C, et al. Effective removal of heavy metal by biochar colloids under different pyrolysis temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 217-224.
- [18] RONGBING F, YINGPIN Y, ZHEN X, et al. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI)[J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 726-734.
- [19] QIAN L B, ZHANG W Y, YAN J C, et al. Nanoscale zero-valent iron supported by biochars produced at different temperatures: Synthesis mechanism and effect on Cr(VI) removal[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 153-160.
- [20] DONG H R, ZHAO F, HE Q, et al. Physicochemical transformation of carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles (nZVI) in simulated groundwater under anaerobic conditions[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 175: 376-383.
- [21] QIAN L B, CHEN B L. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8759-8768.
- [22] YAN J, HAN L, GAO W, et al. Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 269-274.
- [23] 刘勇, 黄超, 翁秀兰, 等. 绿色合成纳米铁去除水中铬离子[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(8): 4118-4124.
- [24] WANG T, JIN X Y, CHEN Z L, et al. Greensynthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466-467: 210-213.
- [25] SU H J, FANG Z Q, TSANG P E, et al. Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-



- situ remediation of hexavalent chromium in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 94-100.
- [26] 薛嵩, 钱林波, 晏井春, 等. 生物炭携带纳米零价铁对溶液中Cr(VI)的去除[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 2895-2901.
- [27] WANG Y, HONG C S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions[J]. *Water Research*, 1999, 33(9): 2031-2036.
- [28] GUO N, LIANG Y M, LAN S, et al. Uniform TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(12): 562-574.
- [29] ZAHEER K, THABAITI A L, SHAEEL A, et al. Nanoscale water soluble self-assembled zero-valent iron: Role of stabilizers in their morphology[J]. *Research Advances*, 2016, 9(6): 7267-7278.
- [30] JANG I, YOU K E, KIM Y C, et al. Surfactant-assisted preparation of core-shell-type TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites and their photocatalytic activities under room light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 316: 187-193.
- [31] LU H L, ZHANG W H, YANG Y X, et al. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar[J]. *Water research*, 2012, 46(3): 854-862.
- [32] LI M, LIU Q, GUO L J, et al. Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 141: 83-88.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Removal of hexavalent chromium from water by biochar supported with sodium carboxymethyl cellulose-stabilized nano-iron

YAN Qi, ZHENG Qiansong, ZHOU Jiangmin, TAO Yueliang, YANG Xu, YUAN Xiaokang, CHEN Hualin\*

College of Life and Environmental Sciences, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China

\*Corresponding author, E-mail: hualin2100@126.com

**Abstract** In this study, biochars supported with sodium carboxymethyl cellulose-stabilized nano-iron (BC-nZVI-CMC) with four different carbon-iron mass ratios was prepared through liquid-phase reduction method and first supporting and then covering way, which were used to remove Cr(VI) from water. The structure and properties of BC-nZVI-CMC were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that BC-nZVI-CMC presented good dispersion, nano-sized distribution, complete CMC coating and greatly improved anti-oxidation ability, it could effectively remove Cr(VI) from water. At the dosage of 1 g·L<sup>-1</sup> BC-nZVI-CMC, 99.83% Cr(VI) could be removed from water with the initial concentration of 30 mg·L<sup>-1</sup>. The lower the pH, the higher removal efficiency of Cr(VI) by BC-nZVI-CMC, and the highest removal efficiency could reach 100%. The anti-oxidation ability of BC-nZVI-CMC was significantly superior to that of commercial nano-iron and biochar-loaded nano-iron. At the dosage of 8 g·L<sup>-1</sup> BC-nZVI-CMC with C/Fe=1:1, the removal efficiencies of Ni, Zn, Cu, total chromium and Cr(VI) in electroplating wastewater could reach 39.60%, 91.70%, 100%, 91.69% and 100%, respectively. The result provides important reference for the development of new Cr(VI) removal technology from water.

**Keywords** biochar; sodium carboxymethyl cellulose; nano iron; removal of hexavalent chromium