

# 壳聚糖稳定纳米铁去除地表水中 Cr(VI) 污染的影响因素\*

张 娜<sup>1</sup> 耿 兵<sup>1</sup> 李铁龙<sup>1, 2</sup> 金朝晖<sup>1, 2\*\*</sup>

(1 南开大学环境科学与工程学院, 天津, 300071; 2 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 南开大学, 天津, 300071)

**摘 要** 以壳聚糖为稳定剂, 制备纳米零价铁颗粒, TEM 表征结果显示: 其粒径分布范围为 20—150 nm, 平均粒径为 82.4 nm. 研究表明, 壳聚糖稳定的纳米铁去除 Cr(VI) 的还原反应符合一级反应动力学方程. 溶液中投加稳定剂壳聚糖, 当壳聚糖浓度为 150 mg·L<sup>-1</sup> 时, 80 min 内表观一级动力学常数  $k_{obs}$  约为空白溶液的 2 倍; 干扰离子 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的批试验结果显示, Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 在 80 min 内使壳聚糖稳定纳米铁对 Cr(VI) 去除率分别降低了约 20% 和 10%; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存在使去除率降低了约 10%.

**关键词** 纳米铁, 地表水, 六价铬, 影响因素.

金属铬广泛应用于冶炼、电解、医药、电镀、纺织、印染、造纸与无机颜料制造等行业, 这些行业均产生大量的工业废水, 由于不合理排放, 经常导致严重的地表水水质污染问题. 铬在自然界中主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 两种形态存在, 其中 Cr(VI) 具有高致癌性、高毒性和高迁移性<sup>[1]</sup>, 所以如何治理 Cr(VI) 污染问题已经引起各国政府及环境工作者的关注和重视. 修复 Cr(VI) 污染的传统方法主要有: 吸附法、化学沉淀法、生物修复法等<sup>[2]</sup>. 近年来国内外研究人员开发了一些新的 Cr(VI) 污染控制技术, 其中用零价铁尤其是纳米级零价铁还原去除水体中的 Cr(VI) 已成为一个非常活跃的研究领域<sup>[3]</sup>. 但是普通纳米级零价铁在空气中稳定性差, 易于氧化失活甚至自燃, 为便于纳米铁的使用和运输, 利用负载和包覆方法制备稳定纳米铁已成为当前的研究热点.

壳聚糖是一种高分子化合物, 由于其结构中含有大量羟基 (-OH)、氨基 (-NH<sub>2</sub>), 使得壳聚糖可以通过静电作用、共价交联、大分子复合、吸附和氢键等作用与其它的物质形成多种类型的纳米复合材料. 同时壳聚糖来源丰富、廉价, 具有较好的生物相容性和可生物降解性, 不会产生二次污染.

本研究以壳聚糖为稳定剂, 通过简单的液相还原法制备了具有较高活性的纳米零价铁. 在前期的报道中我们对一些影响因子如 pH 值、温度、时间、Cr(VI) 浓度等对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的影响进行了深入分析<sup>[4]</sup>. 现在已有工作基础上对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的活性进行评价, 通过批实验进一步探讨了 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等离子对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的影响, 为壳聚糖稳定纳米铁的实际应用提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 壳聚糖稳定纳米铁的制备及表征

将分子量为 100000 的壳聚糖溶解于 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 溶液中, 得到质量百分含量为 0.5% 的壳聚糖硝酸溶液, 使用前通过 0.22 μm 的微孔滤膜过滤去除不溶部分, 然后向 1.5 mL 上述壳聚糖溶液中加入 8.5 mL 含有 0.1489 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 的水溶液, 氮气除氧 15 min, 搅拌 15 min 使之混合均匀, 在搅拌下向混合溶液中滴加 5 mL 0.2 mol·L<sup>-1</sup> 新配制的 KBH<sub>4</sub> 溶液, 反应 30 min, 得到黑色的纳米铁溶液. 用磁选法分离出壳聚糖稳定的纳米铁粒子, 然后用脱氧去离子水洗涤 3 次, 得到壳聚糖稳定纳米铁复合粒子. 将壳聚糖稳定纳米铁溶解于脱氧乙醇中, 利用透射电镜 (Philips 公司 EM 400ST) 对壳

2009 年 2 月 26 日收稿.

\* 天津市自然科学基金重点项目 (07JCZDJC01800) 和教育部博士点新教师基金资助 (20070055053).

\*\* 通讯联系人, Tel: 022-23504302, E-mail: jinzh@nankai.edu.cn

聚糖稳定纳米铁的粒度、形貌进行分析。

### 1.2 Cr(VI)浓度预实验

向装有壳聚糖稳定的纳米铁的血浆瓶中加入 100 ml 含有不同浓度的 Cr(VI) 溶液 (浓度分别为 10、20、40  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ), 调节体系初始 pH 值为 6。在常温常压下放入气浴恒温振荡器 (江苏金坛医疗仪器厂 THZ-82B) 中以  $220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡, 根据预先设定的时间取样, 水样经  $0.22 \mu\text{m}$  滤膜过滤后采用二苯碳酰二肼分光光度法<sup>[5]</sup> (美国瓦里安公司 Cary 50 紫外与可见分光光度计) 测定水样中残留 Cr(VI) 的浓度。

### 1.3 各种共存离子对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的影响实验

向装有壳聚糖稳定的纳米铁的血浆瓶中加入 100 ml 含有共存离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和壳聚糖) 的 Cr(VI) 溶液, 使 Cr(VI) 的浓度为预实验中确定的适当浓度, 在与预实验相同的条件下进行处理, 并进行空白实验, 以考察各种共存离子对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 壳聚糖稳定纳米铁的表面特征

壳聚糖稳定纳米铁的透射电镜照片如图 1 所示。纳米铁粒子呈球形或椭圆形, 在纳米铁周围形成了灰白色的包覆层, 为稳定剂壳聚糖。对随机选取的 223 个纳米铁颗粒进行粒度分布统计分析, 数据列于图 2。结果表明壳聚糖稳定纳米铁粒径的分布范围为 20—150 nm, 平均粒径为 82.4 nm。

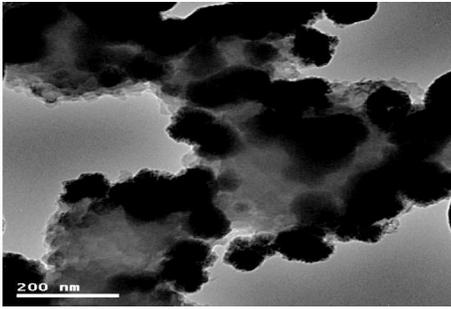


图 1 壳聚糖稳定纳米铁的透射电镜照片

Fig 1 TEM image of chitosan-stabilized nanoscale zerovalent iron

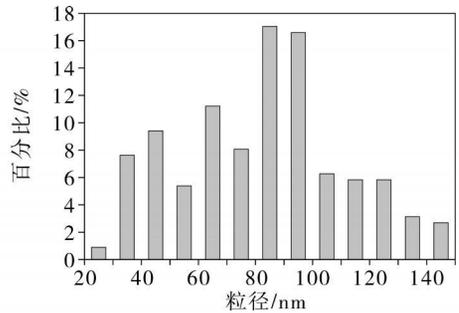


图 2 随机选取的 223 个纳米铁颗粒粒度分布统计分析

Fig 2 Histogram showing the size distribution of chitosan-stabilized nanoscale zerovalent iron for a random sample of 223 particles

### 2.2 壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的活性评价

Alowitz<sup>[6]</sup> 的研究表明在反应的初始阶段, 零价铁还原去除 Cr(VI) 的反应可用表观一级反应动力学方程来表示:

$$\ln(C/C_0) = -K_{\text{obs}}t$$

式中,  $C$  为水中 Cr(VI) 浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ),  $k_{\text{obs}}$  为表观速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $C_0$  为水中 Cr(VI) 初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

结果表明, 在纳米铁的浓度为  $0.3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  的条件下, 用壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 也符合表观一级反应动力学方程, ( $R^2 = 0.9594$ ) 通过回归直线的斜率可求得表观速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 为  $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 1 g 壳聚糖稳定纳米铁可以去除 64.03 mg Cr(VI), 此结果与 Cao 和 Zhang 等<sup>[7]</sup> 研究报道的结果相类似。

为了研究稳定材料壳聚糖在壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 过程中的作用, 在原有反应的基础上, 向体系中加入壳聚糖溶液, 使体系中壳聚糖的浓度分别为 75 和  $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。结果表明, 壳聚糖浓度为  $75 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时,  $k_{\text{obs}}$  为  $2.7 \times 10^{-3}$  与空白相比略有提高。当壳聚糖浓度为  $150 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时,  $k_{\text{obs}}$  显著提高为  $4.7 \times 10^{-3}$ , 约为空白溶液  $k_{\text{obs}}$  的 2 倍。

Powell 等<sup>[8]</sup> 认为, 零价铁去除六价铬的反应是综合的电化学腐蚀机制, Cr(VI) 被还原为 Cr(III), 然后 Cr(III) 与 Fe(III) 在零价铁表面形成共沉淀  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$  或  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ 。随着反应的进行

Cr(III)和 Fe(III)共沉淀包覆在零价铁表面进而阻碍内层零价铁电子向外转移,使反应速率降低.最近, Li等<sup>[9]</sup>的研究表明, Cr(III)和 Fe(III)共沉淀的结构为  $C_{10.667}Fe_{0.333}OOH$  或  $(C_{10.667}Fe_{0.333})(OH)_3$ , 即 Fe与 Cr的原子数之比为 0.5. 有研究表明, 有机配体的存在可以促进氧化还原反应的进行. 壳聚糖分子中含有大量的氨基和羧基, 其可以与 Fe(III)形成稳定的螯合物有机配体, 减弱共沉淀的形成, 从而促进 Cr(VI)的去除. Deng<sup>[10]</sup>等的研究表明, 向零价铁还原体系中加入 Fe(II)和 Fe(III)的螯合剂如: 邻菲罗啉、2,2-联吡啶、氨基三乙酸, 可以有效的提高零价铁对有机氯代烃的去除效率.

### 2.3 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 的影响

$Ca^{2+}$ 对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI)的影响如图 3所示. 从图 3中可以看出  $Ca^{2+}$ 明显地阻碍了壳聚糖稳定纳米铁对 Cr(VI)的去除反应. 当  $Ca^{2+}$ 浓度分别为  $40\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和  $80\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 在 80 min内, Cr(VI)的去除率分别 26.4%和 28.2%, 即去除率降低了 21.6%和 19.8%. Lo等<sup>[11]</sup>的研究表明, 在纳米铁表面形成的沉淀物中,  $Ca^{2+}$ 可以取代沉淀物中的铬离子, 形成新的铁氧体共沉淀, 导致 Cr(VI)的去除率降低 10%. 另一方面, 根据经典胶体稳定理论, 向溶液中加入多价离子能够改变胶体颗粒表面的电荷, 促使胶体凝集. 在壳聚糖稳定纳米铁体系中引入  $Ca^{2+}$ 可能在一定程度上影响了体系的稳定性, 产生纳米铁的团聚现象, 导致了 Cr(VI)去除率的降低.

$Mg^{2+}$ 对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI)的影响如图 3所示. 由图 3可以看出  $Mg^{2+}$ 和  $Ca^{2+}$ 的作用相似, 即都使壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI)的能力降低, 但有所不同. 当  $Mg^{2+}$ 浓度分别为  $24\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和  $48\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, 在 80 min内, Cr(VI)的去除率分别 43.4%和 37.7%, 即去除率降低了 4.6%和 10.3%. Mg和 Ca同为IIA族元素, 性质相似. 但是, 在水中  $Mg^{2+}$ 更容易形成沉淀,  $Mg(OH)_2$ 的溶度积常数 ( $1.2\times 10^{-11}$ )远小于  $Ca(OH)_2$  ( $5.5\times 10^{-6}$ ). Lai等<sup>[12]</sup>的研究表明铁的钝化主要是在其表面形成了  $MgO$ 和  $Mg(OH)_2$ 沉淀:



新钝化层的形成也会导致 Cr(VI)去除率的降低, 而且随着  $Mg^{2+}$ 浓度的提高影响程度逐渐增大.

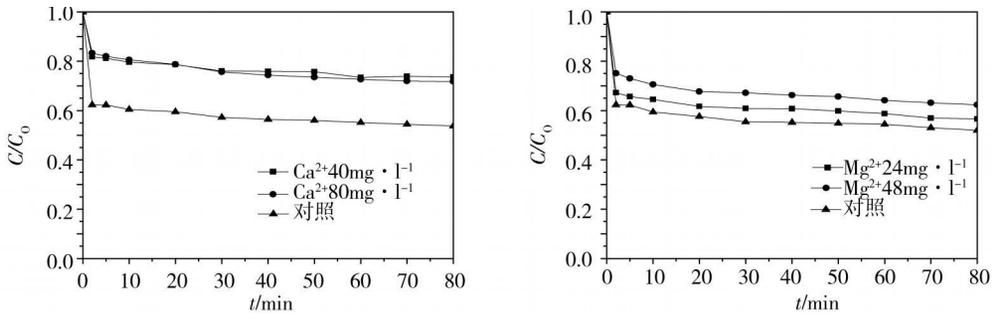


图 3 不同浓度的  $Ca^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ 对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI)的影响

Fig. 3 The effect of calcium and magnesium on the removal rate of Cr(VI) with the chitosan-stabilized nanoscale zero-valent iron

### 2.4 $HCO_3^{-}$ 和 $CO_3^{2-}$ 的影响

不同浓度的  $HCO_3^{-}$ 和  $CO_3^{2-}$ 对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI)的影响分别见图 4. 在  $HCO_3^{-}$ 和  $CO_3^{2-}$ 存在的情况下, 壳聚糖稳定纳米铁对 Cr(VI)的去除率明显降低. 当  $HCO_3^{-}$ 浓度分别为  $61\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $122\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和  $244\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, Cr(VI)的去除率分别为 38.1%、38.2%和 37.7%; 当  $CO_3^{2-}$ 浓度分别为  $30\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $60\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 和  $120\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, Cr(VI)的去除率分别为 38.4%、32.3%和 32.9%. 而在  $HCO_3^{-}$ 或  $CO_3^{2-}$ 不存在的情况下, 壳聚糖稳定纳米铁对 Cr(VI)的去除率却达到了 48.0%, 它们的存在造成去除率下降了约 10%.

$HCO_3^{-}$ 和  $CO_3^{2-}$ 的影响机制较为复杂. 在反应体系中纳米铁被腐蚀产生  $Fe(II)^{[10]}$ ,  $Fe(II)$ 可以将 Cr(VI)还原去除(式 3、4、5、6). 在  $CO_3^{2-}$ 和  $HCO_3^{-}$ 离子存在的条件下,  $Fe(II)$ 可以与  $CO_3^{2-}$ 或  $HCO_3^{-}$ 电离出的  $CO_3^{2-}$ 形成难溶的盐类<sup>[13]</sup>(式 7、8、9):

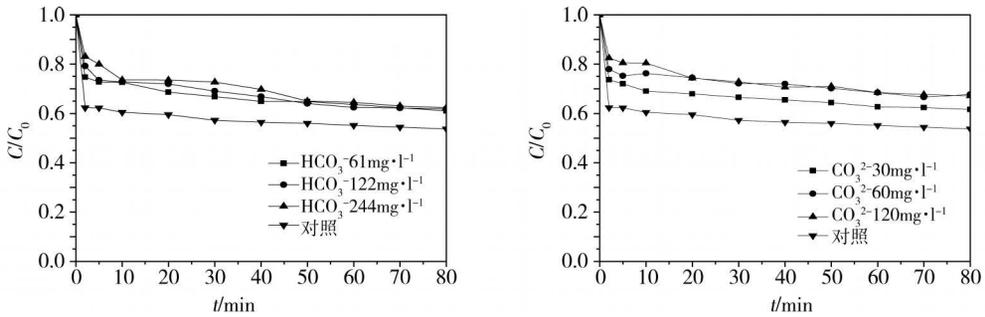
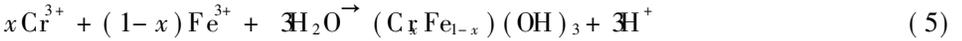
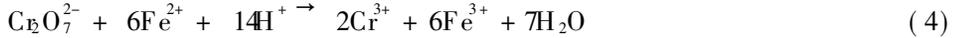
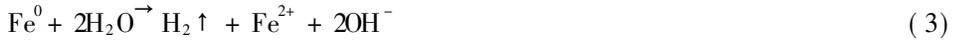


图 4 不同浓度的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  对壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 的影响

Fig 4 The effect of bicarbonate and carbonate on the removal rate of the Cr(VI) with the chitosan-stabilized nanoscale zerovalent iron

难溶盐沉淀的形成使液相中  $\text{Fe}(\text{II})$  减少, 促使 Cr(VI) 的还原反应(式 4)平衡向左移动, 不利于 Cr(VI) 的去除. Jeen 等<sup>[14]</sup>在研究碳酸盐对铁粉去除 TCE 的影响中表明  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  是铁表面主要的沉积物. Agrawal 等<sup>[15]</sup>的研究也有部分表明  $\text{FeCO}_3$  沉淀和  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  沉淀也沉积在纳米铁的表面, 阻碍了零价铁电子的向外转移, 使 Cr(VI) 的去除率降低. 另外, 在水体中 Cr(VI) 是以  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等阴离子形态存在的,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  与 Cr(VI) 在纳米铁表面的竞争吸附作用也是不可忽视的.

### 3 结论

所制备的壳聚糖稳定纳米铁粒径分布范围为 20—150 nm, 平均粒径为 82.4 nm. 壳聚糖稳定纳米铁去除 Cr(VI) 符合表观一级反应动力学方程 ( $R^2 = 0.9594$ ), 通过回归直线的斜率可求得表观速率常数 ( $k_{\text{obs}}$ ) 为  $2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 稳定剂壳聚糖中氨基和羧基的存在对去除率具有促进作用. 体系中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  由于在纳米铁表面形成了沉淀物, 阻碍了反应的进行, 使 Cr(VI) 的去除率在 80 min 内分别降低约 20% 和 10%. 不同浓度的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  都使 Cr(VI) 去除率降低约为 10%.

### 参 考 文 献

- [1] Mytych P, Cieślak P, Stasicka Z. Photoredox Processes in the Cr(VI) - Cr(III) - Oxalate System and Their Environmental Relevance [J]. *Catal Appl B: Environ.*, 2008, 59 (3-4): 161-170
- [2] Hu J, Lo IM C, Chen G. Fast Removal and Recovery of Cr(VI) Using Surface Modified Jacobsite ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) [J]. *Langmuir*, 2005, 21 (24): 11173-11179
- [3] Lai K C K, Lo IM C. Removal of Chromium(VI) by Acid-Washed Zero-Valent Iron under Various Groundwater Geochemistry Conditions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (4): 1238-1244
- [4] Geng B, Jin Z, Li T et al. Kinetics of hexavalent Chromium Removal from Water by Chitosan-Fe<sup>0</sup> Nanoparticles [J]. *Chemosphere.*, 2009, 75 (6): 825-830
- [5] 国家环保局. 水和废水检测分析方法(第三版) [M]. 北京: 中国环境出版社, 1998
- [6] Alowitz M J, Michelle M, Scherer. Kinetics of Nitrate, Nitrite and Cr(VI) Reduction by Iron Metal [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (3): 299-306

- [ 7 ] Cao J ZhangW, Stabilization of Chromium Ore Processing Residue (COPR) with Nanoscale Iron Particles [ J ] . *J Hazard. Mater.*, 2006 **132** (2-3) : 213-219
- [ 8 ] Powell R M, Puls R W, Hightower S K et al., Coupled Iron Composition and Chromium Reduction Mechanisms for Subsurface Remediation [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 1995 **29** (8) : 1913-1922
- [ 9 ] Li X, Cao J ZhangW, Stoichiometry of Cr(VI) Immobilization Using Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI): A Study with High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS) [ J ] . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008 **47** (7) : 2131-2139
- [ 10 ] Deng B, Burris D R, Campbell T J Reduction of Vinyl Chloride in Metallic Iron-Water Systems [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 1999 **33** (15) : 2651-2656
- [ 11 ] Lo I M C, Lam C S C, Lai K C K, Hardness and Carbonate Effects on the Reactivity of Zero-Valent Iron for Cr(VI) Removal [ J ] . *Water Res.*, 2006 **40** (3) : 595-605
- [ 12 ] Lai K C K, Lo I M C, Removal of Chromium (VI) by Acid-Washed Zero-Valent Iron under Various Groundwater Geochemistry Conditions [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 2008 **42** (4) : 1238-1244
- [ 13 ] Vogan J L, Focht R M, Clark D K et al., Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier for Remediation of Dissolved Chlorinated Solvents in Groundwater [ J ] . *J. Hazard Mater.*, 1999 **68** (1-2) : 97-108
- [ 14 ] Jeen S W, Gillham R W, Blowes D W, Effects of Carbonate Precipitates on Long-Term Performance of Granular Iron for Reductive Dechlorination of TCE [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 2006 **40** (20) : 6432-6437
- [ 15 ] Agrawal A, Ferguson W J, Gardner B O et al., Effects of Carbonate Species on the Kinetics of Dechlorination of 1,1,1-Trichloroethane by Zero-Valent Iron [ J ] . *Environ. Sci. Technol.*, 2002 **36** (20) : 4326-4333

## EFFECT OF SOME FACTORS ON Cr(VI) REMOVAL IN SURFACE WATER BY CHITOSAN-STABILIZED NANOSCALE ZERO-VALENT IRON

ZHANG Na<sup>1</sup>    GENG Bing<sup>1</sup>    LI Tie-long<sup>1,2</sup>    JIN Zhao-hui<sup>1,2</sup>

(1 College of Environmental and Science and Engineering Nankai University, Tianjin, 300071, China

2 Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin, 300071, China)

### ABSTRACT

Nanoscale zero-valent iron was synthesized using chitosan as a stabilizer. The results of TEM show that the size of the zero-valent iron ranges from 20 nm to 150 nm, with a mean particle size of 82.4 nm. The rate of reduction of Cr(VI) can be modelled by a pseudo-first-order reaction kinetics equation. When the concentration of chitosan is 150 mg · l<sup>-1</sup>, the first-order kinetic constant ( $k_{obs}$ ) is about twice of the control. The existence of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> decreased the Cr(VI) removal efficiency of zero-valent iron about 20% and 10%, respectively. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> decreased the Cr(VI) removal efficiency of zero-valent iron by about 10%.

**Keywords** nanoscale zero-valent iron, surface water, hexavalent chromium, influential factors.