论 文

水中Cr(VI)在改性生物质吸附剂表面还原转化的电子供体

曹威*, 王镇乾, 敖涵婷, 苑宝玲, 周真明, 陈星欣

华侨大学土木工程学院, 厦门 361021

* E-mail: weicao@hqu.edu.cn

收稿日期: 2018-05-25; 接受日期: 2018-07-27; 网络版发表日期: 2018-09-28

国家自然科学基金项目(批准号: 51408235)、福建省自然科学基金项目(编号: 2016J01193, 2015J01209)、福建省高校产学研合作重大项目(编号: 2018Y4101)和泉州市高层次人才创新创业项目(编号: 2017Z025)资助

摘要 为揭示生物吸附过程中Cr(VI)的还原转化机理, 以改性玉米秸秆(corn stalk based anion exchanger, CS-AE)为模型吸附剂, 通过XPS、 ^{13}C -NMR和FT-IR等手段表征吸附Cr(VI)前后的材料表面组成和结构, 并结合对吸附溶液中总有机碳(TOC)、总氮(TN)、硝态氮(NO_3^- -N)等产物分析, 探讨Cr(VI)还原的电子供体及可能反应路径. 通过批吸附实验证实了CS-AE吸附去除Cr(VI)过程中存在Cr(VI)还原转化现象, 在实验条件下10%~35%被吸附Cr(VI)还原转化为Cr(III), 且大部分(> 65%)Cr(III)产物被固定在CS-AE表面. XPS表征中Cr $2\text{p}_{3/2}$ 谱图分析证明了Cr(III)的大量存在, 且N 1s、C 1s和O 1s谱图分析发现CS-AE与Cr(VI)反应后表面含氮物质特别是季铵基相对含量降低. ^{13}C -NMR和FT-IR表征也进一步地说明了吸附Cr(VI)后CS-AE表面季铵基减少, 羧基结构有所增加, 表明了季铵基是Cr(VI)还原转化的主要电子供体基团. 吸附反应后溶液中TOC、TN和 NO_3^- -N含量随Cr(VI)初始浓度增加而增加, 与Cr(III)生成量呈正相关关系, 可以确认CS-AE表面季铵基被Cr(VI)氧化, 主要反应路径为季铵基经过碳-氮键氧化断裂, 形成有机胺进入溶液, 且部分有机胺被Cr(VI)进一步氧化为硝酸盐.

关键词 改性玉米秸秆, 六价铬, 吸附, 还原转化, 电子供体

1 引言

铬(Cr)在电镀、冶金、染料、皮革等行业被应用广泛, 由此产生了大量的含铬工业废水. 通常, 水中Cr以六价铬(Cr(VI))和三价铬(Cr(III))两种价态为主, 其中Cr(VI)为含氧阴离子, 主要存在形式有 HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等, Cr的具体形态分布取决于浓度和pH条件^[1]. Cr(VI)在水中溶解度高、迁移性好, 具有强

氧化性, 会对人体皮肤、消化系统等产生强烈刺激作用, 有致癌、致突变的作用^[2]. Cr(III)作为金属阳离子, 溶解度较小, 可通过碱沉淀法去除, 而且据报道其毒性远小于Cr(VI)^[3].

水中Cr(VI)的主要去除方法有化学还原-沉淀法、吸附及离子交换法、膜分离法、电化学法、生物法等^[4,5]. 其中, 化学还原-沉淀法是最为广泛使用的传统技术, 缺点是会产生大量成分复杂的重金属污泥, 而且

引用格式: 曹威, 王镇乾, 敖涵婷, 等. 水中Cr(VI)在改性生物质吸附剂表面还原转化的电子供体. 中国科学: 技术科学, 2019, 49: 301–310
Cao W, Wang Z Q, Ao H T, et al. Investigation on electron donors for Cr(VI) reduction on surface of modified biomass adsorbent (in Chinese). Sci Sin Tech, 2019, 49: 301–310, doi: 10.1360/N092018-00162

出水Cr(VI)浓度难以满足日趋严格的控制标准(如电镀行业新建企业要求Cr(VI) < 0.2 mg/L, GB21900-2008)。吸附法,特别是基于生物质及其改性材料的生物吸附(biosorption)技术,具有成本低、速度快、出水质量高、选择好等优点,同时具有资源回收的潜力,近十几年来受到广泛关注,成为水中包括Cr(VI)在内的重金属污染物去除研究的热点之一^[6-8]。稻草、玉米秆等农业秸秆生物质富含纤维素,且年收获量巨大,经适当化学改性后,可提高其对阴离子污染物的吸附性能^[9-11]。研究表明将含氮基团,如氨基、季铵基等引入生物质的木质纤维结构中,可获得性能良好的Cr(VI)吸附剂^[12,13]。

在利用改性生物质材料吸附去除Cr(VI)过程中,研究者们发现部分Cr(VI)会还原转化为Cr(III)^[13,14],所以, Cr(VI)生物吸附去除机理不仅仅是吸附或离子交换,还存在形态上的还原转化。因此,揭示Cr(VI)还原转化途径就成为正确理解其去除过程机理的关键。影响Cr(VI)还原的因素中,一般认为溶液pH值和初始浓度条件影响作用显著^[15],主要是因为Cr(VI)/Cr(III)电对在酸性和高浓度时具有较高的电极电势。我们前期对Cr(VI)还原转化的动力学特性进行了研究,发现其初始速率较快,比较符合零级反应速率方程^[12]。然而,目前国内外对生物吸附过程中Cr(VI)还原转化机理的研究报道还较少,特别是Cr(VI)还原过程的电子供体尚不明确,还缺少专门的探讨。因而,本研究以季铵化改性玉米秸秆(CS-AE)为模型吸附剂,通过¹³C-NMR、XPS和FTIR等表征手段对吸附Cr(VI)前后的材料表面组成和结构的变化进行表征,结合对吸附溶液中有机碳(TOC)、硝态氮(NO₃⁻-N)和总氮(TN)等反应产物的分析,探讨并揭示了生物吸附过程中Cr(VI)还原转化的电子供体和可能反应途径。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

玉米秸秆原材料取自湖北鄖阳县农田,经过清洗、干燥、粉碎、过筛预处理后,取20~80目秸秆颗粒保存备用。秸秆改性过程中使用的化学药品,包括氢氧化钠,环氧氯丙烷,三甲胺,盐酸,乙醇等,均采购自上海国药化学试剂公司。Cr(VI)溶液由一定量的重铬酸钾溶解配制成母液,不同浓度的Cr(VI)吸附溶液

均由母液稀释得到。此外,解吸及分析测试中用到磷酸、硫酸等试剂。以上化学药品和试剂均为分析纯。

2.2 改性秸秆吸附剂的制备

改性秸秆吸附剂的制备参考我们前期研究提出的一种生物质基阴离子吸附剂的改性制备方法^[16]。具体步骤为:将50 g预处理后的玉米秸秆颗粒放入1 L 10% NaOH溶液中浸泡12 h;产物经过挤压脱水后与500 mL 环氧氯丙烷在玻璃反应釜中进行交联反应,控制温度在65℃,反应4 h,之后过滤回收多余环氧氯丙烷;缓慢加入500 mL三甲胺水溶液进行季铵化反应,在控制温度80℃反应6 h;反应结束后,依次用95%乙醇、0.1 mol/L盐酸和去离子水清洗产物若干次。最后,在60℃烘箱中干燥24 h,得到改性玉米秸秆吸附剂(CS-AE),保存备用。此外,根据前期研究结果可知^[16],CS-AE表面含有季铵基和羟基,其理想的化学结构简式如本研究图8中(S0)所示。

2.3 吸附实验

采用批吸附实验方法研究Cr(VI)吸附和还原情况。取0.1 g CS-AE与50 mL不同浓度Cr(VI)溶液在三角瓶中混合。初始Cr(VI)浓度分别为20, 40, 60, 80, 100, 120 mg/L,平行样个数为3,吸附过程不调节溶液pH。三角瓶封口后放入恒温摇床,控温298 K,转速150 r/min,吸附反应2 h。结束后,过滤分离CS-AE吸附剂与Cr(VI)吸附溶液,并测试溶液中Cr(VI)及其还原产物Cr(III)的浓度。此外,还原产物Cr(III)形成后可能结合在吸附材料表面,因此还需借助解吸方法测试固相吸附剂中的Cr(III)浓度。

Cr(VI)吸附量计算公式如式(1)所示,式中 q_e 为Cr(VI)平衡吸附量,mg/g; C_0 和 C_e 分别为Cr(VI)初始和吸附后的平衡浓度,mg/L; V 为吸附溶液体积,L; m 为CS-AE吸附剂投加质量,g。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Cr(VI)还原量(即Cr(III)生成量)的计算方法如式(2)所示,式中 R_e 为Cr(VI)还原量,mg/g; C_L 和 C_S 分别为液相和固相解吸Cr(III)浓度,mg/L; V_{De} 分别为解吸液体积,L; V 和 m 与公式(1)中含义相同。

$$R_e = \frac{C_L \cdot V + C_S \cdot V_{De}}{m} \quad (2)$$

2.4 材料表征

(1) XPS

采用X射线扫描微探针电子能谱, 即XPS(Quantum 2000, 美国Physical Electronics 公司)表征分析吸附材料表面元素组成及C、N、O和Cr的结合态. 实验参数: X-射线源为Al K α 辐射阳极靶; 分析腔室基础真空 5×10^{-10} torr; 分别使用150和50 eV通过能量获取XPS调查和元素轨道的高分辨图谱; 样品表面探测深度0.5~7.5 nm. 实验数据采用XPS Peak 4.0软件进行分峰拟合分析, 利用C 1s谱图284.6 eV校正基础数据.

(2) NMR

利用固态超导核磁共振碳谱, 即 ^{13}C -NMR (AVANCE AV 400, 瑞士Bruker 公司)获取吸附材料表面含碳基团的构成信息. 在频率为100 MHz、脉冲角度为90°、宽度3.4 μs 、延迟时间0.85 s条件下, 采用4 mm MAS BBO微探头, 扫描4070次, 记录化学位移在0~180 ppm之间的谱图.

(3) FT-IR

采用傅里叶变换红外光谱, 即FT-IR(NEXUS 670, 美国Nicolet公司)分析吸附材料表面的基团组成. 实验时, 将样品和优级纯干燥溴化钾按照约1:100比例混合研磨; 取少量混合物, 在10 MPa左右进行压片; 之后将薄片装入仪器进行检测, 记录400~4000 cm^{-1} 波数范围的红外图谱.

2.5 分析测试方法

(1) 固、液相Cr(VI)和Cr(III)含量测定

采用二苯碳酰二肼分光光度法(紫外-可见分光光度计, 上海普析公司)在420 nm处测定吸附液Cr(VI)的浓度. 利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES, Optima 7000 DV, 美国PE公司)测定溶液中总铬浓度, 而总铬与Cr(VI)之间的浓度差被认为是Cr(III)浓度^[17]. 特别地, 吸附剂表面即固相Cr(III)的测定先采用合适的解吸方法将Cr(III)和Cr(VI)转移到液相, 然后再按照上述方法进行测定. 解吸实验参照我们前期研究优化建立的一种Cr(VI)和Cr(III)同步快速解吸方法^[18], 具体操作条件为: 2 mol/L H_3PO_4 解吸剂, 体积约20 mL, 常温振荡接触约10 min, 总铬回收率大于95%.

(2) 溶液中硝酸盐氮(NO_3^- -N)、总氮(TN)、总有机碳(TOC)测定

吸附溶液中 NO_3^- -N的含量通过紫外分光光度法测定, 即分别在220和275 nm处测定吸光度, 以($A_{220} - 2A_{275}$)为校准吸光度测试标准曲线及样品溶液 NO_3^- -N浓度. 溶液中TN浓度测定时先采用过硫酸钾氧化, 之后方法同上. 溶液中TOC采用TOC自动测试仪(TOC-VCPN, 日本岛津公司)进行测定. 使用碳酸钠和总碳(TC)专用标液测试TOC标准曲线, 浓度范围0~100 mg/L.

3 结果与讨论

3.1 Cr(VI)吸附与还原现象

图1所示为不同初始浓度条件下Cr(VI)吸附量及其还原产物Cr(III)的变化. 当Cr(VI)初始浓度较低时, 吸附量随初始浓度快速增加; 当初始浓度达到100 mg/L以上时, 吸附量趋于稳定, 达到36.5 mg/g. 在吸附溶液以及解吸液中均检测到Cr(III)的存在(图1柱状所示), 说明Cr(VI)在CS-AE吸附过程中发生还原转化. 在其他改性生物质材料吸附Cr(VI)的研究中也同样观察到还原转化现象^[13,14]. 对比Cr(VI)吸附去除量和Cr(III)总量发现, 在实验条件下被CS-AE吸附的Cr(VI)只有小部分(10%~35%)被还原为Cr(III). 由Cr(III)在固-液相的分布可知, 生成的Cr(III)大部分(> 65%)被固定在CS-AE吸附剂上, 只有少量释放到溶液中. 这表明CS-AE表面存在可以结合Cr(III)阳离子的吸附位点, 可能是其原本所携带或被Cr(VI)氧化后出现的基团, 如羟基、羧基等被认为具有结合金属阳离子能力的基团.

图1 Cr(VI)在CS-AE吸附剂上的吸附与还原情况

从图1中还可观察到Cr(III)的生成量随Cr(VI)初始浓度增加而增多, 从约2.3增至5.5 mg/g. 根据水中Cr(VI)的主要存在形式, 其还原转化反应方程可简写成式(3)~(5). 从平衡移动原则可知, 增加初始浓度和 H^+ 浓度可以促进六价铬还原转化, 已有研究也曾报道过酸性条件确实有利于Cr(VI)还原^[19,20]. 电子供体是Cr(VI)还原转化为Cr(III)另一重要条件. 有研究认为羟基、氨基、羧基、羰基等都可以充当电子供体, 但是缺乏具体实验论证和系统讨论^[1,17]. 而本文则基于Cr(VI)/CS-AE吸附体系, 结合固相材料表征和液相产物分析对Cr(VI)还原的电子供体和可能反应路径进行识别讨论.

3.2 固相表征分析

(1) XPS

通过XPS全元素扫描谱图得到原玉米秸秆、吸附Cr(VI)前后的CS-AE表面元素的相对组成(表1). 除H元素外, 材料中均以C、O为主, 与秸秆生物质的木质纤维素材质特点相吻合. 原玉米秸秆经过季铵化改性之后, N含量显著提高, 说明化学改性将含氮基团引入到材料结构中; 同时Cl含量也大幅提高, 这是由CS-AE在制备过程中经过盐酸浸洗转型为Cl型阴离子交换吸附剂所引起的. CS-AE吸附Cr(VI)后, 表面组成中Cl含量降低, 并出现Cr元素, 这与Cr(VI)-Cl之间的离子交换过程有关. 我们前期研究已经证实了季铵化改性秸秆吸附去除Cr(VI)的主要方式就是离子交换作用^[12]. 同时发现吸附Cr(VI)后的CS-AE表面元素组成中O含量增加、N含量降低, 表明吸附剂与Cr(VI)发生了氧化还原反应, CS-AE表面含氮基团可能被氧化且从材料表面剥离进入溶液中. 吸附溶液中检测到大量Cr(III)存在也可证明这一氧化还原反应过程的发生.

图2(a)所示为吸附材料的Cr $2p_{3/2}$ 的XPS谱图分析. 很明显, CS及CS-AE由于不含Cr, 在整个Cr $2p$ 轨道结合能范围内没有特征峰出现. 吸附Cr(VI)后CS-AE的Cr $2p_{3/2}$ 的XPS谱图中出现明显的特征峰, 经拟合分峰处理在结合能577.1和579.2 eV处得到两个小峰, 根据

表1 吸附材料的XPS全元素扫描谱图分析结果

Adsorbents	Atom Fraction (%)				
	C	O	N	Cl	Cr
CS	79.1	17.5	3.2	0.2	—
CS-AE	76.5	16.4	6.2	0.9	—
Cr-laden CS-AE	70.8	22.8	5.5	0.2	0.7

文献报道它们分别归属于Cr(III)和Cr(VI)^[14,19]. 同时由峰面积可半定量地计算出Cr(III)和Cr(VI)的相对百分含量分别为74%和26%. 从表征角度可以确认Cr(VI)在吸附过程中与CS-AE吸附剂发生氧化还原反应, 部分转化为Cr(III). 应指出该XPS半定量结果中Cr(III)的百分含量远大于图1化学测试结果, 可能原因是Cr(VI)与吸附剂的氧化还原反应脱离水溶液体系后并未停止, 在干燥和待机测试过程中Cr(VI)还原仍在进行.

吸附材料N 1s的XPS谱图分析结果如图2(b)所示. N 1s在结合能399.1和402.0 eV附近处分别出现了胺基(-N(CH₂)₂-NH₂)和季铵基结构(-N(CH₃)₃⁺-NH₃⁺)的特征峰^[21,22]. 原玉米秸秆中含氮物质的特征峰基本出现在结合能399.1 eV处, 但改性后的CS-AE中却出现了大量季铵基结构的特征峰, 占比约70%, 说明通过改性大量季铵基被引入到秸秆木质纤维素中, 形成了阴离子交换吸附剂的结构基础. CS-AE与Cr(VI)反应后季铵基结构比例比吸附前略有下降约为65%, 这可能是由于其与Cr(VI)发生氧化还原反应被消耗. Xiao等人在研究苯乙烯系阴离子交换树脂与Cr(VI)反应时也发现了含氮物主要参与了Cr(VI)氧化还原反应^[23], 这与本研究结果一致. 前面元素组成变化已表明Cr(VI)氧化导致CS-AE吸附剂表面氮含量降低, N 1s的XPS表征结果进一步证实了氮含量降低的主要原因是季铵基结构的消耗. 因此, 季铵基结构应是Cr(VI)还原转化过程中的主要电子供体基团, 具体可能包括季铵基与材料主体之间C-N键的氧化断裂以及剥离进入溶液后含氮物质的进一步氧化.

吸附材料C 1s的XPS谱图分析如图2(c)所示. C 1s轨道的3个吸收峰, 分别出现在结合能284.6、286.5和288.1 eV处, 它们分别归属于C-C/C-H、C-OH/C-N/C-O-C和C=O/O-C-O^[14,21]. 与原玉米秆相比, CS-AE中C-OH/C-N/C-O-C结构相对百分含量增加, C=O/O-C-O有所降低, 结合季铵化改性过程可判断, 改性后羟基和C-N链接增加, 而含C=O的羧基或酮结构被破坏. CS-AE

图2 (网络版彩图)吸附材料XPS表征分析. (a) Cr $2p_{3/2}$ 谱图; (b) N 1s谱图; (c) C 1s谱图; (d) O 1s谱图

吸附Cr(VI)后, C-OH/C-N/C-O-C结构的百分含量降低, C=O/O-C-O略有增加, 这表明羟基和C-N键可能在Cr(VI)还原转化过程中被氧化消耗, 生成了一些醛、酮, 或甚至可能是羧酸. 图2(d)所示为吸附材料O 1s的XPS轨道拟合分析. O 1s轨道分别在结合能533.0和531.2 eV附近处出现C-O和C=O的特征峰^[24]. 原玉米秸秆改性为CS-AE吸附剂后, 其表面C-O和C=O的百分含量的变化并不明显. 而CS-AE吸附Cr(VI)后, C-O结

构百分含量明显下降, 而C=O结构百分含量显著增加, 这与C 1s轨道分析结果一致, 即部分C-O结构可能被氧化为醛或酮的结构. 因此, CS-AE表面结构中的羟基也会作为电子供体参与Cr(VI)还原转化反应.

(2) ^{13}C -NMR

图3所示为吸附材料的 ^{13}C -NMR表征图谱. 根据文献^[21,25,26], 化学位移在60~70 ppm之间的吸收峰为秸秆纤维素结构中6号位置的C6所产生; 70~80 ppm之

图3 吸附材料 ^{13}C -NMR谱图

间的信号峰是由2、3、5号位置的C2、C3、C5引起的; 80~90 ppm之间的吸收带与4号位置的C4有关, 而98~110 ppm之间的信号峰由1号位的C1产生。对比发现CS-AE纤维素骨架(C1到C6)没有发生大的变化, 而在55.6 ppm处新增了尖锐的强信号峰, 这是改性后与季铵盐结构相连接的碳(C-N(CH₃)₃)所产生的吸收峰^[21,27]。吸附Cr(VI)之后的CS-AE中季铵基结构吸收峰的位置保持不变, 但强度明显变弱, 说明季铵基结构在吸附Cr(VI)过程中可能因为参与Cr(VI)还原反应而被氧化消耗。这与XPS表征中表面含氮组分降低及XPS的N 1s轨道分析中季铵基结构百分含量降低的结果相一致, 进一步的表明了CS-AE表面含氮物质特别是季铵基结构是Cr(VI)还原转化的重要电子供体基团。

(3) FT-IR

图4所示为吸附材料的FT-IR谱图。根据文献^[24,28], 原玉米秸秆(CS)的红外图谱表现出明显的天然纤维素特征, 如3380 cm⁻¹附近的宽吸收带是由-OH伸缩振动引起的; 2890和2940 cm⁻¹附近的双吸收峰是由甲基亚甲基中C-H伸缩振动引起的; 1730~1604 cm⁻¹处吸收峰是由C=O对称和反对称伸缩振动造成的; 1370 cm⁻¹处的尖峰与C-H弯曲振动有关; 1246和1060 cm⁻¹处吸收峰是C-O及C-O-C伸缩振动引起的; 669 cm⁻¹处吸收峰与醛基(COH)结构振动有关。CS-AE红外图谱的总体轮廓与CS接近, 羟基、甲基亚甲基、醛及糖苷键等吸收峰依然存在。特殊的是在1460 cm⁻¹处出现了尖锐的吸收峰, 其与季铵基结构骨架的振动

图4 吸附材料FT-IR谱图

有关; 且在1120 cm⁻¹处出现了C-N伸缩振动的吸收峰, 再次证明了季铵基结构在改性过程中成功的被引入。CS-AE与Cr(VI)吸附反应之后的红外图谱中纤维素骨架和季铵基结构特征吸收峰仍然存在, 但出现了以下新的变化: 在771 cm⁻¹处出现新的Cr-O的特征吸收峰^[29], 这说明CS-AE表面存在铬酸盐或铬氧化物; 羟基O-H伸缩振动引起的特征峰向高波数移动(3290→3380 cm⁻¹)以及在925 cm⁻¹处出现新吸收峰, 这可能分别是由羧基中的O-H伸缩振动和面外弯曲振动所引起。据此推测在吸附过程中改性秸秆表面结构成分被Cr(VI)氧化而生成了羧基, 这与XPS表征分析结果基本一致。此外, 吸附实验已证实Cr(VI)还原生成的Cr(III)大部分与CS-AE结合, 并未释放到溶液中, 推测Cr(III)可能与羧基就近结合形成了羧酸盐。

3.3 液相TN、NO₃⁻-N和TOC分析

在CS-AE吸附Cr(VI)后的吸附溶液中检测到含氮(TN和NO₃⁻-N)和含碳(TOC)物质显著增加。图5所示为不同Cr(VI)初始浓度条件下吸附溶液中TN和NO₃⁻-N含量, 可见两者均随着Cr(VI)初始浓度增大而上升。含氮物质形成的原因可能是CS-AE吸附剂表面含氮基团参与了Cr(VI)还原转化反应, 作为电子供体被氧化后释放到吸附溶液中。而且, NO₃⁻-N含量几乎占据TN量的一半, 这说明部分含氮基团从CS-AE表面剥离进入吸附溶液后, 被Cr(VI)进一步氧化生成了硝酸盐, 其余

图 5 (网络版彩图)不同初始Cr(VI)浓度条件下吸附溶液中TN和 NO_3^- -N浓度

图 6 不同初始Cr(VI)浓度条件下吸附溶液中TOC浓度

可能有有机胺形式存在. 类似地, 也有文献报道阴离子交换树脂在氧化过程中, 功能基团季铵基的主要氧化产物包括有机胺和硝酸盐^[15,23]. 图6所示为不同Cr(VI)初始浓度下吸附溶液中TOC含量, 由图可知TOC含量也是随着Cr(VI)初始浓度增加而上升. 可能原因是CS-AE表面季铵基结构与吸附剂主体结构之间碳-氮键断裂后, 形成有机胺类产物, 不仅增加了溶液中TN浓度, 也提高了TOC浓度.

此外, 为了考察吸附溶液中多种反应产物TOC、TN、 NO_3^- -N与Cr(VI)还原产物Cr(III)的相关性, 以各物质浓度为变量, 在SPASS软件中采用主成分分析法得到相关系数矩阵(表2)及主成分载荷图(图7). 表2中第1列(行)相关系数 R 都接近1, 而且显著性检验 P 值均小于0.05, 可以认为TOC、TN、 NO_3^- -N与Cr(III)之间具有明显的正相关性. 从主成分载荷图中发现4种反应产物变量在2个主成分上的投影均分布在图7右上部, 特别是Cr(III)、 NO_3^- -N和TOC之间紧密聚集在一

图 7 四种反应产物浓度变量的主成分分析载荷图(提取2个主成分, 总方差解释率95.2%)

处, 更直观地表明了它们之间具有相关性. 这一结果说明含氮和含碳物质的出现, 特别是 NO_3^- -N和TOC, 可能就是Cr(VI)与CS-AE表面含氮基团发生氧化还原反应的结果. 实验中还发现CS-AE吸附剂在纯水中(即空白样品)也会溶出少量的有机物, 这部分溶出性有机

表 2 反应产物Cr(III)、TOC、TN和 NO_3^- -N物质浓度的相关系数矩阵

		Cr(III)	TOC	TN	NO_3^- -N
Correlation (R)	Cr(III)	1.000	0.903	0.830	0.921
	TOC	0.903	1.000	0.792	0.884
	TN	0.830	0.792	1.000	0.813
	NO_3^- -N	0.921	0.884	0.813	1.000
Significance (P)	Cr(III)		0.018	0.041	0.013
	TOC	0.018		0.055	0.023
	TN	0.041	0.055		0.047
	NO_3^- -N	0.013	0.023	0.047	

物(DOM)同样可作为电子供体与Cr(VI)发生反应, 促进Cr(III)的生成^[13].

3.4 电子转移反应路径推测

结合前文固相吸附剂表征和液相化学分析结果, 分析Cr(VI)在改性秸秆吸附剂CS-AE表面发生还原转化的可能电子转移路径, 如图8所示. 其中, S(0)代表以纤维素为基础的CS-AE吸附剂的理想结构式简写, 携带有羟基和季铵基. 季铵基在水中带正电荷结合一个Cl⁻构成阴离子交换吸附的结构基础. 在水溶液中, Cr(VI)被交换吸附到CS-AE表面后, 可与邻近季铵基发生氧化还原反应, 导致季铵基与主体结构之间C-N键断裂, 形成产物三甲胺(L1)释放到液相, 固相端碳原子加氧形成酮结构(S1)或进一步氧化成羧基(S2). 邻位C上的-OH也有可能被氧化形成酮结构产物(S3). 释放到溶液中的三甲胺在Cr(VI)的氧化作用下, 可能转化为甲酸(L2)和硝酸根(L3), 而甲酸可以进一步氧化为碳酸, 以二氧化碳形式逸出. 参考氧化数的概念, C和N氧化过程中可能贡献的电子数目及转移路径如图8中虚线所示. 季铵基中N氧化数为-4, 失去1个电子形成三甲胺, 三甲胺进一步转化为硝酸盐时N氧化数增大到+5, 总计一个季铵基中N的氧化过程可转移出9个电子. 与季铵基相连的端位C氧化数为-1, 失去2个电子转化酮结构, 进一步氧化后生成羧基时C氧化数为+3, 总计一个端位C氧化可提供5个电子. 而生成的三甲胺含有3个甲基, 其中C的氧化数为-2, 甲基被氧化为甲酸时C氧化数增加到+2, 甲酸进一步氧化为碳酸时C氧化数为+4, 总计3个甲基的氧化可转移出18个电子. 综合起来, CS-AE表面一个季铵基的彻底氧化理论上可为Cr(VI)还原贡献出32个电子. 可以说, Cr(VI)还原为Cr(III)所需要的电子来源主要就是季铵基关联的C和N的氧化过程. 此外, 邻位C-OH中C氧化数为0, 若被氧化为C=O, 氧化数增大至+2, 可转移出2个电子, 即邻位羟基的氧化也可作为Cr(VI)还原提供少量电子.

图8 (网络版彩图)Cr(VI)在CS-AE表面还原转化的可能电子转移路径(C、N上标记数字为氧化数)

4 结论

改性玉米秸秆CS-AE吸附去除Cr(VI)过程中存在Cr(VI)还原转化现象. 研究表明, 在实验条件下10%~35%被吸附的Cr(VI)还原转化成Cr(III), 且大部分Cr(III) (> 65%)产物被固定在CS-AE表面. 利用Cr 2p_{3/2}轨道的XPS表征证实Cr(III)在CS-AE上大量存在, 而且通过N 1s、C 1s和O 1s轨道的XPS分析以及¹³C-NMR和FT-IR图谱分析可知, CS-AE与Cr(VI)反应后表面含氮物质明显减少, 特别是季铵基相对含量降低, C-O/C-N连接减少, 而C=O结构增加, 暗示季铵基和羟基可能作为电子供体被Cr(VI)氧化. 溶液反应产物测试结果表明CS-AE与Cr(VI)反应后, 吸附溶液出现TOC、TN和NO₃⁻-N, 且含量随Cr(VI)初始浓度的增加而逐步增加, 与Cr(III)生成量呈正相关关系, 进一步证实含氮基团季铵基的氧化过程为Cr(VI)提供电子, 氧化产物包括有机胺和硝酸盐. 通过对Cr(VI)还原转化的电子供体及可能反应路径的探讨, 深化了对Cr(VI)生物吸附去除机理的认识, 为合成新型Cr(VI)去除功能材料提供启示.

参考文献

- 1 Barrera-Díaz C E, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J Hazard Mater*, 2012, 222: 1-12
- 2 Zhitkovich A. Importance of chromium-DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium(VI). *Chem Res Toxicol*, 2005, 18: 3-11
- 3 Katz S A, Salem H. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *J Appl Toxicol*, 1993, 13: 217-224

- 4 肖轲, 徐夫元, 降林华, 等. 含Cr(VI)废水处理研究进展. 北京师范大学学报(自然科学版), 2016, 52: 76–82
- 5 张朝升, 谭秋苟, 张可方, 等. 活性炭对六价铬的吸附研究. 广州大学学报(自然科学版), 2013, 12: 82–85
- 6 Park D, Lim S R, Yun Y S, et al. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresource Tech*, 2008, 99: 8810–8818
- 7 Ye J, Yin H, Mai B, et al. Biosorption of chromium from aqueous solution and electroplating wastewater using mixture of *Candida lipolytica* and dewatered sewage sludge. *Bioresource Tech*, 2010, 101: 3893–3902
- 8 Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. Chromium removal from aqueous system and industrial wastewater by agricultural wastes. *Bioremediation J*, 2013, 17: 30–39
- 9 Gao B Y, Xu X, Wang Y, et al. Preparation and characteristics of quaternary amino anion exchanger from wheat residue. *J Hazard Mater*, 2009, 165: 461–468
- 10 Orlando U S, Baes A U, Nishijima W, et al. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. *Bioresource Technol*, 2002, 83: 195–198
- 11 高悦, 许醒, 高宝玉, 等. 生物质阴离子树脂的合成、表征及吸附性能. 化工学报, 2012, 63: 301–306
- 12 Cao W, Wang Z, Ao H, et al. Removal of Cr(VI) by corn stalk based anion exchanger: The extent and rate of Cr(VI) reduction as side reaction. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2018, 539: 424–432
- 13 Yao X, Deng S, Wu R, et al. Highly efficient removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater using aminated wheat straw. *RSC Adv*, 2016, 6: 8797–8805
- 14 Park D, Yun Y S, Park J M. XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 317: 54–61
- 15 Xiao K, Xu F, Jiang L, et al. Resin oxidization phenomenon and its influence factor during chromium(VI) removal from wastewater using gel-type anion exchangers. *Chem Eng J*, 2016, 283: 1349–1356
- 16 Cao W, Dang Z, Yi X Y, et al. Removal of chromium (VI) from electroplating wastewater using an anion exchanger derived from rice straw. *Environ Technol*, 2013, 34: 7–14
- 17 Miretzky P, Cirelli A F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J Hazard Mater*, 2010, 180: 1–19
- 18 王镇乾, 曹威, 刘淑坡. Cr(VI)和Cr(III)在改性秸秆吸附剂上的同步快速解吸方法及应用. 农业环境科学学报, 2017, 36: 1218–1224
- 19 Deng S, Ting Y P. Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: Sorption capacity and uptake mechanisms. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 8490–8496
- 20 Cao W, Dang Z, Lu G N. Kinetics and mechanism of Cr(VI) sorption from aqueous solution on a modified lignocellulosic material. *Environ Eng Sci*, 2013, 30: 672–680
- 21 Cao W, Wang Z, Zeng Q, et al. ^{13}C NMR and XPS characterization of anion adsorbent with quaternary ammonium groups prepared from rice straw, corn stalk and sugarcane bagasse. *Appl Surf Sci*, 2016, 389: 404–410
- 22 Zafar A, Schjødth-Thomsen J, Sodhi R, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry characterization of aging effects on the mineral fibers treated with aminopropylsilane and quaternary ammonium compounds. *Surf Interface Anal*, 2012, 44: 811–818
- 23 Xiao K, Xu F, Jiang L, et al. The oxidative degradation of polystyrene resins on the removal of Cr(VI) from wastewater by anion exchange. *Chemosphere*, 2016, 156: 326–333
- 24 Peng Y, Liu R, Cao J. Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering. *Appl Surf Sci*, 2015, 332: 253–259
- 25 Zhao H, Kwak J H, Zhang Z C, et al. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polym*, 2007, 68: 235–241
- 26 Habets S, de Wild P J, Huijgen W J J, et al. The influence of thermochemical treatments on the lignocellulosic structure of wheat straw as studied by natural abundance ^{13}C NMR. *Bioresource Tech*, 2013, 146: 585–590
- 27 Sun L, Du Y, Fan L, et al. Preparation, characterization and antimicrobial activity of quaternized carboxymethyl chitosan and application as pulp-cap. *Polymer*, 2006, 47: 1796–1804
- 28 Liu C F, Xu F, Sun J X, et al. Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*). *Carbohydrate Res*, 2006, 341: 2677–2687

- 29 Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, et al. Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic polymer adsorbents for removal of chromium(VI) ions. *J Mater Sci*, 2010, 45: 5291–5301

Investigation on electron donors for Cr(VI) reduction on surface of modified biomass adsorbent

CAO Wei, WANG ZhenQian, AO HanTing, YUAN BaoLing, ZHOU ZhenMing & CHEN XingXin

College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

In this work, modified corn stalk (CS-AE) was used as model adsorbent to study the electron donor groups involved in Cr(VI) reduction to Cr(III) during adsorption process in aqueous solution. Batch adsorption experiments showed the formation of Cr(III) both in liquid solution and solid adsorbent. Approximately 10%–35% adsorbed Cr(VI) was reduced to Cr(III), and most (> 65%) of formed Cr(III) was bound to CS-AE. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) and Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) were employed to characterize surface element composition and functional groups of CS-AE. XPS characterization showed that N content in CS-AE surface decreased after reaction with Cr(VI) as well as the relative content of quaternary ammonium groups, indicating quaternary ammonium group was oxidized by Cr(VI) as electron donors. ¹³C-NMR and FT-IR also found that the decrease of quaternary ammonium groups and a little increase of carboxylic groups. Determination results of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and nitrate (NO₃⁻-N) in adsorption solution suggested that TN, NO₃⁻-N, TOC content increased with initial Cr(VI) concentration and exhibited positive correlations with the production of Cr(III) (P<0.05). This implied the possible oxidation pathways of quaternary ammonium by Cr (VI) included the break of C-N linkage between quaternary ammonium and CS-AE structure followed by the formation of organic amine which was subsequently oxidized to nitrate in solution.

modified corn stalk, Cr(VI), adsorption, reduction transformation, electron donors

doi: [10.1360/N092018-00162](https://doi.org/10.1360/N092018-00162)