# 修复硝基苯污染底泥的活性覆盖材料筛选

徐晓阳<sup>1</sup> 高冠道<sup>1</sup> 张子种<sup>1</sup> 孙红文<sup>№</sup> 王圣瑞<sup>2</sup> 颜昌宙<sup>2</sup> 金相灿<sup>2</sup>

2 中国环境科学研究院湖泊研究中心、北京、100012)

摘 要 针对硝基苯污染底泥修复的活性覆盖技术,筛选了适合阻断底泥中硝基苯释放的还原剂和吸附剂. 采用的零价铁可迅速将难生物降解的硝基苯还原为苯胺,提高其生物可降解性,有利于将污染物彻底去除. 零价铁对硝基苯的还原反应速率随着零价铁剂量的提高而提高,反应速率常数 ≥0.001 min<sup>-1</sup>.吸附试验结 果表明,在煤渣、活性炭、焦炭以及硅藻土几种常见的吸附剂中,活性炭具有最佳的吸附能力,但是其价 格昂贵,不适于大规模应用.而廉价易得的煤渣对硝基苯及其降解产物苯胺具有良好的吸附性能,对硝基 苯和苯胺的最大理论吸附量达到 924.9 mg<sup>•</sup> kg<sup>-1</sup>和 1692.2 mg<sup>•</sup> kg<sup>-1</sup>.因此提出以煤渣为吸附基质,并添加 一定比例零价铁的复合活性覆盖材料,为硝基苯污染底泥修复提供一种新的方向和基本参数. 关键词 底泥污染修复,硝基苯,零价铁,还原,煤渣,吸附.

底泥是水环境中污染物的汇,很多污染物都易从水体向底泥中积累.在切断外源后,底泥中污染物往往会重新向水体释放,成为污染物的"内源"<sup>[1]</sup>.因此,对污染底泥的修复成为环境科学研究的一个前沿方向.污染底泥的修复方法分为原位修复和异位修复,异位修复技术主要有挖掘填埋技术, 具有成本高,容易引起二次污染等问题<sup>[2]3]</sup>,不适用于大范围污染的修复.因此,原位修复技术在近年得到重视.原位修复技术主要有:原位覆盖、原位固定化、原位化学处理、原位生物处理等<sup>[4]</sup>.其 中原位覆盖技术是一项极具应用前景的污染底泥原位修复技术<sup>[5]</sup>,它可以有效阻止污染底泥向上覆水 释放污染物,从而切断污染底泥这个水体污染的内源.目前的研究集中在针对不同性质的目标污染 物,筛选特定活性覆盖材料,以提高修复效率并降低修复成本.

硝基苯广泛地应用于医药、农药、染料、橡胶、香料等行业,因为硝基的强吸电子能力从而使得 硝基苯具有极高的稳定性,硝基苯很难被生物直接降解<sup>161</sup>.因此对于硝基苯污染底泥的原位修复,一 方面要阻止其由底泥向上层水释放,同时还应该提高其生物可降解性,以彻底清除硝基苯污染.

近几年,零价铁对有机和无机污染物的还原作用被广泛研究,零价铁作为可渗透反应格栅中的活性成分被应用于污染地下水和土壤的修复工程中<sup>[7, 8]</sup>.研究表明,零价铁能有效地将硝基苯还原为苯 胺<sup>[9]</sup>,而苯胺具有比其前体物质硝基苯更好的生物可降解性.另外,在原位覆盖层中经常加入粘土, 含碳类物质以及农作物副产物等吸附剂<sup>[10-12]</sup>,不仅能有效吸附污染物,同时能为生物和非生物过程 提供反应界面<sup>[11, 12]</sup>.因此,原位覆盖层中吸附剂的选择是十分重要的.

本文研究了零价铁对硝基苯的还原特性,并研究了几种常见的吸附材料对硝基苯及其降解产物的 吸附性能,以期为硝基苯污染底泥的原位修复提供一个新的技术和基础数据.

### 1 材料与方法

1.1 实验方法

零价铁还原试验: 取一定量 (10 mg 40 mg 100 mg)的铁粉放入 25 m l初始浓度为 1754 µg• 〔<sup>1</sup> 的硝基苯水溶液中, 将反应器置于恒温 20 ℃、并以 180 r• m m<sup>-1</sup>转动的振荡器中 . 每隔一定时间间 隔取样, 共试验 72 h. 本实验中所用去离子水均经 N<sub>2</sub> 吹扫 1 h去除 O<sub>2</sub>.

吸附试验:吸附动力学实验在 250 m l玻璃三角瓶中进行,分别取 0.1 g吸附剂 (煤渣、焦炭、活

<sup>2008</sup>年11月19日收稿.

<sup>\*</sup> 通讯联系人: sunhongver@ nankaiedu.cn © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性炭、硅藻土),加入 100 m l初始浓度为 1754 g• 「<sup>1</sup>的硝基苯水溶液中,水溶液中含有 0.1 mmol• 「<sup>1</sup> CaCl 提供一定离子强度,5 mmol• 「<sup>1</sup>的 NaN<sub>3</sub>作为微生物活动抑制剂.吸附反应器置于恒温 20 °C、转速为 180 r• m in<sup>-1</sup>的振荡器中.每隔一定时间间隔取样测定,至水溶液中污染物浓度恒定为止.设置一系列污染物浓度,分别为 1×,3×,6×,10×,30×,50×,80×,100×17.54µg• 「<sup>1</sup>(国家 地表水环境标准为 17 µg• 「<sup>1</sup>),其它条件同上,使吸附达平衡,测定吸附等温线.每个试验做两个 平行样,同时作不含吸附剂的空白对照试验.吸附试验结束后,吸附剂对目标物质的吸附量根据吸附 试验前后水相中浓度的前后差异计算得出<sup>[13]</sup>.

#### 1.2 分析和表征方法

采用液相色谱法 (Waters2487, 美国)测定目标污染物.硝基苯的分析方法为,分离柱: 4.6mm× 150mm Water C18柱; 流动相: 甲醇:水 (V/V) = 70:30, 流速为 1.0 ml• min<sup>-1</sup>; 紫外检测器波长 为 270 m.苯胺的分析方法为, 流动相: 甲醇:水 (VN) = 65:35, 流速为 0.8 ml• min<sup>-1</sup>; 紫外检 测波长为 285 nm.吸附剂的有机质含量采用重铬酸钾容量法.煤渣的化学组成采用 X 射线荧光 (PW 1404X, 荷兰菲利浦公司)进行分析; 煤渣的形貌由扫描电镜观测 (Shim adat SS-550, 日本),并用离子 色谱 (DX-120, Dionex Corporation,美国)测定煤渣浸出液中氟元素含量 (固水比: 1:20 (W/W),浸泡 40 d),用 CP(IR B ER /S, Them o Electric Corporation,美国)测定浸出液中阳离子含量.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 零价铁还原硝基苯试验

铁粉还原硝基苯反应符合一级动力学 · 拟合得到在 10, 40, 100 mg铁的投加剂量下, 一级反应 动力学常数 (k)为 0.98×10<sup>-3</sup>m in<sup>-1</sup>, 3.40×<sup>-3</sup>m in<sup>-1</sup>和 4.17×10<sup>-3</sup> m in<sup>-1</sup>.3种铁粉用量下, 硝基苯经 过 72 h的还原降解后, 浓度均从原始的 1754 µg•  $\Gamma^{-1}$ 降到 2 µg•  $\Gamma^{-1}$ 以下, 铁粉用量的增加能够加快 硝基苯的还原, 但是还原速度与铁粉的增加量并不成比例, 特别是铁粉投加量从 40 mg增加到 100 mg 时, *k*增加很小 · 说明在本试验条件下, 零价铁的投加量不是反应速率的限制性因素 · 体系中硝基苯 的总量约为 0.044 mg 根据 Agrawal和 Tranyek提出的 Fe0还原硝基苯的反应机理<sup>[9]</sup>: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>+ 3Fe +  $6H^{+\rightarrow}$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>+ 3F e<sup>2+</sup> + 2H<sub>2</sub>O, 我们可以计算出还原体系中的硝基苯需加入零价铁 0.132 mg 在 反应体系中的零价铁是远远过量的 · 实际应用中, 因为水体中的溶解氧等因素会影响零价铁的还原作 用, 须根据底泥中硝基苯浓度以及水体的实际情况和修复的周期来调整铁粉的用量. 2.2 4种材料对硝基苯的吸附行为

活性炭、煤渣、硅藻土和焦炭 4种吸附剂的有机碳含量和比表面积的数据列在表 1中. 硝基苯在 4种吸附材料上的吸附动力学见图 1. 活性炭对硝基苯有极强的吸附能力, 在试验条件下, 约 2 h即达 到平衡. 高达 1754  $\mu_{g^{\bullet}}$   $\Gamma^{1}$ (为国家地表水环境质量标准的 103倍)的硝基苯经过活性炭吸附 150 m in 即可降低到 4  $\mu_{g^{\bullet}}$   $\Gamma^{1}$ 以下, 远低于国家标准的 17  $\mu_{g^{\bullet}}$   $\Gamma^{1}$ ; 煤渣和焦炭对硝基苯也具有较强的吸附 能力, 但吸附平衡时间略长 (12 h), 煤渣的吸附速率大于焦炭的吸附速率,吸附达平衡时,煤渣可以 使 83% 的硝基苯从水相中去除; 而硅藻土几乎对硝基苯无吸附作用.

		Table 1 Pr	operties of the sort	pents		
材料	活性炭	焦炭	硅藻土	煤渣原样	煤渣 200℃	煤渣 400℃
	100	100	0. 88	39. 12	24. 35	12. 24
比表面积 /m <sup>2</sup> • g <sup>-1</sup>	500 1500	10-20	20-50	55. 59	_	—

表 1 几种吸附材料的基本性质

注:为了研究煤渣中有机碳在吸附中的作用,对煤渣在 200°C和 400°C条件下加热去除部分有机碳,并进一步研究其吸附行为的变化.

图 2中给出了硝基苯在活性炭、煤渣、焦炭和硅藻土上的吸附等温线(20℃). 从图 2可以看出,活 性炭对硝基苯的吸附能力最强,在所研究的浓度范围呈线性吸附,这与其它研究结果一致<sup>[14]</sup>. 活性炭具 有很大的比表面积,普通活性炭比表面积为 500—1500 m<sup>2</sup> • g<sup>-1</sup>,孔体积为 0.1—0.8 cm<sup>3</sup> • g<sup>-1[15,16]</sup>. © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net









从图 1和图 2中还可以看到煤渣对硝基苯的吸附能力也很强,超过了焦炭.这是由于煤渣本身具 有较大比表面积和大量的微孔.煤的主要成分为碳和无机矿物,碳在燃烧过程中大部分被去除,而无 机矿物骨架因为不可燃而得以保留.燃烧后,碳原来所占据的位置则留下很多孔隙,另外燃烧中产生 的气体在高温条件下穿过一些流态组分,使得煤渣具有疏松多孔的特性<sup>[17]</sup>.另外,燃烧后仍然有丰 富的有机碳 (39.12%)残留在煤渣中,并与煤渣中的无机矿物表面结合形成附加的有机相,该有机相 对污染物具有很强的吸附能力.

为了研究有机碳在污染物吸附中的作用,我们采用煅烧的方式逐步去除煤渣中的部分有机质,进 一步研究了硝基苯在煅烧后的煤渣上吸附行为的变化(图 3).结果表明,随着煤渣中有机质含量的下 降,污染物在煤渣上的吸附显著下降,这证实了有机质是控制污染物在煤渣上吸附的主要组分.



图 3 硝基苯在不同有机质含量的煤渣上的吸附行为

Fig. 3 Nitrobenzene sorption on cinderwith different organicmatter contents

图 4给出了煤渣表面和内部的扫描电镜图,可以看到残留的有机碳附着在矿物表面(左图),这 些有机碳具有疏松多孔的微观结构(右图).煤渣具有疏松多孔的结构特性以及较高的有机质含量,因 而对有机物有很强的吸附能力,已经被应用于废水处理及其它领域<sup>[17-19]</sup>.

焦炭对硝基苯的吸附能力要小于煤渣和活性炭,而大于硅藻土.这是因为试验中所用的焦炭结构 致密,导致硝基苯很难通过扩散进入到焦炭内部的吸附点位,因此达到吸附平衡需要更长的时间,同 时对硝基苯的吸附能力也较煤渣低.硅藻土对硝基苯的吸附能力最弱,硅藻土虽然具有比表面积大、 孔隙率高的特点,但是硅藻土的主要成分是矿物质<sup>[20]</sup>.这些无机矿物的表面极易形成一层水膜,从 而在空间上阻止硝基苯向硅藻土的扩散.同时,无机矿物往往含有大量的氧原子,而硝基苯本身更倾 向于作为氢键受体,这也不利于吸附物与吸附剂之间的强作用力.另外,硅藻土中有机质的含量很低 (0.8%),有机质的吸附能力不能发挥<sup>[13]</sup>.



图 4 煤渣微结构扫描电镜图 (左图为煤渣表面形态,右图为煤渣内部结构) Fig. 4 SEM in ages of the cinderm icrostructure (left surface morphology, right inner structure)

煤渣对于硝基苯有很好的吸附能力,而且煤渣具有价格低、容易得到的优点,属于废物利用,因此可作为现场修复的工程应用.为了确认在环境现场施用煤渣,不会带来生态风险,我们采用 X 荧光 对煤渣的化学组成进行了分析 (表 2),煤渣的主要元素是氧、其次为钙、磷、铁、铝和硅,没有检出 含有对环境有巨大危害的汞、铅及镉等重金属.煤渣的浸出实验结果表明,浸出液只检出氟离子和 硒,均低于地表水环境质量标准基本项目标准 I 类限值 (E 1.0 mg• [<sup>1</sup>; Se 0.01 mg• [<sup>1</sup>).因此 将煤渣用于污染底泥的修复不会带来二次污染.

表 2 煤渣元素组成的 X 荧光光谱分析

1 ab le 2	The elements composition of cinder analyzed by X-ray fluorescence spectral	

元素	0	N a	Мg	A 1	M n	Р	C a	S i	Fe
相对含量 /%	93.17	0.10	0.11	0. 83	0.03	1.46	1.90	0.90	1. 48

#### 2.3 煤渣对硝基苯和苯胺的吸附行为

硝基苯可以通过化学的或者生物的作用还原为苯胺,特别是在活性复合覆盖技术中加入了还原剂 零价铁,可以很快地将硝基苯还原为苯胺,因此进一步考察了煤渣对硝基苯和苯胺的吸附性能(图 5, 6),吸附等温线用 Langnuir型和 Freundlich型等温式拟合(表 3).从图 5可以看出煤渣对硝基苯和苯 胺的吸附速率都很快,苯胺吸附平衡时间为 24 h,硝基苯吸附平衡时间为 12 h.在初始阶段,吸附反 应进行得很快,在 12 h就能使水中的污染物浓度降到很低.因此,用煤渣作为覆盖层的复合材料, 可以有效阻止底泥释放的硝基苯以及硝基苯降解产物苯胺向水体释放.



从图 6及表 3可以看出煤渣对于苯胺和硝基苯都具有很强的吸附能力,这是由于在低浓度时强吸 附点位未饱和.在低浓度时吸附作用主要由特殊作用点位决定,苯胺可以与煤渣裸露的矿物表面以 Lew is酸碱作用结合,因此在低浓度范围,煤渣对苯胺的吸附能力大于硝基苯.而在高浓度范围,煤

28卷

渣对硝基苯的吸附能力大于苯胺(数据未给出),这是因为在高浓度范围吸附的特殊作用位点已饱和, 这时吸附作用主要由污染物从水相向煤渣的分配作用决定,硝基苯的疏水性大于苯胺,因此更有利于 向煤渣的分配作用.在实际污染场址修复过程中,污染物浓度一般在本试验的低浓度范围内,这时将 硝基苯还原为苯胺有利于煤渣对污染物的吸附<sup>[21]</sup>.

表:	3	煤渣对硝基苯和苯胺吸附等温线拟合
----	---	------------------

Table 3 Sorption isotherms for nitrobenzene and aniline on cinder fitted by Langmu ir and Freundlich equations

化合物		Langnuir方程		Freundlich方程			
	$Q_{\rm m}$ /mg• kg <sup>-1</sup>	$K_{\rm L}$	$R^2$	K <sub>F</sub>	n	$R^2$	
硝基苯	924 9 ±72. 0	0. 043±0. 010	0. 99	72. 3±19.0	$0.53 \pm 0.05$	0. 98	
苯胺	1692. 2 ±94. 6	0. 140±0. 034	0. 98	493.7±92.8	0.24±0.04	0. 95	

#### 2.4 煤渣与零价铁的复合作用探讨

Oh<sup>[22]</sup>等人报道了铸铁屑中含有的石墨对零价铁还原硝基苯类、硝酸酯类、亚硝酸类以及杂环三 硝基苯甲硝胺的作用,石墨可以作为反应进行的介质并为反应的进行提供场所.从这些研究结果中可 以推测,煤渣具有对硝基苯的强吸附能力,可以为零价铁还原硝基苯提供反应场所.同时,含有无机 金属元素成分的煤渣也具有一定的电子以及原子态氢类活性物质的传递能力(尚待进一步实验研究).

因此,在复合覆盖层中煤渣对于零价铁还原硝基苯的作用主要有以下几个方面: (1)煤渣所具有 的巨大的表面积为污染物的还原提供反应场所; (2)煤渣中含有的无机组分,如铝、钙、铁可以作为 电子及其它一些反应活性物质如原子态氢的传递介质; (3)煤渣能够吸附硝基苯以及其还原产物苯胺 防止其释放进入覆盖层上层水体.

### 3 结论

零价铁能快速还原从底泥中释放出的硝基苯,使其转化为易被生物降解利用的苯胺;廉价易得的 煤渣对硝基苯和苯胺都具有很强的吸附能力.因此,本文提出利用煤渣和零价铁组成复合活性覆盖材 料,用于修复硝基苯污染底泥,这一技术同样适用于其它可还原化学品污染的修复.

#### 参考文献

- [1] 金相灿,中国湖泊环境.北京:海洋出版社,1995,150-197
- [2] F<sup>L</sup>stnerU, Apitz SE, Sediment R en ediation U.S. Focus on Capping and M on itored Natural Recovery. Fourth International Battelle Conference on Remediation of Contem inated Sediments. J. Soil Sed., 2007, 7 (6): 351-358
- [3] Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF, Ren ediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater an Evaluation. Eng. Geol., 2001, 60 (1-4): 193-207
- [4] EPA, Selecting Remediation Techniques for Contaminated Sediment Office of Water Office and Applied Science Division. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C, 1993
- [5] Jacobs P, Rstner UF, Concept of Subaqueous Capping of Contaminated Sediments with Active Barrier Systems (ABS) Using Natural and Modified Zeolites. Water Res, 1999, 33 (9): 2083–2087
- [6] V an der Zee F P, Lettinga G, Field JA, Azo Dye Deco bu risation by An aerobic Granular Sludge Chan ophere, 2001, 44 (5): 1169–1176
- [7] Johnson T L, Scherer M M, Tratnyek P G, Kinetics of Habgenated Organic Compound Degradation by Iron Metal. Environ. Sci. Technol., 1996, 30 (8): 2634–2640
- [8] MuY, YuHQ, Zheng JC et al., Reductive Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Zero-Valent Iron. Chan ophere, 2004 54 (7): 789–794
- [9] AgrawalA, Tratnyek P G, Reduction of N itro A run atic Compounds by Zero-V alent Iron M etal Environ. Sci. Technol., 1996, 30 (1): 153-160
- [10] Cim ino G, Passerini A, Toscano G, Removal of Toxic Cations and Cr(VI) from Aqueous Solution by Hazehut Shell. Water Res., 2000 34 (11): 2955-2962
- [11] Min I.E., Kin M., Pardue J.H. et al, Reduction of Trichloroethylene and Nirate by Zero-Valent Iron with Peat J. Environ. Sci. © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

Health, Part A: Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng., 2008, 43 (2) : 144-153

- [12] Zinmerman JR, Ghosh U, Millward R N et al, Addition of Carbon Sorbents to Reduce PCB and PAH Bioavailability in Marine Sediments Physicochemical Tests Environ. Sci. Technol., 2004 38 (20): 5458-5464
- [13] 高媛,孙红文,菲在不同地质吸附剂上吸附,解吸的研究.环境化学,2008 27 (2): 158-163
- [14] 孙红文,翟洪艳,高媛等,活性炭对水中典型环境内分泌干扰物的吸附.水处理技术,2005,31(6):47-50
- [15] 郭波,李春虎,谢克昌,活性炭吸附二硫化碳的红外研究.煤炭转化,2004,27(1):54-57
- [16] 戴伟娣、陶渊博、张燕萍等、木质原料热解及活性炭结构的研究.林产化学与工业、2004、24(3): 61-64
- [17] 王晓瑞,金鸣林,郑玉丽等,煤沥青预处理工艺对活性炭孔结构的影响.煤炭转化,2004,27(4):59-63
- [18] 崔理华,朱夕珍,骆世明等,煤渣-草炭基质垂直流人工湿地系统对城市污水的净化效果.应用生态学报,2003 14 (4): 597-600
- [19] 袁晓玲,张兰英,刘娜等,煤渣吸附水中 BHC(六氯环己烷)的条件实验研究.吉林大学学报(地球科学版), 2004, 34(2): 264-266
- [20] 罗道成,刘俊峰,改性硅藻土对污水中有机污染物苯酚的吸附性能研究.中国矿业,2005,14(7):69-71
- [21] S dw arzenbach R P, G schwend PM, In boden DM, Environmental Organic Chemistry. 2003
- [22] Oh SY, Cha DK, Kin B J et al., Reduction of Nitroglycerin with Elemental Iron Pathway, Kinetics, and Mechanisms Environ. Sci. Technol., 2004, 38 (13): 3723-3730

# SELECTION OF ACTIVE CAPPING MATERIALS FOR REMEDIATION OF NITROBENZENE CONTAMINATED SEDIMENT

 $X U X iao-yang^{1}$  GAO Guan-dao<sup>1</sup> ZHANG Z i-zhong<sup>1</sup> SUN H ong-w en<sup>1</sup>

WANG Sheng-rui<sup>2</sup> YAN Chang-zhou<sup>2</sup> JIN X iang-can<sup>2</sup>

(1 College of Environmental Science and Engineering Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental

Criteria of Ministry of Education, Nankai University, Tianjin, 300071, China,

2 Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

#### ABSTRACT

A in ing at the remediation of nitrobenzene (NB) polluted sediments by active capping technique, sorben ts and reductant that can retard NB release from sediment were selected. In this paper, zero valent iron (Fe<sup>0</sup>) was used to reduce NB to an iline, which has much greater biodegradability, than the former so as to decompose the pollutant completely. The reduction rate of NB increased with the dose of Fe<sup>0</sup>, with rate constants  $\geq 0.001$  m in<sup>-1</sup>. Sorption experiments showed that activated carbon had the strongest sorption capacity among the four tested sorbents, activated carbon, cinder, coke and diatom ite. However, activated carbon is expensive, and is not suitable for large scale application. The cheaper and readily available cinder also showed a good sorption capacity for NB and its metabolite, aniline. The theoretic maximum adsorption capacity was 924.9 mg• kg<sup>-1</sup> and 1692.2 mg• kg<sup>-1</sup> for NB and an iline, respectively. Hence, we propose combined capping system using cinder as the reductant and Fe<sup>0</sup> as the reductant. This study provides basic parameters for the remediation of NB contaminated sed in ents

Keywords sed in entremediation, nitrobenzene, zero-valent Fe, reduction, cinder, sorption