

不同 pH 下铁氧化物表面结合铁系统还原硝基苯的研究

栾富波, 谢丽*, 李俊, 周琪

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 研究了针铁矿、赤铁矿、磁铁矿和钢渣 4 种铁氧化物表面结合铁系统对硝基苯的还原转化, 并对不同 pH 值下的还原机制进行了分析. 在 pH 为 6.5~7.0 时, 赤铁矿、磁铁矿和钢渣通过吸附 Fe(II) 形成的表面结合铁系统, 对硝基苯具有较强的还原能力, 还原效果由高到低依次为磁铁矿、赤铁矿和钢渣, 磁铁矿、赤铁矿还原率随着 pH 值升高而升高, 而钢渣组还原率差别不大. 针铁矿虽然吸附的 Fe(II) 量最多, 但没有还原活性. 在 pH 值为 6.0 时, 赤铁矿和磁铁矿对 Fe(II) 吸附量较少, 对硝基苯没有还原效果, 而钢渣在 pH 6.0 时仍可吸附大量 Fe(II) , 对硝基苯的还原率与 pH 7.0 时相当. 在 pH 超过 7.5 时, 溶解性 Fe(II) 转化为 Fe(OH)_2 , Fe(OH)_2 成为系统的还原动力, 铁氧化物的存在反而抑制了 Fe(II) 系统的还原能力.

关键词: 铁氧化物; 表面结合铁; 还原转化; 硝基苯

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-1937-05

Reduction of Nitrobenzene by Iron Oxides Bound Fe(II) System at Different pH Values

LUAN Fubo, XIE Li, LI Jun, ZHOU Qi

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Batch tests were conducted to investigate the reductive transformation of nitrobenzene by goethite, hematite, magnetite and steel converter slag bound Fe(II) system. And the reduction mechanism was explored at different pH values. Experimental results showed that hematite, magnetite and steel converter slag could adsorb Fe(II) on surfaces and form iron oxides bound Fe(II) system at pH from 6.5 to 7.0. The systems had strong reductive capacity and could reduce nitrobenzene to aniline. The reduction efficiency of nitrobenzene in surface bound Fe(II) system followed the sequence of magnetite, hematite and steel converter slag from high to low. The reduction efficiency of hematite and magnetite system increased with pH increasing. While it was almost pH independent in steel converter slag system. Although goethite adsorbed most of Fe(II) in solution, the adsorbed Fe(II) had no reductive activity for nitrobenzene. At pH 6.0, small amount of Fe(II) was adsorbed on magnetite and hematite and the systems did not show reductive activity for nitrobenzene. However, steel converter slag could adsorb Fe(II) at pH 6.0 and reduction efficiency almost equaled to the value at pH 7.0. When pH was above 7.5, dissolved Fe(II) could be converted to Fe(OH)_2 and the newly formed Fe(OH)_2 became the main reductor in the system. Under alkali condition, the presence of iron oxides inhibited the reduction capacity of system.

Key words: iron oxides; surface bound Fe(II) ; reductive transformation; nitrobenzene

随着工农业的迅速发展和城市人口的剧增, 地表水和地下水中可以检测到许多难降解有毒有机污染物, 对于这些难降解有机污染物在自然界中的迁移转化规律的研究是目前的热点. 许多难降解有机物对微生物活性有抑制作用, 可生化性较差, 难以被生物直接降解, 因此利用矿物等天然还原剂非生物还原转化有机污染物逐渐引起了国内外研究者的兴趣^[1, 2].

铁氧化物是土壤中最丰富的金属氧化物, 也是土壤、沉积物和水相颗粒物中最重要的矿物组成之一. 在土壤、湿地等厌氧环境中, 铁还原菌和腐殖酸等天然有机质可以还原铁氧化物中 Fe(III) 为 Fe(II) ^[3-5], Fe(II) 吸附在铁氧化物表面形成铁氧化物表面结合 Fe(II) 系统. 研究发现, 表面结合铁系

统具有很强的还原能力^[6], 可以还原转化环境中多种有机污染物^[7-9], 在还原过程中表面结合的 Fe(II) 被氧化为 Fe(III) , Fe(III) 又可被铁还原菌和腐殖酸物质还原为 Fe(II) , 使系统具有持久的还原转化能力. 因此研究铁氧化物表面结合铁系统对难降解有机污染物的还原转化, 对进一步研究天然环境中污染物的迁移转化规律具有重要的意义. 同时, 钢渣等炼钢废物已经用做人工湿地填料, 用来强化除磷效果^[10], 其对人工湿地中难降解有机物的迁移

收稿日期: 2008-07-22; 修订日期: 2008-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50608056); 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF06005)

作者简介: 栾富波(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: luanfubo@mail.sdu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: sally_xieli@gmail.com

转化也具有潜在的影响. 因此, 本实验选取了针铁矿、赤铁矿、磁铁矿 3 种天然矿物和钢渣共 4 种铁氧化物, 采用难生物降解的硝基苯为目标污染物, 研究了表面结合铁系统在不同 pH 下对硝基苯的还原转化机制.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

硝基苯、亚硝基苯、苯胺、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯, 均购自 Fluka. 乙腈为色谱纯, 购自 Merck. 有机缓冲溶液 MES (pH 6.0、6.5)、MOPS (pH 7.0、7.5) 和 TAPS (pH 8.0、8.3) 购自上海生工生物工程技术服务有限公司. 针铁矿、赤铁矿、磁铁矿分别购自 Fluka、Riedel deHaen 和 Aldrich. 钢渣取自上海宝山钢铁有限公司, 取回后研磨过 100 目标准筛, 粒径 < 0.15 mm.

硝基苯及其降解产物使用高效液相色谱仪测定 (Varian ProStar), 采用 Waters Xterra RP18 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm $\times$ 5 μm) 和二级阵列管检测器 (ProStar 335). 流动相为乙腈和水 (体积比为 2:3), 进样量 20 μL , 检测波长 280 nm.

溶解性 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度使用邻菲罗琳分光光度法测定^[11], 使用岛津公司 Shimadzu UV-2550 型紫外可见分光光度计测定.

1.2 实验处理

实验所使用的去离子水预先用高纯氮气曝气 30 min 去除水中溶解氧. 向 42 mL 具硅胶聚四氟乙烯垫的棕色反应瓶中投加 0.1 g 铁氧化物, 加入适量脱氧去离子水, 然后迅速加入 $\text{Fe}(\text{II})$ (50 mg/L)、硝基苯 (5 mg/L) 和有机缓冲溶液 (47.6 mmol/L), 并用脱氧去离子水滴满以避免硝基苯和降解产物在反应瓶中的挥发. 加盖后用封口膜 (Parafilm) 密封. 反应瓶在自制旋转反应器中旋转 (30 r/min) 反应 3 d. 反应结束后迅速用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤反应液, 滤液用于硝基苯及其降解产物以及溶解性 $\text{Fe}(\text{II})$ 的测定.

1.3 数据分析方法

$$c_{\text{平衡}} = c_{\text{硝基苯}} + 1.32c_{\text{苯胺}} \quad (1)$$

$$r = 1.32c_{\text{苯胺}}/5 \quad (2)$$

式中, $c_{\text{平衡}}$: 不同 pH 值下系统中硝基苯浓度与苯胺折算成硝基苯浓度后的浓度之和 (mg/L); $c_{\text{硝基苯}}$: 不同 pH 值下系统中硝基苯浓度 (mg/L); $c_{\text{苯胺}}$: 不同 pH 值下系统中苯胺浓度 (mg/L); r : 硝基苯还原率;

1.32: 硝基苯分子量与苯胺分子量比值; 5: 投加硝基苯的初始浓度 (mg/L).

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 下铁氧化物表面结合铁系统中硝基苯和还原产物的浓度变化

如图 1 所示, 硝基苯在厌氧和缺氧状态下通常遵循硝基苯 $\rightarrow$ 亚硝基苯 $\rightarrow$ 羟基苯胺 $\rightarrow$ 苯胺的降解途径^[12]. 预处理试验中考察了硝基苯在铁氧化物表面结合铁系统的还原转化. 定时取水样分析硝基苯及其还原产物浓度随反应时间的变化, 发现反应过程中硝基苯不断被还原, 还原转化产物亚硝基苯在反应初期累积, 随后其浓度逐渐下降直至完全转化为苯胺, 反应期间液相色谱检测到微量羟基苯胺的生成. 这与文献报道的硝基苯降解途径一致.

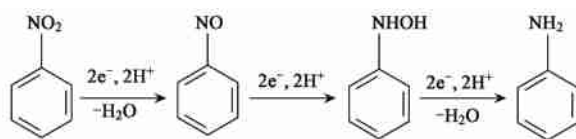


图 1 硝基苯在厌氧和缺氧条件下的常见降解途径^[12]

Fig. 1 Degradation pathways of nitrobenzene under anaerobic/anoxic condition

图 2~ 图 6 分别为不同 pH 值下 $\text{Fe}(\text{II})$ 、针铁矿- $\text{Fe}(\text{II})$ 、赤铁矿- $\text{Fe}(\text{II})$ 、磁铁矿- $\text{Fe}(\text{II})$ 、钢渣- $\text{Fe}(\text{II})$ 系统对硝基苯的还原降解. 可以看出, 不同的系统在特定 pH 值下均可不同程度的将硝基苯还原转化为苯胺. 在本试验中, 由于反应时间较长, 反应 3d 后进行测定分析, 系统中没有检测到亚硝基苯等还原中间产物存在. $\text{Fe}(\text{II})$ 、针铁矿- $\text{Fe}(\text{II})$ 、赤铁矿- $\text{Fe}(\text{II})$ 、磁铁矿- $\text{Fe}(\text{II})$ 、钢渣- $\text{Fe}(\text{II})$ 系统的平均平

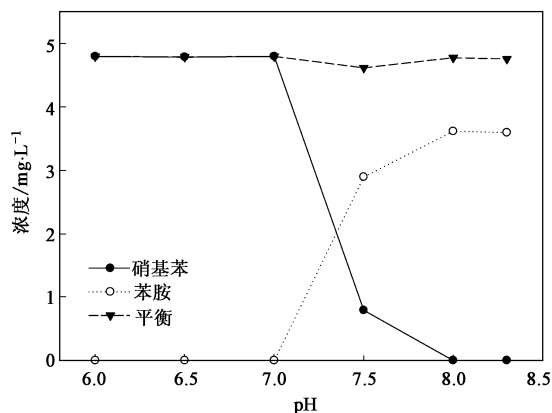


图 2 不同 pH 值下 $\text{Fe}(\text{II})$ 对硝基苯的还原降解

Fig. 2 Reduction of nitrobenzene by $\text{Fe}(\text{II})$ system at different pH values

衡浓度分别为 4.75、3.94、4.04、4.00、4.43 mg/L, 说明不同的铁氧化物对硝基苯和还原产物苯胺有少量的吸附作用。

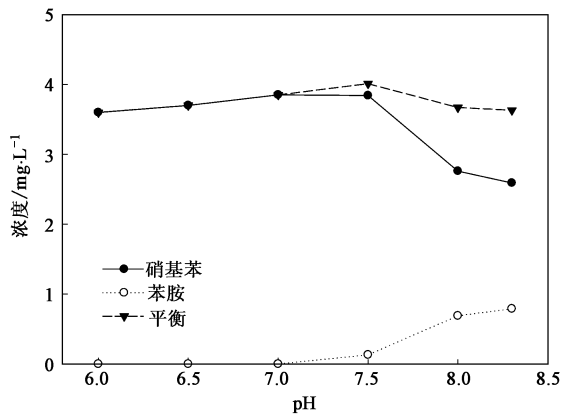


图 3 不同 pH 值下针铁矿-Fe(II) 对硝基苯的还原降解
Fig. 3 Reduction of nitrobenzene by goethite-Fe(II) system at different pH values

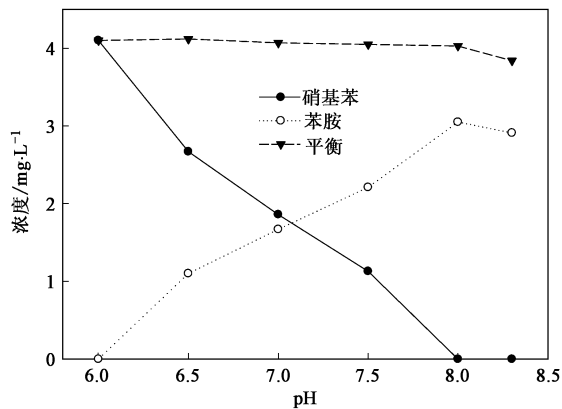


图 4 不同 pH 值下赤铁矿-Fe(II) 对硝基苯的还原降解
Fig. 4 Reduction of nitrobenzene by hematite-Fe(II) system at different pH values

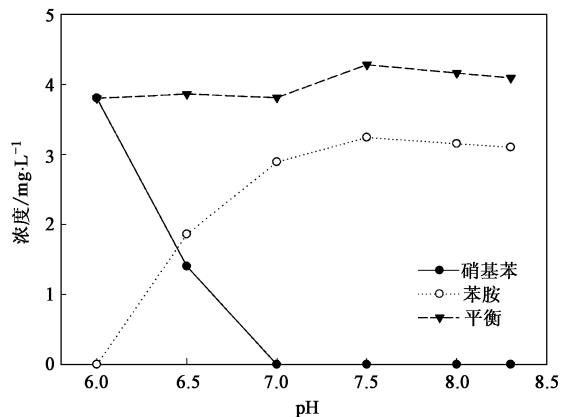


图 5 不同 pH 值下磁铁矿-Fe(II) 对硝基苯的还原降解
Fig. 5 Reduction of nitrobenzene by magnetite-Fe(II) system at different pH values

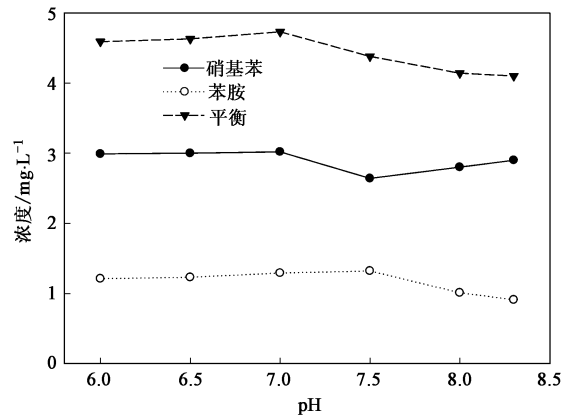


图 6 不同 pH 值下钢渣-Fe(II) 对硝基苯的还原降解
Fig. 6 Reduction of nitrobenzene by steel converter slag-Fe(II) system at different pH values

2.2 不同 pH 下铁氧化物表面结合铁系统对硝基苯的还原机制分析

不同铁氧化物系统对硝基苯的还原率对比见图 7. Fe(II) 系统在 pH 值低于 7.0 时无还原效果, 与仅存在 Fe(II) 系统相比, 不同铁氧化物对硝基苯表现出不同的还原能力. 针铁矿系统在 pH 值低于 7.0 时没有还原效果, 在 pH 值高于 7.0 时仅存在微弱的还原效果. 赤铁矿和磁铁矿系统在 pH 值为 6.0 时无还原作用, 在 pH 值高于 6.0 后还原率随着 pH 值的升高而升高. 而钢渣系统在 pH 值 6.0~8.3 范围内都存在还原效果, 并且还原率一直稳定在 30% 左右, 在 pH 值高于 7.5 时略有降低. 由以上结果可知, pH 值对铁氧化物-Fe(II) 系统的还原能力有重要的影响, 不同的 pH 值下铁氧化物-Fe(II) 系统对硝基苯可能存在不同的还原机制. 因此, 将 pH 值分为 6.0~6.5、6.5~7.0 和 7.0~8.3 这样 3 个阶段分析不同 pH 值下的铁氧化物-Fe(II) 系统还原机制.

在 pH 6.5~7.0 阶段, Fe(II) 系统对硝基苯没有还原作用, 说明溶解性 Fe(II) 的还原能力较弱. 而赤铁矿、磁铁矿和钢渣的系统中还原作用明显, 说明 Fe(II) 吸附在铁氧化物表面形成了还原能力更强的活性物质. 铁氧化物吸附的 Fe(II) 浓度可用不同 pH 值下 Fe(II) 系统中溶解性 Fe(II) 浓度和该 pH 值下铁氧化物系统中溶解性 Fe(II) 浓度之差表示. 由图 8 可知, 与 Fe(II) 系统相比, 针铁矿、赤铁矿、磁铁矿和钢渣系统中溶解性 Fe(II) 明显低于 Fe(II) 系统, 说明 4 种铁氧化物对溶解性 Fe(II) 均具有一定的吸附作用. 铁氧化物通过表面羟基化反应, 在矿物表面形成羟基功能基, 铁氧化物通过表面羟基吸附 Fe(II), 增大了表面电子密度, 从而增强了还原能

力^[13]. 同时吸附态 Fe(II) 在铁氧化物表面形成混合价态的 Fe(III)OFe(II)OH , 其具有很强的还原能力^[14], 因此铁氧化物表面结合铁的还原能力明显强于 Fe(II) . 图7表明, 在 $\text{pH } 6.5 \sim 7.0$ 范围内, 系统中硝基苯的还原是铁氧化物表面结合铁作用的结果.

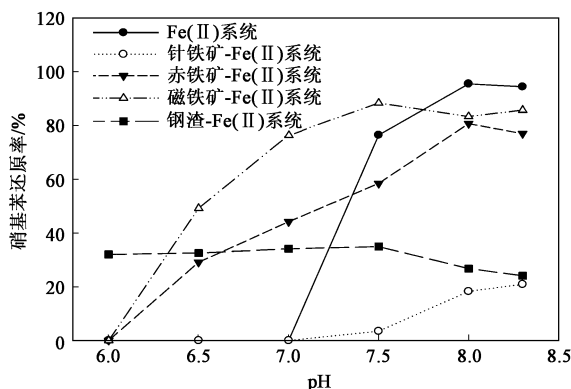


图7 不同 pH 值下铁氧化物系统对硝基苯的还原率

Fig. 7 Reduction efficiency of nitrobenzene by iron oxides- Fe(II) systems at different pH values

矿物晶体结构的分析表明不同类型的表面羟基具有不同的反应活性^[15], 因此, 不同铁氧化物吸附的 Fe(II) 还原能力也明显不同, 针铁矿吸附的 Fe(II) 没有还原活性, 而赤铁矿、磁铁矿和钢渣吸附 Fe(II) 则具有较强的还原活性. 其中, 磁铁矿- Fe(II) 系统的还原效果较好, 这可能是因为磁铁矿结构中存在 Fe(II) 成分, 能与表面吸附 Fe(II) 形成还原能力更强的活性物质. 赤铁矿和磁铁矿组的还原率随着 pH 值由 6.5 升高到 7.0 而升高, 其它研究表明磁铁矿等铁氧化物对 Fe(II) 的吸附随着 pH 值的升高而增加^[12], 因此在 pH 7.0 时系统还原能力的增强可能是由于 Fe(II) 吸附量的增加引起的. 在本试验中, 由于 pH 7.0 时溶解态 Fe(II) 已经完全消失, 铁氧化物吸附可能还未达到饱和, 因此和 pH 6.5 时相比 Fe(II) 吸附量反而略有降低, 说明赤铁矿和磁铁矿表面吸附的 Fe(II) 在高 pH 值下具有更高的还原活性. 这同时也说明前人研究中表面结合铁系统还原率随着 pH 值升高而升高, 除了 Fe(II) 吸附量随着 pH 值升高而增加的原因外, 吸附态 Fe(II) 也有可能在高 pH 值下形成具有更强还原能力的活性物质. 而钢渣组的还原率随着 pH 值升高则基本没有变化, 表现出与纯铁氧化物不同的还原性质.

在 pH 值为 6.0 时, 由图 7 可知, 只有钢渣- Fe(II) 系统对硝基苯有明显的还原效果. 由图 8 可

知, 在 pH 为 6.0 时, 与 pH 值 6.5 时相比, 赤铁矿和磁铁矿组 Fe(II) 吸附量大大减少, 因此还原作用消失. 针铁矿组虽然将溶解态 Fe(II) 完全吸附, 但依然没有还原活性. 与 pH 6.5 时相比, 钢渣组吸附的 Fe(II) 量基本没有变化, 因此还原率也基本没有变化.

研究表明, 纯氧化物如赤铁矿、磁铁矿等, 只具有表面羟基一种吸附官能团, 吸附量受 pH 值影响较大. 而铝硅酸盐矿物除了具有表面羟基之外, 还可以通过离子交换位吸附金属^[15], 钢渣中含有大量的铝硅酸盐, 因此表现出了与纯铁氧化物不同的吸附过程(图 8), 进而造成了还原能力的不同, 同时也说明, 在表面结合铁系统中, 钢渣比赤铁矿和磁铁矿等纯铁氧化物具有更宽的 pH 值适用范围.

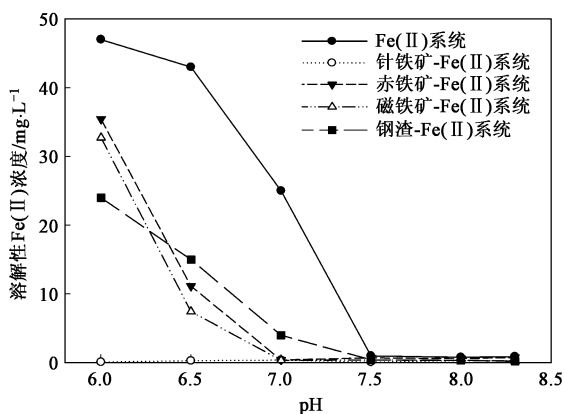
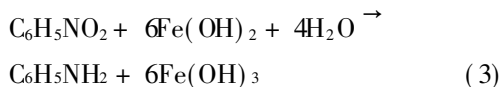


图8 不同 pH 值下铁氧化物系统中溶解性 Fe(II) 浓度

Fig. 8 Dissolved Fe(II) concentration of iron oxides- Fe(II) systems at different pH values

在 pH 7.0~8.3 阶段, 当 pH 值高于 7.5 时, 无铁氧化物存在的 Fe(II) 系统具有了较强的还原能力, pH 值高于 8.0 时系统中硝基苯全部被还原转化为苯胺(图 1). 同时由图 8 可知, 系统中溶解性 Fe(II) 全部消失, 说明溶解性 Fe(II) 转化为 Fe(OH)_2 , Fe(OH)_2 具有较强的还原能力, 在常温下可迅速将硝基、亚硝基、偶氮化合物还原为苯胺类化合物^[16], 反应方程式如下:



这一原理已在高浓度硝基苯类废水的预处理中得到应用^[17, 18].

因此, 在 pH 值超过 7.0 时, 系统的还原能力来源于碱性条件下生成的 Fe(OH)_2 物质. 由图 7 可知, pH 值超过 7.0 时, 针铁矿、赤铁矿、磁铁矿系统还原

率明显升高,说明 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的还原能力远远超过表面结合铁系统,然而钢渣组的还原率反而略有下降,可能和钢渣特殊的吸附性能有关。

与 $\text{Fe}(\text{II})$ 系统相比,铁氧化物- $\text{Fe}(\text{II})$ 系统的还原率反而更低,说明了在碱性条件下铁氧化物对 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的吸附降低 $\text{Fe}(\text{II})$ 系统的还原能力,降低程度从大到小依次为针铁矿、钢渣、赤铁矿和磁铁矿。

3 结论

(1) 在 pH 值为 6.0 时,赤铁矿和磁铁矿对 $\text{Fe}(\text{II})$ 吸附量较少,对硝基苯没有还原作用。针铁矿可以吸附全部的 $\text{Fe}(\text{II})$,但针铁矿吸附 $\text{Fe}(\text{II})$ 没有还原活性,对硝基苯没有还原能力。而钢渣吸附的 $\text{Fe}(\text{II})$ 对硝基苯具有较好的还原效果。

(2) 在 pH 为 6.5~7.0 时,赤铁矿、磁铁矿和钢渣通过吸附 $\text{Fe}(\text{II})$ 形成表面结合铁系统,对硝基苯具有较强的还原能力。还原效果由高到低依次为磁铁矿、赤铁矿和钢渣表面结合铁系统。

(3) 在 pH 超过 7.5 时, $\text{Fe}(\text{II})$ 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 成为系统的还原动力,并且还原效果高于低 pH 值下的表面结合铁系统。在碱性条件下铁氧化物的存在反而抑制了 $\text{Fe}(\text{II})$ 系统的还原能力。

参考文献:

- [1] Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. Reactivity of $\text{Fe}(\text{II})$ -bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(3): 799-807.
- [2] Hofstetter T B, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. Reactivity of $\text{Fe}(\text{II})$ species associated with clay minerals[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(3): 519-528.
- [3] Roden E E. Diversion of electron flow from methanogenesis to crystalline $\text{Fe}(\text{III})$ oxide reduction in carbon-limited cultures of wetland sediment microorganisms[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2003, **69**(9): 5702-5706.
- [4] Roden E E, Zachara J M. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(5): 1618-1628.
- [5] Banwart S A. Reduction of iron(III) minerals by natural organic matter in groundwater[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, **63**(19-20): 2919-2928.
- [6] Rügge K, Hofstetter T B, Haderlein S B, *et al.* Characterization of predominant reductants in an anaerobic leachate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(1): 23-31.
- [7] Klupinski T P, Chin Y P, Traina S J. Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by $\text{Fe}(\text{II})$: Reactions on goethite and iron oxide nanoparticles[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(16): 4353-4360.
- [8] Pecher K, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound $\text{Fe}(\text{II})$ in aqueous suspensions of iron oxides[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(8): 1734-1741.
- [9] Chun C L, Hozalski R M, Arnold T A. Degradation of drinking water disinfection byproducts by synthetic goethite and magnetite[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(21): 8525-8532.
- [10] Pratt C, Shilton A, Pratt S, *et al.* Phosphorus removal mechanisms in active slag filters treating waste stabilization pond effluent[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**(9): 3296-3301.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] Klausen J, Trober S P, Haderlein S B, *et al.* Reduction of substituted nitrobenzenes by $\text{Fe}(\text{II})$ in aqueous mineral suspensions[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(9): 2396-2404.
- [13] Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems[M]. Wiley-Interscience, 1992. 448.
- [14] Charlet L, Silvester E, Liger E. N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluids by $\text{Fe}(\text{II})$: the surface $\text{Fe}(\text{III})\text{OFe}(\text{II})\text{OH}$ degree species, as major reductant[J]. *Chem Geol*, 1998, **151**(1-4): 85-93.
- [15] 魏俊峰, 吴大清. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式[J]. *地球科学进展*, 2000, (1): 99-96.
- [16] Shriner R L, Hemann, C K F, Morrill T C, *et al.* The systematic identification of organic compounds [M]. New York: John Wiley, 1998.
- [17] 冯晓西, 吴生, 乌锡康. 还原氧化-PAG-SBR 生化法处理硝基苯废水的应用[J]. *上海环境科学*, 2003, **22**(02): 109-111.
- [18] 樊金红, 徐文英, 高廷耀, 等. 硝基苯类废水的预处理技术研究[J]. *环境污染与防治*, 2005, **27**(1): 8-11.