

pH 值对零价铁还原降解模拟地下水中硝基苯的影响*

吕国晓 尹 军 刘 蕾 周 璇 武海霞

(吉林建筑工程学院, 水污染控制及资源化利用吉林省重点实验室, 长春, 130021)

摘 要 通过批次实验, 研究了不同 pH 值对零价铁还原模拟地下水中硝基苯的影响. 结果表明: 零价铁通过还原反应可有效降解地下水中的硝基苯, 在控制 pH 值为 3—12 的硝基苯还原降解试验中, 反应的最佳 pH 值为 3. 随着反应的进行 pH 值呈现逐渐升高的趋势; 在各种 pH 值条件下, 硝基苯的还原速率符合假一级动力学模型, 表观速率常数 k_{obs} 随 pH 值的降低而增加; 硝基苯的还原速率和苯胺的生成速率都随 pH 值升高而减小; 另外, 零价铁还原硝基苯的最终还原产物为苯胺.

关键词 零价铁, 硝基苯, pH 值.

近年来, 地下水污染的原位修复, 如渗透反应墙 (PRB) 技术已经成为处理地下水有机污染的研究热点. 尽管有多种金属可用于 PRB, 但零价铁 (ZVI) 的应用最为广泛, 它可以有效地还原水中的芳香化合物^[1]. 硝基在零价铁的作用下转化为氨基, 可以有效地降低硝基芳香化合物对微生物的毒性, 从而为其在自然界中的进一步生化降解创造了有利条件^[2].

本文通过考察不同环境条件下零价铁对硝基苯的还原降解效果, 特别是 pH 值的变化对还原反应的影响, 分析和探讨还原产物物种和反应途径.

1 实验部分

1.1 实验方法

采用分析纯的铁粉为还原铁粉, 铁粉颗粒未经进一步处理, 其比表面积为 $3.5697\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 酸性缓冲溶液由乙酸和乙酸钠配制, 碱性缓冲溶液由氯化铵和氨水配制.

将 0.5g 铁粉和 10mL 已配制好的硝基苯溶液置于 40mL 硅酸盐瓶中 (配以聚四氟乙烯螺纹帽瓶盖密封), 用缓冲溶液调节 pH 值, 在 30℃ 的恒温水浴振荡器上振荡, 每隔一定时间测定其 pH 值, 然后用 0.22 μm 滤膜过滤, 过滤后的溶液用于测定硝基苯和苯胺. 每组设计三个平行样重复试验以增加数据的可信度.

1.2 分析方法

硝基苯的测定采用岛津 SPD-10A_{VP} 高效液相色谱仪, UV-VIS 紫外检测器, 色谱柱 C₁₈ (250mm × 4.6mm, 5 μm), 柱温 30℃, 流动相: 乙腈:水 (V:V = 70:30), 等梯度淋洗, 流速为 $1.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

还原产物分析采用安捷伦气-质联机 GC6890-M S5973N, 色谱柱为 DB-5_{ms} (0.25mm × 30m × 0.25 μm), ECD 检测器, 初始柱温 40℃, 保留 5min, 由 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升到 150℃, 保留 10min, 柱流量 $1.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

还原率 = (初始硝基苯浓度 - 剩余硝基苯浓度) / 初始硝基苯浓度

2 结果与讨论

2.1 pH 值对零价铁还原硝基苯的影响

在硝基苯初始浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 不同 pH 值对零价铁还原硝基苯的影响如图 1 所示. 由图 1 可见, pH 值对零价铁还原硝基苯的影响很大, pH 值愈低, 硝基苯的降解速率愈快. 在反应时

2008 年 7 月 3 日收稿.

* 国家科技攻关计划项目 (2006BA618A).

间为 60min, pH 值为 3, 5, 7, 9 和 12 的条件下, 相应的硝基苯还原率分别为 87.93%, 75.6%, 62.41%, 44.08% 和 15.54%。反应 6h 后, pH 值为 3 和 5 的样品, 硝基苯还原率达到了 100%; pH 值为 7 的样品, 硝基苯还原率也能达到 97% 左右, 而 pH 值为 9 和 12 的样品, 硝基苯还原率仅为 80.2% 和 33.38%。

2.2 pH 值对硝基苯最终还原产物苯胺生成的影响

硝基苯通过还原反应完全被转化为苯胺的反应可用下式表示:



由式 (1) 可见, H^+ 是零价铁还原生成苯胺的重要条件。当 pH 值呈碱性时, 由于 H^+ 浓度降低, 水溶液中缺乏反应必须的 H^+ , 而且随着 pH 值升高, 铁离子会转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀覆盖在零价铁表面, 阻碍反应的发生。当 pH 值呈酸性时, H^+ 离子浓度明显增高, 可有力的推动硝基苯还原为苯胺, 零价铁氧化成 Fe^{2+} , 而且酸性环境下不易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 钝化层阻碍反应进行。

由图 2 可见, 生成速率随 pH 值的升高而降低。表明在酸性环境下加快了零价铁的腐蚀, 产生 Fe^{2+} , 提高了反应速率。另外, 酸性条件也能有效抑制铁表面形成沉淀物占据反应活性位, 为反应提供有利的表面状况。因此, 酸性条件能促进还原反应, 有利于苯胺的生成。

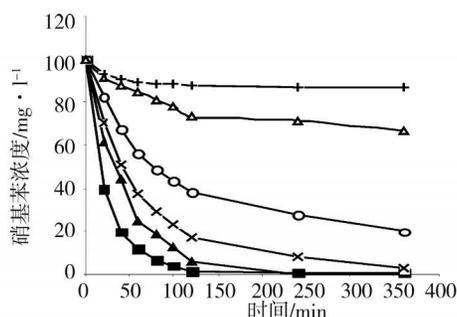


图 1 不同 pH 值下硝基苯浓度的变化
 —○— 空白 —■— pH=3 —▲— pH=5
 —×— pH=7 —○— pH=9 —▲— pH=12

Fig 1 The concentration profiles of nitrobenzene during reduction by ZVI at different pH values

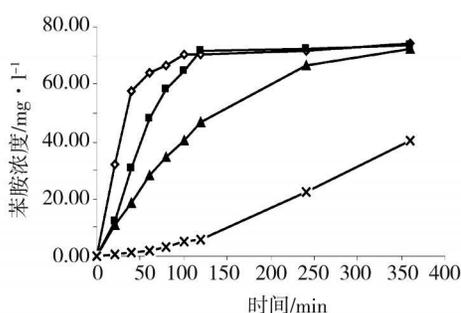


图 2 不同 pH 值下苯胺浓度变化规律
 —◇— pH=3 —■— pH=5
 —▲— pH=7 —×— pH=9

Fig 2 Changes in aniline concentration during reduction of nitrobenzene by ZVI at different pH

2.3 反应过程中 pH 值的变化

由图 3 可见, 在硝基苯还原反应进程中, pH 值随反应时间的延长逐渐升高, 特别是 pH 值 7 以下的样品, 在反应初期较为明显, 而 pH 值为 9 和 12 的样品, 则在整个反应过程中变化不大。

在零价铁还原硝基苯反应过程中, pH 值之所以逐渐升高, 与零价铁和硝基苯的减少, 苯胺与二价铁的生成有很大关系, 表明在该反应过程中要消耗一定量的 H^+ , 导致伴随着硝基苯的去除, pH 值会逐渐升高。

2.4 不同 pH 值下硝基苯的还原速率动力学

如图 1 所示, 零价铁还原硝基苯的速率和 pH 值成反比。有研究表明, 在铁过量的情况下, 零价铁还原硝基苯的反应为假一级动力学反应^[3], 硝基苯的还原速率随硝基苯浓度呈线性关系, 并且硝基苯在铁表面的吸附是关键步骤^[4]。假一级动力学方程式如下:

$$\frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = -k_{\text{obs}}[\text{ArNO}_2] \quad (2)$$

式中, k_{obs} (min^{-1}) 为一级表观速率常数; $[\text{ArNO}_2]$ 为硝基苯浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)。式 (2) 积分可得

$$[\text{ArNO}_2] = [\text{ArNO}_2]_0 e^{-k_{\text{obs}} t} \quad (3)$$

式中, $[\text{ArNO}_2]_0$ 为初始 ArNO_2 浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), t 为反应时间 (min)。

表观速率常数可从 $\ln[\text{ArNO}_2]$ 与时间的关系曲线计算得出。为求得不同 pH 值下的 k_{obs} 值, 对图 1 所示的 5 个实验体系做 $\ln[\text{ArNO}_2]$ 和时间关系图, 结果见图 4

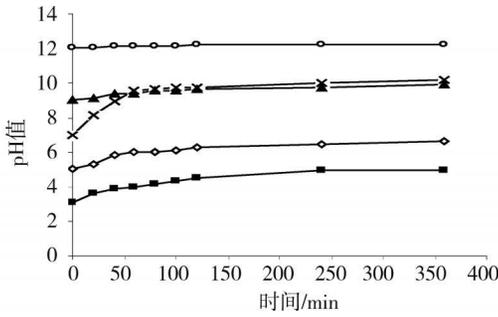


图 3 硝基苯还原反应过程中的 pH 值变化
 —■— pH=3 —○— pH=5 —×— pH=7 —▲— pH=9 —○— pH=12

Fig 3 Changes in pH values during reduction of nitrobenzene by ZVI at different pH

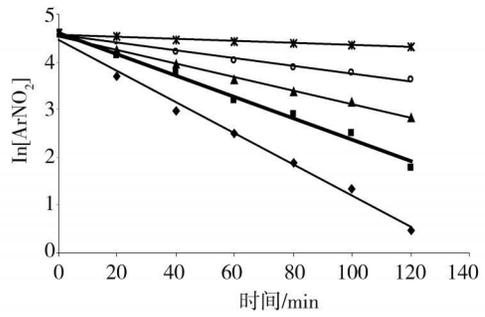


图 4 $\ln[A r N O_2]$ 和时间的关系图
 ◆ pH=3 ■ pH=5 ▲ pH=7 ○ pH=9 × pH=12

Fig 4 Plots of $\ln[A r N O_2]$ vs reaction time showing linear relationships

对图 4 中的 5 条曲线进行线性拟合, 计算 k_{obs} 值结果如表 1 所示. 由表 1 可见, 随着 pH 值的降低, k_{obs} 值增大, 说明反应速率加快, 表明降低 pH 值可以提高反应速率, 有益于零价铁还原硝基苯反应的发生.

表 1 零价铁还原硝基苯体系中 pH 值和 k_{obs} 的关系

Table 1 Results from statistical analyses showing the relationship between reduction k_{obs} of nitrobenzene and ZVI reaction system pH

pH 值	3	5	7	9	12
$k_{obs} / m \cdot n^{-1}$	0.0325	0.0223	0.0114	0.0081	0.0024
R^2	0.9915	0.9897	0.9954	0.9878	0.9812

2.5 零价铁还原硝基苯溶液中还原产物的分析

在硝基苯初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) 时, 经不同反应时间零价铁还原硝基苯溶液的紫外吸收光谱如图 5 所示, 硝基苯明显的吸收峰出现在 272 nm 处, 苯胺的吸收峰则出现在 234 nm 处. 反应 5 min 后, 272 nm 处硝基苯的吸收峰已明显降低; 在 5 min 到 360 min 的反应过程中, 272 nm 处的吸收峰随反应时间继续降低, A 由初始的 2.504 降到 0.474 ; 60 min 开始出现在 235 nm 处的吸收峰则持续升高, 120 min 以后, 在该处出现十分明显的特征吸收峰, 最终 A 达到 1.881 . 图 5 的紫外吸收光谱图表明零价铁还原降解硝基苯和形成还原产物的过程. 由于苯胺的特征吸收峰是在 229 nm 到 280 nm 范围内, 通过图 5 我们可以推测, 苯胺是零价铁还原硝基苯后的主要还原产物.

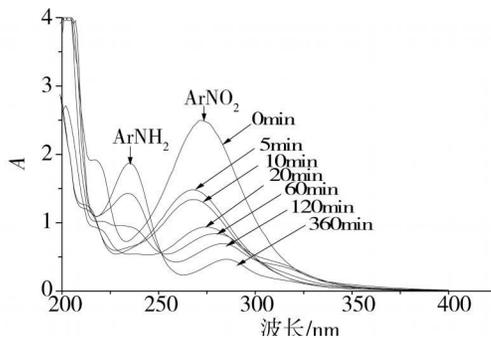
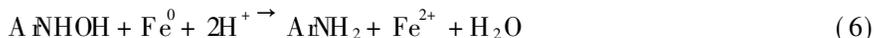
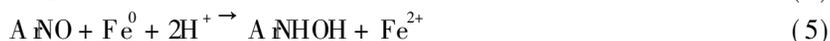


图 5 硝基苯溶液的紫外吸收谱图

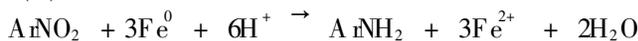
Fig 5 The UV absorption spectra of nitrobenzene and its reduction products at different times of reaction

为了进一步分析零价铁还原硝基苯的途径, 对反应 1 h 之后的样品进行气-质联机分析. 图 6 为 $\text{pH} = 7$ 时样品的气-质联机分析谱图. 对照质谱图可知, 在气相分析谱图上, 保留时间 10.409 min 的特征峰为苯胺, 11.625 min 的特征峰为硝基苯.

根据 Scherer 的研究^[5], 零价铁还原硝基苯反应按下述反应历程进行:



总反应式可以写成式 (1), 即:



由上述反应式可见, 零价铁还原硝基苯的过程中, 苯环上的硝基是经过一系列加氢取代后最终生成了氨基, 其中有亚硝基苯和苯基羟胺等中间产物的生成. 由于这些中间产物的存在时间较短以及试验条件的限制, 我们没有检测出这两种中间产物, 但可以确定的是, 硝基苯的最终还原产物为苯胺.

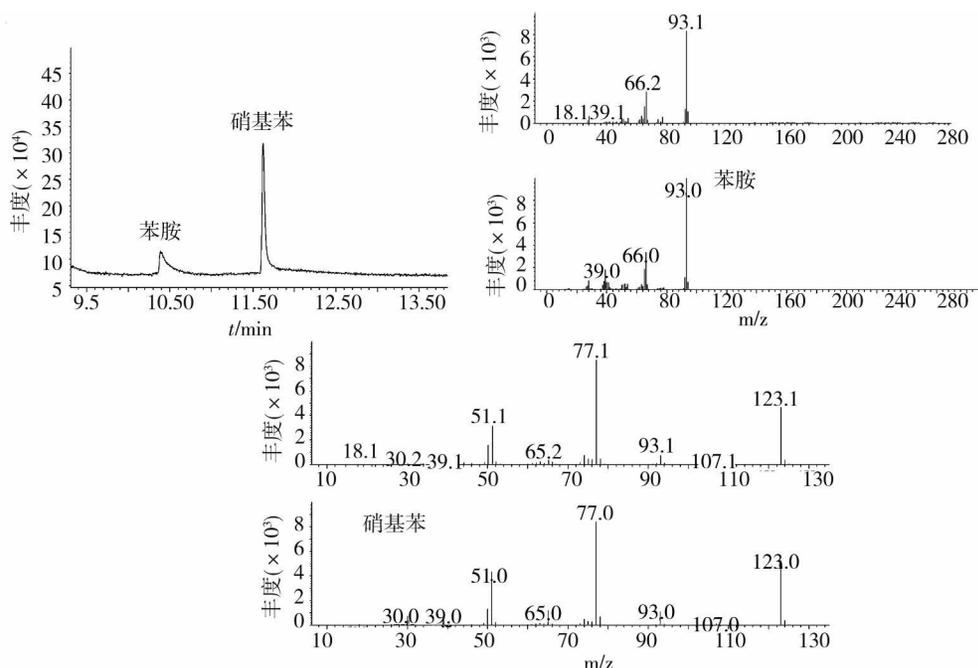


图 6 气-质分析谱图

Fig 6 Chromatogram and mass spectra of nitrobenzene and its reduction product aniline with ZVI

3 结论

(1) 在零价铁 (ZVI) 投加量为 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 对于浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯溶液, 通过还原反应零价铁可有效降解水中的硝基苯.

(2) pH 值对零价铁降解水中的硝基苯影响很大, pH 值愈低, 特别是酸性条件愈有利于提高零价铁还原降解硝基苯的速率, 而且伴随着硝基苯的降解, pH 值有逐渐升高的趋势.

(3) 硝基苯的还原降解速率符合假一级动力学模型, 随着 pH 值的降低, k_{obs} 数值增大, 也说明降低 pH 值, 可加快硝基苯还原降解反应速率.

(4) 零价铁还原水中硝基苯的紫外吸收光谱图分析表明, 反应 5min 后, 在 272nm 处的硝基苯特征吸收峰即开始明显降低, 120min 后在 235nm 处出现十分明显的特征吸收峰, 表明可能有大量还原产物苯胺生成, 经气-质联机分析确认, 硝基苯的最终还原产物为苯胺.

参 考 文 献

- [1] Antoine G, Degradation of Benomyl, Picloram, and Dicamba in a Conical Apparatus by Zero-valent iron Powder [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**: 1109-1117
- [2] Legmi O, Olivers E, Braun A M, Photochemical Process for Water Treatment [J]. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 671-698

- [3] Mu Y, Yu H Q, Zheng J C et al, Reductive Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solution by Zero-Valent Iron [J] . *Chemosphere* 2004, **54**: 789—794
- [4] Devlin J F, Klausen J, Schwarzenbach R P, Kinetics of Nitroaromatic Reduction on Granular Iron in Recirculating Batch Experiments [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 1941—1947
- [5] Scherer M M, Johnson K M, Westall J C et al, Mass Transport Effects on the Kinetics of Nitrobenzene Reduction by Iron Metal [J] . *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**: 2804—2811

EFFECTS OF pH VALUE ON THE REDUCTIVE DEGRADATION OF NITROBENZENE IN SIMULATED GROUNDWATER BY ZERO-VALENT IRON

LU Guo-xiao YIN Jun LIU Lei ZHOU Xuan WU H a-i-x ia

(Jilin Province Key Laboratory of Water Pollution Control and Resources Reuse, Jilin Institute of Architecture
and Civil Engineering, Changchun 130021, China)

ABSTRACT

Batch experiments were conducted to investigate the effects of different pH values on the reduction of nitrobenzene (A NO_2) in simulated groundwater by zero-valent iron (ZVI). Experimental results showed that nitrobenzene in simulated groundwater could be reductively degraded effectively by zero-valent iron. The optimum pH for the reduction was found to be 3.0 within the tested pH ranges of 3.0 to 12.0. The pH value tended to increase gradually with the progress of reduction reaction. At various pH values, the reduction of nitrobenzene by ZVI seemed to follow pseudo-first-order kinetics, and the observed kinetic constant k_{obs} increased with decreasing pH. Both the reduction rate of nitrobenzene and the formation of aniline decreased with increasing pH. UV spectral and GC-MS analyses indicated that aniline was the final reaction product of A NO_2 when reduced by zero-valent iron.

Keywords zero-valent iron, nitrobenzene, pH.