

Fe⁰对土壤中 3-硝基甲苯的还原作用*

谢凝子 吴双桃 陈少瑾** 邱 罡

(韩山师范学院环境化学应用技术研究所, 潮州, 521041)

摘 要 研究常温常压下零价铁 (ZVI或 Fe⁰)对土壤中 3-硝基甲苯 (MNT)的还原作用. 结果表明: 零价铁能够有效地将土壤中的 MNT还原为 3-甲基苯胺. 在 MNT为 2.5×10⁻⁶mol·g⁻¹, 铁粉加入量为 25mg·g⁻¹, 土壤初始 pH 值为 6.8, 含水量为 75%, 温度为 25℃的条件下, 反应 5h后 MNT的还原率可达 95%. 随着体系反应时间的延长, 温度的升高, 土壤含水量的增大和铁粉用量的增加, MNT的还原率均增大. 将土壤初始 pH 值控制在偏酸性有利于反应的进行.

关键词 3-硝基甲苯, 零价铁, 还原, 土壤.

硝基苯类化合物具有三致效应、难降解性和易在环境中积累等特性, 利用零价铁 (Fe⁰)还原处理硝基苯类废水具有效果好、无二次污染和成本较低等优点^[1-6]. 而采用 Fe⁰治理硝基苯类化合物污染土壤的研究较少^[7-9].

本研究通过非均相土壤反应体系中 Fe⁰还原处理 3-硝基甲苯 (MNT)的实验, 对各种影响因素和 MNT降解动力学进行研究, 探讨了铁粉用量、土壤初始 pH 值、反应温度和土壤含水量等对 Fe⁰降解 MNT的影响.

1 实验部分

土壤采自潮州市周边农村地区. 经 GC-MS检测, 土壤为未污染土壤, 将采集后的土壤, 在阴凉处自然干燥, 研磨过 60目筛备用.

以甲醇为溶剂, 配制 0.5mol·L⁻¹的 3-硝基甲苯 (MNT)溶液. 取 10μL MNT溶液, 加入 2.00 g土壤, 充分振荡、混合均匀, 制成 MNT含量约为 2.5×10⁻⁶mol·g⁻¹的模拟污染土样.

用 0.5mol·L⁻¹的稀硫酸洗涤铁粉 2次, 蒸馏水洗至中性, 再用丙酮冲洗, 去除铁粉表面附着的有机物, 最后通氮气吹干, 密封保存, 以防氧化.

称量 50mg预处理好的铁粉与模拟污染土壤振荡混匀, 加入 1.5mL蒸馏水, 封口、放在 25℃恒温生化培养箱中静置反应.

在反应好的样品中加入 0.5mL甲醇, 充分振荡, 再加入 1.5mL环己烷振荡萃取 5min. 于 4℃, 3000r·min⁻¹条件下离心 10min, 吸取上层清液, 加入样品瓶中, 用气相色谱-质谱联用仪外标法测定各种化合物的浓度. 同时做不加铁粉的空白处理样本, 以校正误差. 每个处理均有 3个重复.

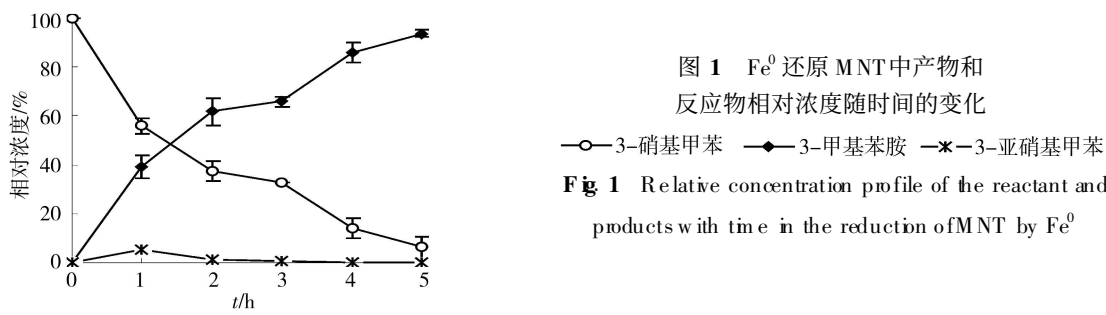
气相色谱-质谱联用仪 (6890N GC-5973N MSD, 美国安捷伦公司)测定条件: HP-5MS柱, 进样口温度为 220℃; 色谱柱初始温度 70℃, 停留 1min, 再以 20℃·min⁻¹的速率升至 220℃, 停留 1min; GC-MS接口温度 280℃; MSD离子源 230℃, 四极杆 150℃; 载气: 高纯氦气, 1mL·min⁻¹; MSD离子碎片扫描质量范围: 16—300 amu.

2 结果与讨论

2.1 Fe⁰对土壤中 MNT的还原反应

在 2.00g土壤中, 2.5×10⁻⁶mol·g⁻¹的 MNT与 25mg·g⁻¹的 Fe⁰发生还原反应, 控制反应温度为

25℃, 土壤初始 pH 值为 6.8 土壤含水量为 75%, 采用 GC-MS检测分析 MNT 及其中间产物和最终产物, 计算化合物相对浓度随反应时间的变化, 结果见图 1.



从图 1可以看出, 反应过程中可检测到 3-硝基甲苯、3-甲基苯胺和 3-亚硝基甲苯的存在. 在反应初始阶段, 3-亚硝基甲苯的浓度先增大后减小, 最后完全消失, 而在整个反应过程中其浓度都很小, 说明 3-亚硝基甲苯是 Fe⁰对 MNT还原反应的中间产物, 与理论计算结果相符^[8]. 3-甲基苯胺浓度随反应时间的延长而不断增大, 反应结束时其浓度达到最大, 因此, 3-甲基苯胺是 Fe⁰还原 MNT的最终产物. Fe⁰将 MNT还原为 3-甲基苯胺, 在一定程度上降低了化合物的毒性, 使之较容易被微生物降解.

2.2 温度对还原效果的影响

在 MNT 含量为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe⁰加入量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤初始 pH 值为 6.8 土壤中含水量为 75%的条件下, 分别调节反应温度至 15℃, 25℃和 35℃, 考察 2h后不同反应温度对 MNT 还原效果的影响, 结果如图 2所示. 由图 2可知, 随着温度的升高, MNT的还原率增大, 较高温度有利于还原反应的进行, 这可能是高温促进更多的 MNT 分子从土壤颗粒上解吸而与零价铁反应. 另外, MNT被 Fe⁰还原受温度影响的程度不大, 表明该反应的活化能不大. 在较低温度 (15℃)时, MNT的还原率仍达到 70% 以上, 说明该反应体系能适应较宽的温度范围, 因此, 在实际应用中受季节限制较小.

2.3 土壤含水量对还原效果的影响

在 25℃时 (其它反应条件不变) 分别改变土壤含水量至 0, 25%, 50%和 75%, 考察土壤含水量对 MNT还原率的影响. 结果如图 3所示. 显然, 水是反应得以顺利进行的必要条件, 在不加水的体系中, 反应 2h后 MNT的浓度基本没有改变, 样品中也检测不到间亚硝基甲苯和间甲基苯胺的存在. 水既是反应介质又是反应所需 H⁺ 的提供者, 因此, 提高土壤中水的含量等同于提高反应物的浓度. 在土壤水分含量达到饱和前, 增大土壤含水量可有效提高 MNT的还原率. 经过 2h的还原反应, 土壤含水量从 25% 升高到 75%时, MNT的还原率从 47% 增大至 82%. 这是因为 Fe⁰标准电极电位为 - 0.44V, 供电子倾向较大, 具有很强的还原能力, 因此, 淹水条件下土壤中的氧化还原电位降低, 有利于促进 Fe⁰对 MNT的还原作用. 另外, 水分子与 MNT竞争吸附在土壤表面, 增大含水量可促使 MNT从土壤颗粒上解吸下来, 从而促进 MNT 与 Fe⁰接触反应^[9]. 因此, 饱和含水量条件下可有效增强 Fe⁰对 MNT的还原效率.

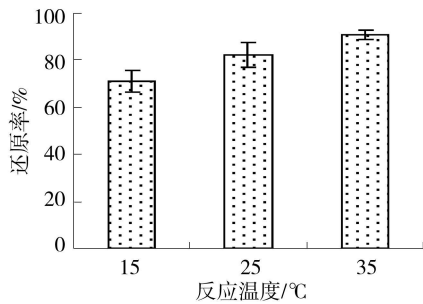


图 2 反应温度对还原效率的影响

Fig 2 Effects of temperature on the reduction of MNT

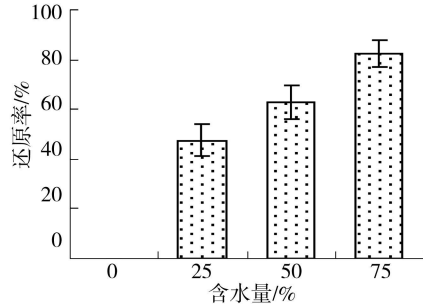


图 3 土壤含水量对还原效率的影响

Fig 3 Effects of water contents of soil on the reduction of MNT

2.4 土壤初始 pH 值对还原效果的影响

将反应温度控制为 25℃, 其它反应条件保持不变, 改变土壤初始 pH 值至 4、6.8 和 10, 考察不同土壤初始 pH 值对还原效果的影响, 结果见图 4. 由图 4 可见, 原土壤的 pH 值为 6.8 时, MNT 的还原率可达到 82%. 随着 pH 值下降到 4, 还原率继续上升至 92%. 而在碱性条件下, 还原反应受到明显的抑制, 当土壤初始 pH 值升高到 10 时, 还原率降低至 20% 左右. 这是因为酸性条件下能提供还原反应所需的 H⁺, 并能阻止铁粉表面的钝化, 有利于还原反应进行. 而碱性条件下生成的氢氧化铁或碳酸铁等覆盖在铁粉表面, 阻碍了反应的进行^[7-8]. 所以, 酸性条件有利于提高还原率, MNT 的还原效果较好, 而碱性条件下还原率大大降低.

2.5 铁粉用量对还原效果影响

在土壤初始 pH 值为 6.8, MNT 含量为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤含水量为 75%, 25℃ 下反应 2h, MNT 的还原率随着铁粉用量的增加而增大(图 5). 铁粉用量为 15mg 时, MNT 的还原率仅为 53%, 当铁粉用量增加到 50mg 时可有效提高其还原率, 达到 82%, 这是因为增加铁粉用量, 提供了更多的反应活性位, 增加了 MNT 与铁粉活性位点接触几率, 从而增大还原率. 在铁粉用量大于 50mg 后, 增大铁粉用量虽然能够进一步提高 MNT 的还原率, 但幅度较小. 因此, 反应中铁粉最佳用量为 50mg.

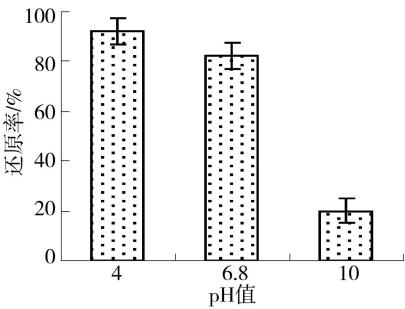


图 4 初始 pH 值对还原效率的影响

Fig 4 Effects of initial pH on the reduction of MNT

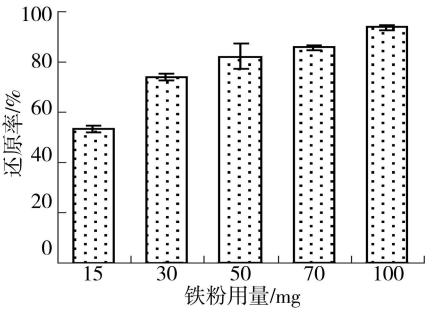


图 5 铁粉用量对还原效率的影响

Fig 5 Effects of Fe⁰ amounts on the reduction of MNT

2.6 反应动力学

以 MNT 初始浓度 (C_0) 与当前浓度 (C_t) 比值的自然对数 ($\ln(C_0/C_t)$) 与反应时间 (t) 作图, 结果为一直线, 说明该反应遵循准一级动力学方程: $\ln(C_0/C_t) = 0.2069t - 0.1055$. 从前面零价铁用量等实验结果分析, 此反应可能在金属表面进行, 原为多级反应, 类似于酶促反应. 但是, 当零价铁的用量大大高于 MNT 的浓度时, 零价铁的投加量可以看成是常数, 反应简化为一级动力学. 从获得的动力学方程式求出反应速率常数 $K = 0.6029 \text{ h}^{-1}$, 半衰期 ($t_{1/2}$) 为 1.15h, 半衰期较短, 反应进行迅速. 因此, 从反应动力学的角度来说, 应用零价铁还原 MNT 是可行的.

3 结论

Fe⁰还原 MNT 的反应, 首先生成中间产物 3-亚硝基甲苯, 最终产生 3-甲基苯胺. 当 MNT 含量为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe⁰加入量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤初始 pH 值为 6.8, 土壤中含水量为 75%, 25℃ 下反应 5h, MNT 还原率达到 95%. Fe⁰处理土壤中的 MNT, 还原率随反应时间延长、温度升高、土壤含水量的增大和铁粉用量的增加而增大, 随土壤初始 pH 值的升高而降低.

参 考 文 献

[1] Johnson T L, Scheres M M, Tratnyek P G, Kinetics of Halogenated Organic Compound Degradation by Iron Metal [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (8): 2634-2640

[2] Klausen J, Rane J, Schwarzenbach R P, Influence of Solution Composition and Column Aging on the Reduction of Nitroaromatic Compounds by ZeroValent Iron [J]. *Chemosphere*, 2001, 44 (4): 511-517

[3] Hung H M, Ling F H, Hoffman M R, Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (12): 2151-2156

Iron in the Presence of Ultrasound [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**: 1758—1763

- [4] 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—12
- [5] 郑昱, 徐向阳, 蔡文祥等, ZVI 还原转化硝基芳烃特性及 QSAR 的研究 [J]. 浙江大学学报 (农业与生命科学版), 2006, **32** (1): 31—35
- [6] 王世杰, 谷庆宝, 杜平等, 零价铁表面对泥浆反应体系中硝基苯降解行为的影响 [J]. 环境科学研究, 2007, **20** (6): 106—109
- [7] 吴双桃, 陈少瑾, 胡劲召等, 零价铁对土壤中硝基苯类化合物的还原作用 [J]. 中国环境科学, 2005, **25** (2): 188—191
- [8] 陈少瑾, 陈宜菲, 张二华等, 土壤中取代硝基苯化合物被零价铁还原的机理 [J]. 环境化学, 2006, **25** (3): 288—293
- [9] 杜丽亚, 章钢娅, 靳伟, 土壤含水量和胡敏酸对有机氯农药降解的影响 [J]. 土壤学报, 2006, **43** (2): 332—336

REDUCTION OF 3-NITROTOLUENE IN SOIL BY ZERO-VALENT IRON

XIE Ning-zi WU Shuang-tao CHEN Shao-jin QIU Gang

(Research Institute of Environmental Chemistry and Technology, Hanchuan Normal University, Chaozhou 521041, China)

ABSTRACT

The reduction of 3-nitrotoluene (MNT) in a soil with zero-valent iron (ZVI or Fe^0) under ambient temperature and pressure was investigated. Experimental results indicated that MNT in the soil was effectively reduced to *m*-methylaniline by ZVI. After 5 hours of reaction, the reduction rate of MNT in soil at a concentration of $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ reached as high as 95% when 25 mg of Fe^0 per gram of soil was added under these soil conditions: 25°C, initial pH 6.8 and water contents 75%. A prolonged reaction time, an elevated temperature, a higher level of soil water contents and a higher dose of ZVI all resulted in an increase in the rate of reduction. The reduction was greatly facilitated by adjusting the initial soil pH to acidic.

Keywords 3-nitrotoluene, zero-valent iron, reduction, soil