

# 高铁酸钾氧化降解硝基苯水溶液\*

吴小倩\*\* 董娟 汪永辉

(东华大学环境科学与工程学院, 上海, 200051)

**摘 要** 采用高铁酸钾氧化降解硝基苯水溶液, 研究表明, 反应时间、pH 值、高铁酸钾投加量、硝基苯水溶液浓度 4 个因素都会对硝基苯的降解效果产生影响. 硝基苯水溶液浓度为  $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 初始  $\text{pH} = 7-9$ , 高铁酸钾投加量  $n_{\text{K}_2\text{FeO}_4} : n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 10:1$ , 反应时间 30 min 为最优反应条件, 硝基苯去除率达到 85% 左右,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率达到 53% 左右. 通过对反应产物的分析, 推测硝基苯首先被高铁酸钾氧化为对硝基苯酚, 再进一步被氧化开环生成终产物.

**关键词** 高铁酸钾, 硝基苯, 降解.

硝基苯是医药、染料、农药等行业的重要原料. 它是一种难生物降解的芳香化合物, 对环境和生物都有较大的危害, 我国已将其列为优先控制的环境污染物. 近年来, 采用 Fenton 臭氧、光催化氧化等高级氧化技术处理硝基苯引起了人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 高铁酸钾是目前研究较多的一种新型强氧化剂. 它具有强氧化性、较好的絮凝助凝功能, 以及使用后不会对水质产生二次污染等特性, 是一种优良的水质净化剂<sup>[4-6]</sup>.

本实验采用高铁酸钾氧化降解硝基苯水溶液, 考察了反应体系中各因素对硝基苯降解的影响, 初步推测了硝基苯的降解过程.

## 1 实验部分

取一定量的硝基苯溶液, 用 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 10%  $\text{NaOH}$  调节溶液 pH 值后, 加入自制的高铁酸钾固体(次氯酸盐氧化法制备高铁酸钾, 纯度为 96%), 搅拌, 静置, 沉降, 过滤.

实验采用微波消解快速测定法测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度; 锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法测定硝基苯的浓度; 紫外可见分光光度计、红外-拉曼光谱仪分别分析滤液和滤渣中硝基苯的降解情况; 气相色谱-质谱联用分析仪分析硝基苯氧化降解产物.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对硝基苯去除率的影响

实验取 100 mL 浓度为  $55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝基苯溶液, 调节初始 pH 值为 7, 高铁酸钾与硝基苯的物质的量之比为 10:1, 反应过程中每隔 10 min 取样测定滤液中硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度. 硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除效果随时间的变化曲线如图 1 所示.

实验结果显示, 在反应起始阶段, 高铁酸钾对硝基苯的去除效果明显. 当反应时间为 30 min 时, 水溶液中硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率可达 85% 和 53%. 反应时间超过 30 min 后, 硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率增长趋于平缓, 60 min 时硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率分别为 90% 和 56%, 仅比反应 30 min 时增长了 5% 和 3%, 说明反应 30 min 后高铁酸钾对硝基苯的去除已基本完成. 实验中硝基苯去除率大于  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率说明高铁酸钾没有将硝基苯完全“矿化”为无机物, 在氧化降解过程中有新的有机物产生.

2008 年 12 月 2 日收稿.

\* 上海市重点学科建设 (B604) 资助项目.

\*\* 通讯联系人, Tel 67792521, E-mail xqw@dlu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

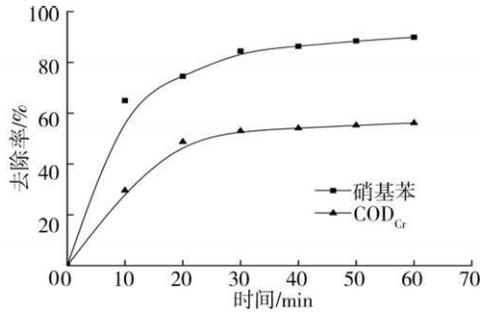


图 1 反应时间对硝基苯去除率的影响

Fig 1 Effect of reaction time on nitrobenzene removal

## 2.2 溶液初始 pH 值对硝基苯去除率的影响

实验取一组浓度为  $55\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的硝基苯水溶液各  $100\text{ml}$ ，调节不同 pH 值后，按照物质的量之比为 10:1 加入高铁酸钾固体，反应 30min 后，测定滤液中硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度。pH 值对硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除效果的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出，高铁酸钾降解硝基苯的最佳 pH 值为 7.0—9.0，此时硝基苯去除率约为 85%， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率约为 55%。当体系  $\text{pH} < 7.0$  时，硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率随 pH 值的升高呈现出先降低后升高的走势，原因主要是在体系中存在高铁酸钾自身分解反应和其氧化硝基苯反应的竞争，pH 值的升高有利于提高高铁酸钾的稳定性，但会降低高铁酸钾的氧化性。强酸性条件下高铁酸钾自身分解在反应体系中占优势从而导致了硝基苯去除率的下降，而弱酸性条件下高铁酸钾稳定性的提高是硝基苯去除率升高的主要原因。反应体系  $\text{pH} > 9.0$  时，硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率随 pH 值的升高而下降是由于高铁酸钾氧化性降低所致。

为了进一步研究 pH 值的影响，实验尝试在反应过程中改变 pH 值，即在初始  $\text{pH} = 1$  的条件下反应 15min，然后用 NaOH 溶液快速将反应液调至  $\text{pH} = 11$ ，继续反应 15min，考察高铁酸钾对硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果，结果见图 3。实验结果显示，反应过程中调节 pH 值能强化高铁酸钾氧化和絮凝作用，提高对硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率，硝基苯去除率可达 93%，比  $\text{pH} = 7$  时高 8%； $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率可达 87%，比  $\text{pH} = 7$  时高 32%。 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的明显提高说明强酸性条件下，高铁酸钾具有更强的氧化性，可将硝基苯氧化降解得更为彻底。

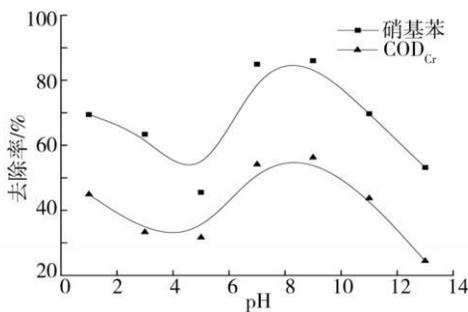


图 2 pH 对硝基苯去除率的影响

Fig 2 Effect of pH on nitrobenzene removal

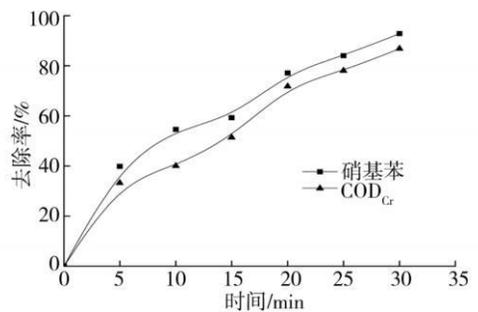


图 3 改变 pH 值对硝基苯去除率的影响

Fig 3 Effect of changed pH on nitrobenzene removal

## 2.3 高铁酸钾投加量对硝基苯去除率的影响

分别取浓度为  $55\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  和  $550\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的硝基苯溶液各  $50\text{ml}$ ，调节初始 pH 值为 7，然后往溶液中加入相同质量的高铁酸钾固体，反应 30min，硝基苯去除率如图 4 所示。由实验结果可知，高铁酸钾投加量的增加有利于硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的提高。实验中，当硝基苯去除率基本保持不变时， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率仍有较明显的提高，说明高铁酸钾对部分降解产物具有氧化作用。当高铁酸钾投加量为  $44\text{mg}$  时，各溶液中硝基苯的去除率约为 84.5%， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率约为 58%。对于  $55\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  硝基苯溶液，此时高铁酸钾和硝基苯的物质的量之比为 10:1，高铁酸钾投加量和硝基苯去除量的物质的量之

比为 12:1; 对于  $550\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的硝基苯溶液, 高铁酸钾和硝基苯的物质的量之比为 1:1, 高铁酸钾投加量和硝基苯去除量的物质的量之比为 1.2:1, 说明在高浓度的硝基苯溶液中, 高铁酸钾利用率提高, 投加较小物质的量之比的高铁酸钾就可达到较好的去除效果.

### 2.4 硝基苯溶液浓度对去除率的影响

取一组浓度不同的硝基苯溶液各 50ml 调节硝基苯溶液初始 pH 值为 7, 反应时间为 30min, 研究高铁酸钾和硝基苯物质的量之比为 10:1 时, 溶液中硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除效果如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 当反应物质的量之比一定时, 硝基苯和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率先随溶液浓度的升高而增加, 当硝基苯溶液浓度很大时, 去除率有所降低. 分析原因可能有二点: 一是由于反应过程中存在着硝基苯氧化和降解产物氧化的竞争, 当溶液中存在较多的降解产物时, 高铁酸钾对降解产物的进一步氧化影响了对硝基苯的去除, 因此当实验中硝基苯溶液浓度为  $340\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, 出现了硝基苯去除率降低, 但  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率增加的情况; 二是由于高浓度的高铁酸钾溶液很不稳定, 研究显示  $^{171}\text{FeO}_4^{2-}$  离子间的碰撞是导致  $\text{FeO}_4^{2-}$  分解的原因, 溶液中高铁酸钾的浓度是影响高铁酸钾溶液稳定性的重要因素. 当实验中硝基苯的浓度为  $460\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, 高铁酸钾的浓度达到  $7400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , 大量不参与反应的  $\text{FeO}_4^{2-}$  离子存在, 使高铁酸钾自分解渐趋严重, 从而影响了对硝基苯的去除效果.

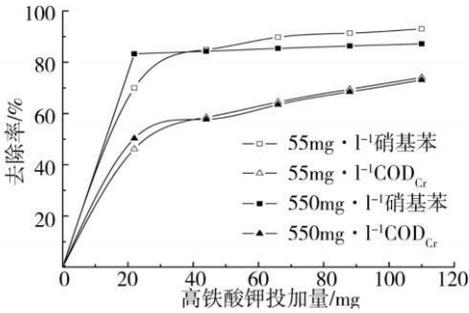


图 4 高铁酸钾投加量对不同浓度硝基苯去除率的影响

Fig 4 Effect of  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  dose on nitrobenzene removal

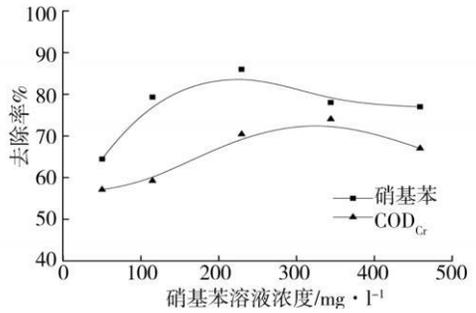


图 5 硝基苯浓度对去除率的影响

Fig 5 Effect of nitrobenzene concentration on removal

### 2.5 硝基苯降解产物分析

高铁酸钾降解硝基苯的实验结果表明, 高铁酸钾不能将硝基苯完全氧化为无机物, 反应过程中可能会产生新的有机物. 为了进一步研究硝基苯的降解产物, 推测反应机理, 实验对反应前后的溶液、滤渣等进行了分析.

图 6 为硝基苯溶液反应前后的紫外光谱. 硝基苯在  $\lambda_{\text{max}} = 266\text{nm}$  处有特征吸收峰. 从图 6 中可以看出, 反应后硝基苯降解液特征峰强度显著减弱, 说明高铁酸钾能氧化降解溶液中大部分硝基苯.

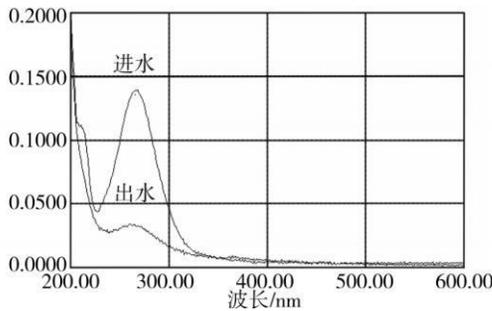


图 6 硝基苯溶液紫外吸收光谱

Fig 6 UV-Vis spectrum of nitrobenzene solution

实验检测了硝基苯和反应后滤渣的红外谱图. 图 7(a)可以看出, 原  $1530\text{cm}^{-1}$  和  $1350\text{cm}^{-1}$  处  $-\text{NO}_2$  的强特征吸收峰已明显减弱,  $849\text{cm}^{-1}$  处 C-N 产生的吸收峰消失, 说明滤渣中基本没有硝基苯存在.

图 7(b)中,  $3430\text{cm}^{-1}$ 和  $1120\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰, 说明体系中可能产生了含  $-\text{OH}$  的有机物.

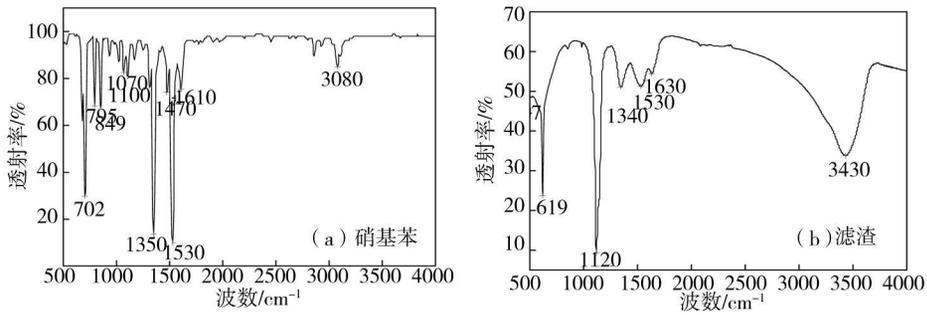
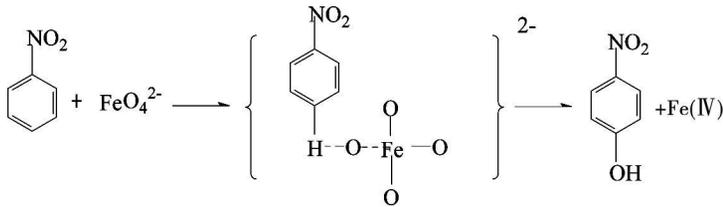


图 7 硝基苯及滤渣的红外光谱图

Fig 7 FRT of nitrobenzene and filter residue

将硝基苯降解液转入分液漏斗中, 加入二氯甲烷进行萃取, 用 GC/MS 分析萃取液, 结果显示, 硝基苯降解产物大部分不再含有苯环结构, 说明在反应中苯环被破坏.

由于硝基是吸电子基团, 并考虑硝基苯的空间位阻, 高铁酸根与硝基苯主要作用的位置可能是苯环上硝基对位的氢原子. GoffH 等<sup>[8]</sup> 研究认为, 在高铁酸盐氧化亚硫酸盐过程中形成了一种含有酯键的桥状中间体, 然后通过双电子转移将高铁酸根中的氧原子转移至亚硫酸基团完成氧化过程. 由此推测在高铁酸钾与硝基苯的反应中可能也先形成酯键桥状中间体, 随后发生双电子转移形成对硝基苯酚(如下式). 图 7(b)中  $-\text{OH}$  吸收峰的出现证明了反应过程中酚类中间体的产生. 对硝基苯酚在高铁酸钾作用下进一步氧化开环, 生成终产物.



### 3 结论

当硝基苯水溶液浓度为  $55\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 高铁酸钾与硝基苯反应的最佳条件为初始 pH 值 7—9, 高铁酸钾投加量  $n_{\text{K}_2\text{FeO}_4} : n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 10:1$ , 反应时间 30min. 强酸条件下高铁酸钾稳定性的下降和强碱条件下高铁酸钾氧化能力的降低, 都会导致降解效果变差. 高铁酸钾最佳投加量因硝基苯浓度而异, 硝基苯浓度的升高将减小高铁酸钾投加的物质之量之比. 当按一定的物质之量之比投加高铁酸钾时, 硝基苯水溶液浓度的升高将有利于高铁酸钾对硝基苯的降解, 但浓度过高会对硝基苯的降解效果产生不利影响. 通过对反应前后溶液及滤渣的分析, 推测高铁酸钾氧化硝基苯经历了酯键桥状中间体的形成, 双电子转移等历程, 形成了对硝基苯酚等中间产物, 最终被氧化开环生成一系列产物.

### 参 考 文 献

- [1] Fares A, Imamani Shawaqfeh Mo'ayyad, Shawaqfeh Ahmad et al., Impact of Fenton and Ozon e on Oxidation of Wastewater Containing Nitroaromatic Compounds [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20** (6): 675—682
- [2] Fares A, Imamani. Impact of Photo-Oxidation Technology on the Aqueous Solutions of Nitrobenzene: Degradation Efficiency and Biodegradability Enhancement [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **179** (1—2): 184—192
- [3] 耿春香, 张秀霞, 苯胺、硝基苯废水的吸附-双催化氧化降解 [J]. *环境科学与技术*, 2004, **27**: 64—65
- [4] 陆晶, 黄丽, 邵春雷等, 高铁酸钾氧化降解罗丹明 (RhB) 水溶液的研究 [J]. *环境化学*, 2007, **26** (3): 366—370
- [5] Sham A, Viender K, Mishra Santosh K, Nenas Nasri. Oxidation of Sulfanamide Antimicrobials by Ferrate (VI) [FeVIO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40** (23): 7222—7227
- [6] Ju Qian Jiang, Barry Lloyd. Progress in the Development and Use of Ferrate (VI) Salt as an Oxidant and Coagulant for Water and

Wastewater Treatment [ J ] . *Water Research*, 2002, **20** (36) : 1397—1408

[ 7 ] 杨卫华, 王建明, 曹江林等,  $K_2FeO_4$  在稀 KOH 溶液中的稳定性研究 [ J ] . 化学学报, 2004, **62** (19) : 1951—1955

[ 8 ] Goff H, Mummam R K, Studies on the Mechanism of Isotopic Oxygen Exchange and Reduction of Ferrate (VI) Ion ( $FeO_4^{2-}$ ) [ J ] . *Journal of the American Chemical Society*, 1971, **93** (23) : 6058—6065

## DEGRADATION OF NITROBENZENE SOLUTION BY POTASSIUM FERRATE (VI)

WU Xiao-qian    DONG Juan    WANG Yong-hui

(College of Environmental Science & Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

### ABSTRACT

Potassium ferrate (VI) was employed in the degradation of nitrobenzene solution. The degradation efficiency of nitrobenzene was determined by pH, reaction time,  $K_2FeO_4$  dose and concentration of nitrobenzene solution. For  $55\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrobenzene solution, the optimal conditions of reaction were pH 7—9,  $K_2FeO_4$  / nitrobenzene 10: 1, and 30 min in reaction time. The removal of nitrobenzene was 85% and  $COD_{Cr}$  was reduced by 55%. The analysis of reaction products indicated that nitrobenzene was initially oxidized to *p*-nitrophenol and then underwent ring cleavage to aliphatic compounds.

**Keywords** potassium ferrate (VI), nitrobenzene, degradation.