

Fe⁰ 还原土壤中对硝基甲苯的实验研究

吴双桃, 邱 罡, 谢凝子, 陈少瑾

(韩山师范学院环境化学应用技术研究所, 广东 潮州 521041)

摘要:采用零价铁(ZVI, Fe⁰)还原技术, 修复被对硝基甲苯(PNT)污染的土壤, 研究不同反应条件对还原效果的影响及随时间推移产物的变化, 并对反应机理进行了初步探讨。结果表明, 常温常压下, Fe⁰ 可有效地将土壤中对硝基甲苯还原为苯胺化合物, 反应过程中先生成对甲基亚硝基苯, 最终生成对甲基苯胺。土壤含水量达到饱和时能显著提高 PNT 的还原率, 土壤初始酸碱度控制在中性偏酸性有利于还原反应的进行, 体系温度上升到 25~35 °C 还原效果较好, 当 Fe⁰ 加入量小于 25 mg·g⁻¹ 时增加 Fe⁰ 用量能有效增大还原率。当 2 g 土壤中 PNT 的初始浓度约为 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹, Fe⁰ 加入量是 25 mg·g⁻¹, 土壤水含量 75%, 土壤初始 pH 值 6.8 时, 于 25 °C 下反应 5 h 后 PNT 的还原率可达 95% 以上。

关键词:对硝基甲苯; 零价铁; 还原; 土壤

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)02-0239-05

Reduction of P-Nitrotoluene in Soil by Fe⁰

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

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

Abstract: The soil contaminated by p-nitrotoluene (PNT) was remediated by the zero-valent iron (ZVI, Fe⁰) reduction technology. The reduction effects in different reaction conditions, the reaction product and the reaction mechanism were investigated in this article. The results indicated that PNT in soils was reduced to aniline compound effectively by Fe⁰ at normal temperature and pressure. PNT was reduced to p-methyl-nitrosobenzene firstly, and then to p-methyl-aniline. The saturation moisture condition in soil, the acid or neutral soil, the reaction temperature in range of 25~35 °C and the increase of Fe⁰ content were helpful to increase the reduction rate of PNT. When the initial concentration of PNT in 2 g soil was 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹, the addition of Fe⁰ was 25 mg·g⁻¹, the initial pH of soil was 6.8 and the moisture content was 75%, the reduction rate of PNT reached 95% after 5 hours at 25 °C.

Keywords: p-nitrotoluene (PNT); zero-valent iron (ZVI, Fe⁰); reduction; soil

对硝基甲苯(PNT)是精细化工生产的重要中间体, 在工业中应用十分广泛。它结构稳定, 不易分解、转化, 是生物难降解化合物, 进入水体或土壤中后残留时间长, 且具有强致癌性和致基因突变性, 对生态环境和人类健康存在很大危害。采用零价铁还原处理取代硝基苯类化合物是近年来发展起来的新途径。自 1996 年^[1]尝试用零价铁还原水体中的硝基苯以来, 国内外学者对此展开了大量研究, 但多将零价铁还原法用于污染水处理中^[2-5]。土壤是个复杂体系, 采用零价

铁还原土壤中的取代硝基苯类化合物受众多因素的影响和干扰^[6-7]。本文将 PNT 加入土壤中制成模拟污染土壤, 研究了土壤含水量、土壤初始 pH 值以及时间、反应温度、铁粉加入量对还原效果的影响, 以期为采用 Fe⁰ 还原处理被硝基苯类化合物污染的土壤提供一定帮助。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: 对硝基甲苯(p-nitrotoluene, PNT), 环己烷, 铁粉, 均是分析纯, 购自上海国药集团化学试剂有限公司。甲醇(AR), 硫酸(AR), 产自广州化学试剂厂。

仪器: 气相色谱-质谱联用仪(6890NGC-5973NMSD, 美国 Agilent 科技公司), 电子分析天平(AL204 型, 美

收稿日期: 2008-04-21

基金项目: 广东省自然科学基金委项目(04106270)

作者简介: 吴双桃(1976—), 女, 湖南桃江人, 硕士, 助理研究员, 从事环境污染治理方面的研究。E-mail: csfuwst@hstc.edu.cn

通讯作者: 陈少瑾 E-mail: sschen@hstc.edu.cn

国 Mettler-Toledo 公司), 恒温生化养箱 (SPX-250B-Z 型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂), 旋涡混合器, 离心机等。

1.2 土壤样品

土壤采自潮州市周边水田, pH 值为 6.8。将采集的土壤于阴凉处自然风干, 过 60 目筛后于 4 ℃ 冰箱备用。GC-MS 检测, 土壤中为未污染土壤, 无对硝基甲苯或其中间产物、最终产物等。

1.3 实验方法

铁粉的预处理: 用 0.5 mol·L⁻¹ 的硫酸将铁粉洗涤 2 次后, 用蒸馏水洗至中性, 丙酮冲洗, 去除铁粉表面附着的有机物, 通氮气吹干, 密封保存。

实验方法: 首先, 在 2.00 g 土壤中加入 10 μL 浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的对硝基甲苯溶液 (以甲醇为溶剂), 充分振荡、混合均匀, 制得 PNT 含量约为 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹ 的模拟污染土样。然后, 在模拟污染土样中加入 50 mg 处理好的铁粉, 混匀, 加入 1.5 mL 蒸馏水, 用聚四氟乙烯膜封口, 在 25 ℃ 恒温生化培养箱中静置反应, 于不同时间点取样。其次, 在反应完的样品中加入 0.5 mL 甲醇, 充分振荡, 再加入 1.5 mL 环己烷振荡萃取, 萃取时间为 5 min。最后, 于 4 ℃、3 000 r·min⁻¹ 条件下离心 10 min, 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。每处理均有 3 个重复, 图中误差条是 3 个重复的相对标准偏差。

数据处理: 化合物还原率计算如式 (1) 所示:

$$\text{还原率} = (C_0 - C_t) \times 100\% / C_0 \quad (1)$$

式中: C_0 为空白处理中 PNT 浓度, mmol·L⁻¹; C_t 为反应 t 时间 PNT 浓度, mmol·L⁻¹。

1.4 仪器分析

GC-MS 测定条件: HP-5MS 柱, 进样口温度为 220 ℃; 色谱柱初始温度 70 ℃, 停留 1 min, 再以 20 ℃·min⁻¹ 的速率升至 220 ℃, 停留 1 min; GC-MS 接口温度 280 ℃; MSD 离子源 230 ℃, 四极杆 150 ℃; 载气类型及流量: He, 1 mL·min⁻¹; MSD 离子碎片扫描质量范围: 16~300 amu。

2 结果与分析

2.1 Fe⁰ 对土壤中 PNT 的还原作用

采用 2.00 g 土壤和 1.5 mL 水, 反应温度控制在 25 ℃, PNT 初始浓度为 2.5×10⁻⁶ mol·g⁻¹, 土壤初始 pH 值 6.8, 铁粉加入量 25 mg·g⁻¹, GC-MS 测定 PNT 及其

中间、最终产物的相对浓度。图 1、图 2 分别为反应 2 h 和 5 h 时各化合物的色谱图。图 3 为 Fe⁰ 还原 PNT 中反应物与产物相对浓度随时间的变化 (相对浓度为某个时间点所测得的单个化合物浓度与此点所有化合物总浓度的比值)。

图 1 可见, 反应 2 h 时还原体系中可检测到对硝基甲苯、对亚硝基甲苯和对甲基苯胺的存在。反应 5 h

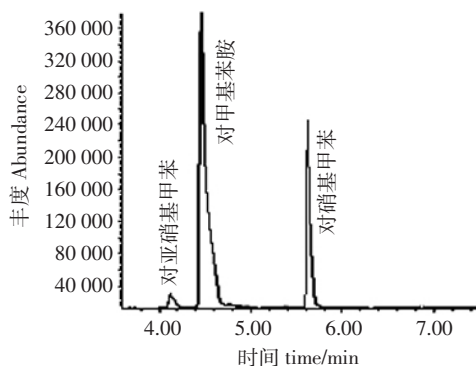


图 1 PNT 反应 2 h 的色谱图

Figure 1 The GC-MS total ions chromatogram of PNT after 2 h of reaction

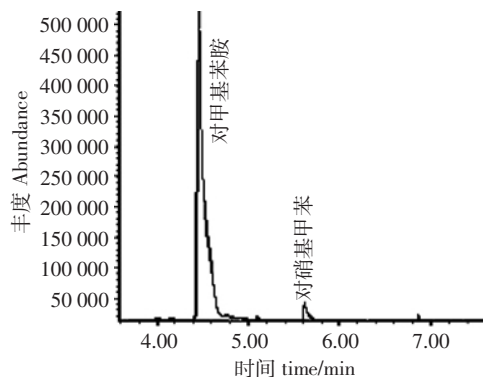


图 2 PNT 反应 5 h 的色谱图

Figure 2 The GC-MS total ions chromatogram of PNT after 5 h of reaction

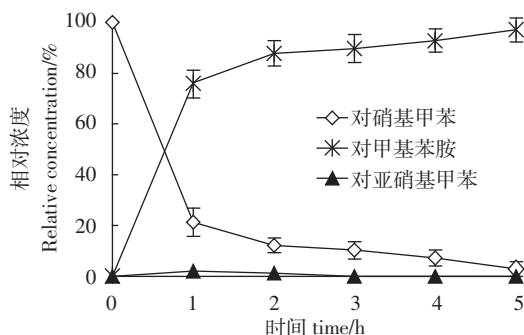


图 3 Fe⁰ 还原 PNT 中反应物与产物浓度随时间的变化

Figure 3 Concentration profile of the reactants and products with time in the reduction of PNT by Fe⁰

后的色谱图(图2)显示,体系中只检测到对甲基苯胺和少量的PNT,对亚硝基甲苯已完全消失。结合图3可知, Fe^0 可有效地将土壤中PNT还原,对亚硝基甲苯是还原反应所产生的中间产物,整个反应过程中,对亚硝基甲苯浓度始终较低,先增加然后减少,随着反应的进行对亚硝基甲苯迅速转化为对甲基苯胺(最终产物)。

如图3所示, Fe^0 还原PNT的反应进行得较快,PNT的还原率在1 h时就达到75%以上,且随着时间的延长还原率递增。相应地,最终产物对甲基苯胺的生成率也随时间延长而升高,5 h后PNT的还原率及对甲基苯胺的生成率均增至95%以上。还原产物苯胺类化合物的毒性比原化合物的毒性小得多,可生化性大大提高^[2,4]。因此, Fe^0 还原处理PNT可降低其对土壤中微生物毒性,从而提高生物降解性。

2.2 土壤含水量对还原效果的影响

改变反应体系中水的加入量,从而调节土壤含水量为25%、50%和75%,其他反应条件与2.1相同,考察土壤含水量对还原效果的影响。图4为反应2 h时不同土壤含水量条件下PNT的还原率。

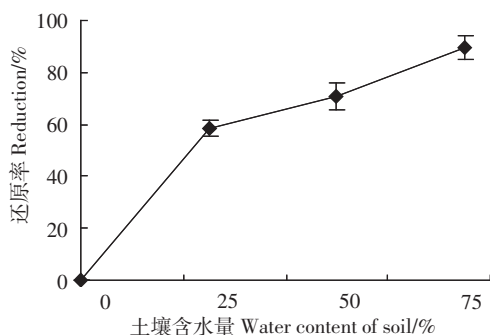


图4 土壤含水量对PNT还原效率的影响

Figure 4 Effects of water content of soil on the reduction of PNT

如图4所示,随着土壤中含水量的增大,PNT还原率递增。当土壤中含水量为0时,即体系中完全无水参与反应的情况下, Fe^0 对PNT的还原反应根本无法进行。当土壤含水量增大至25%时,反应2 h后PNT的还原率上升至58%。饱和土壤含水量条件下,即土壤含水量增加为75%时,PNT的还原率最高,达到89%以上。

结果表明,土壤水分是还原反应顺利进行不可缺少的一个重要因素。这是因为, Fe^0 还原土壤中PNT的反应在土壤-水-PNT体系中进行,水分能提供 H^+ ,而且PNT与铁粉两者在土壤中的迁移、相互靠近及

质子传递等都需要以土壤水分作为介质。在土壤含水量达到饱和前,增大土壤中含水量可有效提高PNT的还原率,这是多种影响因素交互作用的结果。土壤对PNT的吸附随含水量的升高而增大的,水与PNT竞争土壤中的吸附位,当含水量升高,则土壤对PNT的吸附减小^[8-10],PNT进入土壤溶液中增加了与铁粉的接触机会,促使PNT还原率上升。还有,在土壤环境中水分含量与氧化还原电位密切相关,含水量增大则土壤Eh降低, Fe^0 电负性较大, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0)=-0.44\text{ V}$,低Eh条件下有利于 Fe^0 对PNT还原反应的进行,PNT的还原率升高。

2.3 土壤初始pH值对还原效果的影响

调节土壤初始pH值为酸性(pH值为4)、碱性(pH值为10)以及保持原始酸碱度不变(pH值约为6.8),土壤含水量为75%,其他反应条件不变,考察土壤初始pH值对还原效果的影响。图5为不同土壤初始pH值条件下反应2 h时PNT的还原率。

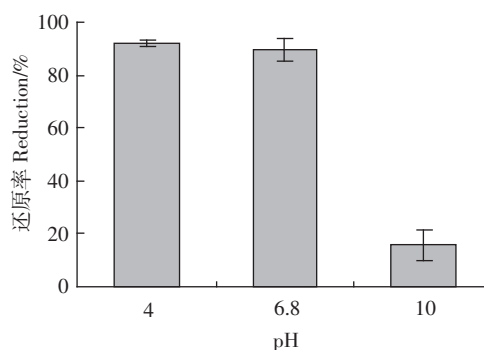


图5 初始pH值对PNT还原效率的影响

Figure 5 Effects of pH on the reduction of PNT

从图5看出,pH值对还原脱氯反应影响很大,PNT的还原率随土壤初始pH值降低而明显升高。当土壤环境为碱性,即初始pH值约为10时,反应2 h后PNT的还原率仅为15.69%;调节土壤初始pH值约为4或弱酸性条件下,PNT的还原率上升达到89%以上。由此可知,酸性环境是推动还原反应进行、提高PNT还原率的重要因素^[6-7]。根据 Fe^0 对硝基苯类化合物的还原反应步骤和机理, H^+ 参与 Fe^0 对PNT的还原反应,酸性环境能提供反应所需的 H^+ ,故酸性有利于提高还原率。另外,在酸性环境中,零价铁表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等钝化层被腐蚀或不易形成,能有效促进还原反应的进行。而pH值升高促使铁离子转化为沉淀,覆盖在铁粉表面,阻碍了PNT与 Fe^0 表面活性位点的接触,导致还原率明显降低。研究采用的是南方

土壤,大多偏酸性,在不调节土壤 pH 值的情况下仍可取得较高的还原率,因此零价铁还原法在实际应用中适应范围较广。

2.4 温度对还原效果的影响

PNT 初始浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤初始 pH 值 6.8, 铁粉加入量 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应温度分别控制在 15°C 、 25°C 和 35°C 条件下反应 2 h。结果如图 6 所示。

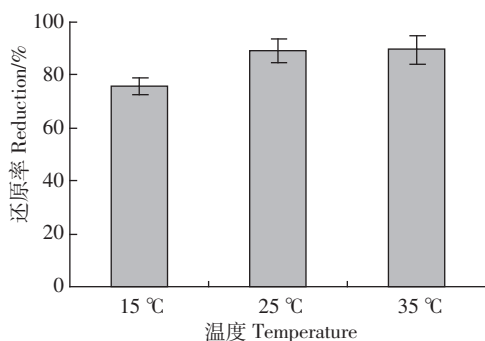


图 6 温度对 PNT 还原效率的影响

Figure 6 Effects of temperature on the reduction of PNT

由图 6 可见,低温对还原效果的影响较大, 15°C 下反应 2 h 后还原率为 75%;随着温度上升到 $25\sim 35^\circ\text{C}$ 时,还原率均增大到 89% 左右。这说明提高反应温度有利于 PNT 还原反应的进行。实验中在 $15\sim 35^\circ\text{C}$ 这个温度范围内 Fe⁰ 对 PNT 的还原反应较为稳定,还原效果受温度限制较小,可达到较高的还原率。对于气温较暖且变化温和的南方省份,零价铁还原法的适用时间跨度长,受气温限制较小。

2.5 铁粉用量对还原影响

在反应体系 2 g 土壤中铁粉的加入量分别为 7.5、15、25、35 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其他反应条件与 2.1 同,考察反应 2 h 时不同铁粉加入量对 PNT 还原效果的影响(见图 7)。

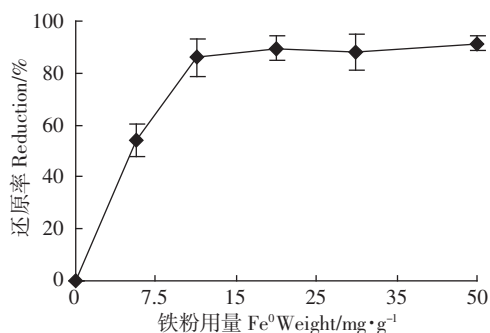


图 7 铁粉用量对 PNT 还原效率的影响

Figure 7 Effects of Fe⁰ amounts on the reduction of PNT

如图 7 所示,PNT 的还原率随 Fe⁰ 加入量的增加而增大。当体系中铁粉用量从 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,反应 2 h 后 PNT 还原率从 54% 上升到 89% 以上。随后,铁粉继续增加至 $50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,PNT 还原率略有上升,约为 91% 左右。增大铁粉加入量,提高了 PNT 与更多的 Fe⁰ 反应活性位点接触几率,PNT 的还原率升高。但当 Fe⁰ 加入量为 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,体系再加入更多的铁粉对还原率的提高不多,说明此时铁粉用量不再是反应的限制性因素。

2.6 反应动力学

根据 2.1 中 PNT 还原降解的实验结果,将 $\ln(C_0/C_t)$ 和 t 进行回归分析,获得 PNT 的降解动力学,如图 8 所示。

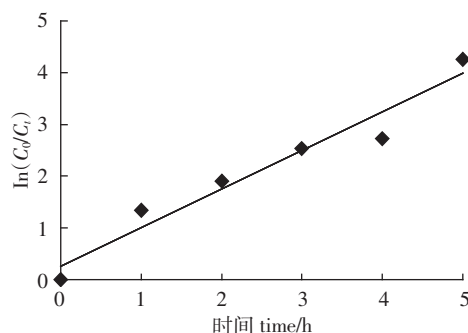


图 8 PNT 降解动力学

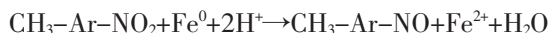
Figure 8 Degradation kinetic of PNT

图 8 结果表明,PNT 的还原降解符合准一级反应动力学(相关系数 $R^2=0.9714$),这与 Tratnyek^[1]的研究结果是一致的。根据 PNT 的初始浓度以及浓度与变化关系,得到回归方程为 $\ln(C_0/C_t)=0.77t+0.25$ 。其中, C_0 为反应前 PNT 溶液的初始浓度; C_t 为与 Fe⁰ 反应过程中,在不同反应时间点测定的 PNT 浓度。由方程可得,还原 PNT 的反应速率常数为 0.77 h^{-1} ,半衰期为 0.9 h。从动力学角度来说,该反应进行较迅速,应用 Fe⁰ 还原处理土壤中的 PNT 是可行的。

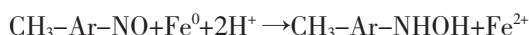
2.7 反应机理

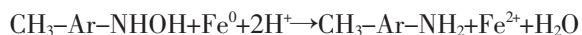
根据还原过程中反应物和产物随时间变化的 GC-MS 图谱(图 1、图 2)和参考相关文献^[6-7],推测土壤中零价铁还原 PNT 的反应是分步进行的,其过程大致分为以下几个阶段:

(1) 零价铁将 PNT 还原成中间产物对亚硝基甲苯;

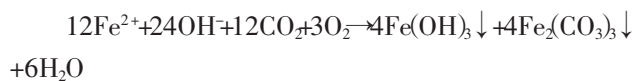


(2) 零价铁将中间产物对亚硝基甲苯进一步还原为对甲基苯胺;





(3) Fe^{2+} 被氧化, 形成钝化层覆盖在铁粉表面, 阻碍了反应的进行, 最终导致反应停止。



3 结论

(1) Fe^0 还原 PNT 的反应是分步进行的。其最后产物是对甲基苯胺, 反应过程中有少量中间产物对亚硝基甲苯产生, 但很快完全消失。

(2) 采用 2.00 g 土壤和 1.5 mL 水, 反应温度控制在 25 °C, PNT 初始浓度为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 土壤初始 pH 值 6.8, 铁粉加入量 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 反应 5 h 后 PNT 的还原率可达到 95% 以上。

(3) 土壤含水量、土壤初始 pH 值、温度和铁粉用量均对 Fe^0 还原对硝基甲苯产生影响, 当土壤含水量增大达到饱和时能显著提高 PNT 的还原率, 土壤初始酸碱度控制在中性偏酸性有利于还原反应的进行, 反应体系温度保持在 25~35 °C 范围内还原效果较好, 当 Fe^0 加入量小于 $25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时增加 Fe^0 用量能有效增大还原率。

参考文献:

- [1] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(1):153-160.
- [2] 樊金红, 徐文英, 高廷耀. 零价铁体系预处理硝基苯废水机理的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(6):53-56.
FAN Jin-hong, XU Wen-ying, GAO Ting-yao. Mechanism of pretreatment of nitrobenzene-containing waste water using zero-valent iron systems[J]. *Industrial Water and Waste Water*, 2004, 35(6):53-56.
- [3] Hung H M, Ling F H, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(9):1758-1763.
- [4] 肖羽堂, 王继徽. 二硝基氯苯废水预处理技术研究[J]. 化工环保, 1997, 17(5):264-286.
XIAO Yu-tang, WANG Ji-hui. Study on a pretreatment process for dinitro-chlorobenzene wastewater[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 1997, 17(5):264-286.
- [5] Klausen J, Rane J, Schwarzenbach R P. Influence of solution composition and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero valent iron[J]. *Chemosphere*, 2001, 44(4):511-517.
- [6] 陈宜菲, 陈少瑾. 利用零价铁还原土壤中硝基苯类化合物的研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2):241-246.
CHEN Yi-fei, CHEN Shao-jin. Reduction of nitrobenzenes in soils by zero-valent iron[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(2):241-246.
- [7] 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.
CHEN Shao-jin, CHEN Yi-fei, ZHANG Er-hua, et al. Reduction mechanism of substituted nitrobenzenes by zero-valent iron in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(3):288-293.
- [8] 方晓航, 仇荣亮. 农药在土壤环境中的行为研究[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1):94-97.
FANG Xiao-hang, QIU Rong-liang. Behavior of pesticides in soil environment[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(1):94-97.
- [9] Romero E, Dios G, Mingorance M D, et al. Photodegradation of mecoprop and dichlorprop on dry, moist and amended soil surfaces exposed to sunlight[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(3):577-589.
- [10] 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.
DU Li-ya, ZHANG Gang-ya, JIN Wei. Effects of soil water content and humic acid on degradation of organochlorine pesticides[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(2):332-336.