

地下环境中 Fe^{2+} 对硝基苯的还原衰减作用模拟研究

孙猛, 赵勇胜, 董军*, 董莉莉, 杨帆

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:研究了地下环境中的 Fe^{2+} 对硝基苯 (NB) 的还原衰减作用, 模拟了 Fe^{2+} 还原硝基苯的过程及不同硬度、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等地下水化学组成对反应的影响, 目的是阐明 Fe^{2+} 还原硝基苯的机制及水化学组成对反应影响的原因. 结果表明, 在温度为 10°C 、pH 为 6.8 的条件下, Fe^{2+} 和硝基苯浓度皆对其还原衰减有影响, 当 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{NB})$ 为 5.88:1 时硝基苯还原效率最高, 48 h 后其还原效率为 57.63%. 镁硬度、 CO_3^{2-} 对 Fe^{2+} 还原硝基苯有一定抑制作用, 当镁硬度、 CO_3^{2-} 分别达到 150 mg/L 和 50 mg/L 时, 48 h 后硝基苯还原效率最大为 51.05% 和 49.96%, 且随着镁硬度、 CO_3^{2-} 浓度的增大抑制作用越显著, 当 Mg^{2+} 浓度增至 800 mg/L 时, 48 h 后还原效率仅为 6.98%; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 对还原反应影响较小, 48 h 后还原效率 < 50%; HCO_3^- 加快了还原反应的进行, 8 h 后硝基苯的还原效率可达 60%. 本研究探索了硝基苯污染场地中 Fe^{2+} 对其自然衰减的贡献, 为定量估算污染场地的自然衰减程度提供了一定的理论依据.

关键词: 二价铁; 硝基苯; 还原衰减; 还原效率; 水化学组成

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)05-1372-05

Simulation Study on Reductive Attenuation of Nitrobenzene by Fe^{2+} in Subsurface Environment

SUN Meng, ZHAO Yong-sheng, DONG Jun, DONG Li-li, YANG Fan

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Experiments were conducted to investigate reductive attenuation of nitrobenzene (NB) by Fe^{2+} in subsurface environment and influences of hydrochemical constituents such as water hardness, SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- . Experimental results indicated that concentration of Fe^{2+} and NB both had influences on NB reduction. The highest reducing efficiency obtained while $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{NB})$ was 5.88:1 under the condition of pH 6.8 and 10°C . The deoxidization efficiency of NB was up to 57.63% over 48 h. Mg^{2+} and CO_3^{2-} could inhibit the reduction of NB, and the reduction efficiency reached 51.05% and 49.96% in 48 h while Mg^{2+} was 150 mg/L and CO_3^{2-} was 50 mg/L, respectively; the inhibition was enhanced with increasing of Mg^{2+} and CO_3^{2-} concentration, and the deoxidization efficiency of NB was 6.98% only while Mg^{2+} was 800 mg/L. SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- have small influence on NB reduction, the deoxidization efficiency was less than 50% in 48 h. HCO_3^- can accelerate the reaction, and the reduction efficiency was up to 60% in 8 h. These baseline relationships provide a way to quantitatively evaluate the extent of natural attenuation in contaminated site.

Key words: ferrous; nitrobenzene (NB); reductive attenuation; deoxidization efficiency; hydrochemical constituents

硝基苯是一种有毒性但较为重要的化工原料. 近年来, 由于硝基苯泄露进入地下环境而造成其对土壤和地下水的污染越来越引起人们的关注. 国内的相关研究表明, 地下环境中的各种生物地球化学作用对污染物的衰减起重要作用, 而且温度、pH、地层介质的岩性及其粒径等对其有重要影响^[1~5]. 铁在地层中的含量丰富^[6,7], 因此铁氧化物的生物异化还原对污染物的衰减作用也备受关注. Hafstetter 等^[8]发现铁氧化物异化还原产生 $\text{Fe}(\text{II})$, 其具有较强的还原性, 在常温下可将难生物降解的有机含氮化合物, 如硝基苯、亚硝基苯及羟基苯胺等还原为更易生物降解的苯胺或其他苯胺类化合物^[8~10]. 国外对 $\text{Fe}(\text{II})$ 还原作用对污染物的衰减随有研究报道^[8~12], 但其机制尚需深入, 而对水化学

组成的影响则鲜见报道. 本研究以此为出发点, 通过系列实验对地下环境中 $\text{Fe}(\text{II})$ 还原硝基苯的机制、水化学组成的影响进行深入分析, 以期污染场地的自然修复提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置和药品

实验装置为 150 mL 透明具塞玻璃瓶若干, 实验用硝基苯、 FeCl_2 、无水 Na_2SO_4 、 NaCl 等均为分析

收稿日期: 2010-05-18; 修订日期: 2010-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40802055); 国家高技术研究发展计划 (863) 重大项目 (2008AA06A410); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07207-007-05); 国家公益性行业项目 (200909038)

作者简介: 孙猛 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境污染模拟预报控制和治理, E-mail: christie007@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dongjun@jlu.edu.cn

纯,购自北京化工厂。

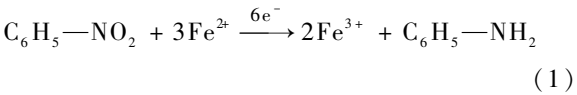
1.2 实验方法

将玻璃瓶内充满氮气,取 c_0 为 200 mg/L 的硝基苯溶液 100 mL 于玻璃瓶中,在无氧条件下,加 FeCl_2 使 Fe^{2+} 浓度分别达到 56 ~ 1 960 mg/L,待溶解后加磷酸缓冲溶液调节 pH 在 6.8 ~ 7.0. 玻璃瓶用氮气顶空后密封,于暗光、10℃ 下恒温摇床,分别在 3、6、12、18、24、48 h 时测硝基苯浓度记为 c_m . 选定最佳 Fe^{2+} 浓度后,用同样的方法选定最佳硝基苯浓度,确定还原反应最佳 Fe^{2+} 与硝基苯摩尔比. 以此摩尔比为参照样,依照参考文献[13]添加不同浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- ,检测硝基苯的浓度变化. 采用可见分光光度法检测硝基苯浓度^[14],硫氰酸盐比色法测定溶液中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} .

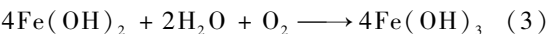
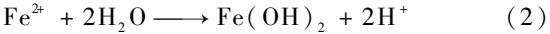
2 结果与分析

2.1 Fe²⁺ 浓度对硝基苯还原的影响

由图 1 可见,还原反应在 48 h 内结束. 不同浓度的 Fe^{2+} 对硝基苯还原有一定影响,48 h 后的硝基苯还原效率 > 54%. 280 mg/L 的 Fe^{2+} 对硝基苯还原效率最高,48 h 硝基苯还原效率达 67%. 当 Fe^{2+} 浓度由 280 mg/L 增至 1 960 mg/L 时,还原效率却由 67% 降至 53%. 当水中 Fe^{2+} 失去电子转化为 Fe^{3+} ,硝基苯接受电子发生还原反应^[9,15]:



由于 Fe^{2+} 在水中易发生水解反应,其反应如下所示:



从式(2)和式(3)看出, Fe^{2+} 水解生成无色不稳定中间活性产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 在有氧条件下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与水反应迅速生成黄色终产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有一定吸附絮凝作用,可包裹部分 Fe^{2+} 使其无法与硝基苯接触效率,从而降低还原效果. 另外低浓度 Fe^{2+} 与硝基苯接触几率降低,也会降低硝基苯还原效率.

2.2 硝基苯浓度对其还原的影响

由图 2 可见,硝基苯浓度对其还原有较大影响. 当硝基苯浓度达 400 mg/L 时,48 h 还原效率仅为 2.64%. Fe^{2+} 与硝基苯摩尔比分别为 5.88:1,即硝基苯浓度为 100 mg/L 时,硝基苯的还原效率最大为 57.63%. 采用一级衰减动力学方程拟合 50 mg/L 和

100 mg/L 硝基苯的衰减. 拟合结果见表 1.

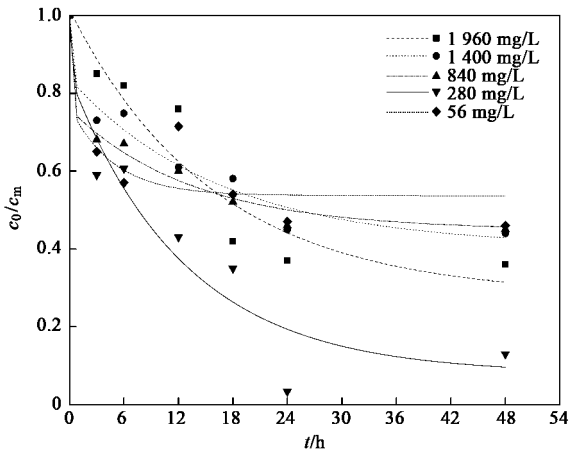


图 1 Fe²⁺ 浓度对硝基苯还原效率的影响
Fig. 1 Influence of different ferrous concentration on the deoxidization efficiency of NB

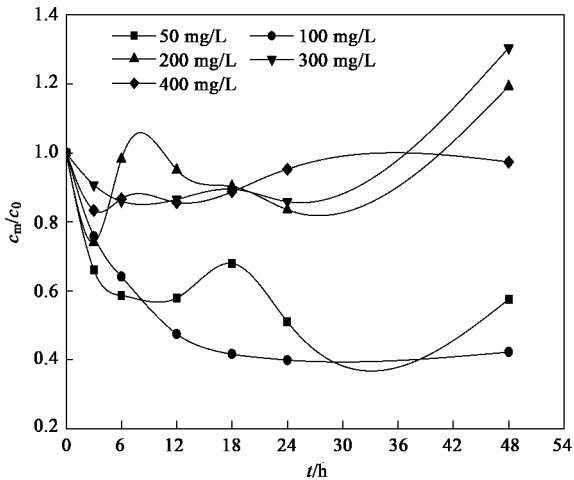


图 2 不同硝基苯浓度对其还原效率的影响
Fig. 2 Influence of different NB concentration on

从表 1 可知,100 mg/L 硝基苯衰减时,衰减系数 K 仅为 0.166 2,当 t 在 0 ~ 12 h 之间时, c_m/c_0 变化较大,说明其具有最大的反应速率. 随着 t 逐渐增大,反应速率下降,硝基苯浓度趋近最低. 当 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{NB})$ 为 5.88:1 时,硝基苯初期的还原速率最快,后期反应速率逐渐下降. 硝基苯的残余量与反应时间可认为呈负幂指数关系.

由图 3 可见,硝基苯被还原的同时,也伴随着铁的转化, Fe^{2+} 浓度在 18 h 时降低至 5.88 mg/L,48 h 后水样中无 Fe^{2+} ; Fe^{3+} 浓度由 0 mg/L 增至 168 mg/L. 根据氧化还原反应的电子转移平衡原理,应生成 Fe^{3+} 浓度为 184.8 mg/L,说明一部分 Fe^{3+} 可能以沉淀或水合化合物的形式存在,并没有以离子态存在于溶液中.

表 1 拟合方程及方程参数

Table 1 Fit curve equation and parameters of equation

序号	硝基苯浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合方程	R^2	衰减系数 K
1	50	$c_m/c_0 = 0.35757e^{-1.89t} + 0.58653$	0.85345	1.89125
2	100	$c_m/c_0 = 0.60057e^{-0.17t} + 0.4003$	0.99576	0.1662

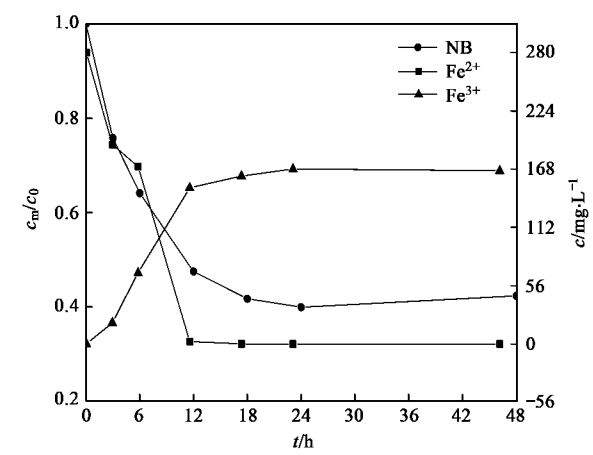


图 3 Fe^{2+} 还原硝基苯过程中 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} 随时间变化
Fig. 3 Variations of Fe in reductive attenuation
its deoxidization efficiency

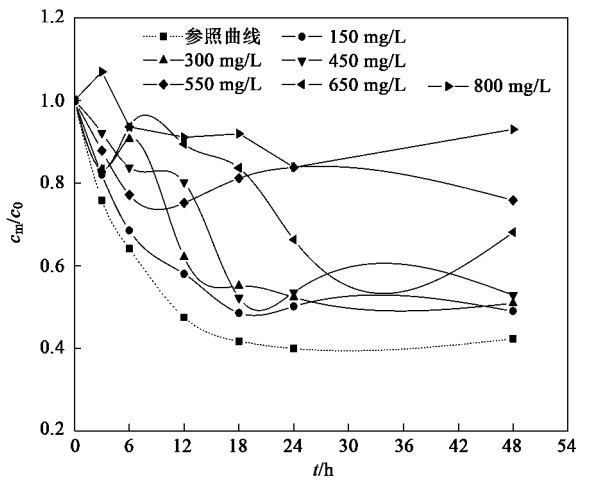


图 5 不同 Mg^{2+} 浓度对硝基苯还原效率的影响
Fig. 5 Influence of different Mg^{2+} concentration on
the deoxidization efficiency of NB

2.3 硬度对硝基苯还原的影响

由图 4、5 可见, Ca^{2+} 浓度在 300 ~ 650 mg/L 时, 48 h 硝基苯还原效率分别比不加 Ca^{2+} 时降低 11.54%、16.62%、24.04%、24%; 当 Ca^{2+} 浓度增至 800 mg/L 时, 硝基苯还原效率最低, 说明 Ca^{2+} 对硝基苯的还原衰减有一定的抑制, 并且抑制作用随着 Ca^{2+} 浓度的升高而增强。同样, 随着 Mg^{2+} 浓度增大, 3 ~ 6 h 后反应出现白色絮凝状沉淀, 48 h 后又

变为棕黄色沉淀。从体系物质组成推断, 白色沉淀物是镁及亚铁水合氧化物, 而棕黄色沉淀则是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。由于亚铁和铁沉淀析出, 因此 Fe^{2+} 还原硝基苯作用减弱。

图 6 反映了总硬度 [$n(\text{Ca}):n(\text{Mg}) = 1:1$] 对硝基苯还原衰减影响。总硬度 > 450 mg/L 时, 对反应有明显的抑制作用; 总硬度 ≤ 300 mg/L 时, 对硝基苯还原衰减影响较小。

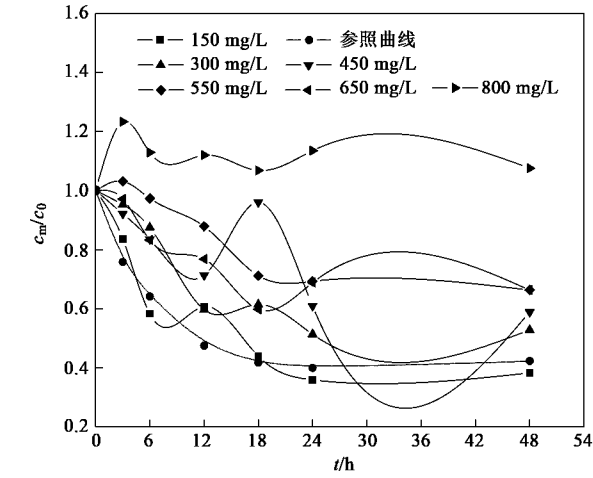


图 4 不同 Ca^{2+} 浓度对硝基苯还原效率的影响
Fig. 4 Influence of different Ca^{2+} concentration on
the deoxidization efficiency of NB

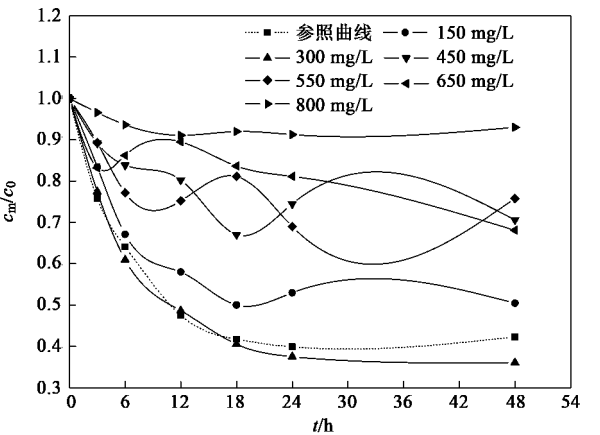


图 6 不同总硬度对硝基苯还原效率的影响
Fig. 6 Influence of different water hardness
on the deoxidization efficiency of NB

2.4 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 对硝基苯还原的影响

从图 7 可见,高浓度 CO_3^{2-} 对硝基苯还原有较大抑制作用,48 h 后还原效率 < 20%,当 CO_3^{2-} 降至 50 mg/L 时,硝基苯前 12 h 还原效率 > 50%,说明低浓度 CO_3^{2-} 可使还原反应在 12 h 内完成.少量 CO_3^{2-} 与 Fe^{2+} 形成沉淀后, Fe^{2+} 的水解平衡被打破,促使体系中的 H^+ 减少, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶解生成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 浓度升高.

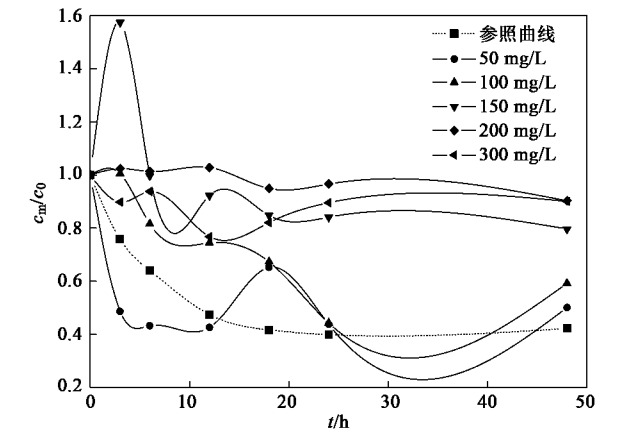


图 7 不同 CO_3^{2-} 对硝基苯还原效率的影响
Fig. 7 Influence of different CO_3^{2-} concentration on the deoxidization efficiency of NB

图 8 为不同 HCO_3^- 对 Fe^{2+} 还原硝基苯的影响.6 h 后硝基苯还原效率 > 60%.利用动力学方程对该组数据进行拟合,得到反应速率常数为 0.973. 原因是发生反应(4):



一方面由于 HCO_3^- 可以中和 OH^- ,因此在 0 ~

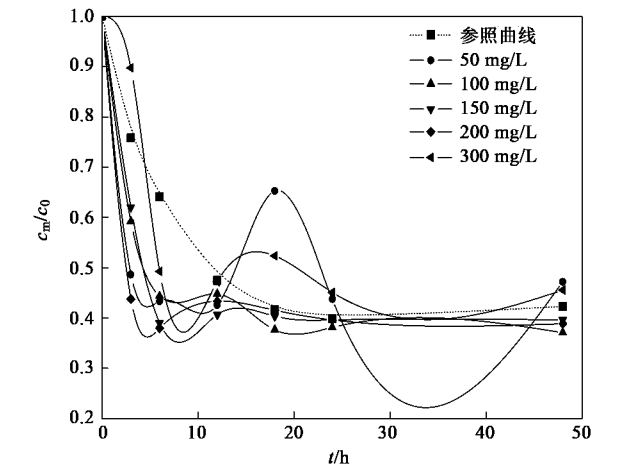


图 8 不同 HCO_3^- 对硝基苯还原效率的影响
Fig. 8 Influence of different HCO_3^- concentration on the deoxidization efficiency of NB

10 h,体系 pH 由于 HCO_3^- 存在而变化较小,略酸性环境会抑制 Fe^{2+} 的水解,因此 Fe^{2+} 的损失较小,还原反应迅速进行;另一方面 HCO_3^- 可与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 形成微量的难溶盐,因此会造成少量 Fe^{2+} 的损失,因此还原效率没有大幅变化.

2.5 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 对硝基苯还原的影响

从图 9、10 可以看出, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 Fe^{2+} 还原硝基苯反应影响较小.从图 11 可见,随着 Cl^- 浓度增大,其对 Fe^{2+} 还原硝基苯的影响并不显著. Cl^- 易与活泼的碱金属或碱土金属结合形成 MCl_x , MCl_x 会“诱导”环境发生氧化反应、电化学反应和酸碱腐蚀反应等^[16],这将影响 Fe^{2+} 存在形态.因此 Cl^- 对 Fe^{2+} 还原硝基苯的影响要视环境中阳离子含量、种类而具体分析.

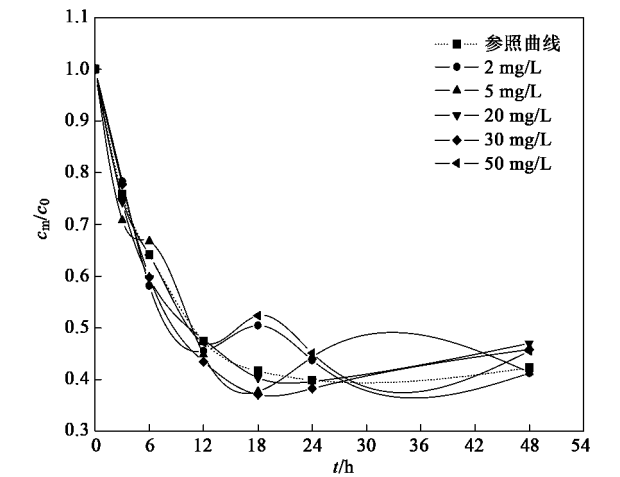


图 9 不同 NO_3^- 对硝基苯还原效率的影响
Fig. 9 Influence of different NO_3^- concentration on the deoxidization efficiency of NB

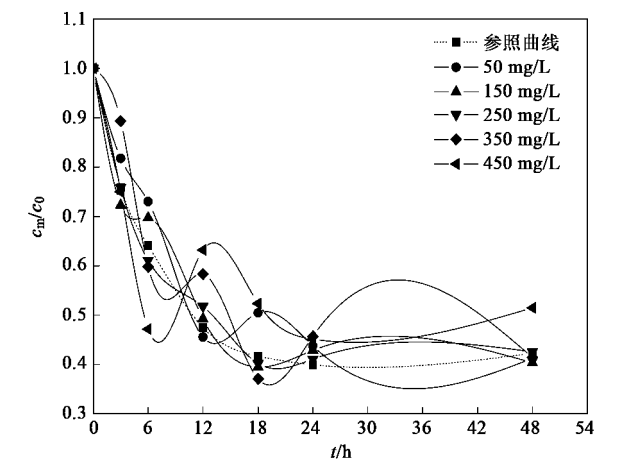


图 10 不同 SO_4^{2-} 对硝基苯还原效率的影响
Fig. 10 Influence of different SO_4^{2-} concentration on the deoxidization efficiency of NB

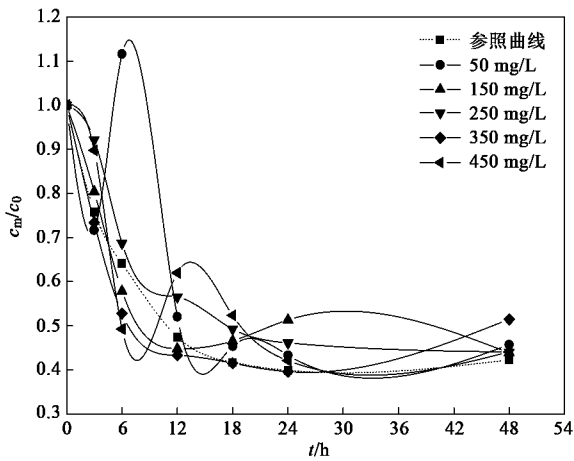


图 11 不同 Cl⁻ 对硝基苯还原效率的影响

Fig. 11 Influence of different Cl⁻ concentration on the deoxidization efficiency of NB

3 结论

(1) 水温 10℃、pH 为 6.8 条件下,Fe²⁺ 浓度和硝基苯浓度皆对其还原衰减有影响,当n(Fe²⁺):n(NB)为 5.88:1 时,48 h 硝基苯的还原效率最大为 57.63%。

(2) 钙硬度、镁硬度、CO₃²⁻ 均削弱了 Fe²⁺ 对硝基苯的还原作用,并且 Ca²⁺、Mg²⁺、CO₃²⁻ 浓度越高,硝基苯还原效率越低。Mg²⁺ 浓度为 800 mg/L 时,48 h 硝基苯还原效率仅为 6.98%;总硬度 ≤ 300 mg/L 时,其对硝基苯还原衰减影响较小。

(3) HCO₃⁻ 加快了还原反应速率,8 h 内反应基本结束。SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ 对还原反应影响较小;Cl⁻ 的影响要视反应环境中阳离子种类和含量具体分析。

参考文献:

[1] 赵勇胜. 地下水污染场地污染的控制与修复[J]. 长春工业大学学报(自然科学版),2007,28(2):116-123.
[2] 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):242-245.

[3] 董军,赵勇胜,洪梅,等. 垃圾渗滤液污染含水层不同氧化还原带沉积物的 pH 缓冲能力[J]. 环境科学,2009,30(9):2615-2618.
[4] 殷培杰,陈威,孙红文. 温度对底泥中硝基苯的自然衰减及强化降解的影响[J]. 环境科学学报,2007,27(8):1288-1291.
[5] 栾富波,谢丽,李俊,等. 不同 pH 下铁氧化物表面结合铁系统还原硝基苯的研究[J]. 环境科学,2007,30(7):1937-1941.
[6] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory[M]. New York: VCH Publisher, 1991.
[7] 曾昭华. 地下水中铁元素的形成及其控制因素[J]. 江苏地质,2003,27(4):220-224.
[8] Hofstetter T B, Neumann A, Schwarzenbach R P. Reduction of nitroaromatic compounds by Fe(II) species associated with iron-rich smectites [J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(1):235-242.
[9] Daisuke N, Dongwook K, Timothy J. Abiotic reduction of nitroaromatic compounds by aqueous Iron (II) catechol complexes [J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(9):3006-3012.
[10] Coln D, Weber E J, Anderson J L, et al. Reduction of nitrosobenzenes and n-hydroxylanilines by Fe(II) species: elucidation of the reaction mechanism [J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(14):4449-4454.
[11] Coln D, Weber E J, Anderson J L, et al. QSAR study of the reduction of nitroaromatics by Fe(II) species [J]. Environmental Science and Technology, 2006,40(16):4976-4982.
[12] Lee W, Batchelor B. Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals [J]. Environmental Science and Technology, 2002,36(23):5147-5154.
[13] GB/T 14848-93, 地下水质量标准[S].
[14] 国家环境保护总局. 水与废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社,2002. 467-470.
[15] 王国贤. 零价铁还原硝基苯的反应机理及影响因素[J]. 水资源保护, 2007,23(4):85-89.
[16] Ko S, Batchelor B. Identification of active agents for tetrachloroethylene degradation in portland cement slurry containing ferrous iron [J]. Environmental Science and Technology, 2007,41(16):5824-5832.