

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序	陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展	陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究	潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析	潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响	吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究	赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟	王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究	王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估	张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究	陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染源研究	王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究	张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估	张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟尘中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素	刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性	胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应	隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征	杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响	刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异	孔祥胜, 祁士华, 孙蓓, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究	马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 沈吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源	周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源	周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估	武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究	裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征	刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市污灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析	廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价	吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究	张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征	秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征	朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 张建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究	周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究	沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为	肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究	孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究	李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究	陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究	王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究	郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究	谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测	季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究	王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氮水处理	庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究	钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究	季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响	宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究	陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为	王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究	江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨	毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析	傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录	(4434)
《环境科学》征订启事(4099)	《环境科学》征稿简则(4166)
信息(4180, 4219, 4225, 4275)	编辑征稿通知(4172)

利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究

王夏琳, 李睿华*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210046)

摘要: 为研究 FeS 还原去除硝基苯的性能, 采用批次试验的方法, 考察了各因素对 FeS 去除硝基苯性能的影响。结果表明, 在初始硝基苯浓度为 $0.96 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 当 FeS 用量为 1.2 g 时, 反应 180 min 后, 硝基苯去除率达到 90% 。初始硝基苯浓度、FeS 用量、温度、FeS 重复使用次数对硝基苯去除率有较大影响。初始硝基苯浓度在 $0.74 \sim 1.74 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化时, 初始硝基苯浓度每增加 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝基苯去除率下降 4.7% 。FeS 用量在 $0.3 \sim 1.5 \text{ g}$ 内变化时, FeS 用量每增加 0.3 g , 硝基苯去除率增加近 20% ; FeS 用量为 1.8 g 时, 硝基苯去除率为 100% 。温度在 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内变化时, 温度每升高 1°C , 硝基苯去除率增加 1.6% ; 温度为 30°C 时, 硝基苯去除率为 100% 。硝基苯去除率随 FeS 重复使用次数的增加而下降。转速在 $10 \sim 80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 内变化时, 转速变化对硝基苯去除率的影响较小, 硝基苯去除率稳定在 75% 左右。FeS 对模拟化工废水有较好的处理效果, 反应 60 min 后, 硝基苯去除率为 100% 。

关键词: 硝基苯; FeS; 还原; 去除率; 影响因素

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4346-06

Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)

WANG Xia-lin, LI Rui-hua

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

Abstract: The nitrobenzene removal performance by iron sulfide was investigated in batch experiments. The effects of different factors were studied. The results showed that the removal efficiency of nitrobenzene was 90% as initial nitrobenzene concentration was $0.96 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, dosage of FeS was 1.2 g and the reaction time was 180 minutes . Initial nitrobenzene concentration, dosage of FeS, temperature and reused times of FeS had a significant influence on the removal efficiency of nitrobenzene. As the initial nitrobenzene concentration was in range of 0.74 to $1.74 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiency of nitrobenzene decreased by 4.7% with every $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ increasing of initial nitrobenzene concentration. As the dosage of FeS was in the range of 0.3 to 1.5 g , the removal efficiency of nitrobenzene increased by 20% with every 0.3 g increasing of FeS. As the dosage of FeS was 1.8 g , the removal efficiency of nitrobenzene was 100% . In the temperature range of 10 to 25°C , the removal efficiency of nitrobenzene increased by 1.6% with 1°C increasing. As the temperature was 30°C , the removal efficiency of nitrobenzene was 100% . The removal efficiency of nitrobenzene decreased as the reused times of FeS increased. Rotational speed hardly had any influence on the removal efficiency of nitrobenzene. As the rotational speed was in the range of 10 to $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, the removal efficiency of nitrobenzene was around 75% . The nitrobenzene removal performance by iron sulfide was satisfied in the treatment of simulated chemical industrial wastewater, and after 60 min , the removal efficiency of nitrobenzene was 100% .

Key words: nitrobenzene; FeS; reduction; removal efficiency; influencing factor

硝基苯是一种有毒性但重要的化工原料^[1], 广泛应用于医药、染料、农药、国防等行业^[2,3], 是难生物降解的剧毒化学品, 可以在环境中长期存在^[4], 长期接触对人体及动植物的危害极大。硝基官能团的吸电子性使得硝基苯很难通过生物氧化^[5]、化学氧化^[6]或水解的方式去除^[7]。还原转化硝基官能团是硝基苯类化合物污染修复中很有代表性的一类处理方式^[7], 如目前研究较多的电化学还原^[3,6,8]、零价铁^[9~11]还原等都是通过还原方式去除硝基苯。此外, 矿物/Fe(II)^[12~16]体系对硝基苯类化合物的还原也逐渐受到关注。

FeS 在还原性土壤和底泥中普遍存在^[17~20], 主

要通过微生物参与的硫酸盐还原过程及后续还原态硫与二价铁参与的相关反应生成, 土壤和底泥中含氯有机物的衰减与其密切相关^[18]。FeS 可以还原重金属, 如 Cr^{6+} 等^[19]; 含氯有机化合物, 如四氯化碳^[21]、三氯乙烯^[22,23]、四氯乙烯^[22]、六氯乙烷^[18]等。在对三氯乙烯的还原转化中, 单位面积 FeS 表现出比 Fe 更强的还原活性^[23]。FeS 在含有 Fe^{2+} 的溶液中可以实现对 4-氯硝基苯的还原转化^[12], 对

收稿日期: 2012-02-13; 修订日期: 2012-05-24

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目 (BE2011170)

作者简介: 王夏琳(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: wangxialin.ok@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liruihua@nju.edu.cn

2,4-二硝基甲苯也具有较好的还原效果^[24]。国内外对 FeS 还原硝基苯类化合物的研究很少,对 FeS 还原硝基苯的研究更是空白,本研究利用 FeS 去除水中硝基苯,以期高效处理有毒有机化工废水提供新途径。

本研究旨在探讨利用 FeS 还原硝基苯的可行性,以反应时间、初始硝基苯浓度、FeS 用量、温度、转速、FeS 重复使用次数等因素为切入点,考察体系抗外界环境干扰的能力;以化工厂车间清洗废水为母液,配制硝基苯废水溶液,考察体系实际应用的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验材料和装置

硝基苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。苯胺,分析纯,成都市科龙化工试剂厂。亚硝基苯,纯度 >98%,东京化成工业株式会社。甲醇、乙醇、氢氧化钠、硫酸,分析纯,南京化学试剂有限公司。FeS,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。甲醇,色谱纯,美国 Tedia。纯水,杭州娃哈哈集团有限公司。蒸馏水,东南大学蒸馏水厂。CNW24-400 螺纹口 40 mL 棕色样品瓶,上海安谱科学仪器有限公司。BS-2F 恒温培养箱(遮光),常州市华普达教学仪器有限公司。立式旋转反应器,直径 40 cm。

FeS 经破碎、筛分,选取 50 ~ 60 目颗粒,磁选后,以清水洗去表面浮灰,以 pH ≈ 2.5 的稀硫酸溶液洗去表面氧化物,再以清水洗去表面酸液,最后以分析纯无水乙醇浸泡灭菌,置于真空干燥箱中 30℃ 下烘干待用。硝基苯以分析纯甲醇稀释至 9.6 mol·L⁻¹,贮存于棕色瓶中,4℃ 条件下冷藏待用;使用时,以蒸馏水稀释上述贮液至 0.96 mmol·L⁻¹。反应在棕色样品瓶中进行,样品瓶置于恒温培养箱中的立式旋转反应器上。

1.2 试验与分析方法

批次试验方法(特别说明的除外)如下:向 40 mL 棕色样品瓶中加入 FeS 1.2 g,以 0.96 mmol·L⁻¹ 的硝基苯溶液注满样品瓶,盖上内衬具聚四氟乙烯薄膜垫子的瓶盖,置于立式旋转反应器上反应。反应条件(特别说明的除外)如下:温度 25℃,转速 36 r·min⁻¹,反应时间 120 min。反应设置 2 个平行。预试验表明在上述反应条件下不添加 FeS 的硝基苯溶液中硝基苯浓度无变化,因而后续试验不另设空白对照。

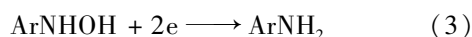
硝基苯及其还原产物以高效液相色谱(HPLC)

分析,具体参数如下:仪器为 Agilent1200HPLC;保护柱为 Agilent Extend-C18 Guard Column(4.6 mm × 12.5 mm, 5 μm);分析柱为 Agilent Extend-C18 Analytical Column(4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相为 V(甲醇)/V(水) = 60/40;流速为 1 mL·min⁻¹;进样量 10 μL;柱温 30℃;UV 检测波长为 280 nm。pH 值以 METTLER TOLEDO FE20K pH 计测定。

2 结果与分析

2.1 反应时间对硝基苯还原的影响

图 1 是硝基苯、苯胺、亚硝基苯、总有机物(硝基苯、苯胺、亚硝基苯之和)浓度随时间的变化。1.2 g FeS 与 0.96 mmol·L⁻¹ 硝基苯溶液反应,经 180 min 可去除溶液中 90% 的硝基苯,中间还原产物是亚硝基苯,最终还原产物是苯胺。总有机物质量损失较小(<7%),质量损失可能由硝基苯、亚硝基苯、苯胺在 FeS 上的吸附^[25,26]造成,或与中间产物羟基苯胺^[11]的未计入有关。反应中硝基苯浓度逐渐降低,苯胺浓度逐渐升高。亚硝基苯浓度在反应前 40 min 缓慢上升,之后稳定在 0.08 mmol·L⁻¹ 左右。硝基苯的分步还原过程可用反应式(1)~(3)表示:



总反应可用反应式(4)表示:



FeS 与硝基苯溶液共存体系中可以提供电子的成分主要有:溶液中 Fe²⁺、S²⁻,FeS 表面 Fe²⁺(FeS 矿物表面所具有的 Fe²⁺)、表面结合 Fe²⁺(由溶液中 Fe²⁺与 FeS 表面结合形成)。溶液中 Fe²⁺单独存在时对硝基苯类化合物、含氯有机物等不具有还原活性^[13,27,28]。溶液中 S²⁻可以还原硝基苯类化合物^[29]。FeS 表面 Fe²⁺、表面结合 Fe²⁺都具有还原活性^[11~16,27,28,30]。溶液中 S²⁻、FeS 表面 Fe²⁺、表面结合 Fe²⁺都有可能参与硝基苯还原,上述可能的电子供体中何种在 FeS 还原硝基苯体系中占优势还有待进一步研究。

图 2 是 $\ln(c_{\text{NB}}^0/c_{\text{NB}})$ 对反应时间的回归曲线。从中可知 $\ln(c_{\text{NB}}^0/c_{\text{NB}})$ 与反应时间呈线性关系,表明 FeS 还原硝基苯的过程符合假一级反应动力学,表观反应速率常数 $k = 0.0118 \text{ min}^{-1}$,由假一级反应动力学半衰期公式 $t_{1/2} = \ln 2/k$ 可知半衰期 $t_{1/2} =$

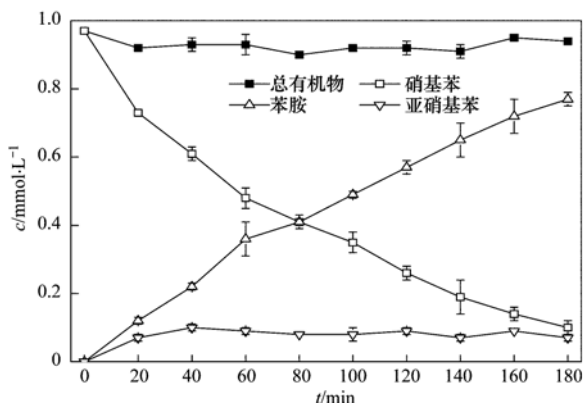
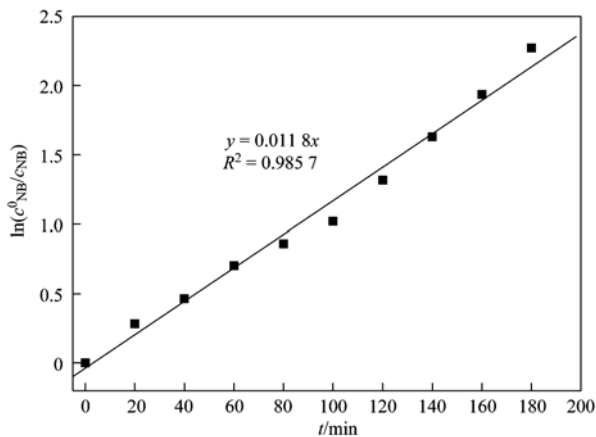


图1 硝基苯、苯胺、亚硝基苯、总有机物浓度随时间的变化

Fig. 1 Changes in the concentration of nitrobenzene, aniline, nitrosobenzene and total organic matter with time



c_{NB}^0 : 硝基苯初始浓度, c_{NB} : 反应中各时间点硝基苯浓度

图2 $\ln(c_{NB}^0/c_{NB})$ 对反应时间的回归曲线

Fig. 2 Linear regression between $\ln(c_{NB}^0/c_{NB})$ and time

58.7 min.

2.2 初始硝基苯浓度对硝基苯还原的影响

图3是初始硝基苯浓度对硝基苯还原的影响. 初始硝基苯浓度 $< 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 当初始硝基苯浓度增大时, 硝基苯去除量、亚硝基苯生成量均增加, 苯胺生成量则先上升后下降; 当初始硝基苯浓度 $> 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 初始硝基苯浓度增大, 硝基苯去除量、苯胺生成量、亚硝基苯生成量均无明显变化. 当初始硝基苯浓度 $\leq 0.74 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硝基苯去除率为 100%; 初始硝基苯浓度在 $0.74 \sim 1.74 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间变化时, 初始硝基苯浓度每增加 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 硝基苯去除率下降 4.7%. 初始硝基苯浓度对反应的上述影响可能是由于随着初始硝基苯浓度升高, 反应模式发生改变, 反应由假一级反应动力学向零级反应动力学转变.

2.3 FeS 用量对硝基苯还原的影响

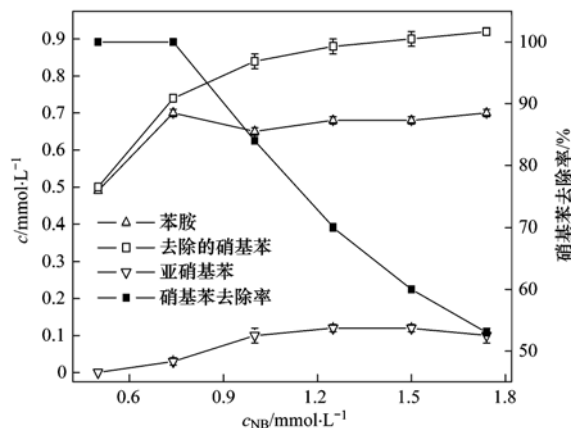


图3 初始硝基苯浓度对硝基苯还原的影响

Fig. 3 Effect of initial nitrobenzene concentration on reduction of nitrobenzene

图4是FeS用量对硝基苯还原的影响. FeS用量增加, 硝基苯去除率显著提高. FeS用量为 0.3 g 时, 硝基苯去除率仅为 13%; FeS用量每增加 0.3 g, 硝基苯去除率增加近 20%; FeS用量增加至 1.8 g 时, 硝基苯去除率达到 100%.

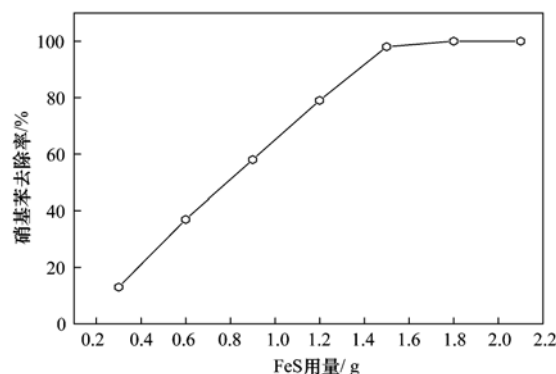


图4 FeS 用量对硝基苯还原的影响

Fig. 4 Effect of dosage of FeS on reduction of nitrobenzene

2.4 温度对硝基苯还原的影响

温度是反应的重要影响因素. 温度升高时, 绝大多数反应的速率都会加快. 图5是温度对硝基苯还原的影响. 从中可见, 低温 (5°C) 时 FeS 对硝基苯即有较高去除率 (70%); 硝基苯去除率随温度升高而增加; 温度升高至 30°C 时, 硝基苯去除率达到 100%. $10 \sim 25^\circ\text{C}$ 范围内温度每升高 1°C , 转化率增加 1.6%. 由阿伦尼乌斯公式 $-\ln k = -\ln A + E_a/(RT)$ 知, $-\ln k$ 对 $1/T$ 回归曲线的斜率为 E_a/R . 图6为 $-\ln k$ 对 $1/T$ 的回归曲线. 从中可知, $E_a/R = 2905.4005$, 则 FeS 还原硝基苯反应的活化能 $E_a = 24.2 \text{ kJ} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$.

2.5 转速对硝基苯还原的影响

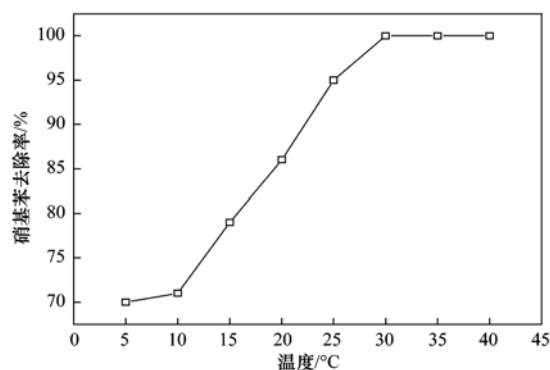
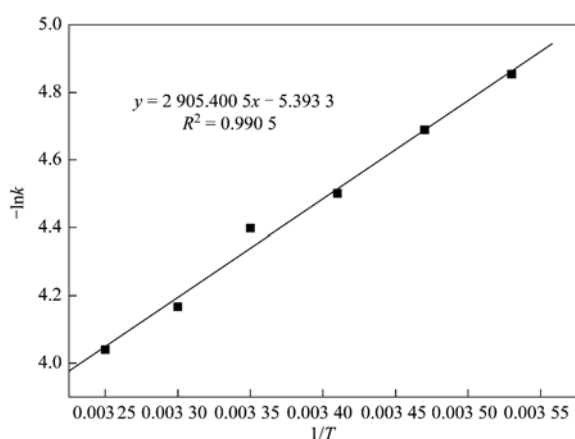


图5 温度对硝基苯还原的影响

Fig. 5 Effect of temperature on reduction of nitrobenzene



k : 表观反应速率常数, T : 热力学温度

图6 $-\ln k$ 对 $1/T$ 的回归曲线Fig. 6 Linear regression between $-\ln k$ and $1/T$

图7是转速对硝基苯还原的影响。从中可知, $0 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 FeS 对硝基苯有一定的去除率(11%); 转速在 $10 \sim 80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 内变化时, 硝基苯去除率变化不大, 去除率稳定在 75% 左右。Agrawal 等^[11] 在研究 Fe^0 对硝基苯还原的影响中考察了转速对硝基苯还原的影响, 发现转速由 $0 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加至 10

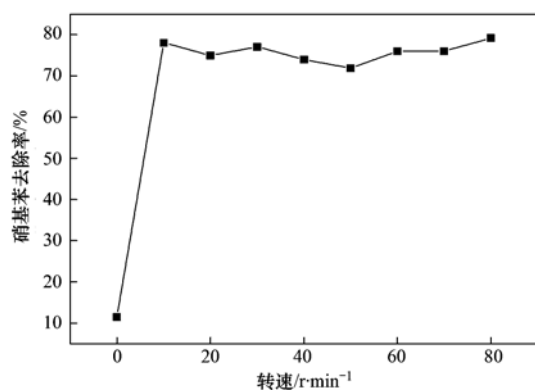


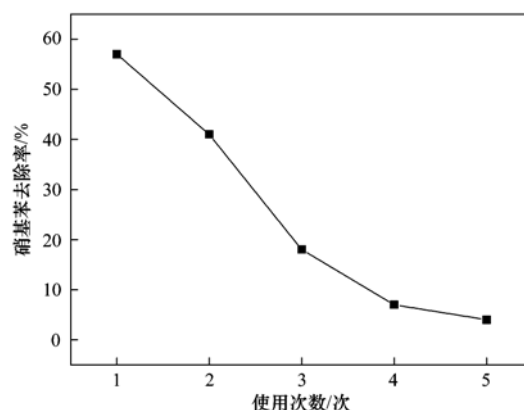
图7 转速对硝基苯还原的影响

Fig. 7 Effect of rotational speed on reduction of nitrobenzene

$\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时表观速率常数随转速增加而线性增加, 认为这是由于在转速 $0 \sim 10 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内反应受质量转移控制所致。本试验未考察转速在 $0 \sim 10 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间的变化情况, 但由图7仍可看出转速由 $0 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加至 $10 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 转化率明显增加, 由 10% 增加至 75%, 表明转速在一定范围内增加可促进反应; 当转速增加到一定程度时, 反应不受溶液中质量转移控制, 此时再增加转速反应也不会明显加快。

2.6 FeS 重复使用次数对硝基苯还原的影响

考察 FeS 重复使用次数对硝基苯还原的影响时, 为缩短反应时间, 反应中 FeS 用量为 2.4 g , 反应时间 60 min 。图8是 FeS 重复使用次数对硝基苯去除率的影响。从中可见, 硝基苯去除率随 FeS 使用次数增加而下降, 使用第5次时 FeS 对硝基苯的去除率仅为 4%。这可能是由于反应中 FeS 表面被铁氧化层所覆盖阻碍了反应的进行。



反应条件: FeS 用量 2.4 g , 硝基苯溶液浓度 $0.96 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 60 min , 温度 25°C

图8 重复使用次数对硝基苯还原的影响

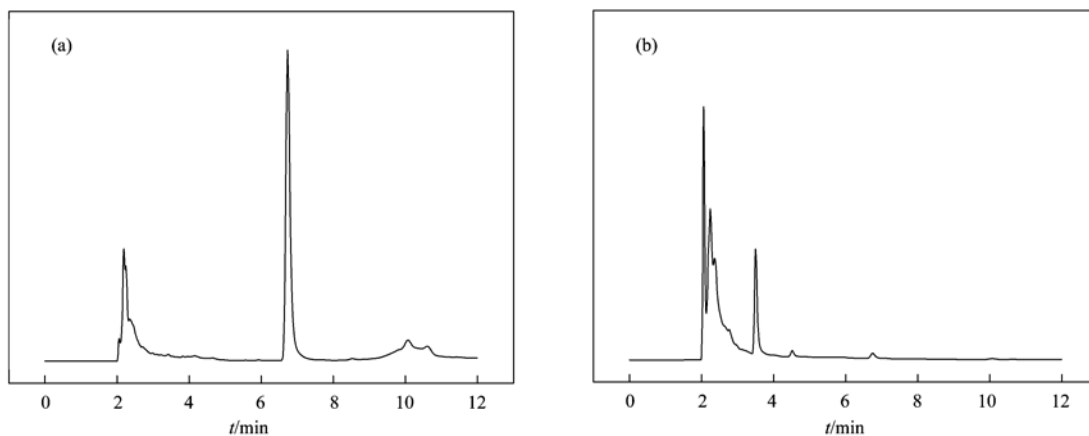
Fig. 8 Effect of reused times of FeS on reduction of nitrobenzene

2.7 FeS 对模拟化工废水的处理效果

模拟化工废水: 以某化工车间清洗废水为母液配制 $0.96 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯溶液。经测定模拟化工废水 pH 值为 2.24。反应各参数如下: FeS 用量 1.2 g , 温度 25°C , 反应时间 60 min 。从图9的对比中, 可以看出反应结束时硝基苯完全转化为苯胺。由图1知, 1.2 g FeS 还原 $0.96 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝基苯溶液, 反应 120 min 后转化率约为 70%; 本试验中 60 min 内硝基苯去除率即达 100%, 这可能与模拟化工废水较低的 pH 值有关: ①硝基苯转化为苯胺过程中, H^+ 直接参与反应^[31], 因而较低 pH 值可以加速反应; ②如 2.6 节所述, FeS 重复使用多次后对硝基苯的还原转化能力逐渐降低, 这可能与 FeS 表面生

成的铁氧化层阻碍反应有关,而较低的 pH 值可以抑制氧化层的生成,使反应顺利进行;③酸性条件可促进 FeS 的溶解使溶液中 Fe^{2+} 、 S^{2-} 浓度升高,溶

液中 Fe^{2+} 可与 FeS 表面结合形成表面结合 Fe^{2+} ,而溶液中 S^{2-} [29]、表面结合 Fe^{2+} 均是硝基苯还原过程中可能的电子供体。



(a) 为反应前溶液液相色谱图,左边峰群为苯胺类,中间峰为硝基苯; (b) 为反应后溶液液相色谱图

图9 FeS 对模拟化工废水的处理效果

Fig. 9 Treatment of simulated chemical industrial wastewater by FeS

3 结论

(1) FeS 还原硝基苯的中间还原产物是亚硝基苯,最终还原产物是苯胺. 常温下 FeS 还原硝基苯的反应速度较快,反应符合假一级反应动力学,表观速率常数为 0.0118 min^{-1} ,半衰期为 58.7 min,反应活化能为 $24.2 \text{ kJ} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$.

(2) 初始硝基苯浓度、FeS 用量、温度、FeS 重复使用次数对硝基苯去除率有较大影响. 初始硝基苯浓度每增加 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,硝基苯去除率下降 4.7%. FeS 用量每增加 0.3 g,硝基苯去除率增加近 20%; 温度每升高 1°C ,去除率增加 1.6%; 随着 FeS 重复使用次数增加,硝基苯去除率降低. 转速在 $10 \sim 80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 内变化时,转速变化对硝基苯去除率的影响较小,硝基苯去除率稳定在 75% 左右.

(3) FeS 对模拟化工废水有较好的处理效果. 模拟化工废水与 FeS 反应 60 min 后,废水中硝基苯完全转化为苯胺.

参考文献:

[1] 孙猛, 赵勇胜, 董军, 等. 地下环境中 Fe^{2+} 对硝基苯的还原衰减作用模拟研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(5): 1372-1376.
[2] 赵雷, 马军, 孙志忠, 等. 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 335-341.
[3] Mu Y, Rozendal R A, Rabaey K, *et al.* Nitrobenzene removal in bioelectrochemical systems[J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(22): 8690-8695.

[4] Peres C M, Naveau H, Agathos S N. Biodegradation of nitrobenzene by its simultaneous reduction into aniline and mineralization of the aniline formed[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, **49**(3): 343-349.
[5] Zhang W, Chen L, Chen H, *et al.* The effect of $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1-2): 57-64.
[6] Chen Z, Wang Z, Wu D L, *et al.* Electrochemical study of nitrobenzene reduction on galvanically replaced nanoscale Fe/Au particles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **197**: 424-429.
[7] Xu W Y, Gao T Y, Fan J H. Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe-Cu process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **123**(1-3): 232-241.
[8] 徐文英, 樊金红, 高廷耀. 硝基苯类物质在铜电极上的电还原特性及 pH 的影响[J]. 环境科学, 2005, **26**(2): 102-107.
[9] 廖娣劫, 杨琦, 李俊锦. 零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 469-475.
[10] Devlin J F, Klausen J, Schwarzenbach R P. Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments[J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(13): 1941-1947.
[11] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environmental Science and Technology, 1995, **30**(1): 153-160.
[12] Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. Reactivity of $\text{Fe}(\text{II})$ -bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(3): 799-807.
[13] Klausen J, Tröber S P, Haderlein S B, *et al.* Reduction of substituted nitrobenzenes by $\text{Fe}(\text{II})$ in aqueous mineral suspensions[J]. Environmental Science and Technology, 1995,

- 29(9): 2396-2404.
- [14] Schultz C A, Grundl T J. pH dependence on reduction rate of 4-Cl-nitrobenzene by Fe(II)/montmorillonite systems [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(17): 3641-3648.
- [15] Hofstetter T B, Heijman C G, Haderlein S B, *et al.* Complete reduction of TNT and other (Poly) nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(9): 1479-1487.
- [16] Rügge K, Hofstetter T B, Haderlein S B, *et al.* Characterization of predominant reductants in an anaerobic leachate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(1): 23-31.
- [17] Gander J W, Parkin G F, Scherer M M. Kinetics of 1, 1, 1-trichloroethane transformation by iron sulfide and a methanogenic consortium[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(21): 4540-4546.
- [18] Butler E C, Hayes K F. Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(9): 1276-1284.
- [19] Patterson R R, Fendorf S. Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide [J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(7): 2039-2044.
- [20] Jeong H Y, Hayes K F. Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene by mackinawite (FeS) in the presence of metals: reaction rates [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(18): 6390-6396.
- [21] Choi J Y, Choi K H, Lee W J. Effects of transition metal and sulfide on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride and 1, 1, 1-trichloroethane by FeS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2-3): 1151-1158.
- [22] Butler E C, Hayes K F. Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(12): 2021-2027.
- [23] Butler E C, Hayes K F. Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(19): 3884-3891.
- [24] Oh S Y, Kang S G, Kim D W, *et al.* Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2-3): 641-646.
- [25] Bell L S, Devlin J F, Gillham R W, *et al.* A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 66(3-4): 201-217.
- [26] Klausen J, Ranke 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.
- [27] Huang Y H, Zhang T C. Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems [J]. Water Research, 2006, 40(16): 3075-3082.
- [28] Amonette J E, Workman D J, Kennedy D W, *et al.* Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(21): 4606-4613.
- [29] Qiao H, Wang H L, Feng H J, *et al.* Reduction and conversion of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) by sulfide under simulated anaerobic conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1-3): 989-998.
- [30] Pecher K, Haderlein S B, Schwarzenbach R P. Reduction of polyhalogenated methanes by surface-bound Fe(II) in aqueous suspensions of iron oxides [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(8): 1734-1741.
- [31] Dong J, Zhao Y S, Zhao R, *et al.* Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(11): 1741-1747.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musk in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-he, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region: A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruoyu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行