

## 零价铁还原和过硫酸盐氧化联合降解水中硝基苯\*

杨世迎<sup>1,2\*\*</sup> 杨鑫<sup>2,3</sup> 梁婷<sup>2</sup> 马楠<sup>2</sup> 王平<sup>4</sup>

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛, 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛, 266100;  
3. 青岛市海润自来水集团有限公司, 青岛, 266002; 4. 青岛农业大学外国语学院, 青岛, 266109)

**摘要** 将零价铁( $\text{Fe}^0$ )的还原和过硫酸盐(persulfate, PS)的高级氧化技术结合用于水中难降解有机污染物硝基苯的去除. 研究表明,  $\text{Fe}^0$ 在常温常压下可将硝基苯还原生成苯胺, 随着 $\text{Fe}^0$ 投加量的增加, 硝基苯还原为苯胺的速率逐渐增大. PS本身对硝基苯氧化作用不明显, 但在 $\text{Fe}^0$ 与PS二者联合体系中, 硝基苯和苯胺同时被去除, 而且随着PS投加量的增加二者被去除的速度也随之增加. 在 $\text{Fe}^0$ 还原和PS氧化联合处理硝基苯的体系中可能存在两个过程, 一是 $\text{Fe}^0$ 还原硝基苯产生苯胺和二价铁离子 $\text{Fe}^{2+}$ , 二是 $\text{Fe}^{2+}$ 催化PS产生强氧化性的硫酸根自由基将苯胺氧化降解.

**关键词** 硝基苯, 苯胺, 零价铁还原, 过硫酸盐氧化.

硝基苯类化合物广泛用于国防、印染、塑料、农药和医药工业, 全世界每年排入环境中的硝基苯超过10000 t, 对生态环境造成很大的危害, 多种此类化合物被美国环保署(EPA)列为优先控制污染物<sup>[1]</sup>, 严格控制水体中硝基苯含量具有现实意义. 硝基苯类化合物苯环电子云密集, 难以提供电子, 氧化去除硝基苯类化合物比较困难<sup>[2]</sup>. 而且, 氧化硝基苯可能产生更多有毒有害物质, 例如甲基吡啶酸<sup>[3]</sup>. 因此, 硝基苯还原备受关注<sup>[4]</sup>.

使用还原性的零价金属去除水体中的污染物是最近几年发展起来的一种新的污染物治理技术<sup>[5]</sup>. 还原铁粉是最常用的还原金属, 其它的还有锌、铝、镍、钙、镁等. 由于还原铁粉价廉易得而且对人体无害, 以及工艺简单、成本低等, 极大地推动了零价金属还原技术在处理水中污染物方面的应用.

另外, 基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的过硫酸盐(persulfate, PS)活化技术得以快速发展, 归为高级氧化技术(AOP). PS在常温下对有机物的氧化反应速率较低, 但在过渡金属离子( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ )等激发下, 可活化分解为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ .  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化能力( $E^0 = +2.5 \sim +3.1 \text{ V/NHE}$ ), 理论上可以快速降解大多数有机污染物<sup>[6, 7]</sup>.

本文利用零价铁( $\text{Fe}^0$ )还原硝基苯生成二价铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )和毒性较低、易于氧化去除的苯胺<sup>[8-9]</sup>.  $\text{Fe}^0$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 都是PS的催化剂, 二者均能激活PS产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 从而降解有机物<sup>[7]</sup>. 在 $\text{Fe}^0$ 还原硝基苯的基础上向反应体系中加入PS产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进一步去除还原产物苯胺, 将有机物的 $\text{Fe}^0$ 还原和 $\text{Fe}^0$ 及 $\text{Fe}^{2+}$ 催化PS高级氧化技术二者结合起来.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

硝基苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ )、铁粉( $\text{Fe}^0$ )、过二硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、浓盐酸(HCl)、锌粉(Zn)、硫酸氢钾( $\text{KHSO}_4$ )、硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )、氢氧化钠(NaOH)、亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )、氨基磺酸铵( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$ )、N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )、浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), 均为分析纯, 购于上海试剂厂.

### 1.2 零价铁的预处理

称取一定量的 $\text{Fe}^0$ , 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸洗涤以除去表面氧化层, 再用去离子水冲洗至中性, 用

2011年9月21日收稿.

\* 中国海洋大学“中央高校基本科研业务费青年教师科研专项基金项目”(20113005)资助.

\*\* 通讯联系人, Tel: 0532-66781020; E-mail: ysy@ouc.edu.cn

丙酮冲洗两次后,在氮气保护下用水浴加热将铁粉干燥,密封保存待用<sup>[10]</sup>.

### 1.3 实验操作

向盛有 500 mL 200 mg·L<sup>-1</sup> 硝基苯溶液的锥形瓶中投加经过预处理的 Fe<sup>0</sup> 和 PS,需要调节 pH 值的实验用 NaOH(0.1 mol·L<sup>-1</sup>) 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.1 mol·L<sup>-1</sup>) 调节 pH 值,将锥形瓶于常压、20 °C 条件下振荡,在规定时间内迅速取样,经过滤预处理后,进行分析测试.

### 1.4 分析检测

硝基苯和苯胺的浓度采用 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法测定<sup>[11]</sup>;用 UV1206 紫外-可见分光光度计(日本,岛津)测定吸光度,利用吸光度的变化表征硝基苯和苯胺的浓度变化.

用公式  $((C_0 - C)/C_0) \times 100\%$  (其中  $C$  为任一取样时刻的浓度,  $C_0$  为初始浓度) 计算硝基苯去除率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 零价铁还原硝基苯

#### 2.1.1 零价铁投加量的影响

图 1 中,硝基苯浓度 200 mg·L<sup>-1</sup>,溶液初始 pH 值为 3.0, Fe<sup>0</sup> 的浓度 1—10 mg·L<sup>-1</sup>. 可以看到,随着 Fe<sup>0</sup> 投加量的增加,硝基苯的去除率逐渐提高,苯胺的生成量逐渐增加,在 Fe<sup>0</sup> 投加量为 10 mg·L<sup>-1</sup> 时,硝基苯去除率达到 98%. 因此, Fe<sup>0</sup> 可有效还原硝基苯产生苯胺,如式(1)所示<sup>[9]</sup>.

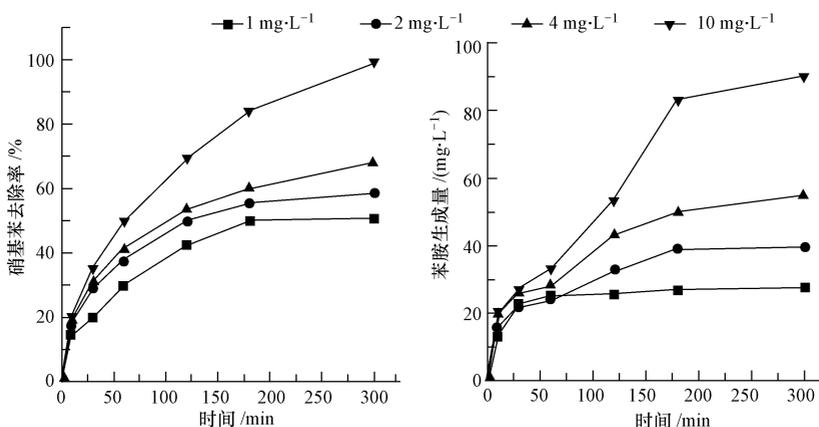
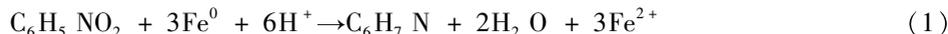


图 1 Fe<sup>0</sup> 还原硝基苯过程中硝基苯去除率和苯胺生成量

Fig. 1 Nitrobenzene removal rate and aniline generation in the reduction reaction by zero-valent iron

#### 2.1.2 初始 pH 值的影响

图 2 中,硝基苯浓度 200 mg·L<sup>-1</sup>, Fe<sup>0</sup> 的投加量为 10 mg·L<sup>-1</sup>, 初始 pH 值分别为 3.0、9.0、11.0. 可以看到,随着初始 pH 的升高,苯胺的产生浓度降低,硝基苯的去除率降低,在初始 pH 值为 3.0 时,硝基苯去除率达到 96%. 由此可知,酸性条件有利于 Fe<sup>0</sup> 对硝基苯的还原作用. 这可能是由于酸性条件下有较多的氢离子,而氢离子是 Fe<sup>0</sup> 还原硝基苯、加氢使其生成苯胺过程的反应物如式(1)所示,故酸性条件能促进反应的进行;而在碱性条件下,随着 pH 值的升高, Fe<sup>0</sup> 腐蚀反应生成的铁离子转化为氢氧化铁沉淀,附着在 Fe<sup>0</sup> 表面从而产生电子传递障碍,抑制了还原反应的进行,结果导致了硝基苯还原率下降<sup>[12]</sup>. 这与 Mu 等<sup>[13]</sup> 的研究结论一致,即硝基苯的还原受 pH 值的影响比较大,他们认为 pH 值的增加会降低体系的还原电势, pH 值为 3.0 是最适 pH 值.

### 2.2 零价铁与过硫酸盐联合处理硝基苯

#### 2.2.1 联合体系降解硝基苯

图 3 中存在 3 种体系,分别是只有 PS 的体系、只有 Fe<sup>0</sup> 的体系和 PS 与 Fe<sup>0</sup> 联合体系,各体系中 PS 浓

度、 $\text{Fe}^0$ 投加量均为  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 当只有 PS 存在时,溶液中只有很少部分硝基苯被去除,溶液中苯胺的浓度也很低. 当体系中只存在  $\text{Fe}^0$ 时,硝基苯去除率随着时间的推移逐渐增加,苯胺的浓度随之增加,同图 1 中的结论. 而当体系中同时存在  $\text{Fe}^0$ 和 PS 时,硝基苯的去除率不断增加,苯胺的浓度在反应开始阶段增加,在反应后期减少,整个过程中苯胺浓度较低.

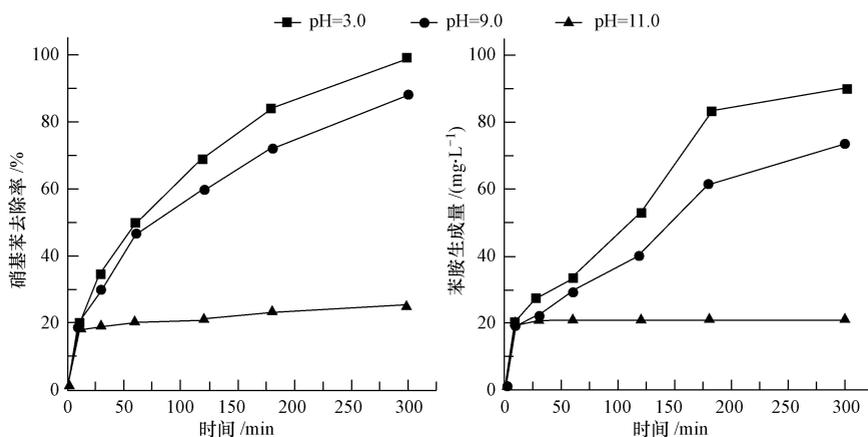


图 2 初始 pH 值对硝基苯的去除效果和苯胺生成量的影响

Fig. 2 Effect of initial pH on nitrobenzene removal and aniline generation

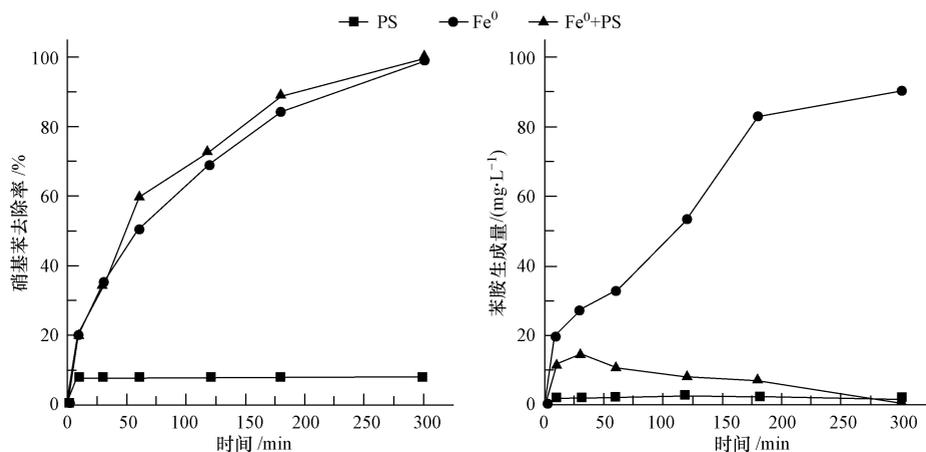
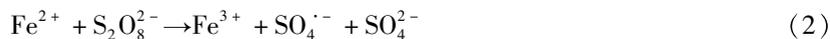


图 3  $\text{Fe}^0$ 与 PS 联合对硝基苯的降解

Fig. 3 Degradation of nitrobenzene by the combined system of zero-valent iron and persulfate

3 种体系中,可能的原因是 PS 本身无法去除硝基苯,而  $\text{Fe}^0$ 可以还原硝基苯产生苯胺和二价铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ),过硫酸盐在  $\text{Fe}^0$ 和  $\text{Fe}^{2+}$ 的共同作用下产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,进而氧化苯胺.  $\text{Fe}^0$ 又可将  $\text{Fe}^{3+}$ 还原生成  $\text{Fe}^{2+}$  反应方程式如下<sup>[14-17]</sup>:



### 2.2.2 联合体系中过硫酸盐投加量的影响

图 4 中,固定  $\text{Fe}^0$ 的投加量,随着 PS 投加量的增加 ( $1-10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),硝基苯的去除率增加,而苯胺的浓度总体呈现下降趋势. 虽然苯胺的浓度在反应开始阶段有上升趋势,但后期其浓度一直在下降. 这可能是由于在反应开始阶段,硝基苯浓度较高,而且  $\text{Fe}^0$ 表面未形成钝化层,硝基苯还原产生苯胺的过程比较激烈,而随着反应的进行,硝基苯大部分被还原,产生的  $\text{Fe}^{2+}$  越来越多,氧化作用较为突出.

### 2.2.3 零价铁预还原后投加过硫酸盐

在前一步的实验中,推测  $\text{Fe}^0$ 在一定条件下可将硝基苯还原为苯胺,PS 在  $\text{Fe}^{2+}$  激活作用下产生

$\text{SO}_4^{2-}$  氧化苯胺.

图 5 中,在还原反应进行的 60 min 中,硝基苯去除率不断增加,苯胺的浓度逐渐提高.在硝基苯被  $\text{Fe}^0$  还原 60 min 后向反应体系中投加不同浓度的 PS. 图 5 中可以看出,PS 的投加引起溶液中硝基苯和苯胺的浓度同时出现一个拐点,而硝基苯减少的速度与 PS 的投加量直接相关,PS 的投加量越大,硝基苯去除越快.而苯胺的浓度从升高的趋势突然转变为下降,随着 PS 投加量的增加,苯胺减小的速度也越快.出现的这种情况刚好与最初猜想相符,在没有加入 PS 时,硝基苯在  $\text{Fe}^0$  的还原作用下降解为苯胺,苯胺的量不断增加,而在加入 PS 后,PS 进一步去除苯胺.

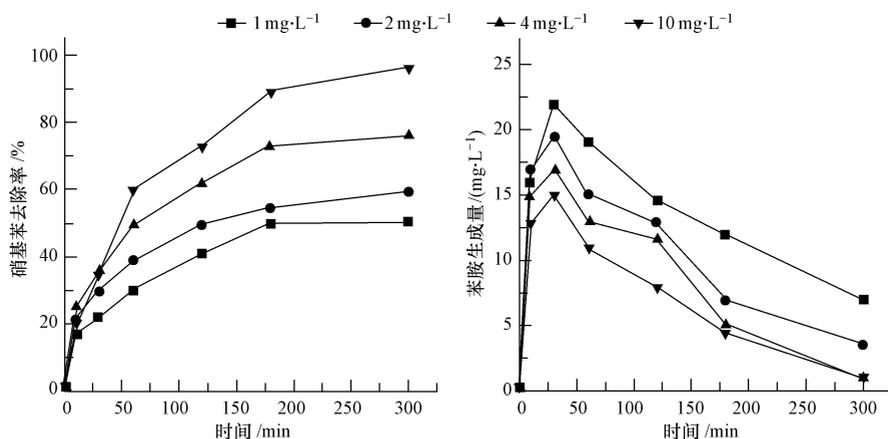


图 4 PS 投加量对联合体系中硝基苯的去除效果的影响

Fig. 4 Effect of persulfate concentration on the degradation of nitrobenzene by the combined system

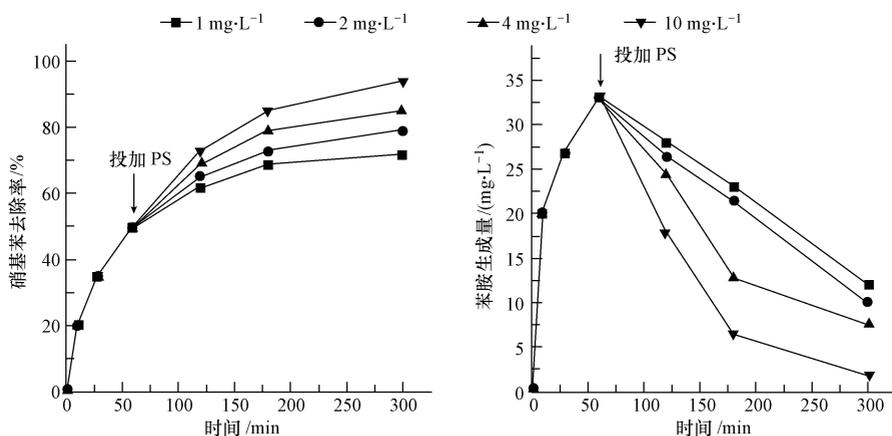


图 5  $\text{Fe}^0$  预还原硝基苯后投加 PS 氧化硝基苯的降解效果

Fig. 5 Degradation of nitrobenzene by pre-reduction of zero-valent iron followed by addition of persulfate

### 3 结论

(1)  $\text{Fe}^0$  可有效还原硝基苯产生苯胺,随着  $\text{Fe}^0$  投加量的增加,硝基苯去除率提高.初始 pH 3.0 为  $\text{Fe}^0$  还原硝基苯的最适 pH.

(2) PS 对硝基苯作用不明显,当  $\text{Fe}^0$  与 PS 联合处理过程中,硝基苯去除效果良好,苯胺也可被有效去除.而随着 PS 投加量的增加,硝基苯去除率提高,苯胺的浓度也逐渐降低.在  $\text{Fe}^0$  和 PS 联合处理硝基苯的体系中存在两个过程,一是  $\text{Fe}^0$  还原硝基苯产生苯胺和  $\text{Fe}^{2+}$ ,二是  $\text{Fe}^{2+}$  催化 PS 产生强氧化性的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化苯胺.  $\text{Fe}^0$  还原硝基苯一段时间后投加 PS 的研究表明了 PS 的氧化在联合体系中的促进作用.

(3) 零价铁还原和过硫酸盐氧化联合降解硝基苯的体系将还原反应与氧化反应巧妙地结合,是一种新型的水处理方法.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 陈宜菲, 陈少瑾.  $\text{Fe}^0$  还原土壤中不同结构甲基和氯代硝基苯[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(11): 69-71
- [ 2 ] Li Y P, Cao H B, Liu C M, et al. Electrochemical reduction of nitrobenzene at carbon nanotube electrode[J]. J Hazard Mater, 2007, 148 (1/2): 158-163
- [ 3 ] Nishino S F, Spain J C. Degradation of nitrobenzene by a pseudomonaspseudoalcaligenes[J]. Appl Environ Microbiol, 1993, 59 (8): 2520-2525
- [ 4 ] Nefso E K, Burns S E, McGrath C J. Degradation kinetics of TNT in the presence of six mineral surfaces and ferrous iron[J]. J Hazard Mater, 2005, 123 (1/3) 79-88
- [ 5 ] Ruiz N, Seal S, Reinhart D. Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation[J]. J Hazard Mater, 2000, 38(80): 107-117
- [ 6 ] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1433-1438
- [ 7 ] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工, 2009, 29(4): 13-19
- [ 8 ] 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]. J Environ Sci, 2010, 22(11): 1741-1747
- [ 9 ] 吕国晓, 尹军, 刘蕾, 等. pH 值对零价铁还原降解模拟地下水中硝基苯的影响[J]. 环境化学, 2009, 28(3): 355-359
- [ 10 ] 孙立波, 阮亚楠, 曾爱斌. 影响零价铁还原硝基苯反应机理的研究[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1198-1201
- [ 11 ] 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法[S]. GB11889—89
- [ 12 ] 陈宜菲, 张东华, 陈少瑾, 等.  $\text{Fe}^0$  对土壤中硝基苯的还原作用[J]. 环境保护科学, 2005, 31(12): 56-58
- [ 13 ] Mu Y, Yu H Q, Zheng J C, et al. Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 789-794
- [ 14 ] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1225-1233
- [ 15 ] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1213-1223
- [ 16 ] Furukawa Y, Kim J W, Watkins J, et al. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(24): 5469-5475
- [ 17 ] Liang C J, Lai M C. Trichloroethylene by zero valent iron activated persulfate oxidation[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25 (7): 1071-1077

## Degradation of nitrobenzene by the combined system of zero-valent iron reduction and persulfate oxidation

YANG Shiyong<sup>1,2,\*</sup> YANG Xin<sup>2,3</sup> LIANG Ting<sup>2</sup> MA Nan<sup>2</sup> WANG Ping<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Qingdao, 266100, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China;

3. Qingdao Hairun Water Supply Group Co., LTD, Qingdao, 266002, China;

4. College of Foreign Language, Qingdao Agriculture University, Qingdao, 266109, China)

### ABSTRACT

The degradation of nitrobenzene by the combined system of zero-valent iron reduction and persulfate oxidation was studied in this paper. At ambient temperature and pressure, zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) was used to decompose nitrobenzene, and aniline was formed accordingly. Experimental results showed that increasing  $\text{Fe}^0$  dosage accelerated nitrobenzene removal rate. Persulfate (PS) alone did not degrade nitrobenzene. However, there existed a synergistic effect in the combined system of  $\text{Fe}^0$  and PS. With the increase of PS dosage, the removal of nitrobenzene and aniline was accelerated. There existed two processes in the combined system. Firstly, nitrobenzene was decomposed by  $\text{Fe}^0$  to produce aniline and  $\text{Fe}^{2+}$ . And secondly, the produced aniline was oxidized by the sulfate free radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , which was generated from  $\text{Fe}^{2+}$  catalyzing PS decomposition.

**Keywords:** nitrobenzene, aniline, zero-valent iron reduction, activated persulfate oxidation.