硝基苯在钢渣 - Fe(Ⅱ) 系统中的还原转化

谢　丽,盛　杰,周　琪,翟桂明

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要:研究了钢渣含铁废物,以及添加 Fe(Ⅱ) 后钢渣 - Fe(Ⅱ) 体系对硝基苯还原转化的可行性及化学机理. 实验在 20 ±2 ℃及转速为 30 r·min^{-1}条件下进行,结果表明,单独钢渣体系对硝基苯的吸附和还原转化能力有限,其还原能力与钢渣本身残存的还原活性组分 Fe(0) ,FeO 有关. 钢渣与 Fe(Ⅱ) 的表面结合系统能够提高硝基苯的还原转化速率. 溶液中钢渣量大于 12 g·L^{-1}时,混合液 pH 值范围为 11～12,硝基苯可在 1h 内完全转化. 降低钢渣用量使混合液酸碱度稳定在中性,硝基苯转化速率减慢,高效液相色谱分析结果证实硝基苯还原转化遵循硝基苯→亚硝基苯→羟基苯胺→苯胺的途径.

关键词: 钢渣; Fe(Ⅱ); 还原转化; 硝基苯

中图分类号: X 703.1　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253 - 374X(2008)12 - 1665 - 05

Reductive Transformation of Nitrobenzene in Steel Slag and Fe(Ⅱ) System

XIE Li, SHENG Jie, ZHOU Qi, ZHAI Guiming

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The paper presents a research of the feasibility to use steel slag, byproducts from iron and steel-making industries as a new reactive material for nitrobenzene reduction and an investigation of the reductive transformation of nitrobenzene in the combined system of steel slag and Fe(Ⅱ). The research was conducted at the temperature of 20 ±2 ℃ and the rotation speed of 30 r·min^{-1}. Results show that steel slag has limited capacity to adsorb and reduce nitrobenzene due to the contained active compounds of Fe(0) and FeO. The combination of steel slag and Fe(Ⅱ) can significantly enhance the reduction rate of nitrobenzene. And in the pH range of 11～12, when steel slag dosage is more than 12 g·L^{-1}, nitrobenzene is observed completely transformed in 1 h due to the newly formed $Fe(OH)_2$. The reaction rate can be slowed down under neutral condition, and high performance liquid chromatography (HPLC) analytical results further show that the reductive transformation of nitrobenzene follows the sequence of nitrobenzene, nitrosobenzene, hydroxyaniline and aniline.

Key words: steel slag; Fe(Ⅱ); reductive transformation; nitrobenzene

硝基苯是一种常见的有毒有机污染物,其化学性质稳定,对地表水、沉积物以及地下水造成严重污染,被国家环保总局和美国环保局列为优先控制污染物,并规定地表水中硝基苯的最大允许质量浓度

收稿日期: 2007 - 10 - 29
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50608056);同济大学优秀青年人才培养计划资助项目(2006KJ033)
作者简介: 谢　丽(1976 —),女,副教授,工学博士,主要研究方向为污水处理理论与技术. E-mail: sally.xieli@gmail.com

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

为 0.017 mg·L^{-1}[1]. 硝基苯在我国长江、黄河、松花江、淮河等主要水体中均有检出[2]. 2005 年中石油吉林石化公司双苯胺厂爆炸导致松花江硝基苯含量超标 100 倍,严重破坏了松花江的生态环境. 硝基苯的可生化性很差,对微生物有毒性抑制作用,当微生物活性受到抑制时,非生物转化成为一条必要的转化途径.

近年来,利用还原剂和天然矿物降解有机污染物的研究逐渐引起了国内外研究者的兴趣[3-4]. 铁氧化物广泛存在于自然界中,在水淹所造成的厌氧或缺氧土壤与底泥环境中,铁氧化物常被铁还原细菌或有机体还原,生成亚铁离子,形成亚铁-铁氧化物共存的表面结合铁反应系统[5]. Emerson 等对实际人工湿地考察研究发现,在植物根系附近由铁细菌产生的 Fe(Ⅱ)可达 10^2～10^3 mmol·L^{-1}[6]. 当游离态 Fe(Ⅱ)与磁铁矿结合时,可以迅速降解硝基苯类化合物,从而降低其毒性,起到环境净化的作用[7]. Rugge 等[8]发现在受硝基苯类物质污染的厌氧含水层中,尽管存在多种还原性物质如 H_2S 及 HS^-、腐殖质和微生物,表面结合态铁反应系统产生的降解速率比其他还原反应高 3 个数量级. 钢渣是一种廉价的含铁废物,由于其对重金属、染料、氮磷和难降解有机物的吸附和降解特性而被广泛用于环境污染治理中. USEPA(United States Environmental Protection Agency)的相关报告以及 Proctor 等研究表明钢渣应用于环境中不具有生态风险性[9-10]. Roadcap 等认为有水漫过的钢渣表面的铁细菌可以利用 Fe(Ⅲ)为电子受体,将其还原为 Fe(Ⅱ)[11]. Kang 等研究了钢渣-Fe(Ⅱ)对水体中三氯乙烯的去除[12],但是对于非生物化学降解途径以及界面反应机理的了解仍相当有限.

笔者以钢渣为材料,选择硝基苯作为目标污染物,应用表面结合铁的原理,研究钢渣以及添加 Fe(Ⅱ)后系统对硝基苯的还原转化能力,分析硝基苯的还原转化产物,结合钢渣的矿物组成,探讨钢渣系统对硝基芳烃有机污染物的非生物化学还原机理,从而为强化钢渣在生态修复技术中的应用提供理论基础,降低大规模面源污染中有毒难降解污染物对环境的危害.

1 材料与方法

1.1 反应试剂

试验采用 Fluka 公司分析纯级的硝基苯、亚硝基苯、苯胺和 $FeCl_2·4H_2O$,Merck 公司液相色谱纯级的甲醇和乙腈,上海国药集团化学试剂有限公司分析纯级的 HCl,NaOH、冰乙酸、乙酸铵、邻菲罗琳. 溶液均用去离子水配置.

1.2 钢渣

实验用钢渣取自上海宝山钢铁股份有限公司,经过简单筛分处理后用玛瑙研钵研磨,过不同目数的标准筛得到粒径为 30 目和 100 目的钢渣,分别用于还原转化实验研究和钢渣矿物组成表征.

1.3 实验方法

硝基苯贮液用纯样由甲醇稀释 100 倍配制,置于 4 ℃冰箱中保存并于 1 个月内使用. 反应样品配制时投加的贮液体积很小,混合液中甲醇体积小于 0.2 %,整个反应过程中甲醇对反应体系没有影响. Fe(Ⅱ)贮液使用 $FeCl_2$由去离子水溶解而成,浓度为 1 mol·L^{-1},配制当天使用.

称取一定量的钢渣置于 42 ml 棕色反应瓶中,依次加入硝基苯贮液或 Fe(Ⅱ)贮液等反应物,用去离子水加至液体体积(42.0 ±0.1) ml. 配制样品所用的去离子水预先用高纯氮气(上海浦江厂生产)吹脱以去除水中溶解氧. 反应瓶盖上带 Teflon 内垫的盖子,用封口膜(parafilm)密封后至于旋转反应器中,转速为 30 r·min^{-1},在室温(20 ±2) ℃下进行反应,定时取样品进行分析,过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜(membrana)后迅速进行后续指标分析测定. 空白实验中反应瓶内只添加硝基苯或 Fe(Ⅱ)与硝基苯混合液,具体配比与后面的试验条件一致,其中 Fe(Ⅱ)浓度为 4.7 mmol·L^{-1},硝基苯浓度为 149 μmol·L^{-1},其他反应条件不变. 实验中样品均做平行试验,实验数据为平均值.

1.4 分析方法

硝基苯及其降解产物采用 Varian ProStar 高效液相色谱仪测定,该色谱仪具有 Waters Xterra RP18 柱(250.0 mm ×4.6 mm,5 μm)和二级阵列管检测器. 流动相乙腈与水的体积比为 40∶60,流速为 1 ml·min^{-1},进样量为 20 μl,检测波长为 280 nm. 溶解性 Fe 和 Fe(Ⅱ)浓度分别采用 2100DV ICP(Perkin Elmer Optima)和邻菲罗琳分光光度法(Shimadzu UV-2550)测定. pH 值用 Thermo RL060P 型 pH 计测定.

钢渣化学组成采用 SRS3400 型 X 射线荧光光谱仪(XRF, AXS)进行半定量分析;矿物相成份分析采用 2550 型 X 射线衍射光谱仪(XRD, Rigaku D/MAX)测定,铜靶连续扫描,扫描角度 3°～90°,扫

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

描速度 10 °·min^{-1}.

2　结果与讨论

2.1　钢渣化学组成和矿物成分分析

对所选用的钢渣进行化学成分的分析鉴别,XRF 半定量分析测定结果表明,宝钢钢渣的主要成分为 CaO,Fe_2O_3和 SiO_2,其中 MgO,Al_2O_3和 MnO 的含量相对较低. 与武钢钢渣的化学成分进行对比[13],主要氧化物的组份大致相同. 钢渣中的 CaO 经过高温煅烧,结构致密,同时固熔了一定量的 Fe,Mn 和 Mg,不同于普通的生石灰,水化反应速度缓慢.

对钢渣进行 XRD 分析以进一步确定其物相组成,如图 1 所示,钢渣中的矿物组分极为复杂,对比几种标准物质的特征图谱,以 Fe 的形态为例,钢渣中不仅含有 Fe_2O_3,FeO 和 Fe(0)等不同价态的 Fe,还含有在高温熔融条件下与 Ca,Si,Al 等元素结合形成的钙铁矿($Ca_2Fe_2O_5$)等复合矿物.

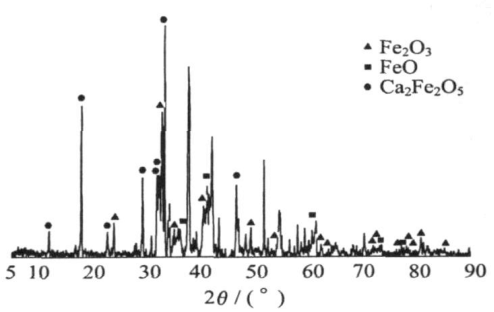

图 1　宝钢钢渣的 XRD 图谱

Fig. 1　The X-ray diffraction of steel slag from Bao Steel

2.2　硝基苯在钢渣体系中的还原转化

单独投加 2g100 目和 30 目的钢渣与 149 μmol·L^{-1}硝基苯混合,考察钢渣对硝基苯的吸附和还原能力. 研究发现,硝基苯与 100 目钢渣混合接触,浓度下降迅速,体系中还检测到生成的苯胺,实验结果如图 2 所示,其浓度在最初的 5 h 内不断增加,随后趋于稳定. 硝基苯的还原与钢渣本身残存的还原组分 Fe(0),FeO 等有关,这些活性组分可以快速将少量硝基苯降解为苯胺,同时自身被氧化损耗,导致单纯钢渣对硝基苯的降解能力有限. 实验中对反应物和产物作摩尔质量平衡,质量回收率为 60 %～80 %,钢渣对苯胺的吸附忽略不计,质量损失与钢渣对硝基苯的吸附有关. 钢渣对有机物有一定的吸附能力,可能与其含有的钙、铁、铝、硅等组分的形态有关[14]. 研究中还进一步发现钢渣的粒径对硝基苯的吸附容量影响很大,若 30 目钢渣投加量减少至 0.1 g,此条件下钢渣对硝基苯的吸附很小,可以忽略不计.

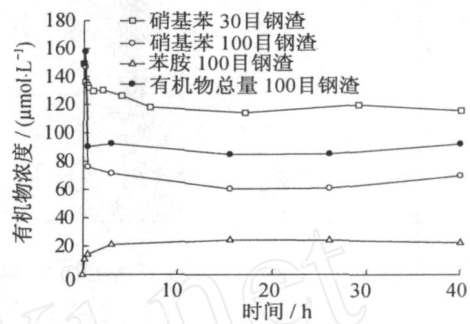

图 2　钢渣对硝基苯的吸附和还原转化

Fig. 2　Adsorption and reduction of nitrobenzene by steel slag

2.3　硝基苯在钢渣-Fe(Ⅱ)体系中的还原转化

单独使用钢渣吸附和还原硝基苯的能力非常有限. 为模拟亚铁-铁氧化物共存的表面结合铁反应系统,人为添加Fe(Ⅱ)离子以进一步考察钢渣-Fe(Ⅱ)体系对硝基苯的还原转化作用及其转化途径. 图 3 显示 30 目钢渣的投加量由 0.1 g 增至 2.0 g,反应 1 h 后硝基苯及其还原产物浓度以及溶液 pH 值的变化情况. 由图可见当钢渣投加量小于 0.5 g,即有机物质量浓度为 12 g·L^{-1}时,溶液 pH = 6.5,硝基苯转化率与钢渣的投加量成正比. 不投加钢渣,pH < 6.5 时 Fe(Ⅱ)对硝基苯没有还原转化作用. 当钢渣投加量大于 0.5 g 时,1 h 后反应体系中仅存在最终产物苯胺,且浓度不再随钢渣投加量增大而变化. 钢渣具有强碱性缓冲能力,混合液 pH 值稳定保持在 11～12 之间. 所有的游离态 Fe(Ⅱ)全部消失,反应瓶中观察到墨绿色 $Fe(OH)_2$絮体产生. $Fe(OH)_2$对有机含氮化合物具有强烈的选择还原性,在常温下可迅速将硝基、亚硝基及偶氮化合物还原为苯胺类化合物[15]. 当钢渣投加量较高时,硝基苯的快速还原降解主要归因于钢渣的碱性,Fe(Ⅱ)生成活性 $Fe(OH)_2$,硝基苯被快速还原,生成的苯胺比硝基苯更容易被生物降解.

已有的硝基苯废水预处理的工程实践中通常使用 NaOH 调节废水 pH 值以使含铁矿物中的铁生成 $Fe(OH)_2$,其处理费用昂贵,而且对设备抗腐蚀能力要求较高,利用钢渣的碱性代替 NaOH,可以节约大量的 NaOH,减少了废水处理成本,更促进了钢渣的资源化利用.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

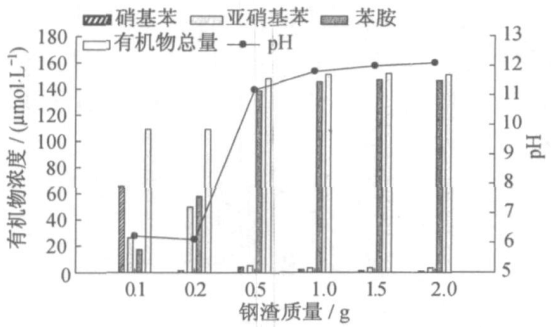

图3 钢渣投加量的改变对硝基苯还原的影响

Fig. 3 Effect of slag dosage on nitrobenzene reduction

2.4 中性条件下钢渣-Fe(Ⅱ)对硝基苯的还原转化

使用钢渣-Fe(Ⅱ)体系处理酸性废水时,可能由于中和作用使混合液呈中性或弱酸性.另外,钢渣作为人工湿地填料时,长期冲刷也必然导致钢渣对pH值的缓冲能力下降,使得混合液pH值降低.因此有必要研究中性和弱酸性条件下钢渣-Fe(Ⅱ)对硝基苯的降解效果.采用30目钢渣,降低投加量至0.1 g,溶液pH值为5.5±0.5,定时取水样分析.硝基苯及其还原产物浓度随反应时间的变化关系如图4所示.

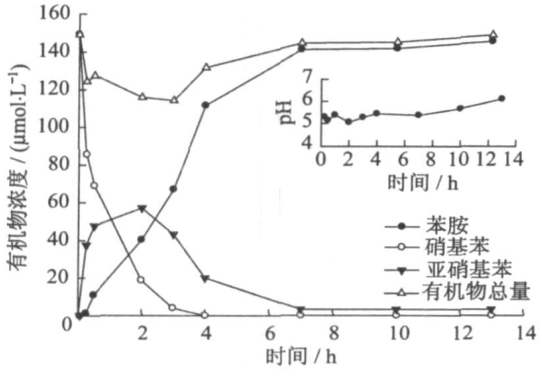

图4 中性和弱酸性条件下钢渣-Fe(Ⅱ)体系降解硝基苯

Fig. 4 Reduction of nitrobenzene by slag-Fe(Ⅱ) under neutral condition

反应过程中硝基苯不断被还原,还原转化产物亚硝基苯在反应初期累积,在反应时间为2 h时达到浓度峰值,随后其浓度逐渐下降直至完全转化为苯胺.反应期间液相色谱检测到有微量羟基苯胺生成,羟基苯胺在苯胺前最先出峰,且紫外扫描图谱与苯胺相似,这与文献报道一致[16].羟基苯胺非常不稳定,需要合成标样进行定量分析.由于合成反应条件复杂,本实验未对羟基苯胺进行定量分析.从上述实验结果可知,硝基苯在钢渣-Fe(Ⅱ)体系中遵循硝基苯→亚硝基苯→羟基苯胺→苯胺的还原途径.硝基苯可以快速发生双电子传递反应还原为亚硝基苯,而亚硝基苯得电子速率较慢,由亚硝基苯进一步还原羟基苯胺的反应成为整个还原过程限速反应,羟基苯胺不稳定,迅速还原为苯胺.

对硝基苯、亚硝基苯和苯胺3种物质浓度之和进行总量平衡,发现有机物总量先减小,然后恢复到与初始投加量相同.反应过程中有机物总量的减少可能与羟基苯胺没有计入以及硝基苯在钢渣-Fe(Ⅱ)活性表面上先吸附后降解有关.

2.5 硝基苯还原过程中Fe组分的变化

图5显示了上述条件下不同Fe组分随反应时间的变化.在弱酸性条件下,总游离态Fe和游离态Fe(Ⅱ)质量浓度均不断减少,直至消失.钢渣对Fe(Ⅱ)有一定的吸附和沉淀作用.整个反应过程中,溶液中观测到少量Fe(Ⅲ)产生,可能是从钢渣表面游离产生.游离态Fe(Ⅲ)在整个反应过程中始终保持较低的浓度.钢渣不仅吸附容量大,而且由于含有CaO成分,对铁的吸附没有平衡点,溶液中游离态Fe(Ⅱ)随时间持续消耗,直至全部消失.

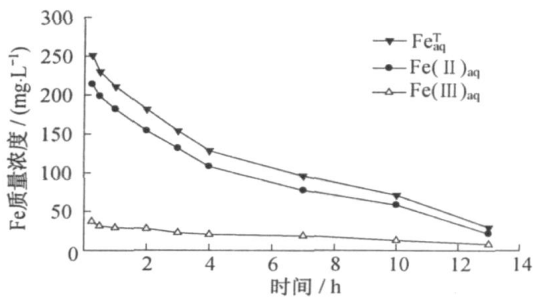

图5 Fe组分在硝基苯还原反应过程中的变化

Fig. 5 Change of iron with reaction time during nitrobenzene reduction

钢渣对Fe(Ⅱ)的吸附规律与钢渣的碱性和强缓冲能力有关.CaO是钢渣中典型的碱性物质,实验中发现Fe(Ⅱ)的存在促进了Ca的溶出,且溶出速率随Fe(Ⅱ)初始浓度的增大而增大.Fe(Ⅱ)属于广义路易氏酸,易与钢渣的碱性组分中和.随着钢渣与Fe(Ⅱ)接触时间延长,游离态Fe(Ⅱ)不断被吸附,溶液中酸度不断降低,溶液pH值缓慢升高.当溶液中的酸性物质消耗殆尽,无法再中和钢渣中的溶出的碱性组分时,溶液的pH值发生跃迁,迅速升至pH>10.此时,溶液的强碱性使所有游离态Fe(Ⅱ)转化为$Fe(OH)_2$沉淀.钢渣的吸附容量大,这一吸附规律与Jeon等[17]报道的赤铁矿对Fe(Ⅱ)的吸附

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

规律不同.

3　结论

利用钢渣这一廉价的含铁废物,研究钢渣-亚铁体系对硝基苯的去除效果.

(1) 钢渣的主要成份为 CaO, Fe_2O_3 和 SiO_2. XRD 分析进一步表明其矿物组分极为复杂,以 Fe 的形态为例,钢渣中不但含有 Fe_2O_3, FeO 及 Fe(0) 等不同价态的铁,还含有钙铁矿($Ca_2Fe_2O_5$)等复合矿物. 单独钢渣体系对硝基苯的吸附和还原转化能力有限,硝基苯的还原转化与钢渣本身残存的还原活性组分如 Fe(0), FeO 等有关.

(2) 系统中添加 Fe(Ⅱ)加速了硝基苯的还原转化速率,当溶液中的钢渣量大于 0.5 g 时,钢渣因其特殊的化学性质在碱性范围内有良好的缓冲能力,混合液稳定保持碱性,此时钢渣-Fe(Ⅱ)体系能将硝基苯在 1 h 内完全还原转化,这主要通过 $Fe(OH)_2$ 还原的途径实现. 钢渣的碱性可以用于硝基苯废水的预处理,代替 NaOH,不仅节约废水处理成本,同时实现钢渣的资源化利用.

(3) 降低钢渣用量,使混合液保持弱酸性,硝基苯的还原速率减慢,pH < 6.5 时,单独使用 Fe(Ⅱ)对硝基苯没有还原转化作用. 研究结果证实硝基苯还原转化遵循硝基苯→亚硝基苯→羟基苯胺→苯胺的途径,其中亚硝基苯先积累后还原. 同时,钢渣对 Fe(Ⅱ)具有强烈的吸附作用,当钢渣与 Fe(Ⅱ)结合使用时,硝基苯的还原速率远高于相同条件下单独使用钢渣时的情况.

参考文献:

[1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB3838—2002 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2003.
The State Environmental Protection Administration, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Guarantee of P R China GB3838—2002 Environmental quality standard for surface water[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2003.

[2] 李杏茹,何孟常,孙艳,等. 硝基苯类化合物在黄河小浪底至高村河段水体中的分布特征[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 513.
LI Xingru, HE Mengchang, SUN Yan, et al. Distribution of nitrobenzenes in the Yellow River from Xiaolangdi to Gaocun reach[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2006, 27(3): 513.

[3] 曾芳,王旭刚,李芳柏,等. 2 种水稻土胶体界面五氯酚的还原脱氯转化[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(1): 49.
ZENG Fang, WANG Xugang, LI Fangbo, et al. Reductive transformation of pentachlorophenol in the interface of paddy soil colloids and water[J]. Asian Journal of Ecotoxicolog, 2007, 2(1): 49.

[4] 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.

[5] Roden E E, Zachara J M. Microbial reduction of crystalline iron (Ⅲ) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth[J]. Environmental Science and Technology, 1996, 30(5): 1618.

[6] Emerson D, Weiss J V, Megonigal J P. Iron-oxidizing bacteria are associated with ferric hydroxide precipitates (Fe-plaque) on the roots of wetland plants[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(6): 2758.

[7] Klausen J, Trober S P, Haderlein S B, et al. Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(Ⅱ) in aqueous mineral suspensions [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(9): 2396.

[8] Rugge K, Hofstetter T B, Haderlein S B, et al. Characterization of predominant reductants in an anaerebic leachate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds[J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(1): 23.

[9] Office of Solid Waste. Assessment of potential risks to human health and the environment from management and uses of HTMR slags[R]. Washington D C: U S Environmental Protection Agency, 1994.

[10] Proctor D M, Fehling K A, Shay E C, et al. Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(8): 1576.

[11] Roadcap G S, Sanford R A, Jin Q, et al. Extremely alkaline (pH > 12) ground water hosts diverse microbial community[J]. Ground Water, 2006, 44(4): 511.

[12] Kang W H, Hwang I, Park J Y. Dechlorination of trichloroethylene by a steel converter slag amended with Fe(Ⅱ) [J]. Chemosphere, 2006, 62(2): 285.

[13] 关少波,何亚伯. 武钢钢渣作为地基回填材料的稳定性试验研究[J]. 建筑技术开发, 2003, 30(8): 56.
GUAN Shaobo, HE Yabo. Investigation on the stability of WISG's steel slag used as groundwork backfill[J]. Building Technique Development, 2003, 30(8): 56.

[14] Ahmad I, Dines T J, Rochester C H, et al. IR study of nitrotoluene adsorption on oxide surfaces [J]. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1996, 92(17): 3225.

[15] Shriner R L, Fuson R C. The systematic identification of organic compounds[M]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1956.

[16] Klupinski T P, Chin Y P, Traina S J. Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by Fe(Ⅱ): Reactions on goethite and iron oxide nanoparticles[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(16): 4353.

[17] Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D, et al. Sorption kinetics of Fe(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Cd(Ⅱ), and Fe(Ⅱ)/Me(Ⅱ) onto hematite[J]. Water Research, 2003, 37(17): 4135.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net