

# 零价铁还原硝基苯的反应机理及影响因素

王国贤

(内蒙古通辽排水管理处, 内蒙古 通辽 028045)

**摘要** 利用零价铁的还原性质, 将难生物降解的有机物硝基苯先还原生成亚硝基苯, 然后再进一步还原成可生物降解的苯胺。实验得出在室温和酸性条件下, 控制反应体系的 pH 值为 6.0 ~ 7.5, Eh 值在 -172 ~ -266 mV 之间, 可使硝基苯的还原率达到 97.4%。

**关键词** 零价铁; 硝基苯; 反应机理; 还原率

中图分类号: P342+.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)04-0085-03

## Mechanisms and influencing factors of the deoxidization of nitrobenzene by zero-valent iron

WANG Guo-xian

(Tongliao Municipal Drainage Administration of Inner Mongolia, Tongliao 028045, China)

**Abstract** By the deoxidization of zero-valent iron, nitrobenzene, an organic compound hard to be biodegraded, can be deoxidized to nitrosobenzene, and further to aniline, which is easily biodegraded. Experiment shows that under laboratorial temperature and acidic conditions, the deoxidization rate of nitrobenzene could reach 97.4% when pH is 6.0—7.5, and Eh is -172—266 mV.

**Key words** zero-valent iron; nitrobenzene; reaction mechanism; deoxidization rate

硝基苯类化合物属于难生物降解的有机物。由于其化学结构比较稳定, 不易分解, 可生化性差, 因此不能直接采用生物法进行处理。若采用物理化学手段进行有效的预处理, 可改变难生物降解有机化合物的结构, 消除或减弱它们的毒性, 增加其可生化性, 再经过生物处理使废水能够达标排放。零价铁法即是其中的一种方法, 此法不需要消耗电力资源, 具有处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等特点<sup>[1]</sup>。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验仪器及装置

6890GC-5973MS 气质谱联用仪(Agilent), GL-20B 型高速冷冻离心机(上海安亭科学仪器厂), AL204 自动电子分析天平(美国 Mettler-Toledo Inc. 公司), 便携式 pH 笔等。实验装置选用玻璃柱作为化学反

应器, 如图 1 所示, 柱子的总长度 45 cm, 直径为 10 cm。图中 I 为污染区, 由粒径为 0.5 ~ 1.0 mm 的砂子组成; II 为化学反应区, 由 5:1 的零价铁和活性炭组成, 零价铁颗粒为 0.1 ~ 2 mm; III 由粒径小于 0.25 mm 的砂子组成, 起过滤、缓冲和保护作用。

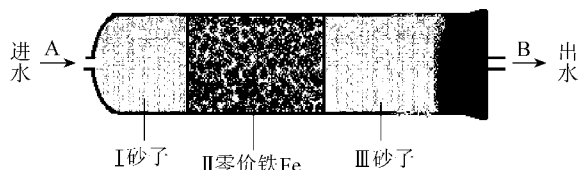


图 1 实验装置

#### 1.2 实验材料

实验用水为采集研究区域的含有高浓度硝基苯、苯胺的地下水, 然后根据实验需要配制成已知浓度的硝基苯溶液。零价铁选用某工厂生产的废角料, 用 0.1 mol/L 的 HCl 清洗除去表面杂质和氧化

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2004CB418505), 国家科技攻关计划子专题(2003BA614A-10-01)

作者简介: 王国贤(1961—), 男, 内蒙古通辽人, 高级工程师, 主要从事水处理研究。E-mail: wgx6660@163.com

层,然后用 0.1 mol/L 的 NaOH 浸泡 12 h 去除油膜,再用蒸馏水洗涤至中性,自然干燥后装入反应器内。

### 1.3 实验方法

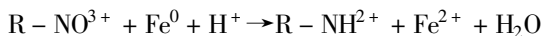
按照图 1 所示实验装置填装反应柱,实验用水从左端 A 点进入,经均匀布水进入反应区,最后从右端 B 点出水。在整个实验过程中控制水流量为 5.76 L/d,平均流速为 6.4 cm/d。在 A 点取样口每隔一定时间取一次样,选取硝基苯指标进行监测分析。

硝基苯浓度的测定采用气相色谱质谱联用仪(GC/MS, Agilent 6890/5973N)。色谱条件为:石英毛细管柱(0.25 μm × 0.32 mm × 30 m, HP-5MS),高纯氮(99.999%)载气,柱流量 1 mL/min;二阶程序升温,柱温 100℃ 保持 0.5 min,100℃ 至 250℃,升温速率 35℃/min,保持 2min;不分流进样,进样量 1 μL,溶剂延迟 2 min;汽化室温度 250℃;SIM 模式。质谱条件:EI 电子能量 70 eV,电子倍增器电压 2169 V,离子源温度为 230℃,四极杆温度为 150℃,接口温度为 280℃,选择离子数 51、77、123。

零价铁对硝基苯的还原率 = (原样品中硝基苯的浓度 - 还原反应后硝基苯的浓度) / 原样品中硝基苯的浓度。

## 2 反应机理

零价铁屑(较多使用铸铁屑)为铁-碳合金,当浸没在实验用水溶液中时,可构成一个完整的微电池回路,形成无数个细小的微电池,其中铁为阳极,炭化铁为阴极,因而可发生电极反应。而在零价铁中再加入活性炭颗粒时,铁屑与碳颗粒接触,又可以组成宏观电池,既可加剧电化学反应,提高处理效果,还能维持反应区的空隙率,防止铁屑结块,保持良好的水力条件,延长填料的再生周期<sup>[2]</sup>。零价铁与硝基苯的反应如下:



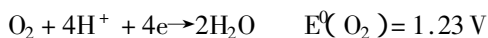
阳极反应:



阴极反应:



有 O<sub>2</sub> 时:



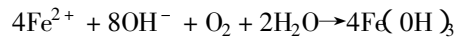
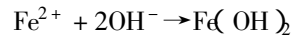
零价铁处理硝基苯水溶液的作用机理可归纳为以下几点:

a. 电场作用。实验用水为含有硝基苯和苯胺的混合溶液,在该体系中,因为水分子表面的电荷作用,使得溶液中微细的杂质总是以胶体状态存在。当水中的这些胶体粒子和细小分散的有机污染物受

微电场的作用后便会产生电泳,向相反电荷的电极方向移动,并且聚积在电极表面,形成大颗粒而发生氧化还原反应。

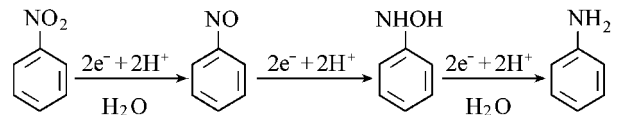
b. 氢的氧化还原作用。从电极反应中得到的新生态氢具有较大的活性,能使硝基还原为氨基。

c. 铁离子的混凝作用。从阳极得到的 Fe<sup>2+</sup> 在有氧和碱性条件下,会生成 Fe(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub>。反应方程式如下:



生成的 Fe(OH)<sub>3</sub> 是胶体凝聚剂,具有较强的吸附能力,废水中的悬浮物以及由微电解作用产生的不溶物可被其吸附凝聚。

d. 铁的还原作用。零价铁作为活泼金属,电负性较大,电极电位 E<sup>0</sup>(Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>0</sup>) = -0.44 V,还原能力很强,在酸性环境中硝基苯首先在阴极表面获得 2 个电子,还原为亚硝基苯,并继续获得 2 个电子还原为羟基苯胺,羟基苯胺再得到 2 个电子还原为苯胺。但亚硝基苯一般不会积累,会在比硝基苯更正的电位下被还原。因此硝基苯还原为苯胺的稳定中间产物应为羟基苯胺。反应过程如下:



## 3 影响硝基苯还原反应的因素

### 3.1 pH 值

pH 值是影响硝基苯还原反应的重要因素之一,它直接影响零价铁对硝基苯污染物的处理效果,而且在 pH 值范围不同时,其反应的机理及产物的形式都大不相同<sup>[3]</sup>。图 2 是零价铁在室温条件下不同 pH 值对硝基苯还原率的影响。由实验可知 pH 值为 4 的酸性环境硝基苯的还原率最高,可达到 100%; pH 值为 7 ~ 7.5 的中性环境硝基苯的还原率为 95.5%; pH 值为 10 的碱性环境下,硝基苯的还原率较低,仅为 51.2%。由零价铁与硝基苯的反应机理可知,Fe<sup>0</sup> 还原会消耗 H<sup>+</sup>,因而较低的 pH 值可促进

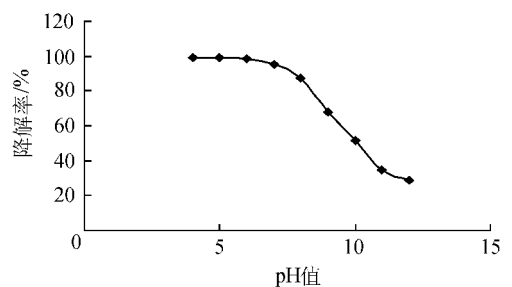
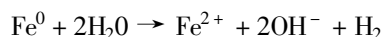


图 2 pH 值的变化对硝基苯还原率的影响

零价铁的氧化反应和硝基苯的还原反应。这是由于酸性条件下,Fe-C原电池电位差增加,促进了电极反应的进行,生成的氢离子是零价铁还原硝基苯转化成苯胺过程的反应物,故酸能促进反应的进行,而在碱性条件下,随pH值升高,零价铁腐蚀反应生成的铁离子转化为氢氧化铁沉淀,附着在零价铁表面,减少了零价铁的有效反应面积,阻碍了电子的传递作用,抑制了还原反应的进行,结果导致了硝基苯的还原率降低<sup>[4]</sup>。因此,实验一般将pH值控制在偏酸性条件下,pH值=6.0~7.5为最佳。

### 3.2 Eh值

由于Fe<sup>0</sup>具有很强的还原性,所以反应器内的低氧化还原电位在缺氧条件下会引起厌氧腐蚀,即水被分解生成OH<sup>-</sup>和H<sup>+</sup>,Fe<sup>0</sup>被氧化生成Fe<sup>2+</sup>。反应方程如下:



氧化还原反应中产生的H<sub>2</sub>是非湿润相,占据了反应器中相当一部分孔隙,使零价铁的渗透性降低,加快了腐蚀速度。另外,pH值不断升高,容易形成碳酸盐或氢氧化物沉淀覆盖在零价铁表面,降低了其活性,同时也减小了反应器的渗透性<sup>[5]</sup>。

图3表明,在室温条件下,控制溶液的pH值在6.0~7.5,实验用水的Eh值为-300~-360mV,进入反应器后,出水口的监测值降低到-170mV,说明化学反应器对还原性物质已有不同程度的去除作用。整个实验中Eh值的变化在-172~-266mV之间,还原条件很稳定,适合实验条件的要求。

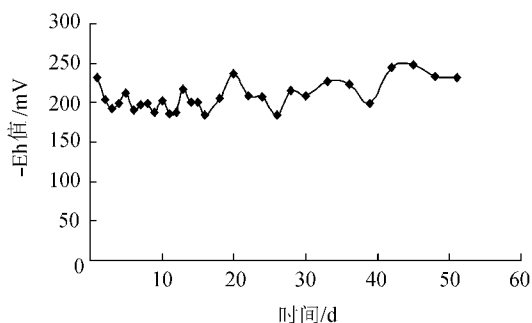


图3 Eh值随时间变化曲线

## 4 结论

实验分别对pH值、Eh值因素对零价铁法处理硝基苯废水的影响进行了研究,结果表明,零价铁对难生物降解的硝基苯类有机物的去除效果较好,适应性强。在室温和酸性条件下,选择粒径为0.1~2mm的铁屑,控制铁炭比为由5:1,控制反应体系的pH值为6.0~7.5,Eh值在-172~-266mV之间,可使硝基苯的还原率达到97.4%。

## 参考文献:

- [1] 胡黎明. 地下水污染修复的活性渗滤墙技术[J]. 水利水电技术, 2003, 7(34): 11-13.
- [2] 胡丽娟, 董晓丹, 周琪. 零价铁修复土壤及地下水的PRB技术[J]. 环境保护科学, 2005, 8(31): 48-50.
- [3] 吴双桃, 陈少瑾, 胡劲召, 等. 零价铁对土壤中硝基苯类化合物的还原作用[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2): 188-191.
- [4] POLAT K, AKSU M L, PEKEL A T. Electroreduction of nitrobenzene to p-aminophenol using voltammetric and semipilot scale preparative electrolysis techniques[J]. J Appl Electrochem, 2002, 32: 217-223.
- [5] 董军, 赵勇胜, 赵晓波, 等. PRB技术处理污染地下水的因素分析[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2005, 35(2): 226-230.

(收稿日期: 2006-12-09 编辑: 傅伟群)

(上接第29页)

最大限度开发利用地表过境水量,在水质符合所需要求时,尽量直接从河道中引水和提水,减少地下水的开采;另一方面,优化沿江地区地下水开采井的布局,将江水水位与地下水水位的水头差控制在一定范围内,使得关闭开采井后地下水位能在较短时间内升高,从而在特殊时期保护地下水水质。

本文的计算在某种程度上能够为松花江水污染事件中污染物质在地下水动力学方面的研究提供基础。此外,还要进一步开展污染物质运移变化的研究以及污染河道对沿岸地下水环境影响的研究,保证沿江城市工农业生产和人民生活的水源安全<sup>[5]</sup>。

## 参考文献:

- [1] 王凯军, 曹剑锋, 徐蕾, 等. 地下水资源管理预警系统的建立及应用研究[J]. 水科学进展, 2005, 16(2): 238-243.
- [2] 水利部松辽水利委员会. 松花江志[M]. 长春: 吉林人民出版社, 2004: 455-457.
- [3] 房佩贤, 卫中鼎, 廖资生. 专门水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1996: 104-112.
- [4] 郭卫星, 卢国平. MODFLOW 模块化三维有限差分地下水流动模型[R]. 美国地质调查局, 1999.
- [5] 王超, 李勇, 包振琪. 污染河道对沿岸地下水环境影响规律研究[J]. 水科学进展, 2002, 13(5): 535-541.

(收稿日期: 2006-01-21 编辑: 傅伟群)