

文章编号:1674-991X(2012)05-0386-04

ZPF 用于修复地下水中 2,4-DNT 的环境适应性分析

张进保¹,姜永海^{1*},安达¹,杨昱¹,马志飞^{1,2},王燕飞¹

1. 中国环境科学研究院水环境系统工程研究室,北京 100012

2. 常州大学环境与安全工程学院,江苏 常州 213164

摘要:为考察催化材料 α -FeOOH 柱撑人造沸石 (zeoliteartificial pillared by α -FeOOH, ZPF) 作为可渗透反应墙 (PRB) 活性介质的适应性,采用批试验测定反应体系中 Fe 离子浓度及循环试验中 2,4-DNT 的降解效果,并通过 FTIR 表征循环使用后 ZPF 的结构变化特征。结果表明,ZPF 介质材料催化 H_2O_2 氧化降解 2,4-DNT 效果稳定;三次循环试验的降解率分别为 48.2%、43.3% 和 44.6%;Fe 离子的溶出水平较低,在中性及偏碱性条件下 Fe 离子的溶出浓度小于 0.3 mg/L。ZPF 结构稳定,不会对环境产生二次污染。因此,ZPF 介质材料可用于催化氧化修复地下水中的硝基苯类污染物。

关键词:ZPF;2,4-DNT;地下水修复;适应性

中图分类号:X523

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2012.05.060

The Remediation Adaptability of 2,4-DNT-contaminated Groundwater Using ZPF as Catalyst

ZHANG Jin-bao¹, JIANG Yong-hai¹, AN Da¹, YANG Yu¹, MA Zhi-fei^{1,2}, WANG Yan-fei¹

1. Laboratory of Aquatic Environmental System, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. School of Environmental and Safety Engineering of Changzhou University, Changzhou 213164, China

Abstract: Batch experiments were conducted to examine the adaptability of catalytic material zeoliteartificial pillared by α -FeOOH (ZPF) using as fill-in material in the permeable reactive barrier (PRB) system. The concentration of Fe iron and the degradation of 2, 4-DNT in three circulating experiments using ZPF as catalyst were determined. Then, the ZPF filtrated and collected from the reaction solution was characterized by FTIR. The results demonstrated that the degradation of 2,4-DNT was ultimately stable in the ZPF- H_2O_2 reaction system, and the degradation rate was 48.2%, 43.3%, and 44.6%, respectively. The concentration of Fe ions maintained at low levels, and especially under neutral and alkaline conditions it was less than 0.3 mg/L, thus without changeable structure and secondary pollution toward the groundwater environment. ZPF could be used to repair such pollutants as nitrobenzene in the underground through catalytic oxidation.

Key words: ZPF; 2,4-dinitrotoluene; groundwater remediation; adaptability

可渗透反应墙 (PRB) 是目前国内外学者普遍关注的污染地下水原位修复技术之一,该技术的关键在于根据预修复场地污染物种类与性质、地质条件

等因素,合理筛选与复配出成本低、修复效果稳定、无污染、渗透性能良好的活性反应介质材料^[1-3]。针对地下水中硝基苯类 (NBCs) 污染物,目前广泛采

收稿日期:2012-01-31

基金项目:国家环境保护公益性行业科研专项(200909079)

作者简介:张进保(1984—),男,硕士研究生,主要从事地下水污染防治与修复技术研究,zh_5101@163.com

*责任作者:姜永海(1975—),男,副研究员,博士,主要从事地下水污染防治与修复技术研究,jyhai203@126.com

用 Fe^0 还原^[4-7]、高级氧化^[8-10]、生物降解^[11-14]、组合修复等技术,其中组合修复技术多是为弥补单一技术在地下水原位修复技术应用中的不足,将两种或两种以上修复技术进行串联以提升降解功能或强化降解机制^[8,15]。已有研究表明, Fe^0 还原-ZPF(α - FeOOH 柱撑人造沸石)催化氧化技术作为新型组合修复技术可实现硝基苯类污染物先降解为苯胺类,随后通过催化氧化技术将苯胺类高效去除^[16]。但ZPF作为一种新型的反应墙活性介质用于去除地下水中硝基苯类污染物的适应性鲜有研究。

在已有的研究^[16]基础上,笔者采用ZPF介质材料进行了2,4-DNT催化氧化降解试验,测定反应溶液中Fe离子浓度变化和目標污染物2,4-DNT的去除效果。对比分析反应前后ZPF介质材料的形态结构变化,考察ZPF介质材料用作地下水中PRB活性反应介质的适应性,以期ZPF介质材料应用于硝基苯类污染地下水修复提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料

2,4-DNT购于东京化成工业株式会社(2,4-DNT,99%);ZPF介质材料的制备方法表征数据参见文献^[16-18]。材料制备与试验过程所用其他药剂均为分析纯。

1.2 试验与分析方法

1.2.1 试验

还原试验:取三个1 000 mL具塞锥形瓶,各加入5 mg/L的2,4-DNT溶液500 mL,通氮气5 min,用 HClO_4 与 NaOH 调节溶液pH分别为5、7和9,各加入5 g活化电解铁粉与0.037 3 g助蚀剂 KCl ^[19]。每个pH设3个平行样,还原反应后的过滤溶液用于催化氧化试验和ZPF循环回用试验。

催化氧化试验:取三个1 000 mL具塞锥形瓶,分别加入还原试验反应后的过滤溶液400 mL,调节溶液pH为5、7和9,各加入0.4 g的ZPF介质材料与0.4 mL 30%的过氧化氢溶液,反应溶液中的ZPF浓度为1 g/L^[20], H_2O_2 浓度为10 mmol/L^[18];在避光通氮气、40 kHz超声辅助条件下进行催化氧化试验,每隔60 min用注射器取20 mL反应液,用于测定溶液中的2,4-DNT与铁离子浓度。

ZPF循环回用试验:催化氧化反应后溶液经离心后,回收ZPF介质材料,再次回用于催化氧化试验;试验中,ZPF介质材料与反应溶液固液比、 H_2O_2

浓度、反应条件及取样分析与催化氧化试验相同,回用3次,收集反应后的ZPF进行FTIR表征。

1.2.2 分析方法

取催化氧化试验反应后的反应液10 mL,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Thermo ICAP6000 USA)测定Fe离子浓度。另取催化氧化试验反应后的反应液2.5 mL,立即顺序加入0.5 mL的0.1 mol/L Na_2SO_3 、0.5 mL的0.1 mol/L KH_2PO_4 、0.5 mL的0.1 mol/L KI 和1 mL的0.05 mol/L NaOH 充分混合^[21],经0.45 μm 滤膜过滤,二氯甲烷液-液萃取后,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, PE Clarus 600 USA)分析样品中的2,4-DNT浓度。GC-MS测定条件:进样口温度280 $^\circ\text{C}$,程序升温为80~260 $^\circ\text{C}$ (6 $^\circ\text{C}/\text{min}$),色谱柱为Elite-XLB气相色谱毛细管柱(30 mm \times 250 μm)。

2 结果与讨论

2.1 Fe离子溶出浓度

为考察ZPF介质材料反应体系中Fe离子的溶出特性,测定了ZPF介质材料催化 H_2O_2 氧化降解2,4-DNT溶液中Fe离子溶出浓度变化(图1)。由图1可知,随着催化反应时间的增加,Fe离子溶出浓度有升高趋势,可能是随着超声粉碎作用时间的延长,ZPF介质材料中柱撑的晶体态 FeOOH 从沸石孔隙中脱离,以胶体形式进入溶液体系,加大了固液分离难度;pH对Fe离子也有一定影响,pH越低,溶液中的Fe离子越易溶出,pH为5时Fe离子溶出浓度明显高于pH为7和9时,其最高溶出浓度为0.341 mg/L,该值满足GB/T 14848—93《地下水质量标准》中IV类水质的要求;在中性及偏碱性条件下,Fe离子的溶出浓度均在0.3 mg/L以下,满足GB/T

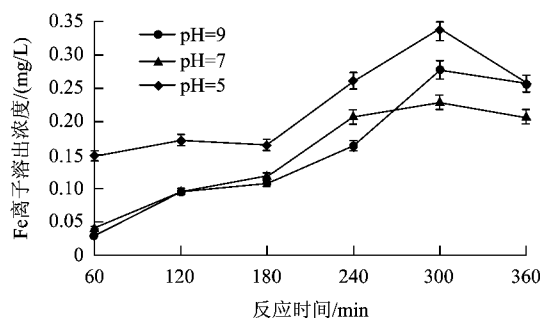


图1 不同pH条件下反应体系中Fe离子溶出浓度
Fig. 1 The concentration of Fe iron at different pHs in reaction system

14848—93 中Ⅲ类水质要求,以及 GB 5749—2006《生活饮用水标准》的水质要求。

2.2 循环试验

为考察 ZPF 介质材料循环催化氧化降解 2,4-DNT 的效能,将使用过的催化剂(ZPF)离心、60℃ 烘干处理后重复利用,试验结果如图 2 所示。由图 2 可知,ZPF 介质材料三次循环使用对 2,4-DNT 的去除率分别为 48.2%、43.3% 和 44.6%,均值为 45.4%,催化效果稳定。从催化效果与 ZPF 介质材料中 Fe 离子溶出浓度可知,ZPF 介质材料催化剂具有较高的稳定性与较长的使用寿命,且催化性能稳定,催化材料可再生循环利用。

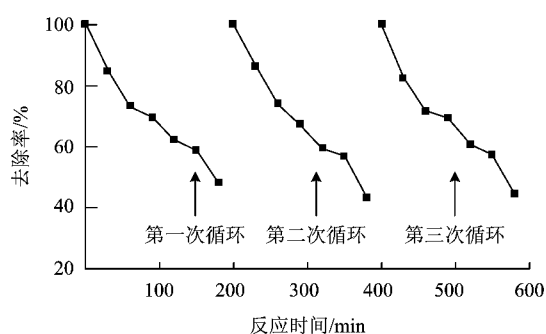
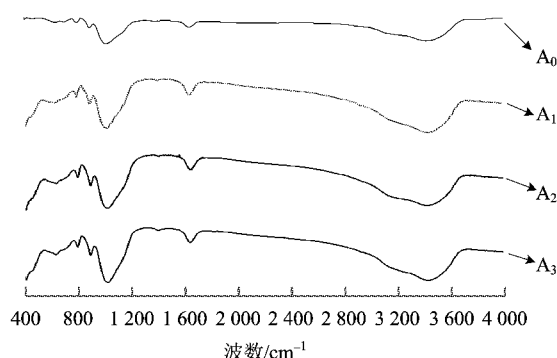


图2 ZPF 介质材料三次循环使用 2,4-DNT 降解效果

Fig.2 ZPF degradation of 2,4-DNT as a function of the time up to the third cycle

2.3 ZPF 介质材料的稳定性

为考察催化剂 ZPF 介质材料的稳定性,收集反应后的 ZPF 介质材料,结合铁离子溶出浓度数据,测定循环使用后 ZPF 介质材料的傅立叶红外光谱 (FTIR),与反应前进行对照(图 3)。



A₀ 为反应前 ZPF 样的 FTIR 谱图,A₁、A₂ 和 A₃ 分别为第一、二和三次循环后 ZPF 样的 FTIR 谱图。

图3 循环使用前后 ZPF 的 FTIR

Fig.3 FTIR of ZPF before and after the three cycles

从图 3 可以看出,ZPF 介质材料催化 H₂O₂ 氧化降解 2,4-DNT 反应过程中,其 α-FeOOH 特征吸收峰 793 与 895 cm⁻¹ 处^[22-23] 未发生明显变化,也未出现其他杂峰,测定结果与实验室制备的 ZPF 介质材料(A₀)所测定的 FTIR 谱图基本一致。说明催化剂 ZPF 介质材料结构稳定,不会对环境产生二次污染。

3 结论

(1) ZPF 介质材料催化 H₂O₂ 氧化降解 2,4-DNT 反应体系中 Fe 离子溶出浓度维持在较低水平。中性及偏碱性条件下,Fe 离子的溶出浓度均在 0.3 mg/L 以下,满足 GB 5749—2006 的水质要求。

(2) ZPF 介质材料三次循环试验对 2,4-DNT 的去除率分别为 48.2%、43.3% 和 44.6%,表明 ZPF 介质材料催化降解效果稳定,且易于实现催化剂的循环再生。

(3) 循环使用后 ZPF 介质材料的 FTIR 图谱与使用前基本一致,说明其结构稳定,不会对环境产生二次污染。

参考文献

- [1] 牛少凤,李春晖,富强,等. PRB 连续反应单元模拟与敏感性分析[J]. 环境科学研究,2009,22(6):718-722.
- [2] INDRARATNA B, REGMI G, NGHIEM L D, et al. Performance of a PRB for the remediation of acidic groundwater in acid sulfate soil terrain [J]. J Geotechnical Geoenvironmental Engineering, 2010,136(7):897-906.
- [3] 张莹,张玉玲,张晨璐,等. 修复石油类污染地下水的 PRB 反应介质研究[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2010,40(2):399-404.
- [4] OH S Y, CHA D K, CHIU P C. Graphite-mediated reduction of 2,4-dinitrotoluene with elemental iron[J]. Environ Sci Technol, 2002,36(10):2178-2184.
- [5] 姜永海,张进保,席北斗,等. Fe⁰ 还原地下水中 2,4-DNT 影响因素及产物研究[J]. 环境科学研究,2010,23(12):1541-1545.
- [6] CHENG G, JIA H Z, LI H, et al. Synthesis of highly reactive subnano-sized zero-valent iron using smectite clay templates[J]. Environ Sci Technol,2010,44(11):4258-4263.
- [7] 孟庆玲,任群,王显胜,等. 组合材料渗透反应墙对硝基苯污染地下水的修复研究[J]. 北京大学学报:自然科学版,2010,46(3):413-416.
- [8] THOMAS J M, HERNANDEZ R, KUO C H. Single-step treatment of 2,4-dinitrotoluene via zero-valent metal reduction and chemical oxidation [J]. J Hazard Mater, 2008, 155(1/2):193-198.
- [9] 罗春香,戴友芝,史雷,等. Fe⁰/厌氧微生物联合体系降解硝

- 基苯的研究[J]. 微生物学通报, 2009, 36(2): 160-164.
- [10] ABRAMOV V O, ABRAMOV O V, GEKHMANN A E, et al. Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1, 3-dinitrobenzene and 2, 4-dinitrotoluene [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(4): 303-307.
- [11] 王灿, 高士祥, 杨光俊, 等. 环糊精对硝基化合物混合体系微生物降解影响[J]. 中国环境科学, 2004, 24(4): 429-432.
- [12] AI H X, ZHOU J T, LU H, et al. Responses of a novel salt-tolerant *Streptomyces albidoflavus* DUT_AHX capable of degrading nitrobenzene to salinity Stress[J]. Biodegradation, 2009, 20(1): 67-77.
- [13] ZHENG C L, ZHOU J T, WANG J, et al. Isolation and characterization of a nitrobenzene degrading yeast strain from activated sludge[J]. J Hazard Mater, 2008, 160(1): 194-199.
- [14] AI H X, ZHOU J T, LV H, et al. Location and PCR analysis of catabolic genes in a novel *Streptomyces* sp. DUT_AHX capable of degrading nitrobenzene [J]. J Environ Sci, 2008, 20(7): 865-870.
- [15] BELL L S, DEVLIN J F, GILLHAM R W, et al. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene [J]. J Contaminant Hydrology, 2003, 66(3/4): 201-207.
- [16] 张进保, 席北斗, 姜永海, 等. 还原 - ZPF 催化氧化降解 2, 4-DNT 效果及其机制[J]. 环境科学, 2011, 32(10): 2937-2942.
- [17] HE J, MA W H, HE J J, et al. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H_2O_2 /[α]-FeOOH [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(3): 211-220.
- [18] CHEN J X, ZHU L Z. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H_2O_2 [J]. Separation Purification Technology, 2009, 67(3): 282-288.
- [19] HERNANDEZ R. Integration of zero-valent metals and chemical oxidation for the destruction of 2, 4, 6-trinitrotoluene within aqueous matrices [D]. Mississippi: Mississippi State University, 2002.
- [20] LIN S S, GUROL M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(10): 1417-1423.
- [21] FENG J Y, HU X J, POLOCK Y. Discoloration and mineralization of orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(21): 5773-5778.
- [22] 高志华, 李春虎. 纳米粒子 α -FeOOH/ α -Fe₂O₃ 样品的制备与表征[J]. 化工冶金, 2000, 21(4): 341-345.
- [23] KREHULA S, POPOVIC S, MUSIC S. Synthesis of acicular [α]-FeOOH particles at a very high pH [J]. Materials Letters, 2002, 54(2/3): 108-113. ○