DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2016.04.2015102704
张文通,陈勇,薛明,等.土壤中 TNT 的 TiO_2 光催化降解动力学研究[J].环境化学,2016,35(4):826-832
ZHANG Wentong, CHEN Yong, XUE Ming, et al. TiO_2 photocatalytic degradation kinetics of TNT in soil[J].Environmental Chemistry,2016,35(4):826-832

土壤中 TNT 的 TiO_2 光催化降解动力学研究*

张文通 陈 勇** 薛 明 谷科成

(后勤工程学院国防建筑规划与环境工程系, 重庆, 401311)

摘 要 为了高效修复受 TNT 污染的军事训练场地土壤,利用纳米 TiO_2 光催化降解土壤中的 TNT 污染物,并采用高效液相色谱法测定降解后剩余的 TNT 含量.研究了光催化降解 TNT 的影响因素(如初始 TNT 浓度、pH、TiO_2 用量、土层厚度等)及其动力学规律.研究结果表明,加入 TiO_2 催化剂后能将土壤中浓度为 500 mg·kg^{-1} 的 TNT 的去除率从 36%显著提高到 95%以上;另外,在土层厚度< 8mm、TiO_2 用量为 0.5wt%—3wt%的条件下,TNT 的光催化降解符合拟一级动力学规律,且可用 L-H 模型描述;当催化剂用量为 0.1wt%时,此时为零级反应.通过正交实验可知土层厚度大小对 TNT 的光催化降解影响最大.

关键词 TNT, 土壤, TiO_2, 光催化, 动力学.

TiO_2 photocatalytic degradation kinetics of TNT in soil

*ZHANG Wentong CHEN Yong** XUE Ming GU Kecheng*

(Department of National Defence Architectural Planning & Environmental Engineering, Logistic Engineering University, Chongqing, 401311, China)

Abstract: In order to repair military training ground soil polluted by TNT efficiently, nanometer TiO_2 was used in the photocatalytic degradation of TNT in the soil. High-performance liquid chromatography (HPLC) was used to analyze the content of TNT after the degradation. TNT degradation factors (such as initial concentration of TNT, initial pH, dosage of TiO_2, soil thickness and so on) and degradation kinetics were investigated. The results show that, addition of TiO_2 catalyst to the soil increased the degradation rate of TNT from 36% to more than 95% when the initial concentration was 500 mg·kg^{-1}. Moreover, when the depth of soil was less than 8 mm and the amount of TiO_2 was 0.5wt%—3wt%, the photocatalytic degradation of TNT is in accord with the pseudo-first order kinetics law, and can also be described by the L-H dynamic model. When the usage of the catalyst is 0.1 wt%, it's a zero order reaction. After the orthogonal experiments, it was found that soil thickness influenced the degradation of TNT most significantly.

Keywords: TNT, soil, TiO_2, photocatalysis, dynamics.

自 1863 年 TNT 被合成以来,由于其具有相对较低的熔点、良好的稳定性和可塑性以及合成简单、经济等特点,使之作为军事烈性炸药被广泛应用,但军工厂生产 TNT 的弹药废水被排放到环境中以及航弹、炮弹及步枪子弹等武器的射击残留物中的未爆 TNT 进入到土壤后,造成了严重的 TNT 污染.TNT

2015 年 10 月 27 日收稿.(Received: October 27, 2015).

* 重庆市自然科学基金(CSTC,2008BB7139)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Chongqing (CSTC,2008BB7139).

* * **通讯联系人**, E-mail:cydoc@sohu.com

Corresponding author, E-mail:cydoc@sohu.com

具有“致畸、致癌、致突变”的“三致”作用,严重威胁到了人体的健康,因而已被中国、美国等国家的环保机构列入优先控制污染物名单[1-3].

目前,污染土壤的物理、化学和生物修复措施存在效率低、操作复杂、费用高、易产生二次污染等问题,TiO_2 光催化技术恰好克服了这些缺点.纳米 TiO_2 因稳定、无毒、价格低廉、光催化活性好,被普遍用作光催化剂[4-5].在土壤中农药污染、芳香族类污染、石油污染及重金属污染治理等方面获得了许多重要的研究成果[6-8],但对土壤中 TNT 污染的光催化降解的研究鲜有涉及.

本文采用纳米 TiO_2 作为光催化剂降解污染土壤中的 TNT,并探讨影响 TNT 降解的因素及其动力学规律.

1　材料与方法(Materials and methods)

1.1　试剂与仪器

试剂:二氧化钛(南京先锋纳米 P10,锐钛矿型,比表面积 100 $m^2 \cdot g^{-1}$,光响应范围 200—450 nm);2,4,6-三硝基甲苯(纯度>99%);丙酮(成都科龙,分析纯);乙腈(霍尼韦尔,色谱纯);二氯甲烷(成都科龙,分析纯);甲醇(霍尼韦尔,色谱纯);氢氧化钠(成都科龙,分析纯);自制超纯水等.

主要仪器:HYQ-45 型恒温摇床(武汉汇诚);KQ-500E 型超声波萃取仪(昆山超仪);Anke TDL-5-A 型高速冷冻离心机(上海安亭);GWA-UN2-20 型超纯水仪(北京普析);pHS 型精密 pH 计(上海雷诺);FA2004 型电子天平(上海方瑞);SGY-Ⅰ型光催化反应仪(南京斯东柯电气);安捷伦 1260 Infinity 型高效液相色谱仪(美国 Angelient).

实验用土取自后勤工程学院东校区战术训练场周围(黄壤,含水率 40%,pH = 5.3),将取回的土壤挑拣去杂物后干燥,研磨后过 100 目筛保存.

TNT 污染土壤的配制:称取一定量的 TNT 溶于丙酮中,将此溶液加入到盛有 2 g 干净土的烧杯中,混合搅拌均匀后放入通风橱中风干 24 h 后制得一定浓度的 TNT 污染土壤样品.

1.2　土壤中 TNT 的提取和测定

TNT 标准曲线的绘制[9]:用乙腈配制一系列浓度梯度(0、1、5、10、20、40、50 $mg \cdot L^{-1}$)的 TNT 乙腈溶液,各取出 2 mL 加入等体积的 5 $g \cdot L^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液高速离心后过有机滤头注入到色谱瓶中待测,根据峰面积(x)和浓度(y)的对应关系拟合曲线后得出标准曲线:$y = 0.0563x - 0.3132$.

TNT 的提取和测定方法如下:(1)先将经过紫外灯光照后的污染土壤按液土比(mL:g)10:1 的比例(即 2 g 的土中加入 20 mL 的萃取剂)加入乙腈[10]后经恒温摇床避光 15 ℃振荡 12 h;(2)避光 300 W 超声 5 h 后静置[11]30 min 再取出 2 mL 上清液加入等体积的 5 $g \cdot L^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液(促进絮凝物的产生)置于离心管中;(3)在 12000 $r \cdot min^{-1}$、0 ℃条件下,离心 10 min 后用注射器抽取一定量的溶液,过 0.22 μm 的有机滤头注入到色谱瓶中备测,测得的色谱峰面积代入标准曲线公式求得剩余 TNT 浓度.

1.3　土壤中 TNT 的光催化降解实验方法

将制备的 TNT 污染土壤放入固相光催化反应器中,经配有冷阱装置的 500 W 紫外灯光照(光照强度为 9000 Lux)一定时间,用乙腈提取后使用高效液相色谱测定剩余 TNT 含量,探讨初始质量浓度、TiO_2 用量、土壤 pH、土层厚度等对光催化降解 TNT 的影响

2　结果与讨论(Results and discussion)

2.1　加入催化剂对 TNT 降解的影响

配制 TNT 初始质量浓度为 500 $mg \cdot kg^{-1}$ 的污染土壤,分成两个批次光照,一个批次为取每份 2 g 的污染土均匀平铺在培养皿中,另一批次为每份 2 g 土中加入 0.02 g TiO_2 后平铺在培养皿中,将这些土样光照 2、4、6、8、10、12、16、24 h 后测得其降解率并作图.如图 1 所示经过 8 h 的紫外光照后,不加催化剂的 TNT 降解率达到 36%,而加入 TiO_2 催化剂后其降解率提高到 95%,继续光照至 24 h 其降解率基本不变,由此可见加入催化剂可显著提高土壤中 TNT 的降解率.

2.2 TNT 初始质量浓度对降解的影响

分别配制 TNT 初始质量浓度为 100、300、500、1000、5000 mg·kg^{-1}的 2 g 污染土壤,加入 1wt%的 TiO_2 搅拌并均匀撒在直径为 10 cm 的培养皿中(用注射器喷洒 2 mL 的超纯水称重,其中每隔 1 h 补一次水使重量不变),然后放入光催化反应仪中经 500 W 紫外灯光照 2、4、6、8 h 后,用乙腈提取测定剩余的 TNT 含量.

根据实验结果以 $\ln(C_0/C_t)$ 为纵坐标,时间 t 为横坐标作图,其中 C_0 表示 TNT 的初始质量浓度,C_t 表示光催化后 TNT 的剩余质量浓度.从图 2 可以看出, $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 之间有较好的线性关系.说明土壤中 TNT 的光催化反应在不同初始质量浓度下符合准一级动力学的特征.不同初始浓度 TNT 的光催化降解参数如表 1 所示.表中 K_{obs} 为 TNT 光催化降解的表观反应速率常数;$t_{1/2}$ 为半衰期,R^2 为相关系数.

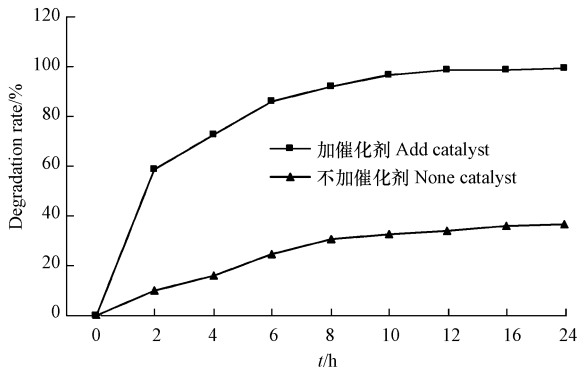

图 1 TiO_2 催化剂对 TNT 降解的影响

Fig.1 Influence of TiO_2 on the degradation of TNT

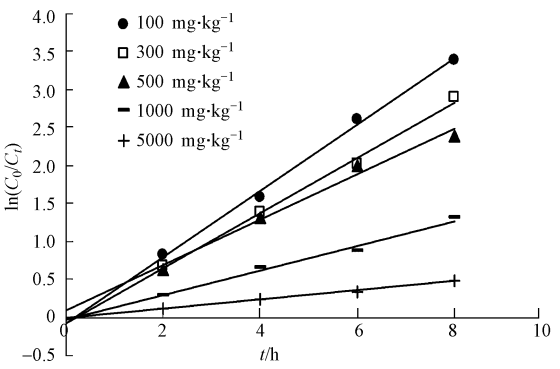

图 2 $\ln(C_0/C_t)$ 与 t 的关系图

Fig.2 Relationship between $\ln(C_0/C_t)$ and t

从表 1 可以看出,随着 C_0 的增大,K_{obs} 逐渐减小,$t_{1/2}$ 增大,这是因为光催化反应时,第一步是污染物吸附到 TiO_2 的表面,随着 TNT 初始质量浓度的增加,催化剂表面聚集越来越多的 TNT 分子,但催化剂的表面积和活性位点是有限的,TNT 的初始浓度逐渐增大导致吸附在 TiO_2 表面的 TNT 所占总量的比例减少,光催化降解的中间产物也会积累在催化剂的表面从而影响了 TNT 的进一步吸附,所以 TNT 的初始浓度逐渐增大,其表观反应速率常数减小.

表 1 TNT 初始浓度对反应速率常数的影响

Table 1 Influence of the TNT initial concentration on the reaction rate constant

初始浓度 Initial concentration C_0/(mg·kg^{-1})	表观反应速率常数 Apparent reaction rate constant K_{obs}/h^{-1}	半衰期 Half-life $t_{1/2}$/h	相关系数 Correlation coefficient R^2
100	0.4365	1.59	0.9967
300	0.366	1.9	0.9948
500	0.2998	2.31	0.9842
1000	0.104	4.23	0.9865
5000	0.0613	11.3	0.9857

多相光催化反应时初始反应速率与初始质量浓度之间的关系常用 L-H 动力学模型描述[12-13].假设污染物遵循单分子层吸附的理想状态[14],所以光催化反应的 L-H 方程可表达为[15]:

$$r = \frac{dC}{dt} = k_{obs}C = k_1 \frac{k_2}{1 + k_2 C_0} C \quad (1)$$

式中,k_1 为反应速率常数;k_2 为污染物在 TiO_2 表面上的吸附常数;C 为污染物在 t 时刻的质量浓度;C_0 为污染物初始质量浓度;r 为反应速率.

以 $1/C_0$ 为横坐标,$1/r_0$ 为纵坐标作图 3.由图 3 可以看出,$1/C_0$ 与 $1/r_0$ 的线性关系良好($R^2 = 0.9933$),可以看出土壤中 TNT 的降解动力学满足 L-H 模型,且其初始反应速率方程可以表示为:

$$\frac{1}{r_0} = 1.9631\frac{1}{C_0} + 0.0031 \quad (2)$$

由式(2)可知,随着初始质量浓度的增大,TNT 的光催化降解的初始反应速率也会增大,这是因为在反应开始时,TNT 初始质量浓度越大,其分子间的碰撞机率越大.

联立式(1)和式(2)求得反应速率常数和吸附常数分别为 $k_1 = 322.58\ \text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h})^{-1}$, $k_2 = 0.0016\ \text{kg}\cdot\text{mg}^{-1}$,由此可以看出,TNT 的反应速率常数的值较大,所以其光催化降解的反应速率较快;TNT 的吸附常数很小,表明催化剂对 TNT 的吸附较弱,可通过进一步改进催化剂,如增大催化剂的比表面积提高其吸附性能.

2.3　TiO_2催化剂用量对降解的影响

配制 TNT 浓度为 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$污染土,在 2 g 的土中分别加入 0.002、0.01、0.02、0.04、0.06 g 的 TiO_2进行光照实验,光照时间为 2、4、6、8 h.测得反应后的 TNT 剩余含量并作动力学曲线如图 4.由图 4 看出,当 TiO_2用量为 0.1wt%时, $\ln(C_0/C_t)$与时间 t 之间存在较好的线性关系,但动力学曲线近似平行于横坐标,这说明此时的反应趋向于零级反应,造成这种现象的原因可能是催化剂用量太少而并未起到催化作用,TNT 的去除实际上是只有紫外光起作用的光氧化作用.从图 4 及表 2 可以看出,当催化剂用量为 0.5wt%—3wt%时,TNT 的光催化降解反应遵循拟一级动力学规律,并且随着催化剂用量的增加,表观反应速率先增大后减小,半衰期先减小后增大,这可能是由于催化剂用量过大导致团聚,影响了对紫外光的利用效率.

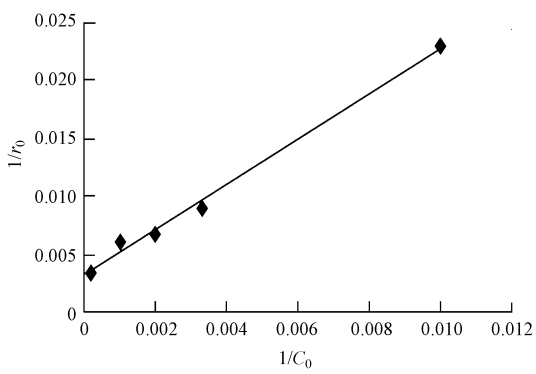

图 3　$1/C_0$与 $1/r_0$的关系图

Fig.3　Relationship between $1/C_0$ and $1/r_0$

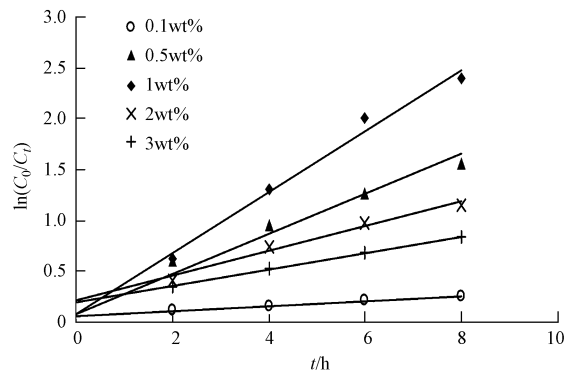

图 4　在不同催化剂用量下 TNT 的降解动力学曲线

Fig.4　Kinitics curve of TNT degradation under different catalyst usages

表 2　催化剂用量对 TNT 反应速率常数的影响

Table 2　Influence of the catalyst usage on TNT degradation rate

催化剂用量 Catalyst dosage wt%	表观反应速率常数 Apparent reaction rate constant K_{obs}/h^{-1}	半衰期 Half-life $t_{1/2}$/h	相关系数 Correlation coefficient R^2
0.1	0.0257	27.0	0.9647
0.5	0.1960	3.54	0.9517
1	0.3003	2.31	0.9846
2	0.1220	5.68	0.9725
3	0.0800	8.66	0.9969

2.4　土壤 pH 对 TNT 降解的影响

实验用土壤的 pH 值经酸度计测定为 5.3,另外调节土壤 pH 值为中性和碱性,使 TNT 污染浓度为 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤用量为 2 g,光照 2、4、6、8 h 后测定反应后的 TNT 剩余含量并作出动力学曲线如图 5 所示.

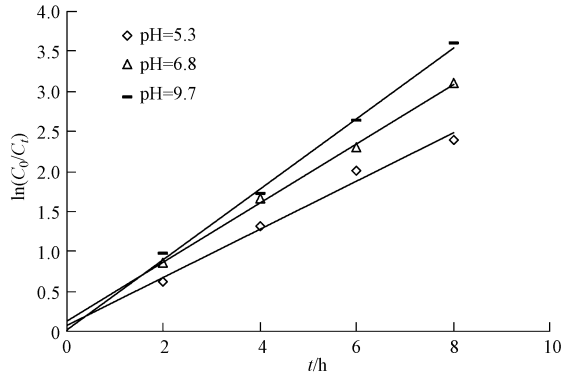

图 5 TNT 在不同 pH 下的降解动力学曲线

Fig.5 Kinitics curve of TNT degradation under different pH

鉴于中国自然土壤的 pH 范围为 3.10—10.6[16],因此在本实验中分别调节土壤的 pH 值至 6.8 和 9.7,考察 TNT 在 3 个 pH(包括自然土原始 pH=5.3)下的光催化效果过程.由图 5 及表 3 可以看出在不同的 pH 下 TNT 的光催化降解反应符合拟一级动力学规律的特点,但随着 pH 的增大,K_{obs}相应增大.在不同 pH 下不同的光化学反应速度可能是由其在土壤中的吸附性不同造成的,TNT 在酸性土壤中的吸附性最强,而增强的吸附性阻碍 TNT 有效吸收入射光子,从而使光化学反应减慢.反之,碱性条件下,TNT 在土壤颗粒上的吸附性相对减弱,从而光化学反应加快.

表 3 pH 对 TNT 反应速率常数的影响

Table 3 Influence of pH on TNT reaction rate constant

土壤 pH Soil pH	表观反应速率常数 Apparent reaction rate constant K_{obs}/h^{-1}	半衰期 Half-life $t_{1/2}$/h	相关系数 Correlation coefficient R^2
5.3	0.3003	2.32	0.9846
6.8	0.369	1.89	0.9976
9.7	0.44	1.58	0.9973

2.5 土层厚度对 TNT 降解的影响

配制污染浓度为 500 mg·kg^{-1}的土壤 2 g,加入 1wt%的 TiO_2后置于摇床混匀(220 r·min^{-1},30 min),光催化实验时分别使用 1、2、10、50、100 g 的土壤经 500 W 紫外灯光照 2、4、6、8 h 后测定剩余 TNT 含量并作动力学曲线如图 6 所示.

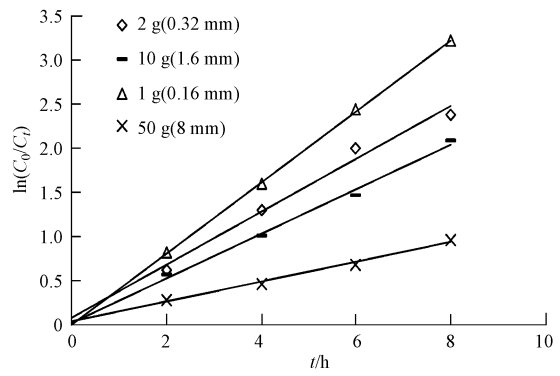

图 6 TNT 在不同土层厚度下的降解动力学曲线

Fig.6 Kinitics curve of TNT degradation under different soil thickness

本实验通过实验用土量的差异来反映不同土层厚度对降解的影响.从图 6 及表 4 可知,在实验用土量为 50 g(厚度<8 mm)以内的时候光催化降解反应遵循拟一级动力学规律,并且随着土层厚度的增加,TNT 表观降解速率常数减小、半衰期增大,说明土层越薄降解越快.但当土壤用量为 100 g(厚度为16 mm

时)相关系数为 0.54,说明此时已不符合拟一级反应动力学规律,这可能是由于土层过厚导致光的穿透性大大降低,从而影响了 TNT 的降解.

表 4　土层厚度对反应速率常数的影响

Table 4　Influence of soil thickness on the reaction rate constants

土壤质量(厚度) Soil weight (Thicknessg)/g(mm)	表观反应速率常数 Apparent reaction rate constant K_{obs}/h^{-1}	半衰期 Half-life $t_{1/2}$/h	相关系数 Correlation coefficient R^2
1(0.16)	0.403	1.72	0.9999
2(0.32)	0.3003	2.31	0.9846
10(1.6)	0.2525	2.75	0.9947
50(8)	0.1145	6.05	0.9922
100(16)			0.54

2.6　正交实验

为了获得以上各因素对 TiO_2光催化降解 TNT 的影响大小顺序, 以表观反应速率常数为考察指标,设计了四因素三水平的正交实验,实验结果如表 5 所示.

表 5　正交实验表

Table 5　Orthogonal experiments table

编号 Number	TNT 初始质量浓度 Initial concentration of TNT/(mg·kg^{-1})	TiO_2催化剂用量 Dosage of TiO_2/g	土壤 pH Soil pH	土层厚度 Soil thickness/mm	表观反应速率常数 Apparent reaction rate constant/ h^{-1}
1	100	0.04	5.3	0.32	0.3446
2	100	0.02	6.8	1.6	0.2021
3	100	0.01	9.7	8	0.0534
4	500	0.04	6.8	8	0.1012
5	500	0.02	9.7	0.32	0.44
6	500	0.01	5.3	1.6	0.1637
7	1000	0.04	9.7	1.6	0.1246
8	1000	0.02	5.3	8	0.0945
9	1000	0.01	6.8	0.32	0.1433

通过计算可得 TNT 初始质量浓度、TiO_2催化剂用量、土壤 pH 和土层厚度等四因素的极差分别为 0.1142、0.1245、0.0571、0.2263,即对光催化降解的影响:土层厚度> TiO_2催化剂用量> TNT 初始质量浓度>土壤 pH,土层厚度大小对 TNT 的光催化降解影响最大.

3　结论(Conclusion)

(1)经 500 W 紫外灯光照 8 h 后,加入 TiO_2催化剂可将污染浓度为 500 mg·kg^{-1}的土壤中 TNT 的降解率从未加催化剂的 36%显著提升到 95%以上.土壤中 TNT 的光催化降解反应符合准一级动力学规律,且其 L-H 动力学方程为:$1/r_0 = 1.9631(1/C_0) + 0.0031$.

(2)在实验土层厚度<8 mm,催化剂用量为 0.5wt%—3wt%,不同 pH 的条件下,TNT 的光催化降解反应均符合准一级动力学规律.

(3)通过正交实验可知,对 TNT 的光催化降解影响最大的因素为土层厚度,其后依次为 TiO_2催化剂用量、TNT 初始质量浓度和土壤 pH.

参考文献(References)

[1] RODGERS J D, BUNCE N J. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2101-2111.

[2] 刘绮. 环境化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:7-8.
LIU Q. Environmental chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2004:7-8 (in Chinese).

[3] 任毅.RDX 和 TNT 及其同系物的电子结构和性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2009
REN Y. RDX and TNT and its homologue of electronic structure and performance study[D].Wuhan: Wuhan University of Technology,2009 (in Chinese).

[4] 陈志铮,刘勇弟,化艳娇,等. 光催化氧化(UV + TiO_2)法处理印染废水生化出水及其各类有机物去除[J].环境化学,2013,32(9):1792-1794.
CHEN Z Z,LIU Y D,HUA Y J, et al. Photocatalytic oxidation degradation of bio-treated effluents of textile and dyeing wastewater and its removal efficiency of organic substances[J].Environmental Chemistry, 2013,32(9):1792-1794(in Chinese).

[5] 李明玉,赵倩,曾小龙,等. TiO_2光电催化中光生电子降解对苯醌的行为研究[J].中国环境科学,2015,35(5):1397-1402.
LI M Y,ZHAO Q,ZENG X L, et al. The behaviors of photoinduced electrons on the degradation of the *p*-benzoquinone in TiO_2 based photoelectrocatalytic process.[J].China Environmental Science, 2015,35(5):1397-1402(in Chinese).

[6] 张文通,陈勇,陈超,等.纳米 TiO_2光催化材料在环境土壤修复中的应用研究进展[J].材料导报,2015,29(6):49-50.
ZHANG W T,CHEN Y,CHEN C,et al. Utilizing nano-TiO_2 as photocatalytic materials for environmental soil remediation[J].Materials Review, 2015,29(6):49-50(in Chinese).

[7] 韩世同,习海玲,史瑞雪,等.半导体光催化研究进展与展望[J].化学物理学报,2003,16(5):340-341.
HAN S T,XI H L,SHI R X, et al. Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis[J].Chinese Journal of Chemical Physics, 2003,16(5):340(in Chinese).

[8] LEWIS T A, NEWCOMBE D A, CRAWFORD R L. Bioremediation of soils contaminated with explosives [J]. Journal of Environmental Management, 2004, 70(4):291-307.

[9] U.S.EPA.Nitroaromatics and nitramines by high performance liquid chromatography(HPLC) [S]. Method 8330A, 2007:1-28.

[10] 谯华.TNT 污染土壤的生物泥浆反应器修复机理研究[D].杭州:浙江大学,2013.
QIAO H. Mechanistic investigation on bioremediation of TNT-contaminated soil by bioslurry reactor[D].Hangzhou:Zhejiang University, 2013(in Chinese).

[11] CLARK B, BOOPATHY R. Evaluation of bioremediation methods for the treatment of soil contaminated with explosives in Louisiana Army Ammunition Plant,Minden, Louisiana [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(3), 643-648.

[12] 刘忠珍,何艳,吴愉萍,等.土壤中丁草胺的吸附动力学[J].中国环境科学,2007,27(4): 493-497.
LIU Z Z,HE Y,WU Y P, et al. The kinetics of butachlor sorption in soils[J]. China Environmental Science, 2007,27(4): 493-497(in Chinese).

[13] 郑红,汤鸿霄.有机污染物半导体多相光催化氧化机理及其动力学研究进展[J].环境科学进展,1996,4 (3): 15-18.
ZENG H, YANG H X. Progress in mechanism and kinetics of the heterogeneous photocatalytic oxidationof organic contaminants on semiconductors[J]. Advances in Environmental Science, 1996,4 (3): 15-18(in Chinese).

[14] 程刚,王超,王晓娟.光催化反应器数学模型研究进展[J].化工进展,2009,28(2):183-185.
CHENG G,WANG C,WANG X J. Recent progress of mathematical model of photocatalytic reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2009,28(2):183-185(in Chinese).

[15] SON H S, LEE S J, CHO H, et al. Kinetics and mechanismof TNT degradation in TiO_2 phomcatalysis[J].Chanosphere,2004, 57(4): 309-317.

[16] 魏复盛.土壤元素的近代分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1992.:122-123.
WEI F S. The modern analysis method of soil elements[M].Beijing: China Environmental Science Progress, 1992:122-123(in Chinese).