

炭基纳米铁粉对土壤中2,4-二氯苯氧乙酸去除的研究

应 博

(辽宁省环境监测实验中心, 辽宁 沈阳 110161)

摘要 以水稻秸秆生物炭和纳米铁粉为原材料制备炭基纳米铁粉,并利用其降解土壤中的2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D),考察了不同2,4-D初始浓度、pH、温度以及超声波存在条件下对2,4-D降解的影响,分析了炭基纳米铁粉对2,4-D的降解机制。结果表明:在炭基纳米铁粉添加量为0.5%(质量分数),2,4-D初始质量浓度为10 mg/L,溶液pH为4.5,温度25℃的试验条件下,16 h后2,4-D降解率可以达到88.0%;随着2,4-D初始浓度的增加,2,4-D降解率显著降低,但2,4-D降解的表现速率常数变化不大;反应体系温度的升高会加快2,4-D的降解速率;试验得出2,4-D降解脱氯反应的活化能为24.50 kJ/mol,说明脱氯反应是由表面化学反应所主导;较低pH和400 W超声波的存在更有利于炭基纳米铁粉对土壤中2,4-D的降解。

关键词 2,4-二氯苯氧乙酸 生物炭 纳米铁粉 pH 温度

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.02.018

Effect of carbon based Fe⁰ nanoparticle on the removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil YING Bo. (Liaoning Environmental Monitoring and Experiment Center, Shenyang Liaoning 110161)

Abstract: The carbon based Fe⁰ nanoparticle was prepared with biochar derived from rice straw and Fe⁰ nanoparticle as raw materials, and the obtained carbon based Fe⁰ nanoparticle was applied to degrade the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in soil. The effect of pH, initial 2,4-D concentration, temperature and ultrasonic wave on 2,4-D degradation was investigated, and the mechanism of 2,4-D degradation by carbon based Fe⁰ nanoparticle was analyzed. When the initial 2,4-D concentration was 10 mg/L, 25℃, pH=4.5, the 2,4-D degradation rate reached 88.0% with addition of 0.5% (mass ratio) carbon based Fe⁰ nanoparticle within 16 h. With the increasing of initial 2,4-D concentration, the 2,4-D degradation rate decreased obviously while its influence on apparent rate constant of 2,4-D degradation was relatively small. Furthermore, 2,4-D degradation was positively influenced by temperature. With respect to the Arrhenius model, the activation energy of 24.50 kJ/mol was obtained, suggesting that surface chemistry function was dominant in the 2,4-D degradation process. Further analysis indicated that degradation of 2,4-D in soil was also influenced by reaction condition such as pH and ultrasonic wave. A relative low pH and 400 W of ultrasonic power was suitable for the 2,4-D degradation by carbon based Fe⁰ nanoparticle.

Keywords: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; biochar; Fe⁰ nanoparticle; pH; temperature

有机氯农药具有长期残留性和生物蓄积性,在水体、土壤以及生物体内检出率较高,修复有机污染土壤已成为国内外环境领域的研究热点之一^[1-2]。近年来,很多学者采用纳米铁粉或改性铁粉修复受有机氯农药污染的水体^[3-7]。然而,相对于水体环境,土壤环境更为复杂,纳米铁粉在土壤固、液相中极易氧化失活,因此纳米铁粉在污染土壤修复中应用相对较少。生物炭是生物有机材料高温热解产物,在改善土壤理化性质、降低土壤重金属、农药污染中表现出巨大潜力^[8-10]。生物炭具有较大的比表面积及多孔特性,可以对纳米铁粉起到包裹作用以

使其保持活性,同时土壤溶液中产生的铁炭微电池会促进含氯污染物的还原脱氯。本研究以2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)为受试含氯污染物,先利用生物炭的吸附特性将土壤中2,4-D吸附到生物炭表面,再由负载的纳米铁粉对2,4-D进行脱氯还原,考察了土壤环境(温度、pH等)对2,4-D降解效果的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为东北黑土,2014年5月采自辽宁省阜新市未受污染表层土壤,将采集的土壤样本风干、

作者:应 博,男,1985年生,硕士,工程师,主要从事土壤污染修复研究。

磨细、过 2 mm 筛。经分析,该土壤的有机质、全铁分别为 17.1、10.2 g/kg,阳离子交换量为 26.37 cmol/kg,pH 为 7.4,未检出 2,4-D。

配制质量浓度为 100 mg/L 的 2,4-D 储备液,保存于 4 °C 冰箱中待用。供试生物炭以水稻秸秆为原材料,在炭化炉中通过亚高温缺氧干馏技术制备,干馏温度约为 600 °C。经检测,制得的生物炭比表面积 301.2 m²/g,平均粒径 42.4 μm,平均孔径 20.8 nm,碳含量 63.1% (质量分数),腐殖酸质量分数 6.6%,pH 9.4。纳米铁粉由激光诱导法制备,平均粒径 50 nm,比表面积 > 50 m²/g,含铁量 ≥ 99.9% (质量分数)。分别将 3.3、1.7 g 的纳米铁粉和生物炭加入去离子水中,在氮气保护下于磁力搅拌器中搅拌 1 h,用去离子水定容至 1 L,得到含 5 g/L 的炭基纳米铁粉悬浮液,储存在真空箱中待用。

1.2 降解试验

根据田间施用量及预试验数据,确定土壤中炭基纳米铁粉的添加量宜为 0.5% (质量分数),因此移取 5 mL 炭基纳米铁粉悬浮液于 250 mL 锥形瓶中,均匀施入 5.0 g 土壤后加入 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 2,4-D 溶液形成土壤泥浆,用硝酸 (0.5 mol/L,下同) 和氢氧化钠 (0.5 mol/L,下同) 调整土壤泥浆 pH 为 4.5,聚四氟乙烯密封塞密封,于 25 °C 下在旋转式振荡器上振荡 16 h,定时取样。分别测定上清液中 2,4-D (即游离态 2,4-D) 浓度、铁离子浓度、氯离子浓度以及土壤中 2,4-D (即吸附态 2,4-D) 浓度,均记为 C; 反应初始时刻的 2,4-D (包括游离态和吸附态)、纳米铁粉及氯离子的浓度,均为 C₀,分析游离态 2,4-D、吸附态 2,4-D、铁离子及氯离子 C/C₀ 的变化,考察炭基纳米铁对土壤中 2,4-D 的降解情况。

条件试验还考察了炭基纳米铁粉在不同 2,4-D 初始质量浓度 (10、15、20、25、30 mg/L),不同环境温度 (15、25、35、45 °C),不同 pH (3.1、5.1、7.0、8.9),鉴于 pH 对 2,4-D 吸附及还原脱氯的影响时间较长,因此 pH 影响试验时振荡 25 h) 以及有 400 W 超声波协同作用对土壤中 2,4-D 降解的影响,每处理均重复 3 次。

1.3 分析方法

游离态 2,4-D 采用正己烷萃取,有机层经无水硫酸钠去水,用高纯氮气吹扫浓缩至近干,用甲醇定容待测。吸附态 2,4-D 在超声水浴器中用正己烷和丙

酮混合液 (1 : 1, 体积比) 萃取,离心,过滤,重复上述操作 1 次后合并萃取液,旋转蒸发后过层析柱分离净化,用正己烷淋洗,淋洗液用高纯氮气吹扫浓缩至近干,用甲醇定容待测^[11]。

2,4-D 采用 Agilent 1100 高效液相色谱 (带可变波长检测器) 检测。色谱分析条件为色谱柱: C18 柱; 流动相: 甲醇与水混合液 (60 : 40, 体积比), 流动相流速 1.0 mL/min; 进样量: 20 μL; 检测波长: 248 nm; 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 纳米铁粉微观形态表征

图 1 为纳米铁粉扫描电子显微镜照片。由图 1 可以看出,纳米铁粉呈明显的球状颗粒,大多数纳米铁粉颗粒的直径都在 100 nm 以内,由于超微颗粒的表面效应,颗粒易于团聚,加之纳米铁粉之间有磁性相互作用,因此纳米铁粉颗粒结合在一起呈团絮状。

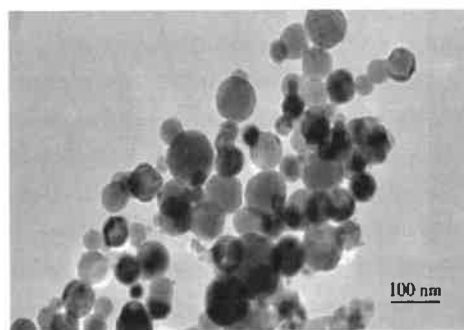


图 1 纳米铁粉的扫描电子显微镜照片
Fig.1 SEM image of Fe⁰ nanoparticles

2.2 炭基纳米铁粉对土壤中 2,4-D 的降解

游离态 2,4-D、吸附态 2,4-D、铁离子及氯离子的 C/C₀ 随反应时间的变化见图 1。由图 1 可见,加入

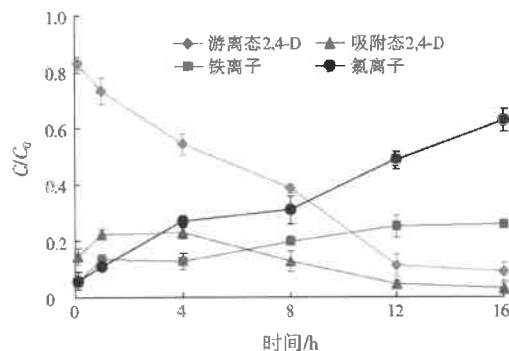


图 2 炭基纳米铁粉对 2,4-D 的降解
Fig.2 Degradation of 2,4-D by carbon based Fe⁰ nanoparticle

炭基纳米铁粉后,上清液中游离态2,4-D的 C/C_0 随反应的进行明显降低,12 h后趋于平缓。土壤中吸附态2,4-D的 C/C_0 在反应前1 h内略有升高,4 h后开始降低,总体呈现出升高加后降低的趋势。16 h时游离态和吸附态2,4-D的 C/C_0 分别为0.090、0.030,系统中2,4-D降解率为88.0%;16 h时铁离子与氯离子的 C/C_0 分别达到0.260、0.630,说明26%(质量分数)的纳米铁粉被还原成铁离子,63%(质量分数)的2,4-D被降解实现还原脱氯。总体看来,铁离子与氯离子的 C/C_0 均随着反应的进行逐渐提高,可见生成的铁离子提供了更多的反应活性点位,促进了2,4-D降解反应的进行。

2.3 2,4-D初始浓度对2,4-D降解的影响

2,4-D初始浓度对土壤中2,4-D(游离态与吸附态之和,下同)降解的影响如图3所示。当2,4-D初始质量浓度分别为10、15、20、25、30 mg/L时,炭基纳米铁粉处理16 h后,2,4-D的 C/C_0 分别为0.090、0.179、0.249、0.432、0.573,可见反应体系中2,4-D的降解率分别为91.0%、82.1%、75.1%、56.8%、42.7%。这可能由于随着反应体系中2,4-D浓度的增加,土壤溶液中炭基纳米铁粉的活性点位不足,导致2,4-D降解率下降。

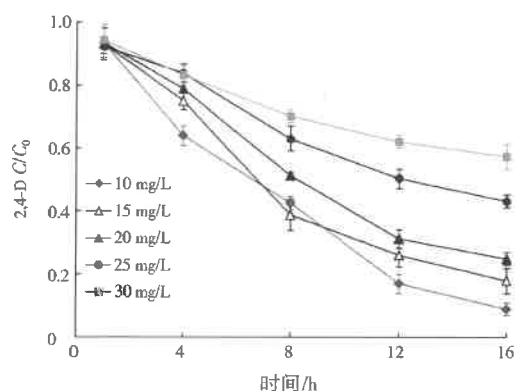


图3 2,4-D初始质量浓度对其降解的影响
Fig.3 Effect of initial 2,4-D mass concentration on 2,4-D degradation

采用修正一级动力学方程对不同初始浓度下的2,4-D降解数据进行拟合,得出不同初始浓度下2,4-D降解的表观速率常数(k_{obs} , h^{-1})结果见表1。

由表1可知,虽然2,4-D的降解率随其初始浓度的升高显著降低,但2,4-D降解的表观速率常数变化不大,2,4-D初始质量浓度从10 mg/L上升到30 mg/L, k_{obs} 仅从0.415 h^{-1} 略微变化至0.391 h^{-1} 。

表1 不同初始质量浓度下2,4-D降解的 k_{obs}
Table 1 k_{obs} of 2,4-D degradation in varying initial mass concentration

2,4-D初始质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	k_{obs} /h ⁻¹	相关系数
10	0.415	0.973 1
15	0.461	0.991 0
20	0.426	0.982 7
25	0.397	0.973 0
30	0.391	0.982 2

2.4 温度对2,4-D降解的影响

温度对2,4-D降解的影响见图4。由图4可知,温度对2,4-D在土壤中的降解具有一定影响,反应10 h后,45 °C条件下,2,4-D的 C/C_0 为0.182,2,4-D降解率达到了81.8%,而在15 °C水浴条件下,2,4-D的 C/C_0 为0.343,2,4-D的降解率为65.7%。体系温度的升高导致2,4-D分子热运动加剧,溶液中的2,4-D快速向炭基纳米铁粉表面移动,从而加速了降解反应的进行。

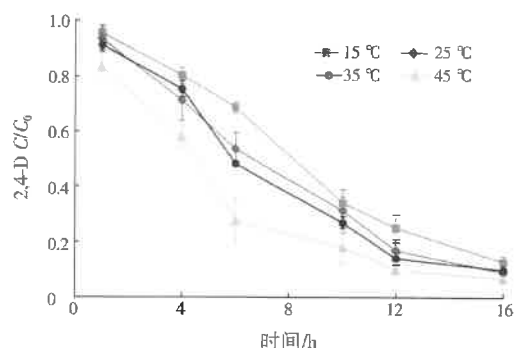


图4 温度对2,4-D降解的影响
Fig.4 Effect of temperature on 2,4-D degradation

采用修正一级动力学方程对不同温度下的2,4-D降解数据进行拟合,得出不同温度下2,4-D降解的 k_{obs} ,结果见表2。

表2 不同温度下2,4-D降解的 k_{obs}
Table 2 k_{obs} of 2,4-D degradation in varying temperature

温度/°C	k_{obs} /h ⁻¹	相关系数
15	0.363	0.976 6
25	0.415	0.973 0
35	0.650	0.982 0
45	0.773	0.985 7

通过引入 Arrhenius 方程进一步研究2,4-D的降解机制^[12]:

$$k_{obs} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中:A 为前指数因子, h^{-1} ; E_a 为活化能, kJ/mol ; R 为通用气体常数, $kJ/(mol \cdot K)$; T 为热力学温

度, K。

式(1)变化得:

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

由 $\ln k_{\text{obs}}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作线性关系图, 如图 5 所示。

经图 5 的拟合曲线计算得到 2,4-D 降解脱氯的活化能为 24.50 kJ/mol。SU 等^[13]的研究表明, 脱氯反应如果由溶液中溶质的扩散控制, 活化能通常为 10~20 kJ/mol, 活化能较高(>20 kJ/mol)时, 则表示表面化学反应在脱氯中起控制作用。可见, 炭基纳米铁粉对土壤中 2,4-D 的降解脱氯是由表面化学反应所主导。

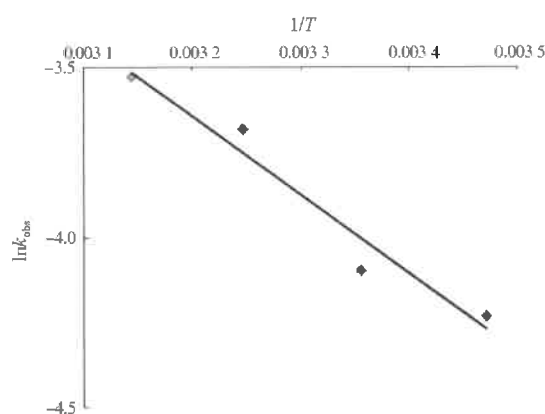


图 5 $\ln k_{\text{obs}}$ 对 $1/T$ 的拟合曲线
Fig.5 Fitted curve of $\ln k_{\text{obs}}$ and $1/T$

2.5 pH 对 2,4-D 降解的影响

2,4-D 作为一种弱酸性有机酸, 在溶液中电离出阴离子参与还原脱氯反应^[14], 通过改变环境 pH 可以影响 2,4-D 在土壤溶液中的电离平衡, 从而影响还原降解反应中的 2,4-D 阴离子浓度。

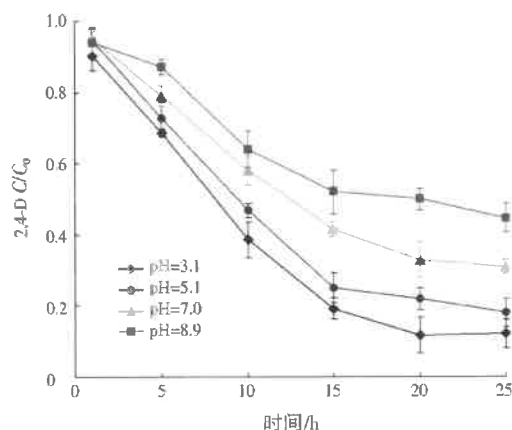


图 6 pH 对 2,4-D 降解的影响
Fig.6 Effect of pH on 2,4-D degradation

pH 对 2,4-D 降解的影响如图 6 所示。由图 6 可

见, 随着 pH 从 3.1 升高到 8.9, 反应 25 h 后, 4 种 pH 由低到高条件下 2,4-D 的 C/C_0 分别为 0.120、0.180、0.310、0.446, 说明随着 pH 的升高, 2,4-D 的降解率越来越低。这是因为一方面, 在较低 pH 条件下, 纳米铁粉更容易被腐蚀并产生脱氯反应所需的还原性氢; 另一方面, 纳米铁粉在偏碱性条件下的水溶性较低, 在溶液中生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的氧化物和氢氧化物团聚在生物炭表面, 占据大量反应点位, 从而阻碍其与 2,4-D 的还原脱氯反应。

2.6 超声波对 2,4-D 降解的影响

超声波对 2,4-D 在土壤中的降解影响如图 7 所示。

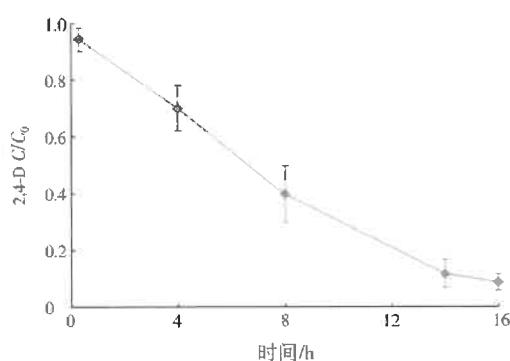


图 7 超声波对 2,4-D 的降解的影响
Fig.7 Effect of ultrasonic wave on 2,4-D degradation

由图 7 可知, 400 W 超声波存在条件下, 反应 8 h 时 2,4-D 的 C/C_0 就达到了 0.399, 2,4-D 去除率为 60.1%, 反应 16 h 后 2,4-D 的 C/C_0 降至 0.090, 2,4-D 去除率高达 91.0%, 说明超声波对 2,4-D 的降解具有协同促进作用。其原因可能是在固-液体系中, 超声波作用使覆盖在炭基纳米铁粉表面的沉淀物从表面脱附下来, 实现了对固体表面的冲洗和激活, 从而提高了还原效率; 同时在超声波作用下, 固-液界面会产生固体表面微射流, 加强了物质的传递过程, 加快反应速率; 超声波空化作用使液体的局部产生高温高压, 水分子在这种效应作用下发生裂解反应: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$, 反应产生的 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有很强的化学活性, 能把阳极析出的 Fe^{2+} 迅速氧化成 Fe^{3+} , 从而提高了铁炭内电解对污染物的处理效果。

3 结 论

(1) 当土壤中炭基纳米铁粉添加量为 0.5%, 2,4-D 初始质量浓度为 10 mg/L, 溶液 pH 为 4.5, 温

度为 25 ℃ 的条件下,反应 16 h 后 2,4-D 降解率可以达到 88.0%。

(2) 随着 2,4-D 初始浓度的增加,2,4-D 降解率显著降低,但 2,4-D 降解的表观速率常数变化不大。

(3) 温度的升高可以加快 2,4-D 的降解速率。2,4-D 脱氯反应的活化能为 24.50 kJ/mol,脱氯反应速率是由表面化学反应所主导。

(4) pH 和超声波环境对土壤中 2,4-D 的降解影响显著,较低 pH 和 400 W 超声波的存在更有利于炭基纳米铁粉对土壤中 2,4-D 的降解。

参考文献:

- [1] 游远航,祁士华,叶琴,等.土壤环境有机氯农药残留的研究进展[J].资源环境与工程,2005,19(2):115-119.
- [2] 卢向明,陈萍萍.有机氯农药微生物降解技术研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(6):89-93.
- [3] PAKNIKAR K M, NAGPAL V, PETHKAR A V. Degradation of lindane from aqueous solutions using iron sulfide nanoparticles stabilized by biopolymers[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2005, 6(3/4): 370-374.
- [4] HE Na, LI Peijun, ZHOU Yuncheng, et al. Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coated iron and an aerobic bacterium (H1) [J]. Chemosphere, 2009, 76(11): 1491-1497.
- [5] 冯丽,葛小鹏,王东升,等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(1): 94-103.
- [6] DOMBEK T, DOLAN E, SCHULTZ J. Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions [J]. Environmental Pollution, 2001, 111(1): 21-27.
- [7] XU Jiang, LV Xiaoshu, LI Jiadan, et al. Simultaneous adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe nanoparticles with multi-walled carbon nanotube support [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 225/226: 36-45.
- [8] JONES D L, EDWARDS J G, MURPHY D V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43(4): 804-813.
- [9] BIEDERMAN L A, HARPOLE W S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis [J]. GCB Bioenergy, 2013, 5(2): 202-214.
- [10] SINGH R, MISRA V, MUDIAM M K R, et al. Degradation of γ -HCH spiked soil using stabilized Pd/Fe⁰ bimetallic nanoparticles: pathways, kinetics and effect of reaction conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 237: 355-364.
- [11] SINGH R, MISRA V, SINGH R P. Remediation of γ -hexachlorocyclohexane contaminated soil using nanoscale zero-valent iron [J]. Bionanoscience, 2011, 5(1): 82-87.
- [12] 陈华林, 张建英, 陈英旭, 等. 五氯酚在沉积物中的吸附解吸迟滞行为 [J]. 环境科学学报, 2004, 24(1): 27-32.
- [13] SU Chunming, PULS R W. Kinetics of trichloroethene reduction by zero-valent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products [J]. Environmen-

tal Science & Technology, 1999, 33(1): 163-168.

- [14] 方国东,司友斌.纳米四氧化三铁对 2,4-D 的脱氯降解[J].环境科学,2010,31(6):1499-1505.

编辑:丁 怀 (收稿日期:2016-07-11)

中国年燃煤会释放 5 亿 t 多环芳烃?

近日,有报道称,一吨燃煤在燃烧过程中会释放 300 kg 的多环芳烃。那么,按照 2015 年我国消耗煤炭量为 36.98 亿 t 计算,多环芳烃每年的释放量高达约 5.55 亿 t。

中国科学院院士、北京大学教授陶澍带领的团队长期从事多环芳烃排放清单的研究,他对这个报道进行了辟谣“这个数据无法与我们研究掌握的数据对比,直观感觉就是有人说他一天吃一万顿饭。”

查询资料显示,多环芳烃是带有两个以上苯环的碳氢化合物的统称。目前,主要管控的有 16 种母体多环芳烃。其中,苯并[a]芘是致突变性最强的化合物,环境管理中多采用苯并[a]芘代表多环芳烃实施管控。

陶澍介绍,根据自下而上获得的排放清单数据,基于各类排放源活动强度和排放因子计算得到的数据显示,2014 年全球 16 种多环芳烃排放量为 51.0 万 t,而我国的排放量为 12.5 万 t 左右。在我国,燃煤排放的多环芳烃约为 5.6 万 t,主要来源于民用煤炭、工业炼焦和工业锅炉,占比分别为 48%、30%、18%。

环境保护部评估中心石化部副主任崔积山表示,美国燃煤锅炉的排放因子为 0.01 g/t 煤,有处理设施和无处理设施条件下炼焦炉排放因子分别为 1.5、2.1 g/t 焦。也就是说,每燃烧一吨煤,炼焦炉产生的多环芳烃大约为 2 g,而燃煤锅炉产生的多环芳烃则约为 0.01 g。

崔积山进一步解释说,多环芳烃是一种可贵的油品资源,通过加氢工艺,即可获得优质油品,重组分油品中,多环芳烃是最主要的成分。而我国目前最先进的煤制油工艺,转化率也仅为 24%,按照报道中一吨燃煤可释放 300 kg 的多环芳烃,煤炭燃烧产生的多环芳烃反而高于煤制油产率了,这显然是不合理的。

多环芳烃的排放量近年来有哪些变化趋势?陶澍从研究结果和数据分析,我国苯并[a]芘排放量自 1996 年出现峰值后呈逐年下降趋势,这与上世纪末全面取消土炼焦等有密切关系。

“现在的工业用煤燃烧技术几乎没有多环芳烃排放,少量的排放主要集中在煤的低温干馏过程中。相比之下,民用燃煤的多环芳烃排放相对较大。特别是家庭煤炉在极其恶劣的燃烧条件下会产生较大的排放。”神华集团研究院院长杜铭华表示。

事实上,我国在环境管理中一直重视多环芳烃的排放控制。环境保护部环境标准研究所研究员张国宁介绍,在环境质量标准中,《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)和《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)均对苯并[a]芘浓度限值提出了要求。

在污染物排放标准中,《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)、《铝工业污染物排放标准》(GB 25465—2010)、《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171—2012)、《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)等也将苯并[a]芘列入了控制范围,除 GB 25465—2010 外,排放限值均为 0.000 3 mg/m³,铝工业标准仅对厂界浓度提出要求,限值为 0.000 01 mg/m³。“目前看来,我国对于多环芳烃的控制要求,是严于发达国家的。”张国宁表示。

(摘自《中国环境报》2017-02-09)