

硝基苯在铜电极上的电还原特性研究^{*}

樊金红^{*}, 徐文英, 高廷耀

(同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要: 应用循环伏安法和线性扫描伏安法研究水溶液中硝基苯在铜电极上的电还原特性及其电还原为苯胺的中间步骤和反应机理。结果表明: 铜电极上硝基苯的还原电位在 -0.58V 和 -1.32V 左右 (vs SCE), 溶液的酸性和碱性均有益于该还原反应的发生; 还原过程伴有反应物吸附现象, 当硝基苯浓度较大时, 还原过程受传质过程控制; 随着厌氧程度的提高, 还原速率加快。

关键词: 硝基苯; 电还原; 电化学特性; 催化铁内电解法

中图分类号: O 646

文献标识码: A

硝基苯类化合物的重要特征是硝基对苯环的共轭与诱导效应而使它难以继续氧化, 并对微生物有抑制作用, 因此, 降解研究十分必要。近年来, 电化学技术作为一种环境友好的处理手段, 已在废水处理中得到了越来越多的应用。特别是利用腐蚀原电池原理的内电解法^[1,2], 如零价铁法、铁屑法、铁碳法等, 为硝基苯的处理提供了一条新的途径。但处理过程中通常需要加入大量的酸以调节废水的 pH 值。全曼等^[3]曾尝试用钨-铁催化还原法处理此类难降解废水, 迅速有效, 然而金属钨的价格昂贵, 而一直不能得到推广应用。就传统的铁碳内电解法而言, 如于其中加入较为便宜的无机催化剂铜, 则一方面由于高电位的铜 ($+0.34\text{V}$) 能促进宏观腐蚀电池的产生, 增强了阳极金属的接触腐蚀, 从而提高其电化学反应的速率; 另一方面又可利用铜的电催化活性, 使有机物在铜表面直接被还原。

本文应用循环伏安法和线性扫描伏安法, 研究硝基苯在铜电极上的电还原特性和还原机理, 为催化铁内电解法^[4]处理硝基苯类物质的机理研究提供了理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂和实验仪器

铸铁屑取自同济大学机械厂, 皂洗除油后经蒸

馏水洗净备用; 铜件为市售薄片, 剪成细条形备用。电化学实验用水为二次蒸馏水, 其它试剂如硝基苯、硫酸、氢氧化钠、硫酸钠等均为分析纯。工作电极为铜, 面积 1.33cm^2 , 辅助电极为 Pt, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。仪器有: CH 600A 电化学工作站 (上海辰华)。雷磁 DJS-292 双显恒电位仪 (上海雷磁新泾)。SensDN2 加强型便携式 pH/ISE 计 (美国 HACH 公司)。

1.2 实验方法

1) 电化学实验

配制不同浓度的硝基苯溶液 (25 mL), 加入支持电解质 Na_2SO_4 ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 然后, 通高纯氮气的 1 min 左右, 以驱除溶液中的溶解氧, 静止 10 ~ 15 s 后, 作循环伏安扫描 (CV) 和线性伏安扫描 (LSV) 测试, 为避免 Cu 在阳极上被氧化, 扫描电位上限不超过 0.2V 。

2) 硝基苯废水的催化铁内电解处理与测定

将铁屑 (100 g) 和铜条按质量比为 10:1 混合均匀后, 置于广口试剂瓶中, 加入 300 mL 待处理的废水, 盖上瓶塞, 恒温震荡反应 (摇瓶柜转速 140r/min , 恒温 25°C)。取过滤样品若干, 由还原偶氮光度法^[7]测定样品中残留硝基苯浓度, 由式 (1) 计算硝基苯降解率。

硝基苯降解率 (γ) =

$$\frac{\text{原废水浓度} - \text{处理后废水浓度}}{\text{原废水浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

另于 190 ~ 400 nm 的波长范围内,对稀释一定倍数的过滤样品作紫外光谱扫描。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 对硝基苯电还原特性的影响

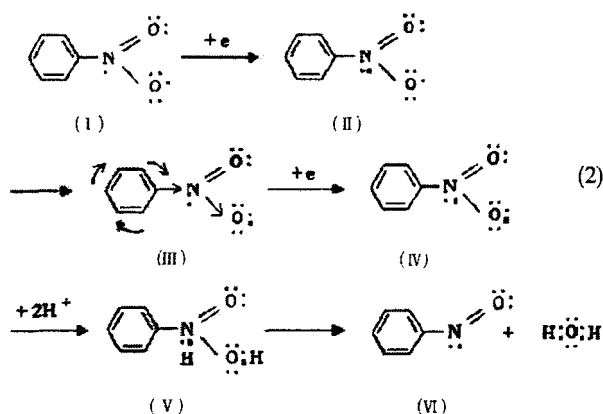
图 1 示出不同 pH 下,浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯水溶液在铜电极上的循环伏安曲线。如图,当 pH 为 7.5 (图 1b) 时,伏安曲线分别在 -0.58 V 和 -1.32 V 处出现了明显的阴极电流峰。

根据零价铁还原技术预处理硝基苯废水,公认的反应机理为^[1,5]:硝基苯首先在阴极表面得到 2 个电子还原为亚硝基苯,亚硝基苯继续获得 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,会在比硝基苯还原更正的电位下被还原^[6]。因此硝基苯还原为苯胺的稳定中间产物应为羟基苯胺,也就是说, -0.58 V 左右出现的还原峰是硝基苯还原成羟基苯胺的反应。

为进一步确定与 -1.32 V 还原峰对应的阴极反应,再以铜作阴极,将上述硝基苯水溶液于 -1.32 V (SCE) 下电解,得到的电解产物即为苯胺,可见该还原峰确是中间产物还原为苯胺的反应。

理论上讲,硝基的氮原子存在未成对电子,况且其正电性也比较强,与具有 8 电子层稳定结构的碳原子相比,氮原子更易获得电子^[6],由此而引发一系列的还原反应,说明如下:

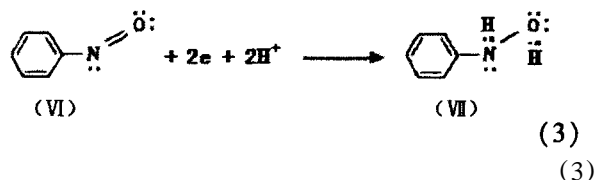
1) 消除反应



以上反应式中,较大的黑点代表 N 得到的电子(下同),中间产物 ()、()、()、() 为过渡态。

以上示出,硝基的氮原子 () 首先得到一个电子 (),由于吸电子效应而转移到氧原子上 (),继而氮原子又得到一个电子 (),致使硝基的氮原子和氧原子都有未公用电子对,容易得到质子,在一个氮原子上同时连有羟基和氢键的结构比较不稳定 (),其于碱性条件下容易发生消除反应生成亚硝基苯 ()。

2) 加成反应



亚硝基苯中的亚硝基双键极其活泼,容易发生加成反应生成羟基苯胺 ()。

3) 取代反应

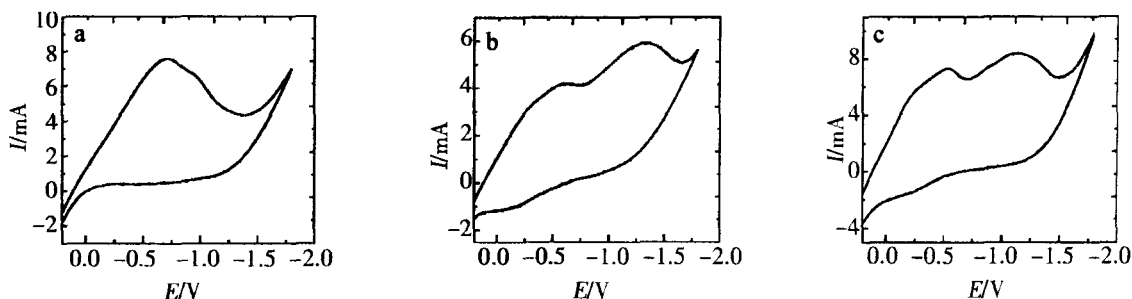
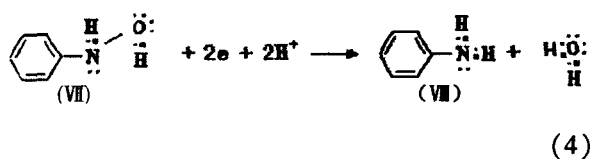
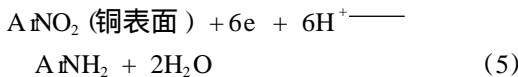


图 1 硝基苯水溶液在铜电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram of nitrobenzene aqueous solution at the copper electrode scan rate: 4V/s, solution pH: a) 3.0, b) 7.5, c) 9.5

(4)
由于氨基的给电子效应和共轭效应,羟基苯胺极不稳定,在电子的攻击下容易发生取代反应生成稳定性较强的最终产物—苯胺(),但也可能被氧化为稳定性稍强的亚硝基苯。

如上所述,硝基苯类物质的直接还原包括了消除、加成和取代反应等诸多步骤。其于铜电极上的还原总反应可用下式表示:



在强酸性条件下,得电子后的硝基与氢离子缔合的几率增大,另一方面也有利于电极上产生的羟基苯胺的还原,这在图 1a 中表现出对应的还原电流增大。实验表明,在弱碱性条件下,硝基苯被还原为亚硝基苯的效果较好,从而促进了亚硝基苯进一步被还原,于是其对应的还原电流也增大(见图 1c)。

综上所述,硝基苯在铜电极上的还原效果受 pH 影响的规律大致为:强酸性 > 弱碱性 > 弱酸性 > 中性。

2.2 扫描速率对硝基苯电还原特性的影响

图 2 示出硝基苯溶液于不同扫速下的线性伏安曲线。结果表明,其峰电流(i_p)随扫速(v)的变化,即 $i_{p1} \sim v^{1/2}$ 和 $i_{p2} \sim v^{1/2}$ 均不呈现线性关系,表明该电极过程伴随有反应物吸附^[7],否则, $i_{p1} \sim v^{1/2}$ 应呈线性变化。

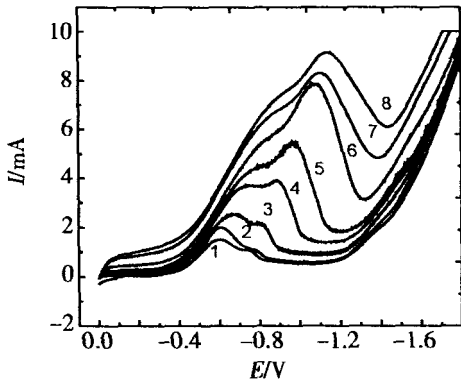


图 2 硝基苯水溶液 (100 mg · L⁻¹) 的线性扫描伏安曲线
Fig 2 Linear cyclic voltammogram of the nitrobenzene solution (100 mg · L⁻¹)

scan rate/mV · s⁻¹: 1) 30, 2) 50, 3) 100, 4) 200, 5) 300, 6) 700, 7) 1 500, 8) 2 000

2.3 浓度对硝基苯电还原特性的影响

图 3 为不同浓度硝基苯水溶液在铜电极上的线性伏安扫描曲线。如图:低浓度下,硝基苯明显呈

现两个还原峰;但当浓度增至 200 mg · L⁻¹ 时,两峰开始交叠,峰宽加大;至大于 500 mg · L⁻¹ 后,两峰完全交叠。由上述讨论可知,硝基苯在铜电极表面的还原过程伴有反应物吸附现象,低浓度时,铜电极上活性物质较少,致使电化学步骤可能为控制步骤,此时两个中间反应相对较慢,故上述两峰可以分辨;增大浓度,电极上活性物质增多,电化学还原过程可能转入扩散步骤控制阶段,从而促使两个中间反应加快,两峰交叠。

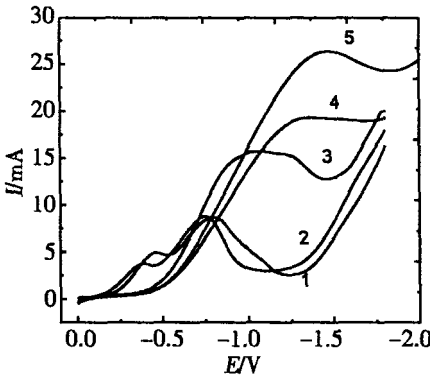


图 3 不同浓度硝基苯水溶液的线性扫描伏安曲线
Fig 3 Linear cyclic voltammogram of the nitrobenzene solution

scan rate: 1 V/s, concentration of nitrobenzene/mg · L⁻¹: 1) 10, 2) 100, 3) 200, 4) 500, 5) 800

依照 1.2 (2) 实验步骤,分别处理和测定不同浓度的硝基苯废水 (pH 均为 7.5 左右),结果如图 4

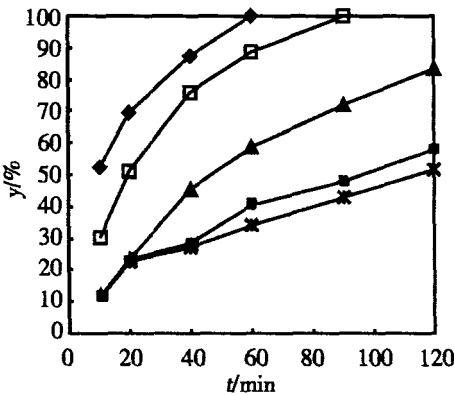


图 4 硝基苯浓度对硝基苯降解率的影响
Fig 4 Influence of the nitrobenzene concentration on its degradation efficiency
concentration of nitrobenzene /mg · L⁻¹: () 250, () 500, () 900, () 1 400, *) 1 900

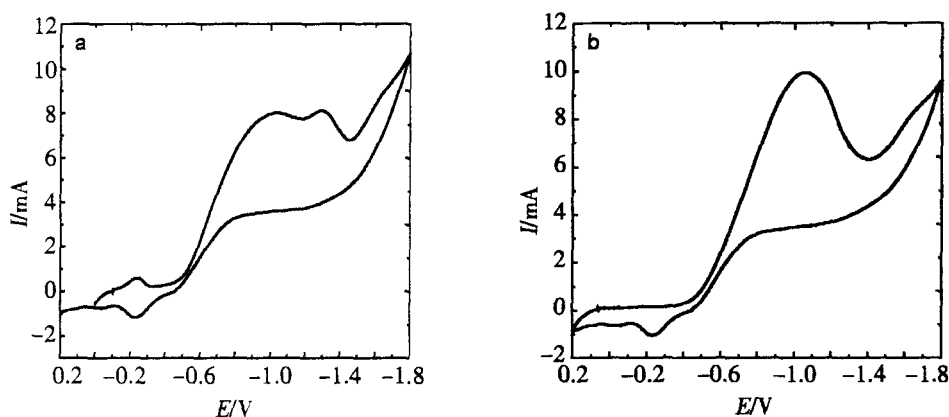


图 5 硝基苯溶液在不同溶解氧程度下的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammogram of nitrobenzene solution at the different solvent oxygen degree
scan rate: 1V/s, a) untreated, b) oxygen dived

所示。由图可见,当废水浓度为 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,硝基苯的去除率在 10 min 时就达到了 50%,而后的 50 min 去除率呈线性增长;在废水的高浓范围 ($900 \sim 1\,900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 内,硝基苯起始去除率基本相同,至一定时间后,去除率才随水浓度的降低而大幅度提高。这可能是因为,硝基苯的催化还原降解为表面反应,其降解(去除)过程包括两个阶段:吸附和还原,反应物表现出对反应位置或争夺电子的竞争。

以上同时表明,当废水中硝基苯浓度较大时,硝基苯的还原降解过程可能受液相传质过程控制。

2.4 溶解氧对硝基苯水溶液电还原特性的影响

图 5 分别为在不驱除和驱除氧气的条件下, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯水溶液在铜电极上的循环伏安曲线。如图所示,当溶解氧减少时,硝基苯的还原电流增大。原因可能是,硝基苯还原过程中会发生溶解氧和硝基苯争夺电子的现象,结果造成硝基苯的还原速率相对降低。

取浓度为 $900 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7.5$) 的硝基苯废水,分别在除氧(试剂瓶敞口,向其中通入氮气 30 min)、不处理和充氧(试剂瓶敞口,磁力搅拌 30 min)的条件下,按照 1.2(2) 实验步骤和测定方法进行试验,结果见图 6 如图所示,随着厌氧程度的提高,硝基苯的降解速率加快。

3 结 论

1) 硝基苯可在铜电极表面被直接还原。根据

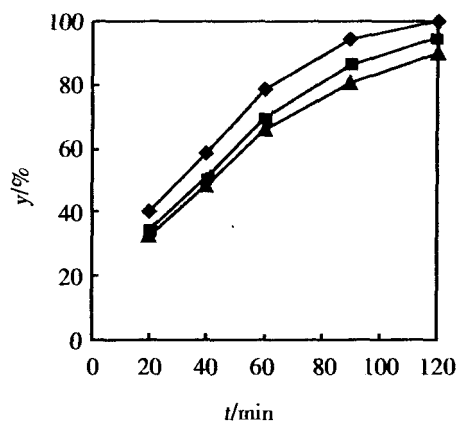


图 6 溶解氧对硝基苯催化降解效果的影响

Fig 6 Influence of solvent oxygen degree on the efficiency of nitrobenzene degradation

) oxygen dived,) untreated,) oxygen

铜电极上硝基苯还原的机理,溶液酸性的增强使得电子后的硝基苯与氢之间的缔合几率以及随后的加成和取代反应几率增加,所以还原反应的电流有所增加;弱碱性环境有利于发生消除反应生成亚硝基,从而促进了亚硝基苯进一步发生反应。

2) 硝基苯在铜电极表面的还原过程伴有反应物吸附,也就是说,液相传质步骤可能是其反应的控制步骤。当废水中硝基苯的浓度较大时,其在铜电极上的还原过程受传质过程控制。

3) 在铜电极上,硝基苯的还原速率随着厌氧程度的提高而加快。与传统铁碳法不同,采用催化

铁内电解法处理废水中的硝基苯时不需要曝气,既节省了能耗,又充分利用了单质铁的还原能力,并可减少大量污泥的产生,具有优越的操作和经济性能。

参考文献 (References):

- [1] Agrawal A, Tratnyek P G Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 153 ~ 160.
- [2] Hung H M, Ling F H, Hoffmann M R Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(9): 1 758 ~ 1 763.
- [3] QUAN Xie (全燮), YANG Feng-lin (杨凤林), XUE Daming (薛大明), et al Dechlorination of trichloroethylene in water by Pd/Fe⁰ catalytic reduction [J]. Journal of Dalian Univ of Technol, 1997, 37(1): 46 ~ 48.
- [4] XU Wen-ying (徐文英), ZHOU Rong-feng (周荣丰), GAO Ting-yao (高廷耀). Catalyzed iron inner electrolysis method for treating refractory degradation organic wastewater [J]. Shanghai Environmental Sciences, 2003, 22(6): 402 ~ 405.
- [5] Keum Young-Soo, Li Q X Reduction of Nitroaromatic Pesticides with Zero-Valent Iron [J]. Chemosphere, 2004, 54: 255 ~ 263.
- [6] YU Ling-chong (俞凌翀). Basic Theoretical Organic Chemistry (2nd edition) [M]. Beijing: The People's Education Press, 1980, 181 ~ 192.
- [7] MA Chun-an (马淳安). Introduction of Organic Electrochemical Synthesis [M]. Beijing: Science Press, 2002, 83 ~ 164.

Electrochemical Reduction Characteristics of Nitrobenzene at the Copper Electrode

FAN Jin-hong*, XU Wen-ying, GAO Ting-yao

(The National Engineering Research Center for Urban Pollution Control,
Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The electrochemical reduction characteristics and transition steps of nitrobenzene aqueous solution at the copper electrode, as well as its reduction mechanism were extensively investigated by using the techniques such as cyclic voltammetry (CV) and linear scan voltammetry (LSV). The results showed that the reduction peaks of nitrobenzene at the copper electrode were located at 0.58 V and 1.32 V or so (vs SCE), both acidity and alkaline solutions favored the reduction of nitrobenzene. The adsorption of compounds followed by the reduction process, which is controlled by the mass transfer step at higher nitrobenzene concentration. In addition, the higher anaerobic degree led to faster reduction rate.

Key words: Nitrobenzene, Electrochemical reduction, Electrochemical characteristics, Catalyzed iron inner electrolysis