

贺妮, 肖劲光, 冯闯, 等. 微电解协同氧化技术深度降解三氯乙烯和 1,4-二恶烷复合污染[J]. 净水技术, 2024, 43(9): 98-104.

HE N, XIAO J G, FENG C, et al. Combined process of microelectrolysis/oxidation for advanced degradation of trichloroethylene and 1,4-dioxane [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(9): 98-104.

微电解协同氧化技术深度降解三氯乙烯和 1,4-二恶烷复合污染

贺妮¹, 肖劲光¹, 冯闯¹, 刘喜^{2,*}, 肖武²

(1. 中电建环保科技有限公司, 湖南长沙 410014; 2. 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司, 湖南长沙 410014)

摘要 三氯乙烯(TCE)是地下水中分布较普遍且难以降解的一类污染物,具有密度大、迁移能力强、相对持久及生物难降解等性质,常见的地下水修复技术存在 TCE 去除效率低、成本高的问题。此外,在大多数 TCE 污染场地地下水中常发现有氯代烃稳定剂 1,4-二恶烷(1,4-D)的伴生污染且难以综合去除。当前,基于过硫酸盐的高级氧化技术因其高效、经济、环境友好等优点备受青睐,是一种降解有机污染最有效的技术之一。研究以铁碳原电池(nZVI/C)为活化剂,过氧化钙(CP)为增强剂,柠檬酸/过硫酸钠(CA/PS)为氧化剂构建了一种新型的微电解-氧化耦合技术体系(nZVI/C/CP-CA/PS)探究水中高浓度 TCE 的降解。考察了不同修复体系类型、药剂投加比、间隔投放时间及反应温度对降解 TCE 的影响,并初步探究了耦合体系对 TCE 及 1,4-D 复合污染的去除效果。试验结果表明:在室温为 20℃,间隔时间为 3 h,活化剂 nZVI/C、增强剂 CP 与氧化剂 CA/PS 摩尔投加比为 35:0.5:26 的条件下,初始质量浓度为 10 000 μg/L 的 TCE 经 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系处理 6 h 后,出水浓度满足了《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)中Ⅳ类水要求,去除率接近 100%。降解机制说明 TCE 在活性炭吸附及 nZVI/C/CP 原电池的还原脱氯作用下优先发生部分降解,随后通过原电池及其产物进一步活化 CA/PS 氧化剂产生·OH 和 SO₄⁻等强氧化性自由基起到深度降解的目的,从而使 TCE 的浓度进一步降低,且降解过程符合零级反应动力学。该试验表明 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系对高浓度 TCE 的降解兼具高效及经济双重优势,并在 TCE 及 1,4-D 复合污染场地的修复中具有较大的应用潜力,有助于推进该耦合体系在有机污染水处理行业的应用与发展。

关键词 微电解-氧化 三氯乙烯(TCE) 1,4-二恶烷 有机复合污染 水处理

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)09-0098-07

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.09.012

Combined Process of Microelectrolysis/Oxidation for Advanced Degradation of Trichloroethylene and 1,4-Dioxane

HE Ni¹, XIAO Jinguang¹, FENG Chuang¹, LIU Xi^{2,*}, XIAO Wu²

(1. PowerChina Environmental Engineering Co., Ltd., Changsha 410014, China;

2. PowerChina Zhongnan Engineering Co., Ltd., Changsha 410014, China)

Abstract Trichloroethylene (TCE) is a typical pollutant which is widely distributed in groundwater and difficult to degrade. It has the properties of high density, strong migration ability, relatively durable and difficult to biodegrade. Common groundwater remediation techniques have the problems of low TCE removal efficiency and high cost. In addition, the associated pollution of chlorinated hydrocarbon stabilizer 1,4-dioxane (1,4-D) is often found in groundwater of most TCE contaminated sites and is difficult to be removed comprehensively. At present, the advanced oxidation technology based on persulfate is favored because of its high efficiency, economy and environmental friendliness, and is one of the most effective technologies to degrade organic pollution. In this study, a new microelectrolysis-oxidation coupling technology system (nZVI/C/CP-CA/PS) was constructed with iron carbon galvanic cell (nZVI/C)

[收稿日期] 2023-08-18

[基金项目] 湖南省自然科学基金项目(2017JJ2296);湖南省环保科研课题(HBKT-2021008)

[作者简介] 贺妮(1994—),女,硕士,工程师,研究方向为水处理及土壤修复药剂研发与应用,E-mail:172237972@qq.com。

[通信作者] 刘喜(1984—),博士,正高级工程师,研究方向为环境污染治理,E-mail:286925705@qq.com。

as activator, calcium peroxide (CP) as enhancer and citric acid/sodium persulfate (CA/PS) as oxidant to investigate the degradation of high concentration TCE in water. The effects of different remediation systems, dosage ratio, interval time and reaction temperature on the degradation of TCE were investigated, and the removal effect of the coupled system on TCE and 1,4-D composite pollution was initially explored. The results showed that: TCE with an initial mass concentration of 10 000 $\mu\text{g/L}$ was treated by nZVI/C/CP-CA/PS coupling system for 6 h at room temperature of 20 $^{\circ}\text{C}$ for an interval of 3 h, and the molar ratio of activator nZVI/C, enhancer CP and oxidizer CA/PS was 35 : 0.5 : 26. The effluent concentration met the requirements of Class IV water in the *Standard for Groundwater Quality* (GB/T 14848—2017), and the removal rate was close to 100%. The degradation mechanism indicated that TCE was partially degraded by adsorption of activated carbon and reduction dechlorination of nZVI/C/CP enhanced primary cell. Then, CA/PS oxidants were further activated by the galvanic cell and its products to produce strong oxidizing free radicals such as $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ for deep degradation, thus further reducing the concentration of TCE, and the degradation process conformed to zero-order reaction kinetics. The experiment shows that nZVI/C/CP-CA/PS coupling system has dual advantages of high efficiency and economy for the degradation of high concentration TCE, and has great application potential in the restoration of TCE and 1,4-D complex contaminated sites, which is conducive to promoting the application and development of this coupling system in the organic contaminated water treatment industry.

Keywords microelectrolysis/oxidation trichloroethylene (TCE) 1,4-dioxane combined organic pollution water treatment

三氯乙烯(TCE)是一种极具代表性的挥发性氯代烃,黏滞性低、迁移能力强,目前已被广泛用于脱脂剂,金属表面处理剂及化工原料等制备^[1]。这类药剂大量开发利用的背后往往埋下了巨大的环境污染及人类健康隐患^[2]。生产、使用及运输等过程中的不当处理使其易通过挥发、泄漏等途径进入地下含水层,造成地下水大范围的有机污染。患帕金森氏症风险数据^[3]表明,长期接触 TCE 的人患帕金森病的风险增加了近 6 倍。此外,调查数据^[4]显示,在大多数 TCE 污染场地中常发现有氯代烃稳定剂 1,4-二恶烷(1,4-D)的伴生污染,其分布与氯代烃污染物密切相关。1,4-D 稳定的理化性质及高水溶性使其易通过土壤介质层渗入地下水中,形成稳定而持久的地下水污染带,难以自然削减。若长期暴露于 1,4-D 的环境中,易造成严重的肝、肾损伤,国际癌症研究机构已将其列入 2B 类潜在致癌物质名单。因此,有关 TCE 及其与 1,4-D 复合污染水体的修复亟待开展研究。

研究^[5-6]表明,铁碳颗粒能以废水做电解质构建零价铁碳(nZVI/C)原电池,具有与同类型电池不可比拟的优势。nZVI/C 原电池一方面通过微电解反应有效还原污染物中的氧化基团,以达到降解污染物的目的;其次与过硫酸盐氧化技术协同作用构建微电解-氧化耦合体系,可有效增强污染物的去除效力;再者,能有效减少药剂的消耗,延长体系持续作用时间,具有药剂利用率高、pH 适用范围广、氧化能力强等优点,同时还具备吸附或絮凝等多种作用,是一种绿色、高效且低成本的水处理技术。过氧

化钙(CP)是一种常见的供氧剂,溶于水产生氧气(O_2),目前已被广泛应用于水处理领域。过硫酸钠(PS)本身具有强氧化性,在热、光、过渡金属等多种条件下均可活化产生氧化性更强且稳定的活性自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_h = 2.6 \text{ V}$),能高效降解水中大多数有毒有害及难降解有机污染物^[7];柠檬酸(CA)不仅能发挥与 Fe^{2+} 的配位螯合能力,有效维持 Fe^{2+} 的高激发活性,还能作为一种有机酸有效调控废水 pH。一系列研究成果已证明上述药剂在水处理领域的应用,但鲜有文献报道将其构建成一个完整的耦合技术体系应用于 TCE 及其与 1,4-D 复合污染水体的综合处理。

鉴于此,以污染物 TCE 和 1,4-D 为研究对象,考察由 nZVI/C 原电池、CP 及 CA/PS 构建的新型 nZVI/C/CP-CA/PS 微电解-氧化耦合体系对 TCE 及其与 1,4-D 复合污染水体的去除效果,从而为修复 TCE 和 1,4-D 复合污染场地提供理论依据。

1 材料及方法

1.1 试剂与仪器

试剂:三氯乙烯(C_2HCl_3 , TCE)、1,4-D、CP、CA、PS 等均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;nZVI 购于上海麦克林生化科技有限公司;活性炭粒径为 40~60 目,为废弃生物质椰壳经高温煅烧制得;试验用水为自来水。仪器:气相色谱仪(GC-2010Pro,日本岛津公司);离子色谱仪(ICS-600,赛默飞世尔科技有限公司)。

1.2 试验过程

所有试验均在 1 L 密闭锥形瓶中进行,室温下,

移取一定量分析纯 TCE/1,4-D 原液到 1 L 自来水中磁力搅拌 12 h, 转速恒定为 650 r/min, 配制 TCE/1,4-D 储备液。试验时, 取一定量 TCE/1,4-D 储备液到反应器中, 加入所需药剂, 并于 20 ℃ 恒温振荡箱中反应, 振荡速度为 180 r/min, 反应后取样检测 TCE 及 1,4-D 出水浓度。降解率的计算如式(1)。

$$R = [(C_0 - C) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: R ——降解率;

C_0 、 C ——溶液中 TCE 及 1,4-D 降解前、后的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

1.3 成本率评估

取等量不同修复体系的药剂分别加入相同污染水中, 在同等试验条件下反应, 最后将每种修复体系耗费的药剂成本与对应污染物降解率的比值作为评价修复体系成本率的指标, 成本率的计算如式(2)。

$$C_r = C_p / R \quad (2)$$

其中: C_r ——成本率;

C_p ——成本;

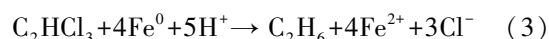
R ——降解率。

2 结果与讨论

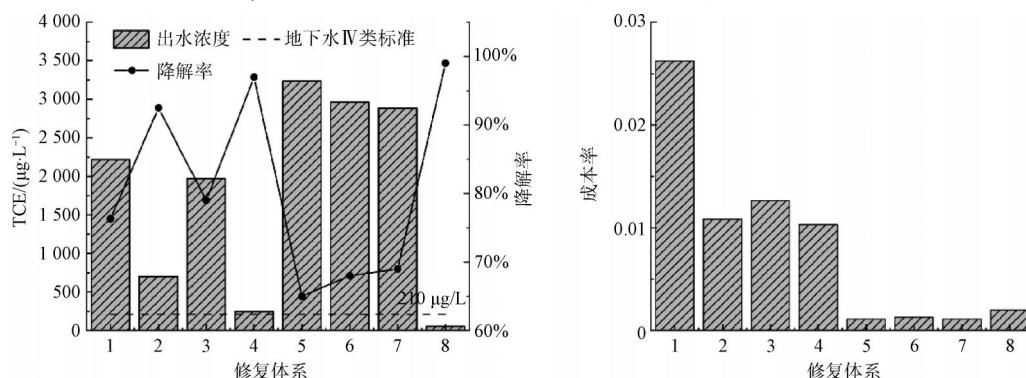
2.1 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系降解 TCE 的有效性

试验对比了不同修复体系对 TCE 的降解效果及成本率。室温为 20 ℃, TCE 的进水质量浓度设置为 10 000 $\mu\text{g/L}$, 药剂投加量均为 0.11 g。结果如图 1(a) 所示: 反应为 6 h 时, 不加活化剂的 CA/PS 氧化体系对 TCE 的降解仅为 65%, 降解效果表现最差; 只加 nZVI 或 CP 的情况下, TCE 的降解率也仅

为 76% 和 68%, nZVI 能有效还原 TCE, CP 通常被视为固体过氧化氢 (H_2O_2), 通过与水反应产生 H_2O_2 和 O_2 , 对各类有机污染物有明显的氧化降解作用。但两者均要投加大量药剂及长时间反应才能实现污染物的高效去除。即使在类芬顿体系 nZVI/CA/CP 及 CP/CA/PS 催化降解体系中, TCE 的降解效果仍不理想, 去除率均低于 80%。而 nZVI/C、nZVI/PS 和 nZVI/C/CP-CA/PS 3 种修复体系降解性能表现突出, 去除率分别高达 93%、97% 和 99%。尤其在本试验构建的 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系中, TCE 的出水质量浓度可最终削减至 210 $\mu\text{g/L}$ 以下, 满足了《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 中 IV 类水要求。研究推测: 反应初期, TCE 在 nZVI/C/CP 微电解作用下优先发生还原脱氯反应, 降解了溶液中大部分 TCE, 如式(3)。



其产物 Fe^{2+} 又能与体系中的 CA/PS 进一步构建 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 高级氧化体系, 起到深度降解 TCE 的目的^[8]。值得一提的是, 图 1(b) 显示, 在 8 种修复体系成本率的对比中, 耦合体系单位降解率下的药剂成本只有单一 nZVI 体系的 8%, 也仅为 nZVI/C、nZVI/CA/CP、nZVI/PS 3 种复合体系均值的 18%。即便与成本率相当的 CP、CA/PS 或 CP/CA/PS 体系相比, 去除率却高出 35% 左右, 表明耦合体系兼具高效及低成本双重优势。这可能归因于 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系对 TCE 的降解存在吸附、微电解还原、释氧曝气、高级氧化等多种反应过程共同作用, 相互协同, 实现了比其他修复体系更好的去除效



(a) TCE在不同修复体系中降解效果比较

(b) TCE在不同修复体系中成本率比较

注: 1—nZVI; 2—nZVI/C; 3—nZVI/CA/CP; 4—nZVI/PS; 5—CA/PS; 6—CP; 7—CP/CA/PS; 8—nZVI/C/CP-CA/PS。

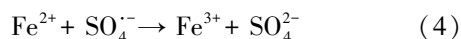
图1 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系降解 TCE 的有效性验证

Fig. 1 Validation of nZVI/C/CP-CA/PS Coupling System for Degradation of TCE

果及更高的经济价值。

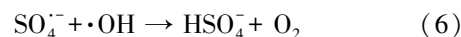
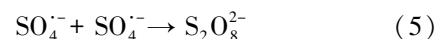
2.2 药剂投加比的影响

在耦合体系中, nZVI/C、CP 及 CA/PS 分别承担着活化剂、增强剂及氧化剂的作用。因此, 试验考察 3 种组分的比重对耦合体系降解 TCE 的影响, 反应时间为 6 h。结果如图 2(a) 所示: 随着耦合体系中 nZVI/C 比重增加, TCE 的出水浓度呈先降低后趋于稳定的趋势。当 nZVI/C : CP : CA/PS 投加比增加到 35 : 1 : 26 时, TCE 质量浓度可最终削减至 161 $\mu\text{g/L}$, 满足了《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 中 IV 类水要求; 若比重继续增加, 降解效果并无明显变化。说明 nZVI/C 能有效激活耦合体系产生可降解 TCE 的活性物种, 但当比重过大时, nZVI 易聚集成大尺寸枝状絮体, 使其有效表面积和反应活性降低。再者, 大量释放的 Fe^{2+} 会竞争性消耗体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 如式(4), 反而使 TCE 的降解受到抑制。



当改变 CA/PS 的比重, 图 2(b) 结果显示: 随着 nZVI/C : CP : CA/PS 投加比由 35 : 1 : 13 逐渐增加至 35 : 1 : 39 时, TCE 质量浓度由 1 564 $\mu\text{g/L}$ 显著降低至 63 $\mu\text{g/L}$, 降解幅度逐渐缩小。说明 CA/

PS 氧化剂的增加有利于促进耦合体系产生更多有效态活性物种, 但比重超过某阈值时, 由此产生的大量活性物种易发生自由基消除反应, 如式(5)、式(6), 从而使有效态自由基的数量增长受限。此外, 过量 CA 还会与溶液中游离的 Fe^{2+} 形成过于稳定的螯合物, 削弱了 Fe^{2+} 的活化能力, 最终导致 TCE 的降解效率提升不明显。



而当 CP 的比重逐渐续增加时, 图 2(c) 表明 TCE 的出水浓度持续降低, 说明 CP 对耦合体系降解 TCE 具有明显的增强作用。在微量 CP 的增强下 (投加比仅为 35 : 0.5 : 26), TCE 的出水浓度已达到了《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 中 IV 类水要求。究其原因: CP 遇水具有释氧特性, 这种供氧剂能增大 nZVI/C 电极间的电位差, 从而加快 nZVI 阳极的电子转移速率, 对 TCE 的微电解还原起到了催化促进作用。因此, 基于 TCE 的降解效果及《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 中 IV 类水要求, 并遵循药剂最少量原则, 确定耦合体系中 ZVI/C : CP : CA/PS 的最佳投加比为 35 : 0.5 : 26。

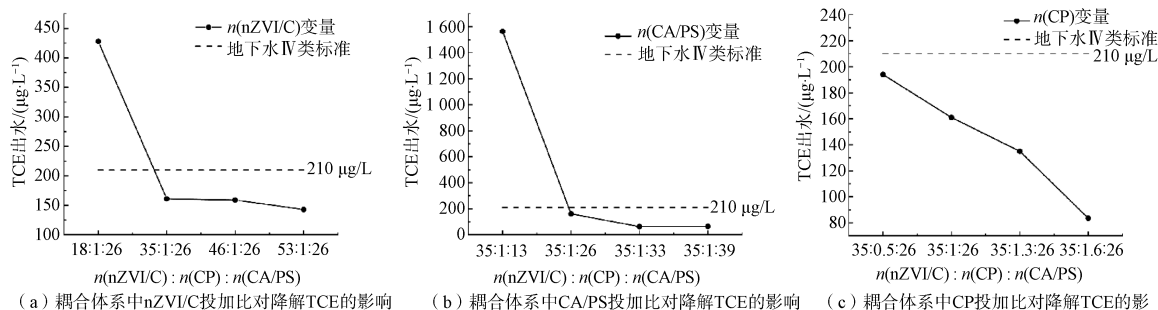


图2 药剂投加比的影响

Fig. 2 Effect of Dosage Ratio

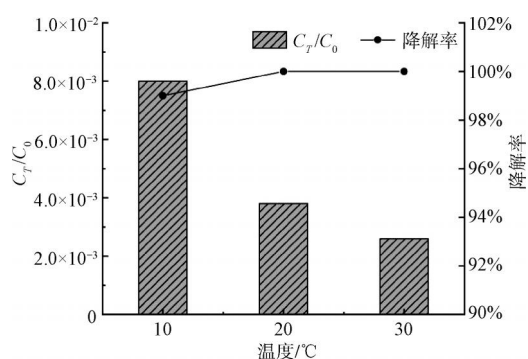
2.3 温度的影响

根据地下水实际水温波动范围, 研究了耦合体系在 10、20、30 $^{\circ}\text{C}$ 3 个不同温度下对 TCE 的去除效果。ZVI/C : CP : CA/PS 投加比为 35 : 0.5 : 26, 反应时间为 6 h。结果如图 3 所示, 在 10~30 $^{\circ}\text{C}$ 时, TCE 的降解率均高于 95%, 并随温度升高, 降解呈增长趋势。由此可见, 耦合体系对实际污染场地地下水中 TCE 的治理具备良好的温度普适性。升温能进一步促使耦合体系产生更多活性自由基, 从而有效提升 TCE 的去除。考虑到实际污染场地修复

时, 升温不利于成本控制, 因此选择室温为 20 $^{\circ}\text{C}$ 进行后续研究。

2.4 间隔投加时间的影响

CP 在耦合体系中主要用作 nZVI/C 原电池的增强剂, 因此将两者组合构建 nZVI/C/CP 增强型原电池, 与 CA/PS 氧化剂既能发挥各自的降解优势又能协同促进污染物的深度降解。为了将两组药剂的降解性能最大化发挥, 试验考察两组药剂的间隔投放时间对降解 TCE 的影响。每组试验总反应时长为 6 h 内, 设置两种药剂投加间隔时间为 0、1.5、

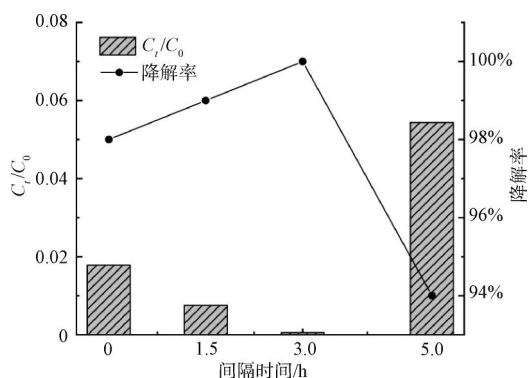


注: C_t ——不同温度下 TCE 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

图 3 反应温度对 TCE 降解的影响

Fig. 3 Effect of Reaction Temperature on TCE Degradation

3.0、5.0 h。结果如图 4 所示,随着两组药剂间隔反应时间的延长,TCE 的降解率呈先上升后下降的趋势,在间隔 3 h 时降解效果达到最佳。究其原因:nZVI/C/CP 增强型原电池对 TCE 具有还原降解作用,若过早加入 CA/PS 氧化剂将导致还原与氧化两者优势效应自相抵消。但间隔时间过长,又将使得后续 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 催化氧化反应进行不充分,自由基产生量不足,最终导致 TCE 的降解率下降。因此,后续试验以间隔 3 h 投放为宜。



注: C_t ——不同间隔投放时间下 TCE 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

图 4 nZVI/C/CP 与 CA/PS 间隔反应时间对 TCE 降解的影响

Fig. 4 Effect of nZVI/C/CP and CA/PS Interval Reaction Time on TCE Degradation

2.5 机理分析

在最佳药剂投加比为 35 : 0.5 : 26、20 °C 反应温度及 3 h 间隔投放条件下,图 5(a)反映了溶液中 TCE 的出水浓度随时间变化的动力学曲线。由图 5 可知:反应前 3 h,TCE 在 nZVI/C/CP 作用下浓度明显降低,降解趋势由快变缓再变快,在第 3 h 约降低至初始浓度的 28%。随着第 3 h CA/PS 的加入,降解趋势表现更加明显,在第 5 h 时基本达到降解平

衡。说明在 nZVI/C/CP 阶段,由于溶液中多孔活性炭的存在,致使 TCE 在这一过程中预先被快速吸附,浓度显著下降,但随着活性炭吸附容量接近饱和,下降趋势逐渐变缓。然而,吸附于活性炭上的 TCE 又能在 nZVI/C 微电解作用下发生还原脱氯反应,使得 TCE 的浓度再次呈现快速下降的趋势。此外,这一阶段产生的微电解产物 Fe^{2+} 又作为后续催化氧化的活化剂,通过与 CA 形成稳定的配合物,活化 PS 产生强氧化性自由基,进一步促进 TCE 的氧化去除,这一研究推测与李明等^[8]的研究相符。对降解趋势进一步分析表明,TCE 的去除与时间大致呈线性关系,线性方程为 $y = -0.16x + 0.9$,符合零级反应动力学且拟合度较高,相关系数 R^2 为 0.92,反应速率常数 K_{obs} 为 0.16 h^{-1} 。

图 5(b)、图 5(c)则反映了 nZVI/C/CP 阶段 TCE 浓度与还原脱氯产物 Cl^- 的变化关系以及 CP 在微电解过程中的增强作用。结果表明:在最初 2 h 反应时间内,TCE 的出水浓度持续下降,但系统未检测出微电解产物 Cl^- 的产生,直至反应到第 3 h,溶液中开始有 Cl^- 产生,检出质量浓度达 0.2 mg/L 。这一结果表明 nZVI/C/CP 阶段不仅仅是单一的还原脱氯反应,还预先存在着活性炭对 TCE 的大量吸附。当加入 CP 后,溶液的氧化还原电位由 -57 mV 降至 -83 mV ,表明体系还原性增强,TCE 的降解率提升了 6.3%。这是因为 CP 溶于水释放出 O_2 ,增大了 nZVI/C 电极间的电位差从而使 nZVI 的腐蚀速度加快,对 TCE 的微电解还原起到了催化促进作用。此外,为探究耦合体系在后续氧化降解阶段涉及的主要自由基,采用自由基消除试验及电子顺磁共振波谱(EPR)进行表征验证。结果如图 5(d)所示,当加入 $\cdot\text{OH}$ 消除剂叔丁醇(TBA)后,TCE 的降解率与不加 TBA 相比降低了 28%,降解率仅为 72%,但耦合体系对 TCE 的降解仍具有较高的去除率,说明 $\cdot\text{OH}$ 在 TCE 降解过程中发挥了重要作用但不是唯一起作用的活性物种。当 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 共同消除剂异丙醇(IPA)加入后,TCE 的去除率进一步降至 66%,表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在降解过程中也起了重要作用。而当 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 消除剂 CF 加入后,发现 TCE 的降解情况与不加消除剂相比基本没变化,降解率仍高达 99%,说明耦合体系降解 TCE 的过程中没有产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 或其作用可忽略。但为了更直观地检测耦合体系中产生的活性自由基,通过 EPR 表征测定自由基捕获剂

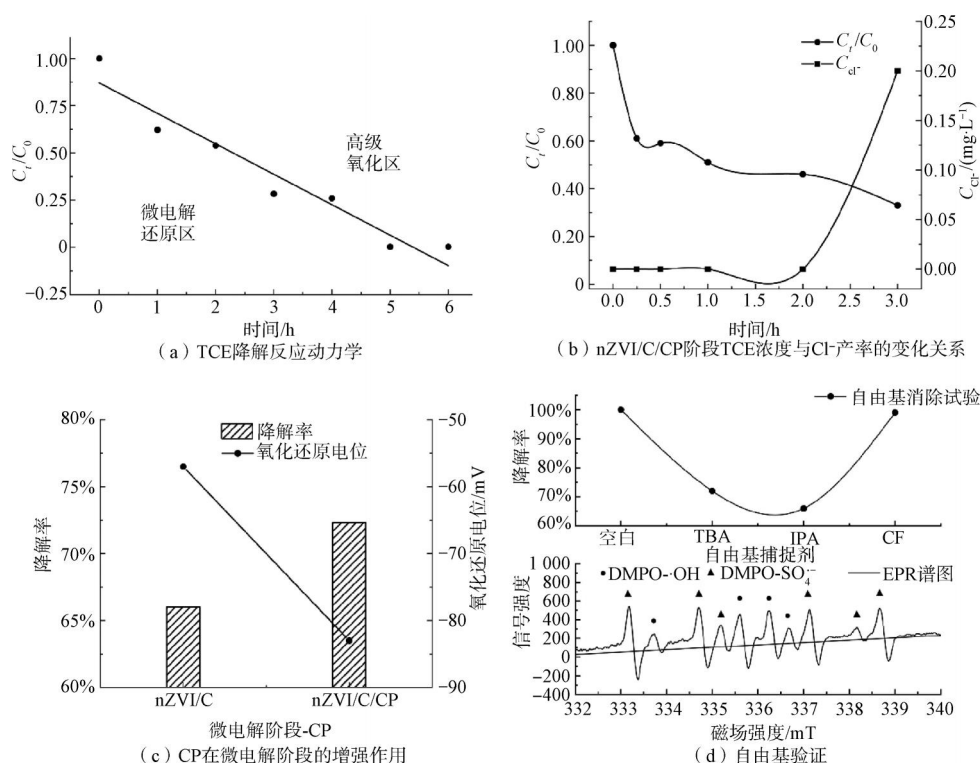


图5 机理验证

Fig. 5 Verification of Mechanism

DMPO 与自由基形成的 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ 、 $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_4^{\cdot -}$ 、 $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$ 加和物来确定自由基的类型。结果如图 5(d) 所示,在 EPR 谱图中发现了 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ (峰高比为 1 : 2 : 2 : 1) 和 $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_4^{\cdot -}$ (1、2、4、6 位置峰高比为 1 : 1 : 1 : 1 强峰,3、5 位置 1 : 1 弱峰) 的典型特征峰,证明在 nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系中产生了 $\cdot \text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 。但没有观察到 $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$ 的特征峰,这并不代表体系中没有产生 $\text{O}_2^{\cdot -}$,这可能因为 $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$ 在弱酸性条件下易转化成 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$,又或者产生的 $\text{O}_2^{\cdot -}$ 较少,导致加合物 $\text{DMPO} \cdot \text{O}_2^{\cdot -}$ 的特征峰被强度较高的 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ 、 $\text{DMPO} \cdot \text{SO}_4^{\cdot -}$ 特征峰所掩盖。由此说明, $\cdot \text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是耦合体系降解 TCE 过程中的主导自由基。

2.6 TCE 和 1,4-D 复合污染降解探究

为了进一步探究耦合体系对 TCE 及 1,4-D 复合污染水体的综合处理能力,开展了相关降解试验,水体中 TCE 及 1,4-D 的初始质量浓度分别为 10 000 $\mu\text{g/L}$ 及 5 000 $\mu\text{g/L}$,药剂投加量为最佳投料比,反应时间为 6 h。从表 1 数据可知,复合污染体系中 TCE 的降解基本未受 1,4-D 共存的影响,去除率仍高达 99%,而 1,4-D 的降解率有所下降。这可

能归因于 TCE 和 1,4-D 在同一体系中与 $\cdot \text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的反应速率不同^[9],两者在复合体系中存在与活性自由基竞争反应的可能。从试验结果来看 TCE 在反应中更占据竞争优势,对 1,4-D 的降解存在抑制作用,导致 1,4-D 在 6 h 反应时间内有效降解率下降,但当反应进行到第 6 h 时,1,4-D 的去除率仍达到了 86%,说明抑制作用并不明显。继续延长反应时间至 6.5 h,如图 6 所示,耦合体系对复合污染水体中 1,4-D 的去除率能达到与单一污染体系相同的去除水平,即随着体系中 TCE 浓度的逐渐降低,1,4-D 的去除可以进一步提升。该研究结果表明构建的耦合体系对高浓度 TCE 和 1,4-D 复合污染水体具有较高的综合去除能力,也为今后实际工程的应用提供了有效的试验参数和现场指导依据。

表 1 TCE 及 1,4-D 单独降解及复合降解效果对比
Tab. 1 Comparison of Degradation Effects of TCE and Alone and/or Combined 1,4-D

污染指标	单独修复效果	复合修复效果	优化后修复效果
TCE	99%	99%	100%
1,4-D	(95%±2%) ^a	86%	95%

注:^a 表示 1,4-D 单独处理效果基于实验室已有研究成果。

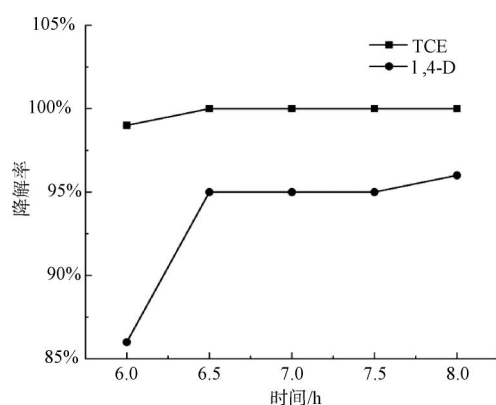


图6 TCE和1,4-D复合污染降解效果优化

Fig. 6 Optimization of Degradation Effect of TCE and 1,4-D Combined Pollution

3 结论

(1) 试验证明, nZVI/C/CP-CA/PS 耦合体系应用于高浓度 TCE 污染水体的修复具备高效及低成本双重优势。当 nZVI/C : CP : CA/PS 投加比为 35 : 0.5 : 26, nZVI/C/CP 与 CA/PS 投加间隔时间为 3 h, 室温下振荡反应 6 h, TCE 的最终降解浓度可满足《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017) 中 IV 类水要求, 去除率接近 100%。

(2) 由过程分析可得, 耦合体系对 TCE 的降解集吸附、微电解还原及催化氧化等多种过程协同作用。其中, 氧化阶段发挥主要降解作用的活性自由基为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

(3) 复合污染降解试验中, 通过延长 0.5 h 反应时间, TCE 和 1,4-D 均可获得高效的去除效果。TCE 基本可实现完全去除, 1,4-D 的去除率高达 90% 以上, 该研究结果为耦合体系应用于 TCE 和 1,4-D 复合污染水处理领域的发展奠定了坚实的基础。

参考文献

[1] RASHID M M, SATO C. Photolysis, sonolysis, and photolysis of trichloroethane (TCA), trichloroethylene (TCE), and tetrachloroethylene (PCE) without catalyst [J].

Water Air & Soil Pollution, 2011, 216(1): 429-440.

- [2] VLAANDEREN J, STRAIF K, PUKKALA E, et al. Occupational exposure to trichloroethylene and perchloroethylene and the risk of lymphoma, liver, and kidney cancer in four Nordic countries [J]. Occupational & Environmental Medicine, 2013, 70(6): 393-401.
- [3] 刘疏影, 王坚. 三氯乙烯与帕金森病 [J]. 中国临床神经科学, 2013, 21(2): 182-187.
- LIU S Y, WANG J. Trichloroethylene and Parkinson's disease [J]. Chinese Journal of Clinical Neurosciences, 2013, 21(2): 182-187.
- [4] KARGES U, BECKER J, WILHELM P. 1,4-Dioxane pollution at contaminated groundwater sites in western Germany and its distribution within a TCE plume [J]. Science of the Total Environment, 2017, 619/620: 712-720. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.043.
- [5] 余帅奇, 陈红, 薛罡, 等. 铁碳微电解处理印染废水的作用机制 [J]. 化工环保, 2021, 41(6): 699-704.
- SHE S Q, CHEN H, XUE G, et al. Mechanism for treatment of dyeing wastewater by Fe-C micro-electrolysis [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(6): 699-704.
- [6] HUANG C, PENG F, GUO H J, et al. Efficient COD degradation of turpentine processing wastewater by combination of Fe-C micro-electrolysis and Fenton treatment: Long-term study and scale up [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351: 697-707. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.139.
- [7] MIAO Z W, GU X G, LU S G, et al. Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated Fe(II)-based catalyzed system [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 275: 53-62. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.014.
- [8] 李明, 孙勇, 顾梦斌, 等. 柠檬酸强化纳米零价铁活化过硫酸钠体系降解水溶液中的三氯乙烯 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 569-578.
- LI M, SUN Y, GU M B, et al. Enhanced trichloroethylene degradation in aqueous solution by citric acid and nanoscale zero-valent iron activated sodium persulfate system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 569-578.
- [9] BALL, RAYMOND, BOVING, et al. Peroxone activated persulfate treatment of 1,4-dioxane in the presence of chlorinated solvent co-contaminants [J]. Chemosphere Environmental Toxicology & Risk Assessment, 2016, 144: 728-735. DOI: 10.1016/i.chemosphere.2015.08.063.