



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003018

中图分类号 X523

文献标识码 A

吕言臣, 李明, 章长松, 等. 纳米零价铁协同 Fe(II) 活化过碳酸钠降解含吐温-80 水体中的三氯乙烯[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 688-698.

LYU Yanchen, LI Ming, ZHANG Changsong, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution containing surfactant Tween-80 by nanoscale zero-valent iron and Fe(II) synergistically activating sodium percarbonate[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 688-698.

纳米零价铁协同 Fe(II) 活化过碳酸钠降解含吐温-80 水体中的三氯乙烯

吕言臣¹, 李明¹, 章长松², 吕树光^{1,*}

1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237

2. 上海亚新建设工程有限公司, 上海 200436

第一作者: 吕言臣(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 土壤与地下水修复。E-mail: 1655713479@qq.com

*通信作者: 吕树光(1965—), 男, 博士, 教授。研究方向: 土壤与地下水修复。E-mail: lvshuguang@ecust.edu.cn

摘要 在表面活性剂吐温-80(Tween-80)存在下, 采用纳米零价铁(nZVI)协同 Fe(II)共同活化过碳酸钠(SPC)体系去除污染场地水相中的三氯乙烯(TCE), 验证了 SPC/Fe(II)/nZVI 体系降解 TCE 的有效性, 探究了 Tween-80 浓度、无机阴离子以及溶液初始 pH 对 TCE 降解效果的影响, 并确定了该体系中活性氧自由基的类型。结果表明: nZVI 协同 Fe(II) 共同活化 SPC 能够高效持续降解 TCE, 在 TCE 和 Tween-80 初始浓度分别为 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中, SPC、Fe(II) 和 nZVI 的投加量分别为 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在 60 min 内, TCE 的降解率可达 97.3%; Tween-80 的存在会抑制 TCE 的降解, Tween-80 浓度越高, 抑制效果越明显; 溶液中 Cl^- 的存在对 TCE 的影响不明显, 而 HCO_3^- 的抑制效果较明显; 当溶液初始 pH 为 2.0~5.2 时, SPC/Fe(II)/nZVI 体系可有效去除 TCE; 化学探针实验证明体系中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$, 自由基淬灭实验证实了降解 TCE 起主导作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。综上所述, SPC/Fe(II)/nZVI 体系可以有效地去除含吐温-80 的水相中的 TCE, 本研究成果可为污染土壤场地修复工程提供参考。

关键词 污染场地修复; 过碳酸钠; 纳米零价铁; 三氯乙烯; 吐温-80; Fe(II); 协同活化

三氯乙烯(TCE)作为氯代烃的一种, 具有水溶性差、易吸附于土壤以及化学结构稳定等特点, 因此, 其很难从低渗透土壤介质中被去除。长期存在于土壤介质中的 TCE 作为污染源, 会持续污染土壤和地下水, 并严重威胁着人类健康^[1-2]。近年来, 表面活性剂由于对氯代烃污染物具有增溶作用, 故其受到了越来越多的关注。表面活性剂可分为阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。大量研究^[3-6]表明, 阳离子型表面活性剂较容易吸附到土壤颗粒上, 而阴离子型表面活性剂容易与土壤中的阳离子共沉淀, 相比于阳离子型和阴离子型表面活性剂, 非离子型表面活性剂由于其临界胶束浓度低, 具有更好的增溶能力和经济效益。作为非离子

收稿日期: 2020-03-03; 录用日期: 2020-04-21

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1802505); 上海市科技创新行动计划(18DZ1204400); 上海市科技创新行动计划“一带一路”国际合作项目(19230742200)

型表面活性剂，吐温-80(Tween-80)具有非离子型表面活性剂的许多优点，如水溶性好、稳定性高、受电解质和酸碱等外部因素影响较小等。此外，与其他非离子型表面活性剂相比，Tween-80具有成本低、对土壤和地下水中微生物的毒性弱等优点^[7-8]。因此，Tween-80已广泛应用于土壤和地下水中氯代烃污染物的增溶过程中。然而，为了防止二次污染，Tween-80增溶后的TCE溶液需要进一步处理，但含有表面活性剂的TCE会被Tween-80形成的胶束包裹，从而影响TCE的处理效果^[9]。因此，如何高效去除含表面活性剂Tween-80的水相中的TCE是当前亟待解决的一个技术难题。

高级氧化技术(AOPs)因具有高效快速的特性，常被用于处理含有表面活性剂水溶液中的污染物^[10-11]。在高级氧化技术中，常用的氧化剂主要有臭氧^[12]、过氧化氢^[13-14]、过硫酸盐^[15-16]和过碳酸钠^[17-18]等。过碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$, SPC)被称为固体过氧化氢(H_2O_2)，是一种实用价值较高的绿色氧化剂。作为 H_2O_2 的载体，SPC与水混合时可以释放出 H_2O_2 ^[19]。其分解产物通常为水、二氧化碳和碳酸钠，故其具有无毒性及无二次污染的优势。与传统的 H_2O_2 相比，SPC具有价格低廉、操作安全、方便储存运输和适用pH范围广等优点^[20]。与过硫酸盐相比，SPC可以通过引入碳酸根，以保证水环境pH不致过低，进而降低氧化过程酸性条件对水环境中微生物的影响^[21]。基于上述优点，近年来SPC在污染场地修复中受到了越来越多的关注^[22-23]。

与传统Fenton反应^[24]相似，Fe(II)可以活化SPC用于降解各种污染物。然而，该体系反应速度过快，Fe(II)迅速转化为Fe(III)，不能持续降解污染物，制约了其在实际中的应用。纳米零价铁(nZVI)作为一种环境友好型催化材料，与普通铁粉相比，具有更强的还原能力和更好的迁移能力，近年来常用于污染场地修复^[25-26]。但是该过程耗时长、成本高。采用nZVI活化SPC需要降低溶液的pH，因为只有在酸性条件下nZVI表面才被腐蚀且释放出Fe(II)。

迄今为止，将nZVI与Fe(II)协同活化SPC应用于降解有机污染物(含表面活性剂)的研究尚鲜有报道。本研究基于Fe(II)与SPC释放的 H_2O_2 反应产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的过程中，也同时降低溶液pH的特点，通过nZVI自身腐蚀逐步释放Fe(II)，及时地将体系中产生的Fe(III)转化为Fe(II)，以期达到持续强化的协同效果。nZVI协同Fe(II)活化SPC体系既能克服单独的Fe(II)活化SPC时不能持续高效降解TCE的缺点，也能克服单独的nZVI不能活化SPC的不足，具有较高的潜在应用价值。鉴于此，本研究以含Tween-80的水相中TCE为研究对象，SPC/Fe(II)/nZVI为反应体系，主要探究了在Tween-80存在下该反应体系降解TCE的有效性；分别考察了Tween-80浓度、溶液初始pH以及无机阴离子对TCE降解效果的影响；最后考察了该体系中活性氧自由基的类型及其对TCE降解的作用机制。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂：SPC购于Acros Organics上海公司；TCE、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫氰酸铵和硝酸钴购于阿拉丁试剂(上海)有限公司；Tween-80、正己烷、氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO_3)和氯化钠(NaCl)购于上海泰坦科技股份有限公司；硝基苯(NB)、四氯化碳(CT)、异丙醇(IPA)、氯仿(CF)和硫酸(H_2SO_4)购于上海凌峰化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯，直接使用。纳米零价铁(纯度>99%，平均粒径50 nm)购于上海超威纳米科技有限公司。所有实验用水均为超纯水。

实验仪器：Agilent 7890A型气相色谱仪(安捷伦科技有限公司)；LC-20AT型高效液相色谱仪(日本岛津公司)；85-2型恒温磁力搅拌器(上海闵行虹浦仪器厂)；SDC-6型低温恒温槽(宁波新芝生物科技股份有限公司)；DR-6000型紫外分光光度计(哈希水质分析仪器有限公司)；P8-10型

pH测定仪(德国 Sartorius 公司); XW-80A 型涡旋振荡器(上海青浦沪西仪器厂); Classic UV MK2 型超纯水机(英国 ELGA 公司); AL204 型电子分析天平(瑞士 Metter-Toledo 集团); SK2200LH 型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司)。

1.2 实验方法

首先用超纯水配制 TCE 和 Tween-80 混合母液, 之后将母液稀释至所需浓度 ($\text{TCE}=0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Tween-80}=13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 置于带夹层的实验反应器中(有效体积 250 mL, 内径 6 cm, 高度 9 cm), 采用低温恒温槽使反应温度控制在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为确保反应溶液混合均匀, 将反应器置于磁力搅拌器上(转速为 $600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)。实验过程中依次加入所需量的 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、nZVI 和 SPC, 开始反应计时, 在即定时间点取样, 并与正己烷快速混合, 以终止反应, 样品通过气相色谱仪分析。除考察溶液初始 pH 的影响外, 其他实验均不调整溶液 pH。所有实验设 2 个平行样, 结果取平均值。

1.3 分析方法

溶液中 TCE 和 CT 浓度均采用气相色谱仪分析测定。其中 TCE 分析条件: 电子俘获检测器 (ECD), 自动进样器 (Agilent 7693), DB-VRX 色谱柱(长 60 m、内径 $250 \mu\text{m}$ 、膜厚 $1.4 \mu\text{m}$), 进样口和检测器温度分别为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 色谱柱温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气为氮气, 进样量为 $1.0 \mu\text{L}$, 分流比 20:1。在分析 CT 时, 除色谱柱温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 外, 其余条件与 TCE 一致。

溶液中 NB 浓度采用高效液相色谱仪分析测定。分析条件: 紫外可见光检测器 (UV), C_{18} 反相色谱柱 ($250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 流动相由 40% 超纯水和 60% 色谱级甲醇组成, 进样量为 $10 \mu\text{L}$, 检测器温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 流量为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

溶液中 Tween-80 浓度采用紫外分光光度计(波长 623 nm , 显色剂 $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$) 测定^[27]。

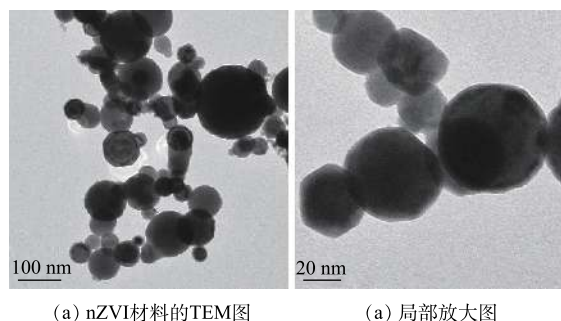
2 结果与讨论

2.1 nZVI 的表征

nZVI 的 TEM 结果如图 1 所示, 单一的 nZVI 颗粒具有典型的核壳结构, 内部为新鲜的纳米零价铁, 外部为氧化物薄膜, 颗粒的平均粒径为 $50\sim 100 \text{ nm}$ 。颗粒与颗粒之间有团聚现象, 呈球形链状排列聚集在一起, 与已有研究报道的典型纳米零价铁的形貌特征^[28]一致。nZVI 的 XRD 特征图谱如图 2 所示。与 JCPDS 粉末衍射标准卡数据 [JCPDS 06-0696] 对比后可以看出, 在 $2\theta=44.6^{\circ}$ 处有很强的 $\alpha\text{-Fe}^0$ 特征衍射峰。为了分析 nZVI 材料的化学元素组成, 本研究对 nZVI 进行了 EDS 分析, 结果如图 3 所示。EDS 分析显示, nZVI 材料中 C、O 和 Fe 元素的质量分数分别为 1.21%、2.48% 和 92.59%, 表明在 nZVI 表面形成了铁氧化物, 这与 nZVI 的 TEM 分析得出的铁的氧化物外壳组成结果相符合。

2.2 nZVI/Fe(II) 协同活化 SPC 降解 TCE(含 Tween-80) 的有效性

图 4 为 TCE 分别在 nZVI、SPC/nZVI、Fe(II)/



(a) nZVI 材料的 TEM 图 (b) 局部放大图

图 1 nZVI 材料的 TEM 图及其局部放大图

Fig. 1 TEM images of nZVI and its partial enlarged image

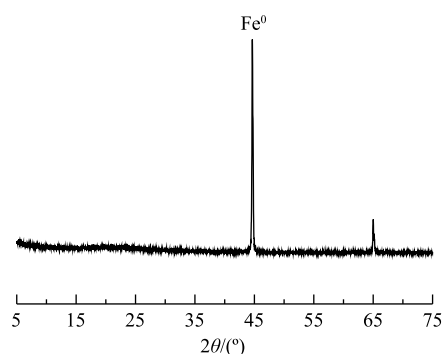


图 2 nZVI 材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD image of nZVI

nZVI、SPC/Fe(II)和SPC/Fe(II)/nZVI等体系中的降解效果。其中，SPC、Fe(II)和TCE初始浓度分别为0.6、0.6和0.15 mmol·L⁻¹，nZVI和Tween-80初始浓度分别为25 mg·L⁻¹和13 mg·L⁻¹。空白组的实验结果表明，当体系中未投加任何药剂时，60 min内，因挥发损失的TCE量小于5%，可以忽略不计。虽然有研究^[29]报道，nZVI可以通过还原作用有效去除TCE，但是通常需要较大的nZVI投加量和较长的反应时间，且在单独投加nZVI时，TCE在60 min内的去除率仅为8.5%，因此，在本研究中少量的nZVI在短时间内无法有效去除TCE。在Fe(II)/nZVI体系中，TCE的去除率也仅有7.7%，这与单独投加nZVI时所得到的结果相似。在SPC/nZVI体系中，TCE的去除率为8.3%，这说明单独的nZVI不能有效活化SPC。这是因为在SPC/nZVI体系中，反应过程中溶液的pH始终维持在10左右，在此条件下，nZVI难以腐蚀释放Fe(II)，进而阻碍了活性氧自由基的产生，且少部分腐蚀产生的Fe(II)也会因为pH升高导致Fe(II)沉淀，从而失去催化活性。而在SPC/Fe(II)体系中，虽然TCE的降解率达到64.5%，但反应过于迅速，在3 min时，反应即终止，不能持续高效降解TCE。ZANG等^[30-31]探究了

SPC/Fe(II)体系对水溶液中以及泥浆系统中TCE的降解效果，结果显示TCE最终去除率均可达到95%以上，然而SPC/Fe(II)体系的反应过于迅速，导致SPC和Fe(II)的利用率降低，不能持续降解污染物。臧学轲^[32]还探究了羟胺促进柠檬酸-Fe(II)活化过碳酸钠降解TCE，发现盐酸羟胺能有效地将Fe(III)还原为Fe(II)，强化降解TCE，然而该体系中加入的药剂种类较多，且加入盐酸羟胺以及柠檬酸会导致地下水中化学需氧量的升高，从而容易导致二次污染和修复成本的增高。而在SPC/Fe(II)/nZVI体系中，3 min时TCE的降解率为73.9%，60 min时TCE基本完全去除(97.3%)，既克服了单独的Fe(II)活化SPC时不能持续高效降解TCE的缺点，也克服了单独的nZVI不能活化SPC的不足，表明Fe(II)与nZVI起到了良好的协同活化SPC的作用，达到了预期的目的。

nZVI和Fe(II)协同活化SPC能够持续高效降解TCE。这主要是因为：在该体系中，Fe(II)先活化SPC释放的H₂O₂，产生羟基自由基(·OH)(如式(1)和式(2)所示)，TCE被快速氧化降解；同时Fe(II)会被快速氧化成Fe(III)，投加的Fe(II)被迅速消耗完，经检测，反应3 min时Fe(II)的量与最初投加的0.6 mmol·L⁻¹的Fe(II)量相比较，Fe(II)量迅速下降为0.03 mmol·L⁻¹。而此后TCE仍继续缓慢降解，一方面这是由于Fe(II)活化SPC降解TCE后溶液的pH降低(pH由5.20降为3.74)，促使nZVI腐蚀释放Fe(II)^[33](如式(3)所示)，在nZVI表面产生活性氧自由基，TCE被进一步缓慢降解；另一方面，nZVI也可以将体系中产生的Fe(III)部分还原为Fe(II)(如式(4)所示)。综上所述，nZVI和Fe(II)可以协同活化SPC降解TCE(含Tween-80)。

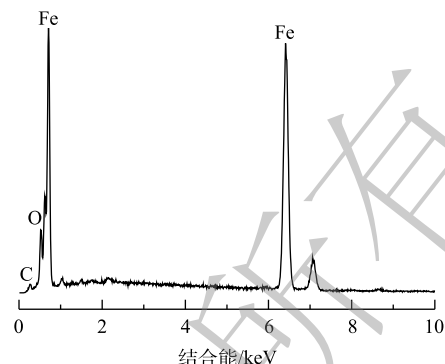


图3 nZVI材料的EDS图

Fig. 3 EDS image of nZVI

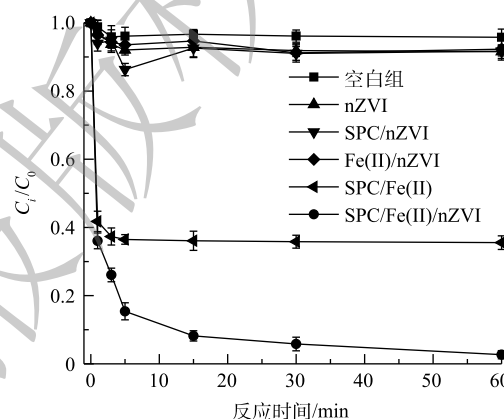
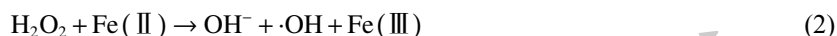
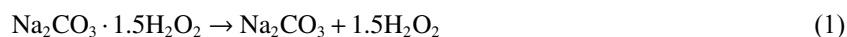


图4 不同反应体系中TCE(含 Tween-80)的降解效果

Fig. 4 TCE degradation performance in different systems (containing Tween-80)



2.3 Tween-80 浓度对 TCE 降解的影响

为了探究 Tween-80 浓度对 TCE 降解效果的影响, 固定 SPC、Fe(II)、nZVI 和 TCE 的初始浓度分别为 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别投加不同浓度的 Tween-80 (0 、 7 、 13 、 130 、 $260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 结果如图 5 所示。在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中, TCE 的降解率分别为 98.6% 、 98.5% 、 97.3% 、 50.2% 和 19.4% 。这表明随着 Tween-80 浓度的增加, TCE 的降解率逐渐降低, Tween-80 的加入会抑制 TCE 的降解, Tween-80 浓度越高, 抑制效果越明显。这是因为当表面活性剂 Tween-80 达到临界胶束浓度 (CMC, $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, Tween-80 分子会形成胶束, 将 TCE 包裹在内, 由于该体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 不具有选择性, $\cdot\text{OH}$ 只有先破坏包覆 TCE 的 Tween-80 胶束后^[34], 才能与 TCE 进行反应。综上所述可知, SPC/Fe(II)/nZVI 体系中过多的 Tween-80 会与 TCE 竞争 $\cdot\text{OH}$, 进而不利于 TCE 的降解。

为了验证 Tween-80 是否会在反应过程中与 TCE 竞争 $\cdot\text{OH}$, 表 1 呈现了初始浓度为 $260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Tween-80 在 SPC/Fe(II)/nZVI 和 SPC/Fe(II)/nZVI/TCE 2 体系中浓度的变化结果。结果表明, 在 60 min 内, 2 个体系中 Tween-80 的浓度分别下降至 $205 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $199 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 下降幅度基本相同, 说明在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中 (无论有无 TCE), Tween-80 均会被部分去除。该结果进一步证实了 Tween-80 可以与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, Tween-80 和 TCE 在反应过程中均会被降解, 因此, Tween-80 的存在会影响 TCE 的去除。

2.4 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中 TCE(含 Tween-80) 的降解机制

目前已经有许多研究证实, 在 Fenton 反应过程中, 起主要作用的是 $\cdot\text{OH}$, 而 $\text{O}_2\cdot^-$ 也参与部分反应^[35]。为了考察在 Tween-80 存在的情况下 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中活性氧自由基的类型, 实验中选择 NB 和 CT 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 的化学探针^[36-37], 研究在不同 Tween-80 浓度 (0 、 13 、 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 下探针化合物的降解情况。在本次实验中, SPC、Fe(II)、nZVI 的投加量分别为 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NB 和 CT 的浓度均为 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 6(a) 可知, 因 NB 挥发产生的损失较小 ($< 5\%$)。当 Tween-80 的浓度从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分别增加到 $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在 60 min 时 NB 的降解率由 42.2% 分别降低至 39.2% 和 19.3% 。这说明在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中产生了 $\cdot\text{OH}$,

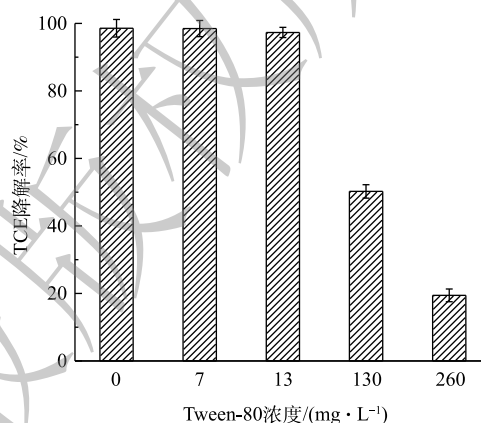


图 5 Tween-80 浓度对 TCE 降解的影响

Fig. 5 Effect of Tween-80 concentration on TCE degradation

表 1 Tween-80(初始浓度 $260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 在有无 TCE 体系中浓度的变化

Table 1 Changes of concentration of Tween-80 (the initial concentration $260 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in systems with or without TCE

反应时间/ min	SPC/Fe(II)/nZVI Tween-80 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SPC/Fe(II)/nZVI/TCE Tween-80 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
0	260	260
3	239	233
15	207	228
30	208	218
60	205	199

但 Tween-80 的存在会消耗部分 $\cdot\text{OH}$, Tween-80 浓度越高, 消耗的 $\cdot\text{OH}$ 越多。由图 6(b) 可知, 因 CT 挥发产生的损失也比较小 ($< 4\%$), 不同 Tween-80 浓度下 CT 的降解率分别为 12.7% ($0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、 11.8% ($13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、 13.1% ($130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 此结果说明在 Tween-80 存在下, 该体系中也产生了 $\text{O}_2\cdot^-$ 。

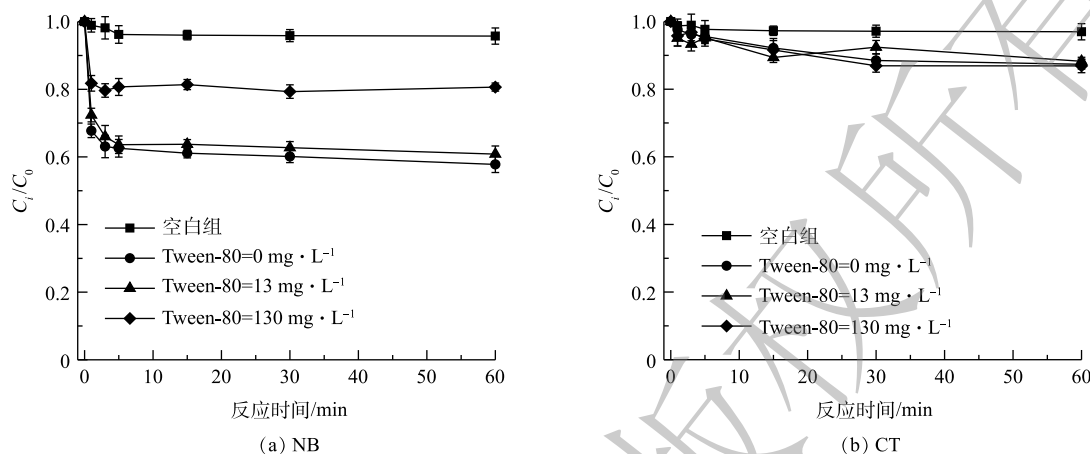
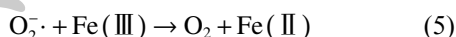


图 6 不同 Tween-80 浓度下探针化合物在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中的降解效果

Fig. 6 Probe compounds degradation performance in different concentrations of Tween-80 under SPC/Fe(II)/nZVI system

化学探针实验已经证实了 SPC/Fe(II)/nZVI 体系 (Tween-80 存在的情况下) 中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 的存在。为了进一步确定该体系中 TCE 降解起主导作用的自由基, 实验选用 IPA 和 CF 分别作为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 的淬灭剂^[38]。在本次实验中, SPC、Fe(II)、nZVI、TCE 和 Tween-80 的投加量分别为 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 淬灭剂 IPA 和 CF 的浓度均为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在设定时间点测定 TCE 的降解率, 结果如图 7 所示。当反应体系中没有淬灭剂时, 在 60 min 时 TCE 的降解率为 97.3% 。加入过量 IPA 后, TCE 降解率仅有 14.4% , 这说明 $\cdot\text{OH}$ 在 TCE 降解过程中起主导作用; 加入过量 CF 后, TCE 的降解率降低到 58.3% , 与 IPA 相比, CF 对 TCE 降解的影响较小, $\text{O}_2\cdot^-$ 主要是将 Fe(III) 还原为 Fe(II)^[39](如式 (5) 所示), 进而产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 间接促进溶液中 TCE 的去除。综上所述可知, 在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系 (Tween-80 存在的情况下) 中, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 对 TCE 的降解均起到一定的作用, 其中起主导作用的是 $\cdot\text{OH}$, 但也不能忽视 $\text{O}_2\cdot^-$ 的作用。



2.5 溶液初始 pH 对 TCE(含 Tween-80) 降解的影响

为探究在 Tween-80 存在下溶液初始 pH 对 SPC/Fe(II)/nZVI 体系降解 TCE 的影响, 实验选用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 H_2SO_4 溶液将溶液初始 pH 调整为 2.0、4.0、5.20(未调整)、6.0 和 8.3。在本次实验中, SPC、Fe(II)、nZVI、TCE、Tween-80 的投加量分别为 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 8 可知, 反应溶液在未调整时的初始 pH 为 5.20, 60 min 时溶液的 pH 为 3.69, TCE 的降解率为 97.3% 。用 H_2SO_4 调整溶液初始 pH 至 2.0 和 4.0 时, 对 TCE 的降解效果

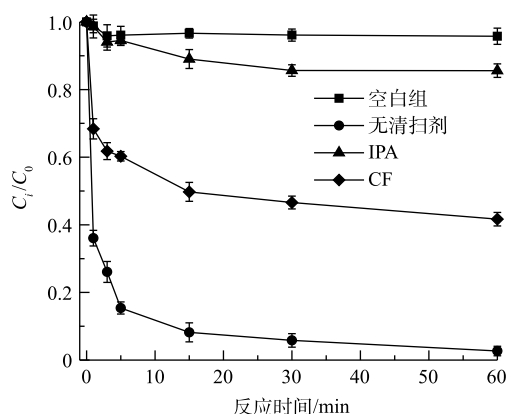


图 7 自由基淬灭剂对 TCE(含 Tween-80) 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of free radical scavengers on TCE degradation (containing Tween-80)

影响比较小,且反应后溶液的最终 pH 分别为 2.12 和 3.65。用 NaOH 调整初始 pH 至 6.0 和 8.3 时,体系中 TCE 的降解率有明显的下降,60 min 时 TCE 的降解率分别为 14.9% 和 4.4%,最终溶液 pH 分别升高至 7.42 和 10.36,以上结果表明弱酸性或碱性条件不利于该体系中 TCE 的去除。由于溶液 pH 对 Fenton 反应的影响很大,通常取最佳 pH 为 3 左右^[40],在此条件下 $\cdot\text{OH}$ 的产生量最高。溶液初始 pH 的提高,会导致 Fe(II) 沉淀,减少了 Fe(II) 的有效浓度,影响体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生。而溶液初始 pH 为 2.0、4.0 和 5.2 时,其相应的终点 pH 分别为 2.12、3.65 和 3.69,这说明在溶液初始 pH 为 2.0~5.2 时,不存在由于反应过程中 pH 升高导致 Fe(II) 沉淀而失去催化活性的情况。但是,在碱性条件下, nZVI 不易转化为 Fe(II), $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力也比较弱^[41],因此, TCE 的降解率明显下降。综上所述,在 Tween-80 存在下,溶液初始 pH 为 2.0~5.2 时, SPC/Fe(II)/nZVI 体系可有效去除 TCE。

2.6 无机阴离子对 TCE(含 Tween-80) 降解的影响

为探究在 Tween-80 存在下无机阴离子对 SPC/Fe(II)/nZVI 体系降解 TCE 的影响,实验选用水中最常见的 Cl^- 和 HCO_3^- 作为阴离子的代表。在本次实验中, SPC、Fe(II)、nZVI、TCE、Tween-80 的投加量分别为 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,投加不同浓度的 NaCl 和 NaHCO_3 (0 、 1 、 10 、 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)。如图 9 所示,当 Cl^- 浓度为 0 、 1 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,该体系中 TCE 在 60 min 内的降解率分别为 97.3%、92.2%、92.7%,这说明低浓度的 Cl^- 对 TCE 的降解影响并不明显。然而当 Cl^- 浓度增至 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TCE 的降解率可降低至 86.5%,这是因为 Cl^- 可以淬灭体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ ^[42],生成比 $\cdot\text{OH}$ 活性低的自由基(如式(6)~式(8)所示),不利于 TCE 的降解;此外,由于 Fe(II) 与 Cl^- 络合降低了活性,因此,减少了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生,降低 TCE 的去除率^[43]。与 Cl^- 相比, HCO_3^- (浓度相同时) 对 TCE 的抑制作用更明显。未加 HCO_3^- 时 TCE 的降解率为 97.3%,增加 HCO_3^- 浓度至 1 、 10 、 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TCE 在 60 min 内的降解率分别降至 17.7%、9.0%、3.8%。这是因为 HCO_3^- 会使溶液的初始 pH 升高(由 5.20 分别升高至 6.33、7.22、8.27),并使反应溶液具有一定的缓冲能力,促进了 Fe(II) 形成沉淀,不利于 nZVI 转化为 Fe(II),影响体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生,最终导致 TCE 降解率的下降;此外, HCO_3^- 可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\text{HCO}_3\cdot$ (如式(9)所示),与 TCE 竞争 $\cdot\text{OH}$,降低了体系对 TCE 的氧化能力^[44]。虽然过碳酸钠在水中分解释放 H_2O_2 时产生的碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成碳酸根自由基 ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) (如式(10)所示),从而影响 TCE 的降解效率,但幸运的是, $\cdot\text{OH}$ 与目标污染物 TCE 的化学反应速率为

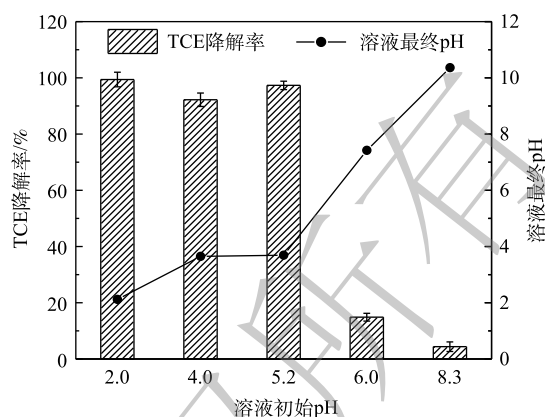


图 8 溶液初始 pH 对 TCE(含 Tween-80) 降解的影响

Fig. 8 Effect of initial solution pH on TCE degradation (containing Tween-80)

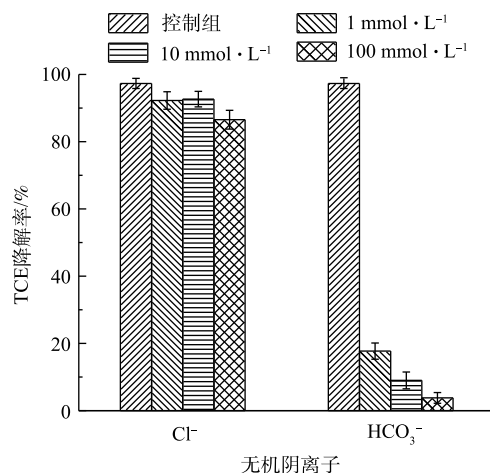


图 9 无机阴离子对 TCE(含 Tween-80) 降解的影响

Fig. 9 Effect of inorganic anions on TCE degradation (containing Tween-80)

$4.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 远高于碳酸根离子 (CO_3^{2-}) 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成碳酸根自由基 ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) 的化学反应速率 ($3.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$)^[45]。因此, 在这个体系中, 过碳酸根分解产生的碳酸根不会影响 TCE 的降解。



3 结论

1) 在 Tween-80 存在下, nZVI 与 Fe(II) 协同活化 SPC 能够持续高效降解 TCE, 在 TCE 和 Tween-80 初始浓度分别为 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, SPC、Fe(II) 和 nZVI 的投加量分别为 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 60 min 内, TCE 的降解率可达 97.3%。

2) 在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系中, Tween-80 的存在会抑制 TCE 的降解, Tween-80 浓度越高, 抑制效果越明显。

3) 在 SPC/Fe(II)/nZVI 体系 (Tween-80 存在的情况下) 中, 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基, 其中起主导作用的是 $\cdot\text{OH}$, 但也不能忽视 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的作用。

4) 在 Tween-80 存在下, 溶液初始 pH 为 2.0~5.2 时, SPC/Fe(II)/nZVI 体系可有效去除 TCE; 溶液中 Cl^- 的存在对 TCE 的抑制效果不明显, 而 HCO_3^- 的抑制效果较为明显。

参考文献

- [1] 张凤君, 王斯佳, 马慧, 等. 三氯乙烯和四氯乙烯在土壤和地下水中的污染及修复技术[J]. *科技导报*, 2012, 30(18): 65-72.
- [2] CLEWELL H J, GENTRY P R, GEARHART J M, et al. Considering pharmacokinetic and mechanistic information in cancer risk assessments for environmental contaminants: Examples with vinyl chloride and trichloroethylene[J]. *Chemosphere*, 1995, 31(1): 2561.
- [3] 李爽, 胡晓钧, 李玉双, 等. 表面活性剂对多环芳烃的淋洗修复[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1899-1905.
- [4] SINGH S K, JOHN S. Surfactant-enhanced remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons[J]. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2013, 11(2): 178.
- [5] 李果, 毛华军, 巩宗强, 等. 几种表面活性剂对柴油及多环芳烃的增溶作用[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(7): 775-780.
- [6] 马浩, 刘元元, 肖文燕, 等. 表面活性剂CMC对石油烃污染土壤的增溶[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(12): 7333-7338.
- [7] 王欢, 王瑶, 肖鹏飞, 等. 非-阴离子表面活性剂对PAHs的增溶作用及无机盐的强化效果研究[J]. *环境科学与管理*, 2014, 39(10): 96-100.
- [8] BAI X X, WANG Y, ZHENG X, et al. Remediation of phenanthrene contaminated soil by coupling soil washing with Tween 80, oxidation using the UV/S₂O₈²⁻ process and recycling of the surfactant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1014-1023.
- [9] MA X H, ZHAO L, LIN Z R, et al. Soil washing in combination with homogeneous Fenton-like oxidation for the removal of 2,4,4'-trichlorodiphenyl from soil contaminated with capacitor oil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(8): 7890-7898.

- [10] HUGUENOT D, MOUSSET E, VAN HULLEBUSCH E D, et al. Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 153: 40-47.
- [11] MOUSSET E, OTURAN N, VAN HULLEBUSCH E D, et al. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process: Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact[J]. *Water Research*, 2014, 48: 306-316.
- [12] SUNDER M, HEMPEL D C. Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor[J]. *Water Research*, 1997, 31(1): 33-40.
- [13] CHE H, BAE S, LEE W. Degradation of trichloroethylene by Fenton reaction in pyrite suspension[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185(2/3): 1355-1361.
- [14] 黄伟英, 刘菲, 鲁安怀, 等. 过氧化氢与过硫酸钠去除有机污染物的进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(9): 88-95.
- [15] 李永涛, 岳东, 熊鑫高原, 等. 零价铁活化过硫酸钠降解含油废水[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(8): 4239-4243.
- [16] 王继鹏, 胡林潮, 杨彦, 等. Fe^{2+} 活化过硫酸钠降解1,2-二氯苯[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(9): 3767-3772.
- [17] MIAO Z W, GU X G, LU S G, et al. Perchloroethylene (PCE) oxidation by percarbonate in Fe^{2+} -catalyzed aqueous solution: PCE performance and its removal mechanism[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1120-1125.
- [18] 崔航, 傅晓日, 顾小钢, 等. 二价铁催化过碳酸钠处理水中乙苯[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1449-1455.
- [19] LA CALLE R G, GIMENO O, RIVAS J, et al. Percarbonate as a hydrogen peroxide carrier in soil remediation processes[J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, 29(10): 951-956.
- [20] ZHANG Y H, XUE C M, GUO C H. Application sodium percarbonate to oxidative degradation trichloroethylene contamination in groundwater[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10: 1668-1673.
- [21] SINDELAR H R, BROWN M T, BOYER T H. Evaluating $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{percarbonate}$, and $\text{UV}/\text{perborate}$ for natural organic matter reduction from alternative water sources[J]. *Chemosphere*, 2014, 105: 112-118.
- [22] FU X R, GU X G, LU S G, et al. Benzene depletion by $\text{Fe}(\text{II})$ -catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267: 25-33.
- [23] TANG P, JIANG W C, LU S G, et al. Enhanced degradation of carbon tetrachloride by sodium percarbonate activated with ferrous ion in the presence of ethyl alcohol[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40(3): 356-364.
- [24] YAP C L, GAN S Y, NG H K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(11): 1414-1430.
- [25] 朱雪强, 韩宝平. 零价铁修复受三氯乙烯污染地下水的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(1): 94-98.
- [26] LEFEVRE E, BOSSA N, WIESNER M R, et al. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 565: 889-901.
- [27] 许卉, 杨昕, 杨倩文, 等. 一种快速高效测定吐温80含量的比色方法及其应用: CN107300555A[P]. 2020-01-07.
- [28] YAN W, HERZING A A, KIELY C J, et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 118(3): 96-104.

- [29] HAN Y, YAN W L. Reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron nanoparticles: Reactivity enhancement through sulfidation treatment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(23): 12992-13001.
- [30] ZANG X K, GU X G, LU S G, et al. Trichloroethylene oxidation performance in sodium percarbonate (SPC)/Fe²⁺ system[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(5): 791-798.
- [31] 臧学轲, 吕树光, 顾小钢, 等. 泥浆系统中Fe²⁺活化过碳酸钠降解三氯乙烯[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 4042-4046.
- [32] 臧学轲. 羟胺促进柠檬酸-Fe²⁺活化过碳酸钠降解三氯乙烯[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(3): 454-462.
- [33] 贾汉忠, 宋存义, 李晖. 纳米零价铁处理地下水污染技术研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(11): 2028-2034.
- [34] CHENG M, ZENG G, HUANG D, et al. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 98-113.
- [35] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [36] SMITH B A, TEEL A L, WATTS R J. Identification of the reactive oxygen species responsible for carbon tetrachloride degradation in modified Fenton's systems[J]. *Environmental Science Technology*, 2004, 38(20): 5465-5469.
- [37] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution[J]. *Journal Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [38] TEEL A L, WATTS R J. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(2): 179-189.
- [39] ZHANG X, GU X G, LU S G, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 284: 253-260.
- [40] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1-84.
- [41] KHAN J A, HE X X, KHAN H M, et al. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ and UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ processes: A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 218: 376-383.
- [42] LIPCZYNSKA E, SPRAH G, HARMS S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(1): 9-20.
- [43] SIEDLECKA E M, WIECKOWSKA A, STEPNOWSKI P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1/2): 497-502.
- [44] GREBEL J E, PIGNATELLO J J, MITCH W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(17): 6822.
- [45] BUXTON G V, ELLIOT A J. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions[J]. *International Journal of Radiation Applications & Instrumentation. Part C. Radiation Physics & Chemistry*, 1986, 27(3): 241-243.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Degradation of trichloroethylene in aqueous solution containing surfactant Tween-80 by nanoscale zero-valent iron and Fe(II) synergistically activating sodium percarbonate

LYU Yanchen¹, LI Ming¹, ZHANG Changsong², LYU Shuguang^{1,*}

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

2. Shanghai Yaxin Construction Engineering Co. Ltd., Shanghai 200436, China

*Corresponding author, E-mail: lvshuguang@ecust.edu.cn

Abstract In the presence of surfactant Tween-80, the system of nanoscale zero-valent iron (nZVI) and Fe(II) synergistically activating sodium percarbonate (SPC) was used to remove trichloroethene (TCE) in aqueous phase of contaminated sites. The effectiveness of TCE degradation by SPC/Fe(II)/nZVI system was demonstrated. The effects of Tween-80 concentration, inorganic anions concentration and initial solution pH on TCE degradation were explored. The generation of the reactive oxygen species (ROSs) was confirmed. The experimental results showed that TCE could be degraded continuously and effectively by the nZVI and Fe(II) synergistically activated SPC system. In the aqueous solution with $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TCE and $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tween-80, 97.3% TCE could be degraded within 60 min by SPC/Fe(II)/nZVI system at the dosages of $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ SPC, $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe(II) and $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nZVI. The presence of Tween-80 could inhibit TCE degradation, and the inhibitive effect increased with the increase of Tween-80 concentration. The presence of Cl^- in solution had no obvious effect on TCE removal, while the presence of HCO_3^- in solution had significant inhibitive effect. TCE removal performed well at the initial solution pH range of 2.0~5.2 in SPC/Fe(II)/nZVI system. The chemical probe tests confirmed that $\cdot\text{OH}$ and $\text{O}_2\cdot^-$ were generated in the system, and radical scavenging tests suggested that the major ROSs responsible for TCE degradation was $\cdot\text{OH}$. The above results strongly confirmed that TCE could be efficiently removed from water phase containing Tween-80 by SPC/Fe(II)/nZVI system, and it provides a theoretical basis for practical application in TCE contaminated site remediation.

Keywords contaminated site remediation; sodium percarbonate; nanoscale zero-valent iron; trichloroethylene; Tween-80; Fe(II); synergistical activation