



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210154 中图分类号 X523 文献标识码 A

王崇, 王鹏, 吕树光, 等. 硫化亚铁活化过一硫酸盐降解含表面活性剂水溶液中三氯乙烯的效果与机制[J]. 环境工程学报, 2023, 17(2): 431-441. [WANG Dong, WANG Peng, LYU Shuguang, et al. Degradation of trichloroethene in water solution containing surfactant by peroxymonosulfate activated by ferrous sulfide[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(2): 431-441.]

硫化亚铁活化过一硫酸盐降解含表面活性剂水溶液中三氯乙烯的效果与机制

王崇¹, 王鹏², 吕树光^{2,✉}, 刘靖杰¹

1. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013; 2. 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

摘要 采用硫化亚铁(FeS)活化过一硫酸盐(PMS)降解含表面活性剂吐温-80(TW-80)水溶液中的三氯乙烯(TCE), 考察了PMS和FeS投加量、TW-80浓度、溶液初始pH、无机阴离子(Cl⁻和HCO₃⁻)对TCE降解的影响, 确定了PMS/FeS体系中的主导自由基及TCE降解机理, 验证了PMS/FeS体系处理实际地下水中含TW-80的TCE效果。结果表明: 增加PMS或FeS投加量有利于TCE的降解, 但当其投加剂量分别超过0.8 mmol·L⁻¹和0.6 g·L⁻¹时, TCE降解反而受到抑制, 且TCE的降解率随TW-80浓度的增加而下降; PMS/FeS体系对pH有较宽的适用范围, 在pH=11时受到抑制, Cl⁻和HCO₃⁻对TCE降解有抑制作用; 通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振实验确定了SO₄⁻·、HO·和O₂⁻·是PMS/FeS体系中的主导自由基; 相比于其他氯代烃, 该体系对四氯乙烯和四氯化碳也有较好的降解效果; 实际地下水的处理结果证实PMS/FeS体系在实际应用中具有潜力和优势。

关键词 三氯乙烯; 表面活性剂; 过一硫酸盐; 硫化亚铁; 地下水修复

作为重要的化工原材料, 三氯乙烯(trichloroethylene)应用于金属脱脂、干洗、化工产品原料以及药品生产加工等过程^[1]。尽管企业严格控制TCE的使用和处置, 但仍存在由于使用管理和废物排放不当或容器泄露等事件引起土壤和地下水的污染。TCE具有粘度低、水溶性差和密度大等特性^[2], 能够轻易地穿透土壤并迁移至地下水中, 在土壤和地下水中长期赋存, 进而对环境 and 人类健康造成持续危害^[3]。

近年来, 表面活性剂增溶-化学氧化联合修复技术被广泛应用于受有机物污染的地下水治理中, 其原理主要是将表面活性剂注入污染区域, 通过表面活性剂的增溶作用, 使有机污染物溶解到水相中, 之后在原位或抽出至地面上通过化学氧化去除污染物^[4]。当表面活性剂在水溶液中的浓度大于其临界胶束浓度(critical micellar concentration)时, 表面活性剂会形成胶束包裹污染物, 发挥其增溶作用^[5]。表面活性剂主要分为阴离子、阳离子和非离子型^[6], 在实际应用中, 非离子表面活性剂吐温-80(Tween-80)使用频率较高, 因此, 本研究选择TW-80作为表面活性剂的代表。目前在污染地下水化学氧化修复技术中常用的氧化剂主要有过一硫酸盐(peroxymonosulfate)、过二硫酸盐(persulfate)和过氧化氢(hydrogen peroxide)等。其中, PMS凭借其不对称结构和高于PDS和H₂O₂过

收稿日期: 2022-10-31; 录用日期: 2022-12-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1803304); 中国石油化工股份有限公司科技开发项目(321093)

第一作者: 王崇(1976—), 男, 博士, wangdong02.bjhy@sinopec.com; ✉通信作者: 吕树光(1965—), 男, 博士, 教授, lvshuguang@ecust.edu.cn

氧化物键能而展现出更强的氧化能力^[7]。在热、紫外、过渡金属或碱等活化方式下, PMS 能够生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\text{HO}\cdot$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$), 进而氧化降解氯代烃和多环芳烃等有机污染物^[8]。铁作为廉价的过渡金属常被用作活化剂^[9], 其中 Fe(II) 能快速活化 PMS, 产生大量的自由基。但随着反应的进行, Fe(II) 不断被消耗并转化为 Fe(III), 且以氢氧化物的形式沉淀析出^[10], 导致反应体系催化性能下降。为了进一步提高体系氧化效率, 需要将 Fe(III) 及时还原为 Fe(II), 促进反应过程中 Fe(II)/Fe(III) 循环。因此, 本研究使用硫化亚铁(ferrous sulfide)作为催化 PMS 的手段, 其中 FeS 不仅能够提供 Fe(II), 而且可以将反应中生成的 Fe(III) 还原为 Fe(II), 反应过程如式(1)~(4)所示^[11]。



目前为止, 关于 FeS 活化 PMS 降解含表面活性剂水溶液中 TCE 的研究尚鲜有报道。本研究选择 PMS 作为氧化剂、FeS 作为活化剂、TCE 作为污染物、TW-80 作为表面活性剂, 研究了 PMS/FeS 体系对含有 TW-80 水溶液中 TCE 的降解效果, 考察了 PMS 和 FeS 投加量、溶液初始 pH 和无机阴离子对 PMS/FeS 体系中 TCE 降解效果的影响, 探究了 PMS/FeS 体系在反应过程中产生的自由基种类以及 TCE 降解的机制, 并在实际地下水中验证 PMS/FeS 体系对 TCE 的降解效果, 以期为该技术在实际工程中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂包括过硫酸氢钾、FeS、TCE、TW-80、异丙醇(IPA)、叔丁醇(TBA)、氯化钠、硝酸钠、磷酸钠、碳酸钠、硫酸、氢氧化钠、5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO)、四氯乙烯(perchloroethylene)、1,1,1-三氯乙烷(trichloroethane)、四氯化碳(tetrachloromethane)、1,2-二氯乙烷(dichloroethane)、三氯甲烷(trichloromethane)和二氯甲烷(dichloromethane), 以上试剂均为分析纯。实际地下水取自上海市松江区地表以下 20 m 的深井。

实验仪器包括气相色谱分析仪(7890A, 安捷伦科技有限公司)、电子顺磁共振仪(EMX-8/2.7C, 德国 Burkert)、离子色谱仪(ICS-1000, 美国 Dionex)、紫外可见分光光度计(DR-6000, 美国 HACH)和 pH 测定仪(AL204, 瑞士 Mettler-Toledo 集团)。

1.2 实验方法

向 250 mL 定制玻璃反应器中加入预先配制好的 $13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TW-80 溶液。将一定体积的超纯水配制的 TCE 储备液加入到反应器中, 加超纯水至 250 mL, 使 TW-80 和 TCE 分别稀释至 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 再依次加入 FeS 和 PMS 后开始计时, 反应过程中使混合液充分搅拌, 在预定时间点取样分析。分别添加不同浓度的氯化钠和碳酸氢钠探究 Cl^- 和 HCO_3^- 对降解的影响。实验中用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸或氢氧化钠调节溶液 pH。每组实验均进行 3 次, 取其平均值。

除探究某物质浓度对实验结果的影响和实际地下水实验外, 其余条件下 PMS、FeS、TW-80 和 TCE 的初始浓度均分别设定为 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

淬灭实验选择叔丁醇(淬灭 $\text{HO}\cdot$)、异丙醇(淬灭 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$)和三氯甲烷(淬灭 $\text{O}_2^{\cdot-}$)作为淬灭剂。测定 TCE 降解过程中氯离子的释放时, 在不同时间点采集 5 mL 样品, 加入 1 mL 甲醇终止反应, 放置 12 h 挥发掉残余的 TCE, 采用离子色谱仪分析氯离子浓度。除实际地下水实验外, 其他

实验均使用超纯水。

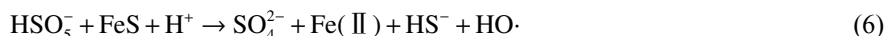
1.3 分析方法

采用正己烷萃取法测定 TCE 浓度。取 0.2 mL 反应样品注入到预先装有 2.8 mL 正己烷的棕色瓶中, 旋涡振荡 5 min 后再静置 5 min, 用滴管吸取上层有机相至进样瓶中密封, 使用气相色谱分析仪分析。溶液中 Fe(II) 和总铁浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定^[12]; PMS 浓度采用碘化钾分光光度法测定^[13]; TW-80 浓度采用硫氰酸钴铵显色-分光光度法测定^[14]; 氯离子和硫酸根离子浓度通过离子色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 不同反应体系对 TCE 的降解效果

图 1 反映了不同反应体系对 TCE 的降解效果。其中 PMS、FeS、Fe(II)、TW-80 和 TCE 的初始浓度分别设定为 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。空白组中由于挥发导致 TCE 在 60 min 内减少了 5.7%。当只加入 PMS 时, TCE 降解率仅为 14.7%, 表明在没有活化剂加入的条件下, PMS 的氧化性能没有得到充分发挥。但当体系中加入 Fe(II) 或 FeS 后, TCE 的降解率由 14.7% 分别显著提升到 44.7% 和 90.0%。这表明 Fe(II) 和 FeS 均能有效活化 PMS, 产生活性自由基可降解 TW-80 和 TCE(式 (5) 和式 (6))。与 Fe(II) 相比, FeS 活化性能更为显著。当加入 Fe(II) 后, Fe(II) 在 5 min 内被快速消耗, 在之后的反应过程中因 Fe(II) 转化为 Fe(III) 并以氢氧化物的形式沉淀析出, 活化 PMS 效果急剧下降, 最终导致 TCE 降解停滞; 反应 60 min 后, PMS/Fe(II) 体系中 Fe(II) 和溶解性总铁浓度分别为 $0.02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.86 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而在 TW-80 共存的 PMS/FeS 体系中, 因 FeS 的还原作用, 体系中 Fe(II) 与 Fe(III) 不断循环, TCE 降解率在 60 min 内提升至 90.0%^[15]。当无 TW-80 存在时, TCE 在 10 min 内降解 99.4%, 表面活性剂的加入略微抑制了 TCE 的降解。由于 TW-80 的增溶作用, TCE 分子被其包裹, 反应中产生的活性自由基在攻击 TCE 分子前需先攻击 TW-80 分子, 因此, 导致 TCE 降解效率有所下降^[16]。



2.2 PMS 和 FeS 投加量对 TCE 降解效果的影响

控制 FeS、TW-80 和 TCE 的初始浓度分别为 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 考察 PMS 投加量对 PMS/FeS 体系降解 TCE 的影响。如图 2 所示, 当不加入 PMS 时, 整个反应过程中 TCE 降解率仅为 5.5%。随着提高 PMS 投加量, TCE 降解率显著升高。当 PMS 浓度为 0.2、0.4 和 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 60 min 时 TCE 降解率分别为 57.8%、82.1% 和 93.1%; 但进一步增加 PMS 浓度至 $1.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TCE 降解率由 93.1% 分别下降至 90.2% 和 81.1%, 表明提高 PMS 浓度并不会一直促进 TCE 的降解。当体系中 PMS 浓度较高时, 产生的活性自由基会与多余的 PMS 发生反应, 生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ (式 (7) 和式 (8)), 而 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的氧化能力 ($E^0 = 1.10 \text{ eV}$) 低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^0 = 2.50 - 3.10 \text{ eV}$) 和 $\text{HO}\cdot$ ($E^0 = 2.76 \text{ eV}$)。此外, 如式 (9) 和式 (10) 所示, PMS 浓度较高时, 体系中产生的高浓度 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 也会

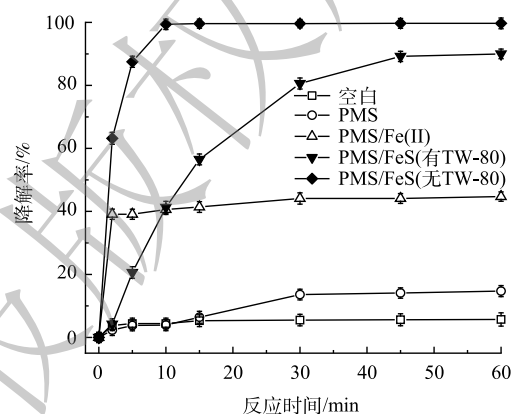
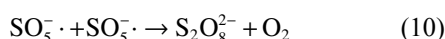
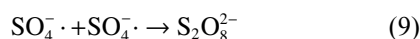
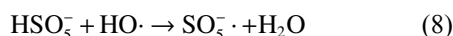
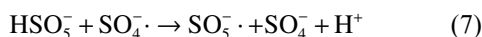


图 1 TCE 在不同体系中的降解效果比较

Fig. 1 Comparison of TCE degradation performance in different systems

发生自我消耗^[17]。此外,由图3可见,在TCE的降解过程中,PMS也随之消耗,在60 min内其分解率高达95%。以上结果表明PMS被充分利用。



在相同实验条件下,考察了FeS投加量对PMS/FeS体系降解TCE的影响。如图4所示,当不加FeS时,TCE仅降解了14.3%。当FeS为0.3 g·L⁻¹和0.6 g·L⁻¹时,TCE降解率由14.3%分别上升至53.4%和91.2%。随着FeS投加量的增加,PMS得到有效活化,TCE降解率也随之提高。值得注意的是,当FeS投加量增加到0.9、1.2和1.5 g·L⁻¹时,TCE降解率分别为92.1%、90.0%和90.1%,与加入0.6 g·L⁻¹的FeS剂量对比,TCE的降解效果改变甚微,表明在FeS剂量为0.6 g·L⁻¹条件下,PMS被充分活化和消耗,继续增加FeS剂量不会有效提高TCE降解率。

溶解性铁浓度在反应过程中的变化情况如图5所示。随着反应的进行,体系中Fe(II)和溶解性总铁含量不断上升,在60 min内从初始点0分别增加至0.35 mmol·L⁻¹和0.90 mmol·L⁻¹,特别是在15 min后Fe(II)浓度增加较大。而Fe(III)浓度的变化不同于两者,Fe(III)含量(溶解性总铁含量减去Fe(II)含量)在0、2、5、10、15、30、45和60 min时刻分别为0、0.24、0.42、0.54、0.65、0.61、0.55和0.55 mmol·L⁻¹。可以看出,Fe(III)含量在前15 min大幅度增加,之后略微减少,最后保持稳定,由此可以间接判断在反应后期部分Fe(III)转变为Fe(II),使其显著优于PMS/Fe(II)体系。同时,反应结束后体系中Fe(II)浓度为0.35 mmol·L⁻¹(19.6 mg L⁻¹),根据《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017),铁离子含量超过IV类水质标准规定的2 mg L⁻¹。为避免造成二次污染,可采用曝气充氧的方法将水中Fe(II)氧化为高价态离子,形成氢氧化铁胶体,再经过滤处理后达到降低地下水中铁离子含量的目的。

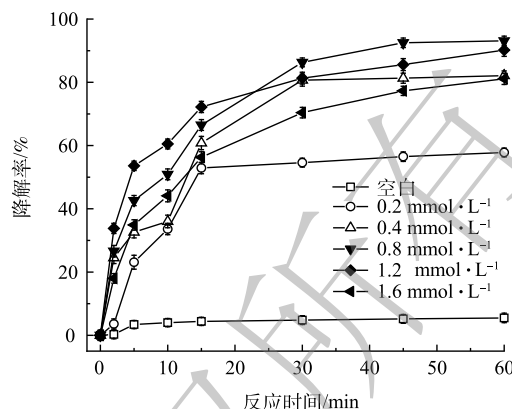


图2 PMS剂量对TCE降解效果的影响

Fig. 2 Effect of PMS dose on TCE degradation

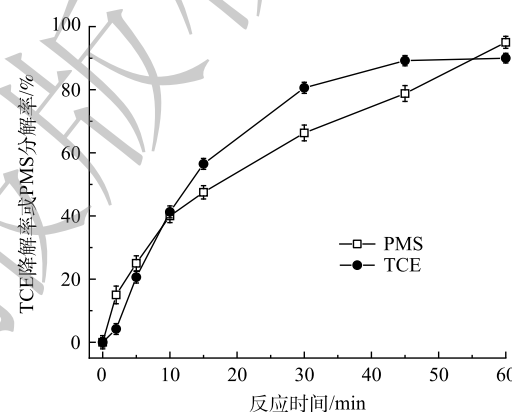


图3 PMS/FeS体系中TCE降解率与PMS分解率

Fig. 3 TCE degradation and PMS decomposition in PMS/FeS system

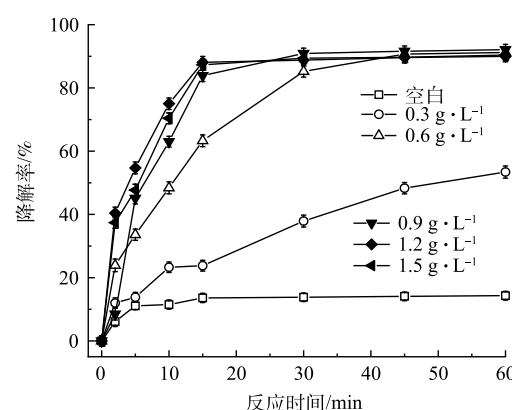


图4 FeS剂量对TCE降解效果的影响

Fig. 4 Effect of FeS dose on TCE degradation

2.3 TW-80 浓度对 TCE 降解效果的影响

TW-80 的临界胶束浓度 (CMC) 为 $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 考虑到在污染场地实际修复中常使用较高浓度的表面活性剂^[18], 故控制 PMS、FeS 和 TCE 的初始浓度分别为 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 设置不同浓度的 TW-80 (0 、 0.013 、 1.3 、 2.6 和 $5.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 以探究其对 TCE 降解效果的影响。如图 6 所示, 当添加 $0.013 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1 CMC) 的 TW-80 时, TCE 的降解率由 99.3% (空白) 下降至 97.3% , TCE 的降解率仅下降了 2% , 由此推断 $0.013 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内的 TW-80 对 TCE 降解的影响可忽略不计。当 TW-80 浓度增加至 1.3 、 2.6 和 $5.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TCE 降解率分别下降至 90.0% 、 74.1% 和 59.7% 。由上述实验结果可知, 当表面活性剂 TW-80 浓度超过 $0.013 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其会在水溶液中形成胶束包裹 TCE 分子, 反应过程中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 需先攻击胶束, 之后再攻击 TCE 分子, 因此, 会消耗一部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$, 进而影响 TCE 的降解^[19]。

为进一步证实 TW-80 会消耗体系中的自由基, 包括 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 实验选择叔丁醇 (TBA) 作为 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂, 异丙醇 (IPA) 作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂, 三氯甲烷 (trichloromethane) 作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂^[20], 设置 PMS、FeS、TW-80 和 TCE 的初始浓度分别为 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在不添加淬灭剂以及分别添加 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBA、 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ IPA 或 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CF 时, 探究 TW-80 在不同条件下的分解情况, 结果如图 7 所示。当不添加淬灭剂时, TW-80 在 60 min 内分解了 51.5% ; 当分别添加 TBA、IPA 和 CF 后, TW-80 分解率从 51.5% 分别降至 44.6% 、 16.2% 和 37.7% 。结果表明, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会直接攻击 TW-80 使其分解, 造成了自由基的消耗, 而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 主要通过链式反应参与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的生成, 促进 TW-80 的分解, 且相比于 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 TW-80 的分解起主要作用。

2.4 水质条件对 TCE 降解效果的影响

1) 溶液初始 pH。溶液初始 pH 对 PMS/FeS 体系降解 TCE 有很大影响, 因此在初始实验条件下, 探究 pH 其对 TCE 降解的影响。反应 60 min 后溶液 pH 变化及 TCE 降解率如表 1 所示。当溶液

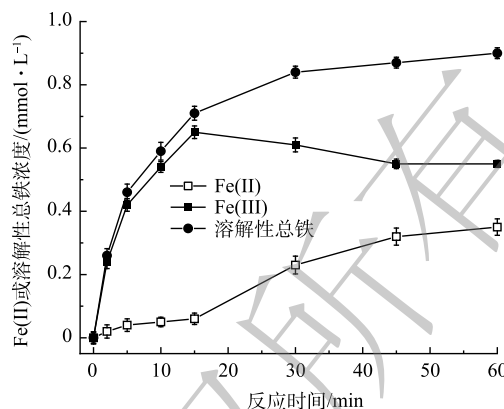


图 5 PMS/FeS 体系中 Fe(II)、Fe(III) 及溶解性总铁浓度变化

Fig. 5 Changes of Fe(II), Fe(III), and total soluble iron concentrations in PMS/FeS system

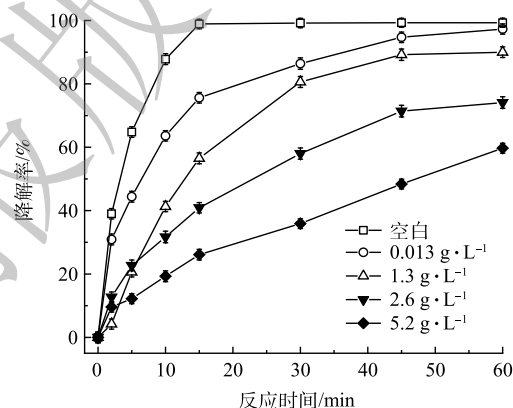


图 6 TW-80 浓度对 TCE 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of TW-80 concentration on TCE degradation

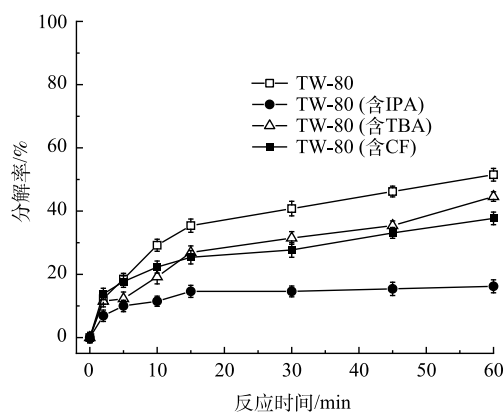


图 7 吐温-80 在不同自由基淬灭条件下的分解

Fig. 7 Decomposition of TW-80 under different radical scavenging conditions

初始 pH 为 3、5、7 和 9 时, 60 min 内 TCE 降解率分别为 91.5%、90.0%、89.5% 和 90.7%, 无明显变化; 当 pH 为 11 时, TCE 降解率有所下降, 为 79.8%。该结果表明, PMS/FeS 体系在降解含 TW-80 的 TCE 时对溶液 pH 有较宽的适用范围, 反应结束后溶液 pH 均在 3 以下, 这与 PMS 在水溶液中呈酸性有关。在酸性条件下, PMS 能够产生更多的自由基, 攻击 TW-80 和 TCE 分子, 有利于 TCE 的降解^[21]。

2) 无机阴离子。在实际地下水存在各种无机阴离子, 其中 Cl^- 和 HCO_3^- 对高级氧化影响较大。通过添加不同浓度的 Cl^- 和 HCO_3^- , 探究其对 TCE 降解效果的影响。如图 8 所示, 与空白相比, 当加入 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 后, TCE 降解率从 90.0% 降至 83.9%, 随着 Cl^- 浓度增加, 对 TCE 降解的抑制作用也越来越强, 在加入 5 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 条件下, TCE 降解率从 90.0% 分别降至 61.3% 和 58.7%。造成这种现象可能有两方面的原因, 首先, 由式 (11) 可知, PMS 会与 Cl^- 发生反应, 生成 Cl_2 并消耗 PMS, 使反应过程中有效参与 TCE 降解的氧化剂减少^[22]; 其次, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 也会与 Cl^- 反应生成 $\text{Cl}\cdot$ 和 ClOH^- (式 (12) 和式 (13)), 造成自由基的消耗^[23]。如图 9 所示, HCO_3^- 对 TCE 降解的抑制作用比 Cl^- 更强。与空白相比, 当加入 1、5 和 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCO_3^- 后, TCE 降解率从 90.0% 分别降至 65.3%、18.2% 和 18.1%。一方面, HCO_3^- 的加入会使溶液 pH 升高, 且 HCO_3^- 具有一定缓冲能力; 另一方面, HCO_3^- 也会淬灭 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 并生成氧化性较弱且选择性较强的 $\text{CO}_3\cdot^-$ 自由基 (式 (14) 和式 (15)), 造成体系中 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的消耗。所以, 当 PMS/FeS 体系内存在高浓度 HCO_3^- 时, TCE 的降解会受到较强的抑制^[24]。

表 1 不同溶液初始 pH 对 TCE 降解率的影响
Table 1 Effect of different initial solution pH on TCE degradation

反应前 pH	反应后 pH	TCE 降解率/%
3.06	2.69	91.5
5.02	2.76	90.0
7.01	2.86	89.5
9.05	2.88	90.7
11.03	2.93	79.8

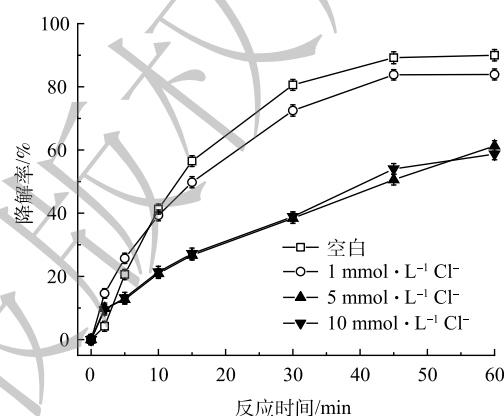


图 8 Cl^- 浓度对 TCE 降解效果的影响

Fig. 8 Effect of Cl^- concentration on TCE degradation

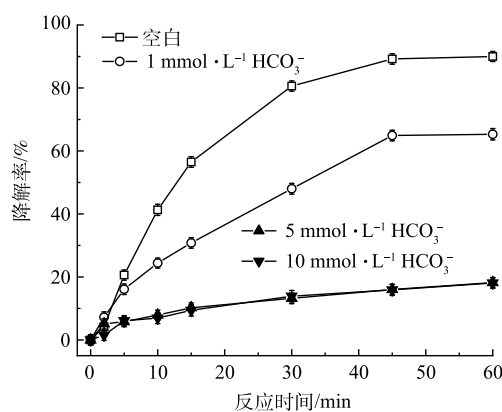
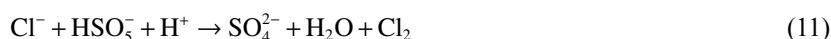


图 9 HCO_3^- 浓度对 TCE 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of HCO_3^- concentration on TCE degradation



2.5 PMS/FeS 体系中 TCE 的降解机制

1) 自由基淬灭实验。为了解 PMS/FeS 体系中产生的主导自由基种类, 开展了自由基淬灭实验。选择叔丁醇 (TBA) 作为 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂, 异丙醇 (IPA) 作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂, 三氯甲烷 (CF) 作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂^[20]。结果如图 10 所示。不加淬灭剂时, 60 min 内 TCE 降解 90.0%, 当加入 10 和 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TBA 后, TCE 降解率分别降至 84.4% 和 69.3%, 表明 $\text{HO}\cdot$ 是 PMS/FeS 体系中降解 TCE 的主导自由基之一; 考虑到 CF 在水中溶解度较低, 因此加入的 CF 最高浓度为 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当加入 10 和 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CF 后, TCE 降解率分别降至 79.3% 和 67.4%, 表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 也是影响 TCE 降解的主导自由基之一; 当加入 10 和 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 IPA 后, TCE 降解率分别降至 31.1% 和 24.7%, 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也是 PMS/FeS 体系中降解 TCE 的主导自由基之一, 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献程度比 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 大。另外, 这一结果也与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 TW-80 分解的作用程度比 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 大相一致。

2) 电子顺磁共振实验。为了进一步验证 PMS/FeS 体系中产生的自由基, 选择 DMPO 作为捕捉剂, 利用电子顺磁共振仪 (EPR) 探究体系中存在的自由基^[25]。反应 15 min 后, 如图 11 所示, 在 EPR 谱图中检测到 DMPO- $\text{HO}\cdot$ 和 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物的特征峰。这证明 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是 PMS/FeS 体系中的主要自由基^[26]。

3) TCE 脱氯及 S 形态的转化。为探究含 TW-80 的 TCE 降解过程中脱氯情况, 利用 IC 进一步测定了 TCE 降解过程中 Cl^- 浓度变化, 结果如图 12 所示。随着 TCE 的降解, Cl^- 释放量逐渐升高, 60 min 后达到 66.6%, 考虑到反应过程中 5.7% 的 TCE 挥发, 因此实际 Cl^- 的释放率为 72.3%。鉴于在此药剂投加量下 TCE 的去除率为 90%, 扣除 5.7% 的 TCE 挥发量后理论 Cl^- 释放量为 84.3%, 可以计算出在 TCE 降解过程中超过 85.8% 的 TCE 被完全脱氯。

在反应过程中 FeS 中的硫元素会转化为 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 浓度 (去除 PMS 自身分解产生的 SO_4^{2-}) 随时间的变化如图 13 所示。在 60 min 内, SO_4^{2-} 由 0 增加至 127.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, FeS 利用率达 78.2%。表明在 PMS/FeS 体系中 FeS 充分发挥其还原作用, 促进了体系中 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环和

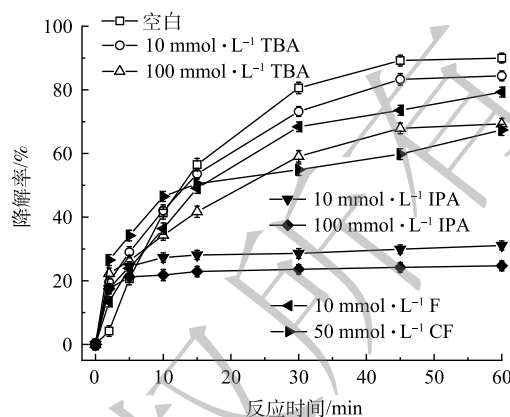


图 10 自由基淬灭剂对 TCE 降解效果的影响
Fig. 10 Effect of radical scavengers on TCE degradation performance

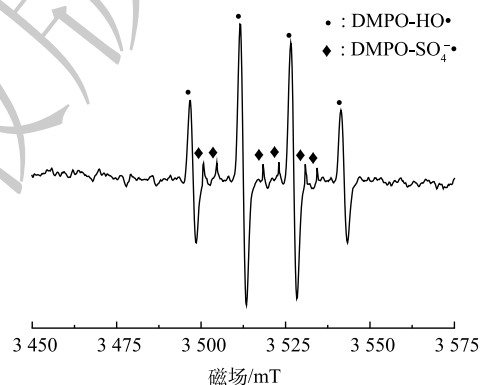


图 11 PMS/FeS 体系中 EPR 谱图

Fig. 11 EPR spectra in PMS/FeS system

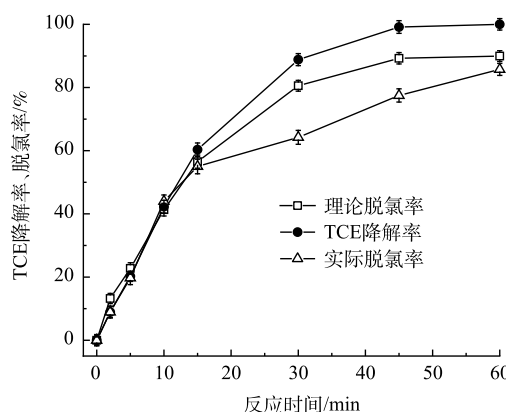


图 12 PMS/FeS 体系中 Cl^- 的释放

Fig. 12 Release of Cl^- in PMS/FeS system

TCE的降解。

2.6 PMS/FeS体系对含TW-80的不同氯代烃降解效果的比较

在实际污染场地中除TCE外,还常有其他氯代烃污染物检出,如四氯乙烯(PCE)、1,1,1-三氯乙烷(TCA)、四氯化碳(CT)、1,2-二氯乙烷(DCA)、三氯甲烷(CF)和二氯甲烷(DCM)等。利用PMS/FeS体系降解含TW-80的多种氯代烃实验,PCE、TCA、CT、DCA、CF和DCM浓度均设置为 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果如图14所示。在60 min内超过63.9%的PCE和94.4%的CT被降解,但TCA、DCA、CF和DCM去除率分别仅为6.3%、3.5%、3.2%和1.7%,表明PCE能够被PMS/FeS体系产生的自由基氧化。对于有机物CT,体系中产生的还原性 O_2^- 自由基有助于CT的降解。此外,根据相关研究报道,表面活性剂在降解过程中会产生醇类等分解产物。 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作为强氧化性自由基,可能会与醇类物质反应生成具有还原性的醇自由基。因此,CT作为高氯代有机物,能够被高效降解的主要原因可能是由于其被相关醇自由基和体系中生成的 O_2^- 还原所致^[27]。遗憾的是,TCA、DCA、CF和DCM降解率均未超过10%,表明PMS/FeS体系中产生的自由基无法促进上述烷烃的去除。

2.7 PMS/FeS体系处理实际地下水含TW-80的TCE效果

为验证PMS/FeS体系在实际地下水(含 $1.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ TW-80)降解TCE的效果,进一步开展了不同投加剂量及预先调节溶液pH实验研究。实际地下水中TOC、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度分别为16.44、134、91.2、0.408、172、59和 $55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,pH为7.49。各种实验条件下反应前后溶液pH变化如表2所示。当不调节溶液pH时,在 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS和 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ FeS投加量下,如图15所示,TCE降解率仅为6.8%;将PMS和FeS剂量增加至2倍和4倍时,TCE的降解率由6.8%分别增加到13.0%和26.7%。在实际地下水中的实验结果与在超纯水中的结果相差较大。其主要原因是实际地下水pH呈弱碱性,且存在高浓度的无机阴离子(Cl^- 和 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$)^[28]。因此,增加药剂量无法达到较好的降解效果,且增加修复药剂成本。为了提高TCE降解率和节省修复成本,使用 H_2SO_4 将溶液初始pH预先调节为3,令人意外的是,在 $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS和 $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ FeS投加

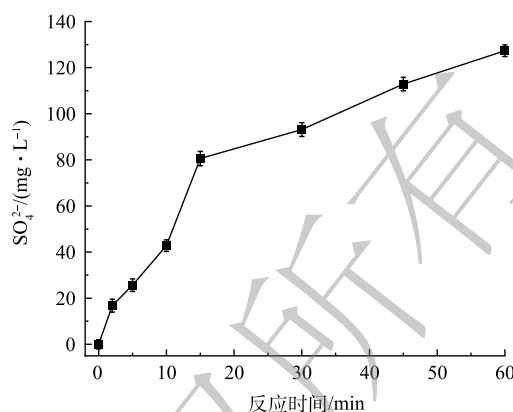


图13 PMS/FeS体系中 SO_4^{2-} 浓度变化

Fig. 13 Variation of SO_4^{2-} concentration in PMS/FeS system

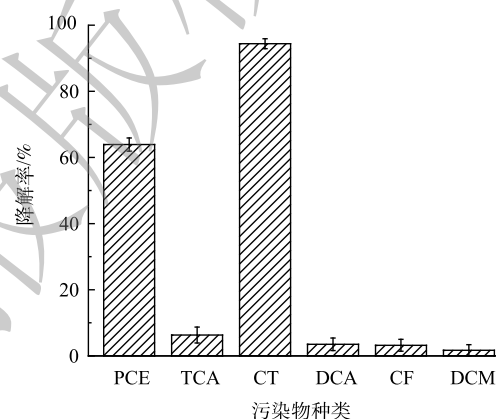


图14 PMS/FeS体系中不同氯代烃的降解效果

Fig. 14 The degradation of different chlorinated hydrocarbons in PMS/FeS system

表2 实际地下水试验中反应前后溶液pH变化
Table 2 Change of pH values before and after reactions in actual groundwater tests

PMS($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	FeS($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	反应前pH	反应后pH
0.8	0.6	7.49(未调节)	6.45
1.6	1.2	7.48(未调节)	5.97
3.2	2.4	7.49(未调节)	3.22
0.8	0.6	3.04(调节后)	2.82
1.6	1.2	3.05(调节后)	2.73
3.2	2.4	3.02(调节后)	2.54

量下，TCE降解率达到63.8%，将PMS和FeS剂量同时增加至2倍和4倍，TCE降解率提高至70.2%和82.8%，相比未调节pH的实验组，TCE降解率显著增加。虽然反应后溶液pH在3以下，但可以采用生石灰等廉价碱性物质调节至中性。显然，对于在实际工程中调节pH的应用，可以考虑通过注射井，在污染区域上游将表面活性剂注入，在表面活性剂的增溶和迁移作用下，通过下游提升井，利用水泵将表面活性剂和被增溶的有机污染物从污染区域下游抽出至地表进行处理，在地表上可预先调节溶液pH，经处理达标后可回灌至地下或通过市政管道纳管排放。

3 结论

1) 相比PMS/Fe(II)体系，PMS/FeS体系对含TW-80的TCE降解效果更好，当药剂投加量PMS为 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、FeS为 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，60 min内TCE降解率为90.0%，FeS的还原作用使反应过程中Fe(III)及时还原成Fe(II)，促进Fe(II)/Fe(III)的循环。

2) TW-80会抑制TCE的降解，且TW-80浓度越高，抑制作用越强，PMS/FeS体系产生的自由基会攻击TW-80，且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对TW-80分解起主要作用；在超纯水实验中PMS/FeS体系适应的pH范围较宽，当pH在3~9时，TCE的降解效果均较好，当pH=11时，TCE降解受到抑制； HCO_3^- 和 Cl^- 均会影响TCE的降解，其中 HCO_3^- 对TCE降解的抑制作用更强。

3) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 HO^{\cdot} 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是PMS/FeS体系降解TCE的主导自由基，其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对降解的贡献最大。

4) PMS/FeS体系对PCE和CT同样具有较好的降解效果，但对其他氯代烷烃的降解效果不佳。

5) 与超纯水相比，PMS/FeS处理实际地下水中的TCE效果不佳；预先调节溶液pH=3后，TCE降解率显著提高，表明PMS/FeS体系在修复实际地下水工程中具有较好的应用潜力。

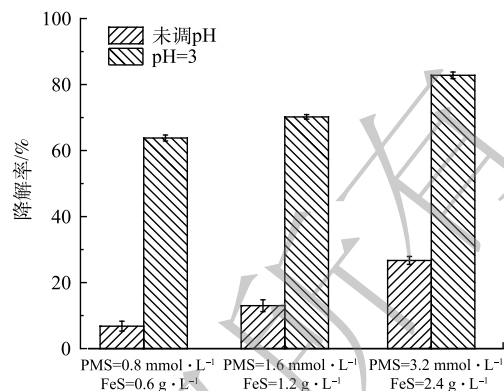


图15 PMS/FeS体系对实际地下水中TCE的降解效果

Fig. 15 TCE degradation using actual groundwater by PMS/FeS system

参考文献

- [1] CHOI K, LEE W. Reductive dichlorination of carbon tetrachloride in acidic soil manipulated with iron(II) and bisulfide ion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172: 623-630.
- [2] ALONSO-DE-LINAJE V, MANGAYAYAM M C, TOBLER D J, et al. Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydratocalcites: Towards their applications as remediation nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124369.
- [3] WU X L, GU X G, LU S G, et al. Accelerated degradation of tetrachloroethylene by Fe(II) activated persulfate process with hydroxylamine for enhancing Fe(II) regeneration[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 91: 1280-1289.
- [4] MAO X, JIANG R, XIAO W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 419-435.
- [5] WEST C C, HARWELL J H. Surfactants and subsurface remediation[J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26: 2324-2330.
- [6] 李思明, 刘汉桥, 魏国侠. 表面活性剂应用于浮选中的研究进展[J]. *天津城建大学学报*, 2022, 28(3): 192-197.
- [7] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2009, 85: 171-179.
- [8] ANTONIOU M G, DELACRUZ A A, DIONYSIOU D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e(-) transfer mechanisms[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 96: 290-298.
- [9] 王克全. 零价铁活化过硫酸盐降解水中萘普生的研究[J]. *四川环境*, 2022, 41(1): 1-7.
- [10] STANISTAW W, HOLGER V L, KLAUDIUSZ G, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 44-62.
- [11] WEI D W, OSSEO-ASARE K. Particulate pyrite formation by the Fe³⁺ HS⁻ reaction in aqueous solutions: effects of solution composition[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 118: 51-61.
- [12] HARVEY A E, SMART J A, AMIS E S. Simultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1, 10-phenanthroline[J]. *Analytical Chemistry*, 1955, 27(1): 26-29.
- [13] LIANG C J, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [14] LIN J T, CORNELL D G, MICICH T J. Cobalthiocyanate colorimetric analysis for homologous polyoxyethylated alkyl amides[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1986, 63(12): 1575-1579.
- [15] OH S Y, KANG S G, KIM D W, et al. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 127: 641-646.
- [16] FOUNTAIN J C, STARR R C, MIDDLETON T, et al. A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation[J]. *Groundwater*, 1996, 34(5): 910-916.
- [17] TIAN X K, TIAN C, NIE Y L, et al. Controlled synthesis of dandelion-like NiCo₂O₄ microspheres and their catalytic performance for peroxymonosulfate activation in humic acid degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 144-151.
- [18] BESHA A T, BEKELE D N, NAIDU R, et al. Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, 9: 303-322.
- [19] MATURI K, REDDY K R, CAMESELLE C. Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of mixed contamination in low permeability soil[J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44: 2385-2409.
- [20] JIANG W L, SPURGEON S R, ZHU Z H, et al. Chemical imaging and diffusion of hydrogen and lithium in lithium aluminate[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 1-10.
- [21] ZHOU Y, WANG X L, ZHU C Y, et al. New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by sulfur-containing minerals: Role of sulfur conversion in sulfate radical generation[J]. *Water Research*, 2018, 142: 208-216.
- [22] AO X, LIU W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 629-637.
- [23] WANG Z, AL L, HUANG Y, et al. Degradation of azo dye with activated peroxys: When zero-valent iron meets chloride[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7: 30941-30948.
- [24] WU X L, GU X G, LU S G, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion-ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 585-592.
- [25] LIANG C J, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [26] MADDEN K P, TANIGUCHI H. The role of DMPO-hydrated electron spin adduct in DMPO-OH spin trapping[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2001, 30(12): 1374-1380.

- [27] LIU L, LI Y N, LI W, et al. The efficient degradation of sulfisoxazole by singlet oxygen (1O_2) derived from activated peroxymonosulfate (PMS) with $Co_3O_4-SnO_2/RSBC$ [J]. *Environmental Research*, 2020, 187: 109665.
- [28] 刘敏, 崔然, 褚秀玲. 地下水水质分析及污染治理[J]. *能源与节能*, 2022, 5: 153-155.

(责任编辑: 曲娜)

Degradation of trichloroethene in water solution containing surfactant by peroxymonosulfate activated by ferrous sulfide

WANG Dong¹, WANG Peng², LYU Shuguang^{2*}, LIU Jingjie¹

1. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237

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

Abstract Ferrous sulfide (FeS) was used to activate peroxymonosulfate (PMS) for trichloroethylene (TCE) degradation in solution containing Tween-80 (TW-80). The effects of PMS and FeS doses, the initial solution pH, inorganic anions (Cl^- and HCO_3^-) on TCE degradation were investigated. The main reactive radicals generated in PMS/FeS system were determined and TCE degradation mechanisms were revealed. The degradation performance of TCE in actual groundwater containing TW-80 was verified by PMS/FeS process. The experimental results showed that the increase of PMS or FeS dosage was favorable to TCE removal, while TCE degradation was inhibited at PMS dose over $0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ or FeS dose over $0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. In addition, TCE degradation rate decreased with the increase of TW-80 concentration. PMS/FeS system performed well in a wide pH range, but its effect was seriously inhibited at $pH = 11$. Both Cl^- and HCO_3^- had inhibitive effects on TCE removal. $SO_4^{\cdot-}$, $HO\cdot$ and $O_2^{\cdot-}$ were identified as the main reactive radicals in PMS/FeS system by radical scavenging tests and electron paramagnetic resonance detection. Compared with other chlorinated hydrocarbons, PMS/FeS had a better performance on perchloroethylene and carbon tetrachloride degradation. Finally, the test results using actual groundwater demonstrated that PMS/FeS system had a great application potential in actual groundwater remediation.

Keywords trichloroethylene; surfactants; peroxymonosulfate; ferrous sulfide; groundwater remediation