



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202008092

中图分类号 X523

文献标识码 A

徐新, 唐华晨, 徐向阳, 等. 3 种高级氧化体系处理氯苯及其稳定中间体[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 911-920.
XU Xin, TANG Huachen, XU Xiangyang, et al. Treatment of chlorobenzene and its stable intermediate by three advanced oxidation systems[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 911-920.

3 种高级氧化体系处理氯苯及其稳定中间体

徐新, 唐华晨, 徐向阳*, 李超, 王殿二

光大环境修复(江苏)有限公司, 南京 211100

第一作者: 徐新(1968—), 男, 工程硕士, 高级工程师。研究方向: 污染场地治理与修复。E-mail: xuxin@ebchinaintl.com.cn

*通信作者: 徐向阳(1992—), 男, 硕士, 助理工程师。研究方向: 污染场地治理与修复。E-mail: xuxiang@ebchinaintl.com.cn

摘要 在运用芬顿($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)、亚铁离子活化过硫酸钠(Fe^{2+}/PS)和碱活化过硫酸钠(NaOH/PS)3种氧化体系处理典型污染物氯苯(CB)时,发现了3种氧化体系在氧化CB过程中对氯苯酚中间体(4-CP)产生量存在较大差异。探究了氧化剂用量对3种氧化体系降解CB及中间体4-CP的影响,通过总有机碳和游离氯离子浓度变化表征了CB的矿化情况。结果表明,当 H_2O_2 、PS浓度分别小于 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 氧化体系中在降解CB时产生了大量稳定的4-CP中间体,而当 H_2O_2 、PS过量时,4-CP可被继续氧化分解。与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 不同,NaOH/PS体系始终不产生4-CP中间体。与 Fe^{2+}/PS 体系氧化过程不同,NaOH/PS、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在氧化CB过程中会发生脱氯反应。此外,实际污染场地地下水验证实验结果表明,在修复过程中,宜采用NaOH/PS来去除CB污染物,且以分批次添加PS,逐级氧化CB的方式,从而实现高效的CB污染物降解效率,同时避免有害中间体4-CP的产生。

关键词 污染场地地下水;高级氧化;氯苯;对氯苯酚

氯苯(CB)是一种重要的化工原料,常通过工业泄露以及废物、废气的不合理排放等途径进入土壤和地下水环境中。由于CB难以被生物降解并具有致癌、致畸、致突变效应^[1],因此,CB成为多数污染场地地下水修复的主要目标污染物^[2-4]。

高级氧化技术被广泛应用于污染场地地下水修复^[5]。高级氧化技术主要有芬顿(Fenton)法、过硫酸盐氧化法等^[6]。芬顿(Fenton)法、过硫酸盐氧化法主要通过产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)或硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4$)去除CB。然而两者在修复污染场地地下水中CB的污染时,会存在CB氧化不彻底而产生有害稳定中间体的问题,从而造成二次污染^[7]。

目前,国内外有许多关于CB高效降解和其在氧化过程中有毒中间体种类的研究。JIANG等^[8]通过改性的 Fe^{2+}/PS 体系降解CB,发现在氧化CB的过程中生成了2-氯苯酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等中间体,他们认为是 $\cdot\text{OH}$ 攻击苯环,通过亲电加成反应生成的。OUYANG等^[9]以氧还原产生的 H_2O_2 降解废水中CB,发现 $\cdot\text{OH}$ 通过亲电子取代、加成反应以及键断裂等一系列作用,将CB氧化成草酸、醇、乙酸以及其他小分子有机酸。ZHANG等^[10]证明了 Fe^{2+} 活化过碳酸钠($2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$),

与水混合会释放 H_2O_2) 可有效去除 CB, 且在氧化过程中产生 2-氯苯酚、乙酸酐、乙醛酸丁酯等中间体。由上述研究可发现在运用不同高级氧化体系降解 CB 时, 氧化体系中均生成了氯代酚类中间体, 但并未对 CB 氧化过程中氯代酚类中间体进行定量研究。氯代酚类化合物对水生生物具有毒性, 在环境中能够稳定存在, 且较 CB 毒性更高^[11-13], 对环境危害更大^[14-17]。《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》(HJ 25.6-2019) 中明确指出修复后的地下水检测指标应关注二次污染物。在实际 CB 污染场地地下水的修复时, 即使 CB 已达到污染场地地下水的修复目标值, 仍需对氯代酚类中间体浓度进行监测, 防止氯代酚类中间体引发地下水的二次污染。因此, 运用高级氧化技术进行 CB 污染物降解时, 研究其氧化过程中稳定氯代酚类中间体的产生量对于污染场地地下水的修复效果评估具有重要意义。

基于此, 本研究选用地下水修复项目中常用的芬顿 (Fe^{2+}/H_2O_2)、亚铁离子活化过硫酸钠 (Fe^{2+}/PS) 和碱活化过硫酸钠 (NaOH/PS) 3 种高级氧化体系降解 CB。在氧化过程中, 发现了毒性强的稳定中间体对氯苯酚 (4-CP) 的产生, 并使用 GC-MS 对其进行了定量分析, 进而探究了 3 种氧化体系中氧化剂的用量对降解 CB 和去除 4-CP 的影响。此外, 通过自由基捕获实验、氯离子 (Cl^-) 浓度的变化、总有机碳 (TOC) 来分析 3 种氧化体系降解 CB 的机制, 并对实际污染地下水修复工法的优化进行了验证实验。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱仪 (GC-MS, 8860-5977B, 美国 Agilent); 总有机碳分析仪 (TOC, Multi C/3100, 德国 Analytik Jena); 离子色谱仪 (ICS-600, 美国 DIONEX); pH 计 (PHS-3C, 上海雷磁仪器有限公司)。

氯苯 (C_6H_5Cl)、对氯苯酚 (C_6H_4ClOH)、七水合硫酸亚铁 ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$)、过硫酸钠 ($Na_2S_2O_8$)、双氧水 (H_2O_2)、氢氧化钠 (NaOH)、硫酸 (H_2SO_4)、甲醇 (CH_3OH , MeOH)、叔丁醇 (C_4H_9OH , TBA) 和硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$) 购买自国药集团化学试剂有限公司。药品均为分析纯, 实验用水为超纯水。实验所用的 CB 溶液浓度为 $154.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。污染场地地下水样品取自常州市某污染场地, CB 为 $154.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 5.54、COD 为 $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2 降解实验

1) Fe^{2+}/H_2O_2 、 Fe^{2+}/PS 、NaOH/PS 降解 CB 实验。向 1 000 mL CB 溶液中加入定量的活化剂 ($Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 、NaOH) 和氧化剂 (H_2O_2 、PS), 在每个反应时间节点取样后立即加入 $Na_2S_2O_3$ 终止反应, 置于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱储存待测, 降解实验设计见表 1。

表 1 3 种体系降解实验设计

Table 1 Degradation experimental design of three systems

反应体系	活化剂与氧化剂摩尔比	氧化剂与CB摩尔比	取样时间
Fe^{2+}/H_2O_2	0.15	0.2、0.4、0.8、1.0、2.0	0、20、40、60、120、180、240、300、360、420 min
Fe^{2+}/PS	0.25	0.2、0.4、0.8、5.0、10	0、1、2、3、4、5、6、7 d
NaOH/PS	3.00	0.5、1.0、2.5、5.0、10、20	0、1、2、4、6、8、10、12、14 d

2) 自由基捕获实验。分别使用 TBA、MeOH 作为自由基捕获剂进行实验, 向反应溶液中添加一定量的 TBA 和 MeOH 来研究 3 种氧化体系中可能存在的自由基及其主要作用, 其中溶液中 TBA、MeOH 与氧化剂的摩尔比均为 1 000。

3) 污染场地地下水降解实验。以 A、B 2 种方式向盛有 1 000 mL 污染场地地下水的棕色螺纹口瓶中添加 NaOH 和 PS, 其中 NaOH 与 PS 摩尔比为 3, PS 与 CB 的摩尔比为 5、10、20、50、100。

A 方式为将全部的氧化药剂一次性添加至反应溶液中, B 方式为分批次在 8 h 内将氧化药剂添加至反应溶液中, 在反应 0、1、2、4、6、8、10、12、14 d 后取样并立即加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 终止反应, 置于 4 °C 冰箱储存待测。

以上所有实验每组设 3 个平行样, 取平均值。

1.3 检测方法及 CB 去除率、矿化率和氯离子产率计算

CB 和 CB 中间体产物浓度使用配备有 DB-5 型色谱柱的 Agilent 8860-5977B 型 GC-MS 进行分析。仪器设置条件: 进样口温度为 220 °C, 进样方式为分流进样(分流比 10:1), 程序升温为 35 °C 恒温 2 min, 然后以 15 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 150 °C, 并恒温 5 min, 再以 3 °C·min⁻¹ 升温至 290 °C, 在 290 °C 下保持 2 min; 载气为氦气, 流量 1.0 mL·min⁻¹。质谱设置条件为: 离子源温度为 230 °C、离子化能力为 70 eV、接口温度为 280 °C、质量扫描范围为 35~450 amu。

采用液液萃取法^[18]对反应液中的 CB 及 CB 中间体产物进行萃取。用量筒移取 20 mL 反应溶液, 加入少量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 用 1:20 的稀 H_2SO_4 调节溶液呈酸性, 后加入 20 mL CH_2Cl_2 , 300 r·min⁻¹ 水平恒温振荡 30 min 进行萃取。萃取完成后, 其萃取液经有机滤膜过滤后上机检测。

配制 CB 与 4-CP 浓度分别为 0~180.0 mg·L⁻¹ 和 0~100.0 mg·L⁻¹ 的混标标准溶液, 使用 GCMS 检测分析, 以响应值为纵坐标, CB、4-CP 浓度为横坐标分别绘制标准曲线。CB 在 0~180.0 mg·L⁻¹ 内线性关系良好, 回归方程为 $y=11\ 512.774\ 2x$, $R^2=0.999$; 4-CP 在 0~100.0 mg·L⁻¹ 内线性关系良好, 回归方程为 $y=7\ 991.708\ 1x$, $R^2=0.993$ 。

采用德国耶拿 Multi N/C 3100 总有机碳分析仪对反应液进行分析, 以此来表征 CB 降解过程中的矿化效果。具体分析参考《水质总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501-2009)。

通过 ICS 型离子色谱仪(戴安中国有限公司)对反应液中的氯离子含量^[19]进行测定。

1.4 CB 降解率、矿化率和氯离子产率的计算

CB 的降解率按式 (1) 计算, CB 的矿化率按式 (2) 计算, CB 的氯离子产率按式 (3) 计算。

$$\eta_{\text{CB}} = \frac{C_{\text{B}t}}{C_{\text{B}0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η_{CB} 为 CB 的降解率; $C_{\text{B}t}$ 为反应 t 时间后 CB 浓度, mg·L⁻¹; $C_{\text{B}0}$ 为反应初始时的 CB 浓度, mg·L⁻¹。

$$\eta_{\text{TOC}} = \frac{C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_{TOC} 为 CB 的矿化率; C_t 为反应 t 时间后 TOC 的浓度, mg·L⁻¹; C_0 为 CB 初始时的 TOC 浓度, mg·L⁻¹。

$$\eta_{\text{Cl}^-} = \frac{C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η_{Cl^-} 为 Cl⁻ 的产率; C_t 为反应 t 时间后 Cl⁻ 浓度, mg·L⁻¹; C_0 为 1 000 mL 浓度为 154.86 mg·L⁻¹ CB 溶液中 CB 中 Cl 元素完全电离时的 Cl⁻ 浓度, mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 氯苯氧化的中间产物确认

使用 GC-MS 对 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 和 NaOH/PS 3 种氧化体系降解 CB 前后中间体产物进行定性分析, 结果如图 1 所示。对比 CB 降解前后 GC-MS 谱图(图 1(a)~图 1(c))可知, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 Fe^{2+}/PS 体系在氧化 CB 的过程中主要生成 4-CP、2-CP 等中间体, 且 4-CP 含量最高, 故以 4-CP 作为代表性中间体开展研究。 NaOH/PS 体系在氧化 CB 的过程中不产生氯代酚类中间体, 这可能是 NaOH/PS 体系为强碱性, 氯代酚类中间体在碱性条件下会形成酚钠盐, 可进一步被迅速氧化。

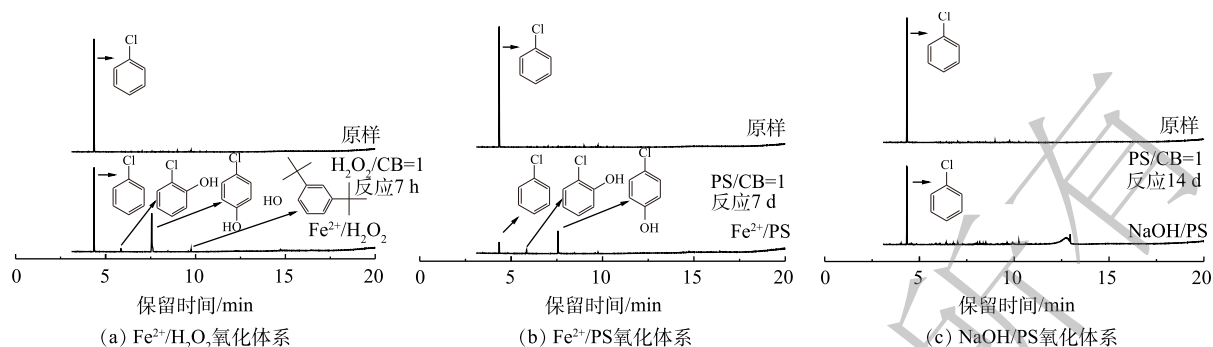


图1 3种氧化体系降解CB前后中间产物的GC-MS谱图

Fig. 1 GC-MS spectra of intermediates before and after CB degradation by three oxidation systems

2.2 不同体系氧化降解CB

1) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 、 NaOH/PS 体系氧化降解CB。 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 、 NaOH/PS 中不同氧化剂用量对CB的降解效果如图2所示。在 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系中，随着 H_2O_2 与CB摩尔比的增大，CB浓度明显降低， η_{CB} 逐渐增大(图2(a))。当 H_2O_2 与CB的摩尔比为0.2和0.4时， η_{CB} 分别为31%和79%，CB未能被完全降解，这表明较少量的 H_2O_2 不能完全氧化CB；当 H_2O_2 与CB摩尔比继续增大至1.0时，在反应420 min后， $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对CB的降解率高达98%。与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类似，在 Fe^{2+}/PS 体系中，随着PS与CB摩尔比的增大，CB的浓度降低较为明显(图2(b))。当PS与CB的摩尔比为0.2、0.4、0.8、1.0时， η_{CB} 分别为50%、64%、80%、86%，CB未能被完全降解，这表明PS用量偏少，CB未能完全氧化分解；当PS与CB摩尔比继续增大至5.0、10.0时，CB被完全降解。

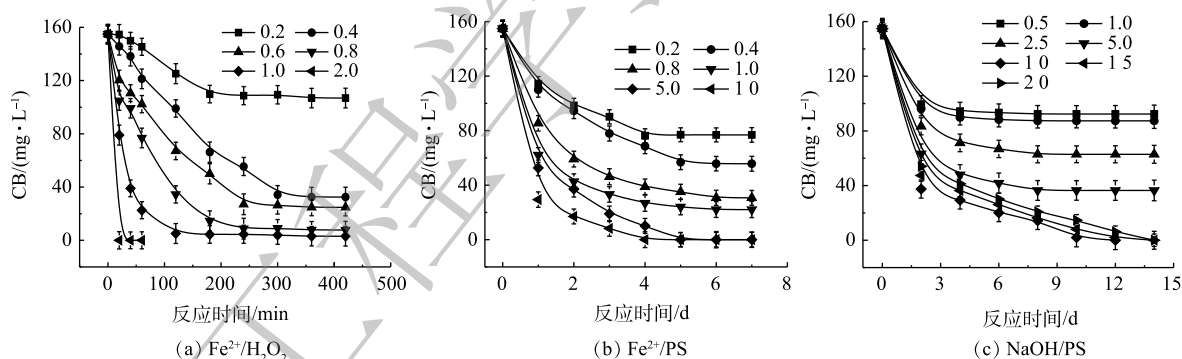
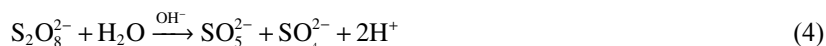


图2 在3种氧化体系中氧化剂与CB不同摩尔比下CB的降解效果

Fig. 2 Degradation effect of CB by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 、 NaOH/PS systems at different molar ratios of oxidant to CB

由图2(c)可知，当PS与CB的摩尔比为10.0时， NaOH/PS 对CB的降解效果最佳， η_{CB} 达到100%；但当PS与CB的摩尔比为20时，CB的降解效果反而变差。这可能是由于氧化剂浓度过高，自由基的自淬灭作用^[20-21]显著(式(4)~式(7))。

由上述结果可知，相较于 Fe^{2+}/PS 、 NaOH/PS ， $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对CB的降解效率最高，且氧化剂使用量最少。因此，在实验室的小试实验中， $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 是去除污染场地地下水中CB的最佳氧化体系。



2) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 、 NaOH/PS 体系中 4-CP 中间体的产量变化。在氧化 CB 的过程中, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 、 NaOH/PS 3 种体系中的 4-CP 中间体浓度变化如图 3 所示。在 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化体系中: 当 H_2O_2 与 CB 的摩尔比为 0.2 和 0.4 时, 生成了浓度分别为 $1.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-CP 中间体 (图 3(a)); 当 H_2O_2 与 CB 的摩尔比进一步增大时, 4-CP 中间体产物在反应 60 min 时达到最高浓度, 但随着反应时间的增加, 其浓度逐渐减少到较低的水平; 当 H_2O_2 与 CB 摩尔比继续增大至 1.0 时, 此时 4-CP 中间体浓度较低, 为 $4.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 而当 H_2O_2 与 CB 摩尔比为 2.0 时, 未检出 4-CP 中间体产物。与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 不同, 在 Fe^{2+}/PS 中, 当 PS 与 CB 的摩尔比分别为 0.2、0.4、0.8、1.0 时, 生成了浓度分别为 70.09、76.63、65.03、56.04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-CP 中间体 (图 3(b)), 且随反应时间的增加, 其仍保持较高的浓度; 当 PS 与 CB 摩尔比继续增大至 5、10 时, 4-CP 浓度在反应 2 d 后达到峰值, 且随着反应时间增加逐渐减小, 直至完全降解, 这与 SAI 等^[12]的研究结果一致。与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 体系不同, NaOH/PS 体系在氧化 CB 过程中不产生 4-CP 中间体 (图 1(c))。因此, 在实际污染场地地下水修复时, 针对局部区域存在氧化剂不过量的问题, 宜采用 NaOH/PS 的氧化体系降解 CB, 可避免高毒性中间体 4-CP 的产生, 从而有利于次生污染的防治。

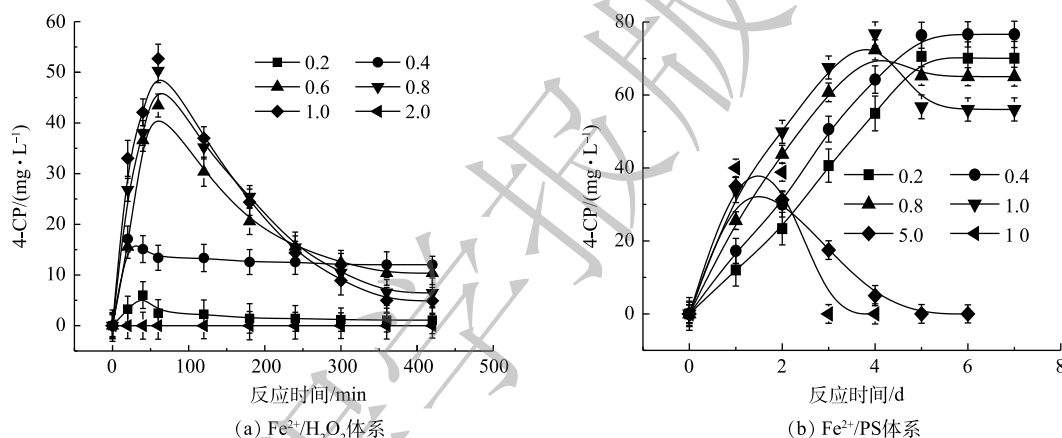


图 3 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 体系中氧化剂与 CB 不同摩尔比下 4-CP 的浓度变化

Fig. 3 Concentration changes of 4-CP at different mole ratios of oxidant to CB in Fe^{2+}/PS and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

2.3 反应机理和分解物的讨论

通常, H_2O_2 和 PS 通过活化剂产生活性自由基来氧化有机污染物^[22]。在添加自由基捕获剂后, 目标污染物的降解会受到显著抑制, 由此可以利用自由基捕获实验来研究 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 和 NaOH/PS 三种氧化体系降解 CB 的反应机制。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 通常被认为是活化 H_2O_2 或 PS 降解污染物的活性物种。TBA 可以与 $\cdot\text{OH}$ 迅速反应 ($k = 6.0 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$), 而 MeOH 与 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率 k 分别为 $1.1 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $9.7 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[23]。可利用 TBA 和 MeOH 与 2 种自由基反应速率的差异来区分他们在 3 种氧化体系中的主要作用。

1) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 反应机理及 CB 的降解机制。MeOH、TBA 对 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 CB 的影响如图 4 所示。TBA 抑制了 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 CB 的降解, η_{CB} 由 100% 降低至 41% ($n[\text{TBA}/\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 1 000), 这表明 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 。当 MeOH 以 $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1$ 000 的摩尔比添加到反应中, η_{CB} 由 100% 降低至 38% (TBA 添加至反应中, η_{CB} 由 100% 降低至 41%)。相较于 TBA, MeOH 对 CB 降解抑制作用仅略微增强, 这表明在 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的氧化体系中以 $\cdot\text{OH}$ 为该反氧化体系的主导自由基 (式 (8)), 且除了 $\cdot\text{OH}$, 可能存在其他活性物质^[24]。通过对比 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 H_2O_2 与 CB 不同摩尔比下 η_{CB} 、 η_{TOC} 及 η_{Cl^-} , 进一步确认 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 在氧化 CB 过程中稳定中间体的产生情况, 其结果如图 5 所示。由图 5 可知, 随着 H_2O_2 与 CB 摩尔比的增大, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对 η_{CB} 、 η_{TOC} 及 η_{Cl^-} 均增大, 且 η_{Cl^-} 始终大于

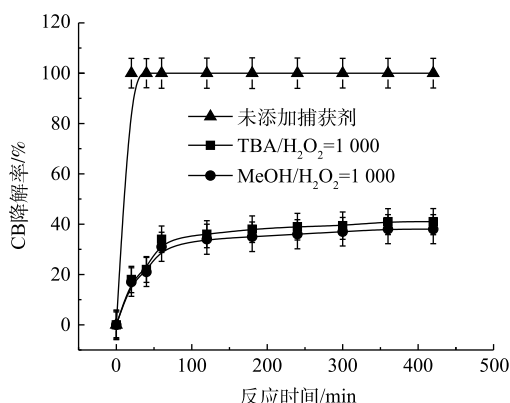
图4 不同捕获剂对 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 CB 的影响

Fig. 4 Effects of different capture agents on the degradation of CB by $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

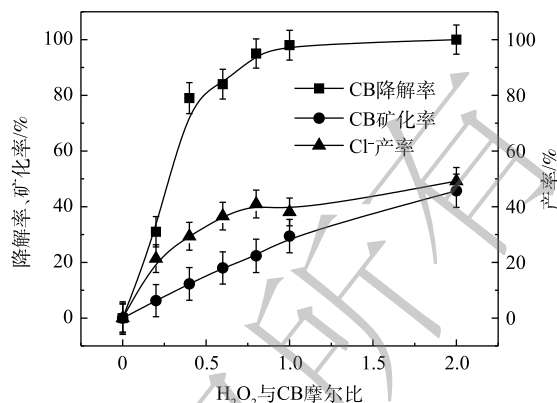
图5 不同摩尔比下 CB 降解率、矿化率及 Cl^- 产率

Fig. 5 Degradation and mineralization rate of CB and Cl^- yield rate at different mole ratios

η_{TOC} 。这表明 CB 在被 $\cdot\text{OH}$ (已证明 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的主要自由基为 $\cdot\text{OH}$) 氧化的过程中发生了脱氯反应, 生成了盐酸, 这是一种典型的基于 $\cdot\text{OH}$ 链反应的高级氧化过程^[16,25-26]。



2) Fe^{2+}/PS 反应机理及 CB 的降解机制。MeOH、TBA 对 Fe^{2+}/PS 体系降解 CB 的影响如图 6 所示。与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系不同, TBA 对 CB 降解的抑制作用显著低于 MeOH, 这表明在 Fe^{2+}/PS 的氧化体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 共存^[27-28](式 (9) 和式 (10))。 Fe^{2+}/PS 体系中 PS 与 CB 不同摩尔比下 η_{CB} 、 η_{TOC} 及 η_{Cl} 的结果如图 7 所示。由图 7 可知, Fe^{2+}/PS 对 CB 的矿化率始终大于 η_{Cl} , 且 η_{TOC} 和 η_{Cl} 均小于 η_{CB} , 这说明 Fe^{2+}/PS 在降解 CB 的过程中生成较多的氯代中间体产物, 这与 2.2 章节 2) 中 Fe^{2+}/PS 在氧化 CB 的过程中生成较多的氯代酚类中间体的结论一致。

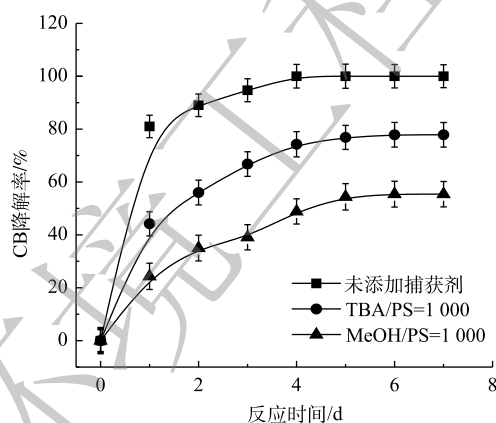
图6 不同捕获剂对 Fe^{2+}/PS 降解 CB 的影响

Fig. 6 Effect of different capture agents on the degradation of CB by Fe^{2+}/PS system

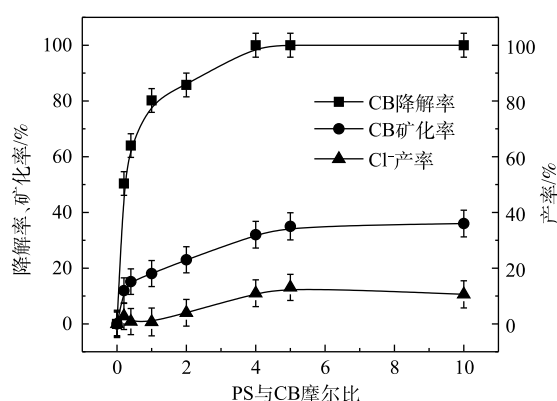
图7 不同摩尔比下 CB 降解率、矿化率及 Cl^- 产率

Fig. 7 Degradation and mineralization rate of CB and Cl^- yield rate at different mole ratios

3) NaOH/PS 反应机理及 CB 降解机制。MeOH、TBA 对 NaOH/PS 降解 CB 的影响如图 8 所示。TBA 抑制了 NaOH/PS 氧化体系对 CB 的降解, η_{CB} 由 100% 降低至 66% ($n[\text{TBA}/\text{PS}] = 1000$), 这表明 NaOH/PS 体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 。与 TBA 相比, MeOH 对 NaOH/PS 降解 CB 的抑制作用显著, NaOH/PS 体

系对CB的降解率由100%降低至48% ($n[\text{MeOH}/\text{PS}] = 1\,000$)。这说明NaOH/PS体系中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 共存(式(10)和式(11))^[20,29-30]。NaOH/PS体系中PS与CB不同摩尔比下 η_{CB} 、 η_{TOC} 及 η_{Cl^-} 的结果如图9所示。由图9可知,与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 Fe^{2+}/PS 体系均不相同,随着PS与CB摩尔比的增大,NaOH/PS体系对CB的矿化率先大于而后又小于 η_{Cl^-} ,这说明PS与CB摩尔比较小时,由于PS投加量较少时,NaOH/PS体系氧化能力不强,不能实现对氯代有机物的脱氯反应,而随着PS与CB摩尔比进一步增大,PS投加量增多,NaOH/PS体系中产生了大量的自由基活性物质,且在强碱性环境中,实现了氯代有机物的消除反应^[7,10,29],从而使得 η_{Cl^-} 大于 η_{TOC} 。



上述结果表明,相较于 Fe^{2+}/PS 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和NaOH/PS更适于氯苯的降解,且不会生成大量的氯代酚类中间体。然而,在 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的 $\cdot\text{OH}$ 是瞬间释放和消灭的^[31]。因此,在实际的CB污染场地地下水修复中, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对CB的氧化作用时间较短,实际修复效果较差。NaOH/PS释放自由基则相对缓慢,氧化作用持续时间长,有利于污染物的降解。在实际的CB污染场地地下水修复中,NaOH/PS具有更好地应用前景。

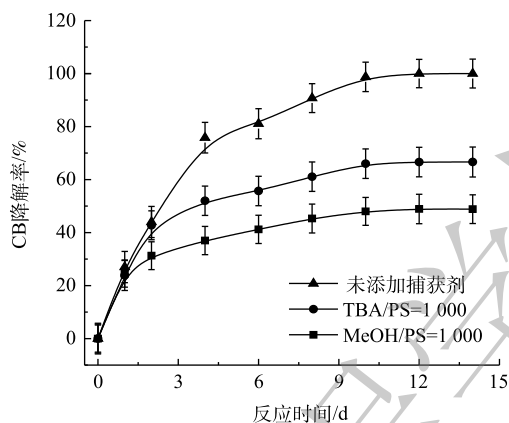


图8 不同捕获剂对NaOH/PS体系中CB降解率的影响

Fig. 8 Effects of different capture agents on the degradation rate of CB in NaOH/PS system

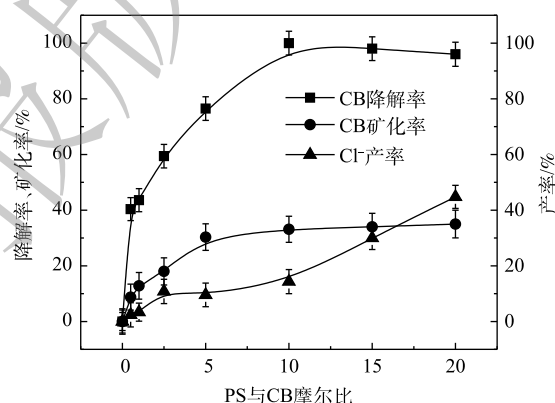


图9 不同摩尔比下CB降解率、矿化率及Cl⁻产率

Fig. 9 Degradation and mineralization rate of CB and Cl⁻ yield rate at different mole ratios

2.4 NaOH/PS降解实际污染场地地下水中的CB

表2为污染场地地下水与实验CB溶液的参数比较。由表2可知,实际的污染场地地下水COD远高于实验CB溶液,这是由于其存在大量的其他有机物。在相同CB浓度下,为了达到与实验CB溶液相当的降解效果,需增加氧化剂PS的投加量。为此,以常州市某污染场地地下水为研究对象,考察PS投加量以及添加方式对NaOH/PS降解实际污染场地地下水中的CB的影响,其结果如图10所示。由图10(a)可知,随着PS投加量的增大, η_{CB} 增大,当CB与PS的摩尔比为100时, η_{CB} 接近90%。而在相同反应条件下,将氧化药剂添加方式由一步法改为分批次添加,此时 η_{CB} 达到100%(图10(b))。这表明在活化剂与氧化剂使用量较大的情况下,采用分批次添加,逐级氧化的方式,可以实现CB污染物的高效降解。此外,上文2.2节1)中结论表明PS与CB的摩尔比超过10,NaOH/PS体系自由基的淬灭作用增强,导致降解效果变差。因此,采用分批次添加,逐级氧化的方式,可以减弱自由基

表2 实际与模拟废水的参数比较

Table 2 Comparison of actual and simulated wastewater parameters

检测样品	CB浓度/(mg·L ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)	pH
实验CB溶液	154.9	10.0	5.32
实际污染地下水	154.9	700	5.54

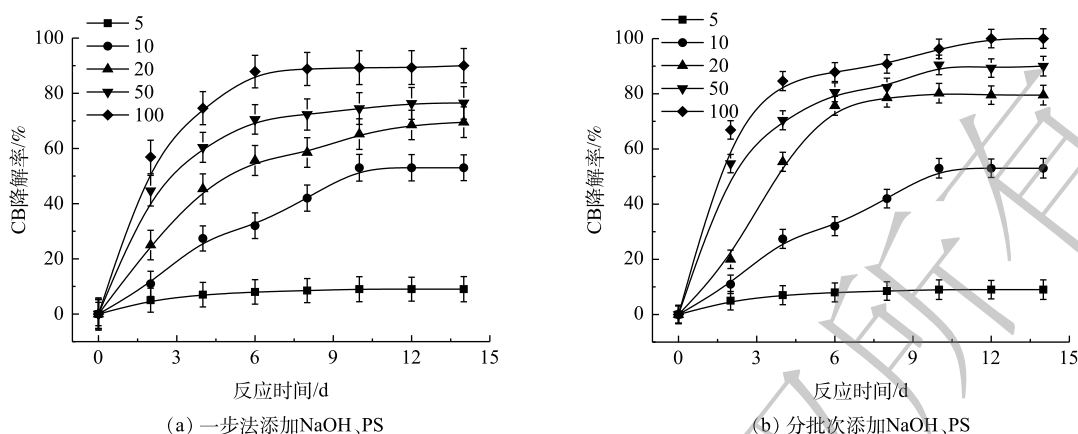


图 10 一步法与分批次添加 NaOH、PS 对实际污染地下水中 CB 降解率的影响

Fig. 10 Effects of one step method and batch addition of NaOH and PS on CB degradation in polluted underground water

的自淬灭作用,达到高效降解 CB 的目标。这为采用原位化学氧化法进行污染场地地下水修复提供了参考。此外,由上文讨论的结果可知,Fe²⁺/H₂O₂、Fe²⁺/PS 体系在氧化剂不过量的条件下,氧化 CB 的过程中会生成毒性更强的氯代酚类中间体。与 Fe²⁺/H₂O₂、Fe²⁺/PS 不同,NaOH/PS 不会出现此现象。在实际污染地下水修复中,氧化剂在地下水中释放缓慢,并且氧化剂在修复过程中扩散不均匀和自分解,致使地下水中的有效氧化剂量较小,在以 Fe²⁺/H₂O₂、Fe²⁺/PS 2 种氧化体系进行原位化学氧化修复过程中会生成毒性较强的中间体产物,产生二次污染,使得不能完全达到修复的目标。而采用 NaOH/PS 方式降解污染场地地下水中的 CB,则可以避免次生污染物的产生,达到地下水修复效果评估的要求

3 结论

1) 当 H₂O₂ 浓度为 1 mmol·L⁻¹、反应 7 h 时,Fe²⁺/H₂O₂ 对 CB 的降解率为 98%,且在氧化过程中生成了 4-CP,其平衡浓度为 4.89 mg·L⁻¹;当 PS 浓度为 1.0 mmol·L⁻¹、反应 7 d 时,Fe²⁺/PS 对 CB 的降解率为 86%,且在降解过程中会生成 4-CP,其平衡浓度可高达 56.04 mg·L⁻¹。与 Fe²⁺/H₂O₂、Fe²⁺/PS 不同,NaOH/PS 在氧化 CB 的过程始终不会生成 4-CP。但当 PS 与 CB 的摩尔比超过 10 时,NaOH/PS 体系存在自由基的淬灭作用。

2) 游离氯离子和总有机碳的测定结果表明,与 Fe²⁺/PS 体系氧化过程不同,NaOH/PS、Fe²⁺/H₂O₂ 体系在氧化 CB 过程中会发生脱氯反应。

3) 在实际的污染场地地下水修复中,宜采用 NaOH/PS 氧化体系,以分批次添加 PS、逐级氧化的方式进行 CB 污染物的去除,可实现 CB 污染物的高效降解,同时可避免有害中间体 4-CP 的产生。

参考文献

- [1] 叶国杰,王一显,罗培,等.水处理高级氧化法活性物种生成机制及其技术特征分析[J].环境工程,2020,38(2):1-5.
- [2] 孟宪荣,许伟,张建荣.化工污染场地氯苯分布特征[J].土壤,2019,51(6):1144-1150.
- [3] 王冬.固定化微生物修复氯苯污染地下水的研究[D].长春:吉林大学,2012.
- [4] 李春平,吴骏,罗飞,等.某有机化工污染场地土壤与地下水风险评估[J].土壤,2013,45(5):933-939.
- [5] SONG, WANG F, BIAN Y, et al. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soils from an industrial site, China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2012, 24(3): 362-368.
- [6] 徐源洲,张力浩,方成,等.优化SO₄²⁻高级氧化技术修复PAHs复合污染土壤[J].中国环境科学,2020,40(3):1183-1190.

- [7] HICHAM Z, NIHAL O, MUTLU S, et al. Mineralization of chlorobenzene in aqueous medium by anodic oxidation and electro-Fenton processes using Pt or BDD anode and carbon felt cathode[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 774: 22-30.
- [8] JIANG F C, LI Y L, ZHOU W, et al. Enhanced degradation of monochlorobenzene in groundwater by ferrous iron/persulfate process with cysteine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124048.
- [9] OUYANG Y, XU Q, XIANG Y, et al. Degradation of simulated organic wastewater by advanced oxidation with oxidants generated from oxygen reduction[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27: 850-856.
- [10] ZHANG S, HU X B, LI L, et al. Activation of sodium percarbonate with ferrous ions for degradation of chlorobenzene in aqueous solution: Mechanism, pathway and comparison with hydrogen peroxide[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 14(8): 486-494.
- [11] SEDLAK D L, ANDREN A W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent[J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(4): 777-782.
- [12] SAI Z, XUEBIN H, LI L, et al. Activation of sodium percarbonate with ferrous ions for degradation of chlorobenzene in aqueous solution: Mechanism, pathway and comparison with hydrogen peroxide[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 14(8): 486-494.
- [13] CARMEN S, YIM B, VINATORU M, et al. Sonolysis of chlorobenzene in Fenton-type aqueous systems[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2002, 9(6): 291-296.
- [14] WU Y, ZHANG Y C, ZHAO Y Y, et al. A DFT study on the degradation of chlorobenzene to p-chlorophenol via stable hydroxo intermediate promoted by iron and manganese monoxides[J]. *Journal of Physical Chemistry & Biophysics*, 2015, 5: 6.
- [15] HIGGINS B, THOMSON M J, LUCAS D, et al. An experimental and numerical study of the thermal oxidation of chlorobenzene[J]. *Chemosphere*, 2001, 42(5/6/7): 703-717.
- [16] HOFMANN J, FREIER U, WECKS M, et al. Degradation of halogenated organic compounds in ground water by heterogeneous catalytic oxidation with hydrogen peroxide[J]. *Topics in Catalysis*, 2005, 33(1/2/3/4): 243-247.
- [17] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [18] 蒙华俊, 陈希超, 蔡凤珊, 等. 液液萃取-固相萃取-气质联用测定指甲中的多溴联苯醚与多氯联苯[J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 1055-1064.
- [19] 王新伦. 离子色谱法测定水中氯离子的不确定度评定[J]. *广州化工*, 2016, 44(16): 157-159.
- [20] YAN J, LEI M, ZHU L, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1398-1404.
- [21] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [22] TANG L, LIU Y, WANG J, et al. Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: electron transfer mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 1-10.
- [23] 李蒋, 王雁, 张秀芳, 等. Co₃O₄/BiVO₄复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚A[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3713-3718.
- [24] LIU B, LIU Z, YU P, et al. Enhanced removal of tris(2-chloroethyl) phosphate using a resin-based nanocomposite hydrated iron oxide through a Fenton-like process: Capacity evaluation and pathways[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115655.

- [25] SERPONE N, TERZIAN R, HIDAKA H, et al. Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(10): 2634-2640.
- [26] DRIJVERS D, LANGENHOVE H V, VERVAET K. Sonolysis of chlorobenzene in aqueous solution: Organic intermediates[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1998, 5(1): 13-19.
- [27] CAO J, ZHANG W X, BROWN D G, et al. Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(2): 221-228.
- [28] LIANG C, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.
- [29] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [30] MUNOZ M, PEDRO Z M D, CASAS J A, et al. Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1/2/3): 993-1000.
- [31] 冯凯. 活化过硫酸钠高级氧化环境修复技术综述[J]. *环境科技*, 2017, 30(5): 75-78.
(责任编辑: 曲娜)

Treatment of chlorobenzene and its stable intermediate by three advanced oxidation systems

XU Xin, TANG Huachen, XU Xiangyang*, LI Chao, WANG Dianer

Everbright Environmental Remediation(Jiangsu)Limited, Nanjing 211100, China

*Corresponding author, E-mail: xuxyang@ebchinaintl.com.cn

Abstract Using the three oxidation systems including Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), ferrous ion activated sodium persulfate (Fe^{2+}/PS) and alkali activated sodium persulfate (NaOH/PS) to treat the typical pollutant chlorobenzene (CB), we found there were big differences in the amount of p-chlorophenol intermediate (4-CP) produced during the oxidation of CB by the three oxidation systems. The effect of the oxidant dosage on the degradation of CB and its intermediate 4-CP by three oxidation systems was studied, and CB mineralization was characterized by the changes of the total organic carbon and free chloride concentration. The results showed that lots of stable 4-CP intermediates were produced in the oxidation systems of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ or Fe^{2+}/PS when the concentrations of H_2O_2 or PS were less than $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. While at the overdoses of H_2O_2 or PS, 4-CP could be further oxidized and decomposed. Being different from $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and Fe^{2+}/PS systems, NaOH/PS system oxidation did not lead to the yield of 4-CP intermediate. Being different from the oxidation process of Fe^{2+}/PS system, the dechlorination reaction occurred during CB oxidation by NaOH/PS and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. In addition, the verification experiment of groundwater in the actual contaminated site showed that NaOH/PS was suitable for CB removal in the remediation process, and PS addition in batches for stepwise oxidation CB could achieve a high degradation efficiency of CB pollutants and avoid the generation of harmful intermediate of 4-CP.

Keywords groundwater in contaminated sites; advanced oxidation; chlorobenzene; p-chlorophenol