



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202110102

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

黄煜韬, 孟宪荣, 许伟, 等. EDTA 强化 nZVI/PS 降解地下水中 1,2-二氯乙烷的作用机制及影响因素[J]. 环境工程学报, 2022, 16(3): 885-893. [HUANG Yutao, MENG Xianrong, XU Wei, et al. Mechanism and influencing factors of 1,2-dichloroethane degradation in groundwater by EDTA-enhanced nZVI/PS[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(3): 885-893.]

EDTA 强化 nZVI/PS 降解地下水中 1,2-二氯乙烷的作用机制及影响因素

黄煜韬^{1,2}, 孟宪荣^{2,✉}, 许伟², 吴建生², 许晓路³, 吴锦平⁴, 刘阳⁵, 施维林^{1,†}

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215000; 2. 苏州市环境科学研究所, 苏州 215000; 3. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310000; 4. 昆山市巴城镇环境保护办公室, 昆山 215311; 5. 苏州逸凡特环境修复有限公司, 苏州 215000

摘要 采用乙二胺四乙酸 (EDTA) 强化纳米零价铁 (nZVI) 活化过硫酸钠 (PS) 降解地下水中 1,2-二氯乙烷 (1,2-DCA)。通过分析 1,2-DCA 比降解率 (S_q)、矿化度、1,2-DCA 降解动力学及游离 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 质量浓度变化规律, 阐明了 EDTA 强化效果及作用机制; 考察了 EDTA 投加量、pH、阴阳离子对 EDTA 强化效果的影响。结果表明: 经 EDTA 强化后, 1,2-DCA 的 S_q 和矿化度分别提高了 21% 和 190%, 反应速率常数提高了 10.06%~22.95%, 活化能降低了 6.98~8.91 kJ·mol⁻¹; EDTA 为反应提供了弱酸性环境, 促进 Fe^{2+} 生成, EDTA 与 Fe^{2+} 生成螯合物, 降低了 Fe^{2+} 与自由基反应的机率, 提高了 nZVI/PS 的持续有效性; S_q 随 EDTA 投加量的加大先增加后减小, EDTA 投加量为 1.8 mmol 时 S_q 达到最大值 214.80 mg·g⁻¹。酸性环境下 EDTA 的强化效果更好。除 NH_4^+ 外, Cl^- 、 K^+ 和 HCO_3^- 均抑制 EDTA 的强化作用, 说明 EDTA 在实际地下水修复中可能因多种离子存在而难以达到理想的强化效果。以上研究结果可为 EDTA 强化 nZVI/PS 降解地下水中 1,2-DCA 提供参考。

关键词 地下水; 1,2-二氯乙烷; 过硫酸钠高级氧化; 乙二胺四乙酸强化; 比降解率

近年来, 随着重污染工业企业的关闭和搬迁, 产生了大量土壤和地下水严重污染的工业企业遗留场地, 1,2-二氯乙烷 (1,2-DCA) 是化工污染场地典型污染物之一。1,2-DCA 作为一种重要的化工原料, 具有致癌、致畸、致突变“三致”效应^[1-2], 同时其具有易迁移和难降解的特点, 会对生态环境产生危害。1,2-DCA 污染地下水主要修复方法有异位修复、原位修复、监测自然衰减等。异位修复耗时长费用高, 难以彻底降解 1,2-DCA。原位修复包括热脱附^[3]、蒸汽浸提^[4]、原位化学氧化技术^[5]。其中高级氧化技术能够在短时间内高效处理地下水中污染物, 使其达到可接受的水平。

基于活化过硫酸盐 (PS) 的高级氧化技术被广泛应用于有机污染土壤和地下水治理中^[6]。在碱、热、光、过渡金属等活化下, PS 可分解产生氧化性更强的硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$, $E^0=2.5\sim3.1$ eV)。 $SO_4^{\cdot-}$ 通过吸氢、加成和电子转移与有机分子发生反应^[7], 从而可降解氯代烃、多环芳烃等多种有机污染物^[8-11]。 $SO_4^{\cdot-}$ 可由过硫酸盐阴离子 ($S_2O_8^{2-}$) 与过渡金属的反应生成 (式 (1)~式 (2)), 在碱性环境下, 还会诱发链式反应产生 $HO\cdot$ 反应 (式 (3))。

收稿日期: 2021-10-21; 录用日期: 2021-12-30

基金项目: 苏州市科技局项目 (SS202036、SS202037、SS2019005)

第一作者: 黄煜韬 (1997—), 男, 硕士研究生, 348996806@qq.com; ✉通信作者: 孟宪荣 (1989—), 女, 博士, 高级工程师, xianrong_m@163.com; 责任作者: 施维林 (1965—), 男, 博士, 教授, weilin-shi@163.com



纳米零价铁 (nZVI) 具有粒径较小、比表面积较大、反应活性强等特点, 既是良好的还原剂, 又可作为 PS 活化剂, 因此, 被广泛应用于土壤和地下水修复工程^[12-13]。nZVI 活化 PS 具有较窄的 pH 适应范围, 在碱性环境下活化效果不理想, 在酸性环境下有较好的活化效果^[14]。但在酸性环境下, nZVI 活化 PS 反应快速, 迅速产生大量的 Fe^{2+} , 而过量的 Fe^{2+} 易与自由基反应生成 Fe^{3+} , 对自由基产生清除作用, 不利于自由基的生成。有研究表明, 螯合剂 (2,2'-联吡啶、1,10-二氮菲、乙二胺四乙酸、柠檬酸等) 可与 Fe^{2+} 结合, 降低溶液中游离 Fe^{2+} 浓度, 减少自由基的清除, 进而提高 PS 对污染物氧化降解的效率^[15-19]。李明等^[20]发现, 加入柠檬酸后, 60 min 内 nZVI/PS 体系对 TCE 降解率高达 94.7%。ZHANG^[21]的研究表明, EDTA 的强化性能优于柠檬酸, 这是因为 EDTA 与铁的螯合能力高于柠檬酸, $\text{Fe}^{2+}(\text{EDTA})$ 的高稳定性使得较少的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 被清除。

目前, nZVI/PS 降解地下水中 1,2-DCA 尚存在诸多问题, 1,2-DCA 去除效果和药剂利用效率有待提高。因此, 本研究拟以水中 1,2-DCA 为目标污染物, 以 nZVI 为活化剂, EDTA 为稳定剂, 建立 nZVI/PS/EDTA 还原/氧化体系, 以提高 1,2-DCA 降解效果和药剂有效利用率, 考察了 EDTA 对 nZVI/PS 体系降解 1,2-DCA 强化效果、作用机制及影响因素, 以期对 1,2-DCA 污染地下水化学修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 1,2-二氯乙烷 (上海凌峰化学试剂有限公司)、过硫酸钠 (捷润化学)、纳米零价铁 (上海麦克林生化科技有限公司, 粒径 50 nm, 纯度 > 99.9%)、氢氧化钠和氯化钠 (无锡市晶科化工有限公司)、氯化铵、氯化钾、乙二胺四乙酸 (天津科密欧化学试剂有限公司)、碳酸氢钠 (国药集团化学试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯。实验用水为超纯水, 电导率为 $0.055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

实验仪器: 气相色谱质谱联用仪 (7890B GC system, 5977A MSD)、离子色谱仪 (Thermo-ICS-1100)、总有机碳分析仪 (耶拿 MultiN/C3100)、紫外可见分光光度计 (岛津 UV-2600)、电子分析天平 (德国赛多利斯 BSA124S)、水质多参数检测仪 (梅特勒托利多 Multiparameter)、超纯水机 (Milli-Q)、数显水浴恒温振荡器 (THZ-82A)、固相萃取仪 (NAI-YXCQY-24A)。

1.2 实验方法

1) EDTA 强化 nZVI/PS 降解 1,2-DCA 实验。用超纯水配置初始浓度为 $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 1,2-DCA 溶液至 250 mL 锥形瓶中, 依次加入 1.8 mmol nZVI、 3.6 mmol PS 和 1.8 mmol EDTA, 建立 nZVI、nZVI/PS、nZVI/PS/EDTA 3 种氧化/还原反应体系, 分析不同反应体系下 1,2-DCA 的降解效果。将反应瓶放置在恒温振荡器上, 转速设置为 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 从 0 min 开始, 分别于不同时间间隔取样, 测定 1,2-DCA、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、总有机碳 (TOC)、氯离子 (Cl^-) 等指标。每组实验取 3 个样品, 结果数据取三者平均值。实验过程中设置只加 1,2-DCA 的空白实验, 结果表明, 实验过程中 1,2-DCA 损失率小于 5%, 1,2-DCA 的挥发可以忽略不计。

为了阐明 EDTA 对 nZVI/PS 体系降解 1,2-DCA 的影响, 定义了以 nZVI 计的比降解率, 即单位质量 nZVI 降解的 1,2-DCA 的质量 (式 (4))。

$$S_q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (4)$$

式中: S_q 为比降解率, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; V 为反应溶液体积, L; C_0 为溶液中 1,2-DCA 初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_t 为 t 时溶液中 1,2-DCA 质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为 nZVI 的投加质量, g。

TOC 是水中有机物所含碳的总量, 能够直接反映 1,2-DCA 被彻底降解程度, 矿化度根据式 (5) 进行计算。

$$M = \frac{T_0 - T_t}{T_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: M 为矿化度, %; T_0 和 T_t 分别为溶液中初始和 t 时刻的总有机碳质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

利用阿伦尼乌斯公式不同温度下的表观速率常数计算 1,2-DCA 降解反应所需要的活化能 (式 (6))。

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A_0 \quad (6)$$

式中: k 为温度 T 时的反应速度常数; E_a 为表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K; A_0 为吉布斯自由能因子。

2) EDTA 强化降解 1,2-DCA 影响实验。向 nZVI/PS 体系中分别投加 0.5、0.9、1.2、1.8、3.6、5.4 mmol EDTA, 调节 pH 分别为 3、7、11, 考察不同 pH 下 nZVI/PS 体系和 nZVI/PS/EDTA 体系的 1,2-DCA 降解率。配置含有 10 mmol 阴阳离子的模拟地下水, 考察不同离子对 EDTA 强化 nZVI/PS 降解 1,2-DCA 效果的影响。

1.3 分析方法

溶液中 1,2-DCA 采用 HJ 810-2016《水质 挥发性有机物的测定顶空/气相色谱-质谱法》进行检测。气相色谱条件: 色谱柱型号: HP-5MS; 进样口温度 250°C ; 进样模式为分流进样 (分流比 20:1); 柱流量 (恒流模式) 为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温程序为 40°C 保持 2 min, 以 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 100°C , 保持 4 min, 再以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 120°C , 保持 5 min。

溶液中 TOC 采用总有机碳分析仪 (耶拿 MultiN/C3100) 进行测定。测定原理: NDIR, 进样体积 1 mL, 进样次数 3 次; 溶液中铁离子浓度采用 HJ/T 345-2007《水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法》进行测定, 测定波长为 510 nm; 溶液中 Cl 浓度采用 GB/T 39305-2020《再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 离子色谱法》进行检测。

2 结果与讨论

2.1 EDTA 对 1,2-DCA 比降解率的影响

由图 1 可以看出, 单独 nZVI 对 1,2-DCA 有一定的还原降解效果, 60 min 时, S_q 约为 $90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; nZVI/PS 体系对 1,2-DCA 降解效果较单独 nZVI 体系有显著提升, S_q 约为 $165 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 提高了 83%; 加入 EDTA 后, S_q 进一步提升至约 $200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 较 nZVI/PS 体系提高了 21%。在不同体系中, S_q 均呈现先快速增长后缓慢增长的趋势, 说明污染物降解速度逐渐变缓。这是因为随着反应进行, 溶液中污染物浓度和化学药剂浓度均有所降低, 导致化学反应速度逐渐变缓。

对比 nZVI/PS 体系和 nZVI/PS/EDTA 体系的

S_q 可知, 反应初始阶段, 2 种体系中 S_q 增加速度相差不大。这说明 2 种体系中 1,2-DCA 降解速度基本相同。EDTA 的加入并未在反应初始阶段快速提高 1,2-DCA 降解效率。这是因为: 一方面, EDTA 是一种弱酸, 可促进 nZVI 转化为 Fe^{2+} , 有利于活化 PS 产生自由基^[22]; 另一方面, EDTA 易

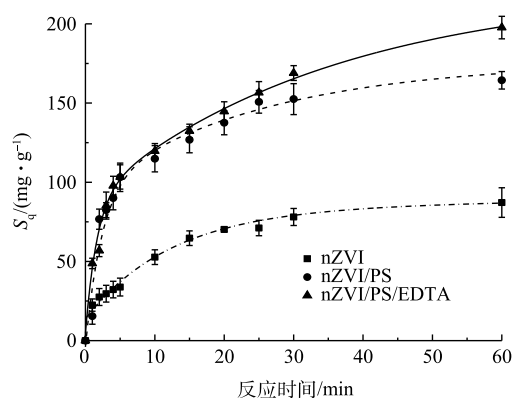


图 1 不同反应体系对 S_q 的影响

Fig. 1 Effects of different reaction systems on S_q

与 Fe^{2+} 发生螯合反应,可降低溶液中 Fe^{2+} 质量浓度;2种作用相互拮抗,最终导致2种体系的初始反应速度基本相同。随着反应的进行,nZVI/PS/EDTA体系中1,2-DCA比降解率逐渐大于nZVI/PS体系,且 S_q 增长速度比nZVI/PS体系更快,EDTA对nZVI活化PS的强化效果逐渐显现。这是因为:一方面,EDTA可与 Fe^{2+} 形成配合物,减小了 Fe^{2+} 与自由基反应机率,降低了清除自由基的负面作用;另一方面,EDTA的弱酸性能促进 Fe^{2+} 产生,抑制氢氧化物沉淀产生^[23]。EDTA的加入,提高了 Fe^{2+} 在体系中的稳定性,同时提供了一种持续的弱酸环境,有利于反应过程中 Fe^{2+} 的持续产生,从而提高了nZVI对PS活化的持续有效性。

2.2 EDTA对1,2-DCA矿化程度的影响

TOC是水中有机物所含碳的总量,能够直接反映1,2-DCA被彻底降解程度。另外,溶液中 Cl^- 的浓度变化可以反映1,2-DCA的脱氯程度,也从侧面反映1,2-DCA降解的彻底程度。在1,2-DCA降解过程中,1,2-DCA去除量、 Cl^- 脱出量和TOC的变化如图2所示。根据1,2-DCA分子组成,理论上每降解1 mmol 1,2-DCA应有2 mmol Cl^- 生成。由图2可以看出,在反应60 min后,nZVI/PS/EDTA体系中1,2-DCA去除量、 Cl^- 脱出量以及1,2-DCA矿化度均较nZVI/PS体系有所升高。nZVI/PS体系中 Cl^- 生成与1,2-DCA去除摩尔质量比约为1:1。加入EDTA后, Cl^- 生成与1,2-DCA去除摩尔质量比约为1.2:1,但仍未达到二者理论摩尔质量比(2:1)。nZVI/PS/EDTA体系矿化度为40.84%,较nZVI/PS体系矿化度(21.43%)提高了约1.9倍。这说明1,2-DCA降解过程中存在含氯中间产物。降解途径如图3所示:首先,PS与nZVI发生如式(1)和式(2)的反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,在碱性环境下,还会诱发式(3)的反应生成 $\text{HO}^{\cdot}$,进而促进1,2-DCA降解。还原脱氯过程中碳原子与氯原子断裂一般是由序贯氢解或是 β 消去反应,序贯氢解是由于1个氢原子取代1个氯离子从而释放1个氯离子, β 消去反应是指释放2个氯原子,由烷烃转化为烯烃的过程^[24]。在这个过程中,序贯氢解占主要地位,因此,nZVI/PS和nZVI/PS/EDTA体系中乙烷均为主要的产物,并有少量的乙烯和氯乙烷产生。YPABC等^[19]发现, Fe^{2+} 可以与EDTA发生如式(7)~式(11)的反应,最终生成 H_2O_2 ,从而促进1,2-DCA的降解。加入EDTA后,提高了1,2-DCA的降解、还原脱氯和矿化度。主要原因如前所述,EDTA提高了nZVI活化PS的有效性和持续性,促进了1,2-DCA的持续降解,提高了其矿化程度。

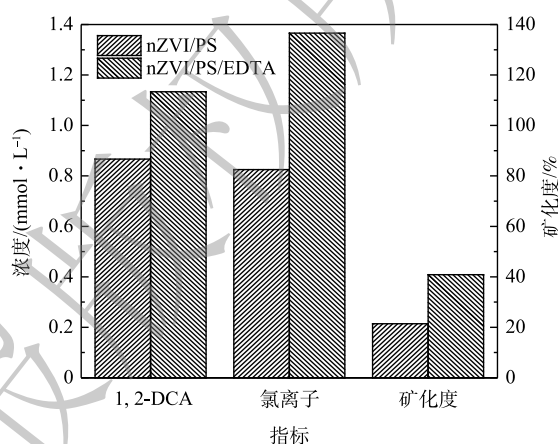


图2 EDTA对1,2-DCA矿化程度的影响

Fig. 2 Effect of EDTA on mineralization of 1,2-DCA

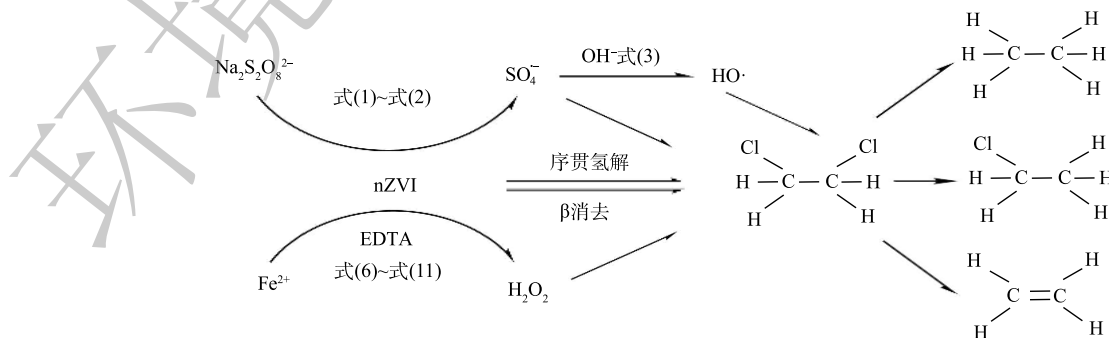
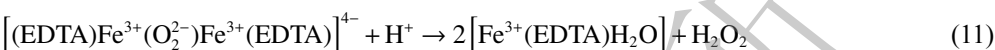
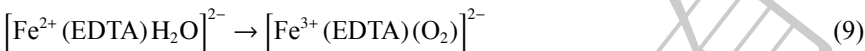
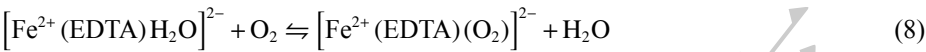
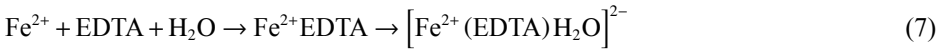


图3 1,2-DCA的降解途径

Fig. 3 Degradation pathway of 1,2-DCA



2.3 EDTA 对 1,2-DCA 动力学及活化能的影响

在不同温度条件下 1,2-DCA 降解动力学曲线见图 4，动力学参数见表 1。由图 4 可以看出，nZVI/PS 体系与 nZVI/PS/EDTA 体系中 1,2-DCA 降解动力学均符合准一级动力学模型。由于 EDTA 的加入，在不同温度条件下，反应速率常数均有提高。当温度为 20、30、40 ℃ 时，nZVI/PS/EDTA 体系的反应速率常数较 nZVI/PS 体系分别提高了约 18.75%、22.95% 和 10.06%。这主要是因为，EDTA 的加入有效减缓了 Fe²⁺对自由基的清除，同时可为反应提供弱酸环境，因此，反应速率常数比不加 EDTA 时有所提高。随着温度的升高，温度逐渐成为影响反应的主导因素^[25]，nZVI/PS/EDTA 体系反应速率常数较 nZVI/PS 体系的提高有所减弱。

活化能可用于区分速率限制步骤，其中表面控制反应具有较大的活化能 (> 29 kJ·mol⁻¹)；相反，溶液扩散控制反应具有相对较低的活化能 (8~21 kJ·mol⁻¹)^[26]。由表 1 可看出，在相同温度下 nZVI/PS/EDTA 体系较 nZVI/PS 体系反应活化能更低，说明降解反应更容易进行。这是因为 PS 的水解作用会随着 pH 的降低和温度的升高而增强。EDTA 呈弱酸性，可为反应提供 H⁺，从而促进了 PS 的水解作用并降低了体系反应所需能量^[27]。两者反应活化能均大于 29 kJ·mol⁻¹，说明 nZVI/PS 降解 1,2-DCA 反应为表面控制反应^[28]。

2.4 EDTA 对铁离子质量浓度的影响

由图 5 可以看出，在反应过程中，游离 Fe²⁺和 Fe³⁺质量浓度总体呈现先增加后稳定的趋势，nZVI/PS 体系中游离 Fe²⁺质量浓度小于 nZVI/PS/EDTA 体系，游离 Fe³⁺质量浓度大于 nZVI/PS/EDTA 体系。游离铁离子质量浓度取决于其生成和消耗。加入 EDTA 后，使反应体系呈弱酸性，促进了 Fe²⁺的产生；另一方面，EDTA 与部分 Fe²⁺发生络合作用生成 Fe²⁺(EDTA) 络合物，降低了 Fe²⁺与自由基反应机率，从而减少了 Fe²⁺与自由基反应导致的无效消耗 (式 (12))，使反应体系保留较高质量浓度的游离 Fe²⁺和较高的降解效率^[29]。这与前述章节 EDTA 对 1,2-DCA 降解效果影响的结果一

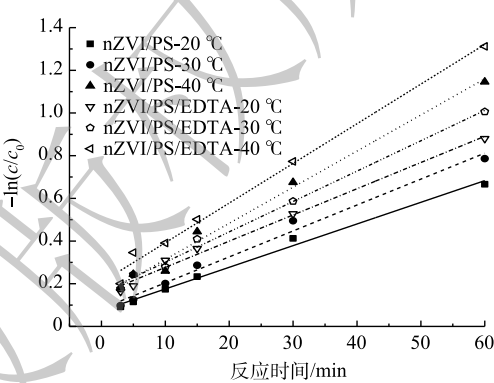
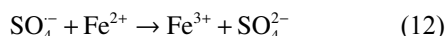


图 4 不同温度下 1,2-DCA 降解动力学曲线
Fig. 4 Degradation kinetic curve of 1,2-DCA at different temperatures

表 1 动力学参数
Table 1 Kinetic parameters

体系	温度/℃	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>R</i> ²	<i>E</i> _a /(kJ·mol ⁻¹)
nZVI/PS	20	0.003 2	0.992 8	64.22
	30	0.012 2	0.988 0	63.04
	40	0.016 9	0.990 8	62.27
nZVI/PS/EDTA	20	0.003 8	0.990 6	57.24
	30	0.015 0	0.963 3	54.13
	40	0.018 6	0.992 1	53.64

致。EDTA 与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均可发生络合作用, nZVI/PS/EDTA 体系中 EDTA 与 Fe^{3+} 的络合化合物是导致游离 Fe^{3+} 浓度低于 nZVI/PS 体系的主要原因^[30]。其次, 与 nZVI/PS 体系相比, nZVI/PS/EDTA 体系中 Fe^{2+} 与自由基反应减少, Fe^{3+} 的产生也相应减少, 因此, 总体浓度低于 nZVI/PS 体系。



2.5 EDTA 投加量对强化效果的影响

由图 6 可以看出, 随着 EDTA 投加量的增加, S_q 呈现先增加后减小的趋势, 当 EDTA 投加量为 1.8 mmol 时达到最大值, 约为 $215 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明适量的 EDTA 促进 nZVI/PS 降解 1,2-DCA, 过量的 EDTA 则会起到抑制作用。这是因为: 当 EDTA 投加量较低时, EDTA 与 Fe^{2+} 产生少量络合, 增加了体系中游离 Fe^{2+} 质量浓度, 有利于强化 nZVI/PS 体系对 1,2-DCA 降解。当 EDTA 过量时, 大量的 Fe^{2+} 与 EDTA 形成络合物, 体系中游离 Fe^{2+} 质量浓度降低, 对 PS 的活化效果降低, 不利于体系中自由基的产生。另一方面, 过量的 EDTA 存在会与 1,2-DCA 竞争体系中的 $\text{HO} \cdot$, 反应速率常数达到 $8.6 \times 10^6 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$, 消耗体系中的自由基, 从而抑制了 nZVI/PS 对 1,2-DCA 降解^[31]。

2.6 pH 对 EDTA 强化效果的影响

由图 7 可以看出, 酸性环境更有利于 nZVI/PS 对 1,2-DCA 的降解。HUSSAIN 等^[32]提出, 酸性环境比中性和碱性环境更有利于五氯苯甲醚的降解, 当 pH 高于 4 时, Fe^{2+} 对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 活化效率将会降低, 这与本实验研究结论一致。LIANG 等^[33]发现, pH 影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO} \cdot$ 的生成, 在酸性环境下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要自由基; 而在强碱环境中, $\text{HO} \cdot$ 成为主要自由基。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 较 $\text{HO} \cdot$ 具有更高的氧化还原电位 ($E_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$, $E_{\text{HO} \cdot} = 1.9 \sim 2.7 \text{ V}$)^[34-35], 因此, 在酸性环境下 1,2-DCA 具有更高的降解效率。

当 pH 为 3、7、11 时, 反应 60 min 后, nZVI/PS/EDTA 体系的 S_q 较 nZVI/PS 体系分别提高了约 41.76、36.31 和 24.80 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这说明 EDTA 在酸性和碱性环境下均有一定的强化效果, 但酸性环境更有利于 EDTA 强化 nZVI 活化 PS 降解 1,2-DCA。这主要是因为: 一方面, 在碱性环境下, Fe^{2+} 容易与氢氧根形成氢氧化物; 另一方

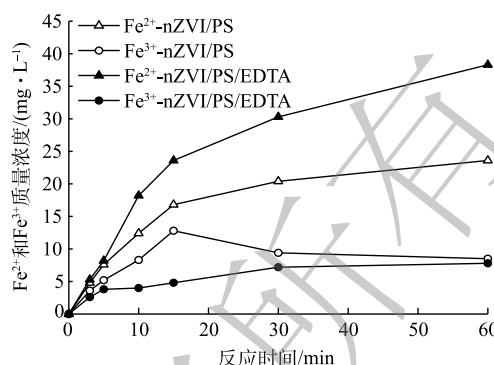


图 5 不同体系 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的质量浓度变化
Fig. 5 Changes in the mass concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} in different systems

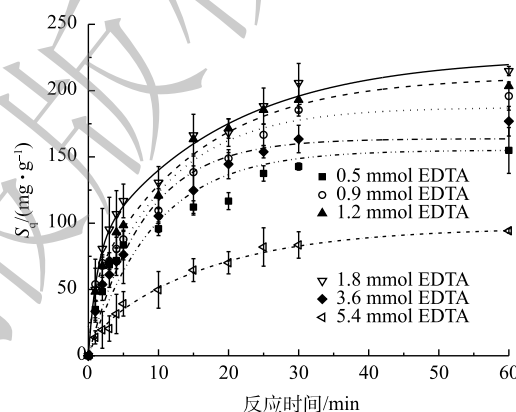


图 6 EDTA 投加量对 S_q 的影响
Fig. 6 Effect of EDTA dosage on S_q

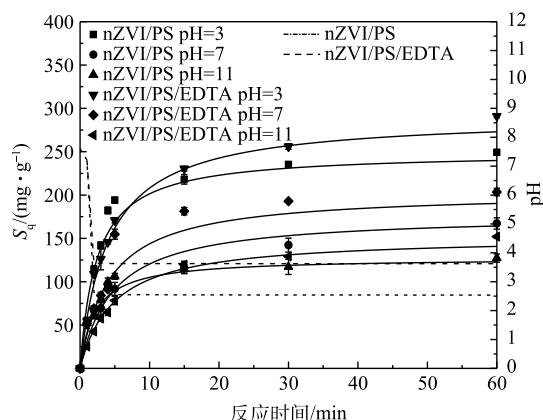


图 7 体系 pH 变化及 pH 对不同反应体系 S_q 的影响
Fig. 7 pH change and the influence of pH on S_q of different reaction systems

面, 氢氧根与 EDTA 产生中和作用, 削弱了 EDTA 弱酸性对反应的积极作用。

2.7 阴阳离子对 EDTA 强化效果的影响

对照组为在反应体系中不含阴阳离子。由图 8 可以看出, Cl^- 、 NH_4^+ 和 K^+ 使 nZVI/PS 体系中 S_q 分别提高了约 79.31、60.94 和 63.54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 使 nZVI/PS/EDTA 体系中 S_q 分别提高了约 86.75、81.54 和 56.43 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 HCO_3^- 分别使 nZVI/PS 体系和 nZVI/PS/EDTA 体系中 S_q 降低了 68.99 和 86.28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明离子对 nZVI/PS 体系和 nZVI/PS/EDTA 体系呈现相同作用规律, 即 Cl^- 、 NH_4^+ 和 K^+ 均提高了 1,2-DCA 去除效率。这是因为

Cl^- 能够通过位点腐蚀的方式进入钝化层内部与 Fe^{2+} 结合形成易溶于水的 FeCl_2 , 并且 Cl^- 的加入能够增加反应体系的电导率, 因而促进 nZVI 腐蚀加速进行; K^+ 和 NH_4^+ 存在会在有限范围提高 1,2-DCE 的降解率。这可能是由于 K^+ 和 NH_4^+ 的存在提高了反应体系的电导率, 加快了 nZVI 腐蚀^[36-37]。而 HCO_3^- 则会抑制 1,2-DCA 的去除。这是因为: HCO_3^- 的加入会显著提高体系 pH, 该体系在碱性环境下降解率会有所削弱; 此外, HCO_3^- 会与铁离子或亚铁离子反应生成铁的碳酸盐沉淀及其络合物, 导致 nZVI 钝化并阻隔活性位点^[25]。

另外, 对照组为在 nZVI/PS 反应体系中加入 EDTA, 其对 S_q 的提升率为 21%。与对照组相比, 引入 NH_4^+ 后 S_q 由 225.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 279.2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 提升率为 23.9%。除 NH_4^+ 外, 引入 Cl^- 、 K^+ 和 HCO_3^- 对 S_q 的提升率均低于对照组。尤其当 K^+ 存在时, S_q 由 227.92 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 254.08 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 提升率仅为 11.5%, EDTA 对 nZVI/PS 降解 1,2-DCA 的强化效果降低约 50%。这说明 EDTA 在实际地下水修复中可能因复杂的水质环境而难以达到理想效果。

3 结论

1) EDTA 对 nZVI/PS 降解 1,2-DCA 具有良好的强化效果, S_q 和矿化度分别提高了 21% 和 190%, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时反应速率常数提高了 22.95%, 反应活化能降低了 8.91 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2) EDTA 强化 nZVI/PS 降解 1,2-DCA 作用机制主要有 2 点: 一是为反应提供了弱酸环境, 促进 Fe^{2+} 生成; 二是 EDTA 与 Fe^{2+} 反应生成螯合物, 降低了 Fe^{2+} 与自由基反应机率, 提高了 nZVI 活化 PS 的持续有效性。

3) EDTA 投加量、pH 和水中阴阳离子均影响 nZVI/PS/EDTA 对 1,2-DCA 的降解效果。 S_q 随 EDTA 投加量先增加后减小, EDTA 最佳投加量为 1.8 mmol, S_q 达到最大值 214.798 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 酸性环境更有利于 EDTA 强化 nZVI/PS 降解 1,2-DCA; Cl^- 、 K^+ 和 HCO_3^- 均抑制 EDTA 强化作用, EDTA 在实际复杂的水质环境条件下可能难以达到理想效果。

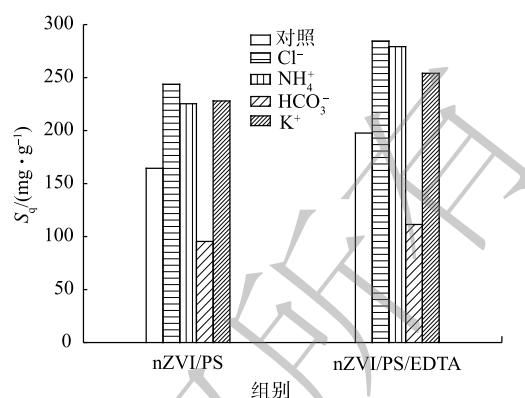


图 8 阴阳离子对 S_q 影响

Fig. 8 Effect of anion and cation on S_q

参考文献

- [1] DOHERTY R E. A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1, 1, 1-trichloroethane in the United States: part 1: historical background; carbon tetrachloride and tetrachloroethylene[J]. *Environmental Forensics*, 2000, 1(2): 69-81.
- [2] HUANG B, CHAO L, WEI C, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-sources, potential human health impacts, and current remediation technologies[J]. *Environment International*, 2014, 71(10): 118-138.
- [3] 孟宪荣, 葛松, 许伟, 等. 原位电阻热脱附修复氯代烃污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(2): 669-676.
- [4] 张明, 赵怡阳, 徐辰. 气相抽提与氧化压裂技术结合在有机污染土壤修复工程中的应用[J]. *环境与发展*, 2020, 32(6): 88-90.
- [5] UNGTAE K, PARKER, BORDEN. Stochastic cost-optimization and risk assessment of in situ chemical oxidation for dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) source remediation[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2019, 33(1): 73-89.
- [6] 蒋梦迪, 季跃飞, 陆隽鹤. 碳酸盐活化过硫酸盐降解对乙酰氨基酚的研究/清华大学持久性有机污染物研究中心[J]. 持久性有机污染物论坛2017暨第十二届持久性有机污染物学术研讨会论文集. 武汉, 2017: 223-225.
- [7] NETA P, MADHAVAN V, ZEME H, et al. Rate constants and mechanism of reaction of $\text{SO}_4^{\cdot -}$ with aromatic compounds[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1977, 8(14): 163-164.
- [8] YANG X, DING X, ZHOU L, et al. Oxygen dependent oxidation of trimethoprim by sulfate radical: kinetic and mechanistic investigations[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(10): 3164-3168.
- [9] USHANI U, LU X, WANG J, et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: a state-of-the-art review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126232.
- [10] WANG W, CHEN M, WANG D, et al. Different activation methods in sulfate radical-based oxidation for organic pollutants degradation: catalytic mechanism and toxicity assessment of degradation intermediates[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 145522.
- [11] 郝慧茹, 张倩, 李孟, 等. 改性生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解活性蓝19的机理及老化研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(2): 477-485.
- [12] WANG R, LI C, LV N, et al. Deeper insights into effect of activated carbon and nano-zero-valent iron addition on acidogenesis and whole anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 324: 124671.
- [13] XU H, LIU Y, YANG B, et al. Inhibitory effect of released phosphate on the ability of nano zero-valent iron to boost anaerobic digestion of waste-activated sludge and the remediation method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 405: 126506.
- [14] KIM C, AHN J Y, KIM T Y, et al. Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (nZVI): mechanisms and transformation products of nZVI[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(6): 3625-3633.
- [15] LIANG C J, LIANG C P, CHEN C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 106(3/4): 173-182.
- [16] LIANG C J, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II activated by chelated ferrous ion[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1225-1233.
- [17] 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[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 585-592.
- [18] YPABC D, MZBC D, QI W, et al. EDTA, oxalate, and phosphate ions enhanced reactive oxygen species generation and sulfamethazine removal by zero-valent iron-sciencedirect[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 12200.
- [19] DONG H, HE Q, ZENG G, et al. Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316(Complete): 410-418.
- [20] 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.
- [21] ZHANG K J, ZHOU X Y, ZHANG T Q, et al. Degradation of the earthy and musty odorant 2, 4, 6-trichloroanisole by persulfate activated with iron of different valences[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(4): 3435-3445.
- [22] 余文杰. 亚铁离子活化过硫酸盐氧化降解普施安蓝MX-R的过程强化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [23] 钟燕清, 张永清, 陈宪方, 等. 不同整合剂对零价铁活化过硫酸盐降解对氯苯胺的影响[J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 685-691.
- [24] 王薇. 包覆型纳米铁的制备及用于地下水污染修复的实验研究[D]. 天津: 南开大学, 2008.
- [25] 王胜军. 零价金属强化氧化工艺去除水中邻苯二甲酸二丁酯的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [26] 张良波, 许春红, 祝慧娜, 等. Fe^{2+} /过硫酸钠体系降解盐酸四环素的研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(7): 776-779.
- [27] 陈希. 基于过硫酸盐高级氧化法的精对苯二甲酸生产废水处理及机理研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
- [28] 金晓英, 李任超, 陈祖亮. 纳米零价铁活化过硫酸钠降解2, 4-二氯苯酚[J]. *环境化学*, 2014, 33(5): 812-818.
- [29] HE J, YANG X, MEN B, et al. EDTA enhanced heterogeneous Fenton oxidation of dimethyl phthalate catalyzed by Fe: kinetics and interface mechanism[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2015, 408: 179-188.
- [30] MUSHTAQUE A, TEEL A L, OLHA S, et al. Oxidative and reductive

- pathways in iron-ethylenediaminetetraacetic acid-activated persulfate systems[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2012, 138(4): 411-418.
- [31] GDS A, EOM A LLB B, et al. Contrasting the performance of photo-fenton at neutral pH in the presence of different organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 147: 798-807.
- [32] HUSSAIN I, ZHANG Y, HUANG S, et al. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203(5): 269-276.
- [33] LIANG C, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(11): 5558-5562.
- [34] 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 (OH/O) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886.
- [35] NETA P, HUIERE, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution[J]. *National Bureau of Stan*, 1979, 17(3): 1027-1284.
- [36] 董书玉. 零价铁活化过硫酸盐降解水中萘普生的研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2020.
- [37] 张珍. 纳米级双金属体系对水中氯苯和多氯联苯的催化还原脱氯研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- (责任编辑: 曲娜)

Mechanism and influencing factors of 1,2-dichloroethane degradation in groundwater by EDTA-enhanced nZVI/PS

HUANG Yutao^{1,2}, MENG Xianrong^{2,*}, XU Wei², WU Jiansheng², XU Xiaolu³, WU Jinping⁴, LIU Yang⁵, SHI Weilin^{1,†}

1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China; 2. Suzhou Institute of Environmental Sciences, Suzhou 215000, China; 3. School of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310000, China; 4. Environmental Protection Office of Bacheng Town, Kunshan City, Kunshan 215311, China; 5. Suzhou Yifante Environmental Remediation Co. Ltd., Suzhou 215000, China

*Corresponding author, E-mail: xianrong_m@163.com

Abstract Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) was used to strengthen nano-zero-valent iron (nZVI) activated sodium persulfate (PS) for 1,2-dichloroethane (1,2-DCA) degradation in groundwater. Through analyzing the specific degradation rate (S_q), mineralization, degradation kinetics of 1,2-DCA and mass concentration change rules of Fe^{2+} and Fe^{3+} , the enhancement effect of EDTA and its mechanism were clarified. The effects of EDTA dosage, pH, anion and cation on the strengthening effect of EDTA were investigated. The results showed that after EDTA strengthening, S_q and the degree of mineralization of 1,2-DCA increased by 21% and 190%, respectively. Reaction rate increased by about 10.06%~22.95% and activation energy decreased by 6.98~8.91 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. EDTA provided a weak acid environment for the promotion of Fe^{2+} formation. Then EDTA formed a chelate with Fe^{2+} which reduced the probability of the reaction between Fe^{2+} and free radicals, and improved the sustained effectiveness of nZVI/PS. S_q first increased and then decreased with the increase of EDTA dosage. S_q reached the maximum value of 214.80 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at EDTA dosage of 1.8 mmol. The strengthening effect of EDTA was better in acidic environment. Except NH_4^+ had a promoting effect, Cl^- , K^+ and HCO_3^- all inhibited the strengthening effect of EDTA, indicating that EDTA might be difficult to achieve an ideal strengthening effect in remediation of actual groundwater due to the existence of multiple ions. The research results provide basic parameters and technical supports for degradation of 1,2-DCA in groundwater by EDTA-enhanced nZVI/PS.

Keywords groundwater; 1,2-dichloroethane; PS advanced oxidation; EDTA enhancement; specific degradation rate