

高盐强酸性地下水中复合苯系污染物原位芬顿氧化实验研究

郭威, 袁放, 张佳, 谢斌, 冯学洋, 陈鸿汉

In-situ Fenton oxidation experiment of compound benzene pollutants in high salt and strong acid groundwater

GUO Wei, YUAN Fang, ZHANG Jia, XIE Bin, FENG Xueyang, and CHEN Honghan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202012021>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

乙醇对过硫酸盐氧化地下水中苯系物的影响

Effect of ethanol on persulfate oxidation of BTEX in groundwater

韦延梅, 陈余道, 吴圣华, 孟伟 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 142-148

地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述

Review on the determination methods for early warning grade and threshold of groundwater pollution risk

王嘉瑜, 蒲生彦, 胡李博文 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 43-50

电化学循环井耦合氧化-还原降解地下水中三氯乙烯

Electrolytic circulation well coupled with oxidation and reduction for trichloroethylene degradation in groundwater

刘洋, 袁松虎, 张耀强, 刘洋, 蔡其正, 郑云松 水文地质工程地质. 2020, 47(3): 44-51

塔城盆地地下水“三氮”污染特征及成因

Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater in the Tacheng Basin

吕晓立, 刘景涛, 周冰, 朱亮 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 42-42

江汉平原东北部地区高铁锰地下水成因与分布规律

Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jianghan Plain

蔡玲, 胡成, 陈植华, 王清, 王宁涛, 常威, 黄琨 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 18-25

云应盆地东北部含水层结构特征及地下水转化模式

Characteristics of the aquifer structure and groundwater conversion model in the northeastern Yunying Basin

常威, 黄琨, 胡成, 王清, 王宁涛 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 9-15



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202012021

高盐强酸性地下水中复合苯系污染物原位芬顿氧化实验研究

郭威¹, 袁放¹, 张佳¹, 谢斌², 冯学洋², 陈鸿汉¹

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院北京市重点实验室, 北京 100083;
2. 中卫市生态环境监测站, 宁夏中卫 755000)

摘要: 在原位氧化过程中, 实际场地地下水和含水介质的物化特征是影响氧化效果的重要因素, 而目前对此影响的研究较少。以某场地实际高盐强酸性复合苯系污染地下水为研究对象, 以地下水中 2-硝基-4-甲氧基苯胺(2-nitro-4-methoxyaniline, 2-N)和 3-硝基-4-甲氧基苯胺(3-nitro-4-methoxyaniline, 3-N)为特征污染物, 探究芬顿(Fenton)试剂原位氧化特征, 并研究液相环境因素(初始 H₂O₂ 浓度、初始 Fe²⁺ 浓度、初始 pH 值、初始醋酸(Acetic acid, HAc)浓度、初始 SO₄²⁻ 浓度)以及含水层介质对 Fenton 法去除 2-N 和 3-N 的影响。结果显示: (1) Fenton 法去除 2-N 和 3-N 效果显著, 且在初始液相条件为 c(H₂O₂)=7 mmol/L、c(Fe²⁺)=4 mmol/L、pH=4、c(HAc)=0 mg/L 和 c(SO₄²⁻)=0 mmol/L 时去除效果最佳; (2) 各因素对 Fenton 法氧化 2-N 和 3-N 的影响不同, 加入 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 使 2-N 和 3-N 去除率上升, 增大 HAc 浓度使 2-N 和 3-N 去除率下降; (3) 含水层介质对 2-N 和 3-N 具有一定吸附性, 且对 3-N 的吸附性强于 2-N, 二者在本实验中最大吸附态占比分别为 29% 和 42%, 而吸附态的存在会抑制 Fenton 法对 2-N 和 3-N 的去除; (4) 矿物分析结果显示介质含有少量黄铁矿, 在硫酸环境下, 介质腐蚀溶解释放 Fe²⁺, 在达到一定浓度后, 无需额外添加 Fe²⁺ 即可完成 Fenton 反应进而去除 2-N 和 3-N。

关键词: 芬顿; 原位氧化; 2-硝基-4-甲氧基苯胺; 3-硝基-4-甲氧基苯胺; 地下水污染; 含水层介质

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)02-0182-08

In-situ Fenton oxidation experiment of compound benzene pollutants in high salt and strong acid groundwater

GUO Wei¹, YUAN Fang¹, ZHANG Jia¹, XIE Bin², FENG Xueyang², CHEN Honghan¹

(1. Beijing Key Laboratory of School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Ecological Environment Monitoring Station, Zhongwei, Ningxia 755000, China)

Abstract: In the process of in-situ oxidation, the physical and chemical characteristics of actual ground water and water-bearing media are the important factors affecting the oxidation effect, but there are few specific studies on this effect at present. The actual high-salt and strong-acid compound benzene contaminated groundwater in a certain site is used as the research object, and 2-nitro-4-methoxyaniline (2-N) and 3-nitro-4-methoxyaniline (3-N) in groundwater are characteristic pollutants. The in-situ oxidation characteristics of Fenton's reagent are explored, and the liquid environmental factors (initial H₂O₂ concentration, initial Fe²⁺ concentration, initial pH value, initial acetic acid (HAc) concentration, initial SO₄²⁻ concentration) and aquifer media on the removal of 2-N and 3-N by Fenton method are examined. The results show that (1) the Fenton method has a significant effect on removal of 2-

收稿日期: 2020-12-11; 修订日期: 2021-01-31

基金项目: 国家重点研发计划项目资助(2018YFC1800400)

第一作者: 郭威(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为地下水环境。E-mail: guow163163@163.com

通讯作者: 陈鸿汉(1956-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事地下水污染评价与防治技术研究。E-mail: chenhh@cugb.edu.cn

N and 3-N, and when the initial liquid phase conditions are $c(\text{H}_2\text{O}_2)=7$ mmol/L, $c(\text{Fe}^{2+})=4$ mmol/L, $\text{pH}=4$, $c(\text{HAc})=0$ mg/L and $c(\text{SO}_4^{2-})=0$ mmol/L, the removal effect is the best. (2) Each factor affects the oxidation of 2-N and 3-N by the Fenton method. The effect of the addition of H_2O_2 and Fe^{2+} increases the removal rate of 2-N and 3-N. Increase in the concentration of HAc decreases the removal rate of 2-N and 3-N. (3) The groundwater medium has a strong effect on 2-N and 3-N, and the adsorption of 3-N is stronger than that of 2-N. In this experiment, the two largest adsorption states account for 29 % and 42 %, respectively. The existence of the adsorption state will inhibit the Fenton method to 2-N. (4) The mineral analysis results show that the medium contains a small amount of pyrite. In a sulfuric acid environment, the medium corrodes and dissolves to release Fe^{2+} . Therefore, the Fenton reaction can be completed without additional Fe^{2+} to remove 2-N and 3-N.

Keywords: Fenton; in situ oxidation; 2-nitro-4-methoxyaniline; 3-nitro-4-methoxyaniline; groundwater pollution; aqueous medium

我国是染料中间体的生产大国,其中又以苯系染料中间体产量最大。苯系染料中间体生产工艺复杂,导致其造成的地下水污染往往为复合污染,并伴有高盐、强酸性特点,且其本身难降解,可吸附在含水层介质上,常规修复手段难以奏效,治理难度非常大^[1]。

2-N和3-N是一种重要的染料中间体,主要用于染料制造,另外在药物和感光材料制造中也应用广泛^[2]。2-N与3-N互为同分异构体,目前国内外对3-N的研究极少^[3]。在《危险化学品名录(2015版)》中,2-N首次被列为剧毒物质。由于2-N化学性质较稳定,且具有较强的毒性,当释放到环境尤其是地下水中时,会对地下水及周边环境产生持续性的不良影响^[4-7]。

芬顿(Fenton)技术是一种高级氧化技术,其实质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基)^[8-10],特别适合于一般化学修复技术和生物修复技术难以奏效的污染地下水处理,是一种很有应用前景的地下水污染修复技术^[11-13]。近年来,Fenton法也越来越多地应用在难降解污染地下水的处理工程实践中^[14]。Bergendahl等^[15]通过Fenton法对多种有机物污染的场地进行修复,实验结果显示,Fenton法能在适当的条件下将有机污染物全部去除;Fenton法对四氯乙烯污染场地的修复实验显示,通过向地下10 m处注入 H_2O_2 和 FeSO_4 ,四氯乙烯最终去除率可达40%^[16];Ambika等^[17]以柱实验的形式模拟研究了零价铁颗粒催化的Fenton系统对苯酚的原位去除效果,实验结果表明最终苯酚去除率可达100%。

含水层介质作为地下水环境中重要的组成部分,其理化性质与地下水的化学特征有着密切的联系,可能对原位氧化有较大影响,而目前国内外关于含水层介质与地下水相互作用对Fenton法原位氧化影响的研究较少。某化工污染场地地下水污染严重,污染地

下水典型特征为无机盐浓度高且pH低。无机盐的主要构成组分为硫酸盐,其质量占总盐分的99.79%,污染最重处的 SO_4^{2-} 浓度超地下水IV类标准(GB/T 14848—2017)376倍;地下水含大量的醋酸和硫酸, $\text{pH}<2$,呈强酸性。本场地地下水的典型有毒污染物为2-N和3-N。在本场地地下水强酸高盐的复杂背景下,地下水组分、含水层介质和Fenton试剂间的相互作用更加多变,而这对于Fenton法去除污染物的影响难以确定。因此本文选用Fenton法作为修复去除手段,以液相环境因以及原位含水层介质为影响因素,构建单一变量的室内试验,探究液相各指标浓度、含水层介质吸附、腐蚀等作用对Fenton法氧化2-N、3-N的影响,为Fenton法原位修复2-N、3-N污染地下水提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

材料包括:2-N(分析纯);3-N(分析纯); H_2O_2 (30%,分析纯); $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯);NaOH(分析纯);浓硫酸(98%,分析纯); KH_2PO_4 (色谱纯);甲醇(Merck,色谱纯);乙酸(Sigma,色谱纯),均购自北京国药化学试剂有限公司。含水介质:使用该污染场地背景介质,为黄色粉细砂。

使用的仪器包括:电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多Mettler Toledo,AL104);移液枪(德国Eppendorf);智能多参数消解仪(北京连华永兴科技发展有限公司,LH-25A);pH计(德国赛多利斯Sartorius,PB-10);高效液相色谱仪(安捷伦Agilent,1220);分光光度计(日本岛津Shimadzu corporation,UV-1800)。

1.2 实验方案

通过文献调研,结合场地原位实验目标区域含水层介质特性(黄色粉细砂)与地下水中特征污染物浓

度分布(表 1), 制订本实验方案(表 2)与各实验初始条件(表 3)。实验均在 18 °C 环境下进行, 其中液相因素影响实验步骤为: 取 2-N、3-N 的混合溶液 50 mL 于玻璃进样瓶中, 用 0.1 mol/L H₂SO₄ 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH, 加入一定量的 FeSO₄·7H₂O, 待 FeSO₄·7H₂O 完全溶解后加入定量 H₂O₂, 摇匀, 放入摇床以 200 rpm 速度振荡, 反应从此刻开始计时。反应时间固定为

180 min, 反应完成后离心取上清液并过滤, 测定其 pH 值、2-N、3-N、COD、HAc、Fe²⁺。

表 1 场地地下水特征污染物浓度

Table 1 Concentrations of the characteristic pollutants in groundwater of the site

指标	2-N/(mg·L ⁻¹)	3-N/(mg·L ⁻¹)	HAc/(g·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(g·L ⁻¹)	pH
浓度	32.78	60.58	1.06×10 ⁴	4.04×10 ³	4.18

表 2 实验方案概括表

Table 2 Summary of the experimental program

序号	实验类型	序号	实验内容	影响因素初始值(X)
1	纯液相环境	1.1	初始H ₂ O ₂ 浓度的影响	c(H ₂ O ₂)=0, 1, 2, 4, 6, 7 mmol/L
		1.2	初始Fe ²⁺ 浓度的影响	c(Fe ²⁺)=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0 mmol/L
		1.3	初始pH值的影响	pH=2, 3, 4, 5, 6, 7
		1.4	初始HAc浓度的影响	c(HAc)=1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 g/L
		1.5	初始SO ₄ ²⁻ 浓度的影响	c(SO ₄ ²⁻)=0, 2, 4, 6, 8, 10 g/L
2	固液双相环境	2.1	醋酸环境介质影响-不加Fe ²⁺	介质质量: 1, 2, 3, 4, 5 g
		2.1	醋酸环境介质影响-添加Fe ²⁺	介质质量: 1, 2, 3, 4, 5 g
		2.2	硫酸环境介质影响实验	介质质量: 1, 2, 3, 4, 5 g

表 3 各实验初始条件对照表

Table 3 Comparison of the initial conditions of each experiment

实验影响因素	2-N/(mg·L ⁻¹)	3-N/(mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ /(mmol·L ⁻¹)	Fe ²⁺ /(mmol·L ⁻¹)	pH	HAc/(g·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(g·L ⁻¹)	介质/g
初始H ₂ O ₂ 浓度的影响	30	60	X	4	4	0	0	0
初始Fe ²⁺ 浓度的影响	30	60	7	X	4	0	0	0
初始pH值的影响	30	60	7	4	X	0	0	0
初始HAc浓度的影响	30	60	7	4	4	X	0	0
初始SO ₄ ²⁻ 浓度的影响	30	60	7	4	4	0	X	0
醋酸环境介质影响-不加Fe ²⁺	30	60	7	0	4	60	0	X
醋酸环境介质影响-添加Fe ²⁺	30	60	7	4	4	60	0	X
硫酸环境介质影响实验	30	60	7	0	4	0	9.6	X

注: 表3中的X表示表2影响因素初始值一列中对应实验内容的数值。

固相介质影响实验与上述实验步骤有两处不同: 一是初始的混合溶液为 2-N、3-N、酸(HAc/H₂SO₄)及对应盐(CH₃COONa/Na₂SO₄)的混合溶液; 二是进样瓶中加入一定质量介质后, 不直接调节 pH, 而是将瓶放入摇床以 200 rpm 的速度振荡 180 min, 利用混合溶液里的酸与介质反应, 使体系 pH 达到预定值, 并且此时 2-N、3-N 在介质上的吸附达到平衡。其余步骤与液相实验一致。

1.3 分析测试

2-N 和 3-N 使用安捷伦 1220 高效液相色谱检测, 测定条件为 150 mm×4.6 mm、内径为 5 μm 的 Eclipse XDB-C18 分析柱, 检测波长为 254 nm, 流动相为甲醇: 水=4: 6, 进样量 10 μL, 流速 1 mL/min, 保留时间 12 min, 柱温 30 °C; 2-N 和 3-N 的介质吸附量检测方法为溶剂振荡萃取法, 萃取液为甲醇 50 mL, 振荡速度为 200 rpm, 累计萃取时间为 72 h, 使用安捷伦 1220 高效液相色谱检测萃取液中 2-N、3-N 浓度; HAc 使用安捷伦 1220

高效液相色谱检测, 测定条件为 250 mm×4.6 mm、内径为 5 μm 的惰性支撑 C18 分析柱, 检测波长为 210 nm, 流动相为 0.01 mol/L 磷酸二氢钾溶液(用磷酸调节 pH=2), 进样量 20 μL, 流速 0.6 mL/min, 保留时间 9 min, 柱温 30 °C; Fe²⁺ 浓度使用岛津 UV-1800 紫外可见分光光度计检测, 采用邻菲罗啉分光光度法, 检测波长为 510 nm; COD 浓度使用岛津 UV-1800 紫外可见分光光度计检测, 检测前使用连华科技 LH-25A 智能多参数消解仪在 165 °C 恒温消解 10 min, 检测波长为 610 nm; 固相介质形貌通过扫描电镜(GeminiSEM ZEISS, 德国)进行分析, 矿物组成按照转靶多晶体 X 射线衍射方法通则(JY/T 009—1996)进行检测。

2 结果与讨论

2.1 地下水环境液相各因素对氧化的影响

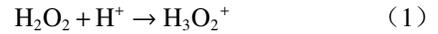
液相环境各要素对 Fenton 法去除 2-N、3-N 影响如图 1 所示, 可见 H₂O₂、Fe²⁺、HAc 对 2-N、3-N 去除率

影响较为显著, 2-N、3-N 去除率随 H_2O_2 、 Fe^{2+} 浓度增大而快速上升, 随 HAc 浓度增大缓慢降低, pH 值、 SO_4^{2-} 浓度则对 2-N、3-N 去除率无明显影响。

H_2O_2 与 Fe^{2+} 参与并构成 Fenton 反应, 是 Fenton 反应不可或缺的部分^[18-20]。本实验中, 两者浓度为 0 时, 2-N 和 3-N 的去除率均为 0; 随着 H_2O_2 与 Fe^{2+} 浓度升高, 2-N、3-N 的去除率迅速上升, 且分别在 $c(H_2O_2)=2\text{ mmol/L}$ 、 $c(Fe^{2+})=0.1\text{ mmol/L}$ 时, 2-N、3-N 的去除率达到 100%; $c(H_2O_2)=7\text{ mmol/L}$ 、 $c(Fe^{2+})=4\text{ mmol/L}$ 时, COD 去除率达到最大值。

通常情况下, 体系 pH 值对 Fenton 反应降解有机物的效率具有较大的影响^[21]。在此实验条件下, 初始 pH 对 Fenton 法氧化 2-N、3-N 的影响并不显著, 不同初始 pH 体系的 2-N、3-N 均全部去除, 表明该体系中 Fenton 反应产生的 $\cdot OH$ 足够氧化降解此浓度的 2-N 和 3-N。初始 pH=4 时 COD 去除率最高为 89%, 而过高或过低的 pH 均使体系 COD 去除率降低。原因是当初始 pH 过低时, 溶液中过多的 H^+ 与 H_2O_2 发生如式(1)所示反应^[20], 消耗了 H_2O_2 , 体系中 $\cdot OH$ 相应减少。而当溶液 pH 过高时, 虽然此时大部分的 Fe^{2+} 仍能

以离子形式存在, 但溶液中 Fe^{3+} 会与 Fe^{2+} 形成无定型沉淀, 致使 Fe^{2+} 失去活性, 无法正常参与 Fenton 反应, 降低 Fenton 试剂的利用率。



高浓度的 HAc 与 SO_4^{2-} 是本文研究的实际污染地下水的主要特征之一, 两者对 Fenton 法降解 2-N、3-N 的影响尚不明确。图 1 中可见 HAc 浓度的增大使 2-N、3-N 的去除率均降低, 且对 3-N 的影响程度大于 2-N, 在 $c(HAc)=80\text{ g/L}$ 时, 2-N 去除率为 84%, 3-N 去除率仅为 30.6%。可能原因是 HAc 作为小分子有机酸会与 2-N、3-N 竞争与 $\cdot OH$ 反应的机会, 消耗部分 $\cdot OH$, 进而影响 Fenton 试剂对 2-N、3-N 的去除效果。而分析 SO_4^{2-} 浓度变量实验可见 SO_4^{2-} 浓度对 Fenton 法氧化 2-N、3-N 几乎不产生影响, 不同初始 SO_4^{2-} 浓度体系的 2-N、3-N 均全部去除, COD、 $c(Fe^{2+})$ 、pH 值也无明显变化趋势。这都表示 SO_4^{2-} 作为一种无机盐, 本身并不参与 Fenton 反应, 也可见污染场地的高盐环境不会对 Fenton 反应氧化污染物造成较大影响。

进一步分析图 1 可见, 不同要素实验中, COD 去

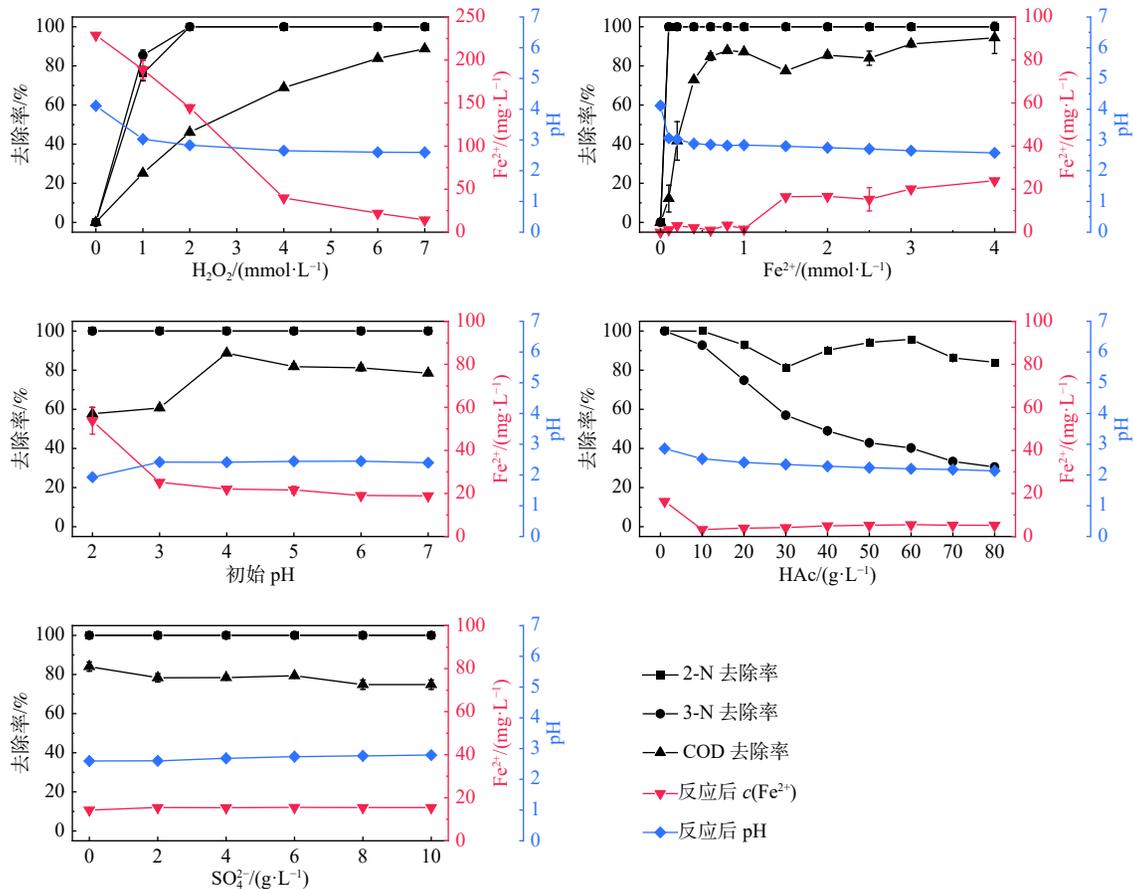


图 1 地下水液相环境各要素对氧化影响

Fig. 1 Effects of various environmental factors in liquid phase on oxidation of groundwater

除率均小于 2-N、3-N 去除率,且反应后 pH 值均小于初始 pH 值。有研究表明,在 Fenton 法氧化下,2-N 首先被氧化为 2-硝基-4-甲氧基苯酚,然后变为间甲氧基硝基苯、苯酚和苯醌类物质,进一步氧化则变为甲酸等小分子有机物并最终降解为二氧化碳和水^[22],复杂中间产物的存在导致 COD 去除率低于 2-N、3-N 去除率,而降解过程中小分子酸的产生则导致体系 pH 值降低。

2.2 地下水环境固相介质对氧化的影响

实际场地地下水中大量醋酸与硫酸的存在导致该地地下水呈现较强的酸性。有研究表明,一些天然介质中存在的原位铁可作为 Fe^{2+} 的替代物参与 Fenton 反应,进而氧化地下水中有有机物^[23],而在酸性条件下,固相介质与酸反应进而向溶液中释放金属离子是十分可能的,因此在此场地中,介质本身具有与 H_2O_2 构成 Fenton 体系的潜力。在地下水污染过程中,含水层介质的吸附作用对污染物的迁移转化过程具有不可忽视的作用,这也是原位修复往往难以彻底去除污染物的重要原因之一^[24]。基于这些问题,根据上节实验结果,选择最佳 H_2O_2 与 Fe^{2+} 浓度及 pH 值,并用醋酸或硫酸构建酸性环境,在已知 HAc 与 SO_4^{2-} 浓度对 Fenton 法氧化 2-N、3-N 造成的影响的前提下,研究原位氧化过程中的含水层介质是否具有催化 H_2O_2 进而氧化污

染物的能力,并分析其对污染物的吸附给去除效果带来的影响,并综合对比两种酸性环境下氧化结果差异。

2.2.1 醋酸环境下原位 Fenton 氧化实验

本文中 2-N 和 3-N 的吸附态占比计算如式(2)所示。由图 2 可见,在醋酸环境下,有无 Fe^{2+} 的投加,对 2-N、3-N 的去除率有较大的影响。无 Fe^{2+} 投加的情况下,2-N 均无去除,3-N 最大去除率为 8%;有 Fe^{2+} 投加的情况下,2-N 和 3-N 的最大去除率分别为 61%、70%。同时去除率有随介质质量增加 2-N 和 3-N 的去除率下降的趋势,推测是 Fenton 法无法直接氧化介质上呈吸附态的 2-N 和 3-N 或氧化反应速率较低,主要以氧化液相中污染物为主。随液相污染物被氧化浓度降低,吸附态污染物主要以自行解吸后被氧化的方式去除。污染物的解吸过程较为缓慢,而 Fenton 试剂稳定性较差,且 $\cdot\text{OH}$ 极易被还原,便造成介质上污染物未全部去除 Fenton 试剂便已耗尽的情况,进而导致污染物吸附态比例越高的体系最终去除率越低,由此可见吸附态的存在一定程度上会抑制 Fenton 法对 2-N、3-N 的去除。

污染物吸附态比例 =

$$\frac{\text{污染物介质吸附量}}{\text{污染物总添加量}} \times 100 \quad (2)$$

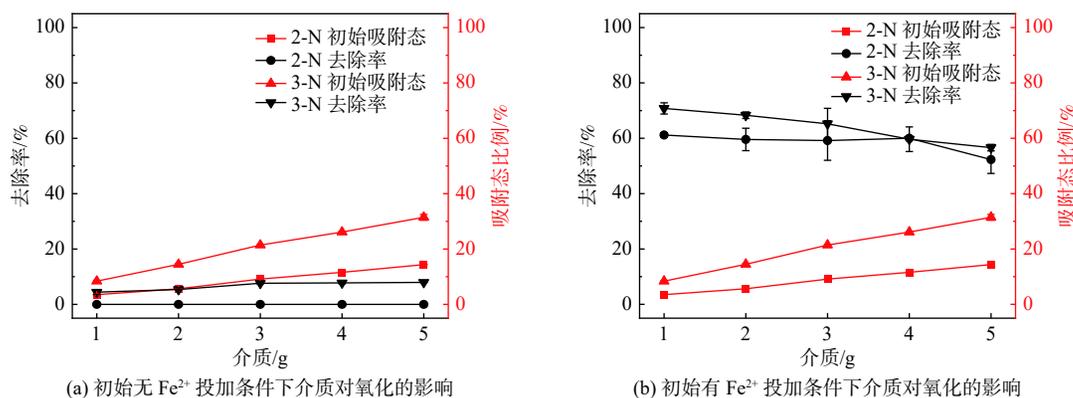


图 2 醋酸环境不同初始条件下介质对氧化影响

Fig. 2 Effects of media on oxidation under different initial conditions in the acetic acid environment

由图 3 可见,无 Fe^{2+} 投加的实验中,溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 最大值为介质为 5 g 时的 1.57 mg/L,低于 Fenton 反应全部降解 2-N 和 3-N 所需的最低 Fe^{2+} 浓度,且醋酸本身对 $\cdot\text{OH}$ 的消耗也一定程度抑制了 Fenton 反应对 2-N 和 3-N 的降解效率,这都导致了无额外 Fe^{2+} 投加的情况下 2-N 和 3-N 极低的去除率。并因为醋酸溶液对 pH 具有较强的缓冲能力,使得体系反应前后的 pH 值未发生明显变化(图 4)。

通过图 5 可见,醋酸环境对介质表面的腐蚀作用

较为明显,与天然介质相比,醋酸环境下的三种介质外观均发生了较大变化,天然介质颗粒表面平整光滑,醋酸环境下的介质颗粒表面凹凸不平,且存在较多裂隙。

2.2.2 硫酸环境下原位 Fenton 氧化实验

本节实验探究硫酸环境下介质对 2-N、3-N 的吸附性及其影响,并观察介质是否具有催化 H_2O_2 进而氧化污染物的可能性。实验结果见图 6。

由图 6 可见,与醋酸环境实验对比,首先硫酸环境

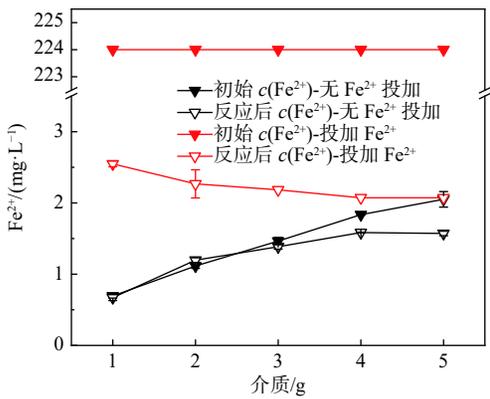


图 3 醋酸环境反应前后体系 $c(\text{Fe}^{2+})$ 变化

Fig. 3 System $c(\text{Fe}^{2+})$ changes before and after the acetic acid environmental reaction

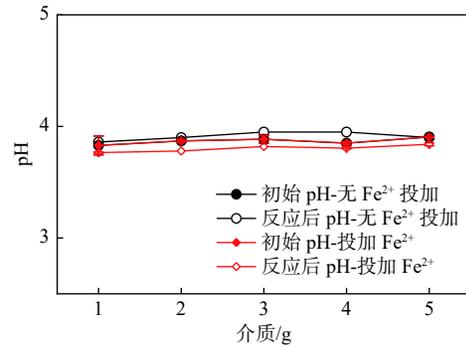
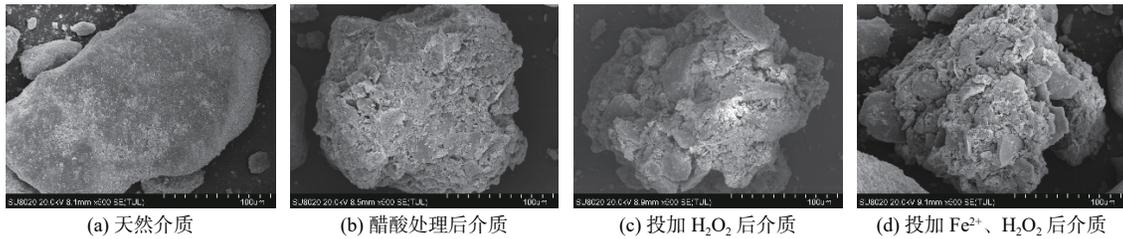


图 4 醋酸环境反应前后体系 pH 值变化

Fig. 4 System pH changes before and after the acetic acid environment reaction



(a) 天然介质 (b) 醋酸处理后介质 (c) 投加 H_2O_2 后介质 (d) 投加 Fe^{2+} 、 H_2O_2 后介质

图 5 不同介质电镜扫描图

Fig. 5 Electron microscopy of different soil media

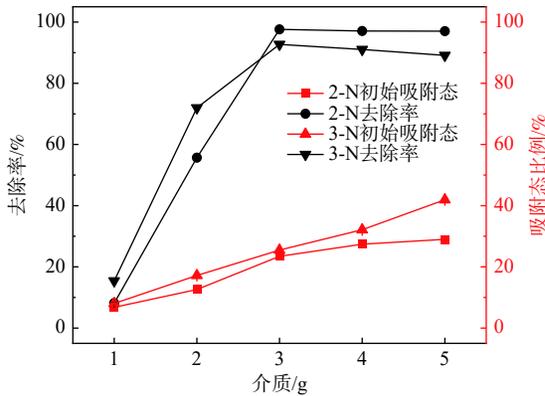


图 6 硫酸环境下介质对氧化影响

Fig. 6 Influence of medium on oxidation in the sulfuric acid environment

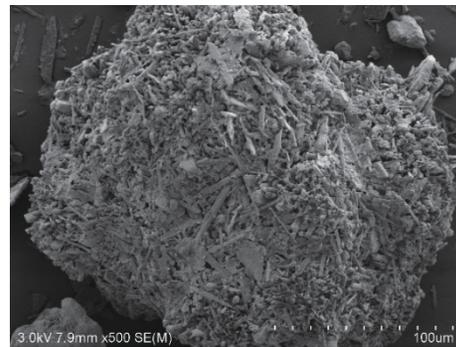


图 7 硫酸处理后介质电镜扫描图

Fig. 7 Scanning electron microscope after sulfuric acid treatment

下介质对 2-N、3-N 的吸附能力有一定程度的上升, 介质投入量为 5 g 时, 2-N 和 3-N 的吸附态占比为 29% 和 42%, 较醋酸环境下分别增大了 10% 与 15%, 结合介质的电镜扫描图(图 7)分析, 硫酸环境下介质表面更加粗糙, 腐蚀现象明显, 而这大大增加了介质颗粒的比表面积, 从而使介质整体的吸附能力增强。另一方面, 硫酸更强的腐蚀性使介质更多的金属离子如 Fe^{2+} 被释放到溶液中, 介质投入量为 5 g 时, 醋酸环境的 Fe^{2+} 浓度仅为 1.57 mg/L, 而硫酸环境的 Fe^{2+} 浓度为 10.72 mg/L(图 8), 约为前者的 7 倍。这使得硫酸环境

的 Fenton 体系不需要添加额外的 Fe^{2+} 便对 2-N 和 3-N 有很好的去除效果。介质投加量为 1~3g 时, 2-N 和 3-N 去除率都有显著的上升, 此时 Fe^{2+} 大量释放促进氧化反应导致污染物去除率提升的效应大于吸附态比例升高导致的抑制效应, 因此整体去除率上升; 介质投加量为 3~5g 时, Fe^{2+} 达到一定浓度后利用率下降, 此时吸附态比例升高导致的抑制效应起主要控制作用, 因此 2-N 和 3-N 去除率有轻微下降。在本实验中, 2-N 和 3-N 最高达到了 98% 与 93% 的去除率。而降解过程产生的小分子酸则使体系 pH 小幅降低(图 8)。

由图 9 可得,与天然介质相比,经过醋酸或硫酸环境的处理后,介质的构成元素中占比下降的均为 Ca、Mg、O,三者下降的比例分别平均为 16.7%、5.39%、9.53%,而三者占比的大幅下降使其他质量不变或仅轻微减少的元素占比相对上升。其中硫酸环境下的介质 Fe 元素占比为 5.5%,较天然介质上升了 3.9%;醋酸环境下的介质 Fe 元素占比为 6.6%,较天然介质上升了 5.0%。结合图 3、图 6,可判断在醋酸和硫酸环境中含 Ca、Mg、O 的矿物是介质被腐蚀的主体部分,这可能包括介质中包含的方解石与白云石等矿物。对比可见硫酸环境下介质的 Fe 元素占比及上升程度小于醋酸环境,说明了硫酸更强的腐蚀性使介质上更多的含铁矿物溶解,而介质的矿物分析结果(表 4)也显示其中含有少量黄铁矿,黄铁矿主要化学成分为 FeS₂,可以与硫酸反应而释放 Fe²⁺,这都佐证了硫酸环境下液相中更高浓度的 Fe²⁺是来自于介质。

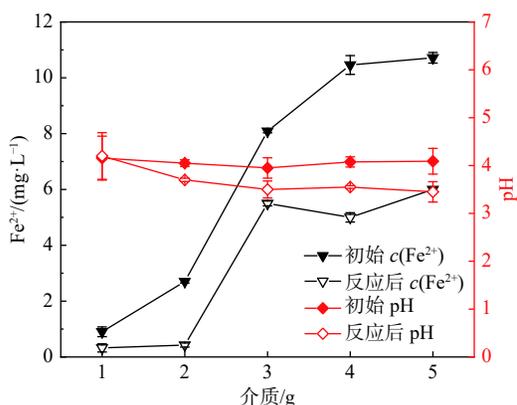


图 8 硫酸环境反应前后体系 pH、c(Fe²⁺) 变化
Fig. 8 pH and c(Fe²⁺) changes before and after the reaction

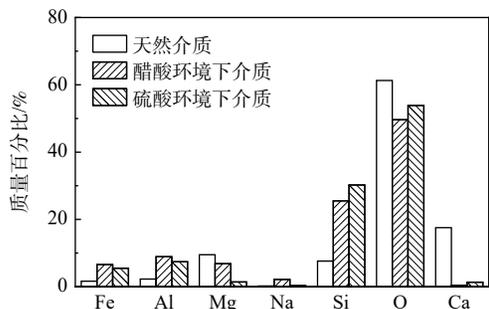


图 9 介质元素分布柱状图
Fig. 9 Histogram of distribution of media elements

表 4 含水层介质中各矿物质量占比

Table 4 Mass ratio of each mineral in the aquifer medium

矿物名称	石英	斜长石	微斜长石	云母	方解石	绿泥石	白云石	黄铁矿
质量百分比/%	43	26	9	9	5	4	3	1

3 结论

(1) Fenton 法氧化降解 2-N、3-N 效果显著。在液相各因素中,投加 H₂O₂、Fe²⁺使 2-N、3-N 去除率快速上升,增大 HAc 浓度使 2-N 去除率小幅下降,3-N 去除率大幅度下降,pH 过大或过小均导致 COD 去除率下降,投加 SO₄²⁻使 COD 去除率小幅降低。

(2) 实验结果显示,在初始液相条件为 c(H₂O₂)=7 mmol/L、c(Fe²⁺)=4 mmol/L、pH=4、c(HAc)=0 mg/L、c(SO₄²⁻)=0 mmol/L 时,Fenton 法对 2-N、3-N 及 COD 的去除效果最佳。

(3) 含水层介质会吸附 2-N 和 3-N,各体系中介质对 3-N 的吸附性均强于 2-N。SEM-EDS 结果显示,酸性环境会影响介质表面形态及元素组成,其中含 Ca、Mg 和 O 元素的矿物腐蚀最为显著。硫酸环境更强的腐蚀性使介质吸附性更强,2-N 和 3-N 在本实验中最大吸附态占比分别为 29% 和 42%,而吸附态的存在会抑制 Fenton 法对 2-N 和 3-N 的去除。

(4) 矿物分析结果显示介质含有少量黄铁矿,在硫酸环境下,介质腐蚀溶解释放 Fe²⁺,在达到一定浓度后,无需额外添加 Fe²⁺即可完成 Fenton 反应进而去除 2-N 和 3-N。

参考文献 (References) :

[1] 方玲,孟冠华,魏旺,等.苯系染料中间体生产废水的处理技术现状与发展[J].染料与染色,2016,53(4):42-50. [FANG Ling, MENG Guanhua, WEI Wang, et al. Application status and development of treatment for wastewater from benzene-dye intermediates[J]. Dyestuffs and Coloration, 2016, 53(4): 42-50. (in Chinese)]

[2] GUO Y, XUE Q, CUI K P, et al. Study on the degradation mechanism and pathway of benzene dye intermediate 4-methoxy-2-nitroaniline via multiple methods in Fenton oxidation process[J]. RSC Advances, 2018, 8(20): 10764-10775.

[3] 郭莹,陈鸿汉,张焕祯,等.基于Box-Behnken响应曲面法优化Fenton预处理高浓度染料中间体生产废水[J].环境科学研究,2017,30(5):775-783. [GUO Ying, CHEN Honghan, ZHANG Huanzhen, et al. Optimization of Fenton pre-treatment of high concentration dye intermediate wastewater based on box-behnken response surface methodology[J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(5): 775-783. (in Chinese with English abstract)]

[4] TSUBOKURA Y, ASO S, KOGA T, et al. Combined repeated dose and reproductive/developmental toxicity screening test of 4-methoxy-2-nitroaniline in rats[J]. Drug and Chemical Toxicology, 2015, 38(4): 361-374.

[5] GUO Y, XUE Q, ZHANG H Z, et al. Treatment of real

- benzene dye intermediates wastewater by the Fenton method: characteristics and multi-response optimization[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(1): 80 – 90.
- [6] CONTRERAS R H, DE KOWALEWSKI D G, FACELLI J C. ChemInform abstract: the NMR analysis of the methoxy-group conformation in 4-methoxy-2-nitroaniline[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1982, 13(31).
- [7] AZHAGIRI S, JAYAKUMAR S, GUNASEKARAN S, et al. Molecular structure, Mulliken charge, frontier molecular orbital and first hyperpolarizability analysis on 2-nitroaniline and 4-methoxy-2-nitroaniline using density functional theory[J]. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 124: 199 – 202.
- [8] ZHANG M H, DONG H, ZHAO L, et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 110 – 121.
- [9] AMETA R, CHOHADIA A K, JAIN A, et al. Fenton and photo-Fenton processes[J]//Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Amsterdam: Elsevier, 2018: 49-87.
- [10] FERRENTINO R, MERZARI F, ANDREOTTOLA G. Optimisation of Fe^{2+}/H_2O_2 ratio in Fenton process to increase dewaterability and solubilisation of sludge[J]. *Environmental Technology*, 2020, 41(22): 2946 – 2954.
- [11] SUTTON N B, GROTENHUIS J T C, LANGENHOFF A A M, et al. Efforts to improve coupled in situ chemical oxidation with bioremediation: a review of optimization strategies[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1): 129 – 140.
- [12] CHAPELLE F H, BRADLEY P M, CASEY C C. Behavior of a chlorinated ethene plume following source-area treatment with Fenton's reagent[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2005, 25(2): 131 – 141.
- [13] 王平, 韩占涛, 张海领, 等. 某氨氮污染地下水体抽出-处理系统优化模拟研究[J]. *水文地质工程地质*, 2020, 47(3): 34 – 43. [WANG Ping, HAN Zhantao, ZHANG Hailing, et al. Simulation and optimization of a pumping and treating system for the remediation of ammonia polluted groundwater[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020, 47(3): 34 – 43. (in Chinese)]
- [14] JONSSON S, PERSSON Y, FRANKKI S, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1): 86 – 96.
- [15] BERGENDAHL J, HUBBARD S, GRASSO D. Pilot-scale Fenton's oxidation of organic contaminants in groundwater using autochthonous iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 99(1): 43 – 56.
- [16] 崔英杰, 杨世迎, 王萍, 等. Fenton原位化学氧化法修复有机污染土壤和地下水研究[J]. *化学进展*, 2008, 20(7): 1196 – 1201. [CUI Yingjie, YANG Shiyong, WANG Ping, et al. Organically polluted soil and groundwater remediation by in situ Fenton oxidation[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(7): 1196 – 1201. (in Chinese)]
- [17] AMBIKA S, DEVASENA M, MANIVANNAN NAMBI I. Assessment of meso scale zero valent iron catalyzed Fenton reaction in continuous-flow porous media for sustainable groundwater remediation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 264 – 272.
- [18] KANG N, LEE D S, YOON J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols[J]. *Chemosphere*, 2002, 47(9): 915 – 924.
- [19] HANSSON H, KACZALA F, MARQUES M, et al. Photo-Fenton and Fenton oxidation of recalcitrant wastewater from the wooden floor industry[J]. *Water Environment Research*, 2015, 87(6): 491 – 497.
- [20] HAJIAN M, MIRBAGHERI S A, JAVID A H. Comparison of classical Fenton and Fenton-like using μ -ZVI processes for the degradation of cresol in the wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 109: 132 – 138.
- [21] 何正坤, 马小兰, 孙猛, 等. 地下水水化学成分对类Fenton法氧化硝基苯的影响[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(11): 1731 – 1734. [HE Zhengkun, MA Xiaolan, SUN Meng, et al. Influences of chemical composition of groundwater on Fenton-like oxidation of nitrobenzene[J]. *Ecology and Environment*, 2011, 20(11): 1731 – 1734. (in Chinese)]
- [22] 郭莹, 陈鸿汉, 张焕祯, 等. Fenton氧化降解2-硝基-4-甲氧基苯胺的特性和动力学特征[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(10): 1613 – 1621. [GUO Ying, CHEN Honghan, ZHANG Huanzhen, et al. Characteristics and kinetics of oxidative degradation of 2-nitro-4-methoxyaniline by Fenton oxidation process[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(10): 1613 – 1621. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 秦俊豪. 微摩尔 H_2O_2 介导的Fenton效应对几种污染物环境行为的影响[D]. 广州: 华南农业大学, 2016. [[QIN Junhao. Effect of micromolar hydrogen peroxide mediated Fenton-driven on environmental behavior of several environmental pollutants[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016. (in Chinese with English abstract)]]
- [24] 展惠英. 多环芳烃类污染物在黄土中的迁移转化[D]. 兰州: 西北师范大学, 2004. [ZHAN Huiying. Transfer and transform of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in loess soils[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2004. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 汪美华

实习编辑: 宗 爽