

DOI:10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.201909019

电化循环井耦合氧化-还原降解地下水中三氯乙烯

刘 洋,袁松虎,张耀强,刘 洋,蔡其正,郑云松

(中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:三氯乙烯(TCE)是一种地下水中常见的有机污染物,传统的地下水循环井修复技术虽然有效但耗时长,且需配套地面处理。文章研发了一种电化循环井耦合修复体系,以期通过顺序化学氧化-还原作用高效快速降解地下水中TCE。以地下水循环井为基础,通过抽水井中的地下水电解,原位提供 O_2 和 H_2 ,投加 $Fe(II)$ -EDTA络合物活化 O_2 产生羟基自由基氧化降解TCE,进而利用钯催化剂催化剩余的 H_2 还原降解TCE。在二维砂槽模拟含水层中评价了该体系的运行效果,含水层中初始TCE浓度为7.50 mg/L,经过13天的连续通电处理后,TCE浓度降低到1.65 mg/L,降解率达到78%。处理后 Cl^- 浓度相应增加118.20 $\mu mol/L$,接近于TCE降解量(44.50 $\mu mol/L$)的3倍,证明TCE近乎完全脱氯。运行过程中,TCE平均降解速率由0~5 d的0.90 mg/(L·d)降低到9~13 d的0.10 mg/(L·d),氧化降解主要发生在前期阶段,钯催化还原效率较为稳定,后期两种过程降解效率都逐渐下降,主要原因是溶解态 $Fe(II)$ 浓度减少以及钯催化剂活性降低。该耦合修复体系是基于地下水循环井技术的改进,其氧化-还原作用机理有望实现地下水中多种不同有机污染物的降解。

关键词:地下水循环井;电化;分子氧活化;钯催化还原;三氯乙烯

中图分类号:P641;X173

文献标识码:A

文章编号:1000-3665(2020)03-0044-08

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

LIU Yang, YUAN Songhu, ZHANG Yaoqiang, LIU Yang, CAI Qizheng, ZHENG Yunsong

(State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences (Wuhan),
Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: Trichloroethylene (TCE) is a common organic pollutant in groundwater. Traditional groundwater circulation wells (GCW) are effective but time-consuming and requires ground treatment. This study develops a coupled system for treating TCE-contaminated groundwater through sequential chemical oxidation and reduction. In this system, groundwater is circulated by two separated wells, and electrolysis in a pumping well is utilized to generate O_2 and H_2 *in situ*. To degrade TCE, $Fe(II)$ -EDTA is added to activate O_2 to hydroxyl radicals for oxidation, and Pd catalyst is coupled to catalyze H_2 for reduction. The system performance is evaluated in a 2D sandy tank. The initial TCE concentration in the tank is 7.50 mg/L. After 13 days of continuous electrolytic treatment, TCE concentration decreases to 1.65 mg/L (78%). The corresponding increase in Cl^- concentration (118.20 $\mu mol/L$) is nearly three times that of the decrease in TCE concentration (44.50 $\mu mol/L$), which proves the near complete TCE dichlorination. During the operation, the average degradation rate of TCE decreases from 0.90 (0~5 d) to 0.10 (9~13 d) mg/(L·d). Oxidative degradation mainly occurs in the early stage, and catalytic reduction efficiency is relatively stable. The

收稿日期:2019-09-10; 修订日期:2019-11-15

基金项目:国家重点研发专项课题(YS2018YFC180060)

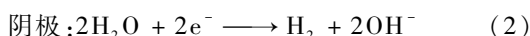
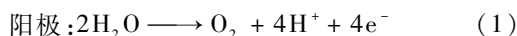
第一作者:刘洋(1995-),男,硕士生,主要研究地下水污染修复。E-mail:317020062@qq.com

通讯作者:袁松虎(1979-),男,博士,教授,主要从事环境水文地球化学过程与污染修复研究。E-mail:yuansonghu622@cug.edu.cn

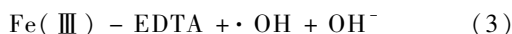
degradation efficiency of both mechanisms decreased gradually in the later stage, which is attributed to the decreased concentration of dissolved Fe(II) and decreased activity of Pd catalyst. The coupled system is an improvement of GCW technique, which is feasible for oxidizing and reducing a wide range of different organic contaminants.

Keywords: groundwater circulation well; electrochemistry; molecular oxygen activation; Pd-catalytic reduction; trichloroethylene

三氯乙烯(TCE)等氯代烃作为良好的有机溶剂和清洗剂等,已被广泛应用于工业领域^[1]。氯代烃通常难以被生物降解,而且具有较好的迁移性,因此对土壤和地下水造成了严重的污染^[1-2]。钯催化加氢技术能够快速高效的还原氯代烃脱氯^[3-5],但H₂是一种易燃易爆气体,其安全供给限制着该技术的实际应用。目前仅有的几个钯催化加氢实际修复案例均采用压缩氢气供氢^[6-8],该方式涉及压缩H₂的运输和储存,存在安全隐患。H₂溶解度很小,其注入后利用率低。为了提供更安全的供H₂方式,研究者们开始使用金属氢化物、联氨、甲酸等提供H₂^[9]。电解水(式1和2)作为一种绿色、安全的供H₂手段,近年来被用于氯代烃的钯催化加氢处理中^[10-14]。



McNab and Ruiz将电解池与钯催化反应器串联,氯代烃污染水流通过电解池富氢后进入反应器完成脱氯降解^[10],但阳极产生的O₂会竞争活性[H],抑制氯代烃的还原效果^[5,10,14]。通过分离阴阳电极将钯催化剂放置于阴极附近,或直接将钯负载在阴极表面,能有效降低O₂的抑制作用,提高脱氯效率^[11,14],但该方式所需电压较高,能耗大,且电极附近pH变化大。近年来课题组采用含铁双阳极体系供Fe(II)消耗O₂减弱该影响,在室内和野外修复中取得了较好的效果^[13]。但是,该方式仅消耗O₂而不能同时利用O₂降解污染物,同时Fe(II)氧化会产生沉淀导致堵塞。配体为解决该问题提供了新思路。中性条件下乙二胺四乙酸(EDTA)等络合剂能有效抑制铁沉淀,并促进Fe(II)活化O₂产生羟自由基(·OH)(式3)^[15-17],而且在电化体系中能促进铁循环提升降解效率^[17]。



传质过程是限制大多数地下水原位修复技术效果的关键。抽水、注水的地下水循环系统是地下水修复的基础性设施,也是促进传质的重要方法,具有与多种

工艺相结合的潜力^[18]。根据上述对电解供氢体系的分析,提出一种以抽、注水地下水循环系统为基础的电化学循环并耦合氧化还原处理体系,通过地下水电解原位提供H₂和O₂,投加Fe(II)-EDTA络合物活化O₂产生·OH氧化降解污染物,同时降低O₂对后续还原过程的抑制作用,进而利用钯催化剩余的H₂还原降解污染物。为了实现上述修复过程,本研究依托二维砂槽模拟含水层搭建了抽水、注水循环耦合氧化还原修复体系,评价了该体系对TCE的修复效果以及电流、流速等对修复效果的影响。

1 材料和方法

1.1 实验材料

TCE储备液由过量的液态TCE(99.6%,J & K Scientific)与超纯水搅拌、静置后制成。其在20℃下饱和浓度为1.07 mg/mL。乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA,99.0%)等化学试剂(分析纯以上)均购自国药集团。铈钼钛基电极(MMO)和钯/氧化铝催化剂(Pd质量含量0.5%,平均粒径3.2 mm)购于陕西开达化工有限公司。实验用水均为超纯水(18.2 MΩ·cm,取自Heal Force NW ultra-pure water system)。

1.2 实验装置

实验所用装置如图1所示。砂槽内部尺寸为80 cm×6 cm×60 cm(长×宽×高),正面布设了5排(1~5)7列(A-G)共35个取样孔,列间距为10 cm,1~4行间距为10 cm,背面布设有两根测压管。槽体内部左右两侧分别布设了注水和抽水井管,井管下端开孔长度45 cm,覆有双层滤网。注水井内部放置了MMO阴阳电极,长×宽为45 cm×2 cm,电极间距8 mm,利用铂电极夹连铜丝接外部直流电源(GPC-3060D,台湾固纬)。砂槽上部加盖并用橡胶圈密封,盖板上放置有蠕动泵和钯催化柱,钯柱(内径2 cm)进出口设有取样孔,柱内均匀填充10 g钯催化剂与玻璃珠混合物。装置所有管道连接处均采用不吸附TCE的聚四氟乙烯 viton 管。

实验所用砂质沉积物取自武汉市新洲区江滩地下

3 m,阴干后过 10 目筛网。处理后沉积物以中细砂为主,粒径为 64 ~ 500 μm ,渗透系数为 10^{-2} cm/s ,填充孔隙度为 0.55。模拟地下水采用 5 mmol/L NaHCO_3 溶液,通过恒流泵从槽体右下端进水口缓慢注入砂槽至水位达到 55 cm,共计 16 L,后续水流循环流速为 72 cm/d(流量 15 mL/min)。之后从注水井加入 0.2 g 醋酸钠促进土著微生物消耗模拟地下水中的溶解氧(DO),经 7 天抽注循环后 DO 接近于 0,离子色谱检测结果显示醋酸钠消耗完毕。厌氧结束后从注水井加入 TCE 储备液 160 mL、含 32 mmol/L $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 的无氧水 100 mL。通过 3 天循环后,含水层 TCE 浓度为 7.50 mg/L,二价铁浓度为 4 mg/L,电导率为 920 $\mu\text{S/cm}$,pH 为 7.4, Eh 为 162 mV,阳离子以 Na^+ (161.12 mg/L)、 Ca^{2+} (44.45 mg/L)、 Mg^{2+} (8.68 mg/L) 为主,阴离子主要为 Cl^- (5.75 mg/L) 和 SO_4^{2-} (33.19 mg/L)。

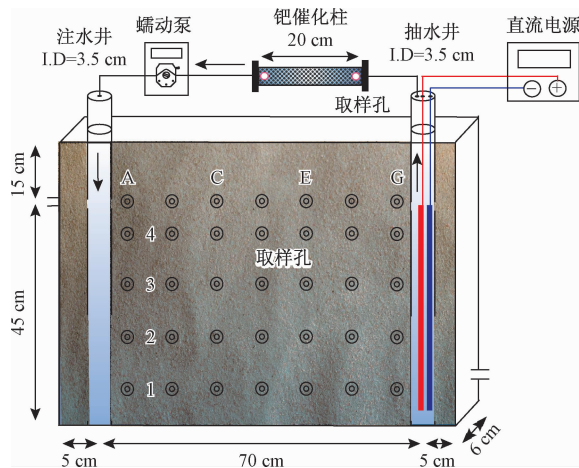


图 1 二维砂槽实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of 2D sand tank for experiments

1.3 实验过程

1.3.1 二维砂槽动态实验

二维砂槽动态修复过程自通电起共进行了 13 d,采用连续通电方式,修复中后期通过改变流速和电流探究其对修复效果的影响,具体参数见图 2a。每天相同时间从 A、C、E、G 四列的 1~4 行共 16 个点取样检测 TCE 浓度,由于纵向上差异不大故只对 A2-G2 四个点取样检测溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 、溶解态总铁、EDTA、DO、溶解氢(DH)、pH 和 Eh。DO、pH 和 Eh 取水样立即在便携式溶解氧分析仪(JPB-607A,上海雷磁)和台式水质分析仪(PHS-3C,上海雷磁)检测,DH 在便携式溶解氢检测仪(DH200,美国 CLEAN)检测。钯柱进出口

取样时间点为每天 7:30—17:30 每隔 2 小时一次。

1.3.2 静态批实验

为探究氧化还原降解机理,进一步开展静态实验。

(1) 氧化降解实验

向 3 个 120 mL 厌氧瓶中分别加入 100 mL 含 5 mmol/L NaHCO_3 、10 mg/L TCE 和 0.2、0.5、1.0 mmol/L 三种不同浓度的 $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 溶液,迅速盖上瓶盖避免挥发。此外,在 1.0 mmol/L $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 的实验体系中加入 100 mmol/L 异丙醇,作为对照组,探究羟基自由基的贡献。不同时间间隔用注射器取样检测 TCE 和 EDTA 浓度。

(2) 钯催化加氢还原实验

向 2 个 120 mL 厌氧瓶中分别加入 2 g 钯催化剂,在厌氧手套箱(含 92% N_2 和 8% H_2 ,美国 COY)中分别加入 100 mL DH 浓度为 0.68、1.38 mg/L 的含 H_2 无氧水,盖塞密封后拿出手套箱,用微量进样器加入 1 mL TCE 储备液。不同反应时间取样检测 TCE 浓度。上述两个反应过程均置于恒温摇床(25 $^{\circ}\text{C}$ 、200 rpm)进行。

1.4 分析方法

水样中溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 和总铁测试均过滤后采用邻菲罗啉显色法。TCE 水样经正己烷萃取后(回收率大于 90%),使用气相色谱仪(岛津 2014C)配 ECD 检测器测试,柱温箱维持在 55 $^{\circ}\text{C}$,进样口和检测器温度分别为 230 $^{\circ}\text{C}$ 和 280 $^{\circ}\text{C}$ 。EDTA 经 $\text{Fe}(\text{III})$ 络合后使用高效液相色谱仪(岛津 LC-15C)测试^[19],流动相为 0.03 mol/L 乙酸钠、0.002 mol/L 四丁基溴化铵和 5% 甲醇的混合液(pH = 3.15),检测波长为 254 nm。阴阳离子采用离子色谱仪(Eco IC,瑞士万通)进行检测。

2 结果与讨论

2.1 二维砂槽动态体系中 TCE 降解效果

以靠近注水管 A2 和靠近抽水管 G2 两点为代表,二维砂槽动态体系运行过程中的 TCE 浓度变化如图 2b 所示。

前期(第 0~5 天)流速约为 27 cm/d, TCE 浓度快速从 7.50 mg/L 降低到 3 mg/L,平均降解速率达到 0.90 mg/(L·d),特别是第 0~1 天降低了约 2 mg/L。

第 5~7 天流速降低为 35 cm/d,约为前期流速的一半。以期通过延长 TCE 和 DH 在钯柱中的停留时间提升效果,但 TCE 仅降低到 2.30 mg/L,平均降解速率为 0.35 mg/(L·d),降解效果并未提升。

第 7~8 天将流速调回 72 cm/d,但减小电流至

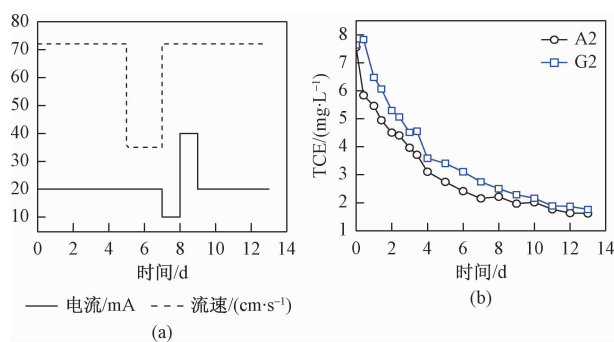


图2 动态体系运行过程中(a)电流和流速的变化(b)TCE浓度的变化

Fig.2 Variations in (a) electric current and flow rate and (b) TCE concentration during electrolytic treatment

注:以靠近注水管 A2 和靠近抽水管 G2 作为模拟含水层代表点

10 mA(根据法拉第定律,10 mA 电流产生的 DO 可被含水层中溶解态 Fe(II)完全消耗),以降低 DO 的抑制作用并增强钼催化还原效果,但含水层 TCE 浓度几乎没有减少。

第8~9天增大电流至40 mA,拟通过增大 DO 和 DH 的浓度提升降解效果,TCE 降解有所恢复,降解速率为 0.21 mg/(L·d)。

第9~13天恢复初始流速和电流,TCE 最终降低到 1.65 mg/L,平均降解速率进一步降低至 0.10 mg/(L·d),后期降解效果很弱。在改变流速和电流的阶段,模拟含水层中 TCE 浓度虽然有一定的差异,(2.12 ~ 3.08 mg/L),但不影响不同条件之间结果的对比。

经过13天的处理,总体上,模拟含水层中 TCE 降低了 78% (44.50 μmol/L),含水层 Cl⁻ 浓度整体上升了 118.20 μmol/L,接近 TCE 浓度的 3 倍,说明 TCE 在修复过程中几乎完全脱氯。

2.2 动态体系中相关水化学指标变化

通电开始后抽水井中溶解态 Fe(II)快速消耗电解水产生的 O₂ 氧化降解部分 TCE。20 mA 条件下进入钼柱的模拟地下水中 DO 浓度为 2.50 mg/L。相比

于 20 mA 条件下无 Fe(II)的含水层 DO 浓度减少了 5.50 mg/L,因此可降低 DO 对后续钼催化还原 TCE 的抑制作用。5~7 d 流速降低对钼柱进口 DO 浓度影响不大,后续电流的改变对钼柱进口 DO 浓度有一定的影响,10 mA 电流进口 DO 降低至 1.70 mg/L,40 mA 电流进口 DO 上升至 4.20 mg/L。钼柱出口 DO 浓度为 1~3 mg/L,能够向含水层补给少量的 O₂。图 3a 显示,含水层中仅靠近注水井的 A 列 DO 在通电 3 天后开始上升最终达到 2.50 mg/L,接近钼柱出口 DO 浓度;其余位置 DO 浓度一直低于 1 mg/L,仅电流增大的第 8~9 天有小幅上升。补给的 O₂ 大多被含水层中靠近注水井的 Fe(II)消耗,使得 TCE 在含水层中也存在一定的氧化降解。譬如,运行早中期 A2~G2 的 TCE 存在浓度差,后期由于含水层 Fe(II)浓度降低,浓度差逐渐减小。

含水层溶解态 Fe(II)浓度变化见图 3(b),随着含水层 DO 浓度逐渐上升,溶解态 Fe(II)浓度逐渐降低。靠近注水井的 A 列由于 DO 补给较多,溶解态 Fe(II)降低较快最后接近 0.75 mg/L;而远离注水井的区域由于 DO 浓度较低以及可能存在的厌氧微生物还原作用^[20],Fe(II)减少缓慢最后接近 2.50 mg/L,能够向抽水井持续补给溶解态 Fe(II)消耗 O₂。但随着含水层溶解态 Fe(II)浓度降低,抽水井管中 O₂ 的消耗量也逐渐减少,导致钼催化还原效率降低。仅 10 mA 电流时,钼柱进口溶解态 Fe(II)残留 1.50 mg/L,其余条件钼柱进口溶解态 Fe(II)浓度均为 0。溶解态 Fe(II)在进出钼柱的过程中浓度几乎没有变化。有研究发现,酸性条件下钼催化 H₂ 能有效还原溶解态 Fe(III)^[21],但在本研究的中性条件下不明显,只有流速降低时钼柱中有少量溶解态 Fe(III)还原,可能是钼柱水力停留时间不足、DH 浓度过低和 DO 的影响。提高溶解态 Fe(II)在钼柱中和含水层中的再生效率,是提高修复体系效果的重要途径。

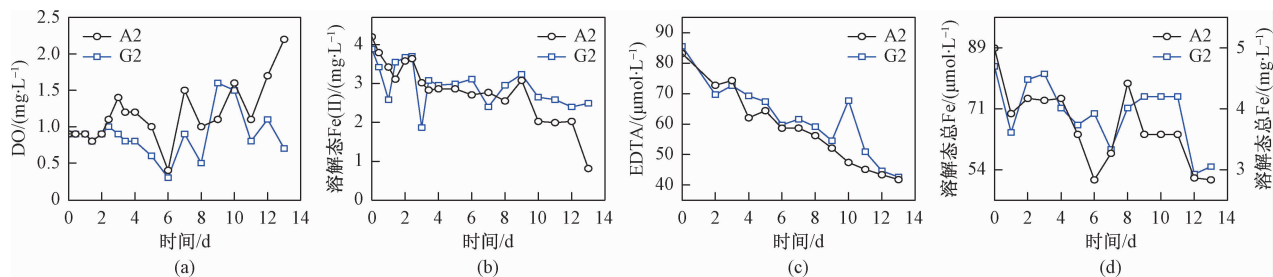


图3 动态体系不同运行时间

Fig.3 Variations in (a) DO, (b) dissolved Fe(II), (c) EDTA and (d) total dissolved Fe concentrations during treatment

运行过程中 EDTA 浓度几乎以恒定的速率 ($3.12 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{d})$) 缓慢降低 (图 3c), 并由此引发溶解态总铁浓度降低 (图 3d)。EDTA 在填充介质中几乎不吸附, 其减少主要是归因于氧化降解作用。这在之前的研究中有类似的发现^[10], EDTA 被降解为小分子可避免二次污染。A2 ~ G2 的 EDTA 浓度几乎相等, 因此 EDTA 在含水层中几乎没有降解, 其降解主要发生在井管和管路中。随着 EDTA 的减少, $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA 逐渐形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀导致溶解态总 Fe 降低。

运行过程中溶解态总 Fe 浓度从 $85 \mu\text{mol}/\text{L}$ 降低到 $50 \mu\text{mol}/\text{L}$ ($4.76 \text{ mg}/\text{L}$ 降低到 $2.80 \text{ mg}/\text{L}$), 与 EDTA 浓度变化基本相同。修复结束时仅 A 列溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ /总铁为 27%, 其余位置溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ /总铁为 89%。但 A2 ~ G2 总铁浓度相差不大, 表明含水层中虽然存在溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化, 但 $\text{Fe}(\text{III})$ 沉淀极少, 其沉淀主要发生在 EDTA 减少对应的井管内。此外, 处理过程中含水层 pH 降低幅度小于 0.5; Eh 逐渐上升与 DO 浓度变化对应, 除 A 点达到 252 mV 外, 其余位置为 162 ~ 192 mV。

2.3 TCE 降解机理探究

为评价二维砂槽体系中氧化和还原过程对 TCE 降解的贡献, 进一步进行了静态实验研究。图 4(a) 表明, 0.2, 0.5, 1.0 mmol/L $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 均可活化 O_2 产生活性物种氧化降解 TCE, $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 浓度从 0.2 mmol/L 增加到 0.5 mmol/L 时, TCE 降解效率有所上升; 但浓度进一步从 0.5 mmol/L 提高到 1.0 mmol/L 时, 降解效率有所降低。添加 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂异丙醇后, TCE 几乎没有降解, 证明 $\cdot\text{OH}$ 是导致 TCE 降解的主要活性物种。添加 1 mmol/L $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 时的降解速率降低, 可归因于 EDTA 对 $\cdot\text{OH}$ 竞争消耗。EDTA 和 TCE 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数分别为 $4.0 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ($\text{pH} = 4.0$) 与 $4.0 \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ ($\text{pH} = 6.5$)^[22]。静态体系 3 种浓度下 EDTA:TCE = 3.1, 7.7, 15.2。因此当 EDTA:TCE > 10 时, EDTA 竞争明显增强, TCE 降解速率降低。在槽体系修复过程中, EDTA:TCE 由 1.4 逐渐升高到 3.4 (< 7.7), 对照静态实验结果 EDTA 影响较小。由于氧化降解主要发生在抽水井内, 水力停留时间为 32 min, 反应时间足够, 因此氧化降解效果的限制因素主要是溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度。

图 4(b) 结果表明, 在 30 min 内钯催化加氢可使 TCE 几乎完全还原降解。当 DH 浓度从 1.36 mg/L 降

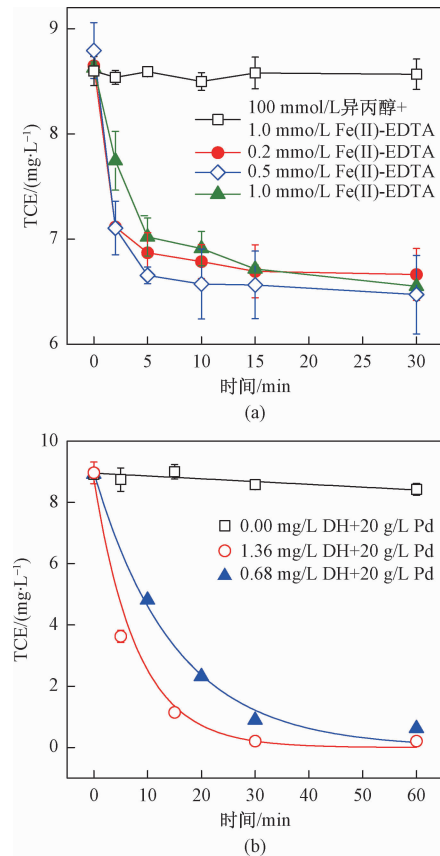


图 4 静态体系中 (a) $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 活化分子氧降解 TCE 和 (b) 钯催化加氢还原降解 TCE

Fig. 4 TCE degradation by (a) $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA activated O_2 oxidation and (b) Pd-catalyzed H_2 reduction in batch experiments

低到 0.68 mg/L 时, 准一级动力学速率常数由 0.13/min 降低到 0.07/min (图 4(b) 中曲线为准一级动力学拟合结果, 图 4(a) 中拟合效果较差故未拟合)。因此钯催化剂浓度一定时, 在一定范围内 DH 浓度升高导致还原速率上升, 主要是由于钯催化剂表面活性 $[\text{H}]$ 的增加, 这与之前的研究结论 (DH 浓度为 0.005 ~ 0.5 mg/L) 相一致^[5]。在槽体系修复过程中, 钯柱进口地下水中 DH 浓度在 0.45 ~ 0.88 mg/L, 随电流增大、流速减小而增加, 因此还原速率理论上接近静态试验 0.68 mg/L DH 的条件。钯柱水力停留时间为 4 min, 参照静态实验结果相同时间内 TCE 降低了约 35%, 而实际运行过程中钯柱进出口 TCE 最高降解率仅为 15%, 钯柱出口几乎检测不到 DH。由于钯催化剂用量足够, 与静态条件相比主要的限制因素是活性 $[\text{H}]$ 与 TCE 接触不充分和 DO 的抑制。按反应柱中钯浓度 ($0.05 \text{ g}/0.06 \text{ L} = 0.83 \text{ g}/\text{L}$) 计算的钯归一化速率常数平均值为 $0.032 \text{ L}/(\text{g}_{\text{Pd}}\cdot\text{min})$, 这与 Davie 等利用

压缩氢气进行钯催化加氢还原降解地下水中 TCE 得到的值 ($0.04 \sim 0.05 \text{ L}/(\text{g}_{\text{Pd}} \cdot \text{min})$) 接近^[8], 但比之前电化学供氢供氧钯催化还原 TCE 得到的值 ($0.37 \text{ L}/(\text{g}_{\text{Pd}} \cdot \text{min})$) 低一个数量级^[12], 主要是由于本研究所使用的钯浓度是该体系 (0.05 g/L) 的 17 倍, DH 浓度有限而钯用量过大导致利用率低。根据上述比较, 原位地下水电解供 H_2 与压缩氢气供 H_2 钯催化效率相近, 但前者更加安全、灵活。

2.4 氧化和还原机理对二维砂槽中 TCE 降解的相对贡献

上述静态结果表明, $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 活化分子氧和钯催化加氢都能降解 TCE。为了进一步探究这两种机制在动态体系中对 TCE 降解的贡献, 对每天的降解量进行了划分, 钯催化加氢降解量为每天 6 个时间点测到的钯柱进出口 TCE 浓度差的平均值, 氧化降解量为总降解量减去钯催化加氢降解量。由于第 5~7 天流速降低至一半, 为方便比较将这两天的降解量合并。图 5 汇总结果表明, $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 活化分子氧氧化降解主要发生在前期阶段 ($0 \sim 7 \text{ d}$), 钯催化还原效率较为稳定, 后期两种机制的降解效率都逐渐下降。按中性 pH 下溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 EDTA 完全络合后活化分子氧产羟基自由基的摩尔比 ($\text{Fe}(\text{II}) : \cdot\text{OH} = 10:1$ ^[23]) 粗略估算, $2.50 \sim 4.00 \text{ mg/L}$ ($45 \sim 71 \mu\text{mol/L}$) 溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 能活化分子氧产生 $4.50 \sim 7.10 \mu\text{mol/L}$ 的 $\cdot\text{OH}$ 。假设 $\cdot\text{OH}$ 与 TCE 按摩尔比 $1:1$ 反应 (最低反应比), 理论上能降解 $4.50 \sim 7.10 \mu\text{mol/L}$ TCE, 这与图 5 所示大部分氧化降解量在 $2.50 \sim 8.00 \mu\text{mol/L}$ 基本吻合, 高于理论值可能与电化学促进铁循环提升 $\cdot\text{OH}$ 产量有关^[18]。第 8 天电流降低到 10 mA 后, 由于 DO 不足, $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化不完全, 所以几乎没有氧化降解效果。第 9 天由于增大电流至 40 mA , DO 浓度升高使得 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化效果有所回升。后期几乎没有氧化降解效果, 主要是由于溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度降低减少了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 同时 EDTA 有少量的影响。电流强度、溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度和 EDTA 浓度是影响氧化降解效果的主要因素, 电流越大、DO 浓度越高、溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 浓度越高、EDTA 浓度适中时氧化降解效果越好。

在 13 天处理过程中, 钯催化还原效果前 3 天较高, 后期逐渐降低, 主要是由于钯催化剂活性降低^[5,12]。在第 6, 7 天降低流速后, 钯催化效率较第 5 天有所回升, 可能是由于 DH 浓度上升缓解了催化剂活性降低。第 8 天电流降低虽然减少了钯柱进口地下水中的 DO, 但 DH 浓度也有所降低, 再加上钯催化剂

活性降低, 导致钯催化效果几乎为 0。第 9 天由于电流增加, DO 对钯催化剂表面的活性 $[\text{H}]$ 竞争增强, 因此钯催化效果也较差。后期虽然恢复到初始流速和电流强度, 但随着 TCE 浓度降低, 溶解态 $\text{Fe}(\text{II})$ 对 DO 消耗的减少, 导致 DO 竞争活性 $[\text{H}]$ 增强, 钯催化效果难以回升。影响动态体系中钯催化还原降解效果的主要因素为 DH 浓度、DO 浓度、水力停留时间、催化剂活性, DH 浓度越高、DO 浓度越低、水力停留时间越长、催化剂活性越强, 钯催化还原降解效果越好。

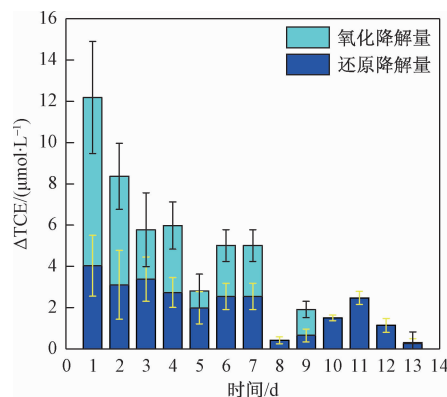


图5 氧化与还原机理分别对二维砂槽中 TCE 的降解贡献

Fig.5 Contributions of oxidation and reduction mechanisms for TCE degradation in the sand tank

2.5 技术分析

实验结果初步验证了电化学循环并耦合分子氧活化氧化-钯催化加氢还原降解地下水中 TCE 的有效性。对于实际应用而言, 需考虑 $\text{Fe}(\text{II})$ 来源、钯催化剂长效性、堵塞和成本等问题。本研究中 $\text{Fe}(\text{II})$ 虽然采用投加 $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 的方式, 但实际含水层中通常会含有 $\text{Fe}(\text{II})$, 直接投加 EDTA 可提取含水层中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 用于分子氧活化。钯催化剂失活是实际修复面临的问题, 可通过阶段性次氯酸钠氧化再生或更换催化剂的方法解决。运行过程中随着 EDTA 的降解, 溶解态铁逐渐沉淀导致注水井水位从第 3 天起逐渐上升, 最终升高 15 cm , 但是含水层两端测压管显示水位差几乎没有变化, 因此堵塞主要发生在井管壁, 实际修复时可通过定期大流量抽提等方式消除井管堵塞。

由于修复过程中未更换电极和钯催化剂, 运行成本主要来源于电耗和 $\text{Fe}(\text{II})$ -EDTA 药剂等方面。由于电解是本研究的新单元, 其余消耗在其他类似技术中也常采用, 因此这里仅对电解电耗进行了计算。运行 13 天过程中, $20, 10, 40 \text{ mA}$ 所需平均电压分别为 $4.4, 2.1, 9.2 \text{ V}$, 因此总功耗为 $0.03 (\text{kW} \cdot \text{h})$, 单位质量 TCE 去除所需电耗为 $0.35 (\text{kW} \cdot \text{h})/\text{g}$ 。按工业电

价约 1.20 元/(kW·h) 计算,电耗成本仅为 0.42 元/g,换算成运行电耗成本约为 2.48 元/m³ 地下水(按 TCE 去除率 80% 计)。与常见的化学氧化和传统循环并处理氯代烃所需的运行成本 500 ~ 2 500 元/m³ 相比^[24-25],电耗占比小于 0.5%。实际修复时,可根据含水层 TCE 浓度确定 Fe(Ⅱ)-EDTA 投加量(避免 EDTA 竞争),再通过溶解态 Fe(Ⅱ)的浓度计算所需的 DO 浓度,得到合适的电流大小,最后通过 DH 浓度确定钯催化剂的用量及钯柱的参数。

3 结论

(1)本研究在二维砂槽中构建了电化学循环并耦合分子氧活化氧化-钯催化加氢还原体系,评价了对模拟地下水中 TCE 的降解效果。结果表明该体系降解效果较好,13 天处理后含水层中 TCE 浓度从 7.50 mg/L 降低到 1.65 mg/L,降解率达 78%,处理成本较低。

(2)该修复体系中,Fe(Ⅱ)-EDTA 活化分子氧和钯催化加氢都能降解 TCE,运行过程中氧化降解主要发生在前期阶段,钯催化还原效率较为稳定,后期两种过程降解效率都逐渐下降。

(3)溶解态 Fe(Ⅱ)浓度的减少、钯催化剂活性降低是后期该耦合体系修复效果降低的主要原因,实际应用中可以考虑通过少量多次投加 Fe(Ⅱ)-EDTA 药剂、及时更换钯催化剂等方式提高修复效率。

参考文献(References):

- [1] 万梅,刘锐,汤灵容,等. 工业区域土壤和地下水中挥发性氯代烃的污染现状与防治法规[J]. 环境工程, 2011, 29(增刊1): 397-401. [WAN M, LIU R, TANG L R, et al. Pollution and statutes of volatile chlorinated hydrocarbons in soil and groundwater of industry [J]. Environmental Engineering, 2011, 29(Sup1): 397-401. (in Chinese)]
- [2] 陆海燕,辛宝东,孙颖,等. 北京市平原区地下水有机污染时空分布特征[J]. 水文地质工程地质, 2014, 41(1): 34-40. [LU H Y, XIN B D, SUN Y, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of organic contamination in groundwater in the Beijing plain[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2014, 41(1): 34-40. (in Chinese)]
- [3] LAN L J, LIU Y, LIU S J, et al. Effect of the supports on catalytic activity of Pd catalysts for liquid-phase hydrodechlorination/hydrogenation reaction[J]. Environmental Technology, 2019, 40(12): 1615-1623.
- [4] SCHREIER C G, REINHARD M. Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water [J]. Chemosphere, 1995, 31(6): 3475-3487.
- [5] LOWRY G V, REINHARD M. Pd-catalyzed TCE dechlorination in water: effect of H₂(aq) and H₂-utilizing competitive solutes on the TCE dechlorination rate and product distribution [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(4): 696-702.
- [6] MCNAB W W, RUIZ R, REINHARD M. In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: Testing and operational experiences [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(1): 149-153.
- [7] SCHÜTH C, KUMMER N A, WEIDENTHALER C, et al. Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2004, 52(3): 197-203.
- [8] DAVIE M G, CHENG H F, HOPKINS G D, et al. Implementing heterogeneous catalytic dechlorination technology for remediating TCE-contaminated groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(23): 8908-8915.
- [9] YU X, WU T, YANG X J, et al. Degradation of trichloroethylene by hydrodechlorination using formic acid as hydrogen source over supported Pd catalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 305: 178-189.
- [10] MCNAB W W Jr, RUIZ R. Palladium-catalyzed reductive dehalogenation of dissolved chlorinated aliphatics using electrolytically-generated hydrogen [J]. Chemosphere, 1998, 37(5): 925-936.
- [11] ZHENG M M, BAO J G, LIAO P, et al. Electrogeneration of H₂ for Pd-catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol in groundwater [J]. Chemosphere, 2012, 87(10): 1097-1104.
- [12] XIE W J, YUAN S H, MAO X H, et al. Electrocatalytic activity of Pd-loaded Ti/TiO₂ nanotubes cathode for TCE reduction in groundwater [J]. Water Research, 2013, 47(11): 3573-

- 3582.
- [13] XIE S W, YUAN S H, LIAO P, et al. Pd-catalytic hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons in groundwater using H_2 produced by a dual-anode system[J]. *Water Research*, 2015, 86, 74 – 81.
- [14] ZHANG M, SHI Q, SONG X Z, et al. Recent electrochemical methods in electrochemical degradation of halogenated organics: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(11): 10457-10486.
- [15] 张成武, 李天一, 廉静茹, 等. $Fe(II)$ 活化 O_2 高级氧化降解罗丹明 B 染料[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(2): 560 – 565. [ZHANG C W, LI T Y, LIAN J R, et al. Study on degradation of rhodamine B by advanced oxidation based on O_2 activation by $Fe(II)$ [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(2): 560 – 565. (in Chinese)]
- [16] JONES A M, GRIFFIN P J, WAITE T D. Ferrous iron oxidation by molecular oxygen under acidic conditions: The effect of citrate, EDTA and fulvic acid[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 160: 117 – 131.
- [17] WANG L, CAO M H, AI Z H, et al. Design of a highly efficient and wide pH Electro-Fenton oxidation system with molecular oxygen activated by ferrous-tetrapolyphosphate complex [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 3032 – 3039.
- [18] ALLEMAN B C. In-well treatment for chlorinated solvent remediation [M] //SERDP/ESTCP Environmental Remediation Technology. New York, NY: Springer New York, 2010: 591 – 629.
- [19] LAINE P, MATILAINEN R. Simultaneous determination of DTPA, EDTA, and NTA by UV-visible spectrometry and HPLC [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382(7): 1601 – 1609.
- [20] 荆国华, 李伟, 施耀, 等. Fe^{+3} (EDTA)还原菌的分离及其性能[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(4): 447 – 451. [JING G H, LI W, SHI Y, et al. Isolation and its properties of bacterial strain for Fe^{+3} (EDTA) reduction [J]. *China Environmental Science*, 2004, 24(4): 447 – 451. (in Chinese)]
- [21] GEORGI A, VELASCO POLO M, CRINCOLI K, et al. Accelerated catalytic Fenton reaction with traces of iron: an Fe-Pd-multicatalysis approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5882 – 5891.
- [22] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O -$ in aqueous solution) [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference data*, 1988, 17(2): 513 – 886.
- [23] KEENAN C R, SEDLAK D L. Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(18): 6936 – 6941.
- [24] 李元杰, 王晓琳, 王浩, 等. 污染场地修复技术的简要成本-效益分析[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集. 厦门: 中国环境科学出版社, 2017: 776 – 781. [LI Y J, WANG X L, WANG H, et al. A brief cost-benefit analysis of remediation techniques for contaminated sites [C]// Chinese Society For Environmental Sciences. Proceedings of the annual meeting of the Chinese society of Environmental Science. Xiamen: China Environmental Science Press, 2017: 776 – 781. (in Chinese)]
- [25] 李玮, 王明玉, 韩占涛, 等. 棕地地下水污染修复技术筛选方法研究——以某废弃化工厂污染场地为例[J]. *水文地质工程地质*, 2016, 43(3): 131 – 140. [LI W, WANG M Y, HAN Z T, et al. Screening process of brownfield site groundwater remedial technologies: a case study of an abandoned chemical factory contaminated site[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2016, 43(3): 131 – 140. (in Chinese)]

编辑:张若琳