

# 硫化纳米零价铁活化过硫酸盐对土壤中三氯乙烯的降解作用<sup>①</sup>

陶 韬<sup>1,2,3</sup>, 张 琪<sup>2</sup>, 符明明<sup>1,3</sup>, 张亚楠<sup>1,3\*</sup>, 杨兴伦<sup>2\*</sup>

(1 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西桂林 541004; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 211135; 3 桂林理工大学岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 广西桂林 541004)

**摘 要:** 为探讨硫化纳米零价铁(S-nZVI)活化过硫酸盐(PS)对土壤中三氯乙烯(TCE)的降解作用机制, 采用“一步法”制备 S-nZVI, 通过批处理试验结合多种表征手段, 并结合化学探针试验以及电子顺磁试验(EPR)开展系统探究。结果表明, S-nZVI/PS 体系在 PS 浓度为 50 mmol/L、pH=3、Fe/S=10、S-nZVI 投加量为 10 mg/g 时, 对土壤中 TCE 降解率超过 85%。EPR 试验结果表明, 体系内存在  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  两种自由基, 且  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为反应的主导活性自由基。使用 GC-MS 推测 TCE 降解路径是通过  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  亲电加成, 经顺 1,2-二氯乙烯、氯乙烯、氯乙烷等中间产物逐步脱氯, 最后降解成乙烷。本研究表明, S-nZVI/PS 体系作为一种新型高效的土壤修复技术, 在处理 TCE 污染方面具有广阔的应用前景, 为未来进一步优化恶臭污染物污染场地修复方案提供了理论依据和技术支持。

**关键词:** 过硫酸盐; 三氯乙烯; 硫化纳米零价铁; 高级氧化

**中图分类号:** X53 **文献标志码:** A

## Degradation of Trichloroethylene in Soil with Persulfate Activated by Sulfidized Nano Zero-Valent Iron

TAO Tao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Qi<sup>2</sup>, FU Mingming<sup>1,3</sup>, ZHANG Ya'nán<sup>1,3\*</sup>, YANG Xinglun<sup>2\*</sup>

(1 College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3 Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

**Abstract:** To explore the degradation mechanism of trichloroethylene (TCE) in soil with persulfate (PS) activated by sulfated nano-zero-valent iron (S-nZVI), S-nZVI was prepared by the “one-step method”. A systematic investigation was carried out through batch processing tests combined with various characterization methods, chemical probe tests, and electron paramagnetization tests (EPR). The results showed that under the conditions of an initial PS concentration of 50 mmol/L, pH=3, Fe/S=10, and an S-nZVI dosage of 10 mg/g, the degradation rate of TCE in soil exceeded 85%. The EPR test results indicated that there were two types of free radicals,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  and  $\cdot\text{OH}$ , in the system, and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  was the dominant active free radical in the reaction. The GC-MS was used to infer that the degradation pathway of TCE was through the electrophilic addition of  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , followed by the gradual dechlorination of intermediate products such as cis-1,2-dichloroethylene, vinyl chloride, and chloroethane, and finally degraded into ethane. This study demonstrated that the S-nZVI/PS system, as a new and efficient soil remediation technology, has broad application prospects in treating TCE pollution, providing theoretical basis and technical support for further optimizing the remediation schemes of sites contaminated by malodorous pollutants in the future.

**Key words:** Persulfate; Trichloroethylene; Sulfidized nano zero valent iron; Advanced oxidation

挥发性氯代烃作为一类重要的有机溶剂和化工原料, 被广泛应用于电子元件、金属加工、有机合成、机械制造等多种行业<sup>[1-2]</sup>。三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)是其中最常见化合物之一, 其化学性质稳定,

水中溶解度较大, 非极性较强。然而, 由于在大规模生产应用过程中的不恰当处理, TCE 往往通过工业废水的不合理排放、储罐的意外泄漏、废物储存场所渗滤液的渗透等方式进入土壤与地下水, 导致地下环境

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808601)、广西科技计划项目(桂科 AB22080067)和国家自然科学基金项目(42207498)资助。

\* 通信作者(xlyang@issas.ac.cn; zyanan@glut.edu.cn)

作者简介: 陶韬(1999—), 男, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染治理。E-mail: 15277332011@163.com

污染,威胁人类健康。由于其吸附性和稳定性,会广泛分布在土壤及地下水环境中,引起了环境工作者的广泛关注,被列入美国国家环保局于 1976 年公布的 129 种优先控制污染物清单以及中国环境特征污染物的“黑名单”之中<sup>[3]</sup>。鉴于 TCE 污染的广泛性、对人体的危害性,加之在研究治理过程中的复杂性,地下环境中 TCE 的污染修复在近些年成为国内外政府与民众共同关注的话题,也是广大学者和专家研究和探索的热点。

针对 TCE 污染的复杂性,相关学者推荐了一系列的修复方法,主要有物理修复法(热脱附、气相抽提技术)<sup>[4]</sup>、微生物修复法<sup>[5]</sup>、化学修复法<sup>[6]</sup>等,其中高级氧化技术的研发与运用近年来受到越来越多的重视。高级氧化技术又称深度氧化技术,以产生具有强氧化能力的自由基(多为羟基自由基·OH)为特点,在高温高压、电、声、光辐照、催化剂等反应条件下,能使大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质。常用的氧化剂包括 Fenton 试剂、臭氧、高锰酸钾、过硫酸盐等,具有化学性质稳定、氧化能力强、氧化还原电位(2.5~3.1 eV)高于羟基自由基(1.7~2.8 eV)<sup>[7]</sup>,且 pH 适用范围广、寿命相对较长的优点,近年来逐渐成为一种很有应用前景的环境修复氧化剂。

常温下过硫酸盐(PS)自身分解较慢,对有机污染物的降解效果较低,需要通过催化活化方式产生具有强氧化能力的硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>)<sup>[8]</sup>,活化方式有热活化、碱活化、微波活化、紫外活化、过渡金属活化等<sup>[9]</sup>。其中,属于过渡金属的铁基材料活化受到了广泛关注。铁的电极电位为 -0.440 V,电子供给能力强,且易得、价廉,是一种具有大规模应用潜力的环境修复材料。近十年,常被研究的铁基材料有零价铁粉、纳米零价铁、螯合亚铁、氧化铁、硫化亚铁和硫化纳米零价铁等。其中,纳米零价铁(nZVI)是指粒径范围在 1~100 nm 的零价铁颗粒。相比于其他铁材料,nZVI 具有更大的比表面积和表面能,表面能够产生更丰富的活性位点,大幅提升零价铁的反应速率,能更有效地活化 PS 产生自由基降解污染物。但该材料本身还存在一些不足,例如,其磁性强,易发生团聚成块沉淀现象,易与水和氧气发生析氢反应,不仅降低了电子利用效率,且在其表面形成一层钝化层,极大地影响了其活化 PS 的寿命和能力<sup>[10-11]</sup>。为了改善 nZVI 的缺陷,提高 nZVI 催化活化 PS 的能力,针对 nZVI 开展了系列表面改性研究<sup>[12]</sup>。

自从 Hassan<sup>[13]</sup>发现将硫掺入 nZVI 的氧化层中

可以显著提高有机污染物的降解效率以来,硫化改性技术就成为抑制析氢反应发生、加速 nZVI 电子转移,进而提高 PS 催化活化反应速率和降解效率的极具潜力的方法之一。目前实验室常用的硫化纳米零价铁(S-nZVI)制备方法主要包括“一步法”和“两步法”,“一步法”的具体操作是将连二亚硫酸钠与硼氢化钠混匀后,共同作为还原剂,与亚铁一步直接合成 S-nZVI;而“两步法”则是将先合成制备好的 nZVI 再与硫化剂进行反应,从而生成 S-nZVI。Xu 等<sup>[14]</sup>对不同硫化剂种类及颗粒特征对 S-nZVI 选择性与反应活性的影响进行研究,结果发现,“一步法”制备的 S-nZVI 具备更好的降解能力以及更长的使用寿命。前人的研究也证实了 S-nZVI 活化 PS 降解有机污染物的实用性和有效性。然而,目前在相关文献中,针对土壤中 TCE 的降解效果与机理过程的研究相对较少,因此,深入研究 S-nZVI 活化 PS 降解 TCE 的效果与机制,具有重要的理论意义。

本试验采用“一步法”直接合成 S-nZVI,通过设置不同的试验条件,包括 Fe/S 摩尔比、PS 浓度、材料投加量、初始 pH 等变量,同时对比活化材料种类,深入探究 S-nZVI 活化 PS 降解 TCE 的规律与机制,以期的高级氧化技术降解恶臭污染实际场地提供一定的理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验试剂

三氯乙烯(分析纯)和腐殖酸钠均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;七水合硫酸亚铁、连二亚硫酸钠、过硫酸钠、硫代硫酸钠均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)购于同仁化学;甲醇、无水乙醇、叔丁醇均为分析纯,购于南京化学试剂股份有限公司;对苯醌(分析纯)购于上海麦克林生化科技股份有限公司;硼氢化钠(分析纯)购于上海凌峰化学试剂有限公司。

### 1.2 土壤采集与处理

供试土壤取自南京郊区 0~20 cm 的表层土壤,采集后将土壤样品放置于室内通风无光处晾干,研磨后过 60 目筛网,贮存备用。其基本理化性质为:土壤有机质含量 11.284 g/kg, pH 7.02, 含水率 2.75%,黏粒(<0.002 mm)、粉粒(0.002~0.05 mm)、砂粒(0.05~2.0 mm)的体积百分比含量分别为 4.71%、65.99%、29.29%。鉴于 TCE 属于挥发性氯代烃,具有极易挥发的特性,因此污染土壤采用人工即时添加

TCE 的方式进行制备。具体操作步骤为:称取 1 g 污染土于 20 mL 顶空瓶中,加入 100  $\mu\text{L}$  预先制备好的 TCE 储备液,土壤中污染物浓度约为 50  $\mu\text{g/g}$ 。

### 1.3 S-nZVI 的制备

S-nZVI 的制备参考前人研究<sup>[15]</sup>,采用“一步法”液相还原制备。具体步骤如下:将一定质量的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加入到含有 100 mL 厌氧水的三口烧瓶中,并通入氮气 1 h 以排除溶液中的氧气;然后通过蠕动泵将连二亚硫酸钠和硼氢化钠的混合溶液逐滴加入到三口烧瓶中,整个反应过程持续使用机械搅拌装置搅拌,确保反应充分进行;滴加结束后,继续通氮气反应 1 h,以保证反应完全;随后,利用磁铁沉降法分离材料,倒去上清液,再使用无水乙醇和去离子水清洗 3 次,随后将其放入冰箱过夜冷冻,放置于真空干燥机进行干燥,得到 S-nZVI 并抽真空保存。在上述操作的基础上,通过改变连二亚硫酸钠的用量分别制备不同 Fe/S 摩尔比(5、10、20)的材料。另外,基于 S-nZVI 的制备步骤,在不添加连二亚硫酸钠的情况下,按照类似步骤制备 nZVI。

### 1.4 氧化降解试验

批试验在 20 mL 顶空瓶中进行,首先加入 1 g 污染土,接着迅速加入一定量 S-nZVI 和过硫酸钠溶液,控制体系中土水质量比约为 1:5,随即迅速盖好顶空瓶密封,将其放置于水浴摇床上进行反应,振荡频率约为 200 r/min,并设置 3 组平行和 3 组空白对照试验。在反应过程中于 10、20、30、60、120、180、240 min 进行破坏性取样,具体操作是使用气密性进样针向顶空瓶中反应体系内注射 2 mL 饱和硫代硫酸钠溶液以中止反应,随后用顶空-气相(HS-GC)测定 TCE 剩余含量,利用分光光度法测定反应体系中 PS 浓度和总铁变化趋势。通过探究 PS 浓度(30、40、50、60、70 mmol/L)、Fe/S 摩尔比(5、10、20)、活化材料投加量(5、10、15 mg/g)、反应体系初始 pH(3、5、7、9,通过 HCl 和 NaOH 滴定调节)、腐殖酸浓度(50、100、150、200 mg/L)对降解 TCE 的影响,来判断降解试验的最佳反应条件。

### 1.5 分析方法

采用扫描电子显微镜联合能量色散 X 射线光谱仪(SEM-EDS, ZEISS Sigma 360, 德国)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100F, 日本)观察材料微观形貌和元素分布;采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE, 日本)进行物相分析;采用全自动比表面及孔隙度分析仪(BET, Micromeritics ASAP 2460, 美国)对材料进行比表面积、孔径等性质测定;采用

X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)进行元素组成和化学态分析。

利用化学探针试验检测反应体系中的主导自由基,分别使用硫代硫酸钠、叔丁醇、对苯醌作为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  及  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的淬灭剂来进行自由基淬灭试验(淬灭剂与氧化剂的摩尔比为 10:1),在反应体系开始前加入相应的自由基淬灭剂,并在 1 h 后进行破坏性取样,采用 HS-GC 测定顶空瓶中 TCE 的剩余浓度。

采用电子顺磁共振波谱(EPR, Bruker E500-9.5/12, 德国)检测体系中产生的自由基种类,以 DMPO 作为自由基捕获剂,在 2 mL 的液相进样小瓶中加入一定量的 1 mol/L 的 DMPO 溶液,然后再加入一定量的 PS 溶液和 S-nZVI(体系中 PS 浓度和 S-nZVI 浓度与批试验保持一致),在超纯水体系下检测  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ ,在甲醇体系下检测  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

TCE 浓度采用配备有顶空自动采样器(安捷伦 7697A, 美国)的气相色谱-火焰离子化检测器(GC-FID, 安捷伦 7890B, 美国)测定。顶空进样器条件:加热平衡温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ;加热平衡时间 50 min;定量环温度 80  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度 100  $^{\circ}\text{C}$ ;进样体积 10  $\mu\text{L}$ 。气相色谱条件(HP-5 色谱柱: 30 m $\times$ 320  $\mu\text{m}$  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ):进样口温度 220  $^{\circ}\text{C}$ ;载气为氮气;进样模式为分流进样(进样比 20:1);升温程序为初温 40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min,以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 110  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min,再以 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 200  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min。

采用气质联用仪(GC-MS)对 TCE 的降解产物进行测定。仪器配置吹扫捕集仪,色谱柱为 DB-624 (60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 1.4  $\mu\text{m}$ )。进样口温度设定为 220  $^{\circ}\text{C}$ ,载气选用氦气,进样模式为分流进样,进样比为 30:1。升温程序如下:初始温度 35  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min 后,以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 120  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升至 220  $^{\circ}\text{C}$ ,并保持 1 min。电离模式采用电子轰击(EI),离子源温度为 280  $^{\circ}\text{C}$ ,质谱扫描范围设定为 35~270 amu。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化纳米零价铁的表征

扫描电镜(SEM)观察显示, nZVI 呈不规则小球形颗粒链状结构(图 1A、1B),这些颗粒表面较为光滑,可能是由于具有磁相互吸引力而团聚在一起。经过硫化改性后,颗粒尺寸变大,表面粗糙(图 1C、1D)。这可能是因为表面生成了絮片状的  $\text{FeS}_x$  层,材料之间的相互吸引力减弱,减少了团聚性,有效地增大了比表面积和反应活性位点。由 S-nZVI 的 EDS 元素分

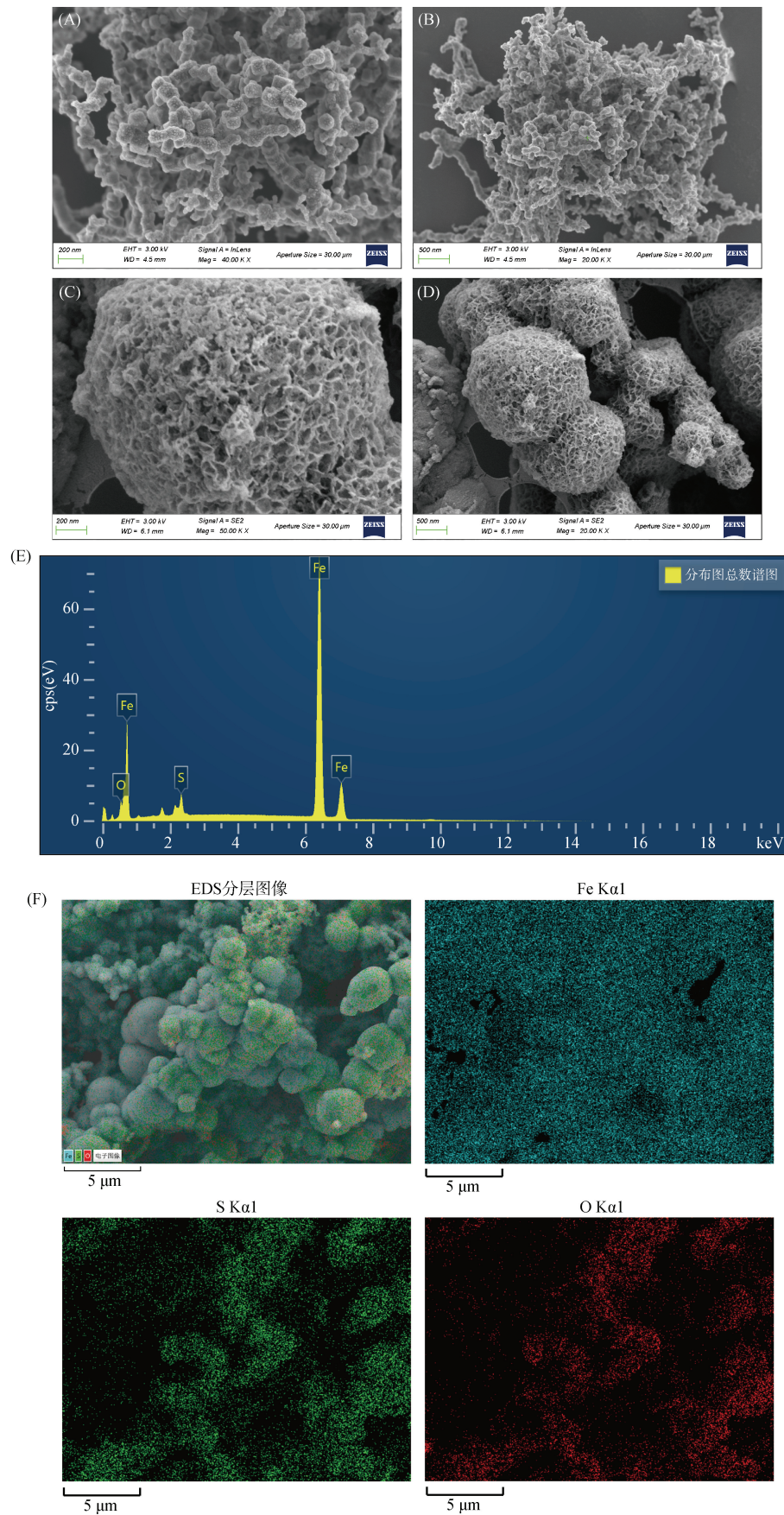


图 1 nZVI(A、B)和 S-nZVI(C、D)的 SEM 图以及 S-nZVI 的 EDS 元素分析(E)和元素谱图(F)  
Fig. 1 SEM images of nZVI (A, B) and S-nZVI (C, D), EDS elemental analysis (E) and elemental spectra (F) of S-nZVI

析(图 1E)和元素谱图(图 1F)可知, S-nZVI 的主要元素为 Fe、S、O, 且硫化程度较为均匀, 说明 S 元素成功负载到 nZVI 的表面。

如图 2A、2B 透射电镜结果所示, nZVI 呈链状结构, 链上分布一些颗粒状物质, 这表明 nZVI 在制

备或存在状态下发生了团聚。而图 2C、2D 显示, S-nZVI 呈核壳状结构, 硫化过程改变了 nZVI 的形貌, 使其从链状转变为块状, 且具有一定厚度和片状边缘特征。这通常是由于硫化层的存在, 可以保护 nZVI, 防止其被氧化<sup>[16]</sup>。

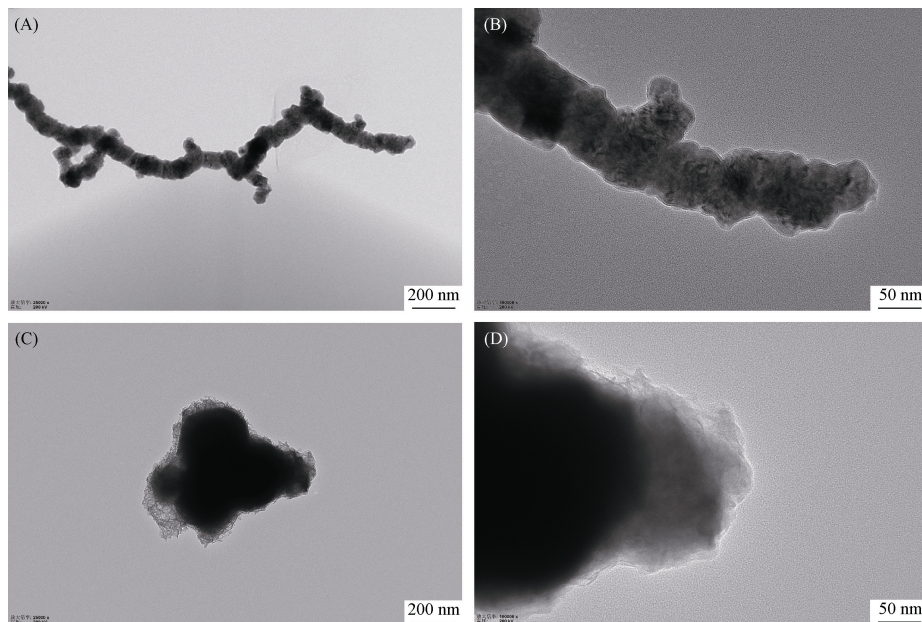


图 2 nZVI(A、B)和 S-nZVI(C、D)的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of nZVI (A, B) and S-nZVI (C, D)

nZVI 和 S-nZVI 的 XRD 谱图(图 3)显示, 两种材料都在  $44.66^\circ$  处检测到了  $\text{Fe}^0$  的特征峰, 这说明  $\text{Fe}^{2+}$  被成功还原成了  $\text{Fe}^0$ 。与 nZVI 相比, S-nZVI 的  $\text{Fe}^0$  峰值信号强度明显增强。可能的原因是: 零价铁在空气中易氧化生成氧化铁(如  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 其衍射峰可能与金属铁峰重叠或掩盖, 削弱  $\text{Fe}^0$  的特征峰强度; 而硫化处理后的材料表面形成稳定的硫化物层, 可抑制氧化, 从而保留更强的特征峰。此外, 在 S-nZVI 的  $65.4^\circ$  处检测到了  $\text{FeS}$  的特征峰<sup>[17]</sup>, 这也代表了 nZVI 成功被硫改性, 产生了新的晶相  $\text{FeS}$ 。

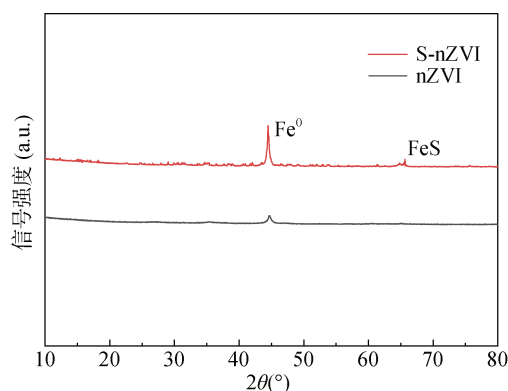


图 3 nZVI 和 S-nZVI 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of nZVI and S-nZVI

nZVI 及 S-nZVI 的 BET 比表面积、孔体积及平均孔径测试结果如表 1 所示。从表中可以看出, 相比 nZVI, S 的掺杂增大了 S-nZVI 的比表面积, 提供更多的活性位点, 并使 S-nZVI 与 PS 有更多的接触机会, 从而更有效地活化 PS 产生自由基, 提高对污染物的降解效率。同时, 孔体积和孔径的增大, 使得材料的孔隙结构更为开放, 有利于反应物分子的扩散和传输, 从而提高反应速率和效率。

表 1 供试材料的比表面积与孔隙结构

Table 1 Specific surface areas and pore structures of tested materials

供试材料	比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )	孔体积( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	平均孔径(nm)
nZVI	27.511 5	11.797	10.093 1
S-nZVI	35.711	13.171	15.208 1

S-nZVI 的 XPS 总图谱如图 4 所示, 可以初步确定样品中含有 C、Fe、O、S 这几种元素。图 5A 为  $\text{C}1\text{s}$  的能谱图, 在  $284.8 \text{ eV}$  处有一个强峰, 对应  $\text{C-C/C-H}$  键, 这通常是样品表面的碳氢化合物; 在  $286.6 \text{ eV}$ 、 $288.71 \text{ eV}$  处的峰分别对应  $\text{C-O}$  和  $\text{C=O}$  键, 这表明材料表面存在含碳的含氧官能团, 可能是由于样品暴露在空气中, 表面发生了氧化反应, 引入了羟基等含氧官能团。图 5B 为  $\text{Fe}2\text{p}$  的能谱图, 在  $706.6 \text{ eV}$

处的峰对应  $\text{Fe}^0$ ，这说明材料中存在零价铁，这是 nZVI 的主要成分之一；在 710.42 eV 和 711.96 eV 处的峰分别对应 Fe(II)-O 和 Fe(III)-O，这说明材料表面的一部分铁发生了氧化，形成了亚铁氧化物和铁氧化物；此外，714.58 eV 和 717.99 eV 处的卫星峰的存在进一步证实材料表面发生了氧化。图 5C 为 O1s 的能谱图，其中 531.69 eV 处的峰对应 C=O 键，与 C1s 谱图中 C=O 键的信息相呼应，进一步证实了材料表面存在含氧官能团；530.23 eV 处的峰对应 Metal-O 键，结合 Fe2p 谱图中 Fe(II)-O 和 Fe(III)-O 的信息，说明材料表面形成了含铁氧化物；532.89 eV 处的峰对应 C-O 键，同样与 C1s 谱图中的 C-O 键信息一致，表明样品表面存在含碳的含氧官能团<sup>[18]</sup>。图 5D 为 S2p 的能谱图，其中 161.4 eV 和 163.04 eV 处的峰对应硫化物(Sulfide)的 S2p3，表明材料中存在硫化物，说明成功将 S 引入到了 nZVI 中；在 168.83 eV 处的

峰对应硫酸盐(Sulfate)的 S2p3，可能是由于样品在制备或测试过程中，表面的部分硫化物被氧化成了硫酸盐形式存在<sup>[19]</sup>。

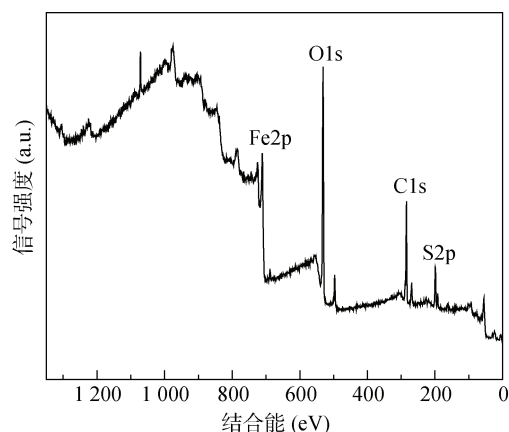


图 4 S-nZVI 的 X 射线光电子能谱总谱图  
Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of S-nZVI

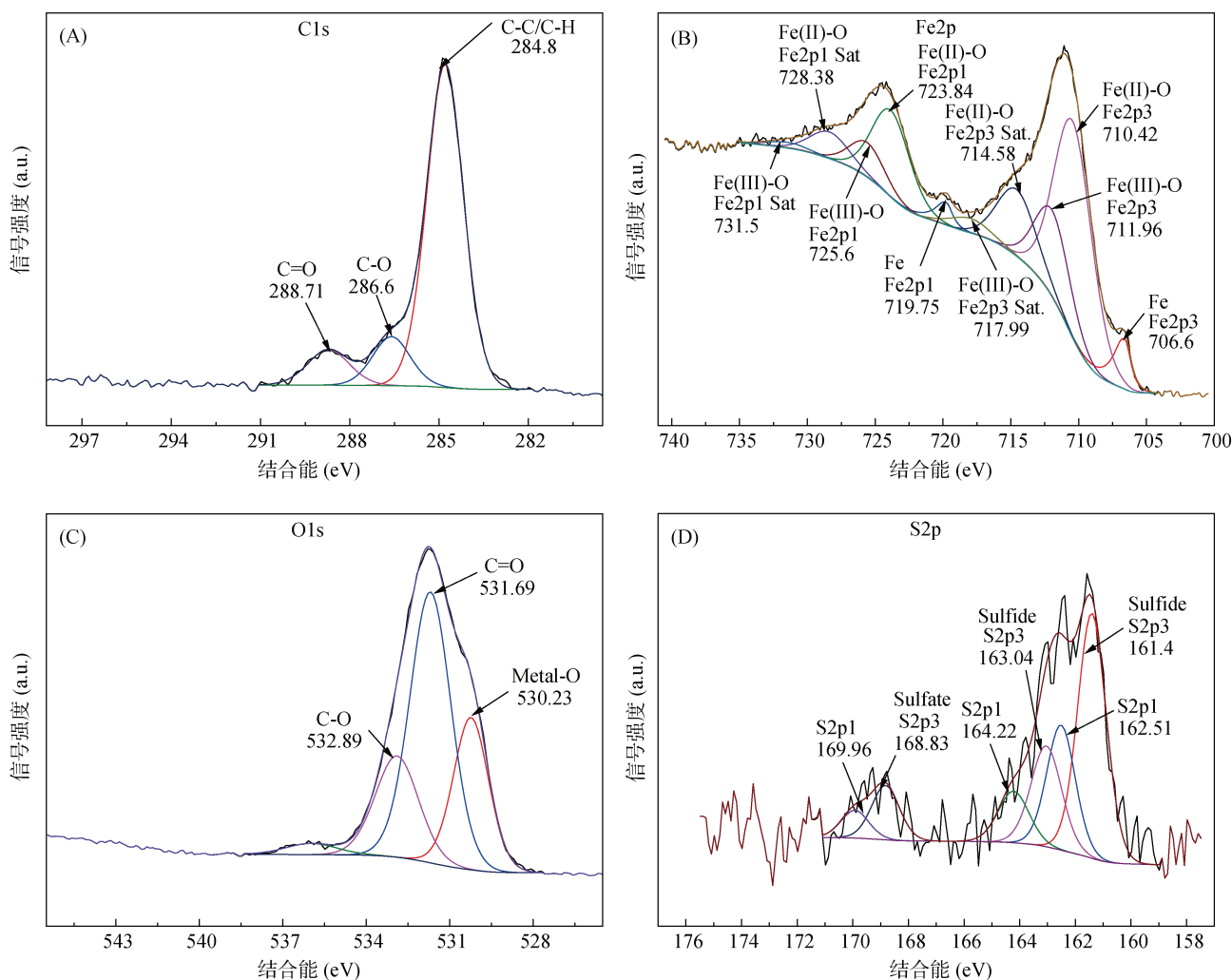


图 5 S-nZVI 中 C1s(A)、Fe2p(B)、O1s(C)、S2p(D)的 XPS 图  
Fig. 5 XPS of C1s (A), Fe2p (B), O1s (C), S2p (D) in S-nZVI

## 2.2 不同条件下 S-nZVI/PS 对 TCE 的降解效果

**2.2.1 PS 浓度对降解 TCE 的影响** 在 S-nZVI/PS 体系内, PS 浓度对于土壤中 TCE 的降解效果具有显著影响。如图 6 所示, 在 S-nZVI 投加量为 10 mg/g 时, PS 浓度从 30 mmol/L 升至 70 mmol/L 时, TCE 的降解率先增高再降低。当 PS 浓度为 50 mmol/L 时, TCE 的降解率达到最大值, 可达 85% 以上。在 PS 浓度为 30~50 mmol/L, 随着 PS 浓度的增高, 体系内会增加更多的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 与 S-nZVI 反应生成更多的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 促进 TCE 的降解。且有研究表明, 体系内  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  浓度的提高会克服其他有机材料与无机离子的竞争, 激发更多的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与 PS 反应, 提高降解效率<sup>[20]</sup>。而当 PS 浓度大于 50 mmol/L 时, 过量的 PS 导致  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的产生, 反而会降低  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的生成<sup>[15]</sup>, 从而降低了 S-nZVI/PS 体系的降解能力, 造成了 TCE 降解效率的降低。因此, 在后续批试验中选择 PS 浓度为 50 mmol/L。

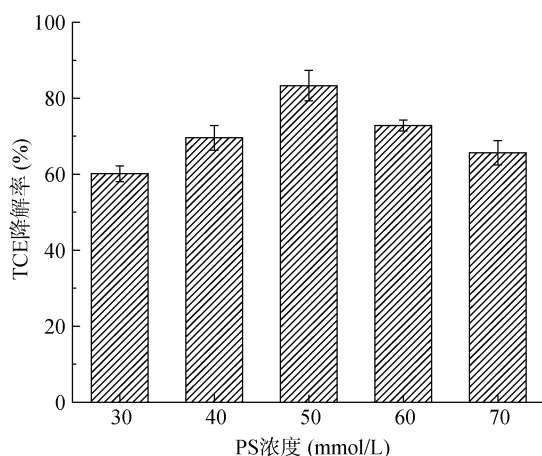


图 6 PS 浓度对 S-nZVI 活化 PS 降解土壤中 TCE 的影响  
Fig. 6 Effect of PS concentration on degradation of TCE in soil by S-nZVI activated PS

**2.2.2 Fe/S 摩尔比对材料降解 TCE 的影响** Fe/S 摩尔比代表了材料的硫化程度, 是影响材料降解 TCE 的重要因素之一, 本试验探究了不同 Fe/S 摩尔比(20、10、5)对 TCE 降解的影响, 以筛选出最佳摩尔比的材料进行后续批试验。如图 7 所示, 当 Fe/S 为 10 时, TCE 的降解效率(82.99%)显著高于 Fe/S 为 20(69.93%)和 Fe/S 为 5(66.28%)的情况。整体上, 随硫化程度的增加, TCE 降解效率呈先上升后降低的趋势。当 Fe/S 从 20 降低到 10 时, TCE 的降解率也随之提高, 这表明 S 的改性有效增强了 nZVI 活化 PS 产生自由基的性能。可能的原因是, 随着 S 掺杂量增加, 材料表面形成铁硫化物层, 提高材料的稳定性和反应活性,

硫化后的 nZVI 更不容易被氧化, 延长其使用寿命, 同时硫化层可能促进电子转移, 从而更有效地活化 PS, 显著加快 TCE 的降解。然而, 当含 S 量进一步增大时, 降解效率反而降低, 这可能是由于过多的铁硫化物覆盖在 nZVI 表面, 阻挡了表面的活性位点, 抑制了  $\text{Fe}^0$  的电子传递。即适量的 S 投加, 形成适当厚度的铁硫化物层, 既可以保护零价铁免受外部氧化受损, 又能加快体系内的电子转移, 进而提高降解效率<sup>[21]</sup>。综上所述, 选用 Fe/S 为 10 的 S-nZVI 材料进行后续批试验。

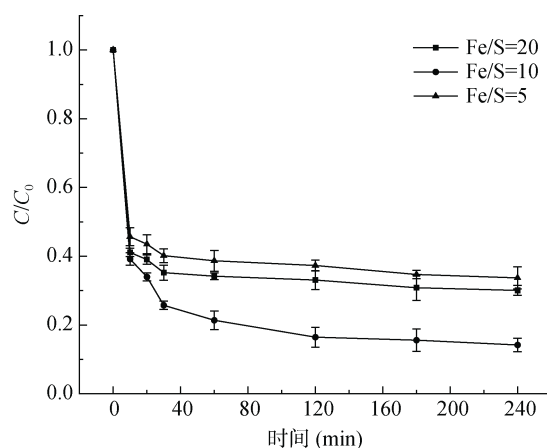


图 7 Fe/S 摩尔比对 S-nZVI 活化 PS 降解土壤中 TCE 的影响

Fig. 7 Effect of Fe/S molar ratio on degradation of TCE in soil by S-nZVI activated PS

**2.2.3 S-nZVI 投加量对降解 TCE 的影响** 活化材料的投加量对 TCE 的降解效率有着显著影响。如图 8 所示, 当 S-nZVI 投加量为 5 mg/g 时, 由于能提供的电子有限, PS 受活化产生的活性自由基数量有限, 与 TCE 分子反应的活性自由基不足(这些自由基是降解 TCE 的关键物质), 导致 TCE 的降解效率较低。当 S-nZVI 投加量增加至 10 mg/g 时, TCE 的降解率明显提高, 这表明随着材料投加量的增加, 体系中与 TCE 反应的活性自由基数量增多。然而, 当继续增加 S-nZVI 投加量时, TCE 降解率反而下降。可能的原因: 一是过多的 S-nZVI 颗粒可能会发生团聚, 导致其比表面积减小, 与 PS 的有效接触面积降低, 活性自由基的产生量减少; 二是高浓度的 S-nZVI 生成大量的  $\text{Fe}^{2+}$ , 会消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 此外, 体系在较短时间内提供了大量电子, 产生大量自由基(如  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ ), 自由基之间也可能发生淬灭反应, 消耗了原本可用于降解 TCE 的自由基, 从而影响 TCE 的降解效率。综合以上因素, 选择 10 mg/g 作为 S-nZVI 的投加量进行后续批试验。

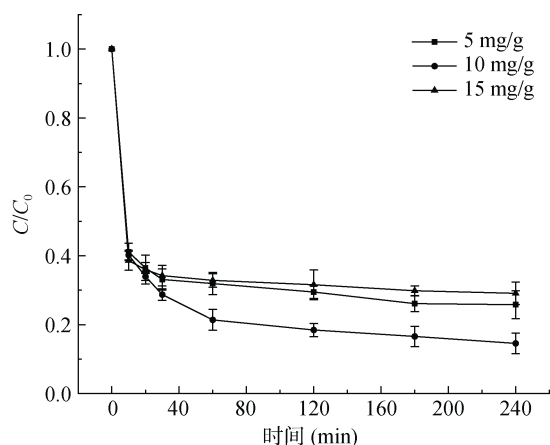


图 8 S-nZVI 投加量对活化 PS 降解土壤中 TCE 的影响  
Fig. 8 Effect of S-nZVI dosage on degradation of TCE in soil by activated PS

**2.2.4 初始 pH 对 S-nZVI/PS 体系降解 TCE 的影响** 反应体系内初始 pH 对降解 TCE 的影响如图 9 所示。在 pH 为 3 和 5 时, S-nZVI/PS 对 TCE 的降解率分别为 80.43% 和 78.93%, 具有较好的降解效果; 随着 pH 升高至 9 时, TCE 的降解率降低为 70.24%。这表明 S-nZVI/PS 体系在酸性环境下降解 TCE 的效率高于中性和碱性环境, 且在较宽的 pH 范围内具有较好的降解效果, 显示出良好的适应性。酸性条件下, S-nZVI 更容易被腐蚀, 释放更多的电子和产生更多的  $\text{Fe}^{2+}$ , 有效激活 PS 产生更多  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [22]。而在中碱性环境中, S-nZVI 表面会形成 Fe 的氢氧化物沉淀, 减小了 S-nZVI 与 PS 的接触面积, 限制了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的产生, 进而抑制了零价铁的电子传递和激活 PS 的反应。但从 TCE 的降解效果来看, 总体而言, 硫化扩展了 nZVI 活化 PS 的 pH 范围, 减缓了  $\text{Fe}^{2+}$  沉淀。

**2.2.5 腐殖酸对土壤 TCE 降解的影响** 腐殖酸作

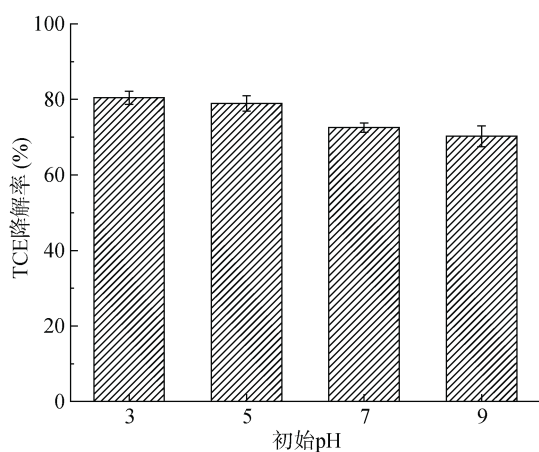


图 9 初始 pH 对 S-nZVI 活化 PS 降解土壤中 TCE 的影响  
Fig. 9 Effect of initial pH on degradation of TCE in soil by S-nZVI activated PS

为土壤有机质的主要成分, 在自然界中广泛存在。为探究有机质对土壤 TCE 降解的影响, 设置了 0、50、100、150、200 mg/L 腐殖酸浓度, 以评估其对体系内降解反应的影响。结果如图 10 所示, TCE 的降解率与腐殖酸的含量呈负相关, 随着土壤中腐殖酸含量的增加, TCE 的降解率逐渐下降。具体而言, 在对照组未投加腐殖酸时, TCE 在 4 h 内的降解率为 83.32%; 而当腐殖酸含量达到 200 mg/L 时, TCE 的降解率降至 60.57%。这一现象表明, 较高浓度腐殖酸显著抑制了 S-nZVI/PS 体系中 TCE 的降解。这种抑制作用可能归因于: ①腐殖酸作为一种大分子有机物, 含有丰富的芳香结构和多种还原性官能团(如羧基与羟基) [23], 能够直接与体系中  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  以及其他自由基反应, 导致自由基被淬灭; ②过量的腐殖酸可能在 S-nZVI 表面吸附, 形成有机包裹层, 从而屏蔽活性位点, 抑制电子转移; ③腐殖质与溶解的  $\text{Fe}^{2+}$  形成稳定的络合物, 可能会抑制  $\text{Fe}^{2+}$  对 PS 的活化, 从而降低了氧化降解过程的整体效果。有研究 [24] 认为, 高浓度腐殖酸主要通过自由基消化和表面钝化抑制 PS 氧化降解污染物, 但土壤中低浓度的腐殖酸可能通过促进  $\text{Fe}^{2+}$  释放和电子转移而增强 S-nZVI 活化 PS 降解污染物。此外, 相对分子量小、芳香化程度低的腐殖酸(如富里酸), 则可能更容易参与电子传递, 从而影响 PS 的氧化降解效果; 而在酸性条件下, 腐殖酸与 S-nZVI 的络合作用更显著, 这可能促进  $\text{Fe}^{2+}$  的释放, 从而促进 PS 氧化降解污染物。这些方面有待进一步的研究。

**2.2.6 硫化对 nZVI 活化 PS 降解 TCE 的影响** 如图 11 所示, 对照组采用单独的 PS 降解 TCE, PS 本

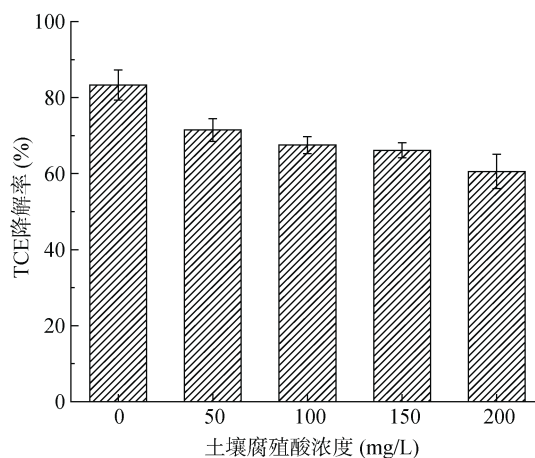


图 10 腐殖酸含量对 S-nZVI 活化 PS 降解土壤中 TCE 的影响

Fig. 10 Effect of humic acid content on degradation of TCE in soil by S-nZVI activated PS

身具有一定氧化性,但在无活化材料的条件下单独的 PS 氧化能力有限,无法有效降解 TCE。相比之下, nZVI/PS 体系对 TCE 的降解率为 59.72%,这是因为 nZVI 可以与 PS 反应,将 PS 中的过氧键(-O-O-)破坏,产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等活性物质以降解 TCE。然而,反应过程中可能出现的团聚和表面钝化等问题<sup>[25]</sup>,影响了 nZVI 与 PS 的持续有效反应,导致降解率不高。更重要的是, nZVI 极易与水发生反应生成氢气而消耗电子,从而降低了活化 PS 产生自由基的能力。而 S-nZVI/PS 体系对 TCE 的降解率达约 85%,归因于 S-nZVI 中硫化物的引入改善了材料的电子传递性,增加体系内的电子传递能力,促进了 PS 产生更多活性自由基;硫化同时抑制了 nZVI 与  $\text{H}_2\text{O}$  的析氢反应,提高了电子传递给 PS 的选择性和利用效率;并且,其表面的硫化层有效抑制了 nZVI 颗粒的团聚,延缓了表面钝化过程,使材料在较长时间内保持反应活性,持续高效活化 PS 降解 TCE。在最佳反应体系 S-nZVI/PS 中,在 0~30 min 内, PS 浓度快速降低,同时总 Fe 浸出率快速上升,两者呈显著负相关关系(图 12)。表明 S-nZVI 通过电子转移等方式活化 PS

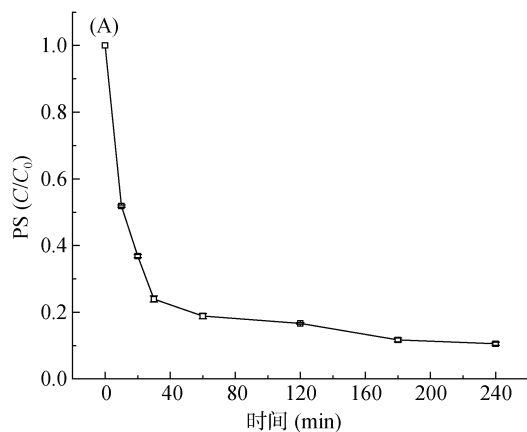


图 12 反应体系内 PS 浓度(A)、总 Fe 浸出率(B)随时间变化  
Fig. 12 Changes of PS concentration (A) and total iron leaching rate (B) with time in reaction system

### 2.3 S-nZVI 活化 PS 降解 TCE 机理

**2.3.1 自由基淬灭试验结果** 为确定反应体系中的主导活性自由基,使用硫代硫酸钠、叔丁醇、对苯醌分别作为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的淬灭剂,进行化学探针试验,确定体系内主导自由基。如图 13 所示,硫代硫酸钠的添加导致降解率降低至 3.48%,而硫代硫酸钠主要淬灭  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,该结果揭示了体系中对 TCE 的降解起核心主导作用的自由基是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。在添加叔丁醇的体系中, TCE 的降解率为 39.61% 左右,这说明  $\cdot\text{OH}$  参与了体系中 TCE 的降解,但并非最主要的活性自由基。而添加对苯醌对 TCE 降解的抑制作用

产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,而产生的  $\text{Fe}^{2+}$  也用于活化 PS 来降解 TCE。30~240 min 内, PS 浓度逐渐稳定, PS 与 S-nZVI 反应减缓,但总 Fe 浸出率仍缓慢上升。这可能是因为反应前期 S-nZVI 表面已被破坏,内部的 Fe 逐渐暴露,与体系中的  $\text{H}_2\text{O}$  发生反应,因此尽管 PS 浓度不再快速变化,但 Fe 的浸出过程仍在持续。

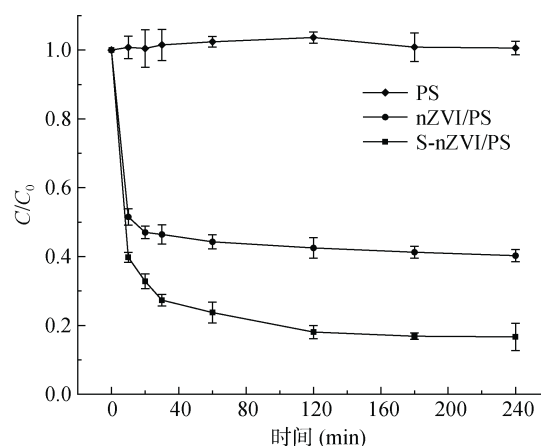
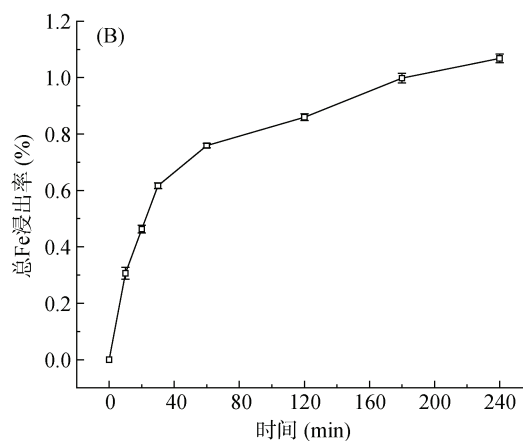


图 11 硫化对 nZVI 活化 PS 降解土壤中 TCE 的影响  
Fig. 11 Effect of vulcanization on degradation of TCE in soil by nZVI activated PS



最小,这表明  $\text{O}_2^{\cdot-}$  对于 TCE 降解的贡献作用最小。

**2.3.2 S-nZVI/PS 体系内的自由基鉴定** 为明确反应体系中活性自由基种类,开展了电子顺磁共振(EPR)试验,结果见图 14。在纯 DMPO 体系未检测到响应信号,表明 DMPO 捕获剂未受杂质污染。在 DMPO+PS 体系中,检测到了微弱的 1:1:1:1 的 DMPO- $\cdot\text{OH}$  信号峰,而未检测到 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$  信号峰。在 DMPO/S-nZVI/PS 超纯水体系内,很明显地观察到了 1:2:2:1 的 DMPO- $\cdot\text{OH}$  信号峰和 1:1:1:1:1:1 的 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$  信号峰,表明 S-nZVI 活化 PS 可以产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ 。值得注意的是,尽管在

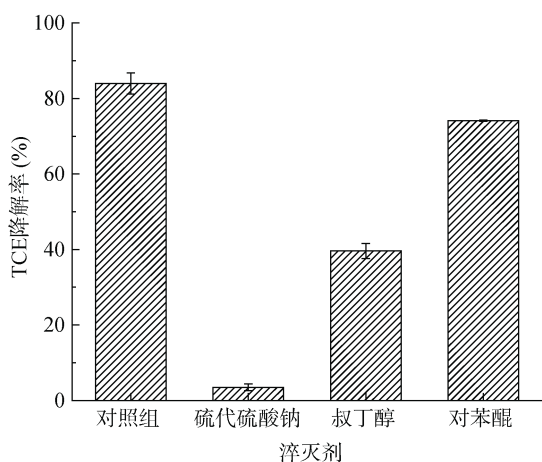


图 13 自由基淬灭试验

Fig. 13 Free radical quenching experiment

EPR 图谱中 DMPO-SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 信号弱于 DMPO-·OH 信号, 但不能推断 ·OH 对于体系内 TCE 降解的贡献高于 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, 这是因为 DMPO 对于 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 的捕获效率易受体系内其他物质影响, 部分金属离子、有机物会与 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 或 DMPO 发生竞争反应, 且 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 在体系内会将自身电子传递给 H<sub>2</sub>O 从而转化成·OH(式 1)。同时, 在 DMPO/S-nZVI/PS+甲醇体系中未检测到 DMPO-O<sub>2</sub><sup>•-</sup> 的信号峰。但这并不意味着体系内不存在 O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, 体系内的 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 ·OH 具有较高的活性, 会与 O<sub>2</sub><sup>•-</sup> 发生反应(式 2、3), 使其在被 EPR 检测到之前就被转化或消耗。综合上述结果并结合自由基淬灭试验可知, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 是体系内降解 TCE 的主导自由基。

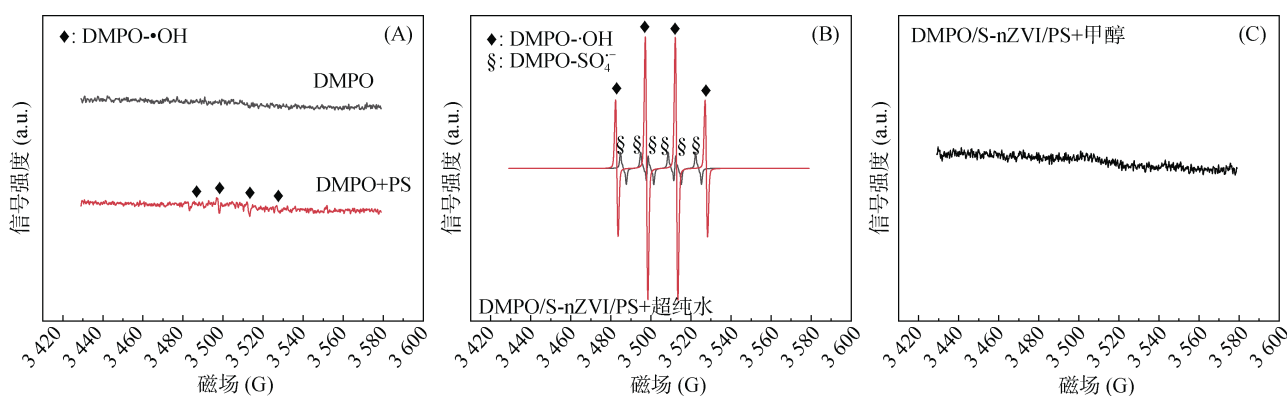
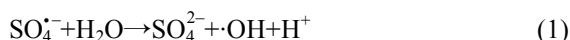


图 14 S-nZVI/PS 体系内纯净 DMPO(A)、SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 ·OH(B)及 O<sub>2</sub><sup>•-</sup>(C) 的 EPR 图谱

Fig. 14 EPR maps of pure DMPO (A), SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> and ·OH (B), O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (C) in S-nZVI/PS system



**2.3.3 TCE 氧化降解路径** 为探究 TCE 的降解路径, 采用吹扫捕集-气质联用仪对降解产物进行鉴定, 并结合前人研究进行推导<sup>[26]</sup>, 结果如图 15 所示。通过标准图谱检索, 检测到 TCE 降解的中间产物为顺 1,2-二氯乙烯、氯乙烯、氯乙烷、乙烷。从 GC-MS 的测定结果中可以推测, TCE 的去除路径可能是 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 先攻击三氯乙烯分子中的 C=C 双键, 生成自由基中间

体(C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub><sup>•</sup>), 随后 Cl<sup>-</sup> 解离, 形成顺 1,2-二氯乙烯, 然后 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 继续攻击 C-Cl 键, 生成乙烯基自由基(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sup>•</sup>), 随后脱去第二个 Cl<sup>-</sup>, 形成氯乙烯。氯乙烯的降解分为两条路径, 一部分是 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 攻击 C-Cl 键, 生成乙烯基自由基(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>•</sup>), 然后与 H·自由基结合完成脱氯生成乙烯, 最后通过加氢反应生成乙烷; 另一部分是 H·自由基攻击双键, 取代后成为氯乙烷, 在 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 的攻击下完成进一步脱氯生成乙烷。

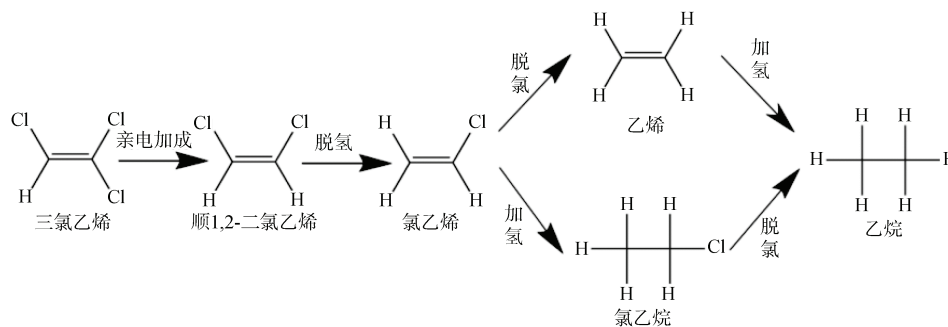


图 15 S-nZVI/PS 体系降解 TCE 的路径

Fig. 15 Degradation path of TCE in S-nZVI/PS system

### 3 结论

1) 在 PS 浓度为 50 mmol/L、Fe/S=10、S-nZVI/PS 投加量为 10 mg/g、pH=3、腐殖酸含量为 0 的条件下, S-nZVI/PS 体系对土壤中 TCE 有着最佳降解效果。

2) 比较 3 种催化剂体系对 TCE 的降解效果, 发现 PS<nZVI/PS<S-nZVI/PS, 表面硫改性提高了 nZVI 的降解能力。

3) 根据反应过程中 PS 的浓度变化及总 Fe 浸出率推断体系反应趋势, 并结合化学探针试验和电子顺磁共振试验确定  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为反应体系中的主要活性自由基, 并经 TCE 的降解产物分析, 推测 TCE 最终降解成乙烷。

### 参考文献:

- [1] 郎印海, 聂新华, 贾永刚. 零价铁渗透反应格栅原位修复地下水中氯代烃的应用及研究进展[J]. 土壤, 2006, 38(1): 23–28.
- [2] Eguchi M, Kitagawa M, Suzuki Y, et al. A field evaluation of *in situ* biodegradation of trichloroethylene through methane injection[J]. Water Research, 2001, 35(9): 2145–2152.
- [3] 沈德中. 污染环境的生物修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] 杨珍珍, 耿兵, 田云龙, 等. 土壤有机污染物电化学修复技术研究进展[J]. 土壤学报, 2021, 58(5): 1110–1122.
- [5] Azizian M F, Marshall I P G, Behrens S, et al. Comparison of lactate, formate, and propionate as hydrogen donors for the reductive dehalogenation of trichloroethene in a continuous-flow column[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2010, 113(1/2/3/4): 77–92.
- [6] Mei Q W, Kim K H, Han I. Correlation analysis of pollutant factors influencing the sulfite/UV-L advanced reduction process[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2018, 22(2): 475–481.
- [7] 彭菲, 王肖磊, 方国东, 等. 过硫酸盐在不同类型土壤中分解产生自由基的过程机制研究[J]. 土壤, 2022, 54(6): 1210–1218.
- [8] Song X N, Xu X H, Wu D L, et al. Unexpectedly enhanced degradation of acetaminophen by sulfoxides probe in Fe(II)-activated persulfate oxidation: The mechanism and the selectivity[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 344: 127156.
- [9] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. Chemosphere, 2016, 151: 178–188.
- [10] Cai J, Zhang Y. Enhanced degradation of bisphenol S by persulfate activated with sulfide-modified nanoscale zero-valent iron[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(6): 8281–8293.
- [11] Chen J S, Luo H Y, Luo D Y, et al. New insights into the degradation of nitrobenzene by activated persulfate with sulfidated nanoscale zero-valent iron: Synergistic effects of reduction and reactive oxygen species oxidation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 322: 124252.
- [12] 李炎璐, 杨兴伦, 卞永荣, 等. 生物质炭负载硫化纳米零价铁活化过硫酸盐降解土壤中典型恶臭苯系物的规律与机制[J]. 土壤学报, 2025, 62(1): 127–140.
- [13] Hassan S M. Reduction of halogenated hydrocarbons in aqueous media: I. Involvement of sulfur in iron catalysis[J]. Chemosphere, 2000, 40(12): 1357–1363.
- [14] Xu J, Wang Y, Weng C, et al. Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 5936–5945.
- [15] Jiang Q, Jiang S M, Li H, et al. A stable biochar supported S-nZVI to activate persulfate for effective dichlorination of atrazine[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133937.
- [16] Brumovský M, Filip J, Malina O, et al. Core-shell Fe/FeS nanoparticles with controlled shell thickness for enhanced trichloroethylene removal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(31): 35424–35434.
- [17] Cao Z, Li H, Lowry G V, et al. Unveiling the role of sulfur in rapid defluorination of florfenicol by sulfidized nanoscale zero-valent iron in water under ambient conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(4): 2628–2638.
- [18] Jiang Q, Zhang Y, Jiang S M, et al. Graphene-like carbon sheet-supported nZVI for efficient atrazine oxidation degradation by persulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126309.
- [19] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502–1517.
- [20] 何思莹. 高岭土负载硫化纳米零价铁激活过硫酸盐去除电子垃圾拆解地土壤中的十溴联苯醚[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [21] Li D, Mao Z, Zhong Y, et al. Reductive transformation of tetrabromobisphenol A by sulfidated nano zerovalent iron[J]. Water Research, 2016, 103: 1–9.
- [22] Lai B, Chen Z Y, Zhou Y X, et al. Removal of high concentration p-nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZVI)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250/251: 220–228.
- [23] Zhang S N, Hao Z N, Liu J F, et al. Molecular insights into the reactivity of aquatic natural organic matter towards hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) and sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) radicals using FT-ICR MS[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 130622.
- [24] Devi P, Saroha A K. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 525–531.
- [25] Diao Z H, Xu X R, Chen H, et al. Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol by persulfate activated with bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: Reactivity and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 316: 186–193.
- [26] 徐晓莹. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ $\alpha$ -FOD 活化过硫酸盐协同低温等离子体对水中三氯乙烯去除性能的研究[D]. 合肥: 合肥学院, 2023.

(责任编辑: 毛小芳)