

(HUANJING KEXUE)

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办



## 批和 HUANJING KEXUE)

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

第 33 卷 第 11 期 2012年11月15日

#### 次 目

```
京津冀与长三角区域大气 NO, 污染特征 ...... 王英, 李令军, 刘阳(3685)
  一颗乙烯在不同工場中的吸附存住及其影响因素研究

一顿龙,邱兆富,吕树光,逯志昌,王治立,隋倩,林匡飞,刘勇弟(3976)

多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因子研究

硫化物对垃圾掺烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究

一切,邱邦富,科术将(3990)

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文
《环境科学》征订启事(3711) 《环境科学》征稿简则(3767) 信息(3998,4039,4045,4056) 专辑征稿通知(4051)
```

## ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究

孙倩,周海燕,曹梦华,吴琳娜,王琳玲\*,陈静,陆晓华

(华中科技大学化学与化工学院,环境科学研究所,武汉 430074)

摘要:建立零价铁(ZVI)、乙二胺二琥珀酸(EDDS)和曝气三者组成的类 Fenton(ZVI/EDDS/Air)处理体系,考察了初始 EDDS 浓度、铁粉投加量、曝气速率、2,4-二氯酚(2,4-DCP)浓度、初始 pH 以及反应温度等对水溶液中 2,4-DCP 降解的影响.结果表明,该体系能有效降解 2,4-DCP,并且其降解规律符合准一级动力学方程.在 2,4-DCP 质量浓度 100 mg·L $^{-1}$ 、EDDS 浓度 0.80 mmol·L $^{-1}$ 、铁粉投加量 20 g·L $^{-1}$ 、曝气速率为 2 L·(min·L) $^{-1}$ 的最佳实验条件下室温反应 1 h, 2,4-DCP 的降解率达到 99%. ZVI/EDDS/Air 体系对氯酚的降解较 ZVI/EDTA/Air 体系具有环境友好、反应条件温和,而且对 2,4-DCP 的降解效果好等优点.

关键词:零价铁; 乙二胺二琥珀酸; 2,4-二氯酚; 降解; 类 Fenton 体系中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3833-07

# Degradation of 2, 4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System

SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, WU Lin-na, WANG Lin-ling, CHEN Jing, LU Xiao-hua (Environmental Science Research Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A new oxidation system of Fenton-like system (ZVI/EDDS/Air) has been developed to degrade 2,4-chlorophenols (2,4-DCP) in aqueous solution. The influences of initial conditions, i. e., EDDS concentration, iron dosage, aeration rate, 2,4-DCP concentration and pH as well as reaction temperature on the degradation of 2,4-DCP were studied. The results demonstrated that this ZVI/EDDS/Air system was able to effectively degrade 2,4-DCP in aqueous solution, and the degradation of 2,4-DCP conforms to the pseudo-first-order reaction kinetics equation. Removal of above 99% 2,4-DCP was achieved in ZVI/EDDS/Air system at room temperature and pressure after 1 h reaction when the initial conditions were 2,4-DCP 100 mg·L<sup>-1</sup>, EDDS 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>, ZVI 20 g·L<sup>-1</sup>, aeration rate 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>. Compared with ZVI/EDTA/Air system, ZVI/EDDS/Air system showed higher efficiency in the degradation of 2,4-DCP at ambient circumstance and was more environmentally benign.

Key words: ZVI; EDDS; 2,4-dichlorphenol; degradation; Fenton-like system

氯酚类污染物(chlorophenols, CPs)因其高毒性和难生物降解性而被美国环境保护署(EPA)列为优先控制的有毒污染物<sup>[1,2]</sup>. 高级氧化技术(advanced oxidation technologies, AOTs)对废水或土壤中的难降解有机氯类污染物的降解有不少研究<sup>[3~6]</sup>,其中Fenton 及类 Fenton 处理技术因成本较低、易控制等优点而广受青睐<sup>[7~9]</sup>.

近年来,利用零价铁(ZVI)、乙二胺四乙酸(EDTA)和曝气三者组成的类 Fenton 体系(ZVI/EDTA/Air)降解水中有机氯污染物的研究受到人们的关注<sup>[10,11]</sup>. 该体系中,EDTA 能够和亚铁离子进行一系列的配位反应,从而络合溶解氧并最终使 O—O键断裂活化成  $H_2O_2^{[12,13]}$ . 相比于传统的 Fenton 与类 Fenton 体系,ZVI/EDTA/Air 类 Fenton 体系有处理成本较低、pH 条件温和、操作简便等优势. 但是由于 EDTA 本身不易被生物降解<sup>[14]</sup>,会对环境造成二次污染,因此研究能够取代 EDTA 的

环境友好的新型螯合剂,对于该体系的实际应用具有重要意义.

乙二胺二琥珀酸(EDDS)是一种天然的氨基多羧酸,具有较强的金属络合能力,且在自然环境中易被微生物降解. 作为安全和环境友好型的螯合剂,EDDS 多用于代替 EDTA 作为土壤淋洗剂和重金属植物吸收的强化剂 $^{[15\sim18]}$ . Xu 等 $^{[19]}$ 的研究表明,EDDS 也可以与过渡金属螯合产生  $H_2O_2$ ,且螯合效率与 EDTA 相当. 因此 EDDS 作为一种环境友好的螯合剂,有可能替代 EDTA 用于 ZEA 类 Fenton 体系. 本研究以 2,4-DCP 为目标污染物,建立了新型的 ZVI/EDDS/Air 类 Fenton 体系降解水体中的有机

收稿日期: 2012-01-05; 修订日期: 2012-03-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21077038); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA063103,2012AA06A304); 华中科技大学校基金项目(2011TS064)

作者简介: 孙倩(1989~),女,硕士,主要研究方向为环境分析及污染控制技术,E-mail:sq891214@163.com

<sup>\*</sup> 通讯联系人,E-mail:wanglinling@mail.hust.edu.cn

氯污染物,并考察了各工艺条件对 2,4-DCP 降解的 影响,以期对后续工程应用提供理论支持.

### 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

2,4-二 氯 酚 (2,4-DCP, > 99.9%, Sigma-Aldrich); 乙二胺四乙酸二钠盐(Na<sub>2</sub>EDTA, AR,国药集团化学试剂有限公司); 30% 乙二胺二琥珀酸三钠[(S,S)-EDDS-Na<sub>3</sub>,>99.9%, Sigma-Aldrich]; 还原铁粉(AR, 粒径 20~40 目,国药集团化学试剂有限公司); 实验用水均为超纯水.

### 1.2 实验方法

将一定浓度的 2,4-DCP 和 EDDS 混合溶液加入 到反应器中(如图 1),反应通过加入零价铁粉开始进行.定时取样,在样品中滴入 2 滴 1 mmol·L<sup>-1</sup>的 叔丁醇终止反应<sup>[11]</sup>,水样经过 0.45 μm 的滤头过滤后对其中的 2,4-DCP、EDDS、溶解氧和 pH 值进行测定.反应结束后溶液和剩余铁粉经定性滤纸过滤,用甲醇萃取固相,固液比为 1:20,超声振荡,离心分离,有机相经 0.45 μm 滤膜过滤后采用液相色谱测定 2,4-DCP 和 EDDS.取 NaOH 吸收液中的水样,调节 pH 为中性后分析测定,计算 2,4-DCP 的挥发损失率.

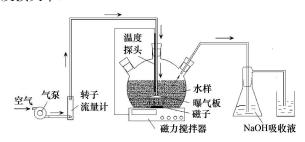


图 1 ZEA 体系反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the ZEA system reactor

#### 1.3 分析方法

使用高效液相色谱-紫外检测器(HPLC-UV)对样品中 2,4-DCP、EDDS 的浓度进行定量分析,色谱柱为 C18 (Agilent, USA. 150 mm × 4.6 mm × 5  $\mu$ m),流速 1 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 25℃,其中测定 2,4-DCP 时检测器波长为 280 nm,流动相为甲醇(65%)和 1% 乙酸去离子水溶液(35%)<sup>[11]</sup>;测定 EDDS 时检测器波长为 236 nm,流动相为甲醇:乙酸盐缓冲液(2 mmol·L<sup>-1</sup>四丁基硫酸氢铵和 15 mmol·L<sup>-1</sup>NaAc,用乙酸调节 pH = 4)体积比 20:80,样品进样前加入 1 滴冰醋酸和 1 滴 FeCl<sub>3</sub> ( $\geq$ 50:1, Fe<sup>3+</sup>:EDDS 摩尔比)混合 1 h<sup>[20,21]</sup>.

反应过程中的溶解氧用膜电极溶解氧分析仪(上海雷磁, JPB-607A型)测定.

#### 2 结果与讨论

## 2.1 ZVI/EDDS/N<sub>2</sub>、ZVI/Air 和 ZVI/EDDS/Air 3 种体系降解水中 2,4-DCP 比较

实验首先比较了 ZVI/EDDS/ $N_2$ (ZEN)、ZVI/Air(ZA)和 ZVI/EDDS/Air(ZEA)3种体系对水中2,4-DCP的降解效果. 在2,4-DCP的初始浓度为100 mg·L<sup>-1</sup>,EDDS的初始浓度为0.40 mmol·L<sup>-1</sup>,零价铁投加量 20 g·L<sup>-1</sup>,曝气速率为2 L·(min·L)<sup>-1</sup>,均在室温反应3h的条件下,3种体系对2,4-DCP的降解率的结果比较如图2所示.

在 ZEN 体系中, 初始 pH 为 7.59,3 h 后 2,4-DCP 几乎没有降解, 挥发损失为 1.4%. ZA 体系初始 pH 为 6.35, 2,4-DCP 的降解率为 22%, 挥发损失为 21%. 与这两种体系相比, 本研究重点分析的 ZEA 体系对 2,4-DCP 的降解率最高, 达到 99%; 且该体系初始 pH 为 7.37, 此时 2,4-DCP 主要以离子态存在, 其挥发损失率低, 仅为 0.4%. 该结果表明 ZEA 体系在近中性的 pH 条件下对水中 2,4-DCP 具有很好的降解效果.

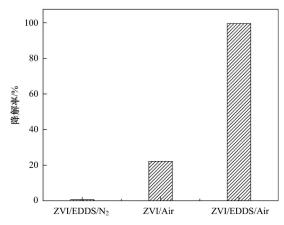


图 2 2,4-DCP 在不同体系中的降解

Fig. 2 Degradation of 2,4-DCP in different systems

## 2.2 ZVI/EDDS/Air 体系降解 2,4-DCP 的影响因素2.2.1 EDDS 浓度

在 2,4-DCP 的初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>、零价铁的投加量 20 g·L<sup>-1</sup>、曝气速率 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>、室温条件下, EDDS 的初始浓度分别为 0. 20、0. 40、0. 80、1. 2、2. 0 mmol·L<sup>-1</sup>时, 2,4-DCP 的降解曲线见图 3.

结果显示,2,4-DCP 的降解速率随着 EDDS 浓度的增加呈先上升后下降的趋势, 当浓度由 0,20

mmol·L<sup>-1</sup>逐渐增加至 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>时,2,4-DCP 降解速率明显上升;继续增加 EDDS 的浓度至 2.0 mmol·L<sup>-1</sup>,2,4-DCP 的降解速率却有所降低. Noradoun 等<sup>[10]</sup>和 Zhou 等<sup>[11]</sup>曾报道,当 EDTA 和铁的摩尔比超过 1:1时,会抑制其催化作用,同样的结论可能适用于 EDDS. 实验结果也表明,当 EDDS 的浓度超过 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>时,反应受到抑制.

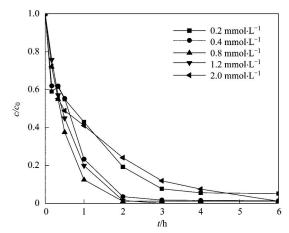


图 3 EDDS 的初始浓度对 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 3 Effect of EDDS concentration on the degradation of 2,4-DCP

#### 2.2.2 零价铁投加量

图 4 为在 2,4-DCP 的初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 初始浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、曝气速率为 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>、室温条件下,零价铁的投加量分别为 5.0、10、15、20、30 g·L<sup>-1</sup>时, 2,4-DCP 的降解曲线.

结果显示,随着零价铁投加量的增加 2,4-DCP 的降解速率明显呈先升高后降低的趋势. 在零价铁投加量为  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 2,4-DCP 的降解效果最好,速率最快.

### 2.2.3 曝气速率

图 5 为在 2,4-DCP 的初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 初始浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、零价铁的投加量为 20 g·L<sup>-1</sup>、室温条件下,曝气速率分别为 1、2、4 L·(min·L)<sup>-1</sup>时, 2,4-DCP 的降解曲线及反应溶液中溶解氧(dissoved oxygen, DO)的变化曲线.从中可知,初始体系中溶解氧达到饱和状态稳定在5.4 mg·L<sup>-1</sup>左右,反应开始溶解氧消耗剧烈,随着反应进行逐渐趋于饱和.据研究可知不同曝气速率条件下溶解氧都可达到降解需求,即其对降解速率影响不大.然而曝气速率过大,会引起 2,4-DCP 的挥发损失.因此体系中曝气速率可控制在 1~2 L·(min·L)<sup>-1</sup>.

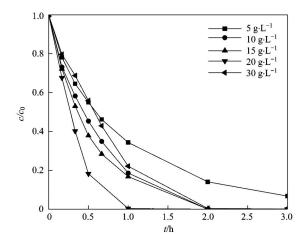


图 4 Fe 投加量对 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 4 Effect of Fe dosage on the degradation of 2,4-DCP

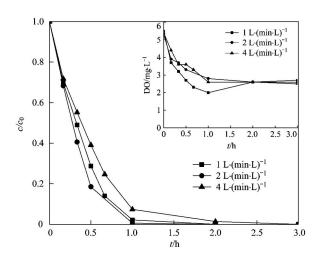


图 5 曝气速率对 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 5 Effect of aeration rate on the degradation of 2,4-DCP

## 2.2.4 初始 pH

图 6 为在 2,4-DCP 的初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 初始浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、零价铁的投加量为 20 g·L<sup>-1</sup>、曝气速率为 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>、室温条件下,初始 pH 分别为 3.37、7.73 和 11.27 时,体系中 2,4-DCP 的降解曲线.

当体系 pH = 3.37 时,2,4-DCP 的降解速率最快,中性条件下次之,碱性条件下 2,4-DCP 几乎没有降解. 有学者报道 Fenton 体系降解对氯酚和其它氯酚的最佳条件在 pH 2~4,此时铁粉的腐蚀很迅速,所以降解速率会很快<sup>[22,23]</sup>. 但是在碱性条件下,容易生成铁氢氧化物,此时溶液中溶解铁量非常低<sup>[24]</sup>,不能与 EDDS 配位活化氧产生羟基自由基而引发类 Fenton 反应的进行. 另外,酸性条件下,2,4-DCP 呈分子状态,易挥发,挥发率为 4.1%;中性条件下挥发率为 0.2%;碱性条件下,2,4-DCP 呈离子

状态,不易挥发. 该 ZEA 体系在近中性条件下既保证了污染物的低挥发度,污染物的降解速率也很快.

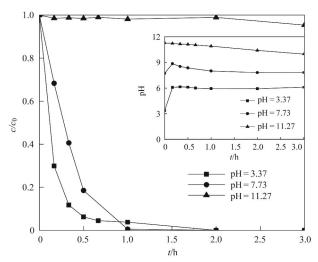


图 6 初始 pH 对 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 6 Effect of initial pH value on the degradation of 2,4-DCP

### 2.2.5 温度

图 7 是 2,4-DCP 的初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 初始浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、零价铁的投加量为 20 g·L<sup>-1</sup>、曝气速率为 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>条件下,体系温度分别为 30、50、70℃时,2,4-DCP 的降解曲线.

结果表明随着温度的升高 2,4-DCP 降解速率略有加快. 但是升高温度对污染物的降解无显著促进作用,而且升温意味着高能耗,高温也促使 2,4-DCP 有更多的挥发,所以在实际应用时采用室温条件即可.

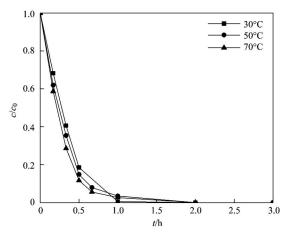


图 7 温度对 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the degradation of 2,4-DCP

#### 2.2.6 污染物浓度

图 8 为在 EDDS 初始浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、 零价铁的投加量为 20 g·L<sup>-1</sup>、曝气速率为 2  $L \cdot (\min \cdot L)^{-1}$ 、室温条件下,污染物 2,4-DCP 的浓度分别为 50、100、200  $\operatorname{mg} \cdot L^{-1}$ 时,2,4-DCP 的降解曲线.

当污染物浓度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 1 h,2,4-DCP 就完全降解;增加污染物的浓度至  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应 1 h 后 2,4-DCP 的降解率为 55%,3 h 后完全降解.随着污染物浓度的增加,2,4-DCP的降解速率明显降低.

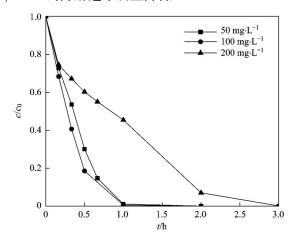


图 8 污染物浓度对 2,4-DCP 降解的影响

Fig. 8 Effect of 2,4-DCP concentration on the degradation of 2,4-DCP

### 2.3 2,4-DCP 和 EDDS 的降解动力学研究

图 9 为最佳工艺条件下,即 2,4-DCP 初始浓度 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 初始浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、零价铁 的 投 加 量 为 20 g·L<sup>-1</sup>、曝 气 速 率 为 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>、室温下,体系中 2,4-DCP 和 EDDS 降解的拟一级动力学曲线.

图 9 显示体系中的 2.4-DCP 反应 1 h 后完全降

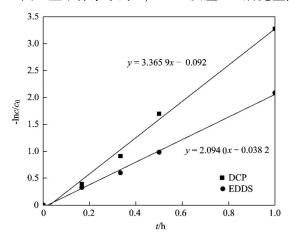


图 9 最优工艺条件下 ZEA 体系中 2,4-DCP 和 EDDS 的拟一级动力学曲线

Fig. 9 Pseudo-first-order kinetics of 2,4-DCP and EDDS in ZEA under the optimum reaction conditions

解,EDDS 在 2 h 消耗完. Li 等<sup>[25]</sup> 曾报道 EDDS-矿物体系对雌二醇(E2)有很好的降解效果,同时 EDDS 也在不断降解. 并且 ZEA 体系中 2,4-DCP 和 EDDS 的降解规律均符合准一级动力学方程. 最佳工艺条件下 2,4-DCP 的降解的速率常数为 3.4 h<sup>-1</sup>,线性相关系数  $R^2$  为 0.994 0; EDDS 降解的速率常数为 2.1 h<sup>-1</sup>,线性相关系数  $R^2$  为 0.997 3. 体系中 2,4-DCP 的降解速率明显高于 EDDS 的降解速率,但是实际应用中利用该体系连续处理废水时 EDDS 就会随着 2,4-DCP 的降解而不断消耗,因此需要补充添加 EDDS 以保证反应的持续进行.

## 2.4 ZVI/EDDS/Air 与 ZVI/EDTA/Air 体系对 2,4-DCP 降解的比较

图 10 为 2,4-DCP 浓度 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 或 EDTA 浓度为 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、铁粉投加量 20 g·L<sup>-1</sup>、曝空气量 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>、室温 30℃、相同 pH 条件下,两种体系对 2,4-DCP 的降解曲线.

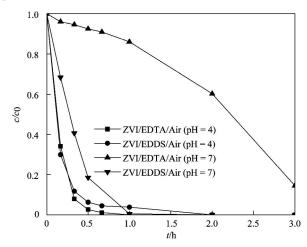


图 10 ZVI/EDDS/Air 体系与 ZVI/EDTA/Air 体系中 2,4-DCP 的降解比较

Fig. 10 Comparison of ZVI/EDDS/Air and ZVI/EDTA/Air system for the degradation of 2,4-DCP

由于 ZVI/EDDS/Air 体系的初始 pH = 7, 而 ZVI/EDTA/Air 体系的初始 pH = 4, 为保证初始 pH 相同,使用  $H_2SO_4$  或 NaOH 调节体系的初始 pH. 由图 10 可知, ZVI/EDDS/Air 体系在酸性和中性条件下 2,4-DCP 的降解都非常快,在酸性条件下更显著,符合类 Fenton 体系在酸性条件下更易进行的特点 [22]. 同样 ZVI/EDTA/Air 体系在酸性条件下降解比较快,但在中性条件下其降解速率明显降低. 因此, ZVI/EDDS/Air 体系有更广泛的 pH 适用范围.同时相对于 EDTA 的难生物降解性, EDDS 环境友好的特性也促使 ZVI/EDDS/Air 体系有更高的实用

价值.

## 2.5 ZVI/EDDS/Air 体系对 2,4-DCP 的降解机制 探讨

通过对体系中的中间产物进行定性分析, 检测 到在初始阶段有单氯酚和苯酚存在,表明初始阶段 零价铁对氯酚可能具有还原脱氯作用,从而生成更 易被氧化的产物;同时在反应过程中检测到有 H,O, 存在,且随着反应时间变化,pH 先迅速上升后 逐步下降稳定在8左右,表明该反应过程中可能存 在类 Fenton 反应,实现氯酚及苯酚的开环氧化降 解,生成具有 pH 缓冲作用的小分子有机酸. 传统的 Fenton 体系<sup>[26]</sup> 是在均相体系中通过 Fe<sup>2+</sup>催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生羟基自由基,实现快速氧化降解难降解污染物 的目的. 有报道<sup>[10,12,27]</sup> 称在均相 Fe<sup>2+</sup>/EDTA 体系 中,Fe<sup>2+</sup>能够和 EDTA 产生有机配位体 Fe<sup>II</sup> EDTA, 该配合物与水分子结合后活化分子氧从而产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 而文献报道的 ZVI/EDTA/Air 体系<sup>[11,28,29]</sup>能 将水中的氯酚氧化降解为小分子有机酸,并最终矿 化为 CO, 和 H,O. 由于 EDDS 和 EDTA 同为氨基多 羧酸,结构相似,因而推测出 ZVI/EDDS/Air 体系对 水中2,4-DCP 降解过程中可能存在的反应历程 如下:

$$Fe^{0} \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \qquad (1)$$

$$Fe^{2+} + EDDS + H_{2}O \xrightarrow{k_{1}} \qquad (2)$$

$$[Fe^{II} (EDDS) (H_{2}O)]^{2-} \qquad (2)$$

$$[Fe^{II} (EDDS) (O_{2})]^{2-} + O_{2} \xrightarrow{k_{2}} \qquad (3)$$

$$[Fe^{II} (EDDS) (O_{2})]^{2-} + H_{2}O \qquad (3)$$

$$[Fe^{II} (EDDS) (O_{2})]^{2-} \xrightarrow{k_{3}} \qquad (4)$$

$$[Fe^{II} (EDDS) (H_{2}O)]^{2-} + [Fe^{III} (EDDS) (O_{2}^{-})]^{2-} \qquad (4)$$

$$[Fe^{II} (EDDS) Fe^{III} (O_{2}^{2-}) Fe^{III} (EDDS)]^{4-} + H_{2}O \qquad (5)$$

$$[(EDDS)Fe^{\mathbb{II}}(O_2^{2-})Fe^{\mathbb{III}}(EDDS)]^{4-} \xrightarrow{k_5, H^+, fast}$$

$$2[Fe^{\mathbb{III}}(EDDS)(H_2O)]^- + H_2O_2 \qquad (6)$$

$$\operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+} + \cdot \operatorname{OH} + \operatorname{OH}^-$$
 (7)

$$Fe^{3+} + Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+}$$
 (8)

$$Fe^0 + DCP \longrightarrow$$
 单氯酚  $\longrightarrow$  苯酚 (9)

$$\cdot$$
 OH + DCP  $\longrightarrow$  中间产物  $\longrightarrow$  小分子有机酸  $\longrightarrow$  CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (11)

### 3 结论

- (1)建立了一种新型的 ZEA ( ZVI/EDDS/Air ) 体系,能够快速地降解水体中的氯酚类污染物. 2,4-DCP的降解规律符合一阶动力学方程. 降解速率受污染物浓度、EDDS 浓度和铁粉投加量的影响较大. 在 2,4-DCP 质量浓度 100 mg·L<sup>-1</sup>、EDDS 浓度 0.80 mmol·L<sup>-1</sup>、铁粉投加量 20 g·L<sup>-1</sup>、曝空气量 2 L·(min·L)<sup>-1</sup>的初始条件下室温反应 1 h, 2,4-DCP的降解率达到 99%,速率常数  $k_{\rm obs}$  为 3.4 h<sup>-1</sup>.
- (2)体系中 EDDS 随着污染物的降解自身也会有损耗,因此在实际工程应用中需定时补充添加 EDDS 以保持体系对污染物的持续降解能力.
- (3)通过对比 ZVI/EDDS/Air 体系与 ZVI/EDTA/Air 体系的降解情况可知 ZVI/EDDS/Air 体系不仅环境友好,而且有宽的 pH 适用范围,对2,4-DCP降解效果更好.

#### 参考文献:

- [1] Keith L, Telliard W. Priority pollutants: I-a perspective view [J]. Environmental Science and Technology, 1979, 13 (4): 416-423.
- [ 2 ] U. S. Environmental Protection Agency. Priority pollutants [EB/OL]. http://water. epa. gov/scitech/methods/cwa/pollutants.
- [3] Gupta S S, Stadler M, Noser C A, et al. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide [J]. Science, 2002, 296(5566): 326-328.
- [4] Pera-Titus M, García-Molina V, Baños M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4): 219-256.
- [5] 赵进英,张耀斌,全燮,等. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠 氧化降解 4-CP 的研究[J]. 环境科学,2010,**13**(5):1233-1238.
- [6] 付冬梅. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研究[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2005. 72-114.
- [7] Bremner D H, Burgess A E, Houllemare D, et al. Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(1-2): 15-19.
- [8] Oliveira R, Almeida M F, Santos L, et al. Experimental design of 2, 4-dichlorophenol oxidation by Fenton's reaction [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(4): 1266-1276.
- [9] Noradoun C E, Engelmann M D, McLaughlin M, et al. Destruction of chlorinated phenols by dioxygen activation under

- aqueous room temperature and pressure conditions [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2003, 42 (21): 5024-5030
- [10] Noradoun C E, Cheng I F. EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system [ J ]. Environmental Science and Technology, 2005, 39 (18): 7158-7163.
- [11] Zhou T, Li Y Z, Wong F S, et al. Enhanced degradation of 2, 4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(5): 782-790.
- [12] Seibig S, Van Eldik R. Kinetics of [Fe<sup>II</sup> (edta)] oxidation by molecular oxygen revisited. New evidence for a multistep mechanism[J]. Inorganic Chemistry, 1997, 36 (18): 4115-4120.
- [13] Zang V, Van Eldik R. Kinetics and mechanism of the autoxidation of iron (II) induced through chelation by ethylenediaminetetraacetate and related ligands [J]. Inorganic Chemistry, 1990, 29(9): 1705-1712.
- [14] 杨晓奕, 蒋展鹏, 师绍琪, 等. 乙二胺四乙酸(EDTA)生物降解特性[J]. 环境科学, 2001, 22(2): 41-45.
- [15] Mario R H, William D M. Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils [J]. Chemosphere, 2011, 83 (5): 668-673.
- [16] Yan D Y S, Lo I M C. Enhanced multi-metal extraction with EDDS of deficient and excess dosages under the influence of dissolved and soil organic matter [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(1): 78-83.
- [17] Salati S, Quadri G, Adani F, et al. Fresh organic matter of municipal solid waste enhances phytoextraction of heavy metals from contaminated soil[J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (5): 1899-1906.
- [18] 黄细花,卫泽斌,郭晓方,等. 套种和化学淋洗联合技术修 复重金属污染土壤[J]. 环境科学,2010,31(12):3067-3074.
- [19] Xu X Y, Thomson N R. An evaluation of the green chelant EDDS to enhance the stability of hydrogen peroxide in the presence of aquifer solids [J]. Chemosphere, 2007, 69 (5): 755-762.
- [20] Bergers P J M, Degroot A C. The analysis of EDTA in water by HPLC[J]. Water Research, 1994, 28(3): 639-642.
- [21] Li J. 17β-estradiol degradation photoinduced by iron complex, clay and iron oxide minerals: effect of the iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid [D]. Wuhan: Wuhan University, 2010. 50-51.
- [22] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, et al. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes [J]. Chemosphere, 2000, 41 (8): 1271-1277.
- [23] Kwon B G, Lee D S, Kang N, et al. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent [J]. Water Research,

- 1999, **33**(9): 2110-2118.
- [24] Duesterberg C K, Mylon S E, Waite T D. pH effects on ironcatalyzed oxidation using Fenton's reagent [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(22): 8522-8527.
- [25] Li J, Mailhota G, Wu F, et al. Photochemical efficiency of Fe( III)-EDDS complex: •OH radical production and 17βestradiol degradation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A; Chemistry, 2010, 212(1): 1-7.
- [26] 高迎新, 张昱, 杨敏, 等.  $Fe^{3+}$ 或  $Fe^{2+}$ 均相催化  $H_2O_2$  生成 羟基自由基的规律 [J]. 环境科学, 2006, **27**(2): 305-309
- [27] Laine D F, Blumenfeld A, Cheng I F. Mechanistic study of the

- ZEA organic pollutant degradation system: evidence for  $H_2O_2$ ,  $HO\cdot$ , and the homogeneous activation of  $O_2$  by  $Fe^{II}$  EDTA[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, **47**(17): 6502-6508.
- [28] Englehardt J D, Meeroff D E, Echegoyen L, et al. Oxidation of aqueous EDTA and associated organics and coprecipitation of inorganics by ambient iron-mediated aeration [J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(1): 270-276.
- [29] Zhou T, Li Y Z, Lu X H, et al. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system; kinetic, pathway and effect factors [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(3); 551-558.

## **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

## **CONTENTS**

Characteristics of Atmospheric NO <sub>2</sub> in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Gr	round Observations ··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China  Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water; A Case Study in Southern China	
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems WA	
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic M	
Effect of the Substitute Constituted we change by substitution into Free Surface From Constituted we change on the Reinoval of Organic in	WEI Ze-iun XIE Jian-ning HIJANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	GAO Feng. YANG Zhao-hui, LI Chen, et al. (3820)
Degradation of β-Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO <sub>2</sub> Composite	
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, et al. (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	
Sorption and Desorption of 17α-Ethinyl Estradiol and 4-n-Nonylphenol in Soil	
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng)	VONC Vieng chang OLShi hua HANC 7hang chang et al. (2005)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	KONG Alang-sneng, Qi Shi-nua, JiANG Zhong-eneng, et al. (3903)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different E	ndpoints
Detecting the dylonalistics of the population of the first population of the populat	········ ZHANG Shuai-shuai LIU Yan LIU Shu-shen <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading Ochrobactrum sp. CH10	CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, et al. (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of nirS-type Denitrifie	ers in Black Soil ·····
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, et al. (3976)
Degradation of Carbendazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-co	
Temperature	
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Unert Atmosphere	
Hourly Measurement on Aerosol NH <sub>3</sub> and Gas NO <sub>x</sub> Emission in the Rice Field	
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujiang Watershed  Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	
Leaves of Platanus orientalis as the Carbon Source for Denitrification	
Isolation, Charcaterization of an Anthracene Degrading Bacterium Martelella sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	
,	

## 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

## 环维种草

### (HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊) 2012年11月15日 33卷 第11期

### ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主	管	中国科学院	Superintended	bv	Chinese Academy of Sciences
			•		•
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
_			Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Edited	bv	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
		北京市 2871 信箱(海淀区双清路	Zuiveu	25	KEXUE)
		18号,邮政编码:100085)			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		电话:010-62941102,010-62849343			, ,
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn			E-mail: hjkx@ reees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.en			http://www.hjkx.ac.cn
出	版	<b>斜望出版社</b>	Published	by	Science Press
щ	/UX	北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	: <del>1</del> T	北京北林印刷厂	Printed	bv	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	4	Distributed	by	Science Press
Ø.	1 J		21501154004	25)	Tel:010-64017032
		电话:010-64017032			·
\_ =/-		E-mail: journal@ mail. sciencep. com			E-mail:journal@mail.sciencep.com
订购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总统	<b></b>	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号:  $\frac{ISSN}{CN} = \frac{0250-3301}{11-1895/X}$ 

国内邮发代号: 2-821

国内定价:70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行