

赵薇,张成武,张慧,等.气动力循环井强化 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /配体高级氧化体系修复对硝基酚污染地下水[J].中国环境科学,2025,45(2):820-828.  
Zhao W, Zhang C W, Zhang H, et al. Remediation of p-nitrophenol contaminated groundwater using  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /ligand advanced oxidation system enhanced by groundwater circulation well [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):820-828.

## 气动力循环井强化 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /配体高级氧化体系修复对硝基酚污染地下水

赵薇<sup>1,2,3</sup>,张成武<sup>1,2,3</sup>,张慧<sup>1,2,3</sup>,姚禹<sup>1,2,3</sup>,辛思怡<sup>1,2,3</sup>,秦传玉<sup>1,2,3\*</sup> (1.吉林大学,地下水资源与环境教育部重点实验室,吉林 长春 130021; 2.石油化工污染场地控制与修复技术国家地方联合工程实验室,吉林 长春 130021; 3.吉林省水资源与环境重点实验室,吉林 长春 130021)

**摘要:** 本研究将气动力循环井(GCW)与 $\text{Fe}^{2+}$ 活化 $\text{O}_2$ 的高级氧化体系耦合,在持续补充地下水含水量的同时实现修复药剂的高效传输和均匀分布,以强化 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /配体高级氧化体系的修复效果.通过二维模拟槽实验,结合示踪染色等可视化手段,明确了GCW作用下地下水流场的变化规律和溶质传输强化效果.在此基础上,选取三聚磷酸钠(STPP)为配体,通过井内注入药剂的方式,考察了高级氧化体系修复对硝基酚(PNP)污染含水层的效果.结果表明,GCW实现了对药剂的高效传输、为高级氧化反应提供充足的 $\text{O}_2$ ,在GCW强化作用下,整个模拟槽内PNP均有降解,15h平均降解率达62%,成果为有机污染地下水的高效修复提供了新的思路.

**关键词:** 地下水污染; 气动力循环井; 二价铁活化氧气; 三聚磷酸钠; 对硝基酚

中图分类号: X703;X523 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-

**Remediation of p-nitrophenol contaminated groundwater using  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /ligand advanced oxidation system enhanced by groundwater circulation well.** ZHAO Wei<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Cheng-wu<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Hui<sup>1,2,3</sup>, YAO Yu<sup>1,2,3</sup>, XIN Si-yi<sup>1,2,3</sup>, QIN Chuan-yu<sup>1,2,3\*</sup> (1.Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China; 2.National and Local Joint Engineering Laboratory for Petrochemical Contaminated Site Control and Remediation Technology, Jilin University, Changchun 130021, China; 3.Jilin Provincial Key Laboratory of Water Resources and Environment, Jilin University, Changchun 130021, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2):

**Abstract:** In this study, GCW was coupled with the advanced oxidation system based on  $\text{Fe}^{2+}$  activated  $\text{O}_2$  to achieve efficient transmission and uniform distribution of chemical agents while continuously replenishment of oxygen to groundwater, so as to enhance the remediation effect of the  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /ligand advanced oxidation system. The variation law of groundwater flow field and enhanced transport effect of solute under the enhancement of GCW were clarified using two-dimensional simulation tank experiment combined with visualization methods such as tracer dyeing. In addition, sodium tripolyphosphate (STPP) was selected as the ligand, and the effect of advanced oxidation system on the remediation of p-nitrophenol (PNP) polluted aquifer was investigated by injection of chemicals into the well. The results show that GCW had achieved efficient transmission of chemical agents and provided sufficient  $\text{O}_2$  for advanced oxidation reactions. Under the enhancement of GCW, PNP was degraded throughout the simulated tank, with an average degradation rate of 62% in 15h. The results provide a new insight for efficient remediation of organic contaminated groundwater.

**Key words:** groundwater pollution; groundwater circulation well; ferrous iron-activated oxygen; sodium tripolyphosphate; p-nitrophenol

基于分子氧活化的高级氧化技术因其使用条件温和、药剂廉价易得等优势成为近年来环境污染治理领域的研究热点,在水处理方向被广泛研究<sup>[1-3]</sup>.价格低廉、来源广泛的二价铁( $\text{Fe}^{2+}$ )被认为是用来活化氧气( $\text{O}_2$ )较为理想的金属<sup>[4-6]</sup>.研究发现 $\text{Fe}^{2+}$ 与 $\text{O}_2$ 反应过程中可以产生羟基自由基( $\text{HO}^\bullet$ )等活性自由基(ROS)<sup>[7-8]</sup>,ROS主要由单电子转移和双电子转移两种途径产生<sup>[9]</sup>,但单纯的 $\text{Fe}^{2+}$ 活化 $\text{O}_2$ 的能力较差,

体系中ROS产量低至 $\mu\text{g/L}$ ,无法去除高浓度的有机污染物<sup>[10]</sup>.

有研究报道向体系中投加乙二胺四乙酸(EDTA)<sup>[11-12]</sup>、次氨基三乙酸(NTA)<sup>[13]</sup>等有机配体与多聚磷酸盐(TPP)<sup>[14-16]</sup>等无机配体均可以促进 $\text{Fe}^{2+}$

收稿日期: 2024-07-28

基金项目: 吉林省自然科学基金(20230101132JC)

\* 责任作者, 教授, qincyu@jlu.edu.cn

活化  $\text{O}_2$ , 提高 ROS 产率. 无机配体 TPP 的促进效果优于有机配体, 且  $\text{Fe}^{2+}$  与 TPP 形成的络合物在较宽的 pH 范围下均可活化  $\text{O}_2$  产生 ROS<sup>[17-18]</sup>. 其中, 三聚磷酸钠(STPP)是一种廉价的、可作为食品添加剂的无机配体, 不会与目标污染物竞争自由基<sup>[19]</sup>、可以循环利用, 对于促进  $\text{Fe}^{2+}$  活化  $\text{O}_2$  具有显著优势.

$\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /配体高级氧化体系近些年在地下水修复领域也逐渐得到关注. 研究表明  $\text{O}_2$  含量是污染物降解的限制性因素, 为地下水持续供给  $\text{O}_2$  是该体系在地下环境成功应用的关键<sup>[20-21]</sup>. 气动力循环井(GCW)通过在井内持续曝气生成气水混合物, 使井内外产生密度差驱动地下水形成三维循环流动, 提高地下水的含氧量<sup>[22-24]</sup>. 井内曝气对地下水产生剧烈的扰动与井外强烈的垂向冲刷增强了  $\text{O}_2$  在气液间的传质效率, 强化修复药剂的迁移分布. 其具有结构简单、操作便捷、运行维护成本低、可以有效控制污染羽扩散等优点<sup>[25-28]</sup>, 并便于与其他修复技术结合使用以强化修复效果<sup>[29-33]</sup>. 所以对于气动力循环井结合  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /配体高级氧化体系降解地下水有机污染物的研究十分有意义.

本文选取具有“三致”作用, 已在地下水有所检出的对硝基酚(PNP)<sup>[34]</sup>为目标污染物, STPP 为配体, 通过二维模拟槽实验探究 GCW 对地下水流场、溶质传输运移的强化效果; 将  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP 高级氧化体系与 GCW 耦合, 明确 PNP 降解效果, 刻画 STPP 与  $\text{Fe}^{2+}$  的药剂运移分布特征, 分析地下水中  $\text{O}_2$  补给与 pH 值变化等. 为高级氧化体系修复污染地下水提供了一种高效、绿色、可持续的新思路.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

实验介质选用粒径范围为 0.2~0.5mm 的熔融石英砂, 购于新沂市林志石英厂; 实验所用药品乙腈( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ )与甲酸( $\text{CH}_2\text{O}_2$ )为色谱纯, 购买于国药集团化学试剂有限公司; 其余药品均为分析纯, 亮蓝( $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ )、邻菲罗啉( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ )、抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )购于天津市光复科技发展有限公司; 对硝基酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ )购于麦克林生化科技有限公司; 三聚磷酸钠( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )、七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )购于国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )

购于北京化工厂; 乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )购于天津市汇杭化工科技有限公司; 无水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )购于天津大茂化学试剂厂; 钼酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ )购于天津市化学试剂四厂凯达化工厂; 酒石酸锑钾( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2$ )天津市永大化学试剂有限公司.

### 1.2 实验仪器

空气压缩机(ACO-318, 广东海利集团有限公司); 气体流量计(LZB-10, 祥锦流量仪表厂); 蠕动泵(BT100-2J, 河北保定齐力恒流泵有限公司); 分析天平(PL203, 梅特勒-托利多仪器公司); 溶解氧仪(雷磁 JPB-607A, 上海雷磁仪器厂); pH 计(雷磁 phs-3G, 上海雷磁仪器厂); 高效液相色谱仪(Agilent-1260, 美国安捷伦科技公司); 分光光度仪(EVOLUTION 201, 赛默飞世尔科技公司).

### 1.3 实验装置

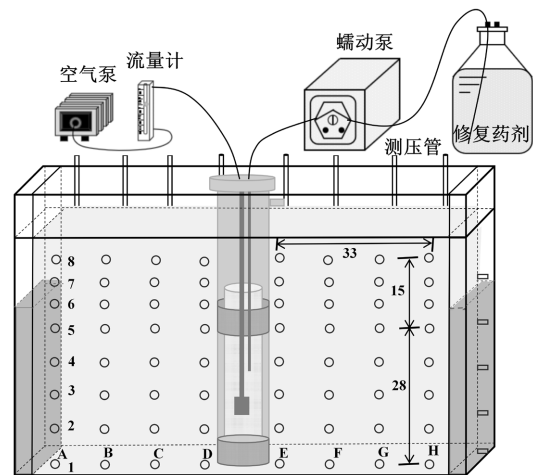


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatuses

实验在二维有机玻璃模拟槽中进行, 尺寸为  $90\text{cm} \times 15\text{cm} \times 60\text{cm}$  (长 $\times$ 宽 $\times$ 高). 模拟槽正面分布有 8 排 8 列 64 个取样口, 设定由下至上、由左至右为第 1~8 排、第 A~H 列. 第 1~5 排相邻两排取样口间距 7cm, 第 5~8 排相邻两排取样口间距 5cm, 相邻两列间距 11cm (仅第 E、F 列间距 14cm). 模拟槽背面分布有 8 排 6 列 48 个取样口, 设定由下至上、由左至右为第 1~8 排、第 A~F 列. 各排间距与正面相同, 相邻两列间距 16cm (仅第 C、D 列间距 18cm). 循环井总高度 60cm, 由内外井管嵌套而成, 内外井管直径分别为 6cm、10cm, 于外井管上下各开 5cm 高筛管, 下沿分别位于 0cm 和 30cm 处, 曝气头固定于内

井管下沿以上 5cm 处,经由曝气管与曝气泵相连,注药管设于循环井内井中,距离曝气头上端 5cm 处.循环井以滤布包裹后置于模拟槽中心位置,以熔融石英砂模拟含水层介质,采用湿法填砂并分层夯实,保证含水层饱和程度并减少气泡留存,填装高度为 50cm.利用乳胶管连接模拟槽背面取样口和测压管,用以指示各取样点处水位变化,实验装置如图 1、2 所示.

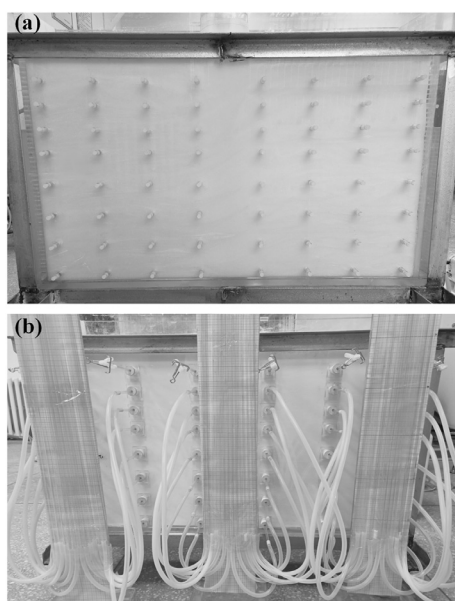


图2 实验装置正面(a)和背面(b)

Fig.2 Front(a) and back(b) views of experimental apparatuses

## 1.4 实验方法

**1.4.1 PNP 降解效果与机理实验** 实验在 2L 的高硼硅丝口玻璃瓶中进行,考察  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2/\text{STPP}$  高级氧化体系对 PNP 的降解效果.配制 1L,30mg/L PNP 溶液,向其中加入 0.920g STPP,在  $0.7\text{m}^3/\text{h}$  曝气量下以  $5\text{mL}/\text{min}$  流速向其中持续注入  $10\text{mmol}/\text{L}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  溶液,间隔时间取出  $0.5\text{mL}$  样品,加入  $0.5\text{mL}$  无水乙醇终止反应后测试 PNP 浓度,将浓度与对应时刻玻璃瓶内溶液总体积的乘积记为 PNP 含量,并测试反应过程中  $\text{Fe}^{2+}$  与总铁(TFe)浓度变化.在此实验基础上添加  $10\text{mmol}/\text{L}$  叔丁醇(TBA)作为  $\text{HO}\cdot$  掩蔽剂, $200\text{U}/\text{mL}$  超氧化物歧化酶(SOD)作为  $\text{O}_2\cdot^-$  掩蔽剂,确定不同 ROS 降解 PNP 的贡献.

**1.4.2 空间水头监测实验** 实验考察不同曝气流量对地下水流场的影响.固定模拟槽内地下水初始水位,设定曝气流量为  $0.1\sim 0.8\text{m}^3/\text{h}$ ,记录曝气前后水

位稳定时的水位高度变化.

实验采用自来水模拟地下水,其余实验用水均为去离子水,模拟槽内地下水初始水位固定于上花管中间位置 33cm 处.

**1.4.3 可视化溶质运移实验** 选用  $0.7\text{m}^3/\text{h}$  的曝气流量,于模拟槽正面每两列(不包括第 D、E 列)取样口中间位置注入  $10\text{mL}$ 、 $0.5\text{g}/\text{L}$  的亮蓝示踪剂,记录不同时间亮蓝运移情况.

**1.4.4 GCW 强化  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2/\text{STPP}$  体系修复 PNP 污染地下水实验** 实验采用湿法填砂,向模拟槽中饱入 30L、 $30\text{mg}/\text{L}$  PNP 溶液,静置 2h 使初始水位稳定于循环井上花管中间位置,随后以  $0.7\text{m}^3/\text{h}$  的流量向循环井中曝入空气运行循环井.实验过程中在模拟槽上方加盖保鲜膜密封以减少水分挥发,产生的实验误差忽略不计.通过循环井内部的注药管向模拟槽中一次性注入  $1\text{L}$ 、 $28.5\text{g}/\text{L}$  STPP 溶液,运行 12h 后,将  $10\text{mmol}/\text{L}$   $\text{Fe}^{2+}$  修复药剂以  $5\text{mL}/\text{min}$  的流速持续注入模拟槽,防止  $\text{Fe}^{2+}$  大量累积竞争 ROS,注入过程中向注药瓶内持续通入氮气以防止  $\text{Fe}^{2+}$  氧化.间隔 3h 取  $0.5\text{mL}$  样品溶液加入  $0.5\text{mL}$  无水乙醇终止反应用于 PNP 的测定,将模拟槽内平均浓度与对应时刻模拟槽内地下水总体积的乘积记为 PNP 含量,同时取样测定  $\text{Fe}^{2+}$  浓度、TFe 浓度以及 DO 和 pH 值变化.

## 1.5 测试方法

**1.5.1 高效液相色谱法** 采用高效液相色谱法测定 PNP 浓度,色谱柱型号为 SB-C18( $4.6\text{mm}\times 250\text{mm}$ ,  $5\mu\text{m}$ ),流动相比比例为乙腈:0.1%甲酸=45:55,采用等度洗脱,流速为  $1\text{mL}/\text{min}$ ,进样量为  $10\mu\text{L}$ ,柱温为  $40^\circ\text{C}$ ,VWD 波长为  $317\text{nm}$ ,出峰时间为  $2.8\text{min}$ .

**1.5.2 紫外分光光度法** 采用邻菲罗啉分光光度法<sup>[35]</sup>测定体系中  $\text{Fe}^{2+}$  与 TFe 浓度、钼酸铵分光光度法<sup>[36]</sup>测定 STPP 浓度. $\text{Fe}^{2+}$  与邻菲罗啉反应会生成稳定的橙红色络合物,在  $510\text{nm}$  波长下测试吸光度,可计算出  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度.测定 TFe 时需提前加入抗坏血酸将体系中  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$  再于  $510\text{nm}$  波长下进行测定.中性条件下过硫酸钾消解样品可以将样品中的磷均转化为正磷酸盐,正磷酸盐在酸性条件下会与钼酸盐、锑盐反应生成磷钼杂多酸,磷钼杂多酸被抗坏血酸还原生成蓝色络合物,在  $700\text{nm}$  波长下测试吸光度,根据标准曲线计算出 STPP 浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP 高级氧化体系对 PNP 的降解效果与机理

研究首先通过静态实验,采用连续滴加  $\text{Fe}^{2+}$ 和持续曝气的方式,构建  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP 高级氧化体系考察其降解 PNP 的效果和可行性,并分析产生的 ROS 种类与其降解 PNP 的贡献,确定 STPP 对  $\text{Fe}^{2+}$ 活化  $\text{O}_2$  的促进作用,为后续动态修复实验提供支撑.从图 3(a)可以看出,STPP/ $\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ 与  $\text{Fe}^{2+}/\text{N}_2$ /STPP 体系中 PNP 几乎没有发生降解;而  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP 体系对 PNP 的降解率为 97.4%,说明 PNP 的降解需要  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{O}_2$ 、STPP 三者共存,持续注入的  $\text{Fe}^{2+}$ 可以与 STPP 形成配合物有效活化  $\text{O}_2$  产生 ROS 降解 PNP. $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{Fe}^{2+}$ -STPP 溶液的循环伏安曲线图如图 3(f)所示,对于只含有  $\text{Fe}^{2+}$ 的溶液在 0.7V 附近观察到氧化峰,加入 STPP 后峰电位下降到 0.2V 左右,表明 STPP 通过降

低  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位促进  $\text{O}_2$  活化.图 3(b)所示, $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP 体系反应过程中随着  $\text{Fe}^{2+}$ 溶液的注入,TFe 浓度不断升高, $\text{Fe}^{2+}$ 浓度增长缓慢,120min 时仅达到 0.5mmol/L,远低于注入量,说明  $\text{Fe}^{2+}$ 一经注入立刻与  $\text{O}_2$  反应,反应过程中的  $\text{Fe}^{2+}$ 几乎全被利用, $\text{Fe}^{2+}$ 是主要电子供体, $\text{O}_2$ 为电子受体,其产生的 ROS 用以高效降解 PNP.为了明确体系中 ROS 种类,对体系的 ROS 进行检测,使用水为溶剂检测  $\text{HO}^\bullet$ 、甲醇为溶剂检测  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,以 DMPO 进行捕获,通过电子顺磁共振 EPR 光谱进行分析.图 3(c)所示,体系中检测到了 1:2:2:1 四重信号特征峰,说明体系中有  $\text{HO}^\bullet$ 产生;图 3(d)中检测到 DMPO- $\text{O}_2^{\bullet-}$ 自旋加合物的 1:1:1:1 四重信号特征峰,说明体系中存在  $\text{O}_2^{\bullet-}$ .通过添加过量  $\text{HO}^\bullet$ 、 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的掩蔽剂用以评估不同 ROS 对 PNP 的降解贡献.由图 3(e)可以看出,体系中  $\text{HO}^\bullet$ 对 PNP 降解起主要作用, $\text{O}_2^{\bullet-}$ 对 PNP 的直接降解贡献较少. $\text{O}_2^{\bullet-}$ 主要为单电子传递过程中  $\text{HO}^\bullet$ 的中间产物<sup>[37]</sup>.

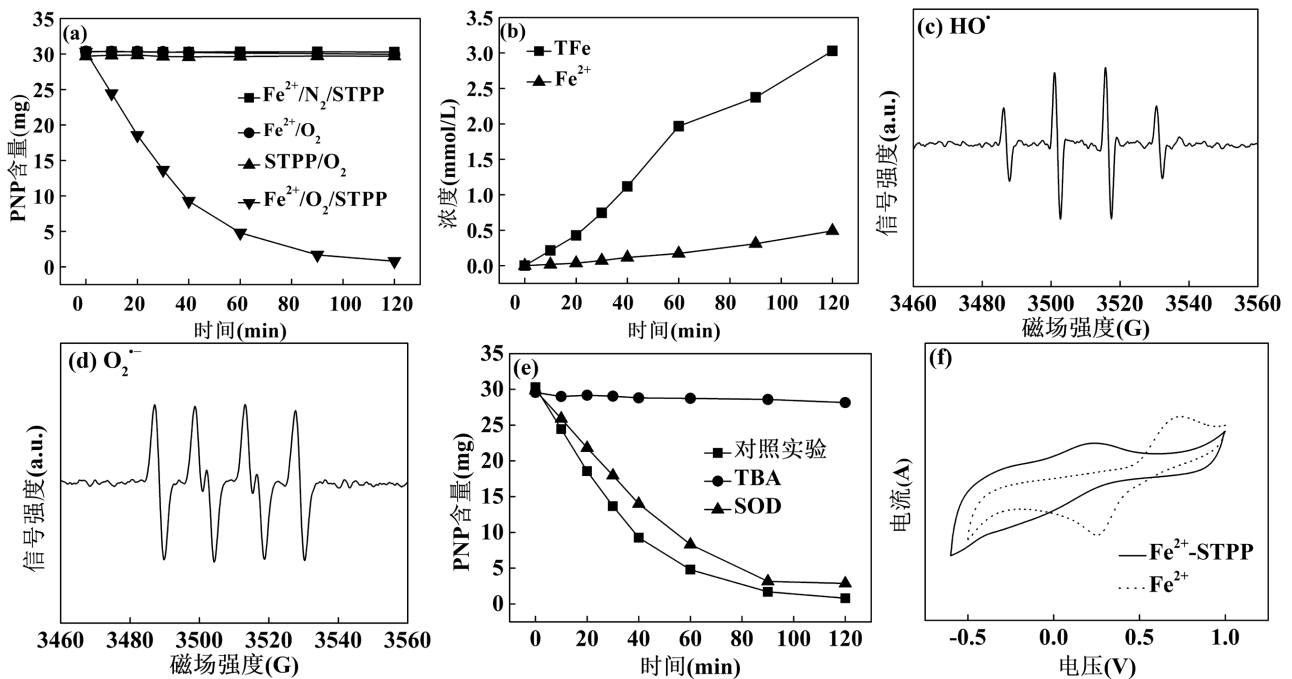


图 3 体系降解 PNP 时 PNP(a)、 $\text{Fe}^{2+}$ 、TFe(b)变化、ROS 种类与贡献(c~e)及 STPP 的作用(f)

Fig.3 In  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP system: the concentration of PNP(a),  $\text{Fe}^{2+}$  and TFe(b) versus time, types and contributions of ROS(c~e) and the role of STPP(f)

### 2.2 GCW 作用下地下水水流变化及溶质运移规律

曝气流量处于 0.1~0.8 $\text{m}^3/\text{h}$  范围内时,以最靠近 GCW 的 D、E 两列测压管内水位上升高度最大值(第 5 排)及水位下降高度最大值(第 1 排)之和记为  $\Sigma\Delta h$ ,以表征不同曝气流量下模拟槽内的水流循环强

度<sup>[38]</sup>.各测压管内的水位变化及  $\Sigma\Delta h$  变化如图 4 所示.当曝气流量小于 0.4 $\text{m}^3/\text{h}$  时,产生的曝气压力较小导致内井中的水无法溢出,地下水未能形成循环,当曝气流量大于等于 0.4 $\text{m}^3/\text{h}$  时,地下水循环形成,影响半径达到模拟槽边界,模拟槽内的水均可以参与到

GCW 的循环流动中,溶解在水中的  $O_2$  可随着地下水流动扩散至整个模拟槽.随着曝气量的增加,各测压管内水位变化幅度逐渐增大, $\Sigma\Delta h$  整体呈现上升趋势,这说明地下水的循环强度随着曝气量增大而增强,在 GCW 附近形成强烈的垂向冲刷,可以加快  $O_2$  在地下水中扩散,增强传质效率.但当曝气量达到

一定值后, $\Sigma\Delta h$  上升速率减缓,当曝气量从  $0.7m^3/h$  增加为  $0.8m^3/h$  时, $\Sigma\Delta h$  仅增加  $0.4cm$ ,此时增大曝气量不会对地下水循环强度产生较大影响,但却会加大能耗.综上,确定曝气流量为  $0.7m^3/h$  用于后续模拟实验.向每两列取样口中间位置注入亮蓝示踪剂,注入点位由左至右为 1~6,溶质运移迹线如图 5 所示.

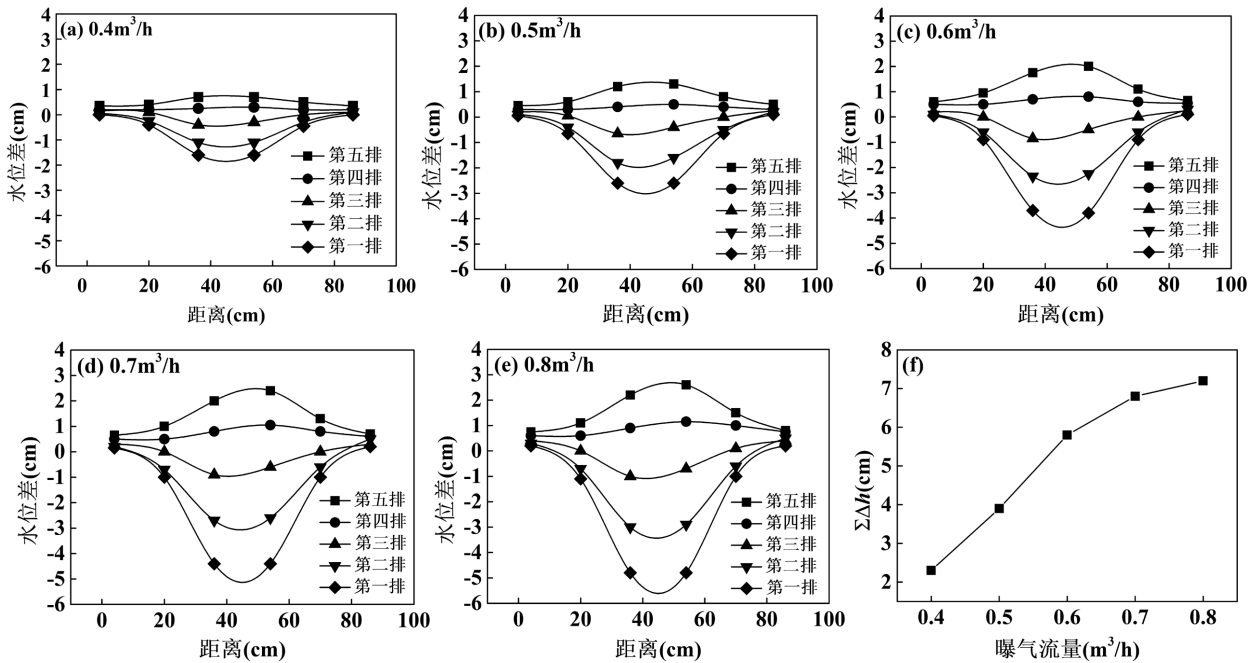


图 4 不同曝气流量各测压管内水位(a~e)与  $\Sigma\Delta h$ (f)变化

Fig.4 Water level (a~e) of piezometer tubes and  $\Sigma\Delta h$ (f) variations in different aeration flow rates

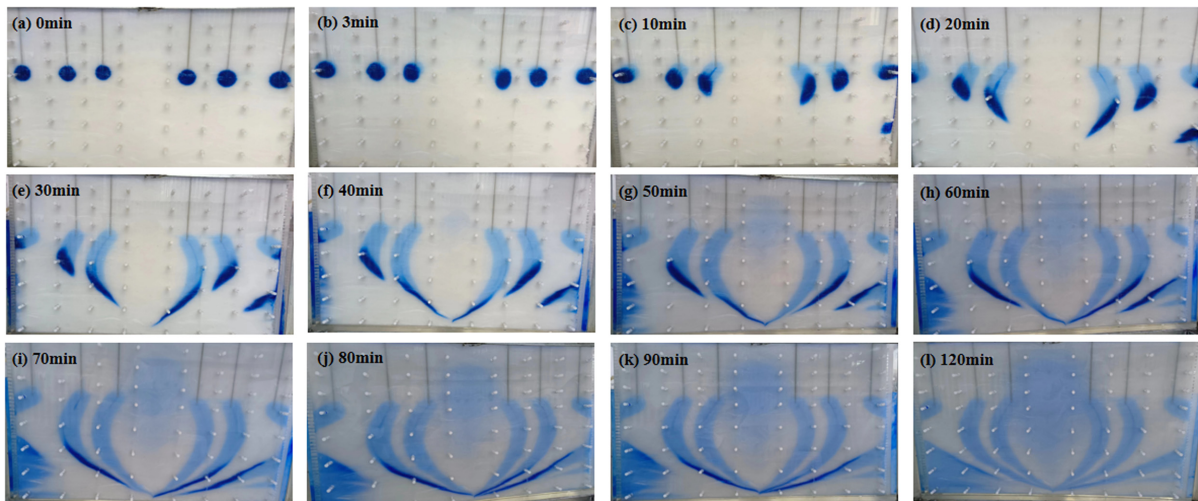


图 5 GCW 作用下溶质运移迹线

Fig.5 Solute transport trace under GCW action GCW

随着地下水不断循环,溶质在水力梯度的驱动下向 GCW 下花管位置运移.整体运移迹线以 GCW 为中心呈现锥形对称分布.距离 GCW 最近的 3 号和

4 号点位处亮蓝率先响应,与测压管水位变化吻合,此处地下水循环强度最大,30min 左右溶质可进入循环井内;1 号和 6 号点位亮蓝因距离 GCW 较远,

地下水循环强度较小、流速较慢,不能快速迁移至 GCW 下花管处,但在 40min 时候明显由布水区附近迁移回模拟槽主体介质中,说明模拟槽两端的溶质也可以参与到循环中.120min 时,1~6 号各点位的亮蓝均可迁移至 GCW 下部,并由下花管流入、上花管迁出,由此说明 GCW 循环效果较好,可以促使整个模拟槽内的溶质均参与到地下水循环中,随着地下水流动不断运移.

### 2.3 GCW 强化 Fe<sup>2+</sup>/O<sub>2</sub>/STPP 体系修复效果

**2.3.1 STPP 迁移分布规律** GCW 运行稳定后,通过井内的注药管向模拟槽中一次性注入 STPP 溶液,在 6h、12h 时取样检测浓度,其迁移分布如图 6 所示.STPP 在纵向与横向均有迁移,运行 6h 后整个模拟槽内均能检测出,但靠近 GCW 附近 STPP 浓度高于模拟槽两侧,这是因为靠近 GCW 处地下水循环强度较大,模拟槽边界距离循环井较远,水流循环强度较小.井内注入的 STPP 由 GCW 上花管随地下水流出,受循环强度的影响大部分 STPP 快速迁移至井周,少量慢速迁移到模拟槽两侧.反应 12h 时整个模拟槽内 STPP 浓度相近,约为 2.22mmol/L,说明 GCW 强化了 STPP 迁移运输和均匀分布.

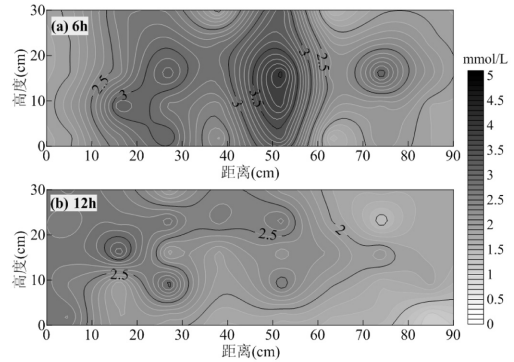


图 6 模拟槽内 STPP 浓度随时间变化  
Fig.6 Variation of STPP distribution in the simulated tank over time

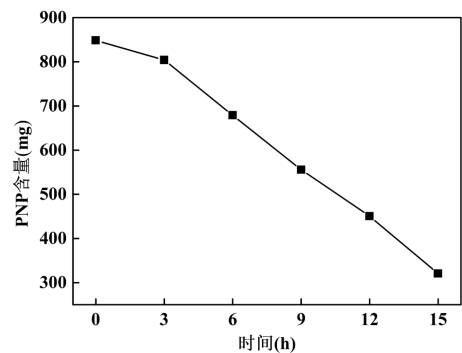


图 7 模拟槽内 PNP 含量随时间变化  
Fig.7 Variation of PNP content in the simulated tank over time

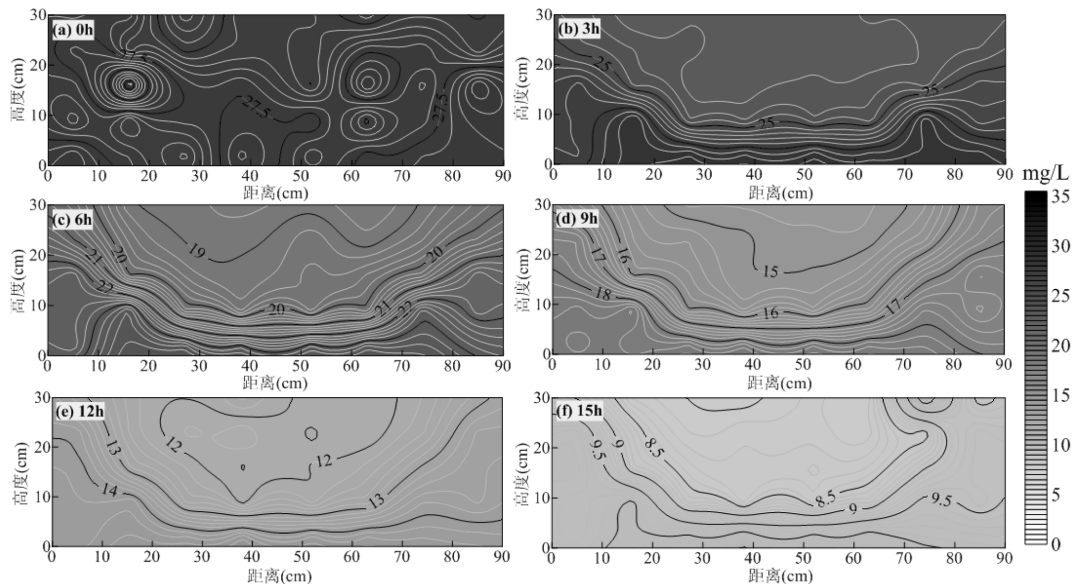


图 8 模拟槽内 PNP 浓度分布  
Fig.8 PNP concentration distribution in the simulated tank

**2.3.2 PNP 降解效果** 由井内注药管以 5mL/min 的流速持续注入 Fe<sup>2+</sup>修复药剂,模拟槽内 PNP 的降解总量与浓度分布分别如图 7 和图 8 所示.随着曝气的进行,GCW 附近的 PNP 因地下水循环强度较大优

先发生降解,后经 GCW 水力环流作用降解区域逐渐扩大,3h 可扩展至模拟槽边界,整个模拟槽内均有不同程度的降解.说明 Fe<sup>2+</sup>可以与配体充分结合,构成 Fe<sup>2+</sup>/O<sub>2</sub>/STPP 体系生成 ROS 降解污染物.各时间

PNP 浓度分布均为模拟槽下部略高于上部,以 GCW 为中心呈锥形分布,与地下水流向相对应,符合溶质运移迹线.这是因为受井内外密度差影响,浓度较高的 PNP 随地下水由 GCW 下部花管流入井内,剧烈的空气扰动使 PNP 与修复药剂充分接触混合,PNP 被大量降解后随地下水由上部花管返回含水层.随着  $Fe^{2+}$  注入,PNP 以约 35mg/h 的速率不断被降解,运行至 15h 时,整个模拟槽内平均浓度为 9.03mg/L,降解率约 62%.

**2.3.3  $Fe^{2+}$  与 TFe 浓度变化** 修复过程中  $Fe^{2+}$  与 TFe 的浓度分布情况如图 9 所示,反应前 3h,注入  $Fe^{2+}$  总量较少,其反应消耗速率高于注入速率, $Fe^{2+}$  被

完全利用,因此无法检出.随着修复药剂的持续注入, $Fe^{2+}$  浓度略微升高,受模拟槽内地下水流向与循环强度影响模拟槽上部浓度略高于下部、靠近 GCW 浓度略高于模拟槽两侧,浓度分布与污染物降解区域基本一致,浓度较高的区域 PNP 降解速率较快,降解效果较好,15h 模拟槽内平均浓度为 0.05mmol/L,仍远低于注入量,说明反应过程中  $Fe^{2+}$  几乎全部参与反应,其注入量决定最终 PNP 去除效果.模拟槽中 TFe 浓度随修复药剂注入逐渐升高,但整体较为均匀的分布在模拟槽内,随着地下水循环流动 3h 可分布至整个模拟槽,再次证明了 GCW 可以强化药剂的传输运移.

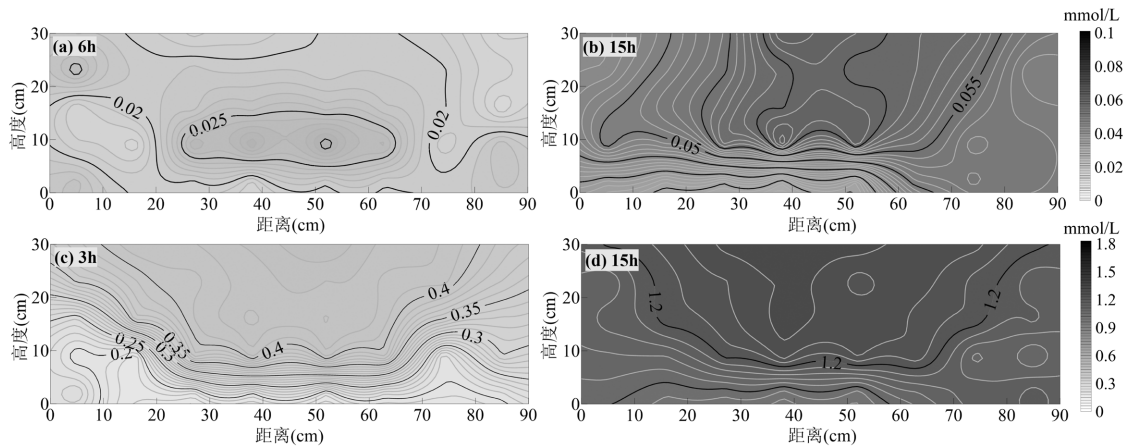


图 9 模拟槽内  $Fe^{2+}$ (a~b)、TFe(c~d)浓度随时间变化

Fig.9 Variation of  $Fe^{2+}$ (a~b) and TFe(c~d) distribution in the simulated tank over times

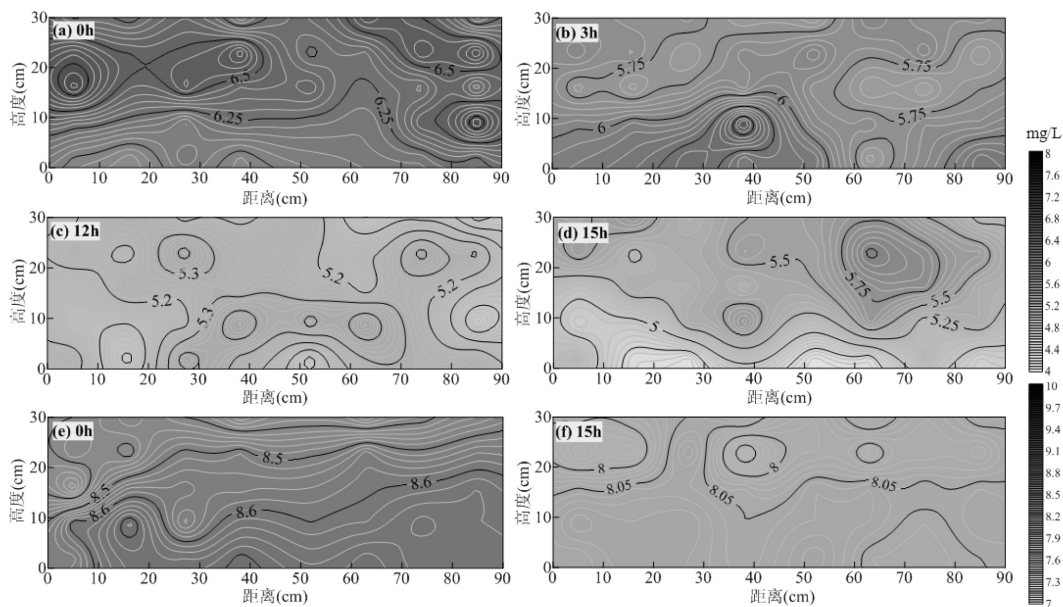


图 10 模拟槽内 DO(a~d)、pH 值(e~f)随时间变化

Fig.10 Variation of DO(a~d) and pH(e~f) in the simulated tank over time

**2.3.3 DO与pH值变化** 修复过程中模拟槽内DO与pH值的变化如图10所示,DO浓度随着反应的进行逐渐降低,修复过程中DO浓度约为5~6mg/L,15h相比于初始DO浓度仅降低约1mg/L.说明 $\text{O}_2$ 参与了高级氧化反应,但其补充速率要远高于消耗速率,循环井内空气的剧烈扰动及井外强烈的垂向冲刷提高了 $\text{O}_2$ 在气液之间传质效率,成功地地下水补给 $\text{O}_2$ .随着反应的进行,模拟槽内pH值略微降低,反应前后维持在8.6~8.0之间.这可能是由于注入的 $\text{Fe}^{2+}$ 与体系中生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 在弱碱性条件下会发生水解作用消耗部分 $\text{OH}^-$ ,但体系中的STPP有一定的缓冲作用使反应过程中pH值较为稳定.

### 3 结论

**3.1  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /STPP高级氧化体系中生成的ROS为 $\text{HO}^\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ , $\text{HO}^\cdot$ 对PNP降解起主要作用, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 对PNP的直接降解贡献较少.**

**3.2 随曝气量增加地下水循环强度增加、影响半径增大,但超过 $0.7\text{m}^3/\text{h}$ 后增幅较小.整个模拟含水层都能参与循环,越靠近GCW循环强度越大,溶质运移迹线以GCW为中心呈锥形分布.**

**3.3 GCW形成地下水三维循环的同时增强 $\text{O}_2$ 在气液间传质、强化修复药剂传输运移,并促进 $\text{Fe}^{2+}$ 、STPP、 $\text{O}_2$ 、PNP的有效接触和反应,提高修复效率.**

**3.4 在GCW的强化作用下,地下水中 $\text{O}_2$ 充足,其不再是 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2$ /配体高级氧化体系应用于地下环境的限制性因素.PNP的降解效果较好,持续注入 $\text{Fe}^{2+}$ 15h后模拟槽内平均降解率达62%,修复过程中pH稳定.**

#### 参考文献:

- [1] 高志婷.低价铁活化分子氧降解典型有机污染物的研究[D].武汉:华中师范大学,2013.  
Gao Z T. Activation of molecular oxygen over low valent iron for degradation of typical organic pollutants [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2013.
- [2] Liao P, Yu K, Lu Y, et al. Extensive dark production of hydroxyl radicals from oxygenation of polluted river sediments [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,368:700-709.
- [3] 穆毅,贾法龙,艾智慧,等.纳米零价铁活化分子氧原理及降解有机污染物性能增强策略[J].化学学报,2017,75(6):538-543.  
Mu Y, Jia F L, Ai Z H, et al. Molecular oxygen activation with nano zero-valent iron for aerobic degradation of organic contaminants and the performance enhancement [J]. Acta Chimica Sinica, 2017,75(6): 538-543.
- [4] Page S E, Kling G W, Sander M, et al. Dark formation of hydroxyl radical in arctic soil and surface waters [J]. Environmental Science & Technology, 2013,47(22):12860-12867.
- [5] Tong M, Yuan S, Ma S, et al. Production of abundant hydroxyl radicals from oxygenation of subsurface sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(1):214-221.
- [6] Wang L, Wang F, Li P, et al. Ferrous-tetrapolyphosphate complex induced dioxygen activation for toxic organic pollutants degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2013,120:148-155.
- [7] Keenan C R, Sedlak D L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanonarticulate zero-valent iron and oxygen [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(4):1262-1267.
- [8] Welch K D, Davis T Z, Aust S D. Iron autoxidation and free radical generation: effects of buffers, ligands, and chelators [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2002,397(2):360-369.
- [9] Pang S Y, Jiang J, Ma J. Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: evidence against ferryl ions ( $\text{Fe(IV)}$ ) as active intermediates in fenton reaction [J]. Environmental Science & Technology, 2011,45(1):307-312.
- [10] Hou X, Shen W, Huang X, et al. Ascorbic acid enhanced activation of oxygen by ferrous iron: a case of aerobic degradation of rhodamine b [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,308:67-74.
- [11] Zhou H, Sun Q, Wang X, et al. Removal of 2,4-Dichlorophenol from contaminated soil by a heterogeneous ZVI/EDTA/Air fenton-like system [J]. Separation and Purification Technology, 2014,132:346-353.
- [12] Belanzoni P, Bernasconi L, Baerends E J.  $\text{O}_2$  activation in a dinuclear  $\text{Fe(II)}/\text{EDTA}$  complex: Spin surface crossing as a route to highly reactive  $\text{Fe(IV)}$  oxo species [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(43):11926-11937.
- [13] Keenan C R, Sedlak D L. Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen [J]. Environmental Science and Technology, 2008,42(18):6936-6941.
- [14] Cao M, Wang L, Ai Z, et al. Efficient remediation of pentachlorophenol contaminated soil with tetrapolyphosphate washing and subsequent ZVI/Air treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,292:27-33.
- [15] Biaglow J E, Kachur A V. The generation of hydroxyl radicals in the reaction of molecular oxygen with polyphosphate complexes of ferrous ion [J]. Radiation Research, 1997,148(2):181-187.
- [16] Zong Y, Mao Y, Xu L, et al. Non-selective degradation of organic pollutants via dioxygen activation induced by  $\text{Fe(II)}$ -tetrapolyphosphate complexes: Identification of reactive oxidant and kinetic modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,398: 125603.
- [17] Xie W, Zhang P, Liao W, et al. Ligand-enhanced electron utilization for trichloroethylene degradation by  $\cdot\text{OH}$  during sediment oxygenation [J]. Environmental Science & Technology, 2021,55(10):7044-7051.
- [18] Wang L, Cao M, Ai Z, 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.
- [19] Zhang C, Kong C, Tratnyek P G, et al. Generation of reactive oxygen

- species and degradation of pollutants in the  $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_2/\text{Tripolyphosphate}$  system: regulated by the concentration ratio of  $\text{Fe}^{2+}$  and tripolyphosphate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(7):4367-4376.
- [20] 张成武. 配体调控  $\text{Fe}(\text{II})/\text{O}_2$  反应体系原位修复对硝基酚污染地下水的效果及机制 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- Zhang C W. Effect and mechanism of in-situ remediation of nitrophenol contaminated groundwater through ligand modulation of  $\text{Fe}(\text{II})/\text{O}_2$  reaction system [D]. Changchun: Jinlin University, 2023.
- [21] 刘洋, 袁松虎, 张耀强, 等. 电化学循环井耦合氧化-还原降解地下水中三氯乙烯 [J]. *水文地质工程地质*, 2020,47(3):44-51.
- Liu Y, Yuan S H, Zhang Y Q, et al.. Electrolytic circulation well coupled with oxidation and reduction for trichloroethylene degradation in groundwater [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2020,47(3):44-51.
- [22] 顾维. 循环井技术修复地下水氯苯污染的效果分析 [J]. *资源节约与环保*, 2020,(11):45-46.
- Gu W. Analysis of effect of recirculating well technique in remediation of chlorobenzene pollution in groundwater [J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2020,(11):45-46.
- [23] 宋刚, 岳豪康, 李恒超, 等. 地下水循环井技术研究进展 [J]. *地下水*, 2022,44(1):9-13,108.
- Song G, Yue H K, Li H C. et al. Research progress of groundwater circulation well technology [J]. *Ground Water*, 2022,44(1):9-13,108.
- [24] 鲁亮, 蒲生彦, 李博文. 热强化循环井驱动热量传输及苯胺修复效果 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(9):4639-4647.
- Lu L, Pu S Y, Li B W. Study on heat transfer and aniline restoration effect of thermal enhanced circulation well [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(9):4639-4647.
- [25] Elmore A C, Graff T. Best available treatment technologies applied to groundwater circulation wells [J]. *Remediation Journal*, 2002,12(3):63-80.
- [26] Papini M P, Majone M, Arjmand F, et al. First pilot test on the integration of GCW (Groundwater Circulation Well) with ENA (Enhanced Natural Attenuation) for chlorinated solvents source remediation [J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2016,49:91-96.
- [27] 何允玉, 王铎, 郭都. 地下水中挥发性有机污染物去除新技术-循环井工艺 [J]. *资源节约与环保*, 2013,(3):37-38.
- He Y Y, Wang D, Guo D. A new technique for removing volatile organic pollutants from groundwater - circulating well technology [J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2013,(3):37-38.
- [28] 张莉, 白静, 赵冬宇, 等. 基于抽注水的水动力循环井不同抽注流量对地下水流场的影响 [J]. *安全与环境工程*, 2023,30(4):203-210.
- Zhang L, Bai J, Zhao D Y, et al. Effect of different pumping and injection flow rates on flow field of groundwater in water pumping and injection driven hydrodynamic circulation wells [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2023,30(4):203-210.
- [29] Wang P, Li J, An P, et al. Enhanced delivery of remedial reagents in low-permeability aquifers through coupling with groundwater circulation well [J]. *Journal of Hydrology*, 2023,618,129260.
- [30] 孙冉冉, 杨再福, 汪涛, 等. 地下水循环井技术处理土壤和地下水中甲基叔丁基醚研究 [J]. *环境工程*, 2017,35(9):186-191.
- Sun R R, Yang Z F, Wang T, et al. Study on MTBE remediated in soil and groundwater by GCW [J]. *Environmental Engineering*, 2017,35(9):186-191.
- [31] Zhao Y, Qu D, Zhou R, et al. Efficacy of forming biofilms by pseudomonas migulae AN-1 toward in situ bioremediation of aniline-contaminated aquifer by groundwater circulation wells [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23(12):11568-11573.
- [32] Yuan S, Liu Y, Zhang P, et al. Electrolytic groundwater circulation well for trichloroethylene degradation in a simulated aquifer [J]. *Science China Technological Sciences*, 2020,64(2):251-260.
- [33] Wang X, Zhang L, Han C, et al. Simulation study of oxytetracycline contamination remediation in groundwater circulation wells enhanced by nano-calcium peroxide and ozone [J]. *Scientific Reports*, 2023,13(1):9136.
- [34] Xia H, Guo J, Yang Y, et al. Remediation of PNP-contaminated groundwater using a modified  $\text{CaO}_2/\text{Fe}(\text{II})$  fenton system: reactive principles, degradation performance and potential pathways [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022,10(2):107305.
- [35] Harvey A E, Smart J A, Amis E S. Simultaneous spectrophotometric determination of iron(II) and total iron with 1,10-Phenanthroline [J]. *Analytical chemistry (Washington)*, 1955,27(1):26-29.
- [36] GB 11893-89 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法 [S].
- GB 11893-89 Water quality-determination of total phosphorus-ammonium molybdate spectrophotometric method [S].
- [37] Zhang C, Kong C, Tratnyek P G, et al. Effect of interfacial action on the generation and transformation of reactive oxygen species in tripolyphosphate-enhanced heterogeneous  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{O}_2$  systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024,58(2):1378-1389.
- [38] 白静. 表面活性剂强化地下水循环井技术修复 NAPL 污染含水层研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- Bai J. Remediation of NAPL contaminated aquifer with surfactant-enhanced groundwater circulation well [D]. Changchun: Jinlin University, 2013.

作者简介: 赵薇(1999-),女,辽宁丹东人,吉林大学硕士研究生,主要从事污染场地控制与修复方面的研究.1874097924@qq.com.