

试验研究

铁还原降解饮用水中三氯丙酮的研究

王卫文¹, 邹邦文², 丁春生²

(1.煤科集团杭州环保研究院,浙江 杭州 311201;2.浙江工业大学建筑工程学院,浙江杭州 310014)

摘要:铁刨花还原去除低浓度三氯丙酮(TCAce)的效果较好,当铁刨花的投加量为 120 g/L, TCAce 溶液浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 时,去除率为 70.59%。铁刨花投加量和温度是铁还原去除 TCAce 的重要影响因素,铁刨花投加量越大, TCAce 的去除率越高。温度越高, TCAce 的去除率也越高。当 TCAce 浓度较低时, TCAce 初始浓度的变化对 TCAce 的去除效果影响不大。铁还原去除 TCAce 的过程符合一级反应动力学方程。

关键词:饮用水;消毒副产物(DBPs);三氯丙酮;零价铁;动力学

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)04-0025-04

PERFORMANCE OF TRICHLOROACETONE DEGRADATION BY ZERO VALENT IRON

WANG Wei-wen¹, ZOU Bang-wen², DING Chun-sheng²

(1.CCTEG Hangzhou Environmental Research Institute, Hangzhou 311201, China;2.College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China)

Abstract: The TCAce removal rate of iron scraps was pretty high, when the addition of iron scraps and TCAce concentration was 120 g/L and 20 $\mu\text{g/L}$, respectively, TCAce removal rate was 70.59%. The concentration of iron scraps and temperature was of great impact on TCAce removal, the removal increased with the increase of iron scraps addition and temperature. Original concentration of TCAce had less effect on the TCAce reduction by iron scraps. The TCAce reduction by iron scraps followed the first-order kinetic model.

Key words: drinking water; DBPs; trichloroacetone (TCAce); iron scraps; kinetic

自三氯甲烷首次在氯消毒后的饮用水中检出以来^[1],消毒副产物(DBPs)研究的主要对象除三卤甲烷(THMs)之外,主要是卤乙酸(HAAs),其“三致”作用强,单位致癌风险远高于三卤甲烷^[2-3]。2000年之后,有关研究发现,那些新发现还未被纳入规定的DBPs对人体所产生的危害远远大于THMs等DBPs^[4-6]。因而,随着各种有机和无机的卤化消毒副产物(Halo-DBPs)的出现,对DBPs的研究已不仅仅局限于THMs和HAAs两大类物质上,而是展开对DBPs的广泛研究,如溴酸盐、氯

酸盐、卤代醛、氯代酚和卤代呋喃酮(其代表为3-氯-4-二氯甲基-5-羟基-2(5氢)-呋喃酮,简称MX),氯代丙酮等^[7-9]。

氯代丙酮(CAces)是THMs形成过程中的重要中间产物^[10],TCAce发生碱催化水解生成THMs(CHCl_3)。有研究表明,DCAce和TCAce不仅具有较强的细胞毒性还具有基因遗传毒性,通过破坏DNA和染色体致癌、致畸和致突变作用^[11]。

早在1979年,Sweeny K H.应用金属铁还原氯代脂肪烃的稀溶液^[17],随后又有学者使用金属铁可以用于地下水的修复^[12-14],就是利用零价铁还原有机氯化物中的氯元素,使有机氯化物被还

原降解为母体烃类。同时零价铁廉价易得、无毒、常温下降解速度比较快等优点。近年丁春生等将零价铁应用于饮用水 DBPs 的研究^[15],零价铁在水处理中的应用已成为当今研究的热点。

本文以三氯丙酮(TCAce)作为研究对象,研究零价铁降解 BCAN 的效果及影响因素,并探讨其性能和机理。

1 材料与分析方法

1.1 试验试剂和配水

试剂与材料:混标(内含 TCAce)标准品(2.0 mg/mL, 1 mL,上海安谱);微孔滤膜(0.45 μm ,上海兴亚);去离子水由实验室自制;铁刨花(金属加工厂)。

为保证试验的效果,保证 TCAce 浓度的稳定,本试验采用自配水作为试验原水。量取一定量已配制好的混标溶液加入适量的去离子水,配制相应浓度的 TCAce 溶液。

1.2 铁刨花的预处理

本试验所用的铁刨花取自金属加工工厂,使用前必须经过预处理。首先,将铁刨花用除油剂洗涤除油,除油完成后用自来水冲洗干净为止;其次,用 3% 的稀硫酸浸泡冲洗过的铁刨花 1 h,除去表面的铁锈;最后,放入 105 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温烘箱中 1 h 后取出冷却备用。

1.3 分析方法

在萃取瓶中加入 25 mL 水样,称取 8 g 无水硫酸钠倒入萃取瓶中,将萃取瓶放在振荡器上振荡,控制振动速度为 720 r/min,待无水硫酸钠完全溶解后进行下一步操作。无水硫酸钠在使用前需要在 600 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中烘 2 h。再用移液枪加入 2 mLMTBE 萃取剂(内标 1,2-二溴丙烷浓度为 150 $\mu\text{g/L}$),将萃取瓶放在振荡器上控制振动速度为 720 r/min,振荡 5 min,振荡完毕后将样品取下静置 5 min 使水层和醚层分层。然后用移液枪量取适量的醚层(0.5~1 mL)于 1 mL 的样品瓶中,并用聚四氟乙烯带将样品瓶密封后进入 GC-MS 中分析。色谱条件:进样口和检测器的温度分别为 150 $^{\circ}\text{C}$ 和 250 $^{\circ}\text{C}$,柱头压为 109.2 kPa,离子源采用 EI 电子源,电子能量 70 eV;溶剂延迟时间 5 min,不分流进样 1 μL 。升温程序:柱箱初始温度为 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高至 120 $^{\circ}\text{C}$;再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高至 160 $^{\circ}\text{C}$;最

后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高至 180 $^{\circ}\text{C}$,并保持 5 min。色谱柱为 Rtx-5 毛细管色谱柱,载气为高纯氦气,定量离子 TCAce 为 m/z 43(参考离子 m/z 117),1,2-二溴丙烷为 m/z 41,采用 SIM 模式定量 TCAce 测定浓度。样品色谱图如图 1、图 2。

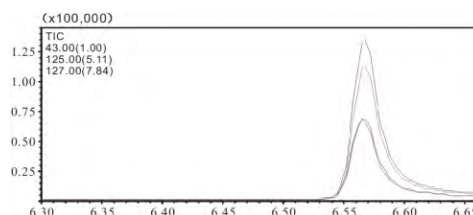


图 1 TCAce 的色谱

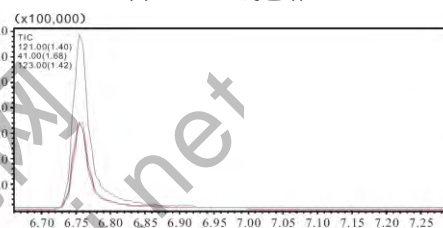


图 2 内标 1,2-二溴丙烷的色谱

2 结果

2.1 铁刨花投加量对去除 TCAce 的影响

称取不同质量的铁刨花加入到一系列的锥形瓶中,各加入 100 mL 浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的 TCAce 溶液。控制温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,转速为 130 r/min,振荡 180 min 后取上清液测定剩余 TCAce 的浓度(上清液由锥形瓶中的水样经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤得到),考察铁刨花投加量对 TCAce 去除效果的影响。结果如图 3 所示。

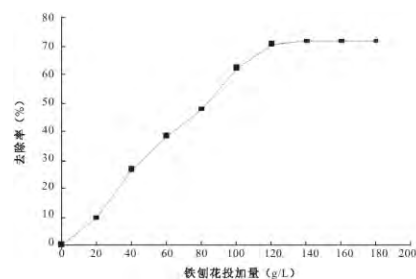


图 3 投加量对去除 TCAce 的影响

由图 3 可以看出,铁刨花对 TCAce 有很好的去除效果,最佳投加量为 120 g/L。这主要是因为铁刨花中的夹杂物(主要为 C)和基体金属分别组成了腐蚀电池的阴极和阳极,通过腐蚀电池的作用,铁刨花去除 TCAce 的反应速度和效果有了提高^[16]。同时,铁刨花的投加量不同,对 TCAce 还原去除的效果有明显的差别。当铁刨花的投加量为

20 g/L 时,反应 240 min 后,TCAce 的去除率仅为 9.69%; 当铁刨花的投加量增加到 120 g/L 时,反应 240 min 后,TCAce 能有效的被铁刨花去除,去除率达到 70.59 %。这主要是因为,当投加量较小的时候,亚铁沉淀按照一定的比例将铁刨花的表面覆盖,阻碍了反应的进行;但是,当投加量增大后,铁刨花中的复相微电池增加,使铁还原去除 TCAce 的反应速度和效率都有所提高^[17-18]。

2.2 温度对去除 TCAce 的影响

称取 12 g 的铁刨花至一系列锥形瓶中,各加入 100 ml 浓度为 20 μg/L 的 TCAce 溶液 100 mL。控制温度为 10~30 °C,转速为 130 r/min,在一定时间点(0 min,5 min,10 min,30 min,60 min,90 min,120 min,150 min) 取上清液测定剩余的 TCAce 浓度,考察温度对铁还原去除 TCAce 的影响。结果如图 4 所示。

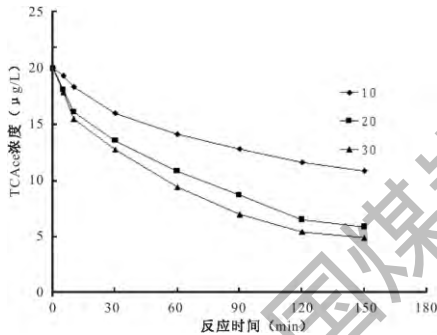


图 4 温度对去除 TCAce 的效果的影响

从图 4 中可以看出,反应的温度不同,铁还原去除 TCAce 的效果有明显的区别。随着温度的逐渐升高,铁还原去除 TCAce 效果逐渐升高。在铁刨花投加量为 120 g/L,TCAce 的初始浓度为 20 μg/L 的条件下,反应 150 min 后,当温度为 10 °C 时,铁刨花对 TCAce 的去除率为 45.67 %;当温度为 20 °C 时,铁刨花对 TCAce 的去除率为 70.59 %;当温度为 30 °C 时,铁刨花对 TCAce 的去除率为 75.31 %。

由于铁刨花是加入到浓度很低的 TCAce 溶液中,固体铁刨花的浓度可以假设为无限大,根据图 4 中 TCAce 的降解规律,认为铁还原去除 TCAce 的反应符合准一级反应的特征,则使用一级动力学方程处理,即

$$\frac{dC_{TCAce}}{dt} = -kC_{TCAce}$$

两边分别进行积分后为:

$$\ln(C_{TCAce,0}/C_{TCAce,t}) = kt$$

式中, $C_{TCAce,0}$ 和 $C_{TCAce,t}$ ($C_{A,0}$ 和 C_A) 分别为反应初始浓度和 t 时间剩余 TCAce 的浓度,k 为反应速率常数。

将图 4 中的数据进行计算并使用一级反应线性拟合,结果如图 5 所示。

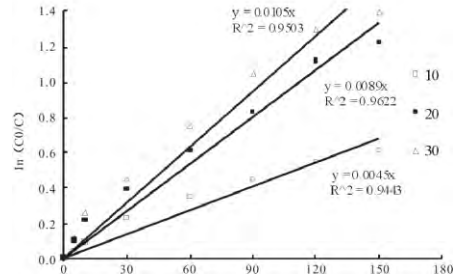


图 5 $\ln(CA_0/CA)$ 与时间在不同温度下的关系

从图 5 可知,在温度为 10 °C~30 °C 时, $\ln(CA_0/CA)$ 与时间呈现出良好的线性关系,相关系数分别为 0.94、0.96 和 0.95。

铁刨花降解 TCAce 在不同温度条件下的反应速率方程、速率常数和相关系数见表 1。从表 1 中可见,当温度分别为 10 °C、20 °C 和 30 °C 时,反应速率常数分别对应为 0.0045、0.0089 和 0.0105,可见温度对铁还原脱氯去除 TCAce 的反应速度和去除效果影响很大。这主要是因为,温度越高,分子动能越大,运动越快,被铁刨花还原的机率也越大,因此,温度越高,反应速率越快,去除率也越高。

表 1 不同温度下的反应速率方程和速率常数

序号	温度/°C	线性方程	K 值	线性系数 R ²
1	10	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.0045t$	0.0045	0.9443
2	20	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.0089t$	0.0089	0.9622
3	30	$\ln(C_{A,0}/C_A) = 0.0105t$	0.0105	0.9503

2.3 初始浓度对去除 TCAce 的影响

分别向已配制好的不同浓度的 100 mL 的 TCAce (10 μg/L, 20 μg/L, 40 μg/L, 70 μg/L 和 100 μg/L) 溶液中加入 12 g 的铁刨花,控制温度为 20 °C,转速为 130 r/min,在一定时间点 (0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min) 取上清液测定剩余 TCAce 浓度,考察初始浓度对铁还原去除 TCAce 的影响。结果如图 6 所示。

此外,为研究初始浓度对去除 TCAce 反应速率的影响,在上述试验过程中每隔一定时间取样

分析各水样剩余的 TCACE 浓度,试验结果如图 7。

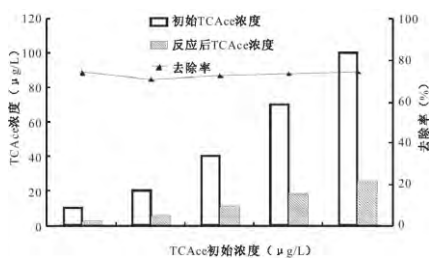


图 6 初始浓度对去除 TCACE 的影响

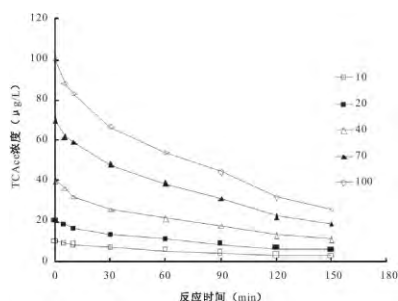


图 7 初始浓度对 TCACE 去除的影响

将图 7 中的数据点进行计算后,并使用一级反应线性拟合,结果如图 8。

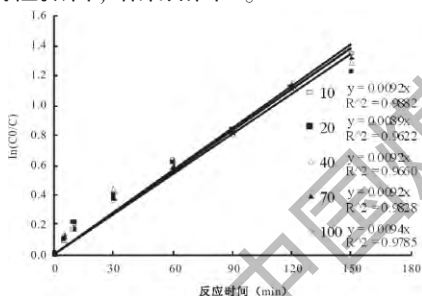


图 8 ln(CA₀/C_A)与时间在不同 TCACE 初始浓度下的关系

由图 8 可知,当 TCACE 初始浓度为 10~100 μg/L 时,ln(CA₀/C_A)与时间呈现出良好的线性关系,相关系数分别为 0.98、0.96、0.96、0.98 和 0.97。

铁刨花降解 TCACE 在不同初始浓度条件下的反应速率方程、速率常数和相关系数见表 2。从表 2 中可见,当 TCACE 初始浓度从 10 μg/L 增加到 100 μg/L 时,反应的速率常数基本保持不变,可见 TCACE 初始浓度的变化对反应速度和去除效果影响不大。

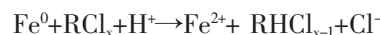
表 2 不同 TCACE 初始浓度条件下的反应速率方程和速率常数

序号	TCACE 初始浓度 (μg/L)	线性方程	K 值	线性系数 R ²
1	10	ln(C _{A0} /C _A)=0.0092t	0.0092	0.9882
2	20	ln(C _{A0} /C _A)=0.0089t	0.0089	0.9622
3	40	ln(C _{A0} /C _A)=0.0092t	0.0092	0.9660
4	70	ln(C _{A0} /C _A)=0.0092t	0.0092	0.9828
5	100	ln(C _{A0} /C _A)=0.0094t	0.0094	0.9785

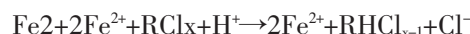
3 铁还原去除 TCACE 的机理

TCACE 溶液中有铁系存在时,反应机理主要是电化学原理。目前认为金属铁对氯化物的还原脱氢可能有三种反应途径^[19-21]:

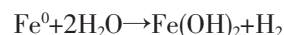
氢解:氯代有机物在金属表面直接得到电子



加氢还原:由金属腐蚀产生的



还原消除:由金属腐蚀产生的 H₂ 还原



目前,普遍认为氢解是铁刨花去除 TCACE 反应的机理,氢解能促使铁刨花有效地去除 TCACE。

4 结论

通过上述试验,可得以下结论:

铁刨花对低浓度的 TCACE 有较好的去除效果,其还原去除 TCACE 的过程符合一级动力学方程。对于浓度为 20 μg/L 的 TCACE 溶液,当铁刨花的投加量为 120 g/L 时,反应 180 min 后,去除率达到 70.59%。这主要是因为铁刨花中的夹杂物(主要为 C)和基体金属分别成为腐蚀电池的阴极和阳极,通过腐蚀电池的作用,铁还原去除 TCACE 的反应速度和效果提高。

铁刨花投加量是铁还原去除 TCACE 的重要影响因素,铁刨花投加量越大,TCACE 的去除率越高。当铁刨花的投加量分别为 20 g/L、40 g/L、60 g/L、80 g/L、100 g/L、120 g/L、140 g/L、160 g/L 和 180 g/L 时,TCACE 的去除率分别为 9.69%、26.56%、38.59%、47.89%、62.36%、70.59%、71.78%、71.79% 和 71.80%。这主要是因为当铁刨花投加量较小的时候,亚铁沉淀按照一定的比例将铁刨花的表面覆盖,阻碍了反应的进行;但是,当铁刨花投加量增大后,铁刨花中的复相微电池增加,使铁还原去除 TCACE 的反应速度和效率都得到提高。

温度对 TCACE 去除效果影响较大。随着温度的升高,TCACE 的去除率也逐渐升高,当温度为 10℃、20℃ 和 30℃ 时,TCACE 的去除率分别为 45.67%、70.59% 和 75.31%。

TCACE 的去除效果受其初始浓度的影响较

(下转第 37 页)

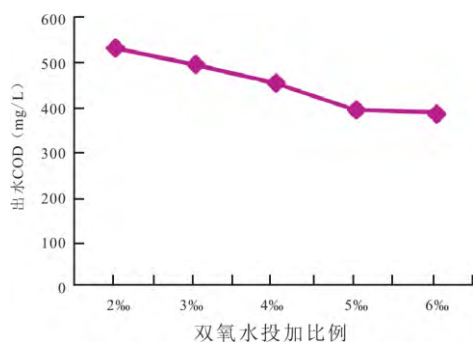


图3 双氧水投加量对出水COD的影响

本试验选取双氧水投加量为废水体积的5‰,硫酸亚铁投加质量为废水体积的3‰,反应时间取30 min、60 min、90 min、120 min,去除效果如图4。从图4中可以看出,随着反应时间的增加去除效果呈增加的趋势,60 min后去除效果增加不明显,可能是因为到60 min后原水中能够被氧化的有机物已被氧化完全,此时再增加反应时间COD的去除率也不再增加。

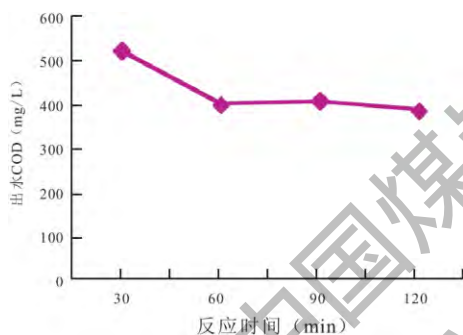


图4 反应时间对出水COD的影响

3 结论

采用吸附-混凝-高级氧化-混凝组合技术工艺处理建筑涂料废水。结果表明:废水处理效果稳定,出水水质较好,最终出水COD < 500 mg/L,总去除率在80%以上,处理后的废水还可考虑回用做一般使用要求不高的用水,可节约水资源,是处理该类废水的有效方法。

仅通过普通的吸附-混凝工艺有一定的去除率,但去除率不高,很难达到排放标准,普通预处理工艺一般都是作为生化前的预处理,而采用增加高级氧化技术后出水可以达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中三级标准,节省了后续生化处理的投资费用,比较适合于中小型企业。

参考文献

- [1] 赵凯,闫吉昌.涂料废水处理技术的研究进展[J].河南化工,2006,(02):13-16.
- [2] 陈绍伟,吴志强,宋晓智.建筑涂料生产废水的处理技术[J].化工环保,2001,21(4):228-230.
- [3] 屈光远,郑明超,杨华.物化、生化法治理涂料工业废水[J].河南化工,2002,(10):33-34.
- [4] 韩蕴华,何均.羧甲基壳聚糖在含油漆废水处理中的应用[J].精细石油化工,2001,(4):29-31.
- [5] 王菊芳.涂料废水治理技术研究与实践[J].化工设计通讯,2001,27(1):52-55.
- [6] 胡进,朱雷,郭超,范奎.水解酸化-接触氧化工艺处理涂料废水[J].中国给水排水,2015,(18):76-79.

(上接第28页)

小,当初始浓度为10 μg/L,20 μg/L,40 μg/L,70 μg/L和100 μg/L时,TCAce的去除率分别为73.97%、70.59%、72.51%、73.27%和74.09%。

参考文献

- [1] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research[J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2007, 636 (1-3): 178-242.
- [2] 伍海辉,高乃云,贺道红,等.臭氧活性炭工艺中卤乙酸生成潜能与相对分子质量分布关系的研究[J].环境科学,2006,27(10):2035-2039.
- [3] Rodriguez MJ, Serodes J, Danielle R. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant, Water Research, 2007, 41(18): 4222-4232.
- [4] Zhao YY, Boyd J, Hruday SE, et al. Characterization of New Nitrosamines in Drinking Water Using Liquid Chromatography

Tandem Mass Spectrometry. Environment Science and Technology, 2006, 40(24): 7636-7641.

- [5] Plewa MJ, Wagner ED, Richardson SD, et al. Environment Science and Technology, 2004, 38 (18): 4713-4722.
- [6] Plewa MJ, Wagner ED, Jazwierska P, et al. Environment Science and Technology, 2004, 38 (1): 62-68.
- [7] Hang X, Gao NY, Deng Y. Bromate ion formation in dark chlorination and ultraviolet/chlorination process for bromide-containing water. Journal of Environment Science, 2008, 20:246-251.
- [8] Richardson SD. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22(10): 666-684.
- [9] 楚文海,高乃云.饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展[J].给水排水,2008,37(7):32-36.
- [10] Robinson M, Bull RJ. Carcinogenic activity associated with halogenated acetones and acroleins in the mouse skin assay [J]. Cancer Letters, 1989, 48(3): 197-203.

(下转第43页)

3.3 改造后的控制系统

改造后的控制系统由 PLC+变频器+气动\电动调节阀门+在线检测仪表等组成,可以监控净化处理系统的水质、水量、液位等参数,并且以此来控制、调节水处理系统的运行。

4 处理效果及经济效益

4.1 处理效果

改造后的矿井水处理系统于 2015 年 6 月投入运行,已运行 6 个月,运行期间多介质滤池出水浊度始终<1.0NTU,保证了后续碳化硅陶瓷膜过滤器正常运行,碳化硅陶瓷膜过滤器产水量稳定达到设计值,过滤周期提高到 30 天左右,化学清洗时间由原来的 2 天减少为 6 小时。具体处理出水水质见表 2。

表 2 矿井水处理系统出水水质表

项目	pH	浊度 (NTU)	色度 (度)	COD _{Cr} (mg/L)	SS (mg/L)
中间水池	7.2~8.0	0.5~0.8	8~10	20~35	0~10
清水池	7.1~7.8	0.05~0.1	<5	10~15	0~5

4.2 效益分析

经济效益:矿井水未深度处理以前,其出水指标仅能满足洗煤厂生产用水要求,多余的水全部外排;深度处理以后的矿井水全部回用,可以替代以前用的自来水,每天用水量按 1 500 m³ 计算,每吨水节约 4.5 元,则每年节约购水费用约 246.38 万元。

环境效益:矿井水深度处理以后减少了煤矿的外排水量,从而保护了矿区周边的自然环境。煤矿每年可少排矿井水约 54.75 万吨,环境效益明显。矿井水处理以后回用减少了自来水的用水量,减少了取用地下水的水量,缓解了矿区缺水的形势。

5 结论

本工程根据塔山煤矿矿井水水质特点及现场实际情况,采用高效澄清池+多介质滤池工艺进行改造升级,然后经碳化硅陶瓷膜+活性炭过滤器进行进一步处理,使其出水满足煤矿井下工业用水的要求,产生了较好的经济及环境效益。

本工程自动化程度较高,基本做到了系统全自动运行,大大降低了工人的劳动强度,提高了水处理系统的运行稳定性及安全性。

高效澄清池+多介质滤池工艺可以减少工程占地面积、药剂费用低、易于实现自动化、排泥彻底、运行操作简单,从而降低了运行成本。

参考文献

- [1]高亮. 我国煤矿矿井水处理技术现状及其发展趋势 [J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(9): 1-5.
- [2]周如禄,高亮,郭中权,等. 煤矿矿井水井下直接处理及循环利用 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(4): 71-74, 79.
- [3]何绪文,李福勤. 煤矿矿井水处理新技术及发展趋势 [J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(11): 17-22.
- [4]周如禄,高亮,陈明智. 煤矿含悬浮物矿井水净化处理技术探讨 [J]. 煤矿环境保护, 2000, 14(1): 10-12.
- [5]Frank LC, Daniel M, Françoise E. Study of the genotoxic activity of five chlorinated propanones using the SOS chromotest, the Ames-fluctuation test and the newt micronucleus test [J]. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 1994, 341(1): 1-15.
- [6]Sweeny K H. In American Water Works Association Research Foundation [C]//Denver. Proceedings of Water Reuse Symposium, Vol 2, 1979: 1487.
- [7]Gillham R W, O'Hannesin S F. In International Association of Hydrogeologists [C]//IAH. Conference on Modern Trends in Hydrogeology, Hamilton: 1992: 10.
- [8]Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron [J]. Ground Water, 1994, 32(6): 958-967.
- [9]丁春生,张涛,徐洋洋,贡飞. 铁还原去除饮用水中三氯硝基甲烷的性能研究 [J]. 浙江大学学报(工学版), 2013, 47(12): 2202-2207.
- [10]曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [11]Gotpagar J, Grude E, Bhattacharyya D. Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron environmental [J]. Progress, 1997, 16(2): 137-143.
- [12]Yak HK, Lang Q, Wai CM. Relative resistance of positional isomers of polychlorinated toward reductive dechlorination by zero-valent iron in subcritical water [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(13): 2792-2798.
- [13]周红艺,汪大,徐新华,等. 含铁化合物对有机氯化物的脱氯处理技术研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 522-526.
- [14]Arnold WA, Roberts AL. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe⁰ particles [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(9): 1794-1805.
- [15]Farrell J, Kason M, Melitaslv. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(9): 1794-1805.

(上接第 37 页)