

氯苯类有机污染土壤处置工艺研究

肖 愉, 元妙新, 吴竞宇

(中节能大地(杭州)环境修复有限公司, 浙江 杭州 310016)

摘要: 考察了过硫酸钠在碱活化和亚铁活化2种激活方式下对土壤氯苯类污染物的氧化处置效果, 并采用正交试验确定最佳处置工艺。结果显示, 与单纯过硫酸钠氧化相比, 采用氢氧化钠激活对污染物去除率可以提高25.6%~36.4%, 采用亚铁激活去除率可以提高17.7%~27.5%。最佳的碱激活氧化工艺为过硫酸钠添加1%, 土壤pH为10, 对污染物的去除率高于单独添加4%过硫酸钠的去除率, 且处理后土壤中各类氯苯的浓度均低于建设用地第一类用地筛选值。

关键词: 氯苯; 土壤; 过硫酸钠; 碱激活; 亚铁激活

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022010004

Study on disposal technology of chlorobenzenes organic contaminated soil

XIAO Yu, YUAN Miaoxin, WU Jingyu

(CECEP DADI (Hangzhou) Environmental Remediation Co. Ltd., Hangzhou 310016, China)

Abstract: The effect of sodium persulfate on soil chlorobenzene pollutants under two activation modes of alkali activation and ferrous activation was investigated, and the optimum treatment process was determined by the orthogonal test. The experimental results showed that the removal rate activated by sodium hydroxide could be increased by 25.6% ~ 36.4%, and the removal rate activated by ferrous could be increased by 17.7% ~ 27.5%, compared with a simple sodium persulfate oxidation. The best alkali activated oxidation process was adding 1% sodium persulfate and the soil pH was 10. Under this situation, the removal rate of pollutants was higher than that of adding 4% sodium persulfate alone. It can be found that the concentration of various chlorobenzene in the treated soil was lower than the screening value of class I of the construction land.

Keywords: chlorobenzene; soil; sodium persulfate; alkali activation; ferrous activation

CLC number: X53

氯苯类化合物是指苯环上只有氢、氯原子的一类单环芳香族化合物, 作为生产原料、反应助剂、传热材料和中间体等, 被广泛应用于染料、农药、医药和有机合成等工业中^[1]。因毒性大、难降解等原因, 相关主管部门将氯苯、1,2-二氯苯、1,4-二氯苯和六氯苯等氯苯类化合物纳入建设用地土壤污染物清单^[2]。

化学氧化技术对有机污染物具有较好的降解效果, 在污染场地修复行业中具有较为广泛的应用^[3]。常见的化学氧化剂主要有双氧水、过硫酸钠、臭氧、高锰酸钾和过氧化钙等^[4-5]。过硫酸钠

具有溶解度高、作用时间长、反应温和和氧化降解效果好^[6]等优点, 是污染场地修复工程中使用最为频繁的一类氧化药剂。经过国内外科研工作者的不断研究与探索, 发现通过亚铁活化^[7]、碱活化^[8]、光活化^[9]、热活化^[10-11]、零价铁活化^[12]和电流活化^[13]等方式激活, 可以有效提高过硫酸钠的氧化效果。然而, 热活化、光活化和电流活化等激活方式由于缺乏配套装备或技术本身不成熟等问题, 目前主要还停留在实验室研究阶段。同时, 施工单位在选择氧化工艺时还需要考虑施工成本、现场可操作性等问题。因此, 目前过硫酸钠在国内污染场地修

收稿日期: 2022-01-05

基金项目: 中国节能环保集团有限公司重大科技创新项目(cecep-zdkj-2019-012); 国家重点研发计划项目(2018YFC1803100)

作者简介: 肖 愉(1981-), 男, 硕士、高级工程师。研究方向: 污染场地修复技术研究与应用。E-mail: xiaoyu8-125@163.com

通信作者: 元妙新(1986-), 男, 硕士、高级工程师。研究方向: 污染场地、垃圾填埋场等治理技术研究与应用。

E-mail: yuanmiaoxin@dadi-ep.com

引用格式: 肖 愉, 元妙新, 吴竞宇. 氯苯类有机污染土壤处置工艺研究[J]. 环境保护科学, 2022, 48(6): 126-129.

复应用中的激活方式主要是碱激活和亚铁激活 2 种。

土壤的理化性质和污染成因对化学氧化的使用效果具有较大的影响。中国地域辽阔, 不同地区土壤性质差异较大^[14-15]。同时, 中国的工业行业门类齐全, 包括有色金属冶炼、石油加工、化工、焦化、农药、电镀、制革和铅蓄电池等重点行业。因而, 在污染场地修复前需要对污染土壤性质和污染成因等条件进行初步分析, 再进行化学氧化工艺设计。本研究以长江三角洲地区某农药厂退役场地

氯苯类污染土壤为研究对象, 研究了碱活化和亚铁活化 2 种激活工艺, 将为这类污染场地有机污染土壤的修复设计提供参考。

1 试验部分

1.1 材料与试剂

供试土壤取自江苏某农药厂退役场地(-4~-6) m 土层。为避免有机污染物挥发降低浓度, 将土样用容器密封后置于冰箱中, 进行低温冷藏。土壤理化性质, 见表 1。

表 1 土壤基本理化性质

pH	有机质含量/g·kg ⁻¹	砂粒 (2~0.05 mm) /%	粉粒 (0.05~0.002 mm) /%	粘粒 (<0.002 mm) /%
6.2	3.0	2.0	68.9	27.1

土壤氯苯类污染物含量见表 2。

表 2 土壤氯苯类污染物含量 mg·kg ⁻¹				
1,2-二氯苯	1,3-二氯苯	1,4-二氯苯	1,2,4-三氯苯	1,2,3-三氯苯
452	6.27	25.5	1.39	0.236

过硫酸钠、氢氧化钠和硫酸亚铁等, 均为分析纯试剂; 实验用水为去离子水。

1.2 试验设计

1.2.1 过硫酸钠添加量影响试验 从冰箱中取出适量冷冻后土样, 加适量水在室温下解冻, 然后混合均匀。称取 100 g 污染土壤, 置于洁净玻璃烧杯中。加入 10 g 去离子水至土样中, 搅拌均匀。配制质量浓度为 33.3% 的过硫酸钠溶液, 按 3、6 和 12 g 分别添加到不同的试验组土样中, 即过硫酸钠的添加比例分别为土壤质量的 1%、2% 和 4%。搅拌均匀, 密封后室内静置反应 2 d。设置对照组一个。对照组添加 6 g 去离子水代替药剂溶液, 其他操作同试验组一致。

1.2.2 碱活化氧化试验 称取 100 g 污染土壤, 置于洁净玻璃烧杯中。加入 10 g 去离子水至土样中, 搅拌均匀。配制质量浓度为 10% 的氢氧化钠溶液。使用上述氢氧化钠溶液对土壤调节 pH, 分别至 9、10 和 11。每个试验组土样再分别添加 3 g 质量分数为 33.3% 的过硫酸钠溶液, 即过硫酸钠的添加比例为土壤质量的 1%。搅拌均匀, 密封后室内静置反应 2 d。设置对照组一个, 操作同上。

1.2.3 亚铁活化氧化试验 称取 100 g 污染土壤, 置于洁净玻璃烧杯中。加入 10 g 去离子水至土样中, 搅拌均匀。配制质量浓度为 20% 的硫酸亚铁溶液。按 $n(\text{FeSO}_4):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ 为 0.25:1、0.5:1 和 1:1

将相应质量的硫酸亚铁溶液分别添加到不同的试验组土样中, 搅拌均匀。每个试验组土样再分别添加 3 g 质量分数为 33.3% 的过硫酸钠溶液, 即过硫酸钠的添加比例为土壤质量的 1%。搅拌均匀, 密封后室内静置反应 2 d。设置对照组 1 个, 操作同上。

1.2.4 最佳工艺参数试验 称取 100 g 污染土壤, 置于洁净玻璃烧杯中。加入 10 g 去离子水至土样中, 搅拌均匀。采用 $L_9(3^4)$ 表头, 使用质量浓度为 10% 的氢氧化钠溶液调节土壤 pH 至 9、10 和 11, 使用质量分数为 33.3% 的过硫酸钠溶液添加量为 1.5、3 和 6 g, 即过硫酸钠的添加比例分别为土壤质量的 0.5%、1% 和 2%。开展正交试验。处置工艺同碱活化氧化试验。设置对照组 1 个, 操作同上。

1.3 方法

土壤有机质含量采用《土壤检测第 6 部分: 土壤有机质的测定: NY/T 1121.6—2006》进行测定; 土壤 pH 采用《土壤 pH 值的测定电位法: HJ 962—2018》进行测定; 土壤粒径分布采用《森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定密度计法: LY/T 1225—1999》; 挥发性有机物采用《土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 605—2011》。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸钠添加量对有机污染物的氧化降解效果影响

以过硫酸钠为氧化剂, 在不使用任何激活剂的情况下, 研究过硫酸钠添加量对有机污染物的氧化降解效果影响, 见图 1。

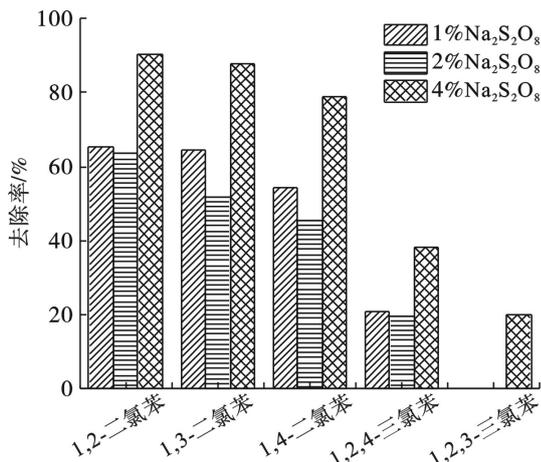


图 1 过硫酸钠添加量对污染物去除率的影响

图 1 可知,单纯过硫酸钠对二氯苯的氧化降解效果整体优于三氯苯。过硫酸钠对 1,2-二氯苯的降解效果最好,当添加量为 1% 时,1,2-二氯苯的去除率已达到 65.5%。当添加量为 4% 时,1,2-二氯苯的去除率达到 90.4%,与虞敏达等^[6]的研究结果较为一致。对比《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准:GB 36600—2018》,过硫酸钠氧化处置后土壤中的所有有机污染物浓度均低于建设用地第一类用地筛选值。

2.2 土壤 pH 对有机污染物的氧化降解效果影响

以氢氧化钠为激活剂,通过调整土壤初始 pH,研究当过硫酸钠添加量为 1% 时,土壤 pH 对土壤有机污染物的氧化降解效果影响,见图 2。

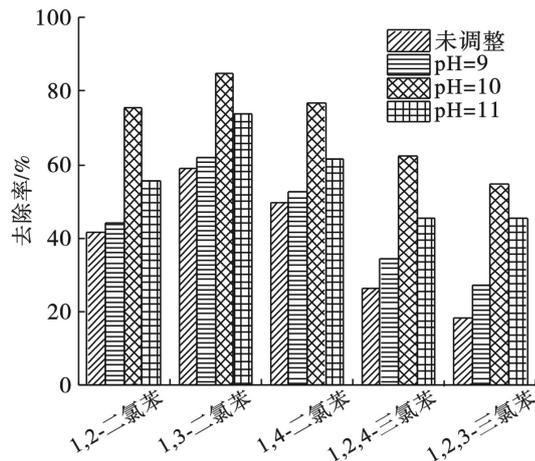
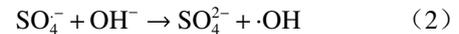
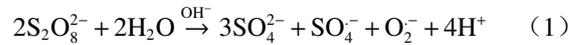


图 2 土壤 pH 对污染物去除率的影响

图 2 可知,采用氢氧化钠激活可以有效提高氯苯类污染物的去除率,提高幅度为 25.6%~36.4%。在所研究的 pH 影响范围内,当土壤 pH 为 10 时,各类氯苯的去除率最高。过硫酸钠在碱激活下产生多种氧化自由基^[16],提高氢氧化钠的添加量会将

部分 SO_4^- 自由基转化为 $\cdot\text{OH}$ ^[17],当土壤 $\text{pH}>12$ 时,氧化基以 $\cdot\text{OH}$ 为主^[18]。CARMEN et al^[19] 的研究成果中也出现了添加过量氢氧化钠引起有机污染物去除率下降的现象,见式(1~2):



2.3 亚铁与过硫酸钠摩尔比对有机物的氧化降解效果影响

以亚铁为激活剂,研究当过硫酸钠添加量为 1% 时,亚铁与过硫酸钠摩尔比($n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$)对土壤有机污染物的氧化降解效果影响,见图 3。

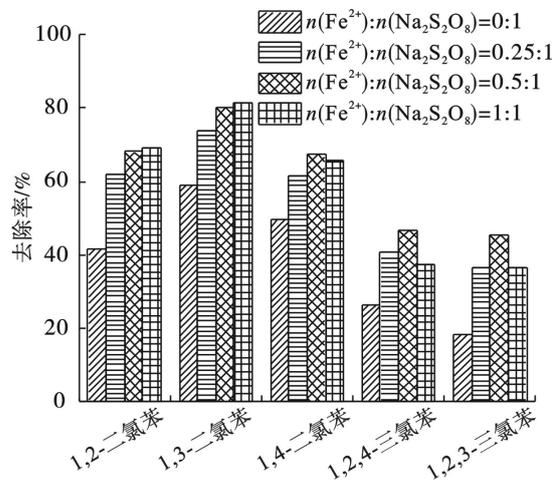
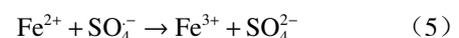
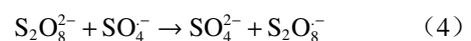
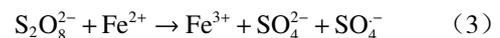


图 3 亚铁与过硫酸钠摩尔比对污染物去除率的影响

图 3 可知,采用亚铁激活也能有效提高氯苯类污染物的去除率,提高幅度为 17.7%~27.5%,但亚铁与过硫酸钠摩尔比对不同氯苯降解效果的影响有些差异。在所研究的亚铁与过硫酸钠摩尔比影响范围内,对于 1,2-二氯苯和 1,3-二氯苯的氧化降解,最佳的亚铁与过硫酸钠摩尔比为 1:1,去除率分别达到了 69.2% 和 81.4%。而对于其他 3 种氯苯,最佳的亚铁与过硫酸钠摩尔比为 0.5:1,这与周金倩等^[20]研究所得的规律较为一致。王丽萍等^[21]认为亚铁激活过硫酸钠过程中主要存在以下反应,过量的过硫酸钠或者亚铁均会降低 SO_4^- 自由基的利用率,从而影响过硫酸钠氧化效率,见式(3~5):



2.4 最佳工艺正交试验

通过对比氢氧化钠和亚铁 2 种活化方式对土壤氯苯的降解效果,可以发现碱激活效果略优于亚

铁激活,因而研究最佳的碱激活氢氧化钠处理工艺。本试验采用正交试验确定最佳处理工艺,见表 3 和表 4。由于处理后土壤基本只有 1,2-二氯苯检出,因而仅以该污染物的处置效果进行分析。

表 3 正交试验数据

试验号	过硫酸钠/%	pH	1,2-二氯苯/mg·kg ⁻¹
1	0.5	9	4.240 0
2	0.5	10	0.297 0
3	0.5	11	0.214 0
4	1.0	9	1.200 0
5	1.0	10	0.090 1
6	1.0	11	0.149 0
7	2.0	9	0.461 0
8	2.0	10	0.265 0
9	2.0	11	0.124 0
对照组	/	/	30.500 0

表 4 方差分析结果

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F比	临界值	显著性
过硫酸钠	2.95	2	1.48	1.28		-
氢氧化钠	6.26	2	3.13	2.70		-
过硫酸钠× 氢氧化钠	3.53	2	1.77	1.53	F _{0.1(2,2)} = 9	-
e	2.32	2	1.16			
总和	15.06	8				

通过直观分析,发现土壤 pH 对 1,2-二氯苯的氧化降解影响大于过硫酸钠,最佳工艺为过硫酸钠添加 1%,土壤 pH 为 10,在该条件下 1,2-二氯苯残留量为 0.090 1 mg/kg,去除率为 99.7%,高于 4% 过硫酸钠添加量的去除率。通过正交分析,发现在所研究的因素取值范围内,所有因素均不具显著性。

对最佳氧化工艺试验组及对照组的其他理化指标进行测试比较,见表 5。

表 5 可知,经过硫酸钠氧化处理后,土壤 pH 和有机质出现不同程度下降。而氧化后土样水溶性盐总量出现大幅增加,达到 13.5 g/kg,增加了约 11.52 g/kg,而硫酸钠含量增加了 11.13 g/kg,因而土样水溶性盐总量的增加主要由过硫酸钠反应后形成的硫酸钠引起。土样水溶性盐总量的增加可能

会导致污染区及其周边地下水溶解性总固体超标,在实际应用过程中需要引起重视。

表 5 最佳氧化工艺处置前后土样理化性质变化

指标	单位	处置前	处置后	变化率/%
pH	/	7.780	7.06	-9.25
有机质	g·kg ⁻¹	3.800	2.70	-28.90
水溶性盐总量	g·kg ⁻¹	1.980	13.50	582.00
硫酸根	g·kg ⁻¹	0.843	9.60	1 039.00
钠离子	g·kg ⁻¹	0.317	2.72	758.00
土粒比重	/	2.55 0	2.52	-1.18

3 结论

(1)过硫酸钠对污染土壤中的氯苯具有较好的降解效果,对 1,2-二氯苯的降解效果最好,当添加量为 1% 时,1,2-二氯苯的去除率已达到 65.5%;当添加量为 4% 时,1,2-二氯苯的去除率达到 90.4%。

(2)在过硫酸钠添加 1% 的情况下,分别采用氢氧化钠和亚铁 2 种活化方式提高氧化作用,发现均具有较好的效果,氢氧化钠的激活效果更佳,与单独添加过硫酸钠相比,氯苯类污染物的去除率可以提高 25.6%~36.4%。

(3)使用 L₉(3⁴) 表头开展正交试验,确定最佳的碱激活氧化工艺为过硫酸钠添加 1%,土壤 pH 为 10,对污染物的去除率高于 4% 过硫酸钠添加量的去除率,且处理后土壤中各类氯苯的浓度均低于建设用地第一类用地筛选值。

参考文献

- [1] SONG Y, WANG F, BIAN Y R, et al. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soils from an industrial site, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 362-368.
- [2] 生态环境部,国家市场监督管理总局. 土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准: GB36600—2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.
- [3] 杨乐巍, 张晓斌, 李书鹏, 等. 土壤及地下水原位注入-高压旋喷注射修复技术工程应用案例分析[J]. *环境工程*, 2018, 36(12): 48-53.
- [4] 陈凯伦, 谭心, 李方敏, 等. 氧化剂对土壤中石油污染物去除率的影响[J]. *化工环保*, 2018, 38(2): 129-134.
- [5] 李倩, 杨璐, 姜越, 等. 农药生产场地污染土壤的化学氧化修复技术研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(1): 19-29.
- [6] 虞敏达, 李定龙, 王继鹏, 等. 不同化学氧化剂对氯苯类污染土壤修复效果比较[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 4075-4082.

(下转第 137 页)