

# 高级氧化技术在氯苯类污染地块 修复治理中的应用

——以某有机污染场地小试为例

杜欢

安徽国祯环境修复股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年3月11日; 录用日期: 2023年4月12日; 发布日期: 2023年4月19日

## 摘要

原位高级氧化技术在国内有机污染场地修复中应用广泛, 结合某污染场地实际污染情况、水文地质条件, 通过现场原位高压注射臭氧-过氧化氢两类氧化药剂的试验, 结合连续监测数据, 确定臭氧-过氧化氢高级氧化技术可真实有效去除地下水中的1-氯-4-(三氟甲基)-苯、2,5-二氯三氟甲苯、3,4-二氯三氟甲苯, 注药5 d后水体中污染物去除率达90%以上。停止注射药剂, 土壤中污染物将向地下水中迁移, 造成地下水中污染物浓度回升。

## 关键词

氯苯类污染, 原位化学氧化, 臭氧-过氧化氢

# Application of Advanced Oxidation Technology in the Remediation and Treatment of Chlorobenzene-Contaminated Plots

—A Case Study of an Organic Contaminated Site

Huan Du

Guozhen Environmental Remediation, Hefei Anhui

Received: Mar. 11<sup>th</sup>, 2023; accepted: Apr. 12<sup>th</sup>, 2023; published: Apr. 19<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

*In-situ* advanced oxidation technology has been widely used in the remediation of domestic organic contaminated sites. Combined with the actual pollution situation and hydrogeological conditions of a contaminated site, through the test of *in-situ* high-pressure injection of ozone-hydrogen peroxide, and the analysis of continuous monitoring data, it was determined that the ozone-hydrogen peroxide could effectively remove 1-chloro-4-(trifluoromethyl)-benzene, 2,5-dichlorotrifluoromethylbenzene and 3,4-dichlorotrifluoromethylbenzene of groundwater, and the removal rate of pollutants in water was more than 90% after injecting of 5 days. If stopped to inject the chemical agents, the pollutants in the soil would migrate to the groundwater, causing the concentration of pollutants in the groundwater to rise.

## Keywords

Chlorobenzene Pollution, *In-Situ* Chemical Oxidation, Ozone-Hydrogen Peroxide

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

因危险废物处置费用高、群众环保意识薄弱等多种因素的存在，废弃物倾倒入造成的环境损害事件时有发生。倾倒入成分复杂，危害性大，带来的土壤地下水污染修复工作难度大，目前大部分环境损害事件修复技术主要参考工业污染地块相关技术。

原位化学氧化技术作为污染地块土壤地下水修复的主流技术，在国内有机污染修复工作中得到广泛应用，有关高级氧化药剂及相关技术参数研究也较多[1] [2] [3]。常用高级氧化药剂包括 Fenton、类 Fenton、过氧化氢、活化过硫酸盐、臭氧等，Fenton、活化过硫酸盐体系具有较好的氧化能力，但会向环境中带来大量硫酸根等物质，过氧化氢与臭氧作为清洁药剂，两者联合使用处理工业废水的相关研究较多[4] [5]，但用于环境复杂、介质不均一的土壤地下水环境的研究较少。本项目研究的污染物为 1-氯-4-(三氟甲基)-苯、2,5-二氯三氟甲苯、3,4-二氯三氟甲苯，属于农药生产过程中的中间体，相关污染物降解及工程修复案例鲜有文献报道，本文拟通过过氧化氢 - 臭氧复合高级氧化方法在 1-氯-4-(三氟甲基)-苯、2,5-二氯三氟甲苯、3,4-二氯三氟甲苯污染场地中的小试试验研究，为过氧化氢 - 臭氧复合高级氧化在工程修复中的应用及特殊污染物 1-氯-4-(三氟甲基)-苯、2,5-二氯三氟甲苯、3,4-二氯三氟甲苯的降解处理提供参考。

## 2. 项目背景

本项目为危废倾倒入造成的生态环境损害恢复项目，地理位置位于中国北部平原地区，历史上作为农用地使用，因周边群众向项目区域内倾倒入污染物生产过程中的蒸馏残渣、精馏残渣而造成环境破坏，经鉴定，倾倒入的残渣废物属于农药废物，HW04，危险特性为 T (毒性)。对倾倒入的危险废物进行清理后，由具有司法鉴定资质的单位开展环境损害鉴定评估工作，经鉴定评估，非法倾倒入行为对倾倒入区域的土壤、地下水、池塘底泥等造成了事实上的生态环境损害，需对倾倒入区域开展修复措施恢复至基线状态。

### 3. 地块概况

#### 3.1. 污染情况

经生态环境损害鉴定评估采样分析，地块内土壤、地下水中存在 1-氯-4-(三氟甲基)-苯、2,5-二氯三氟甲苯、3,4-二氯三氟甲苯三种污染物超标。土壤及地下水污染情况如下：

土壤中存在超标的点位为 S1、S2、S5、S6、S9、T3、T4、BS01、BS02、BS05、BS06、BS08，使用 C-tech 模拟软件进行土壤修复工程量的计算，确定土壤修复面积 1658 m<sup>2</sup>。土壤修复范围见图 1。

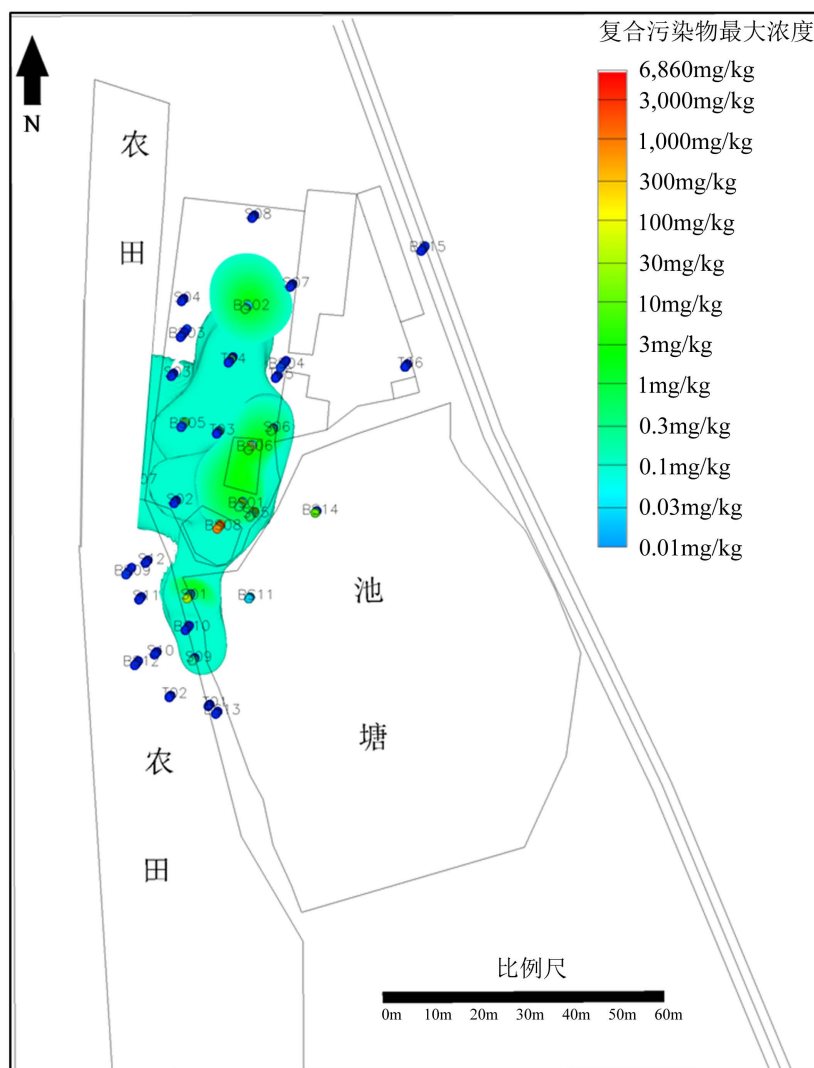


Figure1. The area of soil remediation  
图 1. 土壤修复范围

地下水中存在超标的点位为 MW01 至 MW08、GW11、GW14、GW15、GW20、GWSA02、GW01-9、GW02-9、GW03-9、GW06-9、GW07-9、BW01、BW02、BW03、BW04、BW05、BW10、BW11、BW12。根据各采样点位污染物超标情况，以周边地下水清洁点位为修复边界，划定修复范围和工程量，修复工程量 = 污染面积 × 厚度 × 孔隙度，孔隙度按均值 41% 记取，确定地下水需修复面积为 4711 m<sup>2</sup>。地下水修复范围见图 2。

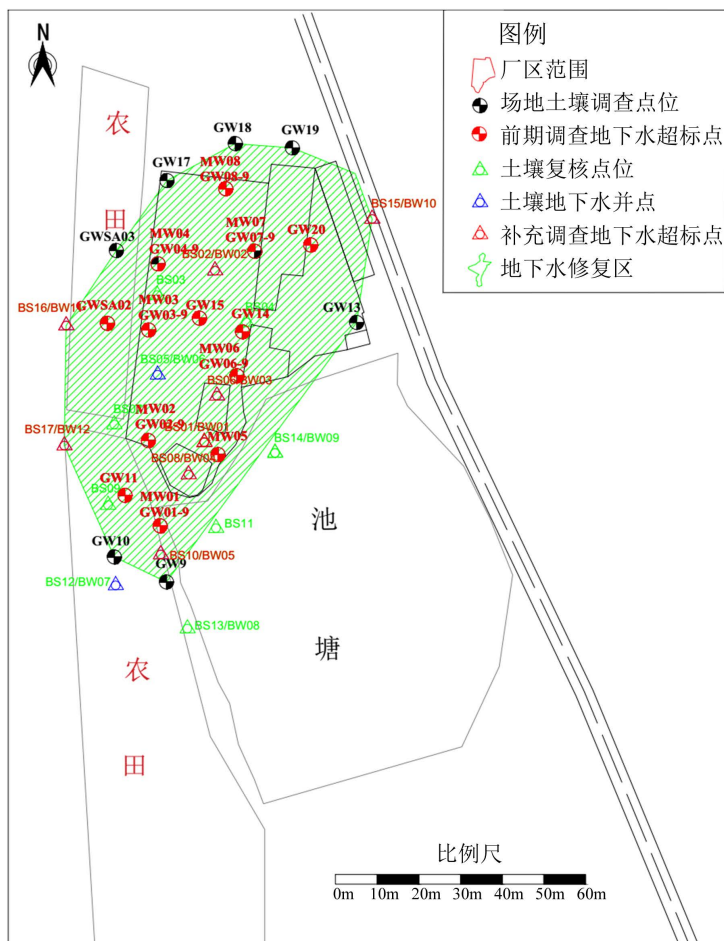


Figure 2. The area of groundwater remediation  
图 2. 地下水修复范围

根据项目污染物种类及特征，采用原位高级氧化技术进行污染修复治理工作。

### 3.2. 水文地质条件

按地层成因类型和沉积年代，地块勘探深度(18.0 m)范围内的土层划分为人工堆积层和第四纪松散沉积层，并按土层岩性及其物理性质，进一步划分为 5 个大层，各土层岩性及分布特征概述如下：

#### (1) 人工堆积层

分布于场地表层，为以粉质粘土为主的①层素填土。

① 素填土：棕黄色，松散 - 稍密，稍湿，以粉质粘土为主。场地内广泛分布，该大层层厚 0.4 m~0.7 m。

#### (2) 第四纪松散沉积层

② 粉质粘土：棕黄色，可塑 - 硬塑，湿。场地内连续分布，该层层厚一般在 2.3 m~3.5 m，层底埋深在 3.0 m~4.0 m。

③ 粉质粘土：棕黄色，软塑，湿 - 饱和。场地内连续分布，该层层厚一般在 2.0 m~2.5 m，层底埋深在 6.0 m~6.5 m，局部区域下伏软塑状粉质粘土呈青灰色。

④ 粉土：棕黄夹青灰色，中度密实，饱和，含云母、氧化铁，场地广泛分布，该层层厚在 1.0 m~8.5 m，层底面埋深为 7.5 m~14.5 m。

⑤ 粉质粘土：棕黄色，湿，硬塑，场地连续分布，勘察范围内未揭穿。

地块地面以下最大勘探深度(18.0 m)范围内揭露到一层地下水。地下水类型为承压水,主要赋存于以粉质粘土③层和粉土④层,在场地连续分布,粉质粘土②层和粉质粘土⑤层分别为该层地下水的上隔水顶板和下隔水底板。该层地下水的天然动态类型为入径流型,主要为侧向径流补给和侧向径流排泄方式。

#### 4. 现场实验方法

##### (1) 平面布置

现场小试阶段主要围绕中度污染点位 BS05 开展,分别在 BS05 周边以正三角形的方式布设注射井 IW01、IW02 和 IW03,三口井距 BS05 的距离为 4 米,在土壤点位 BS05 处建造地下水监测井 CW01,深度 6 m,用于监测地下水中污染物的变化。

##### (2) 监测井及注射井垂向布设

因 BS05 孔污染主要集中在地块粉土层,本次技术测试选择粉土层作为目标层位进行测试,监测井深度 6 m,注药井深度 7.5 m,监测井筛管和注药井注射段均位于粉土层。

##### (3) 药剂种类及注射方式

本次现场小试试验采用的高级氧化药剂为臭氧-过氧化氢。现场配套设备具备臭氧制造与注射功能,通过臭氧发生器生成臭氧后注入地下水中;过氧化氢为购买的工业过氧化氢,纯度 25%。

药剂注射采用自有修复设备,该设备包含臭氧发生系统、注药系统、PLC 控制系统,每台设备配备 10 套注射井连接口,可同时实现 10 孔注射井臭氧和过氧化氢的注射。本次现场试验相关参数如下:臭氧发生器生产能力设定为 80%,臭氧注射压力 220 kPa,臭氧注射流量 10l pm 注射井气体背压 145 kPa~180 kPa,注射井双氧水背压 10 psi~15 psi,双氧水注射量 2.5 L/h。

##### (4) 注射井结构

注射井结构采用双管注射,注射井结构为不锈钢材质,根据注射井深度,使用 1.5 m 不锈钢管连接而成。因臭氧为气态,过氧化氢为液态,考虑两种药剂进入地下水后移动情况,臭氧曝气头埋深应大于过氧化氢注射头埋深 0.6 m,曝气头均为多孔柱状结构。具体结构见图 3。

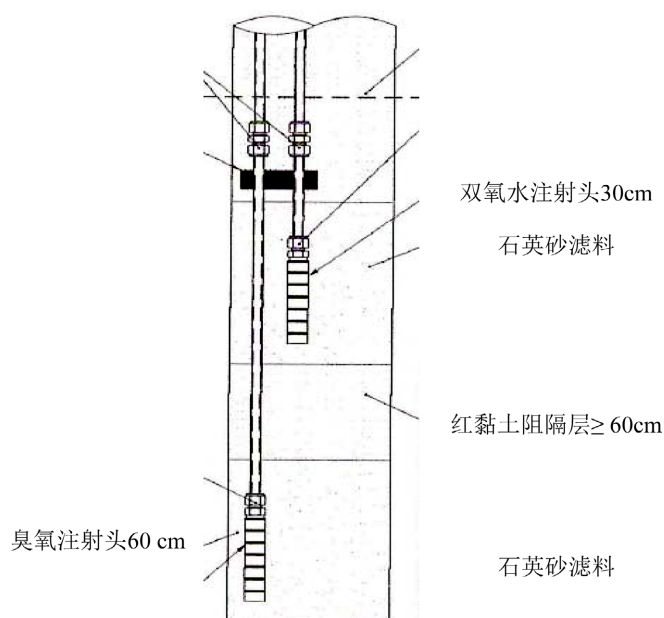


Figure 3. Structural drawing of injection well  
图 3. 注射井结构图

### (5) 样品采集与分析

监测井建成后采集地下水样品,监测地下水初始浓度,于高级氧化药剂(臭氧-过氧化氢)注射后 5 d、10 d、15 d 分别采集监测井水样。

高级氧化药剂注射 15 d 后关闭设备,停止注药 7 d 并采集地下水样品,用于观察停止注药后地下水浓度是否回升;待采样完成后继续启动设备注药 7 d 并采集样品。

以上样品采集后,注入棕色试剂瓶中保存,送往实验室进行定量检测。

## 5. 监测结果

在开展注药实验后,对监测井按采样计划进行地下水样品采集,采集后的样品检测数据见表 1。

通过与监测井原始浓度进行比对,在连续注射药剂 5 d 后地下水中污染物浓度显著降低,继续注药至 15 d 时,地下水中污染物浓度呈持续降低趋势,其中 1-氯-4-(三氟甲基)-苯降解率达到 90.8%、2,5-二氯三氟甲苯降解率达到 96.4%、3,4-二氯三氟甲苯降解率达到 90.6%。

在停止注射药剂 7 d 后,地下水中污染物浓度出现不同程度回升,1-氯-4-(三氟甲基)-苯和 3,4-二氯三氟甲苯回升后的浓度高于监测井初始浓度,推断造成浓度回升的原因是污染物在土壤和地下水中不断迁移转化,初始状态下土壤和地下水中污染物浓度达到平衡,当地下水中污染物被氧化,浓度逐渐降低时,污染物从土壤中逐步释放进入地下水,以达到新的平衡。

对污染物浓度回升后的地下水进行连续注射药剂 7 d,污染物浓度数据见表 1 中 CW01-f 批次,该数据显示地下水中污染物浓度在臭氧-过氧化氢高级氧化剂作用下发生降解。

**Table 1.** Monitoring data sheet of pollutants in underground water

**表 1.** 地下水污染物监测数据表

| 样品编号              | 1-氯-4-(三氟甲基)-苯 | 2,5-二氯三氟甲苯 | 3,4-二氯三氟甲苯 |
|-------------------|----------------|------------|------------|
| CW01-a (原始)       | 22.4           | 36.6       | 35.3       |
| CW01-b (注射 5 d)   | 4.05           | 4.48       | 11.8       |
| CW01-c (注射 10 d)  | 1.5            | 0.89       | 2.04       |
| CW01-d (注射 15 d)  | 2.06           | 1.3        | 3.31       |
| CW01-e (停止注射 7 d) | 59.3           | 1.6        | 89.9       |
| CW01-f (注射 7 d)   | 15.8           | 0.4        | 21.6       |

## 6. 结论

(1) 1-氯-4-(三氟甲基)-苯、2,5-二氯三氟甲苯、3,4-二氯三氟甲苯降解研究较少,通过本次连续注药实验,确定农药生产过程中产生的以上三种特殊污染物可被臭氧-过氧化氢高级氧化体系降解处理。

(2) 对地下水连续注射药剂 5 d 后,地下水中三种污染物浓度降解率均超过 90%。

(3) 根据停止注射药剂后地下水监测结果,地下水中污染物浓度在经过注射药剂高级氧化处理后快速下降,但受环境影响,地下水中污染物浓度出现反弹现象。在修复工程中应持续注射药剂,保证药剂对地下水中污染物的不断氧化。

## 参考文献

- [1] 纪录, 张晖. 原位化学氧化法在土壤和地下水修复中的研究进展[J]. 环境工程学报, 2003, 4(6): 37-42.
- [2] 林雅洁, 胡婧琳. 有机污染场地化学氧化处置方法综述[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 1003-1007.

- 
- [3] 姜林, 樊艳玲, 张丹, 等. 确定空气注射技术影响半径的现场试验: 以北京某焦化厂为例[J]. 中国环境科学, 2012, 32(7): 1216-1222.
- [4] 李绍峰, 石冶, 张荣全. 臭氧过氧化氢降解西马津试验研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1914-1918.
- [5] 王希诚, 高乃云. 臭氧过氧化氢( $O_3/H_2O_2$ )降解 2,4,6-三氯酚的多因素影响[J]. 净水技术, 2022, 41(5): 30-35.