

Effects of Persulfate on Benzene Series in Chemically Contaminated Sites

Gang Li^{1,2,3,4,5}, Nan Lu^{1,2,3,4,5}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co. Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Key Laboratory of Land Consolidation, Xi'an Shaanxi

³Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co. Ltd., Xi'an Shaanxi

⁴Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, The Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁵Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

Email: 454923994@qq.com

Received: May 28th, 2020; accepted: Jun. 16th, 2020; published: Jun. 23rd, 2020

Abstract

Benzene-based pollutants are a representative substance with four categories of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene. They are persistent or difficult to degrade, and they are all volatile and semi-functional organic pollutants. Utilizing the characteristics of good persulfate stability, high oxidation performance, mild conditions for degrading organic pollutants, and simple operation, the focus is on the remediation performance and influencing factors of catalyst-activated persulfate on benzene pollutants in the soil. Repairing the problem of difficult recovery of materials, carrying out experimental research on biomass material-supported catalysts, and forming a technical route of combined adsorption-chemical oxidation to repair benzene pollutants can provide new research ideas for the remediation of organically contaminated soil on the site, and ultimately achieve organic pollution. The large-scale, high-efficiency and low-cost restoration of natural soils can provide reference for similar research.

Keywords

Persulfate, Benzene Series, Repair, Chemical Site

过硫酸盐对化工污染场地苯系物修复效果研究

李刚^{1,2,3,4,5}, 卢楠^{1,2,3,4,5}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地整治重点实验室, 陕西 西安

³陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

⁴自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁵陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

Email: 454923994@qq.com

收稿日期: 2020年5月28日; 录用日期: 2020年6月16日; 发布日期: 2020年6月23日

摘要

苯系污染物是一种以苯、甲苯、乙苯、二甲苯四类为代表性物质, 具有持久性或难降解性质, 都属于挥发性和半挥发性有机污染物。利用过硫酸盐稳定性好、氧化性能高、降解有机污染物条件温和、操作简单等特性, 重点研究催化剂活化过硫酸盐对土壤中苯系污染物的修复性能和影响因素, 针对土壤有机污染物修复材料难以回收的问题, 开展生物质材料负载催化剂的试验研究, 形成吸附-化学氧化联合修复苯系污染物的技术路线, 可以为场地有机污染土壤的修复提供新的研究思路, 最终实现有机污染物土壤的规模化、高效性、低成本化修复, 并为同类研究提供参考。

关键词

过硫酸盐, 苯系物, 修复, 化工场地

Copyright © 2020 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

土壤是人类和陆地上一切生物赖以生存的最为重要的基础物质和支撑, 也是自然环境非常重要的组成部分, 紧密联系着有机界和无机界, 此外土-水-气-生等环境要素之间也有着非常密切的关联[1], 土壤不仅在农业生产中占据基础位置, 也是污染物进行净化的重要场所。但是土壤的净化污染物功能具有一定的局限性, 其对污染物的容纳度具有一定的限定, 所以一旦污染物进入土壤, 就很难降解, 而且会随着时间的推移而不断累积, 最终影响人类的健康。

我国地质条件复杂, 地形多变, 耕地面积仅为全世界耕地面积的 7%, 远低于世界平均水平, 但人口总数是世界总人口的 25%, 不但要保障土壤生态环境质量的健康, 还要使得土壤资源具有可持续利用性。伴随着我国经济社会的迅猛发展和人民生活水平的日益提高, 工业生产和居民生活所造成的城市棕地日益增多, 土壤环境污染日趋严重, 并且开始对人类自身造成一定的影响。此外, 在工业生产过程中, 会产生大量的废弃物、污泥、垃圾、污水等有毒有害物质, 也会带来严重土壤污染。与此同时, 土壤污染之后, 随着径流和蒸腾散发等过程, 也会直接造成大气环境污染、水体环境污染[2] [3], 最终导致城市用地、农业用地和工业用地等受到有机污染物的污染[4] [5], 造成了巨大经济损失的同时, 还严重威胁生态环境安全和人民群众的身体健康, 因此土壤有机污染已经成为我们在经济社会健康发展过程中急需解决的严重问题之一。

2. 研究区概况

渭东新城项目位于渭南市东部, 属于 2018 年陕西省重点建设项目之一和渭南市“十三五”重点项目

[6]。项目区介于渭南市临渭区南部黄土塬区与渭河平原区之间, 研究区南北宽 2 km、东西长约 20 km, 总占地面积约为 40 km²。其主要建设内容包括“一城、五镇、一路、一水系”, 建成后将使龙湖、石堤河、赤水河、遇仙河、沈河和渭河贯通, 并贯穿整个渭东新城, 使其成为生态宜居的关中水乡。项目区主要定位为住宅用地、绿化用地和农业用地。其中的“一城”即渭东新城社区建设用地需满足住宅建设用地等土地环境质量控制标准(DB11-2011)和景观绿化用地质量要求(社区内规划有绿地景观和人工湖泊)。然而项目区整治前主要为工业用地, 有煤场、水泥厂、商砼厂、油罐制造厂、化工厂、殡仪馆、医用垃圾焚烧厂等 20 余家不同程度、不同类型的污染企业。其中“交大瑞森化工厂”早已于上世纪 80 年代就开始投产, 至今已有 40 年左右的生产历史, 厂区内化学品的气味浓烈、在企业周边土层已形成以有机污染为主的黑泥土壤污染带, 根据前期调查结果显示, 苯系物(BTEX)污染相对较严重, 1~1.5 m 深度处土壤苯含量的 542 mg/kg, 是第一类用地污染物筛选值的 542 倍, 是管制值的 54.2 倍, 深度 0.5~1 m 土壤乙苯含量约为 35 mg/kg, 远大于其筛选值(7.2 mg/kg), 超标 4.83 倍, 其次乙苯、邻二甲苯与间/对二甲苯含量也较高。此外, 在土体 1.5~2.5 m 深度范围内三氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、氯仿和萘检出, 且均超其相应地管制值, 最大超标倍数分别为 12、9.3、1.7 和 3.2。这些受污染的土地无论是用作建筑或是绿化及农业用地, 都将对居民区的空气环境、食品安全和饮水安全产生深远的影响。

3. 苯系物修复研究进展及其存在的问题

苯系物是一类非常重要的工业生产原料和溶剂, 在工业领域多行业都具有非常重要的地位, 苯系污染物主要包括以苯、甲苯、乙苯、二甲苯等物质为主, 并混合有多环芳烃(PAHs)、多氯联萘(PCNs)和多氯联苯(PCBs)等物质, 是一种组分较为复杂复合物[7]。苯系污染物的主要特性是持久性、难降解性, 是一种挥发-半挥发有机污染物[8] [9]。在常温下, 苯系物呈现为无色透明的液体, 并且较容易溶解于有机溶剂之中。苯系污染物的水溶性较差, 而其辛醇-水分配系数高, 所以易于吸附在土壤颗粒上[10], 所以苯系污染物非常容易从水体中迁移到土壤中, 使得土壤成为苯系污染物的重要载体[11]。

土壤中苯系物主要来源于废弃物处理以及化工厂泄露, 主要通过径流、挥发、淋溶以及浓度梯度差带来的扩散作用等迁入土壤、大气和水体, 不仅对生态系统造成威胁, 对人类的生命健康也会造成极大伤害。苯系污染物具有强烈的毒性, 可以严重危害人体的器官脏器, 包括肾脏、肝脏、生殖系统以及神经系统, 并表现出强烈的致癌性、致突变性以及致畸性[12], 长期接触苯系污染物会对人体的神经系统、肾脏和皮肤造成不可逆的损害, 也会对眼睛、粘膜和皮肤造成刺激, 甚至出现头晕、恶心、胸闷等症状。此外, 苯系物对微生物也具有一定的毒害作用, 主要体现在对微生物的生长具有较强的抑制作用。

苯系污染物进入土壤后, 由多种机制共同控制着其在土壤中的迁移和转化进度和过程, 主要包括苯系物的挥发、吸附-解吸、淋溶和降解过程等, 在进入土体之后, 苯系物主要通过破坏土壤的正常功能, 使得土壤中的微生物、理化性质发生变化, 并通过植物吸收和食物链的积累, 最终危害人类健康。

由于土壤中苯系污染物累积量逐步增加, 加之这些污染物自身难降解和毒性大的特点, 对我们而言, 修复苯系污染土壤已经是目前污染土壤修复技术领域中的主要研究热点和难点[8]。用于包括苯系污染物在内的有机污染物的修复方法主要集中在以下四大类, 主要有物理修复、化学修复、植物修复和微生物修复等四大类方法[8] [13]。其中苯系物的物理修复法主要是应用热脱附、溶剂洗脱、气象抽提等物理过程[14]-[19], 将苯系物等有机污染物从土壤中去除, 最终达到修复污染土壤的目的。苯系物的化学修复和物理修复不太相同, 其主要原理是利用化学试剂的氧化催化等作用分解土壤中的有机污染物, 最终将其转化为无毒的或低毒性的物质而去除[8] [20] [21]。

植物修复苯系污染物主要是利用植物生长过程中的一些特性来处理污染物, 主要有吸收、转化和转移等方式。首先, 植物可以直接吸收并在植物自身组织内积累非植物毒性的代谢物; 其次, 植物可以在

土壤中释放一些酶物质, 加快和促进了土壤污染物的生物化学反应; 最后, 还可以利用植物根际-微生物的联合代谢作用来消纳苯系污染物[23] [24]。微生物修复技术所利用的微生物有土著微生物、外来微生物和基因工程菌等三类[22], 土壤中包含了自然界中几乎所有的微生物种类, 这些微生物是降解污染土壤中苯系物的主体, 土壤中的微生物在土壤污染胁迫下, 发生突变并生成诱导酶, 在这种新的微生物酶作用下产生了与环境相适应的代谢功能, 最终具备了对有机污染物的降解功能。

伴随着人类科学技术的进步, 人类对土壤有机污染物的认识不断深入, 对生态环境安全和人体健康安全的要求日益提高, 使得我们对城市生产建设中土壤有机污染物的修复治理的要求更高[25]。尽管传统的物理修复方法简易便形, 修复效果较好, 但是其工程量巨大、修复成本高, 而且对于修复的目标土质有较高的要求; 而化学修复方法尽管可以有效降低土壤中苯系污染物含量或毒性, 但是常常会带来毒性更大的附带产物。应用化学修复法修复苯系物主要集中在水体中苯系污染物修复, 其修复材料和试剂可以回收, 但是对于土壤中苯系污染物的修复研究主要局限在实验室内, 难以开展规模化实践和应用, 开展修复治理后遗存在土壤中的修复剂和材料也难以回收, 会造成二次污染; 微生物法修复土壤中的有机污染物试验研究表明其具有较高的修复效率, 效果极佳, 但这种方法对于修复环境条件要求较为严格, 导致规模化应用难度较大; 研究表明, 通过植物修复苯系污染物较为成功的植物种主要包括紫花苜蓿、杨树和柳树等, 但是该种方法的缺点是需要较长的修复周期。因此寻求一种修复效率高、成本低、周期短且环境友好的修复方法极为迫切。

经过铁、锰、铜等金属活化后的过硫酸盐, 可生成具有活性基团的硫酸盐自由基和羟基自由基, 利用这些活性基团的强氧化性, 可以氧化去除包括自由态和结合态在内的大部分有机污染物。过硫酸盐在国内外被广泛应用于水体中抗生素、阿特拉津、染料等污染物, 在土壤修复中的应用较少。在具体操作过程中, 会产生以下两个问题: 第一, 由于金属离子对过硫酸盐的活化需要在酸性环境下进行, 在反应过程中所产生的 H^+ 会导致土壤严重酸化, 造成土体二次污染; 第二, 过硫酸盐在金属离子催化下很容易造成氧化条件的环境, 导致土壤中有害重金属的易于析出, 因此开展过硫酸盐对苯系物修复研究的关键在于研究氧化剂与催化剂条件控制。

4. 过硫酸盐修复苯系物机理

过硫酸盐活化氧化技术是一种新型的氧化技术, 是被广泛采用的一种技术, 其中过硫酸盐中过硫酸根离子($S_2O_8^{2-}$)自身具有较强的氧化性(氧化还原电位 $E^0 = 2.1 V$), 在经过活化以后, 过硫酸盐可以产生硫酸盐自由基($SO_4^{\cdot-}$, $E^0 = 2.6 V$), 具有更强的氧化性, 对许多难降解的有机污染物都可以表现出非常优异的修复效果。电化学活化过硫酸盐技术由于能重复利用过渡金属而相对环保、并且具有一定的可持续性。目前, 过渡金属活化过硫酸盐在有机废水修复中已经广泛应用[26] [27] [28] [29] [30], 对污泥中有机污染物的修复也有研究[31], 但是在土壤有机污染物修复中的研究和应用较为少见。

过硫酸盐分子结构中均具有-O-O-键, 在光、热、过渡金属离子及零价铁等活化作用下-O-O-键会发生断裂, 产生氧化性极强的 $SO_4^{\cdot-}$ 。 $SO_4^{\cdot-}$ 标准氧化还原电位 $E^0 = +2.5 \sim +3.1 V$, 接近于甚至可以超过 $\cdot OH$ ($E^0 = +1.8 \sim 2.7 V$), 且在一定条件下, $SO_4^{\cdot-}$ 可以转化为 $\cdot OH$, 因此可以氧化包括苯系污染物在内的大部分有机污染物, 其基本原理如下[32]:



此外, 利用生物炭多孔性和表面积大等特性, 使得过硫酸盐附着在改性生物质材料表面, 利用生

物炭对苯系污染物的修复作用, 可将污染物吸附集中于生物炭表面, 提高过硫酸盐氧化速率。在工程应用中, 将改性后的生物炭材料布设于污染土壤后, 可通过水浮法等方法进行回收处理, 避免产生二次污染。

5. 过硫酸盐修复苯系物研究思路

初始阶段: 究选用过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、过硫氢钾(KHS_2O_8)以及过硫酸钙(CaS_2O_8)作为氧化剂, Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、 Cu^{2+} (CuO)、 Mn^{2+} (Mn_2O_3)作为催化剂, 分别添加配比为 5:1、10:1、15:1, 每组试验三个重复。试验中精确称量 5.00 g 苯污染土壤置于 250 mL 三角瓶中, 加入去离子水制成泥浆(水土质量比为 1:5)。加入催化剂后在磁力搅拌作用下达到反应温度, 快速加入氧化剂, 并开始计时, 反应时间为 5、15、30、60、120、240 min。反应结束后将反应瓶放入冰水以终止反应, 样品经真空过滤使土壤和反应液分离, 分别测定土壤和反应液中残留苯系污染物含量。

第二阶段: 通过第一阶段试验, 获得最佳氧化剂-催化剂种类和配比(X-Y), 分别设置温度梯度 30℃、40℃、50℃; pH 梯度 5、9、11; 初始污染物浓度 BTEX1、BTEX3、BTEX3 (表 3), 对不同处理进行正交设计, 每组试验三次重复。试验中精确称量 5.00 g 苯污染土壤置于 250 mL 三角瓶中, 加入去离子水制成泥浆(水土质量比为 1:5)。加入催化剂后再磁力搅拌作用下达到反应温度, 快速加入氧化剂, 并开始计时, 反应时间为 5、15、30、60、120、240 min。反应结束后将反应瓶放入冰水以终止反应, 样品经真空过滤使土壤和反应液分离, 分别测定土壤和反应液中残留苯系污染物含量。

根据两个不同阶段的研究结果, 可以确定最佳催化剂-氧化剂种类和配比以及最佳反应条件, 选用玉米芯、谷壳、秸秆等常见的农业生产废弃物制成生物炭, 并负载过渡金属催化剂, 主要流程方法为: 水洗生物炭去除杂质→在一定 pH 条件下生物炭与含过渡金属离子溶液混合搅拌→水浴加热去除水分→水洗→干燥, 最终获得负载过渡金属离子的生物炭。

应用化学法修复苯系物修复效率高、时间段、成本低, 并且对污染物类型和浓度不敏感, 应用不同氧化剂修复苯系物的效果并不一致。目前常用的氧化剂主要为高锰酸盐、过氧化氢、芬顿试剂、类芬顿试剂及活化过硫酸盐等, 应用不同的氧化剂修复同一场地污染土壤的效率也不尽一致, 一些研究表明高锰酸钾和过硫酸盐类氧化剂对化工厂苯系物修复效果好、能力强, 且在其氧化过程中转移到周围环境中的二次污染物较少, 是较为友好的修复剂, 而过氧化氢、芬顿试剂、类芬顿试剂等在处理过程中均有一定的污染物挥发至周围环境中, 造成二次污染[33]。

6. 结论

利用过硫酸盐稳定性好、氧化性能高、降解有机污染物条件温和、操作简单等特性, 重点研究催化剂活化过硫酸盐对土壤中苯系污染物的修复性能和影响因素; 针对土壤有机污染物修复材料难以回收的问题, 利用生物炭多孔性和表面积大等特性, 使得过硫酸盐附着在改性生物炭材料表面, 利用生物炭对苯系污染物的修复作用, 可将污染物吸附集中于生物炭表面, 提高过硫酸盐氧化速率。在工程应用中, 将改性后的生物炭材料布设于污染土壤后, 可通过水浮法等方法进行回收处理, 避免产生二次污染。最终形成吸附-化学氧化联合修复苯系污染物的技术路线, 可以为场地有机污染土壤的修复提供新的研究思路, 最终实现有机污染物土壤的规模化、高效性、低成本化修复, 并为同类研究提供参考。

基金项目

陕西省土地工程建设集团内部科研项目(DJNY2019-16)、陕西省土地整治重点实验室开放基金(2019-JC05)。

参考文献

- [1] 张甘霖, 吴华勇. 从问题到解决方案:土壤与可持续发展目标的实现[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 124-134.
- [2] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(2): 145-152.
- [3] 方亚蓉, 郭彦炳. 铜基非贵金属异相催化剂在环境修复中的应用(英文)[J]. 催化学报, 2018(4): 566-582.
- [4] 张凯, 孙红文. (可降解)微塑料颗粒吸附有机污染物及对其生物有效性的影响[J]. 环境化学, 2018(3): 375-382.
- [5] 梁照凤, 陈文波, 郑蕉. 南昌市中心城区土地集约利用水平对主要大气污染物的影响[J]. 应用生态学报, 2018, 29(5): 1705-1714.
- [6] 贾璐维, 张雷, 李文龙. “海绵城市”目标下的公园绿地设计研究——以渭东新城建设项目为例[J]. 西部大开发(土地开发工程研究), 2016(6): 37-42.
- [7] 倪宇洋, 李荣河. 苯系物降解菌的筛选及改进补料策略的 PHA 生产[J]. 环境科学与技术, 2018(5): 11-16.
- [8] 李梅, 万红友. 多环芳烃污染土壤的微生物修复[J]. 环保科技, 2008, 14(4): 35-37.
- [9] Tang, H.X. (2003) Environmental Nano-Pollutants (ENP) and Their Micro-Interfacial Processes on the Aquatic Particles. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2, 4-13.
- [10] 王腾, 孟昭福, 谢婷, 等. BS-12+DAS 复配修饰膨润土对苯酚、菲的不同吸附模式和机理[J]. 土壤学报, 2018(3): 683-694.
- [11] 施维林, 马锡英, 陈洁, 等. 某场地土壤苯系物空间分布特征和健康风险评价[J]. 资源节约与环保, 2018(3): 54-58.
- [12] 江桂斌. 新型持久性有机污染物的环境健康效应[C]//中华预防医学会年会. 2006: 64-65.
- [13] 庄绪亮. 土壤复合污染的联合修复技术研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(11): 4871-4876.
- [14] 程国玲. 矿物油污染土壤的菌根生物修复研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2004.
- [15] 郭江峰, 孙锦荷. 污染土壤生物治理的研究方法[J]. 环境工程学报, 1995(5): 62-68.
- [16] 李永涛, 吴启堂. 土壤污染治理方法研究[J]. 农业环境科学学报, 1997(3): 118-122.
- [17] 李章良, 孙珮石. 有机物及重金属污染土壤的生物修复[J]. 广州环境科学, 2003(2): 3-6.
- [18] 顾传辉, 陈桂珠. 石油污染土壤生物修复[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(2): 42-45.
- [19] Dibble, J.T. and Bartha, R. (1979) Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 37, 729-739. <https://doi.org/10.1128/AEM.37.4.729-739.1979>
- [20] 高彦征. 土壤多环芳烃污染植物修复及强化的新技术原理研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [21] 张克华. 化工磷石膏制备石膏胶凝材料研究及应用[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [22] 姚德明, 许华夏, 张海荣, 等. 石油污染土壤生物修复过程中微生物生态研究[J]. 生态学杂志, 2002, 21(1): 26-28.
- [23] 张海荣, 李培军, 孙铁珩, 等. 四种石油污染土壤生物修复技术研究[J]. 农业环境科学学报, 2001, 2(2): 78-80.
- [24] 刘世亮, 骆永明, 曹志洪, 等. 多环芳烃污染土壤的微生物与植物联合修复研究进展[J]. 土壤, 2002, 34(5): 257-265.
- [25] 胡岚. 苯系物污染土壤修复初步研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [26] 李社锋, 王文坦, 邵雁, 等. 活化过硫酸盐高级氧化技术的研究进展及工程应用[J]. 环境工程, 2016, 34(9): 171-174.
- [27] 马京帅, 吕文英, 刘国光, 等. 热活化过硫酸盐降解水中的普萘洛尔[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 221-228.
- [28] 刘占孟, 占鹏, 李静, 等. 零价铁活化过硫酸盐处理渗滤液生化尾水[J]. 中国给水排水, 2016(9): 112-115.
- [29] 段美娟, 马邕文, 万金泉, 等. 应用铁铜双金属有机骨架活化过硫酸盐催化剂去除水中有机污染物的研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(5): 1742-1750.
- [30] 唐婧, 范开敏. 改性粉末活性炭活化过硫酸盐降解罗丹明 B 废水[J]. 工业水处理, 2016, 36(3): 50-53.
- [31] 徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 等. 活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(11): 4202-4207.
- [32] 王萍. 过硫酸盐高级氧化技术活化方法研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [33] 赵丹, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地苯系物的修复效果[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 849-856.