

微波法不同影响因素对土壤中氯丹降解的影响

王世强, 赵浩, 朱骏, 赵贤广, 刘爱宝, 徐炎华^① (南京工业大学环境学院/江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏南京 210009)

摘要: 以农药生产企业搬迁遗留场地土壤为研究对象,研究了微波修复土壤技术的各影响因素对氯丹降解的影响。结果表明:在土壤含水率 20%、pH 值 8.5、活性炭投加量 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、微波功率 600 W 和辐照时间 20 min 条件下,微波法对氯丹去除率达到 89%;若土壤中氯丹去除温度保持在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,可使氯丹大幅度去除。各因素对微波法去除氯丹的影响由大到小依次为微波功率、辐照时间、活性炭投加量和含水率。修复过程中氯丹降解的中间产物有六氯、七氯和九氯等,推测其降解过程存在加氯和脱氯反应。

关键词: 氯丹; 微波; 修复; 土壤

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2013)04-0524-05

Effects of Factors on Degradation of Chlordane Contaminated Soil by Microwave. WANG Shi-qiang, ZHAO Hao, ZHU Jun, ZHAO Xian-guang, LIU Ai-bao, XU Yan-hua (Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation & Emission Reduction/ College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A batch experiment was carried out on remediation of chlordane contaminated soil by microwave, and factors affecting the remediation were studied. It was found that when the soil was 20% in moisture content, 8.5 in pH, $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ in activated carbon amended, and 20 min irradiation with 600 W microwave, the removal rate of the chlordane in the soil reached to 89%, and the effect could be significantly increased if the soil temperature be maintained above $300 \text{ }^\circ\text{C}$ during the process. The experiment proved that the factors affecting chlordane removal rate followed the order of microwave power > irradiation time > activated carbon amendment rate > moisture content. Analysis of the soil solution shows that the degradation had some intermediates, such as chlordanes, heptachlor and nonachlor, which suggests that there existed chlorination and dechlorination reactions in the process.

Key words: chlordane; microwave; remediation; soil

氯丹是曾经广泛使用的有机氯杀虫剂,自生产和使用以来,在土壤环境中存在大量残留,对土壤生态环境造成严重污染。郑丽萍等^[1]调查显示某污染场地中氯丹浓度高达 $471 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。残留在土壤中的氯丹通过挥发和扩散等迁移过程进入水体、大气和动植物体^[2-4],对人体健康安全构成了严重的潜在威胁^[5-6],氯丹已被列入联合国环境署禁止生产和使用的 12 种持久性有机污染物名录。

目前用于氯丹污染土壤的修复方法主要有焚烧法^[7]、淋洗法^[8]和生物法^[9]。但这些方法大都存在着一些缺点而影响其工程应用,比如焚烧法处理费用高,淋洗法涉及淋洗液回收后续处理复杂的问题,而生物法耗时长,限制条件多。随着环保标准的日益严厉,迫切需要一种高效经济、环境影响小的氯丹污染土壤修复技术。

采用微波修复污染土壤具有加热快、热损耗小和热效率高等优点^[10-12]。污染物通过挥发(蒸馏作用和热解吸)、热分解以及包裹固定作用^[13-14]得到

大幅度去除。该过程主要受微波功率、辐照时间和土壤含水率等的影响^[15]。由于微波加热受到材料介电常数和有效介电损耗因子的影响,土壤尤其是干燥土壤不容易吸收微波,因此需要加入吸波介质和催化剂,以提高土壤的吸波能力和去除效率^[16]。

微波技术修复持久性有机氯污染土壤目前还处于试验阶段,如含多氯联苯、苯并芘污染土壤的研究报道^[17-18]。关于微波技术修复氯丹污染土壤的报道尚鲜见。目前国内针对氯丹污染的研究主要集中在微波辅助消解和萃取等分析方法上。笔者针对国内对氯丹污染土壤修复技术的需求,就微波技术修复氯丹污染土壤问题展开试验研究,考察

收稿日期: 2013-03-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2009AA063103); 基础研究计划(自然科学基金)重点项目(BK2010084); 南京市农业化工重有机污染土壤工程中心资助项目; 江苏省工业节水减排重点实验室创新课题资助项目; 江苏省博士后基金(1102008C)

^① 通信作者 E-mail: yanhuaxu18@yahoo.cn

了各因素对氯丹去除率的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 供试土壤

供试土壤取自江苏省常州市某农药企业搬迁遗留场地。土壤经过风干、筛选和密封以备试验用。土壤有机质含量为 $62.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 值为 5.5, 氯丹总浓度为 $61.3 \sim 72.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.1.2 药品与仪器

氯丹标样 ($w > 99.5\%$), 氯丹 ($w = 99\%$), 石油醚 (沸程 $60 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$, 分析纯), 丙酮 (分析纯), 硅藻土 (化学纯), 氢氧化钠、浓硫酸、无水硫酸钠和粉末活性炭 (分析纯), 超纯水。

岛津 GC-2010 气相色谱仪, K 型热电偶, 电子俘获检测器 (ECD), Rtx-1701 毛细管柱。

1.2 方法

取 120 g 土样放入石英瓶中, 与投加的药剂混合均匀后, 放入微波反应器中, 经辐照一段时间后取样分析。分析方法参照 GB/T 14550—1993《土样质量六六六和滴滴涕的测定 气相色谱法》。氯丹去除率为挥发率和降解率之和。每个试验均设置 3 个重复, 取平均值。

GC/ECD 测定条件: 色谱柱, Rtx-1701; 进样口温度 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 检测器温度 $300 \text{ }^\circ\text{C}$; 柱温, 程序升温, 初始 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 保留 2 min , 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 然后以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升至 $265 \text{ }^\circ\text{C}$; 分流比 $1:35$; 载气: 高纯 N_2 ; 进样量: $1 \text{ } \mu\text{L}$ 。

1.3 标准曲线

采用氯丹标样配制 $1, 2, 4$ 和 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 分别用 GC/ECD 测定顺式氯丹和反式氯丹的峰面积。试验中氯丹浓度为顺式氯丹和反式氯丹浓度之和。

1.4 相关计算公式

温度是影响污染物去除的重要因素。非单一组成物质在微波场中的吸波升温过程可表示为

$$\frac{T - T_0}{t} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2}{\rho C} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |U/L|^2}{\rho C} = \frac{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' P R}{\rho C L^2} \quad (1)$$

式(1)中, T 为物质经微波加热后的温度, $^\circ\text{C}$; T_0 为物质初始温度, $^\circ\text{C}$; t 为微波辐照时间, min ; f 为微波频率, Hz ; ε_0 为真空介电常数, $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$; ε'' 为物质的有效介电损耗因子; U 为电压, V ; E 为电场强度, $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$; ρ 为物质的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; C 为物质的比

热, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; P 为功率, W ; R 为电阻, Ω ; L 为电场距离, m 。

土壤含水率计算公式为含水率 = (土壤湿质量 - 土壤干质量) / 土壤干质量 $\times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 功率对氯丹去除率的影响

在含水率 20% 、pH 值 5.5 (原土 pH) 和辐照时间 20 min 条件下微波功率对氯丹去除率及挥发率的影响见图 1。图 1 表明, 氯丹去除率随功率增加而提高, 功率为 600 W 时去除率和挥发率分别达 71.2% 和 11.2% ; 当功率大于 600 W 时, 提高功率对去除率的增加影响不明显, 但挥发率却随功率的提高而缓慢增加。

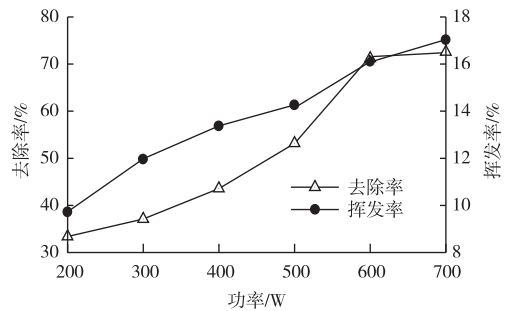


图 1 功率对含氯丹土壤修复效果的影响

Fig. 1 Effect of power of microwave irradiation on remediation of chlordane contaminated soil

由式(1)可知, 物质在微波场中上升的温度与功率呈线性关系, 因此提高功率可以提高土样体系获得的终温 (T), 同时在功率不变条件下延长也有利于土样体系的升温。土样温度的提高有利于氯丹的分解。当功率达 600 W 后, 氯丹去除率增加不明显, 这可能是因为受土样量和反应器大小的限制。因此在后续试验中以功率 600 W 为适宜条件。

2.2 时间对氯丹去除率的影响

在功率 600 W 、含水率 20% 、活性炭投加量分别为 50 和 $0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 条件下微波辐照时间对氯丹去除率及挥发率的影响见图 2, 土样升温过程见图 3。不添加活性炭条件下, 氯丹去除率随时间的延长而提高, 20 min 时达到 71.2% , 挥发率则提升缓慢; 添加活性炭后, 去除率在 $5 \sim 15 \text{ min}$ 内较前者明显提高, 20 min 时去除率达到 85.1% , 挥发率变化趋势与前者类似, 但明显降低。

由式(1)可知, 功率不变条件下延长辐照时间

有利于氯丹分解。未添加活性炭条件下,氯丹去除率在5~15 min内提升缓慢,这一阶段是土壤的预热过程。随辐照时间的延长,土壤温度逐渐升高,在低于氯丹沸点条件下,仍然有部分氯丹挥发和降解,这是由于在微波作用下水蒸气的蒸馏作用以及微波的热点效应所致;此后温度升高,含水率逐渐降低,挥发作用减弱,热分解作用加强,氯丹在土壤中开始大幅度分解。由图2~3可知,氯丹最低分解温度为200℃,分解过程中温度宜保持在300℃左右。添加活性炭后预热过程明显缩短,降解率提高3~27个百分点。这是由于活性炭作为吸波物质,具有较高的有效介电损耗因子(ϵ''),在相同时间条件下提高了土样升温速率和土样终温。20 min后去除过程趋于平衡,这是由于土样对氯丹还存在一定的吸附量。试验以辐照20 min为适宜条件。

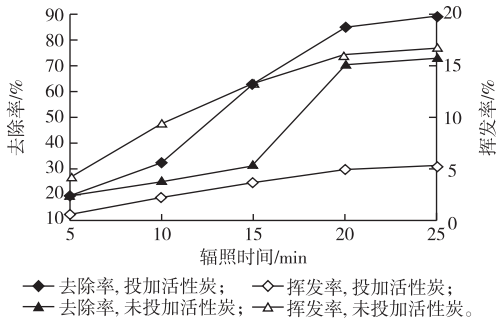


图2 时间对含氯丹土壤修复效果的影响

Fig. 2 Effect of duration of microwave irradiation on remediation of chlordane contaminated soil

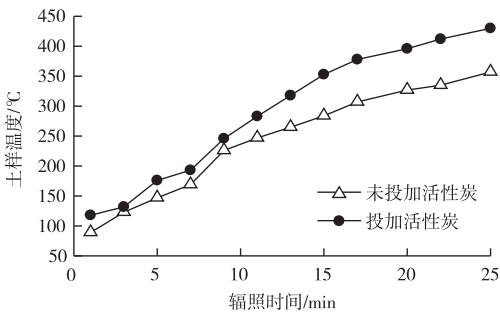


图3 功率为600 W时添加活性炭和未添加活性炭的土壤升温过程

Fig. 3 Temperature-rising process of the soil under 600 W microwave with or without activated carbon amended

2.3 含水率对氯丹去除率的影响

当土样中不添加水时,含水率为6%。在功率600 W、辐照时间20 min和不添加活性炭条件下含水率对氯丹去除率及挥发率的影响见图4。图4表

明,当含水率低于20%时,去除率随含水率的增加而迅速提高;当含水率高于20%时,去除率随含水率的增加而缓慢降低。挥发率则在设定含水率范围内随含水率的增加而缓慢上升。

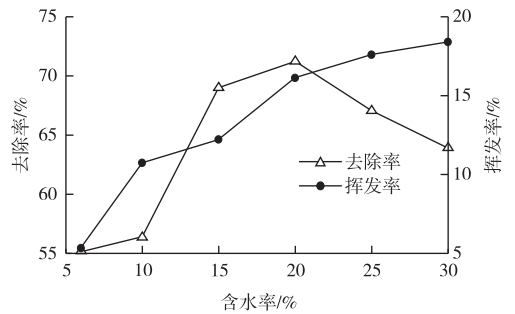


图4 含水率对含氯丹土壤修复效果的影响

Fig. 4 Effect of soil moisture content on remediation of chlordane contaminated soil

土壤水分含量及分布方式影响了土壤传热有效性和受热均匀程度。当含水率低于20%时,随着含水率的增加,水的蒸馏作用得到加强,加速了氯丹去除过程。这一过程温度不高于100℃。但当含水率高于20%时,土样黏稠不仅影响氯丹的迁移,且多余的水分吸热过多,阻止土样快速达到氯丹最低分解温度。试验以含水率20%为适宜条件。

2.4 活性炭添加量对氯丹去除率的影响

在功率600 W、辐照时间20 min、pH值5.5和含水率20%条件下活性炭投加量对氯丹去除率及挥发率的影响见图5。图5表明,氯丹去除率随活性炭投加量的增大而提高,当投加量为50 g·kg⁻¹时,去除率达到85%,当投加量大于50 g·kg⁻¹时,增加投加量对提高去除率的效果不明显。挥发率随活性炭投加量的增加而缓慢降低。

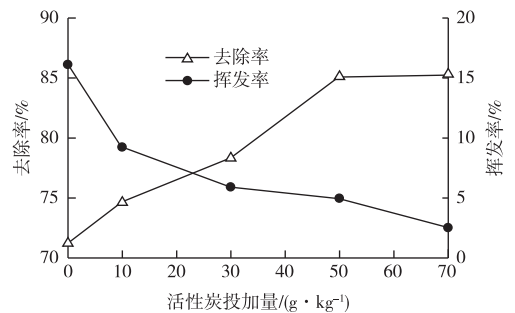


图5 活性炭添加量对含氯丹土壤修复效果的影响

Fig. 5 Effect of dosage of activated carbon on remediation of chlordane contaminated soil

由式(1)可知,土样在微波场中的升温速率与

土样的 ϵ'' 值呈线性正相关关系。活性炭是良好的吸波物质,可增加土样体系的 ϵ'' 值,提高土壤升温速率和终温,有利于氯丹降解。投加活性炭增强了微波的热分解作用,减弱了蒸馏作用,即在提高降解率的同时,又降低了挥发率,减少了二次污染。当土壤升温到 300 °C,投加活性炭(投加量 50 g · kg⁻¹)可节约 23% 的能量,且氯丹降解率提高约 25 个百分点(图 2)。试验以活性炭投加量 50 g · kg⁻¹ 为适宜条件,但活性炭投加量仍然较大,在实际应用中可以考虑适当减少活性炭投加量。

2.5 pH 值对氯丹去除率的影响

试验采用 NaOH 调节土样 pH。在功率 600 W、辐照时间 20 min、含水率 20%、活性炭投加量 50 g · kg⁻¹ 条件下土样 pH 值对氯丹去除率及挥发率的影响见图 6。图 6 表明,当 pH 值低于 6.5 时,去除率随 pH 值的提高而缓慢下降。当 pH 值大于 6.5 时,去除率随 pH 值的提高而迅速上升,且在 pH 值为 8.5 时达到 89%,当 pH 值大于 8.5 时,提高 pH 值对提升去除率的影响缓慢。

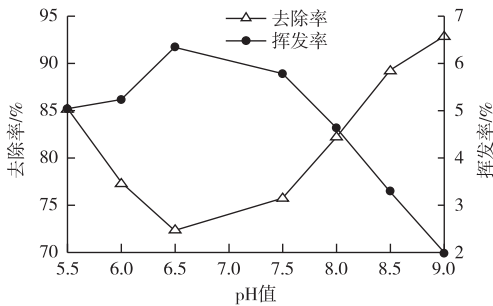


图 6 pH 值对含氯丹土壤修复效果的影响
Fig. 6 Effect of soil pH on remediation of chlordane contaminated soil

根据对土壤提取液组分的分析,经微波辐照后土壤中产生九氯、七氯和六氯等中间产物,可以推测土壤中氯丹的降解存在加氯和脱氯反应。当 pH 值低于 6.5 时,随着 pH 值的提高加氯反应逐渐变缓,土壤处于中性条件下不利于氯丹降解;当 pH 值高于 6.5 时,随 pH 值的提高脱氯反应逐渐加快,碱性条件有利于氯丹降解;当 pH 值高于 8.5 时,脱氯反应逐渐趋于平衡。

2.6 各因素对氯丹去除率影响的正交试验

取 120 g 土样,根据正交试验规律,选用 L₁₆(4⁵) 安排试验。各因素水平见表 1,试验结果和极差分析结果见表 2。如表 2 所示,去除率最高的为 15 号,即在功率 600 W、辐照时间 20 min、含水率

15% 和活性炭投加量 70 g · kg⁻¹ 条件下氯丹去除率为 83.8%。通过均值 k_{j1} 、 k_{j2} 、 k_{j3} 和 k_{j4} 的大小确定各因子的最佳水平:功率 600 W,辐照 25 min,含水率 20%,活性炭投加量 70 g · kg⁻¹。此与图 6 中 pH 值为 8.5 时的氯丹去除效果(89%)相差不大。因此,确定最适宜试验条件为功率 600 W,辐照时间 20 min,含水率 20%,活性炭投加量 50 g · kg⁻¹,pH 值 8.5。通过极差分析可以看出,功率是主要影响因素,其后依次为辐照时间、活性炭投加量和含水率。这也表明能量是去除土样中氯丹的关键因素,活性炭是良好的吸波物质,可使土样快速升温,节约能耗。

表 1 正交试验的各因素水平设置

Table 1 Designing of the orthogonal test

水平	功率/W	时间/min	含水率/%	活性炭添加量/(g · kg ⁻¹)
1	300	10	10	10
2	400	15	15	30
3	500	20	20	50
4	600	25	25	70

表 2 各因素对氯丹去除率影响的正交试验结果分析

Table 2 Analysis of the results of orthogonal test on factors affecting chlordane removal rate

编号	功率/W	时间/min	含水率/%	活性炭添加量/(g · kg ⁻¹)	去除率/%
1	300	10	10	10	15.2
2	300	15	15	30	25.8
3	300	20	20	50	38.7
4	300	25	25	70	47.6
5	400	10	15	50	28.7
6	400	15	10	70	52.2
7	400	20	25	10	46.5
8	400	25	20	30	64.6
9	500	10	20	70	54.5
10	500	15	25	50	53.4
11	500	20	10	30	48.2
12	500	25	15	10	43.5
13	600	10	25	30	68.2
14	600	15	20	10	71.3
15	600	20	15	70	83.8
16	600	25	10	50	82.3
k_{j1}	31.825	41.650	49.475	44.125	
k_{j2}	48.000	50.675	45.450	51.700	
k_{j3}	49.900	54.300	57.257	50.775	
k_{j4}	76.000	59.500	53.925	59.525	
极差	44.575	17.850	11.825	15.400	

k_{j1} 为因素 j 在水平 1 条件下 4 个试验去除率的平均值,%,其他类推。极差为 k_{j1} 、 k_{j2} 、 k_{j3} 和 k_{j4} 中最大值与最小值之差,百分点。

3 结论

微波法对氯丹的去除率随功率增加、时间延长

及活性炭投加量的增加而提高,并逐渐趋于平衡,随含水率的增加而呈先增加后减少趋势,随 pH 值的增加而呈先减少后增加趋势。在功率 600 W、辐照时间 20 min、含水率 20%、活性炭投加量 $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 pH 值 8.5 条件下,去除率达到 89%。碱性条件有利于氯丹的分解,投加活性炭可提高氯丹降解率,并减少二次污染。土样中氯丹分解的适宜温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。各因素对氯丹去除率的影响由大到小依次为功率、辐照时间、活性炭投加量和含水率。微波修复方式下氯丹降解过程的中间产物有六氯、七氯和九氯等,推测该降解过程存在加氯和脱氯反应。

参考文献:

- [1] 郑丽萍,冯艳红,赵欣,等.氯丹和灭蚊灵污染场地土壤对蚯蚓的毒性效应研究[J].农业环境科学学报,2010,29(10):1924-1929.
- [2] 唐小亮,吴以中,张瑜,等.氯丹和灭蚊灵在典型污染场地的空间分布研究[J].土壤通报,2012,43(4):942-948.
- [3] 刘焱明,张承中,李文慧,等.西安城区大气有机氯农药的污染特征及来源分析[J].环境科学研究,2010,23(3):266-271.
- [4] 丘耀文,郭玲利,张干.深圳湾典型有机氯农药的生物累积及其人体健康风险[J].生态毒理学报,2008,3(1):42-47.
- [5] 曾士典.氯丹致职业性中毒性肝病 1 例报道[J].职业与健康,2007,23(7):506-507.
- [6] 高强,马昆,鲁继章.救治氟乙酸钠、氯丹、氰化钾复合杀鼠药中毒 37 例[J].宁夏医学院学报,1999,21(6):441.
- [7] 董扣新,王淑君.溧阳投巨资消毒除害[N].常州日报,2011-05-10(A02).
- [8] 田齐东,王国庆,赵欣,等.3 种表面活性剂对有机氯农药污染场地土壤的增效洗脱修复效应[J].生态与农村环境学报,2012,28(2):196-202.
- [9] 肖鹏飞,程国玲,宋玉珍,等.白腐菌对氯丹的降解性能及降解途径研究[J].中国环境科学,2011,31(增刊1):39-45.
- [10] ABRAMOVITCH R A, HUANG B Z, ABRAMOVITCH D A. In Situ Decomposition of PCBs in Soil Using Microwave Energy[J]. Chemosphere, 1999, 38(10):2227-2236.
- [11] LIU Xi-tao, XIE Quan, BO Long-li, et al. Simultaneous Pentachlorophenol Decomposition and Granular Activated Carbon Regeneration Assisted by Microwave Irradiation [J]. Carbon, 2004, 42(2):415-422.
- [12] 金耀民,陈建孟.微波在环境污染治理工程中的应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(12):64-73.
- [13] ZDZLSLA W W, TOMAS Z Z. Microwave Enhanced Thermal Decontamination of Soil [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(17):2602-2607.
- [14] 谌伟艳,韩永忠,丁太文,等.微波热修复污染土壤技术研究进展[J].微波学报,2006,22(4):66-70.
- [15] 刘珑,刘振峰,孙帅.微波加热土壤特性及其影响因素实验研究[J].科学技术与工程,2009,9(23):6977-6980.
- [16] 齐红媛,王玉龙.微波修复石油污染土壤的研究现状与展望[J].广东化工,2012,39(17):62-63.
- [17] JONES D A, LELYVELD T P, MAVROFIDIS S D, et al. Microwave Heating Application in Environmental Engineering [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2002, 34(2):75-90.
- [18] ABRAMOVITCH R A, HUANG B Z, ABRAMOVITCH D A, et al. In Situ Decomposition of PAHs in Soil and Desorption of Organic Solvents Using Microwave Energy [J]. Chemosphere, 1999, 39(1):81-87.

作者简介:王世强(1987—),男,湖北崇阳人,硕士生,主要从事有机污染土壤修复方面的研究。E-mail:115242197@qq.com.