不同化学氧化剂对焦化污染场地苯系物的修复效果

赵丹[1,2], 阎秀兰[1], 廖晓勇[1*], 涂书新[2], 施启文[1]
(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 采用自制全封闭模拟装置比较研究了 Fenton 试剂、类 Fenton 试剂、高锰酸钾以及活化过硫酸钠 4 种常用的化学氧化剂对焦化工业污染场地中苯系物的去除效果. 结果表明, 去除土壤 BTEX 效果较好的是 Fenton 试剂和类 Fenton 试剂, 在最佳剂量条件下分别能使 BTEX 的浓度降低 83% 和 73%, 且反应过程中经挥发进入到回收液中的比例较小, 均低于 4%, 因此应用 Fenton 试剂和类 Fenton 试剂对 BTEX 的实际去除率分别能达到 80% 和 71%. 其中二甲苯的去除率最高, 在 65% 以上, 其次是苯和甲苯, 去除率最低的是乙苯. 高锰酸钾和活化过硫酸钠处理后的土壤中 BTEX 的浓度虽有所降低, 但高达 83% 和 77% 的 BTEX 都通过挥发进入到了回收液中, 表明它们的处理只是促进污染物的解吸和挥发, 而不能有效地将污染物氧化进而从环境中去除.

关键词: 工业污染场地; 苯系物; 化学氧化; 修复
中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0849-08

Chemical Oxidants for Remediation of BTEX-contaminated Soils at Coking Sites

ZHAO Dan[1,2], YAN Xiu-lan[1], LIAO Xiao-yong[1], TU Shu-xin[2], SHI Qi-wen[1]
(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy and Sciences, Beijing 100101, China; 2. College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: An enclosed reactor was used to evaluate Fenton reagent, modified Fenton reagent, potassium permanganate and activated persulfate for removal of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene (BTEX) from soil at contaminated industrial coking sites. The results showed that Fenton reagent and modified Fenton reagent were the optimum oxidants for removing BTEX, and these oxidants decreased the concentration of BTEX in soils by 83 % and 73 %, respectively. The proportion of BTEX volatilized from the soil was <4% in both cases, and the rates of BTEX removal from the whole system were 80% and 71%. More than 65% of xylene was removed after treatment with Fenton reagent and modified Fenton reagent. In contrast, benzene, toluene were more resistant to oxidation, and ethyl benzene was the most resistant of these compounds. The concentration of BTEX decreased to some extent when permanganate and activated persulfate were used as oxidants. However, the proportions of volatilized BTEX were 83 % and 77 % for permanganate and activated persulfate, respectively. This indicates that they could stimulate the desorption and volatilization of BTEX, while they were ineffective for removing BTEX from the environment.

Key words: industrial polluted sites; BTEX; chemical oxidation; remediation

苯系物(BTEX)指苯、甲苯、乙苯、二甲苯等单环芳香族烃类, 在环境中通常以气体形式存在. 这类物质具有致癌性和致突变性, 通过呼吸道、消化道、皮肤等途径进入人体后, 会对神经系统和血液系统造成损害[1], 导致再生障碍性贫血以及白血病等症状[2]. 环境中 BTEX 主要来源于石油、化工和炼焦等工业的煤焦油提炼或液体石油产品高温裂解过程[3,4]. 工业活动中的三废排放, 储油罐和采油管的泄漏等都会导致 BTEX 进入土壤环境[5]. 由于土壤具有很大的孔隙度和比表面积, 对 BTEX 的吸附容量也非常大, 尤其是深层土壤可累积高量 BTEX 而不会释放到大气环境中. 调查结果显示, 某焦化厂周围土壤中 BTEX 含量在 14 ~ 24 mg/kg 之间[5]; 某烯烃厂裂解装置区苯浓度高达 138.6 mg/kg[6]; 某石油化工区污染土壤中原油(包括各种 BTEX)含量高达 10 000 mg/kg[6]. BTEX 等挥发性有机污染物已成为各类工业场地检出率最高的污染物之一, 也因其高危害性而成为环境中优先控制的污染物之一.

目前针对 BTEX 类挥发性有机物污染土壤的修复方法包括土壤蒸汽抽提和高温处理技术、土壤淋洗、微生物降解[7]、植物修复技术[8]等. 但对于土壤中高浓度有机污染物的去除, 化学氧化方法是一种强度更大、速度更快、且效率更高的方法. 前人曾研究用 Fenton 试剂、类 Fenton 试剂和过硫酸钠处理污染水体或人为污染土壤中的 BTEX[9~14], 发现能达到较好的效果, 但关于化学氧化方法对天然污染土壤中高浓度挥发性有机污染物 BTEX 的去除效果的

收稿日期: 2010-06-05; 修订日期: 2010-09-01
基金项目: 北京市科技计划重大项目(D08040900360803)
作者简介: 赵丹(1985 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染土壤的化学修复技术, E-mail: zhaodan@igsnrr.ac.cn
* 通讯联系人, E-mail: liaoxy@igsnrr.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

研究还很少. 本研究针对焦化工业场地高浓度 BTEX 污染土壤,自制全封闭式模拟反应装置,比较几种不同类型氧化剂的修复效率,从而确定化学氧化方法用于焦化污染土壤修复的可行性,同时分析化学氧化修复过程中污染物的去向平衡,对化学氧化方法去除土壤中 BTEX 的机制进行初步探究,并通过对反应过程中 pH 和温度变化的监测,分析其环境风险,以期为我国开展焦化污染场地化学氧化修复技术的深入研究和应用提供依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

试验所用土壤取自焦化厂,混合均匀后置于 4℃冰箱内保存. 土壤中 TOC 含量为 0.5%,硫酸根离子、有效铁和有效锰含量分别为 122.0、15.6 和 186.0 mg/kg. 污染物含量如表 1 所示.

1.2 试验设计

试验共设 12 个处理,涉及 4 种氧化剂,每种氧化剂 3 种剂量,每个处理 3 个重复. 如表 2 所示.

表 1 土壤污染物浓度

Table 1 Concentrations of pollutants in tested soil

污染物	苯	甲苯	乙苯	对间二甲苯	邻二甲苯
BTEX 含量(以干土计)/mg·kg^{-1}	8.7	18.1	0.5	2.8	0.8

表 2 试验处理

Table 2 List of treatments

处理编号	氧化剂	试剂	氧化剂浓度	剂量/ mmol·g^{-1}
Fenton 试剂(1)	Fenton 试剂	H_2O_2	30%	1
		$FeSO_4$	0.5mol/L	0.2
Fenton 试剂(1.5)	Fenton 试剂	H_2O_2	30%	1.5
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.3
Fenton 试剂(2)	Fenton 试剂	H_2O_2	30%	2
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.4
类 Fenton 试剂(1)	类 Fenton 试剂	H_2O_2	30%	1
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.2
		柠檬酸	—	0.2
类 Fenton 试剂(1.5)	类 Fenton 试剂	H_2O_2	30%	1.5
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.3
		柠檬酸	—	0.3
类 Fenton 试剂(2)	类 Fenton 试剂	H_2O_2	30%	2
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.4
		柠檬酸	—	0.4
高锰酸钾(1)	高锰酸钾	高锰酸钾	0.4 mol/L	1
高锰酸钾(1.5)	高锰酸钾	高锰酸钾	0.4 mol/L	1.5
高锰酸钾(2)	高锰酸钾	高锰酸钾	0.4 mol/L	2
活化过硫酸钠(2)	活化过硫酸钠	过硫酸钠	1mol/L	2
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.2
		柠檬酸	—	0.04
活化过硫酸钠(3)	活化过硫酸钠	过硫酸钠	1mol/L	3
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.3
		柠檬酸	—	0.06
活化过硫酸钠(4)	活化过硫酸钠	过硫酸钠	1 mol/L	4
		$FeSO_4$	0.5 mol/L	0.4
		柠檬酸	—	0.08

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

取 20 g 土装入 250 mL 锥形瓶中,按试验各处理中设定的量加入氧化剂和去离子水(使总体积达到 100 mL),将锥形瓶放在磁力搅拌器上,使其充分搅拌均匀形成泥浆,再按设定的量缓慢加入氧化剂,然后塞上橡胶塞,将塞子上的玻璃管通入装有二氯甲烷 20 mL 的锥形瓶中,用于回收反应过程中逸出的气体,瓶口用锡箔纸密封. 将装有污染土壤和氧化剂的 250 mL 锥形瓶放在磁力搅拌器上搅拌 2 h 左右,使氧化剂与土壤中的污染物充分接触. 然后静置 22 h,使其反应完全.

反应过程中,每隔一段时间,监测一次 pH 和温度变化,时间间隔为 0.5、1 、2 、3、4 、6、8 和 24 h. 反应 24 h 后,将泥浆转移到玻璃离心管中,3 000 r/min 离心 10 min,保留上清液及离心后的沉淀,同时取吸收用的回收液测定 BTEX 的浓度.

1.3　样品分析

1.3.1　土壤中 BTEX 浓度的测定

土壤中 BTEX 浓度的测定:称 5 g 土样保存至 10 mL 甲醇溶液中,将甲醇溶液过 0.45 微孔滤膜,然后取甲醇溶液 50 μL 稀释于 10 mL 超纯水中,取 5 mL水利用吹扫捕集装置(OI4660)对其进行浓缩,然后进气相色谱(岛津 GC2010)进行测定,方法来源于 EPA502.

吹扫捕集条件:吹扫温度: 20℃,时间为 11 min;解吸温度:180℃,时间为 4 min;烘烤温度:180℃,时间为 15 min;吹扫流量:40 mL/min.

气相色谱条件:进样口 200℃,检测器 220℃,柱温 50℃保持 3 min 以 10℃/min 的速度升温至 150℃保持 5 min. 载气为氮气,载气流速:1 mL/min 分流比 1∶25.

1.3.2　回收液中 BTEX 浓度的测定

回收液中 BTEX 浓度的测定:直接取 1 μL 进气相色谱进行测定.

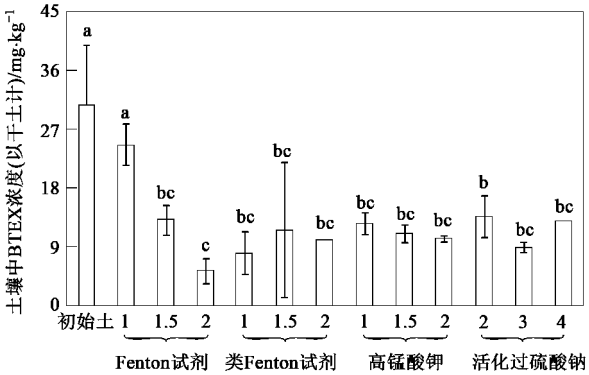
1.4　数据统计

应用 SAS 软件进行数据的统计分析,包括显著性检验和多重比较.

2　结果与分析

2.1　不同化学氧化制剂处理后土壤中总 BTEX 含量的变化

化学氧化处理后,土壤中 BTEX 的浓度发生了很大的变化,如图 1 所示. 处理前,土壤中总 BTEX 的浓度(以干土计,下同)为 30.8 mg/kg,1 mmol/g Fenton试剂处理后,土壤中BTEX的浓度只降低了 6.0 mg/kg 左右,同初始土中 BTEX 的浓度没有显著差异. 1.5 ~2 mmol/g Fenton 试剂处理后,土壤中 BTEX 的浓度显著低于 1 mmol/g Fenton 试剂处理后的浓度. 3 种剂量的类 Fenton 试剂、高锰酸钾和活化过硫酸钠处理后,土壤中 BTEX 的浓度都没有显著差异,但都显著低于初始土中的浓度,BTEX 残留浓度均低于 14.0 mg/kg.



小写字母表示各处理间的显著差异检验($p<0.05$),字母相同为无显著性差异,字母不同为达到显著差异

图 1　不同化学制剂处理前后土壤中的 BTEX 浓度

Fig. 1　Concentration of BTEX in soils before and after treatment with different oxidants

2.2　不同化学氧化制剂处理后土壤中各种 BTEX 的浓度变化

由表 1 可知,初始土壤中甲苯的浓度最高,其次是苯,二甲苯和乙苯的浓度都较低. 氧化修复处理后,土壤中各种 BTEX 的量都有所减少,但不同 BTEX 的浓度变化存在较大差异,如图 2 所示.

应用 Fenton 试剂处理时,土壤中 5 种 BTEX 的削减率【初始土壤中污染物的总量 - 处理后土壤中污染物的总量)/初始土壤中污染物的总量 × 100%】都随着氧化剂剂量的增加而提高. 剂量从 1 mmol/g 增加到 2 mmol/g 时,土壤中苯和甲苯的削减率明显提高,苯的削减率从 14% 增加到 82%,甲苯的削减率也从 12% 增加到 83%,乙苯和邻二甲苯的削减率则分别增加了 33% 和 19%,对间二甲苯的削减率也提高了 14%,邻二甲苯和对间二甲苯的削减率分别能达到 93% 和 85%,乙苯则低于 50%. 类 Fenton 试剂处理后,土壤中邻二甲苯和对间二甲苯的削减率也较高,都在 70% 以上;在最佳的剂量条件下,苯和甲苯的削减率也分别达到 77% 和 72%;乙苯的降低量最少,削减率最高仅为 42%. 不同剂量高锰酸钾处理后,BTEX 的削减率没有明显差异,

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

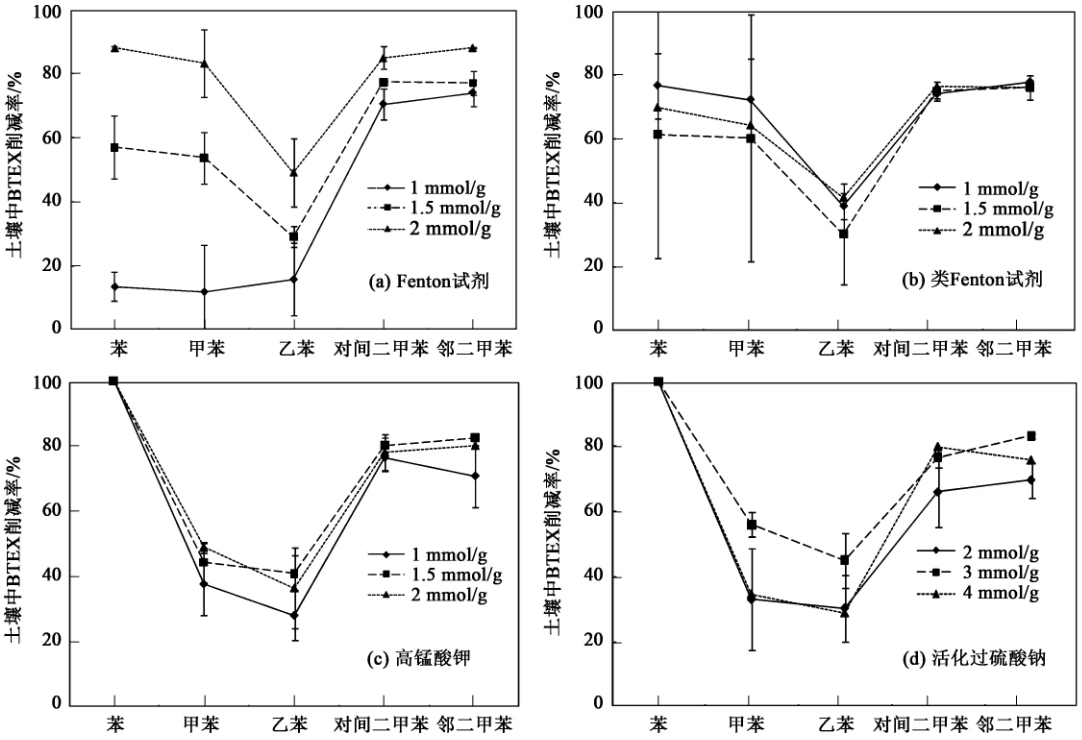


图 2 不同氧化剂对土壤中 BTEX 的削减率

Fig. 2 Rate of BTEX removed from soils using different oxidants

土壤中苯的含量均降低到检测限以下，剂量为 1.5 mmol/g时，对间二甲苯和邻二甲苯的量也减少了 80% 以上，甲苯和乙苯的削减率相对较低，最高分别为45% 和41%. 3 mmol/g的活化过硫酸钠处理后，土壤中各种 BTEX 的削减率都比 2 mmol/g 要高，但继续增加剂量，除对间二甲苯外，其余 BTEX 的削减率都有所降低. 与高锰酸钾类似，活化过硫酸钠处理后，土壤中的苯含量减低到检测限以下，二甲苯的削减率也明显高于甲苯和乙苯的削减率.

2.3 氧化修复处理后回收液中 BTEX 的浓度

添加氧化剂处理后，部分 BTEX 经挥发进入到回收液中. 由图 3 可知，Fenton 试剂和类 Fenton 试剂处理后，回收液中 BTEX 的浓度很低，均在1.0 mg/L 以下；而高锰酸钾和过硫酸钠处理后，回收液中含有大量的 BTEX，浓度在 12.1 ~ 23.8 mg/L 之间. 各处理的回收液中苯的浓度都低于检测限. Fenton 试剂和类 Fenton 试剂处理后，回收液中其它各种 BTEX 的浓度也都较低，都在 0.5 mg/L 以下. 而高锰酸钾和活化过硫酸钠处理后，回收液中的甲苯浓度极高，1 mmol/g 高锰酸钾处理后，回收液中的甲苯浓度达到 9.3 mg/L；1.5 mmol/g 和 2 mmol/g 高锰酸钾处理后，回收液中甲苯的浓度分别高达19.7 mg/L和 17.9 mg/L. 2 ~ 3 mmol/g 过硫酸钠处理后，回收液中甲苯的浓度都在 18.0 mg/L 以上，4 mmol/g过硫酸钠处理后，回收液中甲苯浓度也大于 10.0 mg/L. 高锰酸钾和活化过硫酸钠处理后，还有部分乙苯进入到回收液中，浓度达 1.7 ~ 2.6 mg/L. 不同剂量高锰酸钾处理后，回收液中二甲苯的总浓度为 0.7 ~ 1.6 mg/L，过硫酸钠处理后，回收液中二甲苯的总浓度为 1.0 ~ 1.8 mg/L.

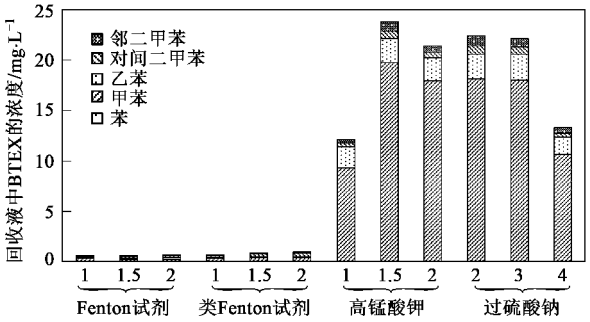


图 3 不同氧化剂处理的回收液中 BTEX 的浓度

Fig. 3 Concentration of BTEX in receiving solvents after treatment with different oxidants

2.4 化学氧化修复过程中土壤 BTEX 的去向平衡分析

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

如图 4 所示,随着 Fenton 试剂剂量的增加,整个反应体系中BTEX的去除率【原始土中污染物的总量 - 处理后土壤残留量 - 回收液中污染物的量)/ 原始土中污染物的总量 ×100%】逐渐增加,由 18% 增加到 80%,残留在土壤中的 BTEX 比例由 81% 减少到 17%,而进入回收液中的 BTEX 量都占总量的 2% 左右. 3 种剂量的类 Fenton 试剂中,1 mmol/g的类 Fenton 试剂处理的效果最好,体系中 BTEX 的去除率为 71%,土壤中残留的 BTEX 只有 27%,剂量增加,去除率反而降低,残留在土壤中的比例则有所增加,挥发进入到回收液中的 BTEX 的比例都在 2% ~ 4% 之间. 当高锰酸钾剂量为 1 mmol/g时,处理后残留在土壤中的量和进入回收液中的量都占总量的 40% 左右,总的去除率为 17%,而 1.5 ~2 mmol/g 的高锰酸钾和 2 mmol/g 的活化过硫酸钠处理后,进入到回收液中的 BTEX 都占到了总量的 70% 以上,反应后土壤中和回收液中 BTEX 的总量超过了反应前土壤中 BTEX 的量,可能是因为有部分 BTEX 从不可提取态变成了可提取态,但具体原因有待进一步的研究. 当过硫酸钠剂量增加到3 mmol/g和 4 mmol/g 时,残留在土壤中的比例和进入回收液中的比例都有所降低,整个体系中的 BTEX 分别去除了 9% 和 13%.

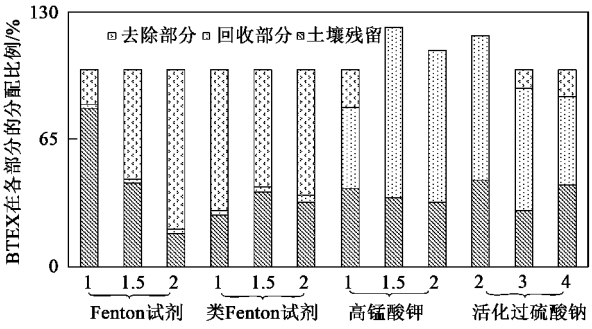


图 4　氧化处理后 BTEX 的去向平衡

Fig. 4　Rate of BTEX after chemical oxidation

2.5　化学氧化修复过程中土壤温度和 pH 的变化

本试验监测了氧化剂同添加土壤反应过程中土壤溶液温度和 pH 的变化. 化学氧化反应大都伴随着放热,由图 5 可知,类 Fenton 试剂在最初反应时放出较多的热量,使温度迅速上升到 35℃ 以上,约 2 h后,温度渐渐下降到常温. 另外,Fenton 试剂加入后的短时间内,温度也会有所上升,达到 28℃ 左右,但约 1 h 后,温度即下降到常温. 高锰酸钾和活化过硫酸钠处理过程中,温度均保持在20℃ 附近,变化幅度较小.

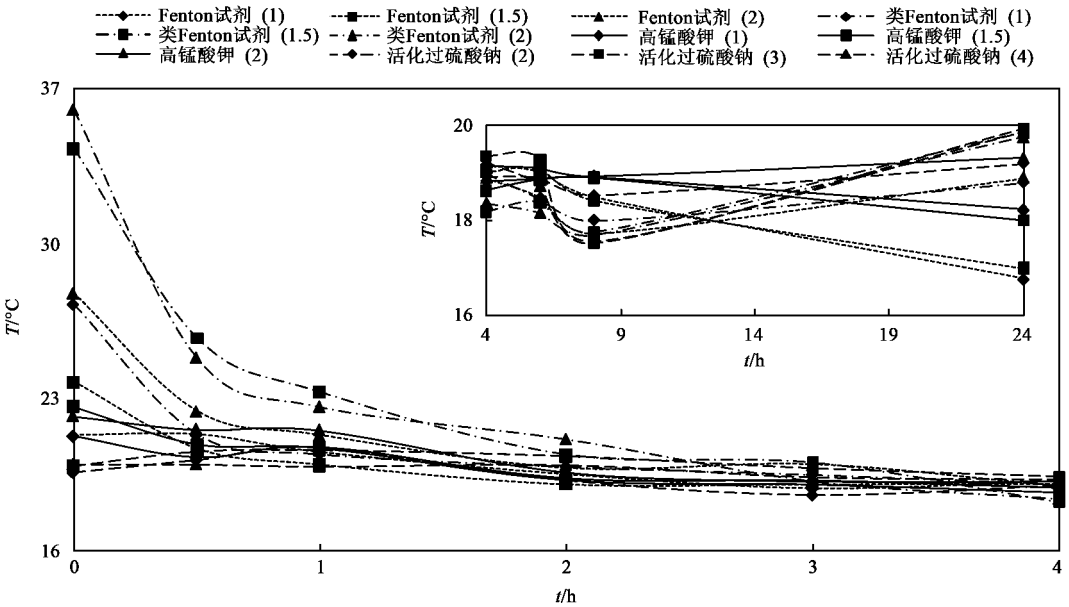


图 5　化学氧化修复过程中的温度变化

Fig. 5　Changes of temperature during the process of chemical oxidation

由于有研究表明 Fenton 试剂在 pH 为 3 时氧化效率最高[11,15],因此在加入 Fenton 试剂前,土壤 pH 被调节到 3 左右,加入氧化剂后,pH 进一步下降到了 2 附近;加入类 Fenton 试剂之前,没有调节土壤的 pH,但加入螯合剂柠檬酸后,pH 也迅速下降到了 2 附近,这也就使得亚铁离子不易被转化成沉淀,从而保证了Fenton试剂和类Fenton试剂对BTEX的氧化效率. 从图 6 可知,化学氧化反应过程中,土壤溶液

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

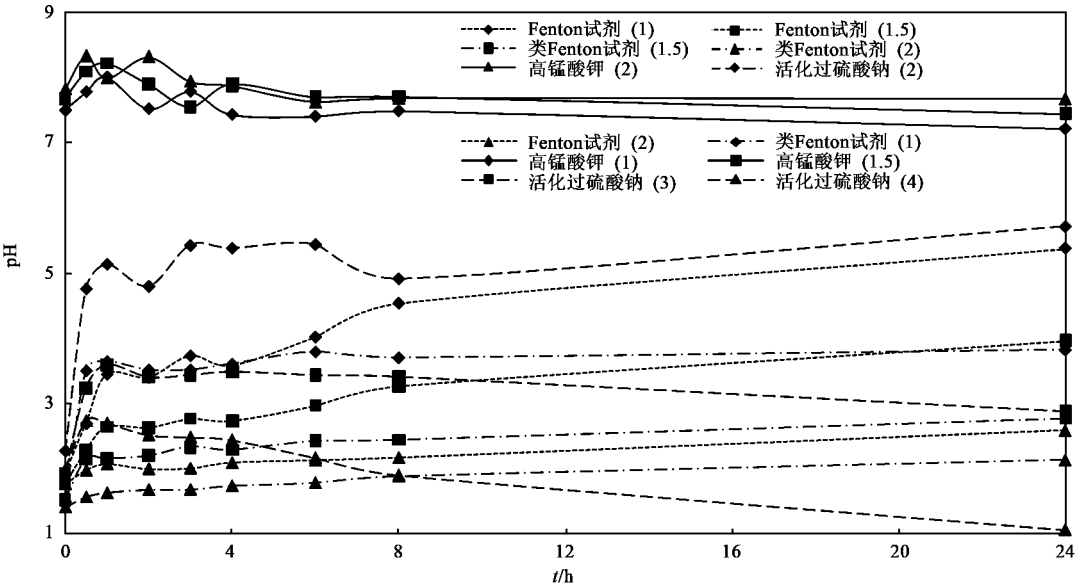


图 6 化学氧化修复过程中的 pH 变化

Fig. 6 Changes of pH during the process of chemical oxidation

的 pH 值会有所变化，可能是由有机质及一些酸性基团的氧化而引起的. 利用 Fenton 试剂和类 Fenton 试剂进行修复的过程中，pH 值会慢慢上升，剂量越低，pH 的上升越明显，2 mmol/g Fenton 试剂处理后土壤的 pH 维持在 3 附近. 类 Fenton 试剂和高锰酸钾处理前后，土壤pH变化不明显，分别在2 ~4和 7 ~ 8 之间. 不同剂量的活化过硫酸钠氧化后，土壤 pH 差异较大，氧化剂剂量越大，土壤 pH 越低，3 mmol/g活化过硫酸钠处理后，土壤 pH 接近 3.

3 讨论

3.1 不同氧化剂对总 BTEX 去除率的比较

Fenton 试剂和类 Fenton 试剂对 BTEX 的修复效果较为理想，BTEX 去除率最高分别能达到 80% 和 71%；高锰酸钾和过硫酸钠的修复效果差，BTEX 去除率均低于 20%. 前人对于 BTEX 污染土壤和水体的化学修复的研究多集中在 Fenton 试剂的处理效果上. 2.5% 的 H_2O_2 和 12.5 mmol/L 的 Fe^{2+} 对人为污染砂壤土中 BTEX 的去除率达到 95% [10]；300 mmol/L H_2O_2 与 10 mmol/L 的 Fe^{2+} 在 3 h 内能将人为污染土壤中的 BTEX 去除 97% [16]；当 H_2O_2 浓度为 13%，Fe^{2+} 浓度为 10 mol/L 时，对高浓度污泥污染土中的 BTEX 的去除率能达到 94% [17]；Ahad 等 [18] 研究发现，在现场试验中，Fenton 试剂对岩层井中甲苯的去除率也能达到 68% ~94%. Fenton 试剂对长期天然污染土壤中 BTEX 的去除率明显低于人为污染土壤中的去除率，这主要是由于 BTEX 同土壤的结合程度不同，从而使得氧化剂同污染物接触的难易程度有所差异，导致污染物去除率产生较大差异 [19, 20]. 过硫酸钠对气相和人为污染土壤中 BTEX 的去除率都在 50% 左右 [14, 21]，而对长期污染土壤中 BTEX 的去除率只有 13%，表明土壤对污染物的吸附可能会影响氧化剂同污染物的接触和反应，土壤性质对于化学氧化剂作用效果也有很大影响 [22, 23]. 另外，土壤 pH 的变化可能影响 BTEX 在土壤中的赋存状态及其在土壤和液相中的分配 [19]，从而进一步影响其氧化去除效果. 研究表明，pH 为 3 ~4 时，Fenton 试剂的效果最好 [11, 15]，本研究中 2 mmol/g Fenton 试剂对 BTEX 的去除率比 1 ~ 1.5 mmol/g Fenton 试剂的要高，3 mmol/g活化过硫酸钠对 BTEX 去除率高于2 mmol/g和 4 mmol/g 活化过硫酸钠，可能都同其 pH 维持在 3 附近有关. 此外，由于吸附是一个放热过程，温度升高会抑制土壤对 BTEX 的吸附，而 BTEX 是疏水性物质，温度升高也可能会降低其溶解度，因此，Fenton 试剂和类 Fenton 试剂同污染物反应过程中放热可能导致 BTEX 在土壤中的吸附量发生变化，从而影响其对 BTEX 的去除率.

3.2 化学氧化制剂对不同 BTEX 的去除率的比较分析

化学氧化处理能有效降低土壤中 BTEX 的浓度，但同一氧化剂对于土壤中 5 种 BTEX 的去除效

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

果有较大的差异. Fenton 试剂和类 Fenton 试剂处理后,邻二甲苯和对间二甲苯的去除率最高,其次是苯和甲苯,去除率最低的是乙苯. Lou 等[11]研究也发现 Fenton 试剂处理后,土壤中苯和甲苯的削减率高于乙苯的削减率. 不同 BTEX 削减率的差异可能同 BTEX 的初始浓度有关,由于乙苯的初始浓度为 0.5 mg/kg,远远低于其它几种 BTEX 的浓度,因此乙苯的去除率最低. 其次,不同 BTEX 的反应活性也是影响其去除率的关键因素. BTEX 的化学氧化反应活性不仅与其在土壤以及有机质表面的吸附能力有关[10],也跟其所包含的功能团的种类有关. 通常情况下,当苯环上没有其它功能团时,它难以被氧化,而当苯环上连有甲基或乙基等给电子基团时,则能够被氧化成苯甲酸,而且苯环上连有的甲基越多,越容易被氧化. 当苯环上连有乙基时,其活性比苯环上连有甲基时的活性要低. 因此,二甲苯的化学氧化反应活性比甲苯要强,而乙苯的活性较低[24].

3.3　化学氧化修复的环境风险分析

Fenton 试剂和类 Fenton 试剂在反应过程中会放出大量的热,而使环境温度在短时间内迅速升高,在实际应用时应注意温度变化以避免工业安全事故. 此外,Fenton 试剂、类 Fenton 试剂和活化过硫酸钠处理后,土壤 pH 都呈酸性,这是由于 Fenton 试剂需要调节 pH 到 3 附近才能保证自由基的有效生成[11,15],类 Fenton 试剂和活化过硫酸钠则是由于螯合剂的加入使 pH 降低,土壤酸化问题是上述修复制剂应用需考虑的因素. 高锰酸钾修复过程中对土壤的温度和 pH 都没有明显的影响,但高锰酸钾和活化过硫酸钠都会造成 BTEX 向环境中的散逸. 高锰酸钾和活化过硫酸钠处理后,土壤中的 BTEX 浓度有所降低,但同时回收液中有较高浓度的 BTEX,表明在反应过程中大量污染物解吸进入到溶液或挥发到周围环境中[10,25],且土壤和回收液中的 BTEX 总量超过了反应前土壤中 BTEX 的总量,这可能是由于疏水性石油污染物与土壤的作用发生在表面,被表面吸附部分的有机物具有一定的交换性和可浸出性,在氧化反应过程中可能被土壤释放出来,成为可逆吸附的部分[20],但确切的原因需要通过进一步的试验研究进行论证.

4　结论

(1) Fenton 试剂和类 Fenton 试剂能有效去除土壤中的 BTEX,且对二甲苯的去除率最高,其次是苯和甲苯,去除率最低的是乙苯,但 Fenton 试剂和类 Fenton 氧化修复过程中会放出大量的热,且会改变土壤的 pH.

(2) 高锰酸钾和活化过硫酸钠处理对土壤中 BETX 的去除效率较差,会使大量 BTEX 挥发进入到周围环境中,因此,这两类氧化制剂不适宜用于修复焦化类 BTEX 污染土壤.

参考文献:

[1] 成东艳. 室内空气中苯系物污染的危害及防治[J]. 环境保护与循环经济, 2008, **28**(1): 40-41.

[2] 常君瑞, 徐东群. 甲醛、苯系物对人体健康的影响[J]. 中国环境卫生, 2007, **10**(2-4): 62-65.

[3] 何洁, 赵春香, 赵彩莲, 等. 某焦化厂苯污染危害调查[J]. 中国煤炭工业医学杂志, 2006, **9**(10): 1095-1096.

[4] 何秋生, 王新明, 赵利容, 等. 炼焦过程中挥发性有机物成分谱特征初步研究[J]. 中国环境监测, 2005, **21**(1): 61-65.

[5] 张应华, 刘志全, 李广贺, 等. 土壤苯污染引起的饮用地下水健康风险评价[J]. 土壤学报, 2008, **45**(1): 82-89.

[6] 杨国栋, 吴弢, 马小东. 焦化厂周围农业土壤中芳烃类物质的污染状况[J]. 农业环境保护, 2000, **19**(2): 93-95.

[7] Margesin R, Walder G, Schinner F. Bioremediation assessment of a BTEX-contaminated soil[J]. Acta Biotechnologica, 2003, **23**(1): 29-36.

[8] O'Niell W L, Nzengung V A. In-situ bioremediation and phytoremediation of contaminated soils and water: three case studies [J]. Environmental Research, Engineering and Management, 2004, **4**(30): 49-54.

[9] Tiburtius E R L, Peralta-Zamora P, Emmel A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **126**(1-3): 86-90.

[10] Watts R J, Haller D R, Jones A P, *et al*. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, **76**(1): 73-89.

[11] Lou J C, Lee S S. Chemical oxidation of BTX using Fenton's reagent[J]. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 1995, **12**(2): 185-193.

[12] Gabriel J, Baldrian P, Verma P, *et al*. Degradation of BTEX and PAHs by Co(Ⅱ) and Cu(Ⅱ)-based radical-generating systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **51**(3): 159-164.

[13] Bergendahl J, Hubbard S, Grasso D. Pilot-scale Fenton's oxidation of organic contaminants in groundwater using autochthonous iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **99**(1): 43-56.

[14] Liang C, Huang C F, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. Water Research, 2008, **42**(15): 4091-4100.

[15] 程丽华, 黄君礼, 高会旺. Fenton 试剂降解水中酚类物质的研究[J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(10):18-20.

[16] Kang N, Hua I. Enhanced chemical oxidation of aromatic

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

hydrocarbons in soil systems [J]. Chemosphere, 2005, **61**(7): 909-922.

[17] Mater L, Sperb R M, Madureira L A S, *et al*. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 967-971.

[18] Ahad J M E, Slater G F. Carbon isotope effects associated with Fenton-like degradation of toluene: Potential for differentiation of abiotic and biotic degradation [J]. Science of the Total Environment, 2008, **401**(1-3): 194-198.

[19] 童玲，郑西来，李梅，等. 土壤对苯系物的吸附行为研究 [J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版)，2007，**39**(6): 856-861.

[20] Ito S, Mitarai A, Hikino K, *et al*. Deactivation reaction in the hydroxylation of benzene with Fenton's reagent [J]. Journal of Organic Chemistry, 1992, **57**(25): 6937-6941.

[21] Liang C, Chen Y J, Chang K J. Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 571-579.

[22] Flotron V, Delteil C, Padellec Y, *et al*. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process [J]. Chemosphere, 2005, **59**(10): 1427-1437.

[23] Bogan B W, Trbovic V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **100**(1-3): 285-300.

[24] 王芹珠，杨增家. 有机化学 [M]. 北京:清华大学出版社，1997. 126-128.

[25] Sedlak D L, Andren A W. The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical [J]. Water Research, 1994, **28**(5): 1207-1215.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net