

不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果

赵丹, 廖晓勇*, 阎秀兰, 崇忠义

(中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101)

摘要:采用模拟装置研究了不同化学氧化剂对于焦化工业污染场地中多环芳烃(PAHs)的去除效果以及处理过程中污染物的去向. 应用高锰酸钾处理土壤, 总 PAHs 的去除效率最高, 达 96%, 且大部分 PAHs 都被氧化, 以气体形式挥发或转移到溶液中的比例很小, 低于总 PAHs 的 1%; 其次是活化过硫酸钠, 对总 PAHs 的去除率可达 92%, 类 Fenton 试剂对 PAHs 的去除效率为 80%, 活化过硫酸钠和类 Fenton 试剂处理过程中挥发和转移到溶液中的 PAHs 的量均低于总量的 2%; 过氧化氢和 Fenton 试剂对于 PAHs 的去除效率最低, 均小于 60%, 且挥发或进入到溶液中而没有被氧化的 PAHs 最高达 6%. 因此, 对于 PAHs 污染土壤的修复, 高锰酸钾和过硫酸钠是较为有效、安全的化学氧化剂. 化学氧化修复对于萘、蒽、苯并[a]蒽以及二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘和茚并[1,2,3-cd]芘等 PAHs 的效果较好, 茈、蒾和茱萸等 PAHs 的氧化去除率相对较低.

关键词:多环芳烃; 工业污染场地; 氧化剂; 修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)03-0857-07

Chemical Oxidants for Remediation of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at a Coking Site

ZHAO Dan, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, CHONG Zhong-yi

(Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Different oxidants were evaluated for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated soils at industrial coking sites with the use of simulating device, and the fate of pollutants during the treatment was investigated. Permanganate showed the highest PAHs removal rate (96.2%) of the oxidants studied. Most of the PAHs were oxidized and only <1% of PAHs volatilized and transferred to the solvent. The removal of PAHs by activated persulfate reached 92%. Modified Fenton reagent could remove 80% of PAHs, and <2% of PAHs volatilized and transferred to the solvent after treatment with activated persulfate and modified Fenton reagent. The efficiencies of hydrogen dioxide and Fenton reagent for removal of PAHs were both <60%, and up to 6% of PAHs volatilized and transferred to the solvent. In summary, permanganate and activated persulfate are the most effective and environment-friendly oxidants for removing PAHs from contaminated soils. The chemical oxidants could easily remove ANY, ANT, BaP, DahA, BghiP and IcdP, but FLE, CHR and Fla were relatively resistant to chemical oxidation.

Key words: PAHs; industrial contaminated sites; oxidant; remediation

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类含有 2 个或 2 个以上苯环的碳氢化合物, 具有致癌、致畸、致突变和难被生物降解的特性. 石油化工、有机化工和焦化煤气等行业在生产和加工过程中会产生大量的 PAHs, 已成为环境中多环芳烃的主要来源^[1~3]. 因颗粒沉降、废水排放以及泄漏事故等原因导致在这些工业场地中出现高浓度的 PAHs 污染. 如北京某焦化厂及加利福尼亚某人造煤气工厂土壤中 PAHs 的浓度分别高达 145 mg/kg^[4] 和 2 484 mg/kg^[5]. 这类工业场地中 PAHs 的修复已成为国际环境科学与工程领域修复的难点和热点.

化学氧化修复具有修复效率高、时间短、成本较低、对污染物类型和浓度不敏感等优点. 自 20 世纪 90 年代以来, 该技术就在有机溶剂、石油等有机污染场地修复方面开始应用, 也有许多成功的案

例^[5]. 化学氧化修复技术能否成功应用首先在于合适的氧化剂的选择. 目前常用的化学氧化剂有过氧化氢、高锰酸盐、Fenton 试剂、类 Fenton 试剂及活化过硫酸盐等. 关于 Fenton 试剂和高锰酸钾对土壤中 PAHs 的去除效率, 已经有一些相关的研究^[6~11], 但过氧化氢、类 Fenton 试剂和过硫酸钠对 PAHs 污染土壤的修复研究很少. 且应用不同氧化剂修复同一场地污染土壤的效率, 还没有人进行过相关的比较. 因为土壤物理化学性质不同, 污染物种类的差异, 不同氧化剂的修复效率会有较大差异^[6~8,10]. 本研究以北京某焦化厂长期污染土壤为对象, 通过模拟修复实验开展焦化污染场地化学氧化剂的筛选研究,

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

比较不同多环芳烃的去除效率,并分析污染物在化学氧化修复实验过程中的去向平衡,以评估应用不同化学氧化剂的环境风险,进而确定最适宜的氧化剂及其配比,以期为实际的化学氧化修复工程的开展提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自焦化厂,所取土样经混合均匀后置于4℃冰箱内保存待处理.土壤TOC含量平均为0.5%,有效铁含量平均为15.6 mg/kg,有效锰含量平均为186.0 mg/kg,硫酸根含量平均为122.0 mg/kg,土壤中多环芳烃总浓度为189.0 mg/kg,16种多环芳烃的浓度如表1所示.

表1 供试土壤中16种多环芳烃的浓度

Table 1 Concentration of PAHs in tested soils		
PAHs 类别	环数/环	PAHs 浓度/mg·kg ⁻¹
NAP	2	10.31
ANY	2	2.37
ANE	3	91.35
FLE	3	65.13
PHE	3	16.16
ANT	3	3.49
FLA	4	2.26
PYR	4	1.29
BaA	4	0.23
CHR	4	0.14
BbF	5	0.21
BkF	5	0.05
BaP	5	0.11
IcdP	6	0.06
DahA	6	0.01
BghiP	6	0.03

1.2 实验方法

实验共设15个处理,涉及5种氧化剂,每种氧化剂3种剂量(由于有文献[12]提到几种氧化剂中,过硫酸钠对于沉积物中PAHs的去除效率最低,可能同剂量有关,所以本试验过硫酸钠的剂量提高了1倍),每个处理3个重复.如表2所示.

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去离子水(使其与氧化剂的总体积达到100 mL),将锥形瓶放在磁力搅拌器上,密封后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,将塞子上连接的玻璃管通入装有二氯甲烷20 mL的锥形瓶中,瓶口用锡箔纸密封.将装有污染土壤和氧化剂的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.静置22 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PAHs的浓度.

表2 实验处理

Table 2 List of treatments			
处理代号	试剂	氧化剂浓度	剂量/mmole·g ⁻¹
过氧化氢(1)	H ₂ O ₂	30%	1
过氧化氢(1.5)	H ₂ O ₂	30%	1.5
过氧化氢(2)	H ₂ O ₂	30%	2
Fenton 试剂(1)	H ₂ O ₂	30%	1
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.2
Fenton 试剂(1.5)	H ₂ O ₂	30%	1.5
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.3
Fenton 试剂(2)	H ₂ O ₂	30%	2
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.4
类 Fenton 试剂(1)	H ₂ O ₂	30%	1
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.2
	柠檬酸	—	0.2
类 Fenton 试剂(1.5)	H ₂ O ₂	30%	1.5
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.3
	柠檬酸	—	0.3
类 Fenton 试剂(2)	H ₂ O 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	0.4 mol/L	1
高锰酸钾(1.5)	高锰酸钾	0.4 mol/L	1.5
高锰酸钾(2)	高锰酸钾	0.4 mol/L	2
活化过硫酸钠(2)	过硫酸钠	1 mol/L	2
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.2
	柠檬酸	—	0.04
活化过硫酸钠(3)	过硫酸钠	1 mol/L	3
	FeSO ₄	0.5 mol/L	0.3
	柠檬酸	—	0.06

1.3 分析方法

土样经冷冻干燥后,取2 g,加10 mL二氯甲烷,超声提取1 h,离心,取2 mL过硅胶柱,然后在旋转蒸发仪上蒸至约0.5 mL,用正己烷定容至1 mL待测^[13].上清液中多环芳烃采用液液萃取法进行提取,即取5 mL上清液,置于玻璃离心管中,加入5 mL正己烷,在300 r/min条件下振荡1 h,然后取有机相1 mL待测^[14].回收液则直接取1 mL装入气相小瓶中待测.

PAHs 采用气相色谱 AGILENT6 890N 进行测定. 分析条件: HP-5MS 30 m × 0.25 mm 毛细色谱柱, 载气为氦气, 柱前压 0.03 MPa, 线速度 37 cm/s, 进样口温度 300℃, 初始温度 60℃, 以 5℃/min 速度升至 300℃, 保留 20 min 至样品完全流出.

1.4 数据统计方法

应用 SAS 软件进行数据的统计分析.

2 结果与分析

2.1 不同化学氧化剂对 16 种多环芳烃的去除效果

由图 1 可知, 过氧化氢对于萘烯和蒽的去除率最高, 可达到 90% 左右; 萘和芴的去除率最高分别为 46% 和 66%; 其它 PAHs 去除效果较为接近, 最高去除率都在 75% ~ 85% 之间, 萘的浓度不但没有降低, 反而有所升高.

Fenton 试剂对于 PAHs 的去除率有随着分子量的增加而逐渐升高的趋势, 二苯并(a,h)蒽的去除效果最好, 去除率最高 > 98%; 其次为茚并(1,2,3-cd)芘、苯并(g,h,i)芘、苯并芘以及蒽等, 最高去除率都在 80% 以上; 萘、萘和芴的去除率最低.

类 Fenton 试剂对于萘、萘烯、萘以及二苯并(a,h)蒽、苯并芘等 PAHs 的去除率较高, 最高去除率都在 85% 以上, 相同剂量情况下, 其它分子量位于中间的 PAHs 的去除率较低, 去除率最低的是蒽, 只有 32%.

高锰酸钾对于 16 种 PAHs 均有很好的去除效果, 其中去除最好的是苯并芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-cd)芘, 最高去除率都在 99% 以上, 对蒽的去除率最低, 最高只有 72%. 高剂量的活化过硫酸钠对萘烯、芴、菲、蒽和蒽的去除率相对较低, 其余 12 种 PAHs 的去除率都在 90% 以上.

综合以上结果可以得知, 萘烯、蒽、苯并芘以及二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-cd)芘等 PAHs 是最易被氧化去除的, 在合适的剂量条件下, 各种氧化剂对它们的去除率都能达到 75% 以上, 而芴、蒽和蒽等 PAHs 是相对难以被氧化去除的.

2.2 不同化学氧化剂对土壤低环、高环和总 PAHs 的去除率

由表 3 可知, 不同的氧化剂对于焦化厂土壤中 PAHs 的去除效果有较大差异, 总 PAHs 的去除率在 14% ~ 97% 之间. 高锰酸钾对于土壤中多环芳烃的去除率是最高的, 在 95% 左右, 其次是活化过硫

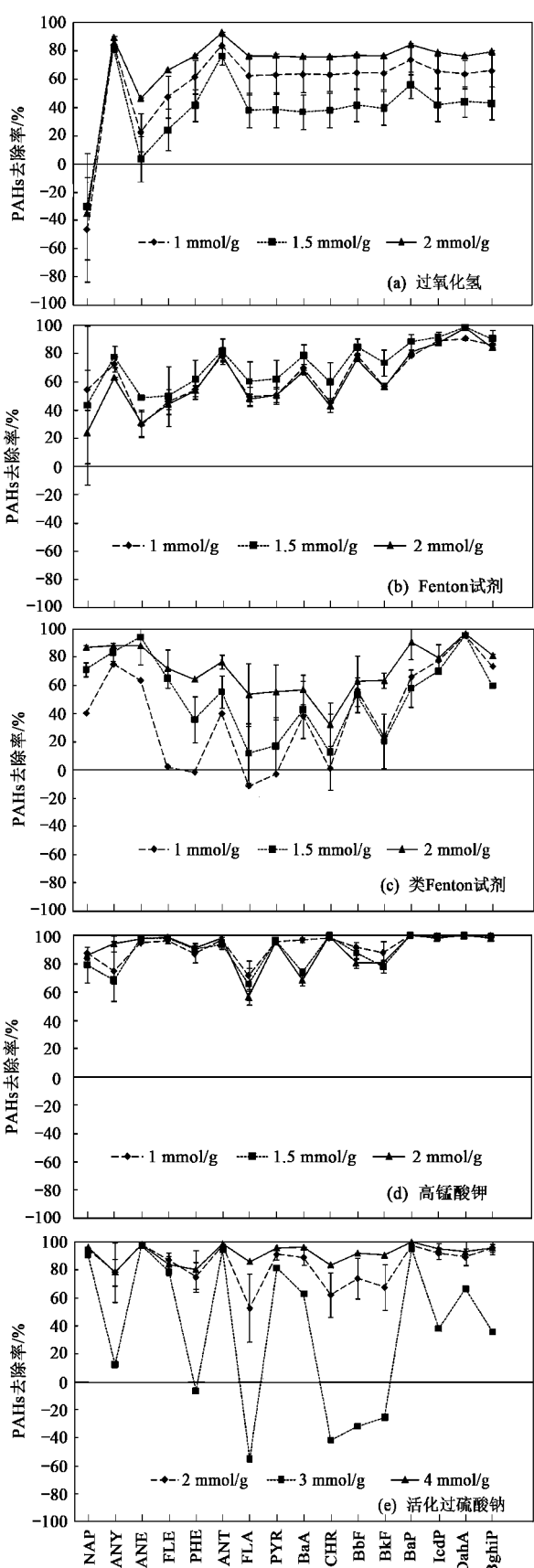


图 1 不同化学氧化剂处理后 16 种 PAHs 的去除率
Fig. 1 Rate of PAHs removed by different chemical oxidants

酸钠;过氧化氢和 Fenton 试剂对 PAHs 的去除率显著低于高锰酸钾和活化过硫酸钠;类 Fenton 试剂的效果介于其中.

应用过氧化氢修复土壤中 PAHs 时,最高去除率出现在剂量为 2.0 mmol/g,显著高于 1.0 mmol/g 和 1.5 mmol/g 剂量处理. 采用 Fenton 试剂处理,在氧化剂剂量为 1.0 mmol/g 和 1.5 mmol/g 时,PAHs 去除率分别比同剂量的过氧化氢处理增加了 22% 和 240%;而当氧化剂剂量提高到 2.0 mmol/g 时,与

同剂量的过氧化氢处理相比,污染物去除率反而下降了 28%. 当采用类 Fenton 试剂修复时,随着氧化剂用量的增加,PAHs 的去除率有显著性提高;在 1.0 mmol/g 低剂量情况下,过氧化氢、Fenton 试剂和类 Fenton 试剂三者修复效果差异不显著,但当用量增加到 1.5 mmol/g 和 2.0 mmol/g 时,后者修复效果要明显高于前两者. 应用高锰酸钾和活化过硫酸钠进行处理时,不同剂量情况下,土壤中总 PAHs 去除率都没有显著差异.

表 3 不同化学制剂对低环(2~3 环)、高环(4~6 环)和总 PAHs 的去除率 ¹⁾ /%			
Table 3 Rate of LMW PAHs, HMW PAHs and total PAHs removed by different chemical oxidants/%			
处理	低环 PAHs 去除率	高环 PAHs 去除率	总 PAHs 去除率
H ₂ O ₂ (1)	33 d	63 bed	33 d
H ₂ O ₂ (1.5)	14 e	39 ef	15 e
H ₂ O ₂ (2)	53 c	76 abcd	53 c
Fenton 试剂(1)	40 cd	54 cde	41 cd
Fenton 试剂(1.5)	51 c	65bcd	51 c
Fenton 试剂(2)	38 cd	53 de	39 cd
类 Fenton 试剂(1)	35 cde	2 g	34 cde
类 Fenton 试剂(1.5)	77 b	20fg	76 b
类 Fenton 试剂(2)	80 ab	56cde	80 ab
高锰酸钾(1)	94 ab	83 ab	94 a
高锰酸钾(1.5)	96 a	79 abc	96 a
高锰酸钾(2)	97 a	74 abcd	96 a
活性过硫酸钠(2)	92 ab	70 abcd	92 ab
活性过硫酸钠(3)	81 ab	0.0 g	79 ab
活性过硫酸钠(4)	92 ab	90 a	92 ab

1) 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

应用不同氧化剂处理时,低环(2~3 环)PAHs 的去除率与总 PAHs 去除率的规律是一致的,而同种氧化剂对高环(4~6 环)PAHs 的去除率同低环 PAHs 的去除率有较大差异. 同种剂量的过氧化氢和 Fenton 试剂对高环 PAHs 的去除率比对低环 PAHs 的去除率分别高 20% 和 13% 以上. 而类 Fenton 试剂、高锰酸钾和活化过硫酸钠则对于低环 PAHs 的去除比对高环 PAHs 的去除更有效. 对高环 PAHs 去除率最高的是剂量为 4 mmol/g 的活化过硫酸钠,其次是剂量 1.0 mmol/g 的高锰酸钾,2.0 mmol/g 剂量的过氧化氢对高环 PAHs 的去除率同前两者也没有显著差异,均高于 75%,但 Fenton 试剂和类 Fenton 试剂对高环 PAHs 的去除率较低,都在 65% 以下.

2.3 土壤中多环芳烃的去向平衡分析

对氧化过程中多环芳烃的减少以及反应后多环芳烃在土壤、回收液、上清液中的分配进行分析,可以得到不同去向多环芳烃的相对比例,如图 2 所示.

过氧化氢和 Fenton 试剂处理后,通过氧化反应被去除的 PAHs 的量不到总 PAHs 的一半,大部分 PAHs 仍然残留在土壤、上清液中或进入到回收液中. 而类 Fenton 试剂、高锰酸钾和活化过硫酸钠处理后,绝大部分 PAHs 被氧化去除,只有少部分残留在土壤、上清液中或进入到回收液中.

高锰酸钾对于 PAHs 有很好的氧化能力,通过氧化反应去除的 PAHs 比例都在 93% 以上,残留在土壤中的 PAHs 的比例最小,都低于 7%;其次为活化过硫酸钠,能够通过氧化去除总 PAHs 的 90% 左右,土壤中残留的 PAHs 约为 9%. 高剂量的类 Fenton 试剂也能将 PAHs 通过氧化去除 75%,约 20% 左右残留在土壤中. 这 3 种氧化剂处理过程中,转移到上清液中的 PAHs 都较少. Fenton 试剂处理只能将 PAHs 通过氧化去除 35%~50%,约有 40%~60% 残留在土壤中,而过氧化氢处理后,PAHs 通过氧化去除的比例也只有 11%~48%,土壤中 PAHs 的比例最高达到 80%. 后 2 种氧化剂处理后,

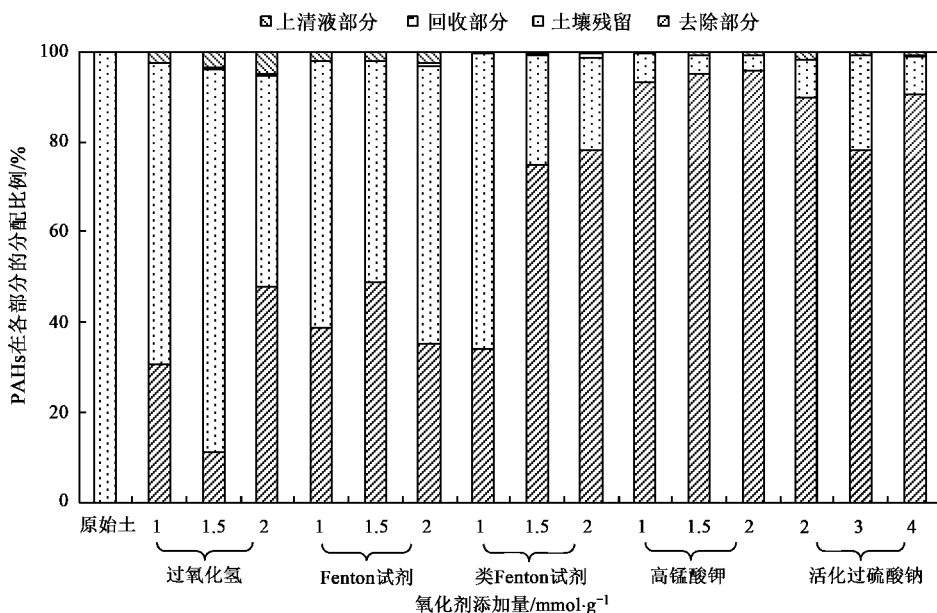


图2 化学氧化修复后多环芳烃的去向平衡

Fig. 2 Whereabouts balance of PAHs after chemical oxidation

残留在上清液中的 PAHs 较多, 占到了总 PAHs 的 2% ~ 5%。反应过程中以气体形式散逸从而被吸收到回收液中的多环芳烃在总的多环芳烃中占的比例很小。应用高锰酸钾进行处理时挥发进入到回收液中的 PAHs 最少, 当氧化剂为 Fenton 试剂和类 Fenton 试剂时, 挥发进入到回收液中的 PAHs 相对较多, 占到初始 PAHs 总量的 1% 左右。

3 讨论

应用化学氧化修复方法能有效去除焦化污染场地中的多环芳烃, 且不同氧化剂的效果有着较大的差异。高锰酸钾对于供试土壤中 PAHs 的去除最为有效, 去除率能达到 95% 以上, 高于 Brown 等^[9]研究得出的 54% ~ 72%, 活化过硫酸钠对于 PAHs 的去除率也能达到 90%, 与 Nadim 等^[15]得出的 75% ~ 100% 的结果接近。高锰酸钾和活化过硫酸钠虽然对于大部分 PAHs 的去除均较彻底, 但对荧蒽和蒽等 PAHs 的去除率较低, Brown^[9]和 Silva^[16]等的研究结果也表明高锰酸钾对苯并芘、芘、菲和蒽等的去除率都大于 50%, 而对荧蒽和蒽的去除率分别只有 13% 和 8%。不同 PAHs 去除效率的差异是由 PAHs 反应活性的差异导致的, 而 PAHs 的反应活性又是与 PAHs 的电子结构 (Clar 结构) 密切相关^[9]。因此, 在实际的修复工程中, 一定要根据修复的目标来选择合适的氧化剂, 目标污染物不同, 适宜的氧化剂类型也有所差异。针对于某一种氧化剂难以将所

有的 PAHs 全部去除的情况, 还可以考虑将不同氧化剂进行组合, 或采取一些辅助手段, 如添加助溶剂或表面活性剂, 或者将不同修复方法进行联合, 从而更有效地去除土壤中的各类污染物, 达到更好的修复效果。

类 Fenton 试剂能将土壤中的 PAHs 去除 80% 左右, Fenton 试剂和过氧化氢的效果较差, 对 PAHs 的去除率都只有 50% 左右, 同 Jonsson 等^[17]2007 年得出的 Fenton 试剂对总 PAHs 的去除率只有 0% ~ 43% 的结果相符。当剂量较高时, Fenton 试剂 (即在过氧化氢的基础上添加硫酸亚铁) 与过氧化氢对 PAHs 的去除效果没有显著差异, 可能是因为土壤中本身含有的氧化铁就能够充当催化剂, 同过氧化氢反应生成自由基, 所以人为添加亚铁离子不能提高过氧化氢的氧化效率^[18,19]。过氧化氢和 Fenton 试剂对于低环 (2 ~ 3 环) PAHs 的去除率较低, 与 Jonsson 等^[17]得出的低环 PAHs 比高环 PAHs 易于被氧化的结论相反, 这可能是由于在反应过程中, 有一些高环 PAHs 会分解形成低环的 PAHs, 在氧化剂剂量有限的情况下, 这些低环 PAHs 还没有被反应完全, 从而使得低环 PAHs 去除率相应降低, 具体的机制还有待进一步的研究。类 Fenton 试剂 (即在 Fenton 试剂的基础上添加螯合剂柠檬酸) 的氧化效果明显高于 Fenton 试剂, 这是由于没有添加螯合剂的情况下, Fenton 试剂中的亚铁离子很快被氧化, 添加螯合剂能够对亚铁离子起到稳定的作用, 使得亚

铁离子被缓慢地释放,并同过氧化氢反应生成羟自由基,从而有效地去除土壤中的 PAHs。此外,类 Fenton 试剂中的螯合剂能够同 Fe^{2+} 形成络合物,它具有较高的光化学活性,能够吸收可见光而产生羟自由基^[20,21],另外,它还能够通过光解产生过氧化氢和 Fe^{2+} ,从而持续地产生羟自由基,使得其氧化能力比 Fenton 试剂要强。

氧化剂对污染物去除效率的差异不仅与氧化剂本身的氧化能力有关,还同污染介质的类型和性质对去除率影响很大,同一种氧化剂对于不同介质中污染物的去除能力有很大差异。Femarese 等^[12] 年研究发现,过氧化氢、Fenton 试剂和高锰酸钾等氧化剂对于沉积物中 PAHs 的去除率都能达到 80% 以上,效果最差的是活化过硫酸钠,而本研究中高锰酸钾和活化过硫酸钠能将土壤中 PAHs 去除 90% 以上,但过氧化氢和 Fenton 试剂对于土壤中 PAHs 的去除率都远远没有达到 80%。Flotron 等^[18] 也发现, Fenton 试剂对沉积物中苯并(b)荧蒹的去除率能达到 85%,而对于土壤中苯并(b)荧蒹的去除率仅为 8%;对于沉积物中荧蒹和苯并芘的去除率为 10%,而对于土壤中这 2 种 PAHs 的去除率都为 0%。由此可见,由于土壤中和沉积物性质上的差异,其中有机质含量、孔隙度、污染物的含量、赋存形态都不同,使得氧化剂同 PAHs 的接触和反应程度不同,从而导致去除率存在较大差异^[7,18,22]。

此外,氧化剂对污染物去除效率的差异还同氧化剂的用量有很大关系。当过氧化氢剂量从 1 mmol/g 增加到 2 mmol/g 时,PAHs 去除率提高了 60%;剂量从 1 mmol/g 增加到 1.5 mmol/g 时,类 Fenton 试剂对 PAHs 的去除率提高了 120%,Fenton 试剂对 PAHs 的去除率也由 41% 增加到了 51%;但当剂量继续增加到 2 mmol/g 时,类 Fenton 试剂对 PAHs 的去除率基本不再增加,Fenton 试剂对 PAHs 的去除率反而有所降低。由此表明,一定范围内,PAHs 去除率随着氧化剂剂量的增加而升高,超过一定范围时,PAHs 去除率不再升高,有的甚至有所降低。因为当过氧化氢浓度过高时,会将 Fe^{2+} 迅速氧化成 Fe^{3+} ,使氧化反应在 Fe^{3+} 的催化下进行,这样既消耗了过氧化氢又抑制了羟自由基的产生。也有可能是高的剂量导致生成自由基的反应过于迅速强烈,从而阻止了其与污染物的有效接触。此外, Fenton 试剂中产生的氢氧自由基还可能同过氧化氢^[23] 或土壤中的还原性物质及其他自由基竞争者发生反应,从而影响对 PAHs 的氧化效率。因此在用

Fenton 试剂或类 Fenton 试剂进行修复时,并不是剂量越高越好,需要通过实验确定最佳的剂量。活化过硫酸钠在高剂量时才能有较高的去除率,而 3 种剂量的高锰酸钾对 PAHs 的去除并没有显著差异。

在化学氧化修复过程中,会有部分污染物从土壤中解吸出来,从而向水相迁移或以气体形式散逸。从实验所得结果的分析来看,使用过氧化氢、Fenton 试剂和类 Fenton 试剂进行修复时,扩散到水相和挥发到有机相中的污染物比例相对较高,而使用高锰酸钾和活化过硫酸钠进行修复时,只有很少的污染物会扩散和挥发。研究表明,在利用 Fenton 试剂进行化学氧化修复的过程中,土壤中有机的组成和含量会发生变化,导致污染物在土壤中的分配系数发生变化^[24,25], Fe^{2+} 的添加也会促进 PAHs 的解吸^[26],即污染物从土壤中解吸出来,从而向水相迁移或以气体形式散逸。而当氧化剂是 KMnO_4 时,对污染物的吸附解吸影响较小^[27],污染物通过解吸进入液相或通过挥发进入到回收液中的比例非常低,表明在应用其对有机污染土壤进行氧化处理的过程中,不会导致污染物随氧化剂向地下水中的扩散或以气体形式向周围环境的散逸,不会对环境造成二次污染。

4 结论

(1)高锰酸钾和过硫酸钠对于焦化厂 PAHs 污染土壤有较高的修复能力,且氧化过程中因散逸进入到周围环境中的污染物很少,是对环境友好的修复制剂。

(2)类 Fenton 试剂对 PAHs 污染土壤的修复效果也较好,过氧化氢、Fenton 试剂对 PAHs 的修复效率较低,且过氧化氢、Fenton 试剂和类 Fenton 试剂处理过程中均有一定量污染物挥发进入到周围环境中,造成二次污染。

(3)各类化学氧化剂对于萘、蒽、苯并芘以及二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘和茚并(1,2,3-cd)芘等 PAHs 的去除效果较好,对芴、蒎和荧蒹等 PAHs 的去除效率相对较低。

参考文献:

- [1] 智红梅. 焦化工业与环境保护[J]. 科技情报开发与经济, 2005, 15(24): 119-121.
- [2] Mastral A M, Callén M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(15): 3051-3057.
- [3] 刘大猛,王玮,李运. 首钢焦化厂环境中多环芳烃分布赋存特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4): 746-749.

- [4] 冯嫣,吕永龙,焦文涛,等.北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J].生态毒理学报,2009,4(3):399-407.
- [5] Field applications of in situ remediation technologies; Chemical oxidation[R]. Solid Waste and Emergency Response,1998,EPA 542-R-98-008:1-37.
- [6] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, *et al.* Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent; A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **149** (1):86-96.
- [7] 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.
- [8] Sun H W, Yan Q S. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation [J]. Journal of Environmental Management, 2008, **88** (3):556-563.
- [9] Brown G S, Barton L L, Thomson B M. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Waste Management, 2003, **23** (8):737-740.
- [10] Silva P T S, Silva V L, Neto B B, *et al.* Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161** (2-3):967-973.
- [11] Thomson N R, Fraser M J, Lamarche C, *et al.* Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, **102** (1-2):154-171.
- [12] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152** (1):128-139.
- [13] Song Y F, Jing X, Fleischmann S, *et al.* Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments [J]. Chemosphere, 2002, **48** (9):993-1001.
- [14] 袁慧诗,潘波,刘文新,等.多环芳烃在全土及其碱提残余物上的吸附行为[J].环境化学,2006,25(2):154-158.
- [15] Nadim F, Huang K C, Dahmani A M. Remediation of soil and groundwater contaminated with PAH using heat and Fe(III)-EDTA catalyzed persulfate oxidation [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2006, **6** (1-2):227-232.
- [16] Silva P T S, Silva V L, Neto B B, *et al.* Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168** (2-3):1269-1273.
- [17] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, *et al.* Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils [J]. Soil Sediments, 2006, **6** (4):208-214.
- [18] 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.
- [19] Yeh C K, Wu H M, Chen T C. Chemical oxidation of chlorinated non-aqueous phase liquid by hydrogen peroxide in natural sand systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **96** (1):29-51.
- [20] Safarzadeh-Amiri A, Bolton J R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water [J]. Water Research, 1997, **31** (4):787-798.
- [21] Zepp R G, Faust B C, Hoigne J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH = 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide; The Photo-Fenton reaction [J]. Environmental Science and Technology, 1992, **26** (2):313-319.
- [22] Nam K, Rodriguez W, Kukor J J. Enhanced degradation of Polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction [J]. Chemosphere, 2001, **45** (1):11-20.
- [23] Chen G, Hoag G E, Chedda P, *et al.* The mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **87** (1-3):171-186.
- [24] 燕启社,孙红文. Fenton 氧化对土壤有机质及其吸附性能的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2006, **25** (2):412-417.
- [25] Kawahara F K, Davila B, Al-Abed S R, *et al.* Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with fenton's reagent [J]. Chemosphere, 1995, **31** (9):4131-4142.
- [26] Saison C, Perrin-Ganier C, Amellal S, *et al.* Effect of metals on the adsorption and extractability of ¹⁴C-phenanthrene in soils [J]. Chemosphere, 2004, **55** (3):477-485.
- [27] Chen W, Hou L, Luo X L, *et al.* Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils [J]. Environmental Pollution, 2009, **157** (6):1894-1903.