



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202101012

中图分类号 X52

文献标识码 A

李传维, 迟克宇, 杨乐巍, 等. 碱活化过硫酸盐在某氯代烃污染场地地下水修复中的应用[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 1916-1926.

LI Chuanwei, CHI Keyu, YANG Yuewei, et al. Remediation effect of alkali-activated persulfate in groundwater of a chlorinated hydrocarbon contaminated site[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(6): 1916-1926.

碱活化过硫酸盐在某氯代烃污染场地地下水修复中的应用

李传维^{1,2}, 迟克宇^{1,2,*}, 杨乐巍^{1,2}, 刘鹏^{1,2}, 王文峰^{1,2}, 李书鹏^{1,2}, 杜娇皓^{1,2}

1. 北京建工环境修复股份有限公司, 北京 100015

2. 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100015

第一作者: 李传维(1992—), 女, 硕士, 工程师。研究方向: 土壤及地下水污染修复。E-mail: lichuanwei@bceer.com

*通信作者: 迟克宇(1990—), 男, 硕士, 工程师。研究方向: 污染场地调查与修复治理。E-mail: chikeyu@bceer.com

摘要 碱活化过硫酸盐适用于降解污染土壤及地下水中的氯代烃。以典型氯代烃类污染场地为研究对象, 开展了碱活化过硫酸盐降解地下水中氯代烃的小试实验研究及中试规模工程应用。结果表明: 污染物去除率与污染物初始浓度、氧化剂投加比相关; 污染物初始浓度越高, 去除率越低; 氧化剂投加量越大, 去除率越高, 用于该场地地下水修复的最佳氧化剂投加比为 1%~3%。中试药剂原位注入采用高压旋喷注射工艺, 按最佳氧化剂投加比将药剂注入至污染含水层, 跟踪监测结果表明: 经注药修复 8 个月后, 地下水中氯代烃污染物浓度明显下降, 大部分区域的污染物浓度已达到修复目标, 局部初始浓度偏高区域的污染物浓度接近修复目标。同时, 对氧化剂产物残留 SO_4^{2-} 浓度进行监测发现: SO_4^{2-} 浓度随修复后时间延长逐渐降低, 通过趋势分析预测的残留 SO_4^{2-} 浓度将逐步下降直至恢复正常水平或满足相关标准。

关键词 地下水修复; 原位化学氧化技术; 氯代烃; 有机污染场地

氯代烃作为一种重要的有机溶剂和产品中间体, 广泛地应用于机械、电子、皮革、干洗、化工等行业。由于氯代烃生产、使用、储存、处置不当^[1], 导致地下水中氯代烃污染的问题普遍存在^[2]。我国氯代烃污染场地数量多, 据文献统计: 东部平原 4×10^5 个地下水污染场地中, 大部分含有氯代烃污染^[3-4]。氯代烃污染物毒性大、难降解, 多数具有三致效应(致癌、致畸、致突变)^[5], 被美国国家环保局列为优先控制污染物^[6-7], 一旦进入水体可持续数十甚至数百年^[3], 将严重影响人类健康和生态环境。地下水中氯代烃污染修复难度大、经济成本高^[8-9], 因此, 迫切需要有效、经济的技术来降解地下水中氯代烃。

氯代烃污染地下水的修复多采用原位修复方式进行^[8, 10]。原位化学氧化技术(in-situ chemical oxidation, ISCO)是向污染区域原位注入氧化剂, 使氯代烃污染物被氧化降解为无毒或毒性较小的物质, 该技术适用范围广、降解效率高、修复周期短^[11-12]。常见的化学氧化剂包括高锰酸盐、过氧化氢、芬顿试剂、过硫酸盐(指二硫酸盐)和臭氧^[13-14], 其中过硫酸盐的氧化还原电位接近臭氧, 大

收稿日期: 2021-01-04; 录用日期: 2021-03-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802506)

于高锰酸盐、过氧化氢、芬顿试剂, 氧化能力较强。臭氧和过氧化氢在地表留存时间短且臭氧在工程应用时需要钻孔通气, 高锰酸盐易与含 π 键结构的有机物反应生成 MnO_2 沉积物, 芬顿试剂与活化剂反应速度快、易发生爆炸, 而过硫酸盐在常态下更稳定、易溶于水、持久、易传质能很好地适应 ISCO 的工艺需求^[13]。过硫酸盐氧化的主要有效成分是过硫酸根离子 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), 可通过加热、过渡金属离子、紫外光、零价铁、碱等单一或复合方法进行活化^[15-17] 后产生硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 活化后标准氧化还原电位有所提高, 如式 (1)~式 (2) 所示, 且活化后反应速率加快^[15]。



pH 是影响过硫酸盐活化的一个重要因素^[18]。碱性条件下过硫酸盐本身及其活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 OH^{\cdot} 可引发一系列自由基链式反应^[19], 使其反应活性更高, 如式 (3)~式 (6) 所示。同时, 碱活化可解决过硫酸盐降解水中污染物后反应体系酸化的问题^[20], 碱活化产生自由基过程缓和、活化效率高、反应时效长为 1~3 个月。



国外关于碱活化过硫酸盐降解污染物的研究已进入工程应用阶段, 自 2014 年以来国内相关研究进展迅速^[21]。氧化药剂投加量是反应过程中的关键因素^[22], 但受污染物消耗、土壤还原性物质消耗等因素影响, 在进行规模实施前应先通过实验确定适用的药剂投加比。药剂投加与有效扩散是 ISCO 的核心环节。常见药剂投加方式包括水力压裂、注射井、高压旋喷注射、浅层搅拌等^[23-24], 其中高压旋喷注射具有药剂扩散半径大、药剂与污染含水层混合均匀、施工便捷等优点, 在国内已被广泛采用。

过硫酸盐与污染物发生氧化反应的产物为 SO_4^{2-} 和 H^+ , 反应后体系或环境 pH 会下降^[25-26], 同时会在一定环境范围内形成 SO_4^{2-} 富集地区^[27]。土壤中 SO_4^{2-} 浓度一定程度上的增加可以促进微生物活动, 但 SO_4^{2-} 浓度过高会对土壤及地下水造成二次污染^[26-28], 且过高的 SO_4^{2-} 会使地下水的腐蚀性增强而影响修复后地块的后续开发建设, 另外, 长期饮用含高浓度 SO_4^{2-} 的水源会引发痢疾等疾病。因此, 采用过硫酸盐体系氧化修复施工后, 应对环境中残留 SO_4^{2-} 进行跟踪监测、评价和必要的控制。

本文以氯代烃污染场地的地下水为研究对象, 通过小试实验验证碱活化过硫酸盐对氯代烃污染物的氧化去除效果, 从而确定最佳药剂投加比, 为场地后续规模化实施提供依据; 为进一步验证该项技术对地下水中氯代烃的修复效果, 选取地下水污染区域开展中试规模的工程化应用实验, 采用高压旋喷注射工艺进行药剂原位注入, 将氧化药剂按最佳投加比注入至污染含水层; 实施后对地下水中的目标污染物和 SO_4^{2-} 的浓度进行跟踪采样监测, 并研究地下水中氯代烃的修复效果, 以及残留 SO_4^{2-} 自然降解周期和规律。通过小试实验、中试规模工程应用、跟踪监测, 为相关污染场地过硫酸盐氧化修复工程提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究场地及实验区域

1) 实验研究场地。所研究的典型氯代烃污染场地位于我国北方某退役化学试剂厂, 场地内地下水主要受氯代烃污染严重, 主要污染物为氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯

等, 污染地下水分布于3~7 m深度内的潜水层。在研究场地内有代表性的位置采集2个初始地下水样品, 样品编号分别为GW1、GW2, 结果如表1所示。

表1 实验室实验地下水样品中污染物初始浓度

Table 1 Initial concentration of pollutants in the batch experiment area

污染物	修复目标值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GW1初始浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GW2初始浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	GW1超标倍数	GW2超标倍数
氯乙烯	90.0	3 310	6 090	36.78	67.67
反-1,2-二氯乙烯	148.5	294.4	3 550	1.98	23.91
顺-1,2-二氯乙烯	70.0	5 740	18 800	82.00	268.57
三氯乙烯	210.0	11.4	4 750	未超标	22.62

注: 超标倍数为污染物初始浓度与其修复目标值的比值。

2) 中试规模工程应用区域及注药点布设。选取研究场地内地下水受氯代烃污染的典型区域进行中试实验。所选区域的主要污染物为氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯等, 实验前对该区域内的地下水采样调查初始浓度, 中试实验区域污染数据见表2。该区域修复面积为1 557.37 m^2 , 地下水修复深度为3~7 m, 总计工程量(以含水层土方量计)为6 229.48 m^3 。实验区域注药点位布设采用三角形布点法^[29]进行布设, 以保证注射点修复范围全面覆盖实验区域。实验区域及注药点布设如图1所示, 共计布置210个注药点。

表2 中试实验地下水样品中污染物初始浓度

Table 2 Initial concentration of pollutants in the pilot experiment area

污染物	修复目标值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	初始浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	初始超标倍数
氯乙烯	90.0	969	10.77
反-1,2-二氯乙烯	148.5	514	3.46
顺-1,2-二氯乙烯	70.0	4 590	65.57
三氯乙烯	210.0	2 218	10.56

注: 超标倍数为污染物初始浓度与其修复目标值的比值。

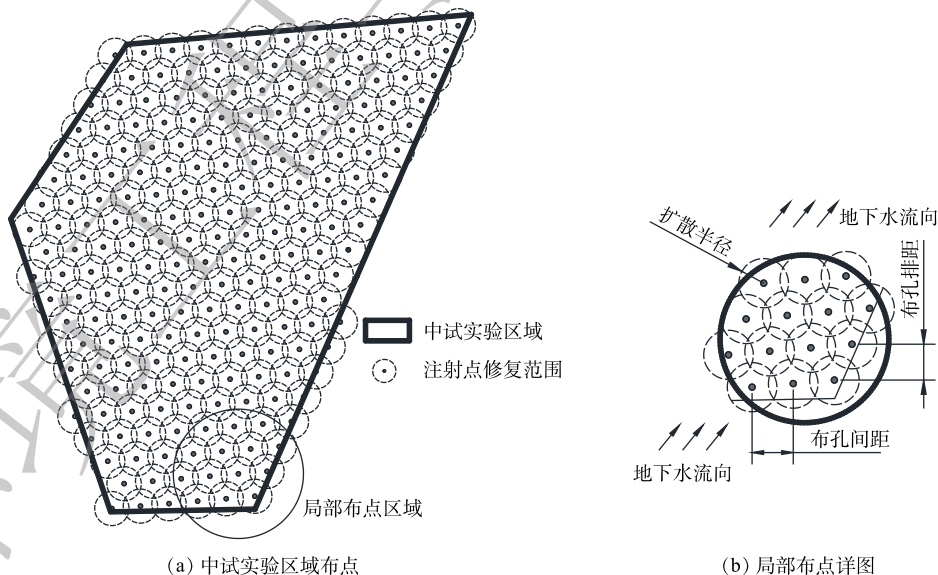


图1 中试区域及注药点布设

Fig. 1 Pilot experiment area and arrangement of injection points

1.2 实验材料

1) 小试实验材料。氧化剂选用的是一种基于高纯度过硫酸盐的强氧化剂 Kloxur 药剂^[30], 该药剂在主导的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}\cdot$ 的作用下, 利用强氧化性破坏目标有机污染物, 使有机污染物完全矿化或转

化为低毒、易自然降解的物质。本实验选用NaOH(分析纯,片状)作为碱活化剂。研究^[13]表明,当反应系统pH>10时过硫酸盐氧化性能高,一般调节过硫酸盐氧化体系pH接近11,NaOH是一种良好的碱性活化试剂。

2)中试规模工程应用实验材料。碱活化过硫酸盐氧化技术的中试规模工程应用中所采用的修复药剂及设备如下:修复药剂主要包括过硫酸盐氧化剂和碱活化剂,其中过硫酸盐氧化剂使用过硫酸钠(优等品,过硫酸钠质量比≥90.0)、碱活化剂使用工业级液体氢氧化钠(氢氧化钠含量≥32%,液碱),溶剂使用自来水。修复设备主要包括溶配药系统^[31]和高压旋喷钻机系统^[29]。

1.3 实验及分析方法

1)小试实验及采样分析方法。将Klozur药剂和NaOH分别配置成25%(质量百分比)的储备液备用。氧化剂与活化剂投加量质量比为5:2。量取200 mL实验样品于棕色螺口反应瓶中,分别按投加比(氧化剂体积与样品体积的比值)0.2%、0.5%、1.0%、3.0%添加氧化剂,再添加活化剂,同时做空白对照,实验分组编号如表3所示。药剂添加后混匀,用NaOH溶液调节pH为11,盖紧瓶盖混匀静置。定期调节并维持反应溶液pH为11,所有实验组均在反应28 d后取样检测,且计算分析污染物的去除率。

实验室检测方法参考《土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 605-2011)^[32]标准,通过与待测目标物标准质谱图和保留时间比较进行定性、内标法进行定量。污染物去除率根据式(7)进行计算。

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中: η 为去除率; C_0 为污染物初始浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为氧化处理28 d后的污染物浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2)中试规模工程应用实验及采样分析方法。根据中试实验区域污染物的初始污染数据,同时结合实验室研究的最佳药剂投加比结论,确定单孔注药量。单孔注药量根据式(8)计算。

$$V = \frac{mw}{n\rho} \quad (8)$$

式中: V 为单孔注药体积, m^3 ; m 为实验区域含水层修复工程质量, kg ; n 为实验区域注射点数量,个; w 为最佳药剂投加比; ρ 为药剂密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

本研究的中试规模工程应用中,首先利用溶配药系统进行药剂配制,药剂搅拌混匀后通过注药泵送至高压旋喷钻机;根据每个注药点位置,调整钻机就位,采用三重管法^[29]进行药剂注射,开启注浆泵同时喷射药剂、液流、压缩空气,将固定量的氧化药剂注入至污染含水层。

中试修复施工完成30 d后,对区域内地下水进行监测,污染物采样监测井MW-1、MW-2、MW-3和 SO_4^{2-} 采样监测井SW-1、SW-2、SW-3、SW-4布点如图2所示,每月采样1次,共采集8个批次。检测指标为地下水中目标污染物(氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯以及 SO_4^{2-})。根据《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》(HJ 25.6-2019)^[33]中相关要求,对中试规模工程应用修复达标进行初判。

表3 化学氧化实验室实验设计分组

Table 3 Design of chemical oxidation batch experiments

实验组	氧化剂投加比例/%	实验组	氧化剂投加比例/%
GW1-1	0.0	GW2-1	0.0
GW1-2	0.2	GW2-2	0.2
GW1-3	0.5	GW2-3	0.5
GW1-4	1.0	GW2-4	1.0
GW1-5	3.0	GW2-5	3.0

注:表中实验组GW1-1、GW2-1为空白对照,GW1-2、GW1-3、GW1-4、GW1-5分别代表样品GW1的氧化药剂投加比为0.2%、0.5%、1%、3%,GW2-2、GW2-3、GW2-4、GW2-5分别代表样品GW2的氧化药剂投加比为0.2%、0.5%、1%、3%。

2 结果与讨论

2.1 污染物去除率的影响因素及氧化药剂投加比的优化

实验中选取 GW1、GW2 水样进行污染物浓度变化及去除率研究。由表 1 中数据可以看出：GW2 整体污染程度比 GW1 严重，分别研究碱活化过硫酸盐对 2 种样品中各污染物的去除效果 (GW1 中三氯乙烯未超标故不作分析)，污染物浓度变化及污染物去除率变化如表 4、表 5 所示。表中各实验组投加比信息详见表 1。

1) 污染物初始浓度对污染物去除率的影响。GW1 中氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-

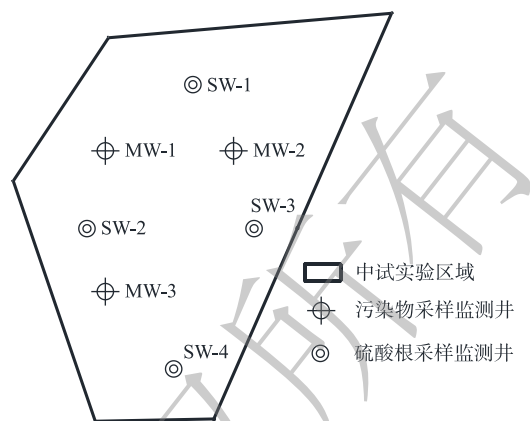


图 2 中试实验区域监测井布设
Fig. 2 Arrangement monitoring wells in the pilot experiment area

表 4 GW1 样品污染物浓度及去除率

Table 4 Pollutant concentration and removal effect for GW1 sample

样品	氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯乙烯 去除率/%	反-1,2-二氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	反-1,2-二氯乙烯 去除率/%	顺-1,2-二氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	顺-1,2-二氯乙烯 去除率/%
初始	3 310	0	294.4	0	6 740	0
GW1-1	358	89.18	239.4	18.68	5 740	14.84
GW1-2	162	95.11	228	22.55	3 010	55.34
GW1-3	160	95.17	109	62.98	611	90.93
GW1-4	7	99.79	9.3	96.84	42.9	99.36
GW1-5	0	100.00	0	100.00	0.8	99.99

表 5 GW2 样品污染物浓度及去除率

Table 5 Pollutant concentration and removal effect for GW2 sample

样品	氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯乙烯 去除率/%	反-1,2-二氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	反-1,2-二氯乙烯 去除率/%	顺-1,2-二氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	顺-1,2-二氯乙烯 去除率/%	三氯乙烯 浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	三氯乙烯 去除率/%
初始	6 090	0	3 550	0	21 800	0	4 750	0
GW2-1	3 020	50.41	3 050	14.08	20 000	8.26	2 620	44.84
GW2-2	2 670	56.16	3 000	15.49	18 800	13.76	2 520	46.95
GW2-3	1 870	69.29	2 650	25.35	18 600	14.68	2 360	50.32
GW2-4	1 570	74.22	1 500	57.75	10 600	51.38	1 220	74.32
GW2-5	0	100.00	6.2	99.83	36.6	99.83	0	100.00

二氯乙烯初始浓度分别为 3 310、294.4、5 740 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；GW2 中氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯初始浓度分别为 6 090、3 550、18 800、4 750 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ；显然 GW2 中对应各污染物浓度更高，如表 2 所示。通过比较 2 种样品在相同氧化药剂投加比条件下同 1 种污染物浓度的变化情况，研究污染物初始浓度对污染物去除率的影响。如表 4 和表 5 所示，GW1、GW2 中各污染物在碱活化过硫酸盐的作用下浓度均呈下降趋势，但降幅有明显差别。在药剂投加比为 0.2% 时，GW1-2 中氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 95.11%、22.55%、55.34%，然而 GW2-2 中对应污染物的去除率分别为 56.16%、15.49%、13.76%，三氯乙烯的去除率为 46.95%，

可见, 在此投加比下 GW1 中各污染物的去除率均高于 GW2; 在药剂投加比为 0.5% 时, GW1-3 中氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 95.17%、62.98%、90.93%, 而 GW2-3 中对应污染物的去除率分别为 69.29%、25.35%、14.68%, 三氯乙烯的去除率为 50.32%。同样地, 该投加比下 GW1 中各污染物的去除率也都高于 GW2; 在药剂投加比为 1% 时, GW1-4 中氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 99.79%、96.84%、99.36%, 而 GW2-4 中对应污染物的去除率分别为 74.22%、57.75%、51.38%, 三氯乙烯的去除率为 74.32%。该投加比下 GW1 中各污染物的去除率同样都高于 GW2。综上, 当药剂投加比为 0.2%、0.5%、1% 时呈现出相同的规律, 即: 在同一药剂投加比下, 污染物初始浓度越高, 去除率越低。但随着氧化药剂投加比的增加, 2 种样品中同一种污染物的去除率差别缩小。直到氧化药剂投加比为 3% 时, GW1-5、GW2-5 中各污染物去除率无明显差异, 均达到 99% 以上。

顾小钢等^[34]对热活化过硫酸盐处理地下水中氯代烃的研究结果表明, 随着初始浓度的增加, 三氯乙烯的去除率逐渐降低, 这与本研究的结果一致。因此, 在后续的实际工程应用时, 根据污染物的初始浓度确定经济、有效的氧化剂最佳投加比。此外, 由表 4 和表 5 可看出, 在未投加氧化药剂时, GW1-1 和 GW2-1 的氯乙烯浓度大幅降低。陈梦舫等^[10]的研究表明, 氯乙烯的非生物水解作用或脱卤化氢半衰期 >10 a、厌氧生物降解半衰期 >60 d, 本实验的反应时间仅为 28 d, 据此推测氯乙烯的衰减并非主要由物化与生物降解造成。氯乙烯为沸点 -13.9℃ 的挥发性有机物, 可能该污染物在实验条件下存在一定程度的挥发衰减。

2) 氧化药剂投加比对污染物去除率的影响及最佳氧化药剂投加比。通过对比分析 GW1 和 GW2 在不同药剂投加下各污染物的浓度变化及去除率, 以研究氧化药剂投加比对污染物去除的影响规律并确定最佳药剂投加比。如表 4 和表 5 所示, GW1 在药剂投加比为 0.2%、0.5%、1% 时, 氯乙烯的去除率分别为 95.11%、95.17%、99.79%, 反-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 22.55%、62.98%、96.84%, 顺-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 55.34%、90.93%、99.36%; GW2 在药剂投加比为 0.2%、0.5%、1% 时, 氯乙烯的去除率分别为 56.16%、69.29%、74.22%, 反-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 15.49%、25.35%、57.75%, 顺-1,2-二氯乙烯的去除率分别为 13.76%、14.68%、51.38%; 三氯乙烯的去除率分别为 46.95%、50.32%、74.32%。

以上结果表明, 反应 28 d 后, 在不同药剂投加比下, GW1 和 GW2 中的污染物去除规律一致, 即随着氧化剂投加比提高, GW1 和 GW2 中氯代烃污染物浓度逐渐降低、相应的去除率逐渐提高。由此可见, 药剂投加比对污染物去除效果影响显著, 氧化剂投加比与污染物的去除率成正比。这可能是由于在相同的反应时间内, 氧化剂浓度越高, 碱活化产生的自由基越多, 从而增加了自由基氧化氯代烃的反应量。这与顾小钢等^[34]的研究结论相符。由此可见, 氧化药剂投加比是影响污染物去除率最直接、关键的因素, 这也与 GU 等^[22]的研究结果相符。

考虑避免药剂过度添加和经济成本, 当污染物去除率达到 99% 以上或不再增加时, 基本可认为氧化药剂投加量对于该污染物的去除达到饱和, 无须再投加氧化药剂, 此时为最佳氧化药剂投加比。对 GW1 和 GW2 样品中不同污染物的最佳投加比分析如下: GW1 的反-1,2-二氯乙烯去除率, GW2 的氯乙烯去除率、反-1,2-二氯乙烯去除率、顺-1,2-二氯乙烯去除率、三氯乙烯的去除率, 随氧化药剂投加量变化的规律基本一致, 变化线性明显, 均在氧化药剂投加比为 3% 时达到去除率 99% 以上; GW1 的氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯去除率在药剂投加比为 1% 时达到去除率 99% 以上, 氧化剂投加量继续增加对污染物去除率影响不显著。

在多种氯代烃污染物复合的污染介质中, 各污染物对氧化药剂需求规律不同, 一定范围内污染物去除率与氧化药剂投加比正相关。综合上述结果可知: 处理本场地内与 GW1 同等反-1,2-二氯乙烯污染程度、GW2 同等氯乙烯去除率、反-1,2-二氯乙烯去除率、顺-1,2-二氯乙烯去除率、三氯

乙烯污染程度的地下水时, 建议最佳氧化剂投加比为3%; 处理GW1同等氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯污染程度的地下水时, 建议最佳氧化剂投加比为1%。

综上所述, 建议在后续工程应用中的氧化剂投加比为1%~3%, 具体投加比可根据污染物初始浓度确定。由表3可见, 本次中试实验区域的氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯的超标倍数为分别10.77、3.46、65.57、10.56倍, 污染程度与小试实验中GW1相当, 因此, 建议中试氧化中氧化剂投加比为1%。

2.2 中试规模工程应用区污染物及残留 SO_4^{2-} 浓度的变化

1) 实验区地下水中目标污染物浓度的变化。如图3所示, 实验区内3个采样点地下水中氯乙烯浓度随修复反应时间的延长而逐渐降低。在第6次采样时, MW-2位置氯乙烯浓度为 $52 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于修复目标值; 在第7次采样时, MW-1位置氯乙烯浓度为 $48 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于修复目标值; 在第8次采样时, MW-3位置氯乙烯浓度为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 已接近修复目标值。

如图4所示, 实验区内2个采样点地下水中反-1,2-二氯乙烯浓度(MW-2不超标, 在图中无显示)随修复反应时间的延长而逐渐降低。在第5次采样时MW-1和MW-3位置的反-1,2-二氯乙烯浓度分别为 $23 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 均低于修复目标值。

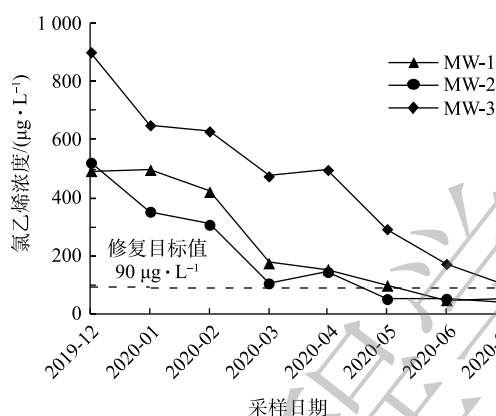


图3 修复过程中氯乙烯浓度变化

Fig. 3 Concentration changes of vinyl chloride during remediation

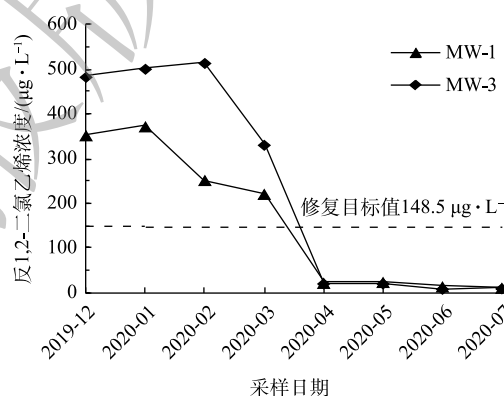


图4 修复过程中反-1,2-二氯乙烯浓度变化

Fig. 4 Concentration changes of trans-1,2-Dichloroethylene during remediation

如图5所示, 实验区内3个采样点地下水中顺-1,2-二氯乙烯浓度随修复反应时间的延长而逐渐降低。在第6次采样时, MW-2位置顺-1,2-二氯乙烯浓度为 $58.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于修复目标值; 在第8次采样时, MW-1位置顺-1,2-二氯乙烯浓度为 $28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于修复目标值; MW-3位置反-1,2-二氯乙烯浓度为 $119 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 接近修复目标值。

如图6所示, 实验区内3个采样点地下水中顺-1,2-二氯乙烯浓度随修复反应时间的延长而逐渐降低。在第2次采样时, MW-2位置三氯乙烯浓度为 $56.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于修复目标值; 在第5次采样时, MW-1和MW-3位置三氯乙烯浓度分别为 $41.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $54.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 均低于修复目标值。

综上所述, 在修复施工8个月, MW-1、MW-2位置4种目标污染物, 即氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯、顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯和MW-3位置的顺-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯浓度均已低于修复目标值。但MW-3的氯乙烯和反-1,2-二氯乙烯在第8次采样时浓度未达到但已接近修复目标值。这可能是由于该位点局部氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯污染较重。为确保修复效果、满足工程工期要求, 实际工程应用时针对MW-3位置地下水污染物初始浓度偏高的污染区域, 可适当调高氧化剂投加比或进行二次补充注射。

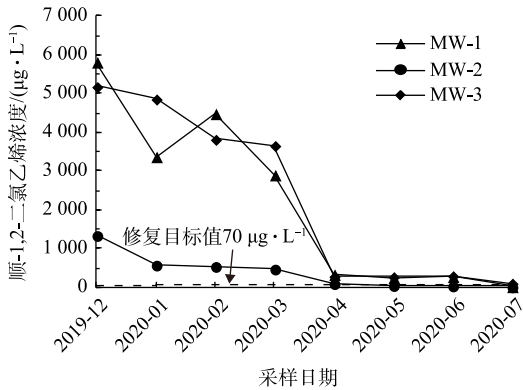


图 5 修复过程中顺 1,2-二氯乙烯浓度变化

Fig. 5 Concentration changes of cis 1,2-Dichloroethylene during remediation

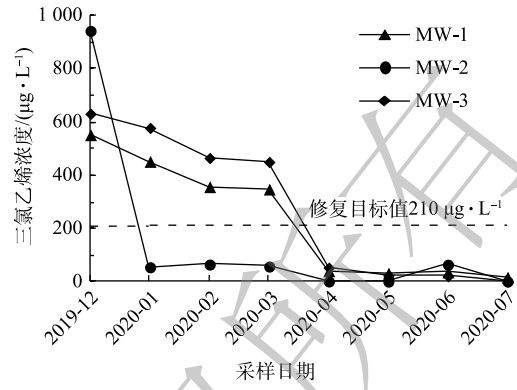


图 6 修复过程中三氯乙烯浓度变化

Fig. 6 Concentration changes of trichloroethylene during remediation

2) 实验区地下水中 SO_4^{2-} 含量变化。实验区修复施工结束后，对实验区内地下水中 SO_4^{2-} 浓度进行长期监测，实验区内地下水监测井编号为 SW-1、SW-2、SW-3、SW-4，监测井位置详见图 2。长期监测自注药施工完成、硫酸盐氧化剂与地下水中污染物反应稳定后开始，同时对地下水中的 SO_4^{2-} 残留浓度进行监测，将所获得的 SO_4^{2-} 浓度监测数据作为变量，建立 SO_4^{2-} 浓度随时间变化的估算模型如图 7 中的 SW-1 指数模型、SW-2 指数模型、SW-3 指数模型、SW-4 指数模型，并对模型进行精度验证和分析。SW-1、SW-2、SW-3、SW-4 监测井数据估算模型的可决系数 (coefficient of determination, R^2) 分别为 0.966 2、0.961 8、0.961 1、0.959 8，均通过回归方程的显著性检验，拟合效果好、预测精度高。

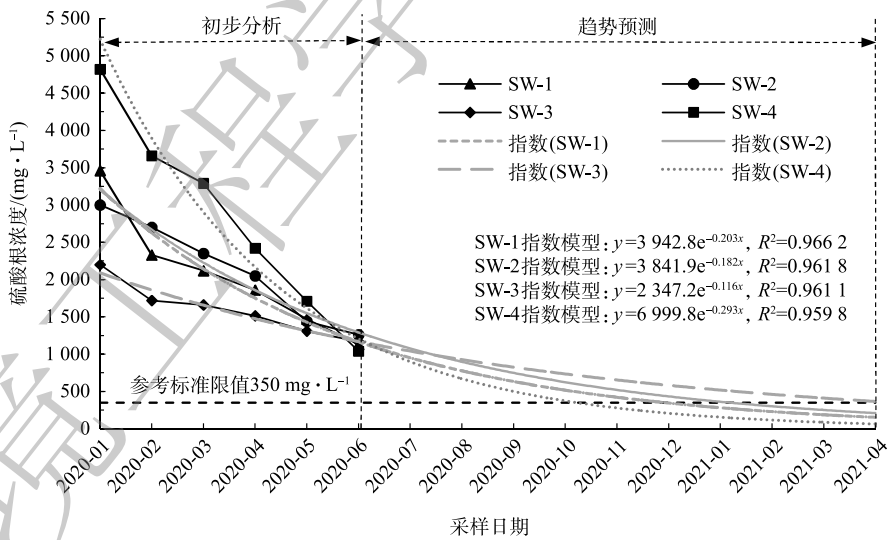


图 7 修复过程中 SO_4^{2-} 浓度的变化

Fig. 7 Concentration changes of sulfate during remediation

如图 7 所示，注药修复完成后随着时间的延长，实验区内地下水中残留 SO_4^{2-} 浓度总体呈持续下降趋势。由于 SO_4^{2-} 本身存在可作为电子受体被硫酸盐还原菌类微生物利用^[35]，也可与土壤中本底钙离子、钡离子等形成稳定沉淀^[27, 35]等多种自然降解途径。注药完成 3 个月后，SW-1、SW-2、SW-3、SW-4 样品中 SO_4^{2-} 浓度分别为 3 460、3 000、2 200、4 820 $mg \cdot L^{-1}$ ，实验区内各监测点位地下水中 SO_4^{2-} 浓度不同。这可能是由于施工后初期各个点位 SO_4^{2-} 随药剂注射迁移扩散的距离差和时间差

或者自然降解程度不同导致。注药完成8个月后, SW-1、SW-2、SW-3、SW-4样品中 SO_4^{2-} 浓度分别为1 130、1 260、1 170、1 040 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 整个实验区内地下水中残留 SO_4^{2-} 浓度趋近于同一浓度值。这可能是由于实验区域内的 SO_4^{2-} 整体分布已趋于均质化。

参考《地下水环境质量标准》(GB 14848-2017)^[36]中IV类标准, SO_4^{2-} 标准限制为350 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对注药完成8个月后实验区地下水中残留 SO_4^{2-} 浓度的趋势线进行预测分析。结果表明: SW-4在注药完成11个月、SW-1和SW-2在注药完成12个月、SW-3在注药完成16个月后的 SO_4^{2-} 浓度均达到参考标准。整体实验区域考虑最不利因素, 预测在注药完成16个月后地下水残留 SO_4^{2-} 浓度达到参考标准。

3 结论

1) 碱活化过硫酸盐可有效降解所研究典型氯代烃污染场地地下水中的目标污染物, 氯代烃去除率随着氯代烃初始浓度升高而降低, 碱活化过硫酸盐药剂投加比越大氯代烃去除率越高, 建议后续工程应用时氧化药剂投加比范围取1%~3%、中试规模应用时取1%。

2) 中试规模应用施工8个月后, 实验区的地下水氯代烃污染物基本降低至修复目标值以下, 局部浓度偏高区域后续可补充二次注射。中试设计的氧化药剂投加比、药剂注射方式、注射点位布设等参数合理, 可为后续大规模修复工程设计和实施提供参考。

3) 过硫酸盐氧化后环境中残留 SO_4^{2-} 浓度随着时间推移逐渐降低, 工程实施区域内的地下水中残留 SO_4^{2-} 浓度预计在施工第16个月达到《地下水环境质量标准》(GB 14848-2017)中IV类标准。

参考文献

- [1] 陆强, 李辉, 林匡飞, 等. 上海浦东某氯代烃场地地下水污染现状调查[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5): 1730-1737.
- [2] 张凤君, 刘哲华, 苏小四, 等. 土壤类型及组分对热活化过硫酸盐氧化降解土壤中挥发性氯代烃的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2018, 48(4): 1212-1220.
- [3] 王海平. 氯代烃芳香烃复合场地调查与修复技术[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(1): 141-143.
- [4] 高占敞, 杨雪, 彭英. 新型有机污染物氯代多环芳烃分析方法及其污染现状研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 287-296.
- [5] 刘云, 蒋仲安, 王灿. 氯代有机物生物降解研究进展[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 51-55.
- [6] 苏安琪, 韩璐, 晏井春, 等. 基于保护健康和水环境的氯代烃类污染场地地下水风险评估[J]. 环境工程, 2018, 36(7): 138-143.
- [7] ROSNER D, MARKOWITZ G. Persistent pollutants: A brief history of the discovery of the widespread toxicity of chlorinated hydrocarbons[J]. Environmental Research, 2013, 120(1): 126-133.
- [8] 宋震宇, 杨伟, 王文茜, 等. 氯代烃污染地下水修复技术研究进展[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(4): 104-106.
- [9] MICHALINA G, RENATA P F, BARBARA F. Assessment of chlorinated hydrocarbons residues contamination in edible mushrooms from the North-Eastern part of Poland[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 11: 4125-4129.
- [10] 陈梦航, 骆永明, 宋静, 等. 场地含水层氯代烃污染物自然衰减机制与纳米铁修复技术的研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 22(3): 85-89.
- [11] WATTS R J, AHMAD M, HOHNER A K, et al. Persulfate activation by glucose fir in situ chemical oxidation[J]. Water Research, 2018, 133: 247-254.
- [12] BESHA A T, BEKELE D N, NAIDU R, et al. Recent advances in surfactant-enhance *in-situ* chemical oxidation for the remediation of on-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1: 1261-1268.

- [13] 龙安华, 雷洋, 张晖. 活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J]. 化学进展, 2014, 26(5): 898-908.
- [14] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, Groundwater, 2nd ed. ISCO-2[M]. Washington, D. C., Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team, 2005.
- [15] 黄智辉, 纪志永, 陈希, 等. 过硫酸盐高级氧化降解水体中有机污染物研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2461-2470.
- [16] 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.
- [17] 袁蓁, 隋铭皓, 袁博杰, 等. 基于硫酸根自由基的活化过硫酸盐新型高级氧化技术研究新进展[J]. 四川环境, 2016, 35(5): 142-146.
- [18] HUANG K C, ZHAO Z, HOAG G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation[J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 551-560.
- [19] LIANG C, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of pH in persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 106-113.
- [20] 朱杰, 罗启仕, 郭琳, 等. 碱热活化过硫酸盐氧化水中氯苯的试验[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2256-2262.
- [21] 肖鹏飞, 姜思佳. 活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4862-4873.
- [22] GU X G, LU S G, LIN L, et al. Oxidation of 1, 1, 1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 11029-11036.
- [23] 杨乐巍, 张岳, 李书鹏, 等. 原位化学氧化高压注射修复优化设计与应用案例分析[J]. 环境工程, 2019, 37(8): 185-189.
- [24] 唐小龙, 吴俊峰, 王文超, 等. 有机污染土壤原位化学氧化药剂投加方式的综述[J]. 化工环保, 2015, 35(4): 376-380.
- [25] TSITONAKI A, SMETS B F, BJERG P L. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms[J]. *Water Research*, 2008, 42(4/5): 1013-1022.
- [26] 吴昊, 孙丽娜, 王辉, 等. 活化过硫酸钠原位修复石油类污染土壤研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2085-2095.
- [27] 王孙峻, 汪福旺, 韩进, 等. 原位化学氧化技术过硫酸钠使用后残留硫酸盐的影响探讨[J]. 农业环境与发展, 2013, 30(4): 24-28.
- [28] 廖朱玮. 基于过渡金属氧化物/类水滑石活化过硫酸盐降解有机污染物的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [29] 杨乐巍, 李书鹏, 郭丽莉, 等. 土壤及地下水原位注入: 高压旋喷注射原位修复系统及方法: 201610464626.7[P]. 2016-09-28.
- [30] Klozur工业污染场地活化强氧化环境修复技术[J]. 中国环保产业, 2016(4): 71-72.
- [31] 郭丽莉, 李书鹏, 崔双超, 等. 一种有机污染土壤修复溶配药系统: 201420445542.5[P]. 2014-12-10.
- [32] 环境保护部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法: HJ 605-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [33] 生态环境部. 污染地块地下水修复和风险管控技术导则: HJ 25.6-2019[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [34] 顾小钢, 吕树光, 邱兆富, 等. 热活化过硫酸盐处理地下水中氯代烃的研究[C]//上海市化学化工学会. 上海市化学化工学会2011年度学术年会论文集. 上海, 2011: 132-133.
- [35] 魏利, 王艳君, 马放, 等. 反硝化抑制硫酸盐还原菌活性机理及应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(4): 85-88.
- [36] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水环境质量标准: GB/T 14848-2017[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017.

(责任编辑: 曲娜)

Remediation effect of alkali-activated persulfate in groundwater of a chlorinated hydrocarbon contaminated site

LI Chuanwei^{1,2}, CHI Keyu^{1,2,*}, YANG Yuewei^{1,2}, LIU Peng^{1,2}, WANG Wenfeng^{1,2}, LI Shupeng^{1,2}, DU Jiaohao^{1,2}

1. Beijing Construction Engineering Group Environmental Remediation Co. Ltd., Beijing 100015, China

2. National Engineering Laboratory for Site Remediation Technologies, Beijing 100015, China

*Corresponding author, E-mail: chikeyu@bceer.com

Abstract Alkali-activated persulfate is suitable to treat chlorinated hydrocarbons in contaminated soil and groundwater. Taking the typical chlorinated hydrocarbon contaminated site as the research object, the batch experiment and pilot engineering application have been conducted to degrade chlorinated hydrocarbons by alkali-activated persulfate oxidation. The experimental results showed that the pollutant removal efficiency was related to the initial concentration of pollutants and the addition ratio of oxidant. The higher the initial concentration of pollutants, the lower the removal efficiency. The larger the amount of oxidant within a certain range, the higher the removal efficiency. The optimal oxidant addition ratio was 1%~3% to treat chlorinated hydrocarbons in groundwater of the typical site. In the pilot experiment, the high-pressure rotary spray process was used to inject the oxidant with the optimal dosing ratio into the contaminated aquifer. The tracking monitoring results showed that the concentration of pollutants in the groundwater decreased significantly after 8 months remediation with the injected oxidant, the concentration of pollutants at most zones reached the remediation target, the other region with high initial concentration approached the remediation target. The concentration of oxidant-residual sulfate was monitored simultaneously, and the sulfate concentration gradually decreased with time extension. The trend analysis predicts that the concentration of residual sulfate will gradually decrease and return to a normal level or meet the relevant standards.

Keywords groundwater remediation; in-situ chemical oxidation; chlorinated hydrocarbons; organic contaminated site