



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202209064 中图分类号 X53 文献标识码 A

金维香, 李勇, 刘仁华, 等. 4 种碱基添加剂对 1,2,4-三氯苯污染土壤热脱附效果的影响[J]. 环境工程学报, 2022, 16(12): 4074-4084. [JIN Weixiang, LI Yong, LIU Renhua, et al. Effects of four base additives on thermal desorption of 1,2,4-trichlorobenzene contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(12): 4074-4084.]

4 种碱基添加剂对 1,2,4-三氯苯污染土壤热脱附效果的影响

金维香^{1,2}, 李勇^{1,3,✉}, 刘仁华², 孙艺源¹, 李婷蔚¹

1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州市宏宇环境科技股份有限公司, 苏州 215000; 3. 佛山市南海区苏科大环境研究院, 佛山 528200

摘要 含氯有机物是土壤中常见的污染物质, 对人体危害大, 采用热脱附修复技术去除。通过改变加热温度、加热时间及添加 4 种碱性物质 (NaHCO₃、NaOH、Ca(OH)₂、CaCO₃) 等条件获取 TCB 的去除效率及污染土壤理化性质变化情况。实验结果表明, 热脱附能有效去除土壤中 TCB, 当温度为 350 °C 加热 30 min 时, 污染土壤中 TCB 去除率为 83.27%; 碱性物质的添加能有效强化热脱附过程, 添加 1% 的 NaHCO₃、NaOH、Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 后, TCB 去除率分别提高了 28.28、26.13、20.28、18.19%。碱性物质的添加促进了 TCB 的脱氯和降解, 相比于无碱性物质热脱附, 添加 1%NaHCO₃ 和 NaOH 后尾气中 DCBz 增加了 5.4 ug·L⁻¹ 和 3.65 ug·L⁻¹。热脱附后土壤有机碳、有效磷质量分数和阳离子交换量减少, 电导率增大; 碱基协同热脱附前后土壤的总有机碳质量分数变化不大, 土壤中有效磷质量分数和阳离子交换量明显增大, 脱附条件为 250 °C、30 min 以及 1% 的 Ca(OH)₂ 时, 脱附前后有效磷由 57.5 mg·kg⁻¹ 增大至 80.2 mg·kg⁻¹, 阳离子交换量由 19.72 cmol⁺·kg⁻¹ 增大至 24.4 cmol⁺·kg⁻¹。本研究结果可为热脱附技术修复三氯苯污染土壤提供技术参考。

关键词 三氯苯; 协同热脱附; 碱基催化脱氯; 土壤理化性质; 脱附效率

含氯挥发性有机物 (Cl-VOCs) 是我国京津冀、长三角和珠三角地区土壤最常检测到的挥发性有机污染物 (VOCs) 之一^[1-3]。Cl-VOCs 挥发性强, 具有环境持久性和抗生物降解性等特点, 人体长期接触含氯有机物, 可使机体抵抗力下降, 引起神经衰弱综合征等疾病^[4-6]。

Cl-VOCs 污染土壤目前常用修复方法有生物降解^[7]、土壤淋洗^[8]、化学催化氧化^[9]以及热脱附^[10]。近年来, 热脱附技术由于处理周期短、安全性高、二次污染小等优点^[11]被广泛应用于有机污染场地的处置。热脱附是一个加热分离的过程, 加热温度^[12]和脱附时间^[13]是影响热脱附效率的关键因素。Cl-VOCs 在热脱附过程中进行脱氯和降解^[14]。有研究发现在热脱附过程中添加碱性物质能促进 Cl-VOCs 的降解和脱氯。KAWAHARA 等^[15]利用加热和碱基促进有机氯组分的活化, 发现碱基能促进氯原子的脱除; 刘洁等^[16]发现, NaOH 的加入会促进污染土壤中多氯联苯的脱附和降解; 黄海等^[17]研究发现, 碱性物质投加能有效提高硫丹的脱氯效率。这些研究均表明, 碱性物质具有强化热脱附修复 Cl-VOCs 的潜力, 但对添加碱性物质协同热脱附修复三氯苯污染土壤的工程

收稿日期: 2022-09-13; 录用日期: 2022-11-10

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017zx07205002)

第一作者: 金维香 (1997—), 女, 硕士研究生, Jinwx0215@126.com; ✉通信作者: 李勇 (1969—), 男, 博士, 教授, yongli69@163.com

案例鲜有报道。加热能有效去除污染土壤中的有机污染物质, 但加热对土壤理化性质的改变也存在不容忽视的影响^[18]。目前, 国内对热脱附前后土壤理化性质变化的研究较少, 土壤有机碳、有效磷、阳离子交换量和电导率是土壤性质中比较典型的指标, 可以通过研究以上指标来综合评估土壤性质的变化。

以 1,2,4-三氯苯 (TCB) 污染土壤为研究对象, 选取廉价易得的 NaOH、Ca(OH)₂、NaHCO₃ 和 CaCO₃ 为添加剂进行强化热脱附实验。探究脱附时间、加热温度以及碱基添加剂对污染土壤中 TCB 去除效率的影响, 并选取有机碳含量、有效磷浓度、土壤阳离子交换量和电导率作为热脱附前后土壤的理化性质指标进行分析验证中低温 (150~350 °C) 热脱附对土壤理化性质的影响, 以为 TCB 污染土壤热脱附的实际应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 设备与装置

利用自行组装的热脱附系统进行实验, 构造如图 1 所示。该系统包括气氛控制单元、热解单元、尾气吸收单元。气氛控制单元由高纯氮气 (99.999%) 进行供气, 玻璃转子流量计控制流速, 主要作用为保证反应区的气氛及携带挥发目标污染物至尾气吸收系统; 热解单元为程序升温管式炉 (GL 系列, 上海司阳精密设备有限公司); 尾气吸收系统由 3 个洗气瓶组成 (分别为空瓶防倒吸、2 瓶正己烷溶剂); 样品检测采用气相色谱仪 (Agilent 7890A 型, 美国安捷伦科技公司)、质谱仪 (Agilent 5973N 型, 美国安捷伦科技公司);

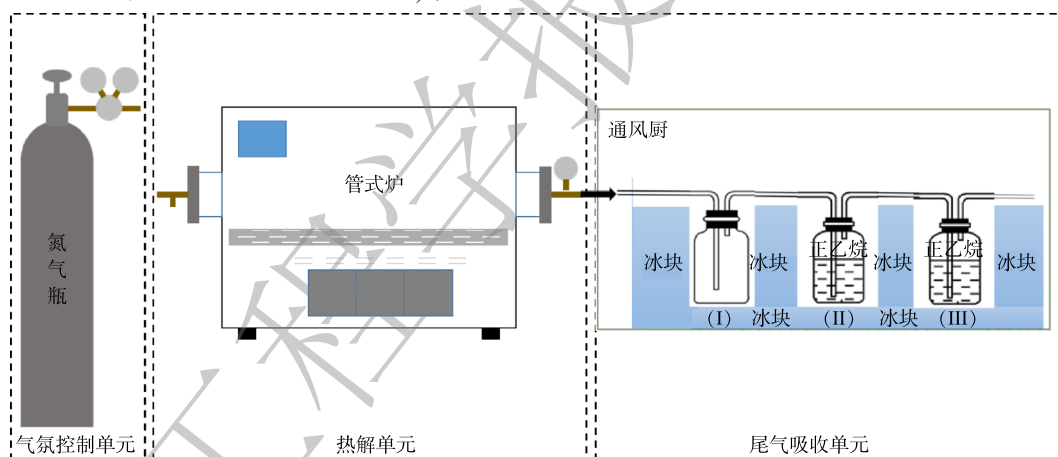


图 1 TCB 污染土壤热脱附修复系统

Fig. 1 Thermal desorption remediation system of TCB contaminated soil

1.2 实验方法

1.2.1 实验土壤的制备

供试土壤。土壤采自苏州吴江区某无污染地块黏土层土壤, 将土壤样品 (约 2.0 kg) 均匀铺在干净的托盘上, 去除碎石等杂物后放置于通风阴凉处自然风干, 研磨过筛后备用, 供试土壤基本理化性质见表 1。

模拟污染土壤配制。按照实验设计污染物浓度量取一定量 TCB 标液溶解至正己烷中, 然后将溶有 TCB 的正己烷溶液与 2 kg 干净土壤混匀后待正己烷挥发完全, 装至棕色大容量土壤采样瓶中

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimental soil

含水率/%	pH	有机碳/%	有效磷/(mg·kg ⁻¹)	阳离子交换量/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	电导率/(mS·m ⁻¹)
12.5	7.52	1.93	48.1	19.73	13.32

避光养护 15 d 后分点采集土样测定其质量分数,若所有点位 TCB 质量分数相差不大且与理论上所配制的目标质量分数相差较小便可得到符合试验设计的模拟 TCB 污染土壤。

1.2.2 实验设计

实验开始前,将管式炉升温至指定温度,石英管中通入稳定的氮气(流速为 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),通过洗气瓶气泡间隔检查验证整个热脱附系统是否有漏气等问题。称取 20 g 污染土壤于坩埚中,待管式炉升温至目标温度后将坩埚推入管式炉加热区域。为研究热脱附修复过程中加热温度、脱附时间、添加剂含量对污染土壤中 TCB 去除效果的影响,进行 2 组实验:基础系统参数对热脱附效率的影响(温度与时间)实验,设置加热温度为 150、200、250、300、350 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为 15、30、45、60、90 min;碱基强化热脱附实验(强碱与弱碱),分别称取质量分数为 0.1%、0.5%、1.0% 和 5.0% 的 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 NaHCO_3 和 CaCO_3 ,以混合法与 TCB 污染土壤样品混合均匀后进行热脱附。加热结束后打开管式炉取出试样待冷却至室温后,准确称取样品至 40 mL 采样瓶中待测,每个检测指标设置 3 个平行样。

1.3 评价指标

热脱附过程中,有机污染物的脱除主要为物理挥发且热脱附前后土壤样品质量无明显改变,为准确描述污染土壤热脱附过程中有机物的去除效果,引入 TCB 去除效率(removal efficiency, RE)的定义,计算方法如式(1)所示。

$$\text{RE} = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为热脱附前土壤中污染物的质量分数, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_1 为热脱附后土壤中残留污染物的质量分数, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4 分析方法

土壤中的有机污染物测定按照《HJ 642-2013 土壤和沉积物挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法》^[19];有机碳检测按照《土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化-分光光度法 HJ 615-2011》^[20];有效磷检测按照《土壤有效磷的测定 NY/T1121.7-2014》^[21];阳离子交换量按照《土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法 HJ 889-2017》^[22];电导率按照《土壤电导率的测定 电极法 HJ802-2016》^[23];实验产生的尾气通过正己烷吸收,按照《水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法 HJ 621-2011》^[24]进行气相组分测定。

2 结果与讨论

2.1 基础系统参数对热脱附效率的影响

不同加热温度、时间下污染土壤中 TCB 去除率的动态变化曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出热脱附能够有效脱除污染土壤中的 TCB,随着温度的升高,污染土壤中 TCB 的质量分数逐渐降低,去除率不断增大。模拟土壤中 TCB 的初始测定值为 $3.25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,当加热温度仅为 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,污染土壤中 TCB 已有明显脱附效果。在低温条件下,有机污染物的去除以物理蒸发(挥发),较高温条件下分子结构破坏,进行化学降解^[25]。当温度升高至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,加热温度接近 TCB 的沸点(211.4 $^{\circ}\text{C}$),此时可能伴随 TCB 的降解脱氯,脱附时间为 15 min 时,去除率为 37.7%,脱附时间 90 min 时,去除率达到 71.7%;当脱附时间为 45 min 时,加热温度分别为 150、200、250、300 和 350 $^{\circ}\text{C}$,TCB 的去除率分别为 44.5%、58.6%、79.6%、95.3% 和 98.7%。当温度远超污染物沸点时(350 $^{\circ}\text{C}$),污染土壤中的 TCB 去除率仅 15 min 便达到了 82.9%,在 90 min 达到 99.85%,但该温度条件下去除率增长缓慢甚至基本保持不变,不仅因为此时土壤中残留的 TCB 已很少,而且所残留的微量 TCB 解吸还受其赋存状态的影响^[26]。不断加大加热温度和脱附时间虽然最终能够将污染土壤中的 TCB 几乎全部去除,但能耗也不断提高,增加脱附成本,对土壤理化性质的影响也较大。因此,在污染土壤热脱附过程中,需要合理设定脱附温度和时间,从而在保障修复效果的同时控制

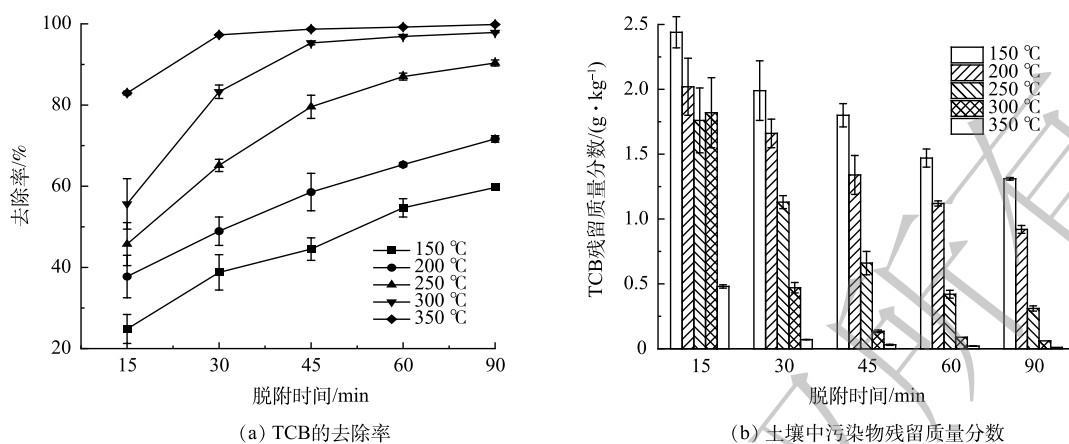


图 2 TCB 的去除率与残留质量分数

Fig. 2 Removal rate and residual concentration of TCB

修复成本。

2.2 多种碱基添加剂强化热脱附效果

1) 不同添加剂质量分数对热脱附效率的影响。图 3 为三氯苯污染土壤在加热温度为 250 °C，

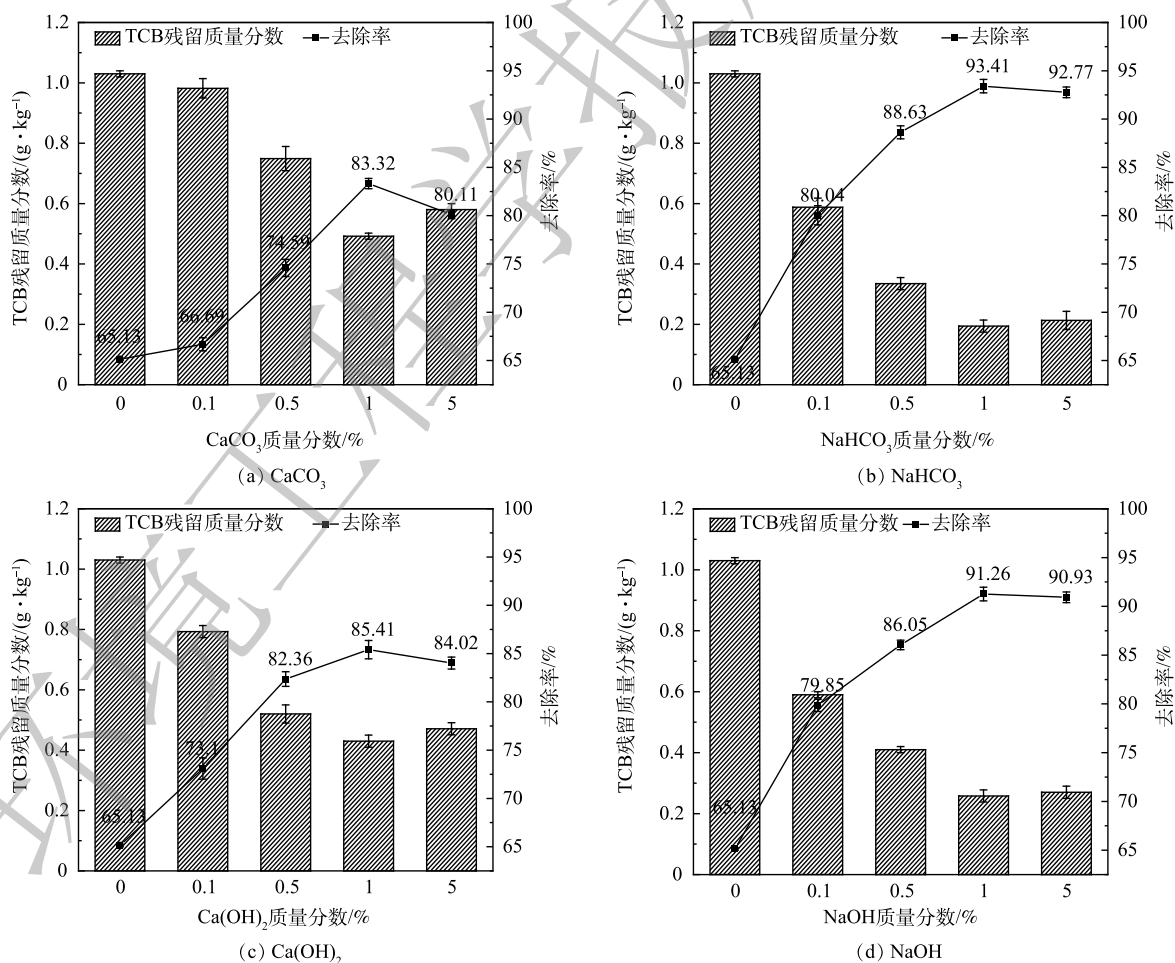


图 3 不同质量分数的碱性物质强化热脱附结果

Fig. 3 Results of enhanced thermal desorption of alkaline substances with different mass fractions

脱附时间为 30 min 时, 4 种碱性添加剂在不同质量分数下污染土壤中 TCB 的去除率。可以明显看到, 4 种碱性添加剂均对污染土壤中三氯苯的去除有积极影响。未添加碱性物质时去除率为 65.13%, 4 种添加剂的强化热脱附效果呈现相同的趋势: 当分别加入 0.1%、0.5%、1% 的碱性物质后, TCB 去除率不断增大; 随着添加剂持续增多, 热脱附去除效率稍有降低, 添加质量分数由 1% 升至 5% 时 CaCO_3 组, 去除率由 83.32% 降至 80.11%; NaHCO_3 组由 93.41% 降低至 92.77%; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组由 85.41% 降至 84.02%, NaOH 组由 91.26% 降低至 90.93%。这可能是由于过多的添加剂降低了混合土壤的导热系数所导致^[27]。4 种添加剂中 NaHCO_3 的强化效果最佳, 由于目前研究人员尚未明确量化热脱附过程中的传热和传质, 基于土壤间隙、污染物和加热条件之间的关系, 仍然很难判断传热和传质对热脱附的贡献^[28]。因此, 推测可能是由于 NaHCO_3 在 97~270 °C 时会分解为 Na_2CO_3 、 CO_2 和水蒸气^[29], 分解产生的 CO_2 和水蒸气增大了土壤颗粒间的通风量, 增加了气体流速, 促进污染物的迁移和运输。其余 3 种碱性添加剂的强化效果随添加剂的碱性增强而增大; 在相同的反应条件下, 三氯苯的脱氯效率大小顺序与碱性物质碱性的强弱顺序一致, 这与肖叶等^[30] 研究结果一致。

2) 相同添加剂质量分数对热脱附效率的影响。为进一步研究不同参数对热脱附的影响效果, 结合 2.1 的 1) 中实验结果, 在 4 种添加剂的质量分数为 1% 加热温度为 250 °C 的条件下, 研究不同加热时间对 TCB 去除率的影响。选取加热时间为 15、25、35、45 min, 结果如图 4 所示。实验结

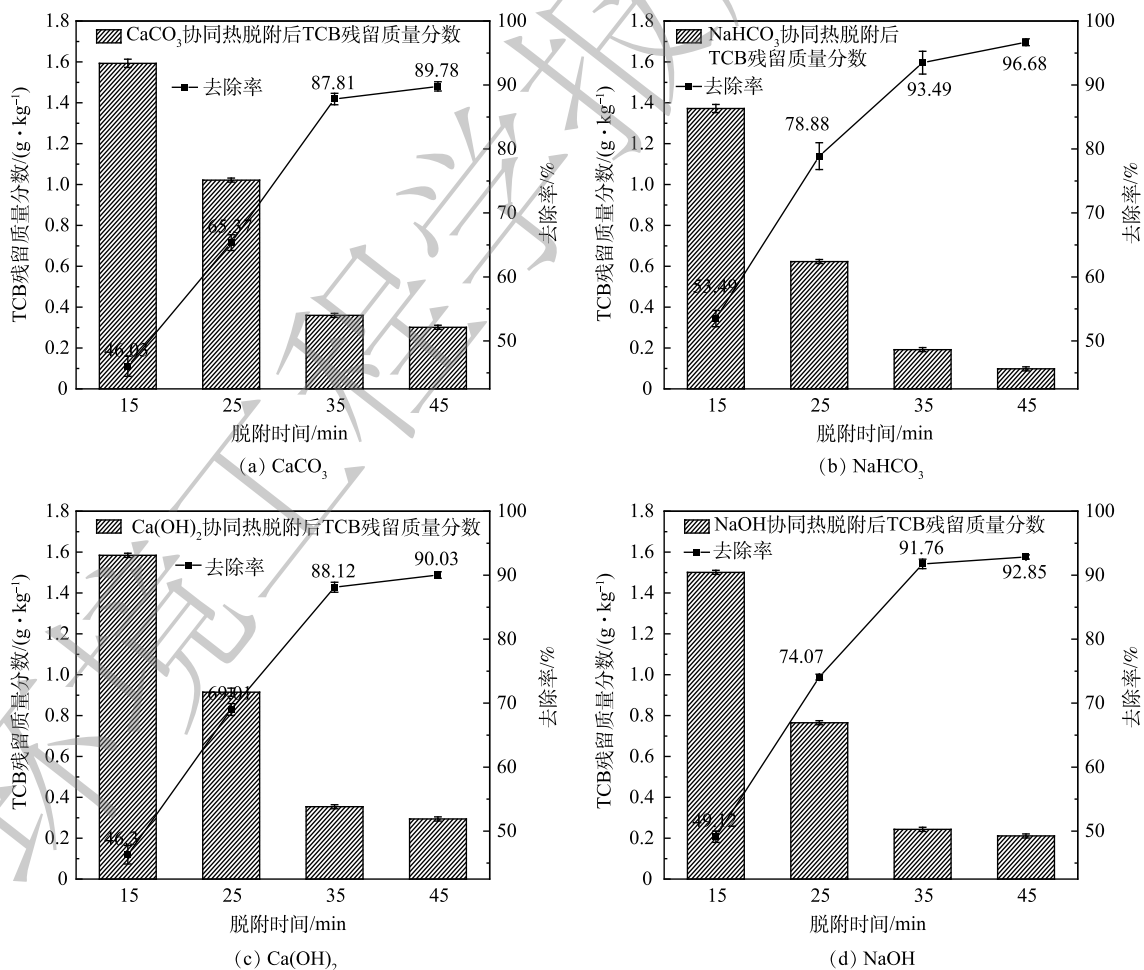


图 4 相同质量分数的碱性物质强化热脱附结果

Fig. 4 Results of enhanced thermal desorption of alkaline substances with the same mass fraction

果显示，对比 250 °C、45 min 未添加碱性物质时的去除率 (79.6%)，添加 1% 的 CaCO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 后，去除率分别提高了 10.8%、17.08%、10.43% 和 13.25%。进一步延长加热时间，去除率增幅不明显，因为对于污染土壤来说，其污染物分为大量可提取态和少量残留态，可提取态易脱附，但残留态与土壤颗粒结合紧密，加之其吸附的位置较深，使其不容易脱附^[31-32]。根据 2.1 节中 350 °C、90 min 去除率为 99.85%，推测少量残留态的去除需结合更高的脱附温度和时间，温度和时间仍是热脱附过程中关键因素。

3) 强化热脱附动力学。为了进一步验证碱基对于热脱附的强化效果，运用一级动力学进行模拟拟合，图 5 为 250 °C 下 3 种碱性物质 (质量分数均为 5%) 协同脱附 15、20、25、30、35、40、45 min 后一级动力学模拟。根据拟合可以看出，未添加添加剂的土壤 (NA) 反应速率常数 $k=0.037\ 52$ ，添加 NaHCO_3 的反应速率常数 $k=0.098\ 08$ ，添加 NaOH 的反应速率常数 $k=0.076\ 19$ ，添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应速率常数 $k=0.063\ 23$ ，添加 CaCO_3 的反应速率常数 $k=0.058\ 79$ ；反应速率常数 k 值越大，脱附效率越高，动力学拟合结果与 2.2 节第一项的实验结果一致。

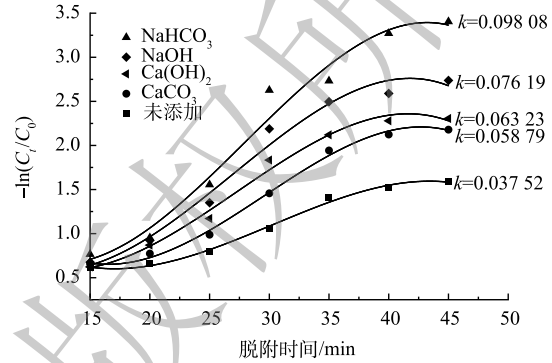


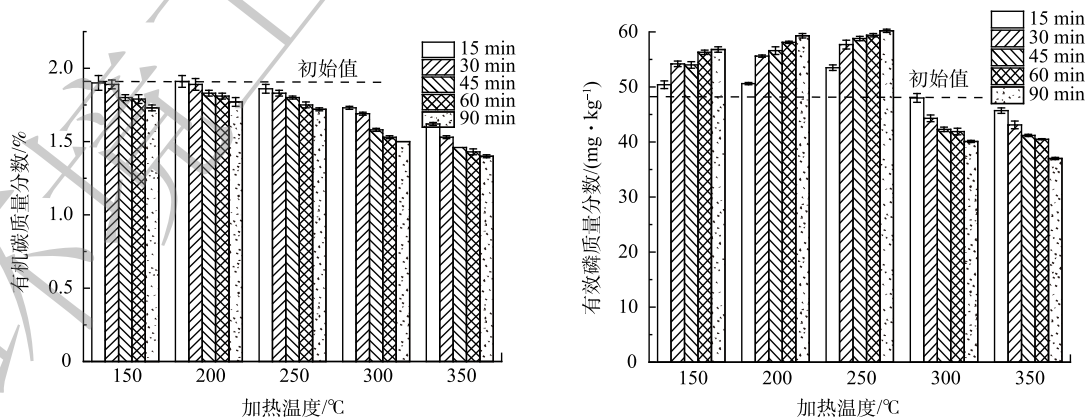
图 5 热脱附动力学模拟

Fig. 5 Dynamic simulation of thermal desorption

2.3 热脱附前后土壤理化性质变化

1) 系统参数条件下热脱附后土壤理化性质变化。为研究热脱附时不同加热时间和加热温度对土壤理化性质的影响，对热脱附前后土壤中有有机碳、有效磷质量分数进行检测，结果如下图 6 所示。可以看出，在相同加热温度下，随着加热时间的上升，土壤有机碳质量分数下降，在加热温度为 150 °C 时，随着加热时间从 15 min 上升至 90 min，土壤含碳量从 1.92% 下降至 1.73%；加热温度为 350 °C 时，土壤有机碳质量分数由 1.62% 降至 1.41%。在相同的加热时间下，含碳量下降的幅度随温度增大而增大。由此可见，低温条件 (150 °C) 对土壤有机碳含量影响较小，中温条件 (250~350 °C) 能加快有机碳的分解，减少土壤中的有机碳。

未经热脱附处理的污染土壤有效磷为 $48.1\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，随着热脱附的进行，土壤中有有效磷质量分



(a) 热脱附后污染土壤有机碳质量分数

(b) 热脱附后污染土壤有效磷质量分数

图 6 热脱附后污染土壤有机碳、有效磷质量分数

Fig. 6 Mass fraction of organic carbon and available phosphorus in polluted soil after thermal desorption

数开始增加,在系统参数条件为 250 ℃、90 min 时,相比初始值,质量分数增加了 12.1 mg·kg⁻¹;在 250 ℃ 之前,有效磷质量分数随加热温度的增加、脱附时间的延长呈递增趋势,但增幅不大。这可能是因为,土壤中较少部分有机质发生分解,有机质中的磷素以可溶性灰分的形式存在于土壤中,因此增加了土壤中有效磷的含量^[33]。当加热温度达 300 ℃ 时,土壤中有效磷质量分数骤减,在脱附 90 min 后,污染土壤中有效磷质量分数降至 40.1 mg·kg⁻¹,这是由于土壤中有效磷与有机质正相关,当土壤中大部分有机质被分解后,有效磷也随之大幅降低^[34]。

土壤阳离子交换量(CEC)和电导率(EC)的特征值能反映土壤肥力,是评价土壤改良和合理施肥的重要依据^[35]。CEC 和 EC 的变化如下图 7 所示。热脱附前土壤中 CEC 为 19.73 cmol⁺·kg⁻¹,随着热脱附的进行,土壤 CEC 开始逐渐降低,但降幅较小,直至脱附温度升至 250 ℃ 后,土壤 CEC 骤减,例如在 250 ℃ 时脱附 60 min 后,CEC 为 17.4 cmol⁺·kg⁻¹,但当温度为 300 ℃ 时,CEC 为 12.9 cmol⁺·kg⁻¹,影响土壤阳离子交换能力的主要因素是土壤胶体类型和有机质含量,热脱附后土壤中有机质的含量降低,从而影响了有机物和无机阳离子交换基团组成的有机-无机胶体复合物的形成,故导致土壤阳离子交换量的下降^[36]。与 CEC 变化趋势相反,土壤 EC 随温度升高呈先上升后下降的趋势,300 ℃ 时为拐点。土壤含水率、颗粒形状、粒径分布和阳离子交换量是影响土壤 EC 的主要因素^[37]。当温度到达 300 ℃ 后,此时土壤 CEC 较小,加之高温使土壤大颗粒破裂引起土壤颗粒的不规则性,非球形颗粒形状和较宽的粒径分布也往往会降低土壤的 EC 值。因此,在 300 ℃ 后,土壤 EC 值骤减。

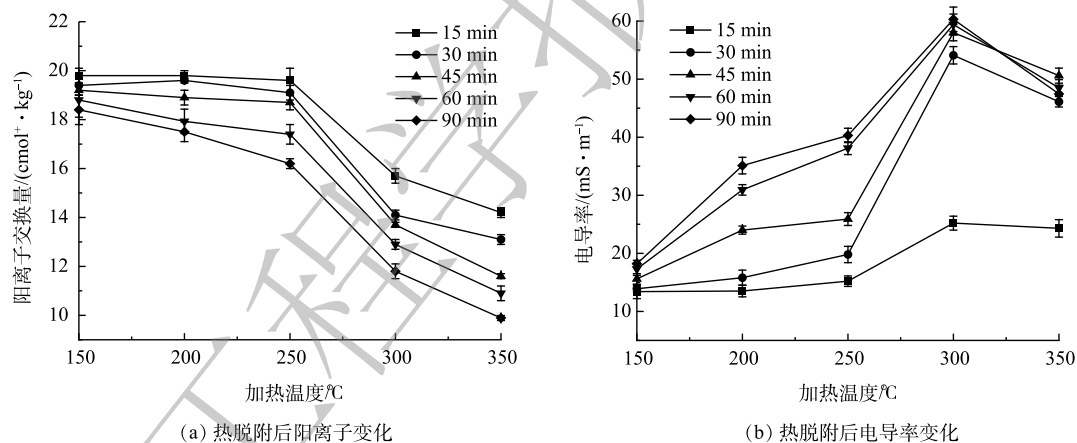


图 7 热脱附后土壤阳离子交换量和电导率

Fig. 7 Cation exchange capacity and conductivity of soil after thermal desorption

2) 添加剂协同热脱附后土壤理化性质变化。在热脱附过程中添加 Ca(OH)₂ 和 NaHCO₃ 后土壤有机碳、有效磷变化见图 8。脱附时间均为 30 min,以此系统条件为基础,分别在 150、250、350 ℃ 时添加质量分数为 0.1、0.5 和 1% 的碱性物质。由图 8(a) 可知,在低温(150 ℃)条件下,添加剂对土壤有机碳的影响较小,当温度升高后(250、350 ℃),添加剂的含量对热脱附后土壤中有机碳的影响逐渐明显。例如,在添加 1% 的 Ca(OH)₂ 温度为 150 ℃ 时,土壤中有机碳质量分数从 1.89% 增加至 1.91%;相同添加剂条件下,当温度为 350 ℃ 时,有机碳质量分数由 0.96% 增至 1.2%,增加了 0.24%。相比于添加剂,温度仍然是影响土壤中有机碳质量分数的主要因素,但碱性物质的添加能减少温度对有机碳的影响。图 8(b) 显示,在不同温度下协同热脱附后土壤有效磷变化;由图可知,对比 Ca(OH)₂ 的添加,NaHCO₃ 对协同热脱附后污染土壤中有效磷的改变更为明显,在 350 ℃ 下,添加质量分数均为 0.1% 的 Ca(OH)₂ 和 NaHCO₃ 后,土壤有效磷质量分数分别为 88.7 和 115.9 mg·kg⁻¹。

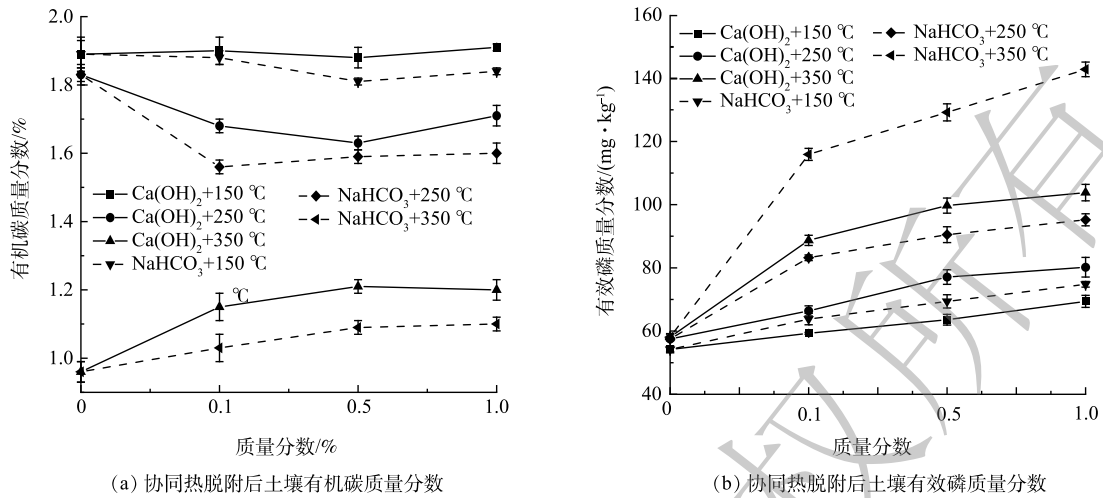


图 8 协同热脱附后土壤有机碳、有效磷的质量分数

Fig. 8 Mass fraction of soil organic carbon and available phosphorus after synergistic thermal desorption

此外，污染土壤热脱附后有效磷质量分数均随着添加剂质量分数的增大而增加。这可能是因为，Ca(OH)₂和NaHCO₃被添加后，土壤中阳离子交换量显著增大，减少了矿物离子对磷的吸附固定，因此Ca(OH)₂和NaHCO₃添加后土壤中有有效磷质量分数不断增大。

图 9 为 Ca(OH)₂ 和 NaHCO₃ 协同热脱附后污染土壤 CEC 变化情况。由图可看出，碱性物质的添加能明显增加污染土壤热脱附后 CEC 的值，150 °C 下添加 1% 的 Ca(OH)₂ 和 NaHCO₃ 后，CEC 的值由 19.8 cmol⁺·kg⁻¹ 增大至 26.6 cmol⁺·kg⁻¹ 和 25.6 cmol⁺·kg⁻¹；2 种碱性物质的添加对于热脱附后土壤 CEC 的影响均呈现相同的趋势，随着 Ca(OH)₂ 和 NaHCO₃ 的添加，污染土壤的 CEC 值逐渐增大。

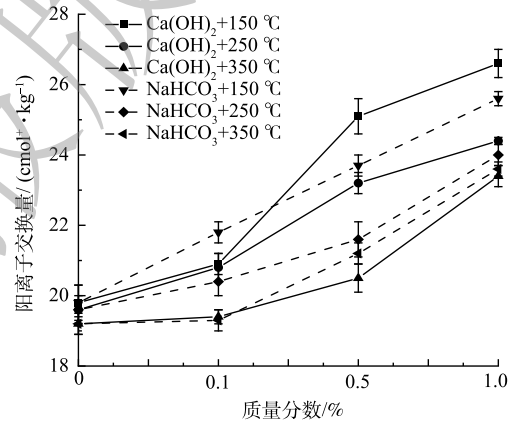


图 9 协同热脱附后土壤阳离子交换量

Fig. 9 Cation exchange capacity of soil after synergistic thermal desorption

2.4 强化热脱附机理探讨

为了研究碱性物质强化热脱附机理，综合前期不同碱性物质对污染土壤中的 TCB 去除效率的实验结果，选取 1 种强碱 (NaOH) 和 1 种弱碱 (NaHCO₃)，对 350 °C、30 min 条件下添加不同质量分数的碱基协同热脱附后土壤降解气相产物进行组分分析，结果如图 10 所示。气相产物成分主要为 1,2-DCBz (邻二氯苯)、1,3-DCBz (间二氯苯) 和 1,4-DCBz (对二氯苯)，在 350 °C、30 min 条件下，尾气中 1,2-DCBz、1,3-DCBz 和 1,4-DCBz 的质量浓度为 1.06、1.16、1.11 ug·L⁻¹。当添加 0.1% 的 NaOH 和 NaHCO₃ 后，各组分质量浓度增大至 1.21、1.34、1.33 ug·L⁻¹ 和 1.24、1.37、1.3 ug·L⁻¹，但增幅较小；当添加剂质量分数为 0.5% 时，尾气中二氯苯明显增多，各组分质量浓度分别增大至 1.63、1.92、1.84 ug·L⁻¹ 和 2.36、2.56、2.47 ug·L⁻¹，尾气中二氯苯质量浓度分别为 5.39 和 7.39 ug·L⁻¹；当添加剂质量分数增加至 1% 时，此时尾气中二氯苯质量浓度由初始值 3.33 ug·L⁻¹ 提高至 6.98 和 8.73 ug·L⁻¹。

图 11 为添加 1%NaOH 和 NaHCO₃ 后 TCB 降解气相产物浓度。结果表明，2 种碱性物质均能促进 TCB 的降解，而且 NaHCO₃ 比 NaOH 更能促进 TCB 向二氯苯转化；添加 1%NaOH 和 NaHCO₃ 后尾

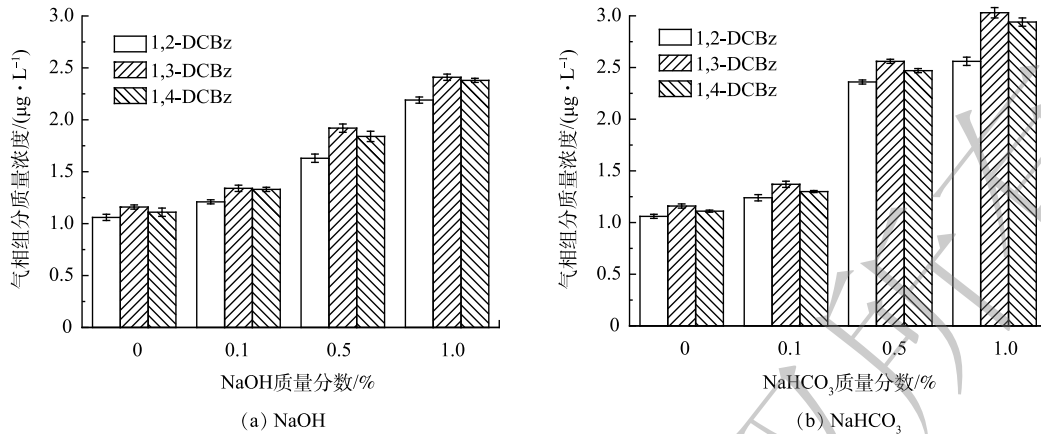


图 10 不同质量分数的碱性物质协同热脱附后气相组分

Fig. 10 Gas component after synergistic thermal desorption of alkaline substances with different mass fractions

气中 1,2-DCBz 质量浓度分别为 2.19、2.76 $\text{ug}\cdot\text{kg}^{-1}$, 1,3-DCBz 质量浓度分别为 2.41、3.03 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$, 1,4-DCBz 质量浓度分别 2.38 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2.94 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$, 该实验结果与 2.2 节中实验结果一致。在 TCB 的加氢脱氯过程中, 不同位置上的氯原子反应性能也是不同的, 邻位氯原子最先被取代生成 1,4-DCBz 或 1,3-DCBz, 对位氯原子键能最大最不易脱落^[38]。因此, 废气组分中 1,2-DCBz 的质量浓度最少。

图 12 为添加 NaOH 和 NaHCO₃ 后 TCB 降解固相产物质量浓度。可以看出, 固相中二氯苯的质量浓度远小于气相, 当添加剂质量分数为 1% 时, 1,3-DCBz 质量浓度分别为 0.35、0.24 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$, 1,4-DCBz 质量浓度分别为 0.37 和 0.25 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时 1,2-DCBz 质量浓度已低于检出限。另一方面, 可以看出, 总体生成的二氯苯的质量浓度为 0.26 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$, 添加了 1% 碱性物质之后质量浓度分别增加至 0.59 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.62 $\text{ug}\cdot\text{L}^{-1}$, 而经过热脱附后土壤残留三氯苯的质量分数为 70 $\text{ug}\cdot\text{kg}^{-1}$,

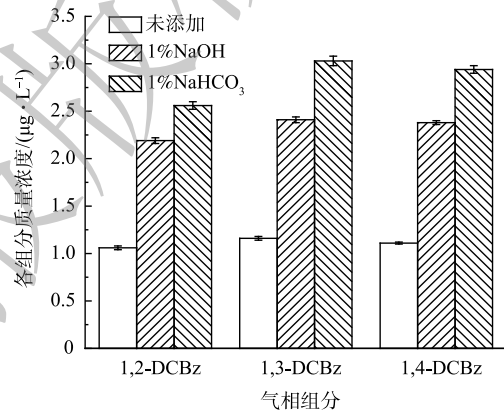
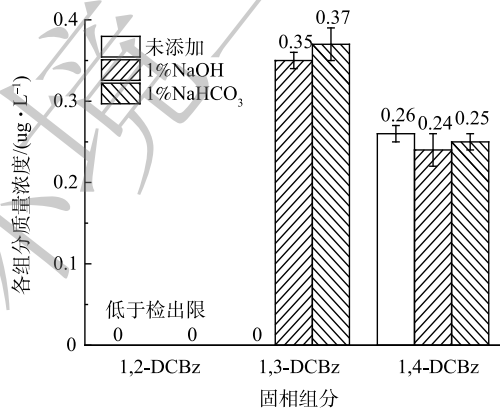
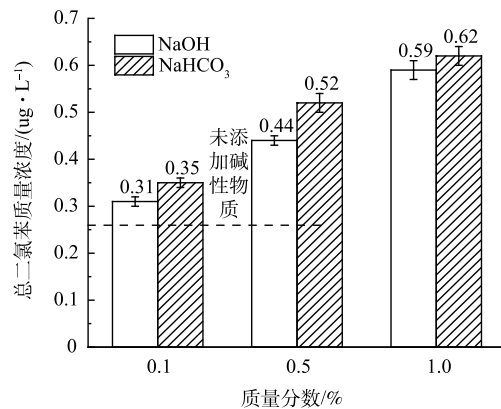


图 11 添加 1% 不同碱性物质协同热脱附后气相组分

Fig. 11 Gas component after adding 1% different alkaline substances for synergistic thermal desorption



(a) 1%碱性物质协同热脱附后土壤固相组分



(b) 固相二氯苯质量浓度

图 12 TCB 降解固相产物

Fig. 12 Solid phase products of TCB degradation

并且未在气相和固相组分中检测出氯苯。其原因可能在于氯苯的沸点更低且生成量更小, 在 350 °C 的温度下无法长时间停留在固相之中。因此, 对于后续的分解产物的研究可以主要关注尾气而非土壤。

3 结论

1) 热脱附技术能有效修复 1,2,4-三氯苯污染土壤, 去除率随加热温度的升高和脱附时间的延长而增大。

2) 碱性物质的添加能有效强化 1,2,4-三氯苯污染土壤的热脱附效果, 提高 TCB 的去除率, 并且 NaHCO₃ 强化效果最佳, 其次为 NaOH、Ca(OH)₂ 和 CaCO₃。此外碱性物质能促进三氯苯向二氯苯的分解, 加入碱性物质后, 气相中二氯苯质量浓度增大。

3) 较低温度 (150 °C) 对土壤理化性质改变不大, 中温 (250~350 °C) 能明显改变土壤理化性质, 减少有机碳、有效磷质量分数以及阳离子交换量。在热脱附过程中添加碱性物质能减少温度对有机碳降低的影响, 增大有效磷质量分数和阳离子交换量。

参 考 文 献

- [1] HUANG B B, LEI C, WEI C H, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment-sources, potential human health impacts, and current remediation technologies[J]. *Environment International*, 2014, 71: 118-138.
- [2] ZHANG G, MU Y J, LIU J, et al. Seasonal and diurnal variations of atmospheric peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate, and carbon tetrachloride in Beijing[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26: 65-74.
- [3] SHAO M, HUANG D, GU D, et al. Estimate of anthropogenic halocarbon emission based on measured ratio relative to CO₂ in the Pearl River Delta region, China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(10): 5011-5025.
- [4] 刘佳佳. 氯苯催化氧化的次生污染特征及抑制[D]. 浙江: 浙江大学, 2020.
- [5] 修光利, 徐捷, 李莉. 氯代挥发性有机物(VOCs)的环境风险及污染防治对策[J]. *中国涂料*, 2006, 0(10): 25-28+31.
- [6] 赵中华. 含氯有机污染土壤热脱附及联合处置研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2018.
- [7] 李雪, 张超兰, 廖长君, 等. 外源微生物消解化工污染场地中六六六的中试研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2021, 46(6): 1685-1693.
- [8] 何畅帆, 赵小航, 章雪莹, 等. 过一硫酸盐-高铁酸盐-FeS体系土柱淋洗修复邻二氯苯污染土壤[J]. *化工进展*, 2022, 41(5): 2743-2752.
- [9] ARANZABAL A, PEREDA A. State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds[J]. *Chemical Papers Slovak Academy of Sciences*, 2014.
- [10] 邢汉君, 蒋俊, 李晶, 等. 有机氯农药污染土壤异位热脱附修复研究[J]. *湖南农业学*, 2019, 3(11): 62-64+68.
- [11] ZHAO C, DONG Y, FENG Y P, et al. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 841-855.
- [12] LISA L D, MARKLUND S. Thermal degradation of PCDD/F, PCB and HCB in municipal solid waste ash[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 474-481.
- [13] LEE J K, PARK D, KIM B U, et al. Remediation of petroleum-contaminated soils by fluidized thermal desorption[J]. *Waste Management*, 1998, 18(6/7/8): 503-507.
- [14] 代吉才, 陈吉祥. 氯代有机物加氢脱氯催化剂研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2013, 25(10): 1345-1350.
- [15] KAWAHARA F K, MICHALAKOS P M. Base-catalyzed destruction of PCBs-new donors, new transfer agents/catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(5): 1580-1585.
- [16] 刘洁, 赵中华, 李晓东, 等. 两种改性剂对多氯联苯污染土壤协同热脱附影响研究[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 636-641.
- [17] 黄海, 蒋建国, 肖叶, 等. 碱催化脱氯技术处理氯代新POPs研究及示范工程[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(4): 1149-1155.
- [18] OBRIEN P T, DUSUTTER T M, CASEY F X, et al. Thermal remediation alters soil properties-a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206: 826-835.
- [19] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法: GB HJ 642-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [20] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 有机碳的测定 重铬酸钾氧化-分光光度法: GB HJ 615-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [21] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业行业标准 土壤检测 第7部分 土壤有效磷的测定: NY/T 1121.7[S]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
- [22] 中华人民共和国环境保护部. 土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法: GB HJ 889-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [23] 中华人民共和国环境保护部. 土壤电导率的测定电极法: GB HJ 802-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [24] 中华人民共和国环境保护部. 水质 氯苯类化合物的测定 气相色谱法: GB HJ 621-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [25] 张亚峰, 安路阳, 王凤贺. 有机污染场地土壤热解吸技术研究进展[J]. *环境保护科学*, 2021, 47(1): 124-135.
- [26] 朱延臣, 李春萍. 苯系物污染土壤热解吸实验研究[J]. *环境工程*,

- 2014, 32(S1): 745-747+767.
- [27] CHEN W, CHEN M, SUN C, et al. Eggshell and plant ash addition during the thermal desorption of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated coke soil for improved removal efficiency and soil quality[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 1-3.
- [28] WANG B, WU A, LI X, et al. Progress in fundamental research on thermal desorption remediation of organic compound-contaminated soil[J]. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 2021, 3(2): 83-95.
- [29] 鲁昆仑, 陈晓坤, 王媛媛, 等. 碳酸氢钠及其固态分解产物对玉米淀粉爆炸抑制实验研究[J]. *中国安全生产科学技术*, 2021, 17(9): 126-131.
- [30] 肖叶. 六氯苯碱催化分解影响因素及降解机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [31] REN X Y, REN, ZENG G M, TANG L, et al. Sorption, transport and biodegradation-An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 610-611: 1154-1163.
- [32] LING W T, ZENG Y C, GAO Y Z. et al. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils[J]. *Soils Sediments*, 2010, 10: 799-807.
- [33] 陈金涛. 高温处理对连作土壤基本理化性质的影响[J]. *安徽农学通报*, 2014, 20(15): 71-73.
- [34] 王永壮, 陈欣, 史奕. 农田土壤中磷素有效性及影响因素[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(1): 260-268.
- [35] 白志强, 张世熔, 钟钦梅, 等. 四川盆地西缘土壤阳离子交换量的特征及影响因素[J]. *土壤*, 2020, 52(3): 581-587.
- [36] 王亚宁, 李琳. 土壤阳离子交换量在城市土壤质量评价中的应用[J]. *农业开发与装备*, 2016, 5: 37.
- [37] 米迎宾, 杨劲松, 姚荣江, 等. 不同措施对滨海盐渍土壤呼吸、电导率和有机碳的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(3): 612-620.
- [38] 龚锦华, 池涌, 周昭志. 氯苯类还原性气氛下高温降解反应机理[J]. *环境化学*, 2021, 40(12): 3689-3697.
- (责任编辑: 金曙光)

Effects of four base additives on thermal desorption of 1,2,4-trichlorobenzene contaminated soil

JIN Weixiang^{1,2}, LI Yong^{1,3,*}, LIU Renhua², SUN Yiyuan¹, LI Tingwei¹

1. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Hongyu Environmental Polytron Technologiesinc, Suzhou 215000, China; 3. Foshan nanhai Suzhou University of Science and Technology Environmental Research Institute, Foshan 528200, China

*Corresponding author, E-mail: yongli69@163.com

Abstract Chlorinated organic matter is a common pollutant in soil, which is harmful to human body. It is removed by thermal desorption remediation technology. The removal efficiency of TCB and the change of physical and chemical properties of contaminated soil were obtained by changing the heating temperature, heating time and adding four kinds of alkaline substances (NaHCO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3). The experimental results showed that thermal desorption could effectively remove TCB from soil. When the temperature was 350 °C for 30 min, the TCB removal rate was 83.27%. The addition of alkaline substances could effectively enhance the thermal desorption process. After adding 1% NaHCO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 , the TCB removal rates are increased by 28.28, 26.13, 20.28 and 18.19%, respectively. The addition of alkaline substances promoted the dechlorination and degradation of TCB. Compared with the thermal desorption of non-alkaline substances, the DCBz in the tail gas increased by 5.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 3.65 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ after the addition of 1% NaHCO_3 and NaOH . After thermal desorption, the mass fraction of organic carbon, available phosphorus and cation exchange capacity of soil decreased, while the electrical conductivity increased. The mass fraction of total organic carbon (TOC) in soil did not change much, but the mass fraction of available phosphorus and cation exchange capacity in soil increased significantly. When the desorption conditions were 250 °C, 30min and 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, The available phosphorus concentration increased from 57.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to 80.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the cation exchange capacity increased from 19.72 $\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$ to 24.4 $\text{cmol}^+\cdot\text{kg}^{-1}$. The results can provide technical reference for the remediation of trichlorobenzene contaminated soil by thermal desorption.

Keywords TCB; synergistic thermal desorption; base catalyzes dechlorination; physical and chemical properties of soil; desorption efficiency