

氰化物/有机物复合污染土壤化学氧化修复工艺条件研究

曾秋勇¹, 曹金山², 殷学平², 黄文秀², 王国辉², 何流¹, 魏传水²

(1. 东华工程科技股份有限公司, 安徽合肥 230000;

2. 中国化学工程重型机械化有限公司, 北京 102600)

摘要: 针对天津某场地内氰化物/有机物复合污染土壤, 采用化学氧化修复技术, 研究了外加氧化剂种类、氧化剂加药配比和反应时间等对土壤中氰化物和土壤中有机物的去除效果的影响。结果表明, 通过添加过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)/硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)复配药剂对污染土壤先进行化学氧化, 再利用次氯酸钠溶液进行淋洗处理, 可以高效去除土壤中的氰化物和有机物。当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量比为3:1, 复配药剂投加量为土壤质量的2%, 次氯酸钠溶液的投加量为5%, 反应时间为60 min时, 土壤中氰化物浓度和有机物浓度均可降解至修复目标值以下, 且对土壤中总氰化物的去除率高达80.27%。

关键词: 氰化物; 土壤污染; 化学修复; 氧化剂; 工艺条件

中图分类号: X53

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2022.03.022

Study on technological conditions of chemical oxidation for soils contaminated with cyanide/organic pollutants

ZENG Qiuyong¹, CAO Jinshan², YIN Xueping², HUANG Wenxiu², WANG Guohui², HE Liu¹, WEI Chuanshui²

(1. East China Engineering Science & Technology Co. Ltd., Hefei 230000, China;

2. China National Chemical Engineering Heavy-Mechanized Corporation Co. Ltd., Beijing 102600, China)

Abstract: In order to solve the problem of soil contamination by cyanide/organic pollutants in Tianjin, the effects of the oxidant types, dosages and reaction time on the removal of cyanide and organics in soil by the chemical oxidation technique were studied. The results showed that the chemical oxidation was performed for the contaminated soil by adding $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ agent firstly, and then sodium hypochlorite solution was applied for washing, the cyanide and organics in soil could be removed efficiently. The concentration of cyanide and organics in soil could be reduced below the target value of remediation with the molar mass ratio of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ of 3:1, the dosage ratio of compound agent 2%, the dosage of sodium hypochlorite solution 5% and the reaction time of 60 min. The removal rate for the total cyanide in soil was up to 80.27%.

Keywords: cyanide; soil pollution; chemical remediation; oxidant; technological condition

CLC number: X53

长期以来, 由于经济发展方式粗放, 产业结构和布局不合理, 因人为因素导致各种污染物最终进入表层土壤而引起土壤产生化学、物理和生物等方面特性的改变, 进而影响土壤功能及有效利用, 致使土壤环境质量及其安全性能日益下降, 极大危害了农作物质量、人体健康、生态环境乃至社会经济发展^[1-5]。目前, 我国土壤总的污染物超标率达16.1%, 其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比例分别为11.2%、2.3%、1.5%和1.1%。污染类型以无机型为

主, 有机型次之, 复合型污染比重较小, 无机污染物超标点位占全部超标点位的82.8%^[6]。随着我国相继颁布《中华人民共和国土壤污染防治法》、《建设用地土壤污染风险管控标准: GB36600—2018》及《建设用地土壤修复技术导则: HJ25.4—2019》等系列法规、标准与导则, 土壤污染问题及其防治工作日益受到各级政府和公众的广泛关注。

氰化物是含有氰基的一类化学物质的总称, 超过土壤净化能力的氰化物在土壤中残留、蓄积和转

收稿日期: 2020-10-17

作者简介: 曾秋勇(1976-), 男, 硕士、高级工程师。研究方向: 环境化学。E-mail: 985645926@qq.com

通信作者: 曹金山(1991-), 男, 硕士、工程师。研究方向: 土壤修复。E-mail: cjs4451@126.com

引用格式: 曾秋勇, 曹金山, 殷学平, 等. 氰化物/有机物复合污染土壤化学氧化修复工艺条件研究[J]. 环境保护科学, 2022, 48(3): 140-144.

移,成为土壤环境的二次污染源^[7-9]。相对于废水中氰化物的处理而言,国内外关于土壤中氰化物(主要为铁氰络合物)处理方法的研究和报道较少,常用的污染土壤的修复技术有固化稳定化^[10]、土壤淋洗^[11]、化学氧化、水泥窑协同处置^[12]、土壤气相抽提^[13]、热解析(热脱附)^[14]等。其中,化学氧化技术是利用氰化物氧化还原电位较低,具备较强还原性的特点,通过向土壤中投加氧化剂,使其与氰化物发生氧化还原反应而使之分解或转化为无毒或低毒的物质,最终实现净化土壤的目的^[15-17],以化学氧化技术为基础的各种联合修复技术也成为当前工程应用中处理氰化物污染土壤的主要发展方向^[18,19]。袁姗姗等^[20]利用泥浆反应器技术进行了化学氧化法的工程化试验,考察了氧化剂用量和氧化时间对氰化物去除效果的影响,发现氧化剂用量为2%以上,氧化时间为30 min以上时,土壤中的氰化物可氧化至修复目标值以下,且修复后的土壤中氰化物基本保持稳定。然而,针对高浓度的含氰污染土壤,单一氧化剂往往很难达到高效去除氰化物的目的,且氧化剂用量较大,治理成本增高。

因此,本研究基于前人研究成果和工程化应用需求,采用化学氧化法处理含氰污染土壤,通过考察氧化剂种类、药剂配比、复配药剂投加量和氧化时间等因素对土壤中氰化物去除效率的影响,比选工艺参数,目的在于得出一套高效、经济、安全、环保的化学氧化法修复氰化物污染土壤工艺方案,从而最大程度上节约工程运营成本,实现经济效益和社会效益的双丰收。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 选用试剂 过硫酸钠(99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),硫酸亚铁(99.0%~101.0%,国药集团),次氯酸钠溶液(有效氯 $\geq 5.0\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),试剂均为分析纯试剂,实验用水为去离子水。

1.1.2 实验仪器 烧杯,玻璃棒,电子天平,电热鼓风干燥箱(GFL-125),玻璃干燥器,SHA-BA 恒温振荡器,双束光紫外可见分光光度计(DR6000型)。

1.2 实验方法

1.2.1 土壤样品采集 土壤样品的采集是关系到土壤分析结果是否准确的先决条件,也是土壤环境监测的重要环节^[21]。为保证土壤在操作过程不被污染,受到的扰动小,本次试验表层土壤(深度为

20 cm)采用挖掘的方式进行,采样工具为铁锹、铲等。深层土壤(深度在20 cm以上)采用钻孔方式进行采样,采用手工钻探采样设备(管式采样器)。

1.2.2 土壤样品前处理 由于土壤是一个不均匀的体系,为保证土壤样品的代表性,必须在一定面积下选取若干有代表性的点取样混合后成为混合样品,需将等量各点采集的土壤样品充分混拌后,利用四分法弃取得到土壤混合样品。土壤样品易潮解结块,采用粉碎机现将土壤破碎,并利用孔径目数为10目的试验筛进行筛分处理。

1.2.3 土壤基本理化性质的测定 总氰化物含量和浸出氰化物含量测定按标准《土壤氰化物和总氰化物的测定分光光度法:HJ 745—2015》执行。土壤含水量测定的具体实验方法为:将盛有污染土壤的铝盒置于分析天平上称重,其结果记作 m_1 ,随后将土样放置于温度已预热至 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中烘烤3~12 h,在干燥器中冷却至室温(约需30 min),测定重量记作 m_2 ,烘干空铝盒的质量记作 m_0 ,土壤中含水量的计算,见式(1)。

$$\text{含水量} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.4 药剂选择 通过参考相关科技文献和工程案例的结果,选择次氯酸、过硫酸盐和硫酸亚铁3种药剂作为氧化剂的基本成分。

1.2.5 药剂配比确定 (1)化学氧化过程模拟。采用500 mL玻璃烧杯,每个烧杯中称量200 g污染土壤,加入组合氧化剂并搅拌2次,每次搅拌时长约1 min,在 25°C 恒温干燥箱中反应24 h。氧化处理反应后的土壤,按照制样标准,测定土壤中污染物的初始浓度。(2)氧化剂配比正交试验。选择次氯酸、过硫酸盐和硫酸亚铁3种药剂作为氧化剂的基本成分,设计三因素正交试验。因素1:过硫酸盐与硫酸亚铁混合药剂的摩尔质量比分别选择3:1、2:1和1.5:1。因素2:过硫酸盐与硫酸亚铁复配药剂的添加量,按照土壤质量的0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和2.5%分别添加。因素3:次氯酸钠溶液投加量则选择3%和5%两个浓度。

以上三因素正交试验,共计可制得30个处理后的样品,并对各个处理后样品进行编号。

1.2.6 修复目标 参考《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准:GB 36600—2018》、《地下水质量标准:GB/T14848-93》IV类标准和《生活饮用水卫生标准:GB5749—2006》,同时满足事故场地的风险控制值,处理后的土壤需要满足的修复目标值,见表1。

表 1 土壤中氰化物与有机物修复目标值

编号	项目	修复目标值
1	土壤中总氰化物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	9.86
2	土壤浸出液中总氰化物/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.10
3	苯并[a]蒽	0.64
4	苯并[a]芘	0.20
5	多环芳烃/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 苯并[b]荧蒹	0.64
6	二苯并[a,h]蒽	0.06
7	茚并[1,2,3-cd]芘	0.64
8	三氯乙烯/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	9.50
9	六氯苯/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.30

2 结果与分析

2.1 土壤污染物初始浓度

为确保测量数据准确,选择 5 组平行样品测定土壤中污染物的初始浓度,确保测量误差在 20% 以内,具体测量结果,见表 2。

表 1 可知,供试的污染土壤中有 4 项指标不达标,其中三氯乙烯、六氯苯、土壤中总氰化物和浸出液中总氰化物均超标严重,其超标率分别约为 55%、71%、54% 和 83%。

表 2 供试土壤基本理化性质分析

样品编号	挥发性有机化合物 (VOCs)		半挥发性有机化合物 (SVOC) / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					氰化物	
	三氯乙烯/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	六氯苯/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	苯并[a]蒽	苯并[a]芘	苯并[b]荧蒹	二苯并[a,h]蒽	茚并[1,2,3-cd]芘	土壤中总氰化物/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	土壤浸出液中总氰化物/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
S1	24.60	1.12	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	20.60	0.577
S2	18.60	1.09	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	18.50	0.553
S3	25.60	1.10	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	24.08	0.597
S4	19.30	0.88	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	21.50	0.613
S5	17.10	1.06	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	22.05	0.621
平均值	21.04	1.05	/	/	/	/	/	21.346	0.5922
误差值/%	3.81	0.097	/	/	/	/	/	2.04	0.027

2.2 样品处理前后 pH 值的变化

样品处理前后 pH 值的变化,见图 1。

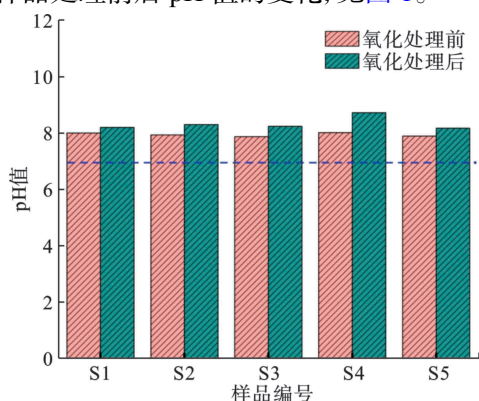
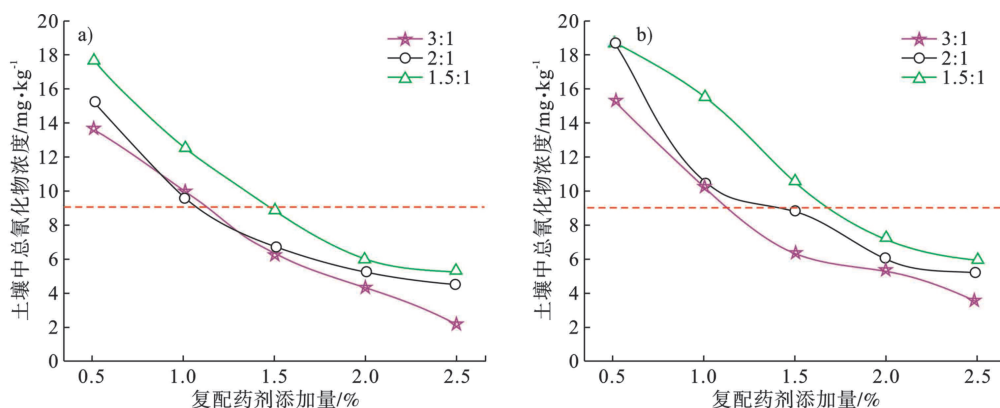


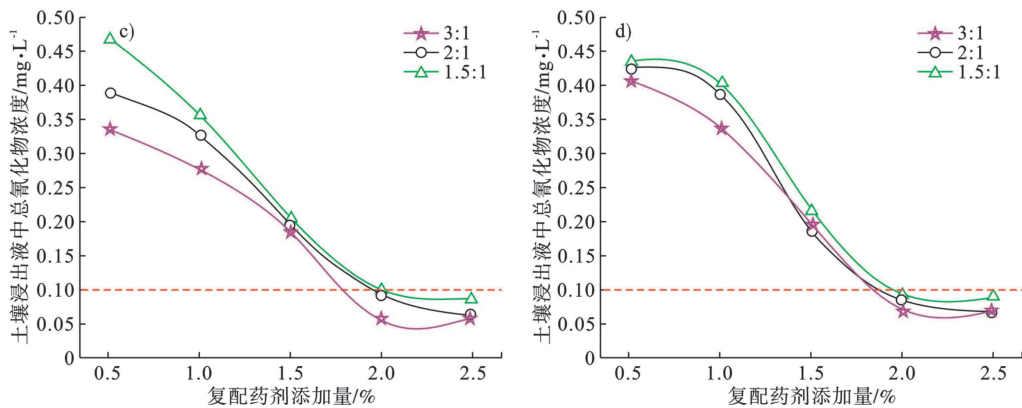
图 1 化学氧化法处理污染土前后 pH 值的变化

图 1 可知,供试的 5 组土壤样品在处理前后的 pH 值均高于中性值($\text{pH}=7$),说明原土壤和处理后土壤均为碱性土。其中,样品处理前的 pH 平均值为 7.99,经化学氧化法处理后,供试土壤的 pH 值普遍略有升高,其平均值为 8.376。

2.3 药剂配比及添加量对土壤中氰化物去除效果的影响

由土壤基本理化性质分析可知,第 3 组供试土壤的各指标的超标率在所选土壤样品中均为最高值,因此选择第 3 组样品(S3)土壤开展后续实验。药剂配比及添加量对土壤中氰化物去除效果的影响,见图 2。





注：a) 和 b) 分别表示次氯酸钠添加量为 5% 和 3% 时，土壤中总氰化物去除效率的变化；c) 和 d) 分别表示次氯酸钠添加量为 5% 和 3% 时，土壤浸出液中总氰化物去除效率的变化

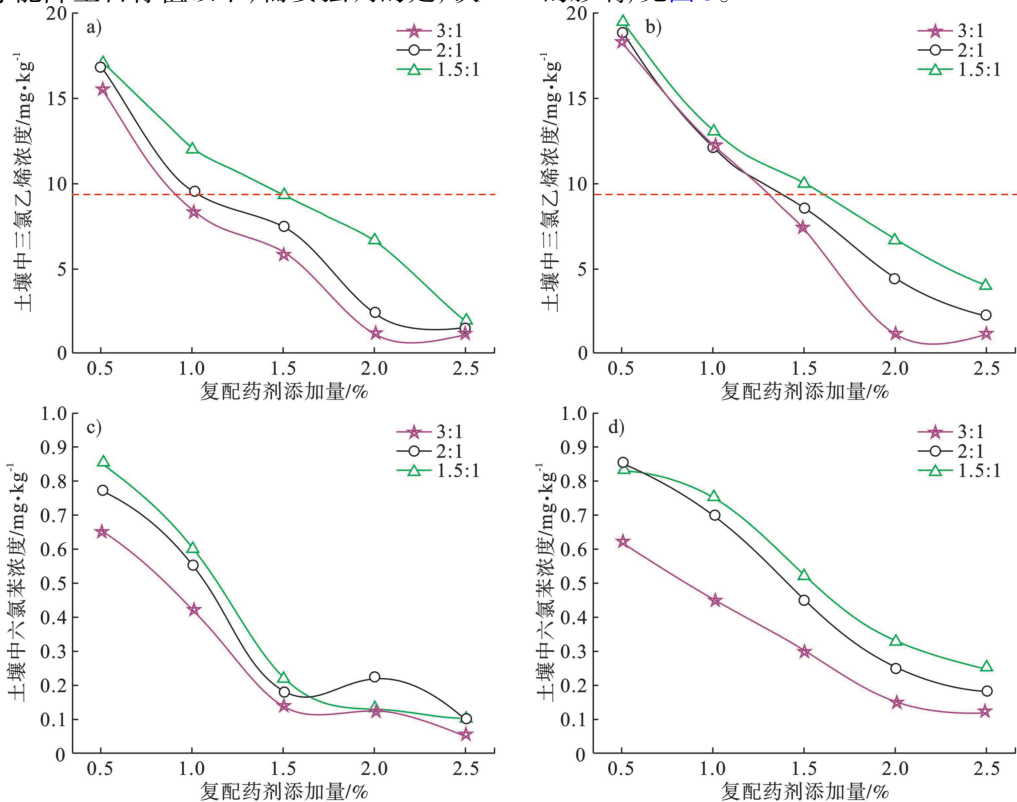
图 2 药剂配比及复配药剂添加量对土壤中氰化物去除效果的影响

图 2 可知，保持过硫酸盐与硫酸亚铁混合药剂的摩尔质量比一致时，随着复配药剂投加量和次氯酸钠用量(淋洗液)的变化，药剂对氰化物的去除效率也呈现出线性下降的变化趋势。当 2 种药剂摩尔质量配比为 3:1，复配药剂投加量 $\geq 1.5\%$ 时，土壤中总氰化物浓度均降至修复目标值以下(图 2a 和 b)。图 2(c) 和(d) 则表明，当药剂摩尔质量配比为 3:1 且复配药剂投加量 $\geq 2\%$ 时，土壤浸出液中总氰化物浓度才能降至目标值以下，需要强调的是，次

氯酸钠溶液作为污染土处理过程中的淋洗剂，适当增大其用量可以有效改善对氰化物的去除效果。由此可见，当次氯酸钠投加量为 5%，过硫酸盐与硫酸亚铁混合药剂的摩尔质量比为 3:1，复配药剂投加量 $\geq 2\%$ 时，土壤中总氰化物和浸出液中总氰化物浓度去除效果更好，去除率达 100%。

2.4 药剂配比及添加量对土壤中有有机物去除效果的影响

药剂配比及添加量对土壤中有有机物去除效果的影响，见图 3。



注：a) 和 b) 分别表示次氯酸钠添加量为 5% 和 3% 时，土壤中三氯乙烯去除效率的变化；c) 和 d) 分别表示次氯酸钠添加量为 5% 和 3% 时，土壤中六氯苯去除效率的变化

图 3 药剂配比及复配药剂添加量对土壤中有有机物去除效果的影响

图 3 可知，当混合药剂投加量 $\geq 1.5\%$ 时，各条 件下的复配药剂对土壤中有有机物的去除效果均较

为明显,且超标有机物经处理后的浓度均低于修复目标值。当次氯酸钠溶液投加量为 5% 时,药剂对土壤中三氯乙烯和六氯苯的去除效率明显更好。而在保持其他条件相同的情况下,控制过硫酸盐与硫酸亚铁混合药剂的摩尔质量比为 3:1,对污染物的去除效率明显要优于其他 2 种比例。因此,当次氯酸钠溶液投加量为 5%,过硫酸盐与硫酸亚铁混合药剂的摩尔质量比为 3:1,复配药剂投加量 $\geq 1.5\%$ 时,复配药剂对土壤中三氯乙烯和六氯苯的去除效果更好,且污染物浓度均低于修复目标值。

2.5 氧化时间对氰化物去除效果的影响

为应对实际施工过程中工期有限的问题,在固定工艺条件后(复配药剂投加量为土壤质量的 2%,次氯酸钠溶液投加量为 5%,过硫酸盐与硫酸亚铁混合药剂的摩尔质量混合比例为 3:1),改变氧化时间分别为 15、30、60 和 90 min,考察氧化剂发挥作用时间对氰化物去除效果的影响,从而确定所需的最佳反应时间。氧化时间对氰化物去除效果的影响,见图 4。

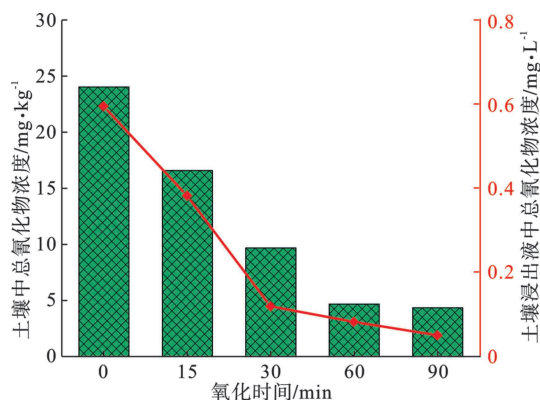


图 4 氧化时间对氰化物去除效率的影响

图 4 可知,氰化物的浓度随着氧化时间的延长而逐渐降低,当反应时间 ≥ 30 min 时,土壤中总氰化物的浓度可降至修复目标值以下(9.86 mg/kg)。当反应时间为 60 min 时,土壤浸出液中总氰化物的浓度可降至修复目标值以下(0.1 mg/L)。继续延长反应时间,氰化物去除效率变化较小。

3 结论

综上所述,本文针对国内对氰化物/有机物复合污染土壤工程治理的需求,重点考察了化学氧化技术体系各影响因素对污染物去除效率的影响,构建特有的异位化学氧化药剂配比方案及施工工艺,研发了高效、低价、安全的土壤修复技术方案。化学氧化法修复含氰污染/有机物污染土壤的最佳工艺条件为:次氯酸钠溶液投加量为 5%,过硫酸盐与

酸亚铁的摩尔质量比为 3:1,复配药剂投加量为土壤质量的 2%,反应时间为 60 min,依照此工艺条件所处理的土壤中氰化物浓度和有机物浓度均可降解至修复目标值以下,对土壤中总氰化物、土壤中有机物的去除率高达 80.27%、95.51%。在使用化学氧化技术治理氰化物污染土壤的过程中,复配药剂的应用不仅可以降低药剂用量,节约治理成本,而且可以克服单一氧化剂对去除高浓度氰化物的药效持续性不强、去除效率低的问题。

参考文献

- [1] ZHAO F, MA Y, ZHU Y, et al. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 750 - 759.
- [2] LI C, SANCHEZ G M, WU Z, et al. Spatiotemporal patterns and drivers of soil contamination with heavy metals during an intensive urbanization period (1989-2018) in southern China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 260: 114075.
- [3] 李娇, 吴劲, 蒋进元, 等. 近十年土壤污染源解析研究综述[J]. *土壤通报*, 2018, 49(1): 232 - 242.
- [4] 王梅. 我国土壤污染问题现状及防治措施分析[J]. *科技传播*, 2016, 8(17): 141 - 142.
- [5] 黄硕, 任艳艳. 关于环境治理中的污染危害防治与土壤修复技术[J]. *区域治理*, 2019, 3(25): 88 - 90.
- [6] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9): 6 - 9.
- [7] WEI Y, WANG X, LIU X, et al. Thermal remediation of cyanide-contaminated soils: process optimization and mechanistic study[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124707.
- [8] 杨成良, 徐博刚. 含氰化物污染土壤成分分析研究[J]. *天津化工*, 2019, 33(6): 36 - 38.
- [9] AU W, YU X, GU J. Phytoremediation of cyanide and iron cyanide complexes and the mechanisms involved[J]. *Applied Environmental Biotechnology*, 2018, 3(1): 53 - 60.
- [10] 宋云, 李培中, 郝润琴. 我国土壤固化/稳定化技术应用现状及建议[J]. *环境保护*, 2015, 43(15): 28 - 33.
- [11] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. *生态学杂志*, 2011, 30(3): 596 - 602.
- [12] 欧阳黄鹂. 水泥窑协同处置污染土壤在江苏某地块的应用[J]. *污染防治技术*, 2017, 30(4): 30 - 33.
- [13] 杨乐巍, 黄国强, 李鑫钢. 土壤气相抽提(SVE)技术研究进展[J]. *环境保护科学*, 2006, 32(6): 62 - 65.
- [14] 赵中华, 李晓东, 陈彤. 多氯联苯污染土壤热脱附研究综述[J]. *生态毒理学报*, 2016, 11(2): 61 - 68.
- [15] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. *化学进展*, 2008(9): 1433 - 1438.
- [16] 高焕方, 龙飞, 曹园城, 等. 新型过硫酸盐活化技术降解有机污染物的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 5659 - 5664.
- [17] 张涛, 仇浩, 邹泽李. 氰化物污染土壤的化学氧化修复方法初步研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(7): 1465 - 1469.
- [18] 张晶, 张峰, 马烈. 多相抽提和原位化学氧化联合修复技术应用-某有机复合污染场地地下水修复工程案例[J]. *环境保护科学*, 2016, 42(3): 154 - 158.
- [19] 张海欧, 郭书海, 李风梅, 等. 焦化场地 PAHs 污染土壤的电动化学氧化联合修复[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(10): 1904 - 1911.
- [20] 袁姗姗, 宋震宇, 巢军委. 泥浆反应器技术在修复氰化物污染土壤中的应用[J]. *环境卫生工程*, 2019, 27(4): 69 - 71.
- [21] 何勇, 张春梅, 肖鑫, 等. 农用地土壤污染详查样品采集与制备要点[J]. *南方农业*, 2021, 15(3): 230 - 231.