

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.022

硝基酚、六氯苯污染土壤的微波修复*

王贝贝¹ 朱湖地¹ 胡丽¹ 唐振邦² 陈静^{1**} 王琳玲¹ 陆晓华²

(1. 华中科技大学环境科学研究所, 武汉, 430074; 2. 华中科技大学化学与化工学院, 武汉, 430074)

摘要 以典型有机污染物4-硝基酚(4-nitrophenol, 4-NP)和六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)污染土壤为处理对象,采用高效吸收微波且保温性能良好的碳化硅材料制成圆柱状装土容器,研究以微波为热源、碳化硅为热传导材料的微波修复设备对污染土壤的修复效果.结果表明,该设备对土壤中有有机污染物有较好的去除效果,30 min内去除率均可达到90%以上.有机物的去除不仅是由于碳化硅被加热后的热传递效应,且透过容器的部分微波也可直接作用于污染土壤.实验考察了微波辐照时间、污染物初始浓度、土壤量及含水率、敏化剂等因素对修复效果的影响.辐照时间、土壤量和含水量显著影响土壤升温行为和污染物去除率,而污染物初始污染浓度对去除率影响较小.与马弗炉加热处理效果进行了比较,表明微波加热修复技术在土壤的升温速率及有机物去除率方面均有显著优势.

关键词 碳化硅,微波设备,4-硝基酚,六氯苯,土壤.

随着我国经济的快速发展与经济结构的调整,污染场地问题逐渐开始暴露并引起广泛关注^[1].污染场地一般具有污染强度大、污染物毒性高、需要快速修复的特点^[2].热修复技术被广泛用于有机物污染的场地修复中^[3],但传统热修复技术因能耗高且有二次污染,应用呈逐年下降趋势^[4].微波修复技术能迅速提高土壤温度,促进污染物的快速解吸和裂解^[4].相对于传统的热修复技术,微波热修复技术具有能耗低、处理时间短、二次污染风险低、易于控制等优势而受到广泛关注.但修复设备的缺乏成为污染场地微波修复工程实施的瓶颈,因此开发微波土壤修复技术和设备,以满足国内快速增长的污染场地修复需求是十分必要和紧迫的.

目前,已有大量的微波修复污染土壤的实验室研究报道^[5-12],这些研究多集中在家用微波炉或改装的家用微波炉中考察微波对土壤中有有机物的去除效果和修复机理.在设备的研发方面,国内外也有一些原位、异位微波修复设备的报道^[12-15],多是利用水分对微波能的吸收作用促进一些易挥发的石油烃类物质的热脱附,或者向土壤中添加活性炭等敏化剂促进微波修复效果.但是实际场地修复中,添加敏化剂虽然提高了修复效果,但也增加了土壤处理量和修复成本,因此,微波修复设备的改进成为一个研究热点.碳化硅具有较大的介电常数,能快速吸收微波能升温,且高温下结构稳定,保温效果良好.万立国等的研究表明碳化硅辅助微波热解污泥,取得了较好的效果^[16].

本研究采用高介电性能的碳化硅材料制成圆柱状装土容器,应用于实验室自主研发的微波土壤修复设备中,既提高了微波作用效率,又实现了敏化剂的循环利用.本研究采用这套微波修复中试设备,以有机化工生产的硝基类污染物4-硝基酚(4-nitrophenol, 4-NP)和有机氯农药六氯苯(hexachlorobenzene, HCB)为目标污染物,考察有机物污染土壤的微波修复效果及影响因素,探讨微波作用机理,并与马弗炉的处理效果进行比较分析,为实现该设备的工程应用提供理论和技术支持.

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

实验所用土样为模拟污染高岭土,分别用甲醇和丙酮配置2.5 g·L⁻¹的4-NP和HCB储备液,取不

2012年11月5日收稿.

* 国家高技术研究发展计划(863计划)(2012AA06A304);华中科技大学自主创新研究基金(2012QN126, 2011TS064)资助.

** 通讯联系人, Tel: 027-87792159; E-mail: chenjing@mail.hust.edu.cn

同量储备液在有机溶剂的辅助下与适量高岭土混匀,分别配成 100、500 和 1000 mg·kg⁻¹ 的 4-NP 和 HCB 模拟污染土样,自然风干、老化 1 周后过 100 目筛备用。

配置一定含水率土壤:取适量去离子水,加入到污染高岭土中,混匀后放置 12 h 备用。

自主研发的微波土壤修复设备,见图 1。其装土容器采用高介电常数、高热传导率的微波敏化剂——碳化硅材料压制而成,尺寸为 $\phi 170 \text{ mm} \times 180 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$;接通电源后磁控管发射微波,置于微波内室的碳化硅容器快速吸收微波能,并将热量传递给容器内的土壤以达到热修复污染土壤的目的,加热过程中产生的尾气用活性炭吸附以集中处理。磁控管有效输出功率为 4 kW,频率为 2.45 GHz。设备配有红外探测仪在线温度监测和定时控制装置。

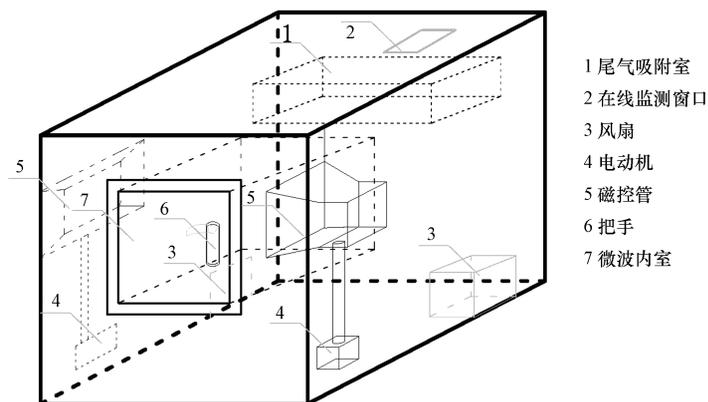


图 1 微波土壤修复设备示意图

Fig.1 Diagram of the microwave soil remediation equipment

1.2 实验方法

取适量土样置于碳化硅容器中,然后放入微波内室,设置辐照时间和功率后开始微波辐照,微波结束后将污染土取出,冷却至室温后测定其中有机物含量。实验过程中记录红外在线监测的土壤温度。

取适量土样铺于托盘中,置于马弗炉腔体内,设置加热时间后开始加热,加热结束后立即用手持红外测温仪测定土壤温度,待土壤冷却至室温后分析有机物含量。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤中 4-NP 分析方法

称取 0.5 g 土样置于 Hach 管中,加入 5 mL 1% 的 NaOH 溶液,加盖,手摇振荡 1 min 后超声萃取 30 min,离心过滤,取上清液,用 1 + 1 的硝酸调节 pH 值至 3—4,然后用 HPLC-UV (Agilent1200) 分析 4-NP 含量。

HPLC 条件:流动相采用 45:55 (V:V) 的甲醇和 0.1% 的醋酸水溶液,流速 1.0 mL·min⁻¹。检测波长 317 nm,进样体积为 20 μL ,色谱柱为 Akasil C18 (5 μm , 4.6 mm \times 250 mm)。

1.3.2 土壤中 HCB 分析方法

称取 0.5 g 土样置于 Hach 管中,加入 5 mL 正己烷,加盖,手摇振动 1 min 后超声萃取 30 min,离心过滤,取上清液,用 GC-ECD (HP6890, 中国惠普上海分公司) 分析 HCB 含量。

GC 条件:流动相为 99.99% 的高纯氮气,流速 1.5 mL·min⁻¹,升温程序为:120 $^{\circ}\text{C}$ —180 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;180 $^{\circ}\text{C}$ —190 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;190 $^{\circ}\text{C}$ —240 $^{\circ}\text{C}$, 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$,分流比 2;色谱柱为 Phenomenex ZB-5 (0.25 μm , 0.32 mm \times 30 m),进样量 1 μL 。

2 结果与讨论

2.1 辐照时间和初始浓度对土壤升温行为及有机物去除率的影响

图 2 显示了土壤处理量为 1.0 kg、初始浓度为 500 mg·kg⁻¹ 时,微波辐照时间对土壤升温和有机物去除率的影响。随着辐照时间的延长,土壤温度逐渐升高,有机物的去除率也逐渐增加。微波辐照 9 min,

土壤温度接近 4-NP 的沸点 (279 °C), 4-NP 去除率为 41.3%, 辐照 13 min 达到 HCB 的沸点 (323—326 °C), HCB 去除率为 40.2%; 辐照 30 min 后, 4-NP 和 HCB 的去除率均可达 90% 以上. 对两种有机物的去除反应速率进行模拟分析, 发现 4-NP 和 HCB 的去除速率方程均符合零级反应, 反应速率常数分别为 $17.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($R^2 = 0.9713$) 和 $16.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ($R^2 = 0.9881$), 且 4-NP 和 HCB 的去除率与土壤温度呈现显著相关性 ($R^2 = 0.9848$ — 0.9865), 表明微波的热效应可能是该设备中有机污染物去除的主要原因.

图 3 显示了土壤处理量为 1.0 kg 时, 污染物初始浓度对有机物去除率的影响, 结果表明污染物的初始浓度对去除率的影响较小. 如微波辐照 20 min, 不同浓度的 4-NP 和 HCB 去除率差异较小, 分别为 83.8%—89.6% 和 70%—82.5%, 表明有机物去除速率与污染物的初始浓度无关, 与模拟得到的零级反应结论一致.

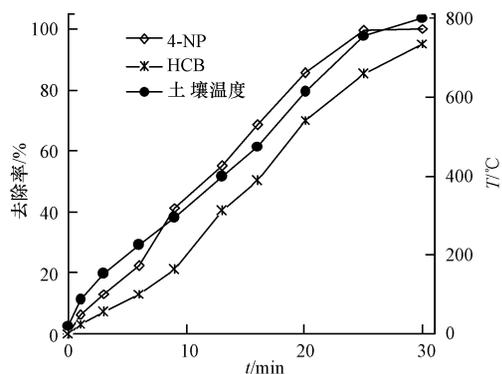


图 2 辐照时间对土壤升温和有机物去除率的影响

Fig. 2 Effect of radiation time on the soil heating rate and the removal of pollutants

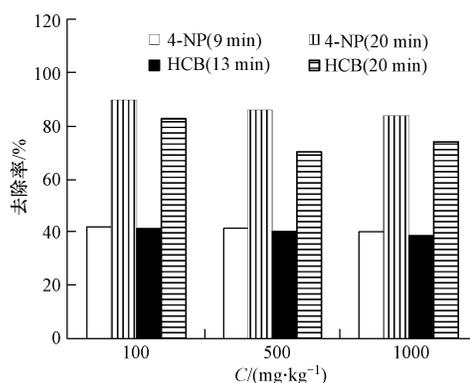


图 3 污染物初始浓度对有机物去除率的影响

Fig. 3 Effect of the initial concentration on the removal of pollutants

2.2 土壤量对土壤升温行为及有机物去除率的影响

实验研究了微波场下土壤量对土壤升温行为的影响, 结果显示随着土壤量的增多, 温度上升速率逐渐降低 (图 4). 微波辐照下, 0.5 kg 土壤升温速率为 $28.51 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 当土壤量增加到 1.0 kg, 升温速率降低了 19% 左右, 而土壤量增至 2.0 kg 时, 升温速率约下降了 67% ($8.90 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). 微波修复实验结束后, 取出尾气吸附室的活性炭, 分别用 1% NaOH 与正己烷萃取分析, 结果发现, 辐照 30 min 后, 萃取液中可检出 4-NP 和 HCB, 这表明微波加热过程中, 有机物可通过热脱附的形式从土壤中去. 土壤量较少时 (0.5—1.5 kg), 萃取液中可检出有机物初始含量的 70% 左右, 但土壤量增至 2.0 kg 时, 萃取液中可检出的有机物含量降到初始含量的 50% 左右. 相关研究表明^[17], 由于微波的热效应, 较低的土层厚度 (1—10 cm) 对有机物去除率的影响不大. 本实验中 0.5—1.5 kg 土层厚度在 4—14 cm 之间, 且土壤升温速率较快, 辐照 10 min 土壤温度达到 250 °C 以上, 有机物能快速从土壤中脱附出来, 但 2.0 kg 土层厚度约为 18 cm, 土壤升温速率明显变缓, 且反应过程中未对受热的有机物进行吹脱和气提等处理, 有机物从土层中脱附的速率大大降低, 使得碳化硅容器中的有机物发生固定化/玻璃化的概率增加. 对加热后的土壤进行萃取和色谱分析, 均未有新物质峰检出, 表明土样中未经热脱附去除的有机物或其降解产物均通过固定化/玻璃化作用稳定在土壤中. 有研究对多种含氯有机污染土壤的微波修复过程中, 也未检测到新的物质, 仅有小于 2.5% 的多氯联苯被矿化为 $^{14}\text{CO}_2$ ^[7]. 研究也表明^[6], 温度高于 200 °C 时, 难挥发性物质同土壤化学结合而被固定, 从而使有机物不能被萃取出来. 本研究中的微波设备实际加热温度高达 800 °C, 推测本实验中的大部分有机物的去除机理除了大部分通过热脱附去除外, 小部分有机物或其分解产物可能直接与土壤结合而被固化在土壤中.

2.3 含水率对土壤升温行为及有机物去除率的影响

实际场地修复过程中, 土壤均有一定的含水率, 而水对微波有较强的吸收, 因此本研究考察了含水率对土壤升温行为及有机物去除率的影响. 图 5 表明, 当土壤量为 0.5 kg 时, 含水率 (0%、5%、10% 和 20%) 对土壤的升温行为影响较小, 升温速率仅有小幅下降; 而土壤量为 1.0 kg 时, 含水率显著影响土

壤的升温行为,较高含水率时(10%和20%),土壤的升温速率明显减缓,并在150—200℃之间出现一个平台,时间约持续5 min.研究表明^[18-20],微波场下,水会快速吸收热能而成为热源,使土壤体系的温度迅速达到并且维持在100℃左右,同时将热传递给土壤及其中的污染物.平台期的形成原因可能是微波的辐照使得土壤中水分被加热,达到沸点后水的汽化蒸发要消耗一定的热量,这就导致了这一阶段土壤升温速率减缓.本研究平台的温度略高于100℃,可能是因为碳化硅的高保温性能使得腔体内的温度维持在一个较高的水平.

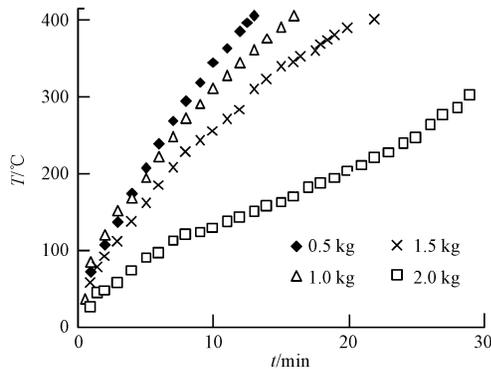


图4 微波场下土壤量对升温速率的影响

Fig. 4 Effect of soil mass on the soil heating rate

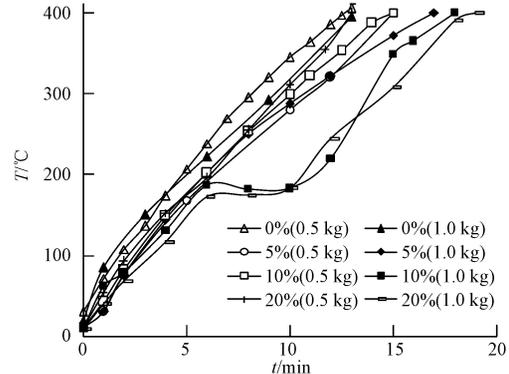


图5 含水率对土壤升温行为的影响

Fig. 5 Effect of water content mass on the soil heating rate

含水率对土壤中有机物去除率的影响见图6.结果表明水分的添加对污染土壤中4-NP和HCB的去除均有不同程度的促进作用.如含水率20%的1.0 kg土壤,微波加热使其温度达到污染物沸点左右时(4-NP, 9 min; HCB, 13 min),与含水率为0的土壤相比,HCB去除率增加了5.8%,而4-NP的去除率增大了近1倍.一方面,这与污染物自身的性质有关,4-NP的沸点较低,且水溶解度更好,因此在微波场下更易热脱附或随水蒸气蒸发出来.另一方面,有机物的极性也影响着其对微波能的吸收,研究表明^[15],在微波场的作用下,相对于非极性的正癸烷,叔丁基苯极性的性质及不对称的结构使其可吸收更多的微波能而被更有效地去除.本实验中4-NP具有极性性质和不对称的结构,这其在微波场下可吸收更多的微波能而显示出较高的去除率.同时实验中还发现,添加水分后碳化硅容器不同位置有机物的去除率更加均匀.相关研究也表明^[21-22],水分的存在增加了土壤的介电常数,有利于对微波的吸收和能量分配,另外水分的蒸发也加速了污染物从土壤中的迁移,而导致污染物去除率更高、更均一.

为了考察碳化硅腔体内是否有微波泄漏进入,在土壤中添加微波敏化剂活性炭,结果发现,与含水率为0相比,污染物的去除率有显著提高(图6).这表明微波辐照过程中,微波能没有被碳化硅容器完全吸收,透过的一部分可被土壤中的活性炭吸收,有效加速土壤升温,从而提高了有机物的去除率.

2.4 微波加热与马弗炉加热对比及修复机理分析

将该设备的微波加热与传统马弗炉直接加热的处理效果进行比较,分析土壤升温行为及污染物去除率的差异(图7).结果表明,微波加热时1.0 kg高岭土的升温速率是马弗炉加热的1.6倍.如微波辐照13 min土壤温度达到了HCB的沸点,而马弗炉则需加热22 min.输入功率和辐照时间相同的条件下,微波对污染物的去除速率和去除率均高于马弗炉,如加热15 min,微波辐照4-NP的去除率约为70%,而马弗炉中的去除率仅有30%左右;加热25 min后,微波辐照仍比马弗炉加热HCB的去除率高约35%.这与微波独特的加热方式有关.微波加热是通过磁场的变化使被加热物体中的极性分子做轮摆运动,产生类似摩擦的作用使物体本身成为发热源,从而达到加热效果^[23].此时物体本身就是热源,加热效率可达80%—90%,热量损失较低,另外透过碳化硅容器的部分微波能也可促进污染物的去除.而传统马弗炉加热是通过热辐射的方式加热土壤表面,再向土壤内部传导热量加热里层土壤,这种情况下土壤里外层温度相差较大,不同位置污染物去除率差异也较大.总之,相对于传统直接加热方式,微波加热具有升温速率快、污染物去除率高且土柱表里层去除率更均一的优点,实现工程应用前景广阔.

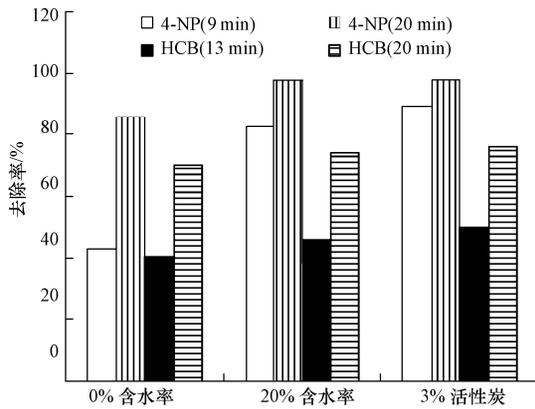


图 6 添加剂对有机物去除率的影响

Fig. 6 Effect of additives on the removal of pollutants

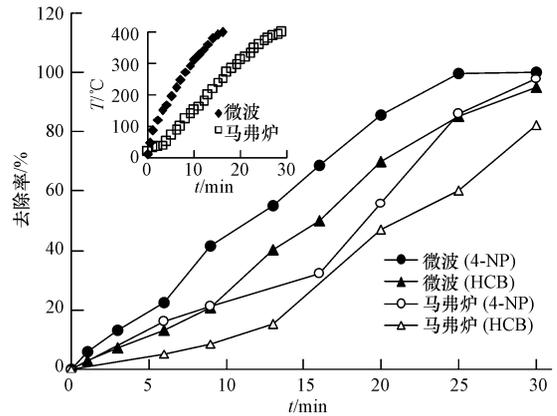


图 7 加热方式对土壤升温及有机物去除率的影响

Fig. 7 Effect of heating mode on the soil heating rate and the removal of pollutants

3 结论

(1) 该套微波土壤修复设备对有机污染土壤有较好的修复效果,土壤量和微波辐照时间显著影响污染物去除率,初始污染浓度对去除率的影响较小;向土壤中添加一定量水分可促进污染物的去除,且对 4-NP 的促进作用更为显著. 有机物的性质,如沸点和极性对去除率有显著影响.

(2) 通过对吸附室的活性炭的萃取分析,推测本实验中的有机污染物的去除机理为除了大部分热脱附外,另一小部分有机物或其降解产物可能直接与土壤结合而被固化在土壤中.

(3) 相对于传统马弗炉加热,微波辐照加热时土壤的升温速率及两种污染物的去除率均较大,且不同位置处有机物去除率更统一. 表明该微波修复设备能迅速、高效地对两种有机污染物进行修复,且该设备在结构设计上的优点是采用碳化硅材料为装土容器,大大减少了微波敏化剂的使用量和避免了敏化剂的回收问题,显著降低了运行成本,工程应用前景广阔.

参 考 文 献

- [1] 刘玉强,李丽,王琪,等. 典型铬渣污染场地的污染状况与综合整治对策[J]. 环境科学研究, 2009, 22(2): 248-253
- [2] 谷庆宝. 中国受污染场地现状及修复技术需求//中英污染土地风险评价与修复国际研讨会论文集[C]. 北京, 2005: 163
- [3] Kasai E, Harjanto S, Terui T, et al. Thermal remediation of PCDD/Fs contaminated soil by zone combustion process [J]. Chemosphere, 2000, 41 (6): 857-864.
- [4] 谌伟艳,韩永忠,丁太文,等. 微波热修复污染土壤技术研究进展[J]. 微波学报, 2006, 22(4): 66-70
- [5] Kawala Z, Atamanczuk T. Microwave enhanced thermal decontamination of soil [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32 (17): 2602-2607
- [6] Abramovitch R A, Huang B Z, Davis M, et al. Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy [J]. Chemosphere 1998, 37(8): 1427-1436
- [7] Abramovitch R A, Huang B Z, Abramovitch D A, et al. In situ decomposition of PCBs in soil using microwave energy [J]. Chemosphere, 1999, 38 (10): 2227-2236
- [8] Abramovitch R A, Huang B Z, Abramovitch D A, et al. In situ decomposition of PAHs in soil and desorption of organic solvents using microwave energy [J]. Chemosphere, 1999, 39 (1): 81-87
- [9] Liu X T, Yu G. Combined effect of microwave and activated carbon on the remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil [J]. Chemosphere, 2006, 63: 228-235
- [10] Tian M, Yuan S H, Lu X H, et al. Microwave remediation of soil contaminated with hexachlorobenzene [J]. Journal of Hazard Materials, 2006, 137: 878-885
- [11] 李大伟. 石油污染土壤的碳材料增强微波热修复研究[D]. 大连: 大连理工大学博士论文, 2008
- [12] 林莉. 典型化工污染土壤的微波修复技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学博士论文, 2010
- [13] Robinson J P, Kingman S W, Snape C E, et al. Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continuous microwave heating [J].

- Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2/3): 458-463
- [14] Chien Y C. Field study of *in situ* remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy [J]. Journal of Hazard Materials, 2012, 199: 457-461
- [15] Cioni B, Petarca L. Petroleum products removal from contaminated soils using microwave heating [A]. Icheap-10: 10th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-3. Chemical Engineering Transactions, 2011, 24: 1033-1038
- [16] 万立国, 田禹, 张丽君, 等. 碳化硅辅助微波热解污泥反应条件优化研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34 (5): 148-151
- [17] Kastanek P, Kastanek F, Hajek M. Microwave-enhanced thermal desorption of polyhalogenated biphenyls from contaminated soil [J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 136: 295-300
- [18] Punt M M, Raghavan GSV, Bélanger J M R, et al. Microwave-assisted process (MAP™) for the extraction of contaminants from soil [J]. Journal of Soil Contamination, 1999, 8(5): 577-592
- [19] Zdzisla W W, Tomas Z Z. Microwave enhanced thermal decontamination of soil [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32: 2602-2607
- [20] 刘珑, 王殿生, 曾秋孙, 等. 微波修复石油污染土壤升温特性影响因素的实验研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(4): 898-902
- [21] 但德忠, 罗方若, 袁东, 等. 土壤及沉积物样品预处理的新技术——微波萃取法[J]. 矿物岩石, 2000, 20: 91-95
- [22] 熊国华, 梁金明, 邹世春, 等. 微波萃取土壤中 PAHs 的研究[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19 (10): 1560-1565
- [23] 杨谨. 微波加热与传统加热方式的异同[J]. 工程机械与维修, 2006, 04: 89-90

Remediation of 4-Nitrophenol and hexachlorobenzene contaminated soils using microwave energy

WANG Beibei¹ ZHU Hudi¹ HU Li¹ TANG Zhenbang²
CHEN Jing^{1*} WANG Linling¹ LU Xiaohua²

(1. Environmental Science Research Institute, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China)

ABSTRACT

A cylindrical soil container, made of silicon carbide (SiC) with strong microwave absorption and good heat preservation properties, was applied to microwave remediation of organic contaminated soils. The remediation of 4-NP and HCB contaminated soils by the microwave remediation equipment with SiC as heat conduction materials was studied. The results showed that the pollutants removal rate all reached over 90% in 30 minutes. The pollutants were removed not only because of the heating effect caused by SiC absorbing microwave energy, but also on account of microwave radiation directly. The factors influencing microwave remediation were investigated, and it showed that soil mass, radiation time and moisture had great effects on the soil heating rate and the removal while the initial concentration had little influence. Compared with the traditional heating by muffle furnace, a distinct advantage of microwave heating was revealed on soil heating rate and removal rate.

Keywords: SiC, microwave equipment, 4-NP, HCB, soil.