

污染土壤中硝基苯热脱附研究^①

张攀, 高彦征, 孔火良*

(南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所, 南京 210095)

摘要: 以南京黄棕壤和江西红壤为实验土样, 通过实验室批量热脱附试验, 研究了热脱附温度、热脱附时间、土壤含水率、初始浓度以及土壤类型等对污染土壤中硝基苯热脱附效率的影响。结果表明, 当土壤含水率 2%, 硝基苯初始浓度 165.54 mg/kg, 脱附温度 300℃, 脱附时间 30 min 时, 硝基苯的热脱附效率为 85.88%, 处理后土壤中硝基苯残留浓度为 23.37 mg/kg, 远低于展览会用地土壤环境质量评价标准 (HJ350-2007) (暂行) 中的 B 级标准限值 (100 mg/kg)。土壤含水率过高和过低都不利于硝基苯的脱附, 当含水率为 15% 时, 达到了最佳的热脱附效果。硝基苯初始浓度对其脱附效率有较大的影响, 随初始浓度的增加, 硝基苯脱附效率呈现增大的趋势。而土壤类型对硝基苯热脱附效率的影响较小, 在实际修复过程中可以忽略。研究结果可为热脱附法修复硝基苯污染土壤的实际应用提供科学依据。

关键词: 硝基苯; 热脱附; 土壤

中图分类号: X131.1

硝基苯是一种广泛用于印染、农药和医药等领域的化工原料, 全世界每年排入环境中的硝基苯超过 10 000 t^[1]。硝基苯具有强烈的三致作用, 可以诱发人体内形成高铁血红蛋白, 破坏人类肝脏和呼吸系统, 美国环保局和我国环保部门都已将其列入优先控制污染物名单^[2]。目前, 随着我国城市规划、城市布局的调整, 许多化工厂、制药厂、钢铁厂等排污企业外迁, 不可避免遗留了大量硝基苯污染场地, 严重影响了土地的二次开发利用^[3]。硝基苯结构稳定, 不易分解、转化, 是典型的难生物降解化合物^[4], 目前硝基苯污染场地的修复已成为污染场地修复工作的一大难点。近年来, 在水污染治理方面, 利用零价铁还原硝基苯类化合物, 提高其可生化性的报道较多^[5-6], 但是有关污染土壤中的硝基苯修复的研究很少。因此, 研究开发快速经济有效的硝基苯污染场地修复技术十分必要。

基于污染物处理范围宽、设备可移动、处理速率快、修复后土壤可再利用等优点^[7], 热脱附法目前已受到人们的密切关注^[8-11]。其场地修复的基本原理是用直接或间接的热交换, 加热土壤中有机污染组分至足够高的温度, 使其与土壤介质相分离^[7]。目前欧美国国家已将土壤热脱附技术工程化, 广泛应用于高污染的场地有机污染土壤的离位或原位修复^[12-13]。近几年,

我国一些大型国有环保公司正努力开发适合我国国情的热脱附土壤修复设备, 但是真正能有效用于实际场地修复的还很少, 对于热脱附处理有机污染土壤的实验与理论研究也较少。本研究选择南京黄棕壤和江西红壤为实验土样, 以硝基苯为目标污染物, 探讨热脱附过程中热脱附温度、热脱附时间、土壤含水率、初始浓度和土壤类型等对热脱附效果的影响, 为热脱附法修复硝基苯污染场地的实际应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

所用试剂: 硝基苯 (沸点 210.9℃; 蒸汽压 0.13 kPa (44.4℃))、二氯甲烷、丙酮和正己烷为分析纯; 甲醇为色谱纯; 10 000 mg/L 的硝基苯乙醇溶液。

主要仪器: Agilent7890N 型气相色谱仪, 配氢火焰离子化检测器 (FID), 购于美国 Agilent 公司; HZ-9210K 冷冻摇床; KQ5200DE 型数字超声波清洗器; 低速离心机; 旋转蒸发仪; 超低温冷冻冰箱等。

1.2 供试土样

本研究所用土样分别采自江苏南京和江西鹰潭城郊农田土壤表层 (0~20 cm), 土壤类型分别为黄棕壤和红壤, 其理化性质见表 1。土壤采集后, 自然风干后过 10 目筛, 去除植物残体后备用。

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077056) 和江苏省自然科学基金项目 (BK2009315) 资助。

* 通讯作者 (hllong@njau.edu.cn)

作者简介: 张攀 (1987—), 男, 山西晋城人, 硕士研究生, 主要从事有机污染场地修复研究。E-mail: zhang7635497@126.com

表 1 实验所用两种土壤理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of the two studied soils used in this work

土样	采集地	pH 值	有机碳 (g/kg)	机械组成 (g/kg)		
				黏粒 0~2 μm	粉粒 2~20 μm	砂粒 20~200 μm
黄棕壤	南京	6.02	14.3	247	619	134
红壤	鹰潭	4.56	9.97	368	225	407

准确称取 1.00 kg 土壤, 加入配置好的 10 000 mg/L 硝基苯乙醇溶液 20.0 ml, 充分混匀, 静置 2 h, 待乙醇挥发尽, 即为污染土壤, 置于 -40 °C 超低温冷冻冰箱备用。静置过程中, 随着乙醇的挥发, 一部分硝基苯也会挥发, 因此实验前对土壤中实际硝基苯浓度进行测定。

1.3 试验及分析方法

1.3.1 试验方法 准确称取 40.0 g 污染土样于 250 ml 烧杯, 烧杯置于消煮炉上进行沙浴, 用电力搅拌器搅拌保证土样受热均匀, 其转速为 250 r/min。

温度影响实验以黄棕壤为实验土样, 在土壤含水率 2%, 硝基苯污染浓度 165.54 mg/kg, 热脱附温度分别为 100、150、200、250、300、350 °C 下进行。

土壤含水率影响实验以黄棕壤为实验土样, 在加热温度 300 °C, 硝基苯初始浓度 165.54 mg/kg, 土壤含水率分别为 5%、10%、15%、17% 和 20% 下进行。

热脱附时间影响实验以黄棕壤为实验土样, 在热脱附温度 300 °C, 硝基苯初始浓度 165.54 mg/kg, 加热时间分别为 10、20、30 及 40 min 下进行, 在加热 40 min 后停止加热, 在消碱板上静置 10 min (脱附时间为 50 min)。

硝基苯初始浓度影响实验以黄棕壤为实验土样, 在热脱附温度 300 °C, 硝基苯初始浓度分别为 10.40、17.11、29.76、88.62、157.45 mg/kg 下进行。

土壤类型影响实验以黄棕壤和红壤为实验土样, 在热脱附温度 300 °C, 含水率 2%, 硝基苯初始浓度 165.54 mg/kg 条件下进行。

每个实验分别在加热时间 10、20、30、40 min 时从烧杯中采集土样, 冷却 2 h, 准确称取 2.00 g 土样, 超声提取, 气相色谱测定其中硝基苯浓度。

1.3.2 土壤中硝基苯的提取与测定 取处理土样 2.00 g, 置于 30.0 ml 具塞离心管中, 向其中加入 10.0 ml 丙酮/正己烷 (v/v, 1:1) 混合液, 置于摇床恒温振荡 30 min 后, 放到超声波浴槽中超声提取, 提取温度 30 °C, 提取时间 20 min。提取结束后, 放到离心机中 4 000 r/min 离心 4 min, 将上清液移入 30 ml 离心管中, 残渣再用新鲜丙酮/正己烷混合液 (v/v, 1:1) 重复提取 1 次, 合并有机层, 取两次合并的上清液 10 ml 过无水硫酸钠柱硅胶柱并用 5 ml 二氯甲烷洗脱, 然后将所得

液在 40 °C 水浴中, 用旋转蒸发仪浓缩近干, 再用 2.00 ml 甲醇定容 GC 测定。

GC 测定条件: 色谱柱类型为 HP-5, 30 m × 320 μm × 0.25 μm; 进样口温度为 250 °C; 色谱柱升温程序为初始温度 50 °C, 停留 2 min, 以 30 °C/min 的升温速率升至 130 °C (停留 6 min), 检测器温度 260 °C; 氢气流量 30 ml/min; 空气流量 400 ml/min; 尾吹气流 26.5 ml/min; 分流比 10:1。

2 结果与讨论

2.1 热脱附温度

从图 1 可以看出, 当热脱附时间为 40 min, 热脱附温度为 200 °C 时, 土壤中残留硝基苯浓度为 86.11 mg/kg, 低于展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行) (HJ350-2007) 中的 B 级标准限值 (100 mg/kg)。处理后土地可用于除 I 类以外的其他土地利用类型, 如场馆用地、绿化用地、商业用地及公共市政用地等; 热脱附温度达到 300 °C 以上时, 当热脱附时间为 30 min 和 40 min 时, 处理后土壤硝基苯残留浓度为 17.83 ~ 23.37 mg/kg, 已接近上述标准中硝基苯的 A 级标准限值 (3.9 mg/kg)。

从图 1 还可以看出, 硝基苯在 30 min 和 40 min 两个热脱附时间的脱附效率的变化趋势是一致的, 随着温度升高, 其脱附效率均逐渐提高。脱附时间为 30 min, 脱附温度为 100 °C 时, 硝基苯的脱附效率较低, 仅为 14.55%, 之后脱附效率的增大经历了一个由慢到快再到慢的过程, 在脱附温度从 250 ~ 300 °C 时, 脱附效率增率 ((300 °C 脱附效率 - 250 °C 脱附效率) / 250 °C 脱附效率) 达到了最大值 143.25%, 而在 300 ~ 350 °C 时, 脱附效率趋于平缓。这是因为脱附温度在 100 ~ 200 °C 内, 硝基苯主要靠挥发脱离土壤, 随着温度的升高, 硝基苯的饱和蒸汽压和挥发速率常数增大^[14]。当温度达到 210 °C 后, 硝基苯开始气化直接脱离土壤, 使处理效率急剧增长, 由此看出硝基苯的热脱附处理中, 其开始气化的点可能是影响脱附效率的关键点。当热脱附温度为 300 °C, 热脱附时间为 30 min 时硝基苯的处理效率已经达到了 85.88%, 再增高脱附温度、增长脱附时间对硝基苯的脱附效率并没有显著影响, 且增加了处理成本。

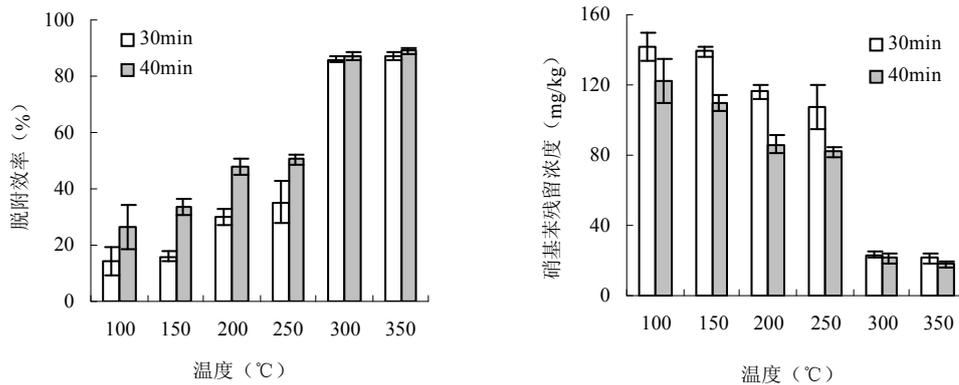


图 1 不同热脱附温度下硝基苯的热脱附性能 (黄棕壤, 含水率 2%, 初始浓度 165.54 mg/kg)

Fig. 1 Thermal desorption performances of nitrobenzene at different temperatures

2.2 热脱附时间

脱附时间对土壤中污染物的脱附有直接的影响。从图 2 可以看出, 脱附温度为 300°C 和 350°C 时, 硝基苯的脱附效率都是随着脱附时间的延长而增加。当脱附温度为 300°C 和 350°C, 脱附时间仅为 10 min 时, 处理后土壤中硝基苯的残留浓度都已经满足展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行) (HJ350-2007) 的 B 级标准; 加热 30 min 时, 硝基苯的脱附效率分别达到了 86.93% 和 86.72%; 之后随着加热时间增加到 40 min, 脱附效率没有很明显的增加。停止加热, 在消碱板上静置 10 min 后, 测定土样中硝基苯, 发现停止加热的 10 min 内, 硝基苯的脱附效率却有一个相对明显的增长过程。在热脱附温度为 300°C 和 350°C 时, 硝基苯的脱附效率分别达到了 91.03% 和 90.36%。可见, 在热脱附过程中, 硝基苯的脱附效率与脱附温度和脱附时间并不成正比, 在污染物脱附初期, 温度可能是主要的影响因子, 但到了中后期, 时间变成了脱附过程的主导因素。30 min 的加热过程可能已经让硝基苯从土壤体系中脱离了, 但是彻底地从土壤中脱除还需要一定的停留时间。

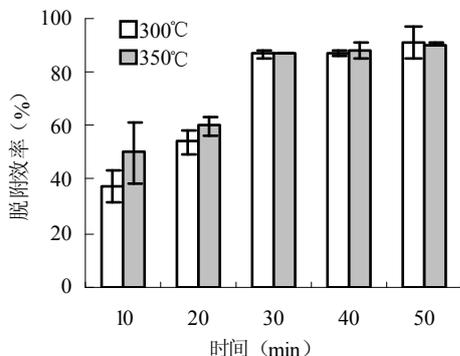


图 2 不同热脱附时间下硝基苯的热脱附效率 (黄棕壤, 含水率 2%, 初始浓度 165.54 mg/kg)

Fig. 2 Thermal desorption efficiencies of nitrobenzene at different time

综合考虑脱附时间和脱附效率确定出最佳的脱附温度、加热时间和停留时间可减少处理成本, 并达到良好的修复效果。

2.3 土壤含水率

图 3 为不同含水率条件下硝基苯在 10~40 min 的脱附情况。从图 3 中可以看出, 在 0~20 min, 当土壤含水率从 5% 到 15% 时, 土壤中硝基苯的脱附效率逐渐增高, 30 min 时三者之间的差距逐渐缩小, 最后基本趋于一致。当含水率为 15% 时, 土壤中硝基苯的脱附效率在 40 min 达到了最大值 90.70%。从图 3 中还可以看出, 含水率继续增加到 17% 和 20%, 在 0~20 min, 土壤中硝基苯的脱附效率都有不同程度的降低。由此可见, 土壤含水率对土壤中硝基苯的热脱附效果有着不可忽视的影响, 土壤含水率过大和过小都不利于硝基苯的去除。这是因为在加热初始阶段, 当含水率从 5% 增加到 15% 时, 随着土壤中水分子的增加, 极性强的水分子占据了硝基苯在土壤中的吸附位置, 使得更多的硝基苯被脱附出来脱离土壤。含水率继续增大时, 一方面由于土壤吸附水分子的能力是一定的, 部分水分子像一层水膜存在于土壤表层, 土壤中的水要脱离土壤, 吸收了部分热能使得硝基苯得到的能量降低, 导致硝基苯脱附效率的降低。另一方面含水率过大使土壤粘结通透性降低也阻止了硝基苯扩散的通道^[15]。随着脱附时间的增长, 大部分水分子已经气化脱离了土壤体系, 消除了其对硝基苯去除的影响, 最终基本趋于了一致。

2.4 硝基苯初始浓度

从图 4 可以看出, 当加热时间相同时, 随初始浓度的增加, 硝基苯脱附效率呈现增加的趋势。但当初始浓度为 10.40 mg/kg 和 17.11 mg/kg 时, 硝基苯脱附效率较低, 不同加热时间下其脱附效率均低于 40%;

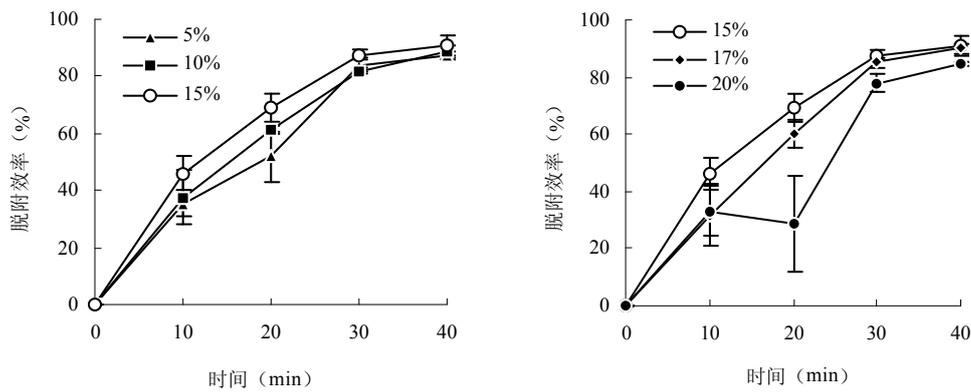


图 3 不同土壤含水率下硝基苯的热脱附效率 (黄棕壤, 热脱附温度 300℃, 初始浓度 165.54 mg/kg)

Fig. 3 Thermal desorption efficiencies of nitrobenzene at different soil moistures

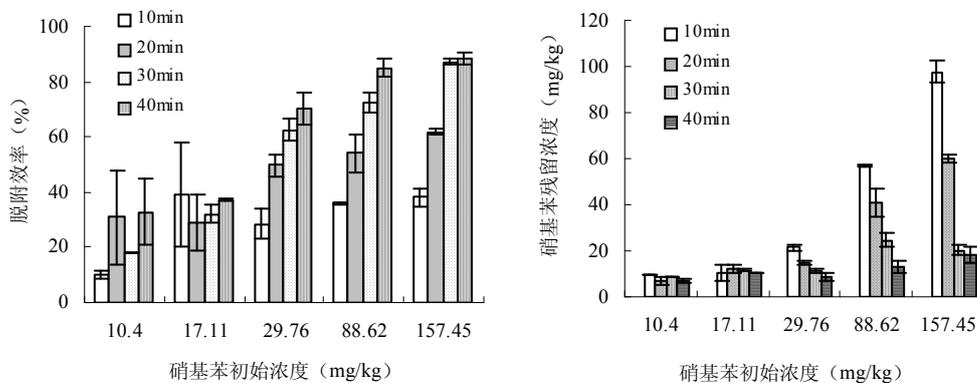


图 4 不同初始浓度下硝基苯的热脱附性能 (黄棕壤, 热脱附温度 300℃, 含水率 2%)

Fig. 4 Thermal desorption performances of nitrobenzene at different initial concentrations

而当初始浓度增加到 29.76 mg/kg 以上时, 加热 20 min 后硝基苯脱附效率均大于 50%; 当初始浓度为 157.45 mg/kg, 加热时间 40 min 时, 硝基苯脱附速率可达 89%, 残留浓度仅为 18.31 mg/kg (图 4)。这可能是因为, 当土壤中硝基苯浓度较低时, 土壤中的硝基苯都被土壤颗粒紧紧吸附, 较难脱附; 而当土壤中硝基苯浓度较高时, 土壤吸附硝基苯达到饱和, 大量的硝基苯直接裸露在土壤表层, 更容易脱离土壤被去除, 所以热脱附技术适用于污染物浓度较大的有机污染土壤的修复。目前, 欧美国家已将热脱附技术广泛应用于高污染的场地有机污染土壤的修复^[7]。

2.5 土壤类型

不同类型土壤的理化性质的不同, 可能会对土壤中硝基苯的脱附产生影响。从图 5 可以看出, 在加热初期 0~20 min, 两种土壤中的硝基苯脱附效率差距相对较大, 红壤较黄棕壤高出 4.41%~9.19%, 这可能是

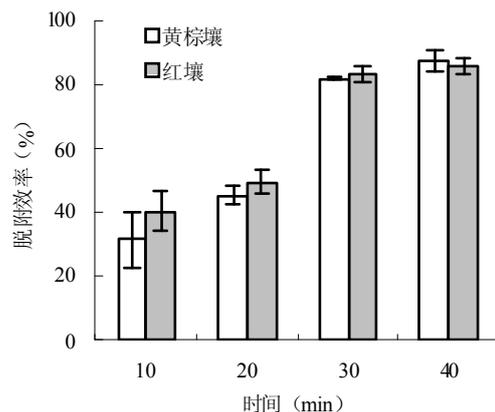


图 5 黄棕壤与红壤中硝基苯的热脱附效率 (热脱附温度 300℃, 含水率 2%, 初始浓度 165.54 mg/kg)

Fig. 5 Thermal desorption efficiencies of nitrobenzene in yellow brown soil and red soil

因为土壤中粉粒与黏粒对有机污染物的吸附要比砂粒强, 并且土壤中有机质含量越高, 与有机污染物的结

合能力越强^[16-17]。两种供试土壤中, 红壤的砂粒含量较高, 达到了 40.7%, 有机碳较低, 仅为 9.97 g/kg, 所以红壤中硝基苯的脱附效率较高。但是随着脱附时间的继续增加, 两种土壤中的硝基苯脱附效率基本一致, 加热 40 min 时, 红壤中硝基苯的脱附效率甚至比黄棕壤中硝基苯的脱附效率低 1.30%。由此可见, 当加热时间达到 30 min 以后, 土壤类型对其中硝基苯的热脱附效率的影响较小。因而, 在实际修复过程中可以忽略土壤类型的影响。

3 结论

(1) 硝基苯热脱附效率随热脱附温度的增加而增加, 当脱附温度达到污染物沸点时, 脱附效率增长率最大, 之后脱附效率增大缓慢, 最后趋于稳定。

(2) 热脱附初期, 随着脱附时间的延长, 硝基苯脱附效率随之提高; 当加热时间达到 30 min 后, 增加加热时间, 硝基苯脱附效率提高不显著, 但停止加热, 设定一定的停留时间, 硝基苯脱附效率可有所提高。

(3) 含水率大大地影响了硝基苯的热脱附效率, 含水率过高过低都不利于硝基苯脱附, 当含水率为 15% 时, 硝基苯脱附效率最佳。

(4) 硝基苯初始浓度对其脱附效率有较大的影响, 随初始浓度的增加, 硝基苯脱附效率呈现增加的趋势。

(5) 热脱附初期, 土壤理化性质会影响土壤中硝基苯的热脱附, 但当热脱附温度 300°C, 加热时间 30 min 时, 土壤类型对硝基苯的热脱附效率的影响较小。

参考文献:

- [1] 陈宜菲, 张二华, 陈少瑾, 谢凝子, 吴双桃. Fe⁰ 对土壤中硝基苯的还原作用. 环境保护科学, 2005, 31(6): 56-58
- [2] 沈德中. 污染环境的生物修复. 北京: 化学工业出版社, 2002: 6-7
- [3] 陈伟伟, 王国庆, 章瑞英, 赵欣, 林玉锁. Tween80 对 DDTs 污染场地土壤的增溶洗脱效果研究. 农业环境科学学报 2010, 29(2): 276-281
- [4] 张学才, 陈寿兵, 曹怀新, 章万龙, 汪大立. 微电解法处理二硝基重氮酚工业废水. 精细化工, 2003, 20(3): 94-97
- [5] Johnson TL, Scheres MM, Tratnyek PG. Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. Environmental Science & Technology, 1996, 30(8): 2 634-2 640
- [6] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 132-137
- [7] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势. 化学进展, 2009, 21(2/3): 558-565
- [8] 赵素芳, 张海军, 倪余文, 陈吉平, 袁仲杰, 于颖, 黄晓东. 土壤柱气相色谱法研究土壤中有机污染物的热脱附行为. 环境化学, 2008, 27(2): 154-157
- [9] 张闻, 张瑜, 孙红文. 土壤中芳烃化合物水解和热解吸比较研究. 环境科学, 2010, 31(1):192-198
- [10] Falciglia PP, Giustra MG, Vagliasindi FGA. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 392-400
- [11] Bonnard M, Devin S, Leyval C, Morel JL, Vasseur P. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, 73(5): 955-960
- [12] Aresta M, Dibenedetto A, Fragale C, Giannoccaro P, Pastore C, Zammillo D, Ferragina C. Thermal desorption of polychlorobiphenyls from contaminated soils and their hydrodechlorination using Pd- and Rh-supported catalysts. Chemosphere, 2008, 70(6): 1 052-1 058
- [13] Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P, Munier-Lamy C, Leyval C. Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. Environmental Pollution, 2008, 156(3): 671-677
- [14] 全燮, 郎佩珍. 挥发性有机物挥发速率的影响因素. 环境化学, 1988, 7(6): 39-44
- [15] 贺晓珍, 周友亚, 汪莉, 谷庆宝, 李发生. 土壤气相抽提法去除红壤中挥发性有机污染物的影响因素研究. 环境工程学报, 2008, 2(5): 679-683
- [16] 李金惠, 聂永丰, 马海斌, 夏新, 梁夫艳, 甄晓月. 油污染土壤气体抽排去污模型及影响因素. 环境科学, 2002, 23(1): 92-96
- [17] 吴健, 沈根祥, 黄沈发. 挥发性有机物污染土壤工程修复技术研究进展. 土壤通报, 2005, 36(3): 430-435

Thermal Desorption of Nitrobenzene in Contaminated Soil

ZHANG Pan, GAO Yan-zheng, KONG Huo-liang

(Institute of Organic Contaminant Control and Soil Remediation, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to study thermal desorption of nitrobenzene in yellow brown soil (Nanjing) and Red soil (Jiangxi). The effects of thermal desorption temperature, time, soil moisture, initial concentration and soil type on thermal desorption efficiency of nitrobenzene were studied. The results showed that, when soil moisture was 2%, initial concentration was 165.54 mg/kg, the thermal desorption temperature and time were 300°C and 30 min, the thermal desorption efficiency of nitrobenzene reached 85.88%, and the residual concentration of nitrobenzene in treated soil was 23.37 mg/kg, which was far less than B-level limit (100 mg/kg) of Standard of Soil Quality Assessment for Exhibition Sites (HJ 350–2007). Besides, both higher and lower soil moistures were not in favor of nitrobenzene desorption from the contaminated soil. When the soil moisture was 15%, a maximal thermal desorption efficiency of nitrobenzene reached. The initial concentration of nitrobenzene in soil had a great effect on thermal desorption efficiency. With an increase of initial concentration, there was a trend that thermal desorption efficiency of nitrobenzene increased. At the same time, the results also showed that soil type hardly affected on thermal desorption efficiency of nitrobenzene, so the effect of soil type could be neglected in practical applications. The results provide some scientific bases for the remediation of soil contaminated by nitrobenzene using thermal desorption method.

Key words: Nitrobenzene, Thermal desorption, Soil