

# 不同吸波介质对微波法降解土壤中氯丹影响的研究

赵浩, 周荣, 赵敏燕, 王世强, 徐炎华 (南京工业大学环境学院, 江苏省工业节水减排重点实验室, 江苏南京 210009)

**摘要** [目的]比较碱性条件下3种吸波介质对微波法降解土壤中氯丹的影响。[方法]以农药生产企业搬迁遗留场地土壤为研究对象,研究了在含水率为20%、碱性条件下Cu<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub>、粉末活性炭3种吸波介质对土壤升温及氯丹去除率的影响;同时以活性炭为最佳吸波介质,研究了其添加前后对土壤中氯丹去除率的影响,并考察了增大土壤处理量对氯丹去除率的影响。[结果]Cu<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub>、粉末活性炭3种吸波介质对氯丹去除率的影响大小排序为粉末活性炭、MnO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O。相同微波条件下,氯丹去除率随土样质量增加而降低,但微波利用效率随土样质量增加而不断提高并趋于平衡。[结论]为进一步的工程应用提供了理论依据。

**关键词** 氯丹;吸波介质;微波;修复;土壤

中图分类号 S156 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)26-08981-03

## Effects of Different Absorbing Mediums on Microwave Remediation of Chlordane Contaminated Soil

ZHAO Hao et al (Jiangsu Key Laboratory of Industrial Water-Conservation & Emission Reduction, College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009)

**Abstract** [Objective] The aim was to compare effects of three kinds of absorbing mediums on microwave remediation of chlordane contaminated soil. [Method] Taking the soil of remnant pesticide manufacturing enterprises as object, the effects of different absorbing mediums on soil warming and removal rate of chlordane were studied under the conditions of 20% moisture content and alkaline. Meanwhile, the research on the chlordane removal rate with powder active added or not along with the effect of increasing amount of soil on the chlordane removal was conducted. [Result] The influence of different absorbing mediums on chlordane removal as follows: powder active carbon > MnO<sub>2</sub> > Cu<sub>2</sub>O. Under the same condition of microwave, the removal rate of chlordane decreased as the increase of soil quality, but microwave efficiency increased and then approached equilibrium as the increase of soil quality. [Conclusion] The research results provide theoretical basis for further industrial application.

**Key words** Chlordane; Absorbing mediums; Microwave; Remediation; Soil

我国自履行《斯德哥尔摩公约》以来,大批有机氯农药生产企业面临关闭和搬迁。这些企业遗留下的污染场地成为当前亟待解决的土壤生态环境问题。目前污染土壤的修复方法有生物修复<sup>[1]</sup>、化学修复<sup>[2]</sup>和热修复<sup>[3]</sup>等。微波加热因其热效率高、升温速度快、无二次污染等优点<sup>[4]</sup>而成为近年来土壤修复的研究热点。污染通过水蒸汽蒸馏和热解析、热分解以及包裹固定作用<sup>[5-6]</sup>去除。与其他方法相比,污染物去除速度更迅速。污染物在微波作用下的降解效率取决于土壤和污染物的介电特性和物理化学特性。

由于土壤本身的介电常数和介电损耗系数比较小<sup>[7]</sup>,在微波辐照条件下的吸波能力较小。因此,需要在土壤中加入具有较大介电常数和介电损耗系数的材料,以增强土壤吸收微波和将微波转化成热能的能力。Abramovitch等<sup>[8-9]</sup>通过在微波修复多氯联苯和多环芳烃污染土壤中添加金属或其氧化物粉末考察了不同吸波介质在碱性条件下对污染物去除率的影响,Liu等<sup>[10-11]</sup>研究了活性炭作为吸波介质降解电容器污染土壤中多氯联苯的影响,结果均表明添加吸波介质能够提高土壤介电常数,迅速提高土壤升温速度,有利于污染物去除。鉴于此,笔者以Cu<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub>、粉末活性炭等为吸波介质,考察了其对土壤中氯丹去除的影响,旨在为进一步的工程应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**1.1.1 供试土壤。**供试土壤取自江苏省常州市某农药企业

搬迁遗留场地。土壤经过风干、筛选和密封备用。土壤有机质含量62.5 g/kg, pH5.5, 氯丹总浓度61.3~72.1 mg/kg。

**1.1.2 药品与仪器。**氯丹标样( $w > 99.5\%$ );氯丹( $w = 99\%$ );氢氧化钠、浓硫酸、无水硫酸钠和粉末活性炭(分析纯);丙酮(分析纯);石油醚(沸程60~90℃,分析纯);硅藻土(化学纯);超纯水。K型热电偶;岛津GC-2010气相色谱仪,日本岛津公司生产;电子俘获检测器(ECD),Rtx-1701毛细管柱。

**1.2 方法** 取120 g土样放入石英瓶中,与投加的药剂混合均匀后,放入微波反应器中,经辐照一段时间后取样分析。分析方法参照GB/T 14550-1993《土样质量六六六和滴滴涕的测定气相色谱法》。氯丹去除率为挥发率和降解率之和。每个试验3次重复,取平均值。

**1.3 GC/ECD测定条件** 色谱柱,Rtx-1701;进样口温度250℃;检测器温度300℃;柱温:程序升温,初始140℃保留2 min,以10℃/min升至200℃,然后以5℃/min升至265℃;分流比1:35;载气:高纯N<sub>2</sub>;进样量:1 μl。

## 2 结果与分析

**2.1 投加Cu<sub>2</sub>O对氯丹去除率的影响** 图1为功率600 W、辐照20 min、含水率20%、pH 8.5条件下测得Cu<sub>2</sub>O不同投加量对氯丹去除率及挥发率的影响。结果表明,Cu<sub>2</sub>O投加量小于30 g/kg时,增加投加量对提高去除率影响不大;Cu<sub>2</sub>O投加量大于30 g/kg时,去除率随投加量增加而迅速提高,Cu<sub>2</sub>O投加量为70 g/kg时,去除率达到86.0%。氯丹挥发率则随Cu<sub>2</sub>O投加量增加而缓慢降低。

Cu<sub>2</sub>O是较好的微波吸收剂,土壤的升温过程与其投加量及在土壤中的分布方式有着紧密关系。Cu<sub>2</sub>O投加量小于30 g/kg时,去除率增加趋势平缓,这可能是由于Cu<sub>2</sub>O投加

**基金项目** 江苏省科技成果转化专项(BA2013057)。

**作者简介** 赵浩(1977-),男,安徽安庆人,讲师,博士,从事新型复合催化氧化技术研究。

**收稿日期** 2014-08-04

量少及其吸波性能的影响,对提高土壤升温速度不明显。当  $\text{Cu}_2\text{O}$  投加量超过  $30 \text{ g/kg}$  时,去除率增加较快。这是由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  投加量增加使土壤升温速度提高。Abramovitch 等<sup>[8]</sup> 研究表明碱性、 $\text{Cu}_2\text{O}$  投加量为  $30 \text{ g/kg}$  条件下 2,2',5,5'-四氯联苯的去除率达到 95.3%。该研究在  $30 \text{ g/kg}$  条件下氯丹去除率仅为 68.7%,与文献报道差异较大,表明吸波介质对不同污染土壤的修复效果影响不同。这可能是由于不同污染物去除所需的适宜温度及反应机理的差异造成的。根据场地环境风险评价筛选值(DB11/T 811-2011)标准<sup>[12]</sup>,工业用地的  $\text{Cu}_2\text{O}$  筛选值为  $10 \text{ g/kg}$ 。文献报道及该研究中的投加量均高出其数倍,但微波辐照土壤时对金属具有一定的固化作用,因此在选择金属及其氧化物作为吸波介质时,可适当考虑增加其投加量。

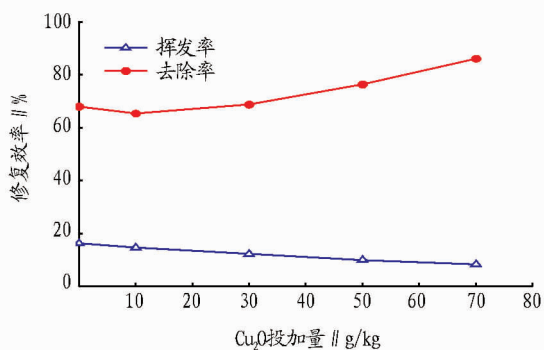


图1  $\text{Cu}_2\text{O}$  投加量对氯丹去除效果的影响

**2.2 投加  $\text{MnO}_2$  对氯丹去除率的影响** 图2为功率 600 W、辐照 20 min、含水率 20%、pH 8.5 条件下测得  $\text{MnO}_2$  不同投加量对氯丹去除率及挥发率的影响。结果表明,碱性条件下氯丹去除率随  $\text{MnO}_2$  投加量增加而迅速提高,当投加量为  $50 \text{ g/kg}$  时,氯丹去除率达到 89.7%,当投加量为  $70 \text{ g/kg}$  时,氯丹去除率达到 99.4%。挥发率随投加量增加变化趋势平缓。

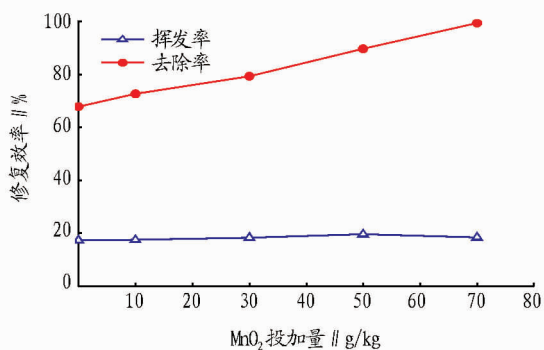


图2  $\text{MnO}_2$  投加量对氯丹去除效果的影响

氯丹去除率随  $\text{MnO}_2$  投加量增加而迅速提高并在投加量为  $70 \text{ g/kg}$  时基本完全去除。这是由于  $\text{MnO}_2$  作为良好的微波吸收剂提高土样体系的有效介电损耗因子( $\epsilon''$ )值,提高土壤升温速率和终温,同时  $\text{MnO}_2$  具有较高的离子交换能力,在高温下其表面可被离解的水分子通过化学吸附覆盖,进而离解成质子,与  $\text{MnO}_2$  晶格表面的氧结合形成  $\cdot\text{OH}$  自由基,提高了  $\text{MnO}_2$  的活性<sup>[13]</sup>,从而有利于氯丹的去除过程。

氯丹的挥发则来源于水蒸气蒸馏和热解析过程。有文献报道  $\text{MnO}_2$  微波吸收剂在高温( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ )下易分解为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,不能作为良好的吸波介质结论不一致<sup>[14]</sup>。这是由于不同土样质量和形状对微波的吸收、反射以及透射过程均有较大差异<sup>[15]</sup>。该研究通过对  $120 \text{ g}$  土壤升温过程的测定,发现在添加吸波介质条件下其降解过程温度不超过  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (25 min),未达到  $\text{MnO}_2$  的分解温度,因此  $\text{MnO}_2$  仍可作为理想的微波吸收剂。

**2.3 投加活性炭对氯丹去除率的影响** 图3为功率 600 W、辐照 20 min、含水率 20%、pH 8.5 条件下测得活性炭不同投加量对氯丹去除率及挥发率的影响;图4为功率 600 W、含水率 20%、原土 pH 条件下测得投加活性炭( $50 \text{ g/kg}$ )和不投加活性炭对氯丹去除率的影响;图5为投加活性炭前后的土样升温过程。结果表明,去除率随活性炭投加量增大而迅速提高。投加量为  $50 \text{ g/kg}$  时,去除率达到 92.1%,投加量大于  $50 \text{ g/kg}$  时,提高投加量对去除率增加不明显。挥发率随活性炭投加量增加而快速降低。

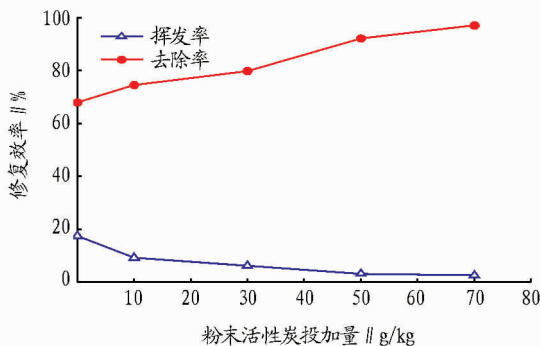


图3 活性炭投加量对氯丹去除效果的影响

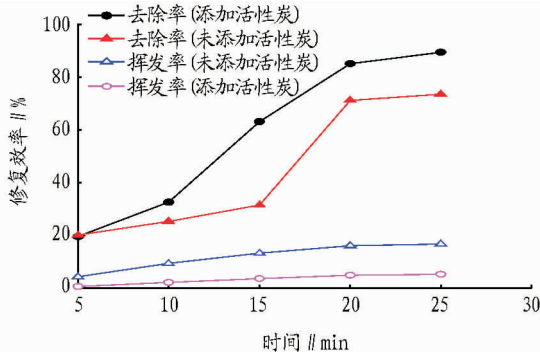


图4 投加活性炭与否对氯丹去除效果的影响

土样在微波场中的升温速率与土样的  $\epsilon$  值呈一次关系。活性炭是良好的微波吸收剂,可迅速提高土样升温速率,从而在较短时间内提高土样终温,以利于氯丹降解。未投加活性炭条件下,去除率在 5~15 min 内提升缓慢,这一阶段是土壤的预热过程。投加活性炭后预热过程明显缩短,降解率提高 3%~27%。这是由于活性炭作为吸波物质,具有较高的  $\epsilon''$ ,在相同辐照条件下提高了土样升温速率和土样终温。与不投加活性炭相比,投加活性炭时促进了微波热分解作用,减弱了蒸馏作用,即在提高降解率的同时降低了挥发率,减少了二次污染。土壤升温到  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  时,投加活性炭可节约

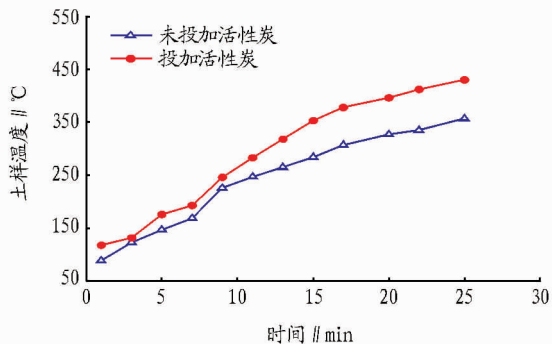


图5 投加活性炭与否对土样升温效果的影响

23% (活性炭投加 50 g/kg) 的能量,且氯丹降解率提高了 25% 左右。试验采用 50 g/kg 作为适宜条件,但活性炭投加量仍然较大,在实际情况下可考虑适当投加活性炭。

综上所述,各吸波介质对氯丹去除率的影响大小排序为活性炭、 $MnO_2$ 、 $Cu_2O$ 。

#### 2.4 微波诱导活性炭去除土壤中氯丹的分析

**2.4.1 不同 pH 和活性炭投加量对氯丹去除率的影响。**图 6 为功率 600 W、含水率 20%、活性炭投加量 50 g/kg (30 g/kg)、pH5.5 (8.5) 条件下时间对氯丹去除率的影响。结果表明,在不同的活性炭和土样 pH 条件下,氯丹的去除率均随时间延长而提高;提高土样 pH、活性炭投加量由 50 g/kg 降到 30 g/kg、辐照 20 min 后去除率分别为 85.1% 和 86.2%。辐照 5~20 min 范围内活性炭 30 g/kg、pH8.5 条件下的氯丹去除率较活性炭 50 g/kg、pH5.5 条件下有较大提高。

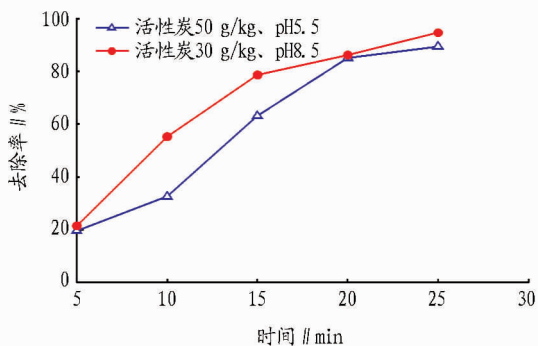


图6 不同活性炭投加量及 pH 对氯丹去除过程的影响

由图 3 可知,在土样 pH 为 8.5、活性炭投加量为 50 g/kg 时,氯丹去除率可达 92.1%。与之相比,图 6 在相同的辐照时间条件下,减少活性炭投加量或降低土样 pH 时,去除率降低幅度均较小;土样辐照 25 min 时,去除率均超过 90%,残留浓度均接近《美国第九区土壤初级修复目标值(2004 版)》标准规定的 6.5 mg/kg。由此可见,在弱碱性条件下减少活性炭投加量以降低成本及处理过程对土壤性质的影响是可行的。因此,后续试验均将活性炭的投加量减到 30 g/kg。

**2.4.2 不同土壤质量对氯丹去除率的影响。**图 7 为功率 600 W、辐照 20 min、含水率 20%、pH8.5、活性炭投加量 30 g/kg 条件下不同土样质量对氯丹去除率的影响。结果表明,不同质量的土样去除率均随辐照时间的延长而大大提高;相同微波条件及土壤理化性质条件下,随着土样质量的增加,

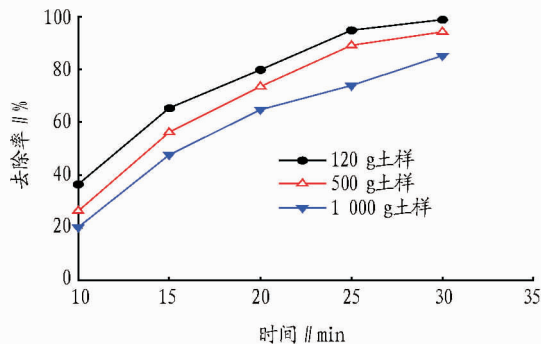


图7 不同土样质量对氯丹去除率的影响

氯丹去除率也在相应下降。不同质量的土壤其体积也不同,试验中保持土壤高度相近,以避免微波穿透土壤和土壤对微波的吸收存在较大差异。氯丹去除率是随着土样质量增加而降低的。这是因为在相同的土样高度条件下,增加土样质量即增加了土样的表面积,对微波的反射也在增加,且单位质量土壤吸收的微波能量也在减少。比较 120、500、1 000 g 3 种质量土样去除率均达到 80% 左右的耗能,分别是 1.67、0.45、0.30 (kW·h)/kg,可见微波利用效率随土样质量增加而不断提高并趋于平衡。在土样质量较小的情况下,微波的利用效率较低。因此,在保证土样中氯丹残留浓度能够达到修复目标的同时,可增加处理土样的质量以提高处理能力。该试验装置在微波功率 600 W、辐照时间 30 min 下的最大处理能力为 1 000 g 土样。

### 3 结论

(1)  $Cu_2O$  作为微波吸收剂可提高土壤升温速度,但  $Cu_2O$  投加量较少条件下对氯丹去除率影响不大,当投加量大于 30 g/kg 时氯丹去除率提高较快。但由于  $Cu_2O$  投加量过多对土壤性质的影响较大,可能造成潜在污染。

(2)  $MnO_2$  是良好的吸波介质,碱性条件下氯丹去除率随  $MnO_2$  投加量增加而迅速提高并在投加量为 70 g/kg 时基本完全去除。

(3) 活性炭是良好的吸波介质,投加活性炭可缩短土样预热时间,提高氯丹去除率及减少二次污染。在保证土壤中氯丹残留浓度达到修复目标的条件下,通过调整土壤 pH 可适当减少活性炭投加量至 30 g/kg,降低处理成本和对土壤性质的影响。

(4) 吸波介质对微波法降解氯丹效果的增强效果大小依次为活性炭、 $MnO_2$ 、 $Cu_2O$ 。 $MnO_2$  是土壤中常见成分,但自然环境中背景值较低,因此大量投加对土壤可造成潜在影响。活性炭在土壤中可作为微生物及植物的碳源,对土壤理化性质扰动较小。该研究选取活性炭作为最佳吸波介质。

(5) 相同微波条件下,氯丹去除率随土样质量增加而降低,但微波利用效率随土样质量增加而不断提高并趋于平衡。因此,可在提高土样处理能力的条件下适当延长辐照时间,以保证氯丹能够有效去除的同时降低土壤处理能耗,为工程应用的可行性进一步提供理论依据。

**3.2 延伸产业链,推动乡村旅游产业的优化与升级** 全产业链模式是一个整体行为,其业务延伸至产业链的上下游,使得上下游形成一个利益共同体。上下游都是为乡村旅游设计特色环节,每个环节在运作中都会产生利润和价值,有利于实现整个产业链的增值;其次,乡村旅游产业链上的每个环节都可以单独面对市场,实现产品与市场的完美对接;再次,全产业链模式的乡村旅游的每一环节都以消费终端为导向,推动产品技术进步,进而有利于优化乡村产业结构,促使产业结构的调整及升级。

**3.3 促进农业结构调整,增加农民收入** 肥西老母鸡公司采用“公司+农户+合作社”发展模式,带动1 000多户农民受益,在“肥西老母鸡家园”从业人员中,农民就业比例达到70%,转移和吸收当地农村剩余劳动力,同时也带动了农业结构调整和农民增收致富,促进了农村经济社会的全面发展。

**3.4 统筹城乡发展,促进社会主义新农村建设** 为发展乡村旅游,政府和企业必然在农村基础设施上,如农村道路交通和电网等方面进行投资,同时肥西县为建设美好乡村,对农村的村容村貌进行整治,加速新农村建设。乡村旅游吸引大量的城市游客,增加了农民收入,缩小城乡收入差距。游客带来城里先进的文化和生活方式,促使农民的生活习惯得到改善,思想得以转变,文化程度得到提高。

#### 4 结语

全产业链乡村旅游是一种全新的乡村旅游发展模式,其整个产业链中的每一产业既互相联系,又都能直接面对终端消费者,创造了产品的多重增值空间,增加了企业和地方的经济收入,同时又延长了乡村旅游的生命周期,使区域的乡村旅游得到迅速发展。

(上接第 8983 页)

#### 参考文献

- [1] 瞿晶晶,王玲,王晓书,等.白腐真菌对受喹啉污染模拟土壤的生物修复[J].环境污染与防治,2011,33(7):47-53.
- [2] 曾华冲,杨利芝,徐宏勇,等.Fenton 试剂氧化法修复2,4-二氯酚污染土壤的研究[J].生态环境,2008,17(1):22-226.
- [3] 吕敏春,严莲荷,王剑虹,等.光、微波、热催化氧化效果的比较[J].工业水处理,2003,23(8):36-38.
- [4] ZDZLSLA W W, TOMAS Z Z. Microwave enhanced thermal decontamination of soil[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 2602-2607.
- [5] PUNT M M, RAGHAVAN G S V. Microwave assisted process for the extraction of contaminants from soil[J]. Journal of Soil Contamination, 1999, 8(5): 577-592.
- [6] 马海云,韩永忠,李茂.污染土壤的微波辐照技术研究进展[J].环境污染与防治,2007,29(3):221-225.
- [7] 刘珑,刘振峰,孙帅,等.微波加热土壤特性及其影响因素实验研究[J].科学技术与工程,2009,23(9):6977-6981.
- [8] ABRAMOVITCH R A, HUANG B Z, DAVIS M. Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy[J].

#### 参考文献

- [1] 何景明.关于“乡村旅游”概念的探讨[J].西南师范大学学报:人文社会科学版,2002,28(5):125-128.
- [2] 周荣华.成都“农家乐”发展现状调查研究[J].社会科学家,2004,109(5):93-94.
- [3] 温丽娟,汤全明,张建新,等.长三角地区乡村旅游联动发展初探:以江苏省溧阳市为例[J].世界科技研究与发展,2008,30(6):842-845.
- [4] 仇文利,刘小中.乡村复合型生态旅游“联动”发展的实证研究:以苏中姜堰市为例[J].江苏农业科学,2011(1):463-466.
- [5] 弓志刚,原梅生.休闲农业产业化发展的组织创新研究[J].财贸经济,2009(1):114-117.
- [6] 石强,钟林生,向宝惠.我国乡村旅游发展研究[M]//郭焕成,郑健雄.海峡两岸观光休闲农业与乡村旅游发展.北京:中国矿业大学出版社,2004:310-319.
- [7] WILLIAM C G. Rural tourism development in the USA[J]. International Journal of Tourism Research, 2004, 6(3): 151-164.
- [8] BARKE M, EDEN J. Co-operatives in southern Spain; Their development in the rural tourism sector in Andalusia International[J]. Journal of Tourism Research, 2001, 3(3): 199-210.
- [9] SHARPLEY R, ROBERTS L. Rural tourism; 10 years on[J]. International Journal of Tourism Research, 2004, 6(3): 119-124.
- [10] RUTH MCAREAVEY, JOHN MCDONAGH. Sustainable rural tourism: Lessons for rural Development[J]. Journal of European Society for Rural Sociology, 2011, 51(2): 175-194.
- [11] 芮明杰,刘明宇,任江波.论产业链整合[M].上海:复旦大学出版社,2006:5-6.
- [12] 王起静.旅游产业链的两种模式及未来趋势[J].经济管理·新管理,2005(11):75-80.
- [13] 弓志刚,李亚楠.乡村旅游产业链共生系统的特征及模式的演化和构建:以山西省为例[J].农业现代化研究,2011,32(1):73-77.
- [14] 丁鸿.江苏省乡村旅游发展模式探讨[J].江苏农业科学,2009(5):14-16.
- [15] 郑耀明,钟林生.参与式乡村旅游开发模式探讨[J].旅游学刊,2004(4):33-37.
- [16] 佟光霁,李存贵.中国城乡产业协调发展的路径探析[J].学术交流,2011(4):94-98.
- [17] 叶林红.构建乡村旅游发展新模式:以南阳市卧龙区为例[J].资源与产业,2006,8(5):56-59.
- [18] 谢声明,邵新蓓.赣南师范学院学报[J].赣南师范学院学报,2007(4):94-98.
- [19] 马彦琳.环境旅游与文化旅游紧密结合:贵州省乡村旅游发展的前景和方向[J].旅游学刊,2005,20(1):63-67.
- [20] 罗明义.云南发展乡村旅游的模式和特点[J].旅游学刊,2005(5):9.

Chemosphere, 1998, 37(8): 1427-1436.

- [9] ABRAMOVITCH R A, HUANG B Z, ABRAMOVITCH D A. In situ decomposition of PCBs in soil using microwave energy[J]. Chemosphere, 1999, 38(10): 2227-2236.
- [10] LIU X T, ZHANG Q, ZHANG G X, et al. Application of microwave irradiation in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil[J]. Chemosphere, 2008, 72: 1655-1658.
- [11] LIU X T, YU G, HAN W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147: 746-751.
- [12] 中国环境科学研究院,北京市市固体废物管理中心. DB11/T 811—2011. 场地土壤环境风险评价筛选值标准[S]
- [13] 夏熙. 二氧化锰的物理、化学性质与其电化学活性的相关(3)[J]. 电池, 2006, 32(2): 118-201.
- [14] 田勤. 六氯苯污染土壤的理化修复技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [15] DIPROS M F. Some considerations when using a microwave oven as a laboratory research tool[J]. Plant Soil, 2001, 229(1): 271-280.