

# Fe<sup>2+</sup>活化过硫酸盐在石油污染土壤中修复实验研究

张译之<sup>1</sup>, 贾汉忠<sup>2</sup>, 汪立今<sup>1</sup>

(1. 新疆大学 地质与矿业工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 中国科学院 新疆理化技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011)

**摘要:** 硫酸根自由基的高级氧化技术以高效率、污染少等优点被广泛用于环境污染治理。本文以实际石油污染土壤为对象,运用该体系对土壤进行修复研究,分别从 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> 摩尔比、体系 pH 值、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> 投加量等方面开展了实验研究。实验表明:当 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> 摩尔比为 2:3 时,石油污染物的降解效果最好,体系的 pH 值对降解效果影响不大,1 g 土壤中浓度为 0.1 mol/L 的过硫酸钠和硫酸亚铁溶液的最佳加入量为 2 mL、3 mL 时,对土壤的降解效果最为明显,故每吨污染土壤的添加量大约为 2×10<sup>6</sup> mL、3×10<sup>6</sup> mL。

**关键词:** 过硫酸盐;硫酸亚铁;石油污染土壤;降解

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)06-0881-06

## Experimental study of the repair of Fe<sup>2+</sup> activated persulfate in oil contaminated soils

ZHANG Yi-zhi<sup>1</sup>, JIA Han-zhong<sup>2</sup> and WANG Li-jin<sup>1</sup>

(1. College of Geology and Mineral Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. Xinjiang Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** Advanced oxidation technology based on sulfate radicals is widely used in environmental pollution control with high efficiency and low pollution. In this paper, the system was used to repair soil. Experimental study was carried out in the aspects of the Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar ratio, the pH value of the system and the dosage of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>. The results show that, when the molar ratio of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup> is 2:3, the degradation effect of oil pollutants is the best, and the pH value of the system has little effect on the degradation effect. The optimal amount of sodium persulfate and ferrous sulfate solution with 0.1 mol/L concentration is 2 mL and 3 mL in 1 g soil, the degradation effect of No.2 soil is most obvious. Therefore, the amount of contaminated soil per ton is about 2×10<sup>6</sup> mL, 3×10<sup>6</sup> mL.

**Key words:** persulfate; ferrous sulfate; oil contaminated soil; degradation

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China(41462002)

石油在其勘探、开发、运输、储存过程中,不可避免地会泄露于土壤中。单井落地原油污染面积平均达 0.5~2.1 m<sup>2</sup>,一次井喷造成的原油覆盖面积可以达到 3 000~4 000 m<sup>2</sup>(赵吉等,1997)。石油污染土壤,

一方面改变了土壤的理化性质,危害生态安全;另一方面,石油中的有机污染物,特别是多环芳烃类化合物通过食物链在人体内聚集,势必会给人类的健康带来严重的损害。因此,对石油污染土壤的修复工

收稿日期: 2017-05-31; 接受日期: 2017-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41462002)

作者简介: 张译之(1990-),在读研究生,研究方向为环境矿物学;通讯作者: 汪立今(1958-),研究方向为矿物学, E-mail: LW668W@sina.com。

作意义重大。石油污染土壤的修复工作在世界范围内已有了较为系统的研究,修复方法可分为3种类型:物理、生物和化学方法(赵玉霞,2006;郭超等,2011;焦海华等,2012;孙庆峰等,2012)。但这些传统的修复方法均存在一定的局限性,基于硫酸根自由基的高级氧化技术作为一种新型的高级氧化技术被广泛关注(陈晓,2007;杨世迎等,2008)。有学者(Norman *et al.*, 1970; Couttenye *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2012)运用电子自旋共振技术(EPR)检测到在基于硫酸根自由基的高级氧化体系中,酸性条件下以硫酸根自由基为主,中碱性条件下以羟基自由基为主。

过硫酸盐在水中电离产生的过硫酸根离子,其标准氧化还原电位  $E^0$  为 +2.01 V (Liang *et al.*, 2003),氧化性稍弱于  $O_3$  ( $E^0 = +2.07$  V),强于  $H_2O_2$  和  $KMnO_4$ 。由于常温条件下过硫酸盐的反应速率较低,对有机污染物的氧化效果不明显,因此要借助热、光、过渡金属离子等活化手段,使其生成强氧化性的物质-硫酸根自由基,对有机污染物进行氧化降解(Anipsitakis and Dionysiou, 2004; Liang *et al.*, 2007; Ferrarese *et al.*, 2008),其标准氧化还原电位  $E^0$  为 +2.6 V,接近于羟基自由基(+2.8 V) (Liang *et al.*, 2003, 2004),具有较强的氧化能力,在反应过程中能增大与有机污染物接触反应的机会,理论上能氧化大多数的有机污染物,并将其转化为二氧化碳和无机酸(刘桂芳等,2012)。因此,利用过硫酸盐本身及其活化产生的氧化能力很强的自由基对有机污染物进行降解,在环境污染治理方面具有潜在的应用价值。

由于  $Fe^{2+}$  廉价易得,高效无毒,在常温下(20℃)活化过硫酸盐即可产生  $\cdot SO_4^-$ ,是目前研究最广泛的金属离子活化剂。为此,本次实验以采自克拉玛依和布克赛尔境内的石油污染土壤为对象,利用  $Fe^{2+}$  活化过硫酸盐技术对土壤进行修复,着重从土壤的 pH 值、过硫酸盐与硫酸亚铁摩尔比例、过硫酸盐与硫酸亚铁不同的加入量考察去油效果的影响。

## 2 实验样品及设备

### 2.1 实验仪器、设备及材料

实验所用的仪器有磁力加热搅拌器(加热功率 150 W,搅拌容量 10~1 000 mL)、红外测油仪(检出极限:  $DL \leq 0.04$  mg/L,准确度误差:  $\pm 2\%$ ,波数范

围:  $3\ 400 \sim 2\ 400\ cm^{-1}$ )、可调控温电热套(规格: 250 mL,使用电压: 220 V 50 Hz,电压控制: 50~220 V,最高温度: 450℃)、超纯水机(220 V 50 Hz,功率 50 W,产水量: 20 L/h,TOC 含量小于  $10 \times 10^{-9}$ ,颗粒物  $< 0.2\ \mu m$ )、鼓风干燥箱(220 V 50 Hz,控制温度: 10~300℃,恒温波动度:  $\pm 1^\circ C$ )、马弗炉(工作温度  $< 1\ 800^\circ C$ ,升温速率:  $10\ ^\circ C/min$ )。所用材料为过硫酸钠( $Na_2S_2O_8$ , 98%,天津市致远化学试剂有限公司)、硫酸亚铁( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 98%,天津基准化学试剂有限公司)、环保型四氯化碳( $CCl_4$ , 99%,天津市科密欧化学试剂有限公司)、采自克拉玛依市和布克赛尔境内的实际污染土壤样品。

### 2.2 测定土壤的理化性质

采自克拉玛依的污染土壤多掺杂杂草,采自和布克赛尔境内的污染土壤主要为细沙。对采集回来的污染土壤去除杂草、石块后,研磨过 0.2 cm 的网筛,置于 40~50℃ 的烘箱中烘干,去除土壤中多余的水分。利用回流装置、pH 值广泛试纸、烘箱、马弗炉对土壤的初始含油率、pH 值、含水率和有机质含量作了测定,它们对后续的实验起着指导性的作用。测试结果如表 1 所示。

表 1 土壤的理化性质

石油污染土壤	含油率/%	pH 值	含水率/%	有机质含量/%
克拉玛依(1号)	4.515	5.5~6	2.8	12.29
和布克赛尔(2号)	6.1	6.5	2.2	4.94

## 3 实验结果与方法

### 3.1 过硫酸钠与硫酸亚铁的摩尔比例对去油效果的影响

硫酸亚铁活化过硫酸钠在常温下即可发生,但反应生成的  $Fe^{3+}$  稳定存在于溶液中,使得产生的硫酸根自由基不能充分氧化有机污染物,为此,避免这一情况出现的关键在于过硫酸钠与硫酸亚铁的摩尔比例问题。

#### 3.1.1 实验方法

以 1 号石油污染土壤作为对象,筛选最佳条件。  
① 配置 0.1 mol/L 的过硫酸钠溶液(以下简称 A 溶液)和 0.1 mol/L 的硫酸亚铁溶液(以下简称 B 溶液);  
② 称取 6 份土壤各 1 g,放入 6 个烧杯中,加入

少量超纯水,增加土壤的浸润度,使土壤含水量达到饱和;③依次加入 2 mL A 溶液后,再加入 1~6 mL 的 B 溶液,搅拌 24 h;④搅拌结束后,放在烘箱中烘干,索氏提取,定容,稀释;⑤测试:采用《土壤石油类的测定红外光度法》进行测定(赵玉霞,2006),以环保型四氯化碳为提取液,测定稀释后溶液的浓度,再通过计算得出含油率和去除率。

### 3.1.2 数据分析

图 1 中可以看出:当向 1 g 土壤中加入 1 mL B 溶液时,土壤中石油的去除率达到 48.58%,含油率

从 4.515% 降至 2.233%;B 溶液的加入量从 1.5 mL 增加到 3 mL,石油的去除率上升趋势明显,升至 47.51%、51.3%、59.77%,含油率由 2.37% → 2.199% → 1.816%;继续增加  $\text{Fe}^{2+}$ ,去油效果下降,由 46.02% → 35.51%,含油率也上升到 2.243%、2.912%,可能是由于反应过程中过量的  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,使得大量的硫酸根自由基被消耗,抑制了对石油污染物的降解。所以过硫酸钠与硫酸亚铁的摩尔比例确定为 2:3。

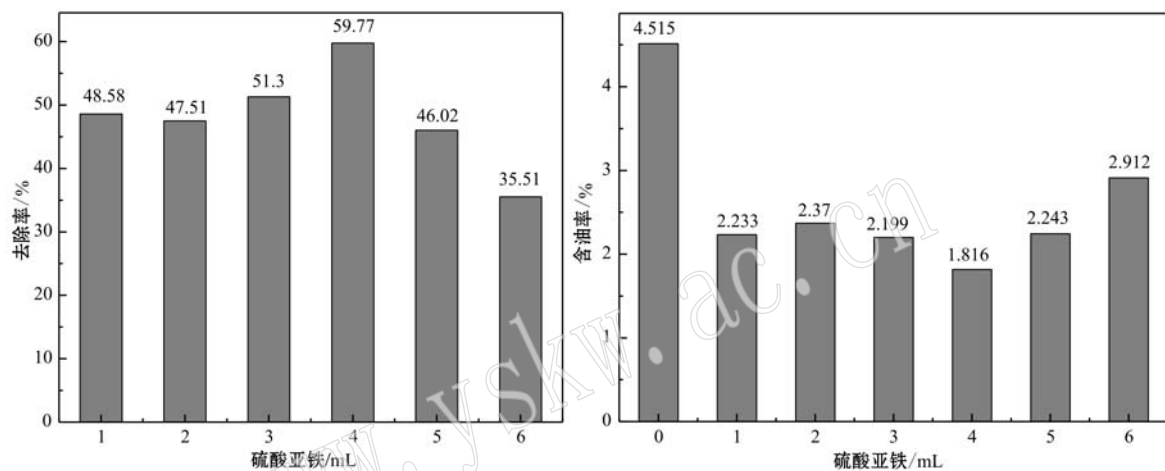


图 1 不同摩尔比例的去油效果

Fig. 1 The effects of different molar ratios of oil

## 3.2 土壤体系的 pH 值对去油效果的影响

根据过硫酸钠与硫酸亚铁的最佳摩尔比例,调节土壤体系的 pH 值,研究 pH 值对去油效果的影响。

### 3.2.1 实验方法

①称取 3 份土壤各 1 g,放入 3 个 50 mL 烧杯中,加入少量超纯水;②用 1 mol/L 硫酸和 1 mol/L 氢氧化钠调节溶液土壤溶液的 pH 值,用广泛试纸测定 pH 值大致为 3、5、7;③分别加入 2 mL A 溶液,按照过硫酸钠与硫酸亚铁的摩尔比例 2:3,分别向其中加入 3 mL B 溶液,搅拌 24 h;④搅拌结束后,烘干,索氏提取,定容,稀释,上机测定,计算得出含油率和去除率。

### 3.2.2 数据分析

图 2 中可以看出:随着 pH 值的增加,石油类污染物的去除率也不断增加,含油率不断减少,在 3 种 pH 值条件下,石油污染物的去除率分别达到了 51.27%、55.04%、55.92%,含油率也由 2.2% →

2.03% → 1.99%。由此可知,pH 值为 5~7,且含水量过饱和情况下,去油效果区别不大,所以土壤体系的 pH 值范围确定为 5~7。

## 3.3 过硫酸钠与 $\text{Fe}^{2+}$ 加入量对去油效果的影响

### 3.3.1 实验方法

①配置 0.1 mol/L 的过硫酸钠溶液(以下称 A 溶液)和 0.1 mol/L 的硫酸亚铁溶液(以下称 B 溶液);②称取 6 份 1 号土壤各 1 g,放在 6 个 50 mL 烧杯中,加入少量超纯水;③依次加入 0.1 mol/L 的 A 溶液 1~6 mL,按照最佳摩尔比例加入不同量的 B 溶液,搅拌 24 h;④步骤同上。去除 2 号土壤中石油的步骤同上。

### 3.3.2 数据分析

图 3 可知:当 A 溶液和 B 溶液的加入量分别为 1 mL、1.5 mL 时,石油的去除率为 31.07%,含油率降至 3.112%;当二者的量为 2 mL、3 mL 时,去除率上升明显,达到 59%,含油率降至 1.55%;继续增加二者的量,去除率缓慢下降,由 49.45% → 48.06% →

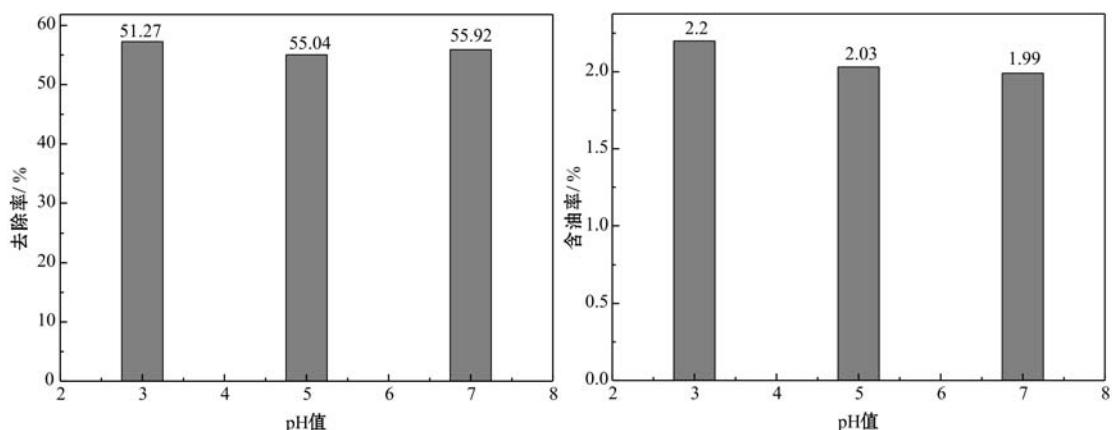


图 2 不同 pH 值条件下的去油效果

Fig. 2 The effects of oil removal under different pH conditions

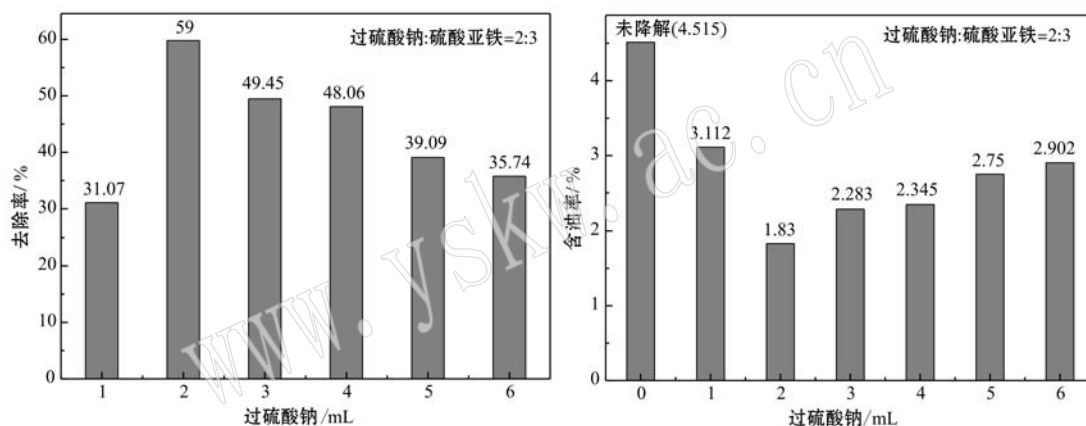


图 3 不同加入量的去油效果(1号土壤)

Fig. 3 The effects of different amounts of oil (No. 1 soil)

39.09%→35.74%，含油率由 2.283%→2.345%→2.75%→2.902%。这可能说明体系中过量的  $\text{Fe}^{2+}$  消耗了反应中产生的硫酸根自由基，降低了与石油污染物接触的机会。

图 4 中可知：当 A 溶液和 B 溶液的加入量分别为 1 mL、1.5 mL 时，石油污染物的去除率可达到 62.45%，含油率降至 2.291%；当二者的量为 2 mL、3 mL 时，去除率最高，达到 73.71%，含油率降至 1.604%；继续增加二者的量，去除率虽有下降，但基本稳定在 55% 以上，由 57.55%→60.35%→63.31%→63.85%，含油率也基本稳定在 2.3% 左右，由 2.589%→2.491%→2.239%→2.206%。

对比两种石油污染土壤的去油效果，可知 1 号土壤中石油污染物的去除效果不如 2 号土壤，原因

可能有如下几点：① 污染时间：1 号土壤污染时间较长，可能为老化土壤，且石油紧密地吸附在土壤颗粒表面 (Teel *et al.*, 2009)，难以从颗粒表面解析下来，给修复工作带来困难；② 从土壤有机质含量的高低进行解释，1 号土壤的有机质含量为 12.29%，2 号土壤的有机质含量为 4.94%，由于石油污染物的可溶性减小，有机质含量越高，越容易吸收和保留石油污染物，它们在土壤中残留的时间就越长，就越难去除，导致了 1 号土壤中石油污染物的去除率低于 2 号土壤；③ 1 号土壤可能存在  $\text{Cl}^-$ ，会对硫酸根自由基产生猝灭效应，降低了去除率。此外，土壤中大量存在的无机离子如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ，这些离子与硫酸根自由基反应，也会影响石油污染土壤的修复效果 (吴昊等, 2015)。

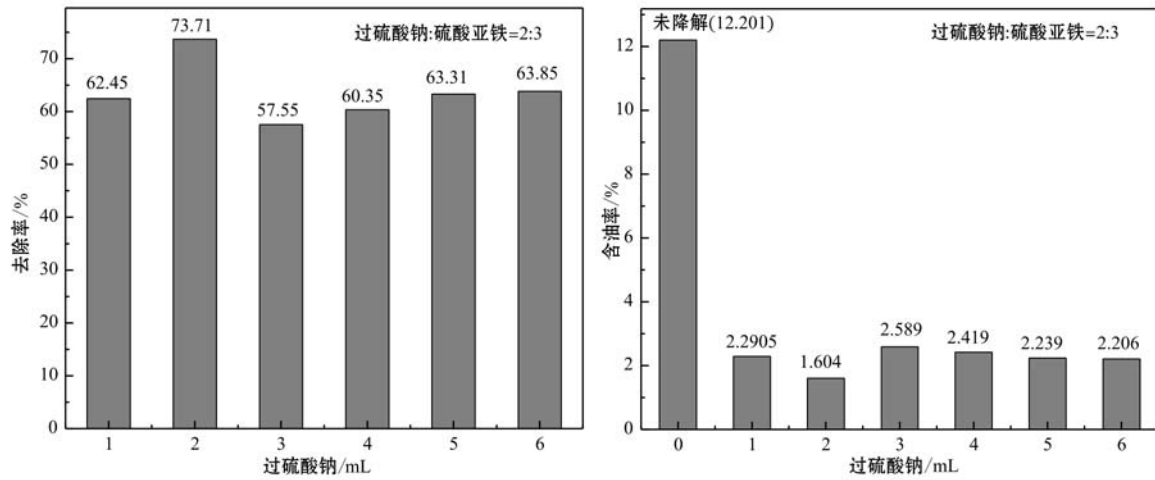


图4 不同加入量的去油效果(2号土壤)

Fig. 4 The effects of different amounts of oil (No. 2 soil)

## 4 结论与展望

本文从  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐的角度对不同石油污染土壤进行了修复,确定了最佳修复条件,通过研究后发现,  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐活化技术在修复石油污染土壤方面显示出了较好的应用前景,具有较大的发展潜力。

(1) 浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  的过硫酸钠和硫酸亚铁溶液的最佳摩尔比例为 2:3 时,  $1 \text{ g}$  土壤中石油的去除效果最好,故每吨污染土壤中浓度分别为  $0.1 \text{ mol/L}$  的过硫酸钠和硫酸亚铁溶液的添加量大约为  $2 \times 10^6 \text{ mL}$ 、 $3 \times 10^6 \text{ mL}$ 。(2) pH 值在 5~7 时,对土壤中石油均有较好的去除效果。(3) 浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  的过硫酸钠和硫酸亚铁溶液的最佳加入量分别为  $2 \text{ mL}$ 、 $3 \text{ mL}$  时,去除  $1 \text{ g}$  土壤中石油的效果较好。

虽然  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐体系修复实际石油污染土壤取得了较为明显的成效,但也存在诸多不足之处。(1) 氧化剂价格昂贵,如用量过大,成本将会提高;(2) 过硫酸钠修复土壤后,会残留  $\text{H}^+$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  会导致土壤中的盐含量增加,影响土壤的酸碱性。仍然需要更多的科研人员对此进行深入探索,尽早实现规模化应用。

## References

Anipsitakis G P and Dionysiou D D. 2004. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environ-

mental Science & Technology, 38(13): 3 705~3 712.

Chen Xiao. 2007. Study on the degradation of typical organic pollutants in water by advanced oxidation of sulfuric acid radical[D]. Dalian University of Technology(in Chinese).

Couttenye R A, Huang K C, Hoag G E, et al. 2002. Proceedings of the 19<sup>th</sup> petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water: Prevention, assessment, and remediation, conference and exposition, Atlanta, GA[J]. Chemosphere, 49(4): 345~350.

Ferrarese E, Andreottola G and Oprea I A. 2008. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 152(1): 128~139.

Guo Chao, Liu Huaiying and Li Jun. 2011. Discussion on physical and chemical restoration technology of oil contaminated soil[J]. Energy and Environment, 3: 71~72(in Chinese).

Jiao Haihua, Huang Zhanbin and Bai Zhihui. 2012. Research progress of oil contaminated soil remediation technology[J]. Environmental Remediation, 2: 48~56(in Chinese).

Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. 2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil Sediment Contamination, 12(2): 207~228.

Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion[J]. Chemosphere, 55(9): 1 225~1 233.

Liang C, Wang Z S and Bruell C J. 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. Chemosphere, 66: 106~113.

Liu C S, Shih K, Sun C X, et al. 2012. Oxidative degradation of

- propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate[J]. The Science of the Total Environment, 416: 507~512.
- Liu Guifang, Sun Yaquan, Lu Hongyu, *et al.* 2012. Research progress of activated sulfate technology[J]. Industrial Water Treatment, 32(12): 6~10(in Chinese).
- Norman R O C, Storey P M and West P R. 1970. Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of sulphate radical anion with organic compounds[J]. Journal of the American Chemical Society B, 1087~1095.
- Sun Qingfeng and Yu Renhuan. 2012. Advances in research on oil contaminated soil treatment technology[J]. Foreign Mineral Deposits, 12: 4~9(in Chinese).
- Teel A L, Cutler L M and Watts R J. 2009. Effect of sorption on contaminant oxidation in activated persulfate systems[J]. Environ Sci. Health A, 44(11): 1098~1103.
- Wu Hao, Sun Lina, Wang Hui, *et al.* 2015. Advances in situ remediation of petroleum contaminated soils by activated sodium persulfate[J]. Environmental Chemistry, 34(11): 2086~2095(in Chinese).
- Yang Shiyang, Chen Youyuan, Xu Huizhen, *et al.* 2008. Persulfate activated advanced oxidation technology[J]. Progress in Chemistry, 20(9): 1434~1438(in Chinese).
- Zhao Ji, Lü Guifen, Zhao Li, *et al.* 1997. Impact of oil on the floor of grassland soil microbial communities and Evaluation[J]. Inner Mongolia University(Natural Science), 28(4): 541~546(in Chinese).
- Zhao Yuxia. 2006. Study on soil remediation technology of petroleum contaminated soil[J]. Environmental Science and Technology, 22(1): 60~63(in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 陈晓. 2007. 基于硫酸自由基的高级氧化技术降解水中典型有机污染物研究[D]. 大连理工大学.
- 郭超, 刘怀英, 李军. 2011. 石油污染土壤物理化学修复技术浅谈[J]. 能源与环境, 3: 71~72.
- 焦海华, 黄占斌, 白志辉. 2012. 石油污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境整治, 2: 48~56.
- 刘桂芳, 孙亚全, 陆洪宇, 等. 2012. 活化过硫酸盐技术的研究进展[J]. 工业水处理, 32(12): 6~10.
- 孙庆峰, 余任焕. 2012. 石油污染土壤处理技术研究的进展[J]. 国外金属矿选矿, 12: 4~9.
- 吴昊, 孙丽娜, 王辉, 等. 2015. 活化过硫酸钠原位修复石油类污染土壤研究进展[J]. 环境化学, 34(11): 2086~2095.
- 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 2008. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展, 20(9): 1434~1438.
- 赵吉, 吕桂芬, 赵丽, 等. 1997. 落地石油对草原土壤微生物群落的影响及评价[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 28(4): 541~546.
- 赵玉霞. 2006. 石油污染土壤修复技术研究综述[J]. 环境科技, 22(1): 60~63.