

低浓度双氧水提高原油污染土壤氧化效果的实验研究

徐金兰, 郭玉琴, 郭 阳

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 在两种不同 Fe^{2+} 浓度和 6 种双氧水投加浓度的 Fenton 条件下, 对 5 种原油污染土壤进行了氧化实验. 结果表明, 投加 225 mmol/L 低浓度双氧水可促进土壤中短链烃 $\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$ 的氧化去除, Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) 的氧化率高达 38%. 这是由于在低浓度双氧水 (150~225 mmol/L) 条件下 H_2O_2 分解时间长且产氧率低, 从而能产生高强度的 $\cdot\text{OH}$, 此时, 短链烃 $\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$ 的解析与氧化达到平衡, 因而能被大量氧化去除. 而高双氧水投加浓度 (300~900 mmol/L) 条件下, H_2O_2 分解时间短且产氧率高, 仅能产生低强度 $\cdot\text{OH}$. 这使得长链烃来不及氧化, 水相残余的浓度较高.

关键词: 低浓度 H_2O_2 ; 羟基自由基; 产氧; Fenton 氧化; 原油污染土壤

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2019)05-0743-08

Study on improving the oxidation effect of crude oil contaminated soil by low concentration hydrogen peroxide

XU Jinlan, GUO Yuqin, GUO Yang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: The oxidation experiments of five crude oil contaminated soils were carried out under two different Fe^{2+} concentrations and six hydrogen peroxide concentrations. The results showed that the removal of short-chain hydrocarbons $\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$ in soil could be improved by the addition of low concentration hydrogen peroxide (225 mmol/L), and the removal of total petroleum hydrocarbons (TPH) came up to 38%. This was due to H_2O_2 which has a long decomposition time and a low oxygen production rate under low-concentration of hydrogen peroxide conditions (150~225 mmol/L), so that high-intensity $\cdot\text{OH}$ can be produced. At this time, the desorption and oxidation of the short-chain hydrocarbon $\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$ were balanced, and further removed by a large amount of oxidation. Under the condition of high hydrogen peroxide concentration (300~900 mmol/L), H_2O_2 has a short decomposition time and a high oxygen production rate, and only produces low strength $\cdot\text{OH}$. This makes long-chain hydrocarbons less oxidized and the residual concentration of the aqueous phase is higher.

Key words: low hydrogen peroxide concentration; $\cdot\text{OH}$; oxygen production; fenton oxidation; crude oil contaminated soil

石油污染土壤在世界范围内引起了广泛的关注, 特别是在中国的产油地. 土壤中的 TPH 浓度可以高达 20~50 g/kg, 对公共健康和环境产生了极大的威胁^[1]. 土壤中原油污染物的问题亟待解决. 如今, 修复原油污染土壤的方法有很多, 有物理、化学和生物法. 其中 Fenton 氧化是通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 去氧化多种有机污染物^[2-3]. 具有反应快、易于操作的优点, 是一种有前景, 对所有污染物都普遍适用的氧化技术^[4-6]. $\cdot\text{OH}$ 作为一种标准电极电位很高 (1.9~2.7 V), 寿命短, 氧化性能能力强的强氧化剂, 很容易氧化去除溶解于水相的有机污染

物^[7]. 提高 $\cdot\text{OH}$ 的方法有很多种, 例如增加 Fenton 反应中的 Fe^{2+} 浓度, 提高双氧水投加浓度等. 但不同 Fenton 条件对于原油污染土壤的氧化与液相的污染物有很大差异, 由于土壤中的原油主要以吸附态和非水相存在, 受解析的限制, 石油不能被直接氧化去除^[8]. 如今, 有很多方法如增大双氧水的投加浓度, 增大 Fe^{2+} 的投加浓度, 将双氧水分级投加等方式来提高石油烃的氧化效果^[9-10]. 有研究称 Fenton 体系中石油烃的氧化效率随 Fe^{2+} 浓度的升高而提高^[11]. 另外, 有研究称高双氧水浓度可大量氧化有机物. T. T. Tsai^[12] 等人在双氧水浓度由 1% 提高至 30% 时, 40 h 后燃油去除

收稿日期: 2018-11-07

修改稿日期: 2019-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51778524)

第一作者: 徐金兰 (1973—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事石油污染土壤的修复. E-mail: xujinlan@xauat.edu.cn

率由 1.1% 提高至 47%。Cheng^[13] 等人在 H_2O_2 单次投加浓度由 0.9 提高至 294.1 mmol/L 时, 液相的 2, 4, 6-三氯苯酚(2, 4, 6-TCP)去除率由 0% 提高至 53%。硫酸亚铁催化过氧化氢氧化柴油时, 用泵连续投加 H_2O_2 可去除 80% 的柴油^[14]。这与 Cheng^[13] 等人在 Soil organic matter (SOM) 含量为 0.263%~0.295% 的土壤中第三次投加 29.4 mmol/L H_2O_2 时, 2, 4, 6-TCP 的去除率相对于第一次投加时去除率增加 35% 的现象相一致。这些仅是从氧化效果来探究 Fenton 条件对石油烃的氧化效果, 并没有找到影响 Fenton 氧化效果的内在因素。 Fe^{2+} 浓度一定条件下, H_2O_2 的投加浓度对污染土壤中不同链烃组成的石油烃氧化效果是否一致还不清楚。各种 Fenton 条件下所产生 $\cdot OH$ 的强度对石油烃产生不同的氧化和解吸效果的影响规律也未见报道。

为此, 本研究采用 5 种初始油浓度不同的原油污染土壤作为研究对象, 在不同 Fenton 氧化方式

条件下进行原油的氧化和解析实验, 并研究了不同 Fenton 条件下产生 $\cdot OH$ 的规律与氧化效果之间的内在联系, 以求找到氧化短链烃为主的原油污染土壤的 Fenton 优化条件, 为之后更有效的修复原油污染土壤的研究提供理论依

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

石油污染土壤 S1, S2, S3, S4, S5, S6 都取自陕西延安境内的油井, 其中土壤 S1 和 S2 为短链为主的石油污染土壤(短链烃 $C_{11}-C_{20}$ 占 60%), 土壤 S3, S4, S5 为长链烃为主的石油污染土壤(长链烃 $C_{21}-C_{30}$ 占 62%~64%), 土壤 S6 未经石油污染(用于测定自由基)。土壤试验前均经过粉碎, 去除杂质, 用 2 mm 的细筛筛过后, 在摇床上(125 rpm)转 48 h 混匀处理后密闭保存于冰箱(4 °C)中待用混匀。五种土壤的理化性质见表 1。

表 1 5 种土样样品的理化特性

Tab. 1 Physical and chemical properties of five soil samples

Soil samples	TPH/mg · kg ⁻¹	SOM/%	pH	Moisture content/%	Total iron content/g · kg ⁻¹
S1	12 013 ± 600	4.90	8.91	13.52	48.71
S2	18 232 ± 912	5.20	7.93	19.14	47.99
S3	10 009 ± 500	3.89	8.32	11.56	30.30
S4	12 451 ± 622	4.80	7.40	17.00	45.80
S5	17 800 ± 890	5.61	7.35	13.50	26.49
S6	/	5.10	7.21	14.10	25.32

1.2 化学药品

实验所用试剂主要包括: DMPO, 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide)和饱和烷烃标准品(C_7-C_{30} , 99%)购买自美国 Sigma-Aldrich 公司, 过氧化氢(H_2O_2 , 30% w/v, 分析纯)从 Paini 试剂公司(郑州, 中国)购买, 柠檬酸($C_6H_8O_7$, 分析纯)、硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 分析纯)和无水氯化钙($CaCl_2$, 分析纯)从 National Medicine Group Chemical Reagent Factory(北京, 中国)购买。二氯甲烷(CH_2Cl_2 , HPLC 级), 氢氧化钠(NaOH, 分析纯)和盐酸(HCl, 分析纯), 购自天津凯美化学试剂有限公司(中国天津)。

1.3 实验步骤

(1)低 H_2O_2 浓度体系中提高石油污染土壤的氧化效果的研究

为了探明低浓度 H_2O_2 投加时石油的降解情

况, 本实验设计了从高到低的 6 种 H_2O_2 投加浓度的 Fenton 氧化石油污染土壤的实验。

油氧化实验: 设计在双氧水浓度从高到低 6 种浓度(900 mmol/L、450 mmol/L、300 mmol/L、225 mmol/L、180 mmol/L 和 150 mmol/L), 高低两种 Fe^{2+} 浓度(5.8 mmol/L 和 2.9 mmol/L)的条件下, 对 5 种石油污染土壤(S1、S2、S3、S4 和 S5)进行油氧化实验。油氧化实验具体步骤如下:

取 5g 石油污染土样放入 150 mL 的锥形瓶, 分别投加一定浓度的双氧水和 Fe^{2+} 作为催化剂(柠檬酸作为螯合剂, 浓度为 15 mmol/L^[15-16] 和适量蒸馏水, 保证体系最终体积为 60 mL。在 pH 为 7.0~7.5, 室温(22±2 °C)的条件下进行石油的氧化实验, 待 H_2O_2 完全分解后测定体系中残留 TPH 和残留各碳链浓度。在相同实验条件下, 做另外一组平行样, 用来测定进入水相(non-aqueous phase liquid)的 TPH(NAPL TPH)和各碳链浓度,

研究减少双氧水浓度时对石油氧化与解析的影响。所有试验做了三份,每个样品测量三次。

(2)低浓度 H_2O_2 体系中提高石油氧化效果的机制研究

为了研究低浓度 H_2O_2 条件下石油氧化的机制,开展了 H_2O_2 分解实验、产氧实验和 $\cdot\text{OH}$ 测定实验三个部分。另外, Fenton 实验条件同油氧化实验,土壤采用未污染土样 S6,实验具体步骤如下:

H_2O_2 分解实验: 在反应期间定期测定体系中双氧水的残余浓度,待硫酸钛法显色后,使用 UV-1240 分光光度计测定体系中残余的 H_2O_2 浓度^[17]。

产氧实验: 在反应期间定期用排水法收集体系中产生的氧气量,通过排出饱和的氢氧化钠溶液来收集氧气^[18]。

$\cdot\text{OH}$ 测定实验: 前期大量实验表明, $\cdot\text{OH}$ 的产量与 Fenton 试剂关系密切,而土壤性质对其影响甚微。因此本实验选取具有代表性的未污染背景土样 S6 进行 $\cdot\text{OH}$ 产量的测定。采用电子自旋共振波谱仪(Bruker EPR A300)测定 $\cdot\text{OH}$ 的瞬时强度(记为 I_t)随时间(记为 t)的变化情况^[19]。羟基自由基测定的具体步骤如下:在摇匀后的泥水混合反应体系中取适量样品(大于 $20\ \mu\text{L}$),过 $0.22\ \mu\text{m}$ 的膜后取 $20\ \mu\text{L}$ 的溶液和 $10\ \mu\text{L}$ $100\ \text{mmol/L}$ 的捕获剂 DMPO 溶液,混合均匀,用毛细管吸取适量混合液后用橡皮泥堵住一端口后放入样品管,插入 EPR 的共振腔中进行测定。每次在投加 H_2O_2 后 $3\ \text{min}$ 之内取样测定 $\cdot\text{OH}$ 的瞬时强度,定期测定反应过程中 $\cdot\text{OH}$ 的瞬时强度随时间的变化规律,直至检测不到 DMPO-OH 信号。所有实验做了三份。最终积分 $\cdot\text{OH}$ 瞬时强度对时间的曲线,得到 $\cdot\text{OH}$ 产量,记为 $I = I_t \times t$ 。

此外再做三组空白实验,即在 $150\ \text{mL}$ 的锥形瓶中先加入 $5\ \text{g}$ 未污染土样 S6,再分别加入以下溶液:(1)只加 $60\ \text{mL}$ 蒸馏水,(2)加适量蒸馏水和 $2.9\ \text{mmol/L}$ 或 $5.8\ \text{mmol/L}$ 的 Fe^{2+} (整合剂为柠檬酸,浓度为 $15\ \text{mmol/L}$), (3)加适量蒸馏水和 6 种浓度的 H_2O_2 。使体系最终体积为 $60\ \text{mL}$, pH 为 $7.0\sim 7.5$ 之间。发现三组空白实验中皆未检测到 DMPO-OH 信号峰。

1.4 分析方法

(1) $\cdot\text{OH}$ 强度的测定

用布鲁克电子顺磁共振波谱仪(EPR)(Bruker EPR A300)在室温条件下用毛细管吸取长度约 $1\ \text{cm}$ 的混合液测定 $\cdot\text{OH}$ 强度,典型的几个 EPR 参数设置如下:中心磁场为 $3\ 507\ \text{G}$;扫场宽度为 $100\ \text{G}$

(用 DMPO 进行自旋捕获实验);扫场时间为 $5.24\ \text{s}$;g 因子为 2.0 ;接收获得为 $30\ \text{dB}$;调制幅度为 $1.0\ \text{G}$;调制频率为 $100\ \text{kHz}$;扫描次数为 5 次;微波衰减为 $20\ \text{dB}$ ^[20-22]。每组实验做 3 个平行样,每个样品测定三次。

(2)TPH 萃取和分析

从石油污染土壤中萃取石油的过程按照 US EPA test 方法 3550 B^[23]。向每个反应完成后的两个体系:a. 水相和固相混合体系(为测定总残余 TPH 浓度)中、b. 过滤掉上清液后(为测定除 NA-PL 后吸附态 TPH 浓度)的固相体系中分别加入 $20\ \text{mL}$ 二氯甲烷,在摇床上摇 $24\ \text{h}$ ($125\ \text{rpm}$),再超声 $15\ \text{min}$ 后振荡 $30\ \text{min}$ ($150\ \text{rpm}$)使油从土壤中分离出来与二氯甲烷混合。用分液漏斗连续三次萃取油和二氯甲烷的混合物,并通过装有无水硫酸钠颗粒(提前在烘箱中 $105\ ^\circ\text{C}$ 烘 $2\ \text{h}$)的滤纸去除水。最后在 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中定容萃取的含油溶液至 $50\ \text{mL}$ 标线,测定 a, b 两个体系中的石油浓度。残余吸附态 TPH 浓度为 b 体系中萃取的石油浓度,非水相 TPH 的浓度为 a 体系中萃取的油浓度减去 b 体系中石油的浓度,氧化去除的 TPH 浓度为空白石油浓度减去 a 体系中的石油浓度^[24]。另外,我们计算了 TPH 和链烃的 K 值,具体计算方法是通过对氧化率除以解析率得到的。

使用安捷伦 6890N 气相色谱仪(美国)分析测定样品;检测器:FID 检测器;色谱柱:HP-5 毛细管柱($30\ \text{m}\times 0.25\ \text{mm}\times 0.50\ \mu\text{m}$);分流进样,分流比 $5:1$;进样量: $1\ \mu\text{L}$;进样口温度: $300\ ^\circ\text{C}$;检测器温度: $300\ ^\circ\text{C}$;载气:氮气,载气流速: $30\ \text{mL/min}$,空气流速: $300\ \text{mL/min}$,尾吹气流速: $28\ \text{mL/min}$;测样升温程序:三阶段升温程序,以 $40\ ^\circ\text{C}$ 的柱箱温度保持 $0.5\ \text{min}$,再升温至 $150\ ^\circ\text{C}$,保留 $2\ \text{min}$,速度为 $15\ ^\circ\text{C/min}$,继续升温至 $290\ ^\circ\text{C}$,速度为 $10\ ^\circ\text{C/min}$,保留 $5\ \text{min}$,整个过程运行 $28.83\ \text{min}$ 。GC 开始和结束时都用二氯甲烷和纯 TPH 混合标液进行测定。可用内部的标准(17 烷)用于校准,从而获得一个正确的石油标准曲线(标准石油烃从 Sigma 公司购买)。TPH 和各链烃的浓度可通过对比石油标准曲线计算出来。

2 结果与讨论

2.1 低浓度双氧水提高原油污染土壤氧化的效果分析

2.1.1 Fenton 氧化石油污染土壤的最佳 H_2O_2 浓度

如图 1 所示,对于短链烃 $\text{C}_{11}-\text{C}_{20}$ 为主(60%)的

原油污染土壤 S1(初始浓度: 12 013 mg/kg)和 S2(初始浓度: 18 232 mg/kg), 在 Fe^{2+} 浓度为 5.8 mmol/L 条件下, 当投加 H_2O_2 浓度为 225 mmol/L 时, TPH 氧化量最高(土壤 S1 为 6 020 mg/kg, 土壤 S2 为 5 870 mg/kg), 是投加其他浓度的 1.5~1.0 和 2.1~1.1 倍; 其中 $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{20}$ 的氧化量也达到最高, 分别为 4 619 mg/kg(64%, S1)和 4 503 mg/kg(41%, S2), 是投加其他浓度的 1.5~1.0 和 2.1~1.1 倍. 这说明对以短链为主的柴油土壤 S1 和 S2, 最佳的 H_2O_2 投加浓度为 225 mmol/L.

此外, 对于长链烃为主($\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{30}$ 占 62%~64%)的石油污染土壤 S3(初始浓度为 10 009 mg/kg)、S4(初始浓度为 12 451 mg/kg)、S5(初始浓度为 17 800 mg/kg), 在 Fe^{2+} 浓度为 5.8 mmol/L 条件下, 也是在 H_2O_2 投加浓度为 225 mmol/L 时, TPH 的氧化量最高, 为 3 203 mg/kg(32%, S3), 2 889 mg/kg(23%, S4), 3 306 mg/kg(19%, S5)(图 1), 是其他浓度的 1.5~1.0、1.3~1.1 和 1.8~1.1 倍. 这说明对以长链烃为主的石油污染土壤 S3、S4 和 S5, 最佳的 H_2O_2 投加浓度也为 225 mmol/L.

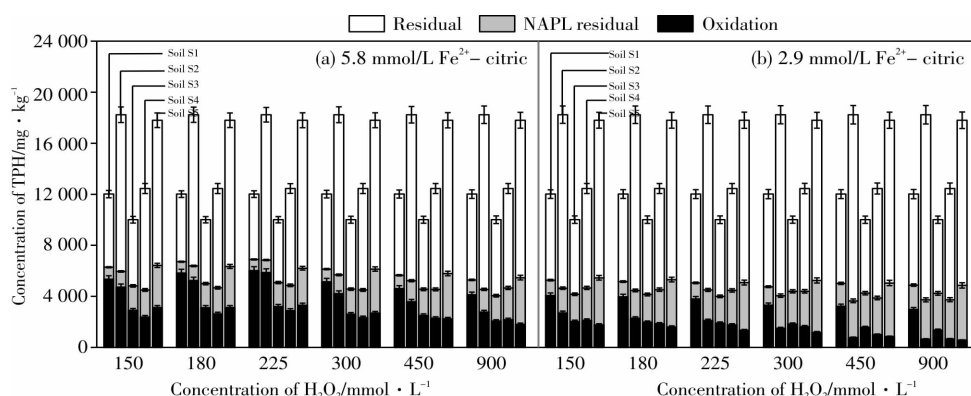


图1 两种铁离子浓度作催化剂的 Fenton 体系中, 5 种柴油污染土壤在 6 种 H_2O_2 浓度浓度下的氧化情况

Fig. 1 The TPH oxidation, NAPL TPH and residual TPH in the five kinds of crude oil-contaminated soil samples in the Fenton system of 5.8 mmol/L or 2.9 mmol/L Fe^{2+} as the catalyst

2.1.2 低浓度双氧水提高原油污染土壤氧化的效果分析

对于短链烃 $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{20}$ 为主(60%)的柴油污染土壤 S1 和 S2, 在 Fe^{2+} 浓度为 5.8 mmol/L 条件下, 低双氧水投加浓度(150~225 mmol/L)时, TPH 的氧化量为 5 350~6 020 mg/kg(S1)和 4 731~5 870 mg/kg(S2)(图 1), 分别是高双氧水投加浓度(300~900 mmol/L)条件下, TPH 的氧化量的 1.0~1.5 倍(4 125~5 149 mg/kg), 1.1~2.1 倍(2 767~4 219 mg/kg). 说明在低 H_2O_2 投加浓度条件下, TPH 氧化效果较好. 另外, 在低双氧水投加浓度条件下, NAPL TPH 分别为 1 204~1 256 mg/kg(S1), 1 935~2 399 mg/kg (S2), 都是高双氧水投加浓度条件下的 0.6~0.9 倍(1 437~1 905 mg/kg, 2 562~3 018 mg/kg). 对于长链烃为主($\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{30}$ 占 62%~64%)的石油污染土壤 S3、S4、S5 也有相似的规律. 说明投加低浓度 H_2O_2 可以提高原油污染土壤的氧化效果. Cheng^[13] 等人在投加低浓度 H_2O_2 时, 有机污染物 2, 4, 6-TCP 的去除率达到了 53%, 这和我们的研究中投加低浓度 H_2O_2 可以提高 TPH 的氧化效果的研究类似.

进一步探究链烃氧化情况, 发现 5 种土壤都是

短链烃 $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{20}$ 氧化效果较好. 其中短链烃为主的土壤 S1、S2 的氧化量最高, 分别为 3 102~4 619 mg/kg, 2 144~4 503 mg/kg (图 2), 是长链烃 $\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{30}$ 氧化量的 2.2~4.7 倍(983~1 401 mg/kg)和 1.5~7.3 倍(613~1 387 mg/kg). 其中, Fe^{2+} 浓度为 5.8 mmol/L 时, 在低双氧水投加浓度条件下, 土壤 S1、S2 中 $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{20}$ 的氧化量为 4 141~4 619 mg/kg 和 3 567~4 503 mg/kg, 分别是高双氧水投加浓度下的 1.0~1.5 倍(3 102~4 015 mg/kg)和 1.1~2.1 倍(2 144~3 177 mg/kg). 另外, 在低双氧水投加浓度条件下, NAPL $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{20}$ 分别为 510~580 mg/kg(S1)和 580~760 mg/kg (S2), 是高双氧水投加浓度条件下的 0.7~1.0 倍(600~684 mg/kg)和 0.6~1.0 倍(800~970 mg/kg). 对于长链烃为主($\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{30}$ 占 62%~64%)的石油污染土壤 S3、S4、S5 也有相似的规律. 说明在低双氧水投加浓度条件下, 短链烃 $\text{C}_{11}\text{--}\text{C}_{20}$ 容易被大量氧化.

2.2 低浓度双氧水提高原油污染土壤氧化的机制分析

2.2.1 双氧水分解与产氧特性

为探究降低双氧水投加浓度时会提高石油氧化效果的机制, 分析了双氧水的分解特性和产氧特性. 结果发现, 在 5.8 mmol/L Fe^{2+} 体系中, 投

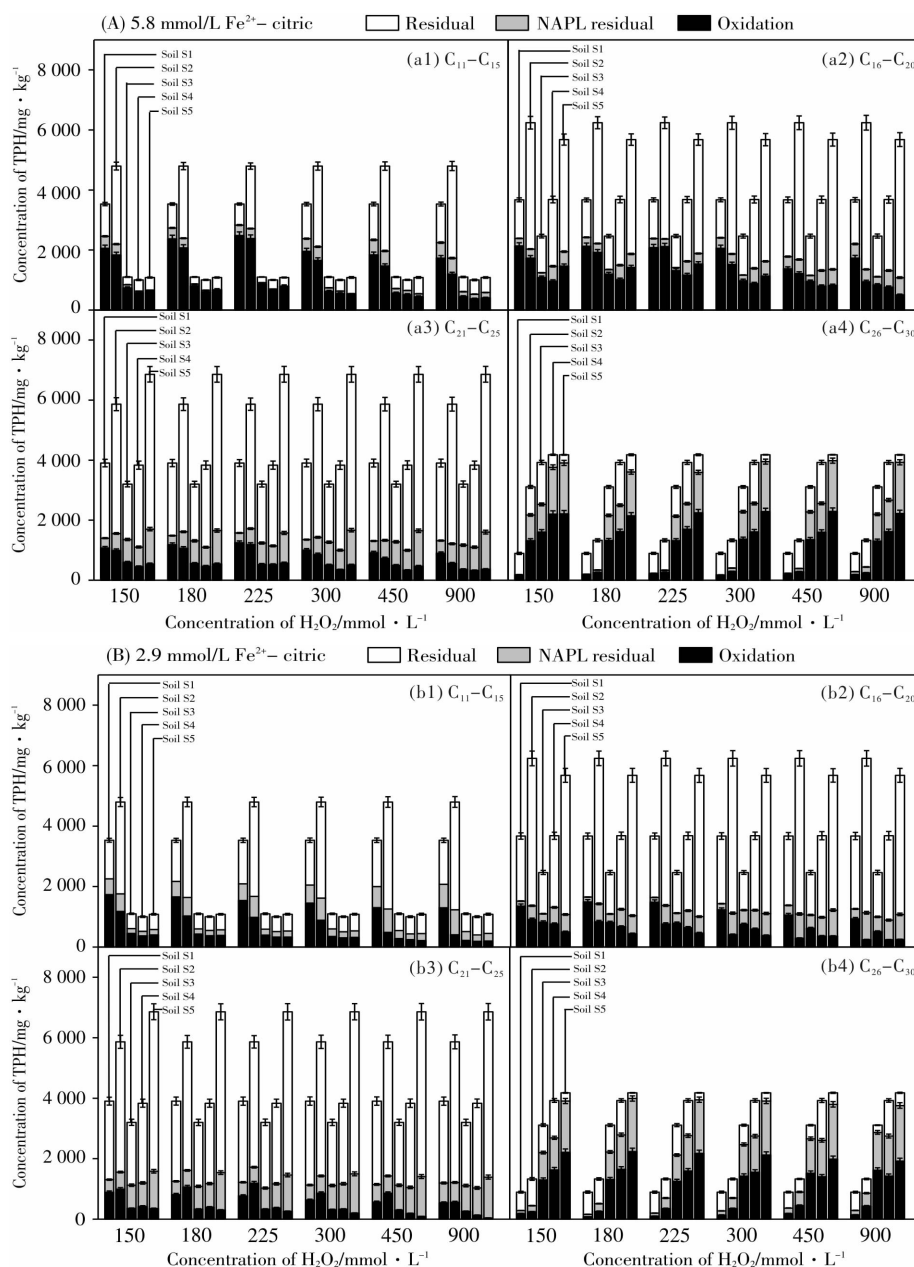


图2 两种铁离子浓度作催化剂的 Fenton 体系中, 5 种柴油污染土壤的链烃在 6 种 H_2O_2 浓度浓度下的氧化情况

Fig. 2 The concentrations of (a1, b1) $\text{C}_{11}-\text{C}_{15}$, (a2, b2) $\text{C}_{16}-\text{C}_{20}$, (a3, b3) $\text{C}_{21}-\text{C}_{25}$, and (a4, b4) $\text{C}_{26}-\text{C}_{30}$

in the five kinds of crude oil-contaminated soil samples in the Fenton system of 5.8 or 2.9 mmol/L Fe^{2+} as the catalyst

加 150~900 mmol/L H_2O_2 条件下, 在反应前期 (0~12 h) 和低双氧水投加浓度 (150~225 mmol/L) 体系中双氧水的分解比例为 61%~63%, 远高于高双氧水投加浓度 (300~900 mmol/L) 体系中的相应值 (53%~60%) (图 3). 此时两种体系中产氧比例相差不大, 均为 0.12~0.16 (单位 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$); 而在反应后期 (12~30 h) 和高双氧水浓度条件下的 H_2O_2 分解速率和产氧速率明显加快. 在反应进行到第 20 h 时, H_2O_2 分解率和产氧速率分别高达 88%~98% 和 0.28~0.44 (单位 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$), 是低浓度双氧水条件下的 1.16~1.21 倍和 1.4~2.0

倍. 这可能是由于高浓度的 H_2O_2 促进了 Fenton 反应中副反应的发生, 加快了双氧水的分解速率, 产生大量氧气. 另外, 从图中可以发现, 低浓度 H_2O_2 条件下, 双氧水的分解时间比高浓度双氧水体系中 H_2O_2 延长了约 10 h, 产氧率低 (图 3). 在低 Fe^{2+} (2.9 mmol/L) 浓度体系中, 同等双氧水投加浓度条件下, 双氧水的分解规律与 5.8 mmol/L 时相似, 但是 2.9 mmol/L Fe^{2+} 体系中的 H_2O_2 分解时间更长. 此外, 低铁条件下 (2.9 mmol/L Fe^{2+}) 产氧百分比 (0.38~0.45) 比高铁 (5.8 mmol/L Fe^{2+}) 较多 (0.22~0.44).

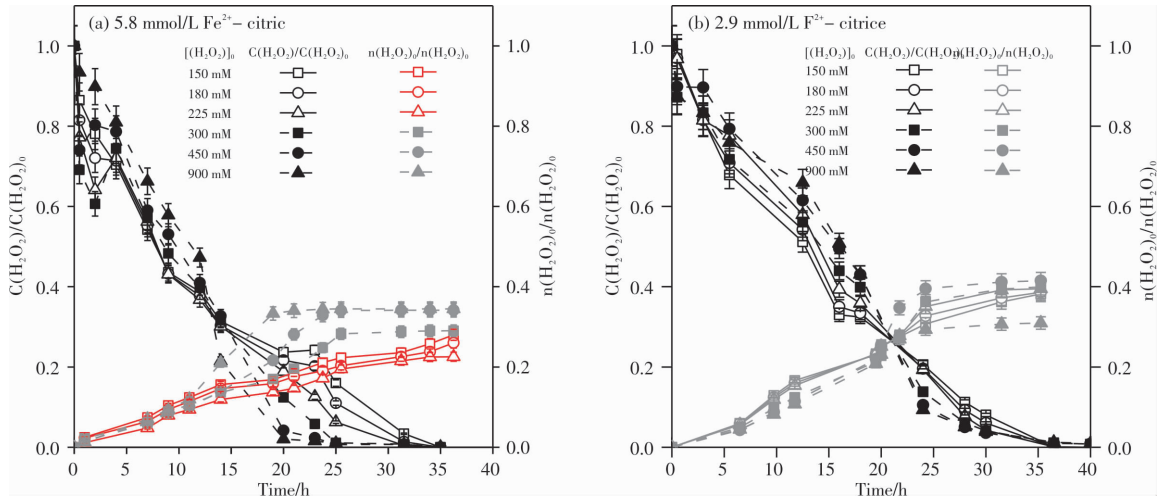


图3 两种铁离子浓度作催化剂的 Fenton 体系中, 6 种 H_2O_2 的分解和产氧情况

Fig. 3 The decomposition of H_2O_2 and oxygen production in the Fenton system of 5.8 mmol/L or 2.9 mmol/L Fe^{2+} as the catalyst

2.2.2 $\cdot\text{OH}$ 产生特性

在两种 Fe^{2+} 浓度条件下 (5.8 mmol/L, 2.9 mmol/L), 低浓度双氧水体系中, $\cdot\text{OH}$ 的初始瞬时强度高达 0.31~0.38 a. u. 和 0.16~0.20 a. u., 分别是高浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 初始强度的 1.1~2.2 倍和 1.1~1.8 倍 (图 4), 可见, 低双氧水浓度体系中, 反应初期 Fenton 反应速度快, 更有利于产生高初始瞬时强度的 $\cdot\text{OH}$, 而高双氧水浓度体系中, 过量的 H_2O_2 会发生较为强烈的副反应, 以至于产生低的初始 $\cdot\text{OH}$ 强度。

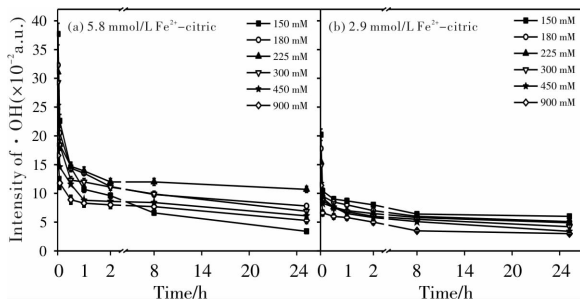


图4 两种铁离子浓度作催化剂的 Fenton 体系中, 6 种 H_2O_2 浓度下 $\cdot\text{OH}$ 的瞬时强度变化情况

Fig. 4 The intensity of $\cdot\text{OH}$ in the Fenton system of 5.8 mmol/L or 2.9 mmol/L Fe^{2+} as the catalyst

进一步分析 $\cdot\text{OH}$ 瞬时强度随时间的变化情况。结果表明, 在两种 Fe^{2+} 浓度条件下规律相似, $\cdot\text{OH}$ 瞬时强度都是随时间逐渐减小。在反应初期 (0~0.5h) $\cdot\text{OH}$ 瞬时强度减少显著, 而反应后期 (0.5~25 h) $\cdot\text{OH}$ 强度减小速率减缓。此外, 当 Fe^{2+} 浓度为 5.8 mmol/L 时, 低浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产量高达 0.85~0.92 a. u. (图 5), 是高浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 产量的 1.1~1.5 倍 (0.55~0.82 a. u.), 而 Fe^{2+} 浓度为 2.9 mmol/L

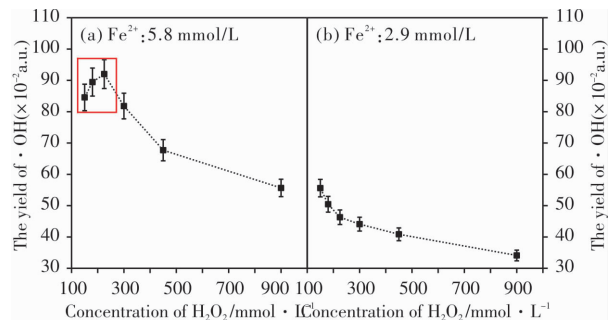


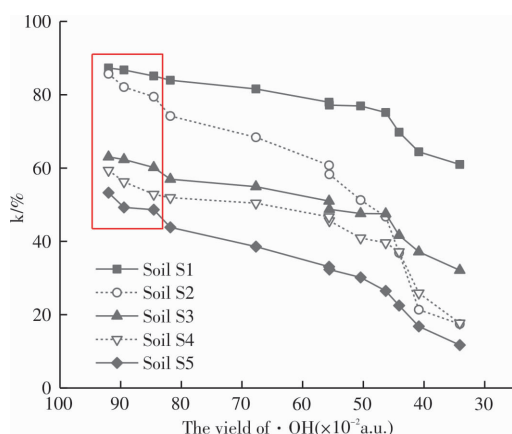
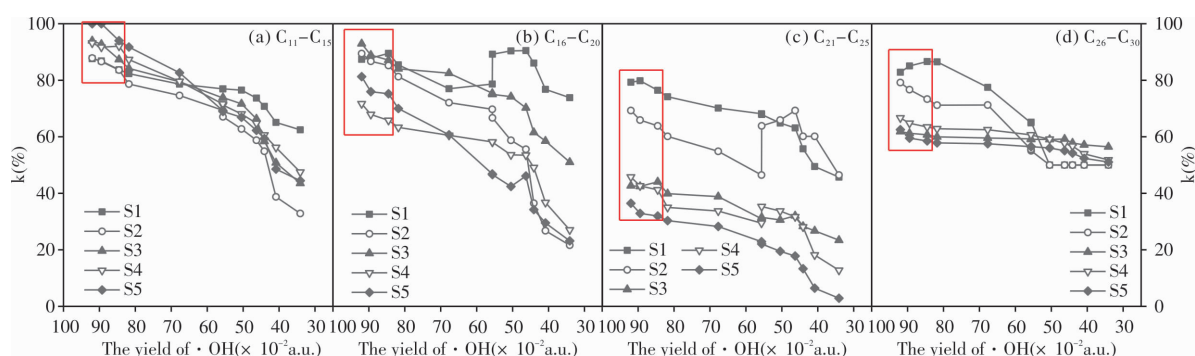
图5 两种铁离子浓度作催化剂的 Fenton 体系中, 6 种 H_2O_2 浓度下 $\cdot\text{OH}$ 的产量变化情况

Fig. 5 The yield of $\cdot\text{OH}$ in the Fenton system of 5.8 mmol/L or 2.9 mmol/L Fe^{2+} as the catalyst

时, 低浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产量只有 0.46~0.56 a. u., 是高浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 产量的 1.0~1.6 倍 (0.34~0.44 a. u.). 可见, 在两种 Fe^{2+} 浓度条件下, 低浓度双氧水体系中都可以产生大量的 $\cdot\text{OH}$. 这可能是投加低浓度双氧水可以提高原油污染土壤氧化效果的原因。

2.3 H_2O_2 分解与 $\cdot\text{OH}$ 强度之间的机制研究

低浓度 H_2O_2 条件下, 双氧水的分解时间比高浓度双氧水体系中延长了约 10 h, 产氧率低。在低浓度双氧水体系中, $\cdot\text{OH}$ 的初始瞬时强度高达 0.31~0.38 a. u., 是高浓度双氧水体系中 1.1~2.2 倍。进一步发现, 低浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产量高达 0.85~0.92 a. u., 是高浓度双氧水体系中 1.1~1.5 倍。另外, K 值大表明自由基的存在时间较长, 石油能够氧化。而 K 值小表明自由基的存在时间较短, 石油来不及氧化 (图 6)。低 H_2O_2 浓度 (150~225 mmol/L) 产生的 $\cdot\text{OH}$ 的产量高达 0.85~0.92 a. u., 是高 H_2O_2 浓度 (300~900 mmol/L) 的 1.0~1.1 倍 (0.56~0.82 a. u.).

图6 5种石油污染土壤的 K 值随不同 $\cdot\text{OH}$ 产量的变化情况Fig. 6 The k -value of five kinds of crude oil-contaminated soil samples in the conditions of different $\cdot\text{OH}$ yield.图7 5种石油污染土壤链烃的 K 值随不同 $\cdot\text{OH}$ 产量的变化情况Fig. 7 The k -value of five kinds of crude oil-contaminated soil samples in the conditions of different $\cdot\text{OH}$ yield.

延长反应时间到 48 h, PAH 的降解率提高到 80%。Usman^[26]等人报道用磁铁矿催化 Fenton 氧化新鲜原油时,当反应时间从 1 d 延长到 7 d 后,原油的去除率从 65% 提高到 85%。另外 Watts^[27]等人也曾报道,在中性条件下用针铁矿石英砂催化 100 mg/L (3 mmol/Lol/L) 的双氧水氧化 1.5 $\mu\text{mol/L}$ 的硝基苯时,当氧化反应时间从 24 h 延长至 48 h 时,硝基苯的氧化率增加了一倍左右(从 24% 提高到 48%)。这些研究通过额外投加稳定剂、针铁矿石英砂等,可能延长了自由基的存在时间,增大了 K 值,所以提高了有机污染物的去除效果。而本文中,投加低浓度双氧水就可将 H_2O_2 分解时间从 20 h 延长到 30 h,容易操作,不需额外投加试剂,就能延长自由基的存在时间,产生大量的 $\cdot\text{OH}$, 进而提高石油的氧化效率。

3 结论

(1) 当投加 H_2O_2 浓度为 225 mmol/L 时, TPH 氧化量最高(5 870~6 020 mg/kg), 是投加其他浓度的 1.5~1.0 和 2.1~1.1 倍。

另外,低 H_2O_2 浓度下短链烃 $\text{C}_{11}\text{--C}_{20}$ 的 K 值大(0.83~1.00)(图 7), 是高 H_2O_2 浓度下的 1.0~4.8 倍(0.21~0.85)。此时,低 H_2O_2 浓度下短链烃 $\text{C}_{11}\text{--C}_{20}$ 的氧化量高达 3 567~4 619 mg/kg, 是高 H_2O_2 浓度下的 0.9~2.2 倍(2 144~4 015 mg/kg)。说明,低双氧水浓度条件下, K 值大, $\cdot\text{OH}$ 的产量高,短链烃 $\text{C}_{11}\text{--C}_{20}$ 氧化效果更好。另外,高 H_2O_2 浓度下长链烃 $\text{C}_{21}\text{--C}_{30}$ 的 K 值只有 0.46~0.71, 是低 H_2O_2 浓度下短链烃的 0.46~0.86 倍,此时,高 H_2O_2 浓度下长链烃 $\text{C}_{21}\text{--C}_{30}$ 的氧化量只有 613~1 134 mg/kg, 是低 H_2O_2 浓度下的 0.1~0.3 倍。说明高浓度下自由基的存在时间较短,长链烃来不及氧化。C. Valderrama^[25]等人通过添加 KH_2PO_4 稳定剂,相比于未添加稳定剂时,

(2) 低浓度 H_2O_2 条件下,双氧水的分解时间比高浓度双氧水体系中 H_2O_2 延长了约 10 h, 产氧率低。

(3) 在低浓度双氧水体系中, $\cdot\text{OH}$ 的初始瞬时强度高达 0.31~0.38 a. u., 是高浓度双氧水体系中 1.1~2.2 倍。而且,低浓度双氧水体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产量高达 0.85~0.92 a. u., 是高浓度双氧水体系中 1.1~1.5 倍。此时短链烃 $\text{C}_{11}\text{--C}_{20}$ 的氧化量高达 3 567~4 619 mg/kg, 是长链烃 $\text{C}_{21}\text{--C}_{30}$ 的 2.5~4.0 倍。

参考文献 References

- [1] LU M, ZHANG Z, WEI Q, et al. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179:604-611.
- [2] MATER L, SPERB RM, MADUREIRA LAS, et al. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136:967-71.
- [3] SPENCE R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed

- wastes[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, 34:391-417.
- [4] CATALKAYA EC, KARGI F. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168:688-94.
- [5] FLOTRON V, DELTEIL C, PADELLEC Y, et al. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process[J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 1427-1437.
- [6] WATTS RJ, STANTON PC, HOWSAWKENG J, et al. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 2002, 36:4283-4292.
- [7] MONTEAGUDO JM, DURAN A, MARTIN IS, et al. Effect of continuous addition of H_2O_2 and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89:510-518.
- [8] JONSSON S, PERSSON Y, FRANKKI S, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149:86-96.
- [9] YOKOYAMA T, MATSUMOTO Y, MESHITSUKA G. Enhancement of the reaction between pulp components and hydroxyl radical produced by the decomposition of hydrogen peroxide under alkaline conditions[J]. *Journal of Wood Science*, 2002, 48: 191-196.
- [10] MA J, SONG W, CHEN C, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:5810-5815.
- [11] ZAPATA A, VELEGRAKI T, SÁNCHEZ-PÉREZ JA, et al. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 88: 448-54.
- [12] TSAI TT, KAO CM. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170:466-72.
- [13] YE H CK, KAO Y, CHENG C. Oxidation of chlorophenols in soil at natural pH by catalyzed hydrogen peroxide: the effect of soil organic matter[J]. *Chemosphere*, 2002, 46:67-73.
- [14] VILLA RD, TROVÓ AG, NOGUEIRA RFP. Diesel degradation in soil by Fenton process[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010, 21:1089-1095.
- [15] XU Jinlan, PANCRAS T, GROTEHUIS T. Chemical oxidation of cable insulating oil Contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2011, 84:272-277.
- [16] SUTTON NB, GROTEHUIS T, RIJNAARTS HHM. Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 97:64-70.
- [17] ROMERO A, SANTOS A, CORDERO T, et al. Soil remediation by Fenton-like process: Phenol removal and soil organic matter modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170:36-43.
- [18] XU Jinlan, LI Xiumin, HUANG Tinling. Abatement of sorbed crude oil by heterogeneous fenton process using a contaminated soil pre-impregnated with dissolved Fe(II) and humic acid[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2017, 26:196-209.
- [19] XU Jinlan, LI Lu, GUO Yang, et al. Novel iron bound to soil organic matter catalyzes H_2O_2 to oxidize long-chain alkanes effectively in soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 339:566-574.
- [20] BACH A, SHEMER H, SEMIAT R. Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation[J]. *Desalination*. 2010, 264:188-192.
- [21] WU D, CHEN Y, ZHANG Z, et al. Enhanced oxidation of chloramphenicol by GLDA-driven pyrite induced heterogeneous Fenton-like reactions at alkaline condition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294:49-57.
- [22] FANG G, ZHU C, DIONYSIOU DD, et al. Mechanism of hydroxyl radical generation from biochar suspensions: Implications to diethyl phthalate degradation[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 176:210-217.
- [23] XU Jinlan, FAN Xinshuo, HUANG Fudi, et al. Iron bound to soil organic matter catalyzes H_2O_2 to oxidize crude oil in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322:516-524.
- [24] WATTS RJ, STANTON PC. Mineralization of sorbed and napl-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide[J]. *Water Research*, 1999, 33:1405-1414.
- [25] VALDERRAMA C, ALESSANDRI R, AUNOLA T, et al. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166:594-602.
- [26] USMAN M, FAURE P, HANNA K, et al. Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (Fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination [J]. *FUEL*, 2012, 96: 270-276.
- [27] WATTS RJ, FOGET MK, KONG S, et al. Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 69: 229-243.

(编辑 沈波)