

柠檬酸改性 Fenton 氧化石油污染土壤的影响因素研究

徐金兰, 宋少花, 黄廷林, 雷绒娟, 崔祎炜, 黄福娣

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 分别在 6 个柠檬酸浓度、8 个 H_2O_2 浓度及分次投加 H_2O_2 条件下对 2 种石油污染土壤进行了柠檬酸改性 Fenton 氧化实验. 结果表明: 柠檬酸浓度过低时, 土壤有机物 (SOM) 易被氧化, 过高时会消耗羟基自由基不利于土壤中石油 (TPH) 的氧化, 得出适宜的柠檬酸浓度为 15 mM. 在该柠檬酸浓度条件下, 提高 H_2O_2 的投加浓度, SOM 氧化率基本不变, 提高了 H_2O_2 的利用率. 结果表明, 土壤油浓度越大, 所需投加的 H_2O_2 浓度越高, 对于土壤 S1 (TPH=26.9 g/kg) 和土壤 S2 (TPH=89.7 g/kg) 而言, 适宜的 H_2O_2 浓度分别为 1 100mM 和 1 700mM. 此外, H_2O_2 分次投加明显提高了柠檬酸改性 Fenton 氧化石油污染土壤的效果, 对于油浓度大的土壤 S2 的效果尤为明显, 900 mM 的 H_2O_2 分 4 次投加后, TPH 的去除率由一次投加 H_2O_2 的 22% 提高到 49% (提高了 2.2 倍), 与一次投加 1 700 mM H_2O_2 的氧化效果 (51%) 相当, 表明 H_2O_2 分次投加后, H_2O_2 的投量节约了 50%.

关键词: 柠檬酸; H_2O_2 浓度; 改性 Fenton 氧化; 石油污染土壤; H_2O_2 分次投加

中图分类号: X55

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2015)04-0605-4

Study on influence factors of citric acid modified Fenton oxidation of petroleum-contaminated soil

XU Jinlan, SONG Shaohua, HUANG Tinglin, LEI Rongjuan, CUI Yiwei, HUANG Fudi

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

Abstract: Two petroleum-contaminated soils were oxidized by citric acid modified Fenton. The effects of six citric acid concentrations, eight H_2O_2 concentrations and stepwise addition of dosing H_2O_2 on oxidation of total petroleum hydrocarbon (TPH) in soils were investigated. The results show that it is very important to control the citric acid concentration for oxidation of petroleum-contaminated soil. Soil organic matter (SOM) was susceptible to oxidize to result in low removal of TPH when the citric acid concentration was lower or higher than 15 mM. So the suitable concentration of citric acid was 15 mM at 5.8 mM of iron. For citric acid modified Fenton, utilization of H_2O_2 is highly efficient because the removal efficiency of SOM is low when H_2O_2 concentration increase. For soil S1 (TPH=26.9 g/kg) the suitable concentration of H_2O_2 was 1100 mM while the suitable concentration of H_2O_2 was 1700 mM for heavy oil contaminated soil S2 (TPH=89.7 g/kg). In addition, the removal efficiency of TPH increased obviously in two soils by stepwise addition of dosing H_2O_2 . For heavily polluted soil S2, after 4 stepwise addition of dosing 900 mM H_2O_2 , the removal efficiency of TPH was increased 2.2 times, which was equal to TPH removal (51%) after a pluse addition of 1700 mM H_2O_2 . Therefore, the stepwise addition of dosing H_2O_2 is the best way for heavy oil polluted soil to oxidize crude oil as 50% of H_2O_2 dosage is decreased.

Key words: Citric acid; H_2O_2 concentration; modified Fenton oxidation; petroleum-contaminated soil; stepwise addition of H_2O_2

据不完全统计,我国每年有近 60 万 t 石油进入环境^[1],石油污染土壤面积约 5 000 km²,石油污染强度高达 50-450 g/kg^[2]. 这些石油污染土壤具有石油浓度高、修复难、残留时间长、易于迁移进入地下水的特性,对水体和生态环境造成极其严重的危害,给污染地区的生态、作物及人类健康带来了严重的负面影响^[3-5]. 目前,原位化学氧化 (Insitu chemical oxidation, 简称 ISCO) 是修复石油污染土壤最有效的方法之一^[6-7]. 由 H_2O_2 、 Fe^{2+} 及螯合剂组成的改性 Fenton 试剂,便宜易得、工程应用性强,是一种高效的、应用最为广泛的原位化学氧化技术^[8-11]. 柠檬酸无毒、易生物降解,还可以螯合铁离

子形成高密度的配合物,保持中性土壤环境中铁的催化活性,目前在改性 Fenton 氧化污染土壤中应用较多^[12],是研究的热点. 一些学者提出柠檬酸提高了中性条件下溶解性铁的浓度,可以提高改性 Fenton 氧化土壤中污染物的效果,如 Venny 等^[13]报道了柠檬酸改性 Fenton 氧化体系中,多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs) 去除率高达 89%; 然而另一些学者提出柠檬酸与 Fe^{3+} 的螯合性极强,会限制 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,终止 Fenton 反应,降低改性 Fenton 氧化土壤中污染物的效果^[12].

可见,柠檬酸对污染土壤改性 Fenton 氧化的影响说法不一,柠檬酸能否提高改性 Fenton 氧化土壤

收稿日期: 2015-03-25 修改稿日期: 2015-07-31

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51378413; 51208416)

作者简介: 徐金兰 (1973-), 女, 教授, 博导, 主要研究方向为石油污染土壤修复. E-mail: xujinlan@xauat.edu.cn

中的石油氧化效果,其影响氧化效果的关键因素等问题尚不清楚.为此,以两种实际石油污染土壤为研究对象,考察柠檬酸浓度、 H_2O_2 浓度及 H_2O_2 投加方式对柠檬酸改性 Fenton 氧化土壤石油污染物的影响,以期为我国石油污染土壤的原位修复提供理论依据.

1 实验材料和方法

1.1 土样

两种石油污染土壤均取自陕北某油井附近,理化特性如表 1 所示.从表 1 可以看出,土壤 S1 石油(total petroleum hydrocarbon,简称 TPH)含量为 26.90 g/kg,土壤有机物(soil organic matter,简称 SOM)含量为 14.03%,pH 为 7.67,含水率为 4.34%,总铁含量为 16.06 g/kg.土壤 S2 的 TPH 含量高达 89.74 g/kg, SOM 含量为 14.87%,pH 为 8.01,含水率为 8.10%,总铁含量为 8.41 g/kg.实验前两种土壤均经过碎散、除杂、过筛及混匀处理.

表 1 实验用石油污染土壤样品的理化特性

Tab. 1 The characteristics of petroleum-contaminated soil samples

Soil	$w(\text{TPH})/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$w(\text{SOM})/\%$	pH value	$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	$w(\text{Iron})/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
S1	26.90	14.03	7.67	4.34	16.06
S2	89.74	14.87	8.01	8.10	8.41

1.2 实验方法

1.2.1 柠檬酸- FeSO_4 溶液配制^[14]

称取硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)9.7 g,柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$)17.4 g,无水氯化钙(CaCl_2)1.11 g,加水溶解后,定容到 1 L,用 5 M 的 NaOH 调 pH 值到 9.0 备用.

1.2.2 实验方法和步骤

在 100 mL 反应瓶中进行柠檬酸改性 Fenton 氧化石油污染土壤的实验,先加入 5g 土样和一定量的柠檬酸- FeSO_4 溶液,再加入 H_2O_2 ,最后加去离子水定容到 60 mL,放置在回旋式摇床上震荡混合 2~3 min(175 r/min),静置 24h 后测定土样中 TPH 和 SOM 的含量.反应体系中的 pH 维持在 7.5 左右.为了探明柠檬酸浓度、 H_2O_2 浓度及 H_2O_2 投加方式对柠檬酸改性 Fenton 氧化土壤中石油污染物的影响,分别在不同柠檬酸浓度、不同 H_2O_2 浓度及 H_2O_2 分次投加 3 种条件下进行氧化实验.具体如下:

(1)柠檬酸浓度的影响: H_2O_2 的摩尔浓度固定为 900 mM、 Fe^{2+} 摩尔浓度固定为 5.8 mM(以 Fe^{2+} 计),改变柠檬酸浓度,在 6 个不同柠檬酸浓度(10 mM、13 mM、14 mM、15 mM、16 mM、20 mM)下进行

改性 Fenton 氧化实验.

(2) H_2O_2 浓度的影响: Fe^{2+} 摩尔浓度固定为 5.8 mM(以 Fe^{2+} 计)、柠檬酸摩尔浓度固定为 15 mM,改变 H_2O_2 浓度,在 8 个不同 H_2O_2 浓度(300 mM、500 mM、700 mM、900 mM、1 100 mM、1 300 mM、1 500 mM、1700 mM)下分别进行改性 Fenton 氧化实验.

(3) H_2O_2 投加方式的影响: H_2O_2 总摩尔浓度固定为 900 mM、 Fe^{2+} 摩尔浓度固定为 5.8 mM(以 Fe^{2+} 计)、柠檬酸摩尔浓度固定为 15 mM,改变 H_2O_2 投加次数,在 4 个不同 H_2O_2 投加方式(1 次投加 5.4 mL;分 3 次投加,每次投加 1.8 mL;分 4 次投加,每次投加 1.35 mL;分 5 次投加,每次投加 1.08 mL)下分别进行改性 Fenton 氧化实验.

1.2.3 分析方法

土壤的 pH 测定:将 5g 污染原土加入到 25 mL 0.01 M CaCl_2 溶液中,用 PHS-3C 型 pH 计测定 pH;采用重量法测定土壤有机物含量;土壤 TPH 测定:以四氯化碳(CCl_4)萃取土壤样品,采用 OCMA-350(日本)型非分散红外石油仪测定萃取液的 TPH 含量.

2 结果分析

2.1 柠檬酸浓度对 TPH 和 SOM 氧化的影响

由于柠檬酸与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合系数 $\log K$ 不同,分别为 3.2 和 11.85^[12],柠檬酸浓度的高低会影响 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程,从而改变羟基自由基和超氧自由基的产量,其中超氧自由基有利于石油的解析,对土壤中石油的氧化至关重要.当柠檬酸浓度较低时(10 mM), Fe^{3+} 易被还原为 Fe^{2+} ,产生的羟基自由基较多,而超氧自由基较少,限制了土壤中石油的解析,此时 SOM 易被氧化(分别为 6.2%和 4.8%,见图 1);然而当柠檬酸浓度从 10 mM 增大为 15 mM 时, Fe^{3+} 不易被还原为 Fe^{2+} ,超氧自由基的产量增大,加速了土壤石油的解析,石油比 SOM 更易捕获羟基自由基,故土壤 SOM 不易被氧化,其氧化率分别降低了 37%、54%,此时土壤 S1 中 TPH 的氧化率从 33%增大到 39%,土壤 S2 的 TPH 从 15%增大到 26%,TPH 的去除率提高了 10%左右(见图 1).但继续增大柠檬酸浓度为 20 mM 时,过量的柠檬酸可能会消耗羟基自由基,两种土壤中 TPH 去除率均下降了 10%左右,不利于土壤中 TPH 的氧化,可见,适宜的柠檬酸浓度为 15 mM. seol 等^[12]在氧化氯乙烯污染土壤实验中采用的柠檬酸浓度为 24 mM,略高于本研究的实验结果,主要差异是铁浓

度不同,该文献的铁浓度为 0.9 mM,低于本研究

5.8 mM,说明柠檬酸浓度与投加的铁浓度可能有关.

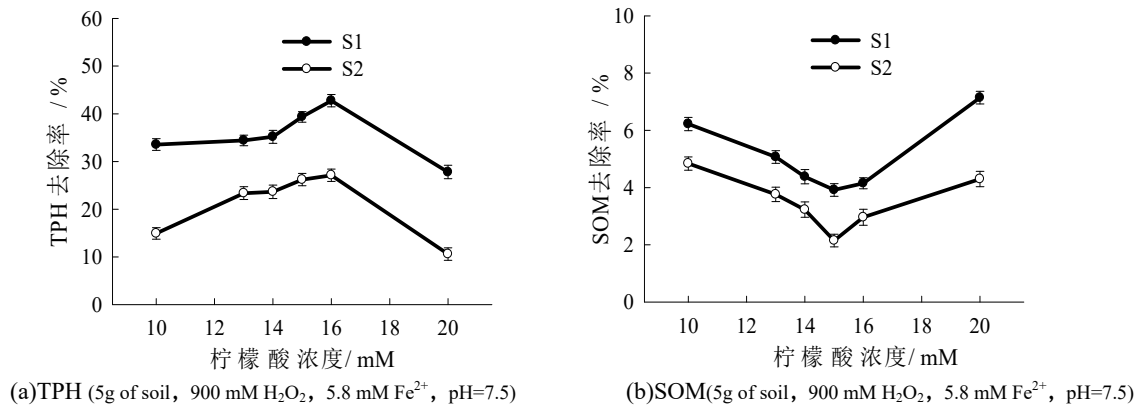


图1 柠檬酸浓度对 TPH 和 SOM 氧化的影响

Fig. 1 Effects of citric acid concentration on removal of TPH and SOM

土壤 S1 中石油的氧化率明显高于土壤 S2,可能由于土壤 S1 的油浓度低于土壤 S2,此外土壤 S1 本身所固有的铁含量较高,为 16.06g/kg,约为土壤 S2(8.41g/kg)的 2 倍,土壤中固有铁常和腐殖酸结合, Fe^{2+} 与腐殖酸的 $\log K$ 为 2.8^[15],结合力比柠檬酸弱 ($\log K=3.75$)^[12],添加柠檬酸后,部分土壤固有铁会溶出,提高石油的氧化效果,这可能是本实验中土壤 S1 石油氧化率高于土壤 S2 的另一原因,这与 Venny 等^[13]的研究结果一致.

可见,控制柠檬酸浓度对提高柠檬酸改性 Fenton 氧化石油污染土壤极为重要,柠檬酸浓度过低时 SOM 易被氧化,过高时会消耗羟基自由基不利于土壤中石油的氧化,本研究得出初始铁浓度 5.8mM 时,柠檬酸适宜浓度为 15mM.

2.2 H_2O_2 浓度对 TPH 和 SOM 氧化的影响

图 2 给出了 8 个不同 H_2O_2 浓度条件下土壤中 SOM 和 TPH 的氧化规律.由图 2a 可以看出,对于油浓度较小的土壤 S1(TPH=26.9 g/kg),当投加的

H_2O_2 浓度从 300 mM 提高到 1 100 mM 时,TPH 的氧化率从 21.6%提高到 43.8%,提高了 21%,但是继续提高 H_2O_2 浓度到 1 700 mM 时,TPH 的去除率只提高了 5%,结果表明土壤 S1 适宜的 H_2O_2 浓度为 1 100 mM.但对于油浓度大的土壤 S2(TPH=89.7 g/kg)却不同,TPH 去除率随着 H_2O_2 浓度的提高而呈持续增大趋势,当 H_2O_2 浓度从 300 mM 增大到 1 700 mM 时,TPH 的去除率从 8.1%增大到 41.5%,提高了 33.4%.可见,土壤油浓度越大,所需投加的 H_2O_2 浓度越大. Valderrama 等报道了氧化石油污染土壤(初始 TPH 浓度为 10g/kg)时需要投加 2 941 mM 的 H_2O_2 ,TPH 的去除率为 28%^[16]; Watts 等报道了氧化多环芳烃污染土壤时需要投加 2 400 mM 的 H_2O_2 ,土壤中多环芳烃去除率为 30%左右^[17],上述研究中, H_2O_2 投加浓度均高于本研究,表明添加柠檬酸可以减少 H_2O_2 的投加剂量,提高 H_2O_2 的利用率.

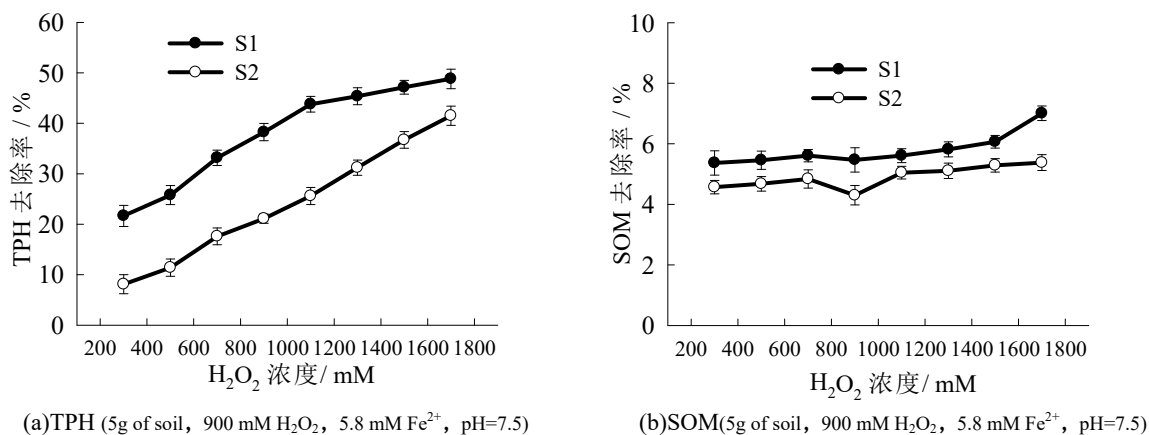


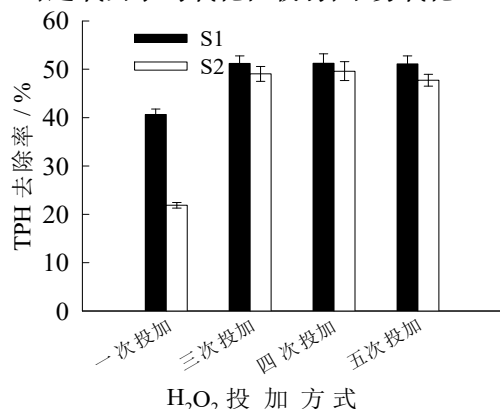
图2 H_2O_2 浓度对 SOM 和 TPH 的氧化的影响

Fig. 2 Effects of H_2O_2 concentration on removal of TPH and SOM

此外,从图 2b 可以看出,提高 H_2O_2 浓度对两种土壤的 SOM 去除率影响不大,两种土壤的 SOM

氧化率为 5%-6%左右,不随 H_2O_2 浓度的提高而增大,这说明柠檬酸的加入明显降低了 SOM 的氧化

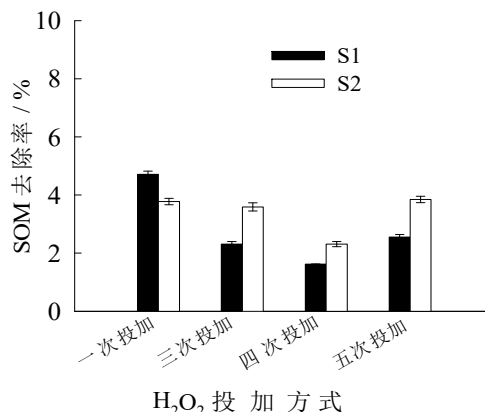
率,可能由于柠檬酸与 Fe^{3+} 的螯合性较强 ($\log K=11.85$),还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} 时会产生大量的超氧离子^[12],超氧离子的氧化性较弱,不易氧化 SOM,



(a)TPH (5g of soil, 900 mM H₂O₂, 5.8 mM Fe²⁺, pH=7.5)

这是本研究中 H₂O₂ 利用率高的原因.

2.3 H₂O₂ 投加方式对 TPH 和 SOM 氧化的影响



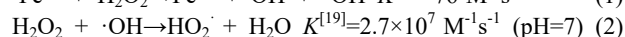
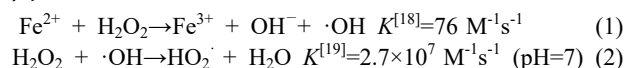
(b)SOM(5g of soil, 900 mM H₂O₂, 5.8 mM Fe²⁺, pH=7.5)

图3 H₂O₂的投加方式对SOM和TPH的氧化的影响

Fig. 3 Effects of H₂O₂ stepwise addition on removal of TPH and SOM

图3给出了H₂O₂浓度为900 mM、柠檬酸浓度为15 mM时,分次投加H₂O₂条件下TPH和SOM的氧化规律,可以看出当H₂O₂分次投加后,两种污染土壤中SOM氧化率均较一次投加有所降低,而TPH的去除率均有所提高,油浓度大的S2土壤TPH氧化率提高尤为明显,其TPH去除率由21.9%提高到49.0%,提高了2.2倍,与一次投加1700 mM的H₂O₂时TPH的氧化效果(51%)相当(见图2a),也就是说900 mM的H₂O₂分次投加后TPH的氧化效果相当于一次投加1700 mM的H₂O₂的效果,可见,分次投加节约了50%的H₂O₂.此外,研究发现适宜的H₂O₂投加次数为4次.

在一次投加H₂O₂的体系中,投加高浓度的H₂O₂后,除了进行Fe²⁺与H₂O₂反应生成的·OH的反应1外,过量的H₂O₂还会与·OH发生反应2,H₂O₂本身会快速消耗·OH.而在H₂O₂分次投加体系中,由于每次投加H₂O₂浓度较低,主要发生反应1,只有较少的H₂O₂进行反应2,减少了H₂O₂的消耗,这是分次投加体系中H₂O₂节约50%的原因.



3 结论

(1)控制柠檬酸浓度为15 mM可以降低SOM的氧化率,对提高改性Fenton氧化石油污染土壤中的效果极为重要.

(2)900 mM的H₂O₂分4次投加后,石油的去除率由一次投加H₂O₂的22%提高到49%(提高了2.2

倍),与一次投加1700 mM H₂O₂的氧化效果(51%)相当,表明分次投加H₂O₂后,柠檬酸改性Fenton体系中H₂O₂的投量节约了50%.

参考文献 References

- [1] 曹辉,郭晶,马魁堂,等.石油污染土壤治理研究进展[J].现代农业科技,2011(23):309-310.
CAO Hui, GUO Jing, MA Kuitang, et al. Research progress of petroleum contaminated soil treatment [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2011(23): 309-310.
- [2] 齐永强,王红旗.微生物处理土壤石油污染的研究进展[J].上海环境科学,2002,21(3):177-188.
QI Yongqiang, WANG Hongqi. Study progress on bioremediation of soil oil pollution [J]. Shanghai Environmental Science, 2002, 21(3): 177-188.
- [3] 丁克强,孙铁珩,李培军.石油污染土壤的生物修复技术[J].生态学杂志,2000,19(2):50-55.
DING Keqiang, SUN Tieheng, LI Peijun. Bioremediation of the soil contaminated by petroleum hydrocarbons [J]. Chinese Journal of Ecology, 2000, 19(2): 50-55.
- [4] KAO C M, PROSSER J. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82(3): 275-289.
- [5] 刘晓艳,李兴伟,纪学雁,等.油田城市地表土壤石油污染特点及其防治对策[J].国土与自然资源研究,2004(4):68-69.
LIU Xiaoyan, LI Xingwei, JI Xueyan, et al. The measures of precaution-treatment for contaminated soil at oil field ground [J]. Territory & Natural Resources Study, 2004(4): 68-69.

(下转第616页)