

# 类芬顿氧化法处理 TPH 污染土壤的试验研究

江 闯<sup>1</sup>, 赵宁华<sup>2</sup>, 魏宏斌<sup>1</sup>, 陈辉洋<sup>2</sup>, 邹 平<sup>1</sup>

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海中耀环保实业有限公司, 上海 200092)

**摘 要:** 研究了类芬顿氧化法处理总石油烃类(TPH)污染土壤的效果及可行性,考察了双氧水和催化剂投加量、反应时间、双氧水投加方式等对 TPH 去除效果的影响。结果显示,双氧水分批投加时对 TPH 的去除效果要优于一次性投加。在双氧水投量为 1 mmol/g、双氧水:硫酸亚铁:柠檬酸=100:5:1(物质的量之比)、反应时间为 2 h 的最佳条件下,双氧水一次性投加时对 TPH 的去除率为 60.42%;双氧水分 4 次投加时,对 TPH 的去除率可达到 90.73%。本研究结果表明类芬顿氧化法修复 TPH 污染土壤可行且高效。

**关键词:** 受污染土壤; 总石油烃类; 类芬顿氧化法; 羟基自由基

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)03-0097-03

## Degradation of Total Petroleum Hydrocarbon Contaminants in Soil by Fenton-like Oxidation

JIANG Chuang<sup>1</sup>, ZHAO Ning-hua<sup>2</sup>, WEI Hong-bin<sup>1</sup>, CHEN Hui-yang<sup>2</sup>, ZOU Ping<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Shanghai Zhongyao Environmental Protection Industry Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The efficiency and feasibility of remediating total petroleum hydrocarbon (TPH) contaminated soil by using Fenton-like oxidation were studied. The effects of  $H_2O_2$  dosage and dosing method, catalyst dosage, and reaction time on the removal of TPH were investigated. The results showed that the removal effect of TPH by batch dosing of  $H_2O_2$  was superior to that of one time dosing. Under optimal conditions of 1 mmol/g  $H_2O_2$  dosage,  $H_2O_2$ :  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ :  $C_6H_8O_7$  = 100 : 5 : 1 and 2 h reaction time, the removal rates of TPH were 60.42% and 90.73% respectively when the  $H_2O_2$  was added at one time and four times. The results indicated that the Fenton-like oxidation method was feasible and efficient to remediate the TPH contaminated soil.

**Key words:** contaminated soil; total petroleum hydrocarbon (TPH); Fenton-like oxidation method; hydroxyl radical

随着我国城市“退二进三”及“退城进园”进程的推进,中心城区内的企业陆续进行了搬迁工作,遗留下大量受污染场地。其中总石油烃类(TPH)物质

是继重金属和有机农药污染之后的又一大污染源。目前,修复 TPH 污染土壤的方法主要有物理修复法、生物修复法和化学修复法等。其中,以类芬顿氧

化法为代表的化学氧化法因其修复速度快、成本低、操作简单、无二次污染等优点而成为有机污染土壤修复最具发展前景的方法之一。类芬顿氧化法以有机酸为稳定剂和络合剂,在不改变土壤 pH 值的条件下,通过  $\text{Fe}^{2+}$  催化分解  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生具有强氧化性、高电子亲和力的羟基自由基,进而无选择性地将有有机物氧化分解<sup>[1]</sup>。目前,对类芬顿氧化法处理 TPH 污染土壤的研究多以实验室配制的 TPH 污染土壤为研究对象,且 TPH 浓度相对较低,研究条件与污染场地的实际条件相差较大<sup>[2]</sup>。笔者以上海市某 TPH 污染场地土壤为研究对象,考察了类芬顿氧化法修复高浓度 TPH 污染土壤的效果及可行性,以期作为 TPH 污染土壤修复工程的实施提供参考。

## 1 材料和方法

### 1.1 TPH 污染土壤

供试 TPH 污染土壤取自上海市某 TPH 污染场地,其 pH 值为 8.37,有机质含量为 4.85%,含水率为 8.02%,TPH 含量为 8 245 mg/kg。

### 1.2 试验方法

在室温条件下,取风干、过 2 mm 筛的 TPH 污染土壤 100 g 放入 200 mL 的烧杯中,加入一定量的硫酸亚铁和柠檬酸并搅拌均匀,再缓慢加入双氧水并搅拌均匀,控制土壤:水的质量比为 4:1,反应一定时间后将土壤风干、碾碎并测试其 TPH 含量。其中,硫酸亚铁、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)、柠檬酸均为分析纯。采用红外分光光度法测定土壤中的 TPH 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双氧水投加量对 TPH 去除率的影响

在硫酸亚铁投量为 0.05 mmol/g、柠檬酸投量为 0.01 mmol/g、反应时间为 2 h、双氧水一次投加条件下,双氧水投量对 TPH 去除率的影响见图 1。

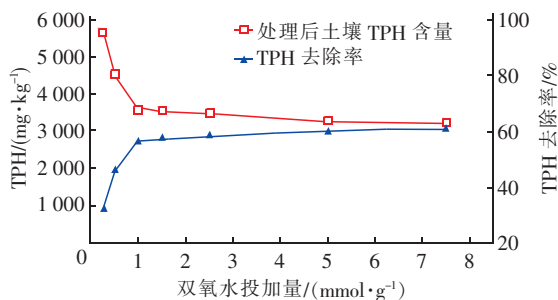


图1 双氧水投加量对污染土壤中 TPH 去除率的影响

Fig. 1 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage on removal of TPH in soil

由图 1 可见,TPH 去除率随双氧水投量的增加

先增大后趋于稳定;当双氧水投加量为 1 mmol/g 时,TPH 去除率达到 56.65%,继续增加双氧水投量,TPH 去除率增加不明显。这可能是由于类芬顿试剂产生的羟基自由基具有很强的氧化性,可无选择性地氧化降解土壤中的 TPH 和其他有机污染物,故双氧水投加量不足时,TPH 去除效果较差;而羟基自由基既可因相互反应而消耗、也可与双氧水反应而消耗,故双氧水投加量过多时,类芬顿氧化剂的无效反应增多、TPH 去除率趋于稳定。本研究条件下双氧水适宜的投加量为 1 mmol/g 左右。

### 2.2 硫酸亚铁投加量对 TPH 去除率的影响

在双氧水投加量为 1 mmol/g、柠檬酸投加量为 0.01 mmol/g、反应时间为 2 h、双氧水一次投加条件下,控制硫酸亚铁投加量分别为 0.01、0.02、0.05、0.08、0.10、0.20 mmol/g,考察硫酸亚铁投加量对 TPH 去除率的影响。结果表明,随着硫酸亚铁投量的增加,类芬顿氧化法对 TPH 的去除率先增加后逐渐稳定。当硫酸亚铁投加量为 0.05 mmol/g 时,TPH 去除率达到 58.82%,再继续投加硫酸亚铁,TPH 去除率增加不明显。这可能是由于羟基自由基的产生量受双氧水投加量的制约。本研究条件下硫酸亚铁适宜的投加量为 0.05 mmol/g 左右。

### 2.3 柠檬酸投加量对 TPH 去除率的影响

在双氧水投加量为 1 mmol/g、硫酸亚铁投加量为 0.05 mmol/g、反应时间为 2 h、双氧水一次投加条件下,柠檬酸投加量对 TPH 去除率的影响见图 2。

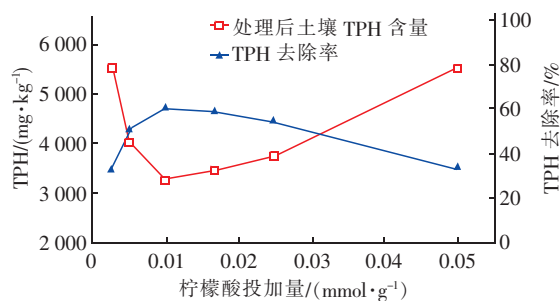


图2 柠檬酸投加量对污染土壤中 TPH 去除率的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  dosage on removal of TPH in soil

有机酸作为稳定剂和络合剂,可以与铁离子配位形成络合物,从而提高芬顿反应在中性条件下的反应效率<sup>[3]</sup>。由图 2 可见,类芬顿氧化法对 TPH 的去除率随柠檬酸投量的增加呈现出先增加后减小的趋势。当柠檬酸投加量为 0.01 mmol/g 时,TPH 去除率为 60.42%,去除效果最好。这可能是由于在

反应初期少量的络合剂能够延长氧化反应时间,防止反应过快导致无效反应增多,从而保持羟基自由基的不断生成,但是过量的柠檬酸会消耗部分羟基自由基从而使得 TPH 去除率降低。本研究条件下柠檬酸适宜的投加量为 0.01 mmol/g 左右。

#### 2.4 反应时间对 TPH 去除率的影响

在双氧水投加量为 1 mmol/g、硫酸亚铁投加量为 0.05 mmol/g、柠檬酸投加量为 0.01 mmol/g、双氧水一次投加条件下,控制反应时间分别为 0.5、1、2、3、6、12、24 h,考察反应时间对 TPH 去除率的影响。结果表明,类芬顿氧化法对 TPH 的去除率随反应时间的增加而先增加后趋于稳定。当反应时间为 2 h 时,TPH 去除率达到 57.58%,再继续延长反应时间,TPH 去除率增加不明显。类芬顿氧化法处理 TPH 污染土壤的速度较快,在 2 h 内即可基本反应完毕。本研究条件下适宜的反应时间为 2 h 左右。

#### 2.5 双氧水投加次数对 TPH 去除率的影响

在双氧水投加量为 1 mmol/g、硫酸亚铁投加量为 0.05 mmol/g、柠檬酸投加量为 0.01 mmol/g、反应时间为 2 h 的条件下,双氧水投加次数对 TPH 去除率的影响见图 3。

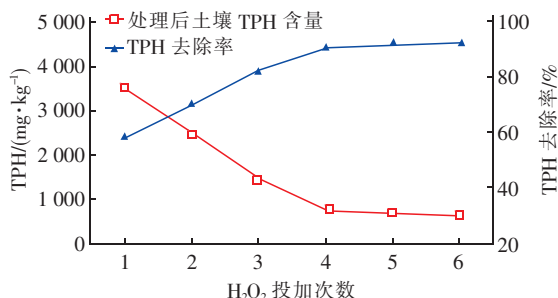


图 3 双氧水投加次数对 TPH 去除率的影响

Fig. 3 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosing times on removal of TPH in soil

由图 3 可见,在双氧水投加总量一定的情况下,分批投加时对 TPH 的去除效果明显优于一次性投加。当一次性投加双氧水时,对 TPH 的去除率为 57.82%;TPH 去除率随双氧水投加次数的增加而增大,当投加次数为 4 次时,TPH 去除率达到 90.73%,当投加次数 >4 次时,TPH 去除率增加缓慢;当投加次数为 6 次时,TPH 去除率达到 92.35%。这可能是由于双氧水一次性投加时会快速产生大量的羟基自由基,使得羟基自由基局部浓度过高,从而引起淬灭反应发生而消耗羟基自由基;氧化剂投加次数过多时,单次氧化剂投加量会较少,使得局部反应不充

分,从而降低羟基自由基的处理效率。本研究条件下双氧水的最佳投加次数为 4 次。

### 3 结论

类芬顿氧化法可有效处理 TPH 污染土壤,在试验条件下的适宜处理参数如下:双氧水投加量为 1 mmol/g、双氧水:硫酸亚铁:柠檬酸 = 100:5:1 (物质的量之比)、反应时间为 2 h、双氧水分 4 次投加,在上述条件下,对 TPH 的去除率最高可达到 90.73%,污染土壤中的 TPH 含量从 8 245 mg/kg 降至 764 mg/kg,处理后土壤中的 TPH 含量满足《上海市场地土壤环境健康风险评估筛选值(试行)》非敏感用地和《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ/T 350—2007)的要求,因此类芬顿氧化法处理 TPH 污染土壤具有可行性和高效性。

### 参考文献:

- [1] Rui C M, Rossi A F, Quinta-Ferreira R M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement[J]. J Hazard Mater, 2010, 180(1/3): 716–721.
- [2] Yen C H, Chen K F, Kao C M, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants[J]. J Hazard Mater, 2011, 186(2/3): 2097–2102.
- [3] 金学锋, 张国华, 乔昌明, 等. 类芬顿试剂应用于地下水石油烃污染修复的实践[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(2): 15–17.



作者简介:江闯(1991—),男,安徽安庆人,硕士研究生,研究方向为水处理技术和污染场地修复技术。

E-mail: jiangchuang3951@163.com

收稿日期:2017-08-12