

# 活化过硫酸钠降解石油烃污染土壤的研究进展

方雨 李黎 孙敏辉 张衡 付英东 李金政

四川省冶勘设计集团有限公司

DOI:10.12238/eep.v5i6.1675

**[摘要]** 随着油气资源的开发、产业结构的调整、产能结构的推进,大量土地资源受到石油烃的污染,而活化过硫酸钠可以产生硫酸根自由基、羟基等,具有强氧化性,因其修复效果好、安全稳定、绿色经济而被广泛应用于石油烃污染土壤的修复中。采用不同活化方式(热活化、碱活化、过渡金属活化、光活化、活性炭活化、超声波活化等)得到的最终产物,其氧化效果也不同。本文通过分析不同活化方式下硫酸根自由基氧化修复原理、修复效果,总结过硫酸钠不同活化方式的局限性及适用条件,提出目前研究存在的问题,展望活化过硫酸钠技术的发展方向。

**[关键词]** 过硫酸钠; 石油烃; 活化方式; 适用条件

中图分类号: TQ111.18 文献标识码: A

## Research Progress on Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil by Activation Sodium Persulfate

Yu Fang Li Li Minhui Sun Heng Zhang Yingdong Fu Jinzheng Li

Sichuan Metallurgical Geological Survey and Design Group Co., Ltd.

**[Abstract]** With the development of oil and gas resources, the adjustment of industrial structure and the promotion of production capacity structure, a large number of land resources are polluted by petroleum hydrocarbons. Activated sodium persulfate can produce sulfate radical, hydroxyl, etc., which has strong oxidation. Because of its good remediation effect, safety and stability, and green economy, it is widely used in the remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil. The final products obtained by different activation methods (thermal activation, alkali activation, transition metal activation, light activation, activated carbon activation, ultrasonic activation, etc.) have different oxidation effects. By analyzing the principle and effect of sulfate radical oxidation repair under different activation methods, the limitations and applicable conditions of different activation methods of sodium persulfate are summarized, the existing problems in current research are proposed, and the development direction of activated sodium persulfate technology is prospected.

**[Key words]** sodium persulfate; petroleum hydrocarbon; activation mode; applicable conditions

### 引言

随着油气资源的需求量的增加,我国因石油开采、储存造成大面积的土壤受到有机物污染,主要为石油烃类有机物的污染;城市化进程的推进,规划布局、产业结构的调整,产生污染的企业(化工厂、炼油厂等)需进行迁移而产生大量的污染地块。根据全国土壤污染状况调查公报显示,我国已有 $4.8 \times 10^6 \text{hm}^2$ 的土壤受到石油烃的污染,石油烃在土壤中通过弥散、吸附、降解等方式进行迁移和转化,对人体和动物的健康具有极大的威胁,其污染液渗入土壤后,可以改变土壤的性质、结构,破坏微生物、植物的生存环境。由于石油烃的毒性及在土壤中不断的迁移转化,给修复工作带来了很大的困难。石油烃污染地块的地质条件、污染程度、修复成本等共同决定了修复方法的选择,现阶段,

修复石油烃污染的主要方法有物理修复、生物修复及化学修复三大类。

理想状态的氧化剂具有高溶解度、稳定性好、在地下环境中可长时间存活、最终产物无有害物质、对土壤性质及环境影响小的特点,结合双氧水、芬顿试剂、过硫酸盐、高锰酸钾、臭氧等不同氧化剂的性质,选取过硫酸盐作为修复石油烃污染土壤的最佳氧化剂。普遍使用的过硫酸盐有过硫酸氢钾、过硫酸铵、过硫酸钾及过硫酸钠,其中在不产生二次污染条件下,溶解度高、成本低过硫酸钠被众多学者进行实验研究及工程应用。

### 1 活化过硫酸钠修复原理及特点

过硫酸钠具有较高的稳定性和水溶性,能够长期的在地

下环境中稳定存在,反应持续时间越长,有利于污染物的彻底降解,在水中电离产生 $S_2O_8^{2-}$ ,本身具有较高的氧化还原电位( $E^0=2.01V$ ),氧化能力强,但在常温状态下,氧化能力弱,反应速率低,氧化效果不明显,而过硫酸钠经活化产生的硫酸根自由基对于石油烃染物的去除效果显著。

硫酸根自由基具有高氧化还原电位( $E^0=2.5-3.1V$ ),氧化能力强,与有机污染物反应的中间产物为小分子有机酸,最终生成二氧化碳和水。硫酸根自由基均可与有机物、无机物反应,与无机离子反应时,无机离子消耗了活化产生的硫酸根自由基,从而降低修复效果;与有机物反应时,由于其氧化选择性强,不能与所有类型的石油烃反应,在活化过程中也会产生羟基自由基 $\cdot OH$ ( $E^0=1.8-2.7V$ ),同样具有强氧化性,且氧化不存在选择性。因此,过硫酸钠经过活化可产生多种自由基,在一定程度上以更高的效率去除石油烃。

## 2 过硫酸钠活化方法及特点

过硫酸钠采用不同活化方式产生的自由基类型有一定的差别,氧化修复效果也存在差异。常用的活化方式有热活化、碱活化、过渡金属活化、活性炭活化、光活化、超声波微波活化及有机物活化。

### 2.1 热活化

热活化的机理是通过加热,使 $S_2O_8^{2-}$ 离子中的-O-O-键断裂,产生硫酸根自由基。温度升高,过硫酸钠的水解速率加快,产生的 $S_2O_8^{2-}$ 离子增多,通过热活化生成硫酸根自由基的效率更高,另一方面,温度升高也加快了硫酸根自由基与无机离子的反应。黄毅等人利用50g/kg的过硫酸钠,温度分别设置为20℃、40℃及60℃的条件,研究温度对过硫酸钠氧化修复效果的实验,结果表明在该条件下,石油烃的去除效率分别为10.3%、14.9%及22.4%;任军贤将温度控制在60℃和80℃,通过实验得到石油烃的去除效率分别为69%和59%,说明在一定温度范围内温度升高利于石油烃的去除,但温度过高,不利于硫酸根自由基氧化石油烃。众多学者通过调节温度进行热活化过硫酸钠的对照实验,发现当热活化温度超过60℃时,石油烃的去除效率开始逐渐下降。

采用热活化过硫酸钠氧化修复石油烃污染土壤时,加热措施可能会影响土壤的成分及结构,对土壤中的微生物及有机质产生影响。

### 2.2 碱活化

碱活化的机理是 $S_2O_8^{2-}$ 离子与OH<sup>-</sup>反应生成的 $HO_2^-$ , $HO_2^-$ 再与 $S_2O_8^{2-}$ 离子反应,产生硫酸根自由基及超氧化物 $\cdot O_2^-$ ,同时在OH<sup>-</sup>的继续作用下,OH<sup>-</sup>与 $S_2O_8^{2-}$ 离子生成具有高氧化性的 $\cdot OH$ 。过硫酸钠在碱性环境中发生多级反应,生成多种具有强氧化性的自由基。

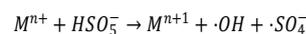
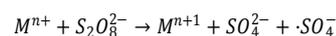
崔航进行不同浓度的氢氧化钙(0、0.5%、1%、2%、5%)活化过硫酸钠修复石油烃的实验,得出以下结论:①氢氧化钙溶液投放浓度的增加更有利于石油烃的分解;②当投入的氢氧化钙浓度相同时,石油烃浓度越低,去除效果越好,浓度越高,百分比去除率越低,但实际氧化修复的石油烃浓度最大,活化过硫酸钠的利

用率最高;③当投入的氢氧化钙浓度相同、石油烃浓度相同时,反应时间越长,去除率越高。由此可以看出,碱活化适合不同浓度石油烃污染的情况,对于高浓度石油烃污染尤其适合,且反应时间越长,修复效果越好。牛婧等人利用不同过硫酸钠的添加量(0、3%、5%、10%)进行土壤中石油烃的降解实验,在碱性环境中(过硫酸根离子:氧化钙=4:1),石油烃的降解效果与过硫酸钠的添加量呈正相关关系,说明氧化钙的量越大,碱性环境越强,与过硫酸钠反应产生的自由基数量越多,对石油烃的降解效果越好。

众多学者在实验室采用对照实验对碱活化过硫酸钠的研究已经较深入,得出的实验结果较为一致,对于该活化方法在工程中的应用,黄旋等人采用碱活化过硫酸钠结合水平修复井技术修复石油烃污染,相对成熟、短时间低成本的水平修复井技术与高效快速、绿色经济的碱活化过硫酸钠结合,顺利达到修复目标。该活化方法在实验室的理论探索和实际的工程实践中都进行了广泛的研究及应用。但碱活化的反应环境具有腐蚀性,对土壤的酸碱性影响较大,对施工的器材有腐蚀风险。

### 2.3 过渡金属活化

过渡金属活化的机理是金属离子失去一个电子e,使 $S_2O_8^{2-}$ 离子中的-O-O-键断裂,产生硫酸根自由基,反应过程见:



常见的过渡金属有铁及其离子、 $Ag^+$ 、 $Ce^{2+}$ 等,杨冰等人对铁元素( $Fe^0$ )和溶解态的铁( $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ )进行活化过硫酸钠降解石油烃的实验,结果表明, $Fe^0$ 对过硫酸钠活化效果最好, $Fe^{2+}$ 次之, $Fe^{3+}$ 修复效果最弱,考虑到石油烃污染土壤的修复环境,金属矿物( $Fe^0$ )在土壤中不溶解,使其修复效果不明显,因此主要采用溶解态的金属离子对过硫酸钠进行活化。由于土壤带有负电荷,基于阳离子对其有较强的吸附作用,且 $Fe^{2+}$ 在常温下即可与硫酸根自由基反应,具有成本低、对环境污染小等优势而被广泛应用。

当加入金属离子的量过少时,产生的硫酸根自由基的量不足,难以对污染物进行完全去除;当加入的金属离子过量时,多余的金属离子会与硫酸根自由基发生反应,从而降低修复效率。

周颖等人通过实验发现了 $Fe^{2+}$ 浓度与石油烃去除率的关系,随着 $Fe^{2+}$ 浓度的升高,石油烃的去除率也随之升高,当 $Fe^{2+}$ 浓度达到1mol/L时,去除率开始降低;余璐等人在低温条件下进行亚铁离子与过硫酸钠不同浓度配比的实验,并在反应体系中加入氧化剂以提高降解效果,实验结果同样验证了当 $Fe^{2+}$ 浓度过高时,活化过硫酸钠的氧化效果降低。牛婧针对反应的养护时间进行实验,发现在快速降解阶段(0-4天),石油烃的降解率为10-25%,在缓慢降解阶段(5-10),石油烃的降解率较前几天只提高了1-2%。

因此,采用金属离子活化过硫酸钠时,最重要的是确定过硫酸钠与金属离子的配比、 $Fe^{2+}$ 的投加量及投加速率,以保证最优的氧化修复效果。

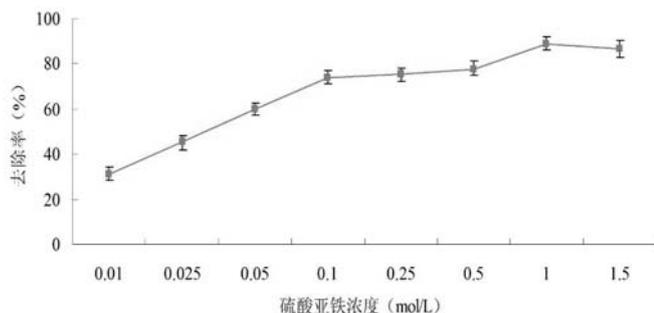


图1  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度与石油烃去除率关系图

为减少自由基与 $\text{Fe}^{2+}$ 的反应,可以通过加入螯合剂维持过渡金属离子的活化能力,提高活化有效性。常用的螯合剂有CA、乙二胺四乙酸、三聚磷酸钠等,多余的金属离子优先与螯合剂反应,避免金属离子消耗硫酸根自由基;酸性的螯合剂为反应体系提供低pH环境,提供利于 $\text{Fe}^{2+}$ 反应的环境。

#### 2.4 活性炭活化

活性炭活化过硫酸钠降解石油烃的反应体系中,随着反应时间的延长,活性炭的活性逐渐降低,活化过硫酸钠的能力下降,该活化方式主要受限于活性炭的活性在反应中不断降低。若过硫酸钠的投加量较大,其浓度保持在一个较高水平,那么活性炭的失活情况可以得到一定程度的缓解,可以继续对过硫酸钠进行活化。

#### 2.5 光活化

紫外光活化机理该活化方式实施时需要提供紫外光源,对于大范围的污染地块修复来说,需要的经济成本高,且在实际工程实践中难以施行。并且在修复石油烃污染土壤时,由于土壤的不透光性,紫外光与过硫酸钠得不到有效的接触,因此采用紫外光活化过硫酸钠的研究相对较少,活化效率低,未被工程实践应用。

#### 2.6 超声波、微波活化

其活化机理是利用其空化作用产生局部高温高压环境,在将 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 转化为硫酸根自由基的同时,提高了过硫酸钠反应体系的温度,提高了降解的效率。另一方面,超声波的超声能量会破坏土壤颗粒结构,促进石油烃与氧化剂的接触,从而提高石油烃的氧化去除效率。在碱性环境中,超声波活化过硫酸钠可产生 $\cdot\text{OH}$ 和硫酸根自由基,对石油烃的降解速率随超声波功率及过硫酸钠浓度的增加而增大。微波功率越高,该反应体系的温度随之升高,同时加速了反应中的离子运动,加快反应速率。

#### 2.7 有机物活化

酮、醇、醛、酚类有机物可以对石油烃进行活化。其中,酮、醇、醛类只有在碱性条件下才具有活化过硫酸钠的能力,

酚类中只有苯酚且pH为12时才具有活化能力,低浓度的苯酚即可对过硫酸钠进行活化。土壤本身富含丰富的有机质,具有酮、醇、醛、酚类结构,理论上可以对过硫酸钠进行活化,其活化机理还需要进行深入研究,目前尚未在实际工程中应用。石油烃污染物本身也是有机物,若待修复的污染物种类可以直接与过硫酸盐反应,则可实现污染物自身的氧化修复,而不需要额外的活化剂及活化手段。

#### 2.8 复合活化

现阶段研究及应用较为广泛的单一活化方式为碱活化与 $\text{Fe}^{2+}$ 离子活化,为了更进一步提高活化的效率,采用复合活化的方式,对活化过硫酸钠氧化修复石油烃的最佳方法进行研究。

- (1) 碱热活化
- (2)  $\text{Fe}^{2+}$ 离子与紫外线活化
- (3) 活性炭负载金属/金属氧化物复合活化
- (4)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与微波复合活化

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 可以使微波与二价铁离子/三价铁离子协同更好的活化过硫酸钠,微波功率增加,有机污染物降解效果越好,但是金属离子过量仍然会淬灭硫酸根自由基。

### 3 结论及展望

针对以上活化方式,从是否引入外来离子、能量消耗、养护时间、经济成本几个方面明确各个活化方式的局限性及适用条件。对过硫酸钠采用不同的活化方式,产生的中间产物及最终产物不尽相同,最终产物为自由基及无机盐,而中间产物的存在是否会对环境具有潜在威胁这一问题值得关注;对于具有潜在价值的有机物活化方式,应对其活化机理进行深入研究;探索活化方法的多种复合方式,推进活化过硫酸钠在实际工程中的应用。

通过对现阶段过硫酸钠活化方式的分析、总结,利用硫酸根自由基氧化修复石油烃污染土壤的方法逐渐被广泛使用,成为一种绿色经济、高效低廉的修复技术。

#### [参考文献]

- [1] 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业,2014,(05):10-11.
- [2] 陈力,王国峰,罗文娟.石油污染土壤综合治理修复方法研究[J]. 科技创新导报,2018,15(24):105-106.
- [3] 周阳,应路瑶,于欣,等.碱热联合活化过硫酸钠氧化降解2,4-二氯苯酚研究[J]. 水处理技术,2021,47(03):68-72.
- [4] 王宾.过硫酸盐活化技术在有机污染土壤修复中的研究进展[J]. 化工设计通讯,2021,47(05):182-184.
- [5] 徐梓淞,宋雄伟,黄闻宇,等.不同活化过硫酸盐体系的机理分析及不同无机阴离子的作用:以两种有机染料为例[J]. 环境化学,2022,41(04):1412-1424.