

过硫酸盐氧化修复有机污染土壤的研究现状*

杨德敏^{1,2} 夏 宏¹ 程方平¹

(1. 重庆地质矿产研究院页岩气勘探开发国家地方联合工程研究中心; 2. 重庆华地资环科技有限公司)

摘 要 基于过硫酸盐新兴高级氧化技术,分析了活化过硫酸盐氧化作用的机理和活化方法,重点介绍了热活化和过渡金属活化过硫酸盐在有机污染土壤中的研究现状,包括菲、柴油、石油、石油烃、芘、十溴联苯醚、对硝基氯苯等污染土壤的处理效果、制约因素或动力学规律等。并结合目前存在的问题提出了 5 方面的针对性建议:加强基础理论研究,加强污染风险防控;深入研究过硫酸盐活化方式,提高过硫酸盐活化效率和利用率;研发组合修复工艺技术和智能化土壤修复装备;加强对复合污染物土壤的联合修复;开发水土共生体系一体化修复技术。以期相关成果能为活化过硫酸盐修复有机污染土壤相关技术与工程应用提供参考。

关键词 有机污染土壤; 过硫酸盐; 硫酸盐自由基; 活化方式; 联合修复

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.01.008

文章编号: 1005-3158(2019)01-0029-04

0 引 言

随着现代社会的发展,土壤污染负面影响日益突出,已成为全球性环境问题。与欧美等发达国家相比,我国土壤污染更为严峻,已与大气污染、水污染成为社会热点关注的“三大污染”^[1-5],如何修复受污染土壤,打好土壤污染防治攻坚战,已成为当今该领域研究的热点。

对于污染土壤修复,发达国家早在 20 世纪 90 年代就形成了一系列成熟的技术,而此时我国土壤污染修复工作才刚刚起步,在相关理论研究、技术研发和产业化领域都与之存在较大差距。但随着近二十年的持续创新发展,我国在土壤污染修复方面取得了可喜成果,其中,有机污染土壤气体抽提、热脱附和生物(通风)堆,以及重金属污染土壤固化/稳定化和氧化/还原调控等技术已相对成熟,实现了产业化;有机污染土壤原位氧化和生物修复、重金属污染土壤化学清洗和植物萃取等技术正逐渐成熟,开始进入产业化阶段,但还存在生物修复时间长、具有一定选择性等缺陷;有机污染土壤的物化强化修复和化学淋洗技术、重金属植物阻隔和电动力学修复技术已开展大量研究工作^[6]。活化过硫酸盐是有机污染土壤原位氧化中的一种基于硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术,具有稳定性高、水溶性好、氧化性强、反应产物友好等优点,在国外已形成多种成熟的修复设备和过硫

酸盐制剂,并得到了广泛应用,而我国还多处于研究阶段^[7-9]。为此,本文就活化过硫酸盐氧化作用机理、活化方法及其在有机污染土壤中的应用研究现状等进行了全面梳理和分析,并结合目前存在的问题提出了针对性建议,以期能为活化过硫酸盐氧化修复有机污染土壤相关技术与工程应用提供参考。

1 活化过硫酸盐氧化作用机理与活化方法

1.1 作用机理

传统高级氧化技术主要是通过产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来降解有机污染物,但 $\cdot\text{OH}$ 存在利用率低(存在时间短,少于 $1\ \mu\text{s}$)、对某些有机物具有选择性等缺陷^[10]。而活化过硫酸盐氧化是近年来发展起来的一种新兴高级氧化技术,过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $E^\circ=2.01\ \text{V}$)或过一硫酸盐(HSO_5^- , $E^\circ=1.82\ \text{V}$)拥有的双氧键($-\text{O}-\text{O}-$)在外加能量作用下将通过自由基链式反应生成具有更强氧化活性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($E^\circ=2.6\sim 3.2\ \text{V}$,接近甚至超过 $\cdot\text{OH}$),可氧化降解大部分有机污染物甚至彻底矿化成 CO_2 和 H_2O ,还具有存在时间长(4 s)、适用 pH 值范围广和不易挥发等独特优点^[11-12]。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物的机理与 $\cdot\text{OH}$ 作用机理类似,主要包括氢原子提取、自由基加成、电子转移 3 种方式。

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够与大部分有机污染物反应,包括含 $\text{C}=\text{C}$ 双键或苯环的有机物、含短链及支链的脂肪烃、

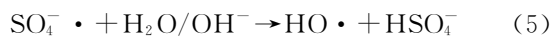
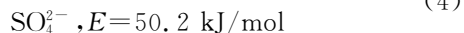
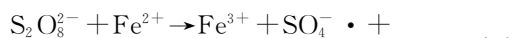
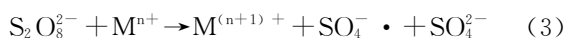
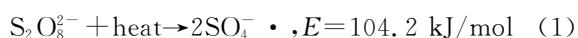
*基金项目:重庆市科委民生科技创新专项项目(cstc2015shmszx20018)、重庆市科委科研院所绩效激励专项项目(cstc2017jxjl20004)、重庆市科委重点产业共性关键技术创新专项(重点)项目(cstc2016zdcy-zd20001)、国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”子课题(2016ZX05040-001)。

杨德敏,2012年毕业于西南石油大学环境工程专业,高级工程师,现在重庆地质矿产研究院从事油气田开发污染治理与生态修复研究及环境影响评价相关工作。通信地址:重庆市渝北区兰馨大道111号603室,401120。E-mail:yangdemin8628@163.com。

单环和低环芳烃、顺式异构体有机物等,而难氧化降解正构烷烃、多环芳烃、饱和烃和卤代烃链烷烃等有机物^[13-16]。但过硫酸盐活化过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 在一定程度上可弥补这一缺陷,与上述难降解的正构烷烃、多环芳烃等有机物发生反应。研究还发现,土壤中存在的 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等无机离子可能与有机污染物竞争 $\text{SO}_4^-\cdot$,从而降低土壤修复效果^[16-18]。李永涛等研究结果表明, Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等无机阴离子的存在会抑制模拟废水中MDEA的降解过程,其中单独存在的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 对MDEA的抑制作用与其浓度呈正相关,离子浓度较高时(0.3 mol/L),反应时间为3 h时的抑制率分别达到19%和11.5%。而 Cl^- 单独存在于体系中时,浓度小于0.1 mol/L时,抑制作用呈正相关; Cl^- 浓度为0.1~0.3 mol/L时,其抑制作用与浓度呈负相关; Cl^- 浓度为0.1 mol/L时抑制作用最大,抑制率达15%。3种无机阴离子共同存在时,其间交互作用显著,受与 $\text{SO}_4^-\cdot$ 的反应速率常数控制,抑制的显著性大小依次为 $\text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$ ^[19]。

1.2 活化方法

常用的过硫酸盐主要是过硫酸钠。过硫酸盐活化方法主要有热活化、碱活化、光活化、过渡金属活化、超声活化、有机物活化及两种以上的联合活化方式^[10,20-26]。目前研究应用较多的主要是热活化、光活化、过渡金属活化,其原理主要是通过活化作用使过硫酸盐中的一O—O—发生键断裂而生成 $\text{SO}_4^-\cdot$,见反应式(1)~(5)。



热活化是目前研究比较多的过硫酸盐活化方法,尤其是在土壤和地下水污染修复、水中污染物(有机物、无机物)降解等方面应用较多,并得到了工程化应用。研究表明,过硫酸盐在紫外光作用下可生成 $\text{SO}_4^-\cdot$,在自来水和微污染水处理中得到了应用,但由于土壤的透光性不好限制了光活化过硫酸盐在土壤有机污染修复中的应用^[10,27]。在土壤有机污染修复中还处于研究阶段,但具有十分广阔的应用前景。

2 有机污染土壤修复的研究现状

2.1 热活化过硫酸盐

热活化过硫酸盐已被广泛应用于实际环境中的

有机污染氧化降解,并取得了很好的效果。其中,温度是制约热活化过硫酸盐降解有机污染物的关键因子,升高温度可有效加快过硫酸盐热活化的效率,例如,土壤中石油类污染物的去除率与体系反应温度呈明显正向关系^[13,23,28]。

徐开泰等对土壤中菲(PHE)的热活化过硫酸钠降解过程进行了研究。在30℃时,PHE降解率基本为0;在90℃、反应10 min时,PHE降解率达到65%^[29]。考察了反应体系温度对热活化过硫酸盐去除土壤中柴油的效率,结果表明,柴油去除率随着反应温度的升高呈直线增长,当温度由30℃升至70℃时,柴油去除率由低于10%上升至76.85%^[30]。李永涛等采用热活化过硫酸盐对柴油污染土壤进行氧化修复研究。结果表明,当初始pH值为11、过硫酸钠摩尔浓度为0.8 mol/kg、温度为70℃、水土比为2.0 L/kg、反应时间为72 h时,污染土壤的柴油去除率达到最高,为77.85%;土壤中柴油的氧化降解过程为自发、吸热、熵增的过程,表观活化能为-80.73 kJ/mol^[31]。徐开泰等对PHE的热活化过硫酸钠降解过程进行了研究,结果表明,在热活化过硫酸钠氧化去除PHE的同时,还存在吸附作用,且吸附在土壤孔隙结构中的PHE较难被氧化去除;温度对PHE降解速率的影响符合阿伦尼乌斯模型,在60~90℃时,活化能为122.6 kJ/mol,表观反应速率常数随着过硫酸钠投加量的增加而增大^[22]。周颖等研究了热活化过硫酸钠处理土壤石油污染,结果表明,过硫酸钠可以快速有效去除土壤中的石油类污染物,在过硫酸钠浓度为1 mol/L、反应时间为5 d条件下,对于石油含量为58.837 g/kg的土壤,其石油类污染物去除率高达45.51%^[32]。Farhad采用热/过硫酸盐氧化去除土壤中的多环芳烃(PAHs),在体系反应144 h后,土壤中的多环芳烃已被完全矿化^[33]。

2.2 过渡金属活化过硫酸盐

过渡金属活化过硫酸盐反应在室温下就可快速进行,不需外加能量,因此与热活化相比,在土壤污染修复方面具有更大的优越性。常用的过渡金属离子主要有 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{2+} 等,其中 Fe^{2+} 研究最多。Yen等采用 Fe^{2+} 活化过硫酸盐修复石油烃污染土壤,结果表明, Fe^{2+} 的加入促进了过硫酸盐对石油烃的降解效果,过硫酸盐在土壤泥浆体系中能够稳定存在5个月,且石油烃的降解率随着过硫酸盐与 Fe^{2+} 比例的增加而提高,持续投加 Fe^{2+} 可提高石油烃的总降解效果^[34]。 Fe^{2+} 活化过硫酸盐对低氯取代多氯联苯污染土壤的氧化处理效果要明显好

于高氯取代多氯联苯污染土壤的处理效果,且 Fe^{2+} 投加方式的改变能够有效提高多氯联苯的去除效率,最高达到67.6%^[35]。张宏玲等比较研究了 Ag^+ 、 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 活化过硫酸钠和过硫酸氢钾对土壤中芘的氧化去除效果,结果表明,土壤中存在的绝大部分芘可被活化过硫酸盐体系氧化降解;在水土质量比为5:1、过硫酸钠或过硫酸氢钾与过渡金属离子摩尔比为10:1、温度为30℃条件下, Fe^{2+} 活化过硫酸钠对芘的去除效果最优,反应120 min时的去除率为93.4%; Co^{2+} 是硫酸氢钾活化最佳的离子,在反应5 min时芘的去除率为94.5%,当反应120 min时达到97.0%^[36]。分子探针竞争实验结果表明, Fe^{2+} 活化过硫酸钠体系中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;在最佳工艺条件下,土壤中的十溴联苯醚去除率达到96.36%,其氧化降解过程符合一级反应动力学^[37]。

控制好 Fe^{2+} 浓度、投加方式、投加速率是其活化过硫酸盐的关键,这是因为 Fe^{2+} 具有较快的活化速率,使其不仅能活化过硫酸盐生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,还能与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应使得整个体系氧化效果降低^[38]。研究表明,添加螯合剂可有效控制 Fe^{2+} 的释放速度和提高污染物的降解去除率,同时还可增加污染物的溶解度、将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ^[28]。另有研究指出,可利用零价铁(Fe^0)作为过硫酸盐活化剂来代替 Fe^{2+} ,以缓慢释放出 Fe^{2+} ^[20]。研究表明,零价铁活化过硫酸盐可快速有效氧化去除土壤中的对硝基氯苯,最佳去除率可达到97.3%^[39]。吴非等采用包覆型材料对纳米零价铁进行改性,并活化过硫酸处理土壤柴油污染,结果表明,改性后的纳米零价铁活化过硫酸盐的效率更高,土壤中的柴油去除率明显提升,为78%^[40]。

3 结 论

活化过硫酸盐氧化是近年来发展起来的一种新兴高级氧化技术,活化生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够与大部分有机污染物反应,具有稳定性高、水溶性好、氧化性强、存在时间长、适用pH范围广、不易挥发和反应产物友好等优点,在饮用水和微污染水处理中得到了广泛应用。近年来,活化过硫酸盐氧化技术在土壤污染修复中备受关注,并取得了可喜成果,但也存在一定局限,需要进一步攻克。

1)基础理论研究还较薄弱,应加强活化过硫酸盐氧化降解土壤中有机污染物的基础研究,系统掌握有机污染物的降解去除机理、影响因素(包括地面和地下的)和污染控制技术原理,加强污染风险防控。同时,研发与生物修复、植物修复、电力修复等联合运

用的组合工艺技术,实现不同技术优势的最大化利用。

2)针对有机物污染土壤,过渡金属离子及 Fe^0 活化过硫酸盐是比较高效、经济和方便实用的,但条件控制难度较大。需加强过硫酸盐活化方式的深入研究,探寻一种更绿色、高效、快速、易操作的活化方式,提高过硫酸盐的活化效率和利用率,控制副反应和减少副产物的生成。同时,加强智能化土壤修复装备的研发,为技术、装备的有效落地奠定基础。

3)目前人们对于活化过硫酸盐氧化降解的有机污染物种类比较单一,而实际工程中多是两种及以上的污染物共同存在,是一个复杂的系统工程,这就导致实验室研究的技术很难转化为可工程化推广应用的成熟技术。在做理论研究的同时,还应加强对复合污染物土壤的联合修复。同时,水土本是共生体系,土壤受到污染,水体也可能会受到不同程度污染,因此还应开发水土共生体系一体化修复技术,才能实现污染的有效治理,而不致顾此失彼。

参 考 文 献

- [1] 陈卫平,谢天,李笑诺,等.欧美发达国家场地土壤污染防治技术体系概述[J].土壤学报,2018,55(3):557-568.
- [2] 陈保冬,赵方杰,张莘,等.土壤生物与土壤污染研究前沿与展望[J].生态学报,2015,35(20):6604-6613.
- [3] 李佳,曹兴涛,隋红,等.石油污染土壤修复技术研究现状与展望[J].石油学报(石油加工),2017,33(5):811-833.
- [4] MARTINES J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments [J]. Science, 2008, 321(5887):365-367.
- [5] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. (2014-04-17) [2018-09-17]. http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [6] 郭书海,吴波,胡清,等.污染土壤修复技术预测[J].环境工程学报,2017,11(6):2797-3804.
- [7] 吴昊,孙丽娜,王辉,等.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,2015,34(11):2085-2095.
- [8] 刘红梅,褚华强,陈家斌,等.过硫酸盐在地下水和土壤修复中的应用[J].现代化工,2015,35(4):42-46.
- [9] 李社锋,王文坦,邵雁,等.活化过硫酸盐高级氧化技术的研究进展及工程应用[J].环境工程,2016,34(9):171-174.
- [10] 晏井春.含铁化合物活化过硫酸盐及其在有机污染物修复中的应用[D].武汉:华中科技大学,2012:1-128.

- [11] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2009,20(9):1433-1438.
- [12] LIANG C, WANG Z S, BRUELL C J. Influence of p H on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. Chemosphere, 2007, 66(1):106-113.
- [13] THOMSON N, SRA K, XU X Y. Improved understanding of in situ chemical oxidation soil reactivity[R]. University of Waterloo, 2009.
- [14] OZIOMA A, CHUKWUNONYE O, LEO O. Assessment of ability of three chemical oxidants to remove hydrocarbons from soils polluted by bonny light crude oil[J]. Eur chem bull, 2013, 2(4):226-230.
- [15] WALDEMER R H, TRATNYEK P G, JOHNSON R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat activated persulfate: Kinetics and products[J]. Environmental science technology, 2007, 41(3):1010-1015.
- [16] 吴昊,孙丽娜,王辉,等.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,2015,34(11):2085-2095.
- [17] LEMAIRE J, BUES M A, KABECHE T. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2013, 1(4):1261-1268.
- [18] LUO L, LIN S, HUANG H L, et al. Relationships between aging of PAHs and soil properties[J]. Environmental pollution, 2012, 170:177-182.
- [19] 李永涛,赖连珏,岳东.无机阴离子对热活化过硫酸盐体系中降解 MDEA 模拟废水的影响[J].环境工程学报,2018,12(3):788-795.
- [20] 陈晓庆.热激发过硫酸盐降解土壤中对硝基苯酚的研究[D].武汉:华中科技大学,2015:1-46.
- [21] HUANG Y F, HUANG Y H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II, III)}$ two-stage oxidation process[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 162(2/3):1211-1216.
- [22] CRIQUET J, LEITNER N K V. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis[J]. Chemosphere, 2009, 77(2):194-200.
- [23] 李炳智.超声/过硫酸盐联合降解 1,1,1-三氯乙烷的机理研究[J].安全与环境学报,2013,13(4):29-36.
- [24] DING Y, ZHU L H, YAN J C, et al. Spectrophotometric determination of persulfate by oxidative decolorization of azo dyes for wastewater treatment[J]. Journal of environmental monitoring jem, 2011, 13(11):3057-3063.
- [25] 陈垚,董良飞,张凤娥.超声波-热联合活化过硫酸盐氧化修复有机氯农药污染土壤[J].常州大学学报(自然科学版),2017,29(1):35-40.
- [26] 杨世迎,杨鑫,王萍,等.过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J].现代化工,2009,29(4):13-19.
- [27] 王兵,李娟,莫正平,等.基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展[J].环境工程,2012,30(4):53-57.
- [28] 周颖.过硫酸钠修复石油污染土壤的活化方式及其活化参数的实验研究[D].新疆:新疆农业大学,2016:1-65.
- [29] 徐开泰,林匡飞,陆强,等.热活化过硫酸钠降解土壤体系中的非[J].环境工程,2018,36(1):187-194.
- [30] 罗进.活化过硫酸盐氯化修复柴油污染土壤研究[D].成都:西南石油大学,2017,54-55.
- [31] 李永涛,罗进,岳东.热活化过硫酸盐氧化修复柴油污染土壤[J].环境污染与防治,2017,39(10):1143-1146.
- [32] 周颖,谢海燕,赵晨曦,等.活化过硫酸盐处置石油污染土壤技术研究[J].新疆环境保护,2016,38(2):12-17.
- [33] NADIM F, HUANG K C, DAHMANI A M. Remediation of soil ground water contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation [J]. Water, air & soil pollution: focus, 2006, 6(1):227-232.
- [34] YEN C H, CHEN K F, KAO C M, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contamination soil: feasibility and comparison with common oxidants[J]. Journal of hazardous materials, 2011, 186(2/3):2097-2012.
- [35] 曾彪.铁化合物活化过硫酸钠氧化修复多氯联苯污染土壤研究[D].浙江:浙江大学,2014:1-54.
- [36] 张宏玲,李森,张杨,等.过渡金属离子活化过硫酸盐去除土壤中的芘[J].环境工程学报,2016,10(10):6009-6014.
- [37] 高金龙,马玉琳,孟庆来,等.二价铁活化过硫酸盐降解土壤中十溴联苯醚[J].环境工程学报,2016,10(12):7339-7343.
- [38] CAO J, ZHANG W, BROWN D G, et al. Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate[J]. Environmental engineering science, 2008, 25(2):221-228.
- [39] 文勤亮,张瀚文,许海波,等.零价铁还原-过硫酸盐氧化联合降解土壤中对硝基氯苯的研究[J].南京农业大学学报,2014,37(6):111-118.
- [40] 吴非,陈谷汎,林伟翰,等.包覆型纳米零价铁活化过硫酸处理柴油污染土壤[J].环境科学学报,2016,36(7):2589-2595.

(收稿日期 2018-09-17)

(编辑 王蕊)