

石油类污染土壤过硫酸钠氧化修复

王超¹ 方晓雯² 李伟豪² 李淑睿² 吕思颖² 姜润³

1.江苏嗣平机电有限公司, 江苏 常州 213003

2.常州大学, 江苏 常州 213161

3.常州市生态环境监控中心新北分中心, 江苏 常州 213100

[摘要]为评价过硫酸钠化学氧化技术对石油类污染土壤的修复效果,本研究以待修复地块实际污染土壤为对象,在模拟场内异位翻拌条件下,对比考察碱活化与螯合铁活化两种体系对石油类污染物(以C10-C40计)的降解效果。试验设置低污染批次L(约1340mg/kg)和中污染批次M(约1640mg/kg),每批次在两种活化体系下分别设置4个过硫酸钠投加量梯度,并在0~24h内监测石油类含量、pH与含水率变化,场地修复目标值为826mg/kg。结果表明,螯合铁活化体系在较低投加量下即可使石油类含量降至目标值以下,且反应过程pH基本维持在近中性范围;碱活化体系则需较高投加量才能稳定达标,并存在强碱扰动及部分低剂量处理回升现象。综合修复效果、药剂经济性与土壤扰动程度,建议优先采用螯合铁活化过硫酸钠体系,推荐投加量为10~15g/kg(按干土计)。

[关键词]石油类污染土壤;过硫酸钠;化学氧化;螯合铁活化;碱活化;红外分光光度法

DOI: 10.33142/nsr.v3i3.20401

中图分类号: X53

文献标识码: A

Oxidation Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using Sodium Persulfate

WANG Chao¹, FANG Xiaowen², LI Weihao², LI Shurui², LYU Siying², JIANG Run³

1. Jiangsu Siping Mechanical and Electrical Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu, 213003, China

2. Changzhou University, Changzhou, Jiangsu, 213161, China

3. Xinbei Branch of Changzhou Ecological Environment Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu, 213100, China

Abstract: In order to evaluate the remediation performance of sodium persulfate-based chemical oxidation for petroleum-contaminated soil, this study used actual contaminated soil from the target remediation site as the test material. Under simulated on-site ex situ mixing conditions, the degradation effects of alkali activation and chelated iron activation on petroleum pollutants, measured as C10-C40 hydrocarbons, were comparatively investigated. Two soil batches were tested: a low-contamination batch L, with an initial petroleum content of approximately 1,340 mg/kg, and a medium-contamination batch M, with an initial petroleum content of approximately 1,640 mg/kg. For each batch, four sodium persulfate dosage gradients were established under both activation systems. Petroleum content, pH, and moisture content were monitored over 0-24 h, with a site-specific remediation target of 826 mg/kg. The results showed that the chelated iron activation system reduced petroleum content below the target value at lower dosages, while maintaining the reaction pH within a near-neutral range. In contrast, the alkali activation system required higher dosages to achieve stable compliance and showed strong alkaline disturbance as well as petroleum content rebound in some low-dosage treatments. Considering remediation performance, reagent cost-effectiveness, and the degree of soil disturbance, the chelated iron-activated sodium persulfate system is recommended as the preferred option, with a recommended dosage of 10-15 g/kg on a dry-soil basis.

Keywords: petroleum-contaminated soil; sodium persulfate; chemical oxidation; chelated iron activation; alkali activation; infrared spectrophotometry

引言

石油类污染土壤主要来源于油品储运、生产泄漏、设备检修及含油废物不规范处置等过程。石油类污染物具有疏水性强、组分复杂、自然衰减缓慢等特点,易在土壤颗粒和有机质中滞留,并可能通过淋滤迁移对地下水环境造成潜在风险。因此,针对中重质石油类污染土壤建立快速、稳定且工程可操作的修复工艺,是污染场地治理中的重要技术问题。

过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)化学氧化技术可通过活化产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)等强氧化活性物种,对石油烃类污染物发生夺氢、加成和电子转移等反应,使长链或复杂有机组分逐步断链和氧化。实际应用中,过硫酸钠通常需要通过碱、热、过渡金属或螯合金属体系进行活化。其中,碱活化施工相对简便,但高pH条件可能造成土壤酸碱环境扰动;螯合铁活化可在近中性条件下运行,但其修复效果和投加量仍需结合具体污染土壤验证。

基于上述背景,本研究以待修复地块实际石油类污染土壤为对象,在模拟场内异位翻拌条件下,对比碱活化与螯合铁活化两种过硫酸钠体系对低污染批次和中污染批次土壤的修复效果,并结合补充验证实验和费用估算,提出适用于本场地的推荐修复方案。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自待修复地块实际石油类污染土壤。土壤取回后置于通风阴凉处铺薄层自然阴干3~5d,不采用烘干方式,以避免轻质组分挥发损失。随后剔除粒径大于5mm的石块、植物根系和金属碎屑等杂物,经2mm孔筛过筛后充分翻拌均质。依据实测石油类含量,将土壤划分为低污染批次L(约1340mg/kg)和中污染批次M(约1640mg/kg),

并以均质后石油类含量实测均值作为初始浓度 C_0 。

1.2 实验设计与药剂投加

主体实验分别设置碱活化和螯合铁活化两种处理方式,每种活化方式下设置4个过硫酸钠投加量梯度。每个反应器以500g干土为计算基准,按实测含水率折算湿土称量量,并将体系含水率调节至20%(湿基)。反应体系于室温15~28℃、避光条件下养护,在0、3、8、12、24h取样测定石油类含量、pH和含水率。

注:碱活化与螯合铁活化两体系采用相同的过硫酸钠投加量梯度,以便对不同活化方式进行平行对比。

补充验证实验针对中污染批次的均质子样开展,该子样初始石油类含量约1120mg/kg,采用螯合铁活化体系,过硫酸钠投加量为10g/kg,在0、1、3、5、8h取样,每个时间点设置3个平行样。螯合铁体系摩尔配比为 $\text{Fe}:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8=1:10$ 、柠檬酸盐: $\text{Fe}=1.5:1$ 。碱活化体系通过预滴定确定NaOH用量,使初始pH达到11.5~12.0。

1.3 检测方法与数据处理

石油类含量参照HJ 1051-2019《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》进行测定。pH测定前采用pH4.00和pH9.18标准缓冲液进行两点校正,含水率和干物质含量采用105℃烘干法计算。以均质后石油类含量均值 C_0 为初始浓度,计算各时间点石油类去除率。

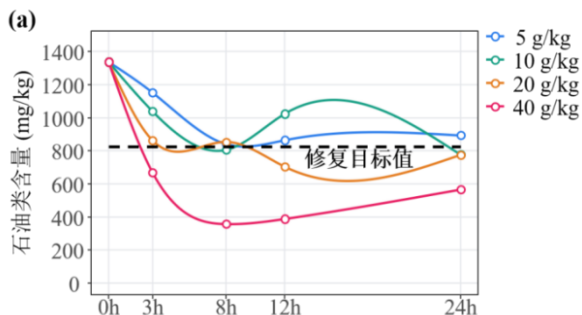
2 结果与讨论

2.1 不同活化体系下石油类含量变化

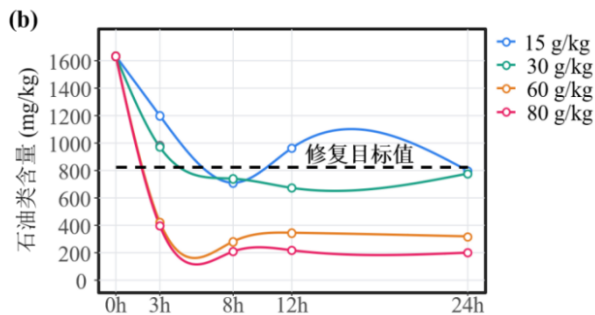
碱活化体系下,两批次土壤石油类含量在加药后0~8h内下降较快,随后趋于平缓,部分低剂量处理出现回升。低污染批次L中,仅40g/kg处理能稳定降至修复目标值以下;中污染批次M中,60g/kg和80g/kg处理达标较为明确,而低剂量处理过程稳定性不足。

表1 主体实验剂量矩阵($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量, g/kg干土)

污染批次	初始石油类含量(mg/kg)	梯度1	梯度2	梯度3	梯度4
低污染(L)	≈1340	5	10	20	40
中污染(M)	≈1640	15	30	60	80



(a) 低污染批次(L)



(b) 中污染批次(M) (虚线为修复目标值826mg/kg)

图1 不同投加量过硫酸钠在碱活化下土壤石油类含量随时间的变化趋势

螯合铁活化体系表现出较快的降解速率和较强的达标能力。低污染批次 L 中, 5g/kg 即可在 8h 内降至修复目标值以下; 中污染批次 M 中, 15g/kg 处理 24h 约为 470mg/kg, 已稳定达标。与碱活化相比, 螯合铁活化在较低投加量下即可达到修复目标。

2.2 反应过程中土壤 pH 变化

碱活化体系由于投加 NaOH, 初始 pH 可达约 10.5~12.0。随着反应进行, pH 逐渐回落, 但低剂量组在 24h 时仍保持偏碱性, 工程应用中需考虑后续 pH 回调和中和处置。螯合铁活化体系全程 pH 约维持在 6.8~8.2 的近中性范围, 波动较小, 对土壤酸碱环境扰动相对较弱。

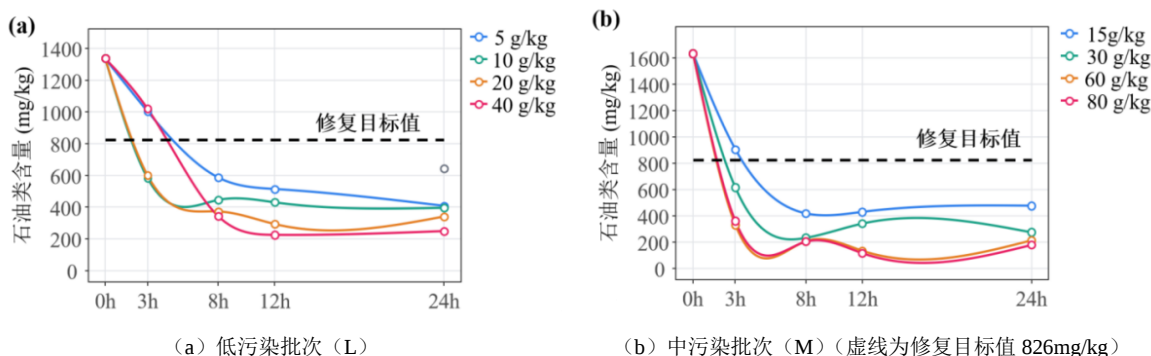


图 2 不同投加量过硫酸钠在螯合铁活化下土壤石油类含量随时间的变化趋势

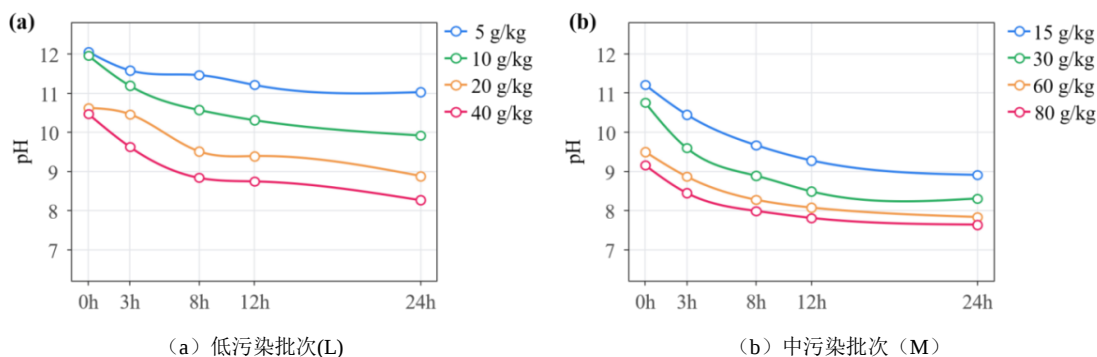


图 3 不同投加量过硫酸钠在碱活化下土壤 pH 随时间的变化趋势

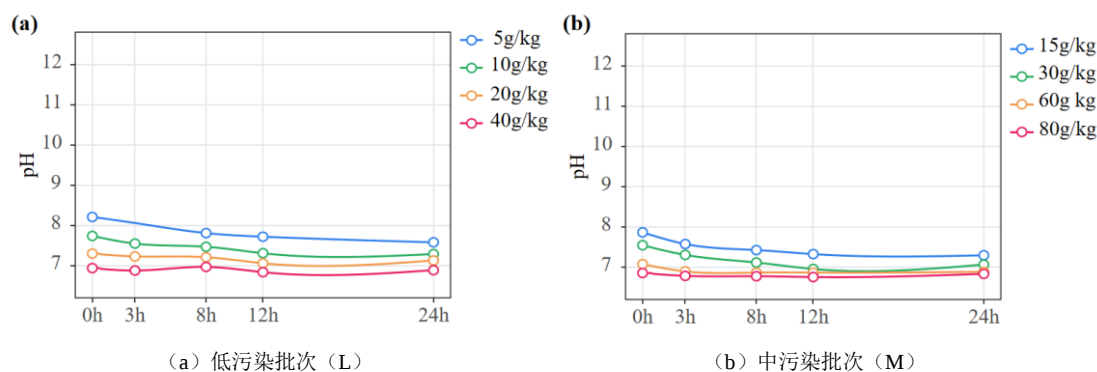


图 4 不同投加量过硫酸钠在螯合铁活化下土壤 pH 随时间的变化趋势

2.3 补充验证实验与综合对比

补充验证实验显示, 螯合铁活化、10g/kg 投加量下, 初始石油类含量约 1120mg/kg 的中污染子样在加药后 1h 即降至约 555mg/kg, 低于 826mg/kg 的修复目标值; 3h 进一步降至约 430mg/kg, 5~8h 基本保持稳定。该结果说明低剂量螯合铁活化方案对接近修复目标值的土壤具有较快反应速率。

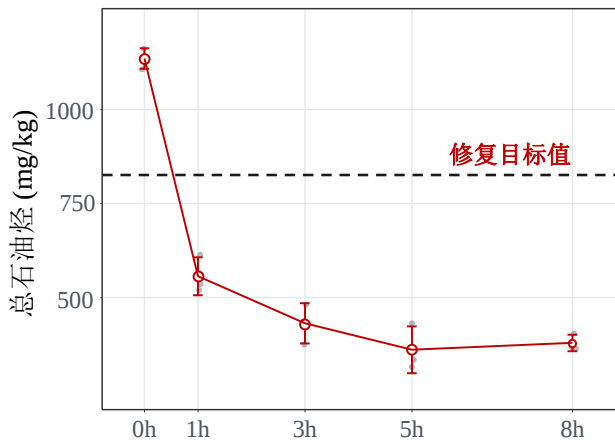


图5 中污染批次(M)螯合铁活化、过硫酸钠投加量 10g/kg 时土壤石油类含量随时间的变化趋势(误差棒为 3 个平行样的标准偏差, 虚线为修复目标值 826mg/kg)

综合比较表明, 螯合铁活化体系在达标稳定性和 pH 控制方面更具优势, 其差异可能与 Fe^{2+} 对过硫酸根的直接活化及柠檬酸盐对铁离子络合状态的维持有关; 而碱活化体系需要较高 pH, 反应效率可能受到土壤缓冲能力、碳酸盐和天然有机质等基质因素影响。由于本研究未直接测定自由基、残余过硫酸盐和铁形态, 上述机制解释仍需进一步验证。

需要说明的是, 10g/kg 补充验证实验所用子样初始浓度约为 1120mg/kg, 低于主体实验 L 和 M 批次, 因此该结果不宜直接推用于全部中污染土壤。结合主体实验结果, 低污染区可优先考虑 10g/kg, 中污染区可考虑 15g/kg, 并根据现场初始浓度、土壤性质和氧化剂需求进行调整。

3 实际场地修复费用预算分析

基于实验结果, 费用估算以螯合铁活化过硫酸钠体系作为推荐方案。估算条件包括: 活化体系摩尔配比 $\text{Fe}:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8=1:10$ 、柠檬酸盐: $\text{Fe}=1.5:1$; 含水率调节至约 20% (湿基); 设计投加量取 10-15g/kg (干土), 其中低污染区可按 10g/kg 设计, 中污染区可按 15g/kg 留有一定安全余量; 土壤容重按 $1.5\text{t}/\text{m}^3$ 计; 示例工程规模设为处理污染土壤 5000m^3 , 即约 7500t 干土。药剂单价按工业级市场参考价估算, 实际工程应以采购报价、运输距离和采购量为准。

表2 两种活化方式 24h 石油类含量与达标情况汇总

污染批次	投加量 (g/kg)	碱活化 24h (mg/kg)	是否达标	螯合铁 24h (mg/kg)	是否达标
低污染 (L)	5	≈890	否	≈400	是
低污染 (L)	10	≈780	临界 (回升)	≈390	是
低污染 (L)	20	≈770	临界	≈340	是
低污染 (L)	40	≈570	是	≈245	是
中污染 (M)	15	≈780	临界 (回升)	≈470	是
中污染 (M)	30	≈780	临界	≈265	是
中污染 (M)	60	≈310	是	≈210	是
中污染 (M)	80	≈190	是	≈180	是

注: “达标”指 24h 石油类含量 $\leq 826\text{mg/kg}$; “临界”指处于修复目标值附近或过程中出现明显回升、稳定性不足。

表3 推荐方案单位药剂用量与成本 (以 1t 干土计)

项目	10g/kg (kg/t) 方案	15g/kg (kg/t) 方案
过硫酸钠用量及成本	10.00kg/t; 约 55.0 元/t	15.00kg/t; 约 82.5 元/t
七水硫酸亚铁用量及成本	1.17kg/t; 约 0.8 元/t	1.75kg/t; 约 1.2 元/t
柠檬酸三钠用量及成本	1.85kg/t; 约 13.9 元/t	2.78kg/t; 约 20.9 元/t
药剂成本合计	约 69.7 元/t	约 104.6 元/t
综合直接单价 (估)	约 170 元/t	约 201 元/t

费用估算表明,过硫酸钠为主要成本项,提高其利用效率是降低工程成本的关键。工程应用中可通过分区投加、强化混匀、优化铁源和螯合剂配比等方式控制药剂消耗;同时,应结合施工组织、检测频次和现场条件核定完整工程造价。

4 结论与建议

在本试验条件下,螯合铁活化过硫酸钠体系对石油类污染土壤表现出较好的氧化修复效果。与碱活化体系相比,螯合铁活化在相同或较低投加量下具有更快的降解速率和较稳定的达标表现;低污染批次 L 在 5g/kg 条件下即可达标,中污染批次 M 在 15g/kg 条件下可稳定达标。

螯合铁活化体系全过程 pH 基本维持在 6.8~8.2 的近中性范围,对土壤酸碱环境扰动较小;碱活化体系初始 pH 较高,且部分处理在 24h 后仍偏碱性,后续需要考虑 pH 回调和中和处置。

结合主体实验和补充验证结果,建议本场地优先采用螯合铁活化过硫酸钠体系,推荐投加量为 10~15g/kg (按干土计),其中低污染区可按 10g/kg 设计,中污染区可按 15g/kg 设计并留有一定安全余量。

费用估算表明,推荐方案药剂成本约 70~105 元/t 干土,综合直接单价约 170~205 元/t。该结果为指示性估算,后续工程应用前建议开展中试或工程放大验证,重点复核现场不均质条件下的达标稳定性及分区投加方案。

[参考文献]

- [1]生态环境部.HJ1051—2019 土壤石油类的测定-红外分光光度法[S].北京:中国环境出版集团,2019.
 - [2]生态环境部.GB 36600—2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)[S].北京:中国环境科学出版社,2018.
 - [3]Tsitonaki A,Petri B,Crimi M,et al.In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2010,40(1):55-91.
 - [4]Furman O S,Teel A L,Watts R J.Mechanism of base activation of persulfate[J].Environmental Science & Technology,2010,44(16):6423-6428.
 - [5]Liang C,Bruell C J,Marley M C,et al.Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II.Activated by chelated ferrous ion[J].Chemosphere,2004,55(9):1225-1233.
 - [6]Matzek L W,Carter K E.Activated persulfate for organic chemical degradation: a review[J].Chemosphere,2016(151):178-188.
 - [7]李社锋.过硫酸盐高级氧化技术在污染土壤修复中的研究进展[J].环境工程,2019(37):1-6.
- 作者简介:王超(1990—),男,工程师,研究方向为土壤及地下水修复与治理;姜润(1987—),女,高级工程师,研究方向为环境监测。