

活化过硫酸盐氧化修复石油烃污染土壤的研究

林慧玲, 范建伟*

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200000)

摘要:活化过硫酸盐高级氧化技术因其具有处理效率高、不产生二次污染、反应条件温和及成本可控等优势被广泛应用于土壤修复。为确定过硫酸盐高级氧化技术的适用性,扩大其在土壤修复领域中的运用,通过实验室小试、现场中试及工程项目施工,确定活化剂石灰和氧化剂过硫酸钠的质量百分比为 1:1,注射井的影响半径为 2 m。

关键词:土壤;高级氧化;石油烃;原位修复

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0128-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.024

Research on application of activated persulfate in oxidative repair of petroleum hydrocarbon contaminated soil

LIN Hui-ling, FAN Jian-wei*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200000, China)

Abstract: Activated persulfate advanced oxidation technology is widely used in soil remediation because of its high treatment efficiency, no secondary pollution, mild reaction conditions and controllable cost. In order to determine the applicability of activated persulfate advanced oxidation technology and expand its application in the field of soil remediation, it is determined through laboratory tests, field pilot tests and engineering projects that the mass ratio of lime activator and sodium persulfate oxidant is 1%:1%. Results show that the influence radius of the injection well reaches 2 m, and the remediation project for petroleum hydrocarbon polluted soil passed the approval.

Key words: soil; advanced oxidation; petroleum hydrocarbon; in situ repair

随着我国经济快速增长和工业化进程不断加快,石油的需求量也日益增加^[1]。石油在开采、炼制、贮存、运输及使用过程中^[2],由于技术条件的局限性会出现跑、滴、漏等现象,使得周边区域土壤被石油烃污染。石油烃进入土壤可改变土壤性状,使得土壤含水率降低,营养结构及生物群落发生变化,从而影响农作物及植物的生长,最后通过食物链进

入生物体内^[3]。石油烃还具有高毒性,能够致癌、致畸、致突变,对人类健康产生严重的威胁^[4]。

目前,石油烃污染土壤修复技术主要有物理修复技术(气相抽提、淋洗、电动修复、热脱附等)、化学修复技术(化学氧化、光催化降解、等离子体降解等)和生物修复技术(生物通风、植物修复等)^[5-6],不同石油烃污染土壤修复技术优缺点如表 1 所示。

表 1 石油烃污染土壤修复技术优缺点

方法	优点	缺点
气相抽提法	对周围环境干扰小、操作简单	效率较低,只能适用于渗透性均质较好的地层
淋洗法	适用范围广泛、操作简单、修复彻底	土壤需具有高渗透能力、带来二次污染问题、土壤肥力减弱
电动修复法	效率高、成本低、适用范围广	工程量大、破坏土壤结构、操作要求较高
热脱附法	效率高、不产生二次污染问题	破坏土壤中有机质和水分、能耗较大
化学氧化法	技术成熟、成本低、修复周期短、修复效果彻底、适用范围广	处理费用昂贵、破坏土壤结构
光催化降解法	绿色环保、高效节能、氧化彻底	成本高、技术难度大、光照条件要求严格、产生二次污染
生物通风法	操作简便、环境友好、修复效果好	修复时间长、不易处理高浓度污染物
植物修复法	费用低、操作简单、二次风险低、易大范围应用	修复效率低、修复时间长、难以处理深层污染

收稿日期:2024-05-11;修回日期:2024-12-21

作者简介:林慧玲(1995-),女,硕士生,研究方向为场地修复,476924542@qq.com;范建伟(1968-),男,博士,教授,研究方向为环境功能材料研发和应用,通讯联系人,fanjianwei@tongji.edu.com。

化学氧化修复技术因具有技术成熟、成本低、修复周期短、修复效果彻底和适用性强^[7]等优势常被应用于污染土壤修复工程项目。其中,过硫酸盐在光、热、过渡金属、碱、过氧化氢、活性炭、零价铁等条件下,能够活化产生硫酸根自由基($\text{SO}_4 \cdot^-$, $E_0 \approx 2.6 \text{ V}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E_0 = 2.8 \text{ V}$)、超氧自由基($\text{O}_2 \cdot^-$, $E_0 = -2.4 \text{ V}$)等活性基团,可以有效降解石油烃等有机污染物^[8-9]。此外过硫酸盐还具有易于储存、水溶性好、取材方便、价格便宜等优势,在地块污染修复方面具有较为广阔的应用前景。本项目选取过硫酸盐作为氧化剂、石灰作为激活剂修复石油烃污染土壤,详细介绍实验室小试、现场中试及工程项目实施过程,以期后续类似土壤污染修复项目的实施提供参考。

1 污染地块概况

1.1 项目简介

工程项目占地面积为 $10\,087.24 \text{ m}^2$,历史上为煤气厂,始建于1932年,主要生产城市煤气、焦炭、煤焦油、粗苯、硫磺、硫酸,2004年后厂区内厂房、建筑陆续拆除,周边分布有工业企业及货运码头。地块内现为空地,内有两道防汛墙。清除地块内大体积障碍物时发现了地块内修复深度范围以外多处存在原煤、煤渣及含煤土,且地块内有两道不能影响其结构及标高的防汛墙,针对地块特殊性,中部一级防汛墙与垂直阻隔搅拌桩之间污染土壤区域采用原位化学氧化法处理。

1.2 环境特征

项目地块所在区域为长江三角洲前沿冲积平原,地势较为平坦,地面高程为 $2.30 \sim 4.05 \text{ m}$,地貌类型属滨海平原地貌。区域邻近长江入海口,地表水系较为发育,有大小河道等18条,其中北部尤为明显,河道纵横交错,有小吉浦、经一河、纬一河、纬二河、经三河等;东南部靠近黄浦江的河流有随塘河、虬江、东走马塘、杨树浦港、复兴岛运河等。

根据现场钻探资料、地块地勘资料,滨海平原地质区的地质分布情况综合分析,地块所在区域潜水含水层层底埋深约 12 m ,其下第一个承压含水层(第I承压含水层)的层顶埋深约在 $20 \sim 40 \text{ m}$ 处,之间有近 20 m 厚的渗透性相对较弱的黏土层阻滞污染物向下运移。

地块土壤现场采样最大钻井深度为地表下 9 m ,地表至 9 m 内所揭露的土层主要由粉质黏土组成,部分区域存在砂质粉土,场地内杂填土厚度不等,约

为 $2.0 \sim 5.2 \text{ m}$,部分区域约有 0.2 m 水泥硬化层。

1.3 污染情况

地块详细调查阶段共布置24个土壤监测点,共采集144个土壤样品,其中在6个土壤样品中石油烃检出浓度超过《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中的第一类用地筛选值(826 mg/kg),最大检出浓度为 $3\,810 \text{ mg/kg}$,污染主要集中在场地西南侧杂填土下至 0.2 m 浅层的土壤中和东南侧杂填土下至 4.0 m 。

1.4 修复目标

根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)及健康风险评估报告,确定该地块石油烃修复目标值为 826 mg/kg 。

1.5 修复工程量

地块中部一级防汛墙与垂直阻隔搅拌桩之间污染土壤区域采用原位化学氧化法处理;污染深度较浅区域采用开挖沟槽灌入药剂方式处理;污染深度较深区域采用原位注射加药方式处理。具体修复工程量见表2。

表2 修复工程量汇总表

污染类型	修复区域长/m	修复区域宽/m	深度/m	修复方量/ m^3
浅层污染	40	6	2	480
深层污染	43	7	6	1806

2 实验室小试

2.1 供试土壤

供试土壤取自该地块无污染区域,采集深度为 $0.8 \sim 1.0 \text{ m}$ 。剔除石块、建筑垃圾、植物根茎等杂质,经自然风干研磨后过筛(60目筛),充分混匀,贮存于干净塑料袋内备用。实验土壤理化性质如表3所示。

表3 实验土壤的理化性质

pH	有机质/%	含水率/%	渗透系数/ $(\text{cm} \cdot \text{d}^{-1})$
7.47	23.4	78.29	0.57

2.2 试剂和仪器

主要试剂:过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、石灰(CaO),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;31种石油烃类混标($\text{C}_{10} \sim \text{C}_{40}$,北京迈瑞达科技有限公司);去离子水等。

主要仪器:分析天平(T1000,常熟市双杰测试仪器厂);摇床等。

2.3 实验方法

实验室小试分两次进行。第一次小试确定药剂

的适用性,自塑料袋内称取每份 200 g 土壤样品置于 500 mL 烧杯中,配制石油烃浓度为 5 000 mg/kg,按实验设计加入过硫酸钠和石灰,加入适量去离子水,使土壤充分湿润,放置于摇床中振荡 10 min,每个条件设置两组平行实验,养护 2~3 d 后送第三方检测机构检测。为进一步确定药剂投加比,改变实验设计,开展第二次实验室小试。两次实验设计见表 4。

表 4 实验设计 wt%

编号	过硫酸钠	石灰	编号	过硫酸钠	石灰
1*	1	1	4	0.5	0.5
2*	2	2	5	1	1
3*	3	3	6	1.5	1.5

注:带*为第一次实验室小试实验设计,下同。

2.4 小试结果

实验室小试结果如图 1 所示,所有土壤样品中石油烃最高检出浓度为 800 mg/kg,低于修复目标值(826 mg/kg),石灰活化过硫酸钠修复石油烃污染土壤效果显著^[10]。石油烃降解率随着药剂投加量的提高而不断增加,当药剂投加比例为 3:3 时,石油烃降解率高达 93.7%,检出浓度为 316 mg/kg。在第二次小试实验中,随着投加药剂量的增加,石油烃降解率没有明显提升,综合考虑修复需求和修复成本,选择药剂投加比例 1:1。仇奕沁等^[11]研究发现,石油烃污染浓度为 11 400 mg/kg、石灰和过硫酸钠投加比为 1:1 时,石油烃降解率为 76%,随着药剂增加,石油烃去除率由 76% 提高至 95%,这一变化趋势与本小试结果相类似。

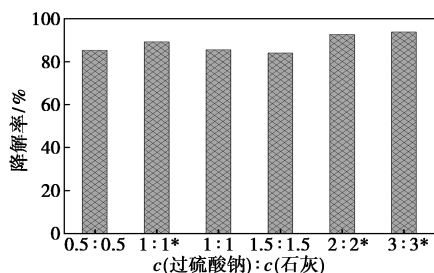


图 1 药剂投加比例对石油烃降解率的影响

3 现场中试

3.1 实验流程

现场中试实验开展于污染地块东北角深层污染土壤及靠近防汛墙不便开挖区域土壤,采用专业注射加药设备对污染土壤进行加药处理,确定注射药剂浓度、注射浓度、影响半径和压力等设计和施工参数。

(1)原位修复中试实验选定区域内建设加药井,每口加药井东南西北方向各建设一口观测井。实验加药井深 6.0 m,筛管深度为 4 m,采用 PVC-U 加筋管建成。井位布设及管井模型示意图如图 2 所示。

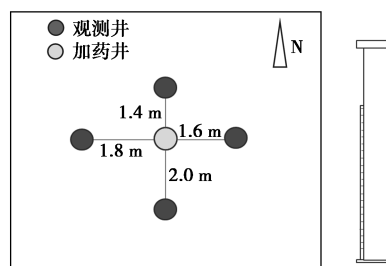


图 2 原位中试井布设及管井模型示意图

(2)按质量百分比 1:1 加入过硫酸钠和石灰于 1 000 L 加药桶中充分混合,使用变频恒压自吸旋涡电泵将药剂加到加药井中,同时滴加适量食用色素于药剂中,观察药剂扩散速度及效果。

(3)用真空抽水泵抽提观测井水,观察井水的颜色,反复实验,观察效果。

3.2 实验结果

经多次反复实验,确定加药井的平均影响范围可达 2.0 m,且着色时间均在 30 min 以内;药剂注射压力为 25~30 MPa;药剂注射流量为 15~100 L/min;药剂投加比为 1:1。

4 项目实施过程

4.1 工艺流程

根据污染土壤的分布范围进行放线,使用高压注射方式将药剂注射至深层污染土壤,待药剂反应 2~3 d 后采样送检。若检测达标,则土壤修复完成;若检测不达标,则重复加药修复工序,直至检测达标为止。污染土壤原位修复工艺流程图如图 3 所示。

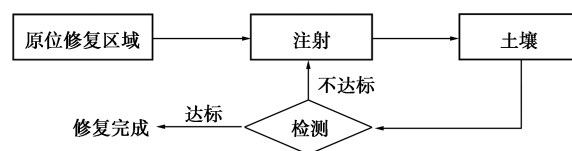


图 3 污染土壤原位修复工艺流程图

4.2 项目施工

(1)原位修复井建设:注射加药点间距 3 m,每口加药井采取东西间隔 1.8 m、南北间隔 2.0 m、交错排列的井位布设方式。加药井建设完成后,将各加药井首尾连接,每根加药井都配备可手动调整阀门,便于控制加药量和加药时间。

(2)注射井加药修复:过硫酸钠和石灰按 1:1 的

质量百分比先后加入 1 000 L 加药桶中与水充分混合,启动变频恒压自吸旋涡电泵将混合均匀后的药剂分别注射到加药井中。

4.3 修复效果评估

原位修复后土壤水平方向上采用系统布点法,采样点数参照表 5 布置;垂直方向采样深度应不小于调查评估确定的污染深度以及修复可能造成污染迁移的深度,根据土层性质设置采样点,原则上垂向采样点之间距离不大于 3 m。

表 5 原位修复水平方向布点方法

水平方向面积/m ²	采样点数量/个
<100	2
100~1000	3
1000~1500	4
1500~2500	5
2500~5000	6
5000~7500	7
7500~12500	8
>12500	网格大小不超过 40 m×40 m

本次石油烃污染土壤修复工程效果评估共采集了 12 个土壤样品,石油烃检出值均低于修复目标(826 mg/kg),土壤样品检出结果如表 6 所示。

表 6 土壤样品检测结果

点位编号	检出限/(mg·kg ⁻¹)	检出浓度/(mg·kg ⁻¹)	深度/m	标准限值/(mg·kg ⁻¹)	是否超标
S-1	6	112	0.5	826	否
S-2	6	89	0.5	826	否
S-3	6	56	0.5	826	否
S-4	6	29	0.5	826	否
S-5	6	78	0.5	826	否
S-6	6	101	0.5	826	否
S-7	6	143	2.5	826	否
S-8	6	179	2.5	826	否
S-9	6	213	2.5	826	否
S-10	6	334	5.5	826	否
S-11	6	298	5.5	826	否
S-12	6	263	5.5	826	否

(上接第 127 页)

[16] Zhang Y, Zhu C, Fu T, *et al.* CO₂ absorption performance of ChCl-MEA deep eutectic solvent in microchannel[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108792.

[17] Wibowo H, Zhong L, Huan Q, *et al.* Experimental study on the effect of water addition to ChCl-MEA DES towards its performance in CO₂ removal from syngas[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 12(S1): 61-71.

[18] 石升友,李水娥,刘祥伟.四乙基氯化胺-乙醇胺低共熔溶剂高效捕集 CO₂ 的研究[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(3): 589-

5 结论

采用原位化学高级氧化法修复地块中部一级防汛墙与垂直阻隔搅拌桩之间受污染土壤。实验室小试结果显示,石油烃的降解率随着药剂投加量的增加而提高,当药剂投加比为 1:1 能够满足修复要求。现场中试进一步确认药剂投加比的适用性和加药井的设计和施工参数。项目地块污染土壤修复结果显示,修复后土壤合格率为 100%,满足修复目标。结合地块特性,设计针对特殊地块的土壤修复技术,为后续类似特殊类型地块及石油烃污染地块的修复治理提供借鉴经验。

参考文献

- [1] 邹春景,傅晓文,马荣辉,等.石油污染土壤的生物-化学联合修复技术研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(10): 36-40.
- [2] 刘五星,骆永明,滕应,等.我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究[J]. *土壤*, 2007, (2): 247-251.
- [3] 魏淑梅,李春琴,王瑞兵,等.石油污染土壤修复技术的研究现状[J]. *绿色科技*, 2019, (10): 118-119.
- [4] Tang J C, Wang M, Wang F, *et al.* Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(5): 845-851.
- [5] 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.
- [6] 陈果,王景瑶,李聚揆.石油烃污染土壤修复技术的研究进展[J]. *应用化工*, 2018, 47(5): 1014-1018.
- [7] 郑嘉如,方战强,易云强,等.基于化学氧化法修复石油烃污染土壤研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(2): 608-626.
- [8] 牛婧,李琼,和利钊,等.活化过硫酸盐技术修复老化石油污染土壤[J]. *广州化工*, 2022, 50(2): 62-66.
- [9] Liang C J, Guo Y Y. Remediation of diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline condition[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2012, 223: 4605-4614.
- [10] 方楠,刘润韬,王醇.活化过硫酸钠修复总石油烃污染土壤效果研究[J]. *上海节能*, 2021, (8): 859-863.
- [11] 仇奕沁,郭昱锋.活化过硫酸盐氧化处理某深基坑土壤高浓度石油烃污染[J]. *广东化工*, 2024, 51(6): 88-90. ■
- [12] 仇奕沁,郭昱锋.活化过硫酸盐氧化处理某深基坑土壤高浓度石油烃污染[J]. *广东化工*, 2024, 51(6): 88-90. ■
- [13] 仇奕沁,郭昱锋.活化过硫酸盐氧化处理某深基坑土壤高浓度石油烃污染[J]. *广东化工*, 2024, 51(6): 88-90. ■
- [14] 仇奕沁,郭昱锋.活化过硫酸盐氧化处理某深基坑土壤高浓度石油烃污染[J]. *广东化工*, 2024, 51(6): 88-90. ■
- [15] 仇奕沁,郭昱锋.活化过硫酸盐氧化处理某深基坑土壤高浓度石油烃污染[J]. *广东化工*, 2024, 51(6): 88-90. ■
- [16] Ahmad N, Qian W, Sun P, *et al.* Understanding the side chain effect on regulation of CO₂ capture by amino acid-based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368: 120660.
- [17] Wang L, Liu S, Wang R, *et al.* Regulating phase separation behavior of a DEEA-TETA biphasic solvent using sulfolane for energy-saving CO₂ capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12873-12881.
- [18] 陈家伟,杨柳,李新令,等. MAP-DMSO-PMDETA 三元相变吸收剂的 CO₂ 捕集性能[J]. *化工环保*, 2024, 44(2): 213-220. ■