石油污染土壤修复中Fenton体系优化条件筛选

——以辽河油田沈阳采油厂某采油作业区土壤为例

范志平,马海林,史佳雯,王 博,石文帝,王思雨

辽宁石油化工大学环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺

收稿日期: 2025年3月21日; 录用日期: 2025年5月6日; 发布日期: 2025年5月14日

摘要

本文以辽河油田沈阳采油厂某采油作业区石油污染土壤为研究对象,探究H₂O₂浓度、FeSO₄浓度、反应 体系pH、水土比、反应时间等因素对石油污染土壤中石油烃降解效果的影响。研究结果表明,H₂O₂投加 浓度对石油烃的降解效果影响显著,氧化剂和催化剂浓度对Fenton反应过程中石油烃的氧化效果有较大 影响,反应体系pH值为6.0时石油烃的去除效果最佳,合理的水土比能够提高氧化效率。不同程度污染 土壤的修复效果表明,反应24 h后,Fenton反应基本完成,石油烃去除率分别为49.22%,55.31%和 61.98%,该研究结果可为污染土壤环境修复提供科学依据。

关键词

石油污染土壤,化学修复,Fenton体系,优化条件

Optimization Conditions Selection of Fenton System in Remediation of Oil-Contaminated Soil

—Taking the Soil of an Oil Production Operation Area of Shenyang Oil Production Plant of Liaohe Oilfield as an Example

Zhiping Fan, Hailin Ma, Jiawen Shi, Bo Wang, Wendi Shi, Siyu Wang

School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning

Received: Mar. 21st, 2025; accepted: May 6th, 2025; published: May 14th, 2025

Abstract

In this paper, the effects of H₂O₂ concentration, FeSO₄ concentration, reaction system pH, water and

文章引用:范志平,马海林,史佳雯,王博,石文帝,王思雨.石油污染土壤修复中 Fenton 体系优化条件筛选[J].自然 科学, 2025, 13(3): 509-516. DOI: 10.12677/ojns.2025.133054

soil ratio, and reaction time on the degradation of petroleum hydrocarbons in oil-polluted soil were studied in an oil production area of Shenyang oil production plant of Liaohe Oilfield. The research results show that the concentration of H_2O_2 has a significant impact on the degradation effect of petroleum hydrocarbons, and the concentration of oxidant and catalyst has a great impact on the oxidation effect of petroleum hydrocarbons in the Fenton reaction process. When the pH value of the reaction system is 6.0, the removal effect of petroleum hydrocarbons is the best, and reasonable water and soil ratio can improve the oxidation efficiency. The remediation effects of contaminated soil of different degrees show that after 24 h of reaction, Fenton reaction is basically completed, and the removal rates of petroleum hydrocarbons are 49.22%, 55.31% and 61.98%, respectively. The research results can provide scientific basis for the remediation of contaminated soil environment.

Keywords

Soil-Contaminated Soil, Chemical Remediation, Fenton System, Optimization Conditions

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

石油对人类现代社会的发展起到不可估量的作用,随着社会经济的发展,在石油开采、加工和运输 过程中,石油泄漏事故也时有发生,对人类生存环境造成严重影响。过氧化氢因其具有较强的氧化性, 可作为氧化剂降解石油烃等有机污染物,在石油污染土壤修复体系中能够将石油烃分解,是一种清洁性 修复剂。Fenton 体系是在过氧化氢的基础上加入 Fe²⁺催化剂,产生羟基自由基,进而大大提升石油烃等 有机污染物的去除效果,具有反应周期短、产物清洁等特点,因此 Fenton 氧化法在石油污染土壤修复领 域具有一定的应用价值[1][2]。过氧化氢(H₂O₂)的标准电极电位为 EO=1.77 V,其氧化性强,可直接对有 机污染物进行氧化。H₂O₂分解产生氧化性更强的·OH (EO = 2.80 V),对大多数有机污染物都具有强氧化 性[3],反应终产物主要是 H₂O 和 CO₂,广泛应用于污染土壤修复领域。然而,由于石油污染土壤的多样 性、区域的广泛性和污染环境的复杂性,针对特定工程区污染场地的典型特征,选取有效的修复方案, 仍需深入系统研究作为工程应用的关键。因此,本研究以辽河油田沈阳采油厂某采油作业区石油污染土 壤为研究对象,探究 H₂O₂浓度、FeSO₄浓度、反应体系 pH、水土比、反应时间等因素对石油污染土壤中 石油烃降解效果的影响,可为石油污染土壤环境修复提供科学依据。

2. 实验材料和研究方法

2.1. 实验材料

2.1.1. 供试土壤

AC 10 'H7		生化口次				
样本	TPH (mg/kg)	SOM (%)	土壤水分(%)	pН	速效磷(g/kg)	全氮(g/kg)
S1	24,016	2.38	2.65	7.72	0.032	0.97
S2	36,673	2.37	2.51	7.63	0.041	0.99
S 3	50,054	2.39	2.56	7.70	0.048	1.04

 Table 1. Physical and chemical properties of oil contaminated soil samples

 表 1. 石油污染土壤样品的理化性质

	 土壤粒径占比(%)							
样本	<0.106 mm	0.106~0.15 mm	0.15~0.25 mm	0.25~0.5 mm	0.5~1.0 mm	1.0~2.0 mm		
S 1	20.4	8.9	12.2	7.9	27.2	3.24		
S2	17.4	9.3	13.5	7.7	26.0	3		
S 3	19.8	9.9	13.3	8.2	22.8	3.11		

 Table 2. Soil particle size distribution of oil contaminated soil samples

 表 2. 石油污染土壤样品的土壤粒径占比

本研究所用油污土壤为自配模拟石油污染土壤,土样采自辽河油田沈阳采油厂某采油作业区土壤。 采样时选取土壤表层 20 cm 处,土样采集完成后,在阴凉处风干 2~3 天,待到土壤水分蒸干,期间去除 土壤中的植物根须、石头、硬块等杂物,用 2 mm 孔径的尼龙网筛对土壤进行筛分,原始土壤筛分好后混 合均匀,一部分测定土壤理化性质(表 1,表 2),一部分封入保鲜袋中,置于 4℃冰柜中储存备用。实验 石油为 0#柴油购买自某加油站,置于避光处密封保存。

2.1.2. 石油污染土壤配置

将不同质量的柴油溶解于二氯甲烷中,然后用滴管少量多次加入土壤中,每次加入后土壤都充分混 合搅拌,然后放置于通风橱三周,使石油污染土壤老化充分,石油污染土壤配置好后封入保鲜袋,置于 4℃冰柜中储存备用。

2.2. 实验设计

2.2.1. 不同剂量 H₂O₂ 使用效果实验

称取 5 g 风干石油污染土壤放置于 250 mL 锥形瓶中,加入适量去离子水,H₂O₂的投加浓度分别为 0 mmol/L、400 mmol/L、800 mmol/L、1200 mmol/L、1600 mmol/L、2000 mmol/L、2400 mmol/L、2800 mmol/L, 充分震荡,反应 24 h 后对土壤进行回收,对土样 TPH、pH 测试并分析。

2.2.2. 不同剂量 FeSO4 使用效果实验

称取 5 g 风干石油污染土壤放置于 250 mL 锥形瓶中,加入适量去离子水,调节反应体系 pH 为 6, S1、S2、S3 土样中 H₂O₂ 的摩尔浓度分别固定为 800 mmol/L、1600 mmol/L、2400 mmol/L,FeSO₄ 投加 浓度分别为 0 mmol/L、10 mmol/L、16 mmol/L、27 mmol/L、40 mmol/L、53 mmol/L、67 mmol/L、80 mmol/L, 充分震荡,反应 24 h 后对土壤进行回收,对土样 TPH 以及 pH 测试分析。

2.2.3. 反应体系初始 pH 对修复效果的影响

称取 5 g 风干石油污染土壤放置于 250 mL 锥形瓶中,加入适量去离子水,FeSO4 投加浓度为 16 mmol/L,S1、S2、S3 土样中 H₂O₂ 的摩尔浓度分别固定为 800 mmol/L、1600 mmol/L、2400 mmol/L,用 H₂SO₄和 NaOH 溶液调节反应体系 pH 分为 2、3、4、5、6、7.7、9,充分震荡,反应 24 h 后对土壤进行 回收,对土样 TPH 及 pH 测试并分析。

2.2.4. 适宜水土比的优选

称取 5 g 风干石油污染土壤放置于 250 mL 锥形瓶中, FeSO₄ 投加浓度为 16 mmol/L, S1、S2、S3 土 样中 H₂O₂ 的摩尔浓度分别固定为 800 mmol/L、1600 mmol/L、2400 mmol/L, 分别设定水土比 4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、10:1、12:1,调节反应体系 pH 为 6,充分震荡,反应 24 h 后对土壤进行回收,对土 样 TP 及 pH 测试并分析。

2.2.5. Fenton 体系反应时间对污染物降解效率的影响

取 5 g 风干石油污染土壤放置于 250 mL 锥形瓶中,加入适量去离子水,调节反应体系 pH 为 6, FeSO₄ 投加浓度为 16 mmol/L,S1、S2、S3 土样中 H₂O₂ 的摩尔浓度分别固定为 800 mmol/L、1600 mmol/L、2400 mmol/L,分别反应 1 h、3 h、6 h、9 h、12 h、24 h,对 TPH 及 pH 测试分析。

2.3. 测定方法

依据《土壤 pH 值的测定 电位法》(HJ 962-2018)[4]测定土壤的 pH 值;参考《土壤检测 第 6 部分: 土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6-2006)[5]测定土壤的有机质含量;采用半微量凯氏法测定土壤全氮[6]; 测定土壤石油烃时,向土壤中加入无水硫酸钠混合研磨进行脱水处理,以正己烷作为有机溶剂,对土壤 中的石油烃(TPH)进行多次震荡萃取过滤,经装有硅镁型吸附剂的玻璃净化柱净化后,稀释定容至刻度线, 最后稀释样品溶液,测定吸光度,根据绘制的石油烃标准曲线换算出浓度值(mg/L),最后计算土壤中石油 烃浓度(mg/kg);过氧化氢浓度测定采用高锰酸钾氧化滴定法。

3. 结果与讨论

3.1. 不同浓度 H₂O₂ 对石油烃降解效果的影响

 H_2O_2 可以与 Fe²⁺组成 Fenton 试剂,其作为氧化剂本身可以对石油污染物进行氧化分解。H₂O₂ 的投 加浓度决定了有机污染物的氧化效果,需通过实验确定 H₂O₂ 的用量,探究不同 H₂O₂ 投加浓度对三种污 染程度的石油污染土壤的修复效果(表 3)。随着 H₂O₂ 投加浓度增大,S1,S2 和 S3 中 TPH 含量不断减少, 最终趋于稳定。其中,S1 在 H₂O₂ 投加浓度为 2800 mmol/L 时 TPH 的含量从 24,016 mg/kg 降解到 13,920 mg/kg,最大去除率为 42.04%;S2 在 H₂O₂ 投加浓度为 2000 mmol/L 时 TPH 的含量从 36,673 mg/kg 降解 到 19,976 mg/kg,最大去除率为 45.53%;S3 在 H₂O₂ 投加浓度为 2400 mmol/L 时 TPH 的含量从 50,014 mg/kg 降解到 27,419 mg/kg,最大去除率为 45.22%。

+* +-	H2O2浓度(mmol/L)								
杆平	400	800	1200	1600	2000	2400	2800		
S 1	23.9	32	35.8	35	40.6	41	42.3		
S2	31.2	37.1	40.5	43.75	45.8	43.7	45.1		
S 3	31.9	35.3	38.8	37.9	40	45.3	45		

Table 3. The effect of H₂O₂ concentration on removal rate of TPH (%) in soil **表 3.** H₂O₂ 投加浓度对土壤中 TPH 去除率(%)的影响

Table 4. Effect of H₂O₂ concentration on soil pH after oxidation reaction **表 4.** H₂O₂ 投加浓度对氧化反应后土壤 pH 的影响

+×+		H2O2浓度(mmol/L)									
作平 —	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800			
S1	7.7	6.31	6.09	5.92	5.88	5.8	5.7	5.69			
S2	7.62	6.3	6.11	5.85	5.83	5.78	5.7	5.6			
S 3	7.68	6.4	6.05	5.8	5.79	5.72	5.68	5.6			

表 4 为反应结束后土壤 pH 变化过程,当 H₂O₂ 投加浓度为 400 mmol/L 时,pH 从 7.7 附近下降到 6.4 左右,当 H₂O₂ 投加浓度为 1200 mmol/L 时,pH 下降到 5.8 左右,随着 H₂O₂ 投加浓度的增大,土壤 pH 呈现缓慢降低的趋势。由于 H₂O₂ 在降解石油烃等有机污染物时,会生成一些中间产物和最终产物,从而 降低土壤的 pH。

3.2. 不同浓度 FeSO4 对石油烃降解效果的影响

催化剂是芬顿试剂不可缺少的组成部分,能够激发自由基链式反应,催化剂的投加浓度会对石油污染土壤的修复效果产生影响。图 1(a)和图 1(b)分别显示不同 FeSO₄投加浓度下土壤中 TPH 的剩余含量以及 TPH 的去除率。当 FeSO₄ 的投加浓度为 10 mmol/L 时, TPH 去除率最大,分别为 48.64%,54.37%和 61.62%。S1 中 FeSO₄ 投加浓度为 53 mmol/L 时, TPH 去除率为 34.14%;S2 中 FeSO₄ 的投加浓度为 67 mmol/L 时,TPH 去除率为 43.68%;S3 中 FeSO₄ 的投加浓度为 67 mmol/L 时,TPH 去除率为 53.38%。结果表明,氧化剂投加浓度与催化剂投加浓度之间具有共同作用,合理调控氧化剂和催化剂的比例是提高 修复效率的关键。





表 5 为反应结束后土壤 pH 值的变化,氧化后土壤 pH 下降,有机污染物氧化过程会产生有机酸性基团[7]。随着 FeSO4 的投加浓度从 0 mmol/L 增大到 27 mmol/L,土壤 pH 大幅度下降到 3.3 附近,随着 FeSO4 投加浓度的再度增大,土壤 pH 开始小幅度降低,并逐渐趋于稳定,比较发现 FeSO4 的投加相比H₂O₂ 对土壤的 pH 影响更大。

				FeSO4 浓厚	更(mmol/L)			
样本	0	10	16	26	40	54	68	80
S 1	6.24	4.22	3.71	3.39	3.33	3.24	3.13	2.93
S2	5.83	4.13	3.72	3.21	3.14	3	2.92	2.87
S 3	5.67	4.02	3.69	3.26	3.19	3.11	2.88	2.79

Table 5. The effect of FeSO₄ concentration on soil pH after oxidation reaction 表 5. FeSO₄ 投加浓度对氧化反应后土壤 pH 的影响

3.3. 反应体系初始 pH 值对修复效果的影响

反应体系初始 pH 对 Fenton 试剂去除石油污染土壤中的石油烃有重要的影响,Fenton 试剂需要在合适的 pH 下才能对石油烃起到较好的去除效果。图 2(a)和图 2(b)分别显示不同初始 pH 下土壤中 TPH 的剩余含量以及 TPH 的去除率。



图 2. FeSO4 投加浓度对土壤中 TPH 的影响

当 pH 从 2 升高到 6 时, S1, S2 和 S3 中 TPH 的去除率整体呈现上升趋势,当 pH=6 时, S1, S2 和 S3 中的 TPH 去除效果最佳,其 TPH 去除率分别是 49.47%,59.35%和 62.21%,反应后 TPH 的含量分别 降到 12,176 mg/kg,14,908 mg/kg 和 18,914 mg/kg。当 pH 从 6 提升到 9 时,S1,S2 和 S3 中 TPH 的去除 效果减弱。从国内外同类研究来分析[8],也得到同样的结论,过酸和过碱性环境中 TPH 去除率较低。随 着反应体系 pH 的升高,土壤的 pH 总体呈现升高趋势,说明反应体系 pH 能够影响土壤自身的酸碱度。

3.4. 反应体系水土比的优选

研究结果表明,不同水土比条件下土壤中 TPH 的剩余含量以及 TPH 的去除率有所不同(表 6)。对于 S1 土壤,当水土比为 4:1 时,TPH 的去除率为 38%,土壤中 TPH 的含量为 14,888 mg/kg,随着水土比例 的升高,S1 土壤中 TPH 的去除效果得到提升,当水土比为 7:1 时,TPH 的去除率为 54.25%,土壤中 TPH 的含量为 10,987 mg/kg,随着水土比例继续升高,TPH 的去除效果有所下降,去除率维持在 50%左右。 S2 和 S3 土壤中 TPH 降解的总体趋势与 S1 类似,S2 和 S3 在水土比分别为 8:1 和 10:1 时 TPH 去除效果 达到最佳,去除率分别为 59.17%和 66.24%。研究表明[9],水土比能使•OH 在反应液体系中的传质产生影响,进而影响到土壤石油烃的降解效率[10]。

				水二	上比			
样本	4:1	5:1	6:1	7:1	8:1	9:1	10:1	12:1
S 1	37.5	45.4	44.2	53.8	50.6	48.2	50.7	47.9
S2	52.5	52.6	50.1	54.2	57.9	53.3	54.9	57.7
S 3	53.1	54.8	55.2	56.5	58.8	64.9	66.7	58.2

Table 6. The influence of soil to water ratio (%) on TPH in soil
表 6. 水土比对土壤中 TPH 去除率(%)的影响

3.5. 土壤性质对 Fenton 反应的影响

土壤 pH 值、有机质含量等理化性质通过调控反应界面、催化剂活性及反应环境等影响 Fenton 反应 效能。另外,土壤颗粒影响污染物的锁定能力,土壤粒径对于土壤中 TPH 的降解具有相关性[11]。曾琪 静等[12]在使用过硫酸盐氧化修复石油污染土壤时发现,往土壤中加入一定量的沙粒能够有效提高土壤 中 TPH 的去除率。Tang 等[13]发现增加土壤颗粒大小能够促进石油烃污染物的降解,有助于提高修复效 果[14]。本研究中当对土壤粒径进行筛分时,随着土壤颗粒的增大,土壤中 TPH 的去除率总体呈现上升 的趋势,S1 土样中土壤粒径在 1.0~2.0 mm 时 TPH 的去除率最大为 66.19%,S2 土样中土壤粒径在 0.25~0.5 mm 时 TPH 的去除率最大为 77.03%。 S1,S2 和 S3 中土壤粒径大于 0.25 mm 时 TPH 的总体去除效果高于土壤粒径小于 0.25 mm 时。土壤粒径 较大时,土壤 SOM 的消耗率相对较高。

3.6. Fenton 体系反应时间对污染物降解效率的影响

图 3(a)和图 3(b)分别显示不同反应时间下土壤中 TPH 的剩余含量以及 TPH 的去除率。当反应时间为 1h 时, S1, S2 和 S3 中 TPH 的去除率分别为 44.23%, 51.23%和 51.28%, 反应 24 h 后 TPH 的去除率分 别为 49.22%, 55.31%和 61.98%, 土壤中 TPH 的含量降到 12,195 mg/kg, 16,389 mg/kg, 19,031 mg/kg。 Fenton 反应时间的长短主要取决于 Fenton 试剂的用量和配比[15]。



Figure 3. The effect of reaction time on TPH and SOM in soil 图 3. 反应时间对土壤中 TPH 和 SOM 的影响

4. 结论

(1) H₂O₂ 投加浓度对石油烃的降解效果影响显著,根据 S1,S2 和 S3 的污染程度,适宜的氧化剂和 催化剂投加浓度影响 Fenton 反应效果,考虑到 Fenton 反应对有机质的损耗,Fe²⁺最佳投加浓度为 16 mmol/L,TPH 去除率分别为 47.46%, 53.71%和 60.92%。

(2) 反应体系 pH 对于 Fenton 体系有显著影响,本文在 pH 值为 6 时,TPH 的去除效果最佳,3 种浓度处理土壤中 TPH 去除率分别是 49.47%,59.35%和 62.21%;水土比对 TPH 的去除有一定的影响,适宜的水土比可提高氧化效率,本研究中 S1,S2 和 S3 在水土比为 7:1,8:1,10:1 时达到最大 TPH 去除效果。

(3) 反应时间对 3 种污染土壤的修复效果表明,从反应开始到进行 1 h 时是 TPH 快速去除阶段,此

后 TPH 的去除率缓慢增长,到9h 时进入稳定期,反应24h 后,Fenton 反应基本完成,TPH 去除率分别为49.22%,55.31%和61.98%。

基金项目

辽宁省科学技术项目"石油污染土壤特征污染物脱附氧化增效协同修复技术研发与应用(项目编号: 2021JH2/10300005)"。

参考文献

- [1] 杨阳, 代红波, 崔俊杰, 等. 胜利孤岛油区石油污染土壤芬顿氧化处理研究[J]. 广东化工, 2021, 48(18): 126-128.
- Farzadkia, M., Dehghani, M. and Moafian, M. (2014) The Effects of Fenton Process on the Removal of Petroleum Hydrocarbons from Oily Sludge in Shiraz Oil Refinery, Iran. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, Article No. 31. <u>https://doi.org/10.1186/2052-336x-12-31</u>
- [3] Ren, J., Li, X., Zhang, W., Li, Z., Wang, Q., Li, S., *et al.* (2022) Evaluation of Application Potential of Dye-Decolorizing Peroxidase from Bacillus Amyloliquefaciens in Bioremediation of Paper and Pulp Mill Effluent. *Frontiers in Microbiology*, 13, Article 1031853. <u>https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.1031853</u>
- [4] 生态环境部. HJ962-2018 土壤 pH 值的测定电位法[S]. 北京:中国环境出版社, 2018.
- [5] 中华人民共和国农业部. NY/T1121.6-2006 土壤检测第 6 部分: 土壤有机质的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [7] Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B.A. and Dobbs, G.M. (2001) The Mechanism and Applicability of in Situ Oxidation of Trichloroethylene with Fenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 87, 171-186. <u>https://doi.org/10.1016/s0304-3894(01)00263-1</u>
- [8] Yap, C.L., Gan, S. and Ng, H.K. (2011) Fenton Based Remediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Contaminated Soils. *Chemosphere*, 83, 1414-1430. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.026</u>
- [9] 马浩. CMC 增溶与 SPS 化学氧化联合修复石油污染土壤研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [10] 许海波.零价铁还原与化学氧化剂氧化联合降解土壤中硝基氯苯的研究[D]:[硕士学位论文].南京:南京农业大学,2016.
- [11] 陈昱坤. TPH 污染土壤化学氧化修复技术研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆科技学院, 2022.
- [12] 曾琪静, 丁丽, 文方, 等. 优化过硫酸盐体系处理石油类污染土壤[J]. 环境工程, 2019, 37(2): 170-174.
- [13] Tang, J., Lu, X., Sun, Q. and Zhu, W. (2012) Aging Effect of Petroleum Hydrocarbons in Soil under Different Attenuation Conditions. Agriculture, Ecosystems & Environment, 149, 109-117. <u>https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.12.020</u>
- [14] Li, X., Wang, X., Ren, Z.J., Zhang, Y., Li, N. and Zhou, Q. (2015) Sand Amendment Enhances Bioelectrochemical Remediation of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil. *Chemosphere*, **141**, 62-70. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.025</u>
- [15] 江闯,赵宁华,魏宏斌,等. 类芬顿氧化法处理 TPH 污染土壤的试验研究[J]. 中国给水排水, 2018, 34(3): 97-99.