

Fenton 氧化法修复石油污染土壤的研究进展^{*}

李方敏^{1,2 **} 柳红霞¹

(1. 长江大学化学与环境工程学院, 荆州, 434023; 2. 长江中游湿地农业教育部工程技术研究中心, 荆州, 434025)

摘要 传统的 Fenton 氧化法($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)因反应速度过快、需要定期补充 Fe^{2+} 、控制 pH 值 ≤ 3 等方面的限制而影响到石油烃类污染土壤的修复效果。本文综述了近年来 Fenton 反应中氧化剂、催化剂的改进及其对土壤中石油污染物的去除效率, 揭示了土壤性质、反应条件、污染物结构及非均相催化剂比表面积等因素对去除效率的影响, 介绍了超声波前置处理后, Fenton 试剂与土壤上解吸的石油污染物接触几率的增加及石油烃类可生物降解性的提高, 促进了微生物的后续处理效果, 并对该领域的研究趋势进行了展望。

关键词 Fenton 氧化法, 改进, 石油污染土壤, 修复。

修复石油污染土壤的方法有物理修复、化学修复和生物修复方法等。以 Fenton 氧化为代表的化学修复是快速、有效、较低成本地去除残留于土壤中石油烃类污染物的重要方法之一^[1]。Fenton 氧化反应是法国科学家 Fenton H J H 于 1894 年发现的, 即 H_2O_2 在 pH 值为 3、 Fe^{2+} 作催化剂时, 能高效地生成具有强氧化性和高电子亲合力的羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ (电极电位为 +2.73 V, 仅次于氟), $\text{HO}\cdot$ 可通过脱氢反应及不饱和烃、芳香烃加成反应等, 与烷烃、烯烃、芳香烃等有机污染物进行氧化, 使其分解为可生化降解的小分子有机物质或最终矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机盐等产物^[2-3], 从而达到降解土壤和水体中石油类有机污染物的目的。人们将 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 命名为传统 Fenton 试剂, Fenton 试剂介导的反应称为 Fenton 氧化反应。

传统的 Fenton 氧化反应虽然在降解土壤、地下水和污水中有机污染物方面取得了一定的效果^[4-7], 但存在以下限制:(1)反应 pH 值需要控制在 3 以下, 容易导致土壤和水体自然生态系统破坏, 影响微生物的生长与繁殖;(2) Fe^{2+} 不易控制, 极易被氧化成 Fe^{3+} , 故需要定期补充 Fe^{2+} , 而且还消耗了部分 H_2O_2 ; (3) H_2O_2 氧化有机污染物的反应速度太快, 去除效率受到一定影响。

为了进一步提高 Fenton 反应对土壤中有机污染物的去除效率, 国内外许多学者对其进行了一些改进。本文就 Fenton 氧化反应的改进对修复石油污染土壤的研究进展进行综述。

1 Fenton 氧化剂的改进

1.1 加入 H_2O_2 的稳定剂

在 Fe^{2+} 溶液中缓慢地加入 H_2O_2 , 能够产生强氧化性的羟基自由基($\text{HO}\cdot$), 即 Fenton 试剂的初始反应。随着加入 H_2O_2 浓度的增加, $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 和 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ 等自由基也会明显地增多, 在 Fenton 试剂中不断催化 H_2O_2 产生连锁反应, 形成了多种氧化剂、还原剂和亲核试剂的混合物, 该混合物几乎能够降解所有的有机污染物^[8-10]。

在土壤修复中存在着 H_2O_2 的不稳定性, 通过加入无机磷酸盐或有机酸盐如柠檬酸盐、丙二酸盐、植酸盐等, 均可以维持 H_2O_2 的稳定^[11-13], 保持活性自由基离子的不断形成。其中, 植酸盐是上述有机酸盐中 H_2O_2 最有效的稳定剂, 加入植酸盐后, 其半衰期增加了 50 倍, 低浓度($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的 H_2O_2 稳定程度接近于高浓度($250 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ — $1000 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)的稳定程度^[12]。Park 等^[14] 报道在 H_2O_2 溶液中加入表面活性剂(十二烷基硫酸钠), 也增加了 H_2O_2 的稳定性。而 Vicente 等^[13] 报道使用 KH_2PO_4 作为 H_2O_2 的稳定剂时, 与土壤性质密切相关, 在有机质含量高、孔隙度低的土壤中对 H_2O_2 的稳定作用很小。 H_2O_2

2012 年 2 月 5 日收稿。

* 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室开放基金(SKLURE2012-2-2)和国家自然科学基金(41271482)资助。

** 通讯联系人, E-mail:lifangmin@yeah.net

的寿命越长,有机污染物的氧化效率就越高^[11].

1.2 改进氧化剂类型

传统 Fenton 反应的氧化剂是 H_2O_2 ,其在水中或表层土壤中的半衰期仅数分钟到数十分钟,反应速度很快,故用于处理石油污染土壤时需要改进氧化剂的类型,延缓氧化反应速度. Gryzenia 等^[15]采用 3 种氧化剂($EDTA-Fe^{3+} + H_2O_2$ 、 $EDTA-Fe^{3+} + CaO_2$ 、 $EDTA-Fe^{2+}$ + 过硫酸钠)来处理多环芳烃污染土壤,发现 3 种氧化剂均能有效降解污染物,而以 CaO_2 氧化剂维持反应时间最长,去除五环、六环芳烃的比例最大. Ndjou'ou 等^[16]比较了在 pH 8 的条件下 H_2O_2 溶液和市售的 CaO_2 对土壤中石油烃类污染物的处理效果,发现使用 CaO_2 氧化剂,能够去除总石油烃类 96%,而 H_2O_2 仅能去除 74%;且 CaO_2 没有显著减少烃类化合物降解菌的数量. Ferrarese 等^[3]探讨了 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 、 $Na_2S_2O_8$ 等多种氧化剂及其混合氧化剂降解长时间沉积、吸附在土壤上的 PAHs,表明最好的氧化剂是 $H_2O_2 + KMnO_4$ 混合物,PAHs 浓度由 $2800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到了 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,达到了 95% 以上的去除目标. Yen 等^[17]也探讨了 $Na_2S_2O_8$ 、 $KMnO_4$ 对土壤中石油类有机污染物修复的影响,并与普通氧化剂 H_2O_2 进行比较,结果表明,3 种氧化剂对燃油和柴油的分解速率顺序为: $H_2O_2 > KMnO_4 > Na_2S_2O_8$,但 $Na_2S_2O_8$ 、 $KMnO_4$ 比 H_2O_2 维持对污染物的分解时间较长,去除效果较好.

$Na_2S_2O_8$ 释放出的硫酸盐自由基氧化还原电位比 $KMnO_4$ 高,同时注入 Fe^{2+} 后,能够获得更高的污染物去除效率^[17]. 反应产生的 $SO_4^{\cdot -}$ 氧化能力高于 $S_2O_8^{2-}$ 本身,过硫酸盐具有以下特点^[17-18]:(1)过硫酸盐比 H_2O_2 在土壤中维持时间更长,达 5 个月之久;(2)不产生过多热量而影响周围环境温度;(3)反应结束后不留下有色物质;(4)不对原位微生物产生毒害作用;(5)过硫酸盐的溶解度大、渗透性强,能够渗透到土壤表层以下较大范围. 故有文献[17,19]报道,使用过硫酸盐能够较好地修复石油类有机物污染的土壤.

因此,调整氧化剂类型后,其半衰期由原来的数分钟到数十分钟延长到数天到数周,反应速度变缓,土壤微生物活性影响较小,有机污染物的降解效率显著地提高.

2 Fenton 催化剂的改进

2.1 均相催化剂

传统 Fenton 反应的催化剂是 Fe^{2+} ,需要在 pH 值为 3 的条件下才能不断地产生具有强氧化性的羟基自由基($HO \cdot$),由此出现的弊端是 Fe^{2+} 很易在该体系内被氧化成 Fe^{3+} ,并消耗部分 H_2O_2 . 故用于处理土壤污染物前需要调节 Fenton 反应的 pH 值,防止形成氢氧化铁沉淀. 这样既加大了处理成本,又破坏了土壤自然环境. 因此,需要改进催化剂的形态和调整 pH 值的范围以适应土壤中石油类有机污染物的修复.

采用与铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+})形成水溶性络合物的螯合剂,可防止形成氢氧化铁沉淀. 该螯合剂通常含有多个与氮原子相连的羧酸基团,铁离子位于络合体的中心,与氮、氧原子形成稳定的结点. 常用的螯合剂有乙二胺四乙酸盐(EDTA)、氨基三乙酸盐(NTA)、谷氨酸盐、二乙烯三氨五乙酸盐(DTPA)等,与铁离子形成配位共价键,避免了与 Fe^{3+} 形成氢氧化物的沉淀^[20-21],且上述螯合剂在土壤中均可被微生物自然降解.

Lu 等^[22]采用改进的 Fenton 试剂($EDTA-Fe^{3+} + H_2O_2$,pH = 7)修复土壤中残留的石油污染物,结果发现二氯甲烷提取的石油类有机污染物浓度由 $14.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 极显著地下降到了 $2.3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,采用柠檬酸铁(Ⅲ) + H_2O_2 (pH 接近中性)与高浓度石油污染土壤混合堆制方法也促进了石油污染物的去除^[23],待堆制结束后,二氯甲烷提取的污染物浓度由 $32.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到了 $21.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,通过傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR-MS)分析,含 2 个氧原子的极性化合物的数量由 604 个显著地下降到了 163 个,而含 3、4 个氧原子的极性化合物明显增加,因 O/C 元素比高的化合物比 H/C 元素比高的化合物更容易被微生物分解,故改进 Fenton 反应催化剂后,石油污染物的去除率及其可生物降解性能得以显著提高.

Yap 等^[24]总结了在实验室条件和小型试验现场基于 Fenton 处理去除土壤中多环芳烃的文献发现,在 0.3 — $7.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 和以 Fe^{2+} 均相催化剂条件下,其去除率在 8.8%—93.0% 范围内,变幅较大,原因是受 PAHs 本身性质、试验条件(H_2O_2 浓度、 H_2O_2/Fe^{2+} 比值等)、土壤性质、土壤-PAHs 吸附特性等

多因素的影响。尤其是土壤有机质,因为土壤有机质和有机污染物存在着对羟基自由基的竞争^[25],故当土壤有机质含量高时,吸附在土壤上的多环芳烃等有机污染物的去除率受到一定程度的影响^[26]。

此外,还有采用邻苯二酚、柠檬酸、环糊精等螯合剂络合 Fe^{3+} ,对 Fenton 试剂进行改进的报道,Fenton 试剂的 pH 值范围也由传统的 pH 3 扩展到 pH 5.7—8.5^[27-30],这样既省去了 pH 值的调节步骤,又不破坏当地土壤的生态环境,可直接在土壤自然 pH 值条件下应用。

2.2 非均相催化剂

任何一种使用不可溶性铁作为非均相催化剂的 Fenton 反应均称为类-Fenton 反应,如含 Fe^{3+} 的天然铁氧化物或土壤母质中磁铁矿(Fe_3O_4)、针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、水铁矿($\alpha\text{-Fe}_{10}\text{O}_{15}\cdot9\text{H}_2\text{O}$)等均可作为催化 H_2O_2 的非均相催化剂,非均相催化剂催化 Fenton 反应与均相的催化反应氧化土壤中有机污染物产生羟基自由基的机理有所不同^[31-33]。该反应首先在 H_2O_2 和铁氧化物之间形成含自由基的表面络合物,然后该表面络合物分解并产生电子传递,形成 Fe^{2+} 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 等自由基,再由这些具有高度活性的自由基去氧化分解水相中的 PAHs 等有机污染物^[33],当水相中的污染物被去除而产生浓度梯度后,土壤中的污染物则不断地从土壤吸附态转化为可溶态,被非均相催化剂催化的 Fenton 反应予以快速去除。

在类-Fenton 反应中使用高剂量的 H_2O_2 时,通过其产生的活性自由基也能直接氧化吸附态的 PAHs,据 Watts 等^[32]报道使用 $15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$,85% 的苯并[a]芘能够被氧化。Tsai 等^[34]使用氧气转炉废渣催化 Fenton 反应修复柴油、燃油污染的土壤,在 $15\% \text{ H}_2\text{O}_2 + 100 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 废渣与污染土壤反应 40 h 后,能去除 76% 的燃油和 96% 的柴油污染物,经 X 射线衍射分析表明转炉废渣中起催化作用的是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。在自然土壤 pH 值为 7.0—8.0 条件下,基于针铁矿催化的类-Fenton 反应也得到了较高的 PAHs 降解效率^[32-33]。据报道^[24],在自然土壤 pH 条件下提高氧化速率的原因是形成了 $\text{Fe}(\text{OH})^+$,再与 H_2O_2 快速反应形成了更多的羟基自由基。

非均相催化类-Fenton 反应去除土壤中有机污染物的效率,除与上述均相催化反应的影响因素如土壤性质、溶液的 pH 值、污染物的类型和浓度等有关之外,还与铁氧化物的种类、比表面积等有关^[35-37]。在自然土壤 pH 条件下限制反应速率的关键步骤是铁离子的溶解性及有机污染物从粘土矿物表面解吸的程度,铁离子能够被污染物降解过程中产生的有机酸等中间产物形成络合物而逐步溶解^[38];非均相催化剂制成纳米粒子后,增加了催化剂的比表面积,降低了它的扩散阻力,并很容易与污染物接触,与普通的铁氧化物颗粒比较,其催化活性显著提高,现已广泛应用于土壤和工业废水中有机污染物的处理中^[39-41]。Valdés-Solís 等^[39]使用一种低成本的多孔硅胶材料作为模板,合成直径 $< 10 \text{ nm}$ 、比表面积为 $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的铁锰氧化物(MnFe_2O_4)纳米粒子,作为非均相的 Fenton 反应催化剂,比普通粒径的催化剂活性高很多,在自然土壤 pH 条件下能够显著地提高有机污染物的去除率。

有学者比较研究了均相和非均相催化 Fenton 反应对土壤中多环芳烃去除率的影响,结果表明均相的亚铁盐和铁盐催化效果比非均相磁铁矿和赤铁矿的效果好^[35,42],且非均相铁矿石中磁铁矿、黄铁矿的催化效果要比赤铁矿、水铁矿、针铁矿、纤铁矿的效果更好^[35,37,43],污染物的去除率能达到 38%—55% 以上^[35,42],且磁铁矿易于回收再利用。

3 污染土壤的超声波前置处理

有学者指出,有机污染物能否从土壤上解吸是决定这些污染物被 Fenton 试剂快速氧化的关键,有机物被土壤粘粒吸附则明显地降低其降解速率,甚至不被降解^[25,44],而超声能量则能有效地将有机污染物从土壤胶体上解吸出来甚至使高能长链键发生断裂。

超声波和 Fenton 氧化法联合应用于工业废水处理方面,国内外均有很多报道^[45-48]。超声波与 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系存在着协同效应,单独使用 H_2O_2 处理染料废水时,COD 去除率不足 30%,但使用超声- H_2O_2 处理,其去除率可达到 83.7%;使用 Fenton 试剂时,去除率为 86.8%,使用超声-Fenton 处理时,其去除率可达到 91.8%^[48]。Torres 等^[49]比较了超声能量(功率 80 W,频率 300 kHz)处理和 Fenton 氧化法($100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4 + 35 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$)分别对 pH 3 的去离子水和 pH 7.6 的自然水中丙二酚的降解研究,发现 Fenton 反应的氧化效应受 pH 值的制约,而超声波的声空效应则不受 pH 值的影响。

采用超声波处理、超声-Fenton 联合处理污泥中的有机污染物(双酚 A)的降解实验,发现双酚 A 的降解率分别为 66.3% 和 82.7%^[50],其流变参数指标如污泥的粘度和颗粒大小均比对照降低、电动电位均比对照增加,这些均有助于氧气的输入和氧化位点的增加,导致氧化剂更易于接近有机污染物,降解效率明显提高。

Flores 等^[51]采用 Fenton 氧化法辅助超声波进行芳香烃类污染土壤修复,通过不同类型 Fenton 催化剂实验,发现分别用硫酸铁和硫酸铜处理甲苯、二甲苯能够达到较好的去除率;超声波与 Fenton 反应具有协同效应,使用 47 kHz 超声波能量,不仅有助于从土壤胶体上解吸污染物,而且通过空化作用促进了 H₂O₂和水分子中 HO·自由基的形成,显著地提高了污染物的降解效率。在 H₂O₂浓度为 5% 条件下,使用超声波处理后,土壤中甲苯的去除率由 9% 提高到 96%,二甲苯由 13% 提高到 81%。

Sui 等^[52]还使用超声波和表面活性剂修复重油污染的熟化土壤,发现在无超声能量时,小分子量的低碳烃类更易被洗脱;但在有超声能量密度下,大分子量的长碳烃类(C₂₆₋₃₄、C₂₆₋₂₈)更易被洗脱,而污染物解吸的比例受污染物浓度、超声时间、超声波的能量密度、土壤特性(pH、颗粒大小等)等因素的影响^[53]。Ji 等^[54-55]使用超声波+70 ℃热水去除土壤中难生物降解的重油,发现在 0—100 W·L⁻¹能量密度、18—30 min 范围内,能量越高,时间越长,从土壤上解吸出的重油类物质亦越多,且更多地积聚在水土界面层,更有利采用 Fenton 氧化法去除土壤中污染的石油烃类物质。

4 污染土壤的微生物后续处理

近年来,将改进的 Fenton 氧化法和微生物处理法结合起来修复石油污染土壤的研究已有一些报道^[23,56-57],首先通过温和的 Fenton 反应(间歇性加入 H₂O₂),部分去除难生物降解的组分或转化为易被微生物降解的组分后,再进行微生物的后续处理。Xu 等^[57]在使用改进的 Fenton 反应氧化储油罐污染土壤后,总石油烃类含量及其组分(C₁₀—C₄₀)比例均有不同程度地降低,尤其是 C₂₀—C₂₄、C₂₅—C₄₀高分子量的组分分解更多,氧化 26 d 后,石油烃类污染物可生化降解性提高了 20%—30%,土壤 CO₂累积量为对照土壤的 1.3 倍,表明微生物的活性显著增强。

不少学者从石油污染环境中分离、筛选出具有降解石油烃类污染物的高效菌株,并将其菌株或菌群应用于石油污染土壤修复中。Joo 等^[58]从石油污染土壤中分离出念珠菌属 *Candida catenulata* CM1,接种到含 23% 食物残渣和 77% 柴油污染土壤(柴油含量为 20 g·kg⁻¹)中,经 13 d 混合堆制后,84% 的柴油烃类被去除,而未接种的对照仅去除了 48%。Liu 等^[59]在生物反应器中研究红串红球菌(*Rhodococcus erythropolis* NTU-1)对石油和柴油的降解效果,发现 4 d 后反应器中 90% 的油被去除(30% 生物降解、60% 生物吸附),当提高反应器中油含量并调节 pH、通气量后,4 周内降解了 87%(24% 生物降解、63% 生物吸附)。Zhang 等^[60-61]从油田污染土壤中分离、提取了绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa* DQ8)、芽孢杆菌(*Bacillus vallismortis* JY3A),结果表明 DQ8 能够降解 C₂₂正烷烃和 3、4 环芳香烃,在 12 d 时,对荧蒽和芘的降解率分别为 40.4% 和 34.5%;JY3A 以 PAHs 为唯一碳源,15 d 后去除了 90.5% 的芘污染物。Bacosa 等^[62]利用微生物菌群研究煤油中芳香族和脂肪族等量碳(equivalent carbon number, EC)组分的降解,由 16S rRNA 测序表明,该菌群包括无色杆菌属(*Achromobacter*)、产碱杆菌属(*Alcaligenes*)和贪铜杆菌属(*Cupriavidus*),结果发现芳香族 EC > 7—8 和 EC > 8—10 的组分在实验 3 d 后全部降解,而脂肪族 EC > 6—8 和 EC > 8—10 在 3 d 后仅部分降解,表明该菌群具有利用毒性更大的芳香族化合物的潜力。

Tang 等^[63]探讨了藻类-细菌混合菌群对石油烃类组分降解的效果,与单一菌种比较,混合菌群具有更加明显的优势,能够有效地降解石油中脂肪族和芳香族组分。当外源菌群添加到石油污染土壤后,由于其自身代谢作用和协同作用,可同时降解石油中复杂的组分,避免了单一菌株对可利用碳源限制的弊端,能在短期内提高石油污染物的可生物降解性,但在较长实验期内(150 d—191 d 以上),接种外源专性细菌和真菌对石油污染物的去除作用效果不十分明显^[64-65]。

在石油污染土壤生物修复过程中,通过调控土壤温度、水分、营养物质,施用肥料、调理剂等措施改善污染土壤中微生物生存环境,以此提高土著微生物的数量和活性来达到降解石油污染物的目的。陈立等^[66]添加谷糠、麦麸等外源营养物质,经过 11 d—32 d 原位土著优势微生物菌剂的修复后,土壤中石油

污染物的降解率达到了 69.5%—88.1%，而对照区土壤中石油污染物降解率不足 10%。Gallego 等^[67]通过耕作、灌水和施用缓释性肥料 5 个月后，土壤中石油污染物的去除率达到 65% 以上。乔俊等^[68]在实验室条件下探讨了 3 种有机、无机肥的不同比例对石油污染土壤的修复效果，结果表明在含油量为 84.6 g·kg⁻¹ 的土壤中，添加各种营养助剂的处理，60 d 后石油烃类降解率达 31.3%—39.5%，而不添加营养助剂的石油烃类降解率仅为 3.5%，表明营养助剂有效地提高了土著微生物的活性，增强了石油烃类的降解。

5 总结与展望

利用改进的 Fenton 氧化法结合微生物处理法修复石油烃类污染的土壤，现在尚处于实验室和小规模的探索性试验阶段，虽然国内外的研究报道不少，但大多集中在 Fenton 氧化条件（如土壤 pH、氧化剂类型与用量、催化剂类型与浓度、反应时间等）、微生物菌株的筛选与接种对污染物降解效果的影响，实际应用的案例及氧化机理的研究较少。为了使 Fenton 氧化技术在石油污染土壤修复方面发挥更大的作用，需要深入进行以下的研究工作：

(1) 进一步寻求环境友好、半衰期长、成本低廉的氧化剂，并采用合适的稳定剂来延长氧化基团的保持时间，深入探讨氧化剂改进后对土壤中石油烃类污染物的内在降解机理及中间产物的可生化降解性。

(2) 根据当地油田污染土壤性质，进一步地研究、开发新型的催化剂，尤其是纳米级非均相催化剂，建立一套反应温和、去除效率高、勿需调节土壤 pH 值的 Fenton 氧化体系，来提高土壤石油污染物的去除效率。

(3) 尽量在少破坏土壤结构和有机质情况下，探讨被土壤附着的石油污染物的预处理方法，更经济、有效地从土壤中解吸出石油污染物，并研制出能应用于实际的大型超声波预处理设备。

(4) 根据前置处理的降解程度来确定 Fenton 试剂的投加量，通过构建有机污染物降解数学模型，寻求超声-Fenton 反应的最佳耦合点，来模拟污染物的降解过程并进行预测。

(5) 采用分子生物学技术分离、培养特异性石油降解菌，探讨 Fenton 氧化后在土壤环境中的适应性、稳定性及其对环境友好的特性，并物化成产品以满足石油污染土壤修复的实际需要。

参 考 文 献

- [1] Ferguson S H, Woinarski A Z, Snape I, et al. A field trial of in situ chemical oxidation to remediate long-term diesel contaminated Antarctic soil[J]. Cold Reg Sci Technol, 2004, 40:47-60
- [2] 崔英杰, 杨世迎, 王萍, 等. Fenton 原位化学氧化法修复有机污染土壤和地下水研究[J]. 化学进展, 2008, 20(7/8):1196-1201
- [3] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. J Hazard Mater, 2008, 152(1):128-139
- [4] Mater L, Rosa E V C, Berto J, et al. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum[J]. J Hazard Mater, 2007, 149:379-386
- [5] 苏晓, 孙力平, 衣雪松, 等. Fenton 试剂催化氧化嘧啶废水的特性[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4):707-710
- [6] 何义亮, Hughes J B, Sung S H. Fenton 氧化处理爆炸物污染土壤的实验研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(10):1657-1662
- [7] Martins R C, Rossi A F, Quinta-Ferreira R M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement[J]. J Hazard Mater, 2010, 180(1-3):716-721
- [8] Ahmad M, Simon M A, Sherrin A, et al. Treatment of polychlorinated biphenyls in two surface soils using catalyzed H₂O₂ propagations [J]. Chemosphere, 2011, 84:855-862
- [9] Gallard H, Delaat J. Kinetic modeling of Fe³⁺/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound[J]. Water Res, 2000, 34:3107-3116
- [10] Watts R J, Teel A L. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H₂O₂ propagations-CHP) for *in situ* soil and groundwater remediation[J]. J Environ Eng, 2005, 131:612-622
- [11] Baciocchi R, Boni M R, D'Aprile L. Application of H₂O₂ lifetime as an indicator of TCE Fenton-like oxidation in soils[J]. J Hazard Mater, 2004, B107:97-102
- [12] Watts R J, Finn D D, Cutler L M, et al. Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface soils[J]. J Contam Hydrol, 2007, 91:312-326
- [13] Vicente F, Rosas J M, Santos A, et al. Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process

- [J]. Chem Eng J, 2011, 172:689-697
- [14] Park J Y, Kim J H. Switching effects of electrode polarity and introduction direction of reagents in electrokinetic-Fenton process with anionic surfactant for remediating iron-rich soil contaminated with phenanthrene[J]. Electrochim Acta, 2011, 56:8094-8100
- [15] Gryzenia J, Cassidy D, Hampton D. Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil [J]. Chemosphere, 2009, 77(4):540-545
- [16] Ndjou'ou A C, Cassidy D. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil[J]. Chemosphere, 2006, 65(9):1610-1615
- [17] Yen C H, Chen K F, Kao C M, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants[J]. J Hazard Mater, 2011, 186:2097-2102
- [18] Tsitonaki A, Smets B F, Bjerg P L. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms[J]. Water Res, 2008, 42:1013-1022
- [19] Do S H, Kwon Y J, Kong S H. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/ Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand[J]. J Hazard Mater, 2010, 182:933-936
- [20] Sillanpää M E T, Kurniawan T A, Lo W. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP) [J]. Chemosphere, 2011, 83:1443-1460
- [21] Elshafei G M S, Yehia F Z, Dimitry O I H, et al. Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe^{2+} -glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 99:242-247
- [22] Lu M, Zhang Zh, Qiao W, et al. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation[J]. J Hazard Mater, 2010, 179 (1/3):604-611
- [23] Lu M, Zhang Z, Qiao W, et al. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation[J]. Biores Technol, 2010, 101(7):2106-2113
- [24] Yap C L, Gan S, Ng H K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2011, 83:1414-1430
- [25] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties[J]. J Hazard Mater, 2007, 149:86-96
- [26] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, et al. Comparison of Fenton reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon in aged contaminated soils[J]. J Soil Sedi, 2006, 6:208-214
- [27] Bissey L L, Smith J L, Watts R J. Soil organic matter-hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H_2O_2 propagations (modified Fenton's reagent)[J]. Water Res, 2006, 40(13):2477-2484
- [28] Veignie E, Rafin C, Landy D, et al. Fenton degradation assisted by cyclodextrins of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon benzo [a] pyrene[J]. J Hazard Mater, 2009, 168:1296-1301
- [29] 侯晨晨, 刘建国, 苏肇基, 等. 含苯酚危险废物的改进型 Fenton 氧化处理研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4 (6):1405-1408
- [30] 杜勇超, 豆俊峰, 丁爱中, 等. 类 Fenton 试剂氧化降解土壤中 PAHs 及其影响因素研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5 (8): 1882-1886
- [31] Kanel S R, Neppolian B, Jung H, et al. Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries[J]. Environ Eng Sci, 2004, 21(6):741-751
- [32] Watts R J, Stanton P C, Howsaweng J, et al. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide[J]. Water Res, 2002, 36:4283-4292
- [33] Kanel S R, Neppolian B, Choi H, et al. Heterogenous catalytic oxidation of phenanthrene by hydrogen peroxide in soil slurry: kinetic mechanism and implication[J]. Soil Sedi Contam, 2003, 12(1):101-117
- [34] Tsai T T, Kao C M. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag[J]. J Hazard Mater, 2009, 170(1):466-472
- [35] Matta R, Hanna K, Chiron S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals[J]. Sci Total Environ, 2007, 385:242-251
- [36] Yeh C K, Hsu C, Chiu C, et al. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalysed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes[J]. J Hazard Mater, 2008, 151(2-3):562-569
- [37] Kwan W P, Voelker B M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37:1150-1158
- [38] Martínez F, Calleja G, Melero J A, et al. Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 70:452-460
- [39] Valdés-Solís T, Valle-Vigón P, Álvarez S, et al. Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst[J]. Cataly Comm, 2007, 8:2037-2042
- [40] Zhang M, He F, Zhao D, et al. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: Effects of sorption, surfactants, and natural organic matter[J]. Water Res, 2011, 45:2401-2414

- [41] Joo S H, Zhao D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: Effects of catalyst and stabilizer[J]. *Chemosphere*, 2008, 70:418-425
- [42] 燕启社, 孙红文, 周长波, 等. 类 Fenton 氧化在污染土壤修复中的应用[J]. *生态环境*, 2008, 17(1):216-220
- [43] Matta R, Hanna K, Kone T, et al. Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH[J]. *Chem Eng J*, 2008, 144:453-458
- [44] Villa R D, Trovó A G, Nogueira R F P. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1):43-50
- [45] Li H, Lei H, Yu Q, et al. Effect of low frequency ultrasonic irradiation on the sonoelectro-Fenton degradation of cationic red X-GRL[J]. *Chem Eng J*, 2010, 160(2):417-422
- [46] Sun J H, Sun S P, Sun J Y, et al. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation[J]. *Ultrason Sonochem*, 2007, 14(6):761-766
- [47] 张良波, 魏新利. 超声波/Fenton 试剂联用降解水中的吡啶[J]. *环境化学*, 2009, 28(3):364-368
- [48] 任百祥. 超声-Fenton 高级氧化降解染料工业废水的研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(4):809-812
- [49] Torres R A, Abdelmalek F, Combet E, et al. A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 146(3):546-551
- [50] Mohapatra D P, Braa S K, Tyagi R D, et al. Concomitant degradation of bisphenol A during ultrasonication and Fenton oxidation and production of biofertilizer from wastewater sludge[J]. *Ultrason Sonochem*, 2011, 18:1018-1027
- [51] Flores R, Blass G, Domínguez V. Soil remediation by an advanced oxidative method assisted with ultrasonic energy[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 140(1-2):399-402
- [52] Sui X, Ji G. Impact of ultrasonic power density on elution of super heavy oil and its biomarkers from aging soils using Triton X-100 micellar solution[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 176(1-3):473-480
- [53] Mason T J, Collings A, Sumel A. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale [J]. *Ultrason Sonochem*, 2004, 11:205-210
- [54] Ji G, Guo F. Impact of ultrasonic power density on hot water elution of severely biodegraded heavy oil from weathered soils [J]. *Chemosphere*, 2010, 79(2):210-215
- [55] Ji G, Sui X. Impact of ultrasonic time on hot water elution of severely biodegraded heavy oil from weathered soils[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 179(1-3):230-236
- [56] Valderrama C, Alessandri R, Aunola T, et al. Oxidation by Fenton's reagent combined with biological treatment applied to a creosote contaminated soil[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 166(2-3):594-602
- [57] Xu J, Xin L, Huang T, et al. Enhanced bioremediation of oil contaminated soil by graded modified Fenton oxidation [J]. *J Environ Sci*, 2011, 23(11):1873-1879
- [58] Joo H S, Ndegwa P M, Shoda M, et al. Bioremediation of oil-contaminated soil using *Candida catenulata* and food waste [J]. *Environ Pollution*, 2008, 156:891-896
- [59] Liu C W, Liu H S. *Rhodococcus erythropolis* strain NTU-1 efficiently degrades and traps diesel and crude oil in batch and fed-batch bioreactors[J]. *Process Biochem*, 2011, 46:202-209
- [60] Zhang Z, Hou Z, Yang C, et al. Degradation of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by a newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* DQ8[J]. *Biores Technol*, 2011, 102:4111-4116
- [61] Ling J, Zhang G, Sun H, et al. Isolation and characterization of a novel pyrene-degrading *Bacillus vallismortis* strain JY3A[J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409:1994-2000
- [62] Bacosa H, Suto K, Inoue C. Preferential degradation of aromatic hydrocarbons in kerosene by a microbial consortium[J]. *Interna Biodeter Biodegrad*, 2010, 64:702-710
- [63] Tang X, He L Y, Tao X Q, et al. Construction of an artificial microalgal-bacterial consortium that efficiently degrades crude oil[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181:1158-1162
- [64] 宋雪英, 宋玉芳, 孙铁珩, 等. 石油污染土壤生物修复中外源微生物的影响[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(7): 1168-1173
- [65] Karamalidis A K, Evangelou A C, Karabika E, et al. Laboratory scale bioremediation of petroleum-contaminated soil by indigenous microorganisms and added *Pseudomonas aeruginosa* strain Spet[J]. *Biores Technol*, 2010, 101:6545-6552
- [66] 陈立, 万力, 张发旺, 等. 土著微生物原位修复石油污染土壤试验研究[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7):1686-1690
- [67] Gallego J R, Sierra C, Villa R, et al. Weathering processes only partially limit the potential for bioremediation of hydrocarbon-contaminated soils[J]. *Org Geochem*, 2010, 41:896-900
- [68] 乔俊, 陈威, 张承东. 添加不同营养助剂对石油污染土壤生物修复的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(1):6-11

Remediation of petroleum contaminated soil by Fenton oxidation method: A review

LI Fangmin^{1,2*} LIU Hongxia¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou, 434023, China;
2. Engineering Research Center of Wetland Agriculture in Central Yangtze, Ministry of Education, Jingzhou, 434025, China)

ABSTRACT

The traditional Fenton oxidation ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) reaction has some drawbacks when used for soil remediation, including rapid reaction rate, regular additions of Fe^{2+} and the requirement of low $\text{pH} \leq 3$, which limited its remediation efficiency for petroleum hydrocarbons contaminated soil. In this paper, recent progress on modified oxidants and catalysts of the Fenton reaction, and effects of the modification on removal efficiencies in petroleum-contaminated soils were reviewed. Soil properties, reaction conditions, pollutant structure and the heterogeneous catalyst specific surface areas were major factors influencing the removal efficiencies. The method of ultrasonic pre-treatment was introduced, which increases the contact probability of Fenton reagent with the petroleum contaminants desorbed from soils, and it improves biodegradability of petroleum hydrocarbon pollutants by the subsequent microbial processes. The research trends in this field were also prospected.

Keywords: Fenton oxidation, modification, petroleum contaminated soils, remediation.