

文章编号: 1009-6094(2009)01-0051-03

# 微波和催化剂联合作用对污染土壤中石油烃去除的影响\*

吴丹<sup>1</sup>, 李法云<sup>1,2</sup>, 淮兴国<sup>3</sup>,  
张营<sup>1,2</sup>, 李霞<sup>1,2</sup>, 马溪平<sup>1</sup>

(1 辽宁大学环境学院, 沈阳 110036; 2 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 3 辽宁营口沿海产业基地管委产业投资发展局, 辽宁营口 115003)

**摘要:** 采用微波加热技术, 微波频率 2 450 MHz、额定微波输出功率 400 W、压力 0.2 MPa 条件下, 分别添加催化剂活性炭 C、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 去除污染土壤中的石油烃。结果表明, 添加 3 种催化剂后, 微波作用下土壤中石油烃的去除效果显著提高。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 C 加入量为 0.2% 时, 石油烃去除效果最好; TiO<sub>2</sub> 加入量为 0.5% 时, 石油烃具有最佳去除效果。TiO<sub>2</sub> 作催化剂时的最佳微波辐射时间为 5 min, C 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 为 7 min。土壤含水量是影响石油烃去除的重要因子, 土壤含水量为 16%~20% 时, 石油烃去除效果最好。TiO<sub>2</sub> 作催化剂、微波辐射 7 min、土壤含水量 16% 时, 石油烃的去除率最高, 可达 84.5%。微波加热和催化剂联合作用可增强污染土壤中石油烃的去除, 对石油污染土壤有一定修复作用, 具有一定应用前景。

**关键词:** 环境工程; 微波; 催化剂; 污染土壤; 石油烃

**中图分类号:** X53 **文献标识码:** A

## 0 引言

石油烃广泛存在于石油污染土壤中, 主要包括烷烃、环烷烃和芳香烃等各种碳氢化合物, 其中一些有机化合物可干扰动物内分泌系统, 影响生物和人类繁衍, 使免疫功能失调, 具有致癌、致畸和致基因突变作用, 严重威胁环境质量和人类健康。因此, 有关石油污染土壤的修复研究日益受到重视。目前, 有关石油污染土壤的修复技术主要包括物理修复、生物修复和化学修复等, 其中物理、化学修复费用高且处理不彻底; 生物修复虽然具有成本低、二次污染少及操作简单的优点, 但实际处理过程中受环境因素和气候条件的影响较明显, 难以控制且修复周期较长<sup>[1-3]</sup>。

近年来, 随着微波化学技术的发展, 微波技术广泛用于采油、炼油、冶金、环境污染治理等领域。采用传统加热方式去除土壤中可挥发的有害有机物时, 土壤表层易挥发有害物和水分的挥发加快, 从而导致土壤表层结构发生变化, 这可能阻止下层污染物的挥发。微波加热则是内外同时进行, 不会出现上述问题。微波加热技术具有加热速度快、无滞后效应、不阻碍反应进行、无不良副反应, 无温度梯度及无需加热介质等优

点<sup>[4]</sup>, 因此微波加热技术可能成为石油污染土壤治理的新技术。目前, 国内有关微波加热对石油污染土壤修复影响的报道较少。国外多采用微波辐照对多环芳烃和多氯联苯污染土壤的修复进行研究<sup>[5-7]</sup>。

本文针对辽河油田实际污染土样, 初步探讨微波和吸波催化剂联合去除石油污染土壤中石油烃的效果, 以期为该石油污染地区的土壤修复研究提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 催化剂种类与特性

试验用催化剂包括活性炭(C)、四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)。其中, 活性炭为分析纯, 比表面积为 0.5 m<sup>2</sup>/g, 平均粒径为 300 nm; 四氧化三铁为分析纯; 纳米二氧化钛为锐钛型, 比表面积为 50 m<sup>2</sup>/g, 平均粒径为 15~20 nm。

### 1.2 试验设计

土样取自辽河油田兴隆台采油区。将污染土壤与催化剂的混合物放入聚四氟乙烯密封罐(50 mL), 在微波消解仪中进行微波降解。催化剂质量分数为 0.1%~1.0%, 含水量为 5.0%~30.0%, 微波处理时间为 3~11 min。微波处理条件为微波频率 2 450 MHz、额定微波输出功率 400 W、压力 0.2 MPa。

### 1.3 试验方法

土壤中总石油烃含量(Total Petroleum Hydrocarbons, TPHs)的测定采用重量法<sup>[8]</sup>, 降解液中的石油烃含量采用紫外分光光度计法测定<sup>[9]</sup>。

采用 GCMS975(安捷伦公司)测定土壤中石油烃含量; 色谱柱为 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 升温程序为 40 °C(4 min) → 10 °C/min → 290 °C(8 min); 氮气流速为 1.2 mL/min; 分流比为 50; FID 检测器温度为 230 °C。同时, 设置不添加催化剂的对照组 CK。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同催化剂用量对石油烃去除率的影响

不同催化剂用量下, 经过 5 min 微波辐射后, 土壤中石油烃的去除率见图 1。可见, 加入催化剂 C、TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 后, 土样中石油烃的去除率显著提高。相同用量下, 采用催化剂 TiO<sub>2</sub> 时, 石油烃的去除率较大; 其次为 C 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 C, 质量分数为 0.2% 时, 石油烃去除效果最好, 去除率分别达 45.9% 和 70.0%; 对 TiO<sub>2</sub>, 质量分数为 0.5% 时, 石油烃的去除效果最好, 去除率约为 70.7%。

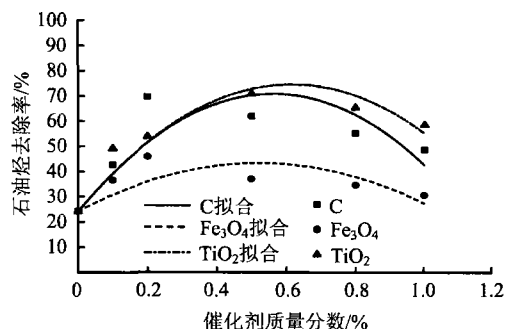


图1 不同催化剂添加量对污染土壤中石油烃去除率的影响

Fig.1 Effects of different dosages of catalyst on removal efficiency of petroleum hydrocarbons in contaminated soils

\* 收稿日期: 2008-07-22

**作者简介:** 吴丹, 讲师, 博士, 从事污染控制化学与技术研究; 李法云(通讯作者), 教授, 博士生导师, 从事生态修复、污染控制化学与环境评价研究, lifayun@lnu.edu.cn。

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(30570342); 国家重点基础研究发展计划项目(2004CB418506); 国家教育部留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2005]383号); 辽宁省高校污染控制与环境修复重点实验室与辽宁省环境保护开放实验室联合开放基金

催化剂质量分数达到0.5%后,若继续添加催化剂, $\text{TiO}_2$ 对石油烃的去除效果优于C。土壤中加入的吸波催化剂可有效吸收微波并将其转化为热能,而催化剂可将热能传导给周围土壤,使土壤温度迅速升高,并在一定温度下使土壤中石油烃污染物发生分解。催化剂可降低土壤污染物的反应活化能,使污染物在微波辐照下快速、高效去除。此外,由于不同吸波催化剂吸波加热及催化反应的能力不同,催化剂对污染物的去除效率也不同<sup>[7,10-13]</sup>。结果表明,催化剂添加量为0.2%时,C的吸波催化效果最好;催化剂添加量为0.5%时, $\text{TiO}_2$ 的吸波催化效果最好。

## 2.2 不同微波辐射时间对石油烃去除率的影响

催化剂最适宜用量( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和C为0.2%, $\text{TiO}_2$ 为0.5%)条件下,不同微波辐射时间后,土壤中石油烃去除效果的变化见图2。加入催化剂后,石油烃的去除率显著提高,其中添加 $\text{TiO}_2$ 时石油烃的去除率较高,其次为C和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。微波辐射5 min时,添加 $\text{TiO}_2$ 的土壤中石油烃的去除效果最好,去除率达73.3%;对C和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,微波辐射7 min时去除效果较好,石油烃去除率分别为69.7%和48.8%。土壤体系将微波能转化为热能,吸热升温的同时也向外辐射热能。微波辐照初期,微波能转化的热能大于体系向外辐射的热能,土壤温度升高,而土壤中石油烃的去除率也随之升高;继续微波辐照,当两种能量平衡,即微波能转化的热能等于体系向外辐射的热能时,土壤温度趋于稳定,而土壤中石油烃去除率的增加也不显著。

## 2.3 不同水分含量对石油烃去除率的影响

催化剂最适宜用量( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和C为0.2%, $\text{TiO}_2$ 为0.5%)条件下,经过7 min微波辐射的不同水分含量土样中,石油烃去除率的变化见图3。土壤中含水量为16%时,添加 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的土壤中石油烃的去除效果较好,石油烃去除率分别达84.5%和84.2%;土壤中含水量为20%时,添加C的土壤中石油烃的去除效果较好,石油烃的去除率为78.7%。水吸收微波能力很强,当采用微波辐射时,水吸收微波能并在升温后蒸发,从而通过微波诱导蒸汽蒸馏的方式将低沸点的易挥发有机污染物带出土壤,但这种蒸汽蒸馏作用对沸点较高的半挥发性或难挥发性污染物的去除效果不明显,因此污染物去除率达到最高值后不再随含水量的增加而明显增加。可见,

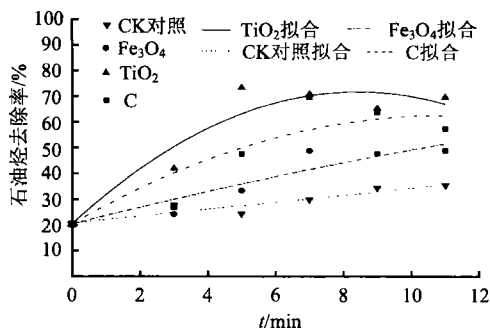


图2 不同微波辐射时间对污染土壤中石油烃去除率的影响

Fig.2 Effects of different microwave irradiation time on removal efficiency of petroleum hydrocarbons in contaminated soils

一定含水量有利于形成蒸汽蒸馏,增强污染物的去除效果。

## 2.4 反应前后样品主要成分的GC-MS分析

由微波处理前后土壤中主要成分的色谱图(图4和5)和表1可知,土壤中醇、酯、酮、酰胺、呋喃、苯胺、烷烃、烯烃等均有不同程度去除,这可能是因为碳链较长的石油烃在微波加热及催化剂联合作用下,分解为小分子石油烃化合物,而小分子化合物结构简单、沸点较低、挥发性较强,在微波加热过程中易于挥发而从土壤中去。

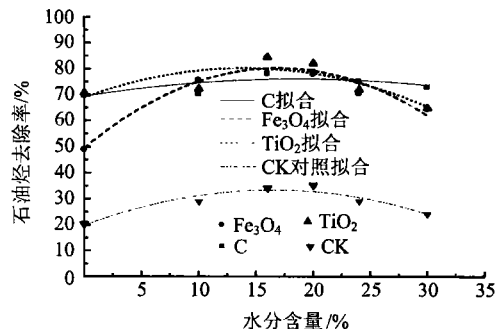


图3 不同水分含量对污染土壤中石油烃去除率的影响

Fig.3 Effects of different water contents on removal efficiency of petroleum hydrocarbons in contaminated soils

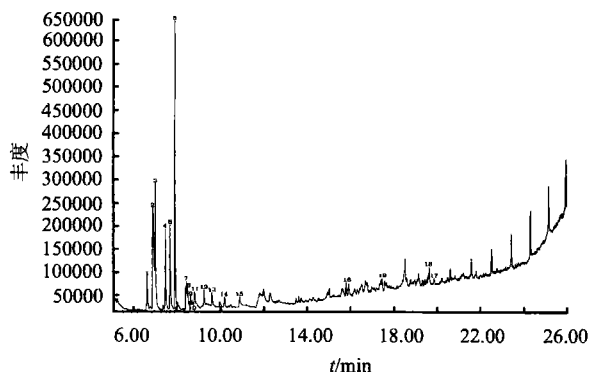


图4 微波处理前土壤中主要成分的色谱图

Fig.4 Chromatogram of main components in the soil before microwave irradiation

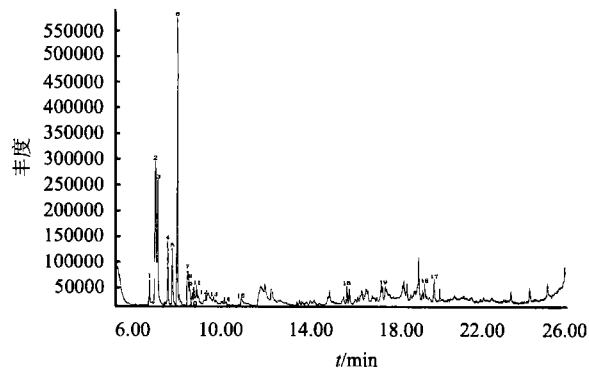


图5 微波处理后土壤中主要成分的色谱图

Fig.5 Chromatogram of main components in the soil after microwave irradiation

表1 样品定性分析

Table 1 Analysis of petroleum components in soil samples

序号	停留时间 RT/min	化合物名称
1	6.637	2-甲基-2-戊硫醇
2	6.902	1,1,2,2-四氯乙烷
3	7.013	亚硫酸异己基-2-丙酯
4	7.480	2,4-辛二酮
5	7.692	2,3,5-三甲基己烷
6	7.913	草酸环己基辛酯
7	8.443	草酸环己基壬酯
8	8.496	2,4-二甲基-2-戊烯
9	8.631	2,3,3-三甲基-1-丁烯
10	8.708	2-壬酮
11	8.823	1,2-二氯苯
12	9.252	2-甲基-5-戊基-四氢呋喃
13	9.623	2,4-辛二酮
14	10.210	3-甲基-2-丁酸烯丙基酯
15	10.899	5-氯-1-戊醇醋酸盐
16	15.806	N-(2-甲基苯基)-乙酰胺
17	19.836	2,4-二苯基-4-甲基-2(E)-戊烯
18	19.403	2,4-二苯基-4-甲基-1-庚烯
19	17.578	2,3,4-三氯苯胺
20	—	直链烷烃

### 3 结论

本文通过微波催化剂联合作用去除辽河油田石油污染土壤中的石油烃。投加适量催化剂并采用微波辐照时,污染土壤中石油烃去除率显著升高。相同用量下,采用催化剂 TiO<sub>2</sub> 时,石油烃的去除率较大;其次为 C 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。微波辐射时间和土壤水分含量是影响石油烃去除的重要因子。适宜微波辐射时间和土壤含水率条件下, TiO<sub>2</sub> 作催化剂时石油烃的去除率最高,可达 84.5%。C、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 催化剂对微波有很强吸收能力,可将微波能转化为热能并迅速传递给周围土壤,使土壤快速达到很高温度,从而使土壤污染物在高温下催化降解并去除。微波加热和催化剂联合作用可增强污染土壤中石油烃的去除,对石油污染土壤有一定修复作用,具有一定应用前景。

#### References(参考文献):

- [1] SU Zengjian(苏增建), LI Min(李敏), WANG Ying(王颖). Principle and research status of bioremediation to soil polluted by oil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences* (安徽农业科学), 2007, 35(6): 1742-1744.
- [2] WU Fan(吴凡), LIU Xunli(刘训理). Advancements of study on bioremediation of petroleum contaminated soils[J]. *Soils* (土壤), 2007, 39(5): 701-707.
- [3] QIAO Xingguo(焦兴国), LI Fayun(李法云), WANG Xiaojun(王效举), et al. Effects of freezing and thawing on microbial remediation of petroleum-contaminated soil[J]. *Journal of Meteorology and Environment*(气象与环境学报), 2006, 22(6): 56-60.
- [4] JOU C J. Degradation of pentachlorophenol with zero-valence iron coupled with microwave energy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 159(2): 699-702.
- [5] ABRAMOVITCH R A, HUANG B Z, ABRAMOVITCH D A, et al. In situ decomposition of PCBs in soil using microwave energy[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(10): 2227-2236.
- [6] ABRAMOVITCH R A, HUANG B Z, ABRAMOVITCH D A, et al. In situ decomposition of PAHs in soil and desorption of organic solvents using microwave energy[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(1): 81-87.

- [7] ABRAMOVITCH R A, LU C Q, HICKS E, et al. In situ remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(9): 1077-1085.
- [8] XIE Chongge(谢重阁). *Analysis methods of petroleum contaminations in environment* (环境中石油污染物的分析技术)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1987: 82-83.
- [9] State Environmental Protection Administration of China(国家环境保护总局). *Methods for the examination of water and wastewater* (水和废水监测分析方法)[M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 495.
- [10] GAO Z Q, YANG S G, SUN C, et al. Microwave assisted photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous TiO<sub>2</sub> nanotubes suspension[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58(1): 24-31.
- [11] BO L L, ZHANG Y B, QUAN X, et al. Microwave assisted catalytic oxidation of *p*-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1201-1206.
- [12] LÜ X M, XIE J M, SHU H M, et al. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline YFeO<sub>3</sub> and study of its photoactivity[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 138(3): 289-292.
- [13] ZHANG Wei(张威), WANG Peng(王鹏), ZHAO Shanshan(赵姗姗). Treatment of organic wastewater by granular activated carbon (GAC) adsorption-microwave induced oxidation process[J]. *Environmental Chemistry*(环境化学), 2007, 26(1): 27-30.

### Microwave radiation and catalyst integrated effect on the removal of petroleum hydrocarbon in contaminated soils

WU Dan<sup>1</sup>, LI Fa-yun<sup>1,2</sup>, QIAO Xing-guo<sup>3</sup>, ZHANG Ying<sup>1,2</sup>,  
LI Xia<sup>1,2</sup>, MA Xi-ping<sup>1</sup>

(1 School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2 School of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 3 Industrial Investment and Development Office, Liaoning (Yingkou) Coastal Industrial Base Administration Committee, Yingkou 115003, Liaoning, China)

**Abstract:** This paper intends to present its authors' research results over the integrated effect of microwave radiation and catalyst on the removing of hydrocarbon contaminants from the soil, including the activated carbon (C), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>. The operational conditions we have adopted can be described as follows: the microwave frequency is 2 450 MHz; the rated microwave output power is 400 W at the pressure of 0.2 MPa. The influence of the quantity of catalyst, the irradiation length of time of the microwave used and the soil water content on the actual removing results have also been investigated in turn. The actual results gained from our experimental study can be shown as follows: the removal efficiency of petroleum hydrocarbons in the contaminated soil has been remarkably increased due to the addition of 3 different kinds of catalyst, including activated carbon (C), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>. We have also found that the optimum removal efficiency of petroleum hydrocarbon contaminants can be obtained when the dosage of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and C contents was adopted at 0.2%, while that of TiO<sub>2</sub> was 0.5%, respectively. In addition, the optimum irradiation time should be 5 min for TiO<sub>2</sub> and 7 min for C and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> respectively. The other important influential factor that may affect the removal effect is the soil water content. The optimum water content is 16% - 20%. With the optimal dosage of the 3 catalysts and irradiation time for 7 minutes, the ideal removal efficiency of petroleum hydrocarbon contaminants can be gained is 84.5% when TiO<sub>2</sub> is used as the catalyst.

**Key words:** environmental engineering; microwave; catalyst; contaminated soil; petroleum hydrocarbon

**CLC number:** X53 **Document code:** A

**Article ID:** 1009-6094(2009)01-0051-03