



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202011129

中图分类号 X523

文献标识码 A

江晓铭, 蒋亚萍, 陈余道, 等. 过硫酸盐在岩溶管道地下水中的稳定性及其对苯系物的去除效果[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1395-1402.

JIANG Xiaoming, JIANG Yaping, CHEN Yudao, et al. Stability of persulfate in karst conduit groundwater and its removal effect of aromatics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1395-1402.

## 过硫酸盐在岩溶管道地下水中的稳定性及其对苯系物的去除效果

江晓铭<sup>1</sup>, 蒋亚萍<sup>1,2</sup>, 陈余道<sup>1,\*</sup>, 徐康<sup>1</sup>, 陆晓俊<sup>1</sup>, 郑果<sup>1,2</sup>

1. 桂林理工大学, 岩溶地区水污染控制与用水安全保障协同创新中心, 桂林 541004

2. 自然资源部南方石山地区矿山地质环境修复工程技术创新中心, 南宁 530031

第一作者: 江晓铭(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 污染水文地质学。E-mail: 539892609@qq.com

\*通信作者: 陈余道(1965—), 男, 博士, 教授。研究方向: 污染水文地质学。E-mail: cyd0056@vip.sina.com

**摘要** 原位化学氧化(in situ chemical oxidation, ISCO)是一种高效便捷的去除地下水有机污染物的技术, 相比于多孔介质, 岩溶地下河中 ISCO 技术应用还未见报道。为了更好地认识 ISCO 技术在岩溶地下河石油污染修复中应用的可行性, 使用过硫酸盐(persulfate, PS)作为化学氧化剂, 在实验室利用碳酸盐岩管道模型, 探查了不同浓度的过硫酸盐在岩溶管道内的迁移能力和稳定性, 评价了过硫酸盐对汽油苯系物组分(包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯)的去除效果。结果表明: 在管道流量为 120 mL·h<sup>-1</sup> 的水动力条件下, 过硫酸盐在未污染岩溶管道中具有较好的稳定性和较强的迁移能力; 在过硫酸盐投注浓度为 21 g·L<sup>-1</sup>、投注流量为 15 mL·h<sup>-1</sup> 情况下, 岩溶管道汽油苯系物的去除速率为 4.1 mg·h<sup>-1</sup>, PS 消耗速率为 86.2 mg·h<sup>-1</sup>; 流水状态下的去除效果比静水状态下的效果好。同时, 碳酸盐岩缓冲作用能够抑制化学氧化引起的 pH 下降, 并促进碳酸盐岩溶蚀, 使得钙离子含量增大。

**关键词** 岩溶管道; 过硫酸盐; 氧化修复; 苯系物; 地下水

在我国西南地区, 岩溶地下水资源是当地社会和经济发展的基石, 更是生态文明建设和可持续发展的重要保障<sup>[1]</sup>。然而, 由于岩溶发育强烈, 且地表缺少足够厚度的土壤防护层, 地表污染物在缺少防渗条件下容易直接侵入含水层导致地下水污染<sup>[2]</sup>。随着我国石油产业的发展, 在石油的开采、运输、储存、加工和使用过程中不可避免会发生泄漏, 从而引起地下水遭受石油芳香烃有机污染。其典型污染组分苯、甲苯、乙苯和二甲苯(benzene, toluene, ethyl benzene, xylenes, 简称 BTEX)具有很强的挥发性、迁移性和致癌性<sup>[3-4]</sup>, 一旦发生油品泄漏, 会严重危及地下水环境安全。

目前, 原位化学氧化(in situ chemical oxidation, ISCO)技术被认为是修复地下水 BTEX 污染的有效途径<sup>[5]</sup>, 其原理是将强氧化剂投注到受污染的地下水中, 使之与有机污染物发生氧化反应, 促进污染物氧化分解并最终矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[6]</sup>。由于过硫酸盐(persulfate, PS)具有氧化还原电位高、在常态下比芬顿试剂和臭氧等氧化剂更稳定、且易溶于水等特点<sup>[7-9]</sup>, 常被用来氧化芳香烃和其他石油烃化合物<sup>[10-11]</sup>。然而, 对于广泛分布的岩溶地下河, 利用 PS 修复石油芳香烃污染的研究报道

收稿日期: 2020-11-23; 录用日期: 2021-02-07

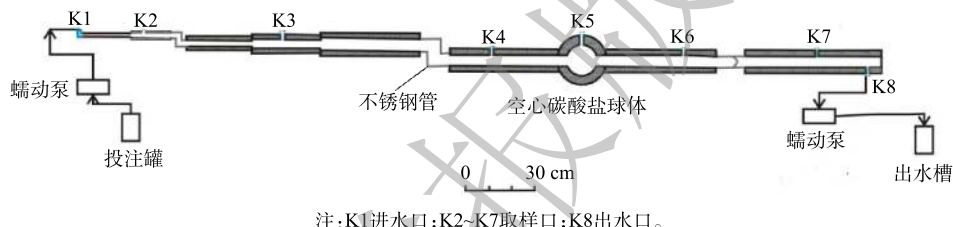
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41967028); 广西自然科学基金重点项目(2019GXNSFDA245030)

很少见,因此,其应用潜力具有不确定性。为更好地认识这个问题,本研究利用碳酸盐岩管道模型,在实验室开展人工流条件下 PS 修复汽油 BTEX 污染的研究,旨在认识并评价岩溶地下河管道中 PS 稳定性和化学氧化修复效果,且分析其主要的影响因素,可为实际场地修复 BTEX 污染提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

实验使用的碳酸盐岩管道模型主要由扁豆状灰岩制成(图1),以反映自然界岩溶发育的岩性特征。根据 X 衍射荧光分析(ZSX Primus II,日本),管道模型的灰岩组分为 CaO 44.375%、SiO<sub>2</sub> 12.219%、MgO 0.672%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.535% 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.357%。模型主干由 8 段内径 1~5 cm 碳酸盐岩管道、1 个内径为 10 cm 的空心碳酸盐岩球体和 3 个不锈钢管连接组成,总长 367.5 cm,管道内壁表面积 5 602 cm<sup>2</sup>,体积 8 672 cm<sup>3</sup>。进水口 K1 和出水口 K8 均连接蠕动泵,以控制管道进出水流量。在进出水口之间设置了 6 个开口向上的取样孔(K2~K7),他们与进水口之间的距离分别为 28、89、180、218、263 和 320 cm。本次研究利用该模型开展了未污染条件下的 PS 稳定实验和污染条件下的 PS 修复实验。



注:K1进水口;K2~K7取样口;K8出水口。

图1 实验装置模型

Fig. 1 Experimental device model

### 1.2 实验材料

实验用水为桂林理工大学雁山校区 9 栋旁的浅层地下水,其水化学背景值如表 1 所示。采用的 92#汽油购自桂林中国石化良丰加油站,实验试剂均为分析纯,包括过硫酸钠(PS)、氯化钠、碳酸氢钠、碘化钾。

表 1 实验采用的地下水物理化学特征

Table 1 Physical-chemical characteristics of groundwater used in the experiment

数值	主要离子和溶解氧含量/(mg·L <sup>-1</sup> )					EC/(μS·cm <sup>-1</sup> )	Eh/mV	pH
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	DO			
范围	2.6~11.1	5.31~22.25	150~183	45~68	7.6~9.1	271~347	-73.3~-47.4	7.5~8.4
平均值	8.6	11.45	161	58	8.1	322	-62.7	8.0

考虑到石油污染源区地下水中 BTEX 污染物浓度高的特点,实验设计 BTEX 组分来源于汽油饱和溶液,初始目标浓度为 80 mg·L<sup>-1</sup>。具体配置方法为:在 10 L 的蜀牛玻璃罐中加入 300 mL 的 92#汽油和 9 700 mL 的地下水配置成汽油溶液并用木塞密封,之后定时摇晃 4~5 d,避光静置 24 h 后取下清液而得<sup>[12]</sup>。对于 PS 修复实验,PS 的投剂量用 PS:BTEX 摩尔比控制,按照 PS:BTEX 的摩尔比为 18:1,称取相应的过硫酸钠粉末配置相应浓度过硫酸钠溶液,现用现配。

### 1.3 实验方案

1) PS 稳定实验。为了解过硫酸钠在未污染岩溶管道中的迁移特征及其稳定性,在 K1 点分 3 次分别投注浓度为 5、10 和 20 g·L<sup>-1</sup> 的 PS 溶液 10 mL,瞬时投注,并在出水口 K8 监测每次投注

后 PS 浓度变化。每次投注 PS 前, 先向管道注入地下水运行空白实验一周, 使水质恢复到背景状况(表 1), 管道进出水流量稳定在  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2) PS 修复实验。该实验目的是探查 PS 去除岩溶管道地下水中汽油污染物 BTEX 的效果, 实验分流水状态和静水状态两个阶段并进行对比, 共持续 2 158 h。实验开始前, 管道中水质维持在表 1 所示的状态。实验开始后, 以  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  的流量在 K1 孔连续投注含 BTEX 的汽油饱和溶液, 待出水中 BTEX 浓度相对稳定后, 于第 1 006 h 在 K2 孔以  $15 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  的流量连续投注 PS 溶液, 汽油饱和溶液投注流量相应减小为  $105 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ , 以维持进水总流量为  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  不变。根据进水流量比例计算, PS 投注浓度为  $21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 与汽油饱和溶液混合后 PS 浓度约  $3 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在实验后期第 1 450 h 停止进水和出水, 使管道内的水体处于静止状态, 目的是对比流水状态和静水状态下水力条件变化对修复效果的影响。

#### 1.4 采样与分析

1) PS 稳定实验取样方案。投注 PS 之后每 8 h 在 K1 和 K8 孔取样分析进、出水中的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和 pH 等, 每天测 1 次  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$ , 其他取样孔不定时取样。

2) PS 修复实验取样方案。每天在 K1 孔取样分析进水中的 BTEX、pH 和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 在 K8 号孔取样分析出水中的 BTEX、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等; 每 2 d 测 1 次进出水中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$ , 其他取样孔不定时取样。

样品分析时, 采集水样量 20 mL, 用气相色谱仪 (Agilent 7890 B) 检测分析 BTEX, 色谱柱型号为 HP-5MS,  $30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 250 \mu\text{m}$ , 色谱条件参见已有研究<sup>[13]</sup>; 用美国哈希 HQ30d 分析仪检测 pH 和 DO; 根据碘量法<sup>[14]</sup>, 用紫外可见分光光度计 (UV-5800(PC)) 检测 PS 浓度, PS 浓度和吸光度的可决系数达到 0.999 8; 用配有高性能阴离子色谱柱的离子色谱 (DIONEXICS-1000IC) 检测  $\text{SO}_4^{2-}$ , 分析前使用  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜对水样进行过滤处理, 采用外标法进行含量测定, 色谱条件参见已有研究<sup>[15]</sup>; 使用滴定法检测  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PS 稳定实验

在 PS 稳定实验中, 5、10 和  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  3 种不同浓度条件下的 PS 持续监测时长分别为 272、328、328 h, 出水口 K8 获得的 PS 浓度与时间的关系曲线, 结果如图 2 所示。为便于对比分析, 图 2 同时列出了郑民杰<sup>[16]</sup> 在同一装置中相同流量条件下获得的荧光素钠示踪数据曲线。

由图 2 可知, 投注浓度为低浓度 ( $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和中浓度 ( $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, PS 在管道中的浓度-时间曲线浓度峰值出现的时间较一致, 峰值浓度分别为  $3.79 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $7.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 后者约是前者的 2 倍, 与进水浓度的倍数关系一致。投注浓度为高浓度 ( $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, PS 在出水口出现了主峰和次峰, 浓度分别为  $11.58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $10.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。荧光素钠作为示踪剂, 在管道中不容易被岩石吸附, 亦不与其他物质发生反应, 并且检测精度高, 能够精确描述非反应物质在管道中的迁移信息<sup>[17]</sup>。与荧光素钠对比, 不同投注浓度的 PS 在相同水流速度条件下具有与荧光素钠相似的拖尾曲线, 在实验结束时浓度检测均不明显。

1) PS 浓度衰减动力学特征。通过对图 2 中 4 个浓度与时间曲线下落翼进行指数方程(式 (1))拟合, 可以反映 PS 在管道中衰减动力学特征。

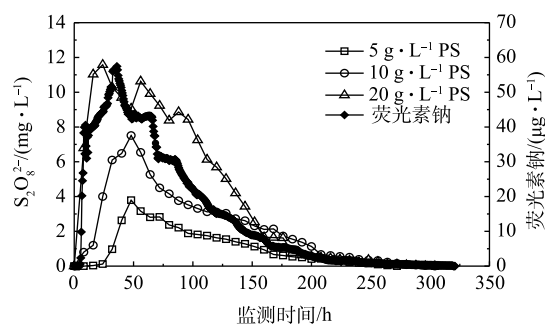


图 2 不同投注浓度 PS 与荧光素钠<sup>[16]</sup> 在出水口 (K8) 的浓度-时间曲线

Fig. 2 Concentration-time curves of different injection concentrations of PS and sodium fluorescein<sup>[16]</sup> at outlet (K8)

$$\ln(C_m/C_t) = kt \quad (1)$$

式中： $C_m$  为峰值浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_t$  为  $t$  时刻变化浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $k$  为一级衰减速率常数， $\text{h}^{-1}$ ； $t$  为监测时间， $\text{h}$ 。

由表2可以看出，指数方程拟合效果显著 ( $R^2 > 0.90$ )，其中PS一级衰减速率常数为0.011~0.013  $\text{h}^{-1}$ ，半衰期为120.9~124.9  $\text{h}$ ，2种参数均与荧光素钠相近，说明PS本身在管道中具有较好的稳定性。

2) PS迁移特征及参数。根据PS在管道出水中的浓度变化，利用QTRACER2程序<sup>[18]</sup>分析浓度-时间系列数据，可以反映PS在管道中迁移的相关水力特征(表3)。结果表明，不同浓度PS的回收率均比荧光素钠低。由于后者是非反应物质，回收效果较好，而PS回收率下降可能与自身分解有关<sup>[19-20]</sup>。PS自身分解过程<sup>[21]</sup>可以用式(2)表示。



由式(2)可知，PS在水体中的分解会产生 $\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。由监测结果可知，在3种PS投注浓度下管道出水中的溶解氧和 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度变化不大，PS分解现象不明显，这说明PS在管道中具有较好的稳定性。同时也可以看出，随着PS浓度增大，在管道中的迁移速度相对加快，平均滞留时间缩短，这可能与管道中浓度梯度较高、扩散能力较强有关。总体上，PS的平均滞留时间、平均迁移速度和纵向弥散系数都与示踪剂荧光素钠相近，表明PS在管道中具有较强的迁移能力和较好的稳定性。

## 2.2 修复实验

1) 化学氧化效果。该组实验首先注入汽油饱和溶液，当出水和进水中的BTEX浓度基本相近后，在第1006  $\text{h}$ 开始向K2孔连续添加PS溶液(浓度为 $21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )，与汽油饱和溶液混合后PS浓度约 $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图3)。随着PS连续注入，管道出水口K8孔PS浓度呈现上升，并趋于平稳。过硫酸盐作为强氧化剂，可以将

水中的BTEX污染物有效地去除<sup>[22-24]</sup>。PS的添加引起出水中的BTEX浓度迅速下降，在1006~1114  $\text{h}$ 内，出水中BTEX浓度由 $62.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到了 $33.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，之后趋于平稳；通过指数方程拟合，BTEX在连续投注PS期间的准一级衰减速率常数为 $0.0062 \text{ h}^{-1}$  ( $R^2=0.9114$ )。在停止进出水时(第1450  $\text{h}$ )，K8出水口处的PS和BTEX浓度分别达 $2339.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $32.415 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，残余浓度较高。

根据前面的PS稳定实验可知，在没有BTEX存在时，PS具有与非反应示踪剂荧光素钠相似的稳定性，虽然具有一定程度的分解<sup>[25]</sup>，但质量损失较低。在出现汽油BTEX有机物后，不仅BTEX浓度明显下降，而且PS浓度也迅速下降。这表明PS与BTEX接触后发生了化学氧化反应，反应方程<sup>[26]</sup>如式(3)~(5)所示。

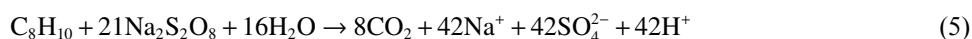
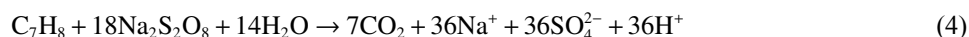
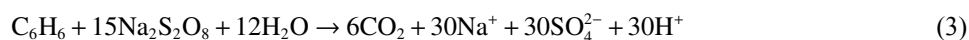


表2 PS和荧光素钠的衰减速率常数和半衰期

Table 2 Decay rate constants and half-life of PS and sodium fluorescein

组分	$k/\text{h}^{-1}$	$T/\text{h}$	$R^2$
5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS	0.013	120.9	0.984 4
10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS	0.012	122.8	0.965 7
20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS	0.011	124.9	0.905 8
荧光素钠	0.016	115.9	0.986 4

注： $T$ 为半衰期； $R^2$ 为相关系数。

表3 PS和荧光素钠在管道中迁移的水力特征

Table 3 Hydraulic characteristics of various concentrations PS and sodium fluorescein

组分	回收率/ %	平均滞留 时间/d	平均迁移 速度/ $(\text{m}\cdot\text{d}^{-1})$	纵向弥散 系数/ $(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS	74.6	4.13	0.85	$0.47\times 10^{-5}$
10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS	84.3	3.92	0.96	$0.47\times 10^{-5}$
20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PS	74.7	3.17	1.22	$0.47\times 10^{-5}$
荧光素钠	91.9	3.48	1.08	$0.39\times 10^{-5}$

为了解岩溶管道水流静止条件下的 PS 氧化效果, 第 1 450 h 停止进水和出水, 这种状态与枯水季节管道水流停滞的情形相似。结果表明, 在 1 451~1 678 h 内管道内 BTEX 浓度进一步下降, 由  $31.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  下降到  $25.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 之后趋于平稳的态势; 通过指数方程拟合得出, BTEX 在静水期间的准一级衰减速率常数为  $0.0023 \text{ h}^{-1}$  ( $R^2=0.9785$ )。同时, 管道内 PS 浓度也出现明显下降, 实验结束时 PS 在出水口浓度下降到  $683.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 仍然有较高的 PS 残余量, 结果如图 3 所示。

进出水质量平衡计算表明 (表 4), 在流水化学氧化阶段 (1 006~1 449 h), 进出水中 BTEX 和 PS 在单位时间内质量分别减少  $4.14 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$  和  $86.2 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ , 其中 BTEX 去除效率比投注 PS 前 (0~1 005 h) 有明显提升 (该期间单位时间内质量减少  $2.44 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ )。这表明化学氧化作用能够在短时间内有效去除管道内的 BTEX, 比自然衰减的效果强。在静水期间 (1 450~2 158 h), 虽然没有补充 PS 和 BTEX, 但管道内残留的 BTEX 和 PS 继续反应, BTEX 单位时间内质量减少  $0.60 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ , PS 单位时间内质量减少  $14.1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ 。由此, 流水条件下 BTEX 去除效率是静水条件下的 9 倍, 对应的 PS 消耗效率是 6 倍。静水条件下化学氧化效果较低, 与水体不流动、PS 缺乏补充并处于较低浓度水平是有关的。

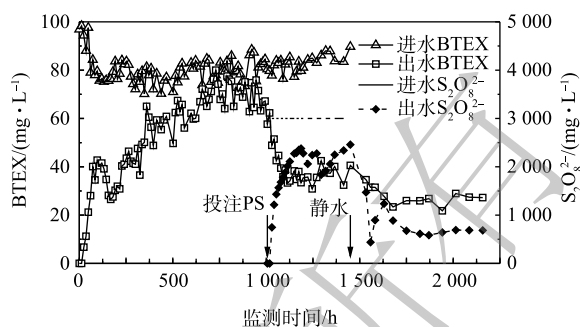


图 3 进出水中 BTEX 和 PS 的浓度变化

Fig. 3 Changes of BTEX and PS concentrations in the influent and effluent

表 4 主要组分在不同实验时段的质量变化

Table 4 Quality changes of main components in different experimental periods

组分	实验时段/h	进水中质量/mg	出水中质量/mg	质量变化/mg	单位时间内的质量变化/( $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ )
BTEX	0~1 005	8 863.4	6 409.5	-2 453.9	-2.44
	1 006~1 449	3 891.2	2 055.2	-1 836.0	-4.14
	1 450~2 158	1 177.3*	758.6**	-418.7	-0.60
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	1 006~1 449	139 860	101 582.1	-38 277.9	-86.2
	1 450~2 158	34 542*	24 578**	-9 964	-14.1
$\text{SO}_4^{2-}$	0~1 005	1 201.5	1 070.7	-130.8	-0.1
	1 006~1 449	314.2	11 651.8	+11 337.6	+25.5
	1 450~2 158	2 943.5*	11 310.0**	+8 366.5	+11.8
$\text{Ca}^{2+}$	0~1 005	6 937.9	7 392.5	+454.6	+0.5
	1 006~1 449	3 493.4	6 688.3	+3 194.9	+7.2
	1 450~2 158	1 882.7*	2 671.9**	+789.2	+1.1

注: \*表示静水阶段第 1 450 h 时管道内所含物质的质量; \*\*表示静水阶段第 2 158 h 管道内所含物质的质量; +表示质量增加, -表示质量减少。

2) 化学氧化导致的水化学特征变化。投注 PS 溶液引起了管道中 pH 和硫酸盐、钙离子、重碳酸根等组分浓度在出水中不同程度的变化。对于出水中的 pH, 在投注 PS 后因受化学氧化作用产酸的影响而呈现下降, 但由于碳酸盐岩的缓冲作用<sup>[27]</sup>, pH 下降幅度不大 (图 4)。PS 投注前, pH 平均值为 7.9; PS 投注后, 流水和静水状态下 pH 平均值分别为 7.6 和 6.8。在静水状态下, 由于缺乏水流交替, 因酸的积累导致 pH 下降较为明显。

硫酸盐作为 PS 和 BTEX 反应后的产物, 在投注 PS 前出水中的硫酸盐浓度稳定, 平均浓度为  $10.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 进出水中硫酸盐质量稳定(表 4); 投注 PS 后流水期间(1 006~1 449 h), 出水中的硫酸盐平均浓度上升到  $243 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 单位时间质量增加  $25.5 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ ; 静水期间(1 450~2 158 h), 出水口 K8 处硫酸盐平均浓度上升到  $1 485.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 单位时间质量增加  $11.8 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 5, 表 4)。由于高浓度硫酸根离子对人体危害较大, 世界卫生组织有明确规定, 饮用水中的硫酸根离子浓度应低于  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [28], 因此, 在利用 PS 氧化降解污染物的同时, 也要做好对硫酸根离子相应的处理。

由图 6 可知, 碳酸盐岩在抑制 pH 下降的同时, 也导致出水中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的持续上升。相应的  $\text{HCO}_3^-$  浓度在此期间也逐渐上升, 最高浓度达到了  $244.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在静水条件下, PS 和 BTEX 反应生成了更多的  $\text{H}^+$ , 导致了这期间  $\text{HCO}_3^-$  浓度因为碳酸平衡而下降。

3) 影响 PS 化学氧化的因素。首先, 水力因素对 PS 氧化效果具有一定的影响, 水体流动有利于 PS 与污染物的接触、氧化, 而静水会导致氧化速率下降。其次, 碳酸盐岩对 pH 的缓冲可能影响 PS 氧化效果。本实验投注 PS 与 BTEX 的摩尔比为 18:1, 理论上可以完全氧化管道内的 BTEX[29]。在投注 PS 后, 流水状态和静水状态的 pH 均在 6.5~7.5, 无法达到 PS 氧化效果最佳时的 pH(3~5)[30]。这可能会影响 PS 的氧化能力, 进而影响 BTEX 的去除效率。

### 3 结论

1) 在未污染岩溶管道地下水中, PS 具有较好的稳定性和较强的迁移能力, 这种特征有利于 PS 与污染物的接触以及 PS 对污染物的化学氧化。

2) 在汽油污染岩溶管道介质中, PS 能够有效去除典型苯系物 BTEX, 其中流水条件下的去除效率比静水条件下的去除效率高。

3) 岩溶管道地下水中的 ISCO 能够导致水体 pH 下降, 但因碳酸盐岩缓冲作用, 其下降幅度较小; pH 下降可促进碳酸盐岩溶蚀, 并导致水体中钙离子浓度升高。

### 参考文献

[1] 卢丽, 王喆, 裴建国, 等. 西南地区典型岩溶地下水系统污染模式[J]. 南水北调与水利科技, 2018, 16(6): 89-96.

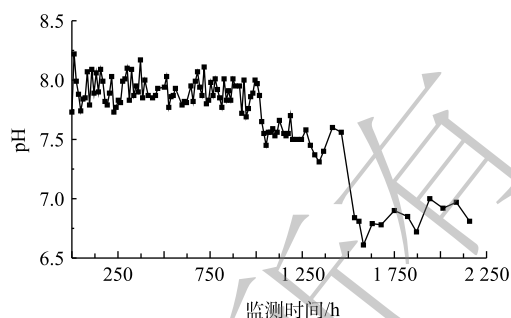


图 4 修复实验出水中 pH 的变化

Fig. 4 Changes of pH in the effluent of remediation experiment

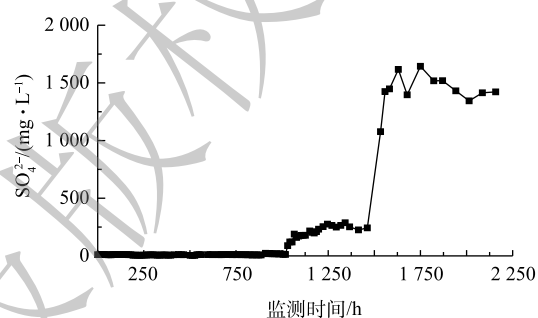


图 5 出水中硫酸根浓度的变化

Fig. 5 Changes of sulfate radical concentration in the effluent of remediation experiment

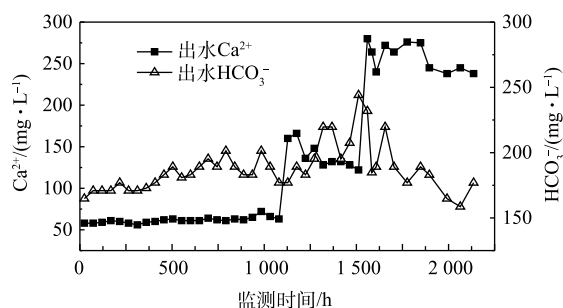


图 6 修复实验出水中钙离子和重碳酸根浓度变化

Fig. 6 Changes of calcium ion and bicarbonate concentration in the effluent of the remediation experiment

- [2] 杨青, 陈小华, 孙从军, 等. 地下水浅埋区某加油站特征污染物空间分布[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 98-103.
- [3] 尹贞, 廖书林, 马强, 等. 化学氧化技术在地下水修复中的应用[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4910-4914.
- [4] BERIRO D J, CAVEM R, WRAGG J, et al. A review of the current state of the art of physiologically-based tests for measuring human dermal in vitro bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305: 240-259.
- [5] XU J L, DU J, LI L, et al. Fast-stimulating bioremediation of macro crude oil in soils using matching Fenton pre-oxidation[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126622.
- [6] CHEN Y D, JIANG Y P, ZHU Y N, et al. Fate and transport of ethanol-blended dissolved BTEX hydrocarbons: a quantitative tracing study of a sand tank experiment[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 70(1): 49-56.
- [7] SRA K S, THOMSON N R, BARKER J F. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(8): 3098-3104.
- [8] LONG A H, LEI Y, ZHANG H, et al. In situ chemical oxidation of organic contaminated soil and groundwater using activated persulfate process[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(5): 898-908.
- [9] LIU Y D, ZHANG Y Z, ZHOU A G. A potential novel approach for in situ chemical oxidation based on the combination of persulfate and dithionite[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 693: 133635.
- [10] USMAN M, CHEEMA S A, FAROOQ M. Heterogeneous Fenton and persulfate oxidation for treatment of landfill leachate: A review supplement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 256: 120448.
- [11] 李永涛, 岳东, 熊鑫高原, 等. 零价铁活化过硫酸钠降解含油废水[J]. 环境工程学报, 2016, 10(8): 4239-4243.
- [12] 潘勇军, 陈余道, 蒋亚萍, 等. 岩溶地下河入口洞穴固结土对BTEX吸附-解吸研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(11): 52-57.
- [13] 迟金磊, 蒋亚萍, 陈余道, 等. 石灰岩含水介质中苯系物(BTEX)生物可降解性判识[J]. 高校地质学报, 2014, 20(3): 476-481.
- [14] LIANG C J, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [15] 童奇玲, 蒋亚萍, 陈余道. 运用批实验研究溶解氧对米酒去除硝酸盐的影响[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 44-49.
- [16] 郑民杰. 岩溶管道中苯和甲苯自然衰减与反硝化增强修复实验研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2017.
- [17] 陈余道, 程亚平, 王恒, 等. 岩溶地下河管道流和管道结构及参数的定量示踪: 以桂林寨底地下河为例[J]. 水文地质工程地质, 2013, 40(5): 11-15.
- [18] FIELD M S. The QTRACER2 program for tracer-breakthrough curve analysis for tracer tests in karstic aquifers and other hydrologic systems[M]. Washington: National Center for Environmental Assessment-Washington Office, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 2002.
- [19] AMY L T, MUSHTAQUE A, RICHARD J W, et al. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 153-159.
- [20] WEN D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.
- [21] 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.
- [22] CASSIDY D P, SRIVASTAVA V J, DOMBROWSKI F J, et al. Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil[J]. *Journal of Hazardous*

Materials, 2015, 297: 347-355.

- [23] FANG S C, LO S L. Application of sodium persulfate as the in-situ remediation for groundwater contamination at a gasoline service station[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2011, 15(2): 280-290.
- [24] XIA Y, CHENG Y P, LI L Y, et al. A microcosm study on persulfate oxidation combined with enhanced bioremediation to remove dissolved BTEX in gasoline-contaminated groundwater[J]. Biodegradation, 2020, 31(3): 213-222.
- [25] LIU H Z, BRUTON T, DOYLE F, et al. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)-and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(17): 10330-10336.
- [26] WEI Y X, THOMSON N R, ARAVENA R, et al. Infiltration of sulfate to enhance sulfate-reducing biodegradation of petroleum hydrocarbons[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 2018, 38(4): 73-87.
- [27] 邢广萍, 王清奎, 李亚红. 关于白云石粉调节基质PH值的探讨[J]. 山东林业科技, 2006(4): 19-20.
- [28] AHMET A, SELIM D, MEHMET E, et al. Removal of sulphate from landfill leachate by crystallization[J]. Environmental Engineering Research, 2019, 24(1): 24-30.
- [29] SRA K S, THOMSON N R, BARKER J F, et al. Persulfate treatment of dissolved gasoline compounds[J]. Journal of Hazardous, Toxic & Radioactive Waste, 2013, 17(1): 9-15.
- [30] 白亚林. 过硫酸盐复合氧化体系去除地下水中挥发性石油烃的研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2017.

(责任编辑: 曲娜)

## Stability of persulfate in karst conduit groundwater and its removal effect of aromatics

JIANG Xiaoming<sup>1</sup>, JIANG Yaping<sup>1,2</sup>, CHEN Yudao<sup>1,\*</sup>, XU Kang<sup>1</sup>, LU Xiaojun<sup>1</sup>, ZHENG Gao<sup>1,2</sup>

1. Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Water Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

2. Technical Innovation Center of Mine Geological Environmental Restoration Engineering in Southern Karst Area, Nanning 530031, China

\*Corresponding author, E-mail: cyd0056@vip.sina.com

**Abstract** In situ chemical oxidation (ISCO) is an efficient and convenient technology to remove organic pollutants in groundwater. However, compared with porous media, the application of ISCO technology in karst underground rivers has not been reported yet. In order to better understand the feasibility of the application of ISCO technology in karst underground river contaminated by petroleum hydrocarbons, persulfate (PS) was used to investigate its migration ability and stability, and the effect of aromatic hydrocarbons (including benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) removal by PS was evaluated with a carbonate conduit model in laboratory. The results showed that PS had good stability and strong migration ability in the uncontaminated karst conduit with the flow rate of  $120 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . When the concentration of injected persulfate was  $21 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and the injection flow was  $15 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ , the removal rate of aromatics was  $4.1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ , and the consumption rate of PS was  $86.2 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ . The removal effect of aromatics by PS in flow-water state was better than that in static-water state. The buffering of carbonate rocks could inhibit the pH decrease caused by chemical oxidation, promote carbonate karst erosion, and increase the content of calcium ion.

**Keywords** karst conduit; persulfate; in situ chemical oxidation; aromatics; groundwater