

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.03.017

徐金兰, 刘博雅. 盐酸羟胺促进分级 Fenton 氧化土壤长链原油的试验研究. 土壤, 2020, 52(3): 539–544.

## 盐酸羟胺促进分级 Fenton 氧化土壤长链原油的试验研究<sup>①</sup>

徐金兰, 刘博雅

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

**摘要:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分次投加可以提高石油烃(total petroleum hydrocarbons, TPH)去除率, 本试验选用 900 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分 3 次投加的方式进行分级 Fenton 氧化修复长链原油污染土壤。在 Fe<sup>2+</sup>、固相铁、Fe<sup>2+</sup>+盐酸羟胺、固相铁+盐酸羟胺 4 种催化体系下进行试验, 发现在向 Fe<sup>2+</sup> 体系和固相铁体系加入盐酸羟胺后, 后两级反应·OH 强度明显增强, 是未加入盐酸羟胺体系下的 3 倍 ~ 4 倍, TPH 及长链烃氧化量也大幅提高。采用向 Fenton 体系中加入盐酸羟胺的方式, 克服了分级 Fenton 氧化过程中由于 Fe<sup>2+</sup> 不足导致·OH 强度较第一级显著降低、TPH 及长链烃氧化量大幅下降的缺陷, 促进了后两级反应过程中·OH 的产生, 从而大大提高了后两级 TPH 及长链烃的去除效果, 使后两级去除效果与第一级接近, 能够维持在较高水平, 为急需短时间进行的土壤修复提供了一定的理论依据。

**关键词:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分次投加; 盐酸羟胺; ·OH 强度; 长链烃; 氧化效果

中图分类号: X53 文献标志码: A

### Experimental Study of Hydroxylamine Hydrochloride on Improving Fenton Oxidation of Long Chain Crude Oil in Soil

XU Jinlan, LIU Boya

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** The removal rate of total petroleum hydrocarbons (TPH) can be improved by stepwise addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and the 900 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was divided into 3 times for stepwise Fenton oxidation to remediate the soil polluted by long chain oil in this study. Experiment was conducted under the four catalysis systems, i.e., Fe<sup>2+</sup>, solid iron, Fe<sup>2+</sup>+ hydroxylamine hydrochloride, solid iron + hydroxylamine hydrochloride. It was found that ·OH intensities were facilitated significantly in the last two reactions when hydroxylamine hydrochloride was added to Fe<sup>2+</sup> and solid iron systems, which was 3–4 times of the system without hydroxylamine hydrochloride. The oxidation of TPH and long chain hydrocarbon were also greatly increased. Hydroxylamine hydrochloride could overcome the shortcomings of significant reduction of ·OH intensity than the first stage and the significant decreases of oxidation of TPH and long chain hydrocarbons which are attributed to the lack of Fe<sup>2+</sup>, facilitated significantly ·OH production in second and third stages, thus, greatly improved the removal efficiencies of TPH and long chain hydrocarbon similar to the first stage and could be maintained at a higher level. This study could provide certain theoretical bases for the urgent need for short-term soil remediation.

**Key words:** Stepwise addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Hydroxylamine hydrochlorid; ·OH intensity; Long chain hydrocarbon; Oxidation efficiency

土壤是生态环境的重要组成部分, 是其赖以生存、发展的主要资源<sup>[1]</sup>。我国目前土壤污染总超标率高达 16.1%<sup>[2]</sup>。其中有机类污染物, 尤其是石油污染物已成为导致土壤安全问题的重要因素之一<sup>[3-5]</sup>。石油污染物会引起土壤结构、性质及微生物群落的变化, 且具有致癌、致畸、致突变的特点<sup>[6-7]</sup>。目前常

用的修复石油污染土壤的方法主要有物理修复法、化学修复法、生物修复法以及多种修复技术联用等<sup>[8-10]</sup>。其中化学氧化技术因其修复效率高、对污染物类型不敏感受到广泛关注<sup>[11]</sup>。Fenton 氧化是一种常用的化学处理方法, 能够快速、有效地去除残留于土壤中的石油烃类污染物, 且成本较低<sup>[12]</sup>。然而 Fenton 氧化在

①基金项目: 国家自然科学基金项目(51778524)资助。

作者简介: 徐金兰(1973—), 女, 浙江兰溪人, 博士, 教授, 一直从事石油污染土壤原位修复技术相关领域的教学和科研工作。

E-mail: xujinlan@xauat.edu.cn

去除土壤中有机污染物的同时,也会破坏土壤有机质,杀死土壤中大量的土著细菌,这不仅破坏了土壤本身的性质,还会浪费部分氧化剂从而影响石油烃(total petroleum hydrocarbons, TPH)的氧化。有研究表明,低浓度的  $H_2O_2$  可以减小 Fenton 氧化过程对有机质<sup>[13]</sup>和土著细菌的破坏<sup>[14-16]</sup>,因此本研究采用高浓度  $H_2O_2$  分次投加的方式进行 Fenton 氧化。

Fenton 体系中添加的溶解性  $Fe^{2+}$  导致  $\cdot OH$  产生较快,且  $\cdot OH$  本身寿命很短,因此使得 Fenton 体系极不稳定;而采用分次投加的方式时 TPH 在第一级反应过程中被大量去除,第二、三级反应过程中去除量明显降低,这是因为 Fenton 体系中  $Fe^{2+}$  被氧化成  $Fe^{3+}$  致使  $Fe^{2+}$  不足导致的。针对以上两个缺陷,本研究采用 4 种催化方式进行 Fenton 氧化:①溶解性  $Fe^{2+}$  作为催化剂(称为  $Fe^{2+}$  体系);②将溶解性  $Fe^{2+}$  与土壤有机质结合形成一种土壤固相铁作为催化剂,以提高 Fenton 体系稳定性<sup>[17-18]</sup>(称为固相铁体系);③在  $Fe^{2+}$  体系每一级反应中通过加入盐酸羟胺将体系中

的  $Fe^{3+}$  还原成  $Fe^{2+}$ (称为  $Fe^{2+}$ +盐酸羟胺体系);④在固相铁体系每一级反应过程中加入盐酸羟胺(称为固相铁+盐酸羟胺体系)。本研究分析了 4 种催化方式下  $\cdot OH$  的变化规律以及对土壤中 TPH 及长链烃的去除效果,以期为我国石油污染土壤的修复提供一定的理论依据和技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品

试验采用两种石油污染土壤,土壤 S1 取自陕西西安东郊某停车厂,土壤 S2 取自陕北油田,供试土壤理化性质见表 1,土壤中各链烃组分含量及其所占比例如图 1 所示。由于两种土壤地理位置及功能不同,其理化性质存在较大差异。土壤 S1 链烃组分主要以短链烃( $C_{11} \sim C_{20}$ )为主,其占比高达 67%;而土壤 S2 链烃组分主要以长链烃( $C_{21} \sim C_{30}$ )为主,其占比高达 64%。试验前,土样经碎散,去杂质,过 2 mm 细筛,混匀,在冰箱中密闭保存。

表 1 供试土壤性质  
Table 1 Properties of tested soil

土壤	来源	TPH(mg/kg)	有机质(g/kg)	pH	含水率(g/kg)	短链烃( $C_{11} \sim C_{20}$ )占比(%)	长链烃( $C_{21} \sim C_{30}$ )占比(%)
S1	陕西西安东郊某停车厂	9 919	33	8.32	115.6	67	36
S2	陕北油田	12 178	49	8.91	135.2	33	64

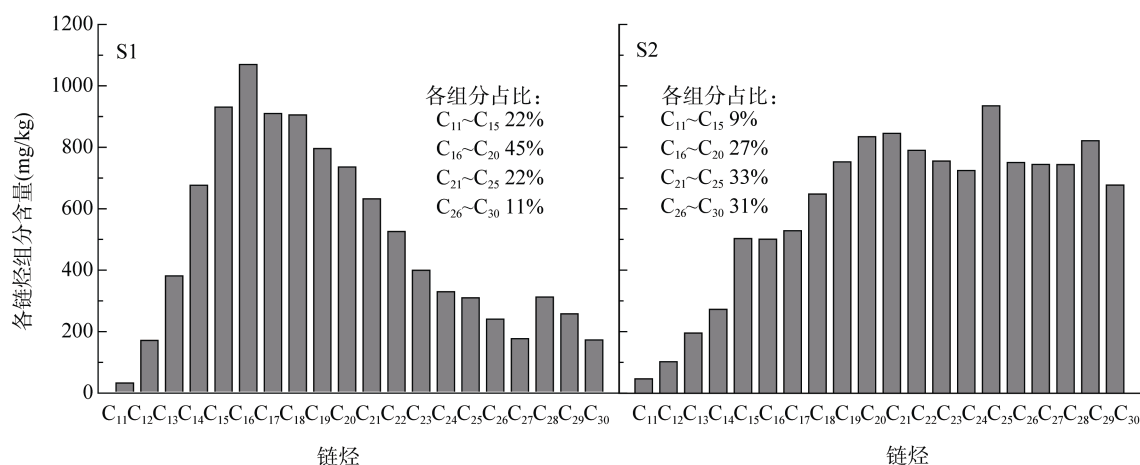


图 1 供试土壤中各链烃组分含量及其占比

Fig. 1 Concentrations and proportion of chain hydrocarbons in two tested soils

### 1.2 试验方法和步骤

1)  $H_2O_2$  投加次数对 TPH 氧化的影响。取 5 g 土样置于锥形瓶中,依次向体系中加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $H_2O_2$ ,最后定容至 60 ml,  $Fe^{2+}$  浓度为 5.8 mmol/L。向装有土壤样品的锥形瓶中加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  后,分为 4 组,1 组采用一次性加入 5.4 ml 30%  $H_2O_2$  (900 mmol/L),

其余 3 组将 5.4 ml 30%  $H_2O_2$  分 2 次(450 mmol/L $\times$ 2)、3 次(300 mmol/L $\times$ 3)、4 次(225 mmol/L $\times$ 4)加入,每次待  $H_2O_2$  分解完后进行下一次投加。每组试验又做 3 个平行样。

2) 盐酸羟胺的添加对分级 Fenton 氧化效果的影响。研究发现,有机质会整合土壤中的铁离子进而氧

化有机污染物<sup>[19]</sup>; 也有研究认为有机质中的腐殖酸可以通过羧酸盐、多酚和含氮化合物等表面或内部官能团与金属离子绑定<sup>[20-21]</sup>。因此, 本研究中溶解性  $\text{Fe}^{2+}$  也会与有机质在固相结合。取陕西西安东郊未经污染的土壤 20 g, 向其中加入 20%(4 g)腐殖酸(HA), 再加入 40 ml 柠檬酸- $\text{FeSO}_4$  和 21.6 ml 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 保持液体总体积为 240 ml(即  $\text{Fe}^{2+}$  最终浓度为 5.8 mol/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  最终浓度为 900 mmol/L), 同时调 pH 为 7, 混合均匀, 常温下放置 7 d 后, 溶解性  $\text{Fe}^{2+}$  会与 HA 及有机质结合, 溶解性  $\text{Fe}^{2+}$  转移至固相形成固相铁<sup>[17-18]</sup>(最终铁浓度为 3 711 mg/kg)。分别在  $\text{Fe}^{2+}$  液相体系和固相铁体系中进行  $\text{H}_2\text{O}_2$  分 3 次投加(300 mmol/L $\times$ 3)的分级氧化试验, 每隔 20 h 投加一次。另外再做两组平行试验, 在  $\text{Fe}^{2+}$  体系和固相铁体系每次投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  后加入 10% 盐酸羟胺对铁进行还原。在 4 组试验过程中分别测定  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  随时间的变化规律, 以及 TPH 和各链烃的去除情况。每组试验又做 3 个平行样。

### 1.3 分析方法

采用紫外分光光度计测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解情况<sup>[22]</sup>;  $\cdot\text{OH}$  测定: 取待测液 20  $\mu\text{l}$  于 2 ml 的离心管中, 加入 10  $\mu\text{l}$  150 mmol/L 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)后混合均匀, 10 000 r/min 离心 30 s 后, 利用电子顺磁共振(EPR)波谱仪进行测定<sup>[17]</sup>; TPH 测定: 用二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )萃取土壤样品后用安捷伦 HP 6890 气相色谱仪分析<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加次数对 TPH 氧化的影响

图 1 给出了在  $\text{H}_2\text{O}_2$  总投加浓度为 900 mmol/L 的前提下, 土壤 S1 和 S2 在不同投加次数下 TPH 的氧化规律, 可以看出当  $\text{H}_2\text{O}_2$  总投加浓度不变时, 采用分级投加的方式后 TPH 的去除率均较一次投加时有明显提高, 原油污染浓度高的土壤 S2 中 TPH 去除率提高尤为明显, 当采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  分 3 次投加时 TPH 去除率(39%)是单次投加(14%)的 2.8 倍。可见, 不论是以长链烃为主还是短链烃为主的土壤, 采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  分次投加的方式均可有效促进 TPH 的去除效果。Chu 等<sup>[23]</sup>、陈丽娜<sup>[24]</sup>也进行了  $\text{H}_2\text{O}_2$  分次投加的研究, 发现分次投加的氧化效果要优于单次投加, 与本研究结果一致。同时本研究发现, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加次数增加至 4 次时, TPH 去除率较 3 次投加时有所下降, 说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加次数增大到一定值后 TPH 去除率将不再持续升高, 即采用  $\text{H}_2\text{O}_2$  分级投加的方式时存在一个最

佳投加次数, 对于本研究采用的两种土壤(土壤 S1 中 TPH 含量为 9 919 mg/kg, 土壤 S2 中 TPH 含量为 12 178 mg/kg)在  $\text{H}_2\text{O}_2$  总投加浓度为 900 mmol/L 时最佳投加次数为 3 次。而本课题先前采用 900 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  分次投加的方式修复 TPH 含量为 26 900 mg/kg 的土壤时, 发现投加次数为 4 次时去除率达到最大<sup>[13]</sup>。可见, 当采用 900 mmol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 TPH 时, 土壤 TPH 含量在 10 000 mg/kg 左右时最佳投加次数为 3 次, 而随着 TPH 含量增加, 最佳投加次数也会随之增大。

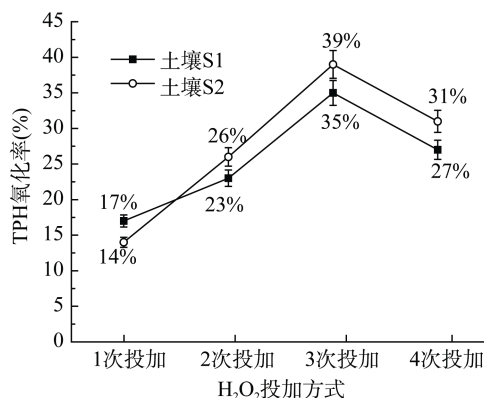


图 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加对 TPH 氧化的影响  
Fig. 1 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition on oxidation of TPH

### 2.2 催化方式对 $\cdot\text{OH}$ 生成规律的影响

图 2、3 分别为  $\text{H}_2\text{O}_2$  随时间的分解情况和  $\cdot\text{OH}$  瞬时强度, 表 2 总结了各级反应过程中  $\cdot\text{OH}$  总强度。在  $\text{Fe}^{2+}$  体系中, 土壤 S1 经  $\text{H}_2\text{O}_2$  分次投加处理后, 第 1 级反应  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率最快,  $\cdot\text{OH}$  总强度也最大(0.07 a.u), 后两级  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率逐级减慢,  $\cdot\text{OH}$  强度明显降低(0.03、0.02 a.u), 这是由于  $\text{Fe}^{2+}$  体系在后两级反应中  $\text{Fe}^{2+}$  不足导致  $\cdot\text{OH}$  产量降低。而向  $\text{Fe}^{2+}$  体系中加入盐酸羟胺后, 由于盐酸羟胺可以将  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 促进了  $\cdot\text{OH}$  的产生, 因此后两级反应中  $\cdot\text{OH}$  强度(0.09、0.08 a.u)与第一级(0.11 a.u)接近, 后两级反应中  $\cdot\text{OH}$  强度是未加盐酸羟胺下的 3 倍 ~ 4 倍, 均维持在较高水平。向固相铁体系加入盐酸羟胺后,  $\cdot\text{OH}$  的产生规律与  $\text{Fe}^{2+}$  体系类似, 后两级  $\cdot\text{OH}$  强度(0.10、0.09 a.u)与第一级(0.13 a.u)相差不大。土壤 S2 中  $\cdot\text{OH}$  强度与  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的变化规律与土壤 S1 基本相同, 由此可见, 在  $\text{Fe}^{2+}$  和固相铁体系中, 利用盐酸羟胺的还原作用均可促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  分次投加反应后两级  $\cdot\text{OH}$  的产生, 使后两级  $\cdot\text{OH}$  产量仍维持在较高水平。同时发现, 固相铁体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解速率比  $\text{Fe}^{2+}$  体系快,  $\cdot\text{OH}$  强度也略高于  $\text{Fe}^{2+}$  体系。

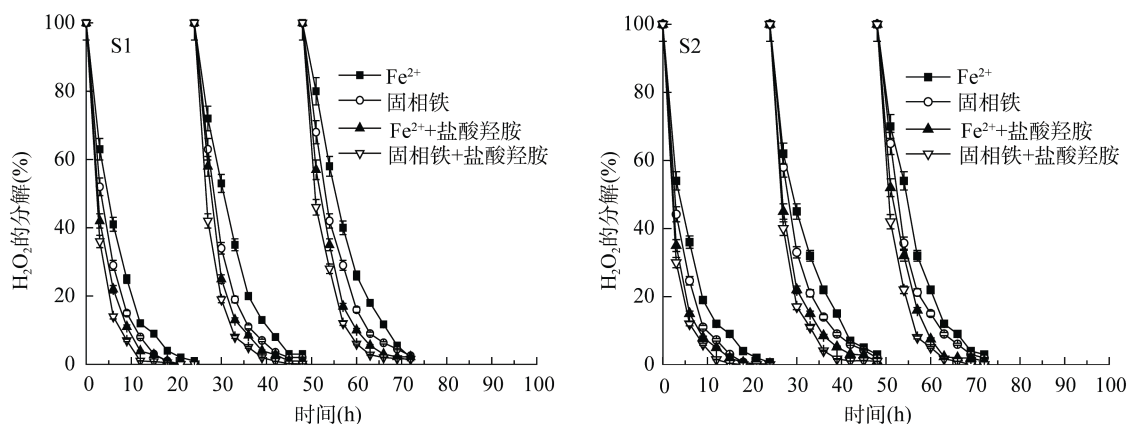
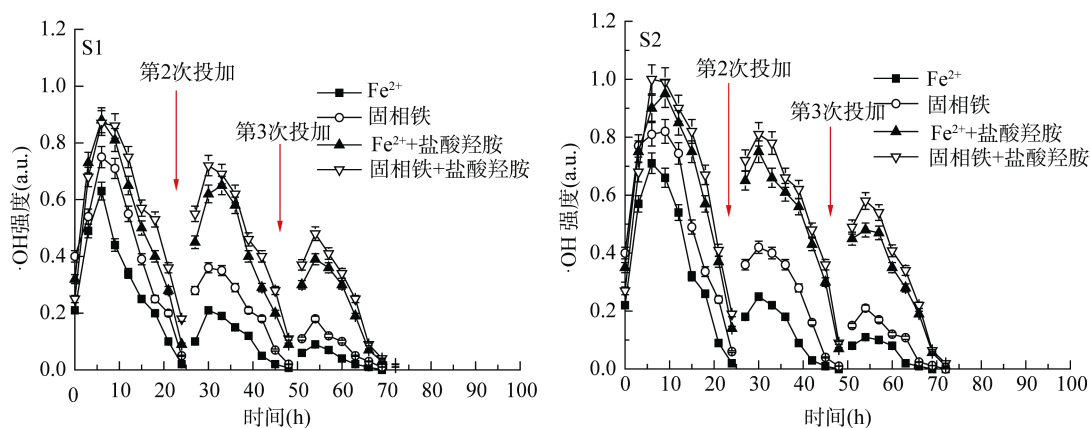


图 2 土壤 S1、S2 中  $H_2O_2$  随时间的分解  
Fig. 2  $H_2O_2$  Decomposition of soil S1 and S2 with time



(图中向下箭头指向  $H_2O_2$  投加时间)

图 3 土壤 S1、S2 中  $\cdot OH$  强度随时间的变化  
Fig. 3 Changes of  $\cdot OH$  intensities of soil S1 and S2 with time

表 2 分级 Fenton 氧化各级反应  $\cdot OH$  强度与 TPH 及长链烃去除率的关系

Table 2 Relationship of  $\cdot OH$  intensity with removal efficiencies of TPH and long chain hydrocarbon in stepwise Fenton

催化剂类型	反应级数	土壤 S1			土壤 S2		
		$\cdot OH$ 强度(a.u.)	TPH 去除率(%)	长链烃去除率(%)	$\cdot OH$ 强度(a.u.)	TPH 去除率(%)	长链烃去除率(%)
$Fe^{2+}$	1	0.07	20	21	0.09	21	23
	2	0.03	9	10	0.03	9	9
	3	0.02	6	4	0.02	7	4
固相铁	1	0.10	24	26	0.14	26	29
	2	0.05	11	15	0.05	12	14
	3	0.03	7	6	0.03	8	8
$Fe^{2+}$ +盐酸羟胺	1	0.11	25	28	0.14	27	30
	2	0.09	20	26	0.13	22	27
	3	0.08	17	21	0.09	18	20
固相铁+盐酸羟胺	1	0.13	32	36	0.16	33	36
	2	0.10	26	27	0.13	27	29
	3	0.09	17	24	0.10	20	25

### 2.3 $\cdot OH$ 氧化石油效果

结合图 4 展示的 4 种体系下 TPH 去除效果和表 2 所示的各级反应 TPH 去除率可以看出, 在土壤 S1

处理过程中, 向  $Fe^{2+}$  体系加入盐酸羟胺后, 3 级反应的 TPH 去除率分别高达 25%、20%、17%, 3 级总去除率 62%。而不加盐酸羟胺时第一级反应去除率为

20%, 后两级仅为 9% 和 6%。可见, 加入盐酸羟胺后, 后两级反应 TPH 的氧化率均比不加盐酸羟胺的体系提高了 11%。由图 5 展示的长链烃去除效果和表 2 所示的各级反应长链烃去除率可以看出, 加入盐酸羟胺后 3 级反应中各级长链烃去除率分别为 28%、26%、21%, 后两级反应中长链烃的去除率与第一级接近, 且比未加入盐酸羟胺的体系(3 级反应长链烃去除率分别为 21%、10%、4%)显著提高。在土壤 S2 以及固相铁体系中呈现出相同的规律。Koolivand 等<sup>[25]</sup>采用 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分次投加的 Fenton 氧化方式去除污泥中的 TPH, 48 h 后去除率达 53%; 本课题早期采用分级 Fenton 氧化修复石油污染土壤的研究中, 采用 1 320 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分 3 次投加时 TPH 去除率为 49.6%<sup>[15]</sup>, 采用 2 450 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分 5 次投加时 TPH 去除率为 59%<sup>[16]</sup>。本研究加入盐酸羟胺后的去除率均高于这些研究, 本研究通过向反应体系中加入盐酸羟胺的方法大大提升了反应后两级的去除效果, 使其均能维持在较高水平, 因此, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分次投加后去除效果大幅提高。可见, 不论是长链烃为主还是短链烃为主的土壤, 采用向反应体系中加入盐酸羟胺的方式均可以有效促进反应后两级 TPH 的氧化去除, 对长链烃的氧化效果尤为显著, 能够使其接近第一级反应的去除效果。

从表 2 展示的各级反应 ·OH 强度与 TPH 和长链烃的去除率可以看出, TPH 和长链烃的去除率

与 ·OH 强度呈正相关关系, 即 TPH 和长链烃的去除率随着 ·OH 强度的增强而提高。在 Fe<sup>2+</sup> 体系和固相铁体系中, 后两级反应的 ·OH 强度较第一级有明显降低, 因此后两级 TPH 和长链烃去除效果较差, 而在加入盐酸羟胺的体系中, 后两级反应的 ·OH 强度明显增强, 因此 TPH 和长链烃的去除效果也有明显提升。虽然 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分次投加的 Fenton 氧化方式在实际应用中成本高于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 单次投加, 但是对 TPH 和长链烃去除效果较 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 单次投加明显提高, 可以应用于急需在短时间内修复的土壤中, 并可以通过制造固相铁以及加入盐酸羟胺等方式进一步提高对石油污染的修复效果。

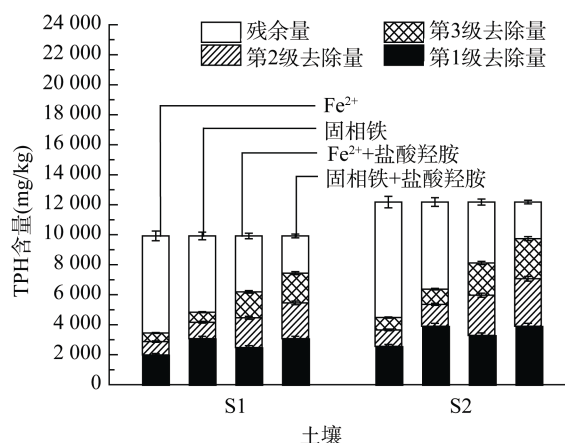


图 4 分级 Fenton 氧化土壤 S1、S2 各级反应 TPH 去除量  
Fig. 4 TPH removal of soil S1 and S2 at every stage of stepwise Fenton oxidation

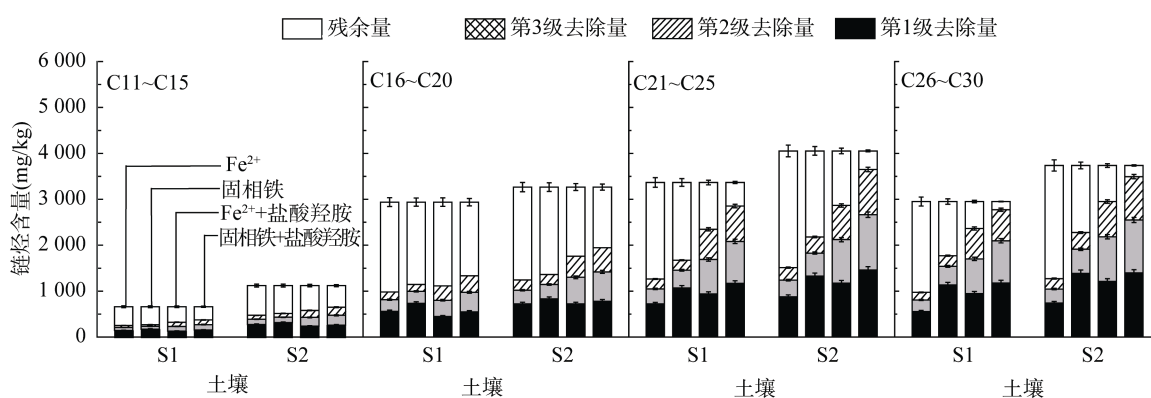


图 5 分级 Fenton 氧化土壤 S1、S2 各级反应链烃去除量

Fig. 5 Stepwise oxidation removal of chain hydrocarbon of S1 and S2

### 3 结论

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分三次投加时, 向 Fe<sup>2+</sup> 体系和固相铁体系中加入盐酸羟胺可以有效地将 Fe<sup>3+</sup> 还原成 Fe<sup>2+</sup>, 减弱后两级反应因 Fe<sup>2+</sup> 不足而受到的抑制, 从而提高后两级反应中 ·OH 总强度, 使其维持在较高水平, 进而促进石油污染土壤中 TPH 和长链烃的去除; ·OH

强度直接影响 TPH 和长链烃的去除效果, ·OH 强度越大, TPH 和长链烃去除率越高。

### 参考文献:

- [1] 惠云芳, 王鸿飞. 石油污染土壤的生物修复研究进展[J]. 西北农业学报, 2018, 27(4): 451-458.
- [2] 陈卫平, 谢天, 李笑诺, 等. 中国土壤污染防治技术体系建设思考[J]. 土壤学报, 2018, 55(3): 557-568.

- [3] 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.
- [4] 张泽霆, 陈英, 陈东, 等. 化学洗涤法修复石油污染土壤研究现状[J]. 油气储运, 2019, 38(1): 20-25, 50.
- [5] 刘文超, 李晓森, 刘永民, 等. 石油污染土壤修复技术应用现状[J]. 油田化学, 2015, 32(2): 307-312, 316.
- [6] 李莎莎, 孙玉焕, 胡学锋, 等. 表面活性剂对土壤中石油类污染物的洗脱效果研究[J]. 土壤, 2016, 48(3): 516-522.
- [7] 倪妮, 宋洋, 王芳, 等. 多环芳烃污染土壤生物联合强化修复研究进展[J]. 土壤学报, 2016, 53(3): 561-571.
- [8] 李援, 王亭, 王崇, 等. 石油烃污染土壤微生物修复促进技术[J]. 化工环保, 2018, 38(3): 349-352.
- [9] 邓海鑫. 原位改性 Fenton 化学氧化石油污染土壤的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- [10] 施维林, 沈秋悦, 王儒, 等. 不同化学氧化剂对多环芳烃污染土壤修复效果研究[J]. 苏州科技学院学报(自然科学版), 2017, 34(1): 61-66.
- [11] 赵玲, 滕应, 骆永明. 我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤, 2018, 50(3): 435-445.
- [12] 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 Regions Science and Technology, 2004, 40(1): 47-60.
- [13] 徐金兰, 宋少花, 黄廷林, 等. 柠檬酸改性 Fenton 氧化石油污染土壤的影响因素研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2015, 47(4): 605-608, 616.
- [14] Xu J L, Kong F X, Song S H, et al. Effect of Fenton pre-oxidation on mobilization of nutrients and efficient subsequent bioremediation of crude oil-contaminated soil[J]. Chemosphere, 2017, 180: 1-10.
- [15] Xu J L, Yang C W, Li L, et al. Enhancing the removal of sorbed crude oil from soil through multiple oxidation steps in stepwise Fenton processes[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2018, 27(5): 369-382.
- [16] Xu J L, Xin L, Huang T L, et al. Enhanced bioremediation of oil contaminated soil by graded modified Fenton oxidation[J]. Journal of Environmental Sciences-china, 2011, 23(11): 1873-1879.
- [17] Xu J L, Fan X S, Huang F D, et al. Iron bound to soil organic matter catalyzes  $H_2O_2$  to oxidize crude oil in soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 322: 516-524.
- [18] Xu J L, Li L, Guo Y, et al. Novel iron bound to soil organic matter catalyzes  $H_2O_2$  to oxidize long-chain alkanes effectively in soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 339: 566-574.
- [19] Sherwood M K, Cassidy D P. Modified Fenton oxidation of diesel fuel in arctic soils rich in organic matter and iron[J]. Chemosphere, 2014, 113: 56-61.
- [20] Georgi A, Schierz A, Trommler U, et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range[J]. Applied Catalysis B-environmental, 2007, 72(1): 26-36.
- [21] Paciolla M D, Kolla S, Jansen S A. The reduction of Dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species[J]. Advances in Environmental Research, 2002, 7(1): 169-178.
- [22] Tsai T, Kao C, Yeh T, et al. Remediation of fuel oil-contaminated soils by a three-stage treatment system[J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(3): 651-659.
- [23] Chu W, Chan K H, Kwan C Y, et al. Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes[J]. Chemosphere, 2007, 67(4): 755-761.
- [24] 陈丽娜. Fenton 和  $K_2S_2O_8$  法处理五氯酚污染土壤实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
- [25] Koolivand A, Naddafi K, Nabizadeh R, et al. Application of hydrogen peroxide and Fenton as pre- and post-treatment steps for composting of bottom sludge from crude oil storage tanks[J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(13): 1562-1568.