

电动强化过硫酸钠修复多氯联苯污染土壤的研究

樊广萍^{1,2}, 仓 龙², 刘德宏³, 周东美^{2*}

(1. 中建中环工程有限公司, 南京 210008; 2. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 3. 保利协鑫控股有限公司(电力), 江苏 苏州 215028)

摘要:选取 PCBs 实际污染土壤为研究对象,研究了电动增强 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化修复 PCBs 污染土壤的效果,同时考察了两端投加、反转电场和碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对土壤中 PCBs 降解的影响。结果表明,从阴、阳极分别加入 10% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,增大了电流强度和电渗流量,电场能够促进 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在土壤中的迁移以及对土壤中 PCBs 的降解。从土壤中残留 PCBs 的分布可以看出,电渗流对氧化剂的迁移作用要高于电迁移。由于阴极的去极化作用,反转电场没有促进 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对土壤中 PCBs 的降解。碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对土壤中 PCBs 的去除效率最高,达 28.7%。PCBs 的去除率较低跟土壤的异质性和氧化剂的损失有关。

关键词:过硫酸钠;电动修复;多氯联苯;土壤修复

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)05-0859-07 doi:10.11654/jaes.2015.05.007

Electrokinetically Enhanced Persulfate Remediation of PCBs Polluted Soil

FAN Guang-ping^{1,2}, CANG Long², LIU De-hong³, ZHOU Dong-mei^{2*}

(1.China Construction Power and Environment Engineering Co., Ltd. Nanjing 210008, China; 2.Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3.GCL-Poly Energy Holdings Limited (Power), Suzhou 215028, China)

Abstract: Persulfate-based in situ chemical oxidation (ISCO) is a promising technique for remediation of organic compounds contaminated soil and groundwater. However, its application in low permeability soils is limited due to the ineffective delivery of oxidant in such soils. In this study, remediation of PCBs polluted soil by persulfate combined with electrokinetics (EK) was investigated in laboratory-scale experiments. The effects of persulfate additions to both electrodes, electric field reversal and persulfate activation by alkaline on PCBs degradation were also evaluated. Results showed that adding 10% of persulfate to both electrodes increased the current and electroosmotic flow, which thus favored the delivery of persulfate and enhanced the degradation of PCBs in soil. From the distribution of PCBs residues in soil, it showed that electroosmosis was more effective than electromigration for the transportation of persulfate. The electric field reversal did not significantly facilitate the removal of PCBs in soil due to the depolarization occurred in cathode. The activation of persulfate by alkaline yielded the highest PCBs removal efficiency, with 28.7% of PCBs being removed from soils. The soil heterogeneity and persulfate consumption might be responsible for the low removal of PCBs in soils.

Keywords: persulfate; electrokinetics; polychlorinated biphenyls (PCBs); soil remediation

多氯联苯(PCBs)是持久性有机污染物(POPs)的代表。由于 PCBs 具有较强的疏水性能,有研究表明

90%以上的 PCBs 都残留在土壤中^[1]。PCBs 污染土壤的处理方法有填埋、焚烧、高温脱附、土壤淋洗、化学氧化和微生物修复等,其中原位化学氧化技术(ISCO)由于高效、快速和实施方便,成为地下水和土壤修复的主要方法。

过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)作为一种常用的氧化剂,具有较高的氧化还原电位($E^0=2.0\text{ V}$),还能被热、过渡金属、碱或者过氧化氢活化产生氧化性更强的硫酸根自

收稿日期:2015-02-06

基金项目:中建股份科技研发课题《污染土壤的修复技术研发》(CSCEC-2014-Z-28); 中国博士后科学基金资助项目(2014M560452)

作者简介:樊广萍(1985—),女,河南新密人,博士研究生,研究方向为污染土壤电动修复。E-mail:fanguangping@csceeng.com

* 通信作者:周东美 E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

由基(SO_4^-)($E^0=2.6\text{ V}$),包括 PCBs 在内的多种有机污染物都能被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化分解^[2-3]。ISCO 技术实施的关键是保证氧化剂在土壤中有有效迁移和与目标污染物充分接触,但对于一些低渗透性土壤,氧化剂在土壤中难以迁移,使这项技术的实施受到了限制。

电动修复技术是专门针对低渗透性土壤而提出的一项绿色的原位土壤修复技术。该技术通过在土壤两端施加电场,污染物可以通过电迁移、电渗流和电泳的方式迁移出土壤^[4-5]。但电动修复仅能使能离解的有机污染物迁移出土体,对于强疏水性的非极性有机污染物(如 PCBs),单独的电动过程无法对其进行迁移降解处理。

电动修复技术与 ISCO 技术相结合,电场可以促进氧化剂在土壤中的迁移,使其与目标污染物充分接触。过硫酸根($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)作为阴离子,在电场中既可以通过电迁移从阴极向阳极移动,也可以通过电渗流从阳极向阴极移动。国外已经有少量电动与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 联用修复人为添加污染土壤(如 TCE、PCB44)的实验室研究^[6-9],但对 PCBs 实际污染土壤的修复研究鲜见报道。本课题组前期开展了电动与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 联用修复铜-砒复合污染土壤的研究,取得了较好的效果^[9]。

基于以上考虑,本文以 PCBs 实际污染土壤为研究对象,将电动技术与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化技术相结合,考察了两端投加、反转电场和碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对土壤中 PCBs 降解的影响,系统研究了电动强化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 修复 PCBs 实际污染土壤的修复效率和机制。

1 材料与方法

1.1 供试材料

PCBs 混标(PCB-8, 18, 28, 44, 52, 66, 77, 101, 105, 118, 126, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 195, 206, 209)纯度均>99.4%,购于 AccuStandard 公司(美国)。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 购自成都科龙化学试剂有限公司,纯度为 99%。色谱纯的正己烷购自 CNW 公司(德国)。分析纯的正己烷和丙酮购自南京化学试剂有限公司。试验所用水均为超纯水($18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$),用 Milli-Q 系统(美国)制备。

PCBs 污染土壤采自浙江台州某电容器存放场,由于其污染物浓度过高,污染土量少,试验开始前用干净的黄棕壤(采自江苏南京紫金山脚下菜地旁边)对其进行稀释。这两种土壤的性质和混合土壤的性质如表 1 所示。采集土壤风干后磨碎,过 20 目筛。大约 300 g 污染土壤与 2700 g 干净土壤充分搅拌混合后,

放置通风橱一周,并不时搅拌以使其达到平衡。在试验开始前测定混合土壤的初始 PCBs 浓度(表 2)。

1.2 浓度优化试验

通过配制不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 研究其对土壤中 PCBs 的去除效率,获得最优的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of soils used

参数 Parameter	干净土壤 Clean soil	PCBs 污染土壤 PCBs polluted soil	混合土壤 Mixed soil
砂粒/%	12.0	4.2	7.7
粉粒/%	66.9	83.2	50.1
粘粒/%	21.1	12.6	42.2
pH	5.7	6.3	5.74
OM/g·kg ⁻¹	7.08	11.0	7.30
CEC/cmole·kg ⁻¹	20.4	20.1	20.1
Ca/mg·kg ⁻¹	9848	2259	9760
Mg/mg·kg ⁻¹	7330	3430	7238
Cu/mg·kg ⁻¹	47	89	46
Zn/mg·kg ⁻¹	159	183	160
Fe/mg·kg ⁻¹	33 130	86 950	34 570
Mn/mg·kg ⁻¹	701	817	724

表 2 污染土壤 PCBs 浓度(稀释后)

Table 2 Concentrations of PCBs in polluted soils (after dilution)

序号 No.	氯原子个数 Chlorine number	同系物 Congener	浓度 Concentration/ mg·kg ⁻¹	百分比 Percent/%
1	2	PCB-8	8.02	6.92
2	3	PCB-18	30.5	26.3
3	3	PCB-28	34.7	29.9
4	4	PCB-52	7.44	6.42
5	4	PCB-44	8.79	7.58
6	4	PCB-66	9.52	8.21
7	4	PCB-77	4.45	3.84
8	5	PCB-101	2.36	2.04
9	5	PCB-118	1.75	1.51
10	5	PCB-126	0.30	0.26
11	5	PCB-105	1.01	0.87
12	6	PCB-153	0.43	0.37
13	6	PCB-138	0.69	0.59
14	6	PCB-128	0.20	0.17
15	7	PCB-187	0.21	0.18
16	7	PCB-180	2.74	2.36
17	7	PCB-170	0.27	0.24
18	8	PCB-195	0.35	0.30
19	9	PCB-206	1.16	1.00
20	10	PCB-209	1.08	0.93
		Σ PCBs	116	100

的浓度梯度为 0%、5%、10%、20%、30%和 40%，称取 1 g 污染土壤于 40 mL 玻璃瓶中，加入 10 mL 的氧化剂溶液(土水比为 1:10)，25 ℃下振荡反应 24 h (120 r·min⁻¹)，以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min 进行固液分离。上清液中的 PCBs 用正己烷(1:1)提取，GC 测定。土壤中的 PCBs 用丙酮:正己烷(1:1)超声提取三次，每次 30 min，离心分离后合并提取液，用 GC 测定。通过加标回收的方法，计算出此种土壤提取方法的添加回收率可达 78.6%~99.7%。为保证试验结果的重现性，每个样品做 3 个重复。

1.3 电动试验

电动修复装置同前期研究工作^[10-11]，包括直流电源、四通道的蠕动泵、圆柱形土柱(L=12 cm,d=6.6 cm)、阳极池、阴极池、钛网电极以及 pH 自动控制系统(图 1)。共设计四个处理，如表 3 所示。试验中分别从阳极和阴极同时投加 Na₂S₂O₈，另外增加了反转电场的处理。

反转电场可以使迁移进入土柱两端的离子重新向相反的方向移动，促进其与污染物的接触。碱活化 Na₂S₂O₈ 主要是指 Na₂S₂O₈ 在强碱性条件下(pH11~12)也有较高的活性，本研究用自制的 pH 自动控制系统通过添加 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 来控制阴阳极的 pH 为 12.0。Na₂S₂O₈ 的浓度根据浓度优化试验选取。电动试验开始之前先用 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液饱和土壤 24 h，电压梯度设置为 1 V·cm⁻¹。在电动强化过程中测定电流、电渗流大小。试验周期为 8 d，试验结束后，将土柱从阳极到阴极均匀切成 5 部分，分别标记为 S1、S2、S3、S4 和 S5，测定土壤每部分的 pH、电导率(EC)和 PCBs 浓度。

1.4 分析方法

土壤基本理化性质的测定参考常规方法^[12]。土壤 pH 和 EC 分别用 pH 计(上海雷磁，型号 pHS-3B)和 EC 计(上海雷磁，型号 DDS-11A)测定，土水比为 1:2.5。阳离子交换量用乙酸铵提取法；土壤有机碳

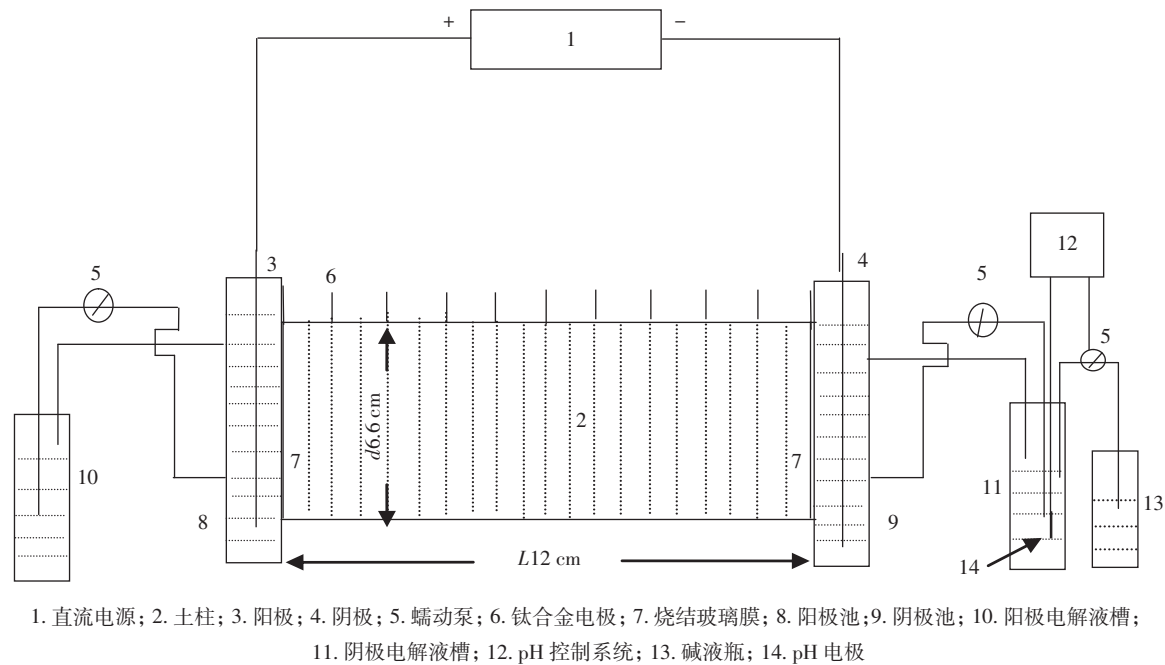


图 1 电动试验装置图
Figure 1 A schematic diagram of electrokinetic apparatus

表 3 电动试验处理
Table 3 Experimental design of electrokinetic treatments

序号 No.	阳极电解液 Anolyte	阴极电解液 Catholyte	处理 Treatments	土重 Soil weight/g	电压梯度 Voltage gradient /V·cm ⁻¹	时间 Duration time/d
Exp-01	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	无	565	1	8
Exp-02	10% Na ₂ S ₂ O ₈ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	10% Na ₂ S ₂ O ₈ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	无	575	1	8
Exp-03	10% Na ₂ S ₂ O ₈ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	10% Na ₂ S ₂ O ₈ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	第 4 d 反转电场	570	1	8
Exp-04	10% Na ₂ S ₂ O ₈ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	10% Na ₂ S ₂ O ₈ +0.01 mol·L ⁻¹ NaNO ₃	控制阳/阴极 pH12.0	565	1	8

(TOC)含量用 K_2CrO_7 外加热法测定,有机质(OM)含量由 TOC 乘以系数 1.724 计算得出;土壤粒径分布用美国库尔特公司生产的 LS13320 激光粒度仪测定;土壤重金属含量经 $HF-HClO_4-HNO_3$ 消解后用 ICP 测定(Optima 8000,美国 PerkinElme 公司)。电动过程中电流的变化采用万用表进行测定,电渗流量由阴极电解液增加的体积计算得出。土壤样品风干后,磨碎过 20 目筛,超声提取后使用 GC/ μ ECD(Agilent 7890,美国)检测 PCBs 的浓度。测定条件:HP-5 色谱柱($30.0\text{ mm} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),载气(高纯 N_2)流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,尾吹气(高纯 N_2)流速为 $30\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,检测器温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。柱升温程序:初始 $150\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min,以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 min。土壤中 PCBs 的去除率按照下列公式进行计算:去除率($\%$)=(1-五个截面 PCBs 浓度的平均值/土壤中 PCBs 初始值) $\times 100$ 。PCBs 各组分的去除率也按照同样的方法进行计算。

2 结果和讨论

2.1 $Na_2S_2O_8$ 浓度的优化

考察了不同浓度的 $Na_2S_2O_8$ 对土壤中 PCBs 降解的影响,结果如图 2 所示。试验结果表明:土壤中 PCBs 的降解效率随着 $Na_2S_2O_8$ 浓度在一定范围内增加而增加,当 $Na_2S_2O_8$ 浓度为 10% 时,土壤中 PCBs 的降解率达到 74.4%;当 $Na_2S_2O_8$ 浓度为 20% 时,土壤中 PCBs 的降解率最高,85.0% 的 PCBs 被降解;而当 $Na_2S_2O_8$ 浓度上升到 30% 和 40% 时,PCBs 的降解率反而有所降低。这是因为高浓度的 $Na_2S_2O_8$ 容易造成自由基的自我消耗^[13]。电动试验中,考虑氧化剂分别从阴阳两极加入,出于实际应用的经济性,选用浓度为 10% 的 $Na_2S_2O_8$ 作为电动试验的氧化剂浓度。

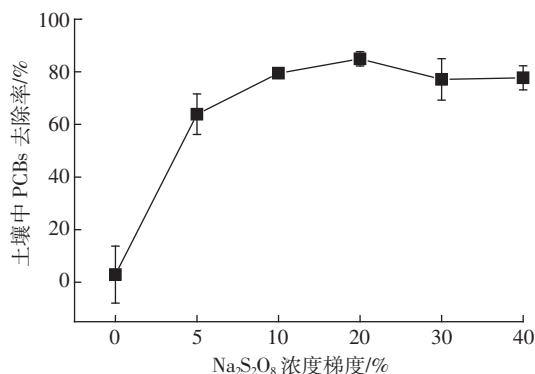


图 2 不同浓度梯度的 $Na_2S_2O_8$ 对土壤中 PCBs 降解的影响

Figure 2 Effect of $Na_2S_2O_8$ dosage on PCBs degradation

2.2 电动过程中电流与电渗流量的变化

图 3 显示的是电动过程中电流和电渗流量的变化。从图 3(a)可以看出,对照处理(Exp-01)中的电流较低,在 7 mA 以下,说明土壤溶液中的离子浓度较低。加入 $Na_2S_2O_8$ 的处理中电流均要高于对照处理。这与 $Na_2S_2O_8$ 较高的离子强度有关,同时 $Na_2S_2O_8$ 分解产生的 H^+ 进入土壤能降低土壤的 pH,促进土壤中矿物的溶解^[14-16]。从两端投加 $Na_2S_2O_8$ 时(Exp-02),电流在 94 h 时达到峰值 74.6 mA,然后逐渐下降至 25 mA 左右。反转电场的处理(Exp-03)电流在 70 h 时达到峰值(79.3 mA)然后逐渐降低,第 4 d 调整电场正负极,电流迅速升高并再次达到峰值(118 mA)。碱活化的处理(Exp-04)电流强度最大,呈逐渐上升趋势,电流在 174 h 达到峰值 230 mA,随后急剧下降。不断加入的 NaOH 导致该处理中土壤溶液始终保持较高的离子强度。

图 3(b)显示的是电动过程中电渗流量的变化。对照处理(Exp-01)较低的电流导致其电渗流量也较低,仅有 78.3 mL。Exp-02 中的电渗流量高于对照处理,达到 149 mL,加入 $Na_2S_2O_8$ 以后其较高的离子强度有利于电渗流的产生^[8]。电渗流量的变化趋势表现为在试验初期电渗流速率较大,随着试验的进行,电渗流的速率逐渐减弱。这是由于阳极电解水产生的 H^+ 以及 $S_2O_8^{2-}$ 分解产生的 H^+ 和酸性副产物(如 HSO_4^-) 迁移进入土壤中,降低了土壤的 pH,进而降低了土壤表面的 zeta 电位^[17-18],zeta 电位的降低会抑制电渗流的发生。反转电场的处理(Exp-03)使电渗流在第 4 d 发生了反向,有向阳极流动的趋势。各处理中,碱活化 $Na_2S_2O_8$ 处理(Exp-04)的电渗流量最大,达到 206 mL,并呈逐渐上升的趋势。这跟其较高的 pH 有关,较高的 pH 有利于电渗流的发生^[19]。

2.3 土壤 pH 和 EC

图 4(a)是电动处理之后土壤各截面的 pH 分布。土壤的初始 pH 为 5.7,对照处理(Exp-01)土壤 pH 在电解水的作用下呈现从阳极向阴极逐渐升高的趋势,范围在 5.1~9.5 之间。由于 $Na_2S_2O_8$ 分解会降低土壤的 pH,当从阳极和阴极分别投加 $Na_2S_2O_8$ 时(Exp-02),随着 $Na_2S_2O_8$ 迁移进入土壤,土壤的 pH 也随之降低,土壤 S1-S3 部分 pH 从 2.0 升高到 3.8。由于阴极电解水产生的 OH^- 离子从阴极向阳极迁移进入土壤,试验结束时靠近阴极的 S4 和 S5 部分的 pH 在 4.8 左右。通常反转电场能改变土壤的 pH 分布,通过减弱土壤中的基本流动促进电动过程继续进行。试验结束时,

Exp-03 中 pH 的分布与 Exp-02 完全相反,呈现从阳极到阴极逐渐降低的趋势。Exp-04 中由于控制阴阳极 pH12.0,试验结束时,除了靠近阳极的 S1 部分 pH 较低外,土壤其余各截面 pH 都保持在 12.0 左右。

图 4(b)显示电动处理后土壤各截面 EC 的分布。土壤起始电导率为 $0.08 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,对照处理(Exp-01)的 EC 跟起始值相近, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入明显提高了土壤的 EC。土壤 EC 的变化与 pH 变化一致,呈现 pH 越低 EC 越高的趋势。碱活化处理(Exp-04)由于大量 NaOH 的加入使土壤各截面 EC 的分布较均匀。

2.4 土壤中残留的 PCBs

图 5 显示电动试验结束后土壤各截面残留 PCBs 的分布。土壤 PCBs 的初始值为 $116 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,对照处理(Exp-01)PCBs 的去除率比较低,只有 9.7% 的 PCBs 从土壤中去。氧化剂的加入促进了土壤中 PCBs 的降解,当从两端都投加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 时(Exp-02),

土壤中 PCBs 的去除率达到 19.6%。PCBs 的分布从阳极向阴极(S1-S4)逐渐升高,靠近阳极部分的降解率高于靠近阴极部分,说明通过电渗流从阳极迁移进入土壤的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 量要高于通过电迁移从阴极迁移进入土壤的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 量。从降解率来看,作为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的运输载体,电渗流的作用要高于电迁移^[20]。靠近阴极的 S4 部分的降解率低于其他部分,主要是因为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 阴离子通过电迁移向阳极迁移的过程中,与流向阴极的电渗流方向相反,其流向阳极的电迁移会受到抑制^[21]。另外,电动过程中,阴极产生的还原性氢气和富余电子也会消耗阴极的氧化剂,从而降低向土壤中迁移的氧化剂的量^[7,22-24]。反转电场的处理中(Exp-03),土壤中 PCBs 的去除率与 Exp-02 相当,为 19.2%。PCBs 的降解主要集中在靠近阳极和阴极的部分并呈对称分布,土壤中部的 PCBs 降解不明显。其主要原因可能是第 4 d 反转电场使电渗流发生反向,抑制了原本随电渗

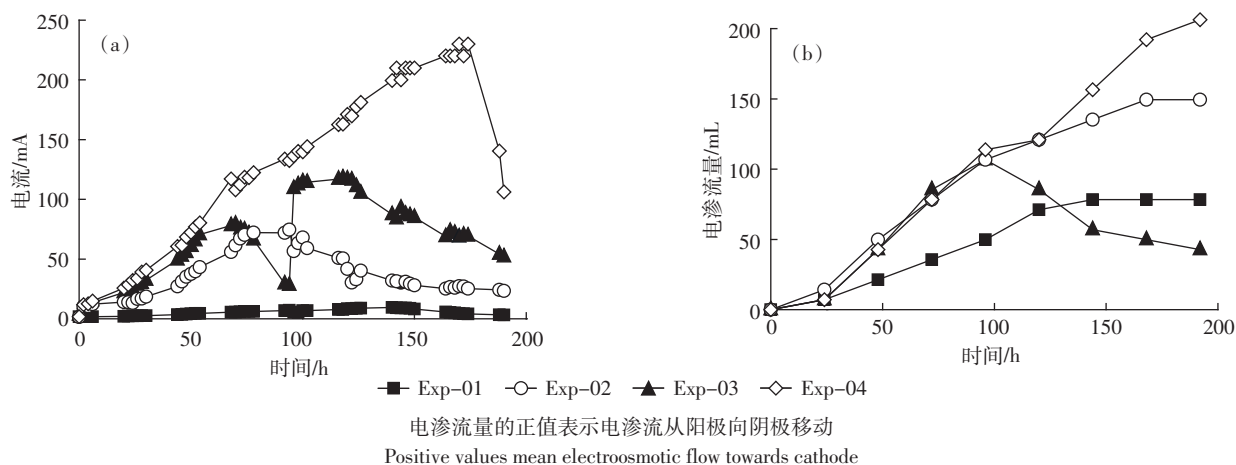


图 3 电动过程中电流(a)和电渗流量(b)的变化

Figure 3 Variation of electric current(a) and electroosmotic flow(b) in various treatments at different time

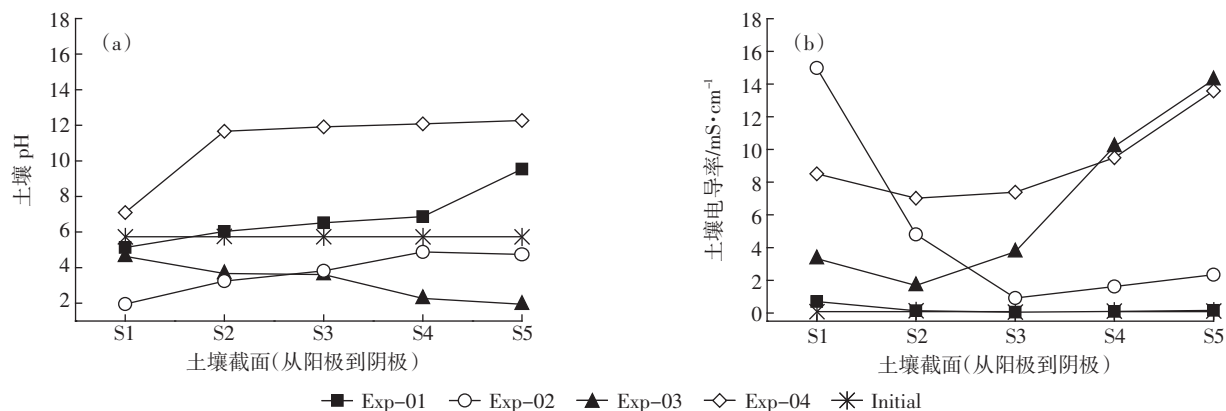


图 4 电动处理后土壤各截面 pH(a)和 EC(b)的分布

Figure 4 Distribution of pH(a) and electrical conductivity(b) in soils after electrokinetic treatments

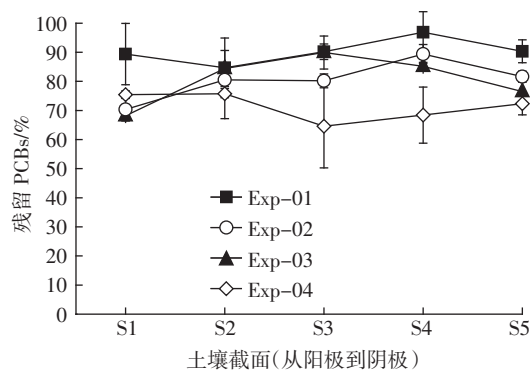


图 5 电动处理后土壤中残留的 PCBs

Figure 5 Residual PCBs in soils after electrokinetic treatments

流流向阴极的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的移动；而反转电场使原来阴极的去极化作用转移到了原来的阳极，消耗了阳极的氧化剂^[20]。碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的处理中(Exp-04),PCBs 的去除率最高,达 28.7%。土壤各部分较高的 PCBs 去除率与其较高的电渗流量有关(图 3b),因为较高的电渗流量促进了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 及其活化产物向土壤中的迁移。另外,在碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的过程中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\text{OH}^{\cdot}$ 转化, $\text{OH}^{\cdot}$ 自由基占主导地位,其氧化能力比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 更强^[3,25]。同时,在 pH 高于 12 的情况下,碱解作用也是导致土壤中 PCBs 降解的主要原因之一,因为在强碱性条件下,一些有机物能与 $\text{OH}^{\cdot}$ 发生反应,造成有机物的分解或者部分降解^[15,26]。

表 4 为电动试验结束后各处理土壤 PCBs 各组分的去除率。因为土壤中 PCBs 大部分是以三氯的 PCB-18 和 PCB-28 存在(占 PCBs 总量的 56.2%,表 2),所以各处理中 PCB-18 和 PCB-28 的降解率与 PCBs 总的去除率基本一致。从总去除率比较高的 Exp-04 中可以看出,总体上 PCBs 各同系物的去除率呈现随氯原子数的增多而下降的趋势,说明低氯的 PCBs 比高氯的 PCBs 更容易被降解。

从土壤中 PCBs 总的去除率来看,碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Exp-04)对土壤中 PCBs 的降解具有明显的促进作用,其去除率较对照处理(Exp-01)提高了 2 倍,但是总的去除率仍不高。这可能跟土壤的异质性和氧化剂的损失有关。Yukselen-Aksoy 等比较了 EK+ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在热活化和碱活化条件下对高岭土和冰渍土中 PCB44 的降解。他们从阳极连续加入 30%的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$,经过 7 d 的处理,发现高岭土中 PCB44 的降解远高于冰渍土,降解率分别为 77.9%和 14.4%;他们认为冰渍土中较低的降解率跟冰渍土较高的缓冲能力、矿物含量的异质性和较高的有机质含量有关^[8]。本试验中

表 4 电动处理后土壤 PCBs 各组分的去除率

Table 4 Removal efficiency of PCBs congeners after EK tests

序号 No.	氯原子个数 Chlorine number	同系物 Congener	去除率 Removal efficiencies /%			
			Exp-01	Exp-02	Exp-03	Exp-04
1	2	PCB-8	-3.5	8.2	12.2	30.4
2	3	PCB-18	8.9	18.4	20.9	30.0
3	3	PCB-28	8.0	16.6	18.4	27.5
4	4	PCB-52	9.7	18.9	18.4	26.8
5	4	PCB-44	8.9	17.5	18.1	24.5
6	4	PCB-66	8.9	16.2	16.0	24.8
7	4	PCB-77	12.0	18.5	14.5	24.2
8	5	PCB-101	11.2	17.2	16.1	24.5
9	5	PCB-118	12.5	19.4	14.7	23.3
10	5	PCB-126	14.0	21.0	14.4	22.8
11	5	PCB-105	36.1	54.9	10.6	22.0
12	6	PCB-153	17.3	26.6	14.8	22.8
13	6	PCB-138	17.1	26.9	13.5	22.4
14	6	PCB-128	25.3	39.7	13.4	20.4
15	7	PCB-187	33.9	53.4	12.4	19.2
16	7	PCB-180	35.8	48.5	16.6	20.3
17	7	PCB-170	36.5	62.6	15.8	16.2
18	8	PCB-195	52.5	78.2	22.8	16.1
19	9	PCB-206	57.1	77.6	24.9	36.6
20	10	PCB-209	17.2	88.2	15.8	19.0
Total PCBs			9.7	19.6	19.2	28.7

供试土壤为 PCBs 实际污染土壤,比添加 PCBs 土壤更难被降解。另外,由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在迁移的过程中会逐渐分解,电动过程本身也会消耗部分氧化剂,使其在迁移进入土壤之前已被消耗分解^[27]。在以后的研究中可以通过测定土壤中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度进一步明确其在电场中的迁移行为,并通过选择合适的活化剂增强其在土壤中的活性,为电动和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化联用技术的实际应用提供基础数据和技术支持。

3 结论

- (1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入增强了电流和电渗流的强度,迁移进入土壤的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降低了土壤的 pH。
- (2)电场促进了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 向土壤中的迁移及其对土壤中 PCBs 的降解,从降解率来看电渗流的作用要高于电迁移。
- (3)由于去极化作用,反转电场没有促进土壤中 PCBs 的降解。
- (4)电动过程中,碱活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 明显促进了土壤中 PCBs 的降解,28.7%的 PCBs 被去除。土壤的异质性和氧化剂的损失可能是导致 PCBs 降解效率较低

的原因。

参考文献:

- [1] Travis C C, Hester S T. Global chemical pollution[J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(5):814-819.
- [2] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE:I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9):1213-1223.
- [3] Fang G D, Dionysiou D D, Zhou D M, et al. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5):1573-1580.
- [4] Probst R F, Hicks R E. Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. *Science*, 1993, 260(5107):498-503.
- [5] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13):2638-2647.
- [6] Isosaari P, Piskonen R, Ojala P, et al. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1):538-548.
- [7] Yang G C, Yeh C-F. Enhanced nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidation of trichloroethylene in a clayey soil by electrokinetics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(2):264-271.
- [8] Yukselen-Aksoy Y, Reddy K R. Effect of soil composition on electrokinetically enhanced persulfate oxidation of polychlorobiphenyls[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 86:164-169.
- [9] Cang L, Fan G P, Zhou D M, et al. Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(8):2326-2331.
- [10] Zhou D M, Deng C F, Cang L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(3):265-273.
- [11] Zhou D M, Deng C F, Cang L, et al. Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(4):519-527.
- [12] 鲁如坤. 土壤农化分析[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun. Analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science Press, 2000.
- [13] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1):128-139.
- [14] Sperry K, Marley M, Bruell C, et al. Iron catalyzed persulfate oxidation of chlorinated solvents[C]//Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, F. 2003.
- [15] Waisner S, Medina V F, Morrow A B, et al. Evaluation of chemical treatments for a mixed contaminant soil[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2008, 134(9):743-749.
- [16] Block P A, Brown R A, Robinson D. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation//Proceedings of the Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, F, 2004[C].
- [17] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]. 大连理工大学, 2010.
- ZHAO Jin-ying. Sulfate radical-based oxidation of chlorophenols using zero-valent iron/sodium peroxydisulfate system[D]. Dalian University of Technology, 2010.
- [18] Liang C J, Lai M C. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(7):1071-1078.
- [19] Saichek R E, Reddy K R. Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, 35(2):115-192.
- [20] Fan G P, Cang L, Fang G D, et al. Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of injection spot[J]. *Chemosphere*, 2014, 117:410-418.
- [21] Roach N, Reddy K R. Electrokinetic delivery of permanganate into low-permeability soils[J]. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2006, 1(1):4-19.
- [22] Rabaey K, Verstraete W. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation[J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23(6):291-298.
- [23] You S J, Zhao Q L, Zhang J Q, et al. A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2):1409-1415.
- [24] Li J, Fu Q, Liao Q, et al. Persulfate: A self-activated cathodic electron acceptor for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1):269-274.
- [25] Liang C J, Lee P-H. Granular activated carbon/pyrite composites for environmental application: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231:120-126.
- [26] Jeffers P M, Ward L M, Woytowich L M, et al. Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23(8):965-969.
- [27] Petri B G, Watts R J, Tsitonaki A, et al. Fundamentals of ISCO using persulfate[M]. In *Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer, 2011:147-191.