

电压对氧化剂和活化剂在土壤中的迁移及对PAHs去除的影响

黄巧, 仓龙, 周明珠, 王凡

引用本文:

黄巧, 仓龙, 周明珠, 王凡. 电压对氧化剂和活化剂在土壤中的迁移及对PAHs去除的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(10): 2170-2180.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0193>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电动强化过硫酸钠修复多氯联苯污染土壤的研究

樊广萍, 仓龙, 刘德宏, 周东美

农业环境科学学报. 2015, 34(5): 859-865 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.05.007>

高锰酸钾氧化-电动强化修复Cr(III)污染土壤

孟凡生, 聂兰玉, 薛浩, 张道萍

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1125-1131 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1434>

Na₂S₂O₈、H₂O₂在氧化处理石油污染土壤中的持续有效性研究

杨冰, 陈珂铭, 李沁蔓, 刘宇程

农业环境科学学报. 2019, 38(10): 2377-2385 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0718>

外加电压对人工湿地处理生活污水效果的影响

罗昕怡, 叶延超, 石玉翠, 游少鸿

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1297-1304 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1236>

磁性污泥炭在四环素降解中的应用研究

张志旭, 罗琳, 许振成

农业环境科学学报. 2017, 36(4): 777-782 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1450>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄巧, 仓龙, 周明珠, 等. 电压对氧化剂和活化剂在土壤中的迁移及对PAHs去除的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(10): 2170-2180.

HUANG Q, CANG L, ZHOU M Z, et al. Effects of voltage on the migration of oxidant and activator and the removal of PAHs in soil during electrokinetic-enhanced in situ chemical oxidation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(10): 2170-2180.

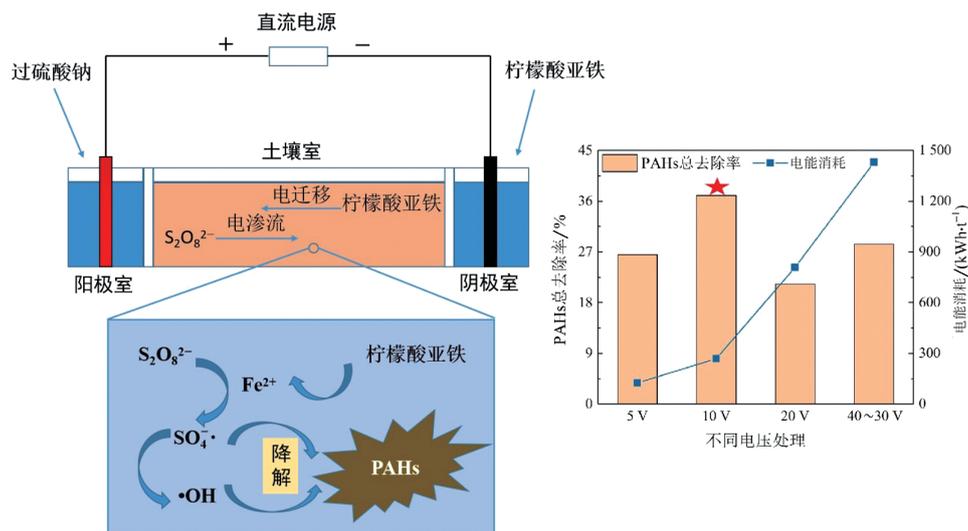


开放科学 OSID

电压对氧化剂和活化剂在土壤中的迁移及对PAHs去除的影响

黄巧^{1,2}, 仓龙^{1*}, 周明珠¹, 王凡¹

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)



摘要:为探究电动-原位化学氧化(EK-ISCO)中不同电压对土壤中氧化剂、活化剂迁移和污染物去除的影响,以多环芳烃(PAHs)污染土壤为研究对象,通过电动土柱试验(阳极投加氧化剂过硫酸钠,阴极投加活化剂柠檬酸亚铁),研究了4种电压(5、10、20 V和40~30 V)对土壤中氧化剂、活化剂的迁移机制及对污染物去除的影响。结果表明:电流随着电压的升高而升高,最高电流出现在40~30 V电压处理;电渗量与电压关系较为复杂,10 V电压处理获得了最高的电渗流(981 mL),其次是40~30 V和20 V处理,5 V处理电渗流最低;10 V电压处理的高电渗流有利于过硫酸盐从阳极向土柱中迁移,而较高的电压(20 V和40~30 V)一方面减弱了电渗流,减少了过硫酸盐向土柱中迁移,另一方面高电流加快了阴极液和阴极附近土壤溶液的碱化,降低了柠檬酸亚铁的活性,不利于柠檬酸亚铁从阴极向土柱迁移并与过硫酸盐反应。从PAHs去除率来看,10 V处理总去除率可达37.0%,高于其他处理的21.3%~28.4%,且能耗相对较低(268.6 kWh·t⁻¹)。研究表明,10 V电压处理有利于氧化剂和活化剂在土柱中的迁移和反应,可获得最高的PAHs去除率和相对较低的电能消耗,是适宜的电压条件。

关键词:电动修复;多环芳烃;过硫酸盐;柠檬酸亚铁;电压

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)10-2170-11 doi:10.11654/jaes.2022-0193

收稿日期: 2022-02-28 录用日期: 2022-04-25

作者简介: 黄巧(1996—),女,重庆垫江人,硕士研究生,主要从事污染土壤的电动修复研究。E-mail: huangqiao19@mails.ucas.ac.cn

*通信作者: 仓龙 E-mail: canglong@issas.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802005); 国家自然科学基金项目(42177032)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China(2018YFC1802005); The National Natural Science Foundation of China(42177032)

Effects of voltage on the migration of oxidant and activator and the removal of PAHs in soil during electrokinetic-enhanced in situ chemical oxidation

HUANG Qiao^{1,2}, CANG Long^{1*}, ZHOU Mingzhu¹, WANG Fan¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Chinese Academy of Sciences (Institute of Soil Science), Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To investigate the effects of voltage on the migration of oxidant and activator and the removal of pollutants in soil during electrokinetic-in situ chemical oxidation (EK-ISCO), four voltages (5, 10, 20 V, and 40–30 V) were used to explore the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil via electrokinetic column experiments (adding sodium persulfate as an oxidant at the anode and ferrous citrate as an activator at the cathode). The results showed that the current increased with an increase in voltage, and the highest current occurred in the 40–30 V treatment. However, the relationship between electroosmotic flow (EOF) and voltage was complex. The 10 V treatment had the highest EOF (981 mL), followed by the 40–30 V and 20 V treatments, and the 5 V treatment had the lowest EOF. The 10 V treatment was beneficial to the migration of persulfate from the anode to the soil column, whereas higher voltages (20 V and 40–30 V) weakened the EOF, accelerated the alkalization of the catholyte and soil solution near the cathode, reduced the activity of ferrous citrate and was unfavorable for the migration of persulfate and ferrous citrate from the anode and cathode to the soil column. In terms of the PAH removal rate, in the 10 V treatment, the total removal rate reached 37.0%, which was higher than 21.3%–28.4% of the other treatments, and the energy consumption was relatively low (268.6 kWh·t⁻¹). In conclusion, the experiments showed that a 10 V treatment was favorable for the migration and reaction of oxidant and activator in the soil column and had the highest PAH removal rate and relatively low energy consumption, which indicated that 10 V was the appropriate voltage condition.

Keywords: electrokinetic remediation; PAHs; persulfate; ferrous citrate; voltage

多环芳烃(PAHs)是一类重要的有机污染物,具有三致效应,主要产生于煤等有机物的不完全燃烧和热解^[1]。PAHs通过大气干湿沉降等方式进入土壤,容易吸附在土壤颗粒或有机质上^[2],特别在煤化工(炼钢厂、煤制气厂、焦化厂等)企业及周边土壤中的PAHs浓度较高,每千克土壤可达几十到上千毫克^[3-5]。受PAHs污染的土壤会对人类和生态健康构成重大风险^[6],因此对其进行治理和修复极为重要。

电动-原位化学氧化技术(EK-ISCO)由于其修复周期短、可处理低渗透性土壤等优势而受到国内外广泛关注。该技术利用电动力学输送氧化剂到目标污染区域,提高污染物的修复效率,克服了传统水力输送技术在低渗透性土壤中运用的局限性^[7-8]。在修复过程中,电压的大小直接影响污染物的去除效果和电能消耗^[9-12]。然而,目前有关电压的研究多集中于去除重金属污染,较少涉及有机污染物的去除。GIDU-DU等^[10]在接种铜绿假单胞菌和添加表面活性剂的前提下探究不同电压对机油的回收和去除的影响,发现30 V电压处理要优于10 V。而巍巍等^[13]发现高电压会引起土壤pH变化幅度显著增大,抑制微生物活性,从而影响有机物的降解效果。在EK-ISCO中,通常需要投加氧化剂、活化剂等增强药剂来提高污染物的去除效率^[14-15],这些药剂在电场作用下会在土壤中发生复杂的物理和化学作用。电压是外加强化药剂输

送的原动力,直接影响药剂在土体中的迁移、分布及药剂间的相互反应,对污染物的去除和处理能耗起着十分重要的作用。而目前尚未有研究关注不同电压对外源投加化学药剂的迁移以及对土壤中有有机污染物去除的影响。

过硫酸盐(PS)是化学氧化修复有机污染土壤中常见的氧化剂之一,由于其具有氧化还原电位高、稳定性较好等优势,在实际污染土壤修复中应用广泛。为了提高氧化效率,通常采用不同的方法来活化PS,其中铁活化是一种环境友好、成本较低的活化方式^[16-17],而柠檬酸亚铁溶解性好、在土壤中容易输送和迁移,是一种应用较为广泛的活化剂。在本研究中,以PAHs污染的场地土壤为供试土壤,将过硫酸盐和柠檬酸亚铁分别投加在阳极室和阴极室^[18,15],通过研究不同电压(5、10、20 V和40~30 V)对PS和柠檬酸亚铁在土壤中的含量分布及迁移机制的影响,探究电压对土壤中PAHs的去除规律,旨在寻找适宜各物质迁移和污染物去除的最佳电压,为EK-ISCO技术的调控提供理论基础和技术方法。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自合肥某钢铁厂焦化车间附近,煤焦化生产历史接近40 a。目前该厂生产设备已拆除,正

在进行调查和修复工作。土壤采集深度为0~50 cm, 土壤类型为黄棕壤, 主要污染物为PAHs。土壤经风干、剔除石块与其他杂质后研磨过10目筛, 保存在4℃冰箱备用。土壤pH为7.93, 总有机碳为 $2.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 电导率(EC)为 $5.98 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 阳离子交换量为 $14.9 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤粒径分布为黏粒23.2%、粉粒23.4%和砂粒53.4%。土壤中16种PAHs总浓度为 $47.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并(a)蒽、蒾、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘和苯并(ghi)芘浓度分别为0.08、1.57、0.06、0.21、0.58、0.61、4.06、3.68、3.83、4.13、7.54、2.15、5.41、2.25、4.71 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和6.12 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对照《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中第一类用地的风险筛选值, 16种PAHs中苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽和二苯并(a,h)蒽的含量超标。从不同环数PAHs的分布来看, 土壤中PAHs主要为四环、五环和六环, 浓度分别为15.7、17.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和10.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别占总浓度的33.4%、36.8%和23.0%。

1.2 试验设计

图1为试验所用装置的示意图和照片。该装置为长30 cm、宽8 cm、高6 cm的长方形有机玻璃盒, 分为土壤室(12 cm×8 cm×6 cm)、阴极室(8.5 cm×8 cm×6 cm)和阳极室(8.5 cm×8 cm×6 cm), 土壤室与电极室之间通过多孔烧结玻璃隔开以避免土壤进入电极室。电极室通过蠕动泵与电极液储槽相连并不断循环电极液, 流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。电极采用氧化钌涂覆的钛网电极(4 cm×4 cm, Ti/RuO₂)。

试验共设4个处理, 各处理电压分别为5、10、20

V以及40~30 V, 记作T1、T2、T3、T4, 其中T4处理因电流过高在14 h时将电压由40 V调整为30 V。在每个处理中, 阳极液和阴极液分别为PS和柠檬酸亚铁, 其中PS浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PS和柠檬酸亚铁的物质的量之比为4:1^[15], 同时以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 作为阴、阳极液的支持电解质, 处理时间为10 d。在试验开始前, 土壤室中装入600 g污染土, 同时在土壤截面的中心位置均匀埋设3个原位土壤溶液采集器, 接着用去离子水饱和和24 h后通电。在试验过程中, 定期记录电流和电渗流, 并在0、24、72、133 h和240 h收集土壤溶液和电极液来测定溶液pH及PS和铁的浓度。试验结束后, 土柱均分为3个部分, 从阳极到阴极依次记为S1、S2和S3, 每部分土样从土柱中全部取出, 冻干并混合均匀(避免可能的边际效应)后, 测定pH、EC、PS和PAHs含量。

1.3 分析方法

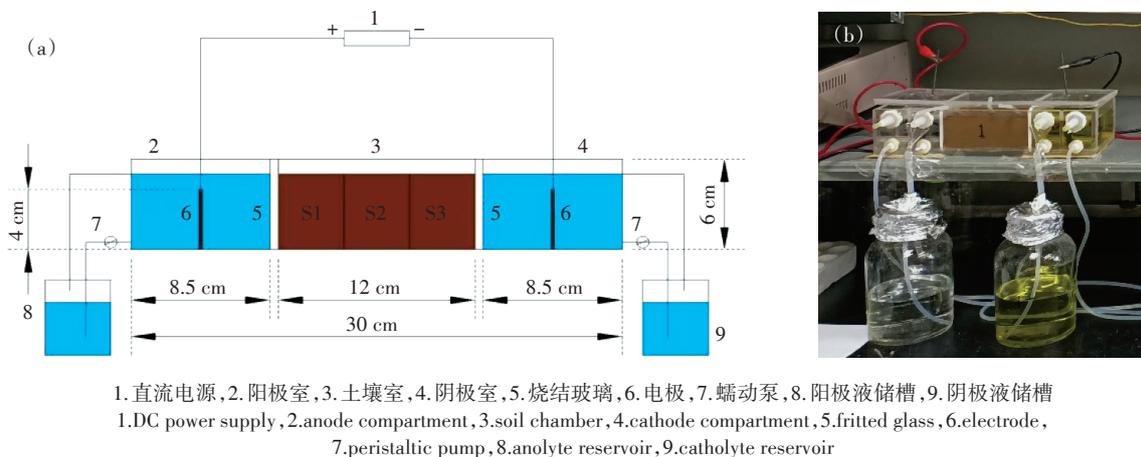
试验过程中电流由直流电源(IT6322A, 艾德克斯电子有限公司)监测; 电渗流通过定期记录阳极液体积变化得出; 电能消耗采用如下公式计算:

$$E_1 = (VI dt) / m \quad (1)$$

$$E_2 = E_1 / R \quad (2)$$

式中: E_1 为电能消耗, $\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$; E_2 为单位去除率电能消耗, $\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}$; V 为施加电压, V; I 为电流, A; t 为处理时间, h; m 为土壤质量, t; R 为污染物去除率, %。

土壤pH和EC分别用pH计(S210-K, 梅特勒托利多仪器有限公司)和电导率仪(FE38, 梅特勒托利多仪器有限公司)测定, 土水比为1:2.5; 溶液中的铁采用ICP-OES(Optima 8000, 美国珀金埃尔默仪器有限公司)测定。溶液中PS的浓度采用紫外分光光度



1.直流电源, 2.阳极室, 3.土壤室, 4.阴极室, 5.烧结玻璃, 6.电极, 7.蠕动泵, 8.阳极液储槽, 9.阴极液储槽
1.DC power supply, 2.anode compartment, 3.soil chamber, 4.cathode compartment, 5.fritted glass, 6.electrode,
7.peristaltic pump, 8.anolyte reservoir, 9.catholyte reservoir

图1 试验装置示意图(a)和照片(b)

Figure 1 Schematic diagram(a) and photo(b) of electrokinetic remediation apparatus

法测定^[18],即在试管中依次加入 3.9 mL 超纯水和 1 mL 250 g·L⁻¹ KI 和 12.5 g·L⁻¹ NaHCO₃ 混合溶液,再加入 0.1 mL 待测溶液,显色后用紫外可见分光光度计 (UV-2700,日本岛津仪器有限公司)在 400 nm 处测定。PS 进入土壤中的迁移量通过计算阳极液中 PS 在试验前后含量之差获得。土壤中 PS 的测定方法为土壤与水按 1:2.5 的比例混合,涡旋 1 min,上清液过 0.45 μm 水系滤膜,后续测定步骤与溶液中 PS 的测定相同。

土壤中 PAHs 的测定参照 DONG 等^[19]的方法:称取 0.5 g 土样(100 目),加入 100 μL 10 mg·L⁻¹ 的替代物混标(2-氟联苯和对三联苯-d14)和 5 mL 正己烷和二氯甲烷(V/V, 1:1),超声萃取 30 min(45 kHz, 300 W)并离心(4 000 r·min⁻¹)10 min,萃取液转至玻璃管,重复操作共萃取 2 次。萃取液经氮吹浓缩至近干,然后加 100 μL 10 mg·L⁻¹ 的氘代多环芳烃内标(萘-d8、芘-d10、菲-d10、蒽-d12 和芘-d12),用正己烷和二氯甲烷(V/V, 1:1)定容至 1 mL,最后过 0.22 μm 有机滤膜转至液相小瓶,采用 GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪测定。测定条件:使用 Rtx-5MS 毛细管色谱柱(30.0 m×0.25 mm×0.25 μm),无分流进样 1 μL,进样口温度为 280 °C。采用电子轰击(EI)离子源和选择离子扫描模式(SIM)进行质谱分析,传输线和离子源的温度分别为 280 °C 和 230 °C。载气为高纯氮气,流速为 1.0 mL·min⁻¹。程序升温:起始温度 80 °C,保持 1 min;以 10 °C·min⁻¹ 速率升温到 140 °C,保持 1 min;再以 20 °C·min⁻¹ 速率升温到 180 °C,保持 2 min;最后以 10 °C·min⁻¹ 速率升温到 300 °C,保持 6 min。PAHs 的定量采用内标法,每个样品做 4 个平行。土壤样品中替代物 2-氟联苯和对三联苯-d14 的回收率分别为 77.2%±13.7% 和 101.8%±15.2%。

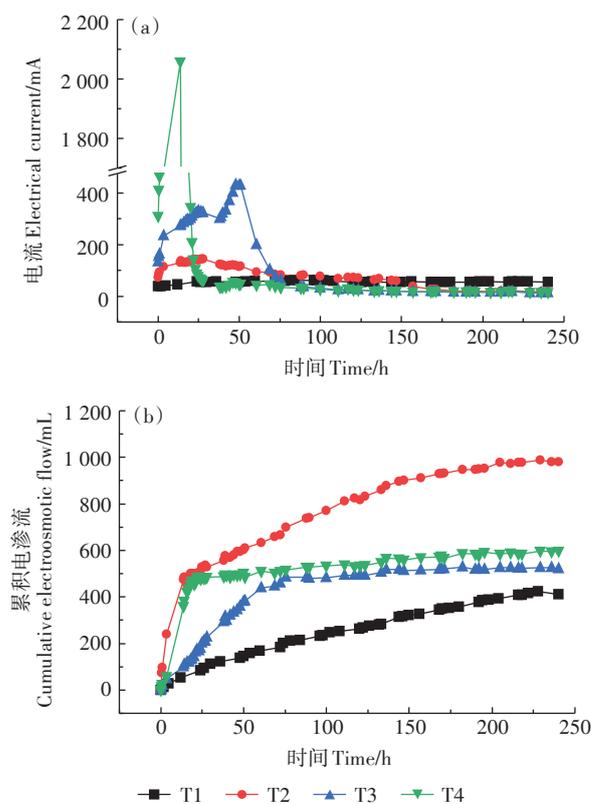
2 结果与讨论

2.1 电流和电渗流的变化

图 2 为不同电压条件下电流和电渗流随时间的变化情况。从图 2a 可以看出,电流的大小与电压密切相关,电压越高则电流越大,即 T4>T3>T2>T1。其中 T4 处理电流在 14 h 时达到最高值(2 059 mA),接近直流电源可提供电流的最大值,因此将施加电压从 40 V 调整到 30 V,电流随后下降。T3 处理电流最高为 430 mA(48 h),达到最高值后电流逐渐下降。T2 和 T1 处理的最高电流分别为 143 mA 和 61 mA,出现在 27 h 和 98 h。所有处理的电流在达到最高值后均

明显下降,在 100 h 后不同处理间的电流差异较小。上述电流的变化趋势符合电动修复的一般规律^[18,20-21]。通常在开始通电后由于阴阳极水的电解和土壤中离子的移动,电流会升高,此时电压越高则水的电解越激烈,移入到土壤中的 H⁺ 和 OH⁻ 就越多,导致电流迅速升高;随着时间的延长,土壤中大量离子在电场作用下移出土体,同时 OH⁻ 移入到土壤中导致部分离子发生沉淀,整个体系的可移动离子量不断减少,从而使电流逐渐下降。相似的结果在前人的研究中均有报道^[9,22-23]。

电渗流的大小不仅与电压有关,而且也与土壤 Zeta 电位的大小和正负有关^[24]。图 2b 的结果显示不同处理的电渗流大小为 T2>T4>T3>T1。尽管 T4 的电压最高,但其电渗流(597 mL)明显小于 T2(981 mL),而略大于 T3(521 mL),表明在较高的电压条件下,由于阳极电解水产生的大量 H⁺ 移入到土壤中,降低了土壤的 Zeta 电位,从而减少电渗流的产生^[11]。而当电压较低时(T1),虽然电压对土壤 Zeta 电位的影响较



电渗流正值表示电渗流方向从阳极向阴极
The positive value means the electroosmotic flow towards cathode

图 2 不同电压处理下电流和电渗流的变化

Figure 2 Variation of electrical current and electroosmotic flow under different voltage treatments

小,但过低的电压也导致电渗流的产生量较小。在本研究中,T2处理的电压可以获得最高的电渗流,表明适中的电压有利于电动修复过程中电渗流的产生。不同的研究采用的土壤不同,因此产生的结果可能并不一致。仓龙等^[25]研究了不同电压对重金属污染土壤电动修复过程的影响,其结果表明电渗流随着电压的升高而增大,并未发生本研究中出现的高电压导致电渗流变小的现象。MENA等^[22]和GIDUDU等^[10]的研究中也出现了和仓龙等^[25]的研究相似的结果。造成上述差异的原因可能有两个方面:一是本研究的试验土壤EC($5.98\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)要远高于上述文献中的土壤EC($<0.5\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$),导致本研究中的电流远高于一般研究,产生大量的 H^+ 进入土壤;二是本研究中阳极投加的PS和阴极投加的柠檬酸亚铁均为酸性试剂。上述两个原因导致土壤酸性增强,在高电压下进一步压缩了双电层,降低了Zeta电位,从而抑制了电渗流的产生。

2.2 电极液和土壤溶液pH和铁浓度的变化

土壤溶液的pH主要与阳极和阴极电解水产生并迁移到土壤中的 H^+ 和 OH^- 有关。通常情况下,阳极电解水产生的 H^+ 在电场作用下向土体迁移,导致靠近

阳极附近的土壤酸化,而阴极电解水产生的 OH^- 则导致阴极附近的土壤碱化^[26],且 H^+ 的迁移速率要快于 OH^- ^[10,27]。图3是电极液和土壤溶液pH随通电时间的变化情况。在本研究中,阳极和阴极分别投加PS和柠檬酸亚铁,两者pH分别为2.62和1.81,而供试土壤pH为7.93,因此各截面土壤溶液的pH在7.35~8.21之间。随着通电时间的延长,阳极液pH逐渐降低到1以下,且电压越高,pH降低得越快,其中T3和T4处理在24 h后即降低到1以下。相应地,阴极液pH随着通电时间的延长逐渐升高,其中T1和T2处理的阴极液分别在133 h和72 h后才逐渐变为碱性,而T3和T4处理在72 h和24 h时已为碱性,显示电压越高则阴极液pH变碱性的速度越快。从土壤溶液的pH变化来看,S1和S2截面的土壤溶液pH随通电时间延长逐渐降低,施加电压越高则pH下降越快,最终均呈酸性,且S1要低于S2;而对S3截面而言,T1和T2处理溶液pH始终维持在中性,T3和T4处理则在72 h和24 h已升高至12以上,表明较高电压产生大量的 OH^- 移入土体导致靠近阴极附近的土壤溶液呈强碱性。

电极液和土壤溶液pH的变化直接影响了溶液中铁的活性及其在土壤中的迁移。由于柠檬酸亚铁投

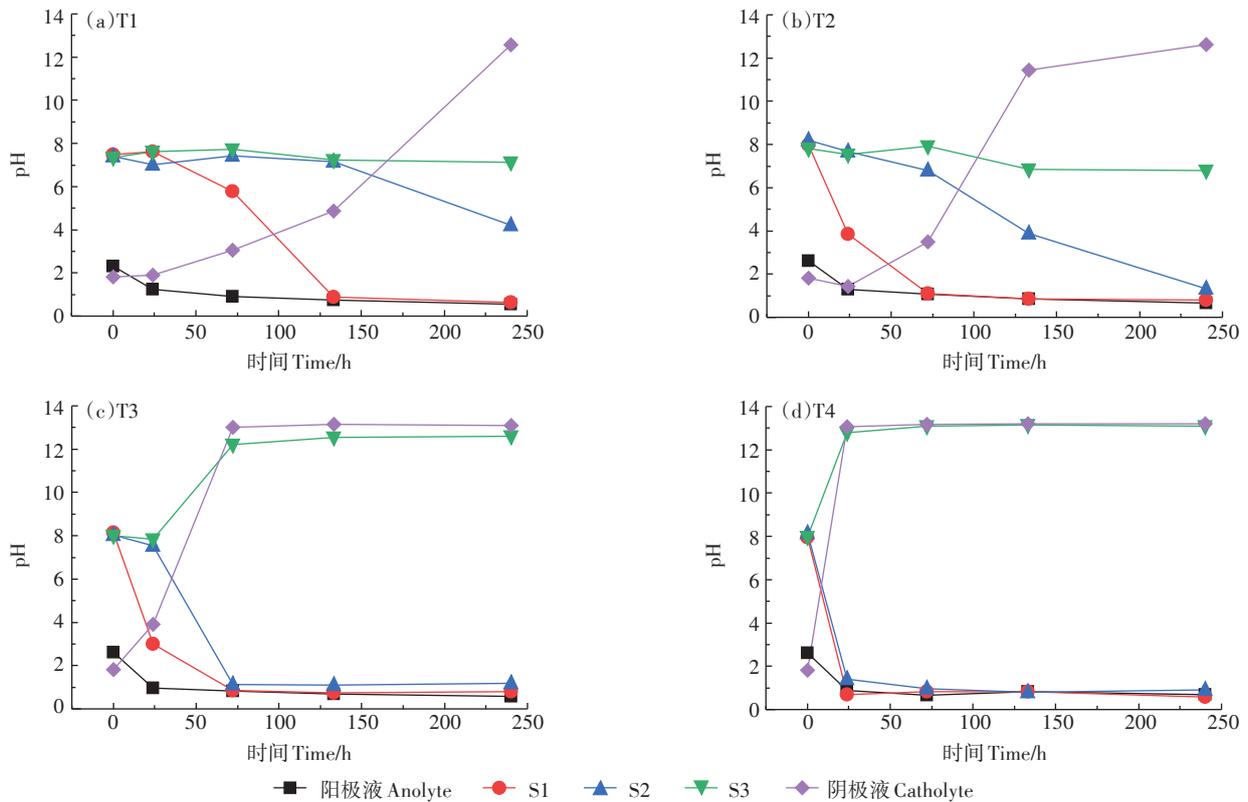


图3 不同电压处理下电极液和土壤溶液pH的变化

Figure 3 Variation of pH in electrolyte and soil solution under different voltage treatments

加在阴极室以及其在较宽的pH条件(5~11)下主要以阴离子形式(Fe-Citrate^-)存在(根据 Visual MINTEQ 计算),因此在电场作用下柠檬酸亚铁可通过电迁移的方式进入到土体并向阳极迁移。从图4可知,最早24 h(T2~T4)、最迟72 h(T1)在阳极液中检测出了铁的存在,表明阴极投加的铁已在电场作用下迁移到了阳极,且电压越高,阳极液中的铁浓度越高,即T4 ($491.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)>T3 ($185.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)>T2 ($21.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)>T1 ($3.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (72 h数据)。相应地,阴极液中铁的浓度从起始时的 $5.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右逐渐下降到 $0.95\sim 3.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明阴极液中的一部分铁在电场作用下逐步移入到土体中,同时一部分铁在通电后期由于阴极液变碱(图3)而发生沉淀。从不同截面土壤溶液中的铁浓度来看,S1和S2截面中的铁浓度高于S3,这也与S3截面土壤溶液pH较高导致铁的沉淀有关,特别是T3和T4处理。较为特殊的是T2处理,其S3截面的土壤溶液pH与T1处理相似,但土壤溶液中的铁浓度明显低于T1,这可能是因为T2处理较高的电渗流抑制了铁从阴极向阳极的迁移^[8]。

2.3 土壤溶液和土壤中PS浓度

PS在土柱中的迁移直接影响污染物的去除。在

电场作用下从阳极投加的PS主要以电渗流的方式向阴极迁移^[8,28],因此电渗量的大小直接影响了PS的迁移。在迁移过程中,PS会与土壤中的污染物和有机质等发生反应,同时也会与阴极迁移来的柠檬酸亚铁反应,因此土壤溶液中PS的浓度是这两者的综合反应结果^[29]。图5的结果显示,土壤溶液中的PS浓度基本遵循S1>S2>S3,除T2处理S3截面土壤溶液在24 h时PS浓度达到了 $14.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,其他时段的S3截面PS浓度普遍低于 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,这与PS的迁移和反应有关^[8]。从不同处理来看,S1溶液中PS浓度差异较小,T1处理要高于其他处理;而对于S2截面,T2和T3处理的PS浓度要明显高于T1和T4处理,特别是T2处理随着时间的延长逐渐增加,在试验结束时达到最高,为 $57.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,表明在该处理条件下PS的迁移能力最强。通过阳极液中残留的PS浓度和体积计算移入到土壤中的PS量,不同处理的PS迁移量分别为32.24 g(T1)、55.48 g(T2)、31.95 g(T3)和41.80 g(T4),T2中PS迁移量最大,这与T2处理较高的电渗流有关(图2b)。

在试验结束后,进一步分析土壤中残留的PS含量(图5e)可知,土壤中的PS含量与土壤溶液中PS的

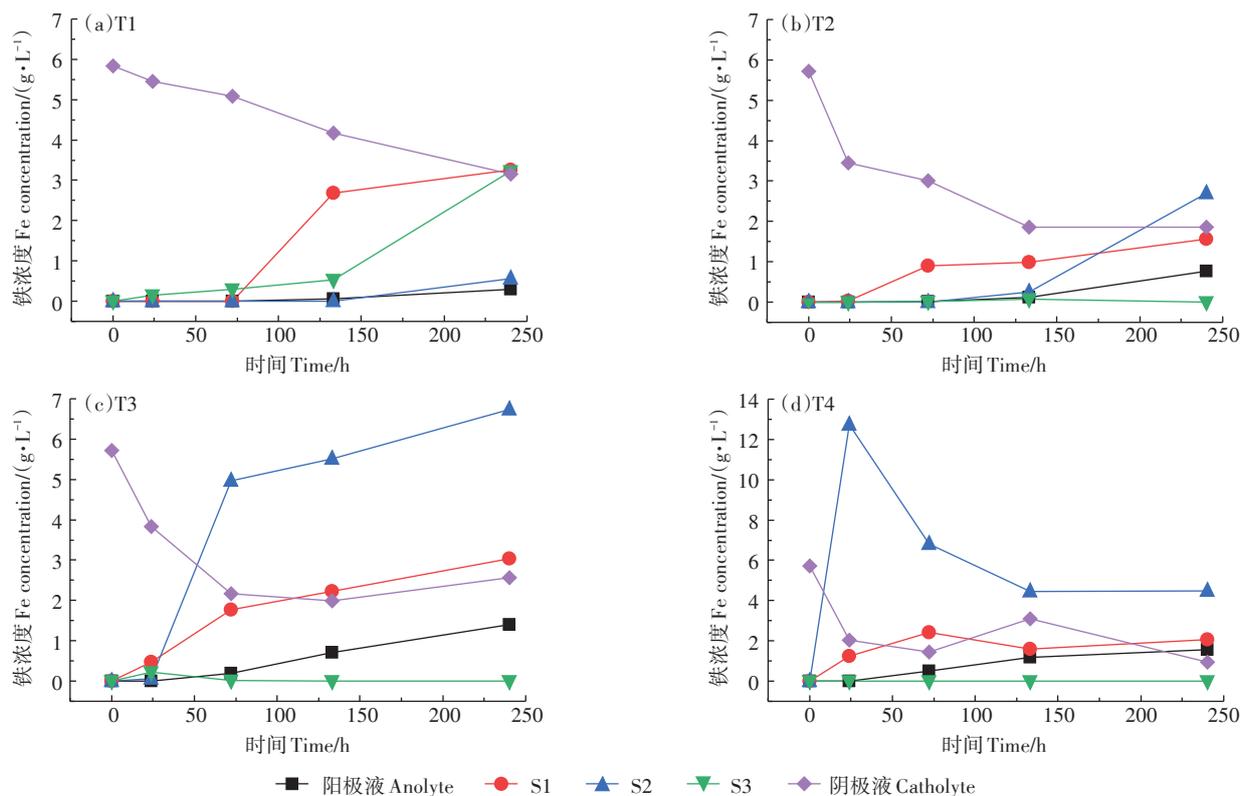


图4 不同电压处理下电极液和土壤溶液中铁浓度的变化

Figure 4 Variation of Fe concentration in electrolyte and soil solution under different voltage treatments

分布规律相似,基本遵循S1>S2>S3的规律,除了T2处理在S2截面的PS含量高于S1截面。对于S3截面,所有处理的土壤PS含量均较低(小于0.20 g·kg⁻¹),这一方面是因为阳极迁移过来的PS量较少,另一方面也与S3截面的PS与土壤组分和柠檬酸亚铁发生反应有关^[29-30],两方面共同导致可检测到的PS浓度偏低。

2.4 电动修复后土壤pH和EC的变化

电动处理后土壤各截面的pH和EC变化见图6。各截面土壤pH从阳极到阴极呈现逐步升高的趋势,即S1<S2<S3,符合电动修复的一般规律,即靠近阳极附近的土壤会变酸,而靠近阴极附近的土壤会变

碱^[10,23]。所有处理中S1区土壤pH均小于2,这与阳极水电解和PS分解产生的大量H⁺有关。与其他处理相比,T1处理中S2和S3区土壤pH更接近于原土pH,且T2处理S3区土壤pH略低于原土pH,表明较低电压对土壤pH影响较小。对于施加较高电压的T3和T4处理,S3截面的土壤pH达到10左右,显示高电压对土壤产生了明显的酸化(阳极附近)和碱化(阴极附近)作用。

土壤EC主要取决于外源投加的离子进入到土壤的量以及土壤酸化和碱化导致土壤可移动离子的量的变化。图6b结果显示,不同截面土壤EC总体呈现

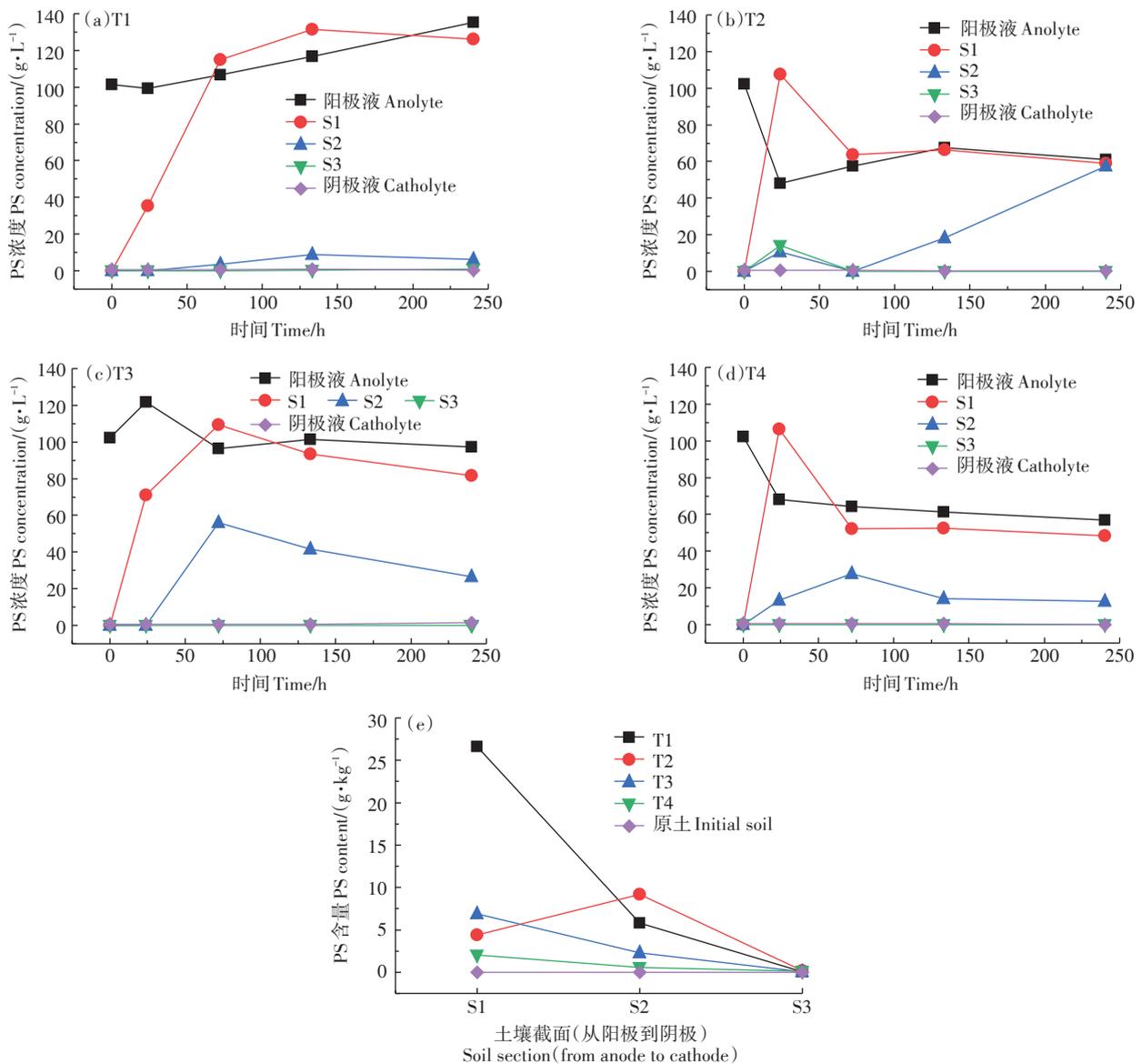


图5 不同电压处理下电极液和土壤溶液中PS浓度(a-d)及处理后土壤中PS含量(e)的变化
Figure 5 Variation of PS concentration in electrolyte, soil solution(a-d) and soil after the EK experiments(e) under different voltage treatments

从阳极向阴极逐渐减少的趋势,即 $S1>S2>S3$ 。与土壤起始EC($5.98\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)相比, $S1$ 截面土壤EC明显升高,最高达到 $17.8\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,这与阳极投加的PS和阳极酸化有关^[8,15]。 $S2$ 截面土壤的EC略高于土壤起始EC,而 $S3$ 截面土壤EC则明显低于起始EC,这是因为 $S3$ 区域较高的pH导致离子发生沉淀从而降低了EC^[11]。比较不同处理发现,T1($6.27\sim 17.8\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)和T2($3.45\sim 11.6\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)的EC总体波动要小于T3($2.70\sim 16.8\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)和T4($3.41\sim 16.9\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$),表明较低的电压对土壤EC的影响要小于较高的电压。

2.5 电动修复后土壤中PAHs含量的变化

电动处理后各截面土壤PAHs的去除率见图7a。总体而言,土壤PAHs去除率呈现从阳极到阴极逐渐减少的趋势,这与阳极投加的PS逐步向阴极迁移有关(图5)。其中T1处理从 $S1$ 处的50.6%降低到 $S3$ 处5.55%,T3和T4处理分别从36.9%和49.5%降低到

3.39%和3.04%,而T2处理中 $S2$ 截面的PAHs去除率为56.2%,略高于 $S1$ 截面的51.1%,这主要是因为T2处理较高的电渗流(图2b)导致更多的PS迁移到土体。通过对比240 h时各处理 $S2$ 区的PS和柠檬酸亚铁的摩尔比,发现T2处理 $S2$ 区PS浓度为 $57.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PS和柠檬酸亚铁摩尔比保持在4.99,而T3和T4处理的PS浓度比T2低、柠檬酸亚铁浓度比T2高,PS和柠檬酸亚铁的摩尔比均低于1;T1处理中PS和柠檬酸亚铁浓度均比T2低,两者的摩尔比为2.63(图4和图5)。这些结果说明电压不仅影响了PS和柠檬酸亚铁向土柱中输送的量,而且也影响PS和柠檬酸亚铁在土壤中的反应比例及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生情况。通常,PS和柠檬酸亚铁最佳的活化反应比例为4:1,比例过高会引起自由基产生速率慢,比例过低则会导致过量的铁快速消耗PS并淬灭自由基^[31-32]。从不同处理的总去除率来看(表1),T2处理最高,为37.0%,高于其

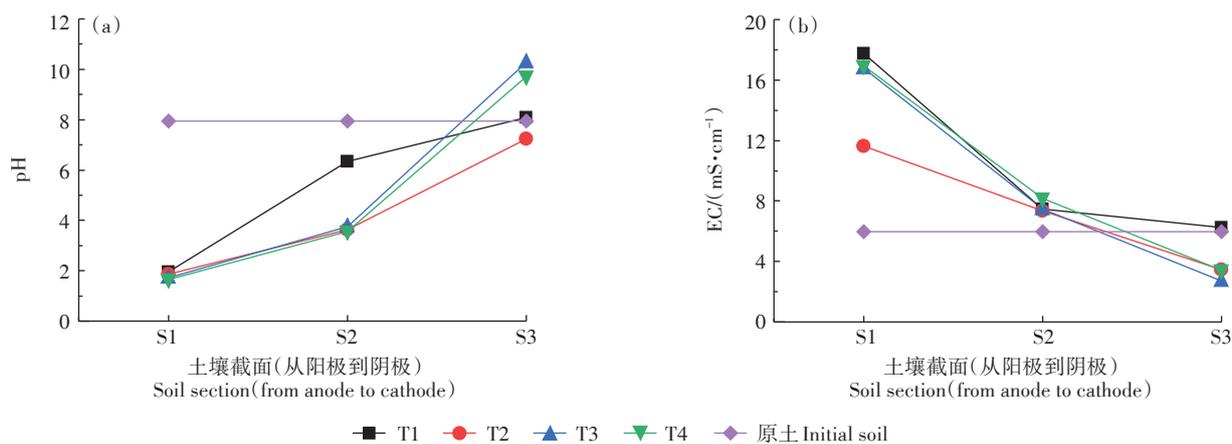


图6 电动修复后土壤pH和EC的变化

Figure 6 Variation of soil pH and electrical conductivity after EK remediation

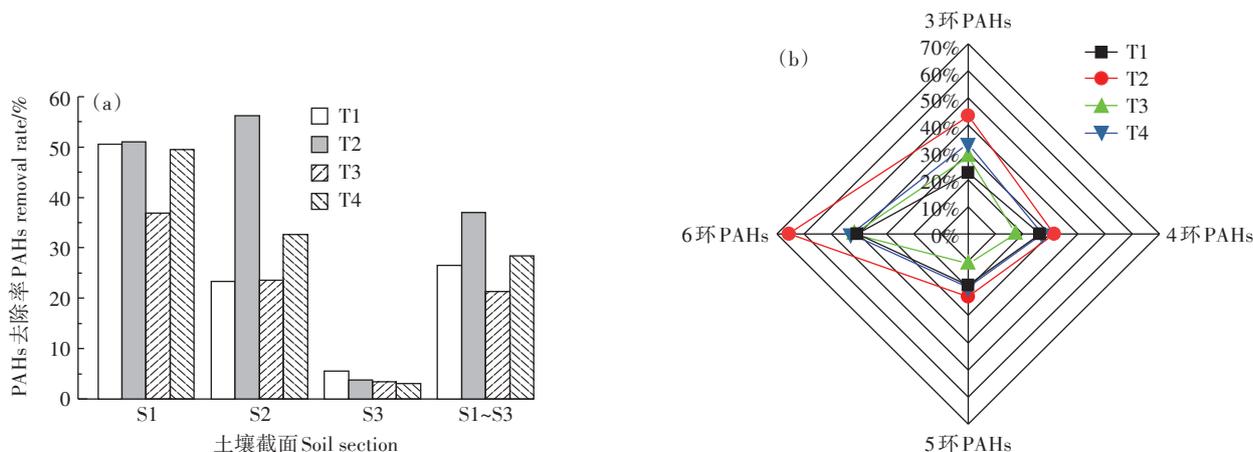


图7 不同电压处理下各截面土壤PAHs去除率和不同环数PAHs去除率

Figure 7 Removal rate of PAHs in soil sections and PAHs with different rings under different voltage treatments

他处理的21.3%~28.4%，表明适中的电压有利于土壤PAHs的去除。在本研究中，靠近阴极附近的S3截面土壤PAHs去除率均较低，仅为3.04%~5.55%，严重影响了整体去除率的提高，原因可能有两个方面：一是阳极投加的PS移动到S3区的量较少，影响了PS对PAHs的氧化去除；另一方面可能与阴极附近偏碱的环境有关，偏碱环境不利于PAHs从土壤表面解吸以及进一步降解^[23]。因此为了提高S3区的PAHs去除率，需提高PS到达S3区的量，同时改变S3区偏碱的环境。

从图7b不同环数PAHs的去除率来看，T2处理中3环到6环的PAHs去除率均高于其他处理，特别是6环PAHs的去除率达到了65.6%，高于其他处理的40.6%~43.1%。在同等条件下不同环数PAHs的去除率主要与PAHs的结构有关。大量研究表明电子结构(Clar结构)是影响PAHs降解的主要因素之一^[5,33-34]。在本研究中，蒽、苯并(a)芘、苯并(b)荧蒹等去除率较低，这与赵丹等^[5]的研究结果相似。通过与《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)进行对比(表2)，处理后苯并(a)芘、苯并(b)荧蒹和二苯并(a,h)蒹的含量虽然有所下降，但仍高于国标规定的第一类用地风险筛选值。由于本研究中处理时间较短，仅10 d，未来可通过延长处理时间的方法进一步降低污染物含量。此外，还可通过优化各药剂的投加方式、用量以及调节合适的反应环境等来提高药剂的输送，从而达到处理标准。

表1 不同处理的能耗

Table 1 Energy consumption of different treatments

处理 Treatment	PAHs去除率 PAHs removal rate/%	电能消耗 Energy consumption/ (kWh·t ⁻¹)	单位去除率电能消耗 Energy consumption per unit removal rate/ (kWh·t ⁻¹)
T1	26.5	125.12	4.72
T2	37.0	268.61	7.26
T3	21.3	809.04	37.95
T4	28.4	1 429.87	50.40

表2 电动修复后土壤中PAHs的残留浓度

Table 2 Residual concentration of PAHs in soil after EK remediation

污染物 Pollutant	浓度 Concentration/(mg·kg ⁻¹)					第一类用地风险筛选值(GB 36600—2018) Risk screening value of the first type land/(mg·kg ⁻¹)
	初始值 Initial value	T1	T2	T3	T4	
苯并(a)芘	5.41	3.47	3.81	5.14	4.53	0.55
苯并(b)荧蒹	7.54	5.67	7.19	7.64	6.83	5.5
二苯并(a,h)蒹	2.25	1.84	1.44	1.66	1.63	0.55

2.6 电能消耗

电能消耗是关系到电动修复成本和效率的关键参数之一。一般而言，施加电压越大，电流越高，电能消耗也越大^[12,35]。表1的数据也证明了这一点，且随着施加电压的增加，电能消耗迅速升高，例如T3的电压是T1的4倍，但电能消耗已经达到T1的6.5倍，这与仓龙等^[25]、孟凡生等^[12]和ASADOLLAHFARDI等^[36]的研究结果一致。根据PAHs去除率和电能消耗计算的单位去除率电能消耗可以看出，T1和T2处理的单位去除率电能消耗较低，仅为4.72~7.26 kWh·t⁻¹，而T3和T4处理则较高，达到了37.95~50.40 kWh·t⁻¹。综合去除率和电能消耗来看，10 V电压既有利于污染物的去除，又可在一定程度上减少电能消耗，是适宜的电压选择。

3 结论

(1) 电流随着电压的升高而升高，但高电压处理(20 V和40~30 V)减小土壤Zeta电位，抑制了电渗流的产生，10 V电压下电渗流最大，有利于过硫酸盐从阳极向阴极迁移。

(2) 高电压处理导致阴极液和阴极附近土壤溶液pH的升高，降低了柠檬酸亚铁的活性，不利于柠檬酸亚铁从阴极向土柱迁移并活化过硫酸盐。

(3) 在10 V电压处理下，PAHs去除率最高(37.0%)，其中S1和S2截面土壤PAHs去除率达到50%以上，同时电能消耗较小(268.6 kWh·t⁻¹)，表明10 V是适宜的电压处理条件。

参考文献:

- [1] PAZOS M, ROSALES E, ALCANTARA T, et al. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 1-11.
- [2] RANC B, FAURE P, CROZE V, et al. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs): A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 280-297.
- [3] 杨勇, 张蒋维, 陈恺, 等. 化学氧化法治理焦化厂PAHs污染土壤[J].

- 环境工程学报, 2016, 10(1): 427-431. YANG Y, ZHANG J W, CHEN K, et al. Chemical oxidation of coking plant soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(1): 427-431.
- [4] 张海欧, 郭书海, 李凤梅, 等. 焦化场地PAHs污染土壤的电动-化学氧化联合修复[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10): 1904-1911. ZHANG H O, GUO S H, LI F M, et al. Remediation of PAHs contaminated soil at coking site by integrated electrokinetics and chemical oxidation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(10): 1904-1911.
- [5] 赵丹, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 857-863. ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Chemical oxidants for remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons at a coking site[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3): 857-863.
- [6] DUAN L, NAIDU R, THAVAMANI P, et al. Managing long-term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: A risk-based approach [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(12): 8927-8941.
- [7] CHOWDHURY A I A, GERHARD J I, REYNOLDS D, et al. Low permeability zone remediation via oxidant delivered by electrokinetics and activated by electrical resistance heating: Proof of concept[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(22): 13295-13303.
- [8] 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.
- [9] 李亚林, 李鹏, 唐一凡, 等. 直流电压施加对Pb/As复合污染土壤电动修复的影响[J]. 环境工程, 2022, 40(8): 131-135. LI Y L, LI P, TANG Y F, et al. Impacts of DC voltage on electro-remediation of Pb and As contaminated soil[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(8): 131-135.
- [10] GIDUDU B, CHIRWA E M N. The combined application of a high voltage, low electrode spacing, and biosurfactants enhances the bio-electrokinetic remediation of petroleum contaminated soil[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 276: 122745.
- [11] 林丹妮, 谢国樑, 曾彩明, 等. 不同电压对重金属污染河涌底泥电动修复效果的影响[J]. 华南农业大学学报, 2009, 30(3): 8-12. LIN D N, XIE G L, ZENG C M, et al. Effect of different applied voltage on electrokinetic removal of heavy metals from sediment[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2009, 30(3): 8-12.
- [12] 孟凡生, 王业耀, 陈锋. 施加电压对铬污染土壤电动修复的影响[J]. 环境工程学报, 2007, 1(3): 111-115. MENG F S, WANG Y Y, CHEN F. Effect of applied voltage on electrokinetic removal of chromium from soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(3): 111-115.
- [13] 魏巍, 李凤梅, 杨雪莲, 等. 电动修复过程中电压对土壤中芘降解及微生物群落的影响[J]. 生态学杂志, 2015, 34(5): 1382-1388. WEI W, LI F M, YANG X L, et al. Influence of voltage on pyrene removal and microbial community in soil during electrokinetic remediation[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(5): 1382-1388.
- [14] SUANON F, TANG L, SHENG H J, et al. Organochlorine pesticides contaminated soil decontamination using TritonX-100-enhanced advanced oxidation under electrokinetic remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122388.
- [15] FAN G P, CANG L, GOMES H I, et al. Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of different activation methods[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 138-147.
- [16] PELUFFO M, PARDO F, SANTOS A, et al. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 649-656.
- [17] SONG Y, FANG G D, ZHU C Y, et al. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An *in situ* pilot-scale study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 65-75.
- [18] LIANG C, HUANG C F, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540-1543.
- [19] DONG C D, CHEN C F, CHEN C W. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial harbor sediments by GC-MS[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2012, 9(6): 2175-2188.
- [20] YUKSELEN-AKSOY Y, REDDY K R. Electrokinetic delivery and activation of persulfate for oxidation of PCBs in clayey soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2013, 139(1): 175-184.
- [21] TSAI T T, SAH J, KAO C M. Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A laboratory feasibility study[J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 380(1/2): 4-13.
- [22] MENA E, VILLASEÑOR J, RODRIGO M A, et al. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: Effect of periodic polarity reversal and voltage gradient[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 30-36.
- [23] XU H T, SONG Y, CANG L, et al. Ion exchange membranes enhance the electrokinetic *in situ* chemical oxidation of PAH-contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121042.
- [24] PROBSTEIN R F, HICKS R E. Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. *Science*, 1993, 260(5107): 498-503.
- [25] 仓龙, 周东美. 施加不同电压对铬污染黄棕壤电动过程的影响[J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 999-1005. CANG L, ZHOU D M. Electrokinetic treatment of a chromium contaminated yellow brown soil as affected by voltage[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(6): 999-1005.
- [26] PAIXAO I C, LOPEZ-VIZCAINO R, SOLANO A M S, et al. Electrokinetic-Fenton for the remediation low hydraulic conductivity soil contaminated with petroleum[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126029.
- [27] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [28] WEN D D, GUO X P, LI Q, et al. Enhanced electrokinetically-delivered persulfate and alternating electric field induced thermal effect activated persulfate *in situ* for remediation of phenanthrene contami-

- nated clay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423:127199.
- [29] ZHOU Z, LIU X T, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372:836–851.
- [30] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxy-monosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [31] GUO J Y, GAO Q F, YANG S Q, et al. Degradation of pyrene in contaminated water and soil by Fe^{2+} -activated persulfate oxidation: Performance, kinetics, and background electrolytes (Cl^- , HCO_3^- and humic acid) effects[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146:686–693.
- [32] ZHOU Y Y, XIANG Y J, HE Y Z, et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359:396–407.
- [33] BROWN G S, BARTON L L, THOMSON B M. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Waste Management*, 2003, 23(8):737–740.
- [34] 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]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2017, 34(1): 61–66. SHI W L, SHEN Q Y, WANG R, et al. Remediation effects of different oxidants on soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Suzhou University of Science and Technology (Natural Science)*, 2017, 34(1):61–66.
- [35] ALSHAWABKEH A N, YEUNG A T, BRICKA M R. Practical aspects of *in-situ* electrokinetic extraction[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1999, 125(1):27–35.
- [36] ASADOLLAHFARDI G, REZAEI M. Electrokinetic remediation of diesel-contaminated silty sand under continuous and periodic voltage application[J]. *Environmental Engineering Research*, 2018, 24(3): 456–462.