

电热耦合过硫酸盐修复技术在多氯联苯污染土壤中的应用

俞钰露

上海市环境科学研究院

DOI:10.12238/eep.v7i12.2363

[摘要] 电热耦合过硫酸盐是一种高效处理低渗透场地氯代有机污染土壤的修复技术。本文研究了电热耦合过硫酸盐修复土壤多氯联苯(PCBs)的效果和机制。结果表明:过硫酸盐投加浓度越高,直流电压强度越大,过硫酸盐电动迁移效果越好,PCBs去除率越高。PCBs通过热脱附、挥发和被过硫酸盐氧化降解去除。PCBs氯代数越少,去除率越高。投加50g/L过硫酸盐,施加2V/cm直流电压,PCBs平均去除率最高(37.1%),且去除单位质量PCBs的能耗较低(2405kWh/kg)。

[关键词] 多氯联苯; 过硫酸盐; 电动迁移; 能耗

中图分类号: P578.7 文献标识码: A

Application of electrothermally coupled persulfate oxidation remediation technology in soil contaminated by polychlorinated biphenyls

Yulu Yu

Shanghai Academy of Environmental Sciences

[Abstract] Electrothermally coupled persulfate oxidation is an efficient remediation technology for treating chlorinated organic polluted soil in low-permeability sites. The effect and mechanism of electrothermally coupled persulfate oxidation remediation of soil polychlorinated biphenyls (PCBs) were studied. The results showed that the higher the concentration of persulfate added, the greater the DC voltage intensity, the better the electric migration effect of persulfate, and the higher the removal rate of PCBs. PCBs are removed through thermal desorption, volatilization, and degradation by persulfate. The fewer the number of chlorine atoms in PCBs, the higher the removal rate. By adding 50g/L persulfate and applying a DC voltage of 2V/cm, the average removal rate of PCBs was the highest (37.1%), and the energy consumption per unit mass of PCBs was relatively low (2405 kWh/kg).

[Key words] polychlorinated biphenyls; persulfate; electrokinetic; energy consumption

引言

多氯联苯(PCBs)是一种持久性有机污染物,通常稳定存在于土壤低渗透区域,其修复仍是一个巨大的挑战。原位化学氧化技术(ISCO)已被广泛应用于有机污染土壤修复,将氧化剂直接注入地下污染源,通过氧化反应降解污染物^[1]。过硫酸盐氧化还原电位高、稳定性强,是目前修复工程中最为常见的修复药剂。但在低渗透性土壤中,氧化剂迁移传质受阻,难以与污染物充分接触,使得传统ISCO的应用受到了限制。对此,电动修复技术(EK)由于能够不受土壤渗透性限制,已被证明是一种有效的氧化剂传输技术。电阻加热技术(ERH)是一种能耗低、效率高的原位热处理技术,利用焦耳定律将土壤均匀加热至水沸点,实现污染物脱附去除^[2]。ERH受土壤渗透性影响较小,但较低的加热温度使得其对高沸点氯代有机污染物的去除效果十分有限^[3]。因此,耦合电动修复技术(EK)与电阻加热(ERH)活化过硫酸盐技术,能够解决单一修复技术的应用瓶颈,在电场力作用下实现氧化剂

的均匀有效分布,在温度场作用下实现氧化剂的高效利用^[4]。本文研究了电热耦合过硫酸盐修复土壤多氯联苯(PCBs)的效果和机制,探究了过硫酸盐投加浓度、直流电压强度的影响,计算了修复体系的电能消耗,为该技术在实际场地应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料。硝酸钠(NaNO_3)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、冰乙酸(CH_3COOH)、乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。二乙基对苯二胺硫酸盐($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。正己烷(C_6H_{14})、丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)为色谱纯,购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。多氯联苯标液(20PCBs, >99.4%)为色谱纯,购于上海百灵威化学技术有限公司。供试土壤的初始多氯联苯(PCBs)浓度见表1。

1.2 实验方法。电热耦合过硫酸盐修复装置示意图如图1所示。从左至右依次为阳极室(4cm×8cm×10cm)、土壤室(25cm

×8cm×10cm)、阴极室(4cm×8cm×10cm),中间用多孔隔板和尼龙滤网(500目)隔开作为土水分界。采用石墨电极作为正极和负极,连接直流或交流电源,能实时监测体系的电压和电流。热电偶连接数据采集器,记录土壤的实时温度。阳极添加10和50g/L两种浓度的过硫酸钠溶液,阴极添加0.85g/L的硝酸钠溶液作为背景溶液。实验开始时,连接直流电源,过硫酸盐电动迁移时间设置为72h;后切换为交流电源,过硫酸盐热活化时间设置为1.5h。实验结束后,在5个取样口分别取样,从阳极到阴极依次记作S1、S2、S3、S4、S5,检测土壤不同位置的过硫酸盐以及多氯联苯(PCBs)浓度。

表1 供试土壤目标污染物浓度

	污染物浓度 (mg/kg)							
	PCB18	PCB28	PCB52	PCB77	PCB101	PCB153	PCB170	PCB209
土壤	0.232	0.356	0.222	0.253	0.284	0.286	0.284	0.229

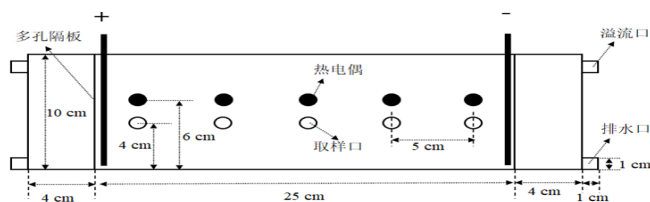


图1 实验装置示意图

1.3检测方法。称取1g风干后的土壤样品,加入12mL正己烷/丙酮(1:1)溶液,超声30min,3000rpm离心10min后收集上清液,重复3次后合并上清液。用氮吹仪将上清液吹至近干,用正己烷溶液定容至1mL,经0.22μm滤膜过滤后保存在色谱瓶中,用气相色谱(GC-ECD,安捷伦7890A)测定多氯联苯(PCBs)的浓度。测试条件:色谱柱DB-17MS(30m×0.25mm×0.25μm),柱温初始60℃保持1min,以10℃/min升至180℃,再以4℃/min升至280℃保持10min;载气流速为1mL/min;进样口温度为300℃,检测器温度为300℃。

称取1g风干后的土壤样品,以土水比1:10在200rpm条件下震荡30min,经0.22μm滤膜过滤后通过紫外可见分光光度计(赛默飞,GENESYS™50UV-Vis),用二乙基对苯二胺硫酸盐(DPD)显色法测定过硫酸盐浓度。

2 电热耦合过硫酸盐修复技术影响因素和修复多氯联苯(PCBs)效果

2.1投加浓度对过硫酸盐电动迁移的影响。研究了过硫酸盐投加浓度(10、50g/L)对过硫酸盐在污染土壤中电动迁移的影响。将直流电场强度设置为2V/cm,在阳极投加过硫酸盐,当过硫酸盐投加浓度为10g/L时,施加直流电场后过硫酸盐电动迁移效果较差,有效迁移距离只有2.5cm,即只迁移到S1取样口位置,此处土壤过硫酸盐浓度为11.0mmol/kg,其余位置过硫酸盐均未检出。当过硫酸盐投加浓度提高到50g/L时,过硫酸盐的最大迁移距离提高到12.5cm(即S3取样口处),迁移最远处过硫酸盐的检出浓度为0.2mmol/kg,且土壤中过硫酸盐富集浓度显著提高,S1和S2取样口处浓度分别为114.3和97.2mmol/kg。结果表明,较高

的投加浓度能促进过硫酸盐在土壤中的电动迁移。因为在黏土中过硫酸盐的电动迁移是由电渗作用主导,当过硫酸盐投加浓度较高时,大量的过硫酸根离子和钠离子从阳极室进入土壤使得土壤孔隙水中的可迁移的离子量显著增大,离子强度增大,体系电流变大,使得电渗作用增强,促进过硫酸盐从阳极向阴极迁移。

2.2直流电压强度对过硫酸盐电动迁移的影响。研究了直流电压强度(1、2V/cm)对过硫酸盐在污染土壤中电动迁移的影响。在阳极投加50g/L过硫酸盐,当电压梯度为1V/cm时,过硫酸盐的最大迁移距离为7.5cm(即S2取样口处),此时土壤S1和S2的过硫酸盐浓度分别为30.2和17.7mmol/kg。当电压梯度为2V/cm时,过硫酸盐的电动迁移效果明显提高,其最大迁移距离增大到12.5cm(即S3取样口处),且土壤S1和S2的过硫酸盐浓度相较于低电压梯度时分别增大了2.8和4.5倍。结果表明,电压强度越大,过硫酸盐电动迁移效果越好。因为电压强度越大,体系内电流强度越大,电渗流速越大,电渗作用越明显,过硫酸盐随电渗作用向阴极迁移更快,但修复体系产生的能耗也越大。

2.3电热耦合过硫酸盐修复多氯联苯效果和机制。过硫酸盐在直流电场作用下发生电动迁移,从阳极向阴极迁移传质。施加3V/cm交流电场后,通过热电偶连接的数据采集器可知土壤在1.5h内迅速升温至超过60℃,土壤加热后过硫酸盐浓度均有所下降,说明过硫酸盐可能在高温下发生热活化反应并参与多氯联苯(PCBs)降解过程。

当过硫酸盐投加浓度为10g/L时,多氯联苯(PCBs)的去除效果较差,去除率在6.6~47.5%的范围内,平均去除率为22.6%。如图2(a)所示,土壤S1处的多氯联苯(PCBs)去除率相较于S2至S5处无明显差异,且土壤S1处过硫酸盐浓度仅从11.0mmol/kg下降到9.0mmol/kg,说明此时过硫酸盐的热活化效果较差,氧化降解多氯联苯(PCBs)的作用较弱。此条件下,土壤多氯联苯(PCBs)的去除主要靠热脱附和挥发作用。PCB18和PCB28的去除率相较于其它六种多氯联苯更高,因为三氯联苯的沸点更低,挥发性更好。

当过硫酸盐投加浓度为50g/L时,多氯联苯(PCBs)去除效果明显提高,在不同直流电压强度下最高可达67.2%和82.7%。多氯联苯(PCBs)去除率从S1至S5呈现降低的趋势,与土壤过硫酸盐浓度变化趋势一致,说明此条件下过硫酸盐发生热活化反应并参与氧化降解多氯联苯(PCBs)。如图2(b)和(c)所示,直流电压梯度为1V/cm时,多氯联苯(PCBs)的平均去除率为29.5%;直流电压梯度为2V/cm时,多氯联苯(PCBs)的平均去除率提高到37.1%。因为直流电压梯度越高,过硫酸盐的迁移距离越远,在土壤中的浓度也越高,其氧化降解多氯联苯(PCBs)的潜力越大。直流电压梯度为1V/cm时,土壤S1和S2处的过硫酸盐浓度分别下降了7.3%和22.6%;而直流电压梯度为2V/cm时,土壤S1和S2处的过硫酸盐浓度分别下降了34.1%和58.0%。因为高电压梯度下土壤中的离子强度高,电导率大,介质升温效果更好,过硫酸盐在此时的热活化效率也更高。此外,多氯联苯(PCBs)的氯代个数越少,去除率越高。因为氯代数目越少,沸点越低,越容易挥发或脱附到液相中,从而与过硫酸盐发生反应;且氯代数目越少,被氧化降解也更加容易。

PCB52、PCB77、PCB101、PCB153、PCB170、PCB209 的去除率相对较低,其去除主要通过过硫酸盐氧化降解作用;PCB18和PCB28的去除率显著高于其它六种多氯联苯(PCBs),因为PCB18和PCB28除了被过硫酸盐氧化降解外,更多通过热脱附和挥发作用去除。

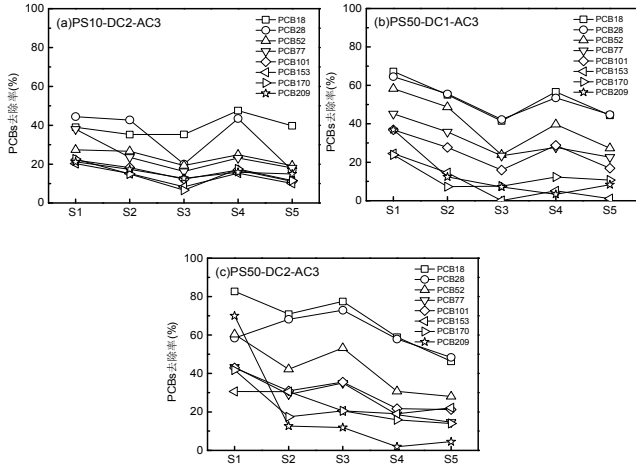


图2 不同工况下多氯联苯(PCBs)的去除效果

3 电热耦合过硫酸盐修复体系能效分析

为进一步优化电热耦合过硫酸盐修复体系,明确电热耦合修复技术的关键参数,需要综合评估污染物修复效率和装置运行的电能消耗。以修复单位质量的多氯联苯(PCBs)所需要消耗的电能 $W_{overall}$ (kWh/kg)作为衡量标准,实验结束时装置内剩余的多氯联苯(PCBs)总质量 m_t (kg)根据公式(1)计算得到,去除单位质量的多氯联苯(PCBs)所需要消耗的电能 $W_{overall}$ (kWh/kg)根据公式(2)计算得到。

$$m_t = m_{soil} * \sum_{i=1}^{i=8} C_{PCBi} \quad (1)$$

$$W_{overall} = \frac{\int_0^t U I dt}{1000 * (m_0 - m_t)} \quad (2)$$

其中: m_{soil} 为2.5kg; C_{PCBi} (kg/kg)为反应后土壤中PCBi的平均浓度;PCB_{i=1-8}分别为PCB18、PCB28、PCB52、PCB77、PCB101、PCB153、PCB170和PCB209;U(V)为施加的电压;I(A)为间隔30min读取的电流强度;t(h)为反应时间; m_0 (kg)为初始多氯联苯(PCBs)总质量。

通过计算得到不同工况下多氯联苯(PCBs)的去除率、直流/交流电的电能输入以及修复单位质量的多氯联苯(PCBs)所需要消耗的电能 $W_{overall}$,如表2所示。结果表明,采用“10g/L的过硫酸盐投加浓度,2V/cm的直流电压强度”条件时,多氯联苯(PCBs)的平均去除率(22.6%)最低,所产生的能耗(1975kWh/kg)也相对较大;采用“50g/L的过硫酸盐投加浓度,1V/cm的直流电压强度”条件时,产生的能耗最低,为1870kWh/kg,且多氯联苯(PCBs)的平均去除率提高到29.5%;采用“50g/L的过硫酸盐投加浓度,2V/cm的直流电压强度”条件时,产生的能耗相对较高,为2405kWh/kg,但多氯联苯(PCBs)的平均去除率能达到37.1%。因为较高的过硫

酸盐投加浓度和直流电压强度,有利于提高多氯联苯(PCBs)的去除效果,但同时会使得修复体系的电流强度增大,修复体系所需要的功率和电能输入也会增大。在本研究体系下,综合考虑多氯联苯(PCBs)的修复效率和装置运行的电能消耗,采用“50g/L的过硫酸盐投加浓度,2V/cm的直流电压强度”作为修复参数最为适宜。

表2 不同工况下多氯联苯(PCBs)去除率和能耗表

序号	PS (g/L)	DC (V/cm)	AC (V/cm)	电能输入 (Wh)		去除率 (%)	能耗 $W_{overall}$ (kWh/kg)
				DC	AC		
1	10	2	3	6.04	1.75	22.6	1975
2	50	1	3	8.01	1.98	29.5	1870
3	50	2	3	16.6	2.78	37.1	2405

4 结论

(1) 过硫酸盐投加浓度越高,直流电压强度越大,过硫酸盐在土壤中的电动迁移距离越远,浓度也越高。因为过硫酸盐投加浓度越高,土壤孔隙水离子强度越大,体系电流越大;直流电压强度越大,体系电流也越大,电渗流速越大,电渗作用越剧烈,促进过硫酸盐从阳极向阴极迁移。(2) 过硫酸盐投加浓度为10g/L时,PCBs的平均去除率为22.6%,去除机制为热脱附和挥发。过硫酸盐投加浓度为50g/L时,PCBs的平均去除率为29.5%、37.1%,去除机制为过硫酸盐发生热活化并氧化降解PCBs以及PCBs的热脱附和挥发。直流电压强度越高,PCBs氯代数目越少,PCBs去除率越高。(3) 综合考虑PCBs的修复效率和装置运行的电能消耗,采用“50g/L的过硫酸盐投加浓度,2V/cm的直流电压强度”作为修复参数最为适宜,PCBs的平均去除率为37.1%,消耗的电能2405kWh/kg。

【基金项目】

上海市环境科学研究院青年科技创新基金资助项目“低渗透氯代有机污染场地电热耦合过硫酸盐修复技术研究”(CX2021140332);国家重点研发计划“原位热脱附-蒸汽强化抽提耦合修复技术与装备研发”(2019YFC1805702)。

【参考文献】

- [1]樊广萍,仓龙,刘德宏,等.电动强化过硫酸钠修复多氯联苯污染土壤的研究[J].农业环境科学学报,2015,34(05):859-865.
- [2]焦文涛.土壤电阻加热技术原位修复有机污染土壤的关键问题与展望[J].环境工程学报,2019,13(9):2027-2036.
- [3]孟宪荣,葛松,许伟,等.原位电阻热脱附修复氯代烃污染土壤[J].环境工程学报,2021,15(02):669-676.
- [4]Chowdhury A I A, Gerhard J I, Reynolds D, et al. Low Permeability Zone Remediation via Oxidant Delivered by Electrokinesis and Activated by Electrical Resistance Heating: Proof of Concept[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(22): 13295-13303.

作者简介:

俞钰露(1995--),女,汉族,浙江慈溪人,硕士,助理工程师,主要研究方向为土壤污染防治。