

DOI: 10.13205/j. hjgc. 202505025

俞钰露, 司马菁珂, 杨洁. 过硫酸盐在低渗介质中的电动运输特性和热活化效率[J]. 环境工程, 2025, 43(5): 233–241.

YU Y L, SIMA J K, YANG J. Electrokinetic transport characteristics and thermal activation efficiency of persulfate in low-permeability medium[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(5): 233–241.

过硫酸盐在低渗介质中的电动运输特性和热活化效率

俞钰露^{1,2} 司马菁珂^{1,2*} 杨洁^{1,2}

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 国家环境保护城市土壤污染控制与修复工程技术中心, 上海 200233)

摘要: 电动运输与热活化过硫酸盐氧化技术耦合是一种有效处理低渗透有机污染土壤的修复技术。氧化剂在介质中的迁移过程和热活化效率, 是提高该技术修复效率的关键依据。研究了直流电场下过硫酸盐在低渗透性介质中的迁移行为以及交流电场下过硫酸盐的热活化情况。结果表明, 采用“阳极投加”比“阴极投加”更能促进过硫酸盐的迁移; 提高电压梯度可以显著提高电流强度和电渗速度, 但电渗系数基本不变; 电压梯度为 1 V/cm 时, $S_2O_8^{2-}$ 在 24 h 达到最大迁移距离 (25.0 cm), 最远处平均浓度为投加量的 5.70%; 电压梯度为 2 V/cm 时, $S_2O_8^{2-}$ 仅在阳极 (3.0 cm) 附近富集, 平均浓度达到投加量的 15 倍; 施加不同强度的交流电场, 电场强度越高, 介质升温效果越好, 且中部的升温效果较靠近电极两侧更好; 过硫酸盐的热活化率随介质温度的升高而变大。该研究体系下, 采用较低强度的直流电 (1 V/cm) 及较高强度的交流电 (3 V/cm), 能使过硫酸盐有最佳的迁移扩散效果 (25.0 cm) 和热活化效率 (32.0%~74.1%)。

关键词: 电动运输; 过硫酸盐; 迁移; 热活化; 低渗透介质

Electrokinetic transport characteristics and thermal activation efficiency of persulfate in low-permeability medium

YU Yulu^{1,2}, SIMA Jingke^{1,2*}, YANG Jie^{1,2}

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. State Environmental Protection Engineering Center for Urban Soil Contamination Control and Remediation, Shanghai 200233, China)

Abstract: Electrokinetic remediation combined with thermal activated persulfate oxidation is an effective remediation technology for most organic contaminations in low-permeability soil. The key to improving its repair efficiency lies in enhancing the migration, mass transfer, and thermal activation efficiency of the oxidants in low-permeability medium. In this paper, the migration behavior of persulfate in low-permeability medium under direct current (DC) and the thermal activation of persulfate under alternating current (AC) were studied, respectively. The results showed that adopting "anode dosing" was more conducive to the migration of persulfate than adopting "cathode dosing". The current intensity and electroosmotic velocity of the reaction system were significantly improved by increasing DC voltage gradient. However, the electroosmotic coefficient was basically unchanged because it was primarily related to the basic properties of the medium and was not affected by experimental conditions. When the DC voltage gradient was set to 1 V/cm, the persulfate ion reached its maximum migration distance at 24 h. The maximum migration distance was 25.0 cm and the average concentration at the furthest distance was 5.70% of the initial dosing concentration. When the DC voltage gradient was set to 2 V/cm, persulfate ions were

收稿日期: 2024-03-14; 修改日期: 2024-06-17; 接收日期: 2024-07-17

基金项目: 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); 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)

第一作者: 俞钰露 (1995—), 女, 助理研究员, 主要研究方向为土壤污染防治。yuyi@saes.sh.cn

* 通信作者: 司马菁珂 (1987—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为土壤污染防治。jingkesima@hotmail.com

almost unable to migrate instead and only accumulated at S1 point, which was 3.0 cm away from the anode. Under these condition, the average concentration of persulfate ions at S1 point reached 15 times the initial dosing concentration. In addition, it was found that the higher the AC voltage gradient, the better the heating effect of the medium when applying AC electric field with different intensities. The heating effect of the middle part of the medium was better than that on both sides of the electrode, indicating that the temperature in the middle was higher than that on both sides. The thermal activation efficiency of persulfate increased correspondingly with the increase of medium temperature. Therefore, the higher the AC voltage gradient, the higher the thermal activation efficiency of persulfate. Within the framework of this research, setting the DC voltage to a lower intensity of 1 V/cm and the AC voltage to a higher intensity of 3 V/cm resulted in the best migration effect of persulfate. Under this optimal condition, the maximum migration and diffusion distance reached 25.0 cm, and the thermal activation efficiency of persulfate ranged from 32.0% to 74.1%.

Keywords: electrokinetic transport; persulfate; migration; thermal activation; low-permeability medium

0 引言

污染场地往往具有很强的非均质性,重质非水相液体(DNAPLs)经污染源排放进入环境后,在重力作用下通常稳定存在于低渗透区域。由于扩散为主要的传质机制,低渗透区可以在长时间内储存大量的污染物,并缓慢地将污染物释放到邻近的渗透性更好的区域(即反向扩散)^[1]。即使在高渗透区修复完成后,低渗透区仍然可以作为长期污染源,造成高渗透区污染物浓度的拖尾和反弹^[2]。

原位化学氧化(ISCO)作为一种相对成熟的修复技术,将氧化剂等直接注入地下污染源或污染羽,通过直接氧化或自由基反应来降解目标污染物。其中,过硫酸盐(PS)具有氧化还原电位高、稳定性和持久性强、pH适应范围广等优点而受到广泛关注,是目前修复工程中常用的原位化学氧化药剂^[3]。然而在低渗透区域中,氧化剂的传质和反应受阻,使得传统ISCO在低渗透区域的应用仍受到限制。最近,电动力学(EK)被证明是一种有效的氧化剂输送技术。EK是在2个或多个电极上施加直流电流(DC),诱导土壤带电离子和孔隙水在电迁移(EM)和电渗(EOF)作用下发生迁移传输^[4]。已有许多研究表明,PS可以通过EK输送到低渗透性土壤中^[5,6]。

现有的活化过硫酸盐方法(例如热、碱、过渡金属等^[7,8])中,热活化过硫酸盐不受土壤固有渗透性影响,对地下异质结构具有很强的适应性,在低渗透性的淤泥和黏土中也表现优良。在此背景下,Chowdhury等^[9]提出了一种电动传输与电阻加热活化过硫酸盐耦合技术,通过在电极上施加直流电(DC)增强PS运输,切换交流电(AC)实现PS的热活化以及对四氯乙烯的原位降解。另外,还有许多研究者利用实验室小试装置证明了该耦合技术在修复低渗透

土壤有机物的高效性^[10-12]。然而在实际污染场地中,PS在EK作用下的迁移速度十分缓慢,Head等^[13]报道57 d后最大迁移距离仅为0.75 m,且传输的PS最高浓度仅为投加浓度的40%。此外,土壤加热不均匀现象以及土壤中天然有机质等对PS的消耗,都会影响PS的活化和降解效率^[14,15]。因此,如何提高PS在低渗透介质中的迁移和热活化效率,是提高该技术修复效率的关键。

基于以上背景和研究现状,本文探究了直流电场(DC)下过硫酸盐在低渗透性介质中的迁移行为,交流电场(AC)下介质的升温情况以及过硫酸盐的热活化效率,考察了施加该耦合技术中介质的理化性质变化,探究了电压梯度、过硫酸盐投加方式的影响机制,为该技术在实地中的应用提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

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($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)均为分析纯,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。电极为不锈钢电极(3 mm×3 mm×380 mm)。实验用水为超纯水(Milli-Q,电阻率18.2 MΩ/cm)。实验以200目石英砂(粒径<0.075 mm)来模拟低渗透介质^[16]。

1.2 实验装置

实验装置为1个长方体二维砂箱(64 cm×6 cm×40 cm,如图1所示),砂箱主体为聚四氟乙烯材料,面板为钢化玻璃,便于土壤装填和观察。装置从左至右依次为阳极室(7 cm×6 cm×40 cm)、土壤室(50 cm×6 cm×40 cm)、阴极室(7 cm×6 cm×40 cm),中

间用2块聚四氟乙烯多孔隔板和尼龙滤网隔开,作为土水分离。装置顶部设有多个电极棒插槽用于调节电极间距,将电极棒连接直流/交流电源,能实时监测电压和电流。土壤室中按4排5列均匀设置20个土壤取样口和热电偶,从装置底部靠近阳极处(依次记

为1-1、1-2、1-3、1-4、1-5),直至装置顶部(依次记为4-1、4-2、4-3、4-4、4-5),热电偶与数据采集器相连接,记录各个点位的实时温度。在阳极室和阴极室两侧距顶部2 cm处分别设置1个溢流口,保持水头平衡。

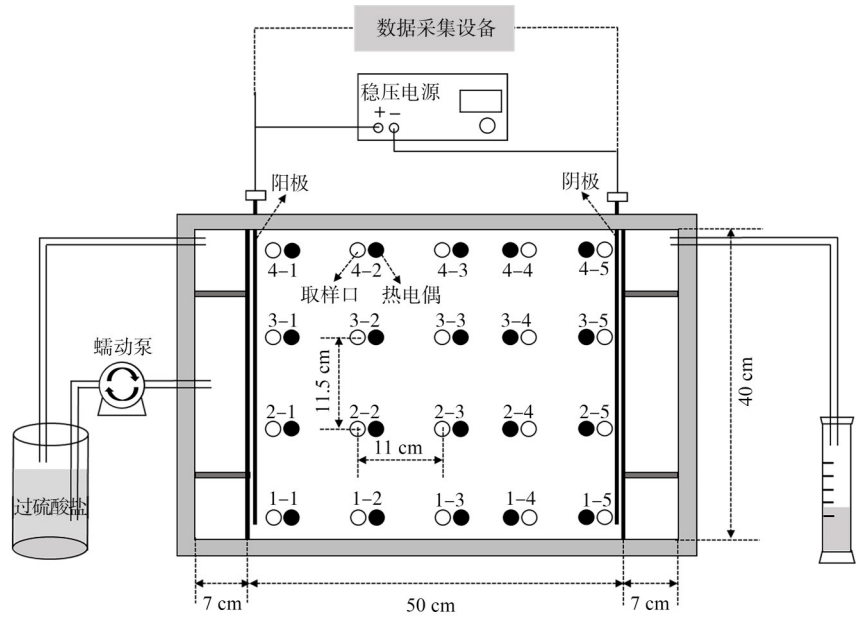


图1 过硫酸盐电动迁移装置示意
Figure 1 Schematic diagram of the persulfate electrokinetic transport device

1.3 实验方法

实验以0.01 mol/L NaNO₃溶液为模拟地下水,将2根不锈钢电极棒插入土壤室两端靠近隔板处,称取干重为16.2 kg的石英砂,以25.0%含水率进行湿法装填^[17],并在装填过程中不断按紧压实,排出气泡。箱体与面板之间用膨体四氟带进行密封,并用内六角组合螺丝和G形夹加固。介质装填完成后,用

NaNO₃溶液注满阳极室和阴极室,在室温下稳定24 h。实验开始前,连接直流/交流电源和温度数据采集器,将阳极室和阴极室的NaNO₃溶液迅速排空,并注入对应的电解液,具体实验设计见表1。所有实验均在室温下开始,不控制pH和水力梯度。实验过程中定时监测温度、电流、电渗流量、S₂O₈²⁻浓度;实验结束后检测介质中的S₂O₈²⁻浓度、pH、电导率。

表1 过硫酸盐电动迁移实验工况

Table 1 Experimental conditions for the electrokinetic transport of persulfate

实验编号	电压梯度/(V/cm)	阳极液	阴极液
Exp-1	DC-1	0.01 mol/L NaNO ₃ + 0.021 mol/L Na ₂ S ₂ O ₈	0.01 mol/L NaNO ₃
Exp-2	DC-2	0.01 mol/L NaNO ₃ + 0.021 mol/L Na ₂ S ₂ O ₈	0.01 mol/L NaNO ₃
Exp-3	DC-1	0.01 mol/L NaNO ₃	0.01 mol/L NaNO ₃ + 0.021 mol/L Na ₂ S ₂ O ₈
Exp-4	DC-1+AC-1	0.01 mol/L NaNO ₃ + 0.021 mol/L Na ₂ S ₂ O ₈	0.01 mol/L NaNO ₃
Exp-5	DC-1+AC-2	0.01 mol/L NaNO ₃ + 0.021 mol/L Na ₂ S ₂ O ₈	0.01 mol/L NaNO ₃
Exp-6	DC-1+AC-3	0.01 mol/L NaNO ₃ + 0.021 mol/L Na ₂ S ₂ O ₈	0.01 mol/L NaNO ₃

1.4 分析方法

体系电流通过直流电源(MAISHENG, MP1505D)或交流电源(SNTOOM, STG-2000W)直接读数。温度由温度数据采集器(KEITHLEY, DAQ6510)自动采集。电渗流量通过阴极室增加的体积计算得到,电

渗速度及电渗系数分别通过式(1)和(2)计算得到。

$$v_{eo} = \frac{V}{nSt} \tag{1}$$

$$k_{eo} = \frac{nv_{eo}}{\nabla V} \tag{2}$$

式中: v_{eo} 为电渗速度, m/s; V 为电渗流体积, m^3 ; n 为介质孔隙率, 无量纲; S 为截面积, m^2 ; t 为时间, s; k_{eo} 为电渗系数, $m^2/(V \cdot s)$; ∇V 为电势梯度, V/m。

介质 pH 和电导率(土水比为 1:5)采用 pH/电导率测量仪(Thermo Scientific™, Orion Star A215)测定。介质 $S_2O_8^{2-}$ 浓度(土水比为 1:10)在 200 r/min 条件下振荡 30 min, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 采用紫外可见分光光度计(Thermo Scientific™, GENESYS™ 50 UV-Vis)测定^[18]。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸盐在电动运输过程的电渗特性

电流是电动修复过程的重要参数, 其变化与介质中的可移动离子浓度有关^[4]。从图 2a 可以看出, 各工况在运行过程中, 电流均表现出先升高再降低, 最后趋于平稳的趋势。实验初始阶段阳极室中大量的 Na^+ 和 $S_2O_8^{2-}$ 进入介质, 介质孔隙水中可迁移离子浓度迅速增加, 使得电流上升; 随着过硫酸盐不断加入, 阳极电势差降低而阴极电势差升高, 使得离子迁出速率大于迁入速率, 导致介质中可迁移离子浓度变小, 从而电流下降^[11]; 同时, 电解水反应在电极表面产生的气泡也会使得电极导电性变弱, 电流下降^[19]。分析图 2a 发现, 从阳极投加过硫酸盐时, 电压梯度越大, 电流越大; 从阴极投加过硫酸盐时的电流

强度较阳极投加时明显变弱, 表明向阴极的电渗流抑制了过硫酸盐向阳极的传输^[20]。此外, 各工况电流达到峰值的时间基本一致, 说明电压梯度和投加方式与电流峰值出现时间无关。

图 2b 为不同工况下的累积电渗流量, 电渗流方向从阳极流向阴极。对比图 2a、b 发现: 电渗流量的变化规律与电流变化相对应, 即更大的电流会产生更快的电渗流^[21]。当电压梯度为 1 V/cm 时, 累积电渗流量随着时间推移持续增加, 最大累积电渗流量为 2.22 L, 电渗流流速在 12 h 由 63.2 mL/h 降低为 42.9 mL/h; 当电压梯度为 2 V/cm 时, 最大累积电渗流量为 1.80 L, 电渗流流速在 10 h 由 123 mL/h 降低为 41.0 mL/h, 在 24 h 后降为 0, 电渗流停止。实验开始时由于电流快速增长使电渗流量同样变大, 但随着电渗作用加剧, 阳极附近溶液浓缩, 离子强度增大, 压缩了介质表面双电层厚度, 抑制了电渗流的持续产生, 该效应在高电压梯度下表现得更为明显^[22]。从阴极投加过硫酸盐时, 累积电渗流量和电渗流流速明显变小, 说明石英砂介质中过硫酸盐的电动迁移是由电渗流作用主导而非电迁移作用^[23]。Wen 等^[11]也在研究中发现渗透黏土介质中电渗流对过硫酸盐的传质速率约为电迁移的 5 倍, 电迁移的传质效能甚至低于扩散传质。

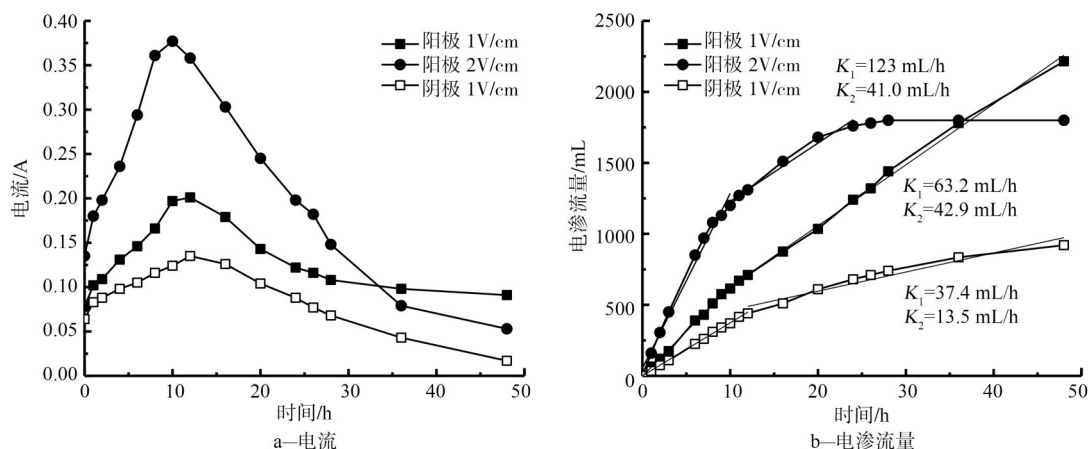


图2 不同工况下电流、电渗流量随时间变化曲线

Figure 2 Time-dependent variations of current and electroosmotic flow under different working conditions

各工况的平均电渗流速和电渗系数结果如图 3 所示。从阳极投加过硫酸盐, 当电压梯度从 1 V/cm 提高到 2 V/cm 时, 平均电渗流速提高了 105.8%, 而电渗系数仅提高了 3.5%, 说明提高电压梯度可以显著提高电渗流速, 但电渗系数的变化幅度很小。研

究表明, 当土壤间隙水盐浓度一定时, 提高电压梯度可以以接近相同比例的效果提升电渗流速, 而电渗系数与土壤自身性质(温度、pH 等)相关, 变化幅度很小^[24,25]。而从阴极投加过硫酸盐时, 平均电渗流速和电渗系数较阳极投加过硫酸盐时分别降低了 52.0%

和51.8%。这是由于阴极附近较大的电势差和较高的Zeta电位会导致土壤内部电渗速率不均匀,导致土壤板结,抑制了电渗作用。

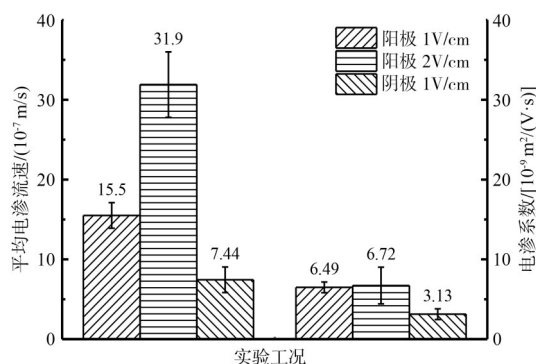


图3 不同工况下的电渗流速和电渗系数

Figure 3 Electroosmotic flow velocity and electroosmotic coefficients under different working conditions

2.2 过硫酸盐的电动运输特性

从20个土壤取样口中取土壤溶液对过硫酸盐浓度进行定量分析,不同工况下过硫酸盐浓度随时间分布情况如图4所示。阳极投加过硫酸盐时, $S_2O_8^{2-}$ 主要通过电渗作用进入土壤。如图4a所示,反应6 h, $S_2O_8^{2-}$ 向阴极迁移了14 cm;反应24 h,距离阳极25 cm处开始检测到 $S_2O_8^{2-}$ (0.019 g/L);48 h后,距离阳极25 cm处 $S_2O_8^{2-}$ 平均浓度达到0.285 g/L,但在距离阳极25 cm以上的区域均未检测到 $S_2O_8^{2-}$ 。在此工况下, $S_2O_8^{2-}$ 的最大迁移距离为25 cm,迁移最远处平均浓度为投加量的5.70%。当电压梯度升至2 V/cm时,如图4b所示,介质中 $S_2O_8^{2-}$ 浓度明显升高,但最大迁移距离反而减小。此时, $S_2O_8^{2-}$ 主要在阳极周围富集,距离阳极3 cm处的平均浓度达到投加量的15倍。在此工况下, $S_2O_8^{2-}$ 的最大迁移距离为14 cm,迁移最远处平均浓度为投加量的0.80%。由此可知,并非施加电压越大,迁移效果越好,较低的电压梯度(1 V/cm)反而能够促进过硫酸盐的高效迁移。

阴极投加过硫酸盐时, $S_2O_8^{2-}$ 通过电渗作用和电迁移作用进入土壤。如图4c所示, $S_2O_8^{2-}$ 从阴极向阳极电迁移的效果较差,距离阴极的最大迁移距离仅为3 cm, $S_2O_8^{2-}$ 平均浓度为投加量的33.4%。相反地,出现了 $S_2O_8^{2-}$ 从阳极向阴极迁移的现象。推断在实验开始时,石英砂介质和箱体的界面差异造成的水流通通道以及介质内部、顶层存在的水流通道使得 $S_2O_8^{2-}$ 在电流驱动下迅速传递到阳极,再在电渗作用下缓慢向阴极迁移。此时, $S_2O_8^{2-}$ 通过电渗作用的最大迁

移距离为14 cm,迁移最远处平均浓度为投加量的1.32%,较阳极投加时降低了76.8%。

以上结果表明,石英砂介质中过硫酸盐的电动迁移是由电渗作用主导,且电渗流向阴极的传输抑制了 $S_2O_8^{2-}$ 向阳极的电迁移作用。也有一些研究表明,过硫酸盐在土壤中的电迁移运输率高于电渗运输率,这主要与土壤固有渗透性有关^[6,26]。因此在本实验体系下,选择“阳极投加”的方式能够促进过硫酸盐的有效迁移,从阴极投加会产生抑制作用。然而采用最佳参数(1 V/cm、阳极投加)时,过硫酸盐最大迁移距离仅达到25 cm,平均迁移浓度仅达到5.70%,且过硫酸盐分布均匀性仍较差。为了进一步提升过硫酸盐迁移效果,考虑从多个方面来进行优化,提高过硫酸盐投加浓度、土壤间断补水、更换电极材料、调整电极布设方式等^[27]。

2.3 过硫酸盐的热活化特性

用温度数据采集器实时监测了过硫酸盐电动运输和热活化过程中介质的温度变化,详见图5。结果表明,施加不同强度的直流电场(工况1—3),介质温度变化幅度不大。当电压梯度为1 V/cm时,介质温度在16.2~23.5 °C范围内波动;当电压梯度为2 V/cm时,介质在12 h后局部最高温度达到25.2 °C,局部升温现象是因为在电流较大情况下产生的焦耳热效应^[28]。在过硫酸盐电动运输结束后,施加不同强度的交流电场(工况4—6),实验结束后介质温度分布情况如图5所示。当施加1 V/cm的交流电压时,介质温度在18.3~21.8 °C范围内波动;当施加2 V/cm的交流电压时,介质温度在17.8~33.8 °C,且约有40%的介质温度达到28.0 °C以上;当施加3 V/cm的交流电压时,介质温度显著升高(17.7~63.2 °C),且约有60%的介质温度达到40 °C以上。从图5可以看出:介质中部的升温情况较好,靠近电极两侧的升温情况较差。一方面,由电流的热效应可知串联电路中电阻越大,产热越大,说明介质中靠近阳极处的电阻最小,即此处的可移动离子浓度最高,与图4a中过硫酸盐的迁移情况相吻合;另一方面,电极两侧的介质靠近电解室,与阳极液和阴极液的热交换现象剧烈,热量损失较大。

在施加不同强度的交流电场前后检测介质各区域过硫酸盐浓度,计算得到不同工况下介质不同区域过硫酸盐的热活化率,如图6所示。可知:施加交流电场后,介质中过硫酸盐浓度均有所下降。当施

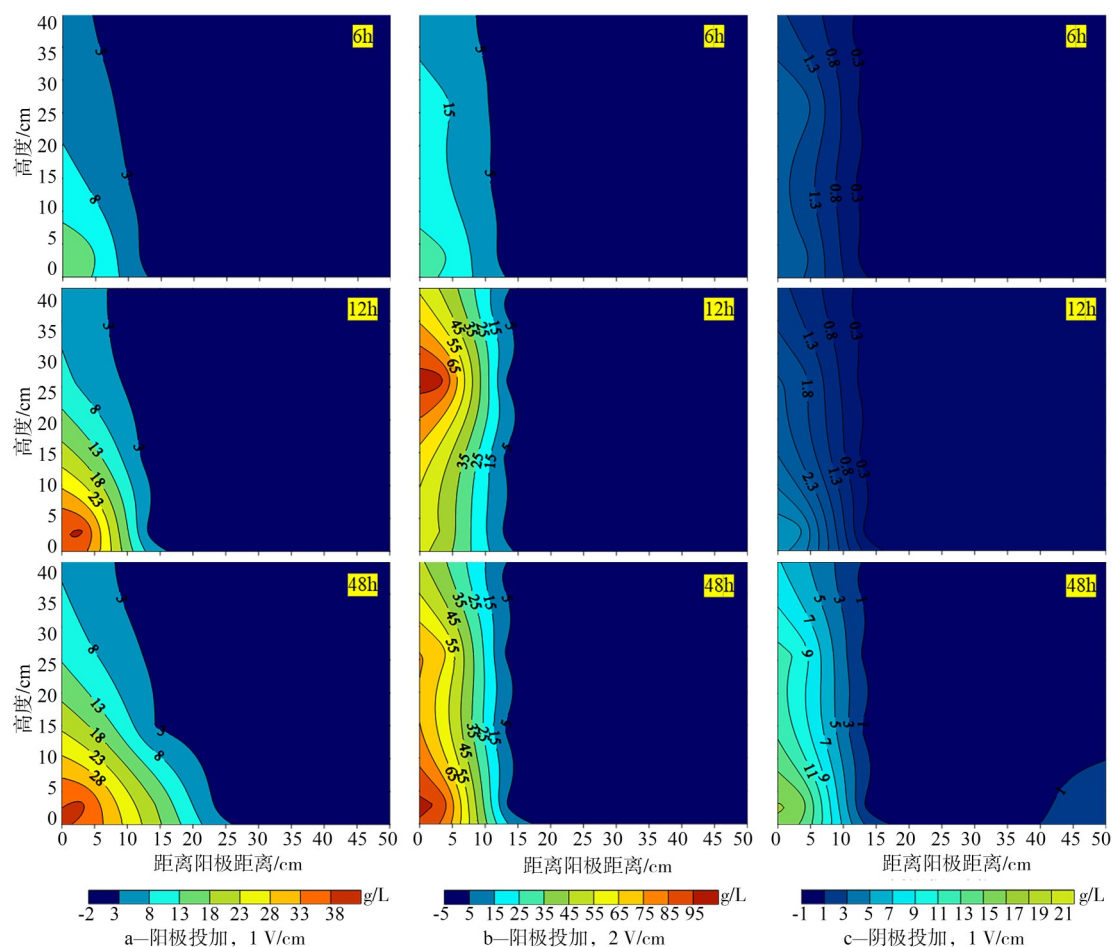


图 4 不同工况下过硫酸盐浓度随时间分布

Figure 4 Distribution of persulfate concentration with time under different working conditions

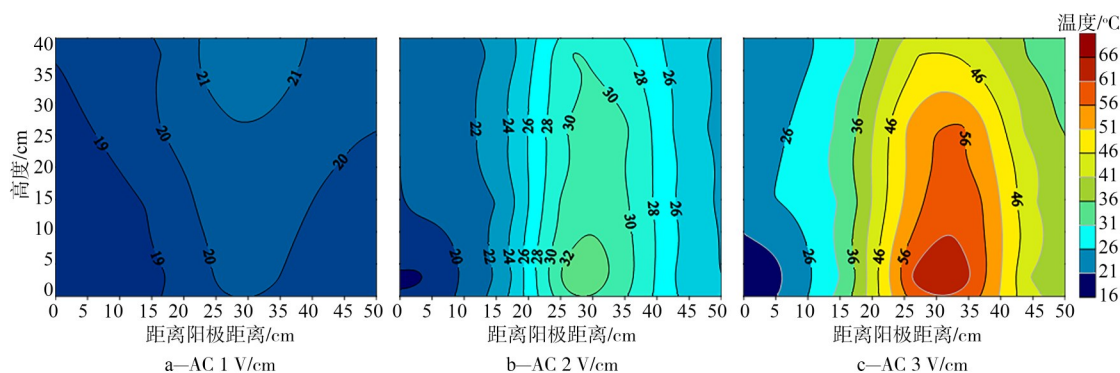


图 5 不同交流电压下介质升温情况

Figure 5 Temperature rise of the medium under different AC voltages

加 1 V/cm、2 V/cm 的交流电压时,过硫酸盐热活化率均低于 16.6%,仅有 1 处达到 22.2% (介质温度为 33.8 °C)。当施加 3 V/cm 的交流电压时,过硫酸盐的热活化率达到 32.0%~74.1%,且热活化率随介质温度的升高而变大。

因此,在本实验体系下,采用较低电压强度的

直流电 (1 V/cm) 及较高电压强度的交流电 (3 V/cm),能使得过硫酸盐有最佳的迁移扩散效果和热活化效率,同时能够防止过硫酸盐在电动运输过程中由于焦耳热效应产生的消耗。此外,根据介质中部温度较高两侧温度较低的升温特性,以及过硫酸盐的最大迁移距离,考虑通过降低电极间距进一步

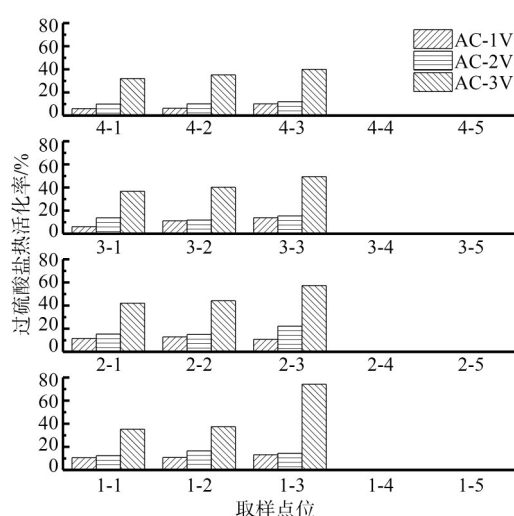


图6 不同交流电压下过硫酸盐热活化率

Figure 6 Thermal activation rates of persulfate under different AC voltages

提高过硫酸盐热活化效率和电能效率。

2.4 过硫酸盐电动运输及热活化对介质理化性质的影响

采用上述最佳工况6,实验结束后介质pH、电导

率及过硫酸盐浓度分布如图7所示。可知:介质pH呈现从阳极向阴极逐渐升高的趋势,范围在2~11,主要是由于电解水作用^[29]。介质pH分布与过硫酸盐迁移距离(见图7c)具有一定相关性。这是由于阳极电解水产生的 H^+ 以及 $S_2O_8^{2-}$ 分解产生的酸性副产物(如 HSO_4^-)在电迁移和电渗的共同作用下向阴极移动,导致酸性区域向阴极迁移^[30]。介质电导率(EC)变化与pH变化一致,呈现pH越低,EC越高的趋势。靠近阳极处,介质EC明显升高,最高达到 $308.6 \mu S/cm$,这是因为阳极室中投加的过硫酸钠和电解水产生的大量离子被输送到土壤槽中,增加了介质孔隙水的导电性。此外,介质pH和EC变化主要发生在施加直流电场时期,施加交流电场对介质pH和EC产生的影响较小,这是因为交流电场对石英砂自身的理化性质影响不明显^[31]。实验结束后,介质过硫酸盐浓度从阳极向阴极递减,截面平均浓度依次为投加量的75.3%、72.5%、7.0%、0%、0%(按初始含水率计算),在距离阳极25 cm以上区域基本无法检测到 $S_2O_8^{2-}$,也验证了过硫酸盐的最大迁移距离。

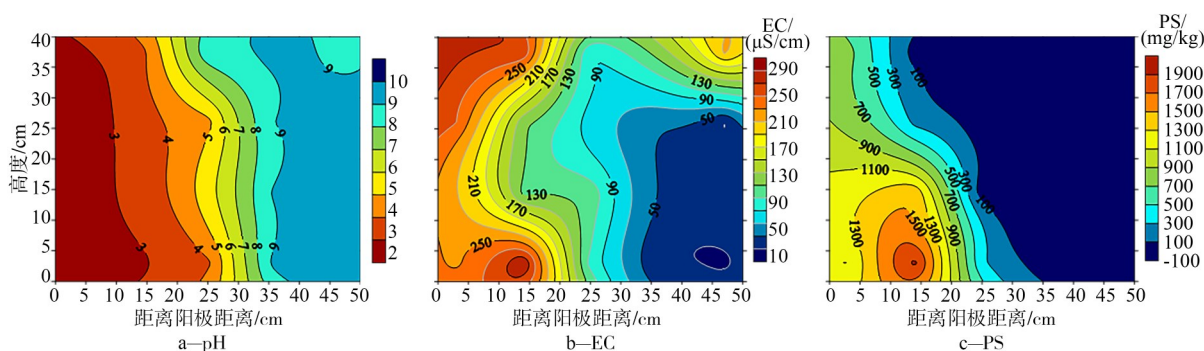


图7 最佳工况下介质pH、电导率及残留过硫酸盐浓度

Figure 7 pH, conductivity, and residual persulfate concentration in the medium under optimal conditions

3 结论

1) 电流强度和电渗流速均先升高再降低。过硫酸盐投加和电解反应使得介质中可迁移离子浓度增加,电流上升,产生电渗流;随着电渗加剧,介质表面双电层被压缩,抑制了电渗流的产生。提高电压梯度可以显著提高电流强度和电渗速度,但电渗系数基本不变。从阴极投加过硫酸盐时,电流强度、电渗速度和累积电渗流量明显变小。

2) $S_2O_8^{2-}$ 浓度从阳极向阴极递减。电压梯度为1 V/cm时, $S_2O_8^{2-}$ 的最大迁移距离为25.0 cm,迁移最远处平均浓度为投加量的5.70%。增大电压梯度为2 V/cm时, $S_2O_8^{2-}$ 仅在阳极周围富集。采用阳极投加方

式比阴极投加更能促进过硫酸盐的迁移,因为石英砂介质中过硫酸盐的电动迁移是由电渗作用主导。

3) 施加不同强度的交流电场,电场强度越高,升温效果越好,且介质中部的升温效果较好,靠近电极两侧的升温效果较差。采用较低电压强度的直流电(1 V/cm)及较高电压强度的交流电(3 V/cm),能使过硫酸盐具有最佳的迁移扩散效果(25.0 cm)和热活化效率(32.0%~74.1%),且热活化率随介质温度的升高而变大。

参考文献

[1] SEYEDABBASI M A, NEWELL C J, ADAMSON D T, et al.

- Relative contribution of DNAPL dissolution and matrix diffusion to the long-term persistence of chlorinated solvent source zones[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, 134-135: 69-81.
- [2] WILKING B T, RODRIGUEZ D R, ILLANGASEKARE T H. Experimental study of the effects of dnapl distribution on mass rebound[J]. *Groundwater*, 2013, 51(2): 229-236.
- [3] 李永涛, 罗进, 岳东. 热活化过硫酸盐氧化修复柴油污染土壤[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(10): 1143-1146.
- LI Y, LUO J, YUE D. Thermo activated persulfate oxidation for remediation of diesel oil contaminated soil [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(10): 1143-1146.
- [4] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [5] 宋艳, 林道辉. 过硫酸盐对电动-铁/碳复合材料联合修复多氯联苯污染土壤的强化作用[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(5): 435-443.
- SONG Y, LIN D. The enhancement of persulfate on the electrokinetic-iron/carbon composite coremediation of PCBs-contaminated soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(5): 435-443.
- [6] WEN D, LIU H, ZHANG Y, et al. Electrokinetically-delivered persulfate and pulsed direct current electric field induced transport, mixing and thermally activated in situ for remediation of PAHs contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 444.
- [7] 葛斐, 刘国强, 舒茂, 等. 利用热活化过硫酸钠降解土壤中硝基苯的研究[J]. *环境工程*, 2017, 35(增刊): 466-469.
- GE F, LIU G, SHU M, et al. Degradation of nitrobenzene in soil with heat-activated sodium persulfate system [J]. *Environmental Engineering supplement*, 2017, 35(S1): 466-469.
- [8] FAN G, 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: 138-47.
- [9] 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 & Technology*, 2017, 51(22): 13295-13303.
- [10] 张靖其, 李鹏, 於进, 等. 电迁移耦合电热活化氧化剂强化异味物质在农药污染场地中的原位清除[J]. *环境工程*, 2023, 41(增刊2): 659-664.
- ZHANG J, LI P, YU J, et al. Enhancing odorous substances removal in soil of pesticide-contaminated site through coupling electromigration and electrical resistance heating using oxidant [J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(S2): 659-664.
- [11] WEN D, GUO X, LI Q, et al. Enhanced electrokinetically-delivered persulfate and alternating electric field induced thermal effect activated persulfate in situ for remediation of phenanthrene contaminated clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423.
- [12] 宋萌萌, 罗泽娇, 秦佳. 电动力学-过硫酸钠氧化联用修复二氯苯污染土壤的研究[J]. *环境工程*, 2016, 34(7): 176-180, 109.
- SONG M, LUO Z, QIN J. Study on electrokinetics combined with persulfate oxidation for remediation of dichlorobenzene contaminated soil [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(07): 176-180, 109.
- [13] HEAD N A, GERHARD J I, INGLIS A M, et al. Field test of electrokinetically-delivered thermally activated persulfate for remediation of chlorinated solvents in clay [J]. *Water Research*, 2020, 183.
- [14] LI J, WANG L, PENG L, et al. A combo system consisting of simultaneous persulfate recirculation and alternating current electrical resistance heating for the implementation of heat activated persulfate ISCO [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385.
- [15] 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(2): 669-676.
- MENG X, GE S, XU W, et al. Remediation of chlorohydrocarbon contaminated soil by in-situ electrical resistance heating [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(2): 669-676.
- [16] 耿竹凝, 刘波, 黄菀, 等. 电热耦合强化非均质介质中三氯乙烯 DNAPL 的迁移去除[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(8): 1911-1918.
- GENG Z, LIU B, HUANG W, et al. Enhancing migration and removal of DNAPL using combined electrokinetic and thermal treatment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(8): 1911-1918.
- [17] O'CARROLL D M, BRADFORD S A, ABRIOLA L M. Infiltration of PCE in a system containing spatial wettability variations [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 73(1-4): 39-63.
- [18] GOKULAKRISHNAN S, MOHAMMED A, PRAKASH H. Determination of persulphates using N, N-diethyl-p-phenylenediamine as colorimetric reagent: Oxidative coloration and degradation of the reagent without bactericidal effect in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 223-231.
- [19] 李永涛, 李丹, 李宇航, 等. 电动力-过硫酸钠修复石油污染土壤及迁移过程[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(0): 79-85.
- LI Y, LI D, LI Y, et al. Electromotive force-sodium persulfate remediation of petroleum-contaminated soil and migration process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(3): 79-85.
- [20] 师帅, 李芸邑, 刘阳生. 化学氧化耦合电动力技术修复有机污染土壤[J]. *环境工程*, 2016, 34(9): 160-165.
- SHI S, LI Y, LIU Y. Remediation of organic polluted soil by electrokinetic combined with chemical oxidation [J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(9): 160-165.
- [21] OLIVIER J, CONRARDY J-B, MAHMOUD A, et al. Electro-dewatering of wastewater sludge: an investigation of the

- relationship between filtrate flow rate and electric current [J]. *Water Research*, 2015, 82: 66–77.
- [22] 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.
- [23] SPROCATI R, GALLO A, SETHI R, et al. Electrokinetic delivery of reactants: pore water chemistry controls transport, mixing, and degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 719–729.
- [24] 徐梦奔, 王继宇, 梁恒, 等. 过硫酸盐在土壤中的电动输运特性[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(4): 1313–1326.
- XU M, WANG J, LIANG H, et al. Electric transport characteristics of persulfate in soil [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(4): 1313–1326.
- [25] 胡平川. 软黏土电渗系数影响因素及提高方法的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- HU P. Experimental study on the influential factors and improving method of electro-osmotic permeability of soft clay [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [26] CHEN F, LI X, MA J, et al. Remediation of soil co-contaminated with decabromodiphenyl ether (BDE-209) and copper by enhanced electrokinetics–persulfate process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 448–455.
- [27] 刘国强, 舒茂, 徐虎林, 等. 电动扩散与过硫酸盐氧化联合降解土壤中的菲[J]. *环境工程*, 2019, 37(增刊1): 466–469.
- LIU G, SHU M, XU H, et al. Degradation of phenanthrene in soil by electro-diffusion and persulfate oxidation [J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(S1): 466–469.
- [28] PEI S, TENG J, REN N, et al. Low-temperature removal of refractory organic pollutants by electrochemical oxidation: role of interfacial joule heating effect [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4573–4582.
- [29] 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, 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 Argo-Environment Science*, 2022, 41(10): 2170–2180.
- [30] 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(5): 859–865.
- FAN G, CANG L, LIU D, et al. Electrokinetically enhanced persulfate remediation of PCBs polluted soil [J]. *Journal of Argo-Environment Science*, 2015, 34(5): 859–865.
- [31] GENG Z, LIU B, LI G, et al. Enhancing DNAPL removal from low permeability zone using electrical resistance heating with pulsed direct current [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 413(13): 125455.