

徐文迪,王一寒,郭书海.泥浆相电芬顿修复芘污染土壤及其特性分析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5320-5327.

Xu W D, Wang Y H, Guo S H. Remediation of pyrene-contaminated soil using electro-Fenton in a slurry-phase: the characteristics analysis [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5320-5327.

泥浆相电芬顿修复芘污染土壤及其特性分析

徐文迪^{1*},王一寒¹,郭书海^{2**} (1.沈阳理工大学环境与化学工程学院,辽宁 沈阳 110159; 2.中国科学院沈阳应用生态研究所,辽宁 沈阳 110016)

摘要: 应用泥浆相电芬顿修复芘污染土壤,对关键参数进行优化,并对泥浆相电芬顿反应特性进行分析.研究了泥浆相电芬顿的曝气量、pH 值、电压梯度对羟基自由基生成和芘降解的影响,并通过对土壤缓冲能力、芬顿试剂的原位产生、土壤有机质、土壤水分分配系数、表面张力和不同土壤粒径分布等参数的测定分析,阐述泥浆相电芬顿反应特性.结果表明,在最佳反应条件下(曝气量为 500mL/min,初始浆液 pH 值为 3.0,电压梯度为 2V/cm),芘降解率为 81.83%,羟基自由基浓度为 36.65 $\mu\text{mol/L}$.土壤较强的缓冲能力,使得反应后期通过调整 pH 值的方式提高反应效率不可行,而应增加 H_2O_2 浓度.在 S-EF 处理过程中土壤有机质总量降低,胡敏酸和富里酸的含量也降低,对芘的吸附能力降低.同时,从泥浆的表面张力以及芘在泥浆中固液分配系数的变化可知,泥浆相电芬顿促使芘从吸附态到解吸态转移,芘降解率显著提高.因此,泥浆相电芬顿技术是一种有效的有机污染土壤修复技术.

关键词: 电芬顿; 泥浆相; 芘; 羟基自由基; 传质性

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)10-5320-08

Remediation of pyrene-contaminated soil using electro-Fenton in a slurry-phase: the characteristics analysis. XU Wen-di^{1**}, WANG Yi-han¹, GUO Shu-hai^{2*} (1.School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2.Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China). *China Environmental Science*, 2023,43(10): 5320~5327

Abstract: The electro-Fenton (EF) process is a promising technology for removing contaminants from soil or water. However, there are many differences between soil and water during the EF remediation process. Therefore, the effect of EF process on the remediation of pyrene in contaminated-soil by a slurry-phase was investigated, especially the effect of the optimum parameters on hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) generation and pyrene degradation, including soil organic matter, soil-water distribution coefficient (K_p), surface tension and different soil particle-size. The results demonstrate that under optimum operating conditions (an aeration rate of 500mL/min, initial slurry pH of 3.0 and voltage gradient of 2V/cm), pyrene degradation of 81.83% and $\cdot\text{OH}$ concentrations of 36.65 $\mu\text{mol/L}$ were achieved. Both the content and the composition of the soil organic matter changed, with the changing of distribution of pyrene. Moreover, it showed a lower degradation of pyrene and a lower generation of $\cdot\text{OH}$ during the latter period of the experiment, because of the change of pH and H_2O_2 . In addition, the mass transfer of soil was enhanced by the slurry-phase system. And the high degradation of pyrene (89.26%) on the fine particle-size ($< 0.005\text{mm}$) of soil had occurred. Ultimately, these results have shown that incorporating the EF process into a slurry-phase reactor will create an efficient technology for the remediation of organic-polluted soil.

Key words: electro-Fenton; slurry-phase; pyrene; hydroxyl radical; mass transfer

电芬顿(EF)技术,以电化学法产生的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 作为芬顿试剂的持续来源,是降解有机污染物的一种高效处理技术,已成功应用于各种污水治理^[1-2].然而由于土壤的传质性较差,EF 技术直接在污染土壤中的应用较少.分析原因一是 EF 过程是依靠电子的得失,介质传质性能的好坏直接影响 EF 修复效果^[3].二是产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)对吸附在土壤上的污染物的去除效率要低很多^[4].泥浆相引入土壤修复中使得很多原本在废水处理中的技术得

以应用^[5],如泥浆相电芬顿(S-EF),能有效修复污染土壤^[6].虽然 S-EF 能成功应用于泥浆相的土壤修复中,但土壤是一个复杂的环境体系^[7-8],与污水相比其传质性、pH 值缓冲性、有机质含量以及粒径分布等特性都存在巨大差异,这均将导致最终的氧化降

收稿日期: 2023-03-20

基金项目: 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKMZ20220599);沈阳市科技计划项目(22-322-3-15)

* 责任作者,副教授, xwd@sylg.edu.cn; ** 研究员, shuhaiguo@iae.ac.cn

解的不同.

多环芳烃(PAHs)是一类具有两个或两个以上苯环的化合物,其中 16 种 PAHs 因其致癌、致畸和致突变的特性而被美国环保署列为优先控制污染物^[9-10].PAHs 是环境中普遍存在的污染物,由于其亲脂性,PAHs 极易吸附在土壤和沉积物上,并能长期存在.土壤和沉积物被认为是陆地和水生生态系统中 PAHs 的最终归处^[11].因此,寻求一种高效的 PAHs 污染土壤及沉积物修复方法是解决环境 PAHs 污染的关键.

本文以 PAHs 中的芘为目标污染物,采用 S-EF 修复芘污染土壤,对 pH 值、曝气量、电压梯度等影响目标污染物去除效率的主要参数进行优化,并通过对土壤有机质、芬顿试剂产生情况、土壤缓冲能力、表面张力、土壤粒径分布等参数的测定,分析 S-EF 的反应特性,为其在有机污染土壤中的应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料

芘(纯度 99%,购自 Sigma-Aldrich,德国),甲醇、乙腈为色谱纯级,其他使用的化学试剂均是分析纯级.供试土壤取自中国科学院沈阳生态实验站洁净壤土,去除土壤中的石块与植物根须,风干后过 0.25mm 筛,备用.土壤 pH 值为 6.8,土壤有机质含量为 1.73%,砂粒、粉粒、黏粒各占 12.6%、62.6%、24.8%.芘污染土壤为人工配制,将芘的二氯甲烷溶液按理论浓度 100mg/kg 向土样中掺混,均匀后置于通风橱中 7d,待有机溶剂完全挥发,测定芘浓度为 92.24mg/kg.

1.2 试验方法

1.2.1 实验装置 实验在容积为 1L 有机玻璃泥浆反应器中进行,反应器上端留有取样口、电极固定口、曝气管口.铁阳极和石墨阴极(柱状,长 17cm,直径 1cm)相对置于反应器中,通过 24V 直流电源连接两个电极,电流表测定反应电流.阴极附近曝气,并通过气体流量计控制和监控进气量,六联链式搅拌器对泥浆进行搅拌,具体如图 1 所示.

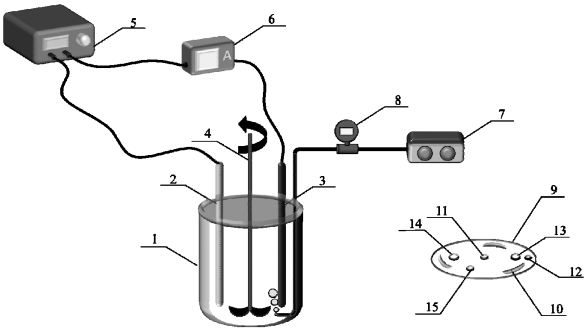


图 1 实验装置示意

Fig.1 Experimental device

1.玻璃反应罐 2.铁阳极 3.石墨阴极 4.搅拌棒 5.直流电源 6.电流表 7.曝气泵 8.气体流量计 9.配套有机玻璃盖 10.固定爪 11.搅拌棒孔 12.曝气管孔 13.石墨阴极孔 14.铁阳极孔 15.取样孔

1.2.2 实验设计 实验设置如表 1,为排除芘对·OH 浓度检测的准确性,·OH 捕获实验采用洁净土.反应器中泥浆体积为 600mL(水土比 3:1,水为去离子水),芬顿试剂来源分别是铁牺牲阳极与阴极处曝气生成的 Fe²⁺和 H₂O₂,1mol/L H₂SO₄或 NaOH 调节泥浆 pH 值至设定值,为达到泥浆的均质性,保持搅拌速度为 380r/min,在通电前先曝气 10min 保持稳定的 O₂ 浓度.

表 1 试验设计
Table 1 Experimental design

实验类型	土壤类型	变量	其他参数
芘降解	污染土	曝气量:100,500,1000mL/min	pH 值为 4.5,电压梯度 2V/cm
·OH 捕获	洁净土	pH 值:3.0、4.0、7.0	曝气量测定最佳值,电压梯度 2V/cm
		电压梯度:1,2,4V/cm	曝气量与 pH 值均为测定最佳值

1.3 测试与分析方法

1.3.1 芘浓度检测 取 30mL 混合均匀的泥浆样品于 8000r/min 离心后,收集泥浆液相与固相土壤后分别测定其中芘浓度,其中固相土壤需再次风干、研

磨、过 0.25mm 筛后备用.液相样品中芘的提取方法参照标准 HJ 478-2009 中国固相萃取法^[12],超声萃取法提取固相土壤中的芘.芘浓度采用 Waters 高效液相色谱仪(2475 多波长荧光检测器,1525 液相色谱二

元泵,2707 自动进样器)测定,色谱条件:PAHs 分析柱(Waters),流动相是水和乙腈,流速是 1.0mL/min;流动相梯度比例为:10min,10:90 水/乙腈;1min,100%乙腈;9min,10:90 水/乙腈;柱温 25℃^[13]。

1.3.2 ·OH 检测 ·OH 测定采用高效液相色谱法(色谱仪型号同 1.3.1),水杨酸为·OH 捕获剂(浓度为 60 μmol/L),测定水杨酸羟基化产物(2,3-二羟基苯甲酸和 2,5-二羟基苯甲酸)^[14]。水杨酸浓度为 400 μmol/L,色谱条件为:C₁₈ 反向柱,流动相为 30mmol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH 值为 4.9),流速为 0.8mL/min,柱温 25℃。

1.3.3 土壤粒径分析 土壤粒径分析采用重力沉降法测定^[15]。根据司笃克斯定律,按照不同直径土壤颗粒(<0.25mm)的沉降时间,将悬液分级,用吸管分别在一定深度吸取各粒级(粗颗粒分为 0.1~0.25 和 0.05~0.1mm,细颗粒分为 0.002~0.05 和 <0.002mm)悬液后烘干称重,并测定每个粒径组分中残留芘的浓度。

1.3.4 土壤酸碱缓冲能力测定 1.5g 风干土样置于离心管中,加入去离子水 30mL,振荡 24h 后,精确加入 0~400 μL 的 1mol/L HNO₃ 或 NaOH 溶液。之后再振荡 24h 后,雷磁 PHS-3C 型 pH 计测定 pH 值^[13]。水的酸碱缓冲能力测试方法相同。

1.3.5 表面张力的测定 取泥浆样品过 0.45 μm 滤膜,取滤液测定表面张力^[16]。表面张力液体表面张力采用 JZYW-200B 型微控全自动界面张力仪进行脱环法测量,测量范围为 0~200mN/m,示值重复性误差不大于 1%。

1.3.6 其他指标分析 土壤有机质(SOM)测定采用高温外热重铬酸钾氧化-容量法^[15];Fe²⁺浓度采用邻菲络啉比色法,H₂O₂ 浓度测定采用 TiCl₄ 比色法^[17]。

1.3.7 数据分析与处理 试验数据均取 3 组平行试验的平均值,应用 SPSS 20 软件统计分析。

2 结果与讨论

2.1 S-EF 修复芘污染土壤过程中关键参数优化

2.1.1 曝气量 图 2(a)考察了不同曝气量对·OH 浓度以及目标污染物芘的降解效率。可以看出,芘降解率与·OH 浓度呈正相关的关系,均随时间先迅速升高至最高值后又逐渐下降(皮尔森相关系数为 0.742, $P < 0.05$)。·OH 最大浓度和芘最大降解率均出现在曝

气量为 500mL/min 时,最大值分别为 35.83 μmol/L 和 24.40%,且最大值均出现在反应初期的 24h 内。当曝气量为 100 和 1000mL/min 时,无论是·OH 还是芘降解率都要低于 500mL/min 的处理,但是最大值依然出现在最初的前 24h。在反应结束时,不同处理的·OH 浓度都接近 10 μmol/L。

在 S-EF 反应过程中,O₂ 是生成 H₂O₂ 的必要条件之一,不同曝气量通过影响·OH 浓度从而对芘的降解效果^[18]。当 O₂ 的供给量不足,H₂O₂ 的生成量少,S-EF 反应不充分,反应速率慢,·OH 浓度低,对芘的降解率减少。但当曝气量过大,O₂ 量高,H₂O₂ 生成量大,过量的 H₂O₂ 会成为·OH 的“清除剂”(H₂O₂ + ·OH → HO₂· + H₂O),使得·OH 浓度反而减少,对芘的降解减少。由于 pH 值环境、铁泥的产生以及电极的消耗等都随着反应的进行可能发生改变,使反应速率减慢。因此前期更适宜对目标污染物的氧化降解,在反应前期的反应速率较大。

2.1.2 初始 pH 值 从图 2(b)可知,反应前期芘降解率要大于反应后期,12h 时芘降解率达到最高值,之后降解率逐渐减小。·OH 浓度的变化趋势与芘变化趋势基本一致(皮尔森相关系数为 0.571, $P < 0.05$)。此外,当泥浆初始 pH 值为 3.0 时,·OH 的浓度最大,芘降解程度最高。这与大多数学者的研究结果一致,电芬顿最适宜的 pH 值范围介于 2~5 之间,高于或低于这个范围都不利于反应的进行^[19]。

酸性条件有利于氧化还原反应的进行,促使 Fe²⁺ 在电芬顿反应中不断的从铁牺牲阳极析出,还可以为溶解氧到 H₂O₂ 的转化提供更多的质子^[20]。除此之外,在强酸性条件下,Fe³⁺ 被还原成 Fe²⁺ 的反应(Fe³⁺ + H₂O₂ → ·HOO + H⁺ + Fe²⁺)更容易进行,速率加快,·OH 源源不断的产生,芘的浓度持续降低。但当 pH 值低于 2,会生成化合物[Fe(II)(H₂O)₆]²⁺,虽然也可以与 H₂O₂ 反应,但是反应速率要慢的多,因此·OH 的生成量减少,影响了 S-EF 反应对目标污染物的氧化降解^[21]。此外,在极低 pH 环境下,氢离子作为·OH “清除剂”的副作用明显,并且 Fe³⁺ 与 H₂O₂ 的反应也受到一定程度的抑制。另一方面,当 pH 值大于 5 时,氧化效率会迅速降低,不仅是因为 H₂O₂ 的分解使氧化能力降低,还因为会产生氢氧化铁沉淀,·OH 生成量亦减少,目标污染物去除效率降低^[22]。

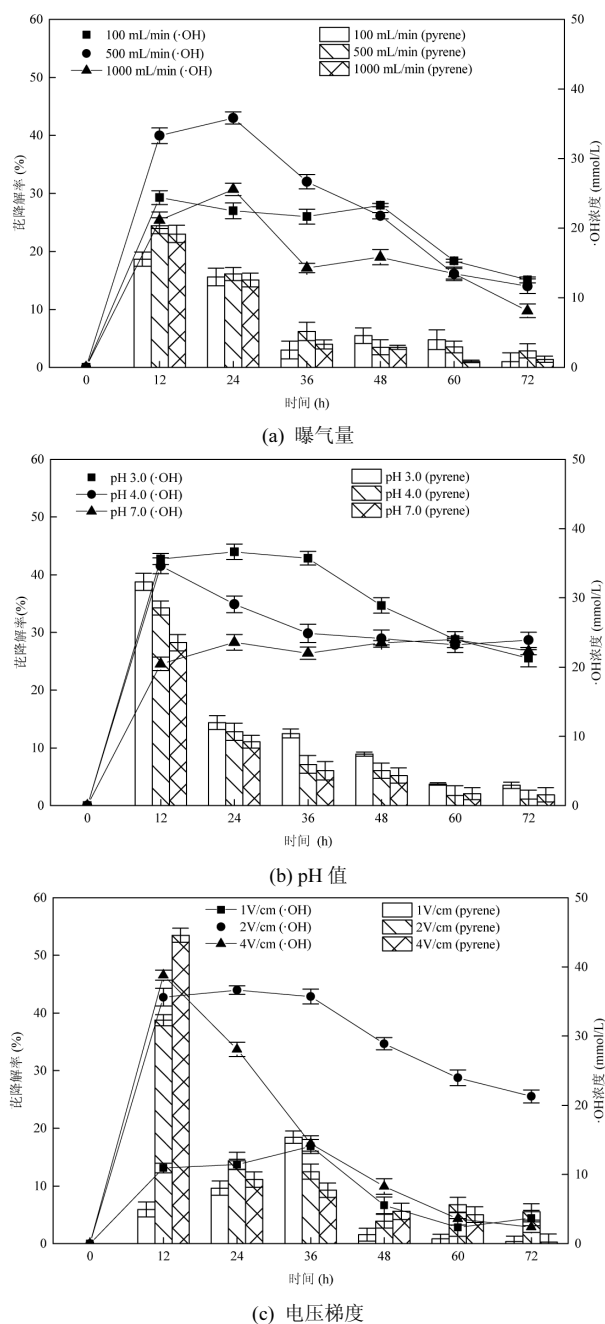


图2 相关参数对花降解率和·OH浓度的影响

Fig.2 Effect of relevant parameters on the concentration of ·OH and the degradation of pyrene

2.1.3 电压梯度 从图 2(c)可以看出,低电压梯度 1V/cm 的试验处理在反应进行 12h 时生成的·OH 浓度为 10.93 μ mol/L.当电压梯度升高至 2V/cm 时,·OH 最大浓度值可达到 35.62 μ mol/L,试验结果可见,电压梯度升高一倍,·OH 浓度增加了 2.5 倍.但继续升高至 4V/cm,·OH 浓度却只有 38.80 μ mol/L.在反应后期,1 和 4V/cm 的试验处理的·OH 浓度都降低到 6 μ mol/L 左右,而 2V/cm 的处

理仍然可以达到 21.27 μ mol/L.同时,不同的电压梯度下·OH 生成与消耗速率存在显著差异.高电压梯度时,·OH 浓度短时间内陡然上升后又急速下降,而低电压梯度处理下的·OH 变化明显变得缓慢.花降解率随着反应时间的进行与·OH 浓度的变化呈现出一致的变化趋势(皮尔森相关系数为 0.712, $P < 0.05$).

当曝气量以及 pH 值保持一定时,泥浆中能溶解氧气的量有限(达到饱和状态),因此生成的 H_2O_2 浓度不会因为电压梯度的不同而有所改变.但当电压梯度由 1V/cm 升至 2V/cm 时,两电极间的电流密度增加,从而导致更多的 Fe^{2+} 从铁牺牲阳极上释放到泥浆中, Fe^{2+} 与 H_2O_2 的比值增大.氧化效率会随 Fe^{2+} 浓度的升高而明显增加^[23],高浓度的 Fe^{2+} 促使芬顿反应的进行,更多的·OH 产生,更多的花被氧化降解.然而,继续增大电压梯度至 4V/cm,过量的 Fe^{2+} 反而会消耗·OH,使得对有机污染物的去除效率变低^[24].因此, Fe^{2+} 的浓度过高或过低都不利于电芬顿氧化反应的进行.

根据以上分析,选择曝气量 500mL/min,pH 值 3.0,电压梯度 2V/cm 为最佳的反应参数.

2.2 S-EF 反应效率因素分析

2.2.1 泥浆 pH 值缓冲能力对 S-EF 效率的影响

图 3 显示,在最初的 12h 内,泥浆初始 pH 值从 3.0 和 4.0 迅速增长至 5.45 和 6.19,随后 pH 值继续缓慢上升,在实验结束时 pH 值接近 7.0.初始 pH 值为 7.0 时的处理,在整个反应期间只发生轻微波动.可见,泥浆的 pH 值更容易在 7 左右保持稳定,分析原因可能有以下 2 点.首先, S-EF 系统中,在阴极和阳极附近发生电解分别生成 OH^- 和 H^+ , H^+ 被消耗用于合成 H_2O_2 ,之后被 Fe^{2+} 催化生成·OH 和 OH^- ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- + Fe^{3+}$),虽然在 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} 的过程中会产生 H^+ ($Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow \cdot HOO + H^+ + Fe^{2+}$),但消耗和产生 H^+ 的速率常数却相差很大,分别为 70/M·s 和 0.001~0.01/M·s^[23],大量消耗 H^+ 以致泥浆 pH 值升高.pH 值影响 S-EF 反应效率,初始 pH 值为 7 的处理电芬顿发生的较温和, H^+ 和 OH^- 浓度差距较小,pH 值一直在 7 附近波动,其他两组处理随反应进行 pH 逐渐升高,但在反应后期 pH 值仍趋于中性.其次,土壤比水的缓冲能力更强,当添加 400 μ L 的 1mol/L NaOH 或 1mol/L

$\text{HNO}_3(400\mu\text{mol OH}^-/\text{H}^+)$ 仅改变土壤 pH 值约 3.54 个单位(从 pH 5.68 到 9.22),而水的 pH 值改变近了 9 个单位(从 pH 1.90 到 10.93,未列于图中),因此,当系统反应趋于平衡时,泥浆的 pH 值能保持稳定.pH 值升高,不利于氧化还原的进行,从而使得反应后期的氧化速率减慢.这就可以从 pH 值角度解释在后期 $\cdot\text{OH}$ 浓度和芘降解率减小的原因.在废水处理中,常常使用在反应后期补加酸来维持较高的氧化效率,但是由于土壤较高的酸碱缓冲能力,通过在 S-EF 反应后期调整 pH 值的方法来促进芘的降解并不是一个最佳的选择.

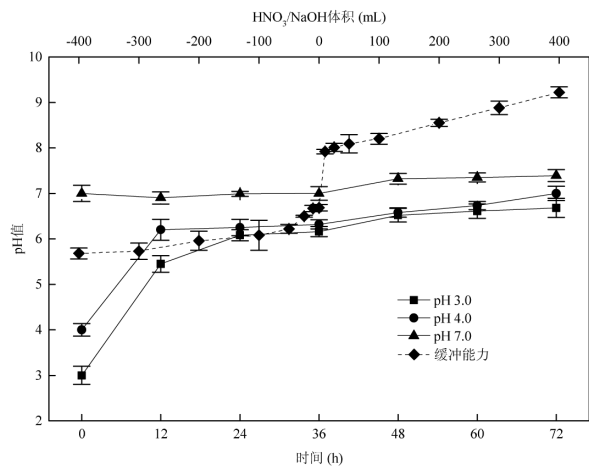


图3 不同初始 pH 值随反应时间变化与泥浆缓冲能力
Fig.3 Change in pH with time and the buffering capacity of the soil sample

2.2.2 芬顿试剂浓度对降解效率的影响 S-EF 过程中使用的芬顿试剂是原位生成的,是影响 S-EF 效率的另一个因素.图 4 显示了 H_2O_2 和 Fe^{2+} 浓度的变化.在 S-EF 过程的初始阶段, H_2O_2 和 Fe^{2+} 浓度均增加.在整个过程中, Fe^{2+} 的浓度几乎相同,而 H_2O_2 的浓度从 36h 开始下降. H_2O_2 浓度的变化与芘降解和 $\cdot\text{OH}$ 生成的趋势相似.反应速度越快, H_2O_2 和 Fe^{2+} 的浓度越接近.

当 Fe^{2+} 浓度超过 H_2O_2 浓度时,芬顿试剂的主要影响是化学絮凝,然后是化学氧化^[25].特别是 H_2O_2 在阴极附近产生,而生成的 Fe^{3+} 会在泥浆中或者阴极表面发生沉淀,覆盖电极表面,这将导致 H_2O_2 浓度降低,反应速度减慢.因此,在 S-EF 过程的后期调整 H_2O_2 的浓度是保持高效率的关键,而非像废水处理中调节 pH 值.

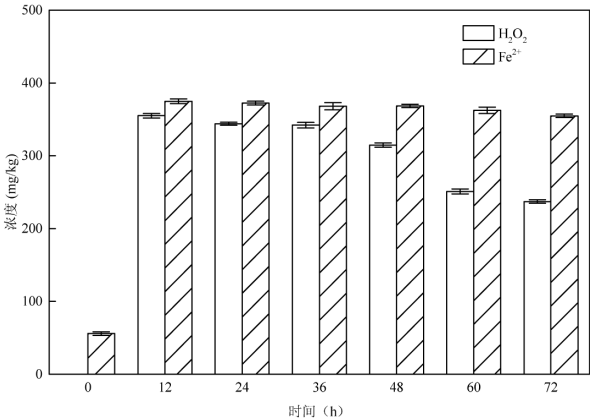


图4 芬顿试剂 Fe^{2+} 和 H_2O_2 浓度的变化
Fig.4 Change of the Fenton reagents (Fe^{2+} and H_2O_2) over time

2.3 土壤性质的影响

2.3.1 SOM SOM 是土壤中的重要成分,是有机污染物的主要载体,并与土壤的许多特征有关,如有机污染物的吸附和解吸能力^[26].因此,本研究测定了 S-EF 处理后 SOM 总含量以及三个组分(胡敏酸,富里酸,胡敏素)的变化(表 2).氧化后总 SOM 含量显著下降,SOM 含量从 1.73%变化到 1.25%.

表2 反应前后 SOM 含量和组成的变化

Table 2 Content (%) of total SOM and different fractions before and after oxidation

过程	SOM(%)	胡敏酸(%)	富里酸(%)	胡敏素(%)
处理前	1.73	0.68	0.50	0.56
处理后	1.25	0.20	0.13	0.51

由于结构的不同,导致 SOM 三种组分的含量在 S-EF 反应后的变化不同.其中胡敏酸减少最为显著,而胡敏素的含量变化较小,富里酸含量略有下降.这是因为胡敏酸是一种可以被 $\cdot\text{OH}$ 降解的大分子酸,其结构与富里酸相似,但分子量远大于富里酸,富里酸更容易被氧化成 CO_2 .因此,部分不完全氧化的胡敏酸将转化为富里酸,所以胡敏酸含量减少程度要大于富里酸.而胡敏素是一种含有木质素、多糖、矿物结合脂质和炭黑等的复杂物质,因此非常稳定,不易被改变^[27].此外,SOM 的不同组分具有不同的结构和对污染物不同的吸附和解吸能力^[28-29].芘从富里酸中解吸的能力强于胡敏酸.同时,吸附和解吸能力与 SOM 含量和组成的变化相一致.而在化学处理期间,吸附在土壤上的污染物比溶液中的污染物更难

被氧化.因此,当胡敏酸转化为富里酸时芘更容易从泥浆固相转移到液相中,芘的去除增强.

2.3.2 泥浆表面张力与分配系数的变化 图 5 可以看出,在 S-EF 过程的前 24h 内,泥浆样品的表面张力值从最开始的 72.65mN/m 降低到最低值 31.33mN/m,之后表面张力值逐步增大,在反应结束时表面张力又恢复到最初水平.这说明在 S-EF 过程中,产生了类表面活性剂类物质^[16, 30],类表面活性剂物质的生成促使芘从泥浆固相解吸到液相中,提高了芘的降解效率.同时,类表面活性剂类物质又被·OH 氧化降解.芘在泥浆固相与泥浆液相中的分配系数 K_p 随时间变化情况也可以说明 S-EF 促进芘从固相到液相的转移,加速了芘的降解. K_p 值降至 300L/kg 左右,并保持该值 48h.然后,该值从 48h 开始急剧增加.在初始阶段,泥浆固相中的芘浓度降低,而泥浆液相中的芘浓度增加,然后随着 S-EF 过程的继续进行而降低.因此,这些因素都有助于 S-EF 过程中芘的去除.

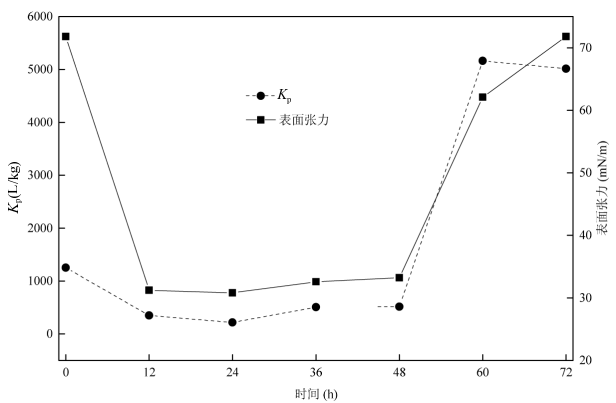


图 5 芘在泥浆中固相-液相分配系数与表面张力随时间的变化

Fig.5 Partitioning coefficients of pyrene in solid-water interface of slurry and the surface tension

其中分配系数 K_p 为泥浆中吸附芘浓度(C_s , mg/kg)与解吸在液相中芘浓度(C_w , mg/L)的比值,即 $K_p=C_s/C_w$ ^[31]

2.3.3 土壤粒径的影响 在表 3 中,对土壤粒径分布测定分析发现大部分土壤颗粒属于 0.002~ 0.05mm 粒级 (51.24%) 范围内,其次是 <0.002mm 粒级 (36.48%)、0.05~0.1mm 粒级(6.89%)和 0.1~0.25mm 粒级(5.38%).许多研究人员发现,有机和无机污染物可以在土壤粒径上呈现不均匀分布^[32].细颗粒 (<0.05mm)部分占样品的 85%以上,并吸附了土壤样

品中近 90%的污染物,是目标污染物主要的承担者.经过 S-EF 处理 72h 后,土壤的粒径分布以及目标污染物的降解情况都发生了变化.如表 3 显示,细粒级部分占比稍有增加,从细到粗依次是 40.58%、48.68%、6.45%、4.29%,芘残留量减少明显,浓度占比依次从 38.00,44.18,5.85,4.21mg/kg 减小到 7.58, 7.71,0.99 和 0.41mg/kg.土壤粒径越小比表面积越大,为物理化学反应提供了更多的活性位点,污染物吸附量大,去除难度相对更大.但从结果可以看出,S- EF 修复过程对细颗粒上污染物的去除是非常有效的.这是因为细土壤颗粒的成浆性更好,泥浆相使土壤变得均质^[33],传质性增强,增加·OH 与污染物的接触机会.同时,由于类表面活性剂物质的生成,在良好的传质性的加持下,更多污染物被解吸到泥浆液相中,·OH 能够高效去除液相中游离的目标污染物,因此,芘整体的去除率增加,实现芘污染土壤的高效修复.

表 3 土壤粒径分布及芘浓度

Table 3 Particle-size distribution and concentration of pyrene

指标	过程	粒径(mm)			
		<0.002	0.002~0.05	0.05~0.1	0.1~0.25
粒径分布(%)	处理前	36.48	51.24	6.89	5.38
	处理后	40.58	48.68	6.45	4.29
芘浓度 (mg/kg)	处理前	8.00	44.18	5.85	4.2
	处理后	7.58	7.71	0.99	0.41

3 结论

3.1 在泥浆相电芬顿修复过程中,·OH 的生成浓度受到曝气量、pH 值和电压梯度的影响,进而影响芘的去除,在最佳反应条件下(曝气量为 500mL/min,初始浆液 pH 值为 3.0,电压梯度为 2V/cm),芘降解率为 81.83%,羟基自由基浓度为 36.65 μmol/L.

3.2 泥浆相电芬顿反应后期,pH 值的增加以及 H₂O₂ 的减少是导致芘去除速率减慢的最重要因素,而由于土壤区别于废水的强 pH 值缓冲能力,补充 H₂O₂ 浓度要比调节 pH 值来保持强氧化效率更合理.

3.3 芘的吸附和解吸取决于土壤有机质的含量和组成.·OH 氧化后土壤有机质含量减少了 0.48%,土壤有机质中富里酸和胡敏酸的含量分别减少了 0.48%和 0.37%,芘解吸量增加.同时,类表面活性剂的生成,使得泥浆表面张力减小(表面张力最低值低至 31.33mN/m),促进了芘解吸,芘的降解增强.

3.4 泥浆相电芬顿显著改善了土壤的传质性,促进了细粒土壤部分污染物的去除以及土壤中污染物的整体去除。

参考文献:

- [1] Kmna B, Vka B, Scpa B. Carbonaceous cathode materials for electro-Fenton technology: Mechanism, kinetics, recent advances, opportunities and challenges [J]. *Chemosphere*, 2020,269.
- [2] 谢谨裕,王卓雯,高伟杰,等.钴基气体扩散电极强化电芬顿处理磺胺噻唑钠 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(1):122-131.
- Xie J Y, Wang Z W, Gao W J, et al. Cobalt-based gas diffusion electrodes enhance the E-Fenton for sulfathiazole sodium treatment [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(1):122-131.
- [3] Nidheesh P V, Gandhimthi R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview [J]. *Desalination*, 2012, 299:1-15.
- [4] Oonnitan A, Isoaari P, Sillanp M. Oxidant availability in soil and its effect on HCB removal during electrokinetic Fenton process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010,76(2):146-150.
- [5] Geng S, Qin W, Cao W, et al. Pilot-scale bioaugmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil using an indigenous bacterial consortium in soil-slurry bioreactors [J]. *Chemosphere*, 2022,287:132183.
- [6] Xu W D, Guo S H, Li G, et al. Combination of the direct electro-Fenton process and bioremediation for the treatment of ene-contaminated soil in a slurry reactor [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015,9(6):1096-1107.
- [7] Rahner D, Ludwig G, Rohrs J. Electrochemically induced reactions in soils—a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 1: The microconductor principle [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(9):1395-1403.
- [8] Di G P, Frazetti A, Bestetti G, et al. Slurry phase bioremediation of PAHs in industrial landfill samples at laboratory scale [J]. *Waste Manag*, 2008,28(8):1338-1345.
- [9] Dan W A, Hk A, Ying Z B, et al. Pyrene contaminated soil remediation using microwave/magnetite activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2022,286.
- [10] 徐振鹏,袁珂月,钱雅慧,等.典型煤矿区土壤中多环芳烃类化合物的污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(7):3582-3591.
- Xu Z P, Yuan K Y, Qian Y H, et al. Contamination characteristics of polycyclic aromatic compounds in soils of typical coal mining areas [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(7):3582-3591
- [11] Kumar M, Bolan N S, Hoang S A, et al. Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,420(4):126534.
- [12] HJ 478-2009 水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法 [S].
- [13] Xu S J, Guo S H, Wu B, et al. An assessment of the effectiveness and impact of electrokinetic remediation for pyrene-contaminated soil [J]. *J Environ Sci (China)*, 2014,26(11):2290-2297.
- [14] 甘信宏,郭书海,徐文迪,等.电芬顿泥浆反应器中羟基自由基生成影响因素分析 [J]. *农业环境科学学报*, 2015,34(1):44-49.
- Gan X H, Guo S H, Xu W D, et al. Analysis of factors influencing hydroxyl radical formation in electro-Fenton slurry reactor [J]. *Journal of agro-Environment Science*, 2015,34(1):44-49.
- [15] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法 [M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000:278-282.
- Lu R K, Agrochemical analysis methods of soil [M]. *Society of Soil Science of China*. 1998: China Agricultural Science and Technology Press.
- [16] Gryzenia J, Cassidy D, Hampton D. Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil [J]. *Chemosphere*, 2009,77(4):540-545.
- [17] 姜成春,庞素艳,马 军,等.钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢 [J]. *中国给水排水*, 2006,22(4):88-94.
- Jiang C C, Pang S Y, Ma J, et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in Fenton reaction with titanium oxalate [J]. *China Water and Wastewater*, 2006,22(4):88-94.
- [18] Oturan N, Oturan M A. Electrochemical water and wastewater treatment [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018:193-221.
- [19] Ganiyu S O, Zhou M, Mart N C. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2018,235.
- [20] Rosales E, Pazos M, Sanrom N M A. Advances in the electro-Fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2012,35(4):609-617.
- [21] He H, Zhou Z. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017,47(21):2100-2131.
- [22] 曹丝雨,许 路,付权超,等.可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制 [J]. *环境科学*, 2022,43(6):3195-3203.
- Cao S Y, Xu L, Fu Q C, et al. Effectivity of multiphase Fenton-like system of iron reduction induced by bisphenol a authigenic photoelectron [J]. *Environmental Science*, 2022,43(6):3195-3203.
- [23] Deluna M D, Veciana M L, Su C C, et al. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell [J]. *J Hazard Mater*, 2012,217-218:200-207.
- [24] Sopaj F, Oturan N, Pinson J, et al. Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016,199:331-341.
- [25] Mo R, Huang S, Dai W, et al. A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 269:391-398.
- [26] 巩 霏,李 华,孙艺嘉,等.有机质对土壤中多环芳烃纵向迁移的影响 [J]. *环境科学研究*, 2022,35(7):1681-1689.
- Gong F, Li H, Sun Y J, et al. Effect of organic matter on longitudinal migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022,35(7):1681-1689.
- [27] 孙红文,张 闻.疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究 [J]. *环境化学*, 2011,30(1):231-241.
- Sun H W, Zhang W. Existing state of hydrophobic organic compounds in soils and sediments [J]. *Environmental Chemisiry*, 2011,30(1):231-

- 241.
- [28] 钟名誉,陈 卓,贾晓洋,等.焦化污染土壤有机质不同组分中多环芳烃分布及其生物有效性分析 [J]. 环境科学学报, 2021,41(8):3349-3358.
- Zhong M y. Chen Z, Jia X Y,et al. The analysis in distribution and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in organic matter components of coking contaminated soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(8):3349-3358.
- [29] 刘文静,李广坡,倪进治,等.土壤有机质组分中多环芳烃分配特征和生态风险 [J]. 中国环境科学, 2020,40(4):1620-1627.
- Liu W J, LI G P, NI J Z, et al. Distribution patterns and ecological risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in different soil organic matter fractions [J]. China Environmental Science, 2020,40(4):1620-1627.
- [30] Ndjou'ou A C, Cassidy D. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil [J]. Chemosphere, 2006,65(9):1610-1615.
- [31] 蓝家程,孙玉川,肖时珍.多环芳烃在岩溶地下河表层沉积物-水相的分配 [J]. 环境科学, 2015,36(11):4081-4087.
- Lan J C, Sun Y C, Xiao S Z. Water-sediment partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in karst underground river [J]. Environmental Science, 2015,36(11):4081-4087.
- [32] Minkina T, Sushkova S, Konstantinova E, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils within the different land use: A case study of Tyumen, Russia [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2020,40(4): 1251-1265.
- [33] Hamidi Y, Ataei S A, Sarrafi A. A highly efficient method with low energy and water consumption in biodegradation of total petroleum hydrocarbons of oily sludge [J]. Journal of Environmental Management, 2021,293:112911.
- 作者简介:** 徐文迪(1986-),女,吉林省白山市人,副教授,博士(后),研究方向为高级氧化污染修复技术、污泥处置与资源化技术.发表文章 10 余篇. xwd@sylg.edu.cn