

知库 onmental pe Web	<mark>环境工程学报</mark> Chinese Journal of Environmental Engineering	第 17 卷 第 4 期 2023 年 4 月 Vol. 17, No.4 Apr. 2023					
http://www.cjee.ac.cn	E-mail: cjee@rcees.ac.cn	(010) 62941074					
文章栏目:土壤污染防	<b>治</b>	文献标识词 A					

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 Mengben, WANG Jiyu, LIANG Heng, et al. Electric transport characteristics of persulfate in soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(4): 1313-1326.]

# 过硫酸盐在土壤中的电动输运特性

徐梦奔1,王继宇2,梁恒3,顾海林1,应,詹明秀1,4,徐旭1,焦文涛4

1.中国计量大学计量测试工程学院,杭州 310018; 2.山东省环境保护科学研究设计院有限公司,济南 250013; 3.山东省环科院环境工程有限公司,济南 250013; 4.中国科学院生态环境研究中心,城市与区域国家重点实验 室,北京 100085

**摘 要** 为提高过硫酸盐氧化剂在土壤中的传输效率,对以电渗流为主导因素的电动输运特性进行研究。通过 土壤箱体的实验和数值模拟,研究电势梯度、土壤间隙水盐浓度和温度、过硫酸钠投放电极和浓度、pH 对电 渗流速和电渗系数影响,并分析过硫酸盐电动输运特性。结果表明,过硫酸盐在阳极投放与在两极投放时电动 输运效果较好;提高投放的过硫酸盐浓度可以同比例提高相同时刻土壤中的过硫酸根浓度,但不改变电动输运 所需的时间;提高电势梯度可以等比例提高电渗流速,但不能提高电渗系数;提高盐浓度可使电渗流速和电渗 系数以相同比例提高;土壤升温至60℃和在2~12区间内的 pH 改变对电渗流速和电渗系数的提高比例为 14.5%和4.8%;当盐浓度低于0.1 mol·L<sup>-1</sup>时,在1、2 V·cm<sup>-1</sup>的电势梯度下,土壤的最大温升分别为8℃、40℃。 因此,在过硫酸盐的电动输运过程中,建议采用1V·cm<sup>-1</sup>电势梯度以降低过硫酸盐的活化速率。本研究结果可 为电动输运过硫酸盐的传输方案提供参考。

关键词 电动输运; 过硫酸盐; 电渗流; 电渗系数; 数值模拟

过硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 是工程应用中最常见的氧化剂<sup>[1]</sup>。相比较其他的氧化剂,活化过硫酸钠的 氧化性强,反应速度快,适用范围广<sup>[2]</sup>。在有机污染土壤修复中,常采用过硫酸盐高级氧化技术, 主要方法是在压力下将过硫酸钠氧化剂溶液注入井内,并进一步输送至周围地下区域<sup>[3]</sup>。但在低渗 透性粘土中,上述方法的过硫酸钠输送影响半径非常有限,即使加强高压喷射灌浆,过硫酸钠的 输送范围也很难令人满意<sup>[3-3]</sup>,较差的传输效率限制了该技术在现场修复中的应用<sup>[5-8]</sup>。而采用电动 输运替代传统的压力输运可以极大提高氧化剂的传输效率。其原理是,在污染土壤两端植入惰性 电极,通人直流电,利用电场产生的各种电动效应,来驱动氧化剂沿电场方向定向迁移<sup>[9-10]</sup>。

近年来,国内外学者对于联合电动输运的过硫酸盐氧化修复技术研究已经取得了一些成果。研究发现,在电动输运中,电渗流占据了主导因素,效果要好于电迁移、扩散等其他的效应<sup>[11-14]</sup>。 李永涛等<sup>[11]</sup>发现,在阳极投加过硫酸钠时,过硫酸根离子主要通过电渗流驱动进入土壤,电渗流 的速度远大于电迁移。WEN等<sup>[12]</sup>发现,在低渗透性土壤中,电渗流对过硫酸钠的输送速率约为电 迁移的5倍,对聚苯乙烯的传质效率约为电迁移对过硫酸钠的20倍。SPROCATI等<sup>[13]</sup>和 SPROCATI 等<sup>[14]</sup>建立电动输运的数值模型,模拟了乳酸和微生物的电动输运过程,发现电渗流的速度是电迁

收稿日期: 2022-10-13; 录用日期: 2023-03-03

基金项目:浙江省科技计划资助项目 (2022C03056);国家自然科学基金资助项目 (42277028)

**第一作者:**徐梦奔(1998—),男,硕士研究生,695308488@qq.com; ⊠通信作者:顾海林(1990—),男,博士,讲师, hlgu@cjlu.edu.cn 移的10倍。为探究不同变量对电渗特性的影响,胡平川[15]和陈明华[16]对软土进行电渗实验,发现 电渗系数是由土壤自身的性质决定的,与外因无关,且较高的含水率和土壤含盐量(小于1%)的提 高有利于提高电渗流速。XU等<sup>[7]</sup>研究发现离子交换膜增强可以有效控制 pH 并减少过硫酸钠损失 效应,从而提高多环芳烃的去除效率。郑凌逶等[17]和谢新宇等[18]研究发现,电极间距越小,相同 排水效果所需的处理时间越短,在保证电渗效果效率的情况下,可以通过缩短电极间距和使用新 型材料来降低能耗。廖波等<sup>[19]</sup>采用电动力学和氧化还原联合修复技术对石油污染土壤进行修复, 有效降低石油污染物浓度。过硫酸盐会发生热活化反应,研究表明,温度越高,过硫酸盐的热活 化效率越高<sup>[20-23]</sup>。陈丽萍等<sup>[20]</sup>、戴俊等<sup>[21]</sup>和 CHOWDHURY 等<sup>[22]</sup>研究发现, 过硫酸盐在 50 ℃ 条件 下活化效果最佳,并以此温度作为预处理温度。任何军等[23]对过硫酸钠进行热活化实验,发现温 度从 40 ℃ 提高至 60 ℃ 时, 污染物的降解率从 14% 提高到了 81%。但也有研究表明, 过高的温度 反而会带来负面影响[24-25]。侯思颖[24] 对过硫酸钠进行热活化处理,发现当温度从 25 ℃ 升高至 60 ℃ 时,污染物的降解率从33%提高到89%,但当继续升温至80℃时,其反应效率却从53%下降到 36%。张萍萍等<sup>[25]</sup>认为,当温度过高时,SO4-的活性很强,但存在时间很短,因此部分SO4-在还 没有与污染物充分接触反应时便被降解,降低了修复效果。

在过硫酸盐的电动输运过程中,通过对电渗特性的研究,提高过硫酸盐的电动传输效率是一 种有效的手段<sup>[12]</sup>。但是持续的电流会在一定程度上提高土壤温度,这会加快过硫酸盐的热活化效 率。而在过硫酸盐的电动输运阶段,应降低这种热活化效率。而很多研究重点关注单一污染物的 去除效率,而在电动输运过程中兼顾传输与活化效率的研究还比较少,同时也没有建立有效的数 值模型[11-12]。在数值模型研究上,虽然有电动输运的模型,但研究对象主要为生物质和有机质,并 非该技术上使用的无机盐氧化剂[13-14]。本研究以过硫酸钠氧化剂作为传输物质,进行电动输运,根 据电势梯度、土壤间隙水盐浓度、过硫酸盐投放电极和浓度的不同进行实验和数值模拟研究;结 合温度、pH 等多因素探究对电渗流速和电渗系数的影响,以提高过硫酸盐的电动传输效率,同时 尽量减少传输过程中的活化效率,以期为电动输运过硫酸盐的方案供理论依据和参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料和设备

V ....

供试土壤采集于杭州某园林的表层土壤 (0~20 cm),挖掘土壤后去除石块、树叶等杂质,避光 自然风干,研磨,过20目筛,备用。送检后测得相关物性参数如表1所示。实验使用的试剂为过 硫酸钠 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 98%); 实验使用的电极材料为高纯度石墨棒 (C, 99.9%)。

7	Yn.	Table 1         Soil physical property parameters						
	密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	由导率/(uS·cm <sup>-1</sup> )	呈执系数//₩/·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		有机质/(σ·kσ <sup>−1</sup> )	无机质/%		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			(W III K)	рп	HINDA(G Kg )	氮	磷	钾
	1 700	162.9	0.41	8.00	3.18	0.015	0.048	1.52

表1 十壤物性参数

实验所使用的仪器包括笔试酸度计 (pH-100, 上海力辰邦西仪器科技有限公司); 蠕动泵 (NKCP-S04B,卡川尔流体科技(上海)有限公司);数据采集仪(34972A,是德科技(中国)有限公 司); / 调压直流电源 (HYJ-1505E250, 杭州煌洋电子有限公司); 双光束紫外可见分光光度计 (TU-1901,北京普析通用仪器有限责任公司);K型铠装热电偶(WRNK-191,颜历自动化仪表(上海)有 限公司)。

## 1.2 实验装置

实验装置示意图如图1所示。主要箱体外径长40cm,宽20cm,高25cm。全部装置从左至右



Fig. 1 Structure diagram of the experimental device

分别为:阳极续液池(2L),阳极室(6.5 cm×19 cm×20 cm),土壤室(25 cm×19 cm×20 cm),阴极室(6.5 cm×19 cm×20 cm),电渗溢出池(2L)。阳极室、土壤室、阴极室之间用带网格的亚克力板隔 开,并贴上滤纸。箱体上方的盖板中心线上,留有2个电极棒孔位、4个间隔5 cm的热电偶孔 位、4个土壤采样孔位。蠕动泵使阳极续液池和阳极室进行溶液循环,保证阳极室液位不变。阴极 室多余液体自然溢出至阴极溢出池。较高的土壤含水量有助于过硫酸盐在土壤中的传质过程<sup>[26]</sup>, 因此在实际应用中需保证土壤一定的含水率。为保证实验过程中的单一变量,在探究其电渗特性 时,土壤室中的土壤将始终保持水饱和。

## 1.3 实验方法

首先配置 0.05、0.1 mol·L<sup>-1</sup>的过硫酸钠溶液若干,将处理后的土壤分成 3 份,分别加入 0、0.05、0.1 mol·L<sup>-1</sup>过硫酸钠溶液至土壤达到饱和状态,同时充分搅拌土壤至均匀。然后将过硫酸钠溶液和土壤分别填充至电极室和土壤室,盖上盖板,按照预留孔位放入石墨棒和热电偶,打开数据采集仪、蠕动泵后接通电源。实验过程中,电流和温度数据由数据采集仪记录,每间隔 10 s 记

录1次。每1h读取并记录1次电渗流量数据。同时对土壤采样,处理后通过笔试酸度 计测得上清液pH,实验结束后,关闭实验设 备并进行土壤采样。实验分别在土壤间隙水 初始过硫酸钠盐浓度0、0.05、0.1 mol·L<sup>-1</sup>和 电势梯度1、2V·cm<sup>-1</sup>下进行,运行时间为12h, 共计6组实验工况,每组工况进行3组平行实 验,进行误差分析,以排除实验的偶然影 响。实验工况表如表2所示。

## 1.4 分析方法

累计电渗流通过每小时将阴极溢出池溶 液倒人量筒读数,并记录读数和累加,并通

Table 2 Table of experimental conditions 阳极室过硫 土壤间隙水 阴极室过硫 电势 运行 实验 酸钠浓度/ 过硫酸钠浓度/ 酸钠浓度/ 梯度/ 时间/ 序号  $(mol \cdot L^{-1})$  $(mol \cdot L^{-1})$  $(mol \cdot L^{-1})$  $(V \cdot cm^{-1})$  h A10 0 12 0 1 A2 0.05 0.05 0.05 1 12 A3 0.1 0.1 0.1 1 12 12 **B**1 0 0 0 2 B2 0.05 0.05 12 0.05 2 B3 0.1 0.1 0.1 2 12

表 2 实验工况表

(2) 所示。

$$v_{eo} = \frac{V}{nSt}$$
(1)  
$$k_{eo} = \frac{nv_{eo}}{\nabla V}$$
(2)

式中: $v_{eo}$ 为电渗速度, $\mathbf{m}\cdot\mathbf{s}^{-1}$ ;V为电渗流体积, $\mathbf{m}^{3}$ ;n为孔隙率,无量纲;S为截面积 *t* 为 时间, s;  $k_{eo}$ 为电渗系数 m<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>; ,  $\nabla V$ 为电势梯度, V·m<sup>-1</sup>。

过硫酸钠浓度使用紫外分光光度计测得样品吸光度,与标准曲线比对,计算得到土壤过硫酸 钠浓度。检测方法参考文献[27],计算公式如式(3)所示,标准曲线如式(4)所示。

$$w_{\text{soil}} = (k(A - A_0) + b) \times \frac{V_{\text{liq}}D}{m_{\text{soil}}w_{\text{dm}}}$$
(3)

$$y = 7475.1x - 101.25, R = 0.9987$$
(4)

式中: $w_{iia}$ 为浸提液的过硫酸钠质量浓度, $mg \cdot L^{-1}$ ; A为试样的吸光度,无量纲;  $A_0$ 为空白试样的 吸光度,无量纲; b为标准曲线的截距,  $mg \cdot L^{-1}$ ; k为标准曲线的斜率,  $mg \cdot L^{-1}$ 。标准曲线的横坐 标 x 为吸光度 A-A<sub>0</sub>, 无量纲; 纵坐标 y 为为浸提液的过硫酸钠质量浓度 $w_{lia}$ , mg·L<sup>-1</sup>。

土壤 pH 在水土比 1 g:2.5 mL 下进行,测定方法参考文献<sup>111</sup>。

1.5 数值模拟方法

在低渗透多孔介质中,不考虑地下水流动时,带电粒子的通量可以用能斯特普朗克 (Nernst-Planck) 方程描述, 总方程如式(5)所示。

$$Ji = -J_i^{\text{Dif}} - J_i^{\text{Mig}} + J_i^{\text{Eo}}$$
<sup>(5)</sup>

式中: $J_i$ 表示组分i的总通量, mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $J^{\text{Dif}}$ 表示组分i的扩散通量, mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $J_i^{\text{Mig}}$ 表示组分 i 的迁移通量, mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>;  $J_i^{Eo}$  表示组分 i 的电渗通量, mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>。

扩散通量方程、迁移通量方程、电渗通量方程如式(6)~式(8)所示。

 $U_i^{\rm Dif} = nD_i \nabla c_i$ (6)

$$J_i^{\text{Mig}} = nz_i u F c_i \nabla V \tag{7}$$

$$J_i^{\rm Eo} = n v_{\rm eo} c_i \tag{8}$$

式中:n为土壤孔隙度,无量纲; $\nabla c_i$ 为摩尔浓度梯度,mol·m<sup>-3</sup>·m<sup>-1</sup>; $D_i$ 为孔隙扩散系数,m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>。 其中,孔隙扩散系数可由式 $D_i = D_{iaq}$ т计算, $D_{iaq}$ 为水的扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$ ;  $\tau$ 为弯曲度,无量纲;  $z_i$ 为组分 i 的电荷,无量纲; F 为法拉第常数, C·mol<sup>-1</sup>;  $c_i$ 为组分 i 的浓度, mol·m<sup>-3</sup>;  $\nabla V$ 为电势梯 度, V·cm<sup>-1</sup>; u可用能斯特-爱因斯坦方程描述 $u = \frac{D_i}{RT}$ , R为气体常数, J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; T为温度, K; veo为电渗流速, m·s<sup>-1</sup>。

考虑到物质平衡,可以推导出多组分的离子迁移运输方程,如式(9)所示。

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \nabla J_i + u \nabla c_i = R_i \tag{9}$$

式中:  $R_i$ 为源汇项, mol·m<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>。

溶液电荷密度 $\rho_{e}$ 与电场的关系可由泊松方程描述,如式(10)所示。

$$\nabla^2 V = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_{i=1}^N z_i c_i = -\frac{\rho_\varepsilon}{\varepsilon}$$
(10)

式中: $\rho_{\bullet}$ 为溶液电荷密度,C·m<sup>-3</sup>;  $\varepsilon$ 为多孔介质的介电常数,F·m<sup>-1</sup>; N为溶液中带电物质的数量,

)

在电解质体系中,考虑到土壤孔隙中的水溶液是其电导率的主要贡献来源,可以假设电流是 由溶液中的离子携带的。因此,可以将电流密度 *I* 表示为系统中离子的总通量,如式 (11) 所示。

$$I = F \sum_{i=1}^{N} z_i J_i = -F \sum_{i=1}^{N} z_i n D_i \nabla c_i - \left( F^2 \sum_{i=1}^{N} z_i^2 \frac{n D_i}{RT} c_i \right) \nabla V + F n v_{eo} \sum_{i=1}^{N} z_i c_i$$
(11)

式中: I为电流密度, A·m<sup>-2</sup>。

以电荷表示的连续性条件如式(12)所示。

$$F\sum_{i=1}^{N} z_i \frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \nabla \left( F\sum_{i=1}^{N} z_i J_i \right) = F\sum_{i=1}^{N} z_i r_i$$
(12)

#### 1.6 数值模拟模型和工况

按照实验装置同比例定义几何模型。模型只保留主要部分土壤室,其他装置及反应条件均以边界条件体现。并在中心位置每间隔5cm在相同位置放置域点探针,用于测量。在物理场的选择上,使用电流模块和稀物质传递模块,并根据实际情况设置初始值、边界条件、电绝缘、流入、流出与浓度等具体参数。最后定义有限单元网格,并选择合适的求解器并使结果可视化。几何模型如图2所示,该模型为箱体装置的主视图。



Fig. 2 Grid diagram of numerical simulation

电绝缘, 左侧为阳极, 电势 *V*<sub>anode</sub> 根据工况分别设置为 25、50 V, 右侧为阴极, 电势始终为 0 V, 由此构建一个从左至右的平均 1、2 V·cm<sup>-1</sup> 的初始电势梯度, 随着不同位置过硫酸盐浓度的改变, 不同位置的电势梯度也将随着改变。

在该稀物质传递模块中,上下边界为装置外壳,设为无通量,左右边界可根据过硫酸钠的投放电极设置浓度边界或流出边界。若该电极为投放电极,则根据投放浓度设 50、100、300 mol·m<sup>-3</sup>的浓度边界,分别对应 0.5、0.1、0.3 mol·L<sup>-1</sup>的投加浓度;若电极为非投放电极,则设为流出边界,作为自由的开放边界。土壤中的过硫酸盐浓度按照不同工况配置土壤的实际浓度分别设置为 0、50、100 mol·m<sup>-3</sup>。

数值模拟研究分为2部分,第一部分为实验结果验证,包括SA1~3、SB1~3共计6个工况,与 实验部分相同,以验证模型的准确性和可靠性。第二部分为传输特性的进一步研究,包括 S1~S6共计6个工况,研究在电势梯度1、2 V·cm<sup>-1</sup>、过硫酸钠投放浓度0.5、0.1、0.3 mol·L<sup>-1</sup>和不 同投放电极下进行,模拟工况如表3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过硫酸盐在电动输运过程中的电渗特性分析

电渗流是过硫酸盐在电动输运过程中的主要传输方式。在进行6种工况的3组重复性实验 后,从电流、温度、pH、土壤间隙水盐浓度、电势梯度多因素对电渗流量、电渗流速、电渗系数 展开电渗特性分析。

1) 电流、温度和 pH。 各工况的电流曲线如图 3(a) 所示, W3 测点的温度变化如图 3(b) 所示,

电渗流量变化如图 3(d) 所示,不同浓度过硫 酸盐阳极液和阴极液的 pH 值变化如图 3(c) 所 示。从图 3(a)可以看出,各工况在运行过程 中, 电流是趋于稳定的。由欧姆定律可知, 当电压一定时, 电流不变, 则电阻也不变。 而阳极室和阴极室充满电解质溶液,导电性 较强,因此箱体的总电阻取决于土壤电阻。 由于土壤的导电能力主要来源于多孔介质中 的电解质溶液中的可自由移动离子[12]。这说 明,整个实验过程中,土壤室中的总离子数 是趋于稳定的,并没有因为阳极室溶液的流 入和阴极室溶液的流出而改变。同时,对比 图 4 可以看出, 电流大小与电渗流速和电渗 系数并没有直接的规律。在研究电渗系数的 相关文献[15-16]中,也并未提及电流对电渗流 速和电渗系数的关系。因此,电流大小与电 渗流可能没有关联。从图 3(d) 可以看出,各



表 3 数值模拟工况表



图 3 不同工况下电流、温度、pH的变化曲线以及电渗流量曲线

Fig. 3 Change curves of current, temperature, pH and electroosmosis flow under different working conditions



Fig. 4 Electro seepage velocity and electro permeability coefficient under different potential gradient and salt concentration

工况的电渗流量随着运行时间几乎是成正比增加的,各个工况的电渗流速近似是匀速的,但将电 渗流速曲线拆成 0~4、4~8、8~12 h 这 3 部分后,计算每段小曲线的拟合斜率,可以得到,各工况 从 4 h 到 8 h 到 12 h,其电渗流速平均提高比例为 19.3%和14.5%。由于电势梯度等外部因素不变, 这一变化可能是土壤内因的变化引起的。研究发现,电渗系数是土壤自身的属性,与pH、温度等 内因均有关系,电渗系数的变化会直接引起电渗流速的变化<sup>[15-16]</sup>。从图 3(b)可以看出,各工况温度 在 8 h 前变化较大,而后趋于稳定,各工况中温度最高达到了 60 ℃;从图 3(c)可以看出,pH 在前 4 h 变化较大,而后趋于稳定,各工况中 pH 变化的最大范围为 2~12。因此,在电势梯度恒定,土 壤导电性能稳定的情况下,不考虑其他因素的影响,引起该电渗流速变化的原因,可能是温度升 高和电极液酸碱化引起的电渗系数变化,其中温度变化引起的电渗增益为 14.5%,pH 引起的电渗 增益为 4.8%。在 3 组平行实验中,电流的最大误差为 3.46%,温度的最大误差为 2.9%,pH 的最大 误差为 0.02,电渗流量的最大误差为 6.72%,实验的整体误差较小,重复性高,具有一定可靠性。

2)不同间隙水盐浓度。各工况的平均电渗流速和电渗系数结果如图 4 所示。在 1 V·cm<sup>-1</sup> 的电 势梯度下,间隙水盐浓度从 0 mol·L<sup>-1</sup>分别提高至 0.05、0.1 mol·L<sup>-1</sup>时,其电渗流速分别提高 41.5%、76.3%,而电渗系数提高比例分别为 41.1%,76.0%;而在 2 V·cm<sup>-1</sup> 的电势梯度下,电渗系 数提高的比例为 52.6%、72.7%,电渗系数提高比例为 52.7%、72.7%。可见,在 1、2 V·cm<sup>-1</sup> 的电势 梯度下,当间隙水盐浓度从 0 mol·L<sup>-1</sup>分别提高至 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 时,电渗流速和电渗系数的提高非常 显著,而间隙水盐浓度再次提高到 0.1 mol·L<sup>-1</sup>,仍有一定的提升效果,但相较于之前的提高明显降 低了。这可能是因为,过高的盐浓度 (2%)会抑制电渗的进行,使电渗流量减少<sup>[15]</sup>。所以,随着土 壤间隙水盐浓度的提高,这种提升的效果会越来越不明显,甚至会起到抑制作用,但当间隙水盐 浓度低于 0.1 mol·L<sup>-1</sup>时,可以通过提高土壤间隙水盐浓度来提高电渗流量,且浓度越低效果越明 显。另外还发现,电渗流速和电渗系数的提高比例接近,没有明显区别。因此,提高间隙水盐浓 度可对提高电渗流速和土壤电渗系数有相同的效果。由于土壤电渗系数是土壤的属性,而电渗流 速是表观的结果,因此提高土壤间隙水盐浓度对电渗流速的提高,其原因可能是提高了土壤的电 渗系数。

3)不同电势梯度。各工况的平均电渗流速和电渗系数结果如图 4 所示。在 0.05 mol·L<sup>-1</sup>的间隙 水盐浓度下,电势梯度从 1 V·cm<sup>-1</sup>提高到 2 V·cm<sup>-1</sup>时,其电渗流速提高了 111.0%,而电渗系数提 高了 5.7%。在 0、0.1 mol·L<sup>-1</sup>的间隙水盐浓度下,电渗流速的提高的比例分别为 95.6% 和 91.6%, 而电渗系数反而降低了,降低的比例分别为 2.4% 和 4.2%。由此可见,当土壤间隙水盐浓度一定 时,提高电势梯度可以显著地提高电渗流速,提升的最低百分比接近100%。但土壤电渗系数的变化幅度很小,且变化的情况也并无规律。这是因为,电势梯度的改变属于外因,和土壤本身无关。因此,电势梯度的改变不能影响土壤电渗系数<sup>[15]</sup>。而这些电渗系数的微小的变化,可能是由于土壤中可移动离子总量、温度、pH等多种土壤内因导致的。在本实验中,这种内因导致的电渗系数的改变最大为5.7%,相比较电势梯度提高带来的电渗增益是影响较小的。因此,在讨论对电渗流速与电渗系数的增幅时,可以对效果进行修正后忽略其影响;同时,也对其产生的具体原因不作深入探讨。若使用上一节中的结论,将电渗系数的变化以相同比例折算进电渗流速后,在0、0.05、0.1 mol·L<sup>-1</sup>的间隙水盐浓度下,电势梯度从1V·cm<sup>-1</sup>提高到2V·cm<sup>-1</sup>时,其电渗流速提高的比例分别为105.3%、98.0%、95.8%,都较为接近100%,最大差距为5.3%。因此,当盐浓度一定时,提高电势梯度可以以接近相同比例的效果提升电渗流速。

### 2.2 过硫酸盐电动输运特性及热活化影响

过硫酸盐在电动输运过程中,除了电渗流的主导因素外,还存在电迁移、扩散等迁移方式, 同时在电流热效应下,土壤升温,在一定程度上也会加快过硫酸盐的热活化效率。对土壤中过硫 酸盐实验前后的质量分数进行测量,分析其电动输运特性和热活化带来的影响。

1) 过硫酸盐电动输运特性。不同工况实验各测点温度变化如图 5 所示。可以看出,在同一工况中,不同位置的土壤的升温趋势是相同的,4 个测点的温度整体上呈现 W1=W2>W3>W4 的趋



图 5 不同工况下 W1~W4 各测点的温度变化曲线

Fig. 5 Temperature variation curves of each measuring point W1~W4 under different working conditions

势。由电流的热效应公式可知,串联电路中,电阻越大,产热越大,温度越高。由此可知,将土 壤室看作W1~W4的串联电阻后,不同位置测点的电阻呈现 R<sub>w1</sub>=R<sub>w2</sub>>R<sub>w3</sub>>R<sub>w4</sub>的趋势。电阻越大, 说明可移动离子越少,即各测点的离子浓度分布为靠近阴极侧居多。虽然土壤室中离子的整体数 量趋于稳定,但是离子有向阴极富集的趋势。这是因为,电动输运的方向本就是阳极到阴极的, 同时也验证了在电动输运过程中,电渗流的作用要远大于电迁移和扩散。同时,由于阴极室也充 满了该浓度的过硫酸钠溶液,当富集过程不断继续,随着阴极附近离子浓度不断的增加,使得该 区域由阴极向阳极方向的电迁移作用和扩散作用得到了增强,电渗作用一定程度上受到了抑制, 这也在一定程度上,导致了该现象的形成。

2) 热活化对过硫酸盐电动输运结果的影响。不同工况实验前后 W1~W4 各测点过硫酸根质量 分数如表 4 所示。计算得到的各工况各测点的最终温度及对应的过硫酸根余量如表 5 所示。可以 看出,实验后,过硫酸根的质量分数有了明显下降。这是因为、过硫酸根在受热时进行了热活化 反应,产生了具有强氧化能力的自由基。对照表 5 可以得到不同温度下,过硫酸根的热活化效 果。在运行 12 h后,当最大温度低于 30 ℃ 时,过硫酸根的最大剩余量为 84.6%;当温度达到 51 ℃ 时,过硫酸根的最大剩余量为 51%;当温度达到 62 ℃ 时,过硫酸根的最大剩余量仅剩 34.9%。随 着温度的升高,相同时间内过硫酸根的活化效果急剧增加。因此,在过硫酸盐的电动输运过程 中,将温度控制在 30 ℃ 内,可以使过硫酸根在最大程度上得到保留。而全部测点的温度均低于 30 ℃ 的工况均采用了 1 V·cm<sup>-1</sup> 的电势梯度,此时即使盐浓度提高到 0.1 mol·L<sup>-1</sup>仍可保证最高温度低 于 30 ℃。当电势梯度提高至 2 V·cm<sup>-1</sup>,随着盐浓度的提高,温度升高效果明显,不适应于过硫酸 盐的传输阶段,待电动输运完成后,方可提高电势梯度进行热活化。

ти	W1		W	W2		/3	W4		
上卯山	初始	结束	初始	结束	初始	结束	初始	结束	
A1	0	0	0	0	0	0	0	0	
A2	0.195	0.175	0.194	0.174	0.195	0.175	0.196	0.177	
A3	0.391	0.331	0.389	0.332	0.390	0.334	0.391	0.335	
B1	0	0	0	0	0	0	0	0	
B2	0.195	0.136	0.196	0.125	0.196	0.126	0.195	0.143	
B3	0.388	0.161	0.392	0.137	0.389	0.160	0.390	0.199	

表 4 实验前后不同位置的过硫酸根质量分数 Table 4 Mass fraction of persulfate at different positions before and after the experiment %

表 5 不同位置的最终温度及过硫酸根余量

. X		Table 5	5 Final te	Final temperature and persulfate allowance at different locations						
	W	W1		W2		W3		W4		
		温度/ ℃	余量/%	温度/ ℃	余量/%	温度/ ℃	余量/%	温度/ ℃	余量/%	
	A2	24.9	89.7	25.2	89.6	25.3	89.7	25.6	90.3	
	A3	28.6	84.6	28.1	85.3	28.0	85.6	27.7	85.6	
	B2	38.2	69.7	42.5	63.7	42.4	64.2	35.8	73.3	
	B3	59.0	41.5	62.1	34.9	58.6	41.1	51.1	51.0	

### 2.3 过硫酸盐电动输运数值模型

使用数值模型模拟实验工况,验证模型的可靠性。在不同电势梯度、过硫酸盐投放电极和投

放浓度条件下,模拟过硫酸的输运过程,进一步分析其电动输运特性,探究最佳输运方案。

1)模型验证。在1、2 V·cm<sup>-1</sup>的电势梯度和0.1 mol·L<sup>-1</sup>的土壤孔隙水盐浓度下,电势分布及过 硫酸盐浓度分布如图 6 所示。各工况的电渗流量和电渗系数结果实验和模拟对比如图 7 所示。由 图 6 可以看出,在运行结束后,过硫酸盐的浓度分布和电势梯度都较为均匀,与实验结果一致。 由图 7 可以看出,实验与模拟计算得到电渗流量和电渗系数结果较为接近,最大误差仅为 7.5%。 因为在电动输运过程中,电渗流的输运效率是电迁移等其他因素的总和的 5 倍,占据主导因素<sup>[12]</sup>。 因此,在电渗特性上结果一致可以说明模型是可靠的,即使电迁移等模拟结果有误差,对电动输 运结果的影响最大不超过 16.7%。由于数值模型未引入活化方程,对过硫酸根热活化分解的情况无 法模拟,但在认为模型可靠的基础上,对比输运后过硫酸盐的浓度以及实验检测的过硫酸根质量 分数,如图 6 和表 4 的数据对比,可以计算得到不同位置过硫酸盐的活化效率。

![](_page_9_Figure_4.jpeg)

conditions

2) 不同电势梯度。分别在1、2 V·cm<sup>-1</sup> 的电势梯度下,两极投放 0.3 mol·L<sup>-1</sup> 过硫酸钠运行 48 h 后,过硫酸根浓度分布如图 8(a)~图 8(b) 所示,各测点过硫酸盐浓度变化曲线如图 9(a) 所示。由 图 8 可以看出,在运行 48 h 后,过硫酸盐分布均匀,在1 V·cm<sup>-1</sup>电势梯度下,过硫酸盐达到

![](_page_10_Figure_2.jpeg)

![](_page_10_Figure_3.jpeg)

W1~W4 测点的时间为 8、15、21、26 h。其中,W1~W3 达到稳定的时间为 38、43、47 h,W4 测点 最终浓度为 0.28 mol·L<sup>-1</sup>,暂未达到稳定状态;在 2 V·cm<sup>-1</sup> 电势梯度下,过硫酸盐达到 W1~W4 测点 的时间为 5、10、13、16 h,W1~W4 达到稳定的时间为 24、27、29、31 h。因此,提高电势梯度可 以显著提高过硫酸盐的传输效率,但对于最终的过硫酸盐的传输结果影响较小。当电势梯度从 1 V·cm<sup>-1</sup>提高到 2 V·cm<sup>-1</sup>时,达到相同输运结果的时间只需要原先的 61%。由本研究可知,在该电 势梯度下,土壤升温明显。因此,虽然提高电动输运过硫酸盐的电势梯度可以有效缩短传输时 间,但需要对土壤进行降温以减少过硫酸盐 的热活化反应,在实际应用中成本过大,缺 少可行性。如果修复场地位于气候寒冷的季 节或地区,例如在我国北方的冬季进行修复 时,可利用天然环境对土壤进行降温,当工 程修复时间短,需要在较短时间达到修复目 标时,可以考虑适当提高电势梯度,并在输 运阶段需对土壤进行温度监测,尽量控制土 壤温度不超过30℃。

3) 不同投放方式。分别在阳极、阴极、 两极投放  $0.3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  过硫酸钠, 在 1 V·cm<sup>-1</sup> 电 势梯度下运行48h后,过硫酸根浓度分布如 图 8(a)、图 8(c)、图 8(d) 所示,各测点过硫酸 盐浓度变化曲线如图 9(b) 所示。可以发现, 当选择将过硫酸盐投放在阳极或两级时,对 于最终的过硫酸盐分布影响不大,各测点平 均浓度差仅为1%;而当仅在阴极投放过硫酸 盐时,土壤中几乎没有过硫酸盐。虽然有机 污染物同样会随着电动输运向阴极迁移,但 是效率较低[28-29]。因此,仅在阴极投放过硫酸 盐无法使氧化剂渗透全部修复区域,只能寄 托于污染物向阴极迁移达到修复目标,由此 会导致修复时间长和修复效果差的问题。因 此,在电动输运过硫酸盐时,建议将过硫酸 盐投放在两级或阳极,不建议仅在阴极投放 过硫酸盐。若预算充足,仍然建议同时在两 级投放过硫酸盐,虽然对于土壤的修复预期 接近,但是阴极投放的过硫酸盐可以使得迁 移的污染物达到阴极后全部被还原,不会造 成二次污染[30]

4)不同投放浓度。分别在两极投放 0.05、
0.1、0.3 mol·L<sup>-1</sup>过硫酸钠,在1 V·cm<sup>-1</sup>电势梯
度下运行 48 h 后,过硫酸根浓度分布如图 8(a)、
图 8(e)、图 8(f) 所示,各测点过硫酸盐浓度变

![](_page_11_Figure_4.jpeg)

![](_page_11_Figure_5.jpeg)

化曲线如图 9(c) 所示。由图 8(a)、图 8(e)、图 8(f) 可看出,投放不同浓度的过硫酸盐,达到稳定时 的最终浓度不同,分别为 0.3、0.1、0.05 mol·L<sup>-1</sup>,因此提高过硫酸盐投放浓度可以提高最终的过硫 酸盐浓度。由图 9(c) 可以看出,过硫酸盐到达 W1~W4 测点的时间接近,均为 8、15、21、26 h, 且各测点浓度前期上升速率接近;但当浓度接近投放浓度时,其速率会减慢。当投放浓度分别为 0.05、0.1、0.3 mol·L<sup>-1</sup>时,高浓度工况到达低浓度的稳定浓度的时间可以减少 5 h,并仍然保持较 高的输运速率。因此,可以适当提高投放的过硫酸盐浓度,以提高过硫酸盐的传输效率,缩短输 运时间。

## 3 结论

1)为提高过硫酸盐的电动输运效果,可以通过提高电势梯度和增加土壤盐浓度的方式来提高 电渗流效果,其中土壤盐浓度可通电动输运过硫酸盐来提高;而温度和 pH 对电渗的效果不显著, 在实际应用中可以忽略。

2)提高电势梯度会提高土壤的温度,加快过硫酸盐的热活化效果,建议使用1V·cm<sup>-1</sup>的电势梯度,使土壤温度不超过30℃;若修复场地气候寒冷,则可以考虑适当提高电渗梯度以提高电动输运效率,但需对土壤进行温度监测。

3) 过硫酸盐投放电极建议选择两极同时投放;当投放浓度不超过 0.3 mol·L<sup>-1</sup>时,可以通过提 高过硫酸盐投放浓度以提高电动输运效果。

## 参考文献

- [1] 肖鹏飞,姜思佳.活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展
   [J].化工进展,2018,37(12):4862-4873.
- [2] 吴丽颖, 王炳煌, 张圆春, 等. 凝胶球负载零价铁活化过硫酸盐降解偶 氮染料废水[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2318-2324.
- [3] HEAD N A, GERHARD J I, INGILS A M, et al. Field test of electrokinetically-delivered thermally activated persulfate for remediation of chlorinated solvents in clay[J]. Water Research, 2020, 183: 116061.
- [4] CAVANAGH B A, JOHNSON P C, DANIELS E J. Reduction of diffusive contaminant emissions from a dissolved source in a lower permeability layer by sodium persulfate treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 14582-14589.
- [5] PARKER B L, CHAPMAN S W, GUILBEAULT M A. Plume persistence caused by back diffusion from thin clay layers in a sand aquifer following TCE source-zone hydraulic isolation[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, 102: 86-104.
- [6] ISOSAARI P, PISKONEN R, OJALA P, et al. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosotecontaminated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144: 538-548.
- [7] XU H, 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.
- [8] YANG G C C, YEH C F. Enhanced nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> oxidation of trichloroethylene in a clayey soil by electrokinetics[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 79(2): 264-271.
- [9] 王宇, 李婷婷, 魏小娜, 等. 污染土壤电动修复技术研究进展[J]. 化学研究, 2016, 27(1): 34-43.
- [10] 张小江, 宗志强, 叶静宏, 等. 土壤重金属污染强化电动修复研究进展
   [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2021, 47(6): 91-99.
- [11] 李永涛, 李宇航, 李丹, 等. 电动力驱动下过硫酸钠氧化剂在土壤介质 中的迁移过程研究[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(3): 327-331+337.

- [12] 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 contaminated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423 (Part B): 127199.
- [13] SPROCATI R, FLYVBJERG J, TUXEN N, et al. Process-based modeling of electrokinetic-enhanced bioremediation of chlorinated ethenes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 397: 122787.
- [14] SPROCATI R, MASI M, MUNIRUZZAMAN M, et al. Modeling electrokinetic transport and biogeochemical reactions in porous media: a multidimensional Nernst-Planck-Poisson approach with PHREEQC coupling[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2019, 127: 134-147.
- [15] 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]. 浙江: 浙江大学, 2015.
- [16] 陈明华. 软土电渗特性及电渗效率的理论与试验分析[D]. 广东: 华南 理工大学, 2016.
- [17] 郑凌逶,谢新宇,谢康和,等.基于等电势梯度模型试验的滩涂淤泥电 渗效率分析[J].东南大学学报(自然科学版),2018,48(3):557-562.
- [18] 谢新宇, 郑凌逶, 谢康和, 等. 电势梯度与电极间距变化的滨海软土电 渗模型试验研究[J]. 土木工程学报, 2019, 52(1): 108-114+121.
- [19] 廖波, 王殿生, 马积喜, 等. 环糊精与表面活性剂增效电动力学法修复 石油污染土壤[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(16): 329-334.
- [20] 陈丽萍, 邹德勋, 刘研萍. 热活化过硫酸钠预处理秸秆的工艺优化研究[J]. 中国沼气, 2020, 38(2): 12-18.
- [21] 戴俊,杨娟,许思雨,等.注入热活化过硫酸钠溶液增透松软低渗煤层的试验研究[J].煤炭学报,2020,45(S2):823-832.
- [22] 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: 13295-13303.
- [23] 任何军,林雯雯,鲁松,等.热活化过硫酸盐降解氧氟沙星特性及响应 面优化[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2021, 51(3): 887-897.
- [24] 侯思颖. 表面活性剂强化活化过硫酸钠修复菲污染土壤研究[D]. 广

东: 暨南大学, 2020

- [25] 张萍萍, 葛建华, 郭学涛, 等. 热活化过硫酸盐降解联苯胺的研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(3): 65-68,75.
- [26] ZHANG T, LIU Y Y, ZHONG S, et al. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts[J]. Chemosphere, 2020, 246: 125726.
- [27] LIANG C, HUANG C, MOHANTY N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J],

(责任编辑:金曙光)

Chemosphere, 2008, 73(9): 1540-1543.

- [28] 张梦梦. 固化稳定化处理多环芳烃污染土壤[D]. 河南: 河南师范大学, 2017.
- [29] 王刚. 土壤化学修复技术研究进展[J]. 科技创新与生产力, 2022, 10: 40-43.
- [30] REDDY K R, SAICHEK R E. Effect of soil type on electrokinetic removal of phenanthrene using surfactants and cosolvents[J]. Journal Environmental Engineering, 2003, 129(4): 336-346.

# Electric transport characteristics of persulfate in soil

XU Mengben<sup>1</sup>, WANG Jiyu<sup>2</sup>, LIANG Heng<sup>3</sup>, GU Hailin<sup>1,\*</sup>, ZHAN Mingxiu<sup>1,4</sup>, XU Xu<sup>1</sup>, JIAO Wentao<sup>4</sup>

1. College of Metrology and Measurement Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China; 2. Shandong Academy of Environmental Science Co., LTD., Jinan 250013, China; 3. Shandong Huankeyuan Environmental Engineering Co., LTD., Jinan 250013, China; 4. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Beijing 100085, China

\*Corresponding author, E-mail: hlgu@cjlu.edu.cn

Abstract In order to improve the transport efficiency of persulfate oxidants in soil, the electric transport characteristics with the electric seepage as the main factor were studied. Through the experiment and numerical simulation of the soil box, the effects of the potential gradient, the concentration and temperature of water and salt in the soil gap, the sodium persulfate electrode and the concentration, the pH value on the electroosmotic velocity and the electroosmotic coefficient were studied, and the electrokinetic transport characteristics of persulfate were analyzed. The results showed that the electric transport effect of persulfate was better when it was placed at anode and poles. Increasing the persulfate concentration could increase the persulfate concentration in the soil at the same time in the same proportion, but did not change the time required for electric transport; The electro seepage velocity could be proportionally increased by increasing the potential gradient, but the electro permeability coefficient could not be increased. With the increase of soil salt concentration, the electro seepage velocity and the electro permeability coefficient could be increased in the same proportion. When the soil temperature rose to 60  $^{\circ}$ C and the pH value changed in the range of 2~12, the electro seepage velocity and electro permeability coefficient increased by 14.5% and 4.8% respectively. When the soil salt concentration was lower than 0.1 mol  $L^{-1}$ , the maximum temperature rise of soil was 8 °C and 40 °C respectively under the potential gradient of 1 V·cm<sup>-1</sup> and 2 V·cm<sup>-1</sup>. Therefore, 1V·cm<sup>-1</sup> potential gradient was recommended to reduce the activation rate of persulfate in the electrokinetic transport process. This study will provide theoretical reference for electric transport of persulfate.

**Keywords** electric transport; persulfate; electro seepage; electro permeability coefficient; numerical simulation