



不同阳极自产氧化剂的电动迁移及对蒽的降解

梁佳琦^{1,2}, 陈睿涵^{1,2}, 仓龙^{1,2,✉}

1. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤与农业可持续发展重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 针对电动-原位化学氧化技术中需要外源投加氧化剂的问题, 以 3 种典型阳极材料 (BDD, Ti_4O_7 和 RuO_2/Ti) 为研究对象, 以硫酸钠溶液为电解质, 采用反应池和电动土柱实验, 研究了不同阳极自产氧化剂的能力、氧化剂在土柱中的迁移及对有机污染物蒽的去除规律。结果表明, 阳极自产氧化剂的最优条件为 BDD 为阳极、使用阳离子膜、 $30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 浓度, 产生的过硫酸盐 (PS) 浓度最高达到 $105.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在电动土柱实验中, 阳极产生的 PS 在电渗流的作用下由阳极向阴极迁移, 其中 BDD 阳极处理的电解液和土壤溶液中 PS 的浓度最高, 浓度为 $0.079\sim 4.52\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 Ti_4O_7 和 RuO_2/Ti 阳极处理中 PS 的最高浓度仅为 0.195 和 $0.211\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; PS 在迁移的过程中被分解成强氧化性的自由基, 从而可去除土柱中的有机污染物蒽, 在 BDD 阳极处理中蒽的去除率可达到 $64.8\%\sim 82.5\%$, 呈现从阳极到阴极逐步下降的规律, 与土柱中的 PS 浓度分布规律一致。以上研究结果可为电动-原位化学氧化技术的发展提供技术支持。

关键词 阳极; 氧化剂; 过硫酸盐; 电动; 蒽

土壤作为承载和积累环境污染物中的一个“汇”, 其污染问题不可小觑, 因此, 污染土壤的治理和修复研究具有重要意义。在众多修复技术中, 电动修复 (electrokinetic remediation, EK) 技术由于不会对土壤造成扰动、修复周期短、可处理低渗透性土壤等优势受到研究者的关注, 其基本原理是在土壤两端施加一定的电压梯度, 利用电迁移、电渗流和电泳等电动力学现象将土壤中的污染物运输到两端的电极区, 再作进一步的处理^[1]。对于有机污染土壤, 常采用原位投加化学氧化剂并通过电化学驱动其到土体中降解有机污染物的方式进行修复, 称为电动-原位化学氧化技术 (electrokinetic in situ chemical oxidation, EK-ISCO)^[2-4]。

EK-ISCO 技术在处理过程中由于污染物降解和阴极还原会导致氧化剂的消耗^[5-6], 因此需定期外源投加氧化剂, 同时氧化剂 (例如双氧水、过硫酸盐) 的购买、运输和保存等也会增加成本^[7]。此外, 由于传统的电动修复研究中仅关注电极附近水解产生的 H^+ 和 OH^- 对土壤 pH 的影响^[8-9], 而忽视了阳极处发生的氧化反应对土壤有机污染物的降解作用, 且大量电能因在阳极处发生析氧反应而浪费。因此研究者们提出利用阳极原位自产氧化剂而无需外源投加氧化剂, 并可通过电动迁移的方式输送到土体 (阳极产生的自由基寿命短, 无法通过溶液传输), 从而实现有机污染土壤的修复。SONG 等^[10] 较早开展了相关研究, 采用 RuO_2/Ti 阳极在 NaCl 电解质中自产活性氯来去除石英砂土柱中的石油烃污染物, 土柱孔隙水中活性氯的最高浓度达到 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 获得最高 67.1% 的石油烃去除率。目前该研究刚刚起步, 对于阳极产生的氧化剂如何在土柱中输送以及对污染物的去除机制仍不甚清楚。

在阳极自产氧化剂过程中, 电极材料和反应条件是影响氧化剂产生效率的主要影响因素。不同电极材料的研究较多, 包括掺硼金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 电极、形稳电极 (dimensionally stable anodes, DSA, 一般为钛基多金属电极) 和铂电极等^[11-12]。近年来研究发现 Ti_4O_7 电极的电导率高, 耐强酸强碱, 且析氧电位较高, 是一种性能优良的新型电极材料^[13]。一般而言, 电极的析氧电位越高, 则产生氧化剂的能力越强, 此外也与电解液的组分有关。GRGUR 等^[14] 在使用 RuO_2/Ti 电极降解水体中的多灭威时加入了氯化钠

收稿日期: 2023-12-02 录用日期: 2024-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (42177032)

第一作者: 梁佳琦 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为污染土壤的电动修复, liangjiaqi21@mails.ucas.ac.cn ✉通信作者: 仓龙 (1978—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为土壤环境化学与污染治理, canglong@issas.ac.cn

(浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)，结果表明，在电流密度为 $10\text{--}20 \text{ mA cm}^{-2}$ 时 0.5 h 即可降解 90% 以上的多灭威，其中活性氯的产率最高达 $0.018 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。FARHAT 等^[15] 选择 BDD 电极，研究了在不同电解质溶液中 (硫酸钠、高氯酸钠、硝酸钠等) 自产氧化剂的可行性，结果表明，BDD 电极在硫酸钠溶液中能够产生过硫酸盐氧化剂；基本反应过程有 2 个：一是 SO_4^{2-} 在阳极表面直接失去电子形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式 (1))；另一种方式是水在阳极表面形成 $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{OH}$ 与 SO_4^{2-} 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (式 (2)~(3))，上述反应生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可两两聚合形成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (式 (4))。然而，上述研究未能对不同电极自产氧化剂的条件和能力进行比较，难以对修复实践提供指导。



本研究选择 BDD、 Ti_4O_7 和 RuO_2/Ti 3 类典型的阳极材料作为阳极，以硫酸钠溶液为电解质，以常见的土壤中多环芳烃萘作为典型有机污染物，考察了不同电极在不同条件下产生过硫酸盐氧化剂的能力，阐明阳极自产过硫酸盐在土柱中的迁移规律和对污染物的去除，以期对 EK-ISCO 技术的发展提供新的技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究选用的阳极材料共 4 种，均为方形片状电极，分别为 2 种 BDD 电极，1 种 Ti_4O_7 电极，1 种 RuO_2/Ti 电极 (表层镀氧化钌的钛电极)。电极厚度均为 1 mm ，其中 2 种 BDD 电极购自湖南新峰科技有限公司，尺寸分别为 $8 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 和 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ； Ti_4O_7 电极尺寸为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ，购自安徽正影科技有限公司； RuO_2/Ti 尺寸为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ，购自苏州舒尔泰工业科技有限公司。

石英砂 (分析纯) 购自中国医药集团有限公司，使用前将石英砂用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸浸泡 1 d ，去离子水冲洗至中性， $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 6 h ，保存备用。阳离子交换膜 (cation exchange membrane, CEM) 为 CMI-7000S 型，购自美国 (Membranes International INC., New Jersey)。萘和其他化学试剂均为分析纯，购自中国医药集团有限公司，所有试剂均用去离子水进行配制。

1.2 不同电极自产氧化剂的影响因素实验

实验装置采用图 1 所示的长方体反应池，用有机玻璃制成，内部尺寸为长 $6 \text{ cm} \times$ 宽 $4 \text{ cm} \times$ 高 12 cm 。以选用的 4 种电极材料为阳极，以 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ RuO_2/Ti 为阴极，施加一定电流密度的直流电 (直流电源为

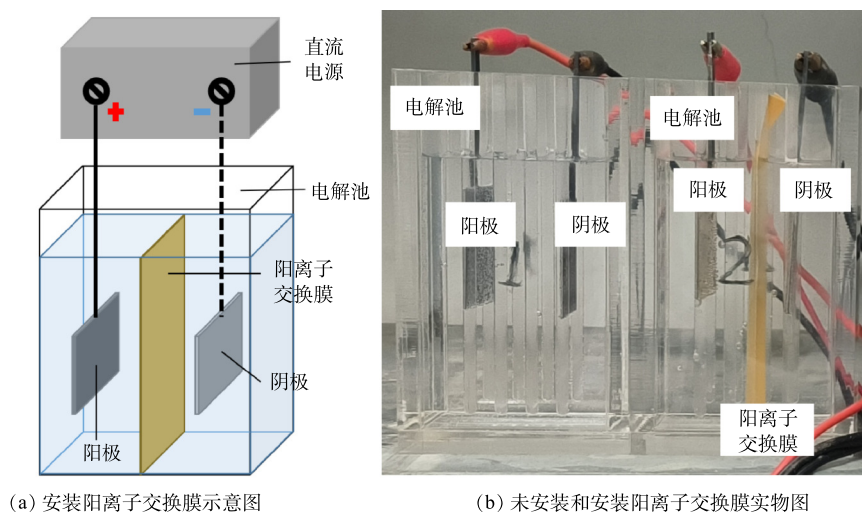


图 1 反应池实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of the reaction cell

DP832 型, 30 V/3 A, 普源精电科技股份有限公司, 中国), 开展不同条件下的电极自产氧化剂实验 (表 1), 研究阳极自产氧化剂的主要影响因素。反应池中的硫酸钠溶液体积为 200 mL, 实验开始时用浓硫酸调节溶液 pH 为 2^[15]。

表 1 不同电极自产氧化剂的影响因素实验设计
Table 1 Experimental design for influencing factors of self-generated oxidants from different electrodes

编号	阳离子交换膜	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	Na ₂ SO ₄ 浓度/ (mol·L ⁻¹)	通电时间/min	阳极材料
1	无	15	0.1	120	BDD(4 cm×4 cm)
2	有	7.5、1、30	0.1	120	BDD(4 cm×4 cm)
3	有	30	0.05、0.1、0.2、0.4、 0.5、0.6、0.8、1.0	120	BDD(4 cm×4 cm)
4	有	30	0.1	1920	BDD(4 cm×4 cm)
5	有	30	0.1	120	BDD(4 cm×4 cm)、BDD(8 cm×4 cm)、 Ti ₄ O ₇ (4 cm×4 cm)、RuO ₂ /Ti(4 cm×4 cm)

1.3 电场作用下自产氧化剂在土柱中的迁移实验

实验采用图 2 的土柱实验装置。实验装置为长 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室中的固体颗粒进入电极室。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 mL·min⁻¹。在实验开始前, 在土壤室中加入 700 g 洗净后的石英砂, 将其均匀分为 3 个部分, 从阳极到阴极分别记为 S1、S2 和 S3, 并于每个截面中心位置预埋入 3 个土壤溶液采集器^[16], 用 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸钠溶液饱和 2 d。

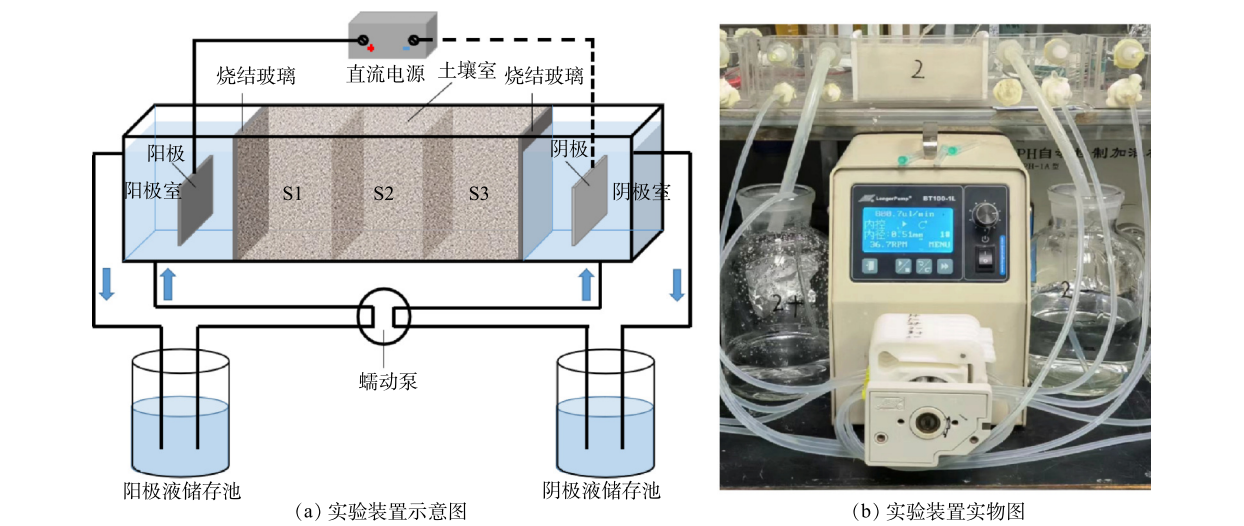


图 2 电动实验装置
Fig. 2 EK test equipment

阳极采用尺寸均为 4 cm×4 cm 的 BDD(T1)、Ti₄O₇(T2)、RuO₂/Ti(T3)3 种电极, 使用 RuO₂/Ti(4 cm×4 cm) 作为阴极。采用 0.6 mol·L⁻¹ 的硫酸钠溶液作为阳极液, 0.01 mol·L⁻¹ 的硝酸钠作为阴极液。在两极间施加 20 V 直流电压 (根据常规电动修复的电压设置)^[10,17], 通电时间为 6 h。在实验过程中, 分别在 0、2、6 h 记录电流和电渗流, 并采集阴、阳极电极液和土柱中 3 个截面的土壤溶液, 测定溶液的 pH、EC、PS 浓度和自由基等。

1.4 阳极自产氧化剂对土柱中有机污染物的降解情况

采用的实验装置同 1.3 节, 其中土壤室装填的石英砂改为人为配制的蒽 (anthracene, ANT) 污染石英砂, 装填量为 700 g。蒽污染石英砂的配制方法为: 在洗净石英砂中添加定量溶有 ANT 的丙酮溶液 (固液比 1:1.5, 即 100 g 土加 150 mL 丙酮), 通风橱内避光挥发 24 h, 石英砂中 ANT 最终含量为 $49.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。装柱时预埋入土壤溶液采集器, 定期采集土壤溶液。实验设计 4 个处理, 为 T4~T7, 采用 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸钠溶液作为阳极液, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸钠作为阴极液。T4~T6 采用 3 种不同阳极材料, 分别为 BDD 电极 (T4)、 Ti_4O_7 电极 (T5)、 RuO_2/Ti (T6), 尺寸均为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$, 以 RuO_2/Ti 作为阴极, 电压为 20 V, 通电时间为 24 h。同时设置 T7 作为对照处理, 即不使用电极, 其他条件和 T4~T6 一致, 研究在不通电的情况下石英砂中 ANT 的自然降解情况。在实验过程中, 分别在 0、2、6、12 和 24 h 记录电流和电渗流, 并采集土壤溶液和电解液样品, 测定溶液的 pH、EC、PS 浓度等。实验结束时, 采集不同土柱截面的石英砂, 冻干保存, 测定 ANT 浓度。

1.5 分析方法

实验过程中电流由直流电源 (IT6322A, 艾德克斯电子有限公司, 中国) 监测; 电渗流通过定期记录阳极液体积变化得出, 以阳极液体积的减少量为电渗流量; 溶液样品的 pH 和 EC 分别用 pH 计 (S210-K, 梅特勒托利多仪器有限公司, 瑞士) 和电导率仪 (FE38, 梅特勒托利多仪器有限公司, 瑞士) 测定; 溶液中 PS 的浓度采用紫外分光光度法测定, 即在试管中依次加入 3.9 mL 去离子水和 1 mL $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 和 $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 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 (M4 型, 上海美谱达仪器有限公司, 中国) 在 400 nm 处测定 (检测限 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

阴阳极溶液和土壤溶液中的自由基分析采用电子顺磁共振波谱仪 (Bruker E500-9.5/12, 布鲁克仪器有限公司, 德国) 测定。具体方法为抽取阴阳极溶液和土壤溶液, 立即过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 迅速加入 $10 \mu\text{L}$ DMPO 溶液, 混合均匀制备成待测溶液, 送电子顺磁共振波谱仪测定。用毛细管吸取待测溶液并封口, 放置于电子自旋共振仪中测定待测溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [18]。石英砂中 ANT 的浓度测定参照 DONG 等 [19] 的方法, 采用二氯甲烷-正己烷超声萃取, 通过 GC-MS (GCMS-QP2010 Ultra, 岛津, 日本) 测定。

2 结果与讨论

2.1 阳极自产氧化剂的影响因素

图 3 为不同影响因素对阳极自产氧化剂的影响。如图 3(a) 所示, 电流密度同为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下, 用 CEM 膜将阳极室和阴极室分隔开, 120 min 后 PS 的最高浓度从 $1.54 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $3.44 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 表明 CEM 可防止过硫酸根扩散到阴极, 抑制了 PS 在阴极的分解。YUKSELEN-AKSOY 等 [20] 和 LI 等 [21] 的研究发现, 过硫酸盐在阴极会与多余电子和还原性 H_2 发生还原反应分解生成 SO_4^{2-} , 导致 PS 大量损失。XU 等 [8] 将 CEM 应用于 EK-ISCO 中处理有机污染土壤时, 也证实 CEM 可以防止 PS 接触阴极, 减少损失, 从而提高污染物的去除效率。本研究中, 用 CEM 将阳极室和阴极室隔离开, 此时阳极室测定的 PS 含量能更准确地代表阳极自产 PS 的能力, 因此, 在后续实验中均使用 CEM 分隔阴、阳极室, 以便更准确地分析阳极自产氧化剂的真实性能。

图 3(b) 反映了不同电流密度下阳极自产过硫酸盐浓度的变化。在较低的电流密度下, 电极表面电荷转移受到限制, 导致 PS 的生成速率较慢, 因此, 当电流密度由 $7.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 分别增加到 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 120 min 内 PS 浓度由 $1.44 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $3.44 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $8.78 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这也与 FARHAT 等的研究结果一致 [15]。电解质浓度是硫酸盐转化为 PS 的基础。如图 3(c) 所示, 当 Na_2SO_4 浓度由 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产生的 PS 浓度随 Na_2SO_4 浓度增加而增加, 在 Na_2SO_4 浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PS 浓度达到最大 ($105.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。但当 Na_2SO_4 浓度继续增加时, PS 浓度反而开始下降。这是因为阳极表面的吸附位点是有限的, 当过多的 SO_4^{2-} 迁移到电极表面被吸附时, 阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 从而抑制电化学氧化生成 PS 的速率 [22]。另一种可能的原因是溶液中过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生自消耗反应, 致使溶液中检测到的 PS 浓度减少 (式 (5)) [23-24]。



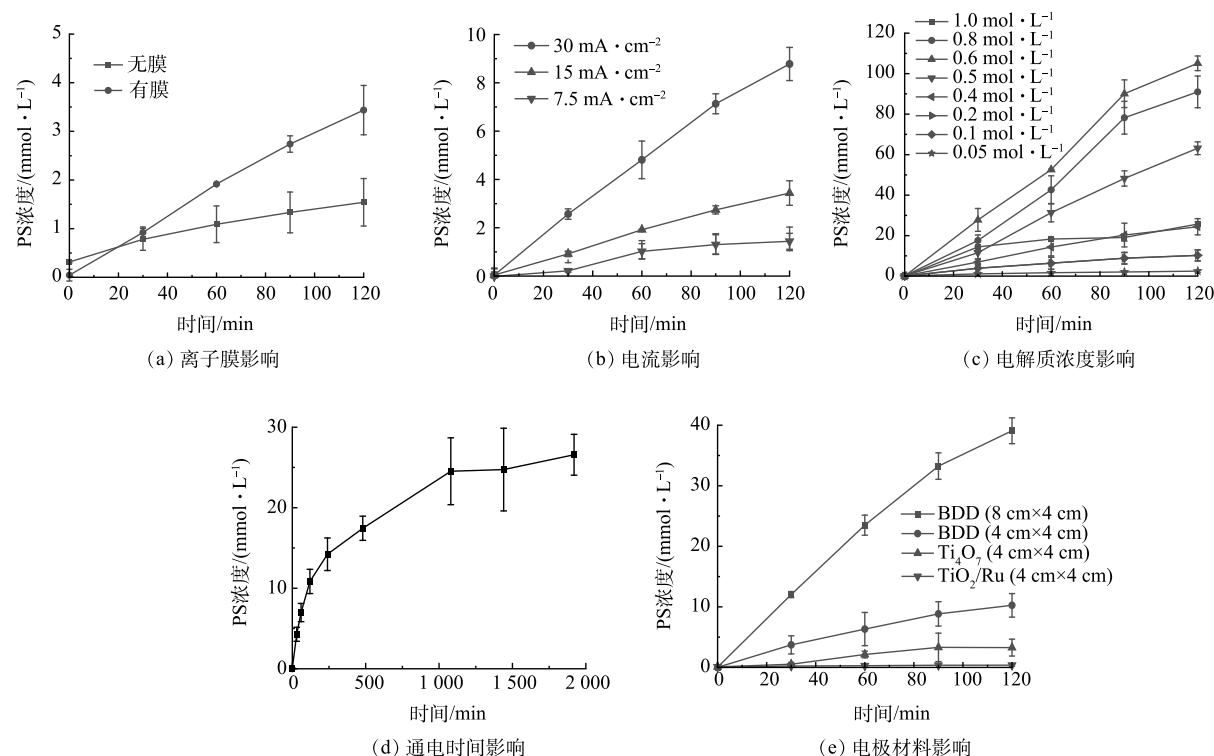


图3 不同条件对阳极材料自产氧化剂的影响

Fig. 3 Effect of different conditions on the self-produced oxidants of anode materials

通电时间对 PS 浓度的影响结果见图 3(d)。随着通电时间的延长, PS 的浓度逐步升高, 1 000 min 时达到 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此后随着时间的延长, PS 的浓度缓慢增加。这表明在 2 000 min 内, 电催化生成 PS 的过程是可以持续进行的, 这可为之后进行较长时间的阳极自产 PS 降解土柱中有机污染物的研究奠定基础。

电极是电化学氧化系统的核心, 与氧化剂的电化学产生和污染物降解效率直接相关。阳极上的析氧反应与 $\cdot\text{OH}$ 生成反应为竞争反应, 因此, 较高的析氧电位有助于抑制析氧反应, 促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[25], 并提高能源利用效率。由图 3(e) 可见, 不同阳极自产 PS 的量有明显不同。在电极面积相同时, BDD 电极处理中 PS 浓度最高, 120 min 时达到 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其次是 Ti_4O_7 电极, 为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 最后是 RuO_2/Ti , 仅为 $0.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这与 3 种电极的析氧电位关系密切, 一般来说析氧电位越高, 则产生 PS 的能力越强。3 种电极中 BDD 电极的析氧电位最高, 达 2.80 V , 而 Ti_4O_7 和 RuO_2/Ti 电极的析氧电位仅为 2.18 V 和 1.47 V 。此外氧化剂的产生还与电极的表面性质有关。BDD 电极表面吸附性差, 羟基自由基主要以游离态存在^[26], 因此游离态的羟基自由基可以更多参与到 PS 的转化中, 且游离出的羟基自由基空出了电极表面活性位点, 从而增加了硫酸盐直接转化为 PS 的可能。而 Ti_4O_7 电极的表面吸附性较强, 接触角小^[27], 羟基自由基主要以吸附态存在, 容易彼此结合形成氧气, 而降低了将硫酸盐转化为过硫酸盐的概率。 RuO_2/Ti 电极虽然能在 NaCl 溶液中产生活性氯降解有机污染物^[10], 但其产生 PS 的能力较弱, 主要与其较低的析氧电位有关。

2.2 阳极自产氧化剂在土柱中的迁移

图 4 是不同电极处理的电流和电渗流变化。由图 4(a) 可见, T1 处理 (BDD) 的电流最小, T3 处理 (RuO_2/Ti) 居中, 而 T2 处理 (Ti_4O_7) 电流最高。一般而言, 电动体系的电导率越高, 则电流越高。由于 T1 处理的 BDD 电极析氧电位高, 水解产生的 H^+ 能力较弱, 因此, 产生的离子较少, 电导率较低; 而 Ti_4O_7 电极和 RuO_2/Ti 电极的析氧电位均低于 BDD 电极, 因此, 产生的离子较多, 体系的电导率较高, 电流也较高。

电渗流的大小与电流关系密切, 一般而言, 电流越大则电渗流越大^[28]。由图 4(b) 可知, 电渗流均是从阳极向阴极移动 (正值表示电渗流从阳极向阴极), 其中 T2 处理的电流最高, 因此其电渗流也最大。T1 和 T3 的电流均小于 T1, 其电渗流也较小, 分别为 101.6 和 16.9 mL 。不同电极处理的电渗流向均从阳极向

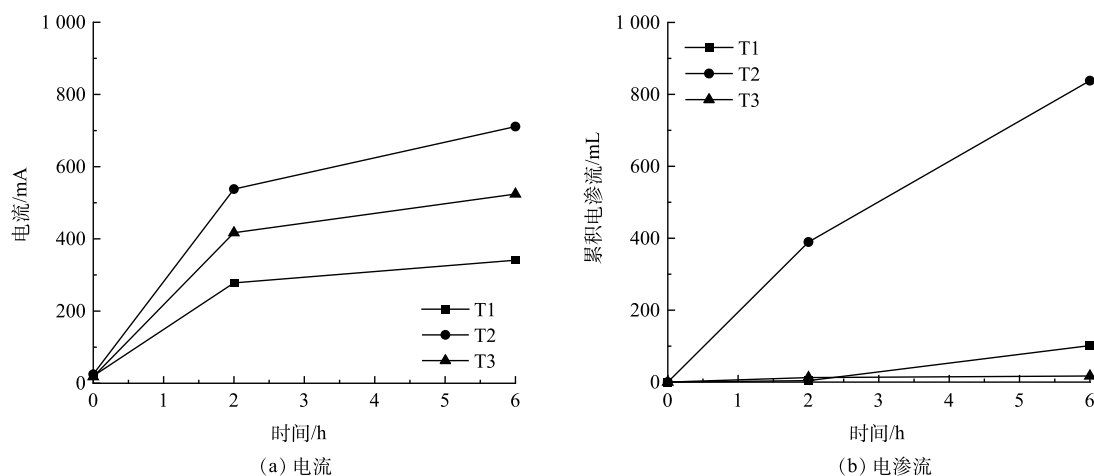


图 4 不同电极处理的电流和累积电渗流随时间的变化

Fig. 4 The change in current and accumulated electroosmotic flow under different electrode treatments with time

阴极，表明阳极产生的氧化剂可通过电渗流向阴极输送。

表 2 是不同电极处理溶液中 PS 浓度的变化。T1 处理 PS 浓度为 $0.079\sim 4.52\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，6 h 时土柱各部分 PS 的浓度均明显高于 2 h，且 PS 的浓度由阳极到阴极逐渐降低，表明随着处理时间的延长，BDD 阳极产生的 PS 在电渗流的作用下逐步向阴极移动。阴极液的 PS 浓度也由 2 h 时的 $0.079\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $0.352\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，表明在电渗流作用下阳极产生的 PS 可以迁移至阴极池。T2 中土柱各部分的 PS 浓度为 $0.079\sim 0.195\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，T3 中为 $0.079\sim 0.211\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，两者

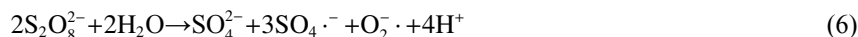
表 2 不同阳极处理条件下土柱各部分溶液中的 PS 浓度

Table 2 PS concentrations in the solutions from various quartz column part under different anode treatments

处理	时间/h	PS 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$				
		阳极液	S1	S2	S3	阴极液
T1	2	1.23	0.973	0.675	0.203	0.079
	6	4.52	3.13	2.24	1.49	0.352
T2	2	0.186	0.203	0.079	0.095	0.169
	6	0.087	0.178	0.195	0.087	0.087
T3	2	0.095	0.095	0.178	0.203	0.079
	6	0.211	0.079	0.087	0.169	0.195

差异不大，且均远低于 T1 处理中的 PS 浓度。尽管在反应池实验中， Ti_4O_7 电极和 RuO_2/Ti 电极在 120 min 时间内产生的 PS 浓度最高为 $3.27\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.379\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 3(e))，但由于土柱实验中的溶液体积 (1 780 mL) 远高于反应池实验 (240 mL)，因此，产生的 PS 由于稀释和电渗流输送的作用导致其浓度被稀释，从而导致土柱各部分浓度较低，且未能表现出从阳极到阴极逐步递减的趋势。

PS 在阳极的生成、向土柱中迁移以及作用于有机污染物的过程往往伴随着自由基的生成和转化。为探究这一系列过程，我们通过原位采集阴阳极溶液和土壤溶液，利用电子顺磁共振波谱测定生成的自由基。图 5 为 6 h 时不同阳极处理下电极液和土壤溶液自由基的 EPR 图谱。在 6 h 时，阳极液到 S2 中的自由基信号强度有所提高，特别是在以 BDD 为阳极的 T1 处理中，阳极液的 DMPO-OH 强度最高 (阳极表面可以生成 $\cdot\text{OH}$ ，式 (2))，同时阳极液出现一定强度的 DMPO- SO_4 信号峰 (阳极表面产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，式 (1) 和 (3))，表明在 BDD 电极附近有 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生 (图 5(b))。DMPO-OH 强度在 T1 处理的土柱中呈现阳极向阴极递减的趋势，与 PS 的迁移趋势类似。由于 $\cdot\text{OH}$ 的存在时间极短，不能实现由阳极向土柱的迁移行为，因此土柱中的 $\cdot\text{OH}$ 应是 PS 分解过程中所产生的^[29-31] (式 (6)~(7))。本研究中采用石英砂土柱，体系相对简单，PS 产生自由基的过程为 PS 在迁移中先发生水解生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，随后 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会进一步与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均可降解土柱中的有机污染物蒽。在 S1 到阴极区并未发现明显的 DMPO- SO_4 信号峰，原因：一是自由基捕获剂 DMPO 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率高于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不容易被捕获^[32]，二是如前所述， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在反应过程中会持续不断地生成 $\cdot\text{OH}$ ，所以测得的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 信号强度要远低于 $\cdot\text{OH}$ 。



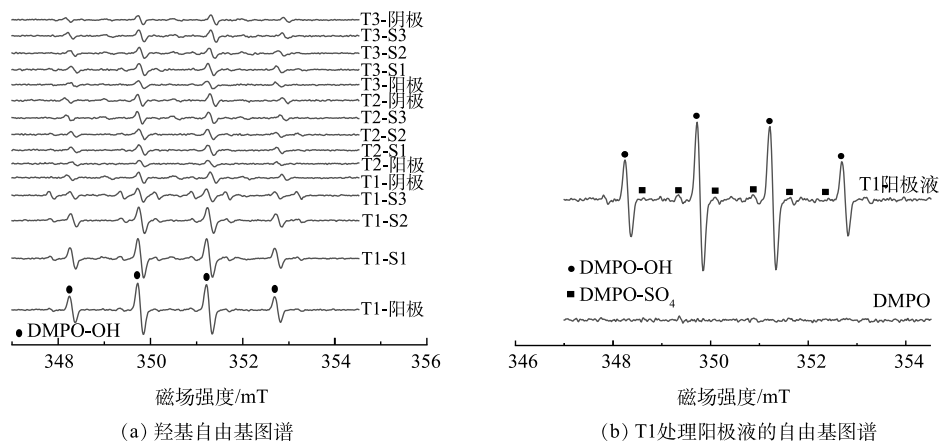


图 5 不同处理中电解液和土壤溶液的自由基图谱

Fig. 5 The free radicals profiles of electrolyte and soil solution in different treatments



2.3 阳极自产氧化剂对土柱中蒽的降解

表 3 列出了不同处理土柱中各部分溶液中 PS 的浓度。由于 BDD 阳极具有较高的自产 PS 氧化剂的能力，因此，T4 处理中土柱各部分的 PS 浓度均较高，浓度为 0.348~46.3 mmol·L⁻¹。而 T5 和 T6 处理中各部分的 PS 浓度均较低，且浓度低于无污染物土柱实验中的浓度 (表 2)，这主要是因为阳极产生的 PS 与土柱中的污染物蒽发生反应而损耗。在 T4 处理中，土柱各部分中的 PS 浓度基本遵循阳极液>S1>S2>S3>阴极液，表明在电场作用下在阳极产生的 PS 主要以电渗流的方式向阴极迁移^[2-3,7]。由于阳极和阴极的水解作用，阳极液呈酸性，阴极液呈碱性，土柱孔隙水的 pH 呈现从阳极向阴极逐渐升高的规律。

图 6 为处理 24 h 后土柱各截面石英砂中的蒽的去除率。T7(对照处理) 未施加直流电场，蒽的去除率为 13.7%~16.5%，这是在未进行处理状态下土柱中的蒽在实验环境下挥发、光降解等影响下的自然去除率。T4 处理中的蒽去除率明显高于 T7，达到了 64.8%~82.5%，且去除率呈现从阳极到阴极逐渐降低的趋势，这与 PS 在土柱中的分布规律是一致的，表明阳极产生的 PS 在向阴极迁移的过程中对蒽进行了降解。这与 XU 等^[8]、HUANG 等^[33] 的研究结果相似，表明在 EK-ISCO 中氧化剂的有效输送是影响污染物去除的重要因素。T5 和 T6 处理中蒽的去除率分别为 17.4%~18.6% 和 17.9%~22.1%，均略高于 T7，表明 T5 和 T6 产生的微量氧化剂能降解部分蒽，但由于阳极产生的氧化剂量很少，差异不显著，这与表 2 中氧化剂的浓度一致。

表 3 不同处理溶液中的 PS 浓度

Table 3 PS concentrations in the solutions from various quartz column part under different treatments

处理	时间/h	PS浓度/mmol·L ⁻¹				
		阳极液	S1	S2	S3	阴极液
T4	6	3.04	2.96	3.04	2.31	0.348
	24	46.3	25.2	14.9	11.1	6.59
T5	6	0.070	0.087	0.062	0.045	0.062
	24	0.070	0.062	0.070	0.070	0.053
T6	6	0.062	0.053	0.062	0.053	0.062
	24	0.070	0.053	0.045	0.053	0.062

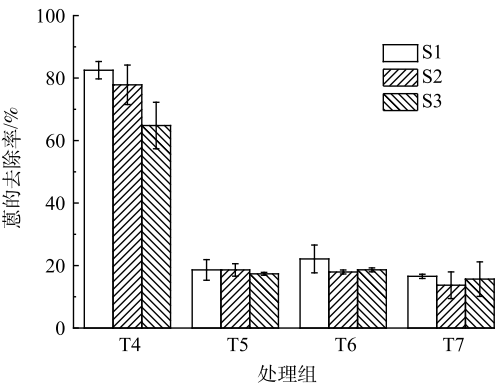


图 6 不同处理下土柱各截面中蒽的去除率

Fig. 6 The removal rate of anthracene in different sections of quartz sand column under different treatments

3 结论

1) 在 BDD、 Ti_4O_7 和 RuO_2/Ti 阳极材料中, BDD 产 PS 能力最强, 在使用阳离子膜、电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Na_2SO_4 为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的最优条件下, PS 浓度可达到 $105.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2) BDD 阳极的处理中土柱各部分的 PS 浓度较高, 且高于其他阳极处理, 同时 PS 浓度呈现从阳极向阴极逐步降低的规律, 表明阳极产生的 PS 氧化剂主要通过电渗流的方式向阴极迁移。

3) PS 在迁移的过程中, 分解生成强氧化性的自由基, 进而可以降解去除土柱中的污染物。在 BDD 作为阳极的处理中, 蒽去除率达到了 $64.8\% \sim 82.5\%$, 明显高于其他 2 类电极的处理组。土柱各截面中蒽的去除率呈现从阳极到阴极逐步降低的规律, 这与氧化剂 PS 在土柱中的分布规律是一致的, 表明 PS 向土柱中的迁移是土柱中蒽去除的主要原因。

参考文献

- [1] PROBSTEN R F, HICKS R E. Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. *Science*, 1993, 260: 498-503.
- [2] WEN D 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: 130414.
- [3] FAN G P, CANG L, GOEMES H I, et al. Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of different activation methods[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 138-147.
- [4] CANG L, FAN G P, ZHOU D M, et al. Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control[J]. *Chemosphere*, 2013, 90: 2326-2331.
- [5] FAN G P, CANG L, FANG G D, et al. Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 123: 106-111.
- [6] ROACH N, REDDY K R. Electrokinetic delivery of permanganate into low-permeability soils[J]. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2006, 1(1): 4-19.
- [7] CHU L G, CANG L, FANG G D, et al. A novel electrokinetic remediation with in-situ generation of H_2O_2 for soil PAHs removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128273.
- [8] 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.
- [9] SHEN Z M, CHEN X J, JIA J P, et al. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(2): 193-199.
- [10] SONG Y, CANG L, FANG G D, et al. Electrokinetic delivery of anodic in situ generated active chlorine to remediate diesel-contaminated sand[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 499-505.
- [11] 胡承志, 刘会娟, 曲久辉. 电化学水处理技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(3): 677-696.
- [12] TURRO E, GIANNIS A, COSSU R, et al. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DAS electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 190(1-3): 460-465.
- [13] WEI W, YUAN T, YE J. Recent progress in electrochemical application of Magnéli phase Ti_4O_7 -based materials: A review[J]. *Journal of Material Science*, 2023, 58: 14911-14944.
- [14] GRGUR B N, MIJIN D Z. A kinetics study of the methomyle electrochemical degradation in the chloride containing solutions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147(8): 429-438.
- [15] FARHAT A, KELLER J, TAIT S, et al. Removal of persistent organic contaminants by electrochemically activated sulfate[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(24): 14326-14333.
- [16] ZHOU D M, CHEN H F, CANG L, et al. Ryegrass uptake of soil Cu/Zn induced by EDTA/EDDS together with a vertical direct-current electrical field[J]. *Chemosphere*, 2016, 167: 1671-1676.
- [17] YANG G C C, YE H C F. Enhanced nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidation of trichloroethylene in a clayey soil by electrokinetics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 79(2): 264-271.
- [18] FANG G D, GAO J, DIONYSIOU D D, et al. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 4605-4611.
- [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. Effect of soil composition on electrokinetically enhanced persulfate oxidation of polychlorobiphenyls[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 86: 164-169.
- [21] LI J, FU Q, LIAO Q, et al. Persulfate: a self-activated cathodic electron acceptor for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 269-274.
- [22] CHEN L, LEI C, LI Z, et al. Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 516-523.
- [23] YOUSEFI N, POURFADAKARI S, ESMAEILI S, et al. Mineralization of high saline petrochemical wastewater using sonoelectro-activated persulfate: Degradation mechanisms and reaction kinetics[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 1075-1082.

- [24] DARSINO B, FRONTISTIS Z, ANTONOPOULOU M. et al. Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 623-633.
- [25] 卓琼芳, 杨波, 邓述波, 等. 用于有机物降解的电化学阳极材料[J]. *化学进展*, 2012, 24(4): 628-636.
- [26] ZHU X, TONG M, SHI S, et al. Essential Explanation of the strong mineralization performance of Boron-Doped Diamond electrodes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(13): 4914-4920.
- [27] WANG Q, LIU X, WANG H, et al. Ti_4O_7 regulating both $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ and electrons for improving Zn-Ni batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443: 136342.
- [28] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [29] 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.
- [30] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(1): 55-91.
- [31] CRIMI M L, TAYLOR J. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BETX contaminants[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2007, 16(1): 29-45.
- [32] 彭菲, 王肖磊, 方国东, 等. 过硫酸盐在不同类型土壤中分解产生自由基的过程机制研究[J]. *土壤*, 2022, 54(6): 1210-1218.
- [33] HUANG Q, ZHOU M Z, ZHOU J J, et al. Roles of oxidant, activator and surfactant on enhanced electrokinetic remediation of PAHs historically contaminated soil[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2022, 29: 88989-89001.

(责任编辑: 曲娜)

Electrokinetic migration of self-produced oxidants from different anodes and their degradation of anthracene

LIANG Jiaqi^{1,2}, CHEN Ruihan^{1,2}, CANG Long^{1,2,*}

1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: canglong@issas.ac.cn

Abstract The application of electrokinetic *in situ* chemical oxidation (EK-ISCO) technology has been extensively investigated for the remediation of contaminated soil. To address challenges related to high oxidant loss, exogenous oxidant addition, low migration efficiency, and limited removal efficiency of organic pollutants, it is a promising solution to use anode to generate oxidants and degrade pollutants under a direct-current electric field. In this study, the reaction cell or electrokinetic column tests were conducted for three anodes (BDD, Ti_4O_7 and RuO_2/Ti) with a sodium sulfate electrolyte to evaluate their ability for self-produced oxidants, the migration of oxidants and the removal rules of organic pollutant anthracene in a quartz sand column. The results demonstrated that the persulfates (PS) concentration reached its peak value ($105.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) under optimal conditions for anode self-produced oxidants: BDD anode, cation exchange membrane, $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. In the electrokinetic column experiments, PS produced from anode could migrate to cathode under the action of electroosmosis, the PS concentrations in BDD anode treated electrolyte and soil solution reached the highest value of $0.079\sim 4.52 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, while the highest PS concentrations in the Ti_4O_7 and RuO_2/Ti treated electrolytes were only $0.195 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.211 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Along PS migration, they were decomposed into free radicals with strong oxidation potential to efficiently remove anthracene from the soil column. The removal rates of anthracene after BDD anode treatment ranged from 64.8% to 82.5%, and presented a gradual decline from the anode to the cathode, which was consistent with the distribution of PS concentration in the soil column. The research provides a support for the advancement of EK-ISCO technology.

Keywords anode; oxidants; persulfate; electrokinetic; anthracene