

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.11.015

AOS 联合感应电芬顿去除土壤中荧蒽的效果

翟俊, 李达彦

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400030)

摘要: 以铁片为感应阳极、钢片为阴极和阳极构建感应电芬顿体系,研究了添加 α -烯基磺酸钠(AOS)表面活性剂与感应电芬顿法联用技术对土壤中典型的多环芳烃(PAHs)污染物——荧蒽的原位去除效果。试验结果表明,在反应体系中添加高于临界胶束浓度(CMC)的AOS能够提高电化学法去除土壤中荧蒽的效果。感应电芬顿体系能够有效减小电场分布的土体空间上荧蒽去除率的差异。添加4倍CMC的AOS溶液能够提高感应电芬顿法对荧蒽的去除效果,其对荧蒽的平均去除率可以达到54.28%,明显高于传统电解法的去除率(28.84%)和感应电芬顿法的去除率(46.53%)。

关键词: 土壤修复; 荧蒽; 感应电芬顿; α -烯基磺酸钠

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)11-0087-05

Removal Efficiency of Fluoranthene in Soil by Induction-Electro-Fenton Combined with AOS

ZHAI Jun, LI Da-yan

(School of Urban Construction & Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: An induction-electro-Fenton system was built with iron and steel as inductive anode and cathode materials, and in situ removal efficiency of fluoranthene (one of the typical PAHs pollutants in soil) by adding sodium alpha-olefin sulfonate (AOS) as an anionic surfactant combined with induction-electro-Fenton method was explored. The addition of AOS higher than the critical micelle concentration (CMC) in the system could improve the efficiency of the electrochemical method in removing fluoranthene from soil. The induction-electro-Fenton system could effectively reduce the differences of fluoranthene removal efficiency in soil space with electric field distribution. The induction-electro-Fenton system added with AOS solution of 4 times CMC could improve the removal efficiency of fluoranthene. The average removal efficiency of fluoranthene was 54.28%, which was significantly higher than that of traditional electrolysis (28.84%) and induction-electro-Fenton method (46.53%).

Key words: soil remediation; fluoranthene; induction-electro-Fenton; sodium alpha-olefin sulfonate

多环芳烃(PAHs)是一种典型的持久性有机污染物,广泛存在于土壤生态环境中^[1],具有强致癌、致突变及致畸性^[2]。土壤中赋存的多环芳烃具有性质稳定、水溶性低和较强的生物积累性等特点,对人体健康和生态安全会产生较大风险。荧蒽是土壤

污染中常见的多环芳烃类污染物,已被美国环境保护署(EPA)和中国生态环境部列入优先控制的污染物范围。

目前,常用的PAHs污染土壤修复技术主要有化学修复技术和生物修复技术。其中,通过生物技

术修复 PAHs 污染土壤经济且环境友好^[3-4],但是由于微生物易受到土壤环境的影响、特定种类微生物降解的污染物有局限等原因,目前生物修复技术在实际工程中的应用还相对有限^[5]。化学高级氧化修复技术通过产生强氧化性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 等^[4])可以高效、无选择性地氧化有机物,在处理难降解持久性有机污染物方面具有独特的优势^[6]。但是化学氧化法对氧化剂的需求量较大,并且过量的试剂投加可能会造成土壤板结、二次污染等问题。电化学修复技术具有安全、操作简便、二次污染风险小等优点,是一种“绿色”修复技术,在实际应用中占据重要地位。传统的电解技术通过电驱动污染物迁移、吸附,去除过程清洁无二次污染,但是对能耗和电极的要求较高;放电等离子体技术能够产生大量强氧化性活性物质,同时协同辐射、光解等作用可以高效降解污染物^[6-7],但是存在能耗大等问题。综上可以看出,研究与开发污染土壤综合治理技术颇有前景。

PAHs 污染物是疏水性有机物,解吸速率慢,而表面活性剂可明显提高 PAHs 的水溶性^[8],从而提高污染土壤中 PAHs 的解吸率^[3]。Ma 等人^[9]认为表面活性剂能提高污染土壤中多氯联苯的洗涤效率,Qiu 等人^[10]利用十二烷基硫酸钠有效强化了 PAHs 污染土壤的洗涤效果。

笔者选取了 α -烯基磺酸钠(AOS)作为阴离子型表面活性剂联合电化学技术去除土壤中的荧蒹,并结合电解法和芬顿氧化法原理,通过感应铁电极投加 Fe^{2+} ,以铁片为感应阳极、Q235 钢片为阴阳两极建立感应电芬顿处理系统,旨在为荧蒹污染土壤的原位修复提供高效、可行的技术方法。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

天然含砂细粒土风干后去除碎石和植物残体,研碎混匀过筛(10目)后作为试验土样在 4°C 下存储。将100 mg 荧蒹溶于500 mL 无水甲醇(AR)后,与5 kg 试验土样搅拌混匀。土壤在低于 20°C 条件下密封避光陈化7 d,通风12 h,可制得浓度为20 mg/kg 的荧蒹污染土壤。

1.2 试验方法

试验装置采用 $300\text{ mm} \times 150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的有机玻璃反应槽,电极材料采用Q235 钢板,极板尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,极板间距为250 mm,

极板与直流电源相连,工作电压为35 V。试验装置及取样点分布如图1所示。

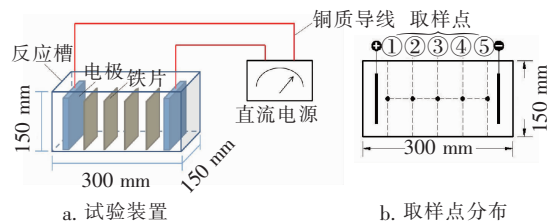


图1 试验装置及取样点分布示意

Fig.1 Schematic diagram of test equipment and sampling points

1.2.1 电解法

称取5 kg 荧蒹污染土壤并均匀填入反应槽中,填土高度为100 mm。采用超纯水调节土壤含水率为 $(25 \pm 5)\%$ 。试验装置连续稳定运行15 d,每3 d 取样1次,取样点①~⑤分别距离阳极2.5、7.5、12.5、17.5和22.5 cm。取样后检测土壤含水率、pH 值及荧蒹含量等指标。

1.2.2 感应电芬顿法

在电解体系基础上,分别在阳极相距5、10、15、20 cm 处放置铁片($100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)作为感应阳极,构建感应电芬顿体系。采用超纯水调节土壤含水率为 $(25 \pm 5)\%$ 。反应周期内每24 h 向土壤中均匀添加20 mL/kg 的 H_2O_2 溶液。试验取样和检测方法与电解法相同。

1.2.3 外加 AOS 溶液的电化学法

试验在电化学体系中添加阴离子型表面活性剂AOS,以探究AOS对电解和感应电芬顿去除荧蒹效果的影响。采用AOS溶液调节土壤含水率为 $(25 \pm 5)\%$,设置体系中AOS溶液系列的浓度为0、0.5、1、2和4倍临界胶束浓度(CMC,453.5 mg/L)。感应电芬顿法条件下每24 h 向土壤中均匀添加20 mL/kg 的 H_2O_2 溶液。试验取样和检测方法与前述电解法相同。

1.3 分析检测方法

土壤中荧蒹的萃取参照EPA 3550C 的超声萃取法并加以改进。将0.5 g 待测土壤样品放入50 mL 离心管中,添加甲醇溶液超声萃取30 min,在 25°C 条件下恒温振荡30 min,然后在4 000 r/min 的转速下离心10 min。上清液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜后,采用高效液相色谱-荧光检测法(HPLC-FLD)检测荧蒹浓度。

2 结果与讨论

2.1 电解法与感应电芬顿法去除荧蒽的效果

电解法和感应电芬顿法对土壤中荧蒽的去除率及pH值的变化如图2所示。

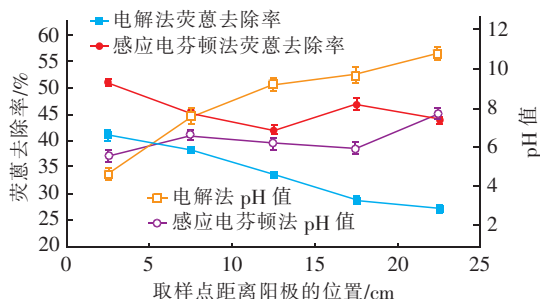
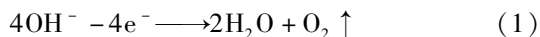


图2 电解法和感应电芬顿法对土壤中荧蒽的去除率及pH值的变化

Fig. 2 Change of fluoranthene removal rate and pH in electrolytic method and induction-electro-Fenton method

从图2可以看出,感应电芬顿法对土壤中荧蒽的平均去除率可以达到46.53%,明显高于电解法的32.84%。相较于电解法,各取样点处感应电芬顿法对土壤中荧蒽的去除效果更好,荧蒽去除率在不同取样点之间的差异更小。同时,采用感应电芬顿法处理土壤以后,其平均pH值呈酸性,且各取样点之间的土壤pH值波动范围(5.3~7.7)较电解法(4.8~11.4)更小。

在电解体系中,水分子在阳极发生析氧氧化消耗 OH^- ,并在阴极发生析氢还原消耗 H^+ ,分别见式(1)和式(2),导致阴极和阳极附近的土壤pH值差异较大。

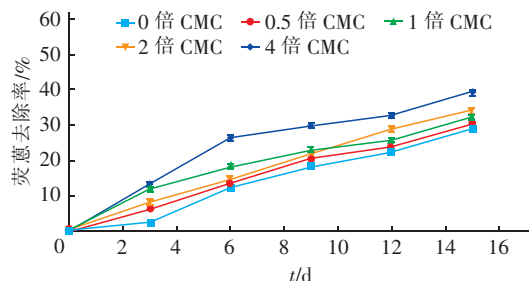


而感应电芬顿体系中,铁片在电场作用下能够产生较小的感应电场,从而削弱了 H^+ 和 OH^- 向两极聚集的现象,同时 Fe^{2+} 在铁片形成的感应阳极上被溶出,并与 H_2O_2 形成芬顿体系,有利于提高对荧蒽的去除效果。

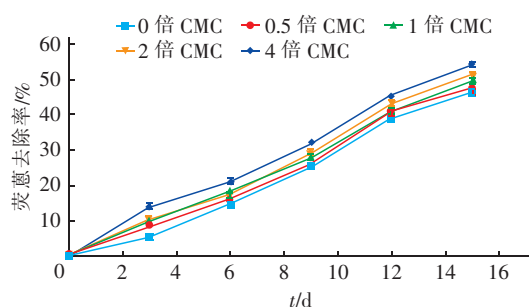
2.2 AOS对感应电芬顿法去除荧蒽的影响

图3为AOS对电解法和感应电芬顿法去除荧蒽的影响。可以看出,在AOS浓度大于0.5倍CMC的条件下,两种方法对土壤中荧蒽的去除效果随AOS溶液浓度的增大而提高。其中当体系中加入4倍CMC的AOS溶液时,感应电芬顿法对土壤中荧蒽的去除率最高,为54.28%,而不添加AOS的感应

电芬顿法对荧蒽的去除率为46.53%。当体系中加入4倍CMC的AOS溶液时,电解法对荧蒽的去除率为39.13%,而不添加AOS的电解法条件下去除率为28.84%。



a. 电解法



b. 感应电芬顿法

图3 AOS对电解法和感应电芬顿法去除荧蒽的影响

Fig. 3 Effect of AOS on fluoranthene removal rate by electrolytic method and induction-electro-Fenton method

当加入高于CMC的AOS溶液时,AOS能缔合为胶束并与荧蒽分子产生作用,从而使荧蒽分子与土壤分子间的吸附作用减弱,易于脱离土壤在液相体系中发生电化学降解^[11]。因此,增加AOS浓度对电解法和感应电芬顿法去除土壤中的荧蒽有促进作用。

采用4倍CMC的AOS联合感应电芬顿法处理后,不同取样点处土壤中荧蒽去除率和pH值的变化分别如图4、图5所示。从图4可以看出,阳极钢片附近的①号取样点处的荧蒽去除效果最好,对荧蒽的去除率达到61.32%。从图5可以看出,相较于感应电芬顿体系,加入4倍CMC的AOS溶液联合感应电芬顿体系处理后,土壤各取样点所测平均pH值从6.5降低至5.7,更加接近芬顿反应最佳pH值范围(2.5~4)。相较于固相体系,芬顿反应在液相体系中更彻底,而AOS可促进荧蒽分子从土壤表面溶于水中的过程,同时一定程度上增加了土壤的导电性。综上所述,4倍CMC的AOS溶液与感应电芬顿法联合有利于去除土壤中的荧蒽,同时能够减

小电场分布的土体空间上荧蒽去除率的差异。

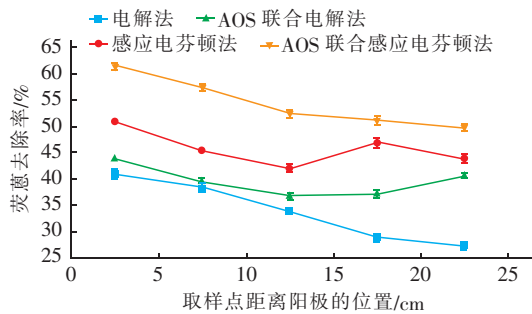


图4 不同处理方法下各取样点处荧蒽去除率的变化

Fig. 4 Change of fluoranthene removal rates at sampling points by different treatments

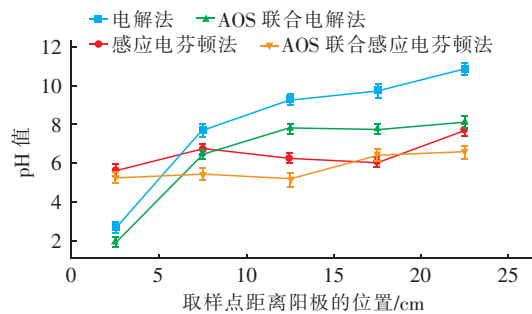


图5 不同处理方法下各取样点处 pH 值的变化

Fig. 5 Change of pH at sampling points by different treatments

3 结论

① 不同处理方法对荧蒽的去除率从高至低依次为:AOS 联合感应电芬顿法(54.28%)>感应电芬顿法(46.53%)>AOS 联合电解法(39.13%)>电解法(28.84%)。感应电芬顿法可以有效提高对土壤中荧蒽的去除效果,相比外加芬顿试剂,氧化法更能有效避免氢氧化物沉淀导致的土体凝结,并通过感应电场改变土体内部电场分布,降低了电解法处理后荧蒽去除率在土壤空间上的差异。

② 表面活性剂 AOS 能够促进电化学法去除土壤环境中的荧蒽污染物。与电解法和感应电芬顿法相比,4 倍临界胶束浓度的 AOS 溶液联合感应电芬顿法能够有效提高对荧蒽的去除效果。

参考文献:

- [1] Peluffo M, Pardo F, Santos A, *et al.* Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil[J]. Science of the Total Environment, 2016, 563/564: 649 – 656.
- [2] 张娟, 刘燕. 植物修复多环芳烃污染土壤研究进展[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(6): 110 – 116, 186. Zhang Juan, Liu Yan. Research of phytoremediation on contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39 (6): 110 – 116, 186 (in Chinese).
- [3] 倪妮, 宋洋, 王芳, 等. 多环芳烃污染土壤生物联合强化修复研究进展[J]. 土壤学报, 2016, 53(3): 561 – 571. Ni Ni, Song Yang, Wang Fang, *et al.* A review of researches on intensified bio-remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soils [J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53 (3): 561 – 571 (in Chinese).
- [4] Ni H W, Zhou W J, Zhu L H. Enhancing plant-microbe associated bioremediation of phenanthrene and pyrene contaminated soil by SDBS-Tween 80 mixed surfactants [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 1071 – 1079.
- [5] 范聪, 肖伟, 张仕颖. 微生物修复污染土壤的应用研究进展[J]. 贵州农业科学, 2017, 45(8): 53 – 58. Fan Cong, Xiao Wei, Zhang Shiyong. Advances in application of microorganisms in contaminated soils [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2017, 45(8): 53 – 58 (in Chinese).
- [6] Li R, Liu Y N, Cheng W Y, *et al.* Study on remediation of phenanthrene contaminated soil by pulsed dielectric barrier discharge plasma: The role of active species [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296: 132 – 140.
- [7] 周广顺, 王慧娟, 吴强顺, 等. 载氧环境下脉冲放电等离子体修复污染土壤体系中自由基的发射光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(3): 896 – 901. Zhou Guangshun, Wang Huijuan, Wu Qiangshun, *et al.* Study on emission spectrum of radicals in remediation system of polluted soil with pulsed discharge plasma in oxygen [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(3): 896 – 901 (in Chinese).
- [8] 李爽, 胡晓钧, 李玉双, 等. 表面活性剂对多环芳烃的淋洗修复[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1899 – 1905. Li Shuang, Hu Xiaojun, Li Yushuang, *et al.* Washing remediation of PAHs with surfactants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11 (3): 1899 – 1905 (in Chinese).
- [9] Ma X H, Zhao L, Lin Z R. Soil washing in combination

(下转第 96 页)