



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103639181 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201310685024. 0

(22) 申请日 2013. 12. 13

(73) 专利权人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区回龙观朱辛庄 2 号

(72) 发明人 何理 董焕焕 卢宏伟 樊星 张一梅

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 张文宝

(51) Int. Cl.

B09C 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101507969 A , 2009. 08. 19,

CN 102513348 A , 2012. 06. 27,

CN 102806228 A , 2012. 12. 05,

CN 103252344 A , 2013. 08. 21,

CN 103286119 A , 2013. 09. 11,

CN 103286120 A , 2013. 09. 11,

CN 202779152 U , 2013. 03. 13,

JP 2013034955 A , 2013. 02. 21,

JP H09215972 A , 1997. 08. 19,

WO 2005021174 A1 , 2005. 03. 10,

审查员 傅燕艳

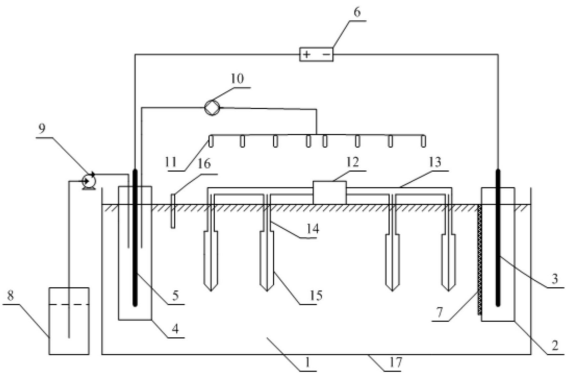
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统与方法

(57) 摘要

本发明涉及土壤中化学毒剂污染修复技术，特别涉及一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统与方法。该系统由电动力修复系统、微波加热系统、阳极液淋洗系统三部分组成；工作时，开启电动力修复系统，富集土壤中污染物；同时打开微波加热系统，使微波通过波导管辐射至中下层土壤，使土壤被加热到所需温度；打开阳极液淋洗系统，在电动力修复作用下，淋洗液包裹的污染物移动到阴极附近，达到富集后去除土壤中污染物的作用；重复上述步骤，直到土壤修复完成。在处理过程中，三种技术方法相互强化，具有修复效果好、时间短、可处理各种难降解的化学毒剂、流程简单易于操作的优点。



1. 微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统,其特征在于,由电动力修复系统、微波加热系统、阳极液淋洗系统三部分组成:

所述电动力修复系统由分布在待修复土壤两侧的阳极室(4)和阴极室(2)组成,并在阳极室(4)和阴极室(2)内分别设置阳极(5)和阴极(3),阳极(5)和阴极(3)之间通过直流电源(6)连接,在阴极室(2)外围靠近阳极室(4)的一侧设置PRB反应墙(7);

所述微波加热系统由微波发射源(12)、连接管(13)及波导管(14)组成;若干个波导管(14)埋设在待修复土壤区域的地下,其靠近地面的一端通过连接管(13)与微波发射源(12)连接;

所述阳极液淋洗系统包括阳极液储存罐(8)和淋洗装置(11);阳极液储存罐(8)通过离心泵(9)和管道接到阳极室(4)内,淋洗装置(11)布置在待修复土壤区域上方,通过蠕动泵(10)和管道与阳极室(4)连接;

所述波导管(14)外设置波导保护套(15);

所述待修复土壤区域内设置一个或多个温度监控装置(16);

所述待修复土壤区域内设置一个或多个pH监测装置;

所述微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统的工作方式包括:

步骤1):启动电源,开启电动力修复系统;存在于土壤中的带正电荷的离子向阴极(3)移动,富集到阴极(3)附近区域;带负电荷的离子向阳极(5)移动,富集到阳极(5)附近区域,达到富集土壤中污染物的目的;整个过程中,在阳极(5)用离心泵(9)连通着阳极液储存罐(8),随时调节流速以维持阳极液的原始高度;

步骤2):打开布设于土壤上方的微波发射源(12)及埋在土壤中的温度监控装置(16),使微波通过波导管(14)辐射至中下层土壤,且土壤被慢慢加热到所需温度;微波使用过程中,全程监测土壤的升温状况;当温度超过150℃时,关闭微波发射源(12),停止微波加热;待温度低于100℃后,重新启动微波发射源(12)开关,进行微波加热;

步骤3):电动力修复系统启动的同时,打开阳极液淋洗系统,阳极液通过淋洗装置流进土壤中;在电动力修复作用下,阳极液包裹的污染物移动到阴极(3)附近,达到富集后去除土壤中污染物的作用;整个修复过程,pH监测装置随时监测pH的变化,当pH低于5时,关闭阳极液淋洗系统但保持电动力修复系统运行;待pH高于7时,再打开淋洗装置;

步骤4):重复步骤1)至步骤3),直到土壤修复完成。

2. 一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤方法,其特征在于,该方法使用由电动力修复系统、微波加热系统、阳极液淋洗系统三部分组成的系统实现,具体步骤如下:

步骤1):启动电源,开启电动力修复系统;存在于土壤中的带正电荷的离子向阴极移动,富集到阴极附近区域;带负电荷的离子向阳极移动,富集到阳极附近区域,达到富集土壤中污染物的目的;整个过程中,在阳极用离心泵连通着阳极液储存罐,随时调节流速以维持阳极液的原始高度;

步骤2):打开布设于土壤上方的微波发射源及埋在土壤中的温度监控装置,使微波通过波导管辐射至中下层土壤,且土壤被慢慢加热到所需温度;微波使用过程中,全程监测土壤的升温状况;当温度超过150℃时,关闭微波发射源,停止微波加热;待温度低于100℃后,重新启动微波发射源开关,进行微波加热;

步骤 3) :电动力修复系统启动的同时,打开阳极液淋洗系统,阳极液通过淋洗装置流入土壤中;在电动力修复作用下,阳极液包裹的污染物移动到阴极附近,达到富集后去除土壤中污染物的作用;整个修复过程,pH 监测系统随时监测待修复土壤的 pH 的变化,当 pH 低于 5 时,关闭阳极液淋洗系统但保持电动力修复系统运行;待 pH 高于 7 时,再打开淋洗装置;

步骤 4) :重复步骤 1) 至步骤 3),直到土壤修复完成。

3. 根据权利要求 2 所述的一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤方法,其特征在于,所述步骤 1) 中,阳极液为酸性天然有机络合剂,该阳极液不仅作为阳极电解液,也作为土壤阳极液。

4. 根据权利要求 2 所述的一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤方法,其特征在于,所述步骤 2) 中,温度监控装置由温度传感器和报警器组成,土壤温度超过 150℃ 时候发出报警信号,并关闭微波发射源。

5. 根据权利要求 2 所述的一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤方法,其特征在于,所述步骤 2) 的微波加热处理过程中,为避免造成二次污染,处理土壤的整体装置为一个表面封闭的装置,并对气体进行收集待进一步处理。

## 微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统及方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及土壤中化学毒剂污染修复技术,特别涉及一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统及方法。

### 背景技术

[0002] 第二次世界大战期间,日本在中国境内遗弃了大量有毒有害化学武器,这些化学武器数量大、分布广,而且毒剂品种多。据调查,日本遗弃的化学武器分布在我国 11 个省市 30 多个点,北起黑龙江省孙吴,南至广州番禺。据资料记载,化学弹药的数量约 200 万发,毒剂约 100 吨。绝大部分被埋在荒山野岭,有的在江河湖底,还有的散落在居民居住区。半个多世纪来,日本遗弃在我国的化学武器中的化学弹,弹体表面严重锈蚀,有的甚至发生泄漏。化学毒剂是化学武器的基本组成部分,危害特点有:毒性作用强,中毒途径多,持续时间长,杀伤范围广,威慑作用大。通常,按毒害作用可以把化学毒剂分为 6 类:可分为神经性毒剂、全身中毒性毒剂、糜烂性毒剂和刺激性毒剂等几大类。毒剂种类有芥子气、光气、路易氏剂(L)、二苯氰肿(DC)、二苯氯肿(DA)等,他们经土壤降解后,产物主要是氧联双二苯肿、二酸肿、苯肿酸、氯乙烯氧肿和氯乙烯砷酸等含砷化合物。这些含砷化合物在自然界中通常难以降解,可持续几十年毒效,对人类的危害较严重。这些毒剂及有害化合物主要通过呼吸道、皮肤、眼睛等侵入人体,破坏肌体组织细胞,造成呼吸道粘膜坏死、皮肤糜烂、眼睛刺痛、畏光甚至失明等。因此,修复土壤中化学毒剂中砷的污染至关重要。

[0003] 国内外去除化学毒剂的主要技术包括:焚烧,固化/稳定化技术,絮凝-沉淀法,铁氧体法生物法,萃取法等。其中焚烧化学毒剂是将有机化学品热分解及高温氧化的过程。该方法销毁化学战剂效率很高,操作简单、经济、快速,但在焚烧过程中会释放有毒有害气体,对环境造成严重污染,且土壤不能回收再用。铁氧体法是利用氧化剂将有机砷转化成无机砷,将 3 价砷转化成 5 价砷。虽然降低了污染物毒性,但易造成二次污染。絮凝-沉淀法是指选择铁盐或者铝盐作为絮凝剂,与含砷化合物反应。该方法污染物去除率高,但操作有一定的难度,成本较高。植物修复主要是利用植物能忍耐或超积累砷的特性修复被化学毒剂污染的土壤,通过植物修复,土壤中的砷被吸收和转移到高效累积砷的植物中。但该方法修复周期长,且对砷的修复不彻底。综上所述,每种修复方法都有其针对性和优缺点。

[0004] 化学淋洗,是利用淋洗液将污染物从土壤固相转移至液相的物理转移过程。通常采用清水或者磷酸盐作为淋洗剂冲淋土壤,使污染物与淋洗剂形成稳定络合物。但这种冲淋转移修复往往并不彻底,冲淋后土壤中仍含有不少污染物及淋洗液包裹的污染物。并且,该方法仅适用于面积小、污染重的土壤治理工作。电动力修复法是近年来兴起的具有很大应用潜力的原位/异位土壤修复技术。该方法是通过在待修复土壤两侧布设电极,形成直流电场、产生电势梯度,通过电迁移电渗透或电泳的作用,使土壤中的污染物在电场作用下移动到电极端,达到富集污染物的效果,并去除污染物。电动力修复法对污染物的迁移作用影响显著,可有效的使大面积的污染聚集到小区域内,所以该方法可以协助化学淋洗法修复后的土壤。PRB 反应墙(Permeable Reactive Barrier,可渗透性反应墙)作为一种

新的是治理污染物的原位技术,是通过反应墙中的介质材料(铁、焦炭、石灰石等)来处理污染物,可以用于去除富集到电极上的污染物。而微波加热法作为一项新的污染土壤修复技术,不仅能处理挥发性、半挥发性的有机物(如卤代烃、多环芳烃、多氯联苯等),还能处理重金属等非挥发性物质。微波加热法适用于任何类型土壤,且具有高效、快捷、操作灵活、对环境影响小、适用范围广、可分离回收某些有用的组分等优点。据研究表明,微波加热可加快淋洗液转移污染物的速度,也可以加快电动力修复过程中离子迁移速度,对淋洗和电动修复起到良好的辅助作用。

## 发明内容

[0005] 本发明针对化学毒剂污染物种类多且难于降解的特点,结合土壤淋洗技术、电动力修复技术、微波加热技术的各自优劣势,提出了一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统及方法,在处理过程中,三种技术方法相互强化,具有修复效果好、时间短、可处理各种难降解的化学毒剂、流程简单易于操作的优点。

[0006] 本发明才用的技术方案为:

[0007] 该微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统由电动力修复系统、微波加热系统、阳极液淋洗系统三部分组成:

[0008] 所述电动力修复系统由分布在待修复土壤两侧的阳极室和阴极室组成,并在阳极室和阴极室内分别设置阳极和阴极,阳极和阴极之间通过直流电源连接,在阴极室外围靠近阳极室的一侧设置 PRB 反应墙;

[0009] 所述微波加热系统由微波发射源、连接管及波导管组成;若干个波导管埋设在待修复土壤区域的地下,其靠近地面的一端通过连接管与微波发射源连接;

[0010] 所述阳极液淋洗系统包括阳极液储存罐和淋洗装置;阳极液储存罐通过离心泵和管道接到阳极室内,淋洗装置布置在待修复土壤区域上方,通过蠕动泵和管道与阳极室连接。

[0011] 所述波导管外设置波导保护套。

[0012] 所述待修复土壤区域内设置一个或多个温度监控装置。

[0013] 所述待修复土壤区域内设置一个或多个 pH 监测装置。

[0014] 本发明提供的一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤方法,该方法使用由电动力修复系统、微波加热系统、阳极液淋洗系统三部分组成的系统实现,具体步骤如下:

[0015] 步骤 1):启动电源,开启电动力修复系统;存在于土壤中的带正电荷的离子向阴极移动,富集到阴极附近区域;带负电荷的离子向阳极移动,富集到阳极附近区域,达到富集土壤中污染物的目的;整个过程中,在阳极用离心泵连通着阳极液储存罐液槽,随时调节流速以维持阳极液的原始高度;

[0016] 步骤 2):打开布置于土壤上方的微波发射源及埋在土壤中的温度监控装置,使微波通过波导管辐射至中下层土壤,且土壤被慢慢加热到所需温度;微波使用过程中,全程监测土壤的升温状况:当温度超过 150℃ 时,关闭微波发射源,停止微波加热;待温度低于 100℃ 后,重新启动微波发射源开关,进行微波加热;

[0017] 步骤 3):电动力修复系统启动的同时,打开阳极液淋洗系统,阳极液通过淋洗装置

流进土壤中；在电动力修复作用下，淋洗液包裹的污染物移动到阴极附近，达到富集后去除土壤中污染物的作用；整个修复过程，pH 监测系统随时监测 pH 的变化，当 pH 低于 5 时，关闭阳极液淋洗系统但保持电极系统运行；

[0018] 步骤 4)：重复步骤 1) 至步骤 3)，直到土壤修复完成。

[0019] 所述步骤 1) 中，阳极液为酸性天然有机络合剂，该阳极液不仅作为阳极电解液，也作为土壤淋洗液。

[0020] 所述步骤 2) 中，温度监控装置由温度传感器和报警器组成，土壤温度超过 150℃ 时候发出报警信号，并关闭微波发射源。

[0021] 所述步骤 2) 的微波加热处理过程中，为避免造成二次污染，处理土壤的整体装置为一个表面封闭的装置，并对气体进行收集待进一步处理。

[0022] 本发明的优点在于：

[0023] (1) 微波辐射使土壤温度升高，土壤温度升高又提高了电动力修复中带电粒子在电场中的迁移速度，加快电动力的修复进程；并且土壤温度升高使污染物在阳极液中溶解度和作用效率增高，提高淋洗处理率，更加彻底的处理土壤中的污染物。

[0024] (2) 该处理方法中用阳极液淋洗土壤完成化学武器中有机砷的解吸，解决了化学淋洗中分离土壤和淋洗液的技术难题，同时也避免产生二次污染。

[0025] (3) 在电动力的修复过程中，淋洗液包裹的污染物通过电迁移、电渗流等方式快速移动到阴极附近，加快了淋洗的处理速率，提高修复效率。

[0026] (4) 整理处理装置为箱式集中型，封闭性好且表面密闭，可以使污染土壤与外部环境隔绝，降低外部环境受污染的风险，避免二次污染。

[0027] (5) 该处理技术操作简单、可靠性高、修复效果极好、具有很高的环境效益和时间效益。

## 附图说明

[0028] 图 1 为微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统的连接示意图。

[0029] 图中标号：

[0030] 1- 污染土壤、2- 阴极室、3- 阴极、4- 阳极室、5- 阳极、6- 直流电源、7- PRB 反应墙、8- 阳极液储存罐、9- 离心泵、10- 蠕动泵、11- 淋洗装置、12- 微波发射源、13- 连接管、14- 波导管、15- 波导保护套、16- 温度监控装置、17- 反应池。

## 具体实施方式

[0031] 本发明提供了一种微波加热辅助阳极液淋洗强化电动力修复土壤系统及方法，下面结合附图和具体实例对本发明做进一步说明：

[0032] 该修复土壤系统由电动力修复系统、微波加热系统、阳极液淋洗系统三部分组成：

[0033] 电动力修复系统由分布在待修复土壤两侧的阳极室 4 和阴极室 2 组成，并在阳极室 4 和阴极室 2 内分别设置阳极 5 和阴极 3，阳极 5 和阴极 3 之间通过直流电源 6 连接，在阴极室 2 外围靠近阳极室 4 的一侧设置 PRB 反应墙 7。

[0034] 微波加热系统由微波发射源 12、连接管 13 及波导管 14 组成；若干个波导管 14 埋

设在带修复土壤区域的地下,其靠近地面的一端通过连接管 13 与微波发射源 12 连接。波导管 14 外设置波导保护套 15。

[0035] 阳极液淋洗系统包括阳极液储存罐 8 和淋洗装置 11;阳极液储存罐 8 通过离心泵 9 和管道接到阳极室 4 内,淋洗装置 11 布置在待修复土壤区域上方,通过蠕动泵 10 和管道与阳极室 4 连接。

[0036] 待修复土壤区域内设置一个或多个温度监控装置 16,同时还设置一个或多个 pH 监测装置。

[0037] 使用该系统对污染土壤进行修复时,按如下步骤进行:

[0038] (1) 取一定量受化学毒剂污染的土壤放置于反应池 17 中,在待修复土壤两侧布设阴极室 2、阴极 3、阳极室 4 和阳极 5,并注入电解液;将阳极室 4 通过离心泵 9 与阳极液储存罐 8 连接,以保持阳极室 4 中阳极液的高度;在阴极室 4 附近布设 PRB 反应墙 7,用于去除富集到阴极的污染物;淋洗装置 11 通过蠕动泵 10 与阳极室 4 连接;而后将微波发射源 12 安装在土壤表层,微波将通过连接管 13 传输到波导管 14 加热土壤;波导保护套 15 用来保护波导管 14;最后将温度监控装置 16 插入土壤中。

[0039] (2) 开启电动力修复系统,存在于土壤中的带正电荷的离子,向阴极 3 移动富集到阴极附近区域;带负电荷的离子向阳极 5 移动富集到阳极附近区域,达到富集土壤中污染物的目的;富集到阴极 3 附近的污染物会进入 PRB 反应墙 7 进行进一步的处理。

[0040] (3) 开启电动力修复系统的同时打开阳极液淋洗系统,阳极液会通过蠕动泵 10 进入到淋洗装置 11,对土壤进行化学淋洗;阳极液储存罐 8 通过离心泵 9 为阳极室 4 提供阳极电解液,以保持阳极室 4 中电解液高度;同时启动 pH 监测系统随时监测 pH 的变化,当 pH 低于 5 左右时,关闭淋洗端停止淋洗,待 pH 高于 7 左右时,再打开淋洗设备。该步骤重复多次,直到土壤修复完成。

[0041] (4) 启动步骤(2)和(3)的同时打开土壤上方的微波发射源 12,使微波通过微波波导管 14 辐射到土壤中下层,土壤被慢慢加热到一定温度;打开埋在土壤中的温度监控装置 16,随时监测土壤的升温状况,当温度超过 150℃时,监控装置自动发出报警声,此时关闭微波发射源 12,停止微波加热;待温度低于 100℃时,重新启动微波加热。该步骤重复多次,直到土壤修复完成。

[0042] 在实验室中,采用本发明处理受化学毒剂污染的土壤。在吉林省敦化市莲花泡林场附近取污染土壤 100g,放入高 12cm 宽 15cm 的反应池中;阴阳极材质均为石墨电极,阳极液为 0.3mol/L 的酒石酸溶液,阴极电极液内为 0.05mol/L 的  $\text{KNO}_3$  溶液;依次打开电动力修复系统、阳极液淋洗系统、微波加热系统、温度监控装置 16,进行土壤修复。修复 3 小时后,测得 pH 值为 3.5 左右,关闭淋洗装置;修复 5 小时后,温度超过 150℃,关闭微波发射源;修复继续进行一段时间后,测得 pH 升到 7 左右,重新打开淋洗装置,并当温度降到 100℃以下时,重新打开微波发射源;如此重复 5 次,修复完成。最终测得土壤中的化学毒剂的去除率达到 70% 以上。

[0043] 在本发明设计中,三种修复方法相互促进、修复效果好、设备操作简单、可靠性高。该处理方法中用阳极液淋洗土壤可以解决化学毒剂中难以降解的重金属砷的解吸,同时阳极液的引入也解决了化学淋洗中分离土壤和淋洗液的技术难题,避免产生二次污染。微波辐射使土壤温度升高,土壤温度升高又提高了电动力修复中带电粒子在电场中的迁移速

度,加快电动力的修复进程;并且土壤温度升高使污染物在阳极液中溶解度和作用效率增高,提高淋洗处理率,更加彻底的处理土壤中的污染物。在电动力的修复过程中,淋洗液包裹的污染物通过电迁移、电渗流等方式快速移动到阴极附近,加快了淋洗的处理速率,提高修复效率。该发明可以针对多种土壤中化学毒剂污染物,修复效果极为出色。



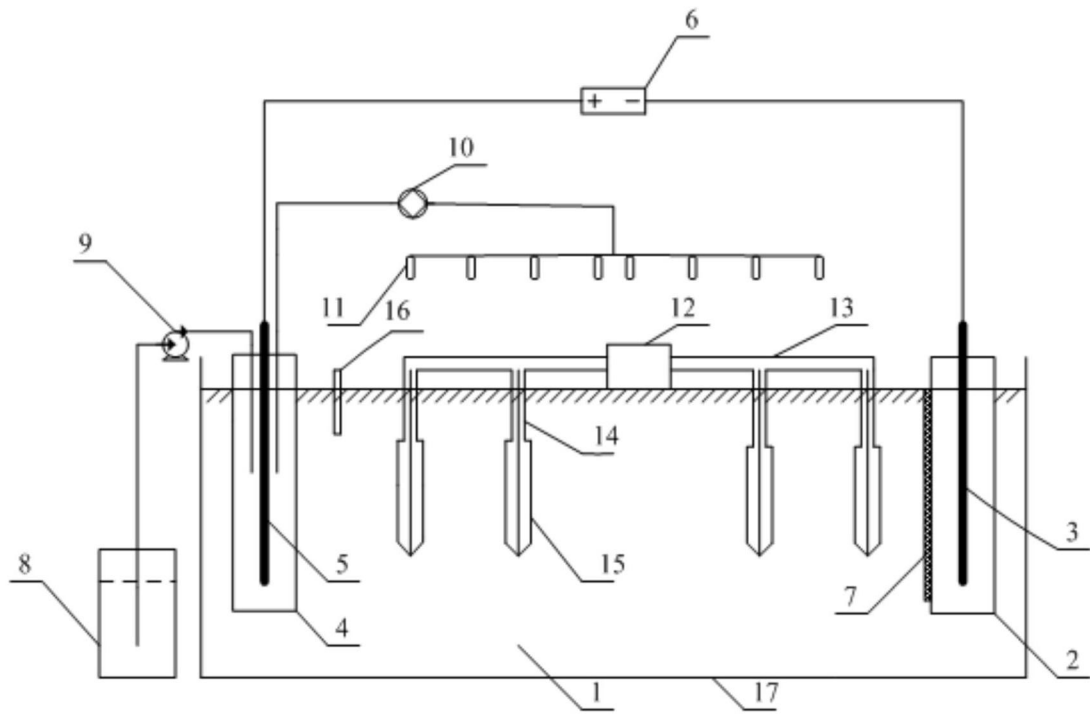


图 1