土壤中硝酸盐在非均匀电动力学作用下的迁移与转化

罗启仕,王慧,张锡辉,钱易

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家联合重点实验室,北京 100084)

摘要:以传统的均匀电动力学方法为对照,研究了用非均匀电动力学方法控制土壤中硝酸盐迁移的可行性.结果表明:在外加 电压梯度为1.0 V/cm时,受试土壤中 NO3[°] 在非均电动力学作用下的电迁移速率为13.5~20.0cm/d,并且迁移速率大小与 NO3[°] 浓度和场强分布有关;与均匀电动力学相比,非均电动力学方法更有利于土壤中 NO3[°] 向阳极区迁移,而且该方法对土 壤性质影响更小,电能消耗更低;切换非均电动力学极性能促使土壤中 NO3[°] 转化为 NO2[°],并进一步降低系统的能耗,但不利 于土壤中 NO3[°] 相对富集.

关键词:非均匀电动力学;硝酸盐;电迁移;转化;土壤

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004) 02-0098-06

Movement and Transformation of Nitrate in Soil by Non uniform Electrokinetics

LUO Qi shi, WANG Hui, ZHANG Xi hui, QIAN Yi

(Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Move ment and accumulation of nitrate in soil and groundwater has become a serious threat in many cities and agricultural areas. At the same time, application of nitrate as bacterial nitrogenous nutrient in the in-situ biore mediation of some organics polluted sites is often required. Laboratory experiments were conducted to examine the feasibility of using non-uniform electrokinetics (NUEK) to control the movement of nitrate in unsaturated soil- water system. A natural soil taken from woodland was used as experimental soil. Three electrokinetic processes were tested in bench-scale cells at a constant potential gradient of 1.0 V/cm: unidirectional NUEK, NUEK with periodic polarity reversal, and conventional uniform electrokinetic (UEK). The tests showed that NUEK drove NO₃⁻ through the experimental soil at a rate of $13.5 \sim 20 \text{ cm}/d$ depending upon the concentration of NO₃⁻ and the distribution of electric field density. Compared with UEK, NUEK process more effectively concentrated and retained NO₃⁻ close to the anode. Moreover, NUEK process maintained soil characteristics and consumed much less electric energy. Reversal the polarity of NUEK weakened the concentration of NO₃⁻ to NO₂⁻ and further lowered the electric energy consumption.

Key words :non-uniform electrokinetics ; nitrate ; move ment ; transformation ; soil

化肥的大量使用以及人畜粪便、城市污水和工 业废水的大量排放使土壤和地下水受到硝酸盐的严 重污染.在许多城市和农业地区,土壤和地下水中硝 酸盐的迁移和积累已成为环境和人体健康的潜在威 胁.美国 Texas 州 Runnels 县地下水中 NO₃ 含量达 233 mg/L,而我国北京市地下水中 NO₃ 含量达 314 mg/L^[1].摄入过多硝酸盐对人体健康有多方面 危害,如引起高铁血蛋白症及诱发癌症等.传统饮用 水处理工艺和常用的物化方法对硝酸盐去除效果较 差^[2],而且费用较高,因此需寻求经济高效的硝酸 盐去除工艺.

另一方面,对某些污染场址进行生物修复时,往 往需要加入硝酸盐作为微生物生长的氮营养物^[3]. 传统的方法是通过水流将营养物注入地下污染区. 这种方法效率低,不适用于密实的异质性土壤.一种 最新的技术是利用电动力学方法注入营养物^[4~6]. 它是利用微弱直流电场产生的各种电动力学效应 (如电渗析和电迁移等)将所需添加物输送到地下污 染区.这种方法对添加物控制程度高,能避免土壤异 质性与低渗透性的限制.均匀电动力学(UEK)是目 前该技术采用的主要电动力学形式.研究表明,尽管 UEK工艺能有效地去除土壤和地下水中的离子型 污染物,但是它容易使被处理场址固化和酸化,而且 随着运行时间增加,系统处理效率迅速降低,能耗急 剧增加^[7,8].因此,需要研究实用性更强的营养物注 入工艺.

本研究采用非均匀电动力学(NUEK)方法,研 究了UEK、NUEK和定时切换NUEK极性等3种 电动力学过程对不饱和土壤中NO; 的迁移,以及

收稿日期:2003-03-26;修订日期:2003-06-30

基金项目:日本地球环境产业技术机构资助项目

作者简介:罗启仕(1970~),男,博士生,主要从事环境生物修复 研究.

对土壤性质的影响和处理能耗差异,揭示用 NUEK 工艺控制土壤中 NO₃ 迁移和为生物修复注入氮营 养物的可行性.

1 材料与方法

1.1 实验土壤与设备

Т

受试土壤为沙壤土,取自清华园附近林地,风干 磨细过 2mm 筛后储备待用.其主要性质见表1.主 要试验仪器和设备包括:DX-100 离子色谱,美国 Dionex 公司; S-25 型 pH 计,上海精科雷磁公司; WYK-603 直流稳压电源,扬州东方集团公司;电子 天平,上海天平仪器厂;LG10-2.4A 高速离心机,北 京医用离心机厂.

表 1 受试土壤的主要性质

able	1	Major	characteristics.	of the	tested soil
abic	1	major	characteristics	or the	

粒径/µm	数值/ %	参数	数值
< 2	11.21	表面积/ m ² •g ⁻¹	8.10
2~10	5.01	碳酸盐/%	0.0306
$10 \sim 50$	7.00	有机质/g•kg ⁻¹	5.33
50 ~ 250	63.31	CEC/ c mol• kg ⁻¹	11.25
> 250	13.47	饱和含水量/%	33.0

1.2 土壤中 NO₅ 电迁移速率的测定(试验1)

取预处理土样 2kg,加入去离子水 400 mL,拌匀 后逐层装入有机玻璃反应器(24cm×10cm×8cm), 在 0.1 kg/cm² 压力下压实 12h,吸去表层压出水,制 成体积为 24cm×10cm×5cm 的实验土壤,测得其含 水率为17.5%,为该土壤饱和含水率的53%,插入 电极(见图1),在距阴极 5cm 处取出体积为 0.5cm ×9cm×4cm的土壤,然后分批逐层填入相同体积 的石英砂,同时分次均匀加入8mL浓度为200mg/L 的 HNO, 储备液.加盖密封,用导线将阳极和阴极 分别与稳压直流电源的正极和负极连接.在 UEK 和 NUEK 试验中分别采用板状(0.5cm×10cm× 7cm)和圆柱状(直径×长=0.5cm×7cm)高纯石墨 电极.电极间距为 20cm,外加电压 20 V.实验运行 24h.每隔2h取样,取样位置见图1,其中 M5 和 M9 在反应器中线区(对于 NUEK 系统为场强最大的区 域),分别距石英砂区 5cm 和 9cm; S5 和 S9 在反应 器边缘区(在 NUEK 系统中为场强相对较小的区 域),与石英砂区分别相距 5cm 和 9cm.每次取样 0.3g,样品用 2mL 高纯水稀释,振荡 10min,过 0.45um 膜,然后用离子色谱分析滤液的 NO5 浓 度[9].



图 1 试验 1 中取样点设置



1.3 土壤中NO₃的电动力学迁移与转化(试验 2)

采用加大型反应器,其有效容积为 24cm × 18cm×10cm.用 NaNO3 储备液(100 mg/L)按土: 水 =100: 20 制备总体积为 24cm×18cm×6.5cm 的实 验土壤(方法同试验1),测定其初始 pH、NO3 和水 分含量.采用的电极相应加大:板状电极为 0.5cm× 16cm×9cm,柱状电极直径×长=0.5cm×9cm.电 极设置同试验1.外加电压梯度为1.0 V/cm,运行时 间为 3.5d.测试了 3 种电动力学作用效果,测试条 件见表 2.在实验运行中用自制电流电压实时监控 系统在线记录通过系统的电流和电压.

试验结束后,取样测定反应器中土壤 NO; ,pH 和水分含量.为了反映不同电动力学过程作用效果

表 2 试验 2 中各反应器试验的运行条件

Table 2	Operation conditions of experimental cells for test 2		
编号	电动力学类型	运行方式	
C1	UEK	单向运行	
C2	NUEK	单向运行	
C3	NUEK	每隔 6h 切换极性	

的空间差异,共设置间距为 6cm 的 3 条取样线(其 中 0 线为 NUEK 中场强最大的区域; - 1 和 +1 线 关于 0 线对称,为 NUEK 中场强相对较小的区域), 每条取样线上设置间距为 3cm 的 7 个取样点.取样 点空间分布见图 2,图中虚线交点即为取样位置.使 用自制 U 形取样器,取样体积为 1.0cm × 1.0cm × 6.5cm.精确称取约 2g 混合样,加入 0.01 mol/L CaCl₂溶液10mL,振荡提取1.5h,离心,取部分上清 液过 0.45μm 膜,然后用离子色谱分析滤液的 NO₃ 浓度,同时用 pH 计测定其余提取液的 pH.另外用 烘干法(105℃)测定各样品的水分含量.各点样品分 析一式两份,结果以平均值表示.



图 2 试验 2 中取样点空间分布

Fig.2 Sampling piont layout for test 2

2 结果与讨论

2.1 土壤中 NO₃ 的电迁移速率

在电动力学作用下,土壤中的 NO₃ 通过电迁 移方式向阳极区运动[7,9].由图 3 可以看出,各取样 点 NO₃ 浓度(mg/L)在 24h 内都出现一个峰值 .将 该峰值出现时间视为 NO: 从初始污染区(石英砂 区)迁移到相应位置的时间,并由取样点与初始污染 区之间的距离计算土壤中 NO; 电迁移速率 计算 结果表明:在电压梯度为1.0 V/cm时,土壤中 NO 在 UEK 作用下经过 M5、M9 和 S5 的迁移速率分别 为 20.0、18.0 和 20.0cm/d, 而在 NUEK 作用下 NO; 迁移经过 M5、M9、S5 和 S9 的速率分别为 20.0 18.0 15.0 和 13.5 cm/d.显然,电动力学形式 不同,土壤中 NO; 电迁移速率的空间变化也不同: 在 UEK 系统中 NOT 在与电场方向垂直的取样线 (如 M5 和 S5 所在直线)上的迁移速率相等,而在 NUEK系统中 NO² 在场强最大的区域(如 M5 和 M9 所在区域)的迁移速率最大,远离该区域(如 S5 和 S9 所在区域)的迁移速率较小.可见, NUEK 系 统中反应器不同位置的 NO; 电迁移速率主要与场 强分布相关.而且,与初始污染区距离越远,所测得 的 NO; 电迁移速率越小,这可能是由于 NO; 在迁 移过程中浓度不断降低引起的[7].

2.2 NUEK作用下土壤中 NO3 迁移特征

计算经过各取样点的 NO₃ 累积含量(NO₃ / 湿 土),结果见图 4.由图 4 可知:尽管土壤中 NO₃ 在 UEK和 NUEK作用下迁移通过 M5 的峰值时间相 同(图 3),但是在 NUEK作用下 24h 内通过该点的 NO3[°] 累积迁移量比 UEK 作用下的相应迁移量约 大 30 %.这表明,NUEK 对土壤中 NO3[°] 的迁移富集 作用比 UEK 强.由图 4 还可以看出,在 UEK 作用 下相同时间内通过 M5 和 S5 的 NO3[°] 累积迁移量基 本相等,而在 NUEK 作用下相同时间内通过 M5 的 NO3[°] 累积迁移量比通过 S5 的相应迁移量大得多. 其中,24h 内通过 M5 的 NO3[°] 累积迁移量比通过 S5 的相应迁移量约大 46 %.这表明,在 NUEK 作用下 土壤中 NO3[°] 主要通过场强较大的区域向阳极区迁 移.从 NUEK 作用下通过 M9 和 S9 的 NO3[°] 累积迁 移量同样可以得出该结论.



2.3 不同电动力学过程对土壤中 NO₃ 空间分布 的影响

为了避免边际效应和浓差扩散影响,实验 2 中 采用了加大型反应器,并调节土壤初始 NO₃ 含量 为 8. $5\mu g/g$.运行时间延长后,由于电渗析作用的影 响,土壤水分含量空间变化较大,所以实验结果以每 g 干土中的 NO₃ μg 数表示.图 5 表示 3.5d 后 Cl ~ C3 中土壤 NO₃ 空间变化.单向运行的 UEK(Cl)和



图 4 各取样点 NO; 累积迁移量





图 5 不同电动力学过程对土壤中 NO 空间分布的影响

Fig.5 An impact of different EK on spatial distribution of NO_3^- in the tested soil

NUEK(C2)系统中,阳极区土壤NO3 含量显著增

加,其它区域 NO₅ 含量明显降低.这表明 UEK 和 NUEK均使土壤中的 NO₅ 向阳极区发生了迁移并 保持在阳极区.但是,这 2 种系统中 NO₅ 向阳极区 迁移富集程度是不同的:UEK 系统中 - 1 .0 和 +1 等 3 条取样线上离阳极区最近点的 NO₅ 含量 3.5d 内平均增加 72%,其它区域 NO₅ 含量平均下降 97%;在 NUEK 系统中只有场强最大的 0 线上离阳极区最近点的 NO₅ 含量急剧增加,3.5 天内增加 512%,其它区域包括 - 1 和 +1 上所有取样点 NO₅ 含量都下降,3.5d 内平均下降 73%.从阳极区 NO₅ 平均含量变化可知,NUEK 对土壤中 NO₅ 富集效 果比 UEK 至少大 7 倍.

每隔 6.0h 切换 NUEK 极性(C3)时,只在场强 最大的 0 线上离电极最近的 2 个取样点 NO₅ 含量 变化较大,其它区域 NO₅ 含量相差不大.这表明, 切换 NUEK 极性不利于土壤中 NO₅ 相对富集.根 据试验 1,如果 NO₅ 在 NUEK 作用下迁移速度为 20cm/d,每隔 6h 切换 NUEK 极性则会使 NO₅ 在 单向迁移 5.0cm 后被强制改变运动方向,所以其总 体分散效果较差.

2.4 电迁移过程中 NO3 的转化

对 Cl ~ C3 实验 NO₃⁻ 质量衡算发现,试验结束 后 Cl 、C2 和 C3 中 NO₃⁻ 平均含量分别仅为初始含 量的 27 % 54 %和 52 %,这表明 NO₃⁻ 在电迁移过程 中可能存在物质转化.对 C3 样品做离子色谱分析 时检测到样品中 NO₂⁻ 含量明显增加,并且各取样 点 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 含量之和与初始 NO₃⁻ 含量大致相 等(两电极最近点除外),见图 6,但是 Cl 和 C2 样品 分析中却没有检测出 NO₂⁻ .这表明,切换 NUEK 极 性可促使土壤中的 NO₃⁻ 转化为 NO₂⁻.



图 6 C3 中 NO3 的转化与平衡

Fig.6 Transformation and balance of NO₃ in the Cell 3

在电动力学处理过程中,阴极区附近土壤中可 能存在以下电化学反应^[11,12]:

$$H NO_3 + 2e^{-} - H NO_2 + H_2 O \qquad (1)$$

本实验结果表明,切换 NUEK 极性可促进该反 应发生.电迁移过程中 NO₃ 转化机理和影响因素 有待进一步研究.

2.5 不同电动力学过程对土壤性质的影响

2.5.1 对土壤 pH 的影响

在电动力学处理中电极表面往往发生水的电解 反应:

阳极: 2 H₂ O - 4e⁻
$$O_2(g)$$
 + 4 H⁺ (2)

阴极:
$$2 H_2 O + 2e^{-} - H_2(g) + 2 OH^+$$
 (3)

电解反应产生的 H^+ 和 OH^- 通过电迁移(electromigration)方式进入土体,会改变土壤的酸碱性 $\overline{D}^{[7,8]}$.

制备实验土壤时,为了不改变受试土壤的酸碱 性质,Cl ~ C3 中选用 Na NO3 作为含氮物质.图 7 表 示实验结束后 Cl ~ C3 实验的土壤 pH 变化.由图 7 可知,UEK 对土壤 pH 影响范围和程度均较大 (Cl):-1.0和+1上靠近电极区的土壤 pH 均明显 改变,其中离阳极和阴极最近点的土壤 pH 平均分 别下降 1.7和上升 3.9;3.5d内 pH 变化大于 0.5 的土壤区域占 UEK 有效作用区域的 40%.然而, NUEK 系统中只是场强最大的 0 取样线上 pH 变化 程度最大(C2),离阳极和阴极最近取样点的土壤 pH 分别下降 1.9和上升 4.3,-1和+1上的 pH 变 化趋势基本相同,而且变化幅度都很小;3.5d内 pH 变化大于 0.5 的区域仅为 NUEK 有效作用区域的 16%.这表明,NUEK 作用下土壤 pH 受影响范围比 UEK 小得多,但 NUEK 对电极附近土壤 pH 影响程 度比 UEK 略大.

每隔 6.0h 切换 NUEK 极性时(C3),受试土壤 pH 变化幅度都小于 0.5.这表明,切换 NUEK 极性 可以有效控制 NUEK 对土壤 pH 的不利影响.图 7 还表明,切换 NUEK 极性时各取样点的土壤 pH 均 低于初始 pH,这意味着切换 NUEK 极性会使土壤 酸化.这可能是由于 H⁺电迁移速率比 OH⁻大引起 的^[12].Lee等^[13]也报道,在电动力学处理中土体内





Fig.7 Effects of different EK processes on soil pH

更容易发生由 H⁺引起的酸性带迁移.

2.5.2 对土壤水分的影响

在电动力学处理中,土壤孔隙水可以通过电渗 析(electroos mosis)方式被迁移,迁移方向和速率取 决于土壤颗粒表面 Zeta 电位的大小和符号^[12].由 图 8 可知,单向运行时 UEK(Cl)和 NUEK(C2)均 使土壤水分向阴极区发生迁移,但是它们对土壤水 分影响程度和范围是明显不同的:Cl 中阴极区水分 含量 3.5d 内平均增加 4.5%,反应器内土壤含水量 变化大于 0.5%的区域占 UEK 有效作用区域的 41%;而 C2 中只有场强最大的 0 线上含水量变化 比较显著,其中离阴极最近点含水量仅增加 1.9%, 3.5d 内含水量变化大于 0.5%的区域仅为 NUEK 有效作用区域的 23 %.这表明,NUEK 作用下土壤 水分受影响程度和范围均比 UEK 小.切换 NUEK 极性(C3)时,反应器中部含水量有所增加,而电极 附近区域含水量则有所降低.可见,切换 NUEK 极 性能使土壤水分向反应器中部富集.

2.6 不同电动力学处理的电能消耗

利用下述方程计算试验的电能消耗量:

$$E_{\rm u} = \frac{1}{V_{\rm s}} \int UIdt \tag{4}$$

其中, *E*_u 为处理单位体积土壤的耗电量(kW•h/ m³); *V*_s 为受试土壤体积(m³); *U* 为外加电压(V); *I* 为电流强度(A); *t* 为运行时间(h).图 9 表示Cl ~ C3 实验的耗电量随时间变化.由图 9 可知, UEK 系



图 8 不同电动力学过程对土壤水分的影响

Fig.8 Effects of differrent EKs on water content in the tested soil

统(Cl)耗电量随时间迅速增加,而 NUEK 系统 (C2)和每隔 6.0h 切换 NUEK 极性(C3)时能耗增 加速率(即拟和直线的斜率 к)小得多.3 种系统的 к 值存在如下关系: $K_{\text{IIEK}} = 5.0 K_{\text{NIIEK}} = 8.8 K_{\text{NIIEK}}$. 这表明,在相同电压梯度下 NUEK 系统比 UEK 系 统能节省更多能量、切换 NUEK 极性能进一步降低 NUEK 系统的能耗.

结论 3

(1) 在非均匀电动力学作用下,试验土壤中 NO₃ 的电迁移速率为 13.5~20cm/d,而且电迁移 速率大小与 NO; 浓度和场强分布有关.

(2)非均匀电动力学对土壤中 NO; 的迁移富 集程度比均匀电动力学强,在非均匀电动力学作用 下,土壤中 NO; 主要通过场强较大的区域向阳极 区运动.切换非均匀电场极性能促使土壤中 NO 转化为 NO5,但不利于土壤中 NO5 相对富集.

(3)在非均匀电动力学作用下,土壤 pH 受影响 区域比均匀电动力学小得多,但电极附近区域土壤 pH 受影响程度较大.切换电场极性能有效避免非均 匀电动力学对土壤 pH 的不利影响,但可能导致土 壤酸化.

(4) 非均匀电动力学对土壤水分影响程度和范 围比均匀电动力学小、切换非均匀电场极性能促使 土壤水分向反应器中部聚集。

(5) 在相同电压梯度下,非均匀电动力学系统 的耗电量比均匀电动力学系统小得多,切换非均匀 电场极性能进一步降低系统能耗.

参考文献:

[1] 周爱国,蔡鹤生,刘存富.硝酸盐中¹⁵N和¹⁸N的测试技术及

图 9 C1~C3 的累积耗电量

Fig .9 Commulative electric energy consumption in the cells Cl ~ C3

其在地下水氮污染防治研究中的进展[J].地质科技情报, 2001, 20(4): 94~102.

- [2] 张少辉,郑平,陈健松,地下水中硝酸盐去除的新工艺[J]. 中国沼气,2002,20(3):13~23.
- [3] Romantschuk M, et al. Means to Improve the Effect of in Situ Biore mediation of Contaminated Soil: An Overview of Novel Approaches[J]. Environmental Pollution, 2000, 107:179~185.
- [4] Acar Y B, et al. Electrokinetic injection of ammonium and sulfate ions into sand and kaolinite beds[J]. J Geotech. Geoenviron. Eng., 1997, 123(3): 239~249.
- [5] Thevanayagam S, et al. Injection of nutrients and TEAs in clayey soils using electrokinetics [J]. J Geotech. Geoenviron. Eng., 1998, 124(4): 330~338.
- [6] Harbottle M, et al. The use of electrokinetics to enhance the degradation of organic contaminants in soils[A]. In : Proceedings of EREM 2001, Karlsruhe, Germany: 2001.
- [7] Alshawabkeh A N, et al. Basics and application of electrokinetics remediation [A]. In: Remediation Engineering of Contaminated Soils[C], (eds.) Wise DL, et al. New York: Marcel Dekker, Inc. 2000.
- [8] Virkutyte J, et al. Electrokinetic soil remediation ---- critical overview[J]. The Science of the Total Environment, 2002, **289**: 97~121.
- [9] Eid N, et al. Electro migration of nitrate in sandy soil[J]. J Hazard. Mater., 2000, **B79**:133~149.
- [10] Acar Y B, et al. Enhance soil biore mediation with electric fields [J]. CHEMTECH, April, 1996: 40 ~ 43.
- [11] Gent D B. Electrokinetic movement of nitrate and acetate through natural soils for in-situ biore mediation[D]. Mississippi State University, 1998.
- [12] 张锡辉, 王慧, 罗启仕. 电动力学技术在受污染地下水和土 壤修复中新进展[J].水科学进展,2001,12(2):249~255.
- [13] Lee H H, et al. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, **B77**: 227 ~ 240.

C2: v=5.41x

y = 3.08x

2 3 4

运行时间 / d