

氟污染土壤的阳极强化电动力学修复研究

朱书法¹, 闫春丽¹, 董铁有^{1,2}, 汤红妍¹

(1. 河南科技大学化工学院, 洛阳 471003; 2. 河南科技大学环境工程研究所, 洛阳 471003)

摘要: 在不同电解电压及阳极电解液浓度下, 对土壤氟在电动力学作用下的迁移特征及其影响因素进行了研究, 分析了利用阳极强化电动力学技术修复氟污染土壤的可行性. 结果表明, 1.0 V/cm 电解电压下, 当阳极电解液为去离子水时, 氟在阴、阳极电解液中的累积量分别为 8.2 mg 和 47.7 mg, 土壤氟的去除率仅为 8.8%. 而阳极强化电动力学作用能够有效促进土壤中氟化物的迁移, 1.0、1.5、2.0 V/cm 电解电压下, 阳极电解液为 0.02 mol/L 的氢氧化钠溶液时, 土壤氟的去除率分别为 25.9%、31.2%、47.3%; 当阳极电解液浓度升高为 0.1 mol/L 时, 土壤氟的去除率分别为 55.4%、61.1%、73.0%. 电迁移是其主要的作用机制, 电渗析也对氟在土壤中的移动产生影响. 电解电压及电解液浓度是影响氟去除效率的主要因素. 可以采用适当的阳极强化电动力学技术对氟污染土壤进行修复.

关键词: 氟; 电动力学; 电迁移; 电渗析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2082-05

Anolyte Enhanced Electrokinetic Remediation of Fluorine-contaminated Soils

ZHU Shu-fa¹, YAN Chun-li¹, DONG Tie-you^{1,2}, TANG Hong-yan¹

(1. College of Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. Institute of Environmental Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: An experimental study was carried out in order to determine the characteristics of migration and its influencing factor of soil fluorine in the electrokinetic process under different applied voltage and concentration of anolyte. The feasibility of anolyte enhanced on electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil was analyzed. The results show that when deionized water is used as anolyte with the 1.0 V/cm voltage gradient, the cumulative mass of fluorine in catholyte and anolyte are 8.2 mg and 47.7 mg respectively and the removal rate of fluorine is only 8.8%. Anolyte enhanced electrokinetic process can promote effectively the migration of fluoride in soil. When 0.02 mol/L NaOH solution is employed as the anolyte, the removal rates are 25.9%, 31.2% and 47.3% with 1.0, 1.5 and 2.0 V/cm voltage gradient respectively. As the concentration of anolyte increased to 0.1 mol/L, the removal rates are 55.4%, 61.1% and 73.0%. The electromigration is the main transport mechanism and the electroosmotic flow has an effect on the migration of fluorine in soil. The voltage gradient and the concentration of anolyte are the main factors influencing the removal rate of fluorine in soil. Appropriate anolyte enhanced electrokinetic method can be applied to remediate fluorine from contaminated soil.

Key words: fluorine; electrokinetics; electromigration; electroosmosis

土壤中含有过量的氟对人体健康和环境会产生潜在的危害作用. 地方性氟中毒就是人体长期从环境中摄入过量氟所致^[1~3], 土壤氟含量过高会导致土壤物化性质的恶化^[4~6]. 因此, 修复氟污染土壤, 恢复土壤原有功能, 日益引起人们的重视. 目前, 治理氟污染土壤的途径主要是采用化学方法改变氟在土壤中的存在形态, 使其固定从而降低其在土壤中的迁移性和生物可利用性^[7], 这样虽可降低土壤中氟的毒性, 但并不能从根本上清除氟化物, 一旦环境条件发生改变, 氟就可能重新释放.

电动力学修复是一种新型的土壤修复技术, 它主要是通过污染土壤中施加微弱直流电场, 利用电场产生的各种电动力学效应如电迁移、电渗析和电泳等^[8~10], 将污染物从土壤中分离出来, 该技术由于具有一些独特的优点而受到关注^[11~14]. 目前, 国内外对电动力学修复技术的研究主要集中在去除土

壤和地下水中重金属和有机污染物方面^[15~20], 但对土壤氟在电动力学作用下的迁移等却鲜见报道. 本研究应用阳极强化电动力学技术对修复氟污染土壤进行了探讨, 分析利用该技术修复氟污染土壤的可行性, 为氟污染土壤的电动力学修复提供技术依据.

1 材料与方法

1.1 实验土壤与仪器

实验土壤取自某铝厂附近农田 20 cm 以上表层土, 风干磨细过 2 mm 筛后储存备用, 该土壤为沙壤土, 有机质含量为 20.51 g/kg, 土壤 pH 值及电导率分别为 8.17 和 405 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 氟含量为 1 058 mg/kg. 主

收稿日期: 2008-08-10; 修订日期: 2008-11-14

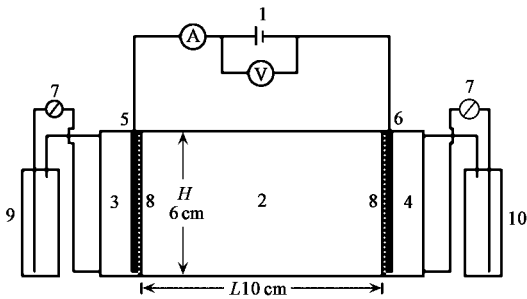
基金项目: 河南科技大学引进人才专项科研基金项目; 中国科学院环境地球化学国家重点实验室开放基金项目

作者简介: 朱书法 (1972 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境电化学, E-mail: zhushufa@126.com

要实验仪器包括: pHS-3C 型数字 pH 计; pF-1 型氟离子选择性电极; DDSJ-308A 型电导率仪, 上海精密科学仪器有限公司; GPC-6030D 型数字直流电源, 台湾固纬电子实业股份有限公司; F-15B 型数字万用表, 美国 Fluke 公司; AL104 型电子分析天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; BT00-300T 型蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司。

1.2 实验方法

图 1 为电动力学实验装置, 主要由直流电源、电解槽(10 cm×6 cm×8 cm)、电极室、电极、蠕动泵、微孔材料及滤膜、电解液储存室和万用表组成。



1. 直流电源; 2. 电解槽; 3、4. 电极室; 5、6. 电极;
7. 蠕动泵; 8. 微孔材料及滤膜; 9、10. 电解液储存室

图 1 电动力学实验装置

Fig.1 Schematic of electrokinetic experimental apparatus

称取 600.0 g 风干土壤, 加入一定量的去离子水, 搅拌均匀后放入电解槽. 以高纯石墨板做电极, 用导线将阳极和阴极分别与电源的正负极相连. 阳极室加入 NaOH 溶液或去离子水、阴极室加入去离子水作为电解液, 两极室中的溶液由蠕动泵进行单独循环, 每天定时更新两极室中的溶液, 运行过程中记录电流. 实验运行 10 d 后, 将电解槽中的土壤平均分成 9 份, 依次从阳极至阴极编为 1~9 号, 风干后研磨过 2 mm 及 0.15 mm 筛, 过 2 mm 筛的土壤以土水比为 1:2.5 测定土壤 pH 值及电导率, 过 0.15 mm 筛的土壤以碱熔-氟离子选择电极法测定土壤氟含量^[21], 电解液中的氟含量以离子选择电极法进行测定^[22]. 共进行 7 组实验, 实验设计见表 1.

2 结果与分析

2.1 土壤中电流的变化

图 2 是实验过程中通过土壤的电流随时间的变化曲线. 从中可以看出, 不同电解条件下, 电流在电解初期迅速增大, 达到峰值后随着时间的延长而逐渐减小并有微小波动. 在阳极电解液浓度相等的情

况下(实验 1、2、3 与实验 4、5、6), 通过土壤的电流随两极间电压的升高而增大. 同一电解电压下(实验 1、4 与 7, 2 与 5, 3 与 6), 电流随着阳极电解液浓度的降低而减小, 这在没有进行阳极强化的情况下表现尤其突出, 其最大电流为 16.2 mA(实验 7), 而进行阳极强化的电流最大为 59.2 mA(实验 3).

表 1 电动力学处理实验设计

Table 1 Experimental design of electrokinetic treatments

实验编号	阳极电解液浓度/mol·L ⁻¹	电解电压/V·cm ⁻¹	处理时间/h
1	0.1	1.0	240
2	0.1	1.5	240
3	0.1	2.0	240
4	0.02	1.0	240
5	0.02	1.5	240
6	0.02	2.0	240
7	0	1.0	240

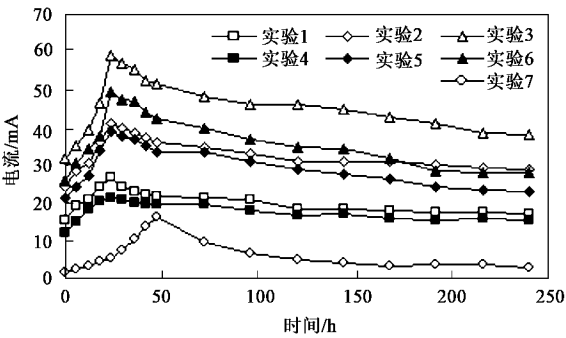


图 2 通过土壤的电流随时间的变化

Fig.2 Current variation across the cell vs time

通过土壤的电流与其中可迁移离子的浓度密切相关^[8]. 电解初期, 阳极电解液向土壤中的迁移及土壤矿物的溶解需要一段时间, 通过土壤的电流较小; 随着阳极电解液在电渗流的作用下通过土壤流向阴极, 土壤孔隙溶液中的离子浓度逐渐升高, 电流迅速增大, 一段时间后达到峰值; 随着电解时间的延长, 一方面孔隙溶液中阴阳离子的电迁移量减少, 另外, 电解反应产物或其它的化学物质也可能与迁移的离子发生反应(例如向阴极迁移的 H⁺ 与向阳极迁移的 OH⁻ 中和形成水而稀释了土壤溶液中的离子浓度), 从而使通过土壤的电流逐渐减小^[13]. 两极电解反应使土壤 pH 值发生变化, 可能使土壤中的矿物发生溶解或沉淀, 导致土壤中可迁移的离子浓度发生变化, 土壤中电流也随之轻微波动^[23]. 同一阳极电解液浓度下, 2.0 V/cm 电解电压下的电流大约是 1.0 V/cm 的 2 倍(实验 3 与 1, 6 与 4), 这与欧姆定律相一致, 即通过土壤的电流与两极电压成正比. 同一

电解电压下(实验 1、4 与 7, 2 与 5, 3 与 6), 随着阳极电解液浓度的降低, 土壤孔隙溶液中可迁移离子数减少, 从而使通过土壤的电流减小。

2.2 土壤 pH 值和电导率的变化

图 3 是电动力学实验后土壤 pH 值的分布. 电解后土壤 pH 值发生显著变化, 从阳极到阴极土壤 pH 值逐渐升高, 阳极附近土壤 pH 值最低为 2.40, 明显低于土壤原始 pH 值(8.17), 而阴极附近土壤 pH 值最高为 10.22, 稍高于土壤原始 pH 值. 与原始土壤相比, 同一阳极电解液浓度下, 随着电压的升高(从实验 1~3、4~6), 阳极端土壤 pH 值降幅逐渐变大; 同一电解电压下(实验 1、4 与 7, 2 与 5, 3 与 6), 随着阳极电解液浓度的降低, 阳极附近土壤 pH 值降幅增大, 而阴极附近土壤 pH 值变化较小, 这与电解过程中阳极电解液 pH 值变化较大(变幅在 1.19~3.54)、而阴极电解液 pH 值变化较小(变幅在 11.79~12.51)相吻合。

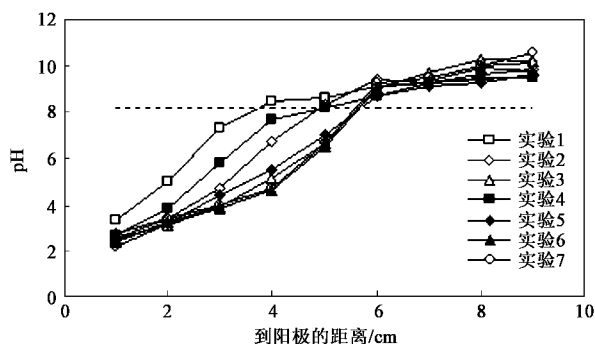


图 3 电动力学实验后土壤 pH 值的分布

Fig.3 Soil pH distribution across the specimen after the electrokinetic tests

水的电解反应在土壤 pH 值变化方面扮演着十分重要的角色^[24]. 阳极电解反应产生的 H^+ 通过土壤向阴极迁移, 使靠近阳极的土壤 pH 值降低, 而阴极电解反应产生的 OH^- 向阳极迁移, 使靠近阴极的土壤 pH 值升高, 由于原始土壤具有较高的 pH 值, 从而使阴极端土壤 pH 值升幅较小. 受到阳极形成的酸锋与阴极形成的碱锋共同影响, 从阳极到阴极土壤 pH 值逐渐升高^[13]. 由于 H^+ 的离子迁移率几乎是 OH^- 的 2 倍^[8], 导致电解槽内低于原始 pH 值的土壤偏多。

同一阳极电解液浓度下, 通过土壤的电流随两极电压的升高而增大, 电解反应产生的 H^+ 与 OH^- 数目增多, 向阴极与阳极迁移的 H^+ 和 OH^- 浓度也相应升高, 从而使阳极端土壤 pH 值降幅逐渐变大, 导致电解槽中的土壤具有较高的 pH 梯度, 这与他

人的研究结果相一致^[25]. 同一电解电压下, 随着阳极 OH^- 浓度的降低, 阳极电解反应产生的 H^+ 被中和的量也相应减小, 从而使阳极端土壤的 pH 值与原始土壤相比降幅增大, 可以通过 pH 调节系统对阳极池进行酸度控制, 从而减小电解后阳极端土壤 pH 值的变化。

电解后土壤的电导率见图 4, 两极附近土壤电导率明显偏高, 在阳极电解液浓度相等的情况下, 随着电解电压的升高, 电导率逐渐增加. 同一电解电压下, 土壤电导率随着阳极电解液浓度的升高而增大. 土壤电导率与其中的导电离子数成正比, 这些离子包括水电解产生的 H^+ 、 OH^- 、土壤中自然存在的离子及污染物离子^[15]. 两极电解反应产生的 H^+ 和 OH^- 离子通过电渗析和电迁移向电解槽中部移动, 增加了土壤中溶解离子的数目, 使两极附近土壤电导率高于中部. 电压越高, 电解反应产生的 H^+ 和 OH^- 数目越多, 土壤电导率也相应增加。

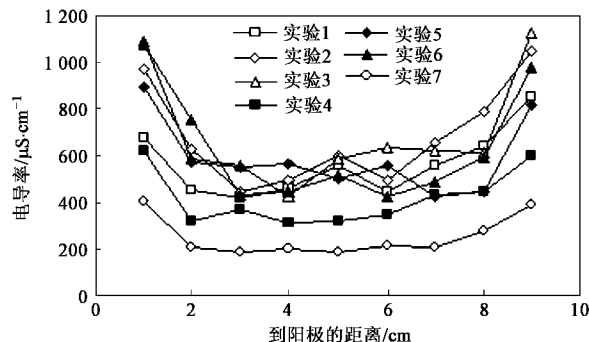


图 4 电动力学实验后土壤电导率的分布

Fig.4 Soil electroconductivities distribution across the specimen after the electrokinetic tests

2.3 电解液中氟累积量的时间分布

图 5 是电解液中氟累积量的时间分布. 随着电解的进行, 氟在电解液中的累积量逐渐增大, 阴、阳极电解液中氟累积量最大为 88.3 mg 和 375.3 mg (实验 3). 同一阳极电解液浓度下, 氟累积量随电压的升高而增加; 同一电解电压下, 随着阳极电解液浓度的降低, 氟累积量也逐渐减小, 当阳极电解液为去离子水时, 氟在阴、阳极电解液中的累积量分别为 8.2 mg 和 47.7 mg。

由于土壤中同晶置换和断裂键的存在, 当土壤孔隙溶液 pH 值大于电荷零点时, 土壤颗粒具有负的 Zeta 电位, 使土壤颗粒表面带负电, 阳离子被吸附在土壤颗粒表面以维持系统的电中性^[26]. 在电场作用下, 阳极电解液通过土壤孔隙流向阴极形成电渗析流, 随着土壤孔隙液体的流动, 氟以氟化物或其

它可溶性离子如氟配合物的形式向阴极迁移^[27,28], 从而使氟在阴极电解液中累积.

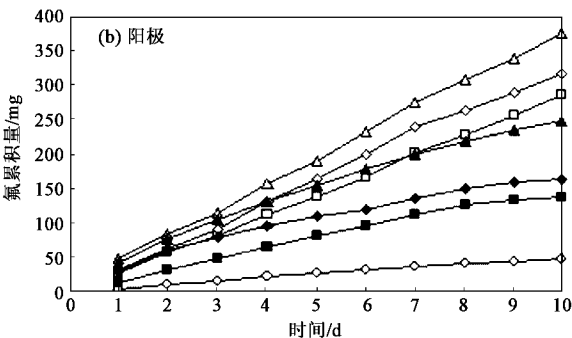
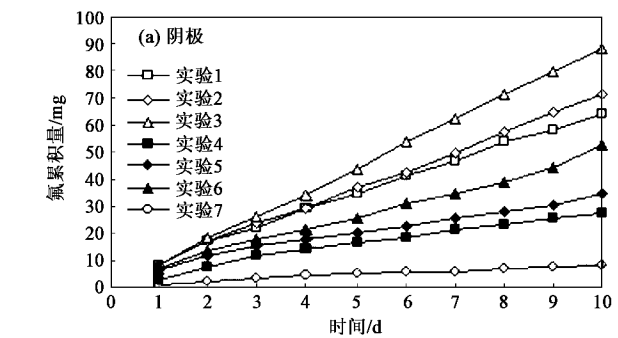


图 5 电解液中氟累积量的时间分布
Fig.5 Evolution with time of the cumulative mass of fluorine recovered at the electrolyte

土壤孔隙溶液中带有负电荷的氟离子在电场作用下向阳极迁移,随着时间的延长,阳极电解液中氟累积量逐渐增大,且总累积量明显大于阴极,说明电解过程中土壤氟的去除以电迁移为主,Acar 等^[8]认为电迁移率至少是电渗析的 10 倍甚至更多.电迁移过程的离子流速及电渗析流量均与电场强度成正比^[29],同一阳极电解液浓度下,电压升高使电场强度相应增大,电解液中氟累积量也逐渐增加.同一电解电压下,阳极电解液 pH 值随 NaOH 溶液浓度降低而减小,土壤颗粒表面所带负电荷数目减少,当土壤颗粒在电解质溶液中分散时,被吸附的阳离子数目也相应减少,电渗析流量及阴极电解液中氟累积量随阳极电解液浓度降低而减小.

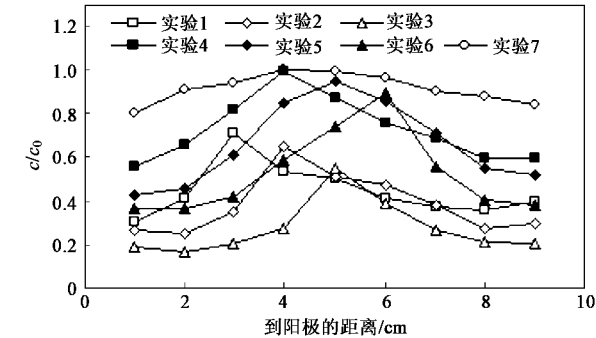
2.4 土壤氟在电动力学作用下的迁移

图 6 为恒定 1.0、1.5、2.0 V/cm 电压不同阳极电解液浓度下电解 10 d 后土壤剩余氟含量的分布情况.与电解前相比,电解后土壤氟含量普遍降低.1.0 V/cm 电解电压下,阳极电解液为去离子水时,土壤氟的去除率仅为 8.8%.1.0、1.5、2.0 V/cm 电压下,阳极电解液为 0.02 mol/L NaOH 溶液时,土壤氟的去除率分别为 25.9%、31.2%、47.3%;当浓度升至 0.1 mol/L 时,土壤氟的去除率分别为 55.4%、61.1%、73.0%;电解后土壤剩余氟含量在电解槽中部出现峰值,同一阳极电解液浓度下,随着电解电压的升高,峰值距离阳极愈远;同一电解电压下,当阳极电解液浓度由 0.02 mol/L 增大为 0.1 mol/L 时,土壤氟的去除率大约升高 30%,且峰值距离阳极愈近.

电动力学过程中,土壤中离子的电迁移和孔隙溶液形成的电渗析流是影响污染物去除的主要机制^[8].带有负电荷的氟离子在电场作用下通过电迁

移向阳极移动,同时氟以氟化物或其它可溶性离子如氟配合物的形式通过电渗析流向阴极移动,电迁移和电渗析的共同作用使氟从污染土壤中移出,从而使电解后土壤氟含量普遍降低.电迁移过程的离子流速及电渗析流量均与电场强度成正比,电压升高使电场强度增大,由电迁移和电渗析移向两极的氟累积量增加,土壤氟的去除率也相应升高.

研究表明土壤氟主要以吸附态存在,而其解吸量随着 pH 值的升高而增加^[28].在电迁移过程中,只有当氟以离子形式存在于土壤溶液中才能发生迁移^[30].土壤 pH 值随着阳极电解液浓度的增大而升高(图 3),土壤氟的解吸量也相应增加,从而使氟离子向阳极的电迁移量增加.一般认为土壤 Zeta 电位主要受土壤 pH 值和孔隙水中电解质浓度控制^[29],当阳极电解液浓度增大时,土壤孔隙溶液 pH 值升高,一方面 Zeta 电位随土壤 pH 值升高而降低,同时电解质浓度的增大也导致其 Zeta 电位降低,而电渗析流量随着 Zeta 电位的降低而增大,由电渗析流向阴极的氟化物



c_0 : 电解前土壤氟含量; c : 电解后土壤氟含量
图 6 电解后土壤剩余氟含量的分布
Fig.6 Distribution of residual fluorine contents within the soil after experiments

量增加.当阳极电解液浓度增大时,电迁移和电渗析共同增强的结果使土壤氟的去除率升高.

电场作用下带有负电荷的氟离子通过电迁移向阳极移动,同时电渗析流中的氟化物或其它可溶性氟配合物向阴极移动,由于电迁移和电渗析的方向相反,土壤剩余氟含量在电解槽中部出现峰值.同一阳极电解液浓度下,随着电解电压的升高,电解后土壤剩余氟含量的峰值并不朝阳极室方向移动,反而相反,这可能与阳极附近土壤 pH 值减小有关.同一电解电压下,随着阳极电解液浓度的升高,由电渗析流向阴极的氟化物量增加,土壤剩余氟含量的峰值距离阳极愈近.

3 结论

阳极强化电动力学技术能够有效修复氟污染土壤,土壤氟的去除率随着阳极电解液浓度和电解电压的升高而增大,最高去除率可达 73.0%.污染土壤中的氟在碱性条件下进行解吸,通过电迁移和电渗析向两极移动.电迁移是去除氟的主要作用机制,电渗析也对氟在土壤中的移动产生影响.电解电压、电解液浓度是影响氟去除效率的主要因素.

参考文献:

- [1] 高洪信,戴国均,于泽太,等. 土氟与地方性氟中毒关系的研究[J]. 中国地方病学杂志,1990, 9(1): 36-39.
- [2] Wang L F, Huang J Z. Outline of control practice of endemic fluorosis in China[J]. Soc Sci Med, 1995, 41(8): 1191-1195.
- [3] 谢正苗,吴卫红,徐建明. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J]. 环境科学进展,1999, 7(2): 40-53.
- [4] 许中坚,刘广深,王红宇,等. 氟污染对土壤胶体稳定性影响的研究[J]. 中国环境科学,2002, 22(3): 218-221.
- [5] 于群英,李粉茹,慈恩. 氟对土壤理化性质和玉米生长的影响[J]. 水土保持学报,2007, 21(3): 103-107.
- [6] 吴卫红,谢正苗,徐建明,等. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学,2002, 23(2): 104-108.
- [7] 梁成华,陈新之,李焕珍,等. 施用磷石膏对碱化土壤氟含量及其吸附特性的影响[J]. 环境科学学报,1999, 19(1): 109-112.
- [8] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. Environ Sci Technol, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [9] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Electrokinetic remediation. I: Pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite[J]. J Geotech Eng, 1996, 122(3): 173-185.
- [10] Saichek R E, Reddy K R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil[J]. Chemosphere, 2003, 51: 273-287.
- [11] Ottosen L M, Hansen H K, Laursen S, et al. Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(6): 1711-1715.
- [12] Reddy K R, Chinthamreddy S. Sequentially enhanced electrokinetic

- remediation of heavy metals in low buffering clayey soils[J]. J Geotech Geoenviron Eng, 2003, 129(3): 263-277.
- [13] Reddy K R, Ala P R, Sharma S, et al. Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil[J]. Eng Geol, 2006, 85: 132-146.
- [14] Chang J H, Liao Y C. The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics[J]. J Hazard Mater, 2006, 129: 186-193.
- [15] Reddy K R, Chinthamreddy S. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments[J]. Waste Manage, 1999, 19(4): 269-282.
- [16] Rohrs J, Ludwig G, Rahner D. Electrochemically induced reactions in soils—a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? Part 2: remediation experiments with a natural soil containing highly chlorinated hydrocarbons[J]. Electrochim Acta, 2002, 47: 1405-1414.
- [17] Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation—critical overview[J]. Sci Total Environ, 2002, 289: 97-121.
- [18] Zhou D M, Deng C F, Cang L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents[J]. Chemosphere, 2004, 56: 265-273.
- [19] Zhou D M, Deng C F, Cang L, et al. Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH[J]. Chemosphere, 2005, 61: 519-527.
- [20] 罗启仕,张锡辉,王慧,等. 土壤酚类污染物在电动力学作用下的迁移及其机理[J]. 中国环境科学,2004, 24(2): 134-138.
- [21] 邓海文,吴代赦,陈成广,等. 碱熔-氟离子选择性电极法测定土壤氟含量[J]. 地球与环境,2007, 35(3): 284-288.
- [22] GB/T 15555.11-1995, 固体废物-氟化物的测定-离子选择电极法[S].
- [23] Yuan C, Chiang T S. Enhancement of electrokinetic remediation of arsenic spiked soil by chemical reagents[J]. J Hazard Mater, 2008, 152: 309-315.
- [24] Kim S O, Moon S H, Kim K W. Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing[J]. Water, Air, Soil Pollut, 2001, 125: 259-272.
- [25] Chang J H, Cheng S F. The operation characteristics and electrochemical reactions of a specific circulation-enhanced electrokinetics[J]. J Hazard Mater, 2007, 141: 168-175.
- [26] Acar Y B, Gale R J, Alshawabkeh A N, et al. Electrokinetic remediation: Basics and technology status[J]. J Hazard Mater, 1995, 40: 117-137.
- [27] Pomes V, Fernandez A, Costarramone N, et al. Fluorine migration in a soil bed submitted to an electric field: influence of electric potential on fluorine removal[J]. Colloids Surf A, 1999, 159: 481-490.
- [28] Wenzel W W, Blum W E H. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils[J]. Soil Sci, 1992, 153: 357-364.
- [29] Kim S O, Kim W S, Kim K W. Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soils[J]. Environ Geochem Health, 2005, 27: 443-453.
- [30] Costarramone N, Tellier S, Grano B, et al. Effect of selected conditions on fluorine recovery from a soil using electrokinetics[J]. Environ Technol, 2000, 21: 789-798.