

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0010.003

电场对铬污染土壤中六价铬解吸动力学的影响*

吴昕达, 李 东, 范 敏, 袁兴中**

(重庆大学 资源及环境科学学院, 重庆 400030)

摘 要:现行重金属污染土壤电动修复理论体系假设重金属解吸过程不受电场影响,但假设缺乏实验验证;实验采用实际污染场地的铬污染土壤,通过对比电动解吸与柱解吸的动力学曲线,发现电场对 Cr(VI)解吸过程影响显著,现行无作用假设不成立;分析认为电场对土壤重金属解吸过程同时存在促进、抑制作用,两者强弱关系受其他因素影响;实验中,电场的抑制作用强于促进作用,使 Cr(VI)解吸率下降,且二者的共同作用导致解吸过程稳定性下降。

关键词:电场;解吸;污染土壤;电动修复;铬

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-058X(2015)10-0012-05

电动修复一种非常具有潜力的重金属污染土壤原位修复技术^[1-3],其基本原理是在土壤两端设置电极使土壤溶液中的重金属离子沿电场方向从土壤中迁移出来进入电极液,实现重金属与土壤的分离^[4,5]。关于电动修复技术的研究主要包括电动修复技术的基础理论、应用研究、环境修复、建模与计算机模拟、与其他技术的组合应用等诸多方面。电动修复包括两个串联过程:重金属离子从土壤颗粒表面解吸进入土壤溶液;重金属离子在电场作用下从土壤溶液中迁出进入电极工作液,实现与土壤的分离。现有电动修复理论体系中,重金属离子的解吸过程被假设为不受电场的影响^[4,5],所有的数值模拟研究也是据此进行建模^[6-8]。然而,迄今为止,国内外主流文献库中均检索不到对这一理论假设的验证研究。研究选取铬污染土壤电动修复中的一个土壤断面(厚度 1 mm),通过与柱解吸实验的对比,研究电场对 Cr(VI)解吸动力学过程的影响,以验证理论假设的正确性。

1 材料和方法

1.1 土 样

实验土样来自重庆某企业的铬污染场地。经烘干、球磨后通过 0.25 mm 筛网,取过筛土壤进行实验。受试土壤特征参数见表 1(按照测试标准自行测定)。

1.2 电动解吸实验

1.2.1 方法原理

电动解吸实验装置见图 1(a)。土壤承托槽厚 1 mm,长×宽 = 50 mm×40 mm,内装 0.65 g 土样。解吸液

收稿日期:2015-05-15;修回日期:2015-07-18.

* 基金项目:煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室重点基金(2011DA105287-ZD201402).

作者简介:吴昕达(1990-),男,江苏常熟市人,硕士研究生,从事土壤修复技术研究.

** 通讯作者:袁兴中(1963-),男,四川万源人,教授,博士,从事生态系统生态学研究.E-mail:1072000659@qq.com.

为 500 mL 的 0.05 mol/L NaNO₃ 溶液。阴、阳极均采用铂电极。直流电压由稳压电源提供,保持土壤层电压 10.0 V。即土壤层电压梯度 10.0 V/cm,当土壤中出现电压梯度峰时,这么高的电压梯度是可能出现的^[9]。此外,这个电压梯度可以使解吸下来的 CrO₄²⁻ 离子在平均 32 s 左右的时间内快速迁移出土壤层^[10],减少解吸动力学曲线中的时间误差。实验所用主要仪器见表 2。

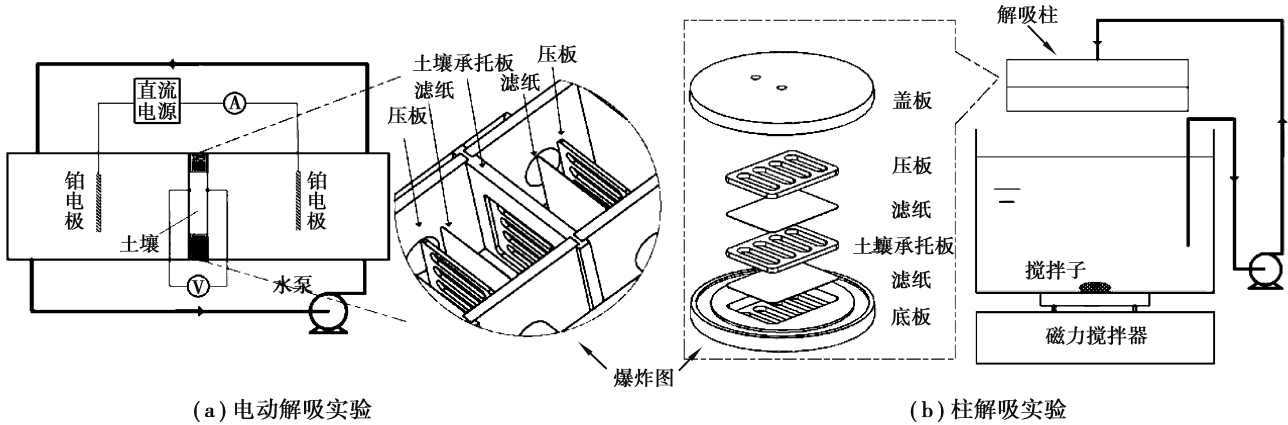


图 1 实验装置

表 1 土壤特征参数

| 土壤性质 | 参数 | 分析方法 |
|--------|----------------------|--|
| pH | 9.41±0.07 | 上海雷磁 PHS-3E 型 |
| 有机质含量 | (11.12±0.11)% | NCEA-C-1282, EPA |
| 全盐量 | 613±109 μs/cm | 森林土壤水溶性盐分分析(LY/T 1251-1999) |
| TCr | 11 811.7±661.4 mg/kg | 火焰原子吸收分光光度法(HJ 491-2009) |
| Cr(VI) | 4 092.0±120.1 mg/kg | 固体废物六价铬的测定碱消解/火焰原子吸收分光光度法(HJ 687-2014) |

表 2 电动解吸实验仪器

| 装置 | 规格/型号 | 数量 |
|------|---------------------|----|
| 直流电源 | 龙威 PS-305DM | 1 |
| 铂电极 | 上海罗素, Rousull 260 型 | 2 |
| 万用表 | 优利德, UT61B | 2 |
| 循环水泵 | 微型离心水泵 | 1 |

阴、阳极池中的解吸液始终通过循环水泵实现混合均匀,从土壤中电迁移出来 CrO₄²⁻ 离子在绕到阴极端时会有一部分再次在电场作用下穿过土壤,模拟电动修复实验中上游断面解吸下来的 CrO₄²⁻ 离子进入下游断面的情形。阳极产生的 H⁺ 离子与阴极产生的 OH⁻ 阴离子在混合过程中也得到及时中和,使 pH 值得以稳定。水温控制在 20.0±0.5 °C,因土壤太薄无法直接进行温度测量,使用 Comsol Multiphysics 软件模拟的结果显示,实验条件下电热效应导致的土壤层升温不足 0.1 °C。

1.2.2 实验步骤

实验分 3 个阶段,第一阶段:保持 10.0 V 的土壤电压通电 76 h;第二阶段:改变电场方向,仍采用 10.0 V 的土壤电压继续通电 72 h;第三阶段:停止通电,装置静置 20.5 h。3 个实验阶段中,每隔一定时间取 4 mL 水

样(同时再补充等量的 NaNO_3 溶液)^[11],经 0.45 微米滤膜过滤后,测定 Cr(VI) 浓度。实验中还依据蒸发情况及时补充少量 NaNO_3 溶液以保持水位恒定。通电过程中,与电脑相连的万用表实时记录土壤两端电压和电流。同时进行三组平行实验,取其均值做电动解吸动力学曲线。

1.3 柱解吸实验

柱解吸实验装置见图 1(b)。土壤承托板(结构与电动解吸装置相同,仅尺寸小些)中土样量为 0.35 g。解吸液浓度同电动解吸实验,体积为 400 mL。从柱状淋洗装置中出来的含铬(VI)淋洗液进入集水槽,然后又被水泵回注入柱解吸装置内再次进行淋洗。淋洗液温度控制在 20.0 ± 0.5 °C。采样时间及方法同电动解吸实验。同时进行 3 组平行实验,取其均值做柱解吸动力学曲线。

2 结果与讨论

Cr(VI) 电动解吸和柱解吸动力学曲线见图 2。采用 Elovich 方程对两条动力学曲线进行拟合,得到电动解吸动力学方程(1)和柱解吸动力学方程(2):

$$Q_e = 2.39 \ln t + 21.87 \quad R^2 = 0.44 \quad (1)$$

$$Q_e = 7.01 \ln t + 25.40 \quad R^2 = 0.81 \quad (2)$$

式(1)(2)中: Q_e 、 Q_c 分别为电动解吸实验、柱解吸实验的 Cr(VI) 解吸率,%; t 为解吸时间,h。

使用 Origin 软件中的 Compare Datasets 功能对两组数据的动力学方程进行比较。结果显示,在显著性水平 $\alpha = 0.05$ 情况下, $F = 55.19$, $p = 3.60 \times 10^{-13}$ 。电动解吸与柱解吸之间存在显著差异。

pH 监测结果显示两个实验的解吸液 pH 值都稳定在 8.0 左右,可排除两者之间的差异来自温度和 pH 的影响^[12]。因此,可认为是电场作用导致了土壤 Cr(VI) 解吸效率的下降。

从图 2 可看出,两个实验的动力学曲线都出现显著的波动现象。柱解吸动力学曲线的波动振幅和频率均比较规则,而电动解吸的动力学曲线波动幅度明显大于柱解吸,且规则性也变差。这种周期性的波动可能是由于解吸出来的 Cr(VI) 离子再次进入(通过电场作用或渗流作用)土壤之后,有少部分被再次吸附到土壤颗粒形成的缝隙内,当积累到一定程度后,突然“崩塌式”地再次解吸,如此反复,形成波动。而常见的批解吸实验中^[11,13],土壤与溶液完全混合,土壤颗粒分散在溶液中,且与溶液始终处于相对运动的状态,无法形成稳定、细密的孔隙。因此,批解吸动力学曲线呈现平滑的形态。

图 2 还显示,当有电场存在时,波动的规律性遭到一定程度的破坏,这可能是由于部分 CrO_4^{2-} 离子在电场作用下被约束在土壤内的“盲孔”中所致。如图 3(a)所示,部分 CrO_4^{2-} 离子在电场作用下进入盲孔,直至外加电场被盲孔内聚集的负离子形成的内电场抵消, CrO_4^{2-} 不再进入盲孔。由于在微观层面,土壤孔隙内的电场强度实际上受多种因素的影响,始终处于一定的波动状态。这导致盲孔中的部分 CrO_4^{2-} 离子可能会在一定情况下被释放出来,与上文谈到的周期性波动叠加,导致波动幅度增大,规律性被破坏。同时,被电场约束在盲孔内的 CrO_4^{2-} 离子也导致了 Cr(VI) 解吸率的下降。而对柱解吸而言,由于盲孔中的溶液处于相对静止状态(“死水区”),除了浓差扩散外,不存在其他作用力将 CrO_4^{2-} 离子推进盲孔,因此,其 Cr(VI) 解吸率高于电动解吸。

在电动解吸实验的第二阶段(76~148 h),虽然电场方向发生了转换,但 Cr(VI) 解吸率并未上升。这可能是由于虽然原有盲孔中的 CrO_4^{2-} 离子被释放出来,但土壤体系内的孔隙分布从统计角度而言是分布均匀、各向同性的,盲孔的开口朝向没有主导取向。从某一盲孔中逃逸出来的 CrO_4^{2-} 又被下游的盲孔所捕获

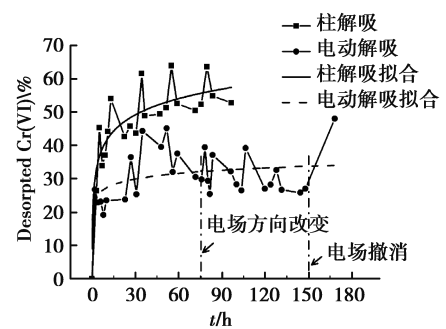


图 2 Cr(VI) 解吸动力学曲线

(图 3(b))。此外,当外电场换向时, CrO_4^{2-} 离子逃出盲孔所需的时间越长(复杂或深的盲孔),其他阳离子进入盲孔的量就越大,从而中和盲孔内部的电场强度,削弱 CrO_4^{2-} 离子逃离盲孔的驱动力,最终部分 CrO_4^{2-} 离子被长时间滞留在盲孔内,导致 Cr(VI)解吸率下降。当盲孔分形维数较高时,这种现象可能更严重。

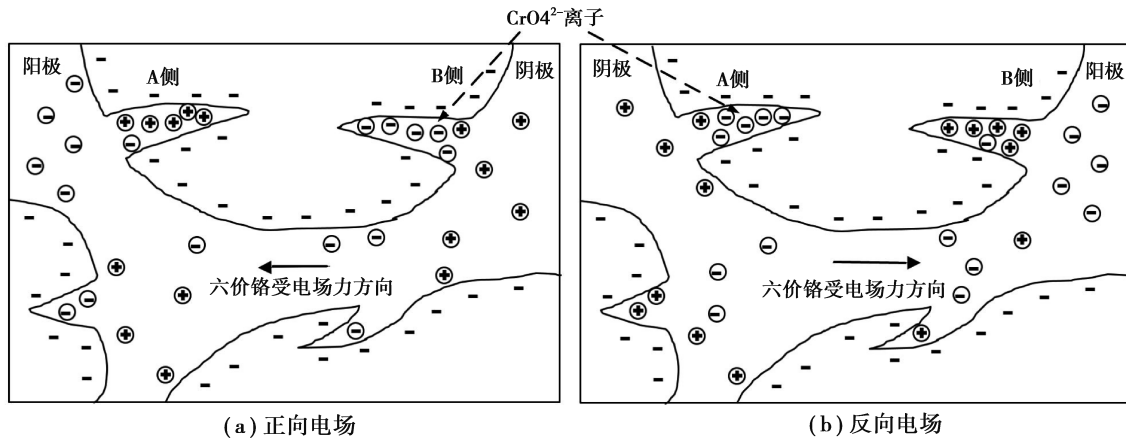


图 3 电场反向前后 CrO_4^{2-} 离子被约束在“盲孔”中的情况

在电动解吸实验的第三阶段(148~168.5 h),电场撤消,Cr(VI)解吸率回升,考虑到这时土壤层内的 CrO_4^{2-} 离子,要靠浓差扩散才能进入解吸液,而非第一、二阶段时靠电场力快速进入解吸液,实际的 Cr(VI)解吸率应比图 2 中显示的更高,接近柱解吸的平均水平。这可能是由于在电场撤消后,盲孔中的 CrO_4^{2-} 离子通过浓差扩散作用从盲孔中释放出来。这一理论在微观上可以解释为何与恒定直流电场相比,脉冲电场电动修复实验中的离子去除率时高时低的问题^[14, 15]。

上述分析中 CrO_4^{2-} 离子在土壤孔隙内聚集、崩塌式地再次解吸以及被电场约束富集在盲孔内的现象也会同时发生在其它阴(或阳)离子身上,如:解吸液中的 NO_3^- 离子。 NO_3^- 离子的局部富集会通过离子交换作用促进 CrO_4^{2-} 离子的解吸,即:电场通过其它阴离子强化了 CrO_4^{2-} 离子的解吸,使 Cr(VI)解吸率升高。但是,实验中没有观察到这一现象,这可能是在实验中电场的强化解吸作用弱于盲孔约束效应。然而,基于 Suzuki 等^[16] 砷污染土壤电动修复实验结果的计算显示,其电动修复中的砷最大去除率为 50% (pH=7.2),远高于其批解吸实验得到的砷最大去除率 26%,说明在其实验中盲孔约束效应弱于电场强化解吸效应。

综上所述,现有电动修复理论体系中认为重金属离子解吸过程不受电场影响的假设并不成立,电动修复中电场对土壤重金属的解吸具有显著影响,促进作用和抑制作用同时存在,何种作用占优势受多种因素影响,如电场作用模式、强度、土壤特征等。这些因素之间是如何相互作用影响目标重金属的解吸行为,还有待今后深入研究。

3 结 论

铬污染土壤电动修复实验中,电场对 Cr(VI)的解吸具有显著影响;电场对土壤 Cr(VI)解吸的抑制作用大于促进作用,在宏观上表现为 Cr(VI)解吸率下降,解吸过程的稳定性下降。

参考文献:

- [1] YEUNG A T, GUO Y Y. A Review on Techniques to Enhance Electrochemical Remediation of Contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 195: 11-29
- [2] U. S. Interstate Technology & Council (ITRC). Emerging Technologies for the Remediation of Metals in Soils: Electrokinetics

- [R].1997
- [3] YEUNG A T.Milestone Developments, Myths, and Future Directions of Electrokinetic Remediation[J].Separation and Purification Technology,2011,79(2):124-132
- [4] PROBSTEIN R F,HICKS R E.Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields[J].Science,1993,260:498-503
- [5] ACAR Y B,ALSHAWABKEH N A.Principles of electrokinetic remediation[J].Environmental Science and Technology,1993,27:2638-2647
- [6] AL-HAMDAN A Z, REDDY K R. Electrokinetic Remediation Modeling Incorporating Geochemical Effects [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering,2008,134(1):91-105
- [7] 徐国栋.土壤电动修复中重金属迁移的模拟研究[D].甘肃:兰州大学资源环境学院,2014
- [8] PAZ-GARCIA J M,JOHANNESSON B,OTTOSEN LM,et al.Modeling of Electrokinetic Processes by Finite Element Integration of the Nernst-Planck-Poisson system of equations[J].Separation and Purification Technology,2011,79(2):183-192
- [9] 谭雪莹,李东,李洋,等.铅污染土壤电动淋洗联合异位修复实验[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2014,31(11):89-92
- [10] LI D,XIONG Z,NIE Y,et al.Near-anode Focusing Phenomenon Caused by the High Anolyte Concentration in the Electrokinetic Remediation of Chromium(VI)-contaminated Soil[J].Journal of Hazardous Materials,2012,229-230:282-291
- [11] SHI Z Q,DI TORO D M,ALLEN H E,et al.A General Model for Kinetics of Heavy Metal Adsorption and Desorption On Soils [J].Environmental Science and Technology,2013,47(8):3761-3767
- [12] 胡宁静,骆永明,宋静,等.长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J].土壤学报,2007,44(3):437-443
- [13] 许超,夏北城,林颖.EDTA 和柠檬酸对污染土壤中重金属的解吸动力学及其形态的影响[J].水土保持学报,2009,23(4):146-151
- [14] 席永慧,梁穉稼,周光华.重金属污染土壤的电动力学修复试验研究[J].同济大学学报:自然科学版,2010,38(11):1626-1630
- [15] JO S U,KIM D H,YANG J S,et al.Pulse-enhanced Electrokinetic Restoration of Sulfate-containing Saline Greenhouse Soil[J].Electrochimica Acta,2012,86:57-62
- [16] SUZUKI T,MORIBE M,OKABE Y,et al.A Mechanistic Study of Arsenate Removal from Artificially Contaminated Clay Soils by Electrokinetic Remediation[J].Journal of Hazardous Materials,2013,254-255:310-317

Effect of Electric Field on Desorption Kinetics of Cr(VI) in Cr-contaminated Soil

WU Xin-da, LI Dong, FAN Min, YUAN Xing-zhong

(Department of Environmental Science, School of Resources and Environmental Science,
Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Prevalent electrokinetic remediation theory assumes that desorption of heavy metals in soils is independent of the electric field; which, however, is proven by experiments. This research explores the validation of this hypothesis by comparing electrokinetic desorption kinetics with column desorption kinetics with historically Cr-contaminated soil, and results show that electric field significantly influences the desorption kinetics of Cr(VI) in soil, denying prevalent independency hypothesis. New theory thinks that electric field exerts both positive and negative effects on metal desorption kinetics simultaneously and advantage conversion between these two effects is affected by other factors. In this research, negative effect surpasses positive effect resulting in decrease of Cr(VI) desorption and interaction between these two effects also deteriorates the stability of Cr(VI) desorption kinetics.

Key words: electric field; desorption; contaminated soil; electrokinetic remediation; chromium