



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202001010

中图分类号 X53

文献标识码 A

张开轩, 罗泽娇. 铬污染土壤电动修复过程中典型阴离子的迁移特征[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3515-3526.

ZHANG Kaixuan, LUO Zejiao. Migration characteristics of typical anions in the process of electrokinetic remediating Cr(VI)-contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3515-3526.

铬污染土壤电动修复过程中典型阴离子的迁移特征

张开轩, 罗泽娇*

中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074

第一作者: 张开轩(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 土壤污染修复。E-mail: 2907646733@qq.com

*通信作者: 罗泽娇(1970—), 女, 博士, 教授。研究方向: 土壤污染修复。E-mail: zjluo@cug.edu.cn

摘要 为揭示典型阴离子在电动修复六价铬污染土壤过程中的迁移行为, 以人工配置的 Cr(VI) 污染蒙脱石模拟供试土壤, 蒸馏水作为阴阳极电解液, 在电压梯度为 $2\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下进行电动修复实验; 并分别对比分析各组实验的电流、pH、电导率、能量损耗参数的变化。结果表明, 5 种阴离子在土壤电动修复过程中的迁移顺序为: $\text{NO}_3^- > \text{Cr(VI)} \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{PO}_4^{3-}$ 。相比于酸性土壤, 偏中性的土壤环境更利于 Cr(VI) 向阳极的迁移, 而酸性土壤会导致电动修复过程能耗的增加, 更容易产生聚焦现象。土壤中 CO_3^{2-} 、 OH^- 和 PO_4^{3-} 的存在, 能有效地缓解电动修复过程中产生的聚焦现象, 而且能加速土壤中 Cr(VI) 的去除; PO_4^{3-} 的存在能将 Cr(VI) 的去除率提高到 99.9% 以上。本研究结果可为电动修复六价铬污染土壤电解液的选择提供参考。

关键词 污染土壤修复; 电动修复; 阴离子迁移; 离子迁移行为

随着我国工业的快速发展, 广泛应用于电镀、金属加工、制革、染料、钢铁和化工等行业的铬(Cr)已成为一种主要的工业场地土壤污染物^[1-2]。Cr 主要是以六价铬 Cr(VI) 和三价铬 Cr(III) 两种价态形式存在, 而且 Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的 500 倍^[3]。Cr(VI) 活性较高, 不易被土壤吸附, 容易对环境造成影响。因此, 土壤中重金属 Cr(VI) 的去除已成为污染土壤修复的一个重要课题^[4-6]。

Cr 污染场地的治理途径主要有两种: 一是将 Cr 从被污染的土壤及地下水中清除; 二是改变 Cr 在土壤中的赋存形态, 将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 降低其毒性。但是, 第二种修复技术并未将 Cr(VI) 从土壤中彻底去除, 存在修复后受扰动被再次氧化, 释放到环境的风险。同时, 常用还原剂(如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等)存在二次污染的风险。土壤电动力学修复技术能有效去除土壤中的 Cr(VI), 而且具有二次污染风险小的优点, 是目前 Cr(VI) 污染土壤修复领域研究的热点。

传统电动修复工艺一般从控制土壤 pH^[7-9]、增加土壤中污染物的溶解能力^[10-12]、电动修复与其他修复技术联用^[13-14]、优化电极空间构型^[15]、在电极室与土壤室之间添加可渗透性反应墙(PRB)^[16-17]等几个方面提高效率。Cr(VI) 常以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 等的可溶形态在土壤中迁移、扩散^[18]。这些带负电的离子在电力的驱动下向阳极迁移^[19-20]。但是, 在实际 Cr(VI) 污染场地中, 常常同时存

收稿日期: 2020-01-03; 录用日期: 2020-05-14

基金项目: 湖北省技术创新专项(2017ACA092)

在 Cl^- 、 NO_3^- 等负电的离子^[21]。这些带负电离子的存在，会增加修复过程中电能的消耗，影响 Cr(VI) 的去除效率^[22]。目前，多数研究都着重于调整运行参数来提高修复效率。了解土壤中常见的阴离子对 Cr(VI) 污染土壤电动修复效率的影响有重要意义，有必要对其进行探究，但由于真实的土壤体系中涉及的干扰离子过多，同时土壤中的还原性物质可能会将 Cr(VI) 还原，不便于计算单位能量损耗，因此，本文借鉴国内外学者利用黏土矿物纯体系开展研究^[17]的思路，也选择在黏土矿物的纯体系中开展研究。为了明晰这些离子对电动力学修复过程中 Cr(VI) 迁移的影响，本研究选用高纯蒙脱石模拟 Cr(VI) 污染土壤。这是因为，含水率是影响电动修复效率的重要因素之一^[23]，相比于高岭土和伊利石，蒙脱石在配置成饱水且适用于电动修复的土壤时，含水率最接近实际污染土壤。参考已有的研究成果^[24-27]，选择以纯水作为电解液，在电压梯度为 $2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的条件下，选用石墨电极进行电动修复实验。同时，分别向人工配制的 Cr(VI) 污染蒙脱石中添加一定浓度的 NaNO_3 、 NaCl 、 NaOH 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 ，探究单一阴离子在电动修复中的行为特征，分析其对 Cr(VI) 迁移的影响。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和装置

pH 计 (pH-3C 型, 上海越平科学仪器有限公司)、电导率仪 (DDS-307 型, 上海越平科学仪器有限公司)、恒温鼓风干燥箱 (DHG-9030A, 上海一恒科学仪器有限公司)、电子天平 (FA2204, 上海力辰仪器科技有限公司)、火焰原子吸收分光光度计 (TAS-990F 型, 北京普析通用仪器有限责任公司)、直流恒压电源/电流/电压表 (MS-305D 型, 深圳迈盛科技有限公司)、水平恒温振荡器 (SHA-BA 型, 绍兴苏珀仪器有限公司)、离心机 (LC-LX-H185C 型, 上海力辰仪器科技有限公司)、紫外分光光度计 (754N 型, 上海精科仪器有限公司)。

电动修复实验装置是长×宽×高为 $45 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ 的自制有机玻璃槽，电极采用柱状石墨电极 ($L \times \varphi = 15 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$)，阴阳极室各放置 3 个电极，见图 1。其中，土壤室尺寸为 $25 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ ，阴阳极室尺寸均为 $10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ ；阴阳极室与土壤室之间均使用隔板隔开，隔板为均匀多孔的有机玻璃隔板；阴阳极隔板上附有多孔滤膜，用于防止土壤进入电极室；与阴阳极室相连的是蠕动泵，用于保证电解液的体积恒定。

1.2 实验材料

实验试剂：重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO_3)、硫酸 (H_2SO_4) 均为优级纯；氯化钾 (KCl)、磷酸 (H_3PO_4)、二苯碳酰二肼 ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$)、氢氧化钠 (NaOH)、氯化镁 (MgCl_2)、磷酸三钠 (Na_3PO_4)、硝酸钠 (NaNO_3)、氯化钠 (NaCl)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、硫酸钠 (Na_2SO_4) 均为分析纯。

实验供试土壤由高纯蒙脱石模拟，电导率为 $61 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，有机物质含量为 0.02%，pH 为 8.67，矿物组成为 74.8% SiO_2 和 19.0% Al_2O_3 ，其他成分为 6.2%。借鉴 GUEMIZA 等^[28]的观点， Cr(VI) 含量为 $2400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 可用于模拟高浓度 Cr(VI) 污染土壤进行实验。为保证蒙脱石中 Cr(VI) 物质的量与目标阴离子相同，向 400 mL 水中分别加入 0.025 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 0.05 mol NaNO_3 (或 0.05 mol NaCl 或 0.05 mol NaOH 或 0.05 mol Na_2SO_4 或 0.05 mol Na_2CO_3 或 0.05 mol Na_3PO_4)，充分搅拌溶解，然后将所得的溶液加入 1 kg 蒙脱石中，充分搅拌混匀，放置 48 h，作为供试土壤。

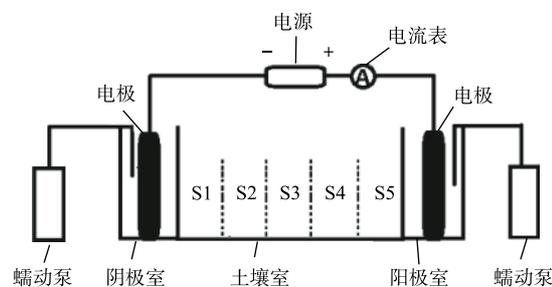


图 1 电动修复装置实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the EK test set-up

1.3 实验方法

将 1 kg 高纯蒙脱石置于土壤室之中，铺平、压实；在阴阳 2 个电极室中倒入 300 mL 去离子水，使水平面略低于土壤界面，将柱状石墨电极连接到直流电源正负极，接通直流电源，土壤间的电压梯度为 $2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，连续工作 168 h；使用蠕动泵保持阴阳极电解液的体积不变，阴阳极电极室内的电解液每 24 h 更换 1 次，每天测试阴阳极电解液中的 Cr(VI) 浓度和目标阴离子的浓度、电解液 pH、电导率，并且记录工作电流。实验结束后，将土壤从阴极到阳极 0~5、5~10、10~15、15~20、20~25 cm 划分为 5 部分，分别记作 S1、S2、S3、S4、S5；并测定不同区域的含水率、pH、电导率、Cr(VI) 浓度以及目标阴离子浓度。实验分为 7 组，分别为 Cr 组（未添加其他阴离子）、CN 组（添加 NO_3^- ）、CCl 组（添加 Cl^- ）、CO 组（添加 OH^- ）、CS 组（添加 SO_4^{2-} ）、CC 组（添加 CO_3^{2-} ）、CP 组（添加 PO_4^{3-} ）。

1.4 分析方法

阴阳极电解液以及土样 pH 和电导率的测定参照《土壤 pH 值的测定 电位法》(HJ 962-2018) 和《土壤电导率的测定 电极法》(HJ 802-2016)^[29]。土壤中 Cr(VI) 含量的测试参照《固体废物 Cr(VI) 的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》(HJ 687-2014)^[25]。电极室中液体的 Cr(VI) 浓度测试参照《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467-1987)^[25]。土样含水率的测试参照《土壤水分测定法》(GB 7172-1987)^[30]。土样中 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的提取参照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)^[30]。土样以及电解液中的 PO_4^{3-} 的测定参照《水质磷酸根离子的测定 离子色谱法》(HJ 669-2013)^[31]、 NO_3^- 的测定参照《水质硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法(试行)》(HJ/T 346-2007)^[32]、 SO_4^{2-} 的测定参照《水质硫酸盐的测定 铬酸钡分光光度法》(HJ/T 342-2007)^[32]、 CO_3^{2-} 的测定参照《地下水水质检验方法 滴定法测定碳酸根、重碳酸根和氢氧根》(DZ/T 0064.49-1993)^[33]、 Cl^- 的测定参照《水质氯化物的测定 硝酸银滴定法》(GB 11896-1989)^[32]。

1.5 单位能量损耗

本研究中的单位能量损耗 (energy consumption, Q_{ec}) 均为电能的消耗^[34]，计算方法见式 (1)。

$$Q_{ec} = \frac{1}{m_{\text{Cr(VI)}}} \int V I dt \quad (1)$$

式中： Q_{ec} 为单位能量损耗， $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； $m_{\text{Cr(VI)}}$ 为去除 Cr(VI) 的质量，mg； V 为工作电压，V； I 为工作电流，mA； t 为修复时间，h。

2 结果与讨论

2.1 电动修复过程中的电流变化

各组实验在电动修复 0~24 h 时间内的电流变化情况如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出，在第 1 天的修复过程中，每组实验的电流都是在短时间内快速上升，大约在 5~10 h 达到电流峰值，然后下降，逐渐稳定。这与电流与土壤介质溶液中存在的溶解离子浓度呈正相关的规律^[35]一致。从土壤添加的成分可知，Cr 组中土壤离子强度最小，因此电流峰值最低。CN 和 CCl 组离子强度大致相同，所以电流曲线也大致相同，而 CO 组的电流峰值介于 CCl 和 Cr 组之间。这是因为， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中可逐渐水解为 CrO_4^{2-} ^[36-37](见式 (1))，导致 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液与蒙脱石混合后土壤的初始 pH 约为 4，CO 组在添加 NaOH 后 OH^- 与 H^+ 反应生成 H_2O ，降低了离子强度，导致电流峰值低于 CCl 组。相比 Cr 组，CO 组中存在 Na^+ ，离子强度较高，因此电流峰值高于 Cr 组。CC 组的电流峰值略低于 CN 组。这是因为，添加到土壤中的 CO_3^{2-} 与土壤中的 H^+ 反应生成 HCO_3^- (见式 (2))，降低了离子强度；而且，随着时间的积累，阳极电解水^[38]产生的 H^+ 会进入土壤使 HCO_3^- 转化为 CO_2 和 H_2O (见式 (3))，进一步减小电流。CS 组的电流峰值最高，这与 CS 组离子强度较大，而且 SO_4^{2-} 也会以溶解

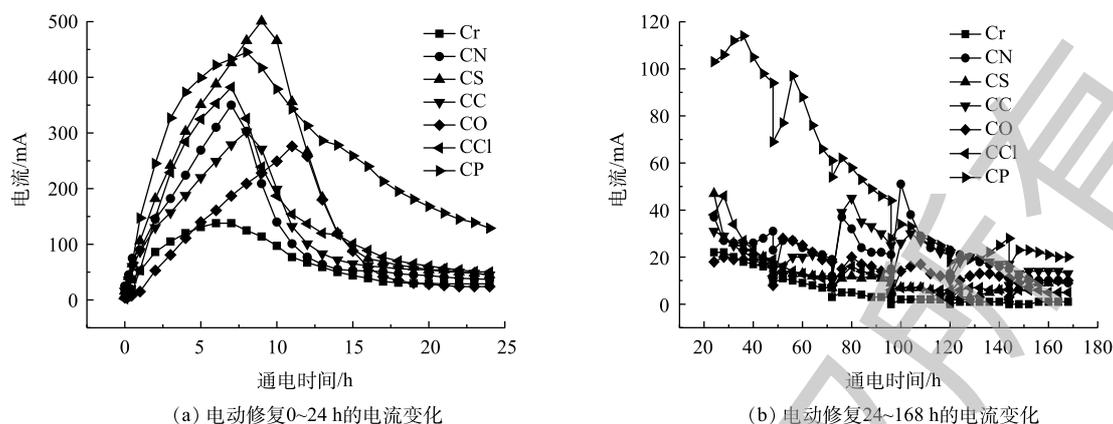


图2 电动修复过程中的电流变化

Fig. 2 Electric current variation during electrokinetic remediation

离子形态迁移有关。CP组离子总量大,所以电流较高,但是CP组峰值小于CS组。这可能是由于CP组中离子迁移快,当电流达到峰值时,CP组较CS组有更多的离子从土壤室迁移出来;同时,CP组中 PO_4^{3-} 的酸缓冲能力能降低系统中 H^+ 浓度。因此,CP组电流峰值小于CS组。

实验时间进行到24~168 h的电流变化如图2(b)所示。由于每天更换电解液移除了电极室中积累的离子,导致两极间的离子浓度降低,因此更换电解液前后产生了电流的巨变。随着阴阳两极电解水过程的进行,产生了 H^+ 和 OH^- ,电流逐渐增大而达到峰值,当大部分可移动离子迁移出土壤后,电流出现相应的降低^[32]。Cr、CS、CCl、CO组总体呈逐渐下降的趋势,CN组和CC组在72 h后电流的突然增大。这是因为,在实验前期发生了离子的聚焦现象^[39-40],阻碍了离子的迁移;而随着实验的进行,土壤逐渐酸化,电渗流^[41]对离子迁移的作用增强,本应该向阳极移动的阴离子随着电渗流向阴极回流,聚焦现象逐渐缓解,土壤中的离子分布趋向平均,导致电流不减反增。CP组电流一直高于其他组。这是因为,CP组土壤中的离子分布均匀,土壤不同位置离子强度相近,更利于离子的迁移,未出现明显的聚焦现象。



2.2 电动修复过程中阴阳极电解液和土壤电导率的变化

实验过程中阴、阳两极电解液的电导率变化情况如图3所示。综合图3(a)和图3(b)可知,电导率随着每天更换电解液整体呈下降趋势,部分实验组在实验进行时有电导率回升的现象。这是因为,聚焦现象逐渐的缓解,电流增大,阴阳两极电解水更强烈,产生了更多离子^[4],使电导率上升。实验的前6 d,CP组阴阳极电解液的电导率大于其他组,说明CP组中离子的迁移速度快,更多的离子迁移到电极室;同时,CP组电流大,电极室中产生的 H^+ 或者 OH^- 更多,因此电解液的电导率高于其他组。

土壤电导率直接反映了该区域的离子强度。图4为实验前后土壤电导率的变化。土壤电导率高,表明此区域发生了离子聚焦现象。Cr组、CN组、CCl组、CS组有很明显的聚焦现象发生。这4组实验中都存在某一区域土壤电导率远高于初始电导率的现象,离子聚集的区域电阻相对较小,这片区域的分压也会随之减小,导致电迁移力下降;当离子经过此区域时移动减缓,于是积累的离子越来越多,导致Cr(VI)的去除效率下降。CO组、CC组和CP组的聚焦现象不明显。这是

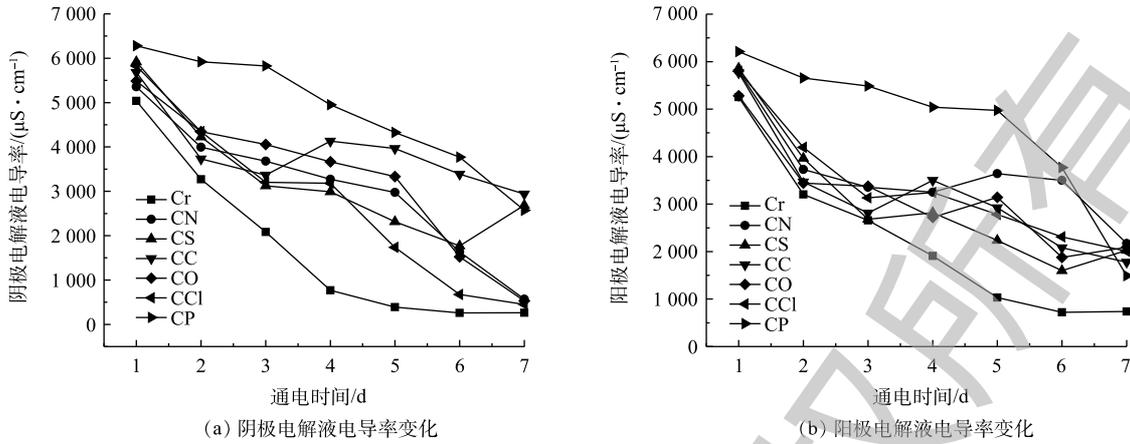


图 3 电极电解液电导率变化

Fig. 3 Changes in electrical conductivity of electrolytes

因为， OH^- 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的酸缓冲作用，中和了土壤体系中的 H^+ ，降低了离子浓度。

2.3 电动修复过程中土壤和阴阳极电解液 pH 的变化

实验过程中阴阳极电解液的 pH 变化如图 5 所示。综合图 5(a)和图 5(b)可知，电解液 pH 与电流大小变化密切相关，电流大，阴极产生更多的 OH^- ，阳极产生更多 H^+ ^[42]，从而影响 pH。

土壤 pH 变化过程见图 6，由于阴极产生了 OH^- ，所以靠近阴极的 S1 区域 pH 普遍高于其他部分。理论上，阳极产生的 H^+ 进入土壤会

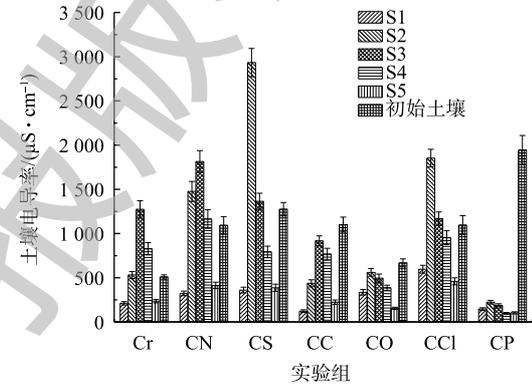


图 4 实验前后各土壤区域电导率变化

Fig. 4 Changes of soil conductivity in different regions before and after experiment

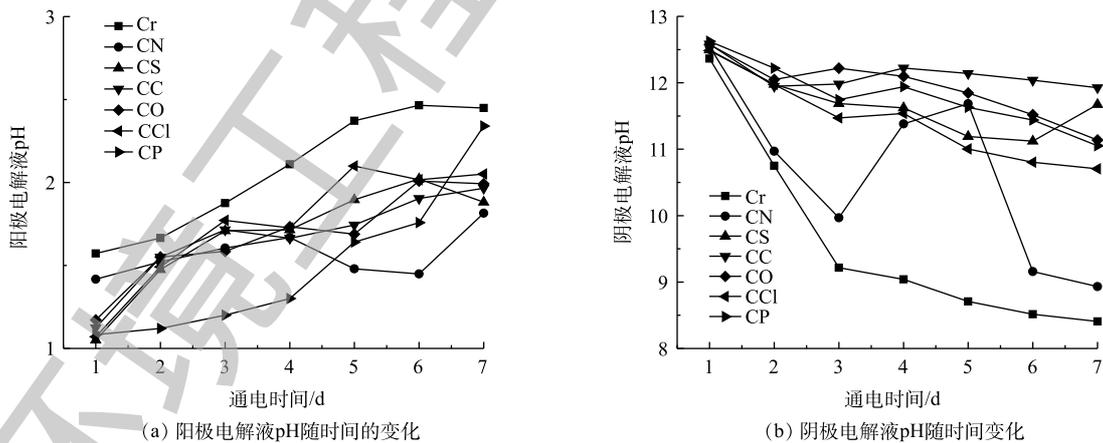


图 5 电极电解液 pH 随时间变化

Fig. 5 Changes in pH of electrolytes

使得靠近阳极的 S5 区域 pH 很低。但是，S5 区域 pH 略高于土壤中间部分。这是因为，多数实验组都发生了聚焦现象，导致 H^+ 迁移到聚焦处时移动速度减缓，也聚集在此区域，使得聚焦区域 pH 降低，低于 S5 区域。从图 6 中还能发现，S2、S3、S4、S5 区域的 pH 均低于初始值。这是因

为, H^+ 电迁移速率大于 OH^- ^[43], 导致 H^+ 和 OH^- 汇合的区域不是土壤的中间区域, 而是更靠近阴极的区域。

2.4 电动修复前后土壤含水率的变化

实验前后土壤含水率变化如图7所示。电动修复后, 各部分土壤含水率较初始值均有增加, 靠近阴阳两极的区域含水率高于其它区域。这主要是由于液体从电极室直接扩散至土壤中。含水率最低的区域出现在远离电极室的S3区域或S2区域。低含水率出现在S2区域而非S4区域是因为, 随着实验的进行, 土壤pH逐渐降低, 电渗流向阴极流动, S2区域的水分向S1转移, S3区域距离电极室远, 含水率低, 从S3向S2通过电渗流输送的水分较少, 而S5区域的含水率很高, 因此通过电渗流向S4输送的水分较多, 导致S4的含水率大于S2。

2.5 电动修复过程中Cr(VI)的去除情况

在本实验过程中, 几乎所有的Cr(VI)都在阳极室收集并去除, 迁移到阴极室的Cr(VI)几乎为0。这是因为, Cr(VI)以含氧酸根的阴离子形式存在, 在电迁移的作用下向阳极移动, 尽管电渗流向阴极, 但在实验初期Cr(VI)浓度很高, 电迁移对Cr(VI)的作用远远大于电渗流^[48]。

由表1中可以看出, 随着时间的增加, 每天移除的Cr(VI)大体呈下降趋势。CP组第1天的去除量领先于其他实验组; CO组、CC组和CS组紧随其后; CCl组、CN组和Cr组分别为最后3位。这是因为, 土壤对Cr(VI)的吸附能力随pH增加而降低^[13], CP组、CO组和CC组的土壤初始pH都接近7, 而其他组pH约为4。所以CP组、CO组和CC组中的Cr(VI)更容易解吸。同时, CP组离子强度最高, 且电动修复过程中未出现明显的聚焦现象, 电流持续处于高水平状态。因此, CP组去除量最大。CS组离子强度也比

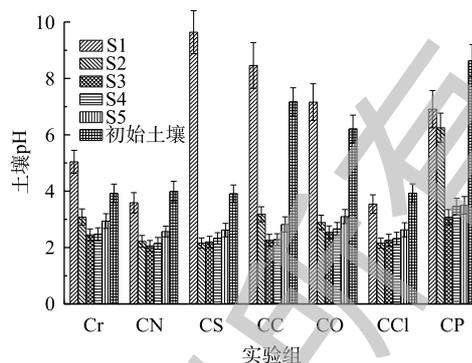


图6 实验前后各位置土壤pH的变化

Fig. 6 Changes of soil pH in different regions before and after experiment

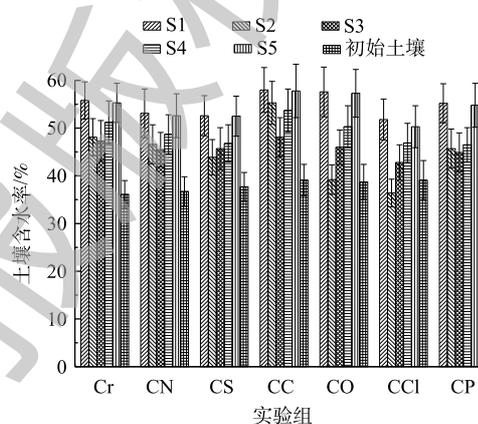


图7 实验前后土壤含水率的变化

Fig. 7 Changes of soil water content in different regions before and after experiment

表1 各实验组每天移除Cr(VI)的质量

Table 1 Daily removal of Cr(VI) mass in each group

时间/d	Cr/mg	CN/mg	CS/mg	CC/mg	CO/mg	CCl/mg	CP/mg
1	188	274	601	650	586	327	872
2	121	109	142	155	178	90.1	526
3	63.0	111	77.2	142	177	49.3	381
4	34.0	97.8	72.2	134	115	52.4	293
5	23.6	111	44.4	106	120	23.4	155
6	17.7	129	38.9	70.9	60.9	31.1	71.5
7	22.4	52.2	48.0	53.2	62.3	27.7	13.5

CCl组、CN组和Cr组高, Cr(VI)的迁移相对较快。在实验后期, 部分实验组出现了Cr(VI)的去除量突然增大的现象。这说明实验过程中的聚焦现象正在逐渐解除, 不同区域土壤中可移动离子的浓度趋向于平均, 加快了离子的迁移。

由图8可以看出, 除CP组外, 其他组均出现了Cr(VI)的聚焦现象。其中, Cr组、CN组、CS组和CCl组的聚焦现象较为严重, Cr(VI)分别聚集在S2或者S3区域且土壤含量均高于初始值。CO组中Cr(VI)虽然也聚集在S2区域, 但含量也小于初始值, CC组中S2、S3、S4区域的Cr(VI)含量相当, 均低于初始值, CC组的Cr(VI)分布较CO组均匀。这是因为, 相同物质的量的 CO_3^{2-} 较 OH^- 能结合更多的 H^+ , 有利于Cr(VI)从土壤解吸, 缓解了聚焦现象。CP组的Cr(VI)去除效果很好, 每部分土壤的去除率均达到99.9%以上。

2.6 电动修复过程中去除Cr(VI)的能量消耗情况

根据能量消耗模型所计算的每去除1 kg Cr(VI)所消耗的能量如图9所示。电动修复的前3 d, CC组和CO组的 Q_{ec} 较低。这是因为, 这两组的初始pH最接近中性, 一方面有利于Cr(VI)的解吸; 另一方面避免了 OH^- 或者 H^+ 对能量的消耗。而随着阳极产生 H^+ 的量增多, 土壤逐渐酸化, 聚焦现象发生, Q_{ec} 较之前略有增加。Cr组初始离子强度低, 而且初始pH很低, Cr(VI)从土壤解吸相对困难, 易形成聚焦现象, 所以刚开始的 Q_{ec} 较高。CN组和CCl组前几天 Q_{ec} 很高, 可能是因为 NO_3^- 和 Cl^- 在实验土壤中的迁移优先于Cr(VI); 而且, 实验土壤中 H^+ 含量也很高, 导致前几天消耗的电能量主要用于迁移其他离子。因此, 前几天Cr(VI)的移除量较少, 后两天由于其他离子减少, 大部分能量用于Cr(VI)迁移, 导致 Q_{ec} 降低。CS组的 Q_{ec} 较CN组和CCl组低, 这可能是因为 SO_4^{2-} 与Cr(VI)的迁移能力相当, 或者略低于Cr(VI), 使相对更多的电能用于Cr(VI)的迁移。CP组前期 Q_{ec} 一直处于中等水平, 最后2 d的 Q_{ec} 明显增大。这是因为, 实验前期CP组土壤离子强度高, 电能用于各种离子的迁移, 而且CP组的电流一直较高, 阴阳极也会产生更多的 OH^- 和 H^+ , 增加能耗; 而在实验的最后2 d, 土壤中Cr(VI)已经有很大一部分迁移出土壤, 能量全部都消耗在其他离子的迁移上, 故 Q_{ec} 远高于其他实验组。这一现象也证明 PO_4^{3-} (或 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-)^[44]在实验土壤中的迁移显著慢于Cr(VI), 有助于Cr(VI)的去除。综上所述, 5种阴离子在土壤电动修复过程中的迁移顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{Cr(VI)} \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{PO}_4^{3-}$ 。

2.7 电动修复前后Cr(VI)以及其他阴离子去除率比较

表2显示了4组实验土壤中Cr(VI)和其他主要阴离子的去除率, 由于阴阳两极产生 OH^- 和 H^+ , 因此CC组和CO组中的 CO_3^{2-} 和 OH^- 无法计算去除率, 所以不参与讨论。从表中可以看出, CN组中Cr(VI)在S3区域聚集, 而 NO_3^- 在S2区域聚集。根据所观察到的实验现象以及之前所分析

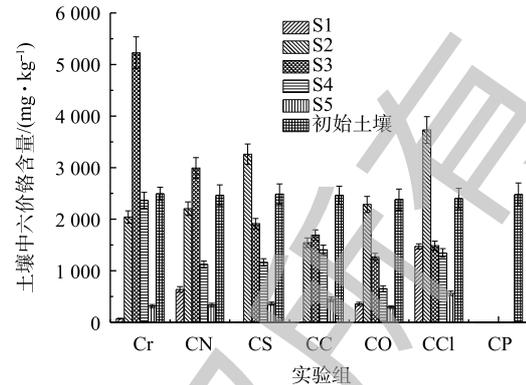


图8 各区域土壤Cr(VI)含量变化

Fig. 8 Changes of soil Cr(VI) content in different regions

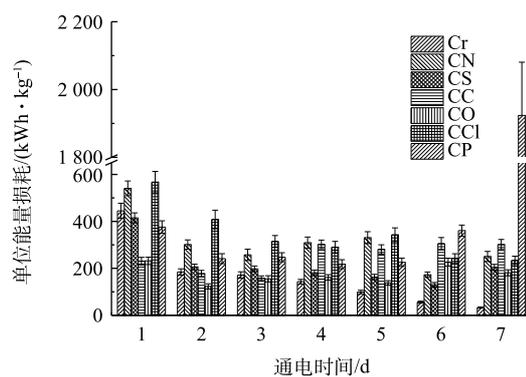


图9 电动修复过程中的能量损耗

Fig. 9 Energy consumption during electrokinetic remediation

表2 实验后各区域土壤中Cr(VI)与其他阴离子的去除率
Table 2 Removal rate of Cr(VI) and other anions in different soil regions after experiment %

实验组	CN组		CS组		CCI组		CP组	
	NO ₃ ⁻	Cr(VI)	SO ₄ ²⁻	Cr(VI)	Cl ⁻	Cr(VI)	PO ₄ ³⁻	Cr(VI)
S1	82.1	74.2	70.0	99.6	35.3	38.7	73.0	100.0
S2	-7.6	10.6	-119.0	-31.1	-47.1	-55.4	63.2	100.0
S3	4.4	-21.5	12.8	23.0	23.5	38.1	85.7	99.9
S4	58.7	54.5	52.6	53.3	47.1	44.0	91.6	99.9
S5	84.8	86.4	69.0	85.4	76.5	76.6	92.5	100.0

的迁移规律可知,随着实验进行到后期,电渗流对离子迁移的作用逐渐超过电迁移,阴离子会随着电渗流向阴极移动,原本聚集在S3的阴离子向S2方向迁移。由此推测,NO₃⁻的迁移超前于Cr(VI)。从总体上来看,NO₃⁻的去除率也是高于Cr(VI)的,符合推测。CCI组中Cl⁻和Cr(VI)均在S2区域聚集,而且其他区域的去除率也相近,证明Cl⁻在实验土壤中与Cr(VI)的迁移速率相仿。CS组中,SO₄²⁻与Cr(VI)都在S2区域聚集,但是SO₄²⁻在S2区域的去除率远小于Cr(VI)。这是因为,随着实验的进行,聚焦现象会逐渐缓解,聚焦区域的离子浓度会降低;同时,Cr(VI)在其他区域的去除率也高于SO₄²⁻。所以推测,SO₄²⁻在实验土壤中的迁移落后于Cr(VI)。CP组中PO₄³⁻和Cr(VI)的去除率都很高,但是Cr(VI)在每个区域的去除率都达到99.9%以上。而且,由图9也可以观察到,前5d的实验中CP组的 Q_{ec} 较低。这说明,能量大部分用于Cr(VI)的移除,后2d的 Q_{ec} 急剧升高。这是因为,大部分Cr(VI)在前5d已经迁移出了土壤,后2d消耗的电能大部分用于PO₄³⁻的移除,所以Cr(VI)的迁移是远远领先于PO₄³⁻的。此外,PO₄³⁻具有强大的酸缓冲能力,中和了H⁺,缓和了聚焦现象,降低了能耗,PO₄³⁻同时也具备与金属离子配合的能力^[45],使得Cr(VI)的去除率大大提高。

3 结论

1) 受试的土壤典型阴离子在2 V·cm⁻¹的电压梯度下,以去离子水为电解液进行土壤电动修复过程中的迁移顺序为:NO₃⁻>Cr(VI)≈Cl⁻>SO₄²⁻>>PO₄³⁻。

2) 相比于酸性土壤,偏中性的土壤环境更利于Cr(VI)的迁移;土壤呈酸性会增加电动修复的能耗,而且更容易导致聚焦现象不利于Cr(VI)的迁移。

3) 土壤中CO₃²⁻、OH⁻和PO₄³⁻的存在能有效的缓解聚焦现象,加速Cr(VI)的去除。

4) PO₄³⁻在实验土壤中的迁移远远落后于Cr(VI),缓慢的迁移速度使得实验土壤电导率平均,不会出现离子强度过小,电阻过大的区域,保证了Cr(VI)迁移所需的电动力,降低了能耗,可使Cr(VI)的去除率达到99.9%以上,可用于制备电动修复的电解液。

参考文献

- [1] SAMANI M R, BORGHEI S M, OLAD A, et al. Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline-poly ethylene glycol composite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(8): 248-254.
- [2] TANG L, FANG Y, PANG Y, et al. Synergistic adsorption and reduction of hexavalent chromium using highly uniform polyaniline-magnetic mesoporous silica composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254(6): 302-312.

- [3] SARIN V, PANT K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(1): 15-20.
- [4] ZHOU M, XU J M, ZHU S F, et al. Exchange electrode-electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil using solar energy[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 190(8): 297-306.
- [5] BANKS M K, SCHWAB A P, HENDERSON C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants[J]. *Chemosphere*, 2006, 62(7): 255-264.
- [6] LIAO Y P, MIN X B, YANG Z H, et al. Physicochemical and biological quality of soil in hexavalent chromium-contaminated soils as affected by chemical and microbial remediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(6): 379-388.
- [7] KIM D, JEON C, BAEK K, et al. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(3): 565-569.
- [8] LÓPEZ VIZCAÍNO R, YUSTRES A, ASENSIO L, et al. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning[J]. *Chemosphere*, 2018, 199(2): 477-485.
- [9] CANG L, FAN G P, ZHOU D M, et al. Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(11): 2326-2331.
- [10] GIANNIS A, GIDARAKOS E, SKOUTA A. Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil[J]. *Desalination*, 2007, 211(2): 249-260.
- [11] ZHOU D M, CANG L, ALSHAWABKEH A N, et al. Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(6): 964-971.
- [12] MATURI K, REDDY K R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(6): 1022-1031.
- [13] SAWADA A, MORI K, TANAKA S, et al. Removal of Cr(VI) from contaminated soil by electrokinetic remediation[J]. *Waste Management*, 2004, 24(5): 483-490.
- [14] MA J W, WANG F Y, HUANG Z H, et al. Simultaneous removal of 2, 4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(3): 715-720.
- [15] 刘芳, 付融冰, 徐珍. 土壤电动修复的电极空间构型优化研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 678-685.

- [16] CHUNG H I, LEE M. A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(10): 3427-3431.
- [17] SUZUKI T, KAWAI K, MORIBE M, et al. Recovery of Cr as Cr(III) from Cr(VI)-contaminated kaolinite clay by electrokinetics coupled with a permeable reactive barrier[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278(6): 297-303.
- [18] DHAL B, THATOI H N, DAS N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 251(1): 272-291.
- [19] WANG Y X, HUANG L H, WANG Z X, et al. Application of Polypyrrole flexible electrode for electrokinetic remediation of Cr(VI)-contaminated soil in a main-auxiliary electrode system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373(5): 131-139.
- [20] 杜玮, 张光生, 邹华, 等. 铬-菲复合污染土壤的电动修复效果[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(8): 1163-1169.
- [21] ZHU F, LI L W, REN W T, et al. Effect of pH, temperature, humic acid and coexisting anions on reduction of Cr(VI) in the soil leachate by nZVI/Ni bimetal material[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227(5): 444-450.
- [22] YUAN L Z, XU X J, LI H Y, et al. The influence of macroelements on energy consumption during periodic power electrokinetic remediation of heavy metals contaminated black soil[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235(3): 604-612.
- [23] SHIN S, PARK S, BAEK K. Soil moisture could enhance electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9820-9825.
- [24] YUAN L Z, XU X J, LI H Y, et al. Development of novel assisting agents for the electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated kaolin[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 218(9): 140-148.
- [25] FU R B, WEN D D, XIA X Q, et al. Electrokinetic remediation of chromium (Cr)-contaminated soil with citric acid (CA) and polyaspartic acid (PASP) as electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316(1): 601-608.
- [26] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633(3): 206-219.
- [27] 薛浩, 孟凡生, 王业耀, 等. 酸化-电动强化修复铬渣场地污染土壤[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(8): 1317-1323.
- [28] GUEMIZA K, COUDERT L, METAHNI S, et al. Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333(3): 194-214.
- [29] ZHANG K L, CHEN L, LI Y F, et al. Interactive effects of soil pH and substrate quality on microbial utilization[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2020, 96(1): 31-41.

- [30] 马兵兵, 姜滢, 罗燕, 等. 超声提取-离子色谱法测定土壤中10种水溶性阴离子[J]. 土壤, 2019, 51(6): 1253-1256.
- [31] 张雪梅, 汪徐春, 许晨晨, 等. 土壤中有效磷快速测定方法的研究[J]. 安徽科技学院学报, 2015, 29(5): 50-54.
- [32] 唐静, 闫海涛, 王鑫光. 离子色谱法测定土壤中氯离子、硫酸根离子、硝酸根离子[J]. 化学分析计量, 2017, 26(3): 57-60.
- [33] 郭军玲, 金辉, 王永亮, 等. 含碳物料对晋北苏打盐化土壤理化性质的影响[J]. 华北农学报, 2019, 34(4): 199-207.
- [34] PEDERSEN K B, JENSEN P E, OTTOSEN L M, et al. Influence of electrode placement for mobilising and removing metals during electro-dialytic remediation of metals from shooting range soil[J]. Chemosphere, 2018, 210(7): 683-691.
- [35] SHEN Z M, CHEN X J, JIA J P, et al. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes[J]. Environmental Pollution, 2007, 150(2): 193-199.
- [36] CHOWDHURY S R, YANFUL E K, PRATT A R. Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 236(8): 246-256.
- [37] RICHARD F C, BOURG A C M. Aqueous geochemistry of chromium: A review[J]. Water Research, 1991, 25(7): 807-816.
- [38] GUEDES P, LOPES V, COUTO N, et al. Electrokinetic remediation of contaminants of emergent concern in clay soil: Effect of operating parameters[J]. Environmental Pollution, 2019, 253(7): 625-635.
- [39] LI G, GUO S H, LI S C, et al. Comparison of approaching and fixed anodes for avoiding the ‘focusing’ effect during electrokinetic remediation of chromium-contaminated soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203(7): 231-238.
- [40] 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, 230(6): 282-291.
- [41] CAMESELLE C. Enhancement of electro-osmotic flow during the electrokinetic treatment of A contaminated soil[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181(2): 31-38.
- [42] REZAEI M, ASADOLLAHFARDI G, GOMEZ-LAHOZ C, et al. Modeling of electrokinetic remediation of Cd- and Pb-contaminated kaolinite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366(11): 630-635.
- [43] LI T P, YUAN S H, WAN J Z, et al. Pilot-scale electrokinetic movement of HCB and Zn in real contaminated sediments enhanced with hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. Chemosphere, 2009, 76(9): 1226-1232.
- [44] DIMIRKOU A, IOANNOU A, DOULA M. Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 97(1): 37-61.
- [45] IBRAHIM Y, ABDULKAREM E, NADDEO V, et al. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion

exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater[J]. Science of the Total

Environment, 2019, 690(7): 167-180.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅)

Migration characteristics of typical anions in the process of electrokinetic remediating Cr(VI)-contaminated soil

ZHANG Kaixuan, LUO Zejiao*

School of Environmental Studies, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China

*Corresponding author, E-mail: zjluo@cug.edu.cn

Abstract The electrokinetic remediation technology for contaminated soil is a hot topic in the field of environmental engineering around the world. But the existence of a large amount of free-migrating ions in soil increases its energy consumption and limits its application. In order to disclose the migration behavior of typical anions in the process of electrokinetic remediating Cr(VI)-contaminated soil, the synthetic Cr(VI)-contaminated montmorillonite was used to simulate the contaminated soil, and the deionized water was taken as the electrolytes, NO_3^- , Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and PO_4^{3-} were taken as typical anions, the electrokinetic remediation experiments were conducted at voltage gradient of $2 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. The changes in current, pH, conductivity, energy consumption of each experimental group were compared and analyzed. The results showed that the migration priority of the anions in the soil was $\text{NO}_3^- > \text{Cr(VI)} \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} \gg \text{PO}_4^{3-}$. In comparison with acidic soil, neutral soil accelerated the migration of Cr(VI) to the anode, while acid soil could lead to the increase of energy consumption during electrokinetic remediation process, even easily caused the focusing effect. The existence of CO_3^{2-} , OH^- and PO_4^{3-} in soil could effectively alleviate the focusing effect, and also accelerate the removal of Cr(VI). The existence of PO_4^{3-} could increase the Cr(VI) removal rate above 99.9%. The result of this research can provide a reference for electrolyte selection in the process of electrokinetic remediating Cr(VI)-contaminated soil.

Keywords contaminated soil remediation; electrokinetic remediation; anion migration; hexavalent chromium