

文章编号: 0253-2468(2004)06-1104-06

中图分类号: X131.1

文献标识码: A

土壤中 2,4-二氯酚在非均匀电动力学作用下的迁移

罗启仕^{1,2}, 王 慧^{1*}, 张锡辉^{1,2}, 钱 易¹ (1. 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; 2. 清华大学深圳研究院 环境工程与管理研究中心, 深圳 518055)

摘要:研究了土壤中的 2,4-二氯酚(2,4-DCP)在非均匀电动力学作用下的迁移特征和影响因素,揭示利用非均匀电动力学技术修复 2,4-DCP 污染土壤的特性.结果表明,非均匀电动力学过程能有效地促进土壤中 2,4-DCP 的解吸和迁移,其作用效果与土壤性质、电极反应和运行方式等密切相关.土壤 pH 较高时,2,4-DCP 主要通过电迁移向阳极运动,向阴极的电渗析作用影响较小.电极反应影响土壤 pH 和 2,4-DCP 的离解,使 2,4-DCP 的迁移随时间而变化,其变化程度与土壤酸碱缓冲能力和 Zeta 电位密切相关.采用适当的运行方式可以控制土壤中 2,4-DCP 的运移.

关键词:非均匀电动力学; 2,4-二氯酚; 电渗析; 电迁移; 电动力学修复

Mobilization of 2,4-dichlorophenol in soils by non-uniform electrokinetics

LUO Qi-shi^{1,2}, WANG Hui¹, ZHANG Xi-hui^{1,2}, QIAN Yi¹ (1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055)

Abstract: Non-uniform electrokinetic remediation is a promising technology under development. It does not disturb the natural environment during remediation and save energy at the same time. In this study, the mobilization and its affecting factors of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in sandy loam soil and light clay by non-uniform electrokinetics was investigated, through bench-scale experiments, to assess the feasibility of using non-uniform electrokinetic technology to remediate 2,4-DCP-contaminated soils. The results showed that non-uniform electrokinetic transport processes can effectively stimulate the desorption and movement of 2,4-DCP in the tested soils, depending upon the soil characteristics, the electrolysis reaction on electrodes and the operation mode. The movement of 2,4-DCP in the sandy loam towards the anode was about 1.0 cm d⁻¹ under a potential gradient of 1.0 V cm⁻¹, about 1.0~1.5 cm d⁻¹ slower than that in the light clay. Electromigration and electroosmotic flow were the main driving forces for the movement of 2,4-DCP, but electromigration played a predominant role in the mobilization, especially under higher pH condition or over extended treatment time. When the sandy loam was adjusted to pH 9.3, the movement of 2,4-DCP towards the anode was about five times greater than that at pH 7.7. Electrolysis of pore fluids on electrodes influenced soil pH and the ionization of 2,4-DCP, and induced the changes in the mobilization of 2,4-DCP, depending upon the acid-base buffering capacity and zeta potential of the tested soils. In addition, the movement of 2,4-DCP in the soils can be regulated by the operation mode. It is believed that non-uniform electrokinetics has the potential for practical application in the remediation of 2,4-DCP contaminated soils.

Keywords: non-uniform electrokinetics; 2,4-dichlorophenol; electroosmosis; electromigration, electrokinetic remediation

2,4-二氯酚(2,4-DCP)是环境中常见的有机污染物,在防腐剂、杀虫剂和除草剂等产品生产中大量使用.2,4-DCP 毒性较高,我国和其它一些国家均将其列为优先控制的污染物.目前文献大多报道废水中 2,4-DCP 的治理,而对 2,4-DCP 污染土壤的治理研究较少^[1~3].

电动力学修复是一种新型的土壤修复技术.其基本原理是在土壤中施加微弱直流电场,利

收稿日期:2003-11-12;修订日期:2004-01-27

基金项目:日本地球环境产业机构资助项目;深圳市科技局项目;国家“863”项目(2004AA649220)

作者简介:罗启仕(1970—),男,博士生, lqs01@mails.tsinghua.edu.cn; *通讯联系人, wanghui@tsinghua.edu.cn

用电场产生的各种电动力学效应如电渗析、电迁移和电泳等,将污染物从土壤中分离出来^[4]. 该技术特别适用于低渗透性土壤,容易安装和运行,而且不破坏原有的自然环境^[4~6]. 该技术用于去除土壤和地下水中重金属离子方面的研究已经比较成熟^[6],近年来开始利用该技术去除有机污染物如苯酚^[7,8]、三氯乙烯^[9]和菲^[10]等.

在电动力学修复中,以往大多采用均匀电场. 尽管这种工艺处理效率较高,但它容易使修复场址固化和酸化,容易产生电极极化现象^[4,5]. 然而,采用适当的非均匀电场能够克服这些缺点,增加系统的运行稳定性^[11,12]. 本研究采用非均匀电场,研究土壤中 2,4-DCP 在非均电动力学作用下的迁移特征和影响因素,揭示利用非均匀电动力学工艺修复 2,4-DCP 污染土壤的特性.

1 材料与方 法

1.1 实验土壤

受试土壤取自北京海淀后八家,土壤类型为潮土(土壤发生学分类). 同时以高岭土作为对照. 高岭土购自北京旭东化工厂. 两种样品主要性质见表 1,相关分析方法见文献^[13],土壤 Zeta 电位和酸碱缓冲容量的测定见文献^[14].

表 1 受试样品的主要性质

Table 1 Major characteristics of the tested samples

样品	质地 类型	机械组成 / %					pH	比表面 /(m ² g ⁻¹)	碳酸盐 / %	有机质 /(g kg ⁻¹)	CEC /(cmol kg ⁻¹)	饱和含 水量 / %	液限 / %	塑限 / %
		<2 μm	2~10 μm	10~50 μm	50~250 μm	>250 μm								
自然土	沙壤土	11.21	5.01	7.00	63.31	13.47	7.7	8.10	0.0306	5.33	11.25	33.0	19.7	18.2
高岭土	轻粘土	19.07	47.92	32.38	0.63	0	5.6	9.53	0.0125	0.98	8.80	53.6	38.1	31.5

1.2 吸附实验

取 2.0 g 土壤放入三角瓶中,加入 20 mL 一定浓度的 2,4-DCP 溶液,盖紧塞子,室温 (~ 20) 下振荡 24 h,离心过滤,然后测定滤液的 2,4-DCP 浓度.

1.3 迁移实验

取 2.0 kg 土壤,加入含有 200 mg 2,4-DCP 的无水乙醇溶液 500 mL,充分拌匀后于通风橱中蒸发去除乙醇,然后加入去离子水,拌匀后逐层装入有机玻璃反应器(24 cm ×12 cm ×8 cm). 在 0.1 kg cm⁻² 压力下压实 12 h,吸去表层压出水,制成体积为 24 cm ×12 cm ×(4.5~5.0) cm 的污染土壤. 测定其 2,4-DCP 含量、土壤 pH 和含水量. 插入电极,用导线将阳极和阴极分别与电源的正极和负极相连. 在均匀和非均匀电动力学实验中分别采用板状(0.5 cm ×10 cm ×7 cm)和圆柱状(0.5 cm(直径) ×7 cm(长))高纯石墨电极,电极间距为 20 cm. 加盖密封反应器,在 20 V 恒定电压下运行 1~10 d. 运行过程中用电流电压监控系统在线记录通过的电流和电压. 实验结束后,取样测定不同位置的 2,4-DCP 含量、土壤 pH 和含水量. 为了反映 2,4-DCP 分布的空间差异,共设置 A 和 B 两条取样线,每条取样线上设置 7 个取样点. 取样点分布见图 1,图中虚线交点即

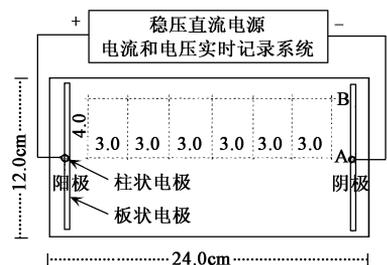


图 1 实验装置和取样位置示意图(俯视图)

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up and sampling points (top view)

为取样位置.取 1 g 混合样,用乙腈提取土壤中的 2,4-DCP;取 2 g 混合样,加入 0.01 mol L^{-1} CaCl_2 溶液 5 mL,振荡离心,用 pH 计测定上清液 pH;同时用烘干法(105)测定样品水分含量.

1.4 分析方法

2,4-DCP 分析采用高压液相色谱.仪器型号为 HP1050;色谱柱为 250 mm \times 4.6 mm Agilent C18 反相柱;流动相为甲醇与 5% 冰乙酸水溶液的混合液(体积比为 67:33,流速为 1.0 mL min^{-1} ;检测波长为 284 nm.

2 结果与讨论

2.1 受试土壤特征描述

为了测试 2,4-DCP 在不同土壤中的迁移差异,本研究以自然土和高岭土作为实验土壤,二者的平均粒径、有机质和碳酸盐含量、CEC 和 pH 等差异较大(表 1).酸碱缓冲性测试结果(图 2a)表明,当 pH 小于 9 时自然土的酸碱缓冲性比高岭土大得多,pH 大于 12 时高岭土的酸碱缓冲性则大于自然土.Zeta 电位测试结果(图 2b)表明,当 pH 大于 3 时,高岭土 Zeta 电位比相同 pH 值时的自然土 Zeta 电位更负,这意味着土壤 pH 大于 3 时高岭土颗粒表面的负电荷比自然土多^[5,14].另外,自然土和高岭土的饱和含水量、液限和塑限相差较大,为便于比较和操作,实验时以饱和含水量的 65% 的比例加入去离子水.

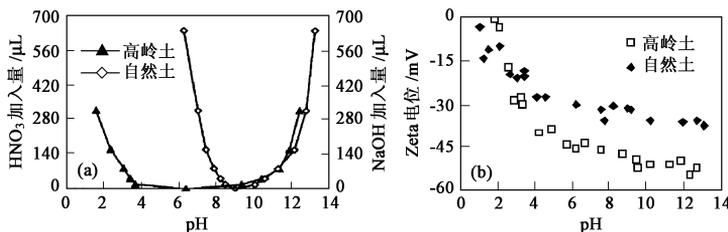


图 2 受试土壤的酸碱缓冲容量和 zeta-pH 关系

Fig. 2 Acid-base buffering capacity and zeta-pH relationship of the tested soils

2.2 土壤对 2,4-DCP 的吸附

土壤吸附能降低有机污染物的水相浓度和移动性^[3].吸附实验结果(图 3)表明,高岭土和自然土对 2,4-DCP 的吸附分别符合线性和 Freundlich 方程,其回归方程分别为:

$$\text{高岭土} \quad x/m = 1.4639 C_e \quad R^2 = 0.988 \quad (1)$$

$$\text{自然土} \quad x/m = 0.0752 C_e^{1.3069} \quad R^2 = 0.985 \quad (2)$$

其中, x/m 为吸附量(mg kg^{-1}), C_e 为水相中 2,4-DCP 的平衡浓度(mg L^{-1}).高岭土对 2,4-DCP 吸附率为自然土的 3 倍多.以乙腈为提取剂,对高岭土和自然土中的 2,4-DCP 进行提取,其提取率分别为 89.4% 和 82.6%.这表明,高岭土对 2,4-DCP 吸附量大于自然土,但其吸附强度却小于自然土,因而被高岭土吸附的 2,4-DCP 较易解吸进入水相中.

土壤对 2,4-DCP 的吸附与土壤性质和 2,4-DCP 存在形式相关^[2,3].土壤有机质含量越高,吸附量越大,而解吸程度越低;2,4-DCP 的非离子形式比离子形式更容易被吸附.2,4-DCP 是可离子化有机物,在低离子强度溶液中,其离解率可表示为:

$$\log \frac{[R^-]}{[HR]} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (3)$$

其中, pK_a 为 2,4-DCP 的酸解常数, $[R^-]$ 和 $[HR]$ 分别为 2,4-DCP 的离子和非离子形式的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$). 可见, 2,4-DCP 的离解率随 pH 增加而增大. 在吸附实验中, 土水比为 1:10, 自然土和高岭土混合液的 pH 分别为 8.7 和 5.7, 因而自然土中离子态 2,4-DCP 含量比高岭土中高. 但是, 自然土的有机质含量比高岭土高得多.

2.3 土壤中 2,4-DCP 的电动力学迁移特征

首先研究了自然土中的 2,4-DCP 在均匀和非均匀电动力学作用下的空间变化 (图 4). 实验开始时, 反应器中 2,4-DCP 分布是均匀的. 在 $1 V \cdot cm^{-1}$ 电压梯度下运行 6 d 后, 2,4-DCP 则在距阴极 4~7 cm 区域富集. 这表明, 电动力学过程使土壤中的 2,4-DCP 发生了解吸和迁移.

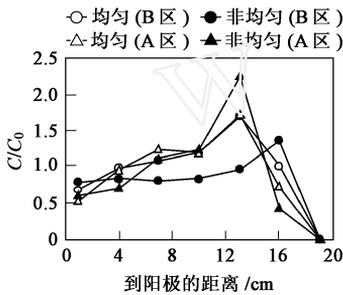


图 4 不同电动力学作用下自然土中 2,4-DCP 含量的空间变化

Fig. 4 Spatial variation of 2,4-DCP in Natural soil under different electrokinetics

2,4-DCP 的迁移与电动力学类型直接相关. 在均匀电动力学作用下, A 和 B 取样区 2,4-DCP 空间变化基本相同, 6 d 内 2,4-DCP 最大含量均在距阴极 7 cm, 平均增加 70%; 但是, 在非均匀电动力学作用下, A 区域迁移程度最大, 距阴极 7 cm 的 2,4-DCP 含量 6 d 内增加 124%, 而 B 区域迁移程度较小, 6 d 内其最大含量在距阴极 4 cm, 而且仅增加 36%. 这可能是由相应系统中场强分布的空间差异引起的. 在均匀系统中, A 和 B 区域的场强大小相同, 而在非均匀系统中, 两电极所在的中线区即 A 线区域场强最大, 远离该区域如 B 线区域场强较小^[15].

进一步研究了自然土中 A 线区域的 2,4-DCP 在非均匀电动力学作用下的时间变化 (图 5a). 运行 1 d 时距阴极 1 cm 的 2,4-DCP 已降为 0, 可见自然土中阴极区的 2,4-DCP 最容易被迁移. 运行 3, 6 和 10 d 时 2,4-DCP 最大含量分别在距阴极 4, 7 和 10 cm, 与初始值相比分别增加 62%、124% 和 54%, 而且随运行时间增加, 阴极区 2,4-DCP 含量逐渐降低, 阳极区则缓慢增加. 这表明, 自然土中的 2,4-DCP 总体上是向阳极迁移的. 若以 2,4-DCP 最大含量的位置变化估算其速率, 则在 $1 V \cdot cm^{-1}$ 电压梯度下自然土中的 2,4-DCP 向阳极迁移速率约为 $1 cm \cdot d^{-1}$.

同时研究了高岭土中 2,4-DCP 的时间变化 (图 5b). 高岭土中 2,4-DCP 的迁移趋势与自然土中相同, 但其效果更明显. 运行 1 d 时距阳极 7 cm 范围内的 2,4-DCP 平均下降 30%, 距阴极 4 cm 则增加 38%, 约为自然土中增加量的 4 倍, 而距阴极 1 cm 则仅下降 9%. 这表明, 实验初期高岭土中阳极区 2,4-DCP 的迁移比自然土中容易得多, 而阴极区的迁移却难得多. 3 d 和 6 d 时高岭土中的 2,4-DCP 最大含量分别在距阴极 7 cm 和 10 cm, 自然土中则分别在距阴极 4 cm 和 7 cm, 可见高岭土

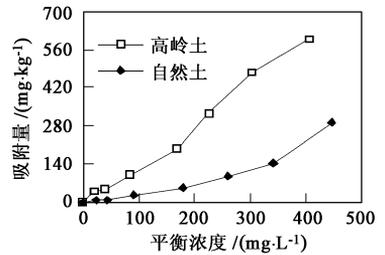


图 3 受试土壤对 2,4-DCP 的吸附

Fig. 3 Sorption of 2,4-DCP on the tested soils

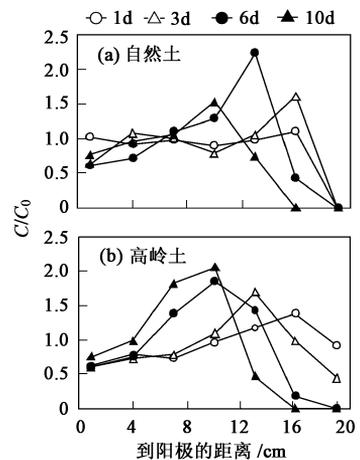


图 5 非均匀电动力学作用下土壤中 2,4-DCP 含量的时间变化

Fig. 5 Temporal variation of 2,4-DCP in the tested soils under non-uniform electrokinetics

中 2,4-DCP 向阳极的迁移速率比自然土中快 $1 \sim 1.5 \text{ cm d}^{-1}$. 图 5b 还表明, 当运行超过 1 d 时, 高岭土中 2,4-DCP 向阳极的迁移比向阴极明显得多.

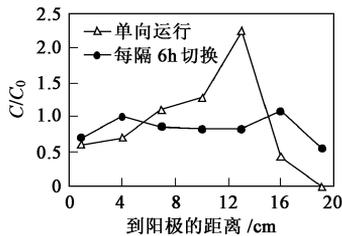


图 6 运行方式对自然土中 2,4-DCP 迁移的影响

Fig. 6 Effect of operation mode on migration of 2,4-DCP in Natural soil

图 6 为运行方式对 2,4-DCP 迁移的影响. 图 6 表示单向运行和每隔 6 h 切换非均匀电场极性运行 6 d 自然土中 A 线区域 2,4-DCP 含量的相对变化. 单向运行时土壤中的 2,4-DCP 明显发生了相对富集, 而切换电场极性时则没有明显的富集趋势, 这是因为切换电场极性强制改变了 2,4-DCP 的运移方向. 可见采用适当的运行方式可以控制土壤中 2,4-DCP 的运移.

2.4 土壤 pH 对 2,4-DCP 迁移的影响

土壤中 2,4-DCP 的迁移与其存在形式密切相关^[3]. 2,4-DCP 以非离子形式存在时, 在电动力学作用下主要随电渗析流向阴极迁移, 而以酚酸阴离子存在时则以电迁移方式向阳极迁移. 电迁移速率比电渗析速率至少大 1 个数量级^[5], 因此土壤中的 2,4-DCP 以离子形式存在时应是向阳极迁移的, 而且速率较大. 由于 2,4-DCP 的离解与 pH 相关^[2], 因此土壤中 2,4-DCP 的迁移会受土壤 pH 影响.

实验中研究了土壤初始 pH 为 7.7 和 9.3 时 2,4-DCP 的迁移差异. 图 7 表示非均匀电动力学作用下运行 3 d 时自然土中 A 线区域的 2,4-DCP 含量、土壤水分和 pH 的相对变化. pH 为 7.7 时 2,4-DCP 最大含量在距阴极 4 cm, pH 为 9.3 时则在距阴极 19 cm, 迁移速率比 pH 为 7.7 时大 5 倍. 尽管 pH 为 9.3 时土壤水分向阴极迁移比 pH 为 7.7 时明显, 但阴极区的 2,4-DCP 却明显低于 pH 为 7.7 时的含量. 这表明, 土壤 pH 较高时, 2,4-DCP 主要是向阳极迁移的, 向阴极的电渗析流对其影响较小.

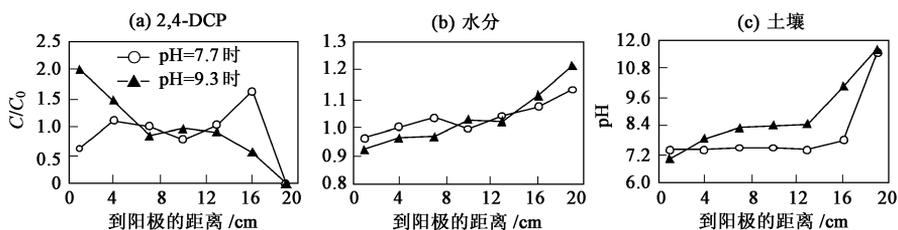


图 7 土壤 pH 对自然土中 2,4-DCP 迁移的影响

Fig. 7 Effect of soil pH on migration of 2,4-DCP in Natural soil

在电动力学处理中电极表面发生水电解反应, 在阳极和阴极分别产生 H^+ 和 OH^- , 导致阳极附近土壤 pH 降低, 阴极附近 pH 升高(图 7c). 因此, 随着运行时间增加, 阴极区离子态 2,4-DCP 的含量逐渐增加, 以电迁移方式向阳极迁移的 2,4-DCP 会越来越多. 随着阳极区 pH 降低, 土壤 Zeta 电位减小, 电渗析流减弱, 随电渗析流向阴极迁移的 2,4-DCP 会逐渐降低, 所以土壤中 2,4-DCP 迁移是变化的.

由于电渗析流与土壤 Zeta 电位正比^[14], 高岭土 Zeta 电位较大, 因而高岭土中的电渗析流较大, 同时高岭土对 2,4-DCP 吸附强度较小, 所以实验初期高岭土中的 2,4-DCP 随电渗析流迁移较快. 另外, 高岭土酸碱缓冲能力较低, 由于电极反应的影响其 pH 变化较显著^[5,14], 因此实验期间高岭土中 2,4-DCP 的迁移变化较明显.

2.5 非均匀电动力学技术的应用

利用非均匀电动力学过程对土壤中 2,4-DCP 的解吸和迁移作用,可以将分散在土壤中的 2,4-DCP 定向迁移富集到规定区域,然后去除该区域的土壤或者向其中加入处理药剂和活性微生物;也可以加速土壤中 2,4-DCP 向土著微生物运动,增强其生物可利用性和原位生物降解过程.同时,非均匀电动力学技术能克服传统电动力学修复的缺点,增加系统运行稳定性,降低修复成本^[11,12],因而有很好的应用前景.

3 结论

(1) 土壤吸附使 2,4-DCP 移动性降低,其吸附特性与土壤性质和 2,4-DCP 的存在形式相关.(2) 非均匀电动力学过程能有效地增强土壤中 2,4-DCP 的移动性,其作用效果与土壤类型和运行方式密切相关.在 $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电压梯度下自然土中的 2,4-DCP 向阳极迁移速率约为 $1 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$,而高岭土中的迁移比自然土中快 $1 \sim 1.5 \text{ cm} \cdot \text{d}^{-1}$.与单向运行相比,切换电场极性不利于土壤中 2,4-DCP 相对富集.(3) 电渗析和电迁移是土壤中 2,4-DCP 迁移的主要机理,土壤 pH 和电极反应是主要影响因素.土壤 pH 较高时,2,4-DCP 主要通过电迁移向阳极运动,向阳极的电渗析作用影响较小.pH 为 9.3 时自然土中的 2,4-DCP 向阳极迁移速率比 pH 为 7.7 时大 5 倍.由于电极反应的影响,土壤 pH 和 2,4-DCP 的迁移是随时间而变化的,其变化程度与土壤酸碱缓冲能力和 Zeta 电位密切相关.(4) 利用非均匀电动力学过程对土壤中 2,4-DCP 的解吸和迁移可修复受 2,4-DCP 污染的土壤.

参考文献:

- [1] Quan X C, Shi H C, Wang J L, *et al.* Biodegradation of 2,4-dichlorophenol in sequencing batch reactors augmented with immobilized mixed culture [J]. *Chemosphere*, 2003, 50: 1069—1074
- [2] Fytianos K, Voudrias E, Kokkalis E. Sorption-desorption behavior of 2,4-dichlorophenol by marine sediments [J]. *Chemosphere*, 2000, 40: 3—6
- [3] Shaw L J, Beaton Y, Glover L A, *et al.* Bioavailability of 2,4-dichlorophenol associated with soil water-soluble humic material [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 4721—4726
- [4] Alshawabkeh A N, Bricka R M. Basics and application of electrokinetics remediation [A]// Wise D L, Trantolo D J, Gichon E J, *et al.* Remediation Engineering of Contaminated Soils [C]. New York: Marcel Dekker Inc, 2000: 95—111
- [5] Page M M, Page C L. Electroremediation of contaminated soils [J]. *J Environ Eng*, 2002, 128 (3): 208—219
- [6] 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
- [7] Acar Y B, Li H, Gale R J. Phenol removal from kaolin by electrokinetics [J]. *J Geotech Eng*, 1992, 118 (11): 1837—1852
- [8] Yang G C C, Long Y W. Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process [J]. *J Hazard Mater*, 1999, 69(3): 259—271
- [9] Yang G C C, Liu C Y. Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process [J]. *J Hazard Mater*, 2001, 85(3): 317—331
- [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(4): 273—287
- [11] 罗启仕,王慧,张锡辉,等.土壤中硝酸盐在非均匀电动力学作用下的迁移与转化[J].*环境科学*, 2004, 25(2): 107—113
- [12] 罗启仕,张锡辉,王慧等.非均匀电动力学修复技术对土壤性质的影响[J].*环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(2): 1—7
- [13] 鲁如坤.土壤理化分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000: 12—41
- [14] Yeung A T, Hsu C N, Meron R M. Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction [J]. *J Hazard Mater*, 1997, 55: 221—237
- [15] Pohl H A. Dielectrophoresis. The behavior of neutral matter in non-uniform electric fields [M]. London: Cambridge University Press, 1978: 6—15