

土壤无机离子在非均匀电场作用下的迁移

罗启仕¹,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重点联合实验室,北京 100084;2.清华大学深圳研究生院,环境工程与管理研究中心,广东 深圳 518055)

摘要:研究了非均匀电场对不饱和沙壤土中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的迁移特征,揭示利用非均匀电场向土壤中注入营养物和电子受体的特性.结果表明,非均匀电场能有效地增强土壤中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的移动性,在 1.0V/cm 电压梯度下不饱和沙壤土中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的电迁移速率分别高达 22.0、16.5cm/d;在非均匀电场中无机离子主要通过场强较大的区域迁移;切换电场极性可以方便地控制土壤中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的运移,同时能促进 NO_3^- 转化为 NO_2^- .利用非均匀电场的迁移和富集效应,可以有效地向土壤中注入无机离子或者将污染离子从土壤中分离出来.

关键词: 非均匀电场; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; 电迁移; 土壤修复; 电动力学修复

中图分类号: X144 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2004)05-0519-05

The mobilization of inorganic ions in soil by the action of non-uniform electric field. LUO Qi-shi¹, WANG Hui¹, ZHANG Xi-hui^{1,2}, QIAN Yi¹ (State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China). *China Environmental Science*, 2004,24(5): 519~523

Abstract: The mobilization characteristics of NO_3^- and SO_4^{2-} in unsaturated sandy loam under non-uniform electric field were studied to reveal the potential application of non-uniform electric field in injecting nutrients and electron acceptor into the soil. Non-uniform electric field could enhance effectively the mobility of NO_3^- and SO_4^{2-} in soil, and the migration rates of NO_3^- and SO_4^{2-} in unsaturated sandy loam were high up to 22.0 and 16.5cm/d, respectively, under an electric gradient of 1.0V/cm. In non-uniform electric field, the inorganic ions were mobilized mainly through the region with higher electric field strength; reversing the polarity of the electric field could control easily the movement of NO_3^- and SO_4^{2-} in soil, and meanwhile promote transformation of NO_3^- into NO_2^- . The migration and concentration effects generated by non-uniform electric field could be used effectively inorganic ions into soil, or to extract ions from polluted soils.

Key words: non-uniform electric field; NO_3^- ; SO_4^{2-} ; electromigration; soil remediation; electrokinetic remediation

在污染土壤生物修复中往往需要加入无机离子如硝酸根(NO_3^-)和硫酸根(SO_4^{2-})等作为微生物生长的营养物和生物降解过程中的电子受体^[1].而土壤中存在无机污染离子时(例如硝酸盐污染土壤),则需用适当的方法去除这些污染离子.利用电动力学作用注入或去除无机离子,是在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和电渗析等,将所需离子输送至污染区或者从污染区去除污染离子.这种方法能够克服水力输送的缺点,避免土壤异质性与低渗透性的限制,而且容易控制离子的运动^[2-4].以往研究大多采用均匀电场,容易使被修复场址固化和酸化,而且随着运行时间增加,其效率迅速

降低而能耗则急剧增加^[5].采用适当的非均匀电场能够克服这些缺点,同时增加系统的运行稳定性^[6].本研究采用非均匀电场,研究土壤中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 在非均匀电场中的运移特征,揭示利用非均匀电场注入和去除无机离子的特性.

1 材料与方法

1.1 受试土壤与仪器

受试土壤为沙壤土,其主要性质见文献[6].先将土壤干热(105℃,5h)和湿热(121℃,45min)

收稿日期:2004-03-02

基金项目:日本地球环境产业机构资助项目;深圳市科技局资助项目

* 责任作者,教授, xihuizh@mail.tsinghua.edu.cn

交替灭菌 3 次,于干燥器中保存备用.

主要仪器设备:DX-100 离子色谱(Dionex 公司);电子天平(上海天平仪器厂);WYK-603 稳压直流电源(扬州东方集团公司).

1.2 NO₃⁻和 SO₄²⁻电迁移速率的测定(试验 1)

取 2kg 土壤入适量无菌去离子水,充分拌匀后逐层装入有机玻璃反应器(24cm×10cm×8cm),在 0.1kg/cm² 压力下压实 12h.吸去表层压出水,制成体积为 24cm×10cm×4.6cm 的实验土壤.插入板状(0.5cm×10cm×7cm)和圆柱状(直径 0.5cm,长 7cm)高纯石墨电极分别产生均匀和非均匀电场,电极间距为 20cm.用导线将阳极和阴极分别与电源的正极和负极相连.在距阴极 5cm 处取出体积为 0.5cm×9cm×4cm 的土壤,然后逐层填入相同体积的灭菌石英砂.用微量移液枪将适量 HNO₃ 或 H₂SO₄ 储备液均匀加入石英砂区,使其刚好保持润湿状态.加盖密封反应器.施加 20V 恒定电压,同时以不加电场的试验作对照.试验运行 20h.每隔 2h 取样,取样位置见图 1.每次取样 0.3~0.5g,加入 2mL 高纯水,振荡 10min,离心和过滤,然后用离子色谱分析滤液的离子浓度.

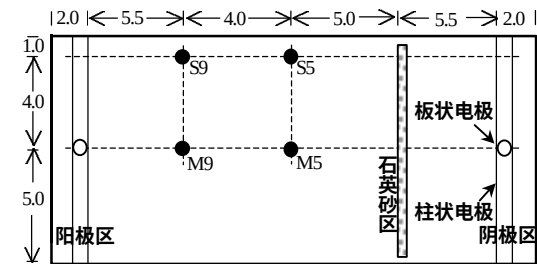


图 1 试验 1 中的取样位置

Fig.1 Schematic of sampling points for test 1
单位为 cm

1.3 电场对 NO₃⁻和 SO₄²⁻的富集和转化(试验 2)

采用加大型反应器 24cm×18cm×10cm.直接用含有 NaNO₃ 或 K₂SO₄ 的溶液与土壤混合制备体积为 24cm×18cm×6.5cm 的实验土壤,取样测定初始 NO₃⁻、SO₄²⁻和水分含量.采用的板状电极为 0.5cm×16cm×9cm,柱状电极直径 0.5cm,长 9cm.

电极间距 20cm.施加 20V 恒定电压.试验条件见表 1.运行过程中用电流电压实时监控在线记录通过的电流和电压.

表 1 试验 2 中各反应器试验的运行条件

Table 1 Experimental conditions for test 2

编号	电场类型	待测离子	运行方式	时间(d)
T1	均匀	SO ₄ ²⁻	单向	7.0
T2	非均匀	SO ₄ ²⁻	单向	7.0
T3	非均匀	NO ₃ ⁻	单向	7.0
T4	非均匀	SO ₄ ²⁻	每隔 6h 切换	3.5
T5	非均匀	NO ₃ ⁻	每隔 6h 切换	3.5

试验结束后,取样测定土壤的 NO₃⁻、SO₄²⁻和水分含量.为了反映不同电场作用效果的空间差异,共设置间距为 6cm 的 3 条取样线,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,虚线交点即为取样位置.取 2g 混合样加入 10mL 高纯水,振荡、离心和过滤,然后用离子色谱分析滤液的离子浓度,同时用烘干法(105℃)测定样品水分含量.运行时间延长后,由于电渗析作用的影响,土壤水分含量空间差异较大,所以实验结果以每 g 干土中 NO₃⁻或 SO₄²⁻的 μg 数表示.

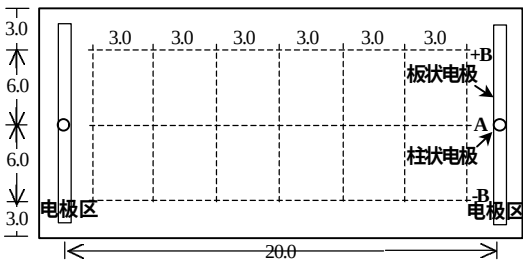


图 2 试验 2 中取样点空间分布

Fig.2 Spatial distribution of sampling points for test 2
单位为 cm

2 结果与讨论

2.1 NO₃⁻和 SO₄²⁻在电场中的迁移

试验开始时土壤含水率为 17.5%,为饱和含水量的 53%.施加电场后样点 M5、S5、M9 和 S9 的 NO₃⁻和 SO₄²⁻含量明显增加(图 3),而对照实验

中各取样点均没有明显变化.这表明电场能加速不饱和沙壤土中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的运移.在电场作用下 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 能通过电迁移向阳极移动,也能随电渗析流向阴极迁移^[3-5].不饱和沙壤土中电渗析流较弱,电迁移速率比电渗析流大得多^[5],因此 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要以电迁移方式运动.

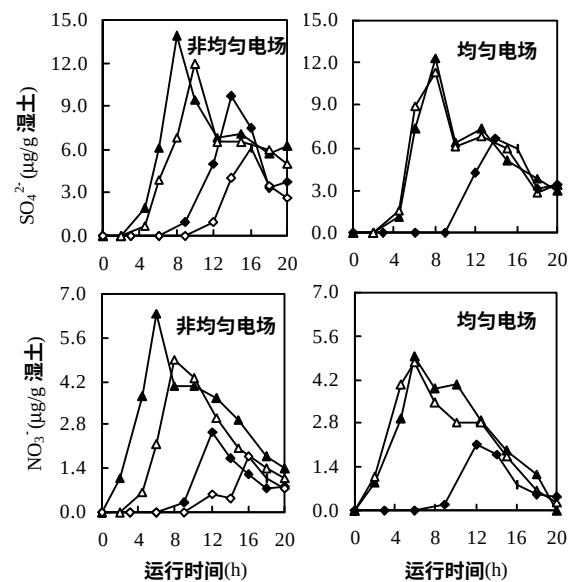


图3 各取样点 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量的时间变化
Fig.3 Temporal change of NO_3^- and SO_4^{2-} at different sampling location
—▲— M5 —△— S5 —◆— M9 —◇— S9

图3表明,各取样点 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量随时间增加均出现一个明显的峰,这意味着在电场作用下大多数 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 是一起被迁移的.根据出现峰值的时间和取样点至石英砂区的距离计算电迁移速率,结果(表2)表明,在 1V/cm 电压梯度下 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 向阳极的电迁移速率分别高达 22.0,16.5cm/d,而且 NO_3^- 的迁移比 SO_4^{2-} 平均快 3.6cm/d.非均匀电场中样点 M5~M9 所在中线区的迁移速率比样点 S5~S9 所在边线区大,而在均匀电场中两取样区的迁移速率相同.这可能是由场强空间分布差异引起的.在均匀电场中两区域的场强相同,而非均匀电场中两电极所在的中线区场强最大,边线区场强较小^[7].

电迁移速率与离子类型、外加电场强度和土壤性质等密切相关^[5].Acar 等^[3]报道,电流密度为 $15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时饱和高岭土中 SO_4^{2-} 迁移速率为 8~20cm/d. Thevanayagam 等^[4]用包含电迁移、电渗析和扩散的模型计算表明,电压梯度为 0.5V/cm 时 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的迁移速率分别为 22.5, 12.1cm/d.本研究中均匀和非均匀电场的平均电流密度分别为 $45.9,40.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$,但土壤为不饱和沙壤土,其性质与高岭土差异较大,许多未知因素如土壤活性成分、矿物组成等都可能影响电场的作用效果.这可能是本研究测得的电迁移速率较低的原因.

由各取样点的累计迁移量(表2)可看出,非均匀电场作用下 20h 内经过样点 M5、M9 和 S5 的 NO_3^- 累计量平均比均匀电场中多 11%, SO_4^{2-} 比均匀电场中多 17%.这表明,非均匀电场更有效地促进无机离子的运移.另外,非均匀电场中经过 M5 的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,分别比经过 S5 的累计量多 45%和 17%;经过 M9 的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,分别比经过 S9 多 80%和 87%;这表明非均匀电场中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要通过场强较大的区域迁移.

表2 土壤中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的迁移速率和累计迁移量
Table 2 The migration rate and cumulative amount of NO_3^- and SO_4^{2-} in the tested soil

离子	参数	非均匀电场				均匀电场		
		M5	M9	S5	S9	M5	M9	S5
SO_4^{2-}	V	16.5	16.3	13.2	14.3	16.5	16.3	16.5
	C ₂₀	120.7	60.3	103.0	32.3	99.1	45.3	98.5
NO_3^-	V	22.0	19.0	16.5	14.3	22.0	19.0	22.0
	C ₂₀	61.4	15.8	42.3	8.8	49.0	12.6	45.8

注: V 为迁移速率(cm/d), C₂₀ 为 20h 内的累计迁移量(μg/g)

2.2 电场对 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的富集
为了避免浓差扩散和边际效应的影响,试验2 中采用加大型反应器,并用 NaNO_3 或 K_2SO_4 溶液直接与土壤充分混合.实验开始时土壤中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分布是均匀的.施加电场单向运行 7d 后, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 均在阳极附近富集(图4).在均匀电场作用下-B、A 和 +B 等 3 条线上的 SO_4^{2-}

变化相同,其中距阳极 1cm 的 SO_4^{2-} 含量 7d 内平均增加 199%,而非均匀电场作用下 A 线上距阳极 1cm 的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 在 7d 内分别增加 394% 和 597%,其它区域尤其是阴极区均显著下降.可见非均匀电场对 SO_4^{2-} 的富集效果约为均匀电场的 2 倍,而非均匀电场对 NO_3^- 的富集约为对 SO_4^{2-} 的 1.5 倍.在非均匀电场中尽管 -B 和 +B 区域的场强相对较小(与 A 线区相比)^[7],但该区域内的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量也明显降低,这表明该区域仍是非均匀电场的有效作用区域.可见,采用非均匀电场可以有效地将土壤中分散的污染离子浓缩至电极区,从而将污染离子从土壤中分离出来.

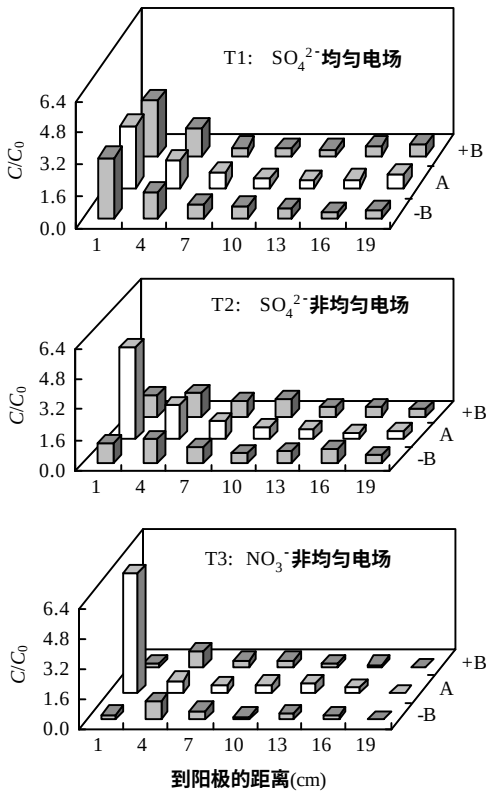


图 4 电场作用下土壤中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量的相对变化
Fig.4 Relative change of NO_3^- and SO_4^{2-} in the tested soil under different electric field

2.3 切换电场极性的影响

每隔 6h 切换非均电场极性时,土壤中的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 均没有明显的富集趋势(图 5).根据

试验 1,如果 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的迁移速率分别为 16.5, 22.0cm/d,每隔 6h 切换电场极性则会使 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 分别迁移 4.1,5.5cm 后强制改变运移方向.可见切换电场极性可以方便地控制土壤中无机离子的运移.

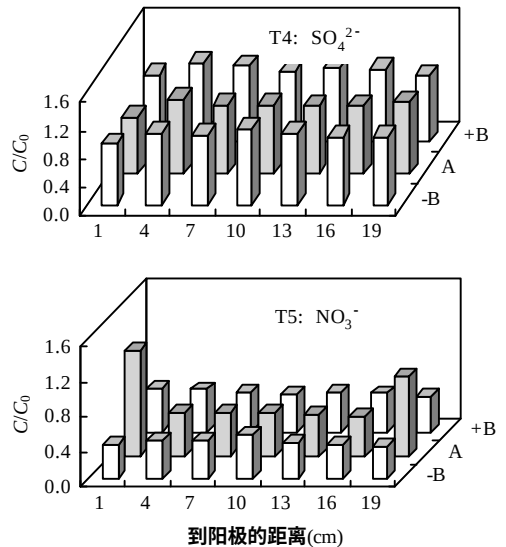
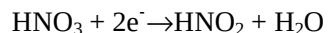


图 5 切换电场极性对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 迁移的影响
Fig.5 Effect of polarity reversal of electric field on migration of NO_3^- and SO_4^{2-} in the tested soil

2.4 NO_3^- 在电场中的转化

对土壤中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 质量衡算表明,实验 T1、T2 和 T4 中的 SO_4^{2-} 分别为初始量的 95.4%、96.7%和 98.6%,但是 T3 和 T5 中的 NO_3^- 分别仅为初始量的 67.2%和 51.6%.可见在电场作用下 SO_4^{2-} 的质量基本平衡,而 NO_3^- 的质量是不平衡的,这意味着土壤中部分 NO_3^- 可能被转化.

对 T5 中的样品做离子色谱分析时检测到样品 NO_2^- 含量显著增加,而且各取样点 NO_3^- 和 NO_2^- 之和与初始 NO_3^- 含量大致相等(电极附近除外)(图 6),但 T3 样品却没有检测出 NO_2^- .这表明切换电场极性能促使 NO_3^- 转化为 NO_2^- .在电场作用下阴极附近可能发生下列反应^[8]:



切换电场极性可能有助于该反应的进行. NO_3^- 转化的机理和影响因素有待深入研究.

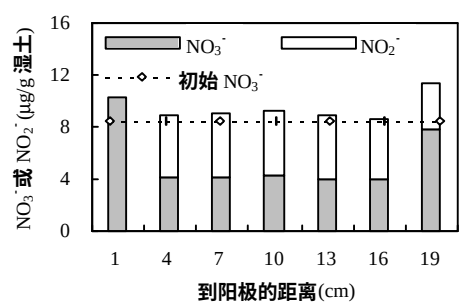


图 6 土壤中 NO₃⁻ 的转化与平衡(A 线区)

Fig.6 Transformation and balance of NO₃⁻ in the tested soil in region of line A

3 结论

- 3.1 电场能加速不饱和沙壤土中 NO₃⁻和 SO₄²⁻的运移.在 1.0V/cm 电压梯度下 NO₃⁻和 SO₄²⁻向阳极的电迁移速率分别高达 22.0 和 16.5cm/d,而且 NO₃⁻的迁移比 SO₄²⁻平均快 3.6cm/d.
- 3.2 与均匀电场相比,非均匀电场更有利于土壤中无机离子的迁移和富集.在非均匀电场中无机离子主要通过场强较大的区域迁移.
- 3.3 切换电场极性可以方便地控制土壤中无机离子的运移,同时能促使 NO₃⁻转化为 NO₂⁻.
- 3.4 利用非均匀电场的迁移作用可以向土壤中有效地注入无机离子,或者将分散的污染离子从土壤中分离出来.

参考文献：

[1] Yakovlev V I, Zolnikova N V. How to intensify biological remediation of contaminated soils [A]. Wise D L, Trantolo D J, Cichon E J, *et al* (eds). Bioremediation of Contaminated Soils [C]. New York: Marcel Dekker Inc, 2000.655-661.

[2] Kim S S, Han S J. Application of an enhanced electrokinetic ion injection system to bioremediation [J]. Water Air Soil Poll., 2003, 146:365-377.

[3] Acar Y B, Rabbi M F, Ozsü E E. Electrokinetic injection of ammonium and sulfate ions into sand and kaolinite beds [J]. J. Geotech. Geoenviron. Eng., 1997,123(3):239-249.

[4] Thevanayagam S, Rishindran T. Injection of nutrients and TEAs in clayey soils using electrokinetics [J]. J. Geotech. Geoenviron. Eng., 1998,124(4):330-338.

[5] Virkutyte J, Mika Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical overview [J]. The Science of the Total Environment, 2002,289:97-121.

[6] 罗后仕,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(4):40-45.

[7] Pohl H A. Dielectrophoresis. The behavior of neutral matter in non-uniform electric fields [M]. London: Cambridge University Press, 1978.6-15.

[8] Eid N, Elshorbagy W, Larson D, *et al*. Electro-migration of nitrate in sandy soil [J]. J. Hazard. Mater., 2000,B79:133-149.

作者简介：罗后仕(1971-),男,四川宣汉人,清华大学环境科学与工程系在读博士生,主要从事环境污染控制与修复研究.发表论文 11 篇.

美国工程科学院和全国研究委员会发表关于氢经济的报告

2004 年春,美国工程科学院(NAE)和全国研究委员会(NRC)发表了一份题为“氢经济:机会、代价、障碍、研究和开发需要”的报告,谈论了今后 50 年转变到以氢为主要燃料所面临的挑战.分析发现实现这种转变有很多困难,包括需要有生产廉价氢的方法以及建立氢分配站的费用.报告考察了能源部(DOE)关于氢研究和开发的项目,发现这些项目做得较好,但需要加强和学术界及工业界机构的合作研究,对氢生产和储存还需进行更深入研究.如果以煤为原料生产氢,可能会产生大量 CO₂,为减少向大气中排放 CO₂,建议对捕集和储存 CO₂进行更多的研究.

江 年 摘自《Chemical & Engineering News》, February 9,21(2004)