

粘性土壤中苯酚的电动力学迁移研究

刘安安, 樊凯, 熊厚峰, 董阔, 杨洋, 邹东雷*

(吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室, 吉林 长春 130021)

摘要: 采用电动力学技术修复苯酚污染的粘性土壤, 研究了苯酚的吸附特性以及粘土中苯酚的最佳萃取剂和萃取条件, 并讨论了不同 pH、含水率、电场强度及不同添加物条件下苯酚的迁移特性. 实验得出, 苯酚的吸附符合 Freundlich 等温式, 最大吸附量 $362 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 用三氯甲烷做萃取剂, 超声波 20 min 加恒温震荡 30 min, 从土壤中提取苯酚, 萃取率可达到 94.3%; 土壤电动力学过程中苯酚向阳极迁移并在距离阳极 0~6 cm 处富集. 在 pH 值 8.16, 含水率为 40%, 电场强度为 $2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 条件下, 阳极添加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 并向阴极添加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二烷基苯磺酸钠(LAS)溶液, 苯酚的迁移效果达到最佳, 在距阳极 0 cm 和 6 cm 处苯酚富集倍数分别达到 139.0%和 133.7%.

关键词: 电动力学; 苯酚; 土壤修复; 粘土

中图分类号: X5; O646

文献标识码: A

苯酚是土壤及地下水中普遍存在的有机污染物, 并随时间在自然界中逐渐累积, 因其毒性较高而受到普遍的关注^[1], 已被许多国家列为优先控制污染物^[2]. 因此, 本文选取苯酚作为研究对象. 目前, 文献大多报道废水或沙土中苯酚的治理, 而在低渗透土壤中苯酚的治理研究较少^[3-4].

常用的土壤污染修复技术, 如淋洗法、化学氧化以及生物法等, 都对土壤的渗透性有很高的要求, 当土壤渗透性较低时, 其处理效果明显下降. 电动力学修复是一种新型的土壤修复技术, 适用于低渗透系数土壤, 可控性强, 处理效果好, 易于安装和运行, 对原有生态环境影响较小^[5-6].

1 实验

1.1 实验土壤

实验用土取自东北某地区粘土, 孔隙率小, 含水率高. 将该土壤自然吹干、磨细、过 100 目筛, 储存. 采用乙醇溶解移入法配制一定苯酚含量的污染土壤, 充分搅拌均匀, 在通风橱吹干备用.

1.2 仪器和试剂

仪器: FT-2000 型土壤粉碎机, PHS-3E PH 计, UV-2600PC 紫可见光分光光度计, SHA-B 多功能恒温水浴震荡箱, PS-6402D 直流稳压电源, DT9205 万用电表, 石墨电极板, KH-100B 型超声

波清洗器, LG10-2.4A 高速离心机.

试剂: 苯酚, 无水硫酸钠, 十二烷基苯磺酸钠(LAS), N-丙基乙二胺(PSA), NaOH, 三氯甲烷. 上述试剂均为分析纯.

1.3 分析

实验按图 1 取样, 每个取样点取 1 g 土壤置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 三氯甲烷, 密封, 在超声波清洗器超声 20 min, 添加无水硫酸钠和 N-丙基乙二胺(PSA)做脱水和净化处理, 然后将样品在恒温震荡箱震荡 30 min, 离心 10 min, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 膜, 最后滤液应用紫外光度法直接测试, 检测波长为 272 nm.

1.4 吸附

平衡法: 将 1 g 土壤和 50 mL 不同浓度梯度的苯酚溶液置于小瓶中密封, 25°C 下 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 震荡 12 h. 该悬浊液经离心机 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 所得过滤液用紫外分光光度计测试苯酚含量, 计算吸附量绘制吸附曲线.

1.5 萃取

为提高苯酚从土壤中的萃取率, 分别用二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷萃取剂萃取土壤中的苯酚, 萃取液分别经恒温震荡、超声提取或超声 + 恒温震荡, 离心分离后, 提取液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 采用紫外

光度法直接测试,各试验平行进行 3 次,计算平均萃取率.

1.6 迁 移

将 2 kg 配制的污染土壤放入有机玻璃槽(30 cm × 15 cm × 10 cm),去离子水调节不同含水率,氢氧化钠溶液/盐酸标准溶液调节土壤 pH 值,并压实、铺平和密封. 两端插入石墨电极板(15 cm × 8 cm × 0.8 cm)、铜线连接电源正负极,恒定电压运行 10 d. 每两天取样一次,测试土壤含水率、pH 值及苯酚含量,并记录电流变化. 为了反映污染物苯酚随时间迁移,总共设定 6 个取样点,每个取样点间隔 6 cm,图 1 虚线交点即为取样点.

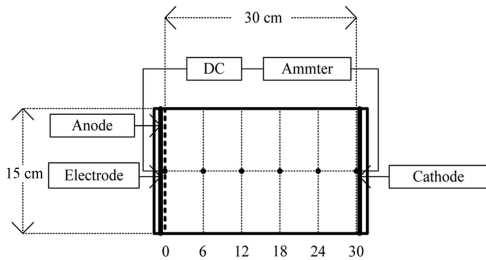


图 1 实验装置及取样示意图(俯视)
Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup and sampling(top view)

2 结果与讨论

2.1 粘土的苯酚吸附

实验分别采用 Freundlich 和 Langmuir 等温式描述苯酚吸附行为,并计算相关吸附常数和相关系数(如表 1). 从表 1 可知,Freundlich 等温方程和

表 1 苯酚吸附常数和相关系数
Tab. 1 The adsorption constants and correlation coefficients of phenol

Freundlich			Langmuir		
K_f	$1/n$	R^2	$1/KB$	$1/B$	R^2
23.36	0.705	0.984	0.050	0.002	0.979

表 2 不同萃取剂与萃取方式苯酚的平均提取率

Tab. 2 The average extraction rates on different extractants and extraction methods			
Method	N-hexane/%	Dichloromethane/%	Chloroform/%
Shoke 12 h	64.2	79.6	84.1
Ultrasonic 30 min	72.1	89.3	90.6
Ultrasonic 20 min + Shoke 30 min	72.6	91.9	94.3

Langmuir 等温方程均能较好地模拟苯酚在实验土壤中的吸附行为. 但 Freundlich 等温方程的相关系数优于 Langmuir 等温方程的相关系数,故选用 Freundlich 等温式更适合描述苯酚在实验土壤中的吸附特征,相关系数为 0.984.

图 2 所示土壤中苯酚吸附量与水相中苯酚平衡浓度曲线,由图 2 可知,苯酚在土壤中的吸附量随苯酚在水相中平衡浓度的增加而增多,在水相平衡浓度约为 45.6 mg·L⁻¹ 时,吸附量达到最大,而后苯酚吸附量随水相中平衡浓度的增加变化甚微. 因此苯酚的饱和吸附量为 362 mg·kg⁻¹,实验所用污染土壤配制应为 300 mg·kg⁻¹.

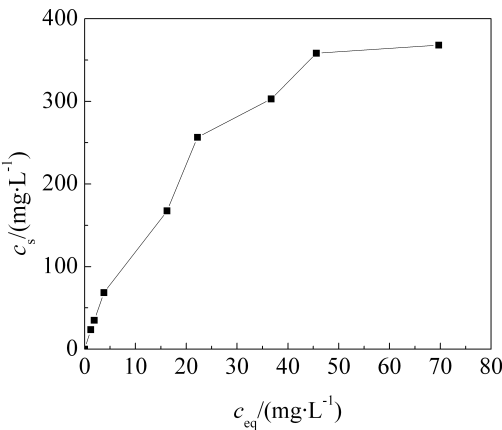


图 2 苯酚吸附等温线
Fig. 2 The adsorption isotherm of phenol

2.2 萃取剂和萃取方式

为了提高苯酚的萃取率,用不同的萃取剂和萃取方式提取土壤中的苯酚,实验结果见表 2. 实验结果表明,使用三氯甲烷萃取剂,超声萃取 20 min,而后恒温震荡 30 min,萃取效果最好,3 次平均萃取率可达到 94.3%. 故采用三氯甲烷萃取剂和超声 20 min + 震荡 30 min 的提取方式,提取土壤中的苯酚.

2.3 苯酚迁移的影响因素

1) pH 值

考察了不同 pH 分别为 8.16、7.03、5.94 的土壤中苯酚, 土壤含水率为 30%, 电场强度为 $1.5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其迁移及电流变化分别如图 3、图 4 所示。苯酚残余量变化说明土壤中的苯酚发生了迁移, 苯酚由阴极向阳极迁移, 最终富集于距离阳极 0~6 cm 处。初始 pH 8.16、7.03、5.94 的污染土壤在距阳极 0 cm 处苯酚含量依次增加了 55.0%、35.0%、35.3%; 在距离阳极 6 cm 处苯酚含量分别增加了 41.7%、45.0%、26%。初始 pH=8.16 的碱性土壤苯酚迁移富集效果最好, 初始 pH=7.03 的中性土壤其次; 初始 pH=5.94 的酸性土壤迁移效果最差。这归因于苯酚是弱酸性物质, 在碱性环境易解离成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, 而其迁移主要依靠电迁移^[1], 迁移效果与电流大小呈正相关关系, 土壤中带电微粒越多, 恒电压下电流越大, 苯酚易迁移。其电流随时间呈先增加后下降

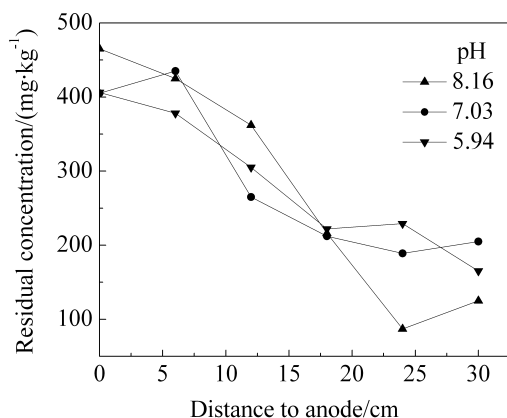


图 3 不同 pH 值苯酚迁移

Fig. 3 The migration of phenol at different pH values

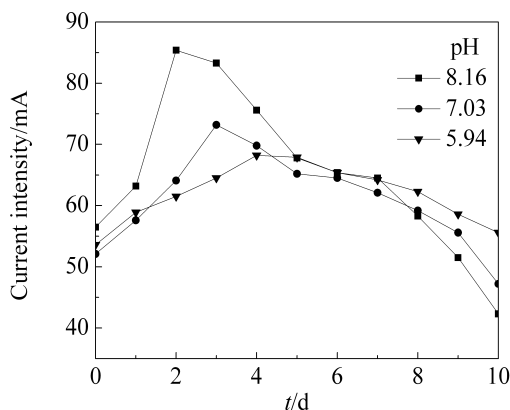


图 4 不同 pH 值电流变化

Fig. 4 The changes of electric current with time at different pH values

的趋势, 初始 pH=8.16 的土壤, 其电流上升与下降均最快, 2 天后峰值最大为 85.4 mA, pH=5.94 的土壤上升与下降缓慢, 峰值出现在 4 天后, 约为 68.2 mA。这是因为实验初期土壤中带电粒子多, 电流增大, 随着时间延长, 带电粒子迁移到电极附近, 因而电流下降。另外电极表面被一些白色物质覆盖着, 因而导电性下降即电阻极化增加^[7-8], 土壤的板结也是电流下降的原因之一。

电流峰值的大小与土壤中带电粒子数有关, 碱性环境中苯酚、某些金属元素以及矿物元素易解离, 可生产带电体, 因而其电流峰值最大^[8]。

2) 含水率

恒电压, 不同含水率下电流曲线变化显著, 如图 5 所示。其电流强度与含水率呈正相关关系, 含水率为 25% 电流峰值最小, 电流降低较快, 含水率 40% 电流峰值最较大, 电流下降缓慢。这归因于土壤含水率高, 则溶解在水分中的盐类等带电粒子多, 水相中苯酚含量大, 因而电流较大, 电迁移快,

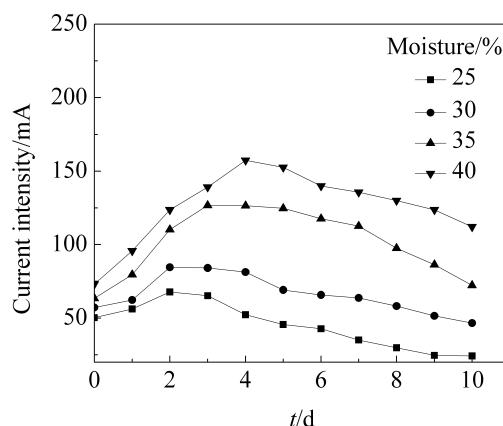


图 5 不同含水率条件下电流变化

Fig. 5 The changes of electric currents with time at different moisture contents

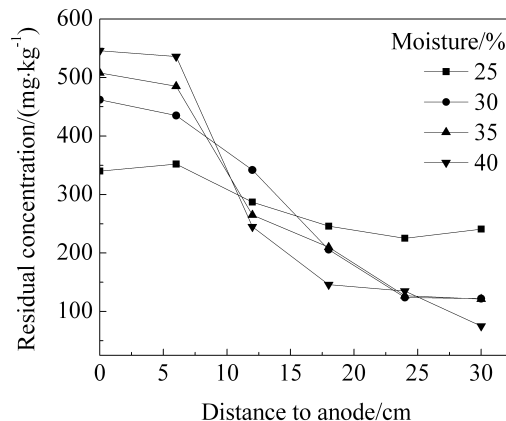


图 6 不同含水率条件下苯酚的迁移

Fig. 6 The migration of phenol at different moisture contents

苯酚迁移效果显著. 从图 6 可知, 含水率为 25%、30%、35%、40% 的污染土壤在距阳极 0 cm 处迁移富集倍数分别达到 13.3%、54.0%、69.3%、82.0%; 在距离阳极 6 cm 处富集效果分别为 17.3%、45.0%、61.7%、78.7%. 因此, 含水率对苯酚迁移富集影响显著, 是电动力学迁移过程中控制的重要指标.

3) 电场强度

图 7 所示为 pH=8、含水率 40% 时, 不同电场强度 (2.5、2.0、1.5、1.0 V·cm⁻¹) 下苯酚的迁移. 电场强度为 2 V·cm⁻¹ 时, 苯酚迁移富集效果最好, 在距离阳极 0 cm 和 6 cm 处苯酚迁移分别增加 108.3%、111.7%. 电场强度越大, 电流增大, 苯酚迁移增加. 而电场强度大, 阳极酸度加大, 阴极附近碱度也越大, 因导电过程中阳极电解水产生 H⁺, 阴极产生 OH⁻, 导致土壤酸碱度变化. 从表 3 可知, 土壤酸截面不断由阳极向阴极推进, 并且电场强度越大, 推进越快. 这归因于电场越强, 产生的 H⁺ 和 OH⁻ 越多, 由于 H⁺ 浓度远远高于 OH⁻, 阳极 H⁺ 不断向阴极迁移, 从而使土壤呈现酸性. 土壤的酸碱性还影

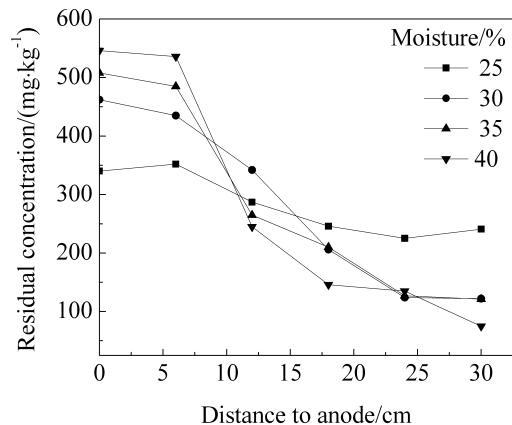


图 7 不同电场强度下苯酚的迁移

Fig. 7 The migration of phenol at different electric field intensities

表 3 实验结束土壤 pH 值变化

Tab. 3 The changes of pH by the end of tests

Distance to anode/cm	Electric intensity/(V·cm ⁻¹)			
	1.0	1.5	2.0	2.5
0	5.61	4.97	4.87	3.86
6	5.43	5.87	5.21	4.57
12	6.73	6.53	6.01	5.75
18	8.01	8.04	7.07	6.96
24	8.97	8.35	8.21	8.11
30	9.21	9.97	10.21	10.01

响苯酚的溶解度、苯酚的解离度, 进而减弱迁移. 另外酸性条件使土壤中的某些离子可产生沉淀, 使带电胶体聚沉^[8-9], 导电性降低, 迁移效果下降.

4) 添加物

间歇向阳极添加 0.1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠标准溶液, 或向阴极添加 0.05 mol·L⁻¹ 的十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 溶液, 实验结果如图 8. 阳极添加 0.1 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液, 或阴极添加 0.05 mol·L⁻¹ LAS 溶液以及阳极添加 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 + 阴极添加 0.05 mol·L⁻¹ LAS 溶液的实验组, 苯酚的迁移富集效果与未添加任何溶液相比, 有添加物的实验组效果更好. 三者在距离阳极 0 cm 富集倍数分别达到了 109.7%、120.3%、139.0%, 距离阳极 6 cm 处苯酚苯酚增加量分别为 117.0%、123.3%、133.7%. 添加 NaOH 溶液可中和电解水产生的 H⁺, 控制土壤体系中的 pH 值, 减缓浓差极化, 从而提高恒电压下电流强度, 提高苯酚富集效率. LAS 溶液可影响苯酚在土壤中的吸附与解吸, 增加水溶态苯酚. 另外, LAS 带负电荷的磺酸基能通过专性点位表面作用或氢键作用吸附在沙土表面, 形成胶束并吸附苯酚^[1], 由于胶束带负电, 通过电迁移向阳极迁移, 增加迁移富集效果.

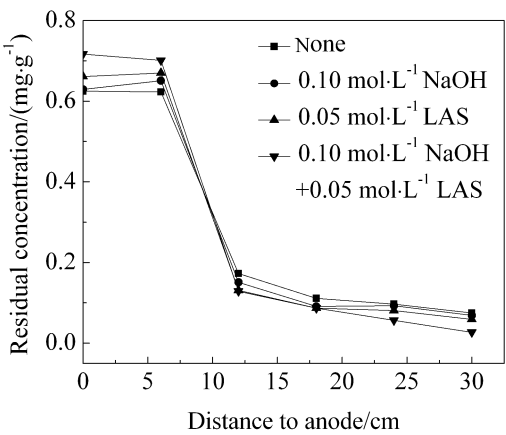


图 8 不同添加物对苯酚迁移的影响

Fig. 8 The migration of phenol by different additives

3 结 论

- 1) 苯酚在粘性土壤中吸附特征符合Freundlich等温式 ($R^2=0.984$), 最大吸附量为 362 mg·kg⁻¹.
- 2) 三氯甲烷萃取剂, 经超声波 20 min, 恒温震荡 30 min, 从土壤中提取苯酚, 萃取率可达 94.3%.
- 3) 土壤电动力学过程可促进苯酚的迁移和富集, 苯酚向阳极迁移, 在距阳极 0~6 cm 处富集. 土

壤含水率、pH 值和电场强度均显著影响苯酚迁移。含水率高, 迁移效果好。碱性土壤更利于苯酚的迁移。电场强度为 $2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 处迁移效果最好。

4) 在阳极添加 NaOH 溶液, 阴极添加 LAS 溶液能够显著改善迁移效果。

5) 采用电动力学修复技术修复苯酚污染粘性土壤具有可行性。

参考文献(References):

- [1] Wang T, Zheng Y Y, Yang L, et al. Study on the electrokinetic remediation of phenol contaminated soil[J]. Environmental Science, 2009, 22(2): 22-25.
- [2] Fytianos K, Voudrias E, Kokkalis E. Sorption-desorption behavior of 2,4-dichlorophenol by marine sediments[J]. Chemosphere, 2000, 40(1): 3-6.
- [3] Zhou D M, Roman Z, Kurt C. Electrochemical remediation of copper contaminated kaolinite by conditioning anolyte and catholyte pH simultaneously[J]. Journal of Environmental Sciences, 2003, 15(3): 396-400.
- [4] 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]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 69(3): 259-271.
- [5] Luo Q S, Wang H, Zhang X H, et al. The migration of 2,4-dichlorophenol in soil under the effect of non-uniform electrokinetics[J]. Environmental Science Journal, 2004, 24(6): 1104-1109.
- [6] Page M M, Page C L. Electroremediation of contaminated soils[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(3): 208-219.
- [7] Qiao Z X, Jin C J, Jia Y G, et al. The electrokinetic remediation technology of heavy metal contaminated soil[J]. Environmental Pollution Control Technology and Equipment, 2004, (6): 80-83.
- [8] Zhu N(朱娜), Dong T Y(董铁有). Major factors affecting soil electrokinetic remediation technology[J]. Jiang Su Environmental Science and Technology(江苏环境科技), 2005, 18(3): 33-35.
- [9] Puppala S K, Alshawabkeh A N, Acar Y B, et al. Electrokinetic remediation of high sorption capacity soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 55: 203-220.

Electrokinetic Migration Research of Phenol in Cohesive Soil

LIU An-an, FAN Kai, XIONG Hou-feng, Dong Kuo, YANG Yang, ZOU Dong-lei*

(Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education,
Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: Using the electrokinetic technique to remediate phenol contaminated soil, the adsorption characteristics, the best extraction agent and extraction conditions of phenol in clay were studied. The migration characteristics of phenol under the conditions of different pH, different moisture contents, different electric-field intensities and different additives were discussed. It was found that the adsorption behavior of phenol followed Freundlich isotherm and the maximum adsorption was $362 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Using chloroform as an extractant, with ultrasonic time of 20 min plus temperature shock time of 30 min to extract phenol from soil, the extraction rate could reach 94.3%. Phenol migrated to the anode and enriched within $0 \sim 6 \text{ cm}$ from the anode in the soil electrostatics process. The best migration effect of phenol was achieved under the conditions of $\text{pH}=8.16$, moisture content of 40%, electric-field intensity of $2 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, along with the additions of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH solution and $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LAS solution into the anode and the cathode, respectively. The enrichment rates of phenol reached 139% and 133.7%, respectively, at the distances of 0 cm and 6 cm away from the anode.

Key words: electrokinetic; phenol; soil remediation; clay