

DOI: 10.11779/CJGE20240249

新型凝胶电极强化铜铅污染黄土电动去除效率的 试验及内在机理研究

康农波^{1,2}, 郑文杰^{*1,2}, 胡文乐^{1,2}, 王艺涵^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学土木工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 陕西省岩土与地下空间工程重点实验室, 陕西 西安 710055)

摘 要: 以人工配制铜铅污染黄土为研究对象, 采用团队自制新型凝胶电极并结合电动修复技术, 研究污染黄土铜铅离子迁移规律, 以土工合成材料(EKG)和新型凝胶电极为电动修复的对照组, 通过采用新型凝胶电极结合不同强化手段的联用方式下, 分析试验过程中电动修复参数的演变规律, 揭示不同的强化方法对重金属离子去除效率的影响及内在机理。结果表明: 酸预处理结合阴极酸碱度的自主调控能够显著降低阴极附近的沉淀现象和降低 pH 值, 致使整个环境体系利于阴阳离子定向迁移, 从而提高电流和温度, 强化电动修复去除效率, 进而表明该方法去除铜铅重金属的有效性; 而交换电极与点加酸联用手段显著降低阴极附近离子的聚集问题; 基于新型凝胶电极的微观机理, 该电极具有极小的电化极化、低电阻和高导电性等方面的优越性能。因此, 本研究提出了一种采用新型凝胶电极结合新的强化手段提高去除效率的方法, 并解决电动过程中“电化极化”和“聚焦效应”问题。

关键词: 黄土; 电动修复; 凝胶电极; 聚焦效应; 去除效率

中图分类号: TU431

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2025)07-1484-10

作者简介: 康农波(1996—), 男, 博士研究生, 主要从事特殊土土力学与环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: kangnongbo@xauat.edu.cn。

Experimental study on electrokinetic removal efficiency of copper-lead-contaminated loess enhanced by novel hydrogel electrodes and its inherent mechanism

KANG Nongbo^{1,2}, CHENG Wenchieh^{1,2}, HU Wenle^{1,2}, WANG Yihan^{1,2}

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, School of Civil Engineering, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Geotechnical and Underground Space Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this study, a novel hydrogel electrode is used to investigate the migration law of copper (Cu) and lead (Pb) in artificially prepared Cu- and Pb-contaminated loess. The novel hydrogel electrode is compared with the geosynthetic material electrode (EKG) in electrokinetic (EK) remediation. The evolution law of EK remediation parameters is analyzed by using a novel hydrogel electrode combined with different strengthening methods, and the influences of different strengthening methods on the removal efficiency of heavy metal ions and the internal mechanism are revealed. The results show that acid pretreatment combined with autonomous pH regulation of the cathode can significantly reduce the focusing phenomenon surrounding the cathode, facilitating the electromigration of cations and anions and enhancing the removal efficiency. It proves the proposed method's feasibility and effectiveness of the Cu and Pb removals. The combination of the exchange electrode and point acid can significantly reduce the accumulation of ions near the cathode. The novel hydrogel electrode has excellent performance in terms of the minimal electrochemical polarization, low resistance and high conductivity based on its microscopic analysis. Therefore, a novel hydrogel electrode combined with the strengthening methods is proposed to improve the removal efficiency and solve the electrochemical polarization and focusing effects in the EK process.

Key words: loess; electrokinetic remediation; hydrogel electrode; focusing effect; removal efficiency

基金项目: 创新人才推进计划-科技创新团队项目(2020TD-005); 中共中组部“国家海外高层次人才引进计划”青年项目(2019) This work was supported by the Innovative Talent Promotion Program-Scientific and Technological Innovation Team (Grant No. 2020TD-005) and the Youth Project of “National Program for the Recruitment of High-level Overseas Talents” by the CPC Central Committee (2019).

收稿日期(Received): 2024-03-20 修回日期(Revised): 2024-11-01 接受日期(Accepted): 2024-12-03 网络出版日期(Online): 2024-12-04

*通信作者 (E-mail: w-c.cheng@xauat.edu.cn)

0 引 言

近年来, 国内外研究者在电动修复技术方面已经取得一些显著的成果并通过应用总结出该技术的优势和短板^[1]。电动修复技术是一种行之有效的原位修复技术, 具有费用低廉, 易于操作, 修复效率高, 无二次污染等优点^[2]。电动修复技术主要通过电渗、电迁移、电泳等机理实现重金属污染物的去除。目前, 电动修复技术存在以下两个问题: 由于电化学反应的延迟造成电极带电程度与可逆程度不同, 导致电极电势偏离原有电势, 对离子的迁移造成负面影响, 这一现象常称为“电化学极化”; 阴极电解水产生 OH 向阳极迁移, 与向阴极迁移的重金属离子结合形成氢氧化物并沉淀于阴极附近, 在电动修复过程中氢氧化物沉淀堵塞土壤孔隙, 进而影响重金属离子的电迁移以及最终去除效率, 这一现象称为“聚焦效应”。然而, 大多数前人研究并没有完全解决“电极电化学极化”及“聚焦效应”问题。

研究团队通过系统性的调研掌握了国内、外电动修复技术的应用现状。Hsu 等^[3]研究细粒土性质的影响以及土粒表面电位与污染物之间的相互作用, 还评估了乙二胺四乙酸酯(EDTA)在不同操作条件下对增强电动修复去除效率的影响。Banerjee 等^[4]针对某超级基金污染场地进行电动污染修复, 研究发现改变电极布设方式(三角形、正方形及六边形布设)可以增强污染物的去除。Kim 等^[5]对铜铅金属污染场地进行电动修复, 采用垂直电场, 结合太阳能发电来减低电动修复能耗, 并以 EDTA 和柠檬酸强化重金属离子的去除。刘慧等^[6]对江苏省长寿市某电镀场铜金属污染场地进行原位电动修复, 不仅使得废水中的重金属浓度达到国家安全标准, 还实现了铜离子的高效去除, 去除效率高达 81%。

众所周知, 已有研究关注电极材料的电化学活性和导电性能, Mendez 等^[7]、Jeon 等^[8]为了消除电动过程中的电极表面生成氧化膜造成的电势损失会降低电动过程中电极的电化学活性, 其考虑金属氧化物(SnO₂-SnO₃、IrO₂、Ta₂O₅、RuO₂)被用作电动修复的电极, 其目的是抑制电动过程中电极电化学极化问题。Suzuki 等^[9]使用不同材料作为电极, 其中钛电极在电动去除铅污染高岭土方面表现出更好的性能。与传统石墨电极相比, 钛电极及其它复合电极虽能缓解电化学极化现象,但其高昂的造价以及复杂的制作工

艺严重限制其在实际工程中的应用^[10]。Lee 等^[11]、Zhang 等^[12]使用硫酸将阴极电解液槽 pH 控制在弱酸范围, 从而缓解聚焦效应, 实现锰污染自来水厂污泥的高效修复。Wu 等^[13]采用酸溶液中和的方式来抑制阴极附近的 OH 的释放, 进而缓解阴极附近聚焦效应。

通过上述国内外研究现状的调研, 国内外学者从电极材料入手, 旨在提高电流和去除效率, 然而有关电动修复过程中电极电化学极化的问题仍有待解决。尽管大量研究通过控制阴阳极电解液的酸碱度及抑制阴极附近沉淀时多运用螯合剂及其他酸性化学物质, 虽能够一定程度提高电动去除效率, 但聚焦效应问题仍未完全解决。因此, 为了填补这方面空白, 本研究采用团队自制的一种新型复合凝胶电极^[14]进行电动修复, 此电极在实际应用中需布置包括供电系统、电解液泵送系统、电渗流采集系统及自动化监测系统等, 在污染场地两侧进行沟槽开挖, 便于布设电动修复过程所需的凝胶电极及电解液槽, 其与污染场地使用土工膜加以区隔。基于新型凝胶电极的电动修复技术也可与其他修复技术联用, 强化去除铜、铅、锰、锌等重金属, 还可针对超高污染浓度(如 1000 mg/kg)进行修复。本研究的研究目的为: 以 EKG 电极且未加入任何手段的铜铅混合污染黄土作为对照组, 对比新型凝胶电极电动力学参数变化规律和电动去除效率; 提出对两种电动技术(酸预处理+阴极 pH 调控、交换电极+点加酸)的联用, 并结合凝胶电极微观形态试验, 对照组和试验组的优劣; 解决电动过程中“电化学极化”和“聚焦效应”问题并揭示铜铅污染黄土内在机理, 提出电动修复铜铅黄土强化方法。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

(1) 试验土壤

本文所用黄土取自陕西省蓝田县, 采样深度为地表下 3.0~4.5 m, 其基本物理参数如表 1 所示, 由颗粒粒径分布曲线(如图 1)可知试样含有约 85%的粉粒、10%的黏粒、以及 5%的砂粒, 黄土塑性指数量测为 10.9, 其颗粒相对质量密度量测为 2.69。依据《土的工程分类标准: GB/T50123—2019》^[15]和美国材料测试协会 ASTM Test Designation D-2487^[16]的统一土壤分类方法, 该试样的分类符号为 CL(低塑性黏土)。

表 1 试样基本物理性质
Table 1 Physical properties of soil specimens

土样	细料/%	砂粒/%	最大干 密度/(g·cm ⁻³)	干密度/ (g·cm ⁻³)	天然含水率/ %	塑限/ %	液限/ %	G _s	统一土壤 分类符号
黄土	92.12	7.88	1.69	1.40	16.5	19.4	31.6	2.69	CL

表 2 两种电极材料对比

Table 2 Comparison of two electrode materials applied to present work										
材料	电极尺寸	主要组成材料	物理性能			力学性能 抗剪强度/ kPa	化学性能		吸附容量/ (mg·L ⁻¹)	单元成本/ 元
			比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔隙率/%	密度/ (mg·cm ⁻³)		电导率/ (μs·cm ⁻¹)	电化学极化		
土工合成材料 (EKG) 电极	150 mm×150 mm×8 mm	石墨纤维	8.900	90.9	153.7	118	50	循环伏安曲线中存在较强的氧化峰和还原峰, 因此电化学极化现象显著	—	250
新型凝胶电极	150 mm×150 mm×8 mm	质量分数 2% 海藻酸钠和氯化钙以及质量分数 7% 石墨烯	2.310	31.2	284.0	847	49420	循环伏安曲线中未见氧化峰和还原峰, 电极本身的电化学极化现象极小或趋近于零	387.5	33.3

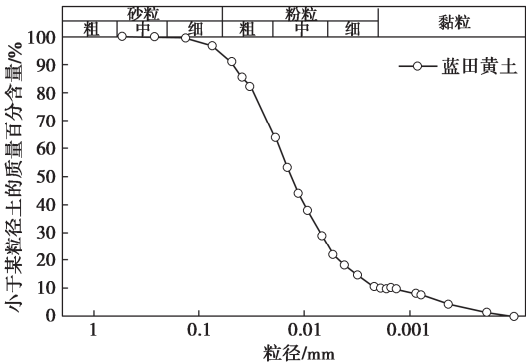


图 1 蓝田黄土试样颗粒粒径分布曲线

Fig. 1 Grain-size distribution curve of Lantian loess

(2) 污染溶液与电极制备

电动修复试验中制备试样所用污染物来源为 Cu(NO₃)₂ 和 Pb(NO₃)₂ (AR>99.0%), 其中酸预处理采用的试剂为酒石酸 (AR>99.0%)。试验采用自主研发的新型海藻酸钠复合凝胶电极布置于试样两侧, 其含有海藻酸钠、石墨烯和 CaCl₂ 等组分 (如表 2 所示)。海藻酸钠携带的大量官能团通过化学配位来吸附重金属, 便于后续重金属的去除, 石墨烯通过氢键与氯化钙和海藻酸钠形成交联网络结构, 使其具有优异的力学性能 (利于工程实践应用), 其携带的大量羧基和羟基也有助于重金属的去除。其制备细节如下所述: 首先, 将质量分数 2% 的海藻酸钠溶解在去离子水中, 用磁力搅拌器 3000 r/min 搅拌 60 min 得到海藻酸钠溶液。然后, 将质量分数 7% 的石墨烯添加到海藻酸钠溶液中, 用磁力搅拌器 3000 r/min 再进行搅拌 60 min, 得到海藻酸钠和石墨烯混合溶液。根据不同的试验需求, 将复合溶液注入试验所需的模具中。最后, 将有机玻璃模具 (150 mm (长)×7 mm (宽)×150 mm (高)) 在质量分数 2% 的 CaCl₂ 溶液中浸泡 12 h。浸泡的目的在于促进氧化石墨烯与氯化钙和海藻酸钠相互交联, 过高或过低的氯化钙溶液质量分数不利于交联网络结构的形成。浸泡后即完成新型凝胶电极的制备, 其尺

寸与模具尺寸相当。

1.2 试样制备

将取回的黄土试样经过风干、粉碎、过筛后密封保存备用。按照污染黄土压实度 80%、含水率 15% 来计算所需风干黄土试样质量及去离子水质量。与此同时按照重金属离子浓度 500 mg/kg 分别计算所需 Cu(NO₃)₂ 和 Pb(NO₃)₂ 的质量^[17]。将 Cu(NO₃)₂ 和 Pb(NO₃)₂ 固体颗粒溶解于去离子水中, 后根据《土工试验方法标准: GB/T50123—2019》^[15]将配置好的污染溶液逐步喷洒于备用的黄土, 从而制备成含水率为 15% 的污染黄土试样。为确保重金属在试样中均匀分布, 将配置的铜铅污染黄土密封保存 72 h 以待使用, 随后将其填入电动修复试验装置土槽, 制备试样过程分为 3 层逐层进行装填 (将在电动修复装置中详细介绍), 每层高度为 4 cm, 装填后进行夯实, 每层压实完成后进行刮毛处理, 直至第三层夯实完成, 从而达到准确控制试样压实度的目的。

对于电动修复试验中交换电极+点加酸组, 预先将表面均匀带孔的硅胶管埋置在 S3、S4、S5 剖面 (如图 2 所示), 试验开始后每隔 2 h 将 0.2 mol/L 的酒石酸注射到硅胶管口, 使酒石酸顺着硅胶管进入到土体中, 此外, 试验中每隔 12 h 将阴阳电极的位置进行更换, 在实际操作中, 需将连接阴阳极的电缆调换, 并将阴阳极电解液抽取出来, 更换新的去离子水, 同时将蠕动泵交换到对应的阳极位置。对于电动修复试验中酸预处理+阴极 pH 调控组, 首先在装填完试样后, 持续不断地向阴阳极室泵送 0.2 mol/L 的酒石酸, 待试样浸润后使用蠕动泵抽出阴阳极室的酒石酸, 然后向阴阳室泵送去离子水, 并且在试验过程通过蠕动泵抽取 0.2 mol/L 的酒石酸至阴极电解室中, 每 2 h 通过 pH 试纸检测阴极电解液酸碱度值, 配合调节蠕动泵的流速大小, 动态调控阴极电解液的 pH 至 4~6, 便于重金属离子的解吸。

表 3 电动修复试验设计方案

Table 3 Test schemes applied to electrokinetic remediation experiments

试件编号	重金属污染物	电极材料	强化策略	试验内容	电场强度/ (V·cm ⁻¹)	修复时间/h
EK-1	Cu、Pb	EKG 电极	对照组	—	1.5	72
EK-2	Cu、Pb	新型凝胶电极	对照组	—	1.5	72
EK-3	Cu、Pb	新型凝胶电极	交换电极+点加酸	每 12 h 交换电极位置; 对中部土样隔 2 h 定点添加酒石酸	1.5	72
EK-4	Cu、Pb	新型凝胶电极	酸预处理+阴极 pH 调控	酒石酸预处理 24 h; 阴极电解液 pH 调控到 4~6	1.5	72

1.3 电动修复试验装置

电动修复试验装置主要由蠕动泵、电源供应器、阴极电解槽、阳极电解槽、储液槽、新型复合凝胶电极、土槽、电渗流采集装置等组成(图 2)。本装置土槽槽体由厚度 8 mm 的有机玻璃材料制成,其尺寸为 500 mm×150 mm×150 mm,电解槽布置于土槽的两侧,土槽的填土高度略高于电解槽的液面高度,并在阴、阳极电解槽设置电渗流溢流孔,电解槽的液面高度与溢流孔的下端高度基本持平,溢流孔的设置用于保持电解槽中液面的恒定。土槽装填铜铅污染黄土,土工布与多孔板用于将土槽与电解槽隔开,确保修复过程电渗流的流通性。新型复合凝胶电极分别安装在阳极和阴极电解槽,用以形成修复过程所需电势梯度。电动修复试验一共配置了 6 个监测剖面(从阳极至阴极依次命名为 S1、S2、S3、S4、S5、S6),每个剖面预先埋设传感器探针,其用于监测试验过程中土壤的 pH 和电导率(EC)。电动修复试验开始前,通过蠕动泵将储液槽中电解液以 10 mL/min 的速率泵入阳极电解槽,直至储液槽中液面达到预设高度时关闭蠕动泵。电动修复试验过程及结束时除了通过采集装置量测电渗流,同时也量测每个监测剖面的电动力学参数(pH、电导率、温度、电流等)。

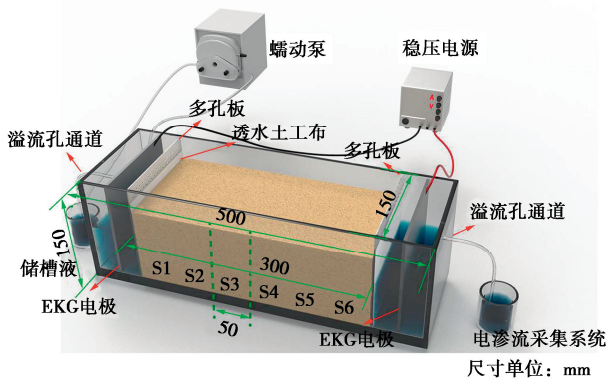


图 2 电动修复装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electric repair devices

1.4 试验方案

考虑进行 EKG 电极(对照组)和新型凝胶电极的电动修复试验: EK-1 和 EK-2 共 2 个试件,两个试件均为电场强度为 1.5 V/cm 并修复 72 h 的电动修复试

验,且在电动修复过程中量测电动力学参数,待电动修复试验结束后,再进行铜铅离子残余浓度总量分析,同时计算对应的去除效率(试验设计方案如表 3 所示);待试验结束后,取 S1-S6 各监测剖面中土样,将其烘干、研磨、过筛后称取 3.00 g 置于 50 mL 离心管中,加入 27 mL 的 1.00 mol/L 盐酸溶液,以 200 rpm 的速度摇床振荡 6 h,然后在 4000 rpm 的转速下离心 15 min,采用 0.22 μm 的滤头过滤上清液,稀释一定倍数后,用原子吸收分光光度计测量溶液中的重金属离子残余浓度^[8],据此计算最终去除效率,与此同时,将结合原子力显微镜(AFM)、循环伏安(CV)及电化学阻抗谱(EIS)微观试验,探究影响重金属离子去除效率的内在机理。

基于 EK-1 和 EK-2 电动参数, EK-3 和 EK-4 是进一步考虑新型凝胶电极并结合两种去除效率强化策略的电动修复试验,其中 EK-3 是新型凝胶电极与交换电极和点加酸联用;而 EK-4 是新型凝胶电极与酸预处理和阴极 pH 调控联用,与 EK-3 和 EK-4 相关的观试验与 EK-1 和 EK-2 相同,不再赘述。

2 试验结果与分析

2.1 电动修复试验

(1) 试验酸碱度值的响应

图 3 给出了电动修复后 EK-1、EK-2、EK-3 以及 EK-4 试件不同监测剖面的酸碱度值响应。由图 3 中可以看出 EK-1、EK-2 和 EK-4 试件 pH 值由 S1 至 S6 剖面呈逐渐升高的变化趋势,而 EK-3 试件 pH 值由 S1 至 S6 剖面呈逐渐降低的变化趋势。造成这一差异的主要原因是:由于 EK-3 试件最后一次交换电极后 S1 剖面附近为阴极, S6 剖面附近为阳极,因此 S1 剖面电极水解产生 OH⁻, OH⁻ 进入土体后逐渐中和交换电极前该区域的 H⁺, 甚至进而使得附近土体呈弱碱环境; S6 剖面电极水解产生 H⁺, H⁺ 进入土体后逐渐中和交换电极前该区域的 OH⁻, 且进一步导致土体呈弱酸环境。

相比于 EK-1 及 EK-2 试件, EK-4 试件量测得出更低的 pH 值,因为 EK-4 试件在电动试验前提前进行酸预处理,与此同时调控阴极电解液 pH 值至 4~6,

虽然电动修复过程中不断电离出 H^+ , 但是孔隙水 pH 值主导了试件的酸碱度值响应, 因此 EK-4 量测得出的 pH 值要远远低于 EK-1 及 EK-2 试件量测得出的 pH 值, 也低于 EK-3 试件量测得出的 pH 值。相比于 EK-2 试件, EK-1 试件有着较高的 pH 值, 是因为该试件采用的是 EKG 电极材料, 电解过程中具有较低的电流且电动修复后期电极出现较显著的电化学极化现象, 因此 EK-1 试件的 pH 值整体高于 EK-2 试件。

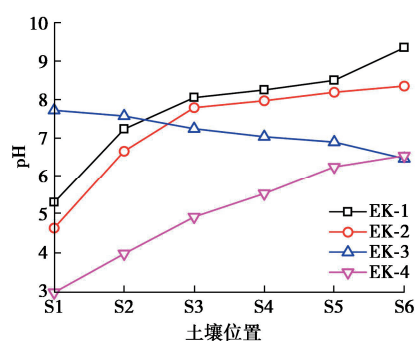


图 3 试样不同剖面 pH 值变化曲线

Fig. 3 Variation of pH against soil sections

(2) 试验电流的响应

图 4 给出了电流随时间的变化曲线。从图 4 可以看出 EK-1、EK-2 和 EK-4 试件电流的变化趋势分两个阶段, 第一阶段先增大, 第二阶段是减小随后趋于平稳。电流迅速升高是因为: ①电解释放的 H^+ 和 OH^- , 增加了电动过程中可移动离子的总数目; ②试件中可溶解盐在电解液的作用下逐渐被溶解, 进一步增加了电动修复过程中可迁移的离子数目; ③电动过程中电解释放 H^+ , 而 H^+ 进入试件后侵蚀土体中碳酸盐类矿物, 进一步释放出大量可迁移离子。第二阶段电流逐渐减小趋于稳定的主要原因为: ① OH^- 在阴极附近区域富集并与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 等阳离子反应而生成沉淀, 阻塞试件孔隙结构, 导致离子迁移速率变慢; ②试验中后期, 部分金属离子迁移出土体, 可迁移的离子数量减少, 电流呈现下降趋势。

EK-4 试件与 EK-1 及 EK-2 试件相比有着较高的电流。分析其主要原因: ①试样酸化程度高, 配合 pH 值调控使得试件阴极附近不易形成沉淀, 因此离子的定向迁移不容易受到阻碍, 电流就能够因电场的作用持续呈现递增趋势。与此同时酸预处理使得试样中粘土矿物、水合氧化物及有机质表面的负表面电荷减小甚至转变为正电荷, 有助于重金属离子的提前解吸, 增加可迁移离子的数量, 进一步提高试样电导率, 从而增大了电流。②试样酸化能够使得黏粒双电层厚度变薄 (氢离子中和表面电荷使得电位降低), 此时的吸引力大于排斥力, 试样的分散体系由分散结构转变为聚结结构, 重金属离子的迁移路径因而缩短, 引起较高的电流响应^[19]。EK-3 是电流的变化不稳定, 由于

该试件是每 12 h 交换一次电极, 在交换电极后由于 H^+ 在两极交替出现, 原来沉淀而处于静止状态的离子在 H^+ 的作用下开始解吸, 所以每次交换电极后, 试验的电流都会有所增加, 这就是该试件电流呈周期性往复变化的主要原因。EK-2 试件与 EK-1 试件相比有着较高的电流, 表明新型凝胶电极电化学极化现象不显著, 能够形成较高的电流, 促进电动过程中离子迁移。因此, EKG 电极存在电化学极化问题, 产生的电势损失严重, 而新型凝胶电极电化学极化现象极小或接近于零。所以 EK-1 (EKG 电极) 试件电流较小, EK-2 至 EK-4 试件 (采用新型凝胶电极) 电流较大。

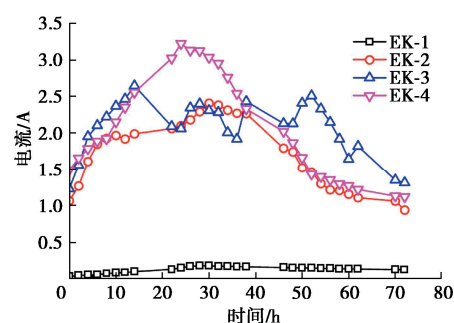


图 4 电流随时间的变化曲线

Fig. 4 Temporal relationships of electric current against soil specimens

(3) 试验温度的响应

图 5 给出了电动修复过程各试样的温度响应。可以看出 EK-1 试件在电动试验过程中土体温度随时间逐渐升高, 其中 S1 剖面的温度最高, S6 剖面的温度最低, 尤其是在 30~55 h 这段期间, 主要原因是阴极附近富集大量可移动离子, 提高了试样的电导率, 使得阴极附近土体内部焦耳产热减少。因此, 在整体电流相同的情况下, 靠近阴极的剖面产生热量减少, 从而导致前述现象。而 EK-2、EK-3 及 EK-4 试件呈现先上升后下降的趋势。分析其原因为: 根据焦耳定律, 试验前期温度升高主要是电流的显著增加, 造成土体内部产热增加, 导致温度升高; 试验中、后期电流减小, 产热也逐渐减少, 同时由于电动过程中产生的电渗流会通过热量交换携带出土体的部分热量, 这也是土体在试验中、后期温度降低的原因。值得注意的是, EK-3 试件能够较为直观地体现每次交换电极后土体的温度变化情况, 在电动试验 0~24 h 内, 土样各区域的温度逐渐升高, 然而 24 h 后交换电极引起土体内部温度产生“从 S1 至 S6 剖面”和“从 S6 至 S1 剖面”两种逐步升温的规律, 分析其原因为: 每次交换电极后阳极产生的 H^+ 中和了原阴极生成的 OH^- , 进而产生更多的自由离子, 造成土体内部电导率升高, 导致电流增大, 促进该阶段温度逐渐升高。

与其他试件相比, EK-4 试件在整个电动过程中温度较高, 因为该试件有着较高的电流密度, 且具有较

高的温度峰值。另一方面, EK-3 试件的温度峰值高于 EK-1 及 EK-2 试件温度峰值, 其原因在于 EK-3 试件每隔 2 h 在靠近阴极附近剖面进行点加酸处理, 中和阴极附近产生的 OH^- , 抑制了附近剖面的聚焦效应, 较高的电流密度是形成前述现象的主因。而 EK-2 试件的温度远高于 EK-1 试件, 其原因在于 EK-2 试件采用新型凝胶电极, 在电动过程中电流密度显著高于 EK-1 试件的电流密度。

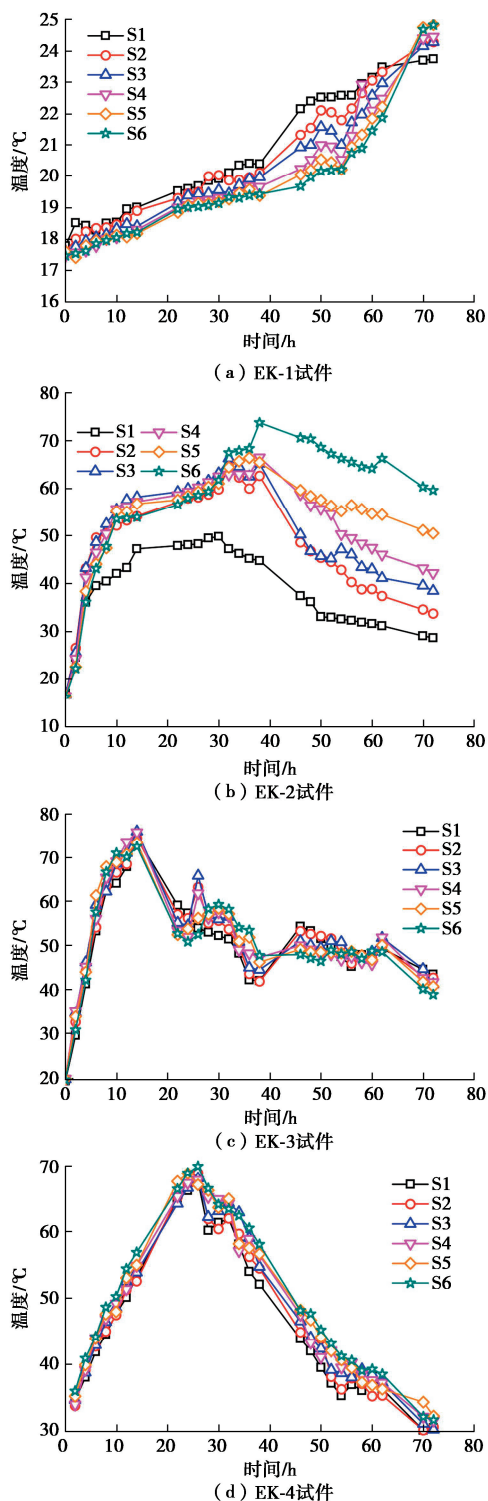


图 5 不同剖面的温度响应

Fig. 5 Variation of temperature against soil sections

2.2 铜铅去除效率

图 6 给出了试样不同剖面的铜离子去除效率。从图 6 中可以看出, 其中 EK-1 试件 S1 至 S6 区域 Cu 的平均去除效率为 31.6%; EK-2 的平均去除效率为 42.8%; EK-3 的平均去除效率为 73.3%; EK-4 的平均去除效率为 80.2%。EK-4 试件去除效率最高, 其主要原因为: 酸预处理使得土样中被土粒吸附的大量金属离子解吸出来, 同时阴极电解液 pH 调控减缓 OH^- 进入试样, 抑制阴极附近的氢氧化物沉淀现象, 与此同时酒石酸根离子进入土体并和金属离子发生络合作用, 促进重金属离子的迁移, 进一步提高了重金属离子的去除效率。EK-3 试件联用交换电极和点加酸两种技术, 主要解决了交换电极法中在 S3、S4 及 S5 剖面发生金属离子富集的问题, 且每隔两个小时在土样中间区域添加酒石酸, 促进该区域金属离子的迁移, 提高该区域的电动去除效率, 故有着高于 EK-1 及 EK-2 的去除效率。针对 EK-1 及 EK-2 试件, 去除效率整体上呈现从阳极至阴极逐渐递减的趋势, 这是由于阳极到阴极 H^+ 逐渐减少, 解吸出的离子数量逐渐减少。值得注意的是, EK-2 在 S6 剖面的去除效率低于 EK-1, 这是因为 EK-2 引入新型凝胶电极, 有着较不显著的电化学极化现象, 使得离子迁移的速度更快, 而 S6 剖面附近量测得出 pH 仍高于 7, 重金属离子容易在此处富集, 导致聚焦效应。此外, EK-4 在 S5 和 S6 的去除效率略低于 EK-3, 差距约为 4%, 原因在于前者在试验前期大量的重金属离子先迁移至阴极附近区域 (包括 S5 和 S6 剖面), 所以电动修复过程中测得电流快速上升, 达到峰值后快速下降, 而类似的电流响应在后者未被观察到, 表明前者在 S5 和 S6 剖面附近的聚焦效应相比后者更为显著, 该效应形成后电流快速下降, 残留在 S5 和 S6 剖面附近的重金属离子较多, 使得 EK-4 试件去除效率低于 EK-3 试件。

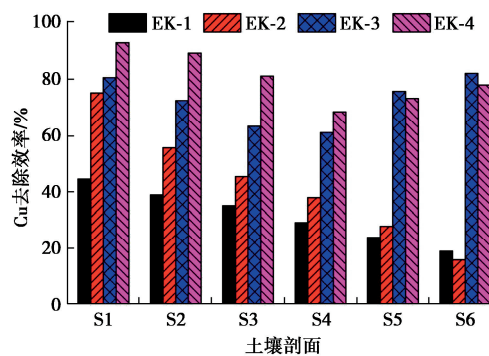


图 6 试样不同剖面铜离子去除效率

Fig. 6 Variation of Cu removal efficiency against soil sections

图 7 给出了试样不同剖面的铅离子去除效率。从图 7 中可以看出, 其中 EK-1 试件 S1 至 S6 区域 Pb 的

平均去除效率为 6.8%；EK-2 的平均去除效率为 10.9%；EK-3 的平均去除效率为 31.1%；EK-4 的平均去除效率为 47.3%。上述结果表明 EK-4 试件量测得出的去除效率高于其他 3 个试件，原因在于，酸预处理提高试件的酸化程度，促进重金属离子的解吸和迁移，进而提高重金属离子的去除效率。与此同时调控阴极电解液的 pH 值减轻了 OH⁻ 进入试件造成的影响，抑制阳极迁移到阴极的重金属离子形成沉淀，有利于重金属离子的电动去除，因此有着高于其他试件的去除效率。针对 EK-2 试件，其靠近阴极的 S6 区域去除效率呈现负值，主要原因为：在电动过程中阴极附近产生氢氧化物沉淀，堵塞细观孔隙，使得该区域有大量的铅离子富集，因此，量测得出的去除效率为负值。而 EK-1 总体的去除效率与去除铜离子的量测结果一致，平均去除效率最低，随着电动修复时间的增加 EKG 电极的电化学极化现象越趋显著，进而影响试件的酸碱度、电流、温度等参数，降低重金属离子的电动去除效率。

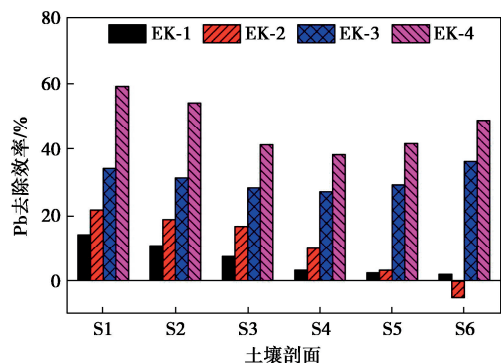


图 7 试样不同剖面铅离子去除效率

Fig. 7 Variation of Pb removal efficiency against soil sections

2.3 铜铅质量平衡

图 8 给出电动修复后各试件重金属铜、铅的质量分布情况。相比于 EK-1 试件的质量平衡分析结果，EK-2 至 EK-4 试件引入新型凝胶电极降低了残留于试件中的重金属离子占比。针对 EK-1 试件未采用新型凝胶电极，试件中因 EKG 电极的电化学极化现象导致试件残留大量的重金属离子。EK-3 及 EK-4 试件在 EK-2 试件的基础上引入了强化策略，进一步促进了试件中重金属离子的解吸，因此降低了残留于试件中的重金属离子占比，同时螯合剂与重金属发生络合反应生成金属络合物，这些金属络合物一部分被新型凝胶电极吸附，另一部分则迁移至阴阳两极的电解液中，从而增加了阴阳两极极电解液中的重金属浓度，有着高于其他两个试件的去除效率。本研究每组试验的质量平衡分析因量测误差 ($\pm 2\%$) 的原因导致占比总合略低于 100%。

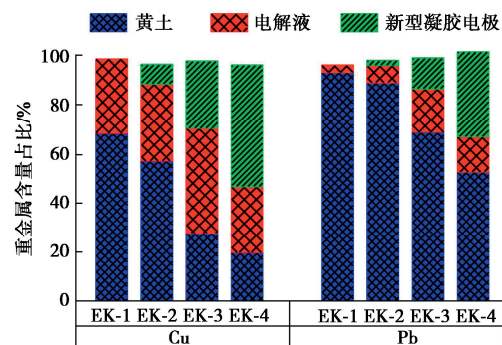


图 8 电动修复后各试件重金属 Cu、Pb 分布情况

Fig. 8 Distribution of heavy metals Cu and Pb in each specimen after EK remediation

通过两种电极材料相比，新型凝胶电极去除重金属离子效果优于 EKG 电极，而 EKG 电极及新型凝胶电极修复 72 h 后总能耗分别为 425.3, 5609 kW^[20]。虽凝胶电极的总能耗高于 EKG，但其去除效率高出 EKG 电极近 10%，若采用强化手段结合凝胶电极重金属离子去除效率高达 80%，进一步表明凝胶电极的优异性能；其次，凝胶电极的制作成本是 EKG 电极的 1/8，可以较大范围推广应用于实际工程，因此，凝胶电极更适用于电动修复污染土。

3 新型凝胶电极微观机理分析

3.1 原子力显微镜试验结果

图 9 为新型凝胶电极原子力显微镜 (AFM) 试验测试结果图。图 9 (a) 为单层石墨烯的 AFM 图，从图中可以看出石墨烯具有高度有序的片层结构，表面光滑均匀，边缘卷曲，且厚度在 1 nm 左右。图 9 (b) 为多层氧化石墨烯的 AFM 图，从图中可以看出本研究采用的氧化石墨烯 (GO) 呈现薄纱状外观，表面起皱粗糙，并有轻微折叠，平均厚度约为 3.2 nm，并由大约 3 层氧化石墨烯片叠加而成。从三维的 AFM 图像可以看出，氧化石墨烯的表面形貌由沟槽和孔隙组成，这与氧化后石墨烯的功能化官能团静电力排斥有关^[21]，因氧化石墨烯颗粒的添加增大了新型复合水凝胶电极的平均孔径和孔隙体积，助益铜、铅离子的吸附。与此同时多层氧化石墨烯有更大的比表面积，提供较多的表面吸附活性位点，且含有丰富的含氧官能团羟基 (-OH)、羧基 (-COOH) 及环氧化物 (C-O-C) 等^[22]，这些官能团参与了电动修复中铜、铅离子的吸附，避免铜、铅离子再次迁移至环境中。

3.2 循环伏安试验结果

循环伏安 (CV) 测试通常用于研究电极的性质和电化学参数。本文采用循环伏安测试测定新型凝胶电极电化学极化现象，测试时先将样品裁切至 7.5 cm

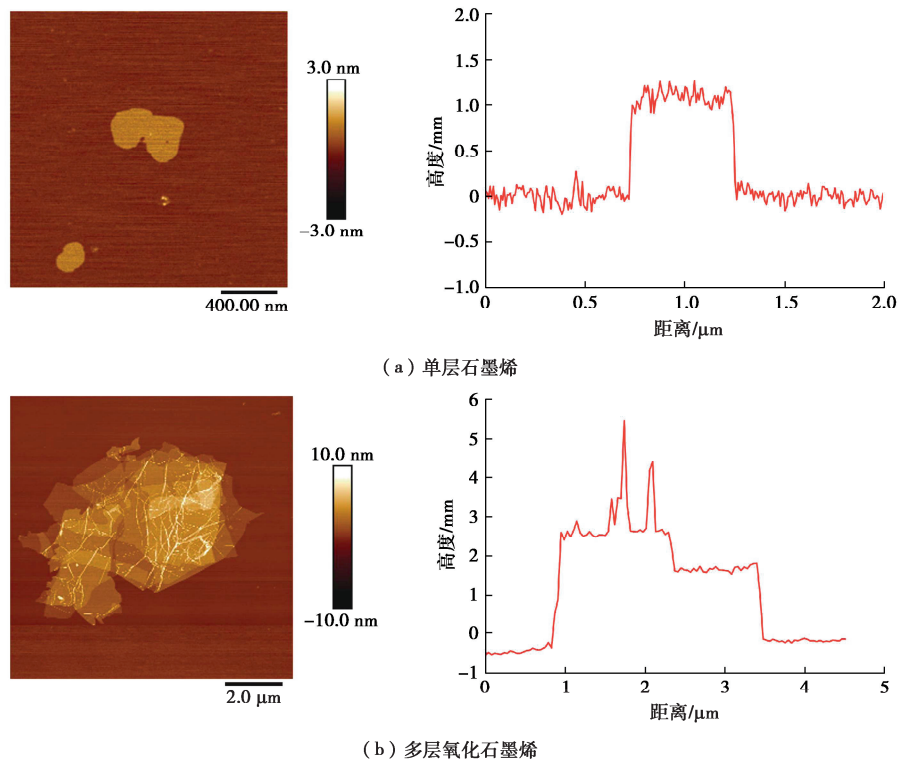


图 9 新型凝胶电极原子力显微镜试验测试结果

Fig. 9 Results of atomic force microscopy tests applied to hydrogel electrodes

(直径) $\times 2.0\text{ cm}$ (高度), 然后使用电化学分析仪进行数据分析。

图 10 为新型凝胶电极 CV 试验测试结果图。新型凝胶电极表面活性物质(如溶解氧和氢)的可逆性较差, 即在一个循环过程中, 氧化段和还原段之间存在差异。其次, 该电极循环伏安图非椭圆形, 说明新型凝胶电极不具有理想的电容特性^[23]。此外, 图中表现出非常微弱的氧化峰和还原峰, 与传统电极量测得出“鸭头”形状的循环伏安图不一致, 主要是由于新型凝胶电极的非法拉第性质, 这意味着在新型凝胶电极和电解质之间的界面上没有电荷转移, 说明新型凝胶电极的电化学极化现象极小或接近于零。因此, 本研究采用的新型凝胶电极在电动修复中的电化学极化效应可以忽略不计^[24]。

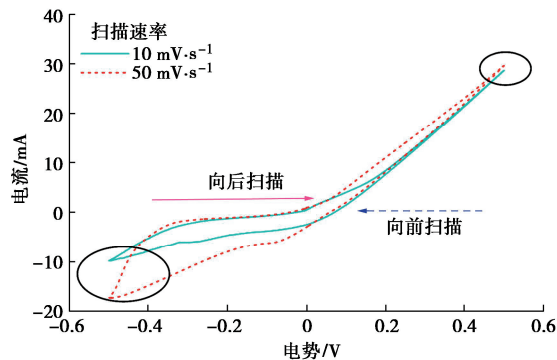


图 10 新型凝胶电极循环伏安试验测试结果

Fig. 10 Results of cyclic voltammetry tests applied to hydrogel electrodes

3.3 电化学阻抗谱试验结果

电化学阻抗谱(EIS)是一种通过测量电极内部阻抗随给定正弦波频率的变化来分析和研究电极特性的一种电化学表征手段。本研究采用电化学阻抗谱来表征新型凝胶电极的电化学电阻, 测试时先将样品裁切至 3.0 cm (长度) $\times 1.0\text{ cm}$ (宽度) $\times 1.5\text{ cm}$ (高度), 后使用电化学阻抗分析仪进行数据分析。

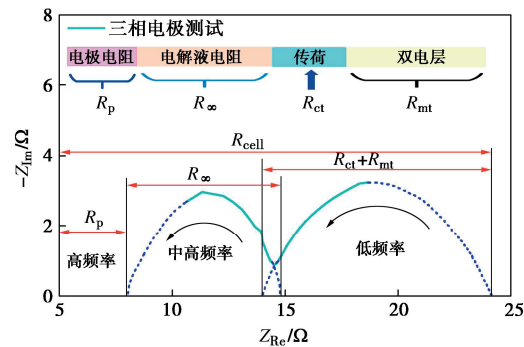


图 11 新型凝胶电极电化学阻抗谱试验测试结果

Fig. 11 Results of electrochemical impedance spectroscopy tests applied to hydrogel electrodes

图 11 为新型凝胶电极 EIS 测试结果图, 定义高频区域表示电极电阻 R_p , 中高频区域表示电解液电阻 R_∞ , 低频区域表示的分别是电极电导率传荷 R_{ct} 和双电层 R_{mt} 。如果新型凝胶电极没有作为电极干预电动修复, 那么高频区域的半圆形就会出现, 且从 Y 轴到半圆起点的距离在 $7\ \Omega$ 以下, 说明该凝胶电极具有极

小的电阻 R_p , 而在中高频区域还存在电解液电阻, 说明了在电动过程中电解液产生的电阻不容忽视。此外, 新型凝胶电极在低频区域没有出现 45° 角的直线 (代表 Warburg 阻抗), 是因为新型凝胶电极不具有理想的电容特性^[25], 这一结论与循环伏安图不呈椭圆形的结论一致。其次, 以传荷 R_{ct} 和双电层 R_{mt} 测定来表征新型凝胶电极的电导率, 从图中可知, 新型凝胶电极具有较高电导率性能, 是因为该电极采用海藻酸钠作为粘结剂, 氧化石墨烯与海藻酸盐通过氢键形成交联结构, 进一步提高该凝胶电极的力学特性和吸附特性。上述分析结果表明新型凝胶电极极小的电化学极化、低电阻和高导电等特性, 突出该电极在物理、力学、电化学、以及吸附特性方面的巨大优势^[25]。

4 结 论

本文通过制备新型凝胶电极结合不同强化方法对电动修复铜铅污染黄土的离子迁移规律的影响, 针对电动力学修复过程中酸碱度值、电流值、温度及去除效率等参数演变规律进行分析, 并结合新型凝胶电极微观试验内在机理, 主要得出以下 3 点结论。

(1) 虽新型凝胶电极 (EK-2) 解决电化学极化问题, 但仍未解决聚焦效应, 引入交换电极+点加酸 (EK-3) 手段, 前者克服聚焦效应, 后者用以克服前者带来的副作用 (中间剖面离子富集从而影响去除效率)。

(2) 然而交换电极+点加酸 (EK-3) 仍存在弊病, 即土粒的吸附作用仍主导去除效率, 故以酸预处理+阴极电解液 pH 调控 (EK-4) 进一步克服上述问题, 最终铜、铅离子去除效率提高了 6.9%, 16.2% (去除铜: 73.3%, 80.2%; 去除铅: 31.1%, 47.3%)。

(3) 从循环伏安试验、电化学阻抗谱试验结果可知, 与传统电极和 EKG 电极相比, 新型凝胶电极解决了电化学极化问题, 且因其低电阻、高导电等特性, 进一步提高重金属离子的去除效率; 另一方面, 其优异的吸附性能显著降低了重金属离子再次迁移至场地的概率。

利益冲突声明/Conflict of Interests: 所有作者声明不存在利益冲突。All authors disclose no relevant conflict of interest.

作者贡献/Authors' Contributions: 康农波: 试验操作, 数据整理, 撰写原稿。郑文杰: 提出概念、方法, 论文评审与编辑, 监督, 经费获取。胡文乐: 论文评审与编辑。王艺涵: 试验操作, 数据整理。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。KANG Nongbo: Experimental Operation, Data curation, Writing-original draft. CHENG Wenchieh: Conceptualization, Methodology, Writing-review & editing, Supervision, Funding acquisition. HU

Wen-Le: Writing - review & editing. WANG Yihan: Experimental Operation, Data curation. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学报, 2017, **14**(9): 2-14.(CHEN Nengchang, ZHENG Yuji, HE Xiaofeng, et al. Analysis on the national soil pollution survey bulletin[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2017, **14**(9): 2-14. (in Chinese))
- [2] 陈玉娟, 温琰茂, 柴世伟. 珠江三角洲农业土壤重金属含量特征研究[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(3): 75-77, 87. (CHEN Yujuan, WEN Yanmao, CHAI Shiwei. The heavy metal content character of agricultural soil in the Pearl River Delta[J]. Research of Environmental Sciences, 2005, **18**(3): 75-77, 87. (in Chinese))
- [3] HSU Chengnon. Electrokinetic Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils[D]. College Station: Texas A&M University, 1997.
- [4] BANERJEE S, HORNG J, FERGUSON J. Field experience with electrokinetics at a superfund site[J]. Transportation Research Record, 1991, **361**(4): 167-174.
- [5] KIM B K, BAEK K, KO S H, et al. Research and field experiences on electrokinetic remediation in South Korea[J]. Separation and Purification Technology, 2011, **79**(2): 116-123.
- [6] 刘 慧, 苍 龙, 郝秀珍, 等. 铜污染场地土壤的原位电动强化修复[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(7): 3877-3813. LIU Hui, CANG Long, HAI Xiuzhen, et al. Field-scale electrokinetic remediation of heavy metal contaminated sites[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(7): 3877-3813. (in Chinese))
- [7] MÉNDEZ E, PÉREZ M, ROMERO O, et al. Effects of electrode material on the efficiency of hydrocarbon removal by an electrokinetic remediation process[J]. Electrochimica Acta, 2012, **86**: 148-156.
- [8] JEON E K, JUNG J M, KIM W S, et al. In situ electrokinetic remediation of As-, Cu-, and Pb-contaminated paddy soil using hexagonal electrode configuration: a full scale study[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(1): 711-720.
- [9] SUZUKI T, NIINAE M, KOGA T, et al. EDDS-enhanced electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated clay soils under neutral pH conditions[J]. Colloids and Surfaces A:

- Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, **440**: 145-150.
- [10] 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**: 297-303.
- [11] LEE H H, YANG J W. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, **77**(1/2/3): 227-240.
- [12] ZHANG P, JIN C J, SUN Z F, et al. Assessment of acid enhancement schemes for electrokinetic remediation of Cd/Pb contaminated soil[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, **227**(6): 217.
- [13] WU J N, WEI B, LV Z W, et al. To improve the performance of focusing phenomenon related to energy consumption and removal efficiency in electrokinetic remediation of Cr-contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **272**: 118882.
- [14] HU W L, CHENG W C, WANG Y H, et al. Feasibility study of applying a graphene oxide-alginate composite hydrogel to electrokinetic remediation of Cu(II)-contaminated loess as electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **322**: 124361.
- [15] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019. (Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for geotechnical testing method: GB/T 50123—2019[S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese))
- [16] ASTM Test Designation D-2487. Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes[S]. West Conshohocken, Pennsylvania, 2017.
- [17] WANG L, CHENG W C, XUE Z F, et al. Feasibility study of applying electrokinetic technology coupled with enzyme-induced carbonate precipitation treatment to Cu- and Pb-contaminated loess remediation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **401**: 136734.
- [18] 袁立竹. 强化电动修复重金属复合污染土壤研究[D]. 哈尔滨: 中国科学院大学(中国科学院东北地理与农业生态研究所), 2017. (YUAN Lizhu. Study on Enhanced Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated by Heavy Metals[D]. Harbin: Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, 2017. (in Chinese))
- [19] 冯晨, 李江山, 刘金都, 等. 砷、镉复合污染土击实特性及微观结构试验研究[J]. 岩土力学, 2022, **43**(S2): 171-182. (FENG Chen, LI Jiangshan, LIU Jindu, et al. Experimental study on compaction characteristics and microstructure of arsenic and cadmium contaminated soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, **43**(S2): 171-182. (in Chinese))
- [20] DAWOOD S B, HASAN A G, MOHAMMAD R A S. Preparation and characterization of graphene oxide nanoparticles derived from wheat straw[J]. Materials Today: Proceedings, 2023, **80**: 860-869.
- [21] LI H M, XIE X M. Polyolefin-functionalized graphene oxide and its GO/HDPE nanocomposite with excellent mechanical properties[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, **29**(1): 161-165.
- [22] SONG Y Q, WANG H F, YAN L F. Cobalt-porphyrin modified three-dimensional graphene hydrogel electrode for high performance asymmetric supercapacitors[J]. Nano, 2019, **14**(5): 1950062.
- [23] TELEPANICH, A, MARSHALL T, GREGORI S, et al. Graphenealginate fluids as unconventional electrodes for the electrokinetic remediation of Cr(VI)[J]. Water Air Soil Pollute. **232**(2): 260-271.
- [24] KIM J H, JUNG S C, LEE H M, et al. Comparison of pore structures of cellulose-based activated carbon fibers and their applications for electrode materials[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23**(7): 3680.
- [25] XU J C, MA Q, CHEN C Y, et al. Cadmium adsorption behavior of porous and reduced graphene oxide and its potential for promoting cadmium migration during soil electrokinetic remediation[J]. Chemosphere, 2020, **259**: 127441.