

电动修复过程中电解质浓度对 U(VI)迁移和能耗的影响

周书葵*,肖江,刘迎久,储陆平,张 建,田林玉,李嘉丽 (南华大学土木工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘要: 采用了柠檬酸与氯化铁组合的一种复合电解质,研究不同的电解质浓度对 U(VI)的迁移行为和能量利用率的影响.结果表明:柠檬酸和氯化铁的最佳浓度为 0.1mol/L CA+0.03mol/L FeCl₃,该浓度时铀的去除效率约为(61.55±0.41)%,累积消耗能量为 0.2559kW·h,能量有效利用率 β 为 $(0.24\pm0.02)\times10^3$.采用 Visual MNIETQ 软件模拟铀在 pH 值为 3.0 的柠檬酸和氯化铁溶液中的存在形式,结果表明主要以大量铀-柠檬酸根络合物(UO₂-Citrate⁻)和少量的铀酰离子(UO₂²⁺)存在,此时铀主要从阴极向阳极迁移.当氯化铁浓度增加至 0.05mol/L 时,铀的去除率相应减少,产生此现象与电渗流强度及方向、氢氧化铁胶体吸附等因素有关.相较于单一的柠檬酸和盐酸,以柠檬酸和氯化铁组合的电解液具备去除效率高、浸出毒性低、土壤修复后危害小等优势.

关键词: 铀污染土壤; 柠檬酸; 氯化铁; 电动修复; 迁移规律

中图分类号: X25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)12-5228-12

Effect of electrolyte concentration on U(VI) migration behavior and energy utilization in electrokinetic remediation process.

ZHOU Shu-kui*, XIAO Jiang, LIU Ying-jiu, CHU Lu-ping, ZHANG Jian, TIAN Lin-yu, LI Jia-li (School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China). *China Environmental Science*, 2019,39(12): 5228~5239

Abstract: A composite electrolyte with citric acid and ferric chloride was used to study the effects of different electrolyte concentrations on U(VI) migration behavior and energy efficiency. The results revealed the optimal concentration combination was 0.1mol/L for citric acid, and 0.03mol/L for FeCl₃. The corresponding removal efficiency of uranium was about (61.55±0.41)%, the cumulative energy consumption was 0.2559kW·h, and the energy utilization ratio β was $(0.24\pm0.02)\times10^3$. Visual MNIETQ software was further used to simulate the aqueous U speciation in citric acid and ferric chloride solutions at pH 3.0. The results showed that a large amount of uranium-citrate complex (UO₂-Citrate⁻) and a small amount of uranyl ion (UO₂²⁺) existed in the process, and uranium mainly migrated from cathode to anode. When the concentration of ferric chloride increased to 0.05mol/L, the removal rate of uranium decreased correspondingly. This phenomenon was related to the strength and direction of electroosmotic flow and the adsorption of colloidal hydroxide. Compared with single citric acid and hydrochloric acid electrolyte, the electrolyte combined with citric acid and ferric chloride has the advantages of higher removal efficiency, lower leaching toxicity and little harm after electrokinetic (EK) remediation.

Key words: uranium contaminated soil; citric acid; ferric chloride; electrokinetic remediation; migration behavior

随着核工业的迅速发展,对铀矿的需求量逐年增加,同时也加快了铀矿的开采和冶炼,产生大量的铀尾矿库.这些尾矿在酸雨淋滤作用下,会释放出大量的放射性核素铀及其它有毒重金属^[1],对周围大气、土壤和水体以及人类的生存和健康都造成了严重的威胁^[2-3].目前,铀污染土壤常见的修复方法有固定/稳定化^[4],化学淋洗^[5]和植物以及微生物修复等技术^[6],但这些传统的修复方法存在着价格昂贵,污染物去除不彻底,易导致二次污染和修复周期长等弊端^[7].电动修复技术因能彻底将重金属从土壤中去除以改变其总量,加之适用范围广、效率高和环境友好等特点一直颇受关注^[8].电动修复过程中,土壤中仅可溶性重金属离子能通过电迁移或电渗透发生迁移,以达到在某特定区域富集和去除^[9].通常土

壤 pH 值会显著影响土壤重金属的存在形式^[10],因此如何控制土壤 pH 值是电动修复效果的关键因素之一.大量研究证明,采用适当的电解液能在控制土壤 pH 值的同时,也能有效提高土壤中重金属的活性从而提高电动修复效率^[8,11].樊广萍等^[12]研究了 EDTA、有机酸乳酸、柠檬酸以及硝酸作为电解液对土壤重金属修复的影响,结果表明增强试剂对电动去除土壤中的重金属均有促进作用.Kornilovich 等^[13]研究了用增强试剂乙酸、氨基三乙酸、EDTA 对土壤中铀修复的影响,发现能改变土壤

收稿日期: 2019-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174117);湖南省教育厅科研平台项目(15K106);湖南省创新平台开放基金(17K078)

* 责任作者, 教授, zhoushukui@usc.edu.cn

的 pH 值而使铀不被沉积在电极附近,从而提高其对铀的修复效率.然而有些螯合剂(如 EDTA)存在价格昂贵和不易降解,易造成二次污染等缺陷;硝酸、盐酸等强酸使用过量会对土壤的理化性质造成负面影响.因此,寻求一种绿色、经济高效的电动修复铀污染土壤技术成为当前的迫切需求.

柠檬酸(Citric acid)作为一种绿色廉价的螯合剂,由于解吸能力强易降解,能与重金属形成可溶性的柠檬酸盐等特点被广泛用于污染土壤的修复^[14],被认为是一种理想的电解质.大量研究证明,当柠檬酸作为电解质时,可以有效去除土壤中的重金属.Fu 等^[8]采用柠檬酸作为电解质,通过电动修复 Cr 污染的工业场地,Cr⁶⁺的去除率达 94.27%.柠檬酸作为电解质对于电动修复多种重金属污染的疏浚海洋沉积物也有较好的效果^[15].但 Kim 等^[16]却报道柠檬酸不能高效地从高岭土中去除铀,主要原因在于电渗流和铀的络合物迁移方向相反有关;文中指出采用适当浓度的柠檬酸使土壤 pH 值控制在合理范围内,从而抑制电渗流量对提高电动修复铀的去除效率至关重要.目前常见的是钠盐^[17]和钙盐^[11]等无机盐作为电解质用于电动修复,但铁盐作为电解质用于电动修复研究相对较少.研究表明,酸性条件下 Fe³⁺能氧化浸出土壤中的重金属和核素铀等^[18-19],能使其与络合剂络合,提高其迁移速率.土壤淋洗研究表明,酸和氯化铁作为复合淋洗剂也能提高重金属的淋洗效率^[20-21].因此开展采用柠檬酸和氯化铁组合作为电解质电动修复铀污染土壤时铀的迁移行为和机理的研究,对寻找一种绿色高效电动去除土壤中铀的方法具有重要的意义.另一方面,电动修复

的实际应用中,电能消耗是影响其成本的重要因素.以往研究往往更加关注目标重金属去除效率,对于能量的有效利用率几乎很少研究.因此,提高能量的有效利用率控制电动修复的成本对实践工程的推广具有一定的指导意义.

基于此,本文分别以不同浓度的柠檬酸、不同浓度的盐酸和 0.1mol/L 柠檬酸与不同浓度的氯化铁结合作为阴阳两极电解液,对铀污染土壤进行电动修复效果的研究,同时结合 Visual MINTEQ 软件分析铀的迁移,从铀的去除效率、能量利用率和浸出毒性的角度,寻找一种环境友好、经济效益高的电动修复铀污染土壤的辅助试剂.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为深度 0~20cm 的表层土,采自湖南中南部某尾铀矿附近的红褐壤.采回后经风干捣碎,剔除草根、落叶和石块等杂质后,研磨过 40 目筛.采用 1mg/mL 的铀标溶液制备含铀污染土壤,称取一定量的土壤,加入一定体积的铀标溶液,使用机械搅拌使其混合均匀,配制的污染土壤均经过一个月左右的自然老化,供试土壤基本理化性质见表 1.

表 1 供试土壤理化性质
Table 1 Physicochemical properties of test soil

土壤性质	含水率 (%)	有机质 (%)	pH 值	电导率 (μS/cm)	Zeta 电位 (mV)	U 含量 (mg/kg)
红壤	29.50	1.17	4.07	261.30	361.10	140.38

1.2 实验装置及安装

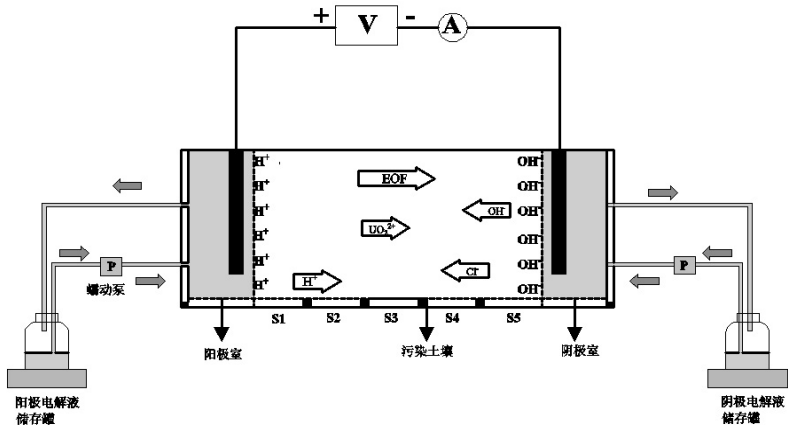


图 1 电动修复实验示意
Fig.1 Schematic diagram for the EK treatment

如图 1 所示,电动修复实验装置采用亚克力有机玻璃制作,主要分为三部分:土壤室(长×宽×高=15.0cm×5.0cm×6.0cm)和两个等体积的电极室(长×宽×高=4.5cm×5.0cm×6.0cm),电极室与土壤室用打孔的有机玻璃板和滤纸隔开.本实验由直流稳压电源提供恒定的电压,并用 VC830L 万用表串联入电路,监测电流.在土壤室中分层压实添加约 300g(干重)供试土壤,加入蒸馏水使其饱和后,再加入相应电解液于电极室,稳定 12h 后连接电源,进行电动修复实验.

1.3 电动修复实验

所有实验均在室温(25℃)条件下进行,无任何 pH 值的控制.阴极和阳极均采用石墨棒电极($L\times\varphi=10\text{cm}\times0.8\text{cm}$),分别采用不同浓度的柠檬酸、盐酸和 0.1mol/L 柠檬酸与不同浓度氯化铁的混合溶液作为阴阳两极电解液,去离子水作为电解液对照实验.采用 2.0V/cm 直流电压梯度连续处理 120h.具体试验设计如表 2 所示.电动修复过程中,每个电解液储存瓶中装 400.0mL 电解液,储存瓶中的电解液通过蠕动泵以 5mL/min 引入相应的电极室,电极室的电解液达到一定高度后会溢流回到电解液储存瓶中.电动修复完成后,将土壤室的土壤按垂直电流方向分成 5 等份取样,从阳极到阴极依次编号为 S1~S5.将土壤自然风干,研磨过 100 目筛后,测土壤 pH 值、Zeta 电位和土壤铀的残余量.

表 2 电动修复实验设计

Table 2 The experimental conditions of electrokinetic remediation

实验 编号	电解液		电极	电压梯 度(V/cm)	时间 (h)
	种类	浓度(mol/L)			
I	nCA	n=0、0.01、0.05、0.1、0.2	石墨	2.0	120
II	nHCl	n=0、0.01、0.05、0.1、0.2	石墨	2.0	120
III	0.1CA+nFeCl ₃	n=0、0.01、0.03、0.05	石墨	2.0	120

1.4 分析方法

- (1) 土壤 pH 值:采用 1:2.5($m:V$)的土水比震荡 10min,静置 1h 后,用 PHS-3C 型 pH 计测定上清液 pH 值;
- (2) Zeta 电位:称取 0.1000g 土壤于 100mL 容量瓶中,用去离子水定容,摇匀,超声 10min 后,取部分溶液用 ORP 电极法测定;
- (3) 土壤铀全量:取 1.0000g 土壤,采用 HF-HClO₄-HNO₃ 体系消解^[12],取部分上清液用 721 型分

光光度计测量铀含量;

- (4) 浸出毒性实验:称取电动修复前后的试样各 1.0000g,对试样进行毒性浸出实验(TCLP)^[22];
- (5) 本文采用 Visual MINETQ3.1 软件模拟铀在土壤孔隙液中的存在形态,分析其迁移行为. Visual MINETQ 是一款由美国国家环境保护局开发计算水化学平衡的软件,用于评估水体中金属污染物的形成和迁移的模型系统,目前在大量的实验研究中被用于模拟重金属迁移的机理分析^[23-24].
- (6) 累积耗能及去除率

电动修复实验中累积耗能(W)量使用以下公式计算:

$$W = \int_0^t UI dt$$
 (1)

式中: U 为施加电压,V; I 为修复电流,A; t 为修复时间,h.

U(VI)的去除效率(η) 使用以下公式计算:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$
 (2)

式中: c_0 为土壤中 U 的初始浓度,mg/kg; c_t 为 t 时土壤中 U 的浓度,mg/kg.

2 结果与讨论

2.1 电动修复中电流变化

电流与土壤孔隙液中的可移动离子浓度高度相关^[25].土壤中可移动的离子主要来源:(1)水电解产生的 H^+ 和 OH^- ;(2)电解液中的自由离子以及通过离子交换、解吸和溶解等机制从土壤基质上提取的移动离子^[8,26].以不同浓度柠檬酸实验时,电流变化如图 2(a)所示.去离子水作为对照组,在整个实验过程中,电流值均小于 2mA,无明显波动.但柠檬酸作为电解液时,电流随柠檬酸浓度的增加而增加.前 36h 内,电流均呈逐渐下降的趋势;而以 0.2mol/L 柠檬酸处理的电流在随后的 84h 内呈缓慢上升,其余处理组均无显著变化.与柠檬酸相比,不同浓度盐酸实验显著提高了修复过程中的电流密度(图 2(b)).电流变化趋势都是先增加达到峰值后,然后迅速下降,最后基本保持不变.其中 0.01mol/L 盐酸处理时电流增幅不大,但 0.05,0.1,0.2mol/L 盐酸处理时,电流均在 12h 时达到峰值,分别为 66.5,159.0,270.6mA.原因在于盐酸提供了氢离子和氯离子,在电场作用下进入土壤,使可移动离子浓度增加;但柠檬酸处理时,柠檬酸根离

子会和氢离子结合生成柠檬酸分子,致使可移动性离子减少.因此,随着柠檬酸浓度的增加,电流只有微弱的增加^[27].经 0.1mol/L 柠檬酸与不同浓度氯化铁组合作为电解液,电流分别达到最大值 35.6,142.2,197.6mA(图 2(c)),电流值明显均高于 0.1mol/L 柠檬酸处理.这是由于电解液加入 FeCl_3 后,不仅使整个系统的可移动离子(Fe^{3+} 和 Cl^-)大量增加;同时 Fe^{3+} 会发生水解反应($\text{Fe}^{3+}+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_3+3\text{H}^+$),产生大量的 H^+ 以促进土壤中铀的解吸;而 Cl^- 也会与铀络合反应形成稳定可溶的氯化物^[20].

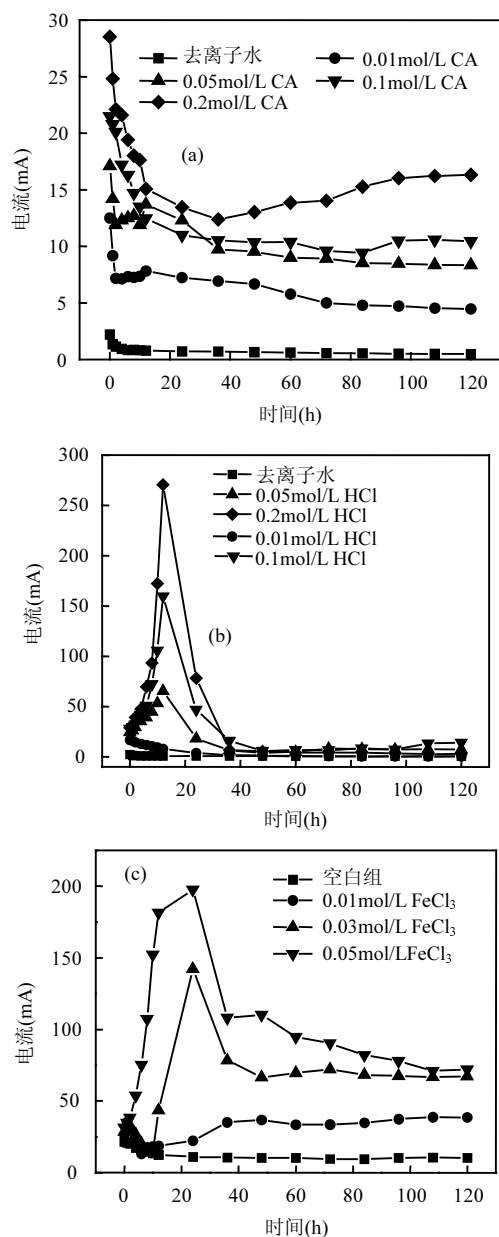


图 2 电动修复过程中电流变化

Fig.2 Variations of current during the EK experiment

由图 3 可知,从整体趋势来看,无论是何种电解质,累积能耗都随时间不断增加;同时随电解质浓度的增大,能耗也随之增加.与柠檬酸相比,盐酸和氯化铁浓度的变化对能耗的影响更加显著,因为引入了更多的 H^+ 、 Cl^- 和 Fe^{3+} ,这些非目标离子在电场的作用下迁移损耗了大量能量.由此可见,有部分能量会被消耗在非目标离子的迁移以及水电解等反应上,因此考察能量利用率对于电动修复技术的实践应用具有重要意义.

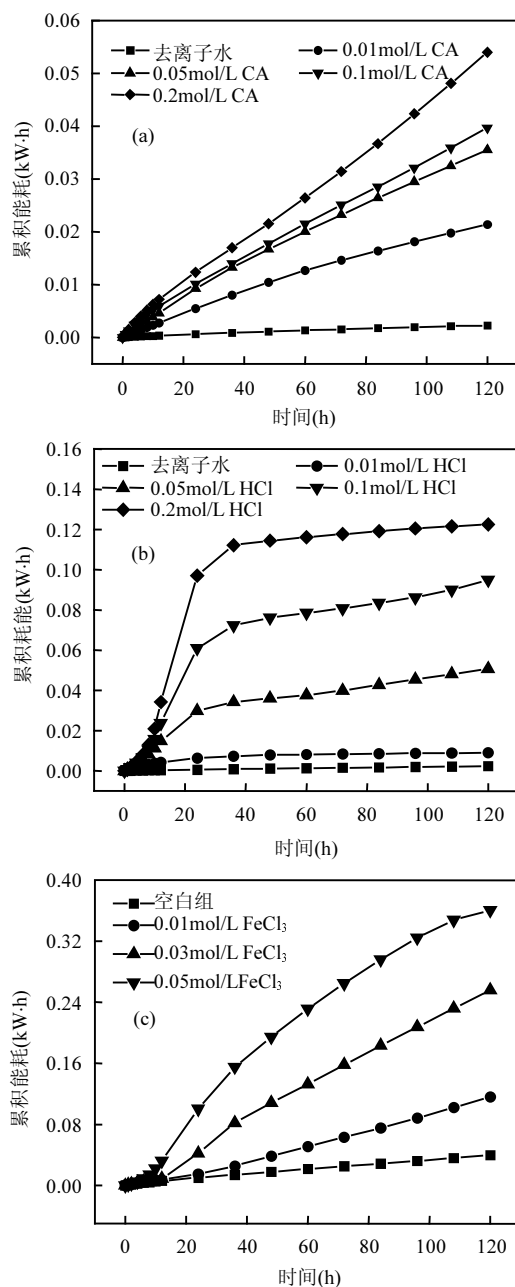


图 3 电动修复过程中累积能耗变化

Fig.3 Variations of accumulated energy consumption during the EK experiment

2.2 电动修复过程中累积能耗变化及其利用率

目前,对于大多数修复都关注于目标金属的去

除效率,而用于评估电动修复中的有效能耗的方法较少.本文引入参数 β 用于评估能量的有效利用率^[8],其计算公式如下(1.3):

$$\beta = \frac{\eta}{W} \quad (3)$$

式中: η 是目标金属的去除效率; W 是修复过程中累积耗能.

显然, β 值越大,能量有效利用度更大.表 3 比较了不同浓度电解液时的 β 值.结果表明并非电解液浓度越大,能量的利用率就会越大.如 $\beta[\text{EK}_{\text{CA}}(0.2)] < \beta[\text{EK}_{\text{CA}}(0.05)] < \beta[\text{EK}_{\text{CA}}(0.1)] < \beta[\text{EK}_{\text{DW}}]$. 其中离子水的处理组铈的去除率仅(4.76±0.41)%,但其 β 值在所有实验组中最大(表 3).所以,引入相应的电解液会在一定程度上改善电动修复中铈的去除效率,但同时也伴随着更强烈的水电解、热效应以及非目标离子的迁移等,会导致更多的额外能量损失,这种增加不仅是绝对量的增加,更是体现在相对量的增加.也就是说能量的分配比例发生了变化.总能耗增加的同时,额外耗能所占比例也增加了,最终降低了能量的利用率^[17].

表 3 不同电解液电动修复实验结果

Table 3 Experimental results of different electrolyte in the EK experiment

电解液 种类	浓度 (mol/L)	累积耗能 (kW·h)	铈的去除率 (%)	$\beta(10^3)$	去除 1%的铈所耗 能量(10^{-3} kW·h)
DW	—	0.00230	4.76±0.41	2.07±0.18	0.48±0.04
CA	0.01	0.02140	2.31±0.20	0.11±0.01	9.32±0.83
	0.05	0.03548	19.17±4.08	0.54±0.11	1.89±0.4
	0.1	0.03968	36.33±1.43	0.92±0.04	0.76±0.02
	0.2	0.05398	24.51±0.61	0.45±0.01	2.20±0.06
HCl	0.01	0.00900	17.88±0.20	1.99±0.02	0.50±0.01
	0.05	0.05079	46.85±1.22	0.92±0.03	1.08±0.03
	0.1	0.0949	53.05±0.20	0.56±0.01	1.78±0.01
	0.2	0.12251	54.49±0.61	0.44±0.01	2.25±0.03
0.1CA+ nFeCl ₃	0.01	0.11591	51.90±1.43	0.45±0.03	2.23±0.06
	0.03	0.25592	61.55±0.41	0.24±0.02	4.16±0.03
	0.05	0.36061	39.79±0.20	0.11±0.00	9.06±0.05

2.3 土壤中铈的分布及其迁移机制

2.3.1 不同浓度柠檬酸的影响 在去离子水的对照实验中,土壤区域 S3 和 S5 均出现不同程度的聚集,其他区域(S1、S2、S4)铈的浓度均略小于初始浓度(图 4(a)).当柠檬酸作为电解液时,所有土壤区域的铈残余量均发生显著变化:在 0.01mol/L 柠檬酸的实验中,S1 和 S5 区域均低于土壤中铈的初始浓度,大约减少了 23.06%;而 S2~S4 区域出现不同程度的富集

现象(图 4(b)).在 0.05,0.1mol/L 柠檬酸实验中,土壤区域 S2~S5 的铈残余量明显减少,但在 S1 区域出现大量累积,分别约是初始铈浓度的 1.65 倍和 1.37 倍(图 4(c)、(d)).当柠檬酸的浓度继续增加时(>0.1mol/L),总体来看,土壤中铈的残留量反而增加;其中仅在 S2 区域出现大量铈的富集,其他区域都明显低于最初浓度(图 4(e)),其原因可能是铈的金属螯合物会发生电化学氧化降解现象,释放出金属离子,这些带正电的离子在电场作用下会重新迁移回到土壤,并造成金属的再次聚集^[28].当柠檬酸浓度为 0.1mol/L 时,不仅铈的去除率最高(图 4(f)),其能量的利用率也最大(表 3),所以,可以认为 0.1mol/L 是柠檬酸作为电解质进行电动修复铈污染土壤的最佳浓度.

对比以去离子水和 0.01mol/L 柠檬酸的实验,适当增加柠檬酸的浓度可以促进土壤中铈从阴极向阳极迁移;而当浓度达到 0.2mol/L 时,铈的去除率反而下降,这与土壤中铈的存在形式和电渗流方向的变化有关^[29].电动修复过程中,主要通过电迁移和电渗透两种方式去除重金属离子.因此,铈在土壤中的存在形式会显著影响电动修复的效果.为了推测电动修复过程中铈的存在形式,假设土壤中的铈全部以溶液态的形式存在,采用 Visual MINETQ 软件模拟铈的存在形态^[23](图 5).经 0.01mol/L 柠檬酸实验后,土壤 pH 值处于 3.0~4.0 之间(图 4(b)),通过 Visual MINETQ 软件模拟铈在 pH 为 3.0~4.0 的 0.01mol/L 柠檬酸溶液中的存在形式(图 5(d)).在此 pH 值下,大多数的铈主要以带负电铈的络合物 $\text{UO}_2\text{-Citrate}^-$ 形式存在.在电场的作用下,这些离子从阴极向阳极迁移;而少量 UO_2^{2+} 的迁移方向以及电渗流的方向与其迁移方向相反(图 6),这导致了大量铈在土壤中堆积(图 4(b)),这与 Cameselle 等^[29]人的实验结果一致.当柠檬酸浓度增至 0.1mol/L 时,土壤的 pH 值降至 2.5~3.0 左右(图 4(d)),在该 pH 值范围内,通过 Visual MINETQ 软件模拟铈的形态,主要以铈酰离子与柠檬酸根离子的带负电的络合物($\text{UO}_2\text{-Citrate}^-$)和呈电中性络合物($\text{UO}_2\text{H-Citrate}$)形式存在(图 5(a)),这些离子在电场作用下通过电迁移或电渗流向阳极或阴极方向移动.适当浓度的柠檬酸,使土壤的 pH 值维持在 2.5~3.0 左右主要作用有:(1)柠檬酸作为电解液,能缓冲阴极电解液的 pH 值;(2)增大土壤中铈的溶解;(3)增强铈在土壤孔隙液中的迁移能力;(4)较低

的 pH 值能抑制电渗流量(图 6), 减弱了带负电的铀-柠檬酸根络合物($\text{UO}_2\text{-Citrate}^-$)向阳极迁移的阻力, 这均能有效地改善铀的去除效率. 而当柠檬酸浓度增大至 0.2mol/L 时, 土壤 pH 值大约处在 2.0~2.5 之

间(图 4(e)), 此时 Visual MINETQ 软件模拟结果表明, 其中带正电的 UO_2^{2+} 大量增加(>20%), 这些离子从阳极向阴极迁移, 增加了铀-柠檬酸根络合物的迁移阻力, 这也是铀的去除效率降低的原因之一.

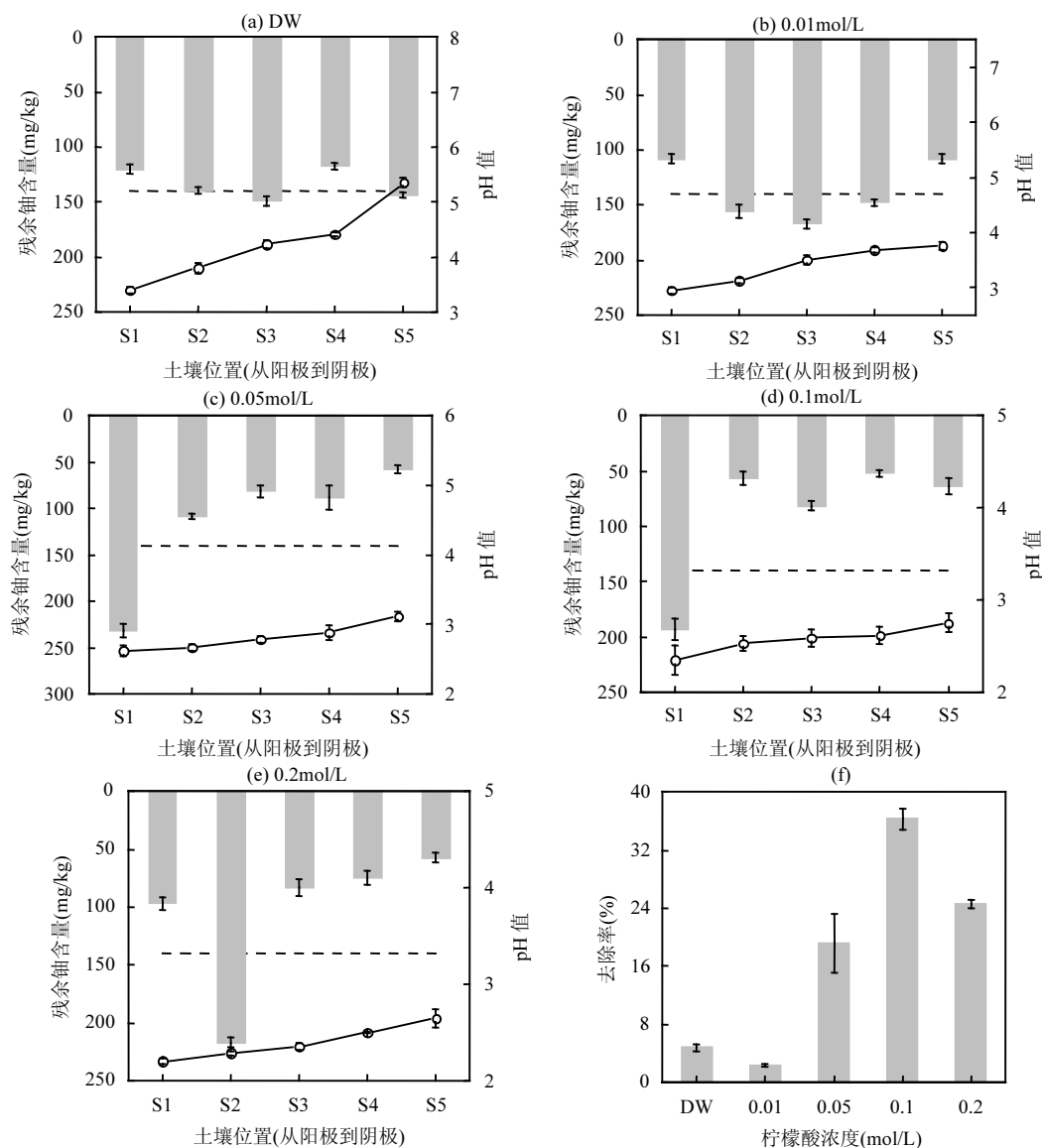
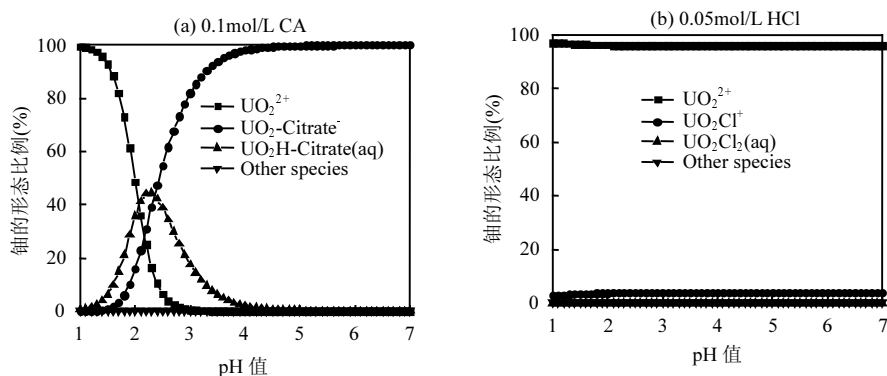


图 4 不同浓度的柠檬酸电动修复处理后土壤铀的残余量以及去除效率

Fig.4 The residual of uranium in soil and the overall removal efficiencies of uranium with different concentrations of CA after the EK treatment

■ 残余铀含量 - - 初始铀含量 -○- pH 值



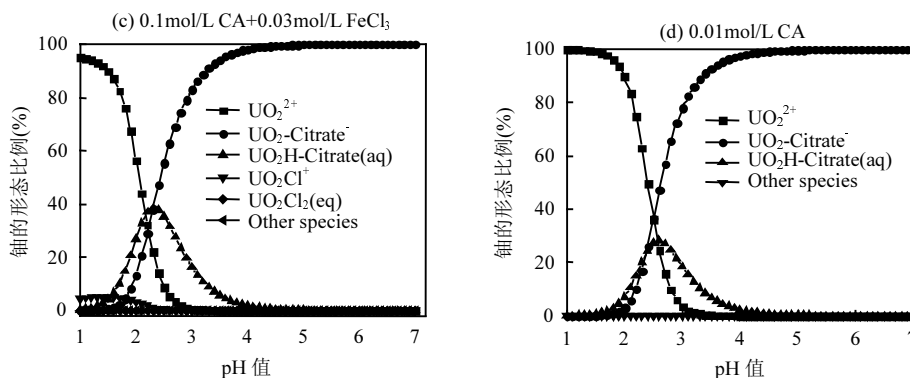


图 5 Visual MINTEQ 软件模拟铀在 pH 值为 1~7 的不同溶液中的形态分布

Fig.5 Simulation of uranium speciation by Visual MINTEQ in the different solution at pH from 1 to 7 by Visual MINTEQ



图 6 不同电解液 DW、0.01mol/L 和 0.1mol/L 柠檬酸电动修复后电渗流累积变化

Fig.6 Variation of cumulative EOF after the EK treatment with different electrolyte DW, 0.01mol/L and 0.1mol/L CA

2.3.2 不同浓度盐酸的影响 与对照组去离子水相比(图 7(a)),在 0.01mol/L 的盐酸实验中,S1 到 S5 土壤区域的铀残留量均低于初始浓度,无明显的累积现象(图 7(b)).当盐酸浓度增至 0.05mol/L,所有土壤区域的铀含量明显减少(图 7(c)),其中 S1~S4 区域均减少至 50%左右,且 S2 区域的含量最低,仅为初始浓度的 35%.当继续增大盐酸的浓度时(>0.05mol/L),土壤中铀的残留量无明显减少(图 7(d)、(e)).另外结合低浓度盐酸处理的能量利用率更高,综合本实验修复后铀的残余量、能量利用率以及较高浓度的盐酸可能会对土壤造成危害等方面考虑,认为盐酸作为电解液在电动修复铀污染土壤中的最佳浓度为 0.05mol/L;在此浓度下,铀的去除率为 $(46.86 \pm 1.22)\%$ 及能量利用率为 $(0.92 \pm 0.03) \times 10^3$.

由图 7 可知,经 0.05mol/L 盐酸处理后的土壤 pH 处于 2.5~3.0 范围内,采用 Visual MINTEQ 模拟铀的存在形式结果显示,在此 pH 值范围内,超过 95%的铀均以 UO_2^{2+} 以及少量带正电的 UO_2Cl^+ 和中性的 $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$ 的形式存在(图 5(b)).在电场的作用下,这些带正电离子从阳极向阴极迁移,中性的离子一般

通过电渗透的方式去除.但 0.01mol/L 盐酸处理的去除率远低于 0.05mol/L,原因在于随着电解液浓度增加,电流密度也随之增加,较高的电流密度会提高土壤中重金属的去除效率^[11].但电解液浓度增大至 0.1mol/L 时,铀的去除效率无明显增大,这与土壤中铀的存在形态有关^[30-31],在相应浓度的盐酸下,电动修复只能有效地去除酸可提取态(可交换态和碳酸盐结合态),而铁锰结合态以及残渣态等不容易被释放,这就会导致电动修复效率无明显提高^[32].

2.3.3 不同浓度氯化铁的影响 与未加入 FeCl_3 相比(图 4(d)),当加入 0.01mol/L FeCl_3 时,修复完成后土壤区域 S1~S5 的铀残余量均显著下降,铀的去除率达 $(51.90 \pm 1.43)\%$.当 FeCl_3 的浓度增大至 0.03mol/L 时,靠近阳极土壤区域的铀含量显著降低,相反靠近阴极区域(S4,S5)铀的残余量有一定程度的增加(图 8(b)).当氯化铁的浓度增大至 0.05mol/L 时,土壤各部分铀的残余量反而增加,且 S4 区域出现大量铀的聚集(图 8(c)),明显降低了电动修复铀的总体去除效率.因此,综合考虑铀的去除效率和能量利用率(表 3),柠檬酸与氯化铁相结合作为电解质的最佳浓度为

0.1mol/LCA+0.03mol/LFeCl₃,此时,铀的去除率比 0.2mol/L 盐酸作为电解液更高。

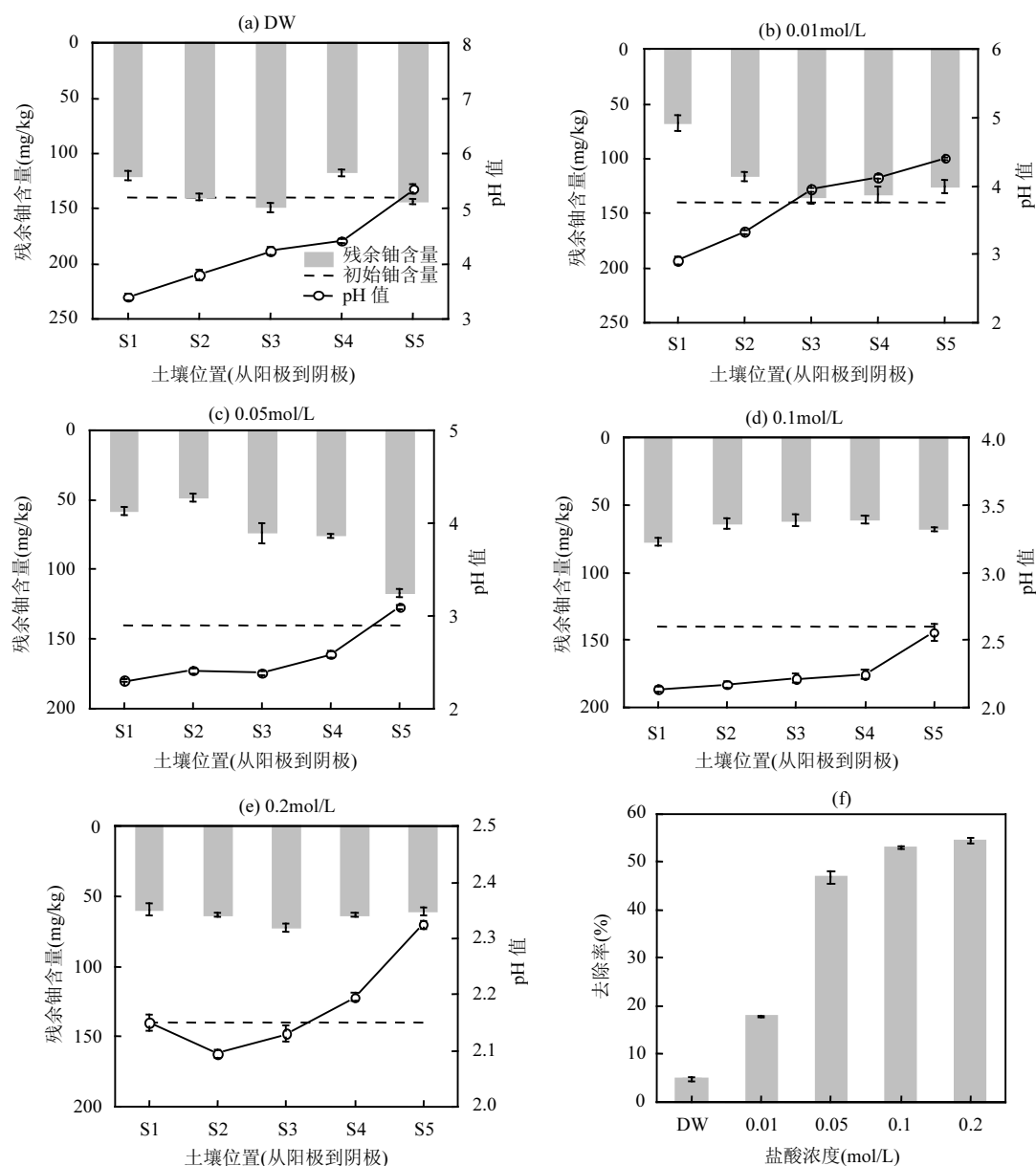
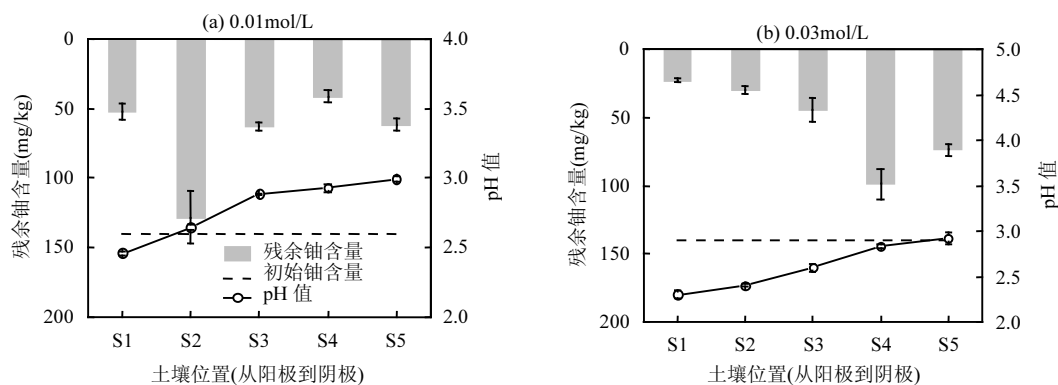


图7 不同浓度的盐酸电动修复处理后土壤中铀的分布及其去除效率

Fig.7 The residual of uranium in soil and the overall removal efficiencies of uranium with different concentrations of HCl after the EK treatment



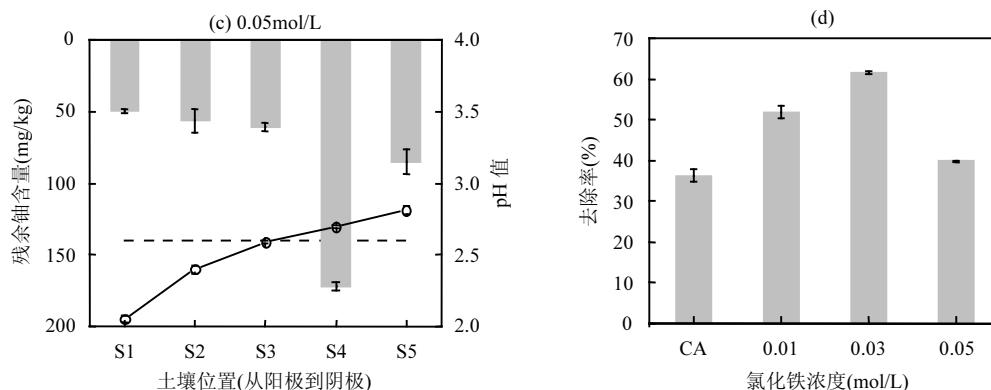


图 8 0.1mol/L 柠檬酸和不同浓度的氯化铁结合电动修复处理后土壤中铀的分布(d)及其去除效率

Fig.8 The residual of uranium in soil and (d) the overall removal efficiencies of uranium with 0.1mol/L CA and different concentrations of FeCl₃ after the EK treatment

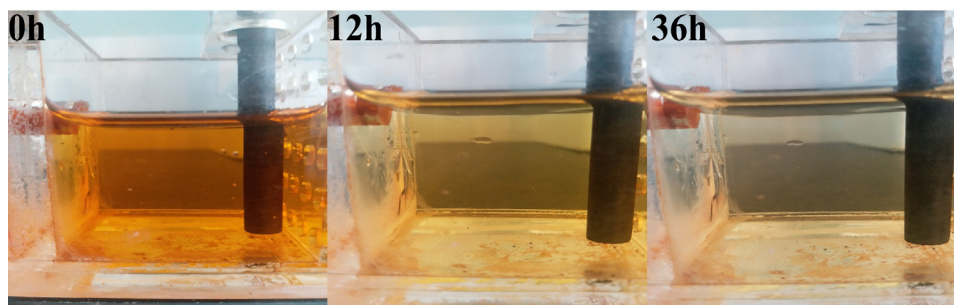


图 9 电动修复过程中阴极电解液不同时间的颜色变化

Fig.9 Color changes of catholyte at different timeduring the EK treatment

采用柠檬酸和氯化铁组合作为电解液具有较好效果的原因,主要有:①柠檬酸和氯化铁作为电解液,不仅柠檬酸可以释放出部分 H^+ 中和电解水产生的 OH^- ,同时 Fe^{3+} 也能消耗部分 OH^- ,导致阴极电解液的颜色随着时间而逐渐变浅(图 9)。这样使得土壤能维持在较低 pH 值水平(2.0~3.0)(图 8),促进铀的解吸,有利于铀与柠檬酸根或氯离子形成稳定的络合物^[11];②阴极电解室 Fe^{3+} 浓度较高, Fe^{3+} 会向土壤孔隙液中扩散;同时,在电场的作用下, Fe^{3+} 会从阳极向阴极迁移。一方面, Fe^{3+} 因具有较高的价态而在土壤颗粒表面上对其它离子的吸附亲和力较强,使得阳离子(如 UO_2^{2+})解吸进入孔隙液中;同时,在酸性条件下, Fe^{3+} 能氧化浸出铀($Fe^{3+} + UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + Fe^{2+}$)^[18]。采用 Visual MINETQ 模拟铀的存在形式表明,当 pH 值处于 2.5~3.0 范围内,大多数的铀以铀-柠檬酸络合物的形式(如 $UO_2-Citrate^-$ 和 $UO_2H-Citrate(aq)$)和少数的铀-氯离子络合物形式存在(如 UO_2Cl^+ 和 $UO_2Cl_2(aq)$)(图 5(c)),这会加快土壤中铀的迁移速率^[10];③由于 Fe^{3+} 吸附在土壤颗粒表面,导致土壤颗粒

扩散双电子层厚度减小,降低了土壤颗粒之间的排斥力,范德华力增加;同时产生絮凝现象,絮凝结构会增加土壤颗粒孔隙^[33-34];同时,较高的离子强度也能改变电渗流强度和方向^[12],使得解吸出来的金属离子(如 UO_2^{2+} 、 $UO_2-Citrate^-$ 等)进行有效迁移;④在单独的柠檬酸实验中,柠檬酸根与土壤中的氢离子结合生成柠檬酸分子,使得土壤的电导率下降^[27]。采用柠檬酸和氯化铁结合作为电解质,引入了更多的自由离子(如 Fe^{3+} 、 Cl^-),提高了土壤的电导率,较高的电导率能增强电流密度(图 2(c)),而较高的电流密度,可相应地加速土壤中自由离子的迁移速率,提高铀的去除效率^[11,35]。

然而,当 $FeCl_3$ 的浓度增大至 0.05mol/L 时,铀的去除率明显降低(图 8(f))。其原因主要有:一是 Fe^{3+} 引入会发生一系列的氧化还原反应,这样会导致土壤体系中三价铁和二价铁比例的变化,从而引起土壤孔隙液的氧化还原电位改变^[36-37]。Zeta 电位结果表明,随着 $FeCl_3$ 浓度的升高,Zeta 电位逐渐增大(从 0.1mol/LCA+0.03mol/LFeCl₃ 处理时的 210.15mV 到

0.1mol/LCA+0.05mol/LFeCl₃ 处理时的 258.96mV), Zeta 电位的改变可能引起电渗流强度和方向的改变^[29],这可能是FeCl₃浓度增大时铀去除率减少的原因之一;二是Fe³⁺水解会产生H⁺,导致大部分土壤pH值处于2.0~2.5之间(图8(c)),Visual MINETQ软件模拟结果表明,此时,UO₂²⁺和 UO₂-Citrate⁻的含量相当,均在20%以上(图5(c)).2种离子迁移方向相反,导致了铀在土壤断面S4大量积累(图8(c)),降低了铀的去除效率.三是在较高浓度下的Fe³⁺在发生长时间的水解反应后(Fe³⁺+3H₂O=Fe(OH)₃+3H⁺),极易生成具备高絮凝作用的氢氧化铁胶体,导致解吸出来的铀被重新吸附到土壤表面^[38].

3 修复后土壤的浸出毒性比较

模拟电动修复后土壤中铀的浸出毒性特征也是反映污染土壤的最终修复效率的重要指标^[22, 39].由表4可知,原始土壤中铀的浸出毒性0.463mg/L,在相同的实验条件下,采用不同电解液的土壤区域浸出实验结果,相比于采用去离子水处理后的S2~S5的浸出毒性可见,采用0.1mol/LCA处理后的浸出毒性明显降低,而S1区域由于铀的富集,导致其浸出毒性大幅增加,但平均浸出浓度减小.采用0.05mol/L HCl处理后,土壤各区域的浸出毒性均显著降低(表4),其平均的浸出毒性由0.463mg/L降低至0.054mg/L,但盐酸对于土壤的理化性质会造成一定的负面影响;相比之下,采用0.1mol/L CA+0.03mol/L FeCl₃的处理,不仅土壤中铀的平均浸出浓度降至0.059mg/L,且对土壤的扰动性较小.

如上所述,柠檬酸具有绿色、经济以及易生物降解等优点,被广泛应用于重金属的修复.然而,在本研究中,采用柠檬酸单独作为电解质进行电动修复铀污染土壤,铀的去除率较低(表3)且修复后整体的浸出毒性也较高(表4).采用盐酸作为电解液,土壤中的铀可以获得相对较高的去除率且铀的浸出毒性也较低.然而,盐酸并不是一种良好的辅助试剂,首先盐酸作为强酸,易改变土壤性质,不利于修复后的土壤应用;其次盐酸引入大量氯离子,氯离子通过电解反应产生大量的氯气进入环境^[40];最后盐酸处理过程中,会产生较高的电流密度,从而消耗更多的电流(图2(b)、图3(b)).与单一的柠檬酸相比,采用柠檬酸和氯化铁结合作为电解液的处理中,土壤中铀具有较高

的去除效率,约达60%(图8(f)),此时铀的浸出毒性为0.059mg/L.与Kim等^[16]的研究相比,修复后土壤中铀的整体去除率更高,同时铀的浸出毒性低且对土壤环境干扰较小,因此,认为柠檬酸加氯化铁的组合作为一种非常有前景的用于电动修复铀污染土壤的辅助试剂.

表4 电动修复实验后不同土壤区域中铀的浸出毒性
Table 4 Leaching toxicity of uranium in different soil regions after the EK experiment

浸出核素	土壤区域	初始浸出浓度(mg/L)	浸出浓度(mg/L)			
			DW	0.1mol/L CA	0.05mol/L HCl	0.1mol/L CA+0.03mol/L FeCl ₃
U	S1		0.341	1.191	0.078	—
	S2		0.381	0.220	0.058	—
	S3	0.463	0.321	0.199	0.078	0.045
	S4		0.319	0.159	—	0.170
	S5		0.766	0.098	0.058	0.080
平均值		0.463	0.440	0.373	0.054	0.059

“—”表示无法检出.

4 结论

4.1 与去离子水相比,最佳柠檬酸的浓度为0.1mol/L,此时铀主要以带负电的络合物UO₂-Citrate⁻形式存在,从阴极向阳极迁移.铀的去除效率约为36.33%,累积消耗能量为0.03968kW·h,此时铀的平均浸出浓度为0.373mg/L.

4.2 最佳盐酸的浓度为0.05mol/L,此时铀主要以带负电的络合物UO₂²⁺形式存在,从阳极向阴极迁移.其铀的去除效率约为46.85%,累积消耗能量为0.05079kW·h,此时铀的平均浸出浓度为0.054mg/L.

4.3 柠檬酸和氯化铁的最佳组合浓度为0.1mol/L柠檬酸加0.03mol/L氯化铁,此时铀主要以带负电的络合物UO₂-Citrate⁻和中性的UO₂H-Citrate形式存在,通过电迁移或电渗透,从阴极向阳极迁移.其铀的去除效率约为61.55%,累积消耗能量为0.25592kW·h,此时铀的平均浸出浓度为0.059mg/L.

4.4 柠檬酸与氯化铁组合作为电解质电动修复去除铀的机理主要是:提供较低的土壤pH值;Fe³⁺与土壤基质中的铀进行离子交换或氧化浸出铀,提供更多的可移动性离子;柠檬酸根和氯离子与铀进行络合反应;提供了较高的电导率.

参考文献:

- [1] Ruedig E, Johnson T E. An evaluation of health risk to the public as a consequence of in situ uranium mining in Wyoming, USA [J]. *Journal Environmental Radioactivity*, 2015,150:170-178.
- [2] Abreu M M, Neves O, Marcelino M. Yield and uranium concentration in two lettuce (*Lactuca sativa* L.) varieties influenced by soil and irrigation water composition, and season growth [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014,142(2):43-48.
- [3] Singh A. Phytoremediation strategies for remediation of uranium-contaminated environments: A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2012,42(24):2575-2647.
- [4] 周书葵,侯康龙,刘迎九,等.不同固定剂对铀尾矿库中铀稳定效果的试验研究 [J]. *原子能科学技术*, 2018,52(4):583-589.
- Zhou S K, Hou K L, Liu Y J, et al. Experimental study on immobilization of uranium in uranium tailing pond using different fixatives [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2018,52(4):583-589.
- [5] Kim I G, Kim S S, Kim G N, et al. Reduction of radioactive waste from remediation of uranium-contaminated soil [J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2016,48(3):840-846.
- [6] Selvakumar R, Ramadoss G, Menon M P, et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review [J]. *Journal Environmental Radioactivity*, 2018,192:592-603.
- [7] Gavrilescu M, Pavel L V, Cretescu I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,163(2):475-510.
- [8] 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*, 2017,316:601-608.
- [9] Yeung A T, Gu Y Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,195(52):11-29.
- [10] Iannelli R, Masi M, Ceccarini A, et al. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design [J]. *Electrochimica Acta*, 2015,181:146-159.
- [11] Zhou D M, Deng C F, Long C. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents [J]. *Chemosphere*, 2004,56(3):265-273.
- [12] 樊广萍,朱海燕,郝秀珍,等.不同的增强试剂对重金属污染场地土壤的电动修复影响 [J]. *中国环境科学*, 2015,35(5):1458-1465.
- Fan G P, Zhu H Y, Hao X Z, et al. Electrokinetic remediation of an electroplating contaminated soil with different enhancing electrolytes [J]. *China Environmental Science*, 2015,35(5):1458-1465.
- [13] Kornilovich B, Mishchuk N, Abbruzzese K, et al. Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005,265(1):114-123.
- [14] Nogueira M G, Pazos M, Sanromán M A, et al. Improving on electrokinetic remediation in spiked Mn kaolinite by addition of complexing agents [J]. *Electrochimica Acta*, 2007,52(10):3349-3354.
- [15] Tian Y, Boulangé-Lecomte C, Benamar A, et al. Application of a crustacean bioassay to evaluate a multi-contaminated (metal, PAH, PCB) harbor sediment before and after electrokinetic remediation using eco-friendly enhancing agents [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,607-608:944-953.
- [16] Kim K H, Kim S O, Lee C W, et al. Electrokinetic Processing for the Removal of Radionuclides in Soils [J]. *Separation Science & Technology*, 2003,38(10):2137-2163.
- [17] Zhang Y, Chu G, Peng D, et al. Enhanced electrokinetic remediation of lead-and cadmium-contaminated paddy soil by composite electrolyte of sodium chloride and citric acid [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017,(13):1-10.
- [18] 李 密,张 彪,张晓文,等.从低品位铀尾矿中氧化浸出铀 [J]. *中国有色金属学报*, 2017,27(1):145-154.
- Li M, Zhang B, Zhang X W, et al. Oxidizing leaching of uranium from low-grade uranium tailings [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2017,27(1):145-154.
- [19] Yong S M, Xi L, Hong M M, et al. Remediation of hydrocarbon-heavy metal co-contaminated soil by electrokinetics combined with biostimulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,353:410-418.
- [20] Li Y J, Hu P J, Zhao J, et al. Remediation of cadmium- and lead-contaminated agricultural soil by composite washing with chlorides and citric acid [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(7):5563-5571.
- [21] Li Y J, Wen Y, Guo Q N, et al. Remediation of cadmium and lead contaminated farmland soil by washing with combined organic acids and FeCl_3 [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014,(12):2335-2342.
- [22] 张 彬,冯志刚,马 强,等.广东某铀废石堆周边土壤中铀污染特征及其环境有效性 [J]. *生态环境学报*, 2015,24(1):156-162.
- Zhang B, Feng Z G, Ma Q, et al. Pollution Characteristics and Environmental Availability of Uranium in the Soils around A Uranium Waste Rock Pile in Guangdong Province, China [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015,24(1):156-162.
- [23] Kim K J, Kim D H, Yoo J C, et al. Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment [J]. *Separation & Purification Technology*, 2011,79(2):164-169.
- [24] Yoo J C, Yang J S, Jeon E K, et al. Enhanced-electrokinetic extraction of heavy metals from dredged harbor sediment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(13):9912-9921.
- [25] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 1993,27(13):2638-2647.
- [26] Peng G Q, Tian G M. Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010,165(2):388-394.
- [27] Li D, Tan X Y, Wu X D, et al. Effects of electrolyte characteristics on soil conductivity and current in electrokinetic remediation of lead-contaminated soil [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014,135:14-21.
- [28] Song Y, Cang L, Xu H T, et al. Migration and decomplexation of metal-chelate complexes causing metal accumulation phenomenon after chelate-enhanced electrokinetic remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,337:106-112.
- [29] Cameselle C, Alberto P. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with

- multiple heavy metals [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016,104:209–217.
- [30] Castillo N A, Rafael A, et al. Electrokinetic treatment of soils contaminated by tannery waste [J]. *Electrochimica Acta*, 2012,86(1): 110–114.
- [31] Zhu N M, Chen M, Guo X J, et al. Electrokinetic removal of Cu and Zn in anaerobic digestate: Interrelation between metal speciation and electrokinetic treatments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286(1):118–126.
- [32] Xue F J, Yan Y J, Ming X, et al. Electro-kinetic remediation of chromium-contaminated soil by a three-dimensional electrode coupled with a permeable reactive barrier [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(86):54797–54805.
- [33] Xu J, Wang A. Electrokinetic and colloidal properties of homogenized and unhomogenized palygorskite in the presence of electrolytes [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2012,57(5):1586–1593.
- [34] Shaikh S M R, Nasser M S, Magzoub M, et al. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite–polyacrylamide dispersions [J]. *Applied Clay Science*, 2018,158: 46–54.
- [35] 单文盼,黄满红,李晓纯,等.CNFM 的制备及其协同电动技术修复土壤重金属的研究 [J]. *中国环境科学*, 2016,36(9):2722–2729.
- Shan W B, Huang M J, Li X C, et al. Fabrication of CNFM and its application in soil remediation of heavy metals coupled with electrokinetic technology [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(5):1458–1465.
- [36] David E, Kopac J. Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,261(261):316–324.
- [37] Costine A, Nikoloski A N, Costa M D, et al. Uranium extraction from a pure natural brannerite mineral by acidic ferric sulphate leaching [J]. *Minerals Engineering*, 2013,53(6):84–90.
- [38] Wang J S, Bao Z L, Chen S G, et al. Removal of uranium from aqueous solution by chitosan and ferrous ions [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2011,133(8):21–23.
- [39] Huang T, Zhou L L, Liu L F, et al. Ultrasound-enhanced electrokinetic remediation for removal of Zn, Pb, Cu and Cd in municipal solid waste incineration fly ashes [J]. *Waste Management*, 2018,75: 226–235.
- [40] Dong M Z, Chang F D, Alshawabkeh A N, et al. Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings [J]. *Environment International*, 2005,31(6):885–890.

作者简介：周书葵(1965–),男,湖南浏阳人,教授,硕士生导师,主要从事铀尾矿污染土壤修复技术、水处理理论与技术等方面研究.发表论文 50 余篇.