

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.12.013

电动-化学淋溶联合修复铀污染土壤

姜方荣^{1,2}, 潘进礼³, 蒋文波^{1,2}, 宋勇⁴, 高柏^{1,2}, 马文洁^{1,2}, 赵崇祯^{1,2}

1. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 南昌 330013;
2. 地下水污染成因与修复江西省重点实验室, 南昌 330013;
3. 宁夏回族自治区核地质调查院, 银川 750021;
4. 江西省地质局有色地质大队, 江西 赣州 341000

摘要: 矿山周围土壤放射性污染问题对生态环境及人体健康构成威胁, 亟需对铀污染土壤展开高效修复技术研究。以某铀矿区的放射性污染土壤为研究对象, 探究不同淋溶剂类型、淋溶剂浓度、液固比及复合淋溶剂配比去除铀的最佳工艺参数。结果表明: 化学淋溶剂对铀污染土壤中铀的去除性能存在明显的差异, 表现为无机酸(48.70%) > 有机酸(31.91%) > 螯合剂(23.31%) > 无机盐(17.26%)。复合淋溶剂及电化学淋溶法的联合使用可有效提高污染土壤中铀的去除率, 其中, 在电压 30 V、柠檬酸+氯化铁复合浓度 0.1 mol/L+7.5 g/L、液固比 5 mL/g、温度 25 °C 的最佳条件下, 污染土壤中铀的平均去除率达 59.75%, 较单一化学淋溶提高了 13.37 个百分点。

关键词: 铀土壤污染; 化学淋溶; 电动-淋溶联合修复

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7545(2024)12-0099-10

Electrokinetic and Chemical Eluviation Combined Remediation of Uranium Contaminated Soil

JIANG Fangrong^{1,2}, PAN Jinli³, JIANG Wenbo^{1,2}, SONG Yong⁴,
GAO Bai^{1,2}, MA Wenjie^{1,2}, ZHAO Chongzhen^{1,2}

1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Causes and Remediation of Groundwater Pollution, Nanchang 330013, China;
3. Ningxia Hui Autonomous Region Nuclear Geological Survey Institute, Yinchuan 750021, China;
4. Jiangxi Provincial Bureau of Geology Nonferrous Geology Brigade, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: The problem of radioactive contamination of the soil around the mine poses a threat to the ecological environment and human health, and it is urgent to study the efficient remediation technology of uranium contaminated soil. Taking the radioactive contaminated soil in a uranium mining area as the research object to explore the optimal process parameters for uranium removal with different leaching solvent types, leaching solvent concentrations, liquid-solid ratio and compound leaching solvent ratio. The results show that there are significant differences in the removal performance of uranium from uranium contaminated soil by chemical leaching solvents, which is inorganic acid (48.70%) > organic acid (31.91%) > chelating agent (23.31%) > inorganic salts (17.26%). The combined use of composite leaching solvent and electrochemical leaching method can

收稿日期: 2024-04-20

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划项目(2023BEG03054); 江西省地质局青年科学技术带头人项目(2023JXDZKJRC08); 国家自然科学基金资助项目(42272301)

作者简介: 姜方荣(2000-), 男, 硕士研究生; **通信作者:** 高柏(1964-), 男, 博士, 教授

effectively improve the removal rate of uranium in contaminated soil, in which the average removal rate of uranium in contaminated soil is 59.75%, which is 13.37 percentage points higher than that of single chemical leaching under the optimal parameters of voltage of 30 V, composite concentration of citric acid + ferric chloride of 0.1 mol/L + 7.5 g/L, liquid-solid ratio of 5 mL/g and temperature of 25 °C.

Key words: uranium soil pollution; chemical leaching; electrokinetic and chemical eluviation combined remediation

中国核电的快速发展加大了对铀矿开采和冶炼的力度,从而产生了更多的铀尾矿和废料^[1]。尾矿库是铀矿山放射性核素的主要富集场所,放射性核素在土壤中的迁移转化过程是影响尾矿库及其周边环境的重要途径^[2]。废矿石渣中残留的放射性核素和重金属元素等易被释放出来,对周边土壤环境造成严重污染^[3-4]。铀污染的土壤具备不可逆性、长期性、积累性及滞后性等特点^[5],无论其以哪种形式进入土壤,均会对土壤造成长期持续性的放射性污染,会直接或间接地影响到人类和其他生物体的安全^[6]。目前,我国南方硬岩型铀矿山周边土壤环境存在着不同程度的铀污染问题^[7]。因此,研发环境友好、成本低且铀去除率高的污染土壤修复技术迫在眉睫。

目前广泛应用于污染土壤修复的技术主要有客土法、电动力学修复法、土壤淋洗法、稳定固化法、微生物修复法和植物修复法^[8-9]。经过近十多年来全球范围的研究与应用,上述污染土壤修复技术体系已经形成,并积累了不同污染类型场地土壤综合工程修复技术应用经验^[10],但不足之处在于资源和时间上的耗费以及后续土壤安全利用等问题。化学淋洗作为一种操作较简单、快速和高效的污染土壤修复技术,受到土壤修复技术领域的持续关注^[11]。土壤淋洗修复是通过把土壤固相中的污染物转移到土壤液中来,从而实现土壤净化的方法。由于土壤淋洗修复技术具有工艺及运行管理、污染物淋出效率高特点,近年来已成为国内外修复重金属污染的研究热点^[12]。电动力学修复技术是在受污染土壤区域置入导电电极,然后施加一定的电压形成直流电场,利用电场产生的各种电动力学效应使土壤孔隙中水分子、无机离子和有机分子等作定向迁移运动,从而将土壤中的目标污染物定向迁移至一定的区域,将污染物质从土壤中分离出来^[13-14]。与其他原位修复技术相比,电动修复技术可以有效依托导电率去除土壤中重金属细微颗粒,不会严重破坏土壤原有的自然结构,且操作过程简单灵活,修复范围更广^[9,15]。董雪^[16]研究表明,电动-化学淋溶能够有效地去除土壤中的重金属污染物,并降低其在土壤中的含量。这种技术通过施加电场和运用电化反

应来促进铀的迁移,从而实现修复目的。目前,电动-化学淋溶修复技术在铀污染土壤修复领域的潜力还有待挖掘,但相关研究还相对较少。

因此,本文以提高污染土壤中铀的去除率为出发点,以南方某铀尾矿库为研究对象,针对铀污染土壤,开展了化学淋溶、电动-化学淋溶联合修复室内试验,得出最优淋溶剂的复合及其运行参数,为铀污染土壤的修复治理提供理论依据和工程应用参考。研究主要内容为:1)分析淋溶剂种类、淋溶剂浓度、液固比、浸出时间以及复合淋溶剂对污染土壤铀的去除效果;2)探讨淋溶剂之间的协同作用以及复合淋溶剂对铀的去除率;3)分析电动-化学淋溶修复前后土壤理化性质和去除率变化,考察电压对复合淋溶剂电动-化学淋溶联合修复铀污染土壤中的影响,确定最优电压。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

供试土壤 A 采自南方某铀尾矿库周边污染荒地,pH 为 4.46,呈酸性,电导率为 1 478 $\mu\text{S}/\text{cm}$,表明土壤水溶液具有较强的导电性,铀含量为 233.08 mg/kg。

1.2 试验方法及仪器设备

1.2.1 土壤基础理化性质测定

采用电位法测定土壤 pH^[17],混合酸法^[18]对各土壤进行消解。

1.2.2 土壤中铀含量测定

利用 ICP-OES 测定铀浓度,含量计算公式:

$$C_1 = (C_2 \times V) / m \quad (1)$$

式中, C_1 为土壤中铀含量(mg/kg); C_2 为淋溶液中金属的浓度(mg/L); V 为淋溶剂体积(L); m 为量取土壤质量(kg)。

1.2.3 累积能耗计算

累积能耗(E)计算公式如下:

$$E = \int_0^t UI dt \quad (2)$$

式中, E 为累积能耗(kWh); t 为通电时间(h); U 为施加电压(V); I 为电流(A)。

1.2.4 试验仪器型号

试验所采用仪器设备有:THZ-82B 气浴恒温振

荡器(江苏金怡仪器科技有限公司)、HT-250 石墨加热板(广州格丹纳仪器有限公司)、TGL-16M 冷冻离心机(博科控股集团有限公司)、FE38-Standard 电导率仪(梅特勒-托利多国际有限公司)、BPH-7100pH 仪(贝尔分析仪器(大连)有限公司)、CP214 电子分析天平(苏州塞恩斯仪器有限公司)、Agilent5100ICP-OES 电感耦合等离子发射光谱仪(安捷伦科技公司)、PS-3005D(兆信电子仪器设备有限公司)。

1.3 试验装置

模拟电动-淋溶联合修复的试验装置如图 1 所示。联合修复试验装置主要由土壤室和两个电极室组成。土壤室的尺寸为长 15 cm、宽 3 cm、高 6 cm, 分为五个区域, 分别标记为 S1、S2、S3、S4、S5。两个电极室的尺寸为长 6 cm、宽 3 cm、高 6 cm, 一个用作阳极室, 一个用作阴极室。土壤室和电极室之间采用多孔有机玻璃隔板(孔径 1mm)和滤纸隔开, 以防止试验土壤污染电极室。在土壤室中放入 50 g

土壤, 每个区域放入 10 g 土壤。试验选取石墨板作为阴极和阳极, 因其具有耐酸和耐腐蚀的特性。在单一因素考察时, 将其余的影响参数取用试验得出的最优参数。设定土壤两端的电压梯度分别为 7.5、15 和 30 V(考虑到人体安全电压)。草酸的浓度梯度分别设置为 0.01、0.05、0.10 和 0.20 mol/L。碳酸钠的浓度梯度设置为 1.5、3、7.5 和 15 g/L。淋溶剂组合选取柠檬酸和氯化铁。每组试验通电时间设置为 24 h。淋溶剂通过蠕动泵泵入阳极室, 形成一定的水头差, 通过渗漏作用以及水力梯度的存在, 淋溶剂通过土壤扩散运移至阴极室。将石墨电极板分别连接信号发生器的正极和负极, 待淋溶剂完全进入槽中后, 打开信号发生器开关。在试验期间, 需要定时(每隔一小时)对电流进行观测。通电结束后, 将土壤室中 S1 至 S5 的土壤分别取出, 置于阴凉通风处晾干, 然后使用混合酸法对各土壤进行消解^[18]。使用 ICP-OES 仪器对土壤样品的铀含量进行测定。

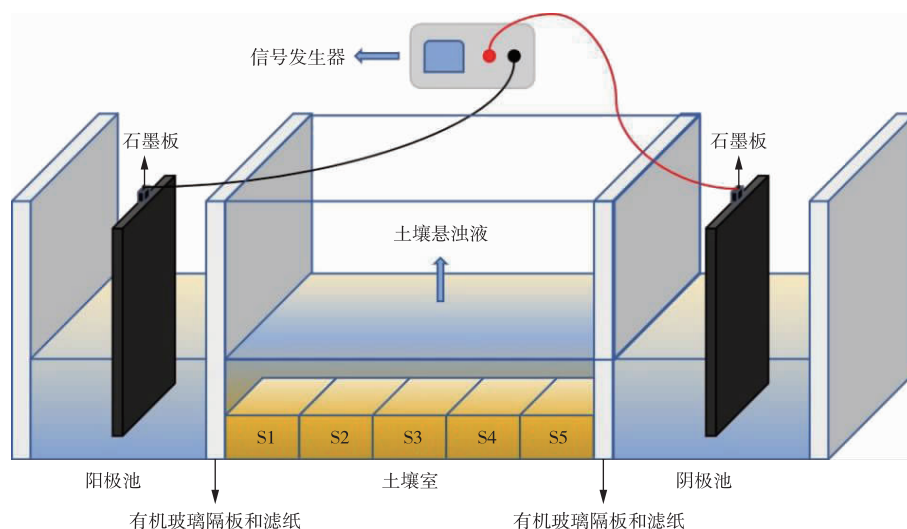


图 1 电动-化学淋溶联合修复装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electro-leaching combined repair device

1.4 化学淋洗参数试验

为了探讨不同淋溶剂种类、淋溶剂浓度、液固比、浸出时间以及复合淋溶剂对铀污染土壤的修复效果, 称取供试土壤 5.000 g(精确到 0.001 g)置于 100 mL 聚乙烯瓶中进行试验。

1.4.1 淋溶剂筛选试验

选用部分有机酸、无机酸、螯合剂、无机盐中土壤常用的淋溶剂进行试验。其中无机酸、螯合剂和有机酸浓度均为 0.5 mol/L, 无机盐浓度为 30 g/L, 液固比为 20(体积质量比, 单位为 mL/g, 下同), 温度 25 °C, 淋溶浸出时间 48 h。

1.4.2 淋溶剂液固比试验

选取土壤 A 进行试验, 称取供试土壤 5.000 g 与反应器中, 分别加入 0.1 mol/L 的草酸、柠檬酸, 7.5 g/L 的碳酸钠、氯化铁, 以 2.5、5、10、20 的液固比梯度加入反应。温度设置为 25 °C, 浸出时间为 48 h。试验结束后, 移液至离心管中, 利用高速冷冻离心机(4 000 r/min)离心 10 min, 取上层清液过 0.22 μm 滤膜后移至离心管中, 并使用 5% 硝酸进行酸化, 使用 ICP-OES 测定铀浓度。

1.4.3 淋溶剂浓度梯度试验

草酸、柠檬酸浓度梯度设置为 0.01、0.05、0.1、

0.2、0.5 mol/L,碳酸钠、氯化铁浓度梯度设置为1.5、3、7.5、15、30 g/L,液固比采用1.4.2节中得到的最优液固比,温度25℃,淋溶浸出时间为48 h。研究不同浓度对土壤中铀去除率的影响,测试方法同1.4.2节。

1.4.4 浸出时间试验

根据1.4.2节和1.4.3节得到的最优液固比和浓度进行单因素试验,浸出时间设置为0、6、12、18、24、30、36、48 h。测试方法同1.4.2节。

1.5 电压-化学淋溶联合试验

根据上述研究得出的最佳单一淋溶剂、液固比等参数,进一步考察在电压条件下不同复合剂组合对铀的去除效果,进行了电动-淋溶联合修复试验,试验装置如图1所示。

1.5.1 复合剂的选取

基于上述化学淋洗参数试验结果(淋溶剂选自1.4.1节),分别选取碳酸钠、草酸、柠檬酸、氯化铁作为试验淋溶剂,因碳酸钠会与草酸、柠檬酸、氯化铁发生酸碱中和反应,故不参与复合淋溶剂试验研究。液固比选择5,温度为25℃,通电时间选取24 h,电压选取30 V,草酸、柠檬酸浓度为0.1 mol/L,氯化铁浓度为7.5 g/L(所有参数选择均参照1.4节中筛选出的最优参数)。

1.5.2 电压对复合剂铀去除率的影响

根据1.4.2节、1.4.3节、1.4.4节、1.5.1节得到最优复合淋溶剂为柠檬酸(0.1 mol/L)+氯化铁(7.5 g/L),故以柠檬酸+氯化铁作为试剂来进行后续试验。

蔡宗平等^[19]研究表明,土壤中放射性去除率效果良好的电压梯度条件为1~2 V/cm,另外,考虑到人体安全电压不能超过36 V,因此将试验电压设置为7.5、15、30 V,研究不同电压对电动-化学淋溶联合中土壤铀去除率的影响,测试方法同1.4节。

2 结果与讨论

2.1 不同淋溶剂对铀去除率的影响

2.1.1 淋溶剂筛选

化学淋溶修复首先要考虑淋溶剂对土壤中铀的去除效果,以及淋溶剂进入土壤是否对其团聚结构和理化性质造成破坏;其次要考虑淋溶剂成本和淋溶液的回收与利用等^[20-21]。不同淋溶剂的铀去除率见图2。

从图2可以看出,草酸和柠檬酸在有机酸中具有较好的去除性能,铀去除率分别为53.80%和41.72%,但两者中草酸易对环境造成污染与破坏,

因此优先采用柠檬酸作为有机酸淋溶剂。淋溶剂EDTA-2Na在螯合剂中具有相对较好的铀去除性能,铀去除率为35.51%。与有机酸相比螯合剂去除相对较差,因此后续试验不再使用。

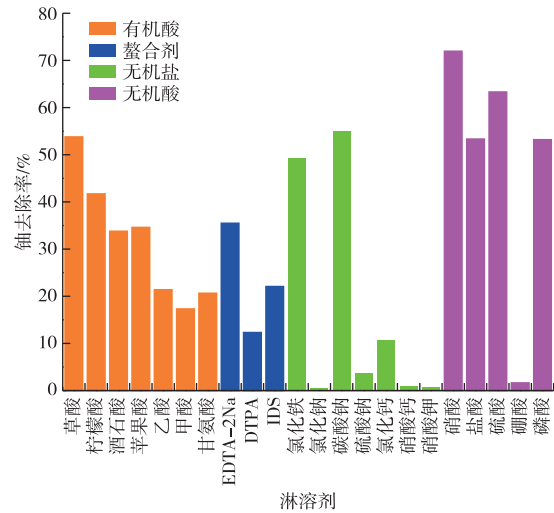


图2 不同淋溶剂淋溶性能对比
Fig. 2 Comparison of washing performance of different detergents

在无机盐类淋溶剂中,碳酸钠与氯化铁表现出了良好的铀去除性能,铀去除率分别为55.02%、49.20%。其中氯化铁是一种氧化性化合物,可以与土壤中的铀发生氧化还原反应,在适当的条件下,氯化铁溶液中的 Fe^{3+} 可以将土壤中的铀氧化成更高价的可溶性化合物,从而让更多的铀从土壤中洗脱出来,因此碳酸钠与氯化铁作为良好的无机盐类淋溶剂,可在后续研究中加以选择。在无机酸中,硝酸具有最高的铀去除率,为71.97%。硫酸、盐酸和磷酸的去除性能也较好,铀去除率分别为63.32%、53.34%和53.20%。然而,由于它们具有强酸性和腐蚀性,可能会对土壤造成破坏和二次污染,因此不推荐选择无机酸作为淋溶剂。

上述试验结果表明,草酸、柠檬酸、碳酸钠和氯化铁具有较好的铀污染土壤修复效果,可作为优选淋溶剂进行后续试验。

2.1.2 液固比对铀去除率的影响

液固比是淋溶试验的重要参数,合适的液固比可以优化土壤中铀的去除效果和成本。以浓度0.1 mol/L的草酸、柠檬酸,7.5 g/L的碳酸钠、氯化铁为浓度条件,研究液固比对土壤中铀去除率的影响。各淋溶剂在不同液固比条件下对污染土壤中铀的去除率见图3(a)。

从图3(a)可以看出,随着液固比的不断增加,草

酸、柠檬酸、碳酸钠、氯化铁对铀的去除率也在不断增加。在液固比 2.5~5 时对铀的去除率呈快速上升趋势,草酸、柠檬酸、碳酸钠、氯化铁在液固比为 5 时的铀去除率分别为 49.73%、34.17%、49.82%、42.76%。而在液固比大于 5 后铀去除率增长缓慢,原因可能是随着液固比增大,淋溶液浓度被稀释,从而导致其对土壤中铀的去除效果降低。从根据去除效果以及去除率的稳定性方面考虑,选择最优液固比 5 进行后续试验。

2.1.3 反应时间对铀去除率的影响

以草酸、柠檬酸、碳酸钠、氯化铁为例,研究反应时间对铀去除率的影响,研究结果见图 3(b)。可以看出,随反应时间的增加,4 种淋溶剂对铀的去除率的变化大致相同。均表现为在 0~2 h 铀去除率迅速增加,在 2~24 h 铀去除率增加趋于缓慢,在后期(24~48 h)铀去除率则基本稳定。说明在 0~24 h 土壤中铀的大部分可去除形态优先被快速去除,如残渣态等不易被去除的部分则滞留在土壤中,从而导致后期铀去除率趋于稳定。

2.1.4 淋溶剂浓度对铀去除率的影响

研究单一淋溶剂对土壤中铀去除率的影响因素

时,除了淋溶剂种类的选择,淋溶剂的初始浓度也起着决定性的作用。为了探究草酸、柠檬酸、碳酸钠、氯化铁在不同浓度下对土壤中铀的去除效果影响,液固比选用 5,试验结果如图 3(c)和图 3(d)所示。

从图 3(c)可以看出,当淋溶剂浓度从 0.01 mol/L 增加到 0.1 mol/L 时,草酸、柠檬酸对铀的去除率分别增加了 28.70 和 11.97 个百分点,浓度从 0.1 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时,草酸、柠檬酸对铀的去除率分别增加了 4.07 和 7.55 个百分点,去除效率较低浓度时明显降低。从图 3(d)可以看出,碳酸钠和氯化铁浓度在 1.5~7.5 g/L 时,铀去除率随淋溶剂浓度的增加呈极速上升趋势,当浓度为 7.5 g/L 时,碳酸钠和氯化铁对铀的去除率分别为 49.85%、42.73%,再继续增加浓度则出现铀去除率增长速率大幅减缓的现象。原因主要是随着浓度的增加体系酸性变强,使得土壤的部分颗粒被破坏,从而影响淋溶剂对铀的去除效果。综合去除效率、经济与环保等要素,草酸、柠檬酸最佳浓度选取 0.1 mol/L,碳酸钠和氯化铁最佳浓度取 7.5 g/L。

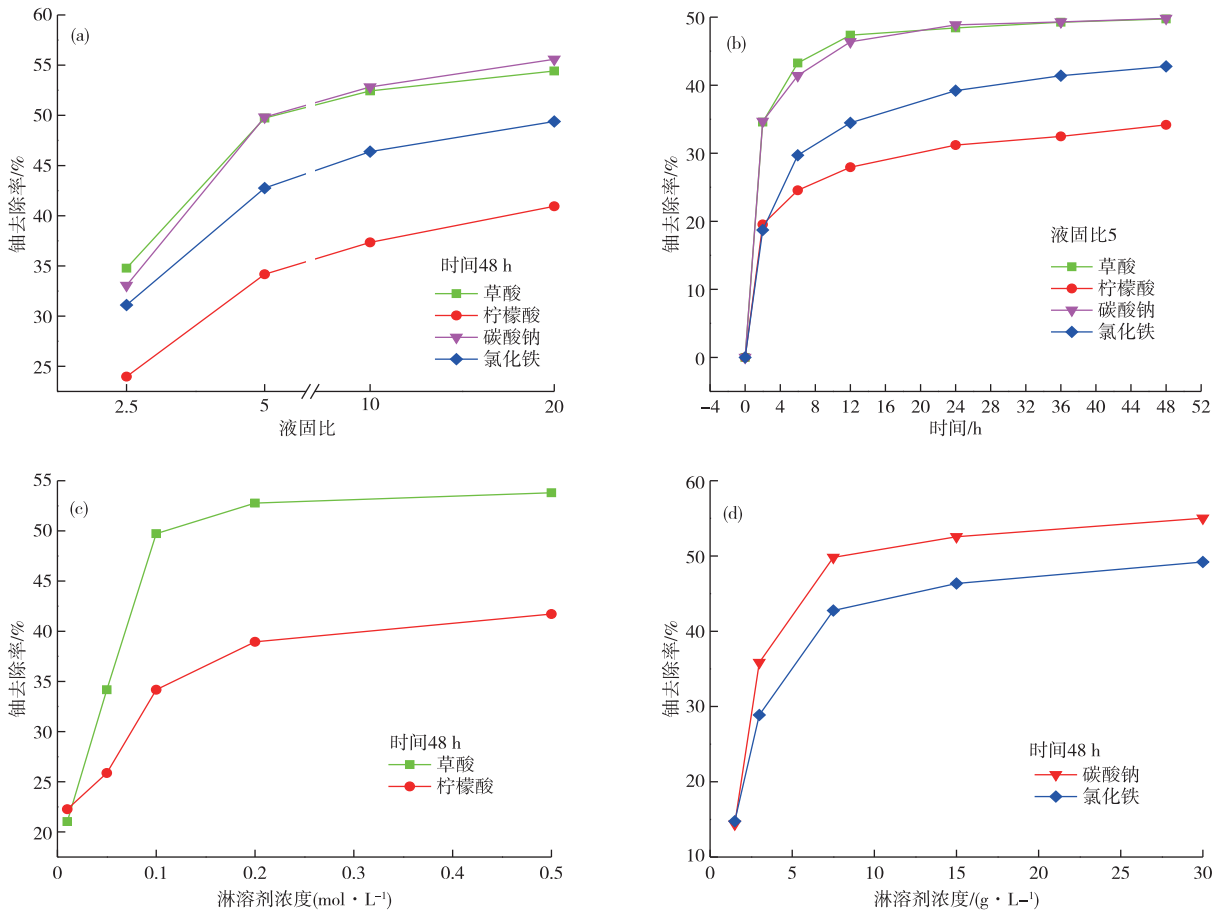


图 3 不同液固比(a)、时间(b)、浓度(c,d)条件下淋溶剂对土壤中铀去除率的影响

Fig. 3 Effects of leaching solvent on uranium removal rate in soil under different solid-liquid ratio (a), time (b), and concentrations (c,d)

2.2 电动-化学淋溶对铀去除率的影响

2.2.1 复合淋溶剂对铀去除率的影响

上述研究表明,单一淋溶剂对污染土壤中铀具有一定的去除效果,但还有一定的提升空间。为了进一步提高淋溶剂对铀的去除性能,需要探讨组合式淋溶剂对铀的去除性能,考察淋溶剂之间是否存在潜在的协同作用,同时还能有效提高修复效果^[22-23]。从去除效果和不对土壤产生潜在污染方面综合考虑,采用电动-化学淋溶修复方法对复合淋溶剂的除铀效能进行研究。

2.2.2 淋溶剂组合对铀去除率影响

选用氯化铁、草酸、柠檬酸两两组合形成复合淋溶液,设定液固比为5、温度为25℃的初始反应条件,淋溶剂组合设置为草酸+柠檬酸、草酸+氯化铁、柠檬酸+氯化铁,去除率与时间关系如图4所示。由图4可知,3种淋溶剂组合在0~2h铀去除率增长最为迅速,在2~24h铀去除率继续增大但速率明显降低,往后去除率随着时间的增加无明显变化。由于柠檬酸会释放H⁺,H⁺与铀离子在土壤颗粒表面竞争活性吸附位点,使铀离子解吸出来,柠檬酸羧基、羟基等官能团也能够与铀离子形成可溶有机物,有利于电动修复时铀离子的移动^[24-25]。试验结果显示,草酸+柠檬酸、草酸+氯化铁组合对土壤中铀去除率最高分别为43.52%、44.56%,与单一草酸淋溶相比去除效果下降,表明本试验中草酸与柠檬酸、草酸与氯化铁之间无明显的协同促进作用。反观柠檬酸和氯化铁组合对土壤中铀的去除率最高为48.14%,单一柠檬酸、氯化铁在相同条件下去除率最高分别为34.17%、42.76%,说明柠檬酸+氯化铁的淋溶剂组合能提高对土壤中铀的去除效果,两者存在一定的协同作用^[22]。这是因为酸性条件下Fe³⁺能氧化浸出土壤中的重金属和核素铀等^[26-27],能使其与络合剂络合,提高其迁移速率,以酸和氯化铁作为复合淋溶剂能提高污染土壤中铀的淋洗效率^[22,28]。

2.2.3 电流与累积能耗变化

选择不同复合淋溶组合剂进行电动-化学淋溶联合修复试验,修复过程中电流和累积能耗随时间的变化如图5(a)和图5(b)所示。草酸+氯化铁、草酸+柠檬酸、柠檬酸+氯化铁初始电流分别为224、147、141 mA,随着时间的推移,电流逐渐减小,柠檬酸+氯化铁较其余两种复合淋溶剂电流下降的速率慢,

说明其产生了更多的H⁺,促进了土壤溶液中重金属和放射性核素的解吸,去除效率更好^[29-30]。电流通过试验土壤会引起能量损失,转化为热能,产生焦耳热。由此整个电解池温度会上升。根据课题组已有研究成果^[8],温度升高可以促进铀去除。累积能耗由大至小依次为草酸+氯化铁(1.796 kWh)>柠檬酸+氯化铁(1.463 kWh)>草酸+柠檬酸(1.089 kWh)。

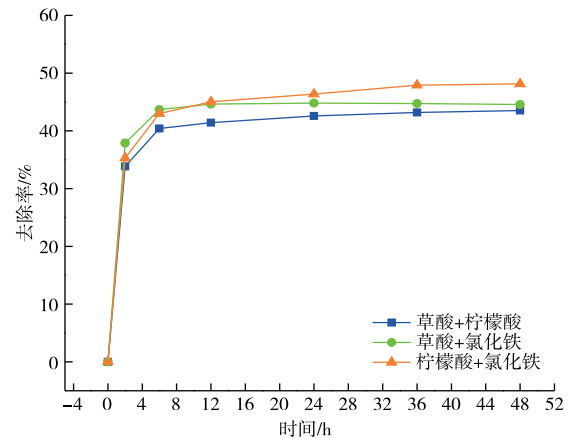


图4 不同淋溶剂组合对土壤中铀淋溶效果对比图

Fig. 4 Comparison of uranium washing effects in soil by different detergent combinations

2.2.4 土壤pH与电导率变化

修复过程中土壤pH及电导率随时间的变化如图5(c)所示。3种复合淋溶剂组合经过电动修复加持后,污染土壤的电导率从阳极到阴极呈减小趋势;pH则恰恰相反,经不同复合淋溶剂修复后的土壤pH均高于修复前。

2.2.5 土壤中铀去除效果

3种复合淋溶剂对土壤中铀修复的效果图见图5(d)。3种复合淋溶剂在不同土壤位置上对铀的去除率变化趋势近似,表现为从阳极至阴极出现去除率先降低后升高的现象,3种复合淋溶剂经电动修复配合后,其对土壤中铀的平均去除率从大到小依次为草酸+氯化铁(62.62%)>柠檬酸+氯化铁(59.75%)>草酸+柠檬酸(56.89%)。其中草酸+氯化铁的平均去除率最高,但考虑到电动-化学淋溶修复过程中累积能耗的变化(草酸+氯化铁>柠檬酸+氯化铁),结合环境保护和修复性能角度分析,电动-淋溶联合修复试验最佳淋溶剂组合选取柠檬酸(0.1 mol/L)+氯化铁(7.5 g/L)。

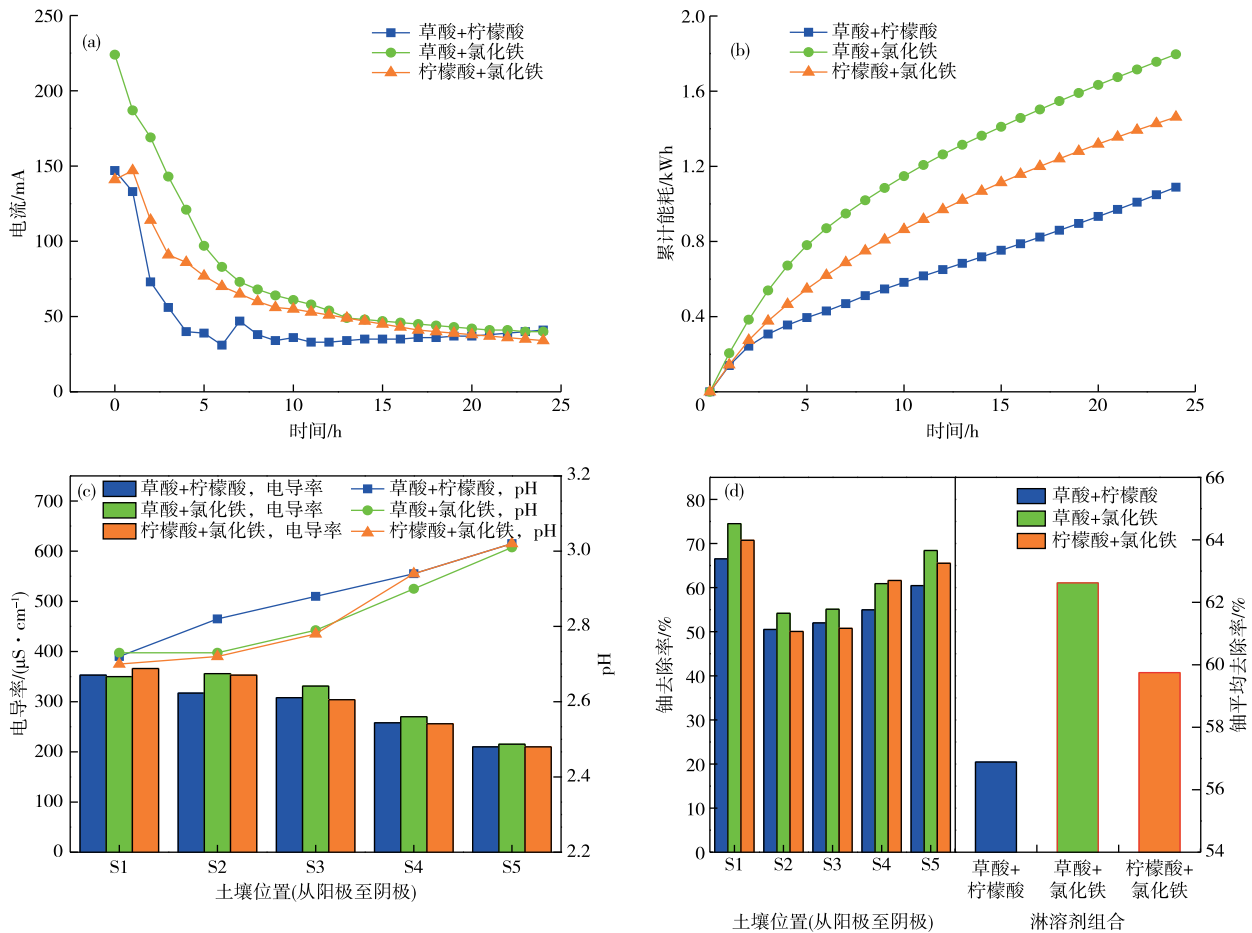


图5 电动-化学淋溶修复过程中不同复合淋溶剂组合对电流(a)、累计能耗(b)、pH和电导率(c)及土壤铀去除率(d)的影响

Fig. 5 Effects of different combinations of leaching solvents on current (a), cumulative energy consumption (b), pH value and conductivity (c), and removal rate (d) of uranium in soil during electrokinetic-chemical leaching remediation

2.3 电动-化学淋溶的电压选取

通过电压对柠檬酸+氯化铁在电动-化学淋溶联合修复铀污染土壤的影响试验,分析修复前后土壤pH、电导率与修复过程中电流与能耗的变化,以及对不同土壤不同修复位置上铀的去除率变化特征,最终确定出最优电压参数。

2.3.1 电压对电流和累计能耗的影响

如图6(a)所示,柠檬酸+氯化铁在不同电压下(7.5、15、30 V)的初始电流分别为13、31、141 mA,随着时间的推移,电流在1~10 h逐渐下降,在10 h之后缓慢下降并趋于稳定。电流反映了溶液中可移动离子数量的多少,电流越大可移动离子数量越多,说明随着时间的增加,不同电压下溶液中可移动的离子逐渐减少^[31]。但电流下降速率较慢,这说明溶液中产生了较多的 H^+ 更好地促进了土壤中铀的提

取^[29]。如图6(b)所示,累计能耗随时间增加而不断增大,且随着电流的减少,累计能耗的增加速率也在减缓,最终电压由小至大其对应累积能耗依次为0.400、0.877、1.463 kWh。

2.3.2 电压对pH和电导率的影响

对柠檬酸与氯化铁进行复配之后得到的溶液pH为2.70,将其放入电动-化学淋溶修复土壤后得到的土壤pH及土壤电导率的变化见图6(c)。电压分别为15、30 V时,电导率从阳极至阴极不断减少;电压为7.5 V时,电导率先减后增。在对土壤和复合剂施加电压后,溶液发生电解,并分别在阳极与阴极区生成 H^+ 与 OH^- ,使阳极区pH较阴极区偏低^[32]。阴极池处可以观察到溶液颜色由棕红色逐渐变浅,这是由于 Fe^{3+} 消耗了阴极部位产生的 OH^- ,形成了 $Fe(OH)_3$ 溶液,从而使得不同电压下土壤修复后pH均低于初始土壤pH^[33-34]。

2.3.3 电压-化学淋溶联合修复对土壤中铀去除效果的影响

将柠檬酸+氯化铁置于不同电压条件下的电解液中,其对土壤中铀的去除效果见图6(d)。随着电压的提高,铀的去除率有着明显的提升,电压为7.5、15、30 V时铀的平均去除率分别为49.32%、52.62%、59.75%,其中在靠近阳极的位置去除率最高,其次为阴极部位,中间部分去除率最低。电压改变了溶液中的电化学反应速率,促进重金属离子的迁

移和转化过程。通过控制电压,可以改变重金属离子在土壤中的浓度分布,从而影响其迁移转化。柠檬酸与氯化铁复合淋溶液随电压升高去除率增加显著,这是由于柠檬酸在溶液中电离出的 H^+ 与 OH^- 发生了中和反应,使得溶液pH降低,酸性条件有助于 Fe^{3+} 土壤孔隙液中的扩散,从而促进了 Fe^{3+} 对土壤表面离子的吸附,有利于土壤中铀的提取^[35-36]。考虑到土壤中铀的去除效果,30 V为柠檬酸+氯化铁在电动-化学淋溶联合修复中的最佳电压。

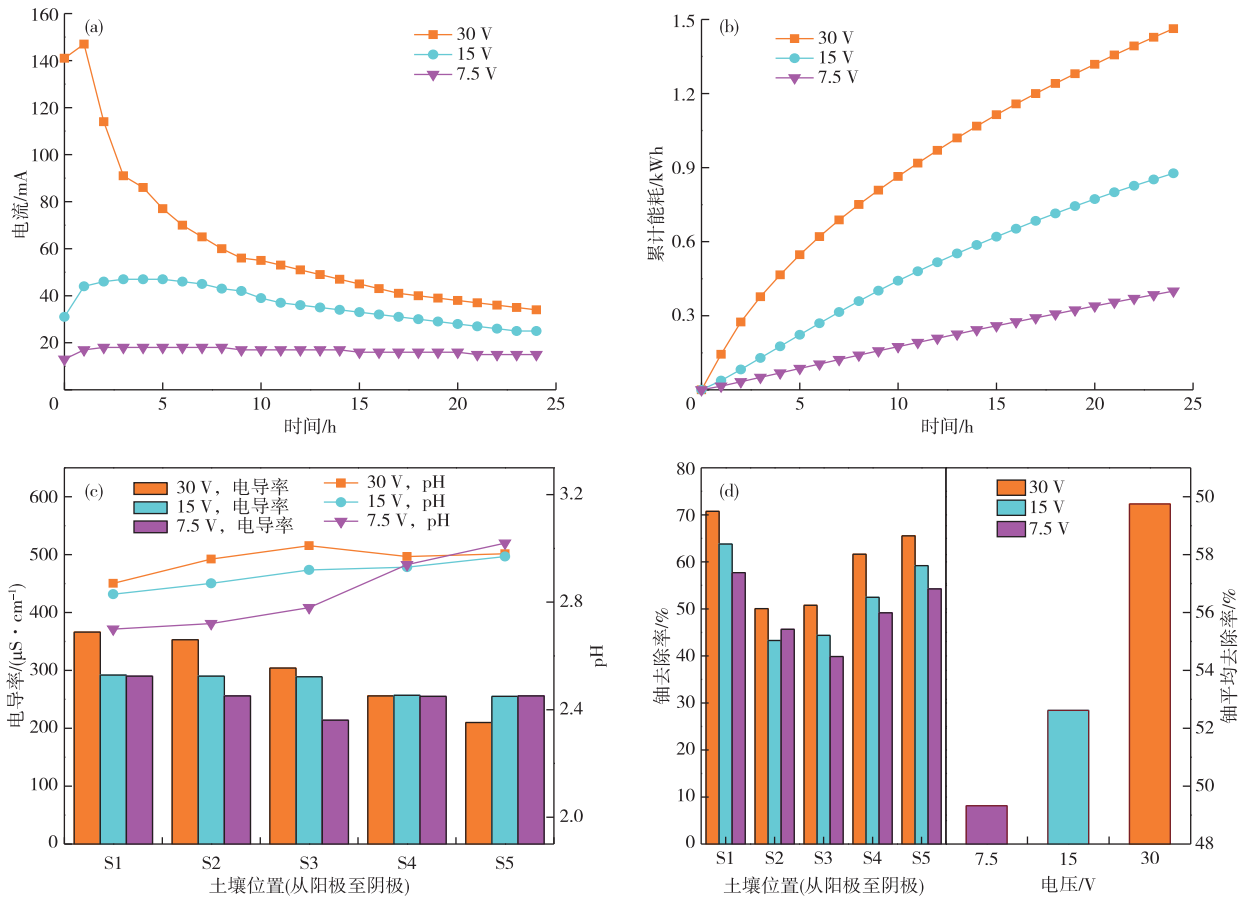


图6 电动-化学淋溶修复过程中不同电压对电流(a)、累计能耗(b)、pH和电导率(c)及土壤铀去除率(d)的影响
Fig. 6 Effects of different voltage on current (a), cumulative energy consumption (b), pH value and conductivity (c), and removal rate (d) of uranium in soil during electrokinetic-chemical leaching remediation

3 结论

1)在化学淋溶修复中,根据有机酸、无机酸、螯合剂和无机盐四类淋溶剂对污染土壤中铀的去除效率,并综合考虑各类淋溶剂可能诱发的环境污染问题,推荐选用柠檬酸和氯化铁作为铀污染土壤修复的最佳淋溶剂,适用于原位修复较大范围的铀污染土壤,最佳反应浓度分别为柠檬酸0.1 mol/L、氯化铁7.5 g/L,最优液固比为5,最优浸出时间为24 h,

铀去除率分别为34.17%、42.76%。

2)复合淋溶剂适用于小面积异位修复中,较单一淋溶剂具有更好的去除效果,柠檬酸(0.1 mol/L)、氯化铁(7.5 g/L)在液固比5时,单一淋溶液体系下的最大铀去除率分别为34.17%、42.76%,而两者复合后铀的去除率可达48.14%,说明淋溶剂的组合相互促进使其具备了更强的除铀性能。

3)电动-化学淋溶联合修复技术具有明显的增效性,可有效提高污染土壤中铀的去除效率,在电压

为 30 V、柠檬酸 + 氯化铁组合淋溶剂浓度为 0.1 mol/L + 7.5 g/L、液固比 5、温度 25 °C 的最佳条件时,污染土壤中铀的平均去除率为 59.75%,较单一化学淋溶修复技术提高了 13.37 个百分点的修复效果,能耗仅为 1.463 kWh。

参考文献

- [1] 刘小钰. 重金属污染土壤淋洗修复技术研究[D]. 上海:华东师范大学,2023.
LIU X Y. Soil washing remediation of heavy metals from contained soil[D]. Shanghai: East China Normal University, 2023.
- [2] 李明圆,吕艳琼. 土壤重金属污染修复技术的分析与应用[J]. 当代化工研究,2023(9):79-81.
LI M Y, LYU Y Q. Analysis and application of heavy metal remediation technology in soil[J]. Contemporary Chemical Research, 2023(9):79-81.
- [3] 肖江. 铀尾矿区土壤中铀的电动修复技术优化研究及机理分析[D]. 衡阳:南华大学,2021.
XIAO J. Study of optimization experiment and removal mechanism of electrokinetic remediation for radioactive uranium contaminated soil[D]. Hengyang: University of South China, 2021.
- [4] KIM S S, HAN G S, KIM G N, et al. Advanced remediation of uranium-contaminated soil[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2016, 164: 239-244.
- [5] 丁竹红,胡忻,尹大强. 螯合剂在重金属污染土壤修复中应用研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 777-782.
DING Z H, HU X, YI D Q. Application of chelants in remediation of heavy metals-contaminated soil [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009, 18(2): 777-782.
- [6] 唐鹤溪. 微波烧结铀污染土壤的固化机理与稳定性研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2021.
TANG H X. Mechanism and stability evaluation of uranium contaminated soil by microwave sintering[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [7] 骆永明. 中国主要土壤环境问题与对策[M]. 南京: 河海大学出版社, 2008.
LUO Y M. Major soil environmental problems and countermeasures in China [M]. Nanjing: Hohai University Press, 2008.
- [8] 沈威,高柏,章艳红,等. 化学淋洗法对铀污染土壤的修复效果研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(11):81-96.
SHEN W, GAO B, ZHANG Y H, et al. Study on the remediation effect of uranium contaminated soil by chemical leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(11):81-96
- [9] 武艺. 土壤污染修复技术及土壤生态保护措施研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(12): 119-121.
WU Y. Research on soil pollution remediation technology and soil ecological protection measures [J]. Leather Manufacture and Environmental, 2023, 4(12): 119-121.
- [10] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展, 2009, 21(增刊 1): 558-565.
LUO Y M. Current research and development in soil remediation technologies [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(Suppl. 1): 558-565.
- [11] 曹坤坤,张沙沙,胡学玉,等. 复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节[J]. 环境科学, 2022, 43(2): 1023-1030.
CAO K K, ZHANG S S, HU X Y, et al. Effect of composite leaching on cadmium removal efficiency in plow layer soil of agricultural land and its functional regulation [J]. Environmental Science, 2022, 43(2): 1023-1030.
- [12] 宁银中,李超,付微. 土壤重金属污染淋洗修复影响因素研究进展[J]. 安徽农学通报, 2022, 28(1): 116-119.
NING Y Z, LI C, FU W. Research progress on influencing factors of soil heavy metal leaching remediation [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2022, 28(1): 116-119.
- [13] 胡宏韬. 铜污染土壤电动修复研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2091-2094.
HU H T. Experimental study on electrokinetic remediation of copper contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(11): 2091-2094.
- [14] PÉREZ D A D L R, LEÓN M M M T, ISLAS M E R. Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo [J/OL]. Revista Internacional De Contaminacion Ambiental, 2012, 23(3). https://www.researchgate.net/publication/26575832_Electrorremediacion_de_suelos_contaminados_una_revision_tecnica_para_su_aplicacion_en_campo.
- [15] VIRKUTYTE J, SILLANPÄÄ M, LATOSTENMAA P. Electrokinetic soil remediation: critical overview [J]. Science of the Total Environment, 2002. DOI: 10.1016/S0048-9697(01)01027-0.
- [16] 董雪. 电动联合修复技术在重金属污染土壤中的研究进展[J]. 新疆地质, 2023, 41(1): 98-102.
DONG X. Research progress of electrokinetic combined remediation technology in heavy metal contaminated soil [J]. Xinjiang Geology, 2023, 41(1): 98-102.

- [17] 陈玉. 电位法测定土壤中 pH 值[J]. 农村实用技术, 2019(10):104.
CHEN Y. Potentiometric determination of pH in soil[J]. Practical Techniques in Rural Areas, 2019(10):104.
- [18] 周资凯, 鲍益帆, 叶昌林. 混合酸消解变化对土壤和沉积物中痕量锑分析影响[J]. 环境科技, 2020, 33(4): 53-57.
ZHOU Z K, BAO Y F, YE C L. Analysis of trace antimony in soil and sediment by different acid mixtures digestion[J]. Environmental Science and Technology, 2020, 33(4): 53-57.
- [19] 蔡宗平, 王文祥, 李伟善. 电极材料对电动修复尾矿周边铅污染土壤的影响研究[J]. 环境科学与管理, 2016, 41(5):108-111.
CAI Z P, WANG W X, LI W S. Effects of electrode material on electrode remediation of lead-contaminated soil near a mine tailing[J]. Environmental Science and Management, 2016, 41(5):108-111.
- [20] XIA Z, ZHANG S, CAO Y, et al. Remediation of cadmium, lead and zinc in contaminated soil with CETSA and MA/AA [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366:177-183.
- [21] 莫子奋, 周玉娟, 汪江英, 等. 超声与微波辅助柠檬酸对铀污染土壤的淋洗参数研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(12):131-139.
MO Z F, ZHOU Y J, WANG J Y, et al. Study on leaching parameters of uranium contaminated soil with citric acid assisted by ultrasound and microwave[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023 (12): 131-139.
- [22] 李玉姣, 温雅, 郭倩楠, 等. 有机酸和 FeCl₃ 复合浸提修复 Cd、Pb 污染农田土壤的研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(12):2335-2342.
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 FeCl₃ [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33 (12): 2335-2342.
- [23] ZHU Z H, WANG J L, LIU X Q, et al. Comparative study on washing effects of different washing agents and conditions on heavy metal contaminated soil[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 27: 101563. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101563.
- [24] 张建广, 陈全, 田路萍, 等. 环境友好型土壤重金属修复技术及其应用[J]. 材料导报, 2023, 37(5):195-205.
ZHANG J G, CHEN Q, TIAN L P, et al. Environmental-friendly remediation technology and its application in heavy metal polluted soil[J]. Materials Review, 2023, 37(5):195-205.
- [25] GUO X F, ZHAO G H, ZHANG G X, et al. Effect of mixed chelators of EDTA, GLDA, and citric acid on bioavailability of residual heavy metals in soils and soil properties[J]. Chemosphere, 2018, 209. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.144.
- [26] 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 Metals, 2017, 27(1): 145-154.
- [27] MA Y S, LI X, MAO H M, et al. Remediation of hydrocarbon-heavy metal co-contaminated soil by electrokinetics combined with biostimulation [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353:410-418.
- [28] 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 & Pollution Research, 2015, 22(7):5563-5571.
- [29] 谭雪莹, 李东, 李洋, 等. 铅污染土壤电动淋洗联合异位修复实验[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2014, 31(11):89-92, 7.
TAN X Y, LI D, LI Y, et al. Experiment on electrokinetic and flushing jointed ex-situ remediation of Pb-contaminated soil [J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2014, 31(11):89-92, 7.
- [30] ALMEIDA D C C, MUÑOZ-MORALES M, SÁEZ C, et al. Integrating ZVI-dehalogenation into an electrolytic soil-washing cell [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 211:28-34.
- [31] CAMESELLE C. Enhancement of electro-osmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil[J]. Electrochimica Acta, 2015, 181:31-38.
- [32] 丁德馨, 董雪, 张辉, 等. 氧化硫硫杆菌对电动修复铀污染土壤的强化作用[J]. 有色金属工程, 2022, 12(1): 129-136.
DING D X, DONG X, ZHANG H, et al. Enhancement effect of *Acidithiobacillus thiooxidans* on electrokinetic remediation of uranium contaminated soil[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(1):129-136.
- [33] ZHOU D M, DENG C F, CANG L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents[J]. Chemosphere, 2004(3):265-273.

- 岗与阳城[M].北京:文物出版社,1992:329-335.
Henan Provincial Institute of Cultural Relics and Archaeology, Editor of the Archaeology Department of the Museum of Chinese History. Wangchenggang and Yangcheng Site in Dengfeng [M]. Beijing: Cultural Relics Publishing House, 1992:329-335.
- [26] 赵青云,李京华,韩汝玢,等.巩县铁生沟汉代冶铸遗址再探讨[J].考古学报,1985(2):157-183,267-270.
ZHAO Q Y, LI J H, HAN R B, et al. Re-exploration of the Han Dynasty metallurgy site at Tieshenggou in Gong County[J]. Acta Archaeologica Sinica, 1985(2): 157-183, 267-270.
- [27] 从古荥遗址看汉代生铁冶炼技术[J].文物,1978(2):44-47,27.
Ironsmelting technology of the Han Dynasty as Seen from the Ancient Xing Site[J]. Cultural Relics, 1978(2): 44-47, 27.
- [28] 王淡春,罗武干,蔡全法,等.郑韩故城出土战国晚期铁器铸造工艺分析[J].华夏考古,2016(4):130-138,167-168.
WANG D C, LUO W G, CAI Q F, et al. Analysis of the iron casting techniques from the Late Warring States Period excavated Zheng and Han States capital-site[J]. Huaxia Archaeology, 2016(4): 130-138, 167-168.
- [29] 《中国冶金史》编写组.河南汉代冶铁技术初探[J].考古学报,1978(1):1-24,138-139.
The Compilation Group for "The History of Metallurgy in China"[J]. Acta Archaeologica Sinica, 1978(1): 1-24, 138-139.
- [30] 苗长兴,吴坤仪,李京华.从铁器鉴定论河南古代钢铁技术的发展[J].中原文物,1993(4):91-100,36.
MIAO C X, WU K Y, LI J H, et al. On the development of ancient iron and steel technology in Henan from the perspective of artifact authentication [J]. Cultural Relics of Central China, 1993(4): 91-100, 36.
- [31] 武越,黄全胜,李永春,等.山西翼城冶南汉代冶铁遗址初步调查[J].有色金属(冶炼部分),2024(3):148-155.
WU Y, HUANG Q S, LI Y C, et al. Preliminary investigation of iron smelting site in the Han Dynasty found at Yenan, Yicheng, Shanxi province [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(3): 148-155.
- [32] 朱谨,黄全胜,李永春.陕西韩城芝川古代冶铁遗址初步考察[J].有色金属(冶炼部分),2024(2):118-126.
ZHU J, HUANG Q S, LI Y C. A Preliminary Investigation of Ancient Iron Smelting Site in Zhichuan. Hancheng, Shaanxi Province [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(2): 118-126.
- [33] 刘瑞,黄全胜.江苏铜山利国古代冶铁遗址初步调查[J].有色金属(冶炼部分),2022(2):120-127.
LIU R, HUANG Q S. Preliminary investigation on ancient iron smelting site found at Ligu Village of Xuzhou City, Jiangsu Province [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 120-127.
- [34] 丘亮辉.关于“河三”遗址的铁器分析[J].中原文物,1980(4):33-42.
QIU L H. Analysis of theiron objects from the "He San" site [J]. Cultural Relics of Central China, 1980(4): 33-42.
- [35] 杨素英.河南地区两汉时期铁矿冶铸遗址的发现与初步研究[D].重庆:重庆师范大学,2015.
YANG S Y. Discovery and preliminary study of the iron smelting sites of Han Dynasty in Henan Province [D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2015.
- [36] 陈建立,韩汝玢,斋藤努,等.从铁器的金属学研究看中国古代东北地区铁器和冶铁业的发展[J].北方文物,2005(1):17-28,115-116.
CHEN J L, HAN R F, SAITOU N, et al. The development of iron objects and metallurgy in Ancient Northeast China as seen from the metallographic study of iron artifacts [J]. Northern Cultural Relics, 2005(1): 17-28, 115-116.

(上接第108页)

- [34] 徐龙云,张英杰,董鹏,等.阴极电解液对Cd污染红壤电动修复的影响[J].环境科学研究,2017,30(2):267-274.
XU L Y, ZHANG Y J, DONG P, et al. Effects of cathode electrolyte on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated red soil [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(2): 267-274.
- [35] 刘仕翔,胡三荣,罗泽娇. EDTA 和 CA 复配淋洗剂对重金属复合污染土壤的淋洗条件研究[J].安全与环境工程,2017,24(3):77-83.
LIU S X, HU S R, LUO Z J. Study on compounding EDTA and CA leaching heavy metals contaminated soil [J]. Safety and Environmental Engineering, 2017, 24(3): 77-83.
- [36] 郑复乐,姚荣江,杨劲松,等.淋洗液对沿海滩涂设施土壤重金属的洗脱效应[J].中国环境科学,2018,38(11):4218-4227.
ZHENG F L, YAO R J, YANG J S, et al. Eluting effects of different eluents on heavy metals in greenhouse soils from coastal mudflat area [J]. China Environmental Science, 2018, 38(11): 4218-4227.