

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201709209 中图分类号 X53 文献标识码 A

王小菡, 朱书法, 周鸣, 等. 分离式电解槽系统电动力学修复氟污染黏土 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1775-1782.

WANG Xiaohan, ZHU Shufa, ZHOU Ming, et al. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated kaolin clay by separative electrolytic cell system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1775-1782.

# 分离式电解槽系统电动力学修复氟污染黏土

王小菡, 朱书法\*, 周鸣, 刘亚纳

河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471023

第一作者: 王小菡 (1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 污染土壤修复。E-mail: lywangxiaohan@163.com

\*通信作者, E-mail: zhushufa@126.com

**摘要** 为解决氟污染土壤修复过程中不同形态的氟在电动力学作用下向土体中间迁移, 导致修复后氟在电解槽中部累积所带来的去除率降低问题, 采用自制的分离式电解槽系统, 以去离子水作电解液, 通过单因素实验, 在 0.5、1.0、1.5 V·cm<sup>-1</sup> 修复电压下, 对电动力学修复氟污染黏土的效果进行了研究。结果表明: 分离式电解槽系统可有效修复氟污染黏土, 土壤氟的去除率随着修复电压的升高而增大, 最高可达 61.86%; 修复后各部分土壤氟含量差异较小, 土壤中剩余氟没有出现累积现象; 能量消耗随着修复电压的升高快速增加, 而能量效率不断减小。实际应用电动力学技术修复氟污染土壤时, 在考虑土壤氟去除率的同时要兼顾能量效率, 以保证修复方案在经济上可行。

**关键词** 分离式电解槽; 氟污染; 电迁移; 电渗析; 黏土修复

土壤氟污染通常与钢铁、制铝、磷肥、玻璃、陶瓷、砖瓦、氟化工等工业和燃煤过程中排放出含氟“三废”密切相关。在我国, 由于土壤氟污染而导致农作物、地下水、地表水氟含量升高, 进而通过食物链及饮水进入人体, 产生了地方性氟中毒这一严重的环境问题。2015年, 卫生和计划生育事业发展统计公报<sup>[1]</sup>显示: 我国现有地方性氟中毒病区县数 1 286 个, 氟斑牙病人 3 269.8 万人, 氟骨症病人 315.5 万人。因此, 如何去除土壤中多余的氟的研究日益引起人们的高度重视。

氟污染土壤可以采用化学稳定技术、土壤淋洗技术、电动力学技术等<sup>[2-4]</sup>进行修复, 其中电动力学修复<sup>[5-6]</sup>因其可处理低渗透性黏土而引起密切关注。在电动力学修复氟污染土壤的过程中, 对低渗透性的黏土, 电迁移(带电离子和/或络合离子在土壤溶液中向带相反电荷电极方向的运动)和电渗析(电场作用下土壤孔隙液体向阴极方向的运动)通常被认为是最有效的物质运输机理<sup>[7]</sup>。然而, 由于两极水的电解反应, 导致土壤溶液的 pH 发生变化, 而在不同的 pH 条件下, 土壤中的氟可以多种形态存在, 如阴离子 F<sup>-</sup>、HF<sub>2</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup>、AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> 和阳离子 AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>、AlF<sub>3</sub><sup>0</sup> 等。已有研究表明: 采用一体式电解槽系统将氟污染土壤作为整体进行修复实验, 在电迁移和电渗析的双重作用下, 带有相反电荷的阴、阳离子及不带电荷的中性离子等不同形态氟在电解槽中具有相反的移动方向, 导致土壤氟在电解槽的中部富集<sup>[8-9]</sup>, 使修复后土壤中氟含量往往呈现“两边低、中间高”的状态, 从而降低了土壤氟的去除效率。

有鉴于此, 本研究采用自制的分离式电解槽系统, 以去离子水作为电解液, 考察不同电压下电动力学修复氟污染高岭土的效果及修复后对土壤 pH 的影响, 同时对修复过程中的能量消耗进行评价, 旨在为实际氟污染黏土的电动力学修复提供理论依据和技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验土壤与装置

实验所用土壤为高岭土，购于广东茂名高岭土工业有限公司，其基本性质见表1。高岭土是一种低渗透性黏土，在电动力学修复污染土壤的可行性研究中，一般选择高岭土为模拟土壤<sup>[10-11]</sup>。

表1 高岭土的理化性质  
Table 1 Chemical and physical properties of kaolin

颗粒组成/%			pH	孔隙率/%	阳离子交换量/(mmol·kg <sup>-1</sup> )	电导率/(μS·cm <sup>-1</sup> )	渗透系数/(cm·s <sup>-1</sup> )
砂粒	粉粒	黏粒					
0	15.3	84.7	6.41	57	41	243.0	9.4×10 <sup>-8</sup>

图1为自制的电动力学实验装置示意图，主要由直流电源（GPC-6030D，台湾固纬电子实业股份有限公司）、无纸记录仪和电流变送器（MIK-DZI-500、MIK-200D，杭州美控自动化技术有限公司）、分离式电解槽系统、电解液储存和循环系统组成。其中分离式电解槽系统用有机玻璃制成，由2个土壤槽（每个长6 cm，宽8 cm，深6 cm）、1个中间室（长2 cm，宽8 cm，深6 cm）和2个电极室（每个长4 cm，宽8 cm，深6 cm）组成，槽室之间用多孔板和300目尼龙筛分隔，以高纯石墨板做电极。电极室、中间室和储存电解液的瓶子用硅胶管和3台4通道蠕动泵（BT100-1F+DG-4-B，保定兰格恒流泵有限公司）相连。

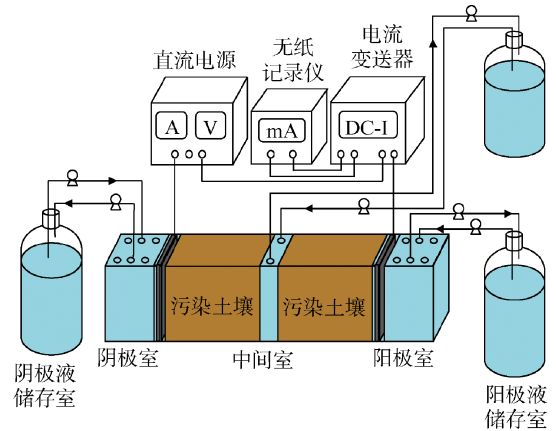


图1 实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic of the experimental setup

### 1.2 实验方案

在塑料盆内称量450.0 g自然风干的高岭土，将500.0 mL浓度为2 000 mg·L<sup>-1</sup>的NaF溶液加入塑料盆内，混合后充分搅拌，取等量混匀后的湿土2份分别装入2个土壤槽并放置18 h。阴极液储存室和阳极液储存室分别加入1 000 mL去离子水、中间室加入500 mL去离子水作为电解液，通过3台蠕动泵将电解液加入阴、阳极室和中间室，调节蠕动泵转速来循环电解液并控制阴、阳极室及中间室的液面高度与土壤平面一致，打开直流电源开始修复实验。每天在固定时间点抽出阴、阳极室、中间室及储存室中的所有电解液，分别装入1 L小口塑料瓶内放入冰箱待测，随后在阴极液储存室、阳极液储存室分别加入1 000 mL去离子水、中间室加入500 mL去离子水更新电解液。通过土体的电流由无纸记录仪自动记录，实验进行168 h后，将土壤平均分为10份，按照从阴极至阳极的距离标为1~10号，自然风干后测定土壤剩余氟含量和pH，修复前土壤氟含量为1 197.2 mg·kg<sup>-1</sup>。设置修复电压分别为0.5、1.0、1.5 V·cm<sup>-1</sup>，共进行3组实验（实验1、实验2、实验3）。

### 1.3 分析方法

土壤中的氟含量采用碱熔-氟离子选择电极法<sup>[12]</sup>测定，电解液中氟离子浓度采用氟离子选择电极法<sup>[13]</sup>测定（pF-1-01氟离子选择电极，检测限为6.5×10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup>，232-01饱和甘汞参比电极，上海仪电科学仪器股份有限公司）。测定F<sup>-</sup>浓度前，向溶液中加入10.0 mL总离子强度调节缓冲液（TISAB，0.02 mol·L<sup>-1</sup>柠檬酸钠、1.0 mol·L<sup>-1</sup>硝酸钠溶液），并将溶液pH调节至约5.5。土壤pH和电解液pH根据农业部标准<sup>[14]</sup>测定（pH SJ-3F型pH计，E-301-C pH复合电极，上海仪电科学仪器股份有限公司）。

## 1.4 能量消耗和氟去除率的计算

电动力学修复过程中的能量消耗  $W$  计算公式如下:

$$W = \int (UI) dt \quad (1)$$

式中:  $W$  为能量消耗, Wh;  $U$  为施加在土体两端之间的电压, V;  $I$  为通过土体的电流, A;  $t$  为修复时间, h。

氟去除率  $R$  计算如下:

$$R = (M_t - M_0) / M_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $M_0$  为修复前土壤中的氟质量, mg;  $M_t$  为修复后土壤中剩余的氟质量, mg。

能量效率  $\beta$  表示在电动力学修复过程中单位能耗可去除土壤氟的质量, 按下式计算:

$$\beta = (M_t - M_0) / W \quad (3)$$

式中:  $\beta$  为能量效率,  $\text{mg} \cdot (\text{Wh})^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 修复过程中的电流变化

在电动力学修复污染土壤的过程中, 电流是对土壤中离子所携带电荷在 2 个电极之间迁移的响应<sup>[15]</sup>, 同时它也是影响污染物去除效率和能量消耗的重要因素。图 2 是修复过程中电流的变化情况, 修复初期电流迅速增加, 短时间内达到峰值, 然后逐渐减小并略有波动。随着土体两端施加电压的升高, 电流峰值越大, 最大值为 47.01 mA (实验 3)。

通常, 通过土体的电流与两极施加的电压及土壤电导率呈正相关<sup>[16-17]</sup>。两极施加的电压及电场作用下土壤溶液中可迁移离子浓度越高, 通过土体的电流越大<sup>[18]</sup>。实验初始阶段, 污染物在电场作用下从土壤颗粒表面解吸、溶解及离子交换, 两极水电解产生的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  使土壤孔隙溶液中可迁移离子浓度迅速增加, 从而使土壤电导率增加, 通过土体的电流也迅速增大并达到峰值。依据欧姆定律, 随着土体两端施加电压的升高, 通过土体的电流峰值越大。一段时间后, 由于每天更换新的电解液, 两极水电解产生的气体使土壤孔隙堵塞, 土壤空隙中可移动离子与水电解产生的  $\text{OH}^-$  结合生成沉淀等因素使土壤溶液中可移动离子浓度出现波动并逐渐降低, 土壤溶液的电导率也随之波动并降低, 导致通过土体的电流逐渐减小。电动力学修复土壤的过程中, 电渗流量随电流的增大而增加<sup>[4]</sup>。土体两端施加电压的升高使修复电流增大, 电渗流量也随之增加, 从而使更多的氟污染物随电渗流而离开土壤, 提高了土壤氟的去除效率。

### 2.2 修复过程中电解液 pH 变化

电动力学修复污染土壤的过程中, 电解液 pH 的变化不仅影响土壤孔隙溶液中污染物的存在形态, 也是影响修复后土壤 pH 变化的重要因素。图 3 是电解液 pH 随时间的变化曲线。去离子水的初始 pH 为 6.98, 在修复初期, 阴极电解液的 pH 普遍升高, 最高值为 10.89 (实验 2); 阳极电解液的 pH 普遍降低, 最低值为 2.81 (实验 3); 除实验 1 中间室电解液的 pH 略有升高外, 其他 2 组中间室电解液的 pH 也逐渐降低。随着修复时间的延长, 除阴极电解液外, 其他 2 室电解液 pH 波动较小。随着修复电压的升高, 实验 1、实验 3 阴极电解液的 pH 逐渐降低。

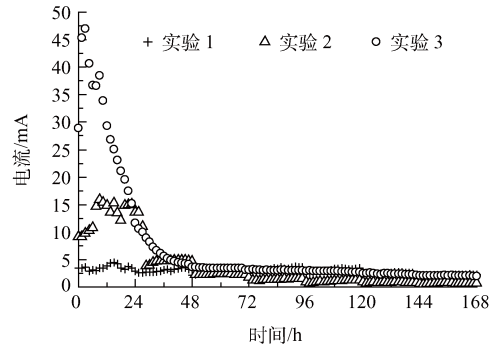


图 2 修复过程中电流的变化

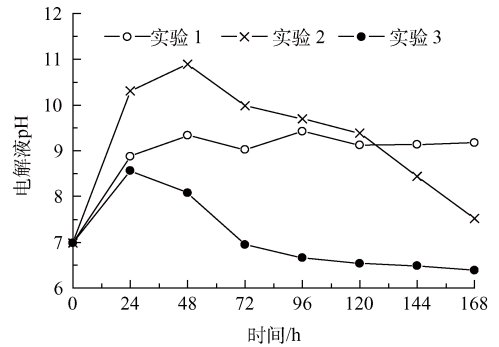
Fig. 2 Variation of current during remediation process

在修复过程中,两极水的电解反应在阳极产生  $H^+$ , 阴极产生  $OH^-$ , 从而使修复初期阴极电解液的 pH 普遍升高, 阳极电解液的 pH 普遍降低; 随着修复时间的延长及修复电压的升高, 阳极产生的  $H^+$  在电迁移和电渗析流的共同作用下从阳极移动到阴极, 在这个过程中不断与阴极产生且只能在电迁移作用下向阳极移动的  $OH^-$  发生反应并重新生成水, 同时由于  $H^+$  的离子迁移率是  $OH^-$  的 2 倍<sup>[16]</sup>, 从而使中间室电解液及阴极电解液中  $H^+$  浓度增大, 即电解液 pH 逐渐降低。

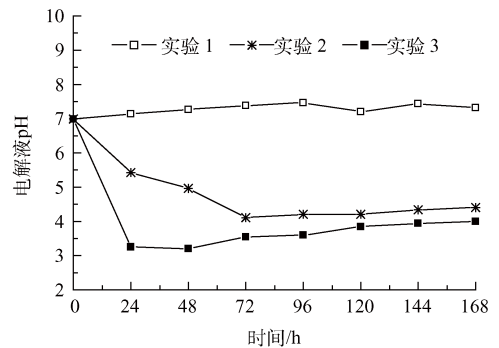
### 2.3 修复后土壤 pH 变化

pH 是土壤的基本特性, 过高或过低都会不同程度地降低土壤养分的有效性, 进而对土壤中微生物的种类及活动产生作用, 最终影响土壤肥力和植物的生长。修复后各部分土壤的 pH 见图 4, 与修复前相比, 修复后土壤 pH 普遍降低。随着修复电压的升高, 阴极附近土壤 pH 逐渐降低, 最低为 4.08 (实验 3); 实验 2 和实验 3 中阳极附近土壤 pH 变化较小, 而实验 1 中越靠近阳极, 土壤 pH 越低。

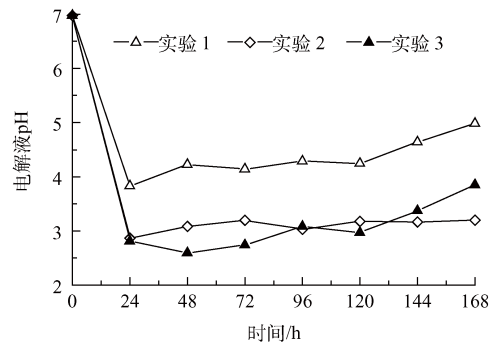
土体两端施加直流电源后, 两极水电解反应产生的  $H^+$  和  $OH^-$  随着土壤孔隙溶液在电迁移和电渗析的共同作用下进入土体, 使土壤 pH 发生改变<sup>[17,19]</sup>。土壤及电解液的特性和电渗流的方向在很大程度上影响了修复后的土壤 pH<sup>[20-21]</sup>。在修复过程中, 由于  $H^+$  在电迁移和电渗析的共同作用下向阴极移动, 移动速率比  $OH^-$  快 1 倍, 阴极产生的  $OH^-$  在向阳极方向迁移的过程中不断与  $H^+$  反应, 使阴极附近土壤 pH 逐渐降低; 阳极产生的  $H^+$  使阳极附近土壤 pH 较修复前降低。随着修复电压的升高, 两极水的电解反应增强, 阳极产生的  $H^+$  在向阴极移动的同时进入阳极附近土壤并大量保留, 使实验 2、实验 3 中阳极附近土壤 pH 变化较小; 而在实验 1 中, 由于修复电压较低, 水电解反应产生的  $H^+$  部分保留在阳极附近土壤, 且距离阳极越近,  $H^+$  保留越多, 使阳极附近土壤 pH 逐渐降低。土壤中铝的溶出量随着 pH 的降低而增加, 进入土壤溶液中的游离铝离子可与氟离子形成  $AlF_4^-$ 、 $AlF_3^0$ 、 $AlF_2^+$ 、 $AlF^{2+}$  等 Al-F 配合物<sup>[22-23]</sup>, 在电迁移和电渗析的共同作用下随着电解液的更新而移出土壤。



(a) 阴极电解液



(b) 中间室电解液



(c) 阳极电解液

图3 电解液 pH 随时间的变化

Fig. 3 Variation of electrolyte pH with operation time

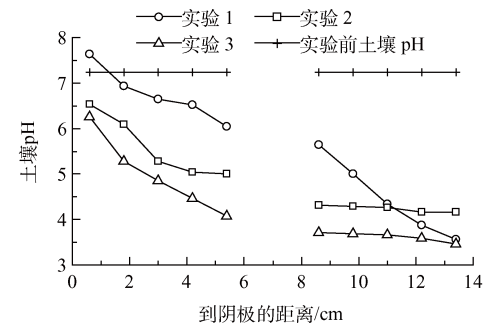


图4 修复后土壤 pH 的变化

Fig. 4 Changes of soil pH after remediation

在较低的修复电压下(实验1),阴阳极附近土壤pH差异最大为4.07,适当升高修复电压后,两极附近土壤pH差异明显降低(实验2、实验3),因此,在实际土壤修复过程中,可以通过调整修复电压来控制水的电解强度及 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}^+$ 的迁移速度,这在一定程度上减小了阴阳极附近土壤pH差异,从而对修复后土壤的复耕比较有利。

## 2.4 修复后土壤中剩余氟含量

图5是修复后土壤中剩余氟含量的分布情况,与修复前土壤氟含量 $1197.2\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 相比,各部分土壤氟含量普遍降低。通过组内均值差异性检验,同一修复电压下,采取分离式电解槽系统进行电动力学修复后各部分土壤氟含量有显著性差异,但差异较传统一体式电解槽系统最高可小83%<sup>[24]</sup>,并且土壤中剩余氟没有在电解槽中部累积,修复电压越高,土壤中剩余氟含量越小。

在电动力学修复氟污染土壤的过程中,氟必须以溶解态形式存在于土壤溶液中才能在电迁移和电渗析的共同作用下从土壤中去<sup>[4,20]</sup>。在不同的pH条件下,土壤溶液中溶解态的氟可以 $\text{F}^-$ 、 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{F}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{F}_4^-$ 形态存在,在pH为3左右, $\text{F}^-$ 、 $\text{HF}_2^-$ 的浓度较大,当溶液pH继续升高时, $\text{HF}_2^-$ 的浓度减小而 $\text{F}^-$ 的浓度基本保持不变;随着pH的降低,土壤中可溶性铝的含量增加,进入土壤溶液中的铝离子可与氟离子形成 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{AlF}_3^0$ 、 $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}^{2+}$ 等Al-F配合物<sup>[22,25-26]</sup>。在修复过程中,土壤孔隙溶液pH不断发生变化,以离子或离子配合物形态存在于土壤溶液中,带有相反电荷的氟污染物在电迁移和电渗析的作用下分别向两极移动,从而进入阴、阳极室和中间室电解液离开土壤,使修复后土壤氟含量普遍降低。通常,电渗析流的方向指向阴极,土壤孔隙溶液中的氟污染物在电渗析作用下向阴极方向移动,而带有负电荷的氟污染物如 $\text{F}^-$ 、 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{F}_3^-$ 、 $\text{H}_3\text{F}_4^-$ 等在电迁移的作用下向阳极方向移动。已有的研究表明,在传统的一体式电解槽系统中,氟污染物在电解槽的中部累积,修复后土壤氟含量在电解槽中部出现峰值,从而使氟的去除率降低<sup>[7-9]</sup>,而在本研究的分离式电解槽系统中,由于增加了中间室,在电迁移和电渗析的作用下氟污染物进入中间室电解液而被去除,避免了氟在电解槽中部累积所带来的去除率降低问题。

随着修复电压的升高,通过土体的电流峰值增大,电迁移强度和电渗流量也随之增加,更多的氟在电迁移和电渗析的作用下从土壤中转移出来并进入电解液,随着电解液的更新而被去除,从而使土壤中剩余氟含量随着修复电压升高而减小。

## 2.5 修复过程中的能量消耗及氟的去除率

能量消耗是土壤修复工程施工时一项重要的经济指标,过高的能量消耗会增加施工成本,降低电动力学修复的技术可行性。依据式(1),电动力学修复过程中的能量消耗情况见图6,可以看出,实验1的能量消耗为3.36 Wh;随着修复电压的升高,能量消耗随之增大,修复电压为 $1.5\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时(实验3),能量消耗迅速增加至25.49 Wh。能量消耗取决于土体两端施加的修复

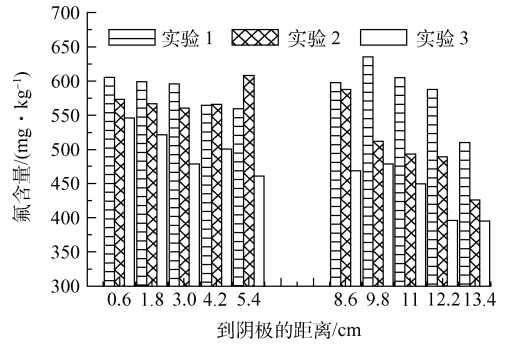


图5 修复后土壤中剩余氟含量  
Fig. 5 Residual fluorine contents in soil after remediation

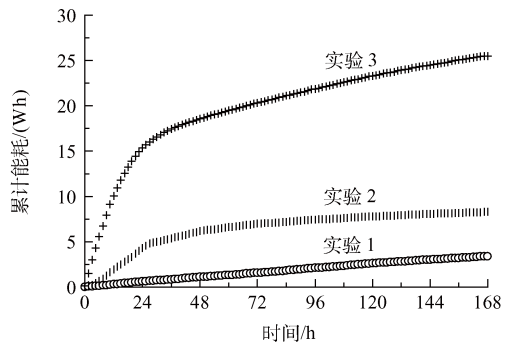


图6 修复过程中的能量消耗  
Fig. 6 Energy consumption during remediation process

电压及通过土体的电流,修复电压越高,修复电流也随之增大,两者同时作用的结果使能量消耗迅速升高。

为了评价电动力学修复过程中单位能耗可去除土壤氟的效率,我们引入了能量效率 $\beta$ ,通过式(1)~式(3)所计算的结果见表2。随着修复电压的升高,氟的去除率也逐渐增大,能量消耗也快速升高,而能量效率 $\beta$ 却不断降低,即单位能耗可去除土壤氟的质量不断减小,这说明增加修复电压虽然可以提高氟的去除率,但修复过程中的热量损失、两极水电解产生气体和非目标离子的迁移所造成的能量损失较多<sup>[27]</sup>,从而增加了能量消耗,降低了能量效率。因此,在运用电动力学技术修复实际氟污染土壤时,应综合考虑土壤氟的去除率及能量效率,选择合适的修复电压,在保证修复效果的同时,使电动力学技术更加经济可行。

表2 修复过程中的氟去除率与能量消耗  
Table 2 Removal rate & energy consumption during remediation process

实验序号	修复电压/(V·cm <sup>-1</sup> )	能量消耗/(Wh)	氟去除率/%	能量效率/(mg·(Wh) <sup>-1</sup> )
1	0.5	3.36	51.69	69.80
2	1.0	8.30	55.72	30.51
3	1.5	25.49	61.86	10.90

### 3 结论

1) 电动力学修复过程中电流峰值随着土体两端施加电压的升高而增大,最大值为47.01 mA;电解液的pH波动较小,修复后土壤pH普遍降低,选择合适的修复电压可以减小修复后两极附近土壤pH的差异。

2) 利用分离式电解槽系统电动力学技术可有效修复氟污染黏土,土壤氟的去除率随着修复电压的升高而增大,最高可达61.86%;修复后土壤中剩余氟在土体中分布比较均匀,没有出现明显的累积现象。

3) 修复过程中的能量消耗随着修复电压的升高快速增加,修复后单位能耗可去除土壤氟的质量不断减小。进一步开展多因素研究,综合考虑土壤颗粒物的粒度大小、土壤含水率等其他因素对氟去除率的影响,以保证电动力学技术修复实际氟污染土壤在经济和技术上可行。

### 参考文献

- [1] 国家卫生与计生委规划信息司.2015年我国卫生和计划生育事业发展统计公报[EB/OL]. [2016-07-20]. <http://www.nhfpc.gov.cn/guihuaxxs/s10748/201607/da7575d64fa04670b5f375c87b6229b0.shtml>.
- [2] ÁLVAREZ-AYUSO E, A GIMÉNEZ, GIMÉNEZ A, et al. Fluoride accumulation by plants grown in acid soils amended with flue gas desulphurisation gypsum[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,192 (3):1659-1666. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.06.084.
- [3] MOON D H, JO R, KOUTSOSPYROS A, et al. Soil washing of fluorine contaminated soil using various washing solutions[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2015,94(3):334-339. DOI:10.1007/s00128-014-1449-5.
- [4] KIM D H, JEON C S, BAEK K, et al. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161(1):565-569. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.03.084.
- [5] 顾莹莹,付融冰,李鸿江.柠檬酸工业废水强化镉污染土壤的电化学法修复[J].化工学报,2014,65(8):3170-3177.
- [6] 刘芳,付融冰,徐珍.土壤电动修复的电极空间构型优化研究[J].环境科学,2015,36(2):678-685. DOI:10.13227/j.hjks.2015.02.040.
- [7] 朱书法,周鸣,刘亚纳,等.氨水循环增强电动力学技术去除土壤中的氟[J].环境工程学报,2016,10(2):935-940.

- [8] COSTARRAMONE N, TELLIER S, GRANO B, et al. Effect of selected conditions on fluorine recovery from a soil, using electrokinetics[J]. *Environmental Technology*,2000,21(7):789-798. DOI:10.1080/09593330.2000.9618965.
- [9] 朱书法, 闫春丽, 董铁有, 等. 氟污染土壤的阳极强化电动力学修复研究 [J]. *环境科学*,2009,30(7):2082-2086.
- [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. DOI:10.1016/j.jhazmat.2014.05.086.
- [11] THEPSITHAR P, ROBERTS E P L. Removal of phenol from contaminated kaolin using electrokinetically enhanced in situ chemical oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*,2006,40(19):6098-6103. DOI:10.1021/es060883f.
- [12] 邓海文, 吴代赦, 陈成广, 等. 碱熔-氟离子选择性电极法测定土壤氟含量 [J]. *地球与环境*,2007,35(3):284-288.
- [13] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 固体废物氟化物的测定离子选择性电极法:GB/T 15555.11-1995[S]. 北京: 中国标准出版社,1995.
- [14] 中华人民共和国农业部. 土壤中 pH 的测定:NY/T 1377-2007[S]. 北京: 中国农业出版社,2007.
- [15] BOULAKRADECHE M O, AKRETCHE D E, CAMESELLE C, et al. Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants[J]. *Electrochimica Acta*,2015,174:1057-1066. DOI:10.1016/j.electacta.2015.06.091.
- [16] GHOLAMI M, KEBRIA D Y, MAHMUDI M. Electrokinetic remediation of perchloroethylene-contaminated soil[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*,2014,11(5):1433-1438. DOI:10.1007/s13762-014-0555-6.
- [17] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*,1993, 27(13):2638-2647. DOI:10.1021/es00049a002.
- [18] CAMESELLE C. Enhancement of electro-osmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil[J]. *Electrochimica Acta*,2015,181:31-38. DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.191.
- [19] ACAR Y B, GALE R J, ALSHAWABKEH A N, et al. Electrokinetic remediation:basics and technology status[J]. *Journal of Hazardous Materials*,1995,40:117-137. DOI:10.1016/0304-3894(94)00066-P.
- [20] POMES V, FERNANDEZ A, COSTARRAMONE N, et al. Fluorine migration in a soil bed submitted to an electric field: Influence of electric potential on fluorine removal[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,1999,159:481-490. DOI:10.1016/s0927-7757(99)00285-x.
- [21] WADA S I, UMEGAKI Y. Major ion and electrical potential distribution in soil under electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science & Technology*,2001,35(11):2151-2155. DOI:10.1021/es001335j.
- [22] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响 [J]. *土壤学报*,1998,35(2):162-171.
- [23] 杨杰文, 蒋新, 徐仁扣, 等. Al 与 F 的络合作用对土壤吸附 Al 和 F 的影响 [J]. *环境科学学报*,2002,22(2):161-165.
- [24] ZHU S F, ZHANG J H, DONG T Y. Removal of fluorine from contaminated field soil by anolyte enhanced electrokinetic remediation[J]. *Environmental Earth Sciences*,2009,59(2):379-384. DOI:10.1007/s12665-009-0036-2.
- [25] WENZEL W W, BLUM W E H. Fluorine speciation and mobility in F contaminated soils[J]. *Soil Science*,1992,153(5):357-364.
- [26] BARROW N J, ELLIS A S. Testing a mechanistic model. III. The effects of pH on fluoride retention by a soil[J]. *Journal of Soil Science*,1986,37(2):287-293. DOI:10.1111/j.1365-2389.1986.tb00030.x.
- [27] FU R, WEN D, XIA X, 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. DOI:10.1016/j.cej.2017.01.092.

# Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated kaolin clay by separative electrolytic cell system

WANG Xiaohan, ZHU Shufa \*, ZHOU Ming, LIU Yana

School of Chemical Engineering & Pharmacy, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China

**Abstract** In order to solve the problem of low removal rate of soil fluorine because of the accumulation of various forms of fluorine in the center of the electrolytic cell under the function of electrokinetics, a self-made separative electrolytic cell system was used and a single factor test was carried out to investigate the efficiency of the electrokinetic remediation for fluorine-contaminated soil by using deionized water as electrolyte and the voltage gradient was set at 0.5, 1.0 and 1.5 V·cm<sup>-1</sup>, respectively. The results showed that the separative electrolytic cell system can effectively remediate the fluorine-contaminated clay. The removal rate of fluorine increased with the voltage gradient and the maximum rate reached 61.86%. The difference of fluorine content between each soil section reduced after remediation, and the residual fluorine in soil did not appear cumulative phenomenon. The energy consumption increased rapidly with the voltage gradient, while the energy efficiency reduced constantly. In the practical application of electrokinetic remediation for fluorine-contaminated soil, both the removal rate of fluorine and energy efficiency should be taken into account so as to ensure that the remediation program is economically viable.

**Key words** separative electrolytic cell; fluorine contamination; electromigration; electroosmosis; remediation of clay