

土壤介質中金屬離子及有機物之電化學輸送研究

The study on electrochemical transport of metal ions and organics within soils

計劃編號: NSC-88-2214-E-002-023

執行期限: 87/8/1-88/7/31

主持人: 顏溪成

台灣大學化工系教授

一、中文摘要

(關鍵字: 電滲透、重金屬、高嶺土)

當電場施加在一個受污染的土壤時，會引發電解與電動力學現象。其中電動力學於土壤污染的處理主要應用其中的機制：電滲透作用、電解反應等等。陽極於電解反應所產生的氫離子成為清除土壤表面吸附態重金屬的關鍵。陽離子在電場作用下逐漸往陰極方向移動，在多孔性介質中遂發生所謂電滲透流。

本計劃研究在定電流或定電壓供應下的重金屬去除的能力。另外我們也探討 pH 值對流動現象的影響。而在長時間電滲透流的作用或加入緩衝溶液下，重金屬的清除效率相當高，越接近陽極殘留量越低，證明電動力學在土壤污染防治方面確為可發展的項目。

Abstract

(keyword: electroosmosis, heavy metal, kaolinite)

An electric field was applied to a contaminated kaolinite specimen for removing the heavy metals in the soils. An electric fluid flow is induced due to the presence of the electric field in porous medium, which is called electroosmosis. The electroosmotic experiments were in an 8-cm inside diameter acrylic column. Graphite electrodes were

employed in the cell, and the electroosmotic treatments were conducted by a constant current or electrical field. The effects of pH on the hydraulic permeability were investigated. The main object of this work is to investigate the physicochemical phenomena occurred in the proceeding of the electroosmotic treatments. Results show that the a long period electroosmotic treatment can enhance the removal efficiency of heavy metals. The pore fluid was extracted from the soil mass by a 30 MPa pressure to measure its properties.

二、計劃緣由與目的

土壤污染的問題，無論於國內或是國外，逐漸受到重視，因為土壤和空氣、水一樣，都是維繫萬物生命的源頭。空氣和水污染由於用肉眼及感官很容易察覺到污染的程度，人們較會注意到問題的嚴重性，所以相關的污染防治技術發展的較成熟；不過土壤污染防治因起步較晚，採行的辦法往往收效不彰，吾人遂考慮電化學方法在土壤污染防治的應用。

目前關於土壤污染的種類，以重金屬污染所造成的危害性最大。所謂重金屬是指密度較大的元素，大部份在週期表中屬於過渡元素，而硒 (Se)、砷 (As) 雖然屬於非金屬類，但由於性質與金屬類似而被

歸類為重金屬。土壤所以有重金屬污染主要為工業廢水滲入而造成，根據環保署資料，台灣地區土壤因廢水導致之污染約占 80%。重金屬在土壤中因吸附現象而殘留於土壤中，經由食物鏈的傳遞進入人體，產生中毒現象。

土壤污染在台灣地區的案例較著名的是桃園縣蘆竹鄉及觀音鄉的鎘米污染事件，由於工廠排出含鉛、鎘的廢水，流入灌溉渠道，致使土壤中重金屬含量升高，經由種植其上的稻米吸收，造成稻米中含鎘量超過標準。而台灣地區農田土壤中，重金屬含量較高的地區約有五萬公頃，佔調查面積的 5.7%，因此吾人必須正視土壤污染的問題，找出有效處理土壤污染的辦法。

土壤單元是一非均勻相及多相的系統，其包含了土壤顆粒、孔隙流體及空氣，在單位體積內土壤顆粒與液體的接觸面積非常大。因為土壤此一性質，加上顆粒表面所帶電性，會產生與液體間的離子交換或是吸附行為。

土壤單元大致上可分為固、液、氣三相：由固相所組成的土壤基質(soil matrix)，是土壤的主要成分；液相中包含土壤水分，有土壤鹽類溶於其中；氣相為包含在土壤中的空氣，因氣體的擴散速率很快，所以其組成可視為外界空氣。

土壤單元本身相當複雜，它包括了無數的礦物及有機固體成分，而礦物部分亦含有不同的結晶及非結晶(amorphous substances)物質。本實驗中所使用的土壤為馬來西亞高嶺土。高嶺土(kaolinite)為土壤中常見的片狀矽鋁酸鹽類，高嶺土分子式為 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，它是由鋁八面體及矽四面體的層狀結構交疊而成，層與層之間是由氫鍵形成緊密的連結。

三、研究方法及成果

在本計劃中所進行的實驗均為一度空間的電滲透實驗，主要針對受重金屬鎘污染的土壤，應用電動力學方法，研究其去除效率之可行性。

由文獻回顧，吾人可知陽離子與水形成水合離子向陰極方向流動原因有三：濃度梯度、電場梯度及水位梯度(hydraulic head)。因此在設計電滲透槽時，亦需考慮以上變因所產生的機制與現象，以求控制實驗。電滲透槽的規格如 Fig.1 所示。以下為各部分的說明：

- (1)電滲透槽：圖中中央圓管部分即電滲透槽。材質為壓克力，直徑八公分，長度為 35 到 50 公分。
- (2)擋板：壓克力材質，直徑 8 公分，厚度為 1 公分，其上有 20 個內徑 6mm 的圓形孔洞，接觸土壤試體之面附有濾紙，另一面用熱熔膠固定在管壁上，避免土壤試體因水壓的作用而移動。
- (3)電極材料：為避免與土壤中礦物質發生反應，採用活性低的石墨電極。直徑約 8 公分，厚度 0.25 公分，表面上有內徑 3mm 的圓形孔洞，俾使水流通過。在圓心部分連接電線至電滲透槽外與電源供應器相連，在接點部分用環氧樹脂密封，避免接點接觸液體產生氧化或還原反應。
- (4)電源供應器：提供所需的電場。
- (5)水槽：內有灌洗液體，補充滲透槽內水分，可調整高度以提供所需的水位梯度。

四、結果與討論

(1).定電流操作

欲判斷本程序的成效則需測量最終的污染物含量，而測量的部分分為兩方面進行。第一是從上述的孔隙溶液中量測仍存於液相中的離子含量，第二是從擠壓完所剩的濾餅中萃取出被吸附或是沉澱的部分(亦即分別量測可動與不可動的含量)，而兩者總合的結果隨位置之分布如 Fig. 2 所示。

然而從此結果中顯示，以定電流操作所排出的重金屬僅為 20% 左右，其原因可能是處理的時間太短。若是增加處理時間，雖然可以使污染物繼續流出，但所需要的能量也會不斷增加。因此，隨著邊際效用遞減，增加處理時間的方法並不適合。再者，由結果顯示所施加的電流愈大所能去除的比率也亦大，故再提高電流則應可以增加去除效率。然而當提高電流時，陰極所產生的 OH^- 也會更多，形成沉澱物的機會亦更大。於是土壤的孔隙可能被過多的沉澱物堵塞，同時在 pH 值較高的情形下也會造成電滲透流較大而更快地流失水分，最後這些因素反而會減緩了污染物的去除。因此，利用電力去除污染物的方式雖然有效果，但也許需要稍作修正才能避免其中所發生的不利因素。

(2). 定電壓操作

若同樣處理 20 天後，不同電場強度下的「總」殘餘 Pb 含量如 Fig. 3 所示。由這些結果中可稍微看出，所施加的電場強度愈大，則殘留的污染物愈少；換言之，已去除的比率愈大。然而，值得注意的是在接近陰極區，不論施加電場大小，所殘留的比率都偏高。例如施加 0.5 v/cm 的試體，在居全長 0.9 的位置處，總 Pb 含量甚至高達 125% 以上，而在其他兩個例子中也接近 100%。這個結果不僅比定電流法還差，甚至超出僅用水流沖洗法所得到的數據。但是在陽極區的去除效果可以達到 25% 上下，故在此區優於前述的幾項實驗的結果。比較前段所述在溶液中所測得的 Pb 比率，可以證明有許多不可動的被吸附物或沉澱物出現在近陰極區，以電場強度 1.0 v/cm 的試體而言，最接近陰極區的總 Pb 比率約 100%，而溶液中的比率僅達 40%。因此，必有許多沉澱與仍被吸附的 Pb 存在。

(3). 使用緩衝溶液

在實驗終了時的 pH 值分布也已被測量，其結果如 Fig. 4。這些數據拿來和未加入緩衝液的例子比較可以很清楚地發現，在接近陰極區的 pH 值的確降低了很多，而且隨著緩衝液的濃度愈高，pH 值就愈低。尤其對加入 0.1M 緩衝液者，整個土壤都已經被酸化。當然地，在這種環境下，沉澱物發生的機率就相當低了。而每一個加入緩衝液的試體所殘留的 Pb 總含量也已經被測量，其結果如 Fig. 4。其中加入 0.1M 緩衝液的例子在近陰極區雖仍有約 50% 的殘餘量，但在近陽極區卻已經降至 10% 以下。比較其餘的結果可發現，所加入的緩衝液濃度愈高，去除效果愈好，且不論緩衝液濃度高低，其殘留率都和未加入緩衝液的例子有一段差距。然而，不論加入緩衝液與否，其殘留率都是陰極區高，陽極區低。這個現象顯示兩者去除的原理是相同的，都是藉由離子交換與輸送而排出土壤，所不同的僅是加入緩衝液能避免 OH^- 的反擴散，進而防止沉澱物的形成，也因此使得流動更順暢，去除效果更佳。

伍、結 論

綜合以上的結果，我們可以得知無論是定電壓或定電流操作，均可去除重金屬污染。然而，不論加入緩衝液與否，其殘留率都是陰極區高，陽極區低。這個現象顯示兩者去除的原理是相同的，都是藉由離子交換與輸送而排出土壤，所不同的僅是加入緩衝液能避免 OH^- 的反擴散，進而防止沉澱物的形成，也因此使得流動更順暢，去除效果更佳。

六、參考文獻

1. Freeze, R. A. and Cherry, J. A. Groundwater. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J. (1979).

2. Probstein, R. F. Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction. Butterworth-Heinemann: Boston and London (1989).
3. Anderson, J. L. and Idol, W. K. Electroosmosis through pores with non-uniformly charged walls. *Chem. Eng. Commun.* 38: 33 (1985).
4. Acar, Y. B., Hamed, J., Gale, R. J. and Putman, G. Acid / base distribution in electroosmosis. *transportation research record.* 1288: 23 (1991).
5. Hamed, J., Acar, Y. B. and Gale, R. J. Pb(II) Removal from kaolinite by electrokinetics. *J. of Geotech. Eng. Div., ASCE*, 117, 2: 241 (1991).
6. Mitchell, J. K. Fundamentals of Soil Behavior. John Wiley and Sons, New York (1976).
7. Lambe, T. W. and Whitman, R. V. Soil Mechanics. John Wiley and Sons, New York (1969).
8. Lambe, T. W. Soil Testing for Engineering. John Wiley & Sons, New York (1981).
9. Slattery, J. C. Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua. McGraw-Hill, Inc. (1972).

七、圖表

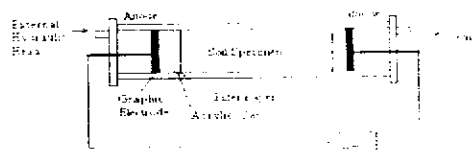


Fig.1 System schematic plot

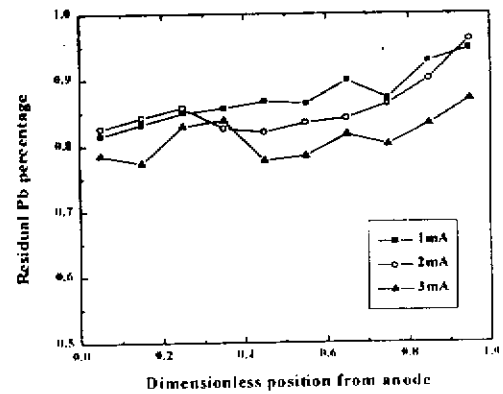


Fig.2 The residual Pb percentage profile
(with constant current)

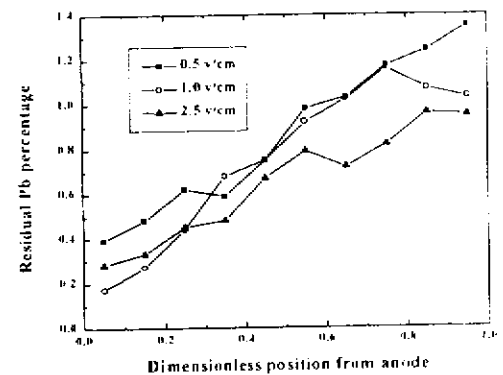


Fig.3 The residual Pb percentage profile
(with constant voltage)

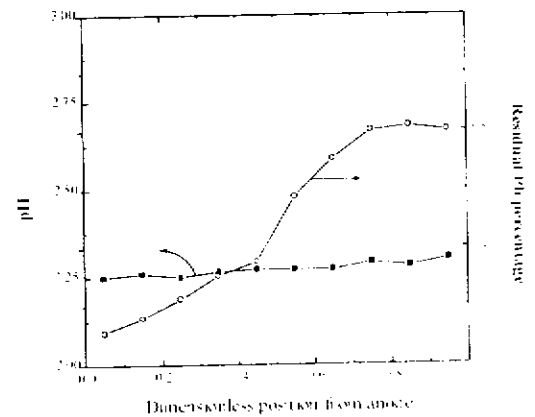


Fig.4 The residual Pb and pH profiles
(with buffer solution)