

文章编号:1006-2467(2020)03-0239-08

DOI: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2020.03.003

阴极区添加腐植酸缓冲液对电渗排水效果影响的试验研究

周建^{a,b}, 甘淇匀^a, 钱未^a, 曹云^a

(浙江大学 a. 滨海和城市岩土工程研究中心;

b. 浙江省城市地下空间开发工程技术研究中心, 杭州 310058)

摘要: 根据重金属污染土壤电动修复技术,在土壤阴极区添加腐植酸,通过调节 pH 值改善电渗排水效果,并从多个角度对最终排水效果进行了比较.提出 ζ 电势计算公式与排水速率的关系,并从 ζ 电势、碱金属离子和富里酸络合物 3 个角度对试验结果进行解释.结果表明:阴极区添加腐植酸会阻碍电渗排水过程,不能改善排水效果;高腐植酸含量的软土不宜进行大规模电渗排水固结.

关键词: 腐植酸缓冲液; 阴极区 pH 控制; ζ 电势; 电动修复; 排水量

中图分类号: TU 443

文献标志码: A

Tests on the Influence on Electro-Osmotic Effect of Drainage by Adding Humic Acid Buffer Solution to the Cathode Region

ZHOU Jian^{a,b}, GAN Qiyun^a, QIAN Wei^a, CAO Yun^a

(a. Research Center of Coastal and Urban Geotechnical Engineering; b. Zhejiang Urban Underground Space Development Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: According to the technology of electric restoration for heavy metal contaminated soil, this paper adjusted the pH value by adding humic acid buffer solution to the cathode region to improve the electro-osmotic drainage effect, and compared the final drainage effect from multiple aspects. The relation between drainage rate and ζ potential was deduced. The results were explained at the points of ζ potential, metal ion and fulvic acid's complexation to metal ion. The results show that adding humic acid to cathode region cannot increase the drainage accumulation, and soft clay with high humic acid concentration is not suitable for large-scale electro-osmotic drainage and consolidation.

Key words: humic acid buffer; cathode pH control; ζ potential; electrokinetic remediation; drainage

电渗法在处理高含水量、低渗透性、高强度以及高压缩性软土工程中的应用越来越广泛^[1-2]. 电渗的原理是离子在电场作用下拖曳周围水分子,向着与自身电性相反的电极移动. 由于黏土颗粒的负电性,

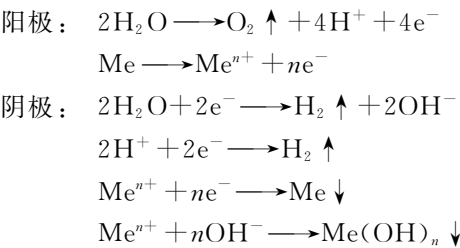
双电层中阳离子数量较多,所以土中阳离子转移的水分子比阴离子转移的水分子多,宏观上表现为从阳极到阴极的净渗流. 电渗过程中阴、阳极区发生的化学反应如下:

收稿日期: 2018-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51478425, 51708507), 浙江省自然科学基金(LQ17E090001)资助项目

作者简介: 周建(1970-), 女, 湖北省浠水市人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为土体各向异性、软土地基处理等.

电话(Tel.): 13958025839; E-mail: zjelim@zju.edu.cn.



其中:Me 为金属. 随着电渗过程的进行, 阳极产生大量 H^+ , 导致阳极液 pH 降低而形成酸性区. H^+ 在电场力作用下向阴极的迁移, 使得酸性区亦向阴极迁移. 类似地, 阴极在直流电作用下产生大量 OH^- , 形成碱性区, 碱性区在电场力作用下向阳极迁移, OH^- 在迁移过程中与土壤中金属阳离子发生沉淀反应. 但是, 由于 H^+ 的离子迁移率为 $36.25\text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$, 高于 OH^- 的离子迁移率 $20.58\text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$, 所以一般电渗试验在距离阳极为 $(0.7\sim0.9)\text{ L}$ (L 为阴极与阳极电极间距) 处存在 1 个 pH 突变区. Haran 等^[3] 用铁作阳极进行电渗试验 10 h 后, 发现在离阳极约 0.7 L 处出现电压和 pH 突然增大的现象. 由文献^[3] 可知, pH 突变区离阴极更近.

Asavadorndej 等^[4] 向阳极注入碱性溶液, 通过提高阳极区 pH 来提高电渗排水的效果. 同时, 在电动修复重金属污染土壤技术中, 有研究者通过加入缓冲溶液来提高重金属离子的电动去除率. 虽然上述试验目的不同, 但都是利用电动原理使离子发生迁移. 张艳杰等^[5] 在电动力学修复电镀污泥过程中使用柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液控制 pH 值, 取得了较好的效果. Buchireddy 等^[6] 在电动力学修复铬镉污染土壤时采用柠檬酸调节电解液的 pH. 结果表明: 当柠檬酸控制阴极的 pH 为 4 时, Cr 和 Cd 的去除率分别达到 78% 和 70%. 吴桐^[7] 对比了醋酸与盐酸在促进电渗排水中的效果, 发现盐酸修复效果更好. 然而, 盐酸是强酸, 不能直接加入到土壤中.

由此可见, 向阳极区加入碱性溶液使碱金属离子更易发生沉淀, 不利于排水. 相比向阳极区加碱性溶液, 向阴极加酸性溶液对促进电渗的效果更好. 然而, 酸性溶液如柠檬酸等有机酸的大量使用是否会给土壤造成二次污染尚无定论.

土壤中有机质的主要成分为腐殖质, 一般占土壤有机质总量的 50~90%^[8-11]. 腐殖质是动植物经过长期的物理、化学以及生物作用而形成的复杂有机物, 是大分子聚合物, 其化学结构复杂, 常带有羧基、酚基以及酮基等活性基团. 腐植酸是腐殖质的主要成分, 是动植物遗骸经过微生物的分解和转化以及地球化学的一系列过程而积累起来的一类有机物.

质. 天然土壤中腐植酸的主要成分为胡敏酸(HA)和富里酸(FA)^[9]. 胡敏酸是溶于碱而不溶于酸的高分子化合物, 具有多价酸根, 与 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等形成的 1 价盐类可溶于水, 而与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等形成的 2、3 价盐则难溶于水或不溶于水. 富里酸是既溶于碱又溶于酸的高分子化合物, 具有多价酸根, 其 1、2 及 3 价盐类均溶于水, 这些盐类的还原能力和络合能力较强, 能与多价阳离子如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等形成络合物, 具有高度吸附性.

本文选取软土中原有的腐植酸作为缓冲溶液, 以调节阴极区的 pH 值, 既避免了二次污染, 又能节约试验成本. 采用向阴极区添加不同含量腐植酸溶液的方法来控制阴极区的 pH 值, 通过分析电渗排水速率、排水总量、电流变化和电渗系数的变化, 探究腐植酸溶液对电渗排水效果的影响.

1 试验方案

1.1 土样

原状土在取样和搬运过程中受到扰动, 且土层表面存在水分蒸发, 使土体均匀性变差. 为保证土体均匀性, 选用重塑软黏土. 原状土为淤泥, 取自杭州市三墩镇某基坑, 其主要物理性质见表 1.

表 1 原状土的基本物理性质
Tab. 1 Physical parameters of the original soil

密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比重	孔隙比	含水量/ %	饱和度/ %	液限/%	塑限/%
1.61	2.73	1.76	41.5	93.1	37.2	17.2

原状土的初始含水量(质量分数, 下同)为 41.5%, 前期相关研究发现^[12-13]: 当其他条件相同时, 初始含水量会显著影响有效电势差^[14] 的变化. 初始含水量越低, 有效电势差降低越快; 初始含水量不小于 70% 时, 有效电势差则几乎保持不变. 当以 90% 作为最低目标含水量配制重塑土时, 会出现土水分层现象. 本文以 70% 作为初始含水量配制了 6 组重塑土, 以保证试验过程中有效电势的稳定性. 参考文献^[9] 中腐植酸的含量, 选择有机质含量为 0~20% 的土进行试验, 分别命名为 T0、F1、F2、F3、F4 以及 F5, 各土体中的腐植酸含量以及初始含水量如表 2 所示.

配制土体的过程如下: ① 洗土; ② 取足量素土放入烘箱烘干; ③ 研细烘干后称取适量, 按目标含水量 70%、腐植酸目标含量以及胡敏酸和富里酸各自的纯度称取所需的去离子水、胡敏酸和富里酸; ④ 将称取的富里酸、胡敏酸加入去离子水中, 用玻

璃棒充分搅拌均匀,使之成为悬浊液,备用;⑤ 将悬浊液和称好的素土同时倒入搅拌容器内,充分搅拌;⑥ 静置 24 h,取适量静置后的土体进行初始含水量测试.

表 2 试验土体的腐植酸含量与初始含水量
Tab.2 Humic acid content and initial water content

土体	腐植酸含量/%	初始含水量/%
T0	0	69.83
F1	1	69.74
F2	3	68.31
F3	5	70.14
F4	10	69.57
F5	20	70.25

1.2 试验装置

试验装置包括 1 个大槽、1 个小槽,原材料为有机玻璃. 大槽用于放置试验土体,小槽用于排水. 大槽的结构及尺寸见图 1. 大槽两端为板状塑料 EKG 电极(100 mm×105 mm×5 mm),阴极上开有直径 5 mm 的小孔以利于排水. 在距阴极板约 15 mm 处设置直径 5 mm 的有机玻璃管作为注入腐植酸的通道,其插入土体的深度约为 35 mm. 安装电极时电极与槽壁间不可避免地存在一定空隙,实测小模型箱阴阳极间距约为 189 mm.

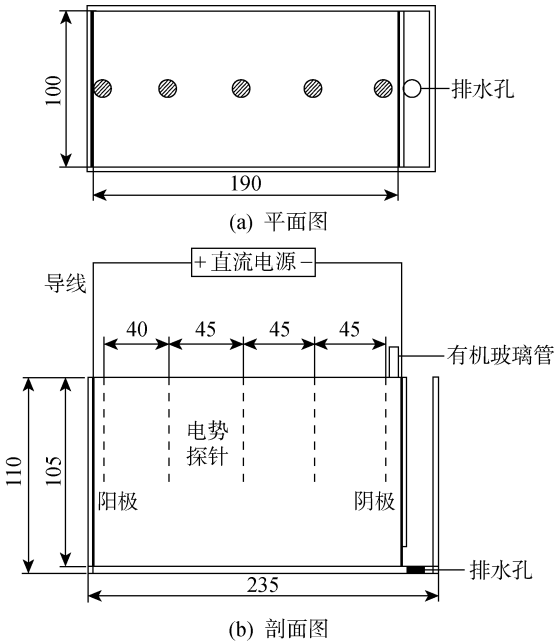


图 1 大槽结构示意图(mm)

Fig.1 Schematic diagram of large slot (mm)

试验采用固纬 SPD-3606 型稳压直流电源,其最大输出电压为 60 V,最大输出电流为 6 A,最大输

出功率为 375 W,精度为 0.5%. 采用雷磁 PHSJ-4A 实验室 pH 计,该 pH 计的分辨率为 0.001.

1.3 试验方案

腐植酸的生产工艺有生化和矿化 2 种. 矿化腐植酸直接从土壤中提取,用矿化腐植酸配制的土体与实际土体更为接近,故采用矿化腐植酸.

腐植酸的主要成分为胡敏酸和富里酸. 本试验选用的胡敏酸和富里酸分别产自河南昌盛实业有限公司和山东创新腐植酸厂,胡敏酸的纯度(文中纯度均为质量分数)为 95%,富里酸的纯度为 70%. 胡敏酸和富里酸的质量比为 1:1.

试验步骤如下:① 密封大槽对应阳极一侧的排水缝,确保阳极一端不渗水;② 在阴极包裹土工布,将两电极适当润湿后放入模型箱相应位置;③ 将配好的一定含水量的重塑土分层填充至模型箱内,每层厚度为 5 cm,填充一层后抹平至均匀,如此反复直至重塑土完全填满模型箱;④ 在距离阳极 5、45、90、135 及 180 mm 处插入分别 5 根铝质探针至土体中部,用于测量土体电势;⑤ 称量空烧杯质量并在阴极出水口处放置空烧杯;⑥ 调节电源输出电压为额定电压(20 V),接通电路;⑦ 试验开始后每隔 1 h 加入对应质量的腐植酸溶液,各组统一分 3 次添加完毕(对照组 T0 除外);⑧ 每隔 1 h 读取电流表读数,读取各探针电势,计算有效电势差并称量烧杯的总质量;⑨ 通电 33 h,结束试验;⑩ 每组试验结束后,取模型箱内阳极、阴极和阴阳极中间位置处土体,风干后用 pH 值为 7 的蒸馏水统一配制含水量为 70%的溶液,搅拌 20 min 后将溶液静置至沉淀结束后,测试上清液的 pH 值.

2 试验结果和分析

在电渗过程中,由于界面电阻和电极电压的损耗,实际施加在土体上的电势小于电源电势. 本试验测量的电极间电势差为直接施加在土体上的电势,即有效电势差^[14]. 此外,还测量了土样中距阳极不同距离处的电势,以考察土样内的电势分布. 有效电渗系数是假定在较短的测量时间段内电势分布均匀,根据定义式计算得到的平均有效电渗系数.

2.1 pH 值

添加酸性缓冲溶液会引起土体的 pH 值发生变化,表 3 所示为各组试验结束后阳极、阴极以及中部 3 处土体的 pH 值. 可以看出:3 处土体的 pH 值均随着腐植酸含量的上升而下降;阴极土体的 pH 值比其他 2 处土体小;腐植酸含量达到 10%时,阴极区的 pH 值明显减小.

表 3 试验后各土体不同位置的 pH 值

Tab. 3 The pH values of different areas of different soil

土体	pH		
	阴极	中部	阳极
F1	6.781	7.465	7.565
F2	6.260	7.330	7.684
F3	6.166	7.094	7.166
F4	4.792	6.930	6.903
F5	4.615	6.583	6.511

2.2 有效电势

有效电势(U)即为上文有效电势差,是电渗排水的主要驱动力,是研究电渗系数的重要依据.图 2 所示为不同腐植酸含量电渗试验中 U 与测试点离阴极距离(d)的变化规律, t 为通电时间.可以看出: F1 和 F4 中, U 与 d 呈线性关系;F2 和 F3 中, $t < 10$ h 时 U 与 d 基本呈线性关系,而当 t 为 15、20 和 25 h 且 $d > 135$ mm 时 U 与 d 的关系偏离线性,这表明阳极附近 1/4 区域的电势梯度高于其他区域; F5 中, t 为 5 和 10 h 时,曲线两端斜率较大而中间段斜率较小,即两端电势梯度大,中间电势梯度小;而 $t > 15$ h 时阳极附近电势梯度明显大于其他区域.

由此可见,不同腐植酸含量的土体中电势的变化规律不同.除了腐植酸较高的 F5 以外,其他土体在 $t < 10$ h 时的电势梯度比较一致.因此,利用 $t < 10$ h 的数据计算得到的电渗系数比较可靠.

图 3 所示为各土体中 U 随 t 的变化规律.可以看出: T0 中,曲线几乎水平,初始 U 为 17.82 V,电渗结束时 U 为 17.94 V; F1 中, $t < 10$ h 时 U 大于 17 V, $t > 10$ h 时 U 下降,电渗结束时 U 为 17.94 V; F1 中, $t < 12$ h 时 U 大于 17 V, $t > 12$ h 时 U 下降,电渗结束时 U 为 13.42 V; F2~F5 土体电渗结束时的 U 分别为 10.34、11.99、10.13 和 11.4 V.不同有机质含量土体的初始 U 相差不大,但有机质含量越高,电势曲线下降的起始点越靠前,且 U 下降的幅度越大.同样条件下,腐植酸含量越大, U 越小.

图 4 所示为各土体 $t < 10$ h 时 U 的平均值(\bar{U}).可以看出,随着腐植酸含量的增加, U 呈现出明显的下降趋势,这将在很大程度上影响排水过程.

2.3 电流

电渗过程中的电流(I)大小反映了土体的导电率和土体内部自由电子的运动情况.由前文分析可知,土体电势维持稳定是在电渗开始后的前 10 h,因此仅列出试验开始后 10 h 内电流的变化情况,如图

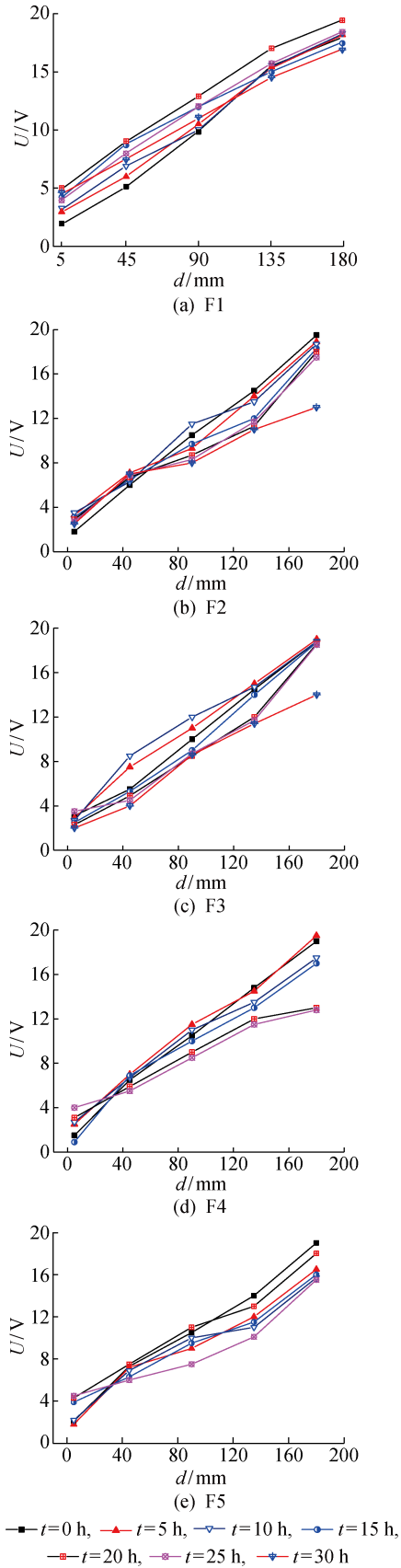


图 2 不同腐植酸含量电渗试验土中 U 随 d 变化情况
Fig. 2 Changes of U with d of electroosmosis experiment under different humic acid contents

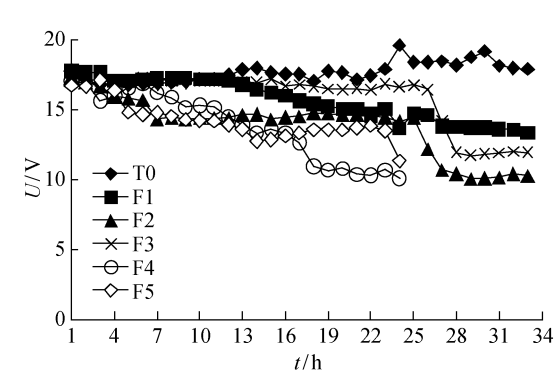


图3 不同腐植酸含量电渗试验 U 变化曲线

Fig. 3 Changes of U in electro-osmosis under different humic acid contents

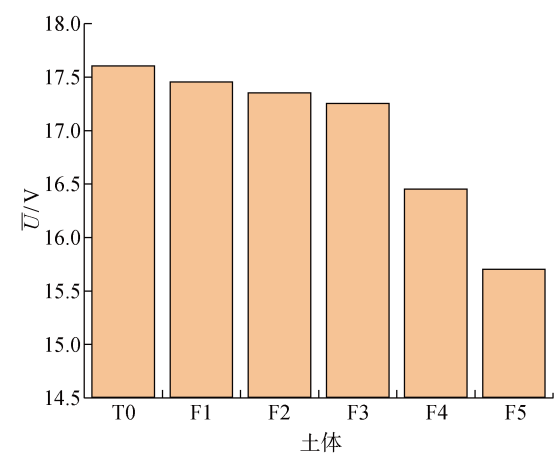


图4 各组土体电渗前 10 h 有效电势平均值

Fig. 4 Average effective voltage of first 10 hours of groups after electro-osmosis

5 所示。可以看出, t 较小时, 腐植酸含量越大, 初始电流越大。主要原因可能是加入阴极区的腐植酸发生电离, 且土体中部分金属沉淀溶解, 使土体中的自由离子数增多, 离子浓度增大, 因此电流值增大。随

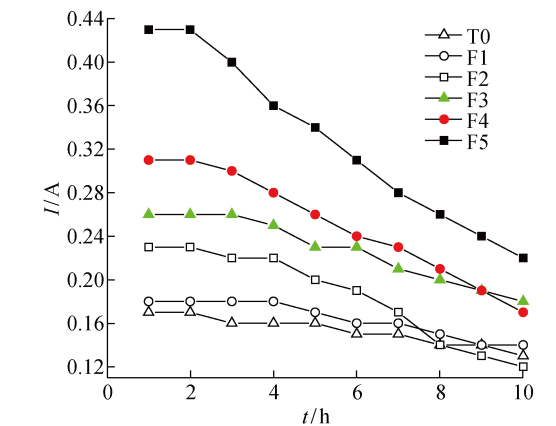
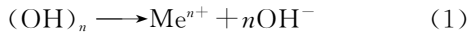


图5 各组土体电渗前 10 h 电流变化情况

Fig. 5 Changes of groups in the first 10 hours after electro-osmosis

着试验的进行, 腐植酸含量较高的土体中电流下降较快, 其中 F5 土体的电流下降最多, 约为 0.21 A, T0 土体的电流下降最少, 约为 0.04 A。

pH 影响金属离子的存在状态。根据溶度积原理, 在一定温度下, 当难溶化合物的沉淀溶解达到平衡时, 溶液中离子浓度的乘积为常数, 溶液中发生的溶解反应为



Me^{n+} 与 OH^- 浓度 ($c_{\text{Me}^{n+}}$, c_{OH^-}) 之积为溶度积常数 (K_{sp}):

$$c_{\text{Me}^{n+}} c_{\text{OH}^-}^n = K_{\text{sp}} \quad (2)$$

对式(2)两边取对数并根据 pH 的定义进行化简得

$$\lg c_{\text{Me}^{n+}} = \lg K_{\text{sp}} + 14n - 14\text{pH} \quad (3)$$

随着电渗过程的进行, 腐植酸含量较高的土体中电流明显下降, 说明腐植酸与土体间发生了化学反应, 阻碍了自由电子的迁移, 且这种阻碍程度超过了腐植酸自身电离以及 pH 下降溶解金属沉淀对电流提升的促进作用。可能的原因有: ① 电渗过程中阳离子的迁移主要取决于电势值的大小, 土体中 pH 值下降时酸根离子的浓度下降, 双电层厚度变薄, ζ 电势的绝对值减小, 则从阳极向阴极迁移的阳离子数量增多; ② 腐植酸特别是富里酸具有较强的络合能力, 能与土中的金属离子生成离子键, 严重影响了金属离子的活性, 阻碍了电流的提升。

2.4 电渗累计排水量与电渗排水速率

T0 土体的累计排水曲线最高, 总排水量为 464.17 mL。累计排水量和排水速率是评价电渗排水效果最直观的指标, 各土体的累计排水量如图 6 所示。可以看出: F1~F3 土体的累计排水曲线接近, 总排水量分别为 407.84、396.72 以及 384.65 mL; F4 土体的排水曲线与 F1~F3 相近, 但由于其在 $t=20$ h 后排水速率一直小于 4 mL/h, 所以在 $t=25$ h 停止试验, 总排水量为 329.17 mL, 约为 T0 土体

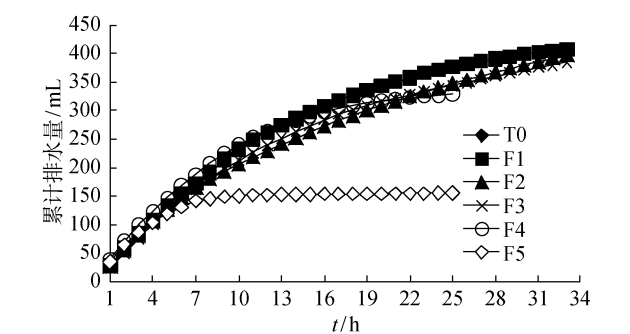


图6 不同腐植酸含量电渗试验累计排水量曲线

Fig. 6 Cumulative drainage curves of different contents of humic acid

的70%; $t < 6$ h时,F5土体的累计排水量与其他土体相差不大,而当 $t > 6$ h时,其排水量远低于其他土体,因此在 $t = 25$ h停止试验,总排水量仅为155.27 mL.可见,当腐植酸含量在5%以内时,总排水量差别不大,而腐植酸含量为10%和20%的土体总排水量明显降低.

图7所示为排水速率曲线.可见:T0与F1~F3土体的排水速率比较接近; $t < 13$ h时,F4土体的排水速率与T0及F1~F3土体接近, $t > 13$ h时,其排水速率略小于T0及F1~F3土体的排水速率;F5土体的排水速率从 $t = 3$ h开始就明显低于其他土体的排水速率,且持续下降,到 $t = 8$ h时,其排水速率仅为4.05 mL/h.由此可知,随着电渗的进行,各组土体的排水速率都明显下降,较高的腐植酸含量并未抑制排水速率的进一步下降,反而使排水速率下降得更快.

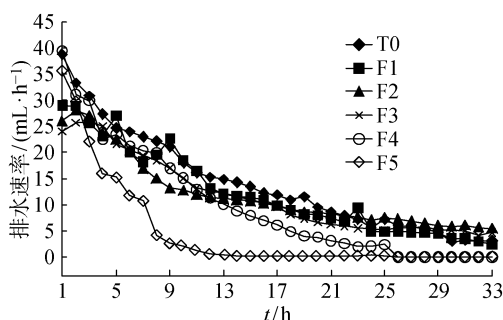


图7 电渗试验排水速率曲线

Fig.7 Drainage rate curves

2.5 有效电渗系数

有效电渗系数为单位电势梯度下渗流水的流速,表征流体在电场作用下通过孔隙骨架的难易程度^[13],是评价电渗效率最为直观的指标,其计算公式为

$$k_e = \frac{v}{i_e} = \frac{Q}{A} \frac{dL}{dU} \quad (4)$$

式中: v 为土中电渗流的流速; i_e 为土体中的电势梯度; Q 为电渗流流量; A 为电渗流断面面积; L 为渗径.通过式(4)获取电渗系数的前提是土体内部的电势分布较为均匀.

$t < 10$ h时的电渗系数如图8所示.可以看出,各土体的最大电渗系数相差较大,F4和F3土体的最大电渗系数分别为 1.20×10^{-4} 和 7.97×10^{-5} $\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$.对于F5土体, $t < 4$ h时电渗系数与其他土体的电渗系数相差不大, $t > 4$ h时其电渗系数与其他土体的电渗系数差别较大.此外,虽然高腐植酸含量土体的有效电渗系数相对较低,但是低得程

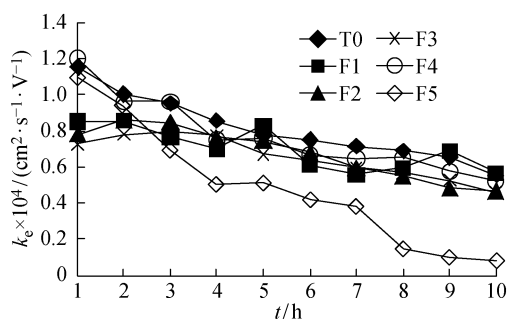


图8 不同腐植酸含量电渗试验前10 h电渗系数变化情况

Fig.8 Permeability changes in the first 10 hours under different content of humic acid

度并不明显,即腐植酸的添加并未明显影响电渗系数,因此,腐植酸的添加不能改善电渗排水效果.

3 讨论

综上所述,向阴极区添加腐植酸缓冲液不仅未改善电渗排水的效果,反而在一定程度上阻碍了电渗排水.

决定电渗效果的根本因素是 ζ 电势.根据Helmholtz-Smoluchowski(H-S)模型,把颗粒固定层与液体非固定层部分之间的电势称为 ζ 电势. ζ 电势只有在固液面发生相对移动时才能呈现出来,其大小反映了胶体带电的程度.当 ζ 电势为0时(等电点状态),电渗电泳速度将全部变0^[15].

基于H-S模型推得的电渗系数计算方法是目前可信度较高的方法^[16]:

$$k_e = \frac{\zeta D}{\eta} n' \quad (5)$$

式中: D 为孔隙液体的介电常数; η 为流体黏滞系数; n' 为土体孔隙率.则

$$\zeta = \frac{k_e \eta}{D n'} \quad (6)$$

模型箱内土体的 η 与 D 很难进行直接测量.令 $\eta/D n' = A$,由于加入的腐植酸质量相较于整个土体质量为微量,所以可以认为 A 为常数,则对不同土体的电渗系数进行比较得

$$\frac{\zeta_p}{\zeta_q} = \frac{k_{e,p}}{k_{e,q}} \quad (7)$$

式中: p, q 分别代表不同土体.不同土体的 ζ 电势之比即为电渗系数之比.由图8可知,随着腐植酸含量的增大,电渗系数略有下降,即 ζ 电势也随之下降,电渗速率下降.为研究 ζ 电势的下降对电渗速率的具体影响,引用电渗仪试验中普遍采用的电势计算方法:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\gamma v}{DI}U^2 \tag{8}$$

式中： γ 为液体导电率。本试验采用稳压直流电源。同样，添加的腐植酸含量相对于整个模型箱土体而言为微量，令 $4\pi\eta\gamma U^2/D$ 为常数 B 。则式(8)变为

$$\zeta = \frac{Bv}{I} \tag{9}$$

$$v = \frac{\zeta I}{B} \tag{10}$$

即电渗排水速率与 ζ 及 I 的乘积成正比。由式(7)可知，不同土体的 ζ 之比即为电渗系数之比，则

$$\frac{v_p}{v_q} = \frac{k_{e,p}i_{e,p}}{k_{e,q}i_{e,q}} \tag{11}$$

由于 k_e 和 i_e 的测量比较容易，所以若测得 k_e 和 i_e 即可得知 ζ 电势对电渗排水效率的影响。选取 F1、F2、F3 和 F4 土体在 $t=10\text{ h}$ 时的试验数据进行比较，结果如表 4 所示。将表 4 中的电渗系数及电流数据带入式(11)以比较不同土体的排水速率比值，结果见表 5，其中 v_p, v_q 为实测排水速率。表中 δ 为误差， $\delta=[v_p/v_q - k_{e,p}i_{e,p}/(k_{e,q}i_{e,q})]/(v_p/v_q)$ 。

表 4 F1~F4 土体排水情况对比

Tab. 4 Comparison of drainage of F1—F4

土体	I/A	排水速率/ ($\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$)	$k_e/$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)
F1	0.14	18.52	5.66
F2	0.12	12.78	4.69
F3	0.18	17.05	4.60
F4	0.16	15.41	5.23

表 5 排水速率对比及理论计算误差

Tab. 5 Comparison of drainage rate and the theoretical calculation error

土体	v_p/v_q	$k_{e,p}i_{e,p}/(k_{e,q}i_{e,q})$	$\delta/\%$
$p=\text{F1} \quad q=\text{F2}$	1.41	1.44	2
$p=\text{F1} \quad q=\text{F3}$	0.96	1.08	11
$p=\text{F2} \quad q=\text{F3}$	0.68	0.74	8
$p=\text{F3} \quad q=\text{F4}$	0.83	0.98	15

由表 5 可见，最大误差为 15%，最小误差为 2%。这在一般岩土试验中是可以接受的，因此，上述推导比较可靠。

阴极区添加腐植酸缓冲液可使 ζ 电势下降，并直接影响排水速率，这与通常理解的加酸能够改变碱金属离子的存在状态，减少逆向电渗从而提高电渗排水效果的想法不一致，可从以下 3 个方面加以解释：

(1) 电渗排水是依靠离子拖曳周围水分子向与自身极性相反的电极移动。原则上，在同等情况下，用来运移极性水分子的自由离子越多，电渗排水效果越好。事实上，根据前期基于铁和石墨电极离子迁移过程的试验研究发现^[15]，在电渗排水过程中， Na^+ 和 K^+ 承担了绝大多数的运移量，而 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 Cu^{2+} 等碱金属离子承担的水分子运移量微乎其微，几乎可以忽略不计。加入腐植酸缓冲液虽然能溶解部分金属沉淀，但由于这些碱金属几乎不参与水分子运移，其对电渗排水效果的提高几乎没有影响。

(2) 加入酸性缓冲液使土体 pH 下降，双电层厚度变薄， ζ 电势下降，逆向电渗减少。但是，根据试验结果分析，正向电渗也随之减小，且根据式(10)， ζ 电势的改变对排水速率的影响更为直接，并最终导致了电渗排水速率的下降。

(3) 腐植酸，特别是富里酸的 1、2 和 3 价盐类均可溶于水，这些盐类的还原能力和络合能力较强，能与多价离子如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等形成络合物。事实上，土壤中大多数金属螯合物都是金属与腐殖质结合的产物。因此，加入腐植酸会使其与金属离子产生离子键，极大地影响了离子的活性，使离子的迁移能力降低。

4 结语

在电渗过程中向阴极区添加软土，试图改善电渗排水效果。结果表明，添加酸性缓冲液能使阴极区 pH 得到控制，但排水速率和排水总量不仅没能得到提升，反而有明显的下降。

虽然添加腐植酸未能改善电渗排水效果，但试验结果依然对工程实践具有指导意义。

参考文献：

[1] 陶艳丽, 周建, 龚晓南, 等. 铁和铜电极对电渗效果影响的对比试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(2): 388-394.
TAO Yanli, ZHOU Jian, GONG Xiaonan, et al. Comparative experiment on influence of ferrum and cuprum electrodes on electroosmotic effects [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(2): 388-394.
[2] 王宁伟, 矫军, 修彦吉, 等. 电极距对水平电渗排水影响的试验研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(S1): 177-181.
WANG Ningwei, JIAO Jun, XIU Yanji, et al. Effect of electrode spacing on standard electro-osmot-

- ic dewatering[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2012, 34(S1): 177-181.
- [3] HARAN B S, POPOV B N, ZHENG G, *et al.* Development of a new electrokinetic technique for decontamination of hexavalent chromium from low surface charged soils [J]. **Environmental Progress**, 1996, 15(3): 166-172.
- [4] ASAVADORNDEJA P, GLAWE U. Electrokinetic strengthening of soft clay using the anode depolarization method[J]. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, 2005, 64(3): 237-245.
- [5] 张艳杰, 鲁顺保, 彭桂群. 阴极 pH 控制对电动去除电镀污泥重金属的影响[J]. **环境化学**, 2013, 32(3): 492-497.
- ZHANG Yanjie, LU Shunbao, PENG Guiqun. Effect of pH control at cathode on the electrokinetic removal of heavy metals from the electroplating sludge [J]. **Environmental Chemistry**, 2013, 32(3): 492-497.
- [6] BUCHIREDDY P R, BRICKA R M, GENT D B. Electrokinetic remediation of wood preservative contaminated soil containing copper, chromium, and arsenic [J]. **Journal of Hazard Materials**, 2009, 162(1): 490-497.
- [7] 吴桐. 电动修复铬污染高岭土及铬渣污染土试验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- WU Tong. Study of electrokinetic remediation of soils of kaolin and chromium contaminated sites[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013.
- [8] 卢静, 朱琨, 侯彬, 等. 腐植酸与土壤中重金属离子的作用机理研究概况[J]. **腐植酸**, 2006(5): 1-5.
- LU Jing, ZHU Kun, HOU Bin, *et al.* General situation of the reaction mechanisms of humic substances with heavy metal ions in soil[J]. **Humic Acid**, 2006(5): 1-5.
- [9] 邵玉芳. 含腐殖酸软土的加固研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- SHAO Yufang. Study on humus-containing soil stabilization [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [10] 邵玉芳, 龚晓南, 徐日庆, 等. 含腐殖酸软土的固化试验研究[J]. **浙江大学学报(工学版)**, 2007, 41(9): 1472-1476.
- SHAO Yufang, GONG Xiaonan, XU Riqing, *et al.* Experimental study on stabilization of humus-containing soft soil[J]. **Journal of Zhejiang University (Engineering Science)**, 2007, 41(9): 1472-1476.
- [11] 张树彬, 王清, 陈剑平, 等. 土体腐植酸组分对水泥土强度影响效果试验[J]. **工程地质学报**, 2009, 17(6): 842-846.
- ZHANG Shubin, WANG Qing, CHEN Jianping, *et al.* Tests for effect of soil humic acid components on strength of cemented soft soils [J]. **Journal of Engineering Geology**, 2009, 17(6): 842-846.
- [12] 李瑛. 软黏土地基电渗固结试验和理论研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- LI Ying. Experimental and theoretic study on electro-osmotic consolidation of soft clay foundation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [13] 李瑛, 龚晓南, 张雪婵. 电压对一维电渗排水影响的试验研究[J]. **岩土力学**, 2011, 32(3): 709-714.
- LI Ying, GONG Xiaonan, ZHANG Xuechan. Experimental research on effect of applied voltage on one-dimensional electroosmotic drainage [J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(3): 709-714.
- [14] 焦丹. 软粘土电渗固结试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- JIAO Dan. Experimental study on electro-osmotic consolidation of soft clay [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [15] 陶艳丽. 不同电极电渗过程比较及基于电导率电渗排水量计算方法[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- TAO Yanli. Electro-osmosis process under different electrode materials and a novel method for discharge calculation based on electrical conductivity [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [16] CASAGRANDE I L. Electro-osmosis in soils [J]. **Geotechnique**, 1948, 1: 159-177.

(本文编辑: 陈晓燕)