

重金属污染土壤的电动力学修复试验研究

席永慧, 梁穉嫁, 周光华

(同济大学 建筑工程系, 上海 200092)

摘要: 采用自制的实验装置研究重金属污染土壤的电动力学修复性能, 通过间歇断电法和提高电压法提高单一重金属污染土壤的重金属去除率, 取得了良好的效果, 并且对多离子污染土壤的电动修复进行了研究. 结果表明: 间歇断电法和提高电压法与相同试验条件下的普通试验相比, Cd 去除率分别提高了 6.17% 和 0.56%, 电能消耗分别节省了 51.86% 和 12.4%. 多离子污染土壤 Cu, Pb, Cd 的去除率分别为 68.56%, 75.31%, 69.90%, 相对于单一离子 Cd 的电动试验, 修复效果降低不少. 电能消耗为 $5.0612 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 比单一离子的电能消耗高出许多.

关键词: 重金属污染; 电动力学修复; 去除率; 电能消耗

中图分类号: X 53

文献标识码: A

Electrokinetic Remediation Experimental Study of Heavy Metal Contaminated Soil

XI Yonghui, LIANG Sejia, ZHOU Guanghua

(Department of Building Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Electrokinetic remediation capability was researched by self-designed device. The interval power breaking method and voltage improving method were used to increase removal efficiency of single iron contaminated soil, and soil contaminated by three ions recovery through electrokinetic remediation was also done. The result shows that Cd removal efficiency of interval power breaking and voltage improving are respectively 6.17% and 0.56% higher than that of common experiment, and power consumption are 51.86% and 12.4% less. Removal efficiency of Cu, Pb and Cd are 68.56%, 75.31% and 69.90%, respectively, which are lower than that of the same single iron, and power consumption are $5.0612 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, which is more than that of the same single one.

Key words: heavy metal contamination; electrokinetic remediation; removal efficiency; power consumption

土壤重金属污染危害严重, 修复方法多种, 其中电动力学修复因其快速、高效, 对土壤性质影响较小, 而倍受国内外学者推崇, 在工程排降水、地基化学灌浆及土壤修复等工程领域有着广泛的应用. 影响土壤电动修复的因素很多^[1-4], 主要包括土壤类型、pH 值、污染物性质、电势梯度和电流大小、电极材料和形式等, 解决好这些问题是土壤电动修复研究的关键. 为了提高电动处理的效率以及电动技术的应用范围, 研究并发展了多种增强修复的方法. 例如 Lasagra 法^[5], 酸碱中和法^[6], 阳离子选择膜法^[7], 络合剂法, 表面活性剂法, 氧化还原法, EK-生物处理联用法、极性交换技术法^[8-9]等. 这些方法有的要加外加剂, 造成二次污染, 有的操作复杂, 有的成本太高. 在重金属电动技术研究中的问题有: 如何减少电位损失, 污染物迁移路径(即阴阳极间距)的影响, 增强剂的加入量, 电场的切换时间, 多种金属离子的相互影响等. 本文采用自制的实验装置, 通过间歇断电法和提高电压法这 2 种简便易行且尚未有人研究的方法, 来研究镉离子污染土壤的电动力学修复; 并研究了 Cu, Pb, Cd 这 3 种离子复合的处理效果.

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验仪器设备

实验主要的仪器设备有: YJ83/2 双路直流稳压稳流电源, 全自动电化学分析仪(用于测 pH 值), DDS-11A 型电导率仪, 3510 型原子吸收光谱仪(用于测重金属的质量分数).

1.1.2 土样

土样取自上海市某工地的⑤层粉质黏土, 其物理性质指标见表 1. 土样风干后磨细, 过 2 mm 筛筛

收稿日期: 2009-07-21

基金项目: 上海市城乡建设和交通委员会资助项目

作者简介: 席永慧(1965—), 女, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为环境岩土工程. E-mail: xiyonghui@sohu.com

存待用.

表 1 实验土样的物理性质

Tab.1 Physical character of experimental sample soil

层号	土层名称	含水率 $w/\%$	重度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-3}$)	孔隙比 e_0	三轴固结不排水	
					黏聚力 c	内摩擦角 $\varphi/(\circ)$
⑤	粉质黏土	35.1	17.9	1.02	22.0	23.0

1.1.3 试剂

本试验所用的硝酸镉、硝酸铜、硝酸铅均为分析纯.

1.2 试验方法

1.2.1 试验装置

大多数学者用的试验装置是竖向电极,形成水平向电场,尺寸大小不一.本试验的装置也类似,如图 1 所示,由有机玻璃加工而成.阴、阳极溶液池室与正、负电极室之间用有机玻璃多孔板隔开,正、负电极室与土壤室之间对接后由 O 型圈密封,两端阴、阳极室之间用螺杆拉紧.电极液与土壤通过滤纸可自由接触,滤纸能阻挡土壤固体颗粒的移动,只能让液体和离子自由移动.

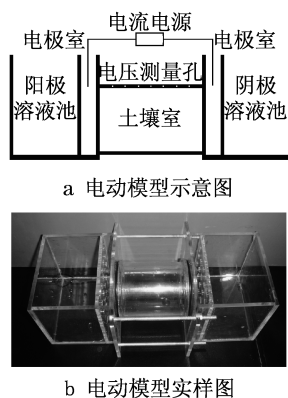


图 1 试验模型示意图

Fig.1 Electrokinetic remediation experimental apparatus

1.2.2 试样制备

每次试验称取风干自然土样若干,按所需土壤含水率,用土样中金属离子污染质量分数为 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的湿土来计算所需金属硝酸盐的质量.将硝酸盐溶于 50 mL 去离子水中,并与土样掺和,用搅拌棒在容器中充分搅拌,混合均匀,再向土样中加水至所需含水率.然后将污染土样分为 5 层,逐层装入模型的土壤室中,并分层压实,最后将土柱表面平整后安装到试验模型上.

1.2.3 分析方法

在试验过程中,用醋酸控制阴极溶液池中的 pH 值在 3~4 之间,监测两侧池溶液中的 pH 值、电导率

和系统中的电流.试验结束后,以 10 mm 长为一段将土样分割成 8 段,测定每段土样的含水率、电导率、pH 值和金属离子质量分数.

试验结束后各段土样 pH 值的测定:将土样风干,按土水质量比为 1:5 的比例加入去离子水,经超声振荡 3 min,静置 30 min,提取悬浮液再搅拌测定 pH 值.

土样中金属离子质量分数的测定:从各段土样中取出一定量,精确称重至 0.01 g,置于 100 mL 磨口锥形瓶,加入足量浓硝酸,放入超声波中振荡 1 h,静置 12 h 后,用离心机离心,取上清液,用蒸馏水定容到 250 mL,用原子吸收分光光度法测定溶液中 Cd 离子的浓度,进而可求出土壤中金属的质量分数.各样品分析 2 份,取平均值.

1.2.4 去除率和电能消耗的计算

(1) 去除率的计算

由于金属离子最终都大量聚集在阴极处,靠近阴极的最后一段土壤将被集中处理,通过客土法等将其最终去除,因此在计算去除率时不考虑最后一段(距离阳极最远的一段)土样中镉的含量.另外,一部分金属会以沉淀的形式吸附在阴极、电极池壁上,无法测得其具体的量.基于上述考虑,按照下式计算电动修复的去除率:

$$E_r = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_r 为金属的最终去除率; m_0 为实验前加入土样中的金属质量; m_t 为实验后残存在土样中的金属质量.

(2) 电能消耗的计算

电能消耗采用下式计算:

$$E_c = \frac{1}{m_c} \int UI dt \quad (2)$$

式中: E_c 为处理单位质量污染物的耗电量; m_c 为实验修复的污染物质量; U 为实验中施加的电压; I 为实验中土样电流; t 为运行时间.

1.2.5 试验方案

采用了自制的试验装置,通过一组正交试验研

究了电动修复金属离子污染土的过程中,电势梯度、处理时间、含水率等因素对去除率和电能消耗的影响,得到了较优的试验参数:电势梯度 $4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、通电时间 6 d、含水率 35%。

(1) 间歇断电法和提高电压法

试验过程中,偶然发现如果对已通电一段时间的土样进行断电处理,过一段时间再行通电,土样中的电流会突然增大,甚至接近刚刚通电时的电流值。基于此发现,可以考虑在上述实验条件不变的情况下,对试验先行通电 2 d 后,断电 1 d,以此为周期,共通电 6 d。

在间歇断电法的思想基础上,考虑用短暂提高电压的方法,将土样中的电流值稳定在比原来高的基础上,再恢复到原来的电压,以期提高镉的去除率。

具体实验方法见表 2。

表 2 间歇断电法和提高电压法

Tab.2 Process of interval power breaking and voltage improving

试验编号	试验条件	试验程序
EK10 (间断通电法)	电势梯度 $3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 通电 6 d, 含水率 35%	通电 2d → 停电 1d → 通电 2d → 停电 1d → 通电 2d
EK11(短暂 提高电压法)	电势梯度 $3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, 通电 6 d, 含水率 35%	通电 2d → 提高电压 到 $4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 通电 1d → 恢复电压通电 2d → 提高电压到 4 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 通电 1d

(2) 多离子污染土壤的电动修复

为了检验多种离子存在时的修复效果,采用了 Pb、Cu、Cd 3 种重金属离子污染的土,具体质量分数和试验参数见表 3。

表 3 多离子污染土壤的电动修复

Tab.3 Electrokinetic remediation of soil contaminated by Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+}

试验编号	污染物	金属离子污染质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	电势梯度/ ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	通电时 间/d	含水率/ %
EK12	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 000	4	6	35
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1 000	4	6	35
	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1 000	4	6	35

2 结果与讨论

2.1 间歇断电法和提高电压法试验结果及分析

试验后 EK10, EK11 各段土样中的含水率、pH

值、电导率、Cd 离子质量分数见图 2a, b, c, d。

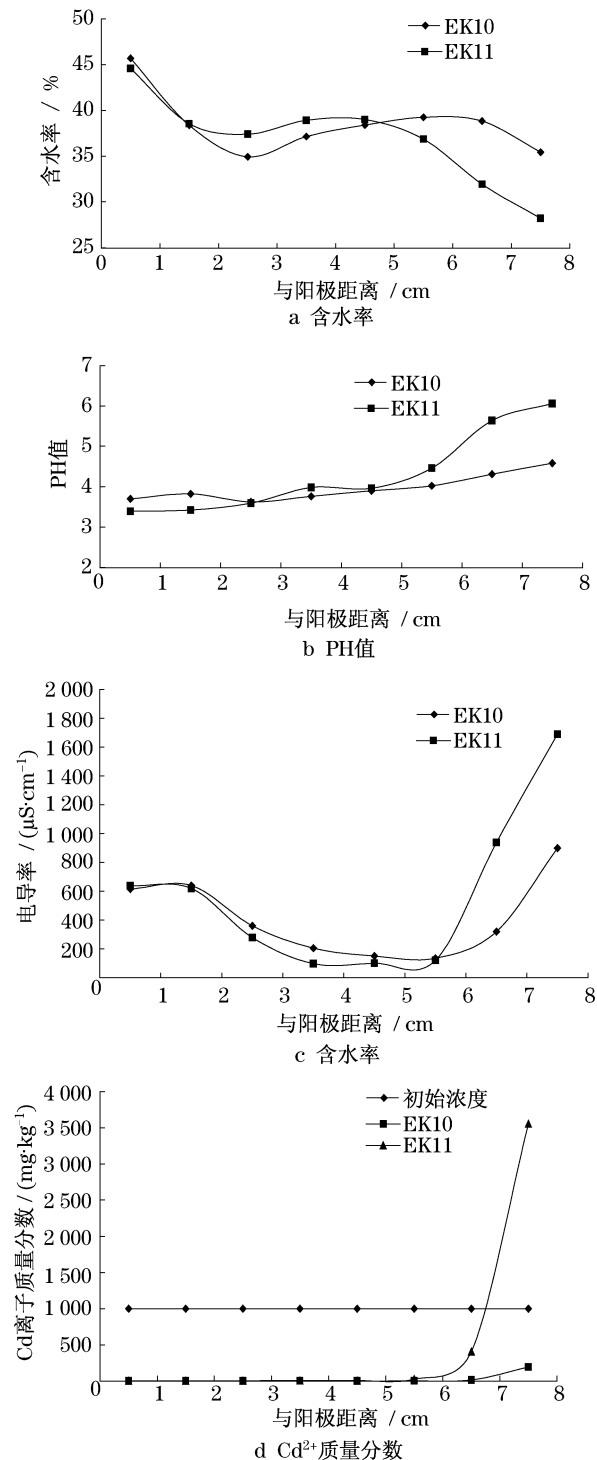


图 2 试验后 EK10, EK11 各段土样中含水率、pH 值、电导率、Cd 离子质量分数分布

Fig.2 Measurement diversification of sample soil segments EK10, EK11 after the experiment

由图 2a 可知, EK10, EK11 试验后土样中的含水率呈现从阳极向阴极方向递减的规律, 土壤中间的土样含水率变化不大。根据电渗的原理, 这主要

是靠近阳极一端,在电渗的作用下不断有工作液体渗入,并且存在一定的被工作液体浸泡的影响,故含水率超过了初始值.

一般,试验过程中如果不控制阴极 pH 值,将会在土样距离阳极约 2/3 长度时出现一个酸碱过渡区,其机理是由于阳极处极化反应产生的 H^+ 向阴极的迁移速度是阴极处极化反应产生的 OH^- 向阳极迁移速度的 2 倍. 但从图 2b 可知,由于本试验采取控制阴极 pH 值的措施,不断向阴极池中加入醋酸,使得整个土样的 pH 值都呈酸性,但由于阴极池中不断地产生 OH^- ,所以还是出现了如图 2b 所示各土段 pH 值由阳极向阴极不断增加的情况. 靠近阴极处的 pH 值与加入醋酸的时间有关.

由图 2c 可知,电导率的变化曲线呈“碗型”,靠近阴、阳两极处的土样电导率较高,而土壤室中间土样的电导率很低. 在靠近阳极处, pH 值很低,土壤中含有大量的 H^+ ,因此电导率较高;而靠近阴极处不仅有阴极池中扩散到土样中的 OH^- ,还有迁移到此处的大量 Cd,致使此处的电导率非常高.

图 2d 中, EK10, EK11 的靠阳极的前 6 段土样中的离子质量分数均接近 0,修复效果很好. 其中, EK11 靠近阴极的一段质量分数很高,大量的 Cd 聚集在这一段土样中. EK10, EK11 的 Cd 去除率分别达到 99.74% 和 94.47%,电能消耗分别为 $1.5809 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.8769 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. 而类似试验条件下的一般试验去除率为 93.94%,电能消耗为 $3.2841 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10],相比去除率分别提高了 6.17% 和 0.56%,电能消耗分别节省了 51.86% 和 12.4%. 文献[4]中对 Cd 和 Cu 的试验(每 cm 电压为 0.5 V,初始质量分数为 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)阳极附近 Cd 的去除率为 75.1%,说明本试验中用醋酸控制阴极的 pH 值并间歇断电法是一种提高电动法修复重金属污染土壤效果的有效手段. 分析其原因,从图 3 和图 4 比较连续通电和间歇断电的电流变化,可以看出在几个时间点断电,再通电后电流值突然变大,接近断电前的 2 倍,但又很快回落到断电前的电流大小;再次断电、通电后,土样中的电流又有一个短暂的提高,并且继续维持在一个比断电前较高的水平,即从 50~60 mA 提高到 100~150 mA. 这可能是短暂的断电,使得沉淀的金属有所溶解导致.

从图 2d 中还可以看出, EK11 的第 8 段土样中 Cd 离子的质量分数要远远高出 EK10 中的,和图 2c 中反映出的 EK11 第 8 段土样中的电导率也比 EK10 中高出很多是吻合的.

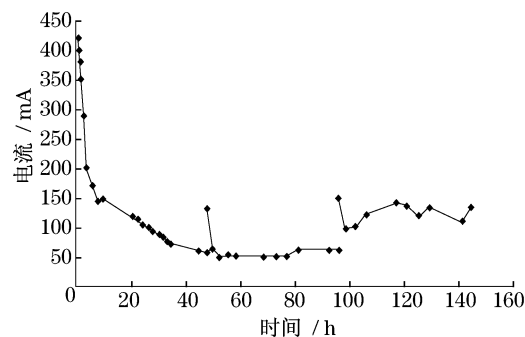


图 3 连续通电法的电流变化

Fig. 3 Current change of continuous power method

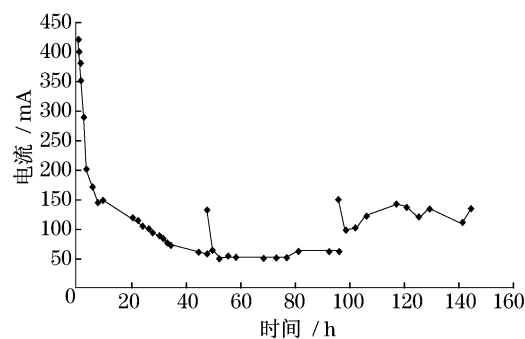


图 4 间歇断电法的电流变化

Fig. 4 Current change of intermittent power method

2.2 多离子污染土壤的电动修复

试验后各段土样含水率、pH 值、电导率、Cd 离子质量分数和电能消耗的变化分别见图 5a, b, c, d.

图 5a, b, c 分布规律与前面试验有相似的规律. 含水率从阳极向阴极递减,阳极端高于初始含水率,阴极端低于初始含水率; pH 值从阳极向阴极递增,但均保持酸性;电导率分布也为“碗型”.

由图 5d 可知,3 种离子都富集在靠近阴极的部位,其中 Cu, Pb 的质量分数在第 7 段均高于第 8 段. Cu, Pb, Cd 的去除率分别为 68.56%, 75.31%, 69.90%,电能消耗为 $5.0612 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. 相对于单一离子的电动试验,每种离子修复效果降低不少,而电能消耗却高出许多. 这一方面是由于多种离子的存在相当于初始污染浓度提高了 3 倍,另一方面各种离子之间存在着相互作用,对电动修复有一定影响.

3 结论及展望

(1) 电动修复 Cd 污染土壤是可行的,取得了很好的修复效果. 提出 2 种提高电动力学修复 Cd 污染土壤的 2 种方法:间歇断电法和提高电势梯度法. 实验证明,间歇断电法可以在断电又通电的一段时间

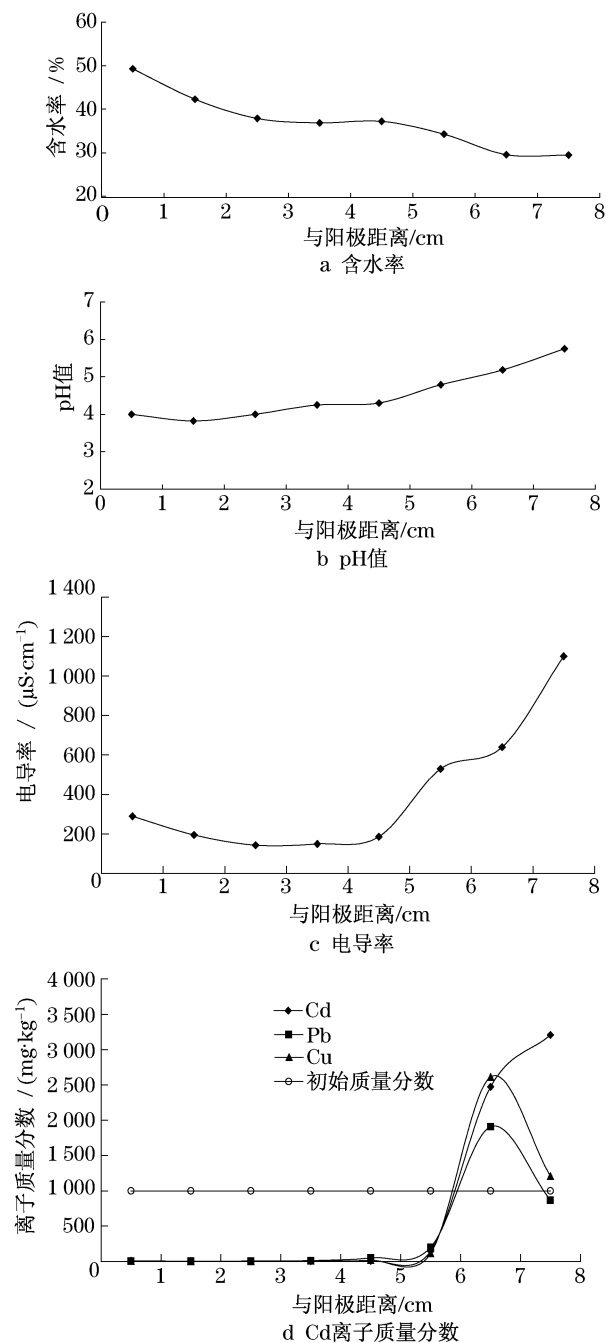


图 5 试验后 EK12 各段土样中含水率、pH 值、电导率、Cd 离子质量分数分布

Fig. 5 Measurement diversification of sample soil segments EK12 after the experiment

内提高土壤中的电流强度,使得电流的下降段变长,从而提高电动法的修复效果;而提高电势梯度法可以在提高电势梯度的时间段内增加电流值,虽然可

以提高修复效果,增加去除率,但电能消耗要高于间歇断电法。

(2) 当土壤被多种重金属离子所污染时,由于各种离子之间存在一定的影响,使得单一重金属离子的去除率受到影响,其具体影响机理有待于进一步探讨。

(3) 在电动修复过程中,土壤的 pH 值会下降,虽然有利于重金属离子的溶解,但会引起土壤的酸化问题,不适用于对土壤肥力等有要求的污染土壤治理,有待进一步的解决。

参考文献:

- [1] 陶映初,陶举洲. 环境电化学[M]. 北京:化学工业出版社,2003. TAO Yingchu, TAO Juzhou. Environment electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 林玉锁,李波,张孝飞. 我国土壤环境安全面临的突出问题[J]. 环境保护,2004(10):15. LIN Yusuo, LI Bo, ZHANG Xiaofei. Problems of soil environmental security in China[J]. Environmental Protection, 2004(10):15.
- [3] Suhashi R M, Fujisawa S, Mitamura W, et al. Clean development mechanism projects and portfolio risks[J]. Energy Policy, 2004 (29):1579.
- [4] 胡宏韬,程金平. 土壤铜镉污染的电动力学修复实验[J]. 生态环境学报,2009,18(2):511. HU Hongtao, CHENG Jinping. Experimental study on electrokinetic remediation of copper and cadmium contaminated soils[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2009,18(2):511.
- [5] Ho S V, Sheridan P W, Hughes B M, et al. The Lasagna technology for in situ soil remediation. 1 small field test[J]. Environ Sci Technol, 1999,33(7):1086.
- [6] Puppala S K, Alshawabkeh A N, Acar Y B, et al. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil[J]. Haz Mat, 1997,55:203.
- [7] Li Z M, Yu J W, Neretnieks I. Electroremediation: removal of heavy metals from soil by using cation selective membranes[J]. Environ Sci Technol, 1998,32:394.
- [8] Pazos M, Sanromán M A, Cameselle C. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked Kaolin with the polarity exchange technique[J]. Chemosphere, 2006(62):817.
- [9] 路平,冯启言,李向东,等. 交换电极法强化电动修复铬污染土壤[J]. 环境工程学报,2009,3(2):354. LU Ping, FENG Qiyang, LI Xiangdong, et al. Improvement in electrokinetic remediation of chromium contaminated soil with polarity exchange technique [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009,3(2):354.