

土壤铜镉污染的电动力学修复实验

胡宏韬¹, 程金平²

1. 上海应用技术学院化学工程系, 上海 200235; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240

摘要: 针对土壤典型重金属污染修复问题, 通过实验方法研究了土壤铜镉污染的电动力学修复效果, 并分析其迁移变化特征。实验结果表明, 在电场作用下土壤中重金属的质量分数发生明显变化, 使得大部分重金属能在电极附近富集而被去除, 且土壤的pH值等是影响电动力学修复效果的重要因素。污染物Cd和Cu在电场作用下主要是在阴极附近产生富集, 迁移方向由阳极向阴极, 表明电场作用加强重金属Cd和Cu迁移效果。当实验电压为0.5 V/cm时, 在阳极附近土壤中镉的去除效率为75.1%, 铜的去除效率达到77.9%。另外, 电动修复中由于阴阳两极的氧化还原反应造成电极附近pH值产生明显变化, 其中阳极附近的pH值由开始时的7.5逐渐变小到4.7, 而阴极附近则相反, 由开始时的7.2逐渐增大到9.4, 表明土壤的酸碱条件变化明显。

关键词: 土壤污染; 重金属; 电动修复; 影响因素; 铜镉

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0511-04

土壤污染已经成为严重的环境污染问题, 尤其是土壤的重金属污染更是难以去除。目前土壤重金属污染治理与修复研究是环境污染治理研究的重点和热点, 国内外在此方面进行了系列的研究并取得了积极的研究成果^[1-4]。通常情况下对重金属污染土壤多采用植物修复等技术, 此类型修复的周期长且见效慢, 因为重金属污染物在土壤中主要与腐殖质类天然有机质结合而吸附在土壤颗粒上并稳定存在, 不易被植物高效吸收, 所以增加了重金属污染物从土壤中去掉的难度, 使传统的植物修复效率降低, 而土壤污染的电动力学修复具有人工耗费少、接触有害物质少、以及并经济效益较高等优点^[5-8]。国外的研究开展相对较早, 上世纪90年代国外开始应用电动力学技术修复重金属污染的土壤等, 表明该技术能够有效地去除土壤中的重金属污染物。Soonoh等采用该技术修复土壤中的Pb和Cd污染的实验表明, 土壤中重金属能被有效去除且修复效果受电压和土壤的pH值及渗透性等因素影响; Ayten等也应用电动修复技术进行实验研究河流底泥中的Mn和Cu及Pb和Zn等污染物的去除效果; Evangelos等研究土壤中Zn和Cd污染的电动修复效率, 实验表明螯合剂和pH值等对污染土壤的修复效果影响明显^[9-11]。国内在近年来也开展了这方面的研究, 如周东美等在实验室条件下对黄棕土壤铬污染的电动修复作了系列研究, 王业耀和孟凡生也对铬污染土壤的电动修复作了实验研究并取得了积极的研究成果^[12-15], 陆小成和丁飒等对铜污染土壤治理的实验研究表明电动修复对铜污染土壤的处

理非常有效^[16-17]。目前土壤重金属污染治理的理论和研究方法报道较多, 而快速高效的实用修复技术应用较少, 本文在参考国内外相关研究基础上, 通过土壤重金属污染的电动力学修复系列实验, 研究土壤中典型重金属污染物的去除技术和效果以及pH值等影响因素对重金属污染土壤修复效果的影响等, 为土壤重金属污染的有效修复提供理论和技术参考。

1 材料与设备

1.1 仪器与设备

实验中的主要仪器和设备有台秤、电子天平、原子吸收分光光度计、酸度计、离心机和搅拌机等。电解装置为自行设计制作的25 cm×5 cm×10 cm的有机玻璃槽, 以及稳压电源和电流表及部分连接导线, 电极材料采用高纯石墨电极。

1.2 材料与方法

实验试剂主要有硫酸镉、硫酸铜、浓硫酸、浓硝酸、磷酸、盐酸和氢氧化钠等, 所用试剂均为分析纯。土壤样品为野外采集的土壤经去除其中的植物根茎及石块等杂物, 在室内充分风干后再研磨粉碎后过尼龙筛除去砂砾和剩余植物残体, 最后在105℃下烘干至恒质量。然后按污染物需求量配制重金属污染溶液, 加到定量的土壤样品中并在密闭容器中充分搅拌形成污染土壤, 此时测得污染土壤样品的含水率为44.3%。再将污染土壤分层填放到电解槽中并均匀压实, 控制相关的土壤介质参数使实验土壤介质条件接近自然状态^[18], 并在电解槽中布设穿孔有机玻璃管等, 将此实验模型在实验室中静置稳定72 h。

基金项目: 上海市教委重点学科建设项目基金项目 (J51502); 上海市教委科研创新项目基金项目 (09YZ395)

作者简介: 胡宏韬(1964年生), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境微生物技术及土壤环境污染修复等研究。E-mail: iamhht@tom.com

收稿日期: 2008-12-30

1.3 测试方法

实验过程中所取样品采用浓硫酸、浓硝酸、氢氟酸及高氯酸等进行消解再过滤和离心分离等预处理后使用原子吸收法测定污染物重金属的质量分数,使用酸度计和温度计测定样品的 pH 值和温度等。

2 实验过程

使用装填稳定后的电解槽进行污染修复实验,选择的重金属污染因子为 Cd 和 Cu 等,使用电压为 0.5 V/cm。实验中在电极室中加入 50 mL 浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 的 KCl 工作液体,将反应单元与电源连接后进行修复实验,按确定的时间间隔测定电极槽样品的 pH 值和重金属污染物质量分数等,实验累计时间 32 h。

3 结果与分析

根据取样测得的各样品中重金属质量分数的变化及电解槽内环境条件 pH 值等变化,分别绘制各项测试指标的历时曲线如图 1 至图 6(“+”表示阳极,“-”表示阴极),分析污染土壤修复过程中重金属污染因子的迁移特征及土壤环境条件的变化规律。

3.1 Cd 的变化特征

图1和图2反映经过电动修复后土壤两极附近

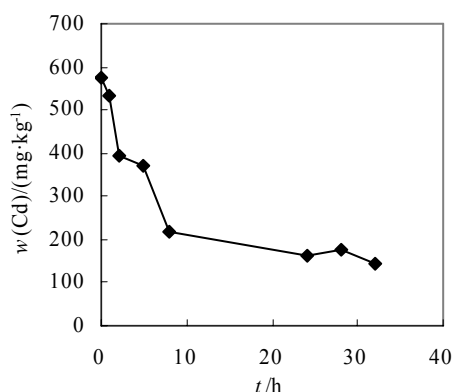


图1 土壤中镉变化曲线

Fig.1 The curve of cadmium in soil (+)

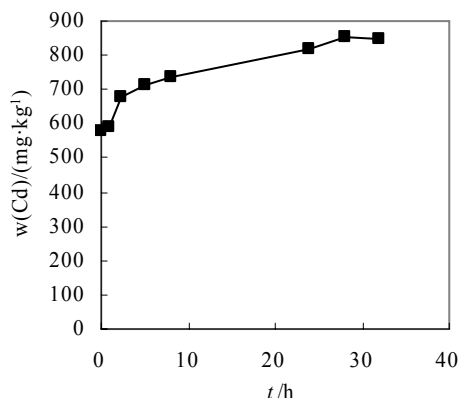


图2 土壤中镉变化曲线

Fig.2 The curve of cadmium in soil (-)

Cd质量分数的变化特点。即阳极附近由初始状态 575.8 mg·kg⁻¹ 逐渐下降, 随着电解过程的进行Cd质量分数逐渐降低到最后的143.5 mg·kg⁻¹。由此可分析得到Cd在电场作用下是向阴极发生迁移, 并在阳极附近Cd的质量分数下降较快, 而在阴极附近由Cd累积开始时的质量分数逐步升高。

另外在阳极附近Cd的迁移速率大于距离阳极较远处Cd的迁移效率, 主要原因可能是离阳极越近土壤pH值越低而有利于从土壤颗粒中释出重金属并加速土壤电动修复过程, 相反pH值较大时则不利于重金属离子的迁移和污染物去除。阴极样品中的Cd变化曲线见图2, 表明由于重金属的累积而质量分数变大。阳极附近土壤中的Cd的去除效率达到 75.1%。

3.2 pH 值变化规律

pH 值变化在两极有所不同分别见图 3 和图 4。由图 3、图 4 可见样品中阳极附近 pH 值的变化过程为由初始状态的 7.5 逐渐下降到后来的 4.7, 表明在土壤电动修复过程中阳极附近酸性增强, 反映阳极附近 H⁺ 质量浓度随着电解作用的进行而增加。相反在阴极附近 pH 值由开始时的 7.2 逐渐变化上升到 9.4, 表明环境中的碱性逐渐增强, 即阴极附近

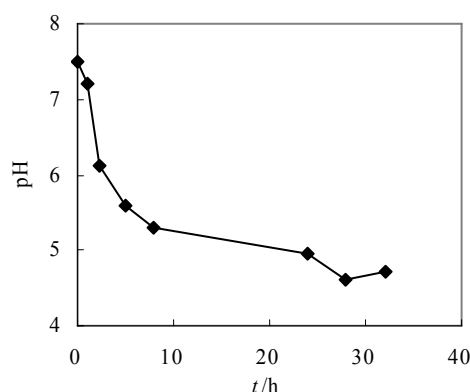


图3 土壤中pH变化曲线

Fig.3 The curve of pH in soil (+)

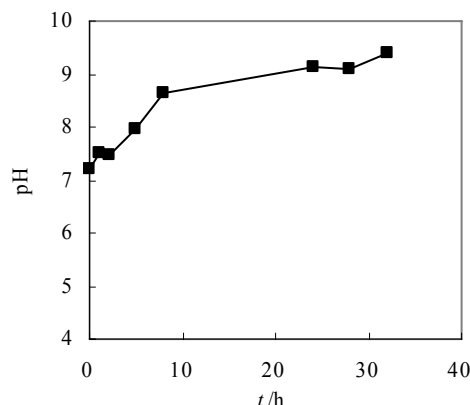


图4 土壤中pH变化曲线

Fig.4 The curve of pH in soil (-)

的 OH^- 质量浓度随着电解作用的进行而增加, 所以在实际土壤电解修复时应该注意控制土壤酸碱度的变化趋势以防土壤性质改变。

土壤的 pH 值变化原因主要在于电场作用下, 水溶液中的 H^+ 和 OH^- 同时向两极移动并发生电解使两极附近发生 pH 值变化, 即在阴极附近 H^+ 被消耗而在阳极室 OH^- 被消耗, 因此阴极室 pH 值升高而阳极室 pH 值降低。另外由于 H^+ 向阴极区迁移的速率高于 OH^- 向阳极区迁移的速率, 故阴极室 pH 升高程度低于阳极室 pH 值降低的程度。当 H^+ 向阴极室迁移的迁移带与 OH^- 向阳极室迁移的迁移带相遇时发生中和反应而使土壤的 pH 值变化较小。而且由于 pH 值的升高使得重金属离子在阴极附近土壤中还可能形成沉淀, 降低土壤重金属的迁移和去除效率。

3.3 Cu^{2+} 的变化特征

两极附近土壤中 Cu 的变化可见曲线图5和图6, 由图5、图6可见样品中阳极附近 Cu 的变化由开始时的 $748.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐下降到最后的 $165.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu 的质量分数下降也较快, 而在阴极附近由于 Cu 的累积使得其质量分数升高到后来的 $1067.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 表

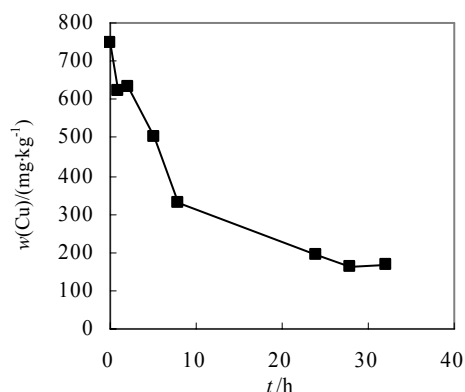


图5 土壤中铜变化曲线

Fig.5 The curve of copper in soil (+)

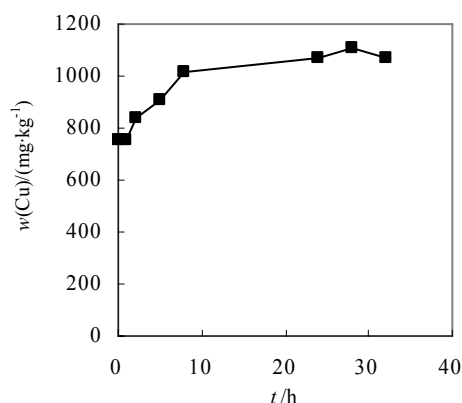


图6 土壤中铜变化曲线

Fig.6 The curve of copper in soil (-)

明土壤中 Cu 在电场作用下主要的迁移方向是由阳极向阴极, 在阳极附近土壤中 Cu 的去除率为 77.9%。Cu 的变化特征表明, 在电场作用下 Cu 能够向阴极富集而使污染土壤中的质量分数分布产生变化, 阴极的 Cu 逐渐累积而阳极的离子质量分数则有所变小, 加之环境的 pH 值变化也会使重金属质量分数在电解槽土壤中的分布发生变化。

4 结论

(1) 电动力学技术是土壤重金属污染修复的有效方法, 实验表明能够有效去除污染土壤中的 Cd 和 Cu 等。该土壤污染修复方法操作方便并效果明显, 尤其对传统方法难以治理的致密和低渗透性土壤等区域更有优势, 具有良好的工程应用价值。

(2) 污染物 Cd 和 Cu 在外加电场作用下, 在土壤中产生迁移变化并主要是在阴极附近产生富集, 主要迁移方向是由阳极向阴极, 表明电场作用强化迁移效果明显。其中在阳极 Cd 和 Cu 的质量分数下降较快, 实验中在阳极附近土壤中去除率分别为 75.1% 和 77.9%。

(3) 电动修复中由于阴阳两极的氧化还原反应造成电极附近 pH 值产生明显变化, 其中阴极附近 pH 值上升到达 9.4, 而阳极附近 pH 值下降到 4.7, 说明电解方法进行重金属污染土壤的修复治理中, 能使土壤原来的酸碱条件发生改变, 需进行相应的调控, pH 值的变化影响电动修复的效果。

参考文献:

- [1] 郑荣桑, 申哲民, 陈学军, 等. 电动修复 Cd 污染土壤的 DBLM 模型[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 443-448.
ZHENG Shenshen, SHEN Zhemin, CHEN Xuejun, et al. Distance-based linear model (DBLM) in electrokinetic remediation of Cadmium contaminated soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 443-448.
- [2] TROMBLY J. Electrochemical remediation takes to the field[J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(6): 289-291.
- [3] LAGEMAN R. Electro-reclamation Applications in the Netherlands [J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(13): 2648-2650.
- [4] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [5] 张锡辉, 王慧, 罗启仕. 电动力学技术在受污染地下水和土壤修复中新进展[J]. 水利科学进展, 2001, 12(2): 249-255.
ZHANG Xihui, WANG Hui, LUO Qishi. Electrokinetics in remediation of contaminated groundwater and soils[J]. Advances in Water Science, 2001, 12(2): 249-255.
- [6] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. 应用生态学报, 2002, 13(6): 757-762.
LONG Xinxian, YANG Xiaoe, NI Wuzhong. Current situation and prospect on the remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2002, 13(6): 757-762.

- [7] 周加祥, 刘铮. 铬污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(4): 52-56.
ZHOU Jiaxiang, LIU Zheng. Study progress on remediation of chromium contaminated soils[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2000, 1(4): 52-56.
- [8] 沈振国, 陈怀满. 土壤重金属污染生物修复的研究进展[J]. 农村生态环境, 2000, 16(2): 39-44.
SHEN Zhenguo, CHEN Huaiman. Bioremediation of heavy metal polluted soils[J]. Rural Eco-Environment, 2000, 16(2): 39-44.
- [9] KIM S O, MOON S H, KIM K W. Removal of heavy metals from soils using enhanced electrokinetic soil processing[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2001, 125: 259-272.
- [10] GENC A, CHASE G, FOOS A. Electrokinetic removal of manganese from river sediment[J]. Water Air and Soil Pollution, 2009, 197: 131-141.
- [11] GIDARAKOS E, GIANNIS A. Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH[J]. Water Air and Soil Pollution, 2006, 172: 295-312.
- [12] 周东美, 仓龙, 邓昌芬. 络合剂和酸度控制对土壤铬电动过程的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(1): 10-14.
ZHOU Dongmei, CANG Long, DENG Changfen. Influence of complexes and acidity control on electrokinetic processes of soil chromium[J]. China Environmental Science, 2005, 25(1): 10-14.
- [13] 仓龙, 周东美. 施加不同电压对铬污染黄棕壤电动过程的影响[J]. 土壤学报, 2005, 46: 999-1005.
CANG Long, ZHOU Dongmei. Electrokinetic remediation of a chromium contaminated yellow brown soil as affected by voltage[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, 46: 999-1005.
- [14] 王业耀, 孟凡生. 铬(VI)污染高岭土电动修复实验研究[J]. 生态环境, 2005, 14(6): 855-859.
WANG Yeyao, MENG Fansheng. Experimental study on electrokinetic remediation of chromium-polluted kaolin[J]. Ecology and Environment, 2005, 14(6): 855-859.
- [15] 孟凡生, 王业耀. 电动修复铬污染土壤的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(4): 27-30.
MENG Fansheng, WANG Yeyao. Study on electrokinetic remediation of soils polluted by chromium[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 28(4): 27-30.
- [16] 陆小成, 黄星发, 程炯佳, 等. 模拟土壤组分高岭土和蒙脱石中Cu(II)污染的电动修复研究[J]. 中国科技论文在线, 2007, 2(8): 577-581.
LU Xiaocheng, HUANG Xingfa, CHENG Jiongjia, et al. Study of the matrix effects of simulated soil components (kaoline and montmorillonite) on the electrokinetic remediation for Cu (II) contaminated soils[J]. Sciencepaper Online, 2007, 2(8): 577-581.
- [17] 丁飒, 罗亚田. 重金属污染土壤的电动修复研究[J]. 武夷科学, 2007, 23: 53-57.
DING Sa, LUO Yatian. Research on electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. Wuyi Science Journal, 2007, 23: 53-57.
- [18] 胡宏韬, 张小良, 柳云龙. 地表污染渗滤液对地下环境的污染机理[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25: 1-4.
HU Hongtao, ZHANG Xiaoliang, LIU Yunlong. Pollution mechanism of leaches of solid wastes on the earth surface to underground environment[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25: 1-4.

Experimental study on electrokinetic remediation of copper and cadmium contaminated soils

Hu Hongtao¹, Cheng Jinping²

1. School of Chemical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract: The efficiencies of electrokinetic remediation of copper and cadmium contaminated soils were researched by means of experiments for the remediation of soil contaminated by typical heavy metals in this paper, and migration and variation characteristics of copper and cadmium were analyzed too. The experimental results indicated that the quality fraction of heavy metals varied obviously in soil under the electric field, and most of the heavy metal pollutants could be enriched and removed in the vicinity of electrodes, and pH value in soil was the key factor which affected the efficiency of electrokinetic remediation. And the pollutants copper and cadmium could be enriched near the cathode and the migration orientation of heavy metals was from the anode to cathode, which indicated that the effects of copper and cadmium migration were enhanced under the electric field. The removal efficiencies of cadmium and copper in the soil near the positive electrode were 75.1% and 77.9% respectively when the experimental voltage was 0.5V/cm. In addition the pH value varied obviously during the electrokinetic remediation because of the oxidation and reduction near the electrodes, and the pH value near the positive electrode changed from 7.5 in initial stage to 4.7 at later stage, and the pH value was on the contrary near the negative electrode, namely, changed from 7.2 in the beginning to 9.4 in the last, which made known that the condition of acidity and alkalinity in soil varied clearly.

Key words: soil pollution; heavy metal; electro-remediation; factors of influence; copper and cadmium