doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.06.010

铅污染土壤的电动修复实验研究

万玉山,韩　惠,沈　梦,温　馨,王明新

(常州大学 环境与安全工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:为了提高电动修复 Pb 污染土壤的效率,通过配制 Pb 污染土壤,搭建电动修复实验装置,研究电压梯度、修复时间、电解液种类和不同通电方式对电动修复 Pb 污染土壤中 Pb 去除率的影响。结果表明:电动修复时间 96 h,电压梯度从 0.5 V·cm^{-1}增加至 1.0 V·cm^{-1}时,总 Pb 去除率增加 11.26%,电压梯度从 1.0 V·cm^{-1}增加至 1.5 V·cm^{-1}时,总去除率仅增加 2.77%;与电动修复 72 h 相比,运行 96 h 的修复率增加 4.31%,总能耗增加 20.33%,运行 120 h 的修复率增加 6.4%,总能耗却增加了 40.22%;与柠檬酸为电解液对比,乙酸组修复率增加 12.42%,总耗能增加了 42.22%;而盐酸组修复率增加 17.66%,总耗能却增加了 70.46%;间歇通电和交换电极的通电方式与常规的修复方式相比,总 Pb 去除率分别上升了 8.65%和 31.05%,能耗分别降低了 58.03%和 44.9%。间歇通电、交换电极方向能提高电动修复 Pb 污染土壤的 Pb 的去除率,同时降低能耗。

关键词:Pb 污染土壤;电动修复;去除率;能耗

中图分类号:X 53　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:2095-0411(2018)06-0066-06

Experimental Study on Electrokinetic Remediation of Pb Contaminated Soil

WAN Yushan, HAN Hui, SHEN Meng, WEN Xin, WANG Mingxin

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of electrokinetic remediation of Pb contaminated soil, we studied the effects of Electric field intensity, repair time, type of electrolyte and different electrified mode on the removal of Pb in polluted soil. The results showed that the total Pb removal rate increased by 11.26% when the electric field intensity was increased from 0.5 V·cm^{-1} to 1.0 V·cm^{-1} after 96 hours of electric repair. When the electric field strength increased from 1.0 V·cm^{-1} to 1.5 V·cm^{-1}, the total removal rate just increased by 2.77%. Compared with the 72 hours of electric repair, the recovery rate of 96 hours operation increased by 4.31%, and the total energy consumption

收稿日期:2018-06-12。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41641032)。

作者简介:万玉山(1969—),男,安徽淮北人,博士,副教授。E-mail: wanyushan@126.com

引用本文:万玉山,韩惠,沈梦,等. 铅污染土壤的电动修复实验研究[J].常州大学学报(自然科学版),2018,30(6):66-71.

increased by 20.33%; while the repair rate after 120 hours operation increased by 6.4%, the total energy consumption increased by 40.22%. Compared with citric acid electrolyte, the acetic acid group's repair rate increased 12.42%, and the total energy consumption increased by 42.22%. The rate of repair in the hydrochloric acid group increased by 17.66%, while the total energy consumption increased by 70.46%. Intermittent energization and exchange electrode energization compared with conventional repair methods, the total Pb removal rate increased by 8.65% and 31.05%, energy consumption decreased by 58.03% and 44.9%, respectively. The Intermittent energization and exchange electrode energization of the cathode can improve the removal rate of Pb inpolluted soil and reduce the energy consumption.

Key words: Pb contaminated soil; electrokinetic remediation; removal rate; energy consumption

随着工农业的发展，铅污染土壤面积不断增大[1]。铅污染不仅给环境、经济造成损失，对人体健康也带来威胁，铅在人体内富集，易引起各种生理异常及疾病。

铅污染土壤修复技术可分为物理法、化学法、生物法 3 类[2]。这些方法有些可能对土壤本身产生影响，有些耗费大量的人力物力[3-5]。电动修复是一种原位土壤修复技术，具有操作简单、环境影响小等优势，具有广泛的应用前景[6]。到目前为止，已有美国、加拿大、德国等近 10 个国家和地区在该领域相继开展了工作，并在室内和现场研究方面取得了一些成果[7]。Wang 等[8]在实验中控制阴极 pH 来治理污染土壤，发现当控制阴极室 pH 为 2 时，Pb 的浓度达到美国环境保护局的排污要求。国内近年来也开展了这方面的研究。王业耀等[9]在实验室条件下就阴极电解产生的 OH^- 对电动修复污染土壤效率的影响作了系列研究。实验室一些模拟实验研究表明，电动和以活性炭、铁屑为介质的 PRB 联合修复对受污染的土壤和地下水中的重金属去除率达到了 75%左右[10]。电动修复同时还存在诸多问题：①场地修复均匀性差。电动修复结束后，各部分土壤中重金属浓度并非同时均匀下降，部分重金属浓度明显降低，另有部分重金属浓度不变或增加，靠近阴极部分污染物由于沉淀作用甚至超标，严重威胁人体健康。②需克服阳极酸性对电极的严重腐蚀。③需增强重金属在土壤中的迁移能力，克服目标重金属离子迁移能力低而非目标重金迁移能力高的情况。④目前大多研究还处于实验室阶段，实验室研究设置条件与实际场地电动修复还有较大差距。

本实验应用电动技术对铅污染土壤进行实验室修复，采用自制的实验装置，优化电动修复铅污染土壤的工作条件，探讨间歇通电、交换电极方向的电动修复效果。

1　材料与方法

1.1　实验装置

自制实验装置如图 1 所示，包括土壤室、电极室和直流电源 3 部分。土壤室为内径 10 cm，长 16 cm 的圆柱型有机玻璃，两侧电极室的内部尺寸长×宽×高为 10 cm×10 cm×15 cm，阴、阳电极室中放置电极，利用蠕动泵来实现电解液的循环，电极室与土壤室两侧连接处有多孔有机玻璃板和滤纸。

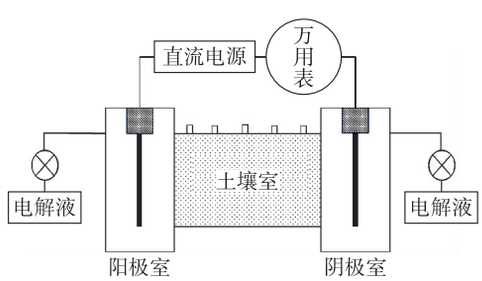


图 1　电动修复装置示意图

1.2 实验仪器与材料

1)实验仪器:MS605D 直流电源(迈胜),PHS-3C 型 pH 计(艾普计量仪器有限公司),火焰原子吸收分光光度计(安捷伦 240FSAA)。

2)实验土样:土样取自某空地,风干磨细过 100 目筛(筛孔尺寸为 0.150 mm)。实验模拟配制铅污染土壤,测得土壤 pH 为 7.61,Pb 含量为1 580 mg·kg^{-1}。

实验前,称取 1 kg 配制的铅污染土壤成层放入土壤室,压实。向阴阳电极室中加入电解液,用导线将电动反应单元与电源相连接,施加恒定电压。据阳极不同距离(2,5,8,11,14 cm)设取样孔,编号为 1,2,3,4,5,每隔 6 h 记录电流,每隔 12 h 测定 pH。通电结束后,将土壤室土壤风干、混合,均分 16 份,测定土壤总铅含量。

1.3 实验方法

设置阳极为不锈钢电极,阴极为石墨电极,分别改变电压梯度、修复时间及电解液来探讨电动修复最佳优化条件,具体实验方案见表 1。

在上述最佳优化条件下,设置两组非常规的通电方式强化电动修复效果,即间歇通电法(表示为 K_2),对实验先行通电 24 h,断电 12 h,以此为周期,共通电 72 h;交换电极方向法(表示为 K_3),对实验定期交换电极,交换频率为 48 h。在实验过程中,与常规通电修复(表示为 K_1)做比较。

表 1 电动修复条件优化实验方案

编号	电压梯度/(V·cm^{-1})	修复时间/h	电解液
T_1	0.5	96	0.1 mol·L^{-1}盐酸
T_2	1.0	96	
T_3	1.5	96	
T_4	2.0	96	
F_1	1.0	48	
F_2	1.0	72	
F_3	1.0	96	
F_4	1.0	120	
M_1	1.0	96	0.1 mol·L^{-1}柠檬酸
M_2	1.0	96	0.1 mol·L^{-1}乙酸

2 结果与讨论

2.1 不同电压梯度对修复效果的影响

从图 2 可以看出,在电动修复过程中,T_1～T_4 组的电流变化趋势一致,短时间内电流迅速增大,达到最大值后逐渐减小至稳定;随着电压的增大,电迁移增强,重金属 Pb 向阴极迁移量越大,电流越大。这是由于阳极电解产生的 H^+ 将土壤中的重金属离子置换为游离态。电压越大,游离态离子浓度越高,电流变化也就越快。T_1～T_4 组的电流后期减小的原因是由于土壤中正离子及阳极产生的 H^+ 率先与阴极产生的 OH^- 中和,不仅减少了土壤溶液中可移动游离态离子,同时阻塞了土壤空隙[11]。

T_1～T_4 组的总 Pb 去除率及能耗如图 3 所示。Pb 去除率随外加电压梯度的增加而增加。因为电压梯度的强弱直接影响电解液水解反应的强度。一般来说,电流越大电动化学反应越强烈[12]。但电压越大,电流就越大,能耗也越多[13]。电压梯度从 0.5 V·cm^{-1}增加至 1.0 V·cm^{-1}时,总 Pb 去除率增加 11.26%;电压梯度从 1.0 V·cm^{-1}增加至 1.5 V·cm^{-1}时,总去除率仅增加 2.77%。综合比较,电压梯度为 1.0 V·cm^{-1}时较为合适。

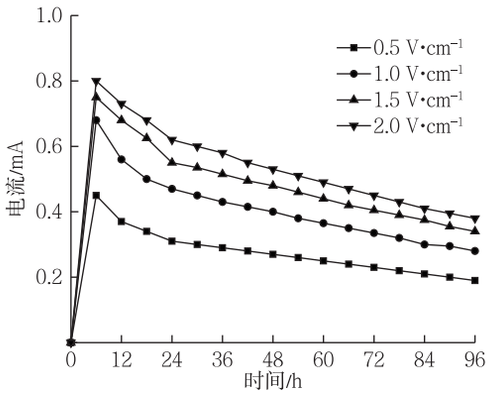


图 2　电动修复条件优化实验中电流的变化

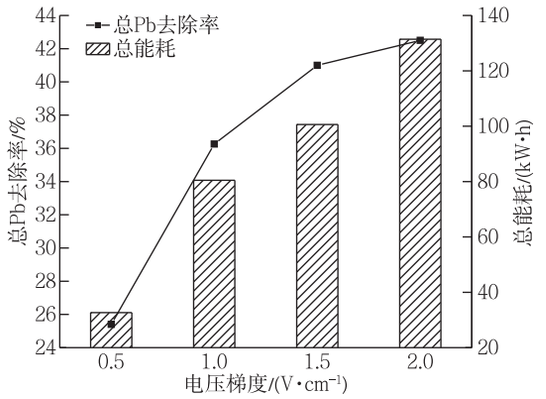


图 3　电动修复条件优化实验结束后总 Pb 去除率及能耗

2.2　不同修复时间对修复效果的影响

从表 3 可知，土壤总 Pb 去除率随着反应进行逐渐升高；直到反应进行 96 h 后，总 Pb 去除率升高幅度明显降低并基本达到稳定。与 F_2 相比，F_3 修复率增加 4.31%，总能耗增加了 20.33%，而 F_4 修复率增加 6.4%，总能耗却增加了 40.22%。综合考虑，最佳的反应时间为 96 h。

表 3　不同修复时间对修复效果的影响

编号	F_1	F_2	F_3	F_4
时间/h	48	72	96	120
总 Pb 去除率/%	24.25	31.12	35.43	37.52
能耗/(kW · h)	44.36	64.89	81.5	108.54

2.3　不同电解液对修复效果的影响

图 4 可以看出运行过程中电流大小 I(盐酸)＞I(乙酸)＞I(柠檬酸)。图 5 可看出。电解液酸性越强，去除率越高。当整个土壤反应室保持在酸性环境下，有利于解析土壤颗粒表面的重金属[14]。同时还可以促进重金属向阴极迁移，确保电渗方向由阳极流向阴极[15]，提高重金属去除率。另有研究表明，有机酸和 EDTA 均可明显影响 Pb 在土壤中的存在形态[16]。与柠檬酸为电解液对比，乙酸组修复率增加 12.42%，总耗能增加了 42.22%。而盐酸组修复率增加 17.66%，总耗能却增加了 70.46%。

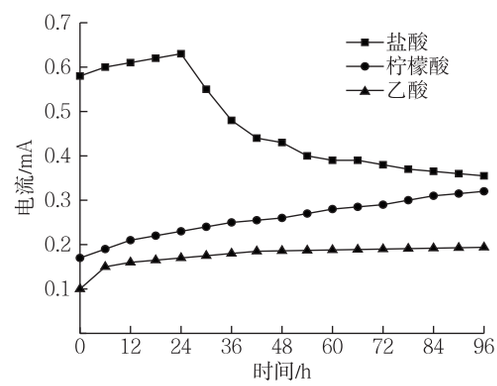


图 4　不同电解液电动修复过程中电流的变化情况

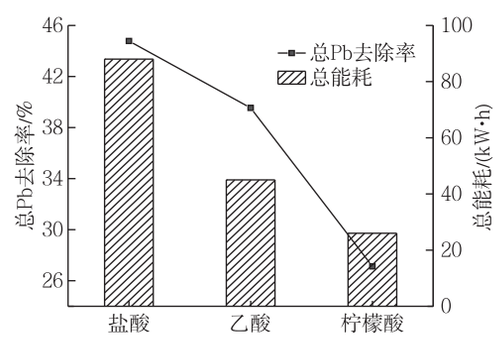


图 5　不同电解液电动修复结束后总 Pb 去除率及能耗

2.4　不同通电方式对修复效果的影响

从图 6(a)可知，在几个时间点断电再通电后，电流值猛然增大，土样中的电流有一个短促的高峰，几乎达到断电前的最大电流，但很快又回落到断电前的电流值。这可能是因为断电期间，沉淀状态的重金属再次溶解，使得通电后游离态离子增多，电流增大；而后，溶解饱和，沉淀生成，电流

减小。从图 6(b)中可以看出 K_2 通电方式下,pH 的变化显著。这主要由于在电动力作用下,两极附近发生电解且水溶液中 H^+ 和 OH^- 同时向两极移动,造成阴阳两极 pH 一升一降;断电后,电解反应停止,碱性土壤与端酸性土壤中和,阴阳两极 pH 反向变化。

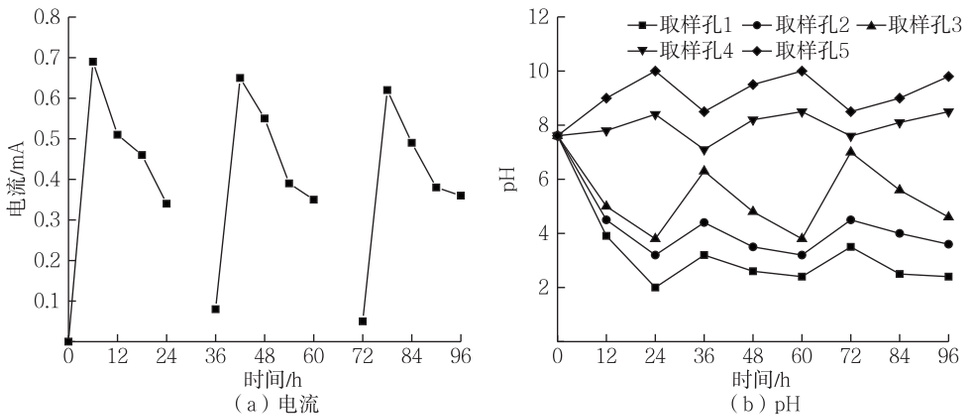


图 6 间歇通电修复过程中电流、pH 变化

如图 7(a)所示,将电极方向于第 48 h 时进行交换,使得电流值在 6 h 内迅速增大,随后逐渐减小至稳定。结果表明,在电场发生变化后,受到激发作用的沉淀或者静置状态的重金属离子大量迁移,从而电流值增大的同时重金属去除率升高,可有效改善电动修复效果。从图 7(b)可以看出,修复活动终止后,K_3 与 K_1 组实验相比,K_3 通电方式下的土壤 pH 变化幅度更为平缓,且基本维持在中性范围内。交换电极方向后,原阳极周围的 OH^- 被后为阳极产出的 H^+ 中和,使原产 OH^- 的阴极变成产 H^+ 的阳极,以此防止 pH 大幅度变化,避免造成聚焦现象。此外,将污染土壤置于中性条件下,有利于削减 Pb 离子的沉淀量,Pb 浓度降低,最终实现更高的修复效果,对比常规修复的 K_1 组成果突出。

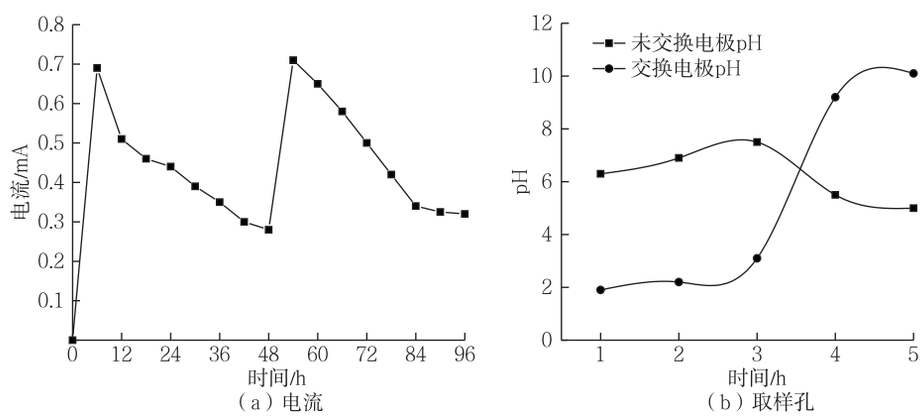


图 7 交换电极修复过程中电流、pH 变化

通过表 4 可看出,K_2 与 K_1 相比,K_2 提高了重金属去除率,使其由 36.15%增加到 44.8%,电能消耗由 82.2 kW·h降低到 34.5 kW·h。在其他条件相同的情况下,K_2 组的修复效果比 K_1 组显著。与席永慧[17]、仲洋洋[18]等的通电方式相比,间歇通电方式下的去除效果表现出了显著优势。

通过表 4 也可看出,K_3 与 K_1 相比,K_3 提高了重金属去除

表 4 不同通电方式对修复效果的影响

编号	K_1	K_2	K_3
通电时间/h	96	72	96
总 Pb 去除率/%	36.15	44.8	67.2
总能耗/(kW·h)	82.2	34.5	45.29

率，使其由 36.15%增加到 67.2%，电能消耗由 82.2 kW·h 降低到 45.29 kW·h。在其他条件相同的情况下，K_3组的修复效果与 K_1组相比更为显著。将 K_2，K_3与 K_1比较，总 Pb 去除率分别上升了 8.65%和 31.05%，能耗分别降低了 58.03%和 44.9%。相比于 K_2，K_3虽能耗略高，但修复效果明显，不仅将 pH 控制在合理范围内，而且也使得阴极区域重金属沉淀的现象大幅降低。

3　结　论

1）电动修复技术是铅污染土壤修复的有效方法。综合经济及修复效果考虑，确定最佳的电压梯度、修复时间和电解液分别为 1.0 V·cm^{-1}，96 h，乙酸。

2）间歇通电方式，可有效缩短通电时间、减少电能消耗；电动修复 48 h 后交换电极可有效防止聚焦现象的发生。间歇通电、交换电极方向能提高电动修复 Pb 污染土壤的 Pb 的去除率，同时降低能耗。

参考文献：

[1]雷娜娜，何晓曼，柯俊峰.化学修复剂修复重金属污染土壤的应用进展[J].安徽农业科学，2015，43(21)：107-110.

[2]肖楚，李礼，查忠勇.铅污染土壤的修复技术研究进展[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版)，2012，29(3)：99-104.

[3]郭晓方，卫泽斌，吴启堂.乙二胺四乙酸在重金属污染土壤修复过程的降解及残留[J].农业工程学报，2015，31(7)：272-278.

[4]李韵诗，冯冲凌，吴晓芙，等.重金属污染土壤植物修复中的微生物功能研究进展[J].生态学报，2015，35(20)：6881-6890.

[5]许妍哲，方战强.生物炭修复土壤重金属的研究进展[J].环境工程，2015，33(2)：156-159.

[6]范筱林，王中正.土壤原位修复技术研究进展[J].农业与技术，2015，35(18)：29-30.

[7]VIRKUTYT J，SILLANPÄÄ M，LATOSTENMAA P.Electrokinetic soil remediation-critical overview[J].Science of the Total Environment，2002，289(1/2/3)：97.

[8]WANG J Y，ZHANG D S，STABNIKOVA O.et al.Evaluation of electrokinetic removal of heavy metal from sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials，2005，124(1/2/3)：139-146.

[9]王业耀，孟凡生，陈锋.阴极 pH 控制对污染土壤电动修复效率的影响[J].环境科学研究，2007，20(2)：36-40.

[10]胡宏韬.电动和渗透反应格栅联合修复镉污染地下水[J]. 环境工程学报，2009，3(10)：1773-1777.

[11]WANG Q Y，ZHOU D M，CANG L，et al.Application of bioassays to evaluate a copper contaminated soil before and after a pilot-scale electrokinetic remediation[J]. Environmental Pollution，2009，157(2)：410.

[12]刘慧.铜污染场地土壤的原位电动强化修复[J]. 环境工程学报，2016，10(7)：3877-3883.

[13]林丹妮，谢国樑，曾彩明，等.不同电压对重金属污染河涌底泥电动修复效果的影响[J].华南农业大学学报，2009，30(3)：8-12.

[14]ZHOU D M，DENG C F，ALSHAWABKEH A N，et al.Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings[J].Environment International，2005，31(6)：885-890.

[15]李欣.重金属污染土壤修复技术的研究[D].长沙：湖南大学，2003.

[16]SONG Y，AMMAMI M T，BENAMAR A，et al.Effect of EDTA，EDDS，NTA and citric acid on electrokinetic remediation of As，Cd，Cr，Cu，Ni，Pb and Zn contaminated dredged marine sediment[J]. Environ Sci Pollut Res Int，2016，23(11)：10577-10586.

[17]席永慧，梁穗嫁，周光华.重金属污染土壤的电动力学修复试验研究[J].同济大学学报(自然科学版)，2010，38(11)：1626-1630.

[18]仲洋洋.电动力修复 Pb 污染土壤的实验研究[D].徐州：中国矿业大学，2015.

(责任编辑：李艳)