

DOI: 10.11779/CJGE202007020

高岭土中铅污染物的电动迁移及去除

刘志涛, 庄艳峰*

(武汉大学土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 以人工配制的铅污染高岭土为研究对象, 引入新型电动土工合成材料电极, 研究铅污染土的电动修复机理。采用两种不同的电动修复手段, 通过分析电动修复过程中的电流、土体 pH 以及铅元素的存在形态, 研究不同添加剂对铅污染土去除效率的影响及两种修复手段的差异性。结果表明: 电动修复换水试验电流后期存在明显下降阶段, 而循环试验电流后期没有下降, 而是小幅波动; 针对铅污染物修复而言, 醋酸类添加剂比柠檬酸类添加剂更有利于铅的去除; 柠檬酸与铅离子易生成难电离物质不利于铅的迁移, 乙二胺四乙酸二钠能与绝大多数铅离子络合形成络合离子; 通过蠕动泵循环阴、阳极电解液可以较好地控制电解水产生的氢离子和氢氧根, 避免其对土体 pH 及重金属形态产生明显影响; 修复试验中离子扩散和电解液循环引起的冲刷作用迁移出的重金属较少, 占比小于 10%, 进一步说明电动法去除土体重金属污染物的有效性。

关键词: 电动修复; 铅污染高岭土; 添加剂; 循环电解液; 电动土工合成材料 (EKG)

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2020)07-1359-09

作者简介: 刘志涛(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事电渗和污染土修复方面的研究工作。E-mail: zhitao-liu@whu.edu.cn。

Electrokinetic migration and removal of lead pollutants in kaolin

LIU Zhi-tao, ZHUANG Yan-feng

(School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The artificially prepared lead-contaminated kaolin is used as the research object with a new type of electrokinetic geosynthetics (EKG) as electrode to study the mechanism of electrokinetic remediation of lead-contaminated kaolin. Two different electrokinetic remediation methods are used. The effects of different additives on the removal efficiency of heavy metals in contaminated soil and the differences of the two repair methods are studied by analyzing the current, soil pH and the existing forms of lead elements. The results show that the later stage of current variation for the renewal electrolyte method of electrokinetic remediation tests has a significant decline pattern, while that for the electrolyte cycle method has a slightly fluctuating pattern instead. For the remediation of lead-contaminated soil, the additive of the acetic is more effective to the removal of lead than that of the citric. Citric acid and lead ions are easy to form substances that are difficult to ionize, which is poor for lead migration. The ethylenediaminetetraacetic acid disodium can complex with most lead ions to form complex ions. The hydrogen ion and hydroxide radical produced by electrolytic water can be well controlled by circulating cathode and anode electrolyte with peristaltic pump, so as to reduce their impact on the soil pH and heavy metal speciation. In the tests, the removal of heavy metals by ion diffusion and scouring caused by the electrolyte circulation is less than 10%. This further illustrates the effectiveness of the electrokinetic method in removing heavy metal contaminants from soil.

Key words: electrokinetic remediation; lead-contaminated kaolin; additive; circulating cathode and anode electrolyte; electrokinetic geosynthetics

0 引言

土壤重金属污染具有隐蔽性、累积性和不可逆性等特点^[1], 依靠土壤自身净化能力难以消除, 致使土壤重金属污染日趋严重。为此, 国内外众多学者对土壤重金属污染修复技术开展了系列研究, 其中电动力学修复技术是 20 世纪 80 年代兴起的一种颇具潜力

的物理修复技术^[2]。电动修复技术是一种通过电场作用迁移土壤中重金属, 在保留土壤结构前提下, 去除效果彻底并可原位操作的技术。但是电极腐蚀问题^[3]

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41472039, 51109168)

收稿日期: 2019-09-26

*通信作者 (E-mail: zhuang@tsinghua.edu.cn)

一直以来都是限制电动修复技术推广的关键因素，直到 EKG 电极^[4-5]的出现才较好地解决了这一问题。2014 年《全国土壤污染状况调查公报》指出中国土壤环境状况总体不容乐观，土壤点位超标量占总调查点位的 16.1%^[6]，其中重金属铅污染占总调查点位的 1.5%。铅污染属于 5 种重金属污染防控重点之一，而且它难以分解，一旦进入人类的生活圈将对人的神经系统造成严重损害。针对铅污染土的电动修复技术有许多学者进行了研究，袁立竹^[7]采用新型碳纳米管电极用于电动修复重金属复合污染土壤，对 Cd、Cu、Ni、Pb 的去除效率分别为 89.7%，63.6%，90.7%，19.2%；刘又畅^[2]采用间歇式循环模式，电势梯度为 3 V/cm，修复时间为 96 h，土壤中 Pb²⁺的移除率达到 40.83%。相比于 Cd、Ni 等重金属，不难发现 Pb 的去除率偏低，尚有待提高。污染土中铅不易去除，原因一是铅离子在较低的 pH 值（4~5）条件下就会开始产生氢氧化物沉淀^[8]；原因二是由于铅在土壤中常以复杂的化合物形式存在，很难迁移。本文主要针对原因一开展研究，对于原因二铅化合物本身就难以迁移，相对来说其对环境的影响也较小。使用电动法进行土体修复不可避免会造成土体 pH 的改变，大多数学者是通过控制阴、阳极电解液的 pH 来控制土壤 pH，这种方式对土体 pH 的控制效果有待提高。而缓冲溶液具有更好地控制 pH 的作用，在一定范围内可以更好地保持土体 pH 稳定，则可能更有利于铅的去除，同时考虑到将阴、阳极电解液联通循环的方式来控制电解水对土体 pH 的干扰，则可以抵消大部分电解水对土体 pH 的影响。所以本研究以商用提纯高岭土为试验材料，引入新型 EKG 材料为电极，在试验前向污染土中加入缓冲溶液等一系列预酸化添加剂，先通过人为控制阴、阳极电解液 pH 的换水试验优选最佳添加剂，然后使用最佳添加剂结合阴、阳极电解液联通循环的方式进行电动修复循环试验。研究不同添加剂和不同电动修复方式对铅污染土的 pH 控制以及去除效果的影响，为后续铅污染土壤电动修复的现场应用提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验土壤

考虑到原状土壤成分复杂，不可控因素多，因此本试验以高岭土代替原状土壤进行研究，高岭土组分较为单一、性质更稳定^[9-10]。试验选用同一批从湖北省宜都市楚雄高岭土有限公司购买的 325 目高岭土。土壤的理化性质见表 1。将 Pb(NO₃)₂ 溶于定量水中，均匀拌入高岭土，静置 3 d，期间需经多次搅拌配成 500 mg/kg 的铅污染土。

1.2 试验装置

选用本课题组的专利产品——新型 EKG 电极板^[5]，

表 1 高岭土初始理化性质

Table 1 Initial physicochemical properties of kaolin

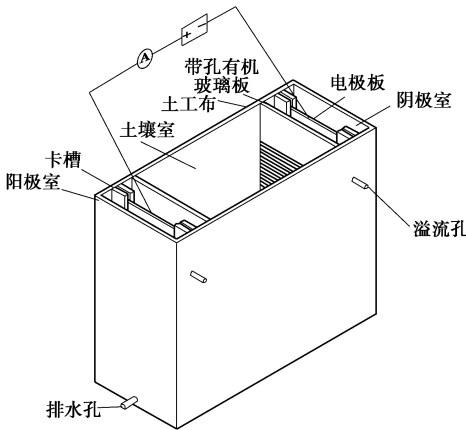
相对密度	含水率/%	塑限/%	液限/%	Pb 含量/(mg·kg ⁻¹)	pH 值（土壤和水 1：2.5）
2.75	1.12	18.5	31.7	未检出	6.30

它是一种惰性电极，在通电过程中不发生电极腐蚀，不会因为电极腐蚀而在土体中引入新的金属元素，造成新的土体污染，相比传统电极有极大的优势。该 EKG 电极板的电阻率为 $2\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$ ，见图 1 所示。电动修复换水试验装置主要由土壤室、电极槽、电极板、电源、电流表等组成，详见图 2（a）所示，土壤室的填土尺寸为 20 cm×12 cm×20 cm，电极室尺寸为 4 cm×12 cm×20 cm，其他尺寸详见图 2（b）。土壤室的填土高度要略高于电极室的液面高度，防止阴、阳极的液体直接相连。

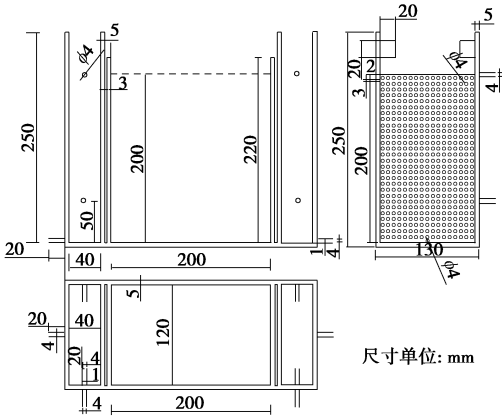


图 1 EKG 电极板照片

Fig. 1 Photo of EKG electrode plate



（a）换水试验修复装置



（b）装置尺寸

图 2 换水试验电动修复装置图

Fig. 2 Diagram of updated electrolyte test electric remediation device

电动修复循环试验装置如图 3 所示, 该装置在换水试验装置的基础上增加了外部阴、阳极电解液循环装置。图 3 中的重金属吸附装置, 其中装入重金属离子去除专用树脂, 以确保已经迁移出的重金属不会重回土体中。

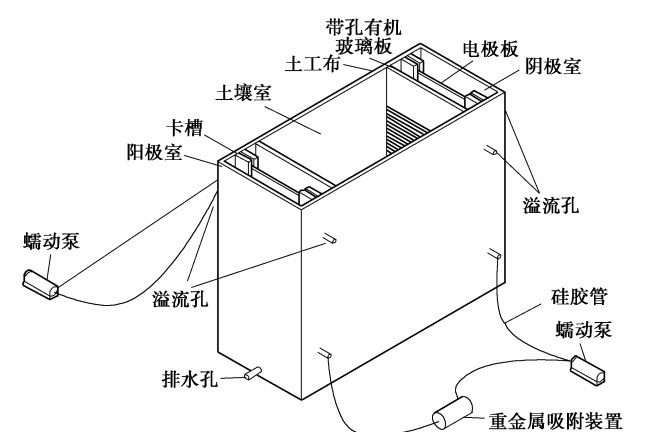


图 3 循环试验电动修复装置图

Fig. 3 Electric remediation device of circulating electrolyte test

1.3 电动修复换水试验方法

考虑使用有机酸对污染土进行预酸化, 因为有机酸对土壤结构影响较小, 而且其残留在土壤中的部分可以被微生物逐步分解^[11-12], 对环境的影响较小。试验前, 向铅污染土中加入不同的有机酸及其缓冲溶液添加剂进行预酸化, 配成含水率 32%, pH=3~4 的酸化铅污染土, 并充分搅拌, 静置 1 d。试验具体设计见表 2, 将酸化完成的铅污染土填入试验装置土壤室中, 填土干密度为 1.4 g/cm³, 并在阴、阳极室加入自来水, 然后让整个装置静置 24 h。本研究使用生活饮用水, 根据 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》^[13], 第 4.1.9 条规定自来水中铅的含量小于 0.01 mg/L, 而本试验的铅污染土含量为 500 mg/kg, 影响可以忽略。试验开始后, 记录电流表的读数变化, 并间隔一段时间通过阴极室的排水孔放出部分电解液, 同时向阴极室中加入阴极控制剂溶液, 并始终保持阴极溶液的 pH<5。试验结束后, 土壤由阳极到阴极每隔 5 cm 设置一个沿高度方向的取样区, 分别命名为 S1、S2、S3、S4、S5, 测定各部分土体的 pH 值以及重金属含量。

表 2 电动修复换水试验设计

Table 2 Design of updating electrolyte experiments

编号	添加剂种类	阴极控制剂	电压梯度 (V·cm ⁻¹)	通电时 间/d
Exp-1	—	—	1	3
Exp-2	柠檬酸	柠檬酸	1	3
Exp-3	柠檬酸、 磷酸氢二钠	柠檬酸、 磷酸氢二钠	1	3
Exp-4	醋酸、醋酸钠	醋酸、醋酸钠	1	3
Exp-5	醋酸	醋酸	1	3
Exp-6	醋酸、醋酸钠	醋酸、醋酸钠	2	4

注: Exp-2~6 均将土壤酸化到 pH=3~4; Exp-3、Exp-4、Exp-6 加入添加剂的浓度都为 0.2 mol/L。

1.4 电动修复循环试验方法

电动修复循环试验设计见表 3。在前述 Exp-1~Exp-6 六组试验的基础上, 该组试验设计选用了醋酸类的添加剂, 并加入了乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na), 主要是为了使铅元素更多地以离子态形式存在, 增强其在电场作用下的迁移能力, 从而提高电动修复的效果 (具体分析见 2.1 节)。表 3 中设置试验 Exp-7 是为了与 Exp-8、Exp-9 进行对比, 观察换水与循环试验的差异性。

表 3 电动修复循环试验设计

Table 3 Design of circulating electrolyte experiments

编号	添加剂种类	吸附 材料	试验 方式	电压 梯度 (V·cm ⁻¹)	通电时 间/d
Exp-7	醋酸、EDTA-2Na	—	换水	2	4
Exp-8	醋酸、EDTA-2Na	A	循环	2	4
Exp-9	醋酸、醋酸钠、 EDTA-2Na	A	循环	2	4
Exp-10	醋酸、醋酸钠、 EDTA-2Na	A	循环	0	4

注: A 为重金属吸附树脂。

1.5 分析方法

(1) 土体 pH 测量

根据《土壤元素的近代分析方法》^[14]中规定的 pH 测定方法: 土壤样品可采用风干处理, 也可进行不高于 40℃ 的干燥处理, 并过 0.25 mm (60 目) 尼龙筛; 土壤悬浊液使用 10 g 干燥土壤样品加入 25 mL 蒸馏水配置而成, 摇晃或搅拌 5 min, 然后静置 30 min, 取上层清液使用 pH 计测定, 本次试验采用上海雷磁 pH 计, 型号 pH-3C。

(2) 土壤重金属测量

取烘干过筛的土壤 6.0 g 于 100 mL 离心管中, 加入 54.0 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液, 以 200 rpm 的速度震荡 6 h, 然后在 5000 rpm 的转速下离心 20 min, 采用 0.22 μm 的滤头过滤上清液^[15], 最后采用原子吸收分光光度计测定上清液中重金属含量。

2 分析与讨论

2.1 Visual MINTEQ 模拟 Pb²⁺与添加剂共存形式

在电动修复过程中, 重金属的存在形式显著影响重金属的迁移能力及迁移方向, 为了推测电动修复过程中重金属的存在形式, 假设土壤中的重金属均以溶液态的形式存在^[7], 采用 Visual MINTEQ 软件模拟重金属的存在形式。Visual MINTEQ 是水化学平衡计算的通用软件, 主要用于评估水体中的金属污染物形成

的系统。根据前述 Exp-1~Exp-6 六组试验拟采用 0.0078 mol/L 铅离子分别与 0.2 mol/L 柠檬酸根、0.2 mol/L 醋酸根在 pH=3~5 的溶液中模拟铅离子反应后的存在形态。通过图 4 的模拟结果可以看出：针对柠檬酸根组图 4 (a)，可以发现在 pH=3~4.5 范围内柠檬酸根与铅离子大部分生成难电离的化合物，即以 PbH-Citrate 的形式存在，则铅元素不能在电场作用下迁移。根据模拟可知，使用柠檬酸酸化土体反而会让铅离子变成难电离的化合态，不利于重金属去除。

针对图 4 (b) 醋酸根组，可以发现在 pH=3~4 范围内，铅大多以 Pb²⁺和 Pb-Acetate⁺的形式存在，则使用醋酸类添加剂酸化土体可以保证铅大多数以金属阳离子的形式存在，试验结果也验证了模拟结果（详见 2.4 节）。

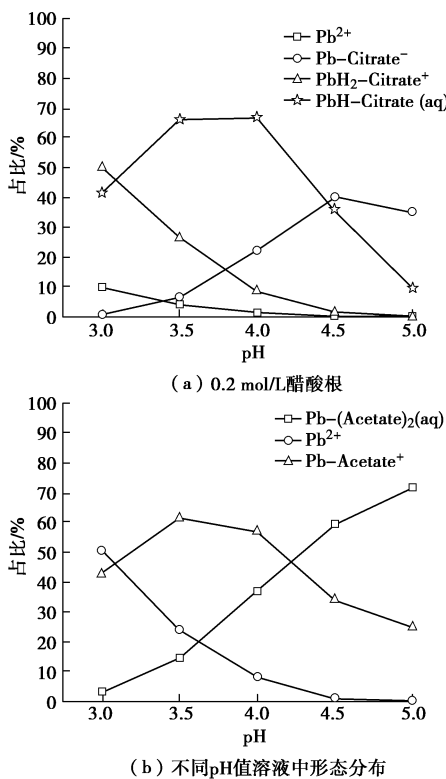


图4 Visual MINTEQ 模拟 Pb²⁺ 在 0.2 mol/L 柠檬酸根和 0.2 mol/L 醋酸根的不同 pH 值溶液中形态分布

Fig. 4 Distribution of Pb²⁺ in different pH values of 0.2 mol/L citrate and 0.2 mol/L acetate simulated by visual MINTEQ software

乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)，是化学中一种良好的配合剂。它具有广泛的配位性能，能与金属离子形成稳定的螯合物。通过 Visual MINTEQ 模拟 Pb²⁺与醋酸、EDTA-2Na 共存形式，采用 0.0078 mol/L 铅离子、0.2 mol/L 醋酸根与 0.0185 mol/L EDTA-2Na，模拟结果见表 4，发现铅离子绝大多数都与 EDTA-2Na 形成乙二胺四乙酸铅离子 (PbEDTA²⁻)、乙二胺四乙

酸氢铅离子 (PbHEDTA⁻) 等离子态形式，极少数生成乙二胺四乙酸二氢铅 (PbH₂EDTA) 及其他形式，因此在电场作用下具有更好的迁移能力。

表 4 Pb²⁺与醋酸、EDTA-2Na 共存形式
Table 4 Coexistence forms of Pb²⁺ with acetic acid and EDTA2Na

种类	浓度/(mol·L ⁻¹)	占比/%
PbEDTA ²⁻	3.8×10 ⁻³	97.46
PbHEDTA ⁻	9.8×10 ⁻⁵	2.52
PbH ₂ EDTA	4.7×10 ⁻⁷	0.01
其他	—	0.01

2.2 电动修复过程中电流变化分析

Exp-1 为对照组（土中不加添加剂，也不控制阴极电解液 pH），通过图 5 中 Exp-1 的电流变化规律，可将电流变化划分为 2 个阶段：阶段 I ——电流上升阶段，阶段 II ——电流下降阶段或者电流稳定阶段。

电流上升阶段主要是由于通电刚开始电解水反应产生的 H⁺、OH⁻增加了整个系统中可移动离子量，同时 H⁺进入土壤也促进了土壤中离子的解吸。电流下降阶段可能是由于 H⁺、OH⁻在土体中已经相遇生成水分子，大量氢氧根进入土体导致可移动离子产生沉淀；阴阳极不断产生气泡附着在电极板表面，阴极表面附着各种沉淀物，造成电极极化^[16]，使得整个回路中电阻提高；随着通电的不断进行，大量阳离子迁移到阴极槽，大量阴离子迁移到阳极槽，造成浓差极化，以及土体含水率变化等因素也会导致电流降低。该电流变化与现有研究文献[17~19]中电流变化是一致的。

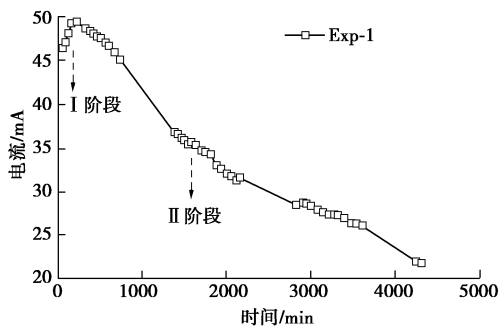


图 5 对照组试验电流随时间变化
Fig. 5 Change of test current with time in control group

电动修复换水试验的电流变化如图 6、7 所示，电流同样存在 I 和 II 阶段。同时在图中都存在电流突变点，这是为了保持电解槽的 pH 值，采用控制剂溶液对阴极电解槽进行了换水（即更换新的电解液）操作，土体中大量离子迁移出装置，导致电流急剧下降。每次换水结束后电流又会重新进入 I 和 II 阶段，随着换水次数的增加电流 II 阶段逐渐变成了电流稳定阶段。可能是由于随着换水次数的增加模型回路中电流减少，导致模型中各种反应都减弱，特别是电解水反应

明显减弱, 模型中各种作用相互平衡, 可移动离子的含量保持相对稳定。

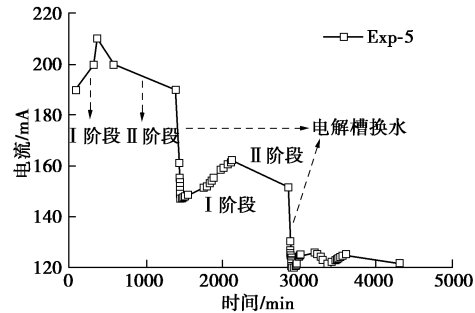


图 6 醋酸溶液组中电流随时间变化

Fig. 6 Change of current with time in acetic acid solution group

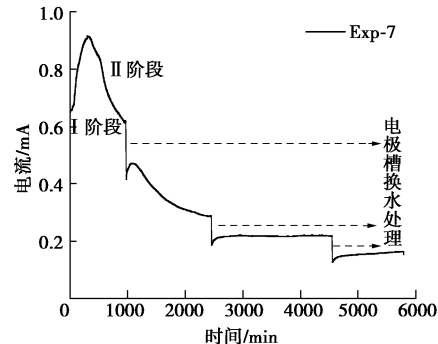


图 7 Exp-7 组试验电流随时间变化

Fig. 7 Change of current with time in Exp-7 test

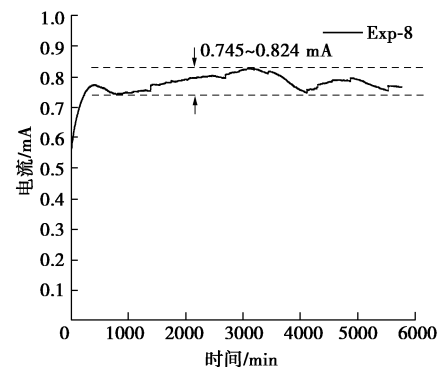


图 8 Exp-8 组试验电流随时间变化

Fig. 8 Change of current with time in Exp-8 test

2.3 电动修复后土壤的 pH 分布

铅污染土完成电动修复试验后, 通过排水孔将阴、阳极室中的液体全部放出, 将土体沿高度方向分成 3 层、沿长度方向分成 5 个区域, 如图 9 所示, 一组试验共取 15 个点位进行 pH 测量, 然后将测量结果通过 Surfer 软件绘制 pH 等值线。

图 10 为电动修复换水试验纵断面 pH 的测量结果, 图 10 (a) Exp-1 在通电完成后阴极区土壤 pH 升高、阳极区土壤 pH 降低, 纵截面大部区域 pH 都大于 5, 这使得铅离子极易形成氢氧化物沉淀, 导致铅离子无法在电场作用下迁移出土壤。图 10 (b) 柠檬酸组, 柠檬酸的加入阻止了土壤 pH 升高, 控制土壤整个区域的 pH 均小于 5, 有利于铅离子的迁移。Exp-3 柠檬

酸缓冲溶液组, 其平均土体 pH 值为 3.6, 与 Exp-2 比较, 可知向土体中加入柠檬酸缓冲溶液比只加柠檬酸能更好地控制土体的 pH。

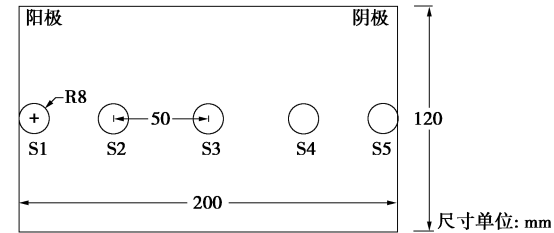
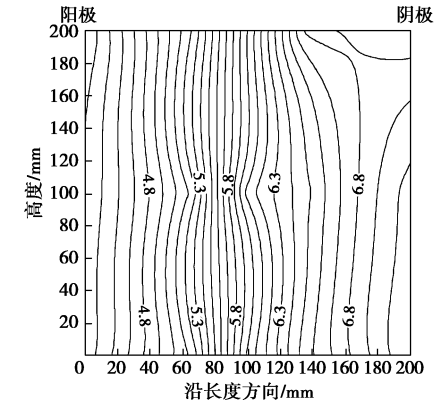


图 9 土体横截面取样点布置图

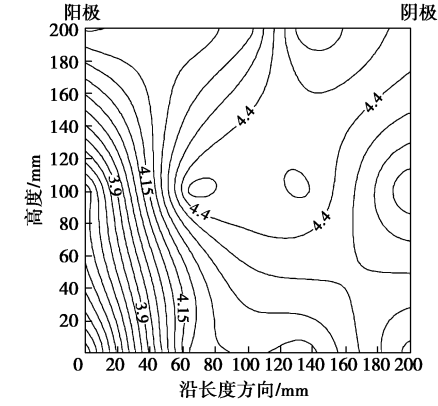
Fig. 9 Layout of sampling points of soil

图 10 (c), (d) 分别为醋酸缓冲溶液组与醋酸组, 对比这两组同样发现缓冲溶液组可以更好地控制土壤 pH, 为重金属离子顺利迁移提供一个良好的介质环境。观察图 10 (b) ~ (d) 可以发现, 加入醋酸的土体 pH 明显比加入柠檬酸的土体 pH 高, 是由于在测定土壤 pH 前需要对土样进行干燥处理, 本次试验采用 40℃ 下烘干, 导致醋酸有部分挥发, 所以图 10 (c), (d) 测出来的 pH 偏高。

根据前面分析可知醋酸类添加剂与柠檬酸类添加剂在控制土体 pH 上来说差异不大, 柠檬酸类添加剂略优。缓冲溶液组在控制土壤 pH 的效果优于只加酸的试验组, 从控制土体 pH 的角度来说, 缓冲溶液组去除铅的效果应该更好, 即柠檬酸缓冲溶液与醋酸缓冲溶液效果更好。



(a) Exp-1



(b) Exp-2

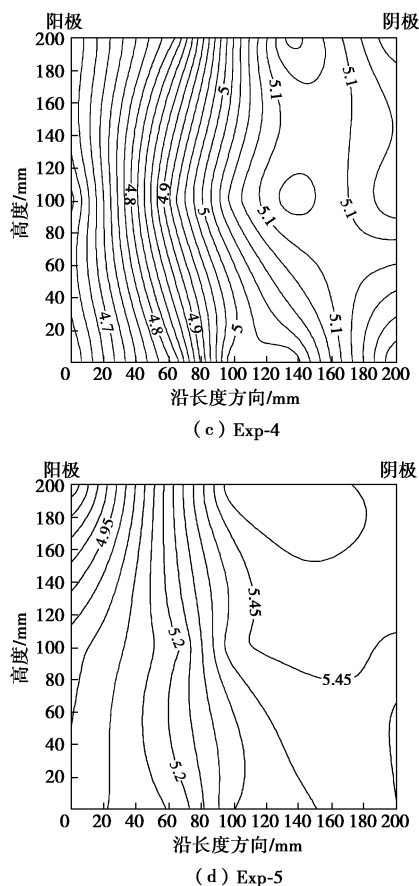


图 10 电动修复换水试验后土壤纵截面的 pH 分布图

Fig. 10 pH profile of vertical soil cross-section of each group after updating electrolyte experiments

图 11 为 Exp-8 组电动修复循环试验结束后土体 pH 值, 与 Exp-7 电动修复换水试验土体 pH 值比较发现土体整体 pH 差别不大, 说明依靠蠕动泵循环两极电解液起到了维持土体 pH 的作用, 电解水产生的 H^+ 和 OH^- 对土体的干扰明显减小。观察图 11 可以发现土体 pH 由阳极向阴极逐渐递减, 可能是电解水产生的 H^+ 和 OH^- 大部分都中和了, 仅仅是土中预先加入的醋酸电离的氢离子向阴极移动, 导致阳极区土体 pH 高于阴极土体 pH。

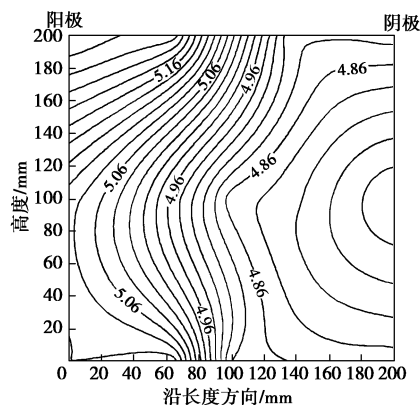


图 11 Exp-8 试验后土壤纵截面的 pH 分布

Fig. 11 pH distribution of soil longitudinal section after Exp-8 test

2.4 电动过程中土壤中铅的迁移和分布

电动修复换水试验结束后, 对土样各不同点位取样, 使用火焰原子吸收光谱法测定并计算出其中铅元素含量, 同时测得试验前污染土铅元素含量为 508 mg/kg。测得表 2 中各组试验的 Pb 残余量见图 12。图 12 中 Exp-1 (对照组) 电动处理后, 铅明显在阴极富集, 是由于阴极电解水产生了大量的 OH^- 并不断地向阳极迁移, 使得靠近阴极附近形成碱性区, 从图 12(a) Exp-1 中 pH 分布可知在靠近阴极区 pH 明显增大, 造成铅离子生成氢氧化铅沉淀无法在电场作用下迁移, 同时沉淀物阻塞了孔隙使得未形成沉淀的铅离子也难以迁移, 由此可以看出在重金属去除过程中控制 pH 的重要性。

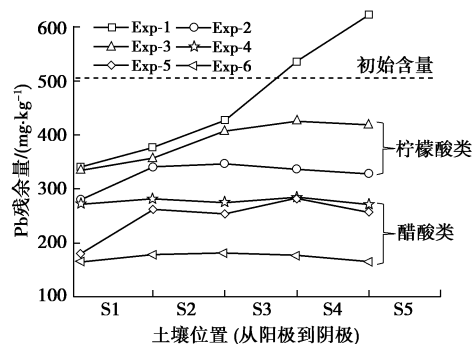


图 12 电动处理后土壤各截面残留的铅含量

Fig. 12 Residual lead content in soil after electric treatment

在图 12 中发现加了柠檬酸的试验组 (Exp-2、Exp-3) 比加醋酸的试验组 (Exp-4~Exp-6) 重金属去除效果差, 这与上文 Visual MINTEQ 软件模拟结果可以相互印证, 说明柠檬酸根会与铅离子生成难电离物质反而抑制了铅离子的去除。图 12 中 Exp-5 在 S4 位置 Pb 含量要高些, 这是由于 H^+ 的迁移速度是 OH^- 的 1.8 倍^[20], 使得土体在阴极附近会形成一个 pH 突变区, 造成向阴极迁移的重金属离子在该区域容易沉淀下来^[21], 从而使得该区域铅的去除效果比其他位置差。

图 13 为 Exp-7 电动修复后铅残余分布图, 发现铅残余量由阳极向阴极逐渐递减。阳极区 S1 处铅去除率最低, 为 60.24%, 阴极区 S5 处铅去除率最高, 为 91.68%, 土体铅平均去除率为 76.87%。根据土体中铅的分布情况, 可以说明在电动修复过程中铅的络合离子是由阴极向阳极移动, 在阳极区域富集, 这与表 4 中模拟 EDTA-2Na 使大部分铅离子变为负离子是一致的。同时收集试验 Exp-7 中全部阴、阳极电解液, 通过 AAS 检测电解液中铅元素含量, 发现阳极电解液中铅含量占总迁移出铅含量的 84.6%, 阴极电解液中铅含量占总迁移出铅含量的 7.6%, 其他占比 7.8%。说明铅元素大部分都从阳极迁移出土体。

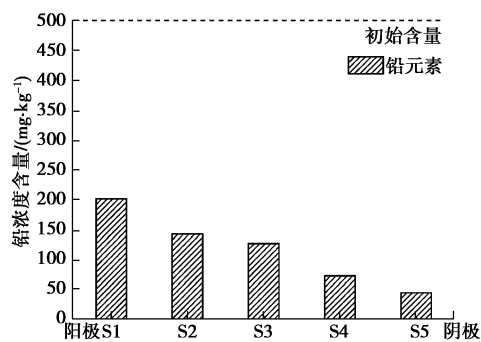


图 13 试验 Exp-7 电动处理后土壤各点位残留铅含量

Fig. 13 Residual lead content in soil at various points after Exp-7 test electric treatment

图 14 为 Exp-8 电动修复后铅残余量分布,其中阳极区 S1 处铅去除率 33.07%, S2 处铅去除率 45.08%, S3 处铅去除率 72.83%, S4 处铅去除率 86.42%, 阴极区 S5 处铅去除率最高达 97.44%, 土体铅平均去除率 66.97%。土体铅的残余量规律与试验 Exp-7 一致,说明铅是由阴极向阳极迁移。通过比较 Exp-7 与 Exp-8 铅的去除率,发现循环试验的铅去除效果比换水试验差,可能是由于吸附树脂对铅的吸附效果较差,导致部分从阳极迁移出的铅离子又回到土的阴极区并重新开始迁移,最后导致大量的铅在阳极区富集。

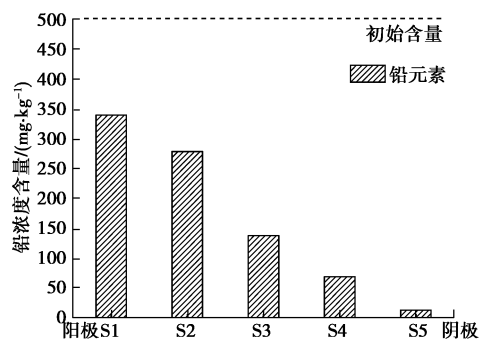


图 14 试验 Exp-8 电动处理后土壤各点位残留铅含量

Fig. 14 Residual lead content in soil at various points after Exp-8 test electric treatment

通过收集 Exp-8 阴、阳极电解液并使用 AAS 检测铅元素含量,收集全部树脂使用微波消解和 AAS 方法测量其中铅元素含量,检测结果见表 5。阴极电解液中铅含量最高占比 68.35%,其次为吸附树脂中 20.2%,阳极电解液中 5.42%,还有 6.08%迁移出的铅未检测出,可能是土中迁移出的铅只有土样中检测出的 93.97%,也可能在收集电解液时存在误差。由于检测出吸附树脂中只吸附了迁移出铅的 20.2%,直接说明吸附树脂效果差,没有很好地起到吸附铅的作用,也印证了循环试验铅去除效率下降的原因。

试验Exp-10为不施加电压只进行电解槽溶液循环,与前面的试验比较。试验同样进行4 d,结束后,

取阴、阳极槽液体通过AAS测量铅含量,吸附树脂先微波消解再进行AAS测量,最后检测出阴极电解槽中铅元素占原污染土中铅含量的2%,阳极电解槽中铅元素占原污染土中铅含量的2.1%,吸附树脂中占4.25%,所以通过离子扩散和蠕动泵循环的冲刷作用迁移出的铅离子占原土的8.35%。说明通过电动修复法去除重金属是有效的,该试验中重金属迁移主要还是依靠电渗流和离子迁移等途径,离子扩散和电解液循环对土体冲刷作用迁移出的重金属占比较少。

表 5 各部分铅元素含量占迁移出总量的比值

Table 5 Ratios of lead content in each part to total amount of migration

铅迁移出的位 置	吸附树 脂	阴极电解 液	阳极电解 液	其 他
占比/%	20.20	68.35	5.42	6.08

3 结 论

本文通过不同的添加剂并结合两种不同的电动修复方法对铅污染土进行修复,针对修复过程中的电流变化、土体pH、重金属离子形式以及修复后污染土的重金属残留量进行详细的分析,得出以下4点结论。

(1)电动修复换水试验电流变化主要分电流上升和下降两阶段,每次换水结束后重复出现电流变化两阶段,且随着换水次数的增加,电流下降阶段逐渐变为电流稳定阶段;电动修复循环试验的电流变化主要为上升和小幅波动两阶段,明显区别于换水试验电流变化规律。

(2)针对铅污染土的电动去除,通过Visual MINTEQ模拟发现柠檬酸与铅离子易生成难电离的物质,不利于在电场作用下迁移,试验也验证了醋酸类的添加剂比柠檬酸类的添加剂对铅的去除效果要好;醋酸缓冲溶液添加剂与醋酸溶液添加剂对铅的去除效果差异不大,但是缓冲溶液类添加剂控制土体pH的能力强于单纯加酸的添加剂,所以电动法去除土体中重金属铅关键是要控制在电动过程中重金属本身的形态。

(3)根据不同电动修复手段后土体pH的比较,发现阴、阳极电解液循环对控制土体pH是有效的;电动修复换水试验Exp-7铅平均去除率为76.87%,且移除的铅84.6%都从阳极迁移出,说明加入EDTA2Na添加剂让铅离子绝大多数形成了带负电的稳定离子,在电场作用下从阳极迁移出土体;电动修复循环试验Exp-8铅平均去除率66.97%,相比换水试验Exp-7去除率下降,主要是吸附树脂的吸附效果不佳。

(4) 根据试验Exp-10, 发现离子扩散作用和循环引起的冲刷作用迁移出的重金属较少, 占比小于10%, 说明各试验中重金属的去除主要依靠电极板所施加的电场, 进一步说明电动法的有效性。

参考文献:

- [1] 李 欣. 电动修复技术机理及去除污泥和尾砂中重金属的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007: 1 - 8. (LI Xin. Research on the Principle of Electro-Remediation Technology and Application in Removal of Heavy Metal in Sludge and Tailings[D]. Changsha: Hunan University, 2007: 1 - 8. (in Chinese))
- [2] 刘又畅. 电动力学新技术及其在重金属污染土壤修复中的应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014: 1 - 5. (LIU You-chang. A New Electrokinetic Technique and its Application in Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014: 1 - 5. (in Chinese))
- [3] 庄艳峰. 电渗排水固结的设计理论和方法[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(增刊): 152 - 155. (ZHUANG Yan-feng. Theory and design method for electro-osmotic consolidation[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(S0): 152 - 155. (in Chinese))
- [4] 王协群, 邹维列. 电动土工合成材料的特性及应用[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(6): 62 - 65. (WANG Xie-qun, ZOU Wei-lie. Characteristics and application of electric geosynthetics[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 24(6): 62 - 65. (in Chinese))
- [5] 庄艳峰, 邹维列, 王 钊, 等. 一种可导电的塑料排水板: 201210197981.4[P]. 2012-10-10. (ZHUANG Yan-feng, ZOU Wei-lie, WANG Zhao, et al. A Conductive Plastic Drainage Board: 201210197981.4[P]. 2012-10-10. (in Chinese))
- [6] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5): 10 - 11. (Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National soil pollution survey communique[J]. China Environmental Protection Industry, 2014, 36(5): 10 - 11. (in Chinese))
- [7] 袁立竹. 强化电动修复重金属复合污染土壤研究[D]. 长春: 中国科学院大学东北地理与农业生态研究所, 2017: 37 - 39. (YUAN Li-zhu. Enhanced Electrokinetic Remediation of Multi-Metals Contaminated Soil[D]. Changchun: Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, University of Chinese Academy of Sciences, 2017: 37 - 39. (in Chinese))
- [8] AMMAMI M T, BENAMAR A, WANG H, et al. Simultaneous electrokinetic removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and metals from asediment using mixed enhancing agents[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(7): 1801 - 1816.
- [9] 吴 蝉, 袁松虎, 万金忠, 等. 原电池驱动污染高岭土中镉的点动力修复[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 168 - 171. (WU Chan, YUAN Song-hu, WAN Jin-zhong, et al. Point-dynamic repair of cadmium in polluted kaolin by primary battery[J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(2): 168 - 171. (in Chinese))
- [10] 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, 8(2): 577 - 581. (LU Xiao-cheng, HUANG Xing-fa, CHENG Yu-jia, et al. Research on the electrokinetic remediation of Cu(II) pollution in simulated soil components kaoline and montmorillonite[J]. Sciencepaper Online, 2007, 8(2): 577 - 581. (in Chinese))
- [11] 甘文君, 何 跃, 张孝飞, 等. 电镀厂污染土壤重金属形态及淋洗去除效果[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(1): 82 - 87. (GAN Wen-jun, HE Yue, ZHANG Xiao-fei, et al. Speciation analysis of heavy metals in soils polluted by electroplating and effect of washing to the removal of the pollutants[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(1): 82 - 87. (in Chinese))
- [12] 杨长明, 李建华, 仓 龙. 城市污泥重金属电动修复技术与应用研究进展[J]. 净水技术, 2008, 27(4): 1 - 4. (YANG Chang-ming, LI Jian-hua, CANG Long. A review: electrokinetic remediation technology and its applications for heavy metals removal from sewage sludge[J]. Water Purification Technology, 2008, 27(4): 1 - 4. (in Chinese))
- [13] 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006[S]. 2006. (Hygienic Standard for Drinking Water: GB 5749—2006[S]. 2006. (in Chinese))
- [14] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. (China National Environmental Monitoring Center. Modern Analysis Method of Soil Elements[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1992. (in Chinese))
- [15] KIMURA T, TAKASE K I, TANAKA S. Concentration of copper and a copper-EDTA complex at the pH junction

- formed in soil by an electrokinetic remediation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(3): 668 - 672.
- [16] 李俊翔. 电动修复土壤重金属(Pb)污染的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016: 25 - 27. (LI Jun-xiang. Research on Remediating Heavy Metals Pb Contaminated Soil by Electrokinetic[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016: 25 - 27. (in Chinese))
- [17] 温东东. 重金属污染土壤电动修复[D]. 上海: 华东理工大学, 2017: 14 - 16. (WEN Dong-dong. Electrokinetic Remediation of Soil Contaminated by Heavy Metals and its Mechanism[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017: 14 - 16. (in Chinese))
- [18] 樊萌. 城市生活垃圾焚烧飞灰中重金属(Cd/Pb/Zn)添加电动去除实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013: 39 - 40. (FAN Meng. Study on Enhanced Electrokinetic Removal Technology on Heavy Metals(Cd/Pb/ Zn)in Municipal Solid Waste Incinerate Fly Ash[D]. Chongqing: Chongqing University, 2013: 39 - 40. (in Chinese))
- [19] 樊广萍, 朱海燕, 郝秀珍, 等. 不同的添加试剂对重金属污染场地土壤的电动修复影响[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(5): 1458 - 1465. (FAN Guang-ping, ZHU Hai-yan, HAO Xiu-zhen, et al. Electrokinetic remediation of an electroplating contaminated soil with different enhancing electrolytes[J]. China Environmental Science, 2015, **35**(5): 1458 - 1465. (in Chinese))
- [20] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(13): 2638 - 2647.
- [21] LI D, HUANG T, LIU K. Near-anode focusing phenomenon caused by the coupling effect of early precipitation and backward electromigration in electrokinetic remediation of MSWI fly ashes[J]. Environmental Technology, 2016, **37**(2): 216 - 227.

《岩土工程学报》征订启事

《岩土工程学报》创办于1979年,是我国水利、土木、力学、建筑、水电、振动等六个全国性学会联合主办的学术性科技期刊。由南京水利科学研究院承办,国内外公开发行。主要刊登土力学、岩石力学领域中能代表当今先进理论和实践水平的科学研究和工程实践成果等。报道新理论、新技术、新仪器、新材料的研究和应用。欢迎国家自然科学基金项目及其他重要项目的研究成果向本刊投稿,倡导和鼓励有实践经验的作者撰稿,并优先刊用这些稿件。主要栏目有黄文熙讲座、综述、论文、短文、工程实录、焦点论坛、讨论和简讯等。

本刊被《中文核心期刊要目总览》连续多年确认为核心期刊,并在建筑类核心期刊中位于前列;本刊被科技部“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)及“中国科技论文与引文数据库”收录;本刊被中国科学院“中国科学引文数据库”收录;本刊被“中国知网”全文收录及“中国学术期刊综合评价数据库”收录;本刊被“工程索引 Ei Compendex 数据

库”和“日本科学技术振兴机构数据库 JST”等国际数据库收录。本刊网址(www.cgejournal.com)全文发布本刊所有刊载文章。

本刊读者对象为土木建筑、水利电力、交通运输、矿山冶金、工程地质等领域中从事岩土工程及相关专业的科研人员、设计人员、施工人员、监理人员和大专院校师生。

本刊为月刊, A4 开, 双栏排版, 192 页, 每月中旬出版, 每期定价 40 元, 全年定价 480 元。

本刊国际标准刊号 ISSN 1000 - 4548, 国内统一刊号 CN 32 - 1124/TU, 国内发行代号 28 - 62, 国外发行代号 MO 0520。欢迎广大读者在全国各地邮局订购, 也可在编辑部订购(不另收邮费)。编辑部订购地址: 南京虎踞关 34 号《岩土工程学报》编辑部; 邮编: 210024; 联系电话: 025-85829534, 85829543, 85829553, 85829556; 传真: 025-85829555; E-mail: ge@nhri.cn。

《岩土工程学报》编辑部