

高岭土模拟铜污染土壤电动力学修复

刘 剑 张惠灵 周思思 张元元 任大军*

(武汉科技大学资源与环境工程学院, 武汉 430081)

摘 要 采用电动力学方法修复重金属污染土壤。研究中采用高岭土模拟铜污染土壤, 结合电动力学修复理论, 考察了不同电压、添加络合剂条件下铜的修复效果。结果表明, 当电压强度为 0.5 V/cm 时, 最靠近阴极部分的土壤中 Cu^{2+} 的 C/C_0 为 1.596, 当电压强度为 1 V/cm 时, C/C_0 为 2.245, 说明适当提高电压强度能够有效的增加 Cu^{2+} 的迁移效果; 土壤中未加入络合剂时, Cu^{2+} 大部分集中在第 5 段土壤中, C/C_0 为 1.339, 在土壤中加入络合剂以后 Cu^{2+} 大部分集中在靠近阴极部分的土壤中, C/C_0 为 1.716, 说明在污染土壤中加入一定量的络合剂可以与 Cu^{2+} 结合生成螯合物, 提高 Cu^{2+} 的迁移效果。

关键词 电动力学 铜 修复 污染土壤

中图分类号 X53 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)12-4694-05

Remediation of kaolin simulated copper contaminated soil by electrodynamics

Liu Jian Zhang Huiling Zhou Sisi Zhang Yuanyuan Ren Dajun

(College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract Remediation of the heavy metal contaminated soil was researched by electrokinetic technology. Kaolin was used as copper contaminated soil. Combined with the electrokinetic theory, the remediation effect of copper contaminated soil under different voltages and added complexing agent was tested. The results showed that the C/C_0 of Cu^{2+} closest to the cathode was 1.596 when the voltage strength was 0.5 V/cm, but the C/C_0 of Cu^{2+} was 2.245 when the voltage strength was 1 V/cm. It could be concluded that migration effect of copper was enhanced by increasing voltage strength. Besides, when there was not a certain amount of complexing agent in the copper contaminated soil, most of Cu^{2+} were in the fifth soil and the C/C_0 of Cu^{2+} was 1.339. When a certain amount of complexing agent was added into the copper contaminated soil, most of the Cu^{2+} were in the soil closest to the cathode and C/C_0 was 1.716. It could be seen that adding a certain amount of complexing agent could generate a kind of chelate with copper to enhance migration effect of copper.

Key words electrodynamics; copper; remediation; contaminated soil

重金属污染一直是全世界关注的重要环境问题之一^[1-4]。土壤的重金属污染以其长期性和不可逆性等特点成为该研究领域的重点和难点^[5-9]。由于铜污染物在土壤中不易被植物高效吸收, 增加了其从土壤中去掉的难度, 传统的植物修复等技术效率较低, 而土壤污染的电动力学修复具有人工耗费少、接触有害物质少并经济效益较高等优点。电动力学修复技术近年来发展很快, 是近 10 年发展起来的绿色修复技术, 该方法已经被用于重金属和有机污染物的治理, 并显示出良好的应用前景^[10-12]。

电动修复是指在污染土壤中插入电极对, 并以低压直流电, 污染物(包括重金属离子和有机污染物)在电场作用下向电极室迁移, 然后通过工程

化的收集系统收集起来, 进行集中处理^[13]。国内外学者对电动修复的机理和实际应用都做了大量的研究, 包括不同电压, 不同缓冲液以及添加一定量的络合剂等物质对电动修复效果的影响^[14, 15]。本实验拟采用电动力学技术, 用高岭土(高岭土成分较为简单, 适合 Cu^{2+} 迁移机理的分析)模拟铜污染土壤, 研究不同电压以及添加络合剂条件下土壤中 Cu^{2+}

基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2010CDB03502)

收稿日期:2011-10-24; 修订日期:2011-12-22

作者简介:刘剑(1986~), 男, 硕士研究生, 电动力学修复重金属污染土壤。E-mail: liujian1986916@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dj_ren@163.com

的迁移效果,为处理类似重金属污染土壤提供了一种思路。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

实验中的主要仪器与设备有电子分析天平,超声波清洗器(KQ2200E),pH计(pB-10),双层调速多用振荡器(HY-6),原子吸收分光光度计(GGX-9A),电热鼓风干燥箱(101型)等。电动力学修复装置为自行设计,见图1,污染土壤区域长度为0.14 m,直径为0.05 m;整个装置还包括直流稳压电源(GPC-306DD),恒流泵(YZ1515),万用表(UT58B),部分连接导线,电极(板状石墨电极)。

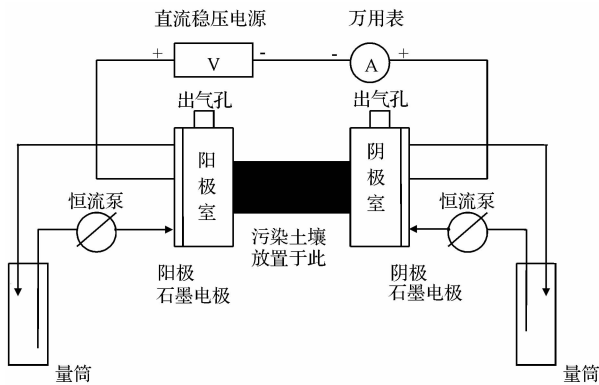


图1 电动力学实验装置

Fig.1 Experimental device of electrodynamics

1.2 试剂与药品

实验试剂主要有:硝酸铜晶体,盐酸,硝酸,氢氟酸,高氯酸,乙酸铵,冰乙酸,柠檬酸,硝酸钾,EDTA-2Na,土壤样品为盒装高岭土。所用试剂均为分析纯。

1.3 实验方案

1.3.1 不同电压条件下的修复实验

实验编号为A1和A2。A1的电压强度为1 V/cm, A2的电压强度为0.5 V/cm。A1和A2的其他实验条件相同:阴极缓冲液加入柠檬酸1.12 g(柠檬酸与硝酸铜的质量比为4:1^[16],计算得到柠檬酸的质量为1.12 g),阳极缓冲液乙酸浓度为0.1 mol/L,通电时间为6 d,土壤含水率为40%。

1.3.2 增加络合剂条件下的修复实验

实验编号为B1和B2。B1无络合剂,B2加入EDTA-2Na(浓度为2 mmol EDTA-2Na/kg土壤^[16],

B2中EDTA-2Na总质量为0.372 g)。B1和B2的其他实验条件相同:阴极缓冲液乙酸铵浓度为0.01 mol/L,阳极缓冲液乙酸浓度为0.1 mol/L,通电时间为6 d,土壤含水率为40%。

1.4 实验分析方法

实验过程中定时监测全电路的电流以及阴阳极室缓冲液的pH。

实验结束后,将土壤平均切分成7份,称取每一段土壤的总质量,并将每一部分搅拌均匀。待土壤风干后,分别测定每部分的pH及Cu²⁺的含量。

1.4.1 电流值测定

直接从万用表中读出电流值。

1.4.2 pH值的测定

阴阳极室缓冲液的pH通过移液管转移到烧杯中,然后用pH计测定。

实验结束后,各部分土壤pH值的测定:待土壤风干后,捣碎,准确称取1 g土于聚乙烯离心管中,加入10 mL去离子水(水土比为10:1),超声萃取10 min,静置30 min。将上清液用胶头滴管吸出,转移到另一个干净的聚乙烯离心管中,将pH计探头小心插入上清液中,直至玻璃球部被完全浸没,待读数稳定后记录数值^[16]。

1.4.3 铜离子浓度的测定

待土壤风干后,捣碎,准确称取0.2 g试样于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,用去离子水润湿后加入10 mL盐酸,于通风橱中用电炉低温加热,待蒸发至约3 mL左右时,取下稍冷,然后加入5 mL硝酸,5 mL氢氟酸,3 mL高氯酸,继续在电炉上中温加热,为了达到良好的溶解效果,应经常摇动烧杯。当加热到冒浓烟时,视消解情况可再加入3 mL硝酸,3 mL氢氟酸,1 mL高氯酸,重复上述消解过程。当白烟基本冒尽且烧杯内容物呈粘稠状时,取下稍冷,用去离子水冲洗,并加入1 mL硝酸。然后将溶液定容到50 mL容量瓶中,备测。用原子吸收分光光度法测量溶液中Cu²⁺浓度(GB/T 17138-1997)。

2 实验结果与分析

2.1 阴阳极室pH的变化

图2为A1和A2阴阳极室pH变化曲线。从图中可以看出A1阳极室pH开始呈下降趋势,之后呈现缓慢上升的趋势,主要是由于在土壤两端通以直流电压后,阳极电解产生H⁺,使阳极室pH降

低^[17],此外阳极室加入了柠檬酸,使得初始 pH 值较低,之后 pH 上升主要是因为实验后期电解的 H^+ 较前期减少,一部分 H^+ 与 OH^- 反应生成 H_2O ,使 pH 上升。A2 阳极室 pH 基本稳定在 2.7~2.9 之间,主要是由于 A2 电压强度大,阳极电离出更多的 H^+ ,所以阳极室整体 pH 保持在较低的范围。A1、A2 阴极室 pH 呈上升趋势,其中 A1 阴极室 pH 上升到一定程度后开始缓慢下降,主要是因为实验后期电解的 OH^- 较前期减少,一部分 OH^- 与 H^+ 反应生成 H_2O ,使 pH 下降;而 A2 阴极室 pH 呈持续上升趋势是由于 A2 的电压强度较大,电解出更多的 OH^- ,由于本实验时间为 6 d,使得 A2 阴极室 pH 未出现最大值。

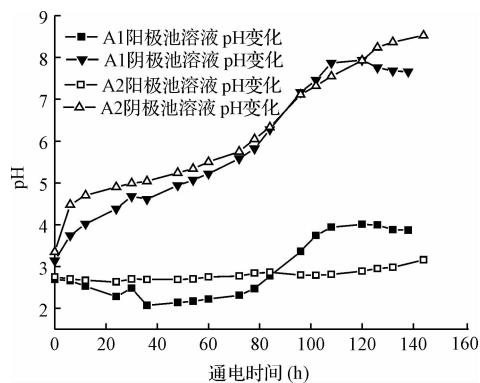


图2 A1和A2阴阳极室pH变化

Fig.2 pH changes in anode chamber of A1 and A2

图3为B1,B2阴阳极室缓冲液的pH随时间的变化曲线。从图中可以看出B1,B2的变化趋势与A1,A2趋势基本一致。阳极室pH开始呈下降趋势,之后缓慢上升;阴极室pH开始呈上升趋势,之后缓慢下降。

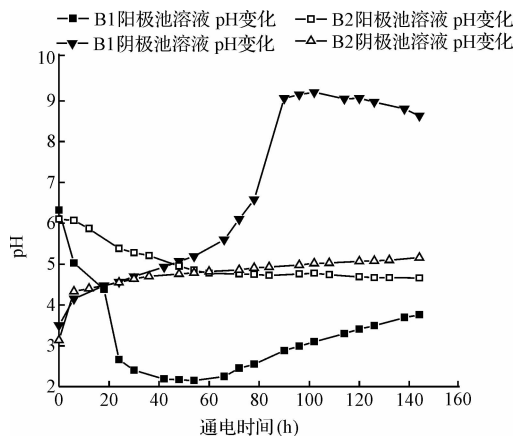


图3 B1和B2阴阳极室pH变化

Fig.3 pH changes in anode chamber of B1 and B2

2.2 电流的变化

图4为电流随时间的变化曲线。从图中可以看出实验初始阶段电流呈逐渐上升趋势,之后开始缓慢下降。上升主要是由于刚开始阳极不断电解产生大量的 H^+ ,这些 H^+ 不断的向阴极移动,使得电解质的浓度增大,从而使电流增大^[18]。而后电流下降,主要原因有:电解产生的气体附着在电极上,阻碍导电;阳极产生的 H^+ 和阴极产生的 OH^- 在土壤中发生中和反应产生 H_2O ,使离子浓度降低,导致电流下降。其中A1的起始电流与A2比较相对较低,且整个实验过程中,A2的电流均高于A1,主要是由于A2的电压强度高于A1,电离出的离子多于A1,因此A2的电流高于A1。

B1,B2变化趋势与A1,A2相近。从图4中可以看出B1的电流明显高于B2,主要原因可能是由于B2在土壤中加入了EDTA-2Na,易与 H^+ 和 Cu^{2+} 结合生成螯合物^[19],使得体系中离子浓度有所下降,所以电流相对也较低。

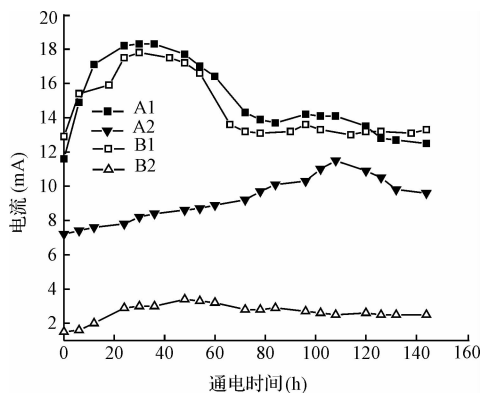


图4 电流随时间的变化

Fig.4 Changes of current with time

2.3 实验后各段土样 pH

图5为实验后各段土壤的pH。从图中可以看出,距阳极距离越近pH越低,距阳极越远pH越高,这主要是由于阳极产生 H^+ 使得阳极附近土壤酸化,阴极产生 OH^- 使阴极附近土壤呈碱性^[20]。由于在阳极池加入了柠檬酸,使得最靠近阳极的pH较低;最靠近阴极的pH因为加入了乙酸,pH相对也较低。其中,A2与A1相比靠近阳极附近的几段土壤的pH相对较低,主要原因是A2增加了电压强度,电解的 H^+ 浓度增加。由此可以看出,电压强度越大,土壤pH变化越明显。

B1,B2的变化趋势与A1,A2相近,距阳极距离

越近 pH 越低,距阳极越远 pH 越高。由于在阴极室加入了乙酸作为缓冲溶液,起到了中和酸化的作用,使得最靠近阴极部分土壤的 pH 未呈碱性。

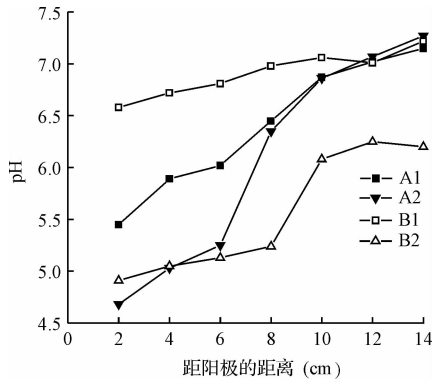


图 5 土壤 pH 的变化

Fig. 5 Changes of pH in the soil

2.4 实验后各段土样铜的浓度

图 6 为实验后各段土壤中 Cu^{2+} 的浓度变化,以 C/C_0 表示, C 表示实验结束后土壤中 Cu^{2+} 的浓度, C_0 表示土壤中初始 Cu^{2+} 浓度。从图中可以看出, A1 中 Cu^{2+} 浓度随着距阳极距离增加而增大, A2 中 Cu^{2+} 基本富集在最靠近阴极部分的土壤中,理论上 Cu^{2+} 的迁移是由阳极向阴极移动^[21]。A1、A2 中 Cu^{2+} 大部分已经迁移到最靠近阴极部分的土壤中, A2 中迁移效果更好,主要是由于 A2 电压强度高于 A1, 电流也更大, Cu^{2+} 迁移更彻底。由于本实验时间为 6d, 使得一部分 Cu^{2+} 未完全迁移到阴极地区, 增加迁移时间可能会达到更好的迁移效果。

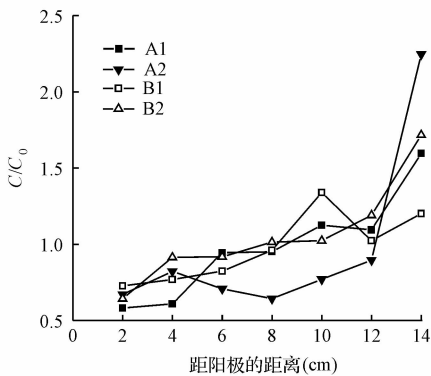


图 6 Cu^{2+} 在土壤中的分布

Fig. 6 Distribution of Cu^{2+} in the soil

B1 中 Cu^{2+} 大部分都集中在第 5 段土壤中。第 5 段土壤中 Cu^{2+} 的浓度高于第 6、7 段土中 Cu^{2+} 的浓度, 主要原因是由于阴极产生出的 OH^- 抑制了 Cu^{2+} 的迁移, 同时可能由于迁移时间为 6 d, 导致

Cu^{2+} 未能完全迁移到阴极, 是否迁移时间越长越有利于 Cu^{2+} 迁移到阴极有待进一步的考证。B2 中大部分 Cu^{2+} 迁移到最靠近阴极部分的土壤中, 主要原因是在土壤加入了 EDTA-2Na 作为络合剂, EDTA-2Na 能够有效与 Cu^{2+} 结合生成络合物, 从而避免了 Cu^{2+} 与 OH^- 反应而生成沉淀, 提高了铜的迁移效果。

3 结 论

(1) 在修复过程中, 由于阴阳极的电解作用, 使得阴阳极室和土壤的 pH 发生明显变化。

(2) Cu^{2+} 在电场力的作用下向阴极方向迁移, 适当的增加电压强度能够有效的增强 Cu^{2+} 的迁移效果, 当电压强度为 1 V/cm 时, Cu^{2+} 大部分迁移到最靠近阴极部分的土壤中。

(3) 在土壤中加入一定量的络合剂, 例如 EDTA-2Na, 能够和 Cu^{2+} 结合生成螯合物, 避免与 OH^- 生成沉淀, 能够提高 Cu^{2+} 的迁移效果。

参 考 文 献

- [1] 郑燊燊, 申哲民, 陈学军, 等. 电动修复 Cd 污染土壤的 DBLM 模型. 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. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 443-448 (in Chinese)
- [2] Trombly J. Electrochemical remediation takes to the field. Environmental Science & Technology, 1994, 28(6): 289-291
- [3] Lageman R. Electro-reclamation applications in the Netherlands. Environmental Science & Technology, 1993, 27(13): 2648-2650
- [4] Acar Y. B., Alshawabkeh A. N. Principles of electrokinetic remediation. Environmental Science & Technology, 1993, 27(13): 2638-2647
- [5] Suer Y. B., Gitye K., Allard B. Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electro remediation. Environmental Science and Technology, 2003, 37(1): 177-181
- [6] Manna M., Sanjay K., Shekhar R. Electrochemical cleaning of soil contaminated with a dichromate lixiviant. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1-4): 401-406
- [7] Sanjay K., Arora A., Shekhar R., et al. Electro remediation of Cr(VI) contaminated soils: Kinetics and energy ef-

- iciency. *Colloids and Surfaces A*, **2003**, 222 (1-3): 253-259
- [8] Zhou D. M., Roman Z., Kurt C. Electrochemical remediation of copper contaminated kaolinite by conditioning anolyte and catholyte pH simultaneously. *Journal of Environmental Sciences (China)*, **2003**, 15(3):396-400
- [9] Turer D., Genc A. Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis. *Journal of Hazardous Materials*, **2005**, 119(1-3):167-174
- [10] Saichek R. E., Reddy K. R. Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2005**, 35(2):115-192
- [11] 陆小成, 陈露洪, 徐泉, 等. 污染土壤电动修复. *环境科学*, **2004**, 25(增刊):89-91
Lu Xiaocheng, Chen Honglu, Xu Quan, et al. Electrokinetic remediation of contaminated soil. *Environmental Science*, **2004**, 25(Supplement):89-91 (in Chinese)
- [12] Acar Y. B., Gale R. J., Alshwabkeh A. N., et al. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, **1995**, 40(3):117-137
- [13] Lageman R. Electro reclamation. *Environmental Science & Technology*, **1993**, 27(13):2648-2650
- [14] 郑孟嘉. 以电化学方法处理受镉、铅污染土壤之研究. 台湾: 台湾大学化学工程研究所硕士学位论文, **2000**
Zheng mengjia. The research of electrochemical method handling cadmium and lead contaminated soil. Taiwan: Master's Degree Thesis of University Institute of Chemical Engineering, **2000** (in Chinese)
- [15] 张锡辉, 王慧, 罗启仕. 电动力学技术在受污染地下水 and 土壤修复中新进展. *水科学进展*, **2001**, 14(12): 249-255
Zhang Xihui, Wang Hui, Luo Qishi. Electrokinetics in remediation of contaminated groundwater and soils. *Advances in Water Science*, **2001**, 14(12):249-255 (in Chinese)
- [16] 孙泽峰. 镉、铅污染胶东棕壤的电动修复技术研究. 青岛: 中国海洋大学硕士学位论文, **2008**
Sun zefeng. Electro kinetic remediation of cadmium and lead contaminated brunisolic soil of Jiaodong. Qingdao: Master's Degree Thesis of Ocean University of China, **2008** (in Chinese)
- [17] 吴婵. 镉污染土壤的电动力学修复研究. 武汉: 华中科技大学上学硕士学位论文, **2007**
Wu Chan. Study of electro kinetic remediation of cadmium contaminated soil. Wuhan: Master's Degree Thesis of Huangzhong University of Science and Technology, **2007** (in Chinese)
- [18] 郑荣荣, 申哲民, 陈学军, 等. 逼近阳极法电动力学修复重金属污染土壤. *农业环境科学学报*, **2007**, 26(1):240-245
Zheng Shenshen, Shen Zhemin, Chen Xuejun, et al. Electro kinetic remediation of heavy metal contaminated soils using enhanced with approaching anodes technique. *Journal of Agro-Environment Science*, **2007**, 26(1):240-245 (in Chinese)
- [19] 方一丰, 郑余阳, 唐娜, 等. EDTA 强化电动修复土壤铅污染. *农业环境科学学报*, **2008**, 27(2):612-616
Fang Yifeng, Zheng Yuyang, Tang Na, et al. EDTA enhanced electro remediation of lead-contaminated soil. *Journal of Agro-Environment Science*, **2008**, 27(2):612-616 (in Chinese)
- [20] 周光华. 电动力学修复重金属污染土壤实验研究. 上海: 同济大学硕士学位论文, **2009**
Zhou guanghua. The research of electro dynamics remediation of heavy metal contamination soil. Shanghai: Master's Degree Thesis of Tongji University, **2009** (in Chinese)
- [21] 胡宏韬. 铜污染土壤电动修复研究. *环境工程学报*, **2009**, 3(11):2091-2094
Hu Hongtao. Experimental study on electro kinetic remediation of copper contaminated soil. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2009**, 3(11):2091-2094 (in Chinese)