

文章编号:1672-058X(2014)11-0089-04

铅污染土壤电动淋洗联合异位修复实验

谭雪莹, 李 东, 李 洋, 吴昕达, 范 敏

(重庆大学 资源及环境科学学院环境科学系, 重庆 400030)

摘 要: 电动修复技术是一种非常具有潜力的重金属污染土壤修复技术。实验针对某工业污染场地中的铅污染土壤, 采用电动和淋洗相结合的方法对其进行修复; 采用高电压梯度直流电场(40.3 V/cm) 以提高土壤温度, 促进铅的解析, 同时提高离子的电迁移速度; 解析后的铅离子在直流电场作用下从上往下迁移, 随淋洗液流出, 在微负压条件下进入收集瓶; 实验通电时间 80 min, 耗电 337 kWh/m³, 土壤中的铅浓度由原来的 410±16 mg/kg 降至 252±10 mg/kg, 低于重庆市土壤健康风险评估阈值, 实现了修复目标; 结果显示淋洗可以有效阻止铅在阴极聚集形成聚焦带, 提高修复效果。

关键词: 土壤污染; 重金属; 铅; 电动修复; 淋洗

中图分类号: X143

文献标志码: A

当前我国城市化发展的过程中, 许多老的污染企业搬迁到新建工业园区内, 其原有工业场地在开发之前需要进行土壤修复。工业场地土壤污染问题中最常见的是重金属污染, 其中又以铅污染最常见。国内外的研究显示, 电动修复技术可以有效地去除粘土中的铅^[1-8], 被认为是未来最有希望的重金属污染修复技术之一^[9]。电动修复技术可用作异位修复也可用作原位修复, 但由于土壤属性的不均一性, 原位修复的效果难以有效控制^[10, 11]。异位修复因土壤进行了均化预处理, 电动修复效果较易控制, 更易于工程应用。目前有关铅污染土壤的电动修复实验大部分采用实验室配制土壤, 其特点是铅在土壤颗粒表面的吸附不紧密, 解析速度快, 整个电动修复实验中的控制步骤是电迁移过程。当采用来自工业场地的实际铅污染土壤时, 其铅的解析速度往往非常慢, 解析过程成为整个电动修复过程的控制步骤, 而解析过程对温度非常敏感, 因此, 实验中通过提高土壤电压梯度使土壤升温, 以提高实际土壤中铅的解析速度, 同时高电压梯度还可以加快电迁移速度。此外, 为进一步提高修复效率, 本实验还借鉴了铬污染土壤电动修复实验中浸泡的作用^[12], 增加淋洗过程, 以及及时将迁移到阴极端的铅冲离土壤, 避免其在土壤中聚集形成聚焦带。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验采用的铅污染土壤来自重庆市某工业场地, 经过烘干, 碾磨, 过筛(100 目)后, 称取 500±1 g 的干土, 并用纯水配制成含水率为 27.3% 的实验土壤。土壤基本参数见表 1。

表 1 实验土壤基本参数

| 含水率/% | pH | Pb/(mg/kg) | Cr/(mg/kg) | Fe/(mg/kg) | Cu/(mg/kg) | Zn/(mg/kg) | Mn/(mg/kg) |
|-------|-----|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|
| 27.3 | 7.6 | 410±16 | 142±7 | 40 502±1 620 | 55±3 | 74±3 | 726±29 |

收稿日期:2014-02-20;修回日期:2014-05-08.

作者简介:谭雪莹(1989-),女,广西桂林人,硕士研究生,从事土壤修复技术研究.

1.2 分析方法

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF Inno-X Alpha4000, 美国)测定土壤中铅等金属元素的浓度.将万用表(VC86D, 胜利高电子科技有限公司, 深圳)与电脑连接在线监测土壤电压和电流.使用多参数水质分析仪(DZS-707, 精密科学仪器有限公司, 上海)测定淋洗液电导率;使用 pH 试纸测定土壤和淋洗液的 pH 值.电源采用 DYB-1 型直流电泳仪(上海博通化学科技有限公司)和 SVC 500VA 稳压器串接而成.温度测量采用红外线测温仪(UT300A, 优利德科技有限公司)。

1.3 实验装置

实验装置由土壤槽、收集槽、收集瓶和真空泵组成(图 1(a)).土壤槽由 PVC 穿孔板、不锈钢网、滤布组成. PVC 穿孔板用于承托和压实土壤;上层不锈钢网作为阳极,下层不锈钢网作为阴极,二者在土壤中产生垂直直流电场,铅离子沿电场从上往下迁移.滤布防止土壤细颗粒随淋洗液流出.充填的土壤体积为 $14\text{ cm(L)} \times 9\text{ cm(W)} \times 0.9\text{ cm(H)} = 113.4\text{ cm}^3$.收集槽的长、宽与土壤槽一致,便于收集淋洗液,与收集瓶、真空泵连接.真空泵的作用是在系统中形成微负压,利于淋洗液的渗透和进入收集瓶。

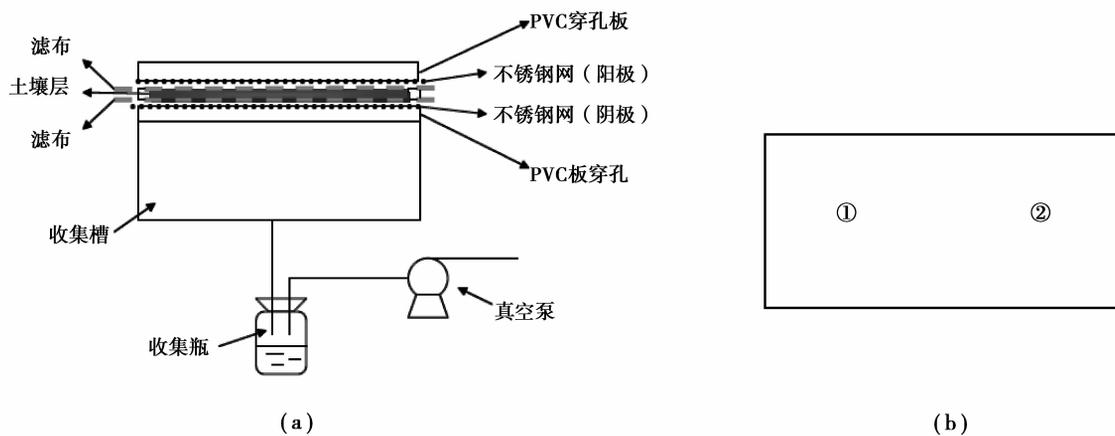


图 1 实验装置

1.4 实验方法

在土壤槽内均匀平铺土壤试样,土壤层厚度 0.9 cm,土壤采用薄层结构是为了减小淋洗过程中土壤的阻力.土壤表层紧贴滤布和作为阳极的不锈钢网,底层紧贴滤布和作为阴极的不锈钢网,形成通电回路.淋洗液在微负压条件下经收集槽进入收集瓶.在通电过程中,适时添加纯水作为淋洗液,保证土壤表层的含水量.在土壤表层左、右各设置 1 个监测点(图 1(b)),用以测量土壤中铅含量.分别在第 10, 40, 60, 80 min 时临时断电,打开上层 PVC 穿孔板、不锈钢网和滤布,用 XRF 测量表层土壤的铅含量,之后再盖上,恢复通电.通电结束后,分别测量 2 个监测点位土壤表层(阳极)、中层、底层(阴极)的土壤铅含量。

2 结果与讨论

2.1 电压和电流

通电初始电压为 16.9 V,通电 10 min 后将电压提升至 20.2 V,第 40 min 后再提升至 36.3 V(土壤电压梯度 40.3 V/cm),保持电压至实验结束(图 2).分步升压的目的是考虑装置运行的稳定性.通电过程中,电流变化情况见图 3,虽然电压升高了,但电流却逐渐减小,这说明土壤中总离子浓度在减少.这可能是由于两个原因导致:(1)土壤底层 pH 值升高(表 3),生成氢氧化物沉淀导致土壤总离子浓度下降;(2)淋洗作用使土壤中的离子总量下降。

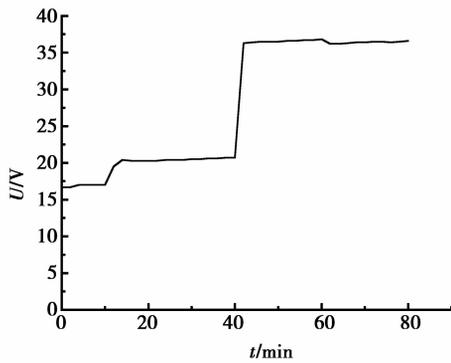


图 2 电压的变化

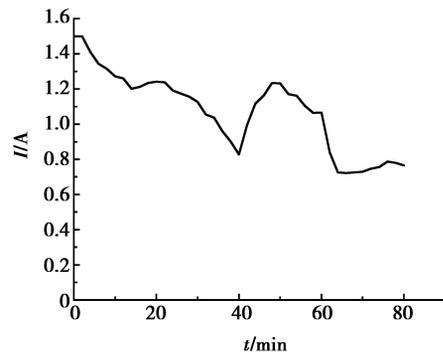


图 3 电流的变化

2.2 铅浓度变化

土壤表层铅浓度随时间的变化情况见表 2。结果显示土壤表层铅含量随修复时间的延长而降低。实验结束后,两个监测点位表层、中层和底层土壤铅含量及 pH 值的测量结果见表 3。

表 2 表层土壤铅浓度变化情况

| t/min | 0 | 10 | 40 | 60 | 80 |
|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 监测点①Pb | 332±12 | 286±11 | 274±11 | 150±8 | 164±9 |
| 监测点②Pb | 281±11 | 294±12 | 208±10 | 145±8 | 112±7 |
| 平均值 | 307±11 | 290±11 | 241±10 | 148±8 | 138±8 |

表 3 土壤铅含量及 pH 值

| Pb 浓度 | 监测点① | 监测点② | 平均值 | pH |
|--------|--------|--------|--------|-----|
| 表层(阳极) | 164±9 | 112±7 | 138±8 | 2.6 |
| 中层 | 324±13 | 324±13 | 324±13 | 7.5 |
| 底层(阴极) | 293±12 | 295±13 | 294±12 | 10 |
| 平均值 | 260±11 | 244±10 | 252±10 | |

由于铅离子在垂直电场作用下从上往下迁移,故表层土壤铅含量低于底层。表 3 数据表明,土壤表层的铅含量最低,中层的铅含量最高。这是因为在酸性条件(pH<4)下,吸附力较强的 H⁺ 离子浓度较高,与铅离子之间存在竞争吸附,促进了铅离子从土壤颗粒表面的解吸,使铅的去除率提高。随着土壤 pH 值升高(pH 在 4~9 之间),土壤表面负电荷增加,对铅离子的吸附能力加强,当 pH>5.5 时,还会产生氢氧化物沉淀,铅离子的迁移受阻。pH 继续升高土壤呈碱性条件(pH>9)时,铅离子发生水解、络合反应,形成 Pb(OH)₃⁻ 和 Pb(OH)₄²⁻ 离子,土壤对铅离子的吸附能力反而降低^[13-16]。实验中,阴极电解水产生的 OH⁻ 离子使底层土壤 pH 值高达 10,铅离子吸附能力减弱,而中层土壤 pH 值在 7.5,吸附能力强,铅离子产生沉淀,故中层土壤中的铅含量高于底层土壤。铅在土壤中的纵向分布:中层>底层>表层。实验结束后测得淋洗液的电导率为 3.27 ms/cm, pH 值为 11,这与底层土壤 pH 值呈碱性的现象一致。

底层土壤中铅含量低于中间层也反映出淋洗过程有效地阻止了铅在阴极端土壤聚集。实验过程中,土壤温度保持在 30~40 ℃,该温度高于室温(21 ℃)。表层土壤铅浓度在 80 min 内即由 410±16 mg/kg 降至 138±8 mg/kg,说明温度显著地提高了铅的解析速度。经过电动修复和淋洗的联合作用,土壤中铅的去除率为 38.5%。土壤平均铅含量 252 mg/kg,低于《重庆场地环境风险评估技术指南》中规定的利用儿童血铅评估方法得到的土壤健康风险评估阈值 260 mg,实现了修复目标。

2.3 能耗分析

电能消耗与铅浓度的变化见图 4,能耗随着修复时间的增加而增加,铅的浓度在前 60 min 降低幅度较大,后 20 min 减少幅度很小,修复效果不显著,但是耗电仍在增加,说明电动修复后期的能效比下降。

电动修复的电耗为 137.7 KJ(0.038 kWh),土的体积 113.4 cm³,每方土电动修复的电耗为 337 kWh/m³。按照工业电费平均 0.5 元/kWh 来计算,每方土电费 169 元。而一般的电动修复技术每方土的商业报价在 600~800 元之间,显示该技术具有潜在的市场竞争优势。但计算没有将真空泵的电耗计算在内,原因在于真空泵功率与实验装置不匹配,若合并计算将导致严重失真。较准确的能耗估算需要更大规模的测试。

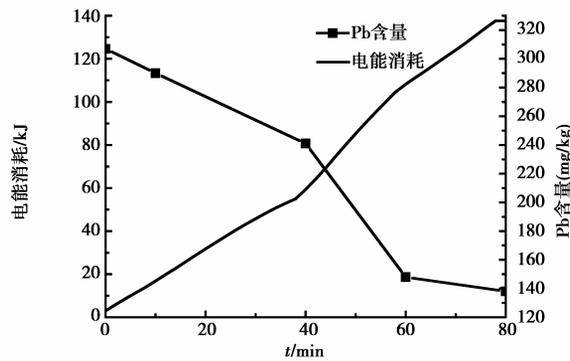


图 4 电耗与铅浓度变化图

3 结 论

- (1) 高电压梯度可以提高土壤温度,加快铅的解吸与迁移速度,实现铅污染土壤的快速修复。
- (2) 淋洗过程可以有效防止阴极端铅的聚焦问题,改善修复效果。

参考文献:

- [1] POKROVSKY O S , PROBST A , LEVIEL E. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,20: 358-366
- [2] KIM H A, LEE K Y, LEE B T. Comparative study of simultaneous removal of As, Cu, and Pb using different combinations of electrokinetics with bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5591-5599
- [3] ALTIN A, MUSTAFA D. Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation [J]. *Science Total Environment*, 2005, 37: 1-10
- [4] LIM J M, SALIDO A L, Butcher D J. Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodiodes[J]. *Microchemical Journal*, 2004, 76(1): 3-9
- [5] YANG G C, LIN S L. Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, 58(1-3): 285-299
- [6] YEUNG A T, HSU C N, MENON R M. EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead[J]. *J Geotech Engrg*, 1996, 122(8): 666-673
- [7] RODSAND T, ACAR Y B, BREEDVELD G. Electrokinetic extraction of lead from spiked Norwegian marine clay[J]. *Norges Geotekniske Institutt*, 1996, 19: 1518-1535
- [8] PROBSTEIN R F, HICKS R E, Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. *Science*, 1993, 26: 498-503
- [9] YEUNG A T, GU Y Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 19: 11-29
- [10] GROUP I T. Emerging Technologies for the Remediation of Metals in Soils: Electrokinetics[J]. *Interstate Technology & Council (ITRC)* 1997, 14: 20-25
- [11] LI D, NIU Y Y, FAN M. Focusing phenomenon caused by soil conductance heterogeneity in the electrokinetic remediation of chromium (VI)-contaminated soil[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 12: 52-58
- [12] 李东, 黄彦, 聂杨, 等, 高浓度铬污染土壤水浸泡与电动修复联合处理实验 [J]. *环境工程学报*, 2010, 4(11): 2579-2584
- [13] SAUVE S, McBRIDEM M B, HENDERSHOT W H. Soil solution speciation of lead: Effects of organic matter and pH[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62: 618-621
- [14] BASTA N T, TaBATABAI M A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils; II. Effect of pH[J]. *Soil Science*, 1992, 153(3): 195-204
- [15] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等, 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. *生态环境*, 2005, 14(1): 102-107