

考虑温度效应的铬污染软土电动修复研究

王爱骅, 王 艳*, 刘干斌

(宁波大学 土木与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 针对铬污染软黏土自行设计了电动修复试验装置, 开展铬污染软土室内试验, 研究污染土中重金属铬的去除特性, 分析电动修复过程中, 电流、温度、电解质溶液 pH 的变化以及电压、温度和铬初始浓度对电动修复试验效果的影响。结果表明, 电动修复可以有效去除土壤中的 Cr(VI), 增大电压有利于铬从污染土中释放; 当外加电压为 36 V 时, 各组 Cr(VI)去除率都达到了 96%以上, 土壤中 Cr(总)的最高去除率可达 76%; 提高温度可以促进 Cr(VI)的还原反应, 降低铬污染土的毒性, 可为重金属污染土的修复提供参考。

关键词: 电动修复; 铬污染软土; 温度效应

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2020) 02-0073-06

在我国东南沿海软土地区, 随着城市化的迅速发展与产业结构的调整, 化工与电镀企业的兴建和搬迁, 废水的滥排、滥放等导致土壤重金属污染问题日益严重, 适宜于低渗透性污染土治理的电动修复技术凭借其高效、清洁、经济等特点引起了各界学者的重视^[1-2]。

电动修复中, 重金属离子迁移方式主要有电场力引起重金属离子的电迁移和由于电解质溶液发生电渗流所带动的离子移动^[3-5]。影响电动修复的因素很多, 如电压、电解液 pH、污染土含水率等^[6-9]。Reddy 等^[10]研究了土壤成份对电动修复铬污染土的影响; 孟凡生等^[11]研究了施加电压对铬污染土电动修复的影响; 陈锋等^[12]研究了阴极 pH 对电动修复 Cr(VI)污染高岭土的影响; Weng 等^[13]在电动修复过程中用 Fe 提高了污染土中铬的去除率; Meng 等^[14]在电动修复之前, 先使用柠檬酸对铬污染土进行酸化处理, 获得了较好的修复结果; Cameselle 等^[15]研究了不同电解液对电动修复铬污染土的强化效果等。目前, 尚缺少关于温度对于电动修复影响的相关研究报道, 而温度对于电动修复时土中电导率变化、重金属离子的电迁移、电解质溶液的电渗流有着较大影响^[16]。为此, 笔者设计

了温控电动修复试验装置, 对铬污染土开展室内基础性试验, 研究温度、电压、污染物(Cr(总))初始浓度 3 个影响因素对电动修复的影响。

1 试验

1.1 试验材料

为验证温控电动修复的效果, 设计了不同铬初始浓度的试样。试验用土为宁波地区的淤泥质软黏土, 其粒径分布主要 0.075~0.1 mm, 塑限 30, 液限 41, 天然含水率 37%, pH 为 8.2, 有机质含量 1.2%, 重度 16.8 kN·m⁻³。此外, 土壤中天然含有少量 Fe、K 等元素。所采用试剂有氯化钾试剂(KCl, 二级分析纯)、重铬酸钾试剂(K₂Cr₂O₇, 二级分析纯)、去离子水。

1.2 试验方法

温控电动修复装置如图 1 所示, 主要由土壤处理装置、电路装置和温控装置组成。有机玻璃制成的土壤处理装置包括阴极室 D、阳极室 C、土壤处理室 B 及带孔盖板, 其中土壤处理室 B 尺寸为 20 cm×12 cm×15 cm; 电路装置包括数显可调直流电源(电压调节范围为 0~80 V), 镀银铜丝绞合导线, 机械型电流表, 机械型电压表与钻孔不锈钢电极

收稿日期: 2019-05-09.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51678311); 浙江省自然科学基金(LY19E080011); 宁波市社发重大项目(2017C510002)。

第一作者: 王爱骅(1994-), 男, 浙江绍兴人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 环境岩土工程。E-mail: 1692886906@qq.com

*通信作者: 王艳(1985-), 女, 湖北随州人, 博士/副教授, 主要研究方向: 环境岩土工程。E-mail: wangyan@nbu.edu.cn

板;温控装置包括数显 E 型温控仪,下段加热不锈钢电热棒,耐腐蚀热电偶,镀银铜丝绞合导线。

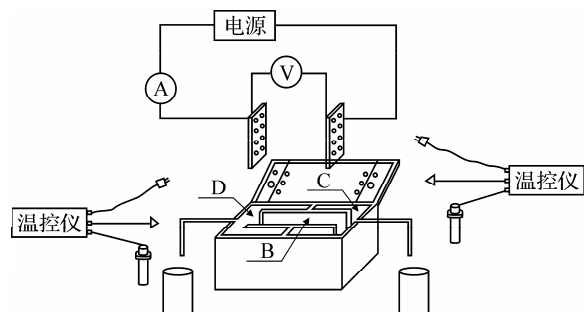


图1 温控电动修复试验装置

称取一定量的淤泥质软土与重铬酸钾试剂,配置3组不同浓度的污染土,用搅拌机将其搅拌均匀后静置24 h备用。试验开始前,对污染土进行随机取样,并检测其中Cr(总)与Cr(VI)的浓度(初始Cr(总)浓度设计值分别为400、800、1 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,实测值分别为410、680、1 320 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。将污染土装入温控电动修复装置的土壤处理室B中,在阴极室与阳极室分别放入质量分数为0.5%氯化钾的电解质溶液(氯化钾溶液为一般电动修复试验所采用的常规电解质溶液),在污染土两端加上电路装置,阴极室与阳极室连接温控装置,通过对电解质溶液进行温度调控的方式控制污染土温度。具体考虑电压、污染物初始浓度、温度3个因素对电动修复的影响,共设置9组正交试验,相应试验设计见表1。

表1 试验分组

编号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	电压/ V	初始浓度 Cr(总)/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	初始浓度 Cr(VI)/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
EK1	30	12	410	145
EK2	30	24	680	260
EK3	30	36	1 320	770
EK4	40	12	680	260
EK5	40	24	1 320	770
EK6	40	36	410	145
EK7	50	12	1 320	770
EK8	50	24	410	145
EK9	50	36	680	260

试验过程中通过电流表测电流的变化,通过pH计(上海雷磁数显pHS-25)与温度计(DRETEC高精度探针式)测量阴阳两极室中电解质溶液pH值和土壤室B中土壤温度的变化,试验持续4 d。

试验结束后,将土壤处理室B中的污染土均分为5段,按照与阳极室距离由近及远分别用1、2、3、4、5命名。通过碱消解/火焰原子吸收分光光度法测各段土壤中Cr(VI),使用的主要仪器有原子分光光度计(AA-900 美国 PerKinelmer)与标准加热型磁力搅拌器(MS-H-S10 北京大龙兴创),通过电感耦合等离子体发射光谱法测各段土壤中Cr(总),使用的主要仪器为全自动消解仪(S60UP 北京莱伯泰科)与ICP-OES(8300DV 美国 PerKinelmer)。

2 试验过程分析

2.1 温度变化

电动修复试验中的温度变化如图2所示。电动修复试验过程中会产生热量,电压越高,污染物初始浓度越大,通电所产生的热量越高。由图2可见,试验开始后各组土壤温度都有不同程度的上升,且电压越高,温度上升的程度越大,其中外加电压为36 V的EK3、EK6、EK9在试验开始后5 h内,土壤升温幅度在 10°C 左右,而EK1、EK4、EK7由于外加电压只有12 V,故在5 h内,土壤的升温幅度较小,仅为 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$;而随着试验的进行,电流减小,各组土壤的温度都有所降低,经过24 h左右,与阴阳极室中通过温控仪调控的电解质溶液温度基本一致。

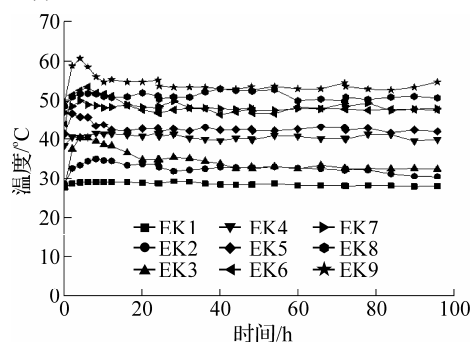


图2 土壤温度随时间的变化

2.2 电流变化

电动修复试验中电流的变化如图3所示。由图3可见,电流的大小主要由电压控制,其次是污染物浓度。电压越高,电流初始值越大;当污染土中Cr(总)浓度在 $680 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 及以上时,能获得较大的初始电流;而当污染物浓度在 $410 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右时,初始电流较低。

土壤的电导率主要由土壤含水率和导电离子

(Cr(VI)等)的浓度决定, 土壤含水率和导电离子浓度越高, 土壤导电性越好. Cr(VI)在土中以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 等阴离子的形态存在, 在试验过程中, Cr(VI)向阳极的方向迁移, 而靠近阳极侧的土壤 pH 值较低, Cr(VI)被土壤中的有机质等还原成 Cr(III)^[17-19], 形成难以迁移而易于沉淀、吸附的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等化合物, 导致土壤中导电离子浓度的下降. 此外, 由于电渗作用, 土壤中的水分向阳极运动; 同时, 土壤中水分受热蒸发, 导致土壤的含水率下降. 因此, 随着试验的进行电流逐渐变小, 最后趋于定值.

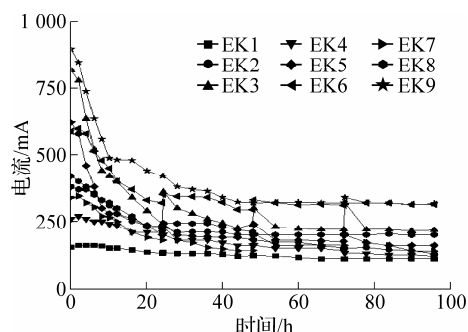


图3 电流随时间的变化

2.3 电解质溶液 pH 变化

电动修复试验中阳极室电解质溶液 pH 的变化如图 4 所示, 阴极室电解质溶液 pH 的变化如图 5 所示. 由图 4 与图 5 可见, 试验开始前, 阳极室与阴极室的 pH 值都在 8~10 之间. 通电后, 阴极室中的水分子得到电子, 生成氢气和氢氧根离子, 导致阴极室的 pH 增加; 阳极室中的水分子失去电子, 生成氧气和氢离子, 导致阳极室的 pH 减小.

本试验的电解质溶液为氯化钾溶液, 其中主要阴离子为氯离子, 氯离子与氢离子结合生成盐酸, 而由于盐酸在加热条件下有较强挥发性, 因此在试验过程中大量盐酸受热挥发, 导致各组阳极室的 pH 最终都在 3 以上. 而阴极室的 pH 最后都在 12~14 之间. 同时, 由于本试验间隔 24 h 更换 1 次阴阳两极室的电解质溶液, 故在 24、48、72 h 处会出现 pH 值的阶跃.

2.4 土壤 pH 值分布

试验结束后, 各段土壤 pH 分布如图 6 所示. 受阳极室与阴极室电解质溶液 pH 的影响, 靠近阳极处的土壤 pH 值较低, 随着与阳极距离的增加, 土壤中的 pH 值逐渐变高. 此外, 由于大量盐酸受

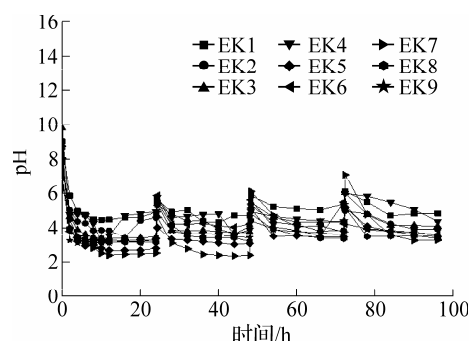


图4 阳极室 pH 值随时间的变化

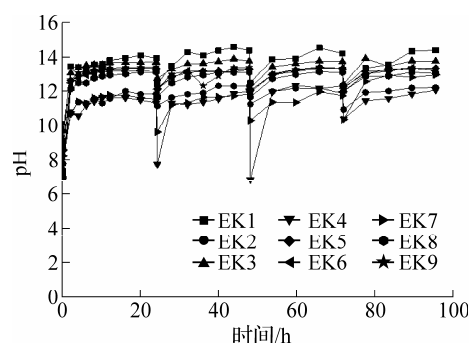


图5 阴极室 pH 值随时间的变化

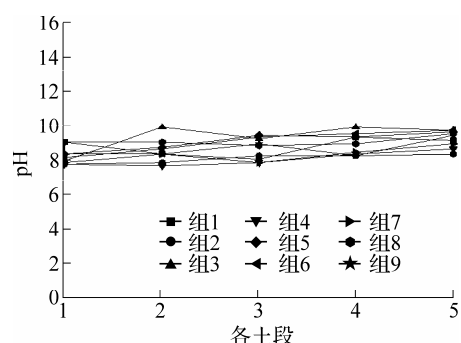


图6 各段土壤的 pH 值

热挥发, 因此各组土壤中大部分区域为碱性区.

3 结果分析及讨论

实际测出的 EK1、EK6、EK8 中 Cr(VI)与 Cr(总)初始浓度分别为 $145 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $410 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; EK2、EK4、EK9 中 Cr(VI)与 Cr(总)初始浓度分别为 $260 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $680 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; EK3、EK5、EK7 中 Cr(VI)与 Cr(总)初始浓度分别为 $770 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与 $1320 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 表 2 为电动修复后各段土壤中的 Cr(VI)浓度与土壤中 Cr(VI)总去除率 R_1 . 表 3 为电动修复后各段土壤中的 Cr(总)浓度及第 2、3、4、5 段土壤中 Cr(总)的去除率 R_2 .

Cr(VI)毒性远远大于 Cr(III), 《土壤环境质量

表2 各段土壤中 Cr(VI)残存量及土壤 Cr(VI)

总体去除率						
编号	Cr(VI)残存量/(mg·kg ⁻¹)					R ₁ /%
	第 1 段	第 2 段	第 3 段	第 4 段	第 5 段	
EK1	15	20	4	7	6	93
EK2	29	9	8	5	5	96
EK3	33	36	14	8	5	98
EK4	21	11	12	6	6	96
EK5	42	42	10	5	6	97
EK6	8	4	5	5	4	96
EK7	234	297	141	104	20	79
EK8	4	3	4	4	4	97
EK9	6	4	4	4	4	98

表3 各段土壤中 Cr(总)残存量及第2、3、4、5段土壤中 Cr(总)的去除率

编号	Cr(总)残存量/(mg·kg ⁻¹)					R ₂ /%
	第1段	第2段	第3段	第4段	第5段	
EK1	2 693	248	198	156	166	53
EK2	5 533	457	233	224	201	59
EK3	2 718	514	273	260	211	76
EK4	4 788	792	420	310	248	35
EK5	6 043	754	346	292	245	69
EK6	6 506	540	233	164	210	30
EK7	4 908	634	449	398	272	67
EK8	4 498	329	223	209	183	43
EK9	9 280	437	250	248	204	58

建设用地土壤污染风险管控标准(GB36600-2018)》明确将 Cr(VI)列为建设用地土壤污染风险筛选值和管制值。因此本文着重分析 Cr(VI)去除率的影响因素。从表2可见, EK8中各段土壤中的 Cr(VI)浓度均低于 GB36600-2018中第二类建设用地筛选值 5.7 mg·kg⁻¹, EK1、EK2、EK3、EK4、EK5、EK6、EK9中各段土壤中的 Cr(VI)浓度也低于 GB36600-2018中第二类建设用地管制值 140 mg·kg⁻¹。

对 R₁ 进行极差分析, 具体数据见表4。由极差比较可知, 对 Cr(VI)去除率 R₁ 影响最大的因素是电压, 其次是温度和 Cr(VI)的初始浓度。

对 R₂ 进行极差分析, 具体数据见表5。由极差的比较可知, 对2、3、4、5段土壤中 Cr(总)的去除率 R₂ 影响最大的因素依次是浓度、温度, 而电压的影响较小。

表4 Cr(总)正交试验分析表

编号	温度/°C	电压/V	初始浓度 Cr/(mg·kg ⁻¹)
K1	96	89	95
K2	96	97	97
K3	91	97	91
极差	5	8	5

表5 Cr(VI)正交试验分析表

编号	温度/°C	电压/V	初始浓度 Cr/(mg·kg ⁻¹)
K1	63	52	42
K2	45	57	51
K3	56	55	71
极差	18	5	29

3.1 电压的影响分析

Cr(VI)大都呈游离态, 在电场力的作用下容易向阳极迁移^[20], 且电场力越大, Cr(VI)的迁移速度越快。因此电压较高时, 土段3、4、5中 Cr(VI)迁移比较彻底; 而土段1中虽然聚集很多 Cr(VI), 但在有机物作用下, 绝大部分 Cr(VI)被还原成 Cr(III)。当外加电压为 36 V, Cr(VI)去除率可达 96%~98%; 而当电压为 12 V 时, Cr(VI)最低去除率为 79%, 最高为 96%。可见, Cr(VI)的去除率 R₁ 随电压的增大而提高。

由表3可以看出, 电压越高, 在土段1处的 Cr(总)残存量越大, Cr(总)在土段1处的聚集效应越明显。这是因为在阳极处施加过高的电压会限制铬元素迁出土壤的能力, 导致从其他土段向阳极迁移的铬元素大量的沉积在土段1处。

由表4和表5的对比可以看出, 相对于 Cr(VI), 电压对2、3、4、5段土壤中 Cr(总)的去除率 R₂ 的影响较小, 这是因为提升电压主要对易于迁移游离态 Cr(VI)起作用; 而对于难以迁移的 Cr(III)及其相关的化合物, 即使较大的电压也无法使其向电极方向迁移。

3.2 初始浓度的影响分析

Cr(VI)在土壤中的吸附性大小与其初始浓度有关, 因此当 Cr(VI)初始浓度达到 770 mg·kg⁻¹ 时, 需要一个较高的电压才能把土壤中的大部分 Cr(VI)去除完毕, 当外加电压只有 12 V 时(如 EK7 组), 将使土段4、5中遗留着部分的 Cr(VI), 而当电压为 24 V 与 36 V 时, 尽管土壤中的 Cr(VI)初始浓度较高, 但是土壤中大部分 Cr(VI)被去除。此外, 由表

5 可见, Cr(VI)初始浓度对 Cr(VI)的去除率 R_1 影响不大, 这是因为 Cr(VI)在电场力作用下容易发生迁移, 因此可以比较彻底地去除。

当 Cr(总)初始浓度较高时, 土壤中 Cr(VI)的浓度较高, 因此, 2、3、4、5 段土壤中 Cr(总)的去除率 R_2 较高; 另一方面, Cr(总)初始浓度较高时, 在土壤中难以迁移 Cr(III)的初始浓度相应也较高, 因此电动修复试验后, 2、3、4、5 段处 Cr(总)残存量较高。

3.3 温度的影响分析

提高土壤温度能够使得土壤中部分结合水变成自由水, 水的粘滞系数减小, 并使土壤的结构性发生一定破坏, 提高土壤渗透性^[21]。但同时随着温度的提高, 土壤导电性降低, Cr(III)在土壤中的吸附性提高^[22-23], 限制了铬的电迁移能力。对于 Cr(VI)而言, 提高温度能促进其与土壤中有机质的还原反应, 因此, EK8、EK9 中各土段的 Cr(VI)都较低, 但在 EK7 中, 由于外加电压过小, 且 Cr(VI)初始浓度较大, 因此 Cr(VI)去除率最低。对于 Cr(VI)去除率 R_1 而言, 温度并不是一个关键因素, 提高温度也并不能显著地提高 Cr(VI)去除率。

对于 Cr(总)而言, 提高土壤温度使得土壤中的 Cr(VI)向迁移能力更差的 Cr(III)转换, 这也就限制了铬迁移出土壤的能力, 因此提高温度反而使得各组土 1 段中 Cr(总)的含量增加。但当温度较低时, Cr(VI)的还原反应较弱, 因此, 2、3、4、5 段土壤中 Cr(总)的去除率 R_2 较高。当温度为 30 °C, 外加电压为 36 V, Cr(总)初始浓度为 1 320 mg·kg⁻¹ 时, 电动修复后, 2、3、4、5 段土壤中 Cr(总)的去除率最高, 达到了 76%。

4 结论

(1)电动修复试验中, Cr(VI)去除率最大的影响因素是电压, 且去除率随电压的增大而提高。在 36V 外加电压下, 各组 Cr(VI)去除率都达到 96%以上, 土壤中 Cr(总)的最高去除率可达 76%。

(2)电动修复试验对于去除土壤中的 Cr(VI)的效果较好, 能够显著降低铬污染土的毒性。

(3)提高土壤的温度会促进土壤中有机物与 Cr(VI)的还原反应, 但限制了铬迁移与迁出土壤的能力。

参考文献:

- [1] He J, He C, Chen X, et al. Comparative study of remediation of Cr(VI)-contaminated soil using electrokinetics combined with bioremediation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(18):17682-17689.
- [2] Peppicelli C, Cleall P, Sapsford D, et al. Changes in metal speciation and mobility during electrokinetic treatment of industrial wastes: Implications for remediation and resource recovery[J]. Science of the Total Environment, 2018, 624:1488-1503.
- [3] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(13):2638-2647.
- [4] Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation: Critical overview[J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1/3):97-121.
- [5] Gonçalves J, de Marsily G, Tremosa J. Importance of thermo-osmosis for fluid flow and transport in clay formations hosting a nuclear waste repository[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2012, 340:1-10.
- [6] Saichek R E, Reddy K R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil[J]. Chemosphere, 2003, 51(4):273-287.
- [7] Zhou D M, Deng C F, Cang L, et al. Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH[J]. Chemosphere, 2005, 61(4):521-527.
- [8] Shin S Y, Park S M, Baek K. Soil moisture could enhance electrokinetic remediation of arsenic-contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(10):9820-9825.
- [9] López V R, Yustres A, Asensio L, et al. Enhanced electrokinetic remediation of polluted soils by anolyte pH conditioning[J]. Chemosphere, 2018, 199:477-485.
- [10] Reddy K R, Parupudi U S, Devulapalli S N, et al. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 55(13):135-158.
- [11] 孟凡生, 王业耀. 污染高岭土电动修复适宜电压研究[J]. 农业环境科学学报, 2007(2):449-452.
- [12] 陈锋, 王业耀, 孟凡生, 等. 阴极 pH 控制对电动修复 Cr(VI)污染高岭土影响研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(6):35-36.
- [13] Weng C H, Lin Y T, Lin T Y, et al. Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous

- Materials, 2007, 149(2):292-302.
- [14] Meng F, Xue H, Wang Y, et al. Citric-acid preacidification enhanced electrokinetic remediation for removal of chromium from chromium residue contaminated soil[J]. Environmental Technology, 2017, 39(3): 356-362.
- [15] Cameselle C, Alberto P. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 104:209-217.
- [16] Yang Y K, Wang M R. Pore-scale study of thermal effects on ion diffusion in clay with inhomogeneous surface charge[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 514:443-451.
- [17] Banks M K, Schwab A P, Henderson C. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants[J]. Chemosphere, 2006, 62(2):255-264.
- [18] Luca D P, Nicola V, Giorgio V. Kinetic modeling of Cr(VI) reduction by nZVI in soil: The influence of organic matter and manganese oxide[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101(6):692-697.
- [19] Buerge I J, Hug S J. Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II)[J]. Environmental Science Technology, 1997, 31(5):1426-1432.
- [20] 刘仕业, 岳昌盛, 彭犇, 等. 铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价[J]. 工程科学学报, 2018, 40(11): 1275-1287.
- [21] 王媛, 施斌, 高磊, 等. 黏性土渗透性温度效应实验研究[J]. 工程地质学报, 2010, 18(3):351-356.
- [22] 刘晶晶, 唐晓武, 王艳. 黄土对 Cr(III)的吸附特性及机理研究[J]. 岩土力学, 2013, 34(8):2136-2142.
- [23] 王艳, 唐晓武, 刘干斌. Mn(II)、Cr(III)在黄土上共存吸附特性研究[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(8):1497-1502.

Study on electrokinetic remediation of chromium contaminated soft soil considering temperature effect

WANG Aihua, WANG Yan^{*}, LIU Ganbin

(School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, a series of laboratory tests were carried out with electrokinetic remediation method for chromium-contaminated soft soil. The removal characteristics of heavy metal chromium from contaminated soil were studied considering factors such as voltage, temperature and initial concentration of chromium. The changes of current, temperature and pH of electrolyte solution during the process of electrokinetic remediation and the influence of voltage, temperature and initial concentration of chromium on the effect of electrokinetic remediation test were analyzed. The results show that Cr(VI) can be removed effectively from the soil during the electrokinetic remediation, and increasing the voltage is beneficial to the release of chromium from contaminated soil. When the applied voltage is 36 V, the removal ratio of Cr(VI) in each group can reach over 96%, and the highest removal ratio of Cr (total) in the soil is 76%. Increasing the temperature can promote the removal of Cr(VI), and reduce the toxicity of chromium contaminated soil. The results can provide a theoretical basis for the electrokinetic remediation technology for heavy metal contaminated soil.

Key words: electrokinetic remediation; chromium contaminated soft soil; temperature effect

(责任编辑 章践立)