

EDTA强化电动修复土壤铅污染

方一丰, 郑余阳, 唐 娜, 蔡兰坤

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘 要: 重金属离子在土壤中会产生沉淀和吸附现象,降低其移动能力,同时限制电动修复土壤污染的效率。化学络合剂 EDTA 能够与重金属盐反应,生成可溶性的金属络合物,提高重金属离子在土壤中迁移速率。利用沙箱、电极槽、循环电极淋洗系统和输送控制系统等人工实验装置研究了添加 EDTA 络合剂强化电动修复土壤碳酸铅污染的效果。结果表明,在阴极槽添加 EDTA 溶液,EDTA 与电解产生的氢氧根离子反应,形成 EDTA 阴离子,在电场力作用下,EDTA 阴离子进入土壤,与碳酸铅反应形成溶解态的络合物,提高铅离子的移动性,在电场力作用下 Pb 的最大去除率可达 82.1%,同时 EDTA 和电导液浓度影响修复效果。在实验中 EDTA 利用率在 5%~10%之间,可通过增加 EDTA 在土壤中的停留时间提高其利用率。

关键词: EDTA; 电动修复; 碳酸铅; 土壤污染

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)02-0612-05

EDTA Enhanced Electoremediation of Lead-Contaminated Soil

FANG Yi-feng, ZHENG Yu-yang, TANG Na, CAI Lan-kun

(School of Resource & Environmental Engineering, East University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Precipitation and sorption of heavy metal ions in soil reduce their mobility and limit the effectiveness of electroremediation technologies. In electroremediation, the mobility of metal ion can be improved with the addition of complexing agent. This paper investigated the effect of electroremediating PbCO_3 polluted soil with addition of EDTA. It was found that the EDTA added to the catholyte formed the anion in reaction with HO^- , then anion was delivered into the soil to react with PbCO_3 and produce soluble Pb-EDTA complex, so the mobility of Pb ion was greatly improved. The result showed the best removal efficiency of Pb reached 82.1%, and the concentration of EDTA and conductive solution affected the remediation effect. In the experiment, the utilization efficiency of EDTA was between 5% to 10%. The increase of residence time of EDTA in soil could enhance the utilization efficiency of EDTA.

Keywords: EDTA; electroremediation; PbCO_3 ; soil contamination

电动修复是近十几年出现的修复土壤污染的新技术,该技术通过施加于污染土壤两端的直流电源,达到强化污染物去除的目的^[1]。重金属离子可通过电迁移的方式去除。在研究中发现土壤中存在的碳酸根、硫酸根等阴离子的存在会与重金属离子发生沉淀反应,从而降低重金属离子在土壤中的移动性,阻碍电动修复土壤的效果^[2]。

络合剂能与重金属盐发生络合反应,生成可溶性的络合物,提高重金属离子在土壤中的迁移能力,故可以把络合剂加入到清洗液中,在电场力作用下通过电渗或电迁移的方式进入土壤中,与重金属盐反应,促进其加快迁移出土壤^[3]。

EDTA 是最常用的有机络合剂,它有 4 个给出电子对的氧原子和 2 个给出电子对的氮原子,在相当宽的 pH 范围内可和大多数金属离子形成稳定的螯合物,同时它不宜吸附于土壤中,对环境相对安全,所造成的生态风险小。

全世界工业铅的消耗量增加很快,铅蓄电池、汽油防震剂等大量的铅化合物沉积于土壤中,进入土壤的铅容易与各种离子和有机物结合,不易溶解,很难

收稿日期:2007-08-16

基金项目:科技部世博科技攻关项目(2005BA908B16);上海市科委科研项目(05dz05816);校优秀青年教师科研项目(YB0157101)

作者简介:方一丰(1973—),男,浙江东阳人,工学博士,讲师,从事环境化学、污染控制与治理等领域的研究。

E-mail:yffang@ecust.edu.cn

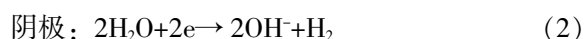
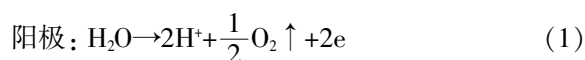
依靠稀释作用和自净化作用来消除^[4]。同时铅中毒会对人体的健康安全造成极大的风险,它能损害人体的神经系统、造血系统和消化系统,使得人体免疫力低下^[5]。

目前对 EDTA 强化电动修复重金属土壤污染有一些报道。当 EDTA 的浓度达到 $0.05\sim 0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,Pb 的浓度为 $4.4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,电压梯度为 $1\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$,电动力作用时间为 240 h ,68.5%的铅得到去除^[6]。用电动修复受重金属铬污染的含蒙脱石的土壤,添加 EDTA 络合剂,有助于铬从土壤中脱附下来,同时提高电渗流在土壤中的流速,加快铬迁移出土壤^[7]。EDTA 强化电动法处理碳酸盐方面的研究还比较少,在电场作用下 EDTA 的迁移速率和利用率等方面研究还不够。本文选择碳酸铅重金属盐作为目标污染物,EDTA 作为铅的络合剂,考察在电场作用下在土壤中 EDTA-铅络合物的迁移情况,探讨实验过程中电流强度与 pH 值变化之间的关系,研究在电动修复重金属污染土壤中 EDTA 的利用率,为电动高效修复重金属盐污染的土壤提供最佳工艺条件,同时为充分利用 EDTA 提出建议。

1 研究原理

施加电场所产生的动电效应包括淋洗液的电渗流动、阴阳离子的电迁移和胶体颗粒的电泳,重金属污染物主要通过电迁移的方式去除。

电修复过程中伴随多种物质在电极上的电子传递反应,其主要为水解反应,如式(1)、(2)所示。



为提高电动修复的效果,同时不改变土壤的理化性质,需用淋洗液中和生成的酸或碱,同时逸出生成的气体。

土壤中存在的碳酸根、硫酸根等阴离子会与重金属起反应,生成重金属盐,降低土壤中重金属离子的浓度。以重金属铅为例,如图 1 所示^[8]。在不存在 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 的体系中,Pb 的溶解度先减少后增加,这是由于 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 呈两性,既可以溶于酸又可以溶于过量的碱,体系中存在 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} ,铅的溶解度呈数量级别下降,主要以沉淀物的形式存在。

由于 EDTA 具有 6 个配位能力很强的氧和氮配位原子可与金属离子键合,所以 EDTA 络合物中可以形成多个五元环螯合物,且稳定性很高。EDTA 对 Pb 有较大的稳定常数,达到 10^{18} 。

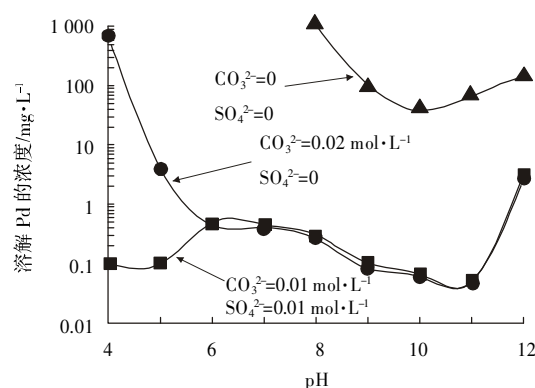


图 1 硫酸根、碳酸根离子对 Pb 溶解度影响

Figure 1 Effect of carbonate and sulfate on the solubility of lead

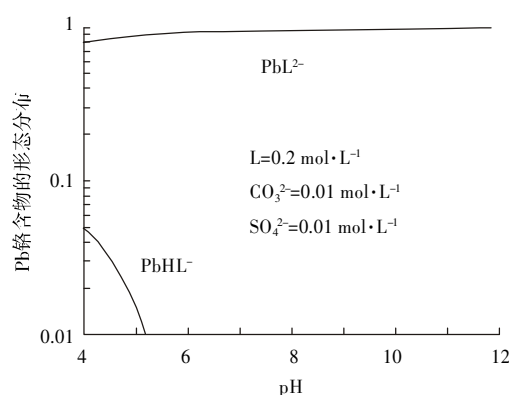


图 2 EDTA、碳酸根和硫酸根对 Pb 溶解度影响

Figure 2 Solubility of Pb EDTA, CO_3^{2-} and SO_4^{2-}

在 EDTA 存在下,碳酸根、硫酸根等阴离子对 Pb 存在形态的影响见图 2^[8]。

当 pH 大于 5, PbL^{2-} 络合物在总的 Pb 络合物形态所占的比例接近 1,说明在整个体系中,Pb 主要以 PbL^{2-} 形式存在,受 pH、 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 的影响很小,移动性大大增强。

2 材料和方法

2.1 实验材料

模拟污染土壤的铅以碳酸铅沉淀物的形式存在:在沙箱内加 10 mL 的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铅,而后加 1 mL 的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钾,产生碳酸铅沉淀,而后加入土样,搅拌均匀。同时在土样中加入一定量的 NaCl 作为导电液,增加土壤的电导能力,提高电能的利用效率。

试验装置主要由石墨电极、电极槽、循环电极淋洗系统和输送控制系统组成,沙箱的大小为 $20\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 4.5\text{ cm}$,电极槽体积为 90 cm^3 ,储液槽为 75 cm^3 ,实验装置示意图见图 3。电解产生的氢气和氧气

在电解液循环和气孔中逸出,阴极槽为 EDTA 溶液,可中和生成的 OH^- ,同时带上负电,在电场力作用下进入土壤,与土壤中 PbCO_3 反应生成带负电的络合物,再迁出砂箱,进入阳极槽。阳极储液为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,通过循环泵中和生成的 H^+ ,防止生成的 H^+ 进入土壤中,引起土壤酸化。

新鲜土样取自华东理工大学校园内,经过自然风干磨细而后过 40 目筛后储存备用,土壤的理化性质见表 1。

2.2 实验方法

实验的工艺条件见表 2。

电动修复实验采用恒定电源,电压为 40 V,其电压梯度相当于 $200\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$,运行时间 144 h。阴、阳两极槽各加 90 mL 清洗液,分别为 EDTA、 NaOH 溶液,而后启动循环泵,泵的流量为 $1.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,每天从电极槽取样分析 Pb 和 EDTA 浓度。

2.3 分析方法

每天从阳极槽取样分析 Pb 的浓度,采用原子吸收分光光度法。同时从阴极槽取样分析 EDTA 浓度,采用 MgCl_2 滴定法。

3 结果与讨论

3.1 铅的去除率

铅的去除率与 EDTA 的浓度和碳酸铅溶解速率有关。从图 4 可知,实验 4 阴极槽不加 EDTA,Pb 的去除率几乎为零。阴极不加 EDTA,生成的 OH^- 直接迁移入土壤中,会与游离态的 Pb 产生沉淀,能迁移的 Pb 就很少。实验 2 的 EDTA 浓度不及 1 和 3,其 Pb 去除率也不及实验 1 和 3,实验 1 和 3 相近,实验 3 相对比较高,可达 82.1%。

pH 在 7~10 之间,EDTA 主要以 HL^{3-} 的形式存在,在电场力作用下,从阴极迁移入土壤,与碳酸铅反

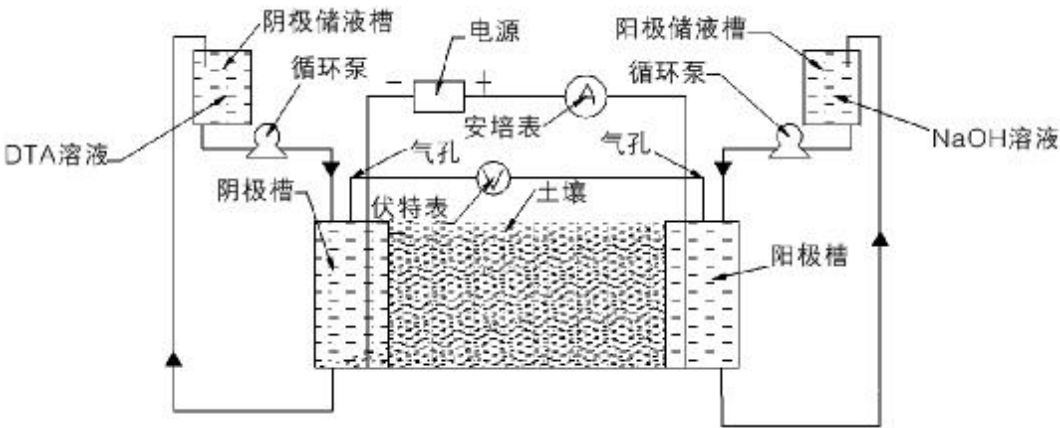


图 3 实验装置示意图
Figure 3 Schematic of experimental equipment

表 1 土壤的理化性质
Table 1 The physical and chemical properties of the soils

密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	离子交换能力/ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	空隙率/%	pH 值	Pb 的浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	组成/%		
					沙粒	粉粒	粘粒
2 450	0.065	0.348	7.3	12.3	21.4	64.3	14.3

表 2 实验工艺条件
Table 2 The condition of experimental runs

序列号	土壤中Pb的浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	NaCl 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	EDTA在淋洗液中的浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1	662.3	0.2	0.2
2	662.3	0.1	0.1
3	662.3	0.1	0.2
4	662.3	0.1	0

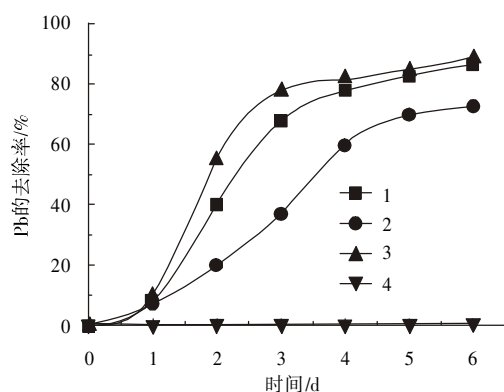
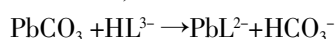


图4 Pb 的去除率

Figure 4 Lead removal efficiencies

应,生成 PbL^{2-} , 方程式如下:



Pb 以 PbL^{2-} 溶解的形式存在, 在电场作用下, 移向阳极。

EDTA-Pb 络合物的去除率与 $PbCO_3$ 的溶解速率相关, $PbCO_3$ 的溶解速率可用下面准一级动力学方程表示:

$$\frac{d[M_{ap}]}{dt} = k[M_{solid}]$$

式中: M_{solid} 为 $PbCO_3$ 的浓度; k 为溶解系数, 与 EDTA 浓度度相关。在实验 2 中, EDTA 浓度比较低, 生成 EDTA-Pb 络合物的速率比较慢, 在电场力作用下移出速率比较低, 去除率就相对比较少。

3.2 电流和阴阳两极 pH 值的变化

pH 值在阴、阳两极变化见图 5。在阴极水电解产生 OH^- , 能与 EDTA 反应, 消耗部分 OH^- , 所以 EDTA 浓度越低, pH 上升的越快。实验 2 中 EDTA 浓度最低, 其 pH 上升最快, 最高达到 13.1。在阳极, 水电解产生 H^+ , 被槽内的 NaOH 中和, 随着 EDTA-Pb 络合物的迁入阳极槽, 将消耗部分 H^+ , 故络合物迁移速率越快, pH 下降的越慢。实验 3 中 Pb-EDTA 迁移速率快, 其 pH 下降的相对慢, 最终的 pH 为 11.9。实验 4 的电极槽不加 EDTA 溶液, 不存在 EDTA 对 HO^- 的中和反应和 EDTA 阴离子的迁移现象, 所以电解液的 pH 变化最大, 阳极 pH 下降最快, 阴极 pH 上升幅度最大, 分别为 8.5 和 13.2。

电流强度的变化见图 6。在实验过程中电流强度先下降, 电解产生的 H^+ 、 OH^- 参加反应, 消耗部分自由移动的离子, 造成电流强度下降。随着反应的进行, 阴极 OH^- 浓度增加, 参加迁移离子数量增多, 并且其迁移速率大于 EDTA-Pb 络合物的迁移速率, 使电流升

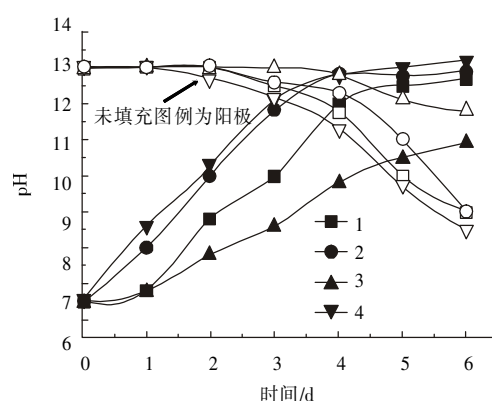


图5 pH 随时间的变化

Figure 5 Variation in pH with time

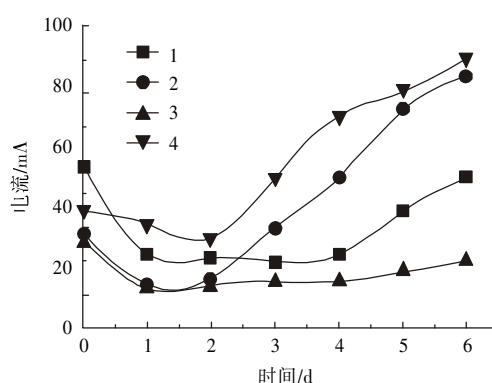


图6 电流随时间的变化

Figure 6 Variation current with time

高。在实验 2 中 pH 升得快, 参加迁移的 OH^- 离子增加得多, 电流强度增加得快, 最后达到 82 mA。实验 4 的淋洗液中没有添加 EDTA 溶质, EDTA 对 HO^- 的中和反应也就不存在, 参加迁移离子数量多, 电流强度上升快, 最终达到 88 mA。

从图 5 可知, 整个反应体系 $pH > 7$, 呈碱性, 故碳酸铅的溶解不是由于酸反应引起的。同时迁移物在阳极槽检出, 故应带负电, 主要以 PbL^{2-} 的形态存在。

3.3 EDTA 的迁移速率和利用率

EDTA 是化学试剂, 需要一定经济上的投入, 为实现技术上的先进性和经济上的可行性, 需要考虑在实验过程中 EDTA 的利用率。EDTA 在电场力作用下进入土壤速率由 EDTA 本身的浓度和系统的电导能力决定, 电导能力与电导液浓度有关。EDTA 的迁移速率和利用率见表 3。

在实验 1 和 2 中, 实验 1 中电导液浓度和 EDTA 浓度均高于实验 2, EDTA 迁入土壤的速率实验 1 也高于实验 2。

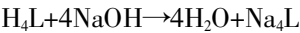
实验 3 的电导液浓度与实验 2 相同, 但 EDTA 迁

表 3 EDTA 的迁移速率和利用率

Table 3 EDTA delivery rate and efficiency on ion concentration

实验批次	电导液浓度/mol · L ⁻¹ (NaCl+KNO ₃)	EDTA 迁移速率 /mol · L ⁻¹ · d ⁻¹	利用率 /%
1	0.2	0.053	9.5
2	0.116	0.038	6.7
3	0.116	0.047	8.4

移速率相对比较高,这是由于离子浓度改变引起的。在实验 3 中 EDTA 浓度比较高,



可以消耗更多的水电解产生 OH⁻,使有更多的络合物阴离子参加离子迁移,进入土壤的络合物阴离子就增加。

EDTA 迁移速率越大,其利用率也越高,实验 1 的 EDTA 利用率最高,实验 2 最低。EDTA 的利用率在 5%~10%之间,这说明碳酸铅形成溶解态的 EDTA-Pb 络合物的速率比较慢,有相当一部分的 EDTA 仅仅从阴极迁移向阳极,没有参加反应。为了提高 EDTA 的利用率,应该增加 EDTA 与碳酸铅的接触时间,采取的措施包括降低电源电压和电极互换等方式。

4 结论

应用 EDTA 作为碳酸铅的络合剂,可以提高电动修复重金属铅污染土壤的效率,EDTA-Pb 的最大去除率可达 82.1%。

整个实验过程 pH>7,说明碳酸铅的溶解不是由于酸解反应引起的,而是 EDTA 与碳酸铅发生络合反应,生成溶解态的 EDTA-Pb 络合物所致,EDTA-Pb

存在形态以 PbL²⁻为主。

碳酸铅在 EDTA 溶液中的溶解速率比较低,EDTA 利用率在 5%~10%之间,可通过降低电源电压和电极互换等方式增加 EDTA 与碳酸铅的接触时间,提高 EDTA 的利用率。

参考文献:

[1] Probst R F, Hicks R E. Removal of contaminants from soils by electric fields[J]. *Science*, 1993, 260(23): 498-503.

[2] Hicks P E, Tondorf S. Electrorestoration of metal contaminated soils[J]. *Environmental Tcience & Technology*, 1994, 28(12):2203-2210.

[3] Zhou D M, Deng C F, Cang L. Electrokinetic remediation of a Cu contaminated red soil by conditioning catholyte pH with different enhancing chemical reagents[J]. *Chemosphere*, 2005, 56(33): 265-273.

[4] 廖 敏,陈雪花,陈承利,等. 土壤-青菜系统中铅污染对土壤微生物活性及多样性的影响[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(2): 220-227.

LIAO Min, CHEN Xuehua, CHEN Chengli, et al. The influence of Lead contamination on soil-microbial activity and community structure diversity in a soil-greengrocery system[J]. *ACTA Scientiae Circumstantia (Chinese)*, 2007, 27(2):220-227.

[5] 李 敏,林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响[J]. *环境监测管理*与技术, 2006, 78(5): 6-10.

LI Min, LIN Yusuo. Lead pollution and its impact on human health in urban area[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring(Chinese)*, 2006, 78(5): 6-10.

[6] Amrate S, Akretche D E, Innocent C, et al.. Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 349(1-3): 56-66.

[7] Sivapullaiah P V, Nagendra Prakash B S. Electroosmotic flow behaviour of metal contaminated expansive soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(3): 682-689.

[8] Shock M R. Response of Lead solubility to dissolved carbonate in drinking water[J]. *JA WWA*, 1980, 72(12): 695-704.