

电动技术修复镍污染土壤的研究

侯 彬, 朱 琨, 卢 静, 赵艳锋

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要:采用电动方法对镍污染砂土的修复进行了实验室研究。实验研究了镍污染砂土电动修复的可行性,电极位置加入不同的控制液对镍污染砂土修复效率的影响,以及镍的迁移和分布规律。结果表明,在阴极喷洒单一的控制液乙酸、EDTA 和柠檬酸后可提高砂土中镍的迁移率,但是完全迁移到电极位置的镍的含量很低,分别仅占砂土中镍的总含量的 6%、9%和 46%。以 NaOH 和乙酸同时作为电极控制液,可明显提高镍迁移到电极位置的浓度,迁移到电极位置的镍的质量分别达到了砂土中镍的总质量的 64%和 73%,提高了砂土修复效率,为回收土壤中的镍和净化被污染土壤提供了有利条件。

关键词:镍;土壤污染;电动修复;添加液

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2195-05

Experimental Study on Electrokinetic Remediation of Nickel-Polluted Soil

HOU Bin, ZHU Kun, LU Jing, ZHAO Yan-feng

(School of Environmental & Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China)

Abstract: This paper presents the experimental study on the electrokinetic remediation of nickel-polluted soil at the laboratory. The remediation feasibility of nickel-polluted soil by electrokinetic technology was investigated, mainly aiming at the effects of different added solutions that sprayed nearby the cathode and anode on the remediation efficiency, as well as the migration and distribution of nickel in the soil environment. The results showed that the mobility of nickel could be enhanced, but the concentrations of nickel around the electrode still appeared to be very low, only occupying 6%, 9% and 46%, respectively if acetic acid, EDTA and citric acid were individually added into the cathode. However, the migration of nickel could tremendously be strengthened towards the electrode when the mixed solution of NaOH and acetic acid was added to both the anode and cathode, respectively. In meantime, 64% and 73% of the total nickel residues could be accumulated nearby the electrodes, which created an available condition for the further recovery and cleanup of nickel from the remedial soil.

Keywords: nickel; soil pollution; electrokinetic remediation; added solutions

目前世界上许多地区的土壤受到严重污染。污染土壤的修复问题在国内外都受到高度重视,已成为环境科学研究的热点课题。针对土壤污染的现状,人们已经开发了多种修复技术。目前,应用的修复技术主要包括两种类型:物化法和生物法。物化法一般能有效清除土壤中的污染,但处理过程中会严重影响土壤的结构和地下水生态环境,且成本较高。原位生物修复不会破坏生态环境,但修复过程缓慢,效率低下,且

其应用受到土壤条件的限制。

20 世纪 80 年代末兴起的电动修复因具有可以处理低渗透性土壤、适用于多相不均匀土壤介质、能有效去除土壤中重金属、总体费用低等优点而受到关注^[1]。目前,应用电动修复技术可以有效地去除土壤中的重金属及石油烃、酚类、多氯联苯、胺类和有机农药等有机污染物^[2]。

电动技术的基本原理是在污染土壤区域插入电极,通入直流电后形成电场,土壤中的污染物在直流电场作用下定向迁移,富集在电极区域,再通过其他方法(移土、电镀、沉淀/共沉淀、抽出、离子交换树脂等)去除。

电动修复过程中污染物的迁移机理有电渗析、电

收稿日期:2008-01-11

基金项目:甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS061-A25-025)

作者简介:侯 彬(1983—),男,山西临汾人,兰州交通大学,研究生,研究方向为水体与土壤污染治理技术。

E-mail:houbin566@163.com

迁移和电泳 3 种情况。电渗析是土壤中的孔隙水在电场作用下从阴极向阳极方向流动^[3];电迁移是带电离子向电性相反的电极方向迁移^[4-5];电泳是土壤中带电胶体粒子的迁移运动^[6-7]。

电动力学过程中最主要的电极反应如下:

阳极反应: $2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^+\rightarrow\text{O}_2\uparrow+4\text{H}^+$ $E_0=1.229\text{ V}$

阴极反应: $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-\rightarrow\text{H}_2\uparrow+2\text{OH}^-$ $E_0=0.828\text{ V}$

本文应用电动技术对镍污染土壤的修复进行了实验室研究,研究了电动条件下镍离子的迁移特征以及在阳极和阴极的富集量变化,为回收土壤中的镍和净化被污染土壤奠定了理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

氯化镍,乙酸,EDTA,柠檬酸,氢氧化钠,皆为分析纯。

1.2 实验仪器

PHS-3D 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂),UV7500 紫外分光光度计(上海天美科学仪器有限公司),THZ-82 型恒温振荡器(江苏太仓医疗器械厂),80-2 型离心沉淀机(姜堰市新康医疗器械有限公司)。

1.3 实验土壤

实验选用土壤为西北地区砂土,砂土粒径为 18~40 目。砂土质地疏松,总孔隙度虽小,但非毛管孔隙大,持水量小,蒸发量大,升温降温较快,昼夜温差大。

1.4 实验装置

实验装置见图 1,装置由两个电极,电源转换器,电源变压器,电流表组成。反应土槽装置长 435 mm,宽 222 mm,土壤厚度 20 mm。

1.5 实验方法

每次实验称取 5 kg 的砂土,再称取需要量的氯化镍(所配制的模拟污染土壤中镍的浓度为 $100\text{ mg}\cdot$

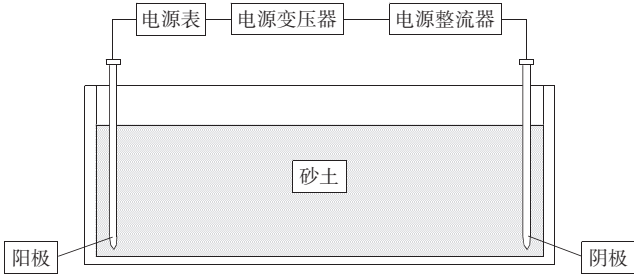


图 1 电动修复示意图

Figure 1 Illustration of electrokinetic remediation apparatus

kg^{-1} 砂土),溶解在去离子水中,室温下加入到砂土中使其处于淹没状态静置 2 d。制备后的砂土风干备用。将砂土填充到反应器中,在砂土试样上施加 $2\text{ VDC}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的恒定电压,实验的初始条件见表 1。

每次实验运行 48 h。实验过程中,电压保持恒定,每 1 h 测定电流强度。实验结束测定各个部分的 pH、含水率及砂土中镍的含量。

1.6 分析方法

土壤 pH 值用 PHS-3D 型 pH 计测定,通过电流表直接读取通过砂土的电流。采用丁二酮肟分光光度法对土壤中镍的浓度进行测定^[8]。

2 结果和讨论

2.1 修复镍污染土壤实验电流强度的变化

电流强度变化趋势为先升高,大约在实验运行 10 h 处达到最大值,然后降低。这可能由两个方面的原因引起,一是随着实验进行土壤中的镍离子迁移到阴极或者在土壤中生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀从而土壤中存在的离子质量分数减少。研究证明电流与土壤介质溶液中存在的溶解离子质量分数成正比^[9],所以随着溶解离子质量分数减少,电流强度随之降低。另外一个原因是随着实验进行土壤中的水含量减少,相应地电

表 1 电动实验最初条件

Table 1 Initial conditions of electrokinetic experiments at the lab

名称	阳极控制液	阴极控制液	镍离子初始浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	土壤初始条件	
				含水率/%	pH 值
E-1	—	—	100	18.26	6.47
E-2	—	乙酸	100	21.62	7.54
E-3	—	EDTA	100	20.81	7.67
E-4	—	柠檬酸	100	21.3	6.89
SQ-1	$t=0\sim15\text{ h}$,不添加控制液 $t=15\sim48\text{ h}$,添加 NaOH	$t=0\sim15\text{ h}$,不添加控制液 $t=15\sim48\text{ h}$,添加乙酸	100	20.14	7.58
SQ-2	$t=0\sim26\text{ h}$,不添加控制液 $t=26\sim48\text{ h}$,添加 NaOH	$t=0\sim10\text{ h}$,不添加控制液 $t=10\sim48\text{ h}$,添加乙酸	100	18.89	8.15

阻增加,电流强度降低。

2.2 修复镍污染土壤实验后含水率的变化

实验结束后,砂土各部分含水量的变化如图 2。电渗析和水分的蒸发使砂土中的含水率较实验前有所降低;水在两极的电解,使阴极与阳极的含水率明显低于砂土中其他部分的含水率。

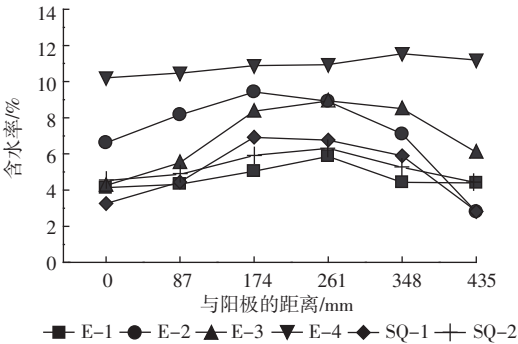


图 2 实验结束后砂土含水率变化

Figure 2 Variety of soil moisture after experiments

2.3 修复镍污染土壤实验后 pH 值的变化

表 2 显示了不同初始条件下实验完成后 pH 在砂土中的分布。由此表可以看出实验 E-1 至 E-4 由于没有添加阳极控制液,阳极的 pH 值都较低,而实验 SQ-1 和 SQ-2 由于 NaOH 的加入,阳极 pH 值明显升高。在使用乙酸作为阴极控制液的实验中,阴极的 pH 值要明显低于阴极未加控制的实验。

表 2 实验结束后各部分砂土中 pH 的变化

Table 2 pH profiles after experiments

实验	与阳极距离/mm					
	0	87	174	261	348	435
E-1	2.08	2.17	2.21	2.15	9.64	12.23
E-2	1.78	1.86	2.15	3.01	7.34	3.76
E-3	2.26	2.25	2.29	3.44	2.21	10.17
E-4	2.17	2.37	2.25	3.22	2.43	10.36
SQ-1	12.48	12.22	11.82	12.16	7.27	3.26
SQ-2	10.61	12.58	12.11	13.15	5.93	4.62

在电场作用下,阴极产生的 OH⁻将沿着土柱向阳极方向移动,而带正电的重金属离子则在电场作用下向着阴极方向移动,这样重金属离子将与 OH⁻在土箱中某点相遇,并发生重金属沉淀和 pH 聚焦效应。该过程不但影响重金属的去除,还可能堵塞土壤微孔,致使土壤电导降低,修复效率下降^[10]。阳极产生氢离

子使土壤 pH 值下降,若土壤中的 pH 值过低,会影响土壤表面的吸附能力和交换容量,同时低 pH 值会使得双电层的 Zeta 电位降低,从而发生反渗析现象而降低修复效率。为了提高修复效率,可以采用相应措施对阳极和阴极的 pH 值进行控制,如在阳极加入 NaOH,在阴极加入弱酸,选用阳离子选择膜法或氧化还原法等。

2.4 修复后镍在污染砂土中的分布特征

2.4.1 未添加阴极控制液的电动处理实验结束后镍在砂土中的分布

实验结束后,镍在砂土中的分布如图 3 所示:

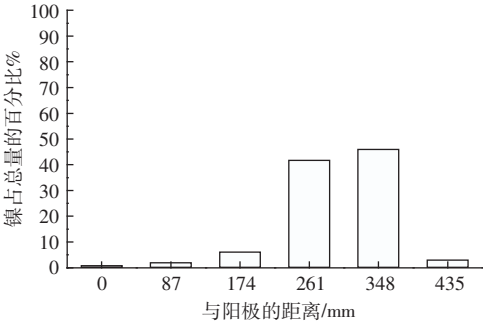


图 3 未添加电极控制液条件下镍在土壤中的分布

Figure 3 Nickel distribution in soil after electrokinetic treatment: unenhanced condition

在电动修复实验中,阳极产生 H⁺,阴极产生 OH⁻,由于 H⁺半径小,因此它两倍于 OH⁻的速度向阴极移动,在相遇的区域产生 pH 突变,并从该点将整个操作区间划为酸性和碱性区域。图 3 的横坐标为与阳极的距离,纵坐标为迁移到各部分的镍的质量与砂土中总的镍的质量比值。从图 3 中可以看出大部分镍离子移到了阴极附近,但是移到阴极电极位置的却非常少,原因是 Ni²⁺一般在土壤中是可溶且可移动的,在电场作用下 Ni²⁺向阴极移动,在阴极附近 pH 值明显升高, Ni²⁺遇到 OH⁻可发生沉淀,阻碍了 Ni²⁺的移动。

2.4.2 阴极加入乙酸后镍在砂土中的分布

以乙酸作为阴极控制液的实验结束后,镍在砂土中的分布如图 4 所示:

在电动修复过程中向阴极喷洒酸性溶液可以降低阴极的 pH 值,但同时会引起土壤酸化现象,为了降低土壤酸化程度,需采用弱酸作为阴极控制液。本试验以乙酸作为阴极控制液,在阴极喷洒乙酸后,阴极位置的 pH 值保持在 3.7,但是在阴极周围砂土中 pH 值大约为 7.5,说明在此实验中阴极反应并没有被

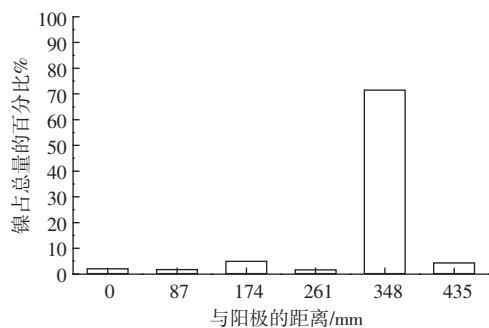


图4 加乙酸后镍在土壤中的分布

Figure 4 Distribution of nickel in soil after adding acetic acid

完全极化。从图4中可以看出,71%的镍迁移到了阴极周围砂土中,但是仅有4%完全转移到了阴极电极位置,原因是当镍离子迁移到阴极附近,由于pH值升高,镍离子发生沉淀,阻碍了镍离子的迁移。但是与不添加阴极控制液的实验相比,用乙酸作阴极控制液可以明显促进镍在砂土中的迁移。

2.4.3 在阴极加入EDTA后镍在土壤中的分布

以EDTA作为阴极控制液的实验结束后,镍在砂土中的分布如图5所示:

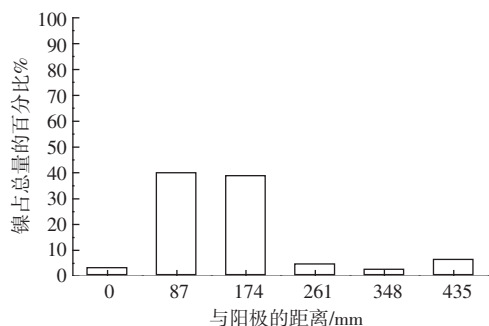


图5 加EDTA的实验后镍在土壤中的分配

Figure 5 Distribution of nickel in soil after adding EDTA

EDTA有6个配位原子,是一种很强的螯合剂,与金属离子络合形成5个5圆环,结构稳定,所以它经常被用来络合金属,从而改变其在土壤中的迁移性能。从图5可看出,在阴极喷洒EDTA后,大部分镍从阴极转移并集聚在阳极附近,但是仅有1%的镍完全转移到了阳极。原因是镍与EDTA络合后向阳极移动,在阳极附近 H^+ 浓度升高,EDTA- H^+ 的稳定常数在11.12和24.76之间,而Ni-EDTA络合物的稳定常数为20.4,EDTA更喜欢与 H^+ 结合^[1]。当Ni-EDTA络合物到达阳极区域,EDTA就与镍分离并与 H^+ 络合。由于分离的镍离子带有正电荷,所以被阳极排斥而不能

迁移到阳极,从而就导致了上述现象。

2.4.4 在阴极加入柠檬酸后镍在土壤中的分布

以柠檬酸作为阴极控制液的实验结束后,镍在砂土中的分布如图6所示。

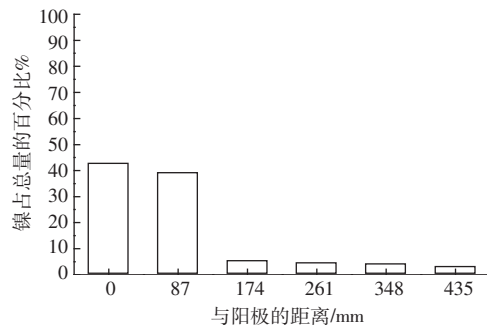


图6 加柠檬酸的实验后镍在土壤中的分配

Figure 6 Distribution of nickel in soil after adding citric acid

加入柠檬酸后迁移到阳极的镍的浓度显著提高,柠檬酸注入土壤后,与土壤颗粒表面竞争,形成带负电荷的络合物。孔隙溶液中溶解的带负电络合物在电渗流和电迁移作用下向阳极移动。

柠檬酸的存在明显抑制了镍在砂土上的吸附,在pH较低条件下柠檬酸对镍吸附的抑制作用尤为明显。这种对镍吸附的抑制很显然是柠檬酸与镍竞争吸附所造成的。在土壤吸附电位一定的情况下,柠檬酸的加入占据了一些土壤吸附电位而减少了镍在土壤上的吸附,提高了迁移到阳极位置的镍的浓度。

土壤中有机的存在将会影响重金属在土-水界面上的行为。根据土壤、矿物对 Ni^{2+} 吸附机制的研究,可能存在以下几种模式:(1)当有机酸进入到土壤后,会离解为带负电荷的阴离子,从而与 Ni^{2+} 在土壤上发生竞争吸附;(2)络合剂在土壤表面的吸附改变了其吸附结构和表面电荷分布,从而影响对 Ni^{2+} 的吸附;(3)由于 Ni^{2+} 具有一定的氧化性,其与有机酸在某些条件下可能会发生氧化-还原反应。

2.4.5 后期加入电极控制液实验

从以上数据可以看出,在未添加阴极控制液和以乙酸、EDTA、柠檬酸作为阴极控制液的实验中,迁移到电极位置的镍的浓度不高,仅用一种控制液可能不能明显提高迁移到电极位置的镍的浓度,因此本文介绍了两个后期加入电极控制液实验:SQ-1,开始阶段,不添加任何电极控制液,在处理15h后向阴极加入乙酸,阳极加入NaOH;SQ-2,开始阶段,不添加任何电极控制液,在处理10h后向阴极加入乙酸,在处

理 26 h 后向阳极加入 NaOH。

SQ-1 和 SQ-2 实验结束时镍在砂土中的分布如图 7 所示。

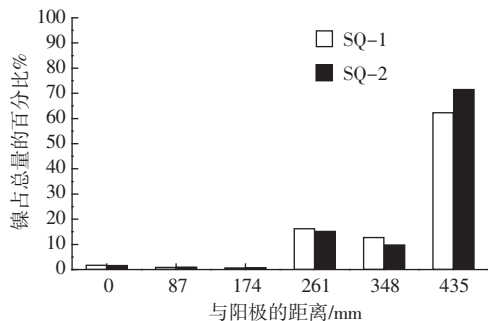


图 7 SQ-1 和 SQ-2 实验结束时镍在土壤中的分布

Figure 7 Nickel distribution in soil after electrokinetic treatment: sequential enhancement

以上两个实验在开始阶段, 不加任何控制液, 各种离子向各自的电极附近移动。分别在处理 15 和 10 h 后向阴极喷洒乙酸, 降低阴极的 pH 值, 使已经沉淀在阴极附近的阳离子溶解, 促使其继续向阴极移动; 向阳极喷洒 NaOH, 升高阳极的 pH 值, 促使已经吸附在阳极附近的阴离子继续向阳极移动。从而提高迁移到电极位置的镍的浓度。从图 7 可以看出迁移到电极位置的镍的浓度明显提高。

3 结论及建议

(1) 电动修复可以有效地使土壤中的镍富集到电极周围, 迁移到电极位置的镍的最高含量可达到砂土中镍的总含量的 73%。

(2) 阴极电解产生的 OH^- 对镍离子在土壤中的迁移有较大的影响, 在阴极加入乙酸可以明显促进镍在砂土中的迁移。

(3) 电动修复的过程中加入适当的控制液, 残留在砂土中的镍可以在电场作用下迅速迁移, 并高浓度富集在电极周围, 为进一步开挖移土回收残留镍或净化处理创造可行性。

电动修复过程中镍在土壤中迁移行为非常复杂,

应当深入研究 Ni^{2+} 在电动过程中的迁移转化规律, 进一步研究提高去除效率的措施, 从而可以应用电动修复高效、安全、低耗地去除土壤中的污染物。

参考文献:

- [1] LI Zhong-ming, YU Ji-wei, Neretnieks Ivars. A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1996, 22(34):241-253.
- [2] Reddy K R, Chinthamreddy S. Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays[J]. *dv in Environ Res*, 2003, 7(2): 353-365.
- [3] 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.
- [4] Yeung A T, Hsu C N. Electrokinetic remediation of cadmium-contaminated clay[J]. *J Environ Eng*, 2005, 131(2): 298-304.
- [5] Zhou D M, Cang L, Al shawabkeh A N, et al. Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(6): 964-971.
- [6] Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation—critical overview[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002, 289(13): 97-121.
- [7] 张锡辉, 王慧, 罗启仕. 电动力学技术在受污染地下水和土壤修复中新进展[J]. *水科学进展*, 2001, 2(12):249-255.
ZHANG Xi-hui, WANG Hui, LUO Qi-shi. Electrokinetics in remediation of contaminated groundwater and soils[J]. *Advances in Water Science*, 2001, 2(12): 249-255.
- [8] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 375-377.
State Environmental Protection Administration, Wastewater Monitoring and analysis methods Editorial Board. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. The fourth edition, Beijing: China Environmental Science Press, 2002. 375-377.
- [9] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, 27(13):2638-2647.
- [10] 易清风, 李东艳. 环境电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 126-136.
YI Qing-feng, LI Dong-yan. Environmental electrochemical methods [M]. Beijing: Science Press, 2006. 126-136.
- [11] Reddy K R, Asce M, Chinthamreddy S. Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2003, 129(3): 263-277.