

阴极 pH 控制对重金属污染河涌底泥电动修复的影响

谢国樑, 林丹妮, 曾彩明, 王德汉, 廖宗文

(华南农业大学环境科学与工程系, 广东 广州 510642)

摘要:采用电动修复装置,选用电镀厂附近被 Zn、Cu、Cr、Ni 严重污染的河涌底泥作为试验材料。试验设计了 3 个不同 pH 值的阴极清洗液,施加直流电压 25 V,运行 5 d,研究了阴极清洗液的 pH 值对河涌底泥电动修复过程的影响。结果表明,阴极清洗液 pH 值的变化,对电动过程中电渗流的影响不大,但对电流大小的改变明显,pH 值越低,电流越大;电动修复后,各处理的电动修复效果存在差异,其中,阴极清洗液的 pH=5.0 时,修复效果最好,Zn、Cu、Cr 及 Ni 的去除率分别达到 40.26%、34.08%、51.56%及 32.93%。另外,各处理截面的重金属浓度较试验前都有不同程度的降低,其中 Cr 在底泥截面中的分布比较均匀;电动修复对各种形态的重金属都有不同程度的去除,对碳酸盐结合态的去除率最明显。

关键词:河涌底泥; 重金属; 电动修复; 清洗液

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-1140-06

Effect of pH Control at Cathode on the Electrokinetic Remediation Efficiency of Heavy Metals in the Sediment

XIE Guo-liang, LIN Dan-ni, ZENG Cai-ming, WANG De-han, LIAO Zong-wen

(Department of Environment Science and Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In this paper, we investigated the effect of pH value of cathode rinse liquid on electrokinetic (EK) remediation processes of sediment. In these EK experiments, electrokinetic remediation apparatus was adopted, and the sediment that was collected from electroplate factory and was seriously polluted by Zn, Cu, Cr, Ni was used as materials. EK experiments were performed through cathode rinsing using cathode rinse liquid with three different pH values and operated for 5 d at 25 V direct current power. The results showed that the pH value of cathode rinse liquid had little influence on the electroosmotic flow, but it changed the current markedly in the EK processes, the lower the pH value, the higher the current. After EK remediation, all experiment groups had different remediation efficiency, and the best remediation effect was observed at pH 5.0. The removal rates of Zn, Cu, Cr, Ni was 40.26%, 34.08%, 51.56% and 32.93% respectively. In addition, the concentrations of Zn, Cu, Cr and Ni in the four slices decreased partly, and the distribution of chromium was homogeneous in slices. We also found that all forms of heavy metals were removed partly, and among which the decrease of Carbonate bound heavy metal was most significant.

Keywords: sediment; heavy metal; electrokinetic remediation; rinse liquid

电动修复是多种学科综合发展起来的一项新技术,是物理化学、环境化学、分析化学、土壤化学和电化学等学科知识的交叉^[1,2]。目前,国内有应用电动修复技术有效地去除土壤中的重金属和有机污染物的报道^[3-5],国外亦对该技术在实验室和现场进行了研究^[6,7]。这些研究报道大多以人工配置的污染土壤或者单一重金属污染土壤为试验材料,而对多种重金属复

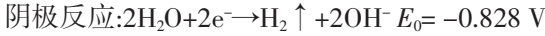
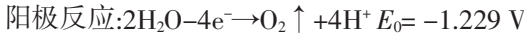
合污染的河涌底泥研究却鲜有报道。电动力学修复的原理可概括为 4 个^[1]:电迁移——带电离子在电场的作用下发生定向移动,正电离子(金属离子、铵离子、正电有机物)向阴极迁移,负电离子(氯离子、氰离子、氟离子、硝酸根离子、负电有机物)向阳极迁移;电渗流——土壤空隙带负电双电层,流体在电场作用下由阳极向阴极的流动;电泳——土壤中带电颗粒和胶体粒子(细小土壤颗粒、腐殖质及微生物细胞等)在电场作用下的运动;扩散——利用离子浓度差,高浓度向低浓度方向的运动。其中,电迁移和电渗流是电动修复过程的主要机理,电泳和扩散的作用相对较小,一

收稿日期:2007-07-06

作者简介:谢国樑(1967—),男,在职博士研究生,主要从事环境监测和管理工作。E-mail:caisemingtian@163.com

通讯作者:王德汉 E-mail:dehanwang@scau.edu.cn

般不作研究。电动力学修复过程中最主要的电极反应如下(E_0 为标准电极电位):



pH 控制着土壤溶液中离子的吸附与解吸、沉淀与溶解等,而且酸度对电渗速度有明显影响,所以如何控制土壤 pH 值是电动修复技术的关键。当前,电解液组分和 pH 值是对电动修复技术的一个研究热点^[8-10],实际上,在电动修复运行过程中,由于电解反应,阴极产生的 OH^{-} 将向阳极方向移动,而带正电的重金属离子将与 OH^{-} 在土柱中的某点相遇,并生成重金属沉淀,从而影响重金属的去除,还可能堵塞土壤微孔,致使土壤电导降低,修复效率下降,故控制阴极 pH 以提高重金属的修复效率是很有必要的^[12,13]。本试验选用不同 pH 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液作为阴极清洗液,研究了阴极不同 pH 条件下,电动技术对电镀厂附近河涌底泥的重金属污染修复效果,并分析了重金属的迁移和分布情况。

1 材料与方法

1.1 试验材料与装置

重金属污染河涌底泥采自电镀厂附近河涌。不同时期共采样 3 次,电动修复试验以第 3 次采集的底泥为试样。

电动修复装置:装置采用有机玻璃材料制成。由

修复室、电极槽、电源、万用电流表组成。高 100 mm,长 400 mm,宽 100 mm。电极槽上方设有出气孔及检测口。使用直流电源施加恒定电压,通过万用表读取电流值。装置示意图见图 1。

1.2 试验方法

污染河涌底泥风干后过 20 目筛,将约 1.70 kg 的底泥分层放入电动修复装置的修复室,压匀。为防止底泥进入电极槽,在阴阳极槽与修复室之间放置砂芯板,在两边电极槽中加入蒸馏水,两端渗透平衡 24 h 后,更换蒸馏水,加入清洗液。施加电场后,采用恒流泵不断向阴阳极槽中泵入清洗液,多泵入的溶液由上部溢流口溢出。清洗液循环使用。

试验设置 3 个处理 (见表 1),装置装好后,接通电源,恒定电压 25 V,每天工作 24 h,通电 5 d,每天检测土柱电流、电渗流情况;每天测定阴阳极槽中清洗液 pH 值,以控制电极 pH 不变。试验结束后,将底泥柱均分为 4 个截面采样,待样品风干后,用玛瑙研钵磨细过筛,过 20 目筛的泥样用来测定土壤 pH 值及电导率,过 100 目筛的泥样用来测定重金属全量和形态分布。将 4 个截面底泥样利用四分法取样后混合,测定其重金属浓度,用于计算重金属总去除率。样品的分析采用常规分析方法。pH 的测定采用无 CO_2 蒸馏水浸提(土水比 1:2.5),使用 pH S-3C 型精密 pH 计测定,土壤重金属全量用 $\text{HClO}_4\text{-HF-HNO}_3$ 消煮法消化,消化液中的重金属含量用 Hitachi 180-80 型原

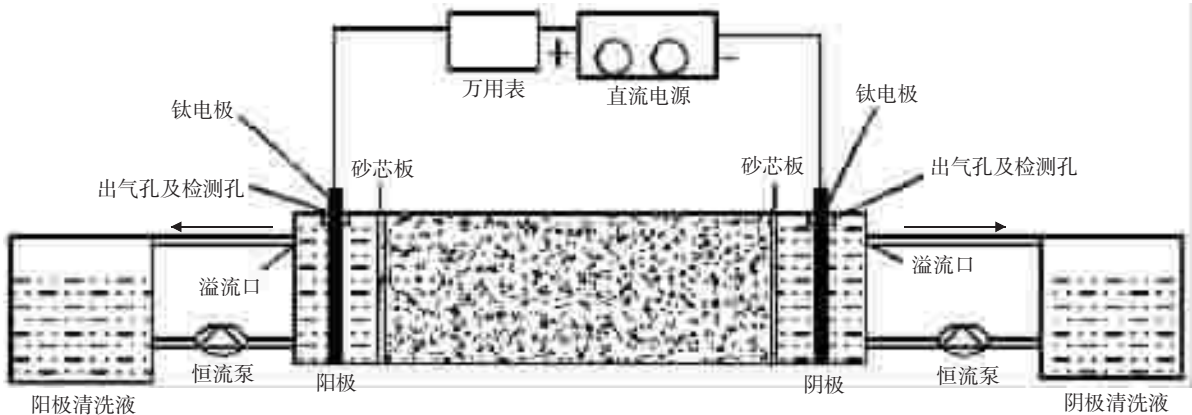


图 1 试验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of electrokinetic remediation apparatus

表 1 试验处理设计

Table 1 Electrokinetic remediation design of the sediment

试验编号	阳极	阴极
EK1	浓度为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液	pH=3.0的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液
EK2	浓度为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液	pH=4.0的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液
EK3	浓度为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液	pH=5.0的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液

子吸收光谱仪测定。底泥重金属污染物的形态分析采用 Tessier 形态分类提取法,提取所使用的试剂详见表 2 所示。

1.3 试验的质量保证

每个试验对电解液富集的重金属总量进行了核算,最后对重金属总量平衡数据也进行了计算。结果表明,误差基本控制在 8%以下,所出现的误差主要在于采样时的损失及重金属消解处理产生的误差。各试验处理完毕,对试验设置重复验证试验,证明了试验的重现性都较好,基本满足试验要求。

2 结果与讨论

2.1 电镀厂附近河涌底泥重金属污染特征

试验所用河涌底泥取自某市工业园区电镀厂附近河涌底泥,河涌周围为农田,上游为电镀厂工业区。底泥采集深度为河床底下 20 cm 的河底表层沉积物,底泥经过风干捣碎,剔除废旧塑料、草根等杂物。研磨过 100 目筛。经测定,不同时期采样底泥重金属含量如表 3 所示。从表 3 可以看出,虽然电镀厂废水均为达标排放,但由于重金属离子长期的沉积,纳污河涌底泥中重金属含量与农用污泥中污染物控制标准(GB 4284—84)相比,各种重金属的浓度均严重超标,其中第 3 次采集底泥样,以 Zn 含量最高,超标近 7 倍。Cu 和 Ni 超标 4 倍,Cr 超标 1.5 倍。这些高含量的重金属在环境条件发生改变时,会被重新释放出来,使水体溶液的重金属浓度增高,严重影响水体周围生态环境及农业生产。

2.2 电动修复后底泥 pH 及电导率的变化

电动修复试验完毕后,测定底泥各截面 pH 的分布情况,结果如图 2 (a)所示。从图 2 (a)可知,试验前,底泥 pH 为 6.75,试验完毕后,靠近阳极的底泥呈酸性,pH 低于试验前的值。靠近阴极截面小部分的底泥 pH 高于试验前。这主要是由于阳极电解产生的 H⁺向底泥迁移的速率比阴极电解产生的 OH⁻向土壤迁移的速度快所致。相关研究表明,因为半径小,H⁺的迁移速度是 OH⁻的 2 倍^[4]。不同的试验处理,电动修复后底泥 pH 不同。对于控制阴极 pH 为 5 的 EK3,底泥所有截面的 pH 均高于 EK1、EK2,这可能是由于电动修复过程中,部分阴极溶液进入到土壤修复底泥中,中和了底泥中 H⁺,而阴极 pH 溶液控制水平不同,底泥的酸化程度也有不同。

电导率可以反映土壤颗粒表面电荷及土壤溶液离子浓度的大小。图 2 (b)为电动修复后,河涌底泥各截面电导率的变化情况。从图 2 (b)可以看出,不同处理底泥电导率的变化趋势一样,其分布均为靠近阳极附近的截面电导率低于试验前的电导率,中部截面电导率高于初始值,靠近阴极区域的截面电导率逐渐下降。各处理间比较,同一个截面电导率的大小均为 EK1> EK2> EK3。主要是因为随溶液酸度的增加,底泥中可溶性盐浓度增加,从而导致电导率的增加。一般地,土壤电导率的变化归因于土壤酸度的变化,但也不能忽略在外加电场的作用之后,底泥中可溶性盐浓度发生了重新的迁移分布,造成某些截面电导率变化与酸度变化没有直接的关系。所以也出现靠近阳极

表 2 Tessier 形态分类提取法提取试剂

Table 2 Chemicals used in the sequential extraction of Tessier	
重金属形态	化学试剂
金属可交换态 (exchangeable)	1 mol · L ⁻¹ MgCl ₂ (pH 7)
碳酸盐结合态 (Carbonate bound fraction)	1 mol · L ⁻¹ CH ₃ COONa +CH ₃ COOH (pH 5)
铁(锰)氧化物结合态(Fe-Mn oxide fraction)	0.04 mol · L ⁻¹ NH ₂ OH · HCl
有机质及硫化物结合态 (Organic bound fraction)	0.02 mol · L ⁻¹ HNO ₃ +H ₂ O ₂ (30%) + 3.2 mol · L ⁻¹ NH ₄ Ac in 20% HNO ₃ (pH 2)
残渣晶格结合态 (Residual fraction)	HF-HClO ₄

表 3 河涌底泥中金属检测结果

Table 3 Selected properties and heavy metals concentrations of the sediment				
项目	Zn/mg · kg ⁻¹	Cu/mg · kg ⁻¹	Cr/mg · kg ⁻¹	Ni/mg · kg ⁻¹
第1次采集底泥样	6 263.89	1 010.40	1 131.88	864.57
第2次采集底泥样	3 122.21	870.38	156.00	393.54
第3次采集底泥样	3 350.53	1 061.55	904.38	454.01
污泥农用标准*	500	250	600	100

注: * 为施入酸性土壤中的底泥标准 (GB 4284—84)。

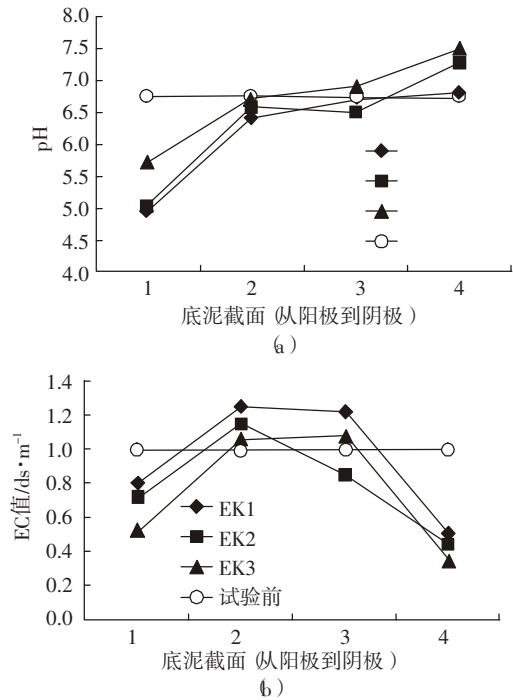


图 2 底泥 pH 及电导率的变化

Figure 2 Sediment pH and EC profiles after electrokinetic remediation

区 pH 较低而电导率也较低的现象。

2.3 电动修复过程中电流及电渗流的变化

图 3 (a)显示了改变阴极溶液的酸度对重金属污染河涌底泥电动修复过程中电流变化的影响。结果显示,随着电动修复的进行,电流呈先增加后降低后又增加的趋势。EK1、EK2 的电流先从试验初期的 14.0、10.0 mA 增加到 23.5、21.0 mA, 随后又降低到 10.5、10.0 mA, 试验结束时电流为 21.0、15.0 mA。试验前期电流增加可能是底泥离子浓度不断增加,提高了底泥柱的导电性;试验中期出现电流降低主要是电极老化造成的;但试验后期,对电极进行了去老化处理之后,电极的导电性得以回复,电流亦出现了回升。EK3 的电流先增加到 18.0 mA, 试验结束时为 9.5 mA。从不同处理比较而言,当阴极 pH 控制较低时,电流较大;而 pH 控制较高时,电流较小。这主要是低 pH 条件增加了底泥中可溶性盐的浓度,从而增加了电流,而在高 pH 条件下,底泥中可能形成沉淀导致电导率的下降,引起电流的降低。

图 3 (b)为在不同处理条件下电渗流体积大小随处理时间的变化曲线。从图 3 (b)可以看出,所有处理的电渗流均流向阴极,说明底泥表面带有净负电荷。EK3 的电渗流体积约高于 EK1、EK2。电动修复过程中电渗流的大小与底泥表面电荷、底泥溶液组成和所

施加的电压大小有关^[12], 试验中各处理间电渗流差别不明显,可能是由于各处理间电压相同,底泥 pH 相差不大所致。

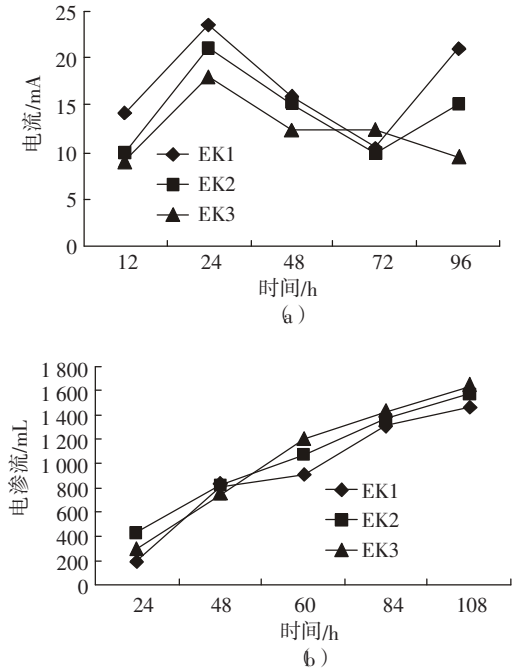


图 3 底泥电动修复过程中电流及电渗流的变化

Figure 3 The current and electroosmotic flow changes during the electrokinetic treatments of the sediment

2.4 电动修复后重金属的去除效率

电动修复完毕后,根据质量守恒,计算得到不同实验处理条件下,各种重金属的去除率情况,如表 4 所示。

表 4 重金属的去除率 (%)

Table 4 Removal efficiency of heavy metals

实验编号	Zn去除率	Cu去除率	Cr去除率	Ni去除率
EK1	23.82	18.63	26.23	16.14
EK2	37.22	31.80	67.33	29.08
EK3	40.26	34.08	51.56	32.93

从表 4 可以看出,不同试验处理条件下,电动修复效果不同。从重金属的去除率来看,以 Cr 的去除率最高,达 67.33% (EK2); 其次为 Zn, 最高去除率为 40.26% (EK3)。随着阴极 pH 的增加,重金属去除率有增加的趋势,控制阴极 pH 为 5 左右的 EK3 实验组, Zn、Cu 及 Ni 的去除率都高于试验组 EK1、EK2。而 Cr 的去除率以 pH 控制在 4 为最高。以上结果表明,在本试验条件下,控制阴极 pH 水平为 5 左右时,底泥重金属的修复效果较好。

2.5 重金属在河涌底泥中的迁移与分布

试验完毕后对各种重金属在底泥中的分布进行了测定,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,经过电动修复后,各处理截面重金属浓度较试验前都有不同程度的降低,其中以 EK3 处理效果最好。经过不同电动处理后,同一处理不同位置的底泥截面重金属含量不同,不同处理相同截面的重金属含量也有较大差异。各处理截面重金属 Zn、Cu、Ni 在阳极附近的浓度降低,阴极附近的浓度升高,说明电动处理过程 Zn、Cu、Ni 主要以阳离子的形式向阴极迁移,在阴极富集。而 EK2、EK3 试验组的 Ni 在阳极附近的浓度却高于阴极,这可能是由于在低 pH 及多种重金属共存条件下, Ni 与底泥溶液中的一些盐类发生了反应,从而降低了其迁移性能。Cr 在阴阳极附近浓度相差不大,在底泥截面中的分布比较平缓,这是 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)在电场作用下不同的迁移方向以及电渗流作用引起的。土柱中 Cr 的去除是电流和 pH 值共同作用的结果^[13],阴极池溶液的 pH 值控制对电动过程中 Cr 的去除影响很大,土柱中 Cr(Ⅵ)在低 pH 值条件下与土壤溶液中的可还原性物质发生氧化还原反应,降低了其移动

性^[14],而 pH 过高,又会导致电流的降低,影响总 Cr 的去除率。本试验条件下, Cr 的去除率较其他几种重金属要高,这是阴极 pH 控制及柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液对重金属 Cr 络合共同作用的结果。

2.6 电动修复前后重金属各种形态含量变化

试验完毕后,采用 Tessier 形态分类提取法对阴极清洗液 pH 控制为 4 的处理底泥试验前后各种重金属不同形态分布进行了分析,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, Zn 以碳酸盐结合态含量最高,其值为 $1\,169.41\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 Cu 以有机质及硫化物结合态、残渣晶格结合态、碳酸盐结合态最高,含量分别为 392.10 、 278.10 、 $255.89\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 Cr 含量以碳酸盐结合态、有机质及硫化物结合态为主,其含量分别为 476.15 、 $414.26\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 Ni 的形态以碳酸盐结合态、铁(锰)氧化物结合态含量为主。河涌底泥中各种重金属的金属可交换态较低,而碳酸盐结合态、有机质及硫化物结合态、残渣晶格结合态却较高。去除率与重金属形态有很大关系,结果表明, Cu 和 Ni 主要以稳定态为主,去除率相对较低,而 Zn 和 Cr 主要以非稳定态为主,去除率相对较高。所以不同形态的重金属在

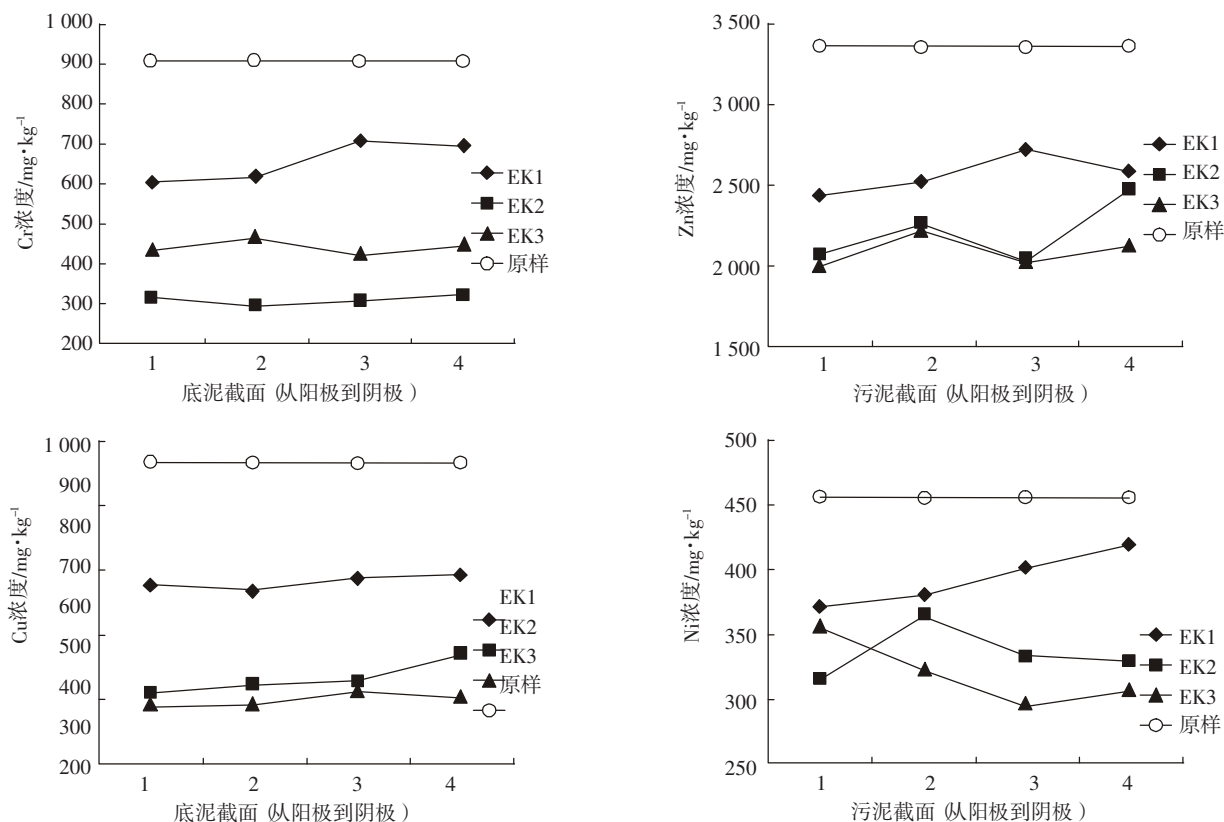


图 4 电动修复后底泥各截面的重金属含量分布

Figure 4 Heavy metal concentrations in the four slices, after each remediation test(1-4, from anode to cathode)

电动力作用下的去除率不同,金属可交换态的去除率不显著,Zn 的金属可交换态基本没有变化,试验初为 $312.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,试验末期为 $328.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这可能是由于阳极清洗液 pH 为酸性,活化了底泥中的金属离子,而试验设计的反应时间不足以将活化出的金属离子迁移出底泥所致。要研究电动力对金属可交换态的去除规律,还需在电动修复电压、时间等方面做进一步的研究。各种重金属碳酸盐结合态较试验初有明显的降低,其中以 Cr 去除率最高,达 63.86%。这可能是由于以碳酸盐结合态存在的重金属对 pH 值的变化比较敏感,当 pH 值下降时会释放出来;另一方面,试验所用的清洗液对重金属亦有一定的螯合作用,将释放出的 Cr 稳定在底泥溶液中,从而在电动力的作用下得以去除。铁(锰)氧化物结合态、有机质及硫化物结合态、残渣晶格结合态较试验初都有不同程度的去除率,这说明试验所用的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液对稳定态的重金属离子有较好的活化效果。与其他重金属离子相比较,Cr 有较高的去除率,这可能与 Cr 在底泥中所存在的形态以及价态等性质有关。

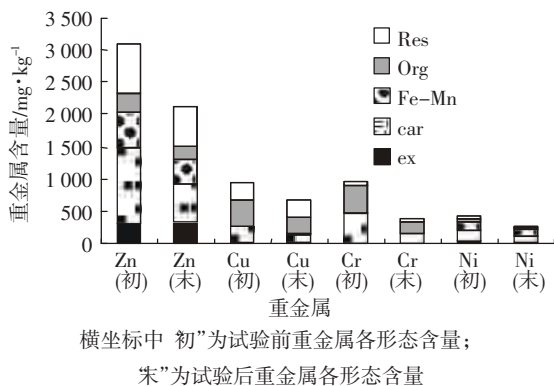


图 5 电动修复后底泥重金属的形态分布

Figure 5 Mass fractions distribution of metals binding with sediment after electrokinetic treatment

3 结论

(1) 阴极清洗液 pH 控制,影响了电动过程中电流大小,在阴极清洗液 pH 控制较低时,电流较大;pH 控制较高时,电流较小。而控制阴极清洗液不同 pH 水平,对电渗流影响不明显。

(2) 多种重金属复合污染的河涌底泥电动修复机理比较复杂。从本试验来看,重金属的形态不同,电动修复的效果也不同。金属可交换态的去除不明显,而碳酸盐结合态有明显的去除。

(3) 电动修复后,各处理截面重金属浓度较试验前都有不同程度的降低。Zn、Cu、Ni 主要以阳离子的形式向阴极迁移,在阴极富集;Cr 在各底泥截面中的分布比较平缓。

(4) 控制阴极清洗液不同 pH 水平,河涌底泥重金属的电动修复效果不同,其中,以 pH 控制在 5 的条件下,Zn、Cu 及 Ni 的修复效果较好,去除率分别为 40.26%、34.08%、32.93%。Cr 的去除率以 pH 控制在 4 的条件下较好,其去除率为 67.33%。为提高修复效果,还需在电动修复电压、修复时间及添加强化剂等方面做进一步的研究。

参考文献:

- [1] Acar Y B, Alshawabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation[J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(13): 2638-2647.
- [2] Kim S O, Moon S H, Kim K W, et al. Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges[J]. *Water Research*, 2002, 36: 4765-4774.
- [3] 王业耀, 孟凡生. 铬(VI)污染高岭土电动修复实验研究[J]. *生态环境*, 2005, 14(6): 855-859.
- [4] 解清杰, 何一佳, 黄卫红, 等. 六氯苯污染底泥的电动力学修复[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(6): 111-114.
- [5] 袁华山, 刘云国, 李欣. 电动力修复技术去除城市污泥中的重金属研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(6): 101-104.
- [6] Ribeiro Alexandra B, Mexia Joao T. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 56(3): 257-271.
- [7] 周东美, 郝秀珍, 薛艳, 等. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. *生态环境*, 2004, 13(2): 234-242.
- [8] 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*, 2004, 56: 265-273.
- [9] Shen Z M, Chen X J, Jia J P. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 1-7.
- [10] Ottosen L M, Pedersen A J, Ribeiro A B. Case study on the strategy and application of enhancement solutions to improve remediation of soils contaminated with Cu, Pb and Zn by means of electrodialysis[J]. *Engineering Geology*, 2005, 77: 317-329.
- [11] Vereda-Alonso C, Heras-Lois C, Gomez-Lahoz C, et al. Ammonia enhanced two-dimensional electrokinetic remediation of copper spiked kaolin[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3366-3371.
- [12] 王业耀, 孟凡生, 陈锋. 阴极 pH 控制对污染土壤电动修复效率的影响[J]. *环境科学研究*, 2007, 20(2): 36-40.
- [13] 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: 519-527.