

不同电压对重金属污染河涌底泥电动修复效果的影响

林丹妮, 谢国樑, 曾彩明, 王德汉

(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要: 选用重金属污染严重的河涌底泥作为试验材料, 设计了电压分别为 20、25 和 30 V 的 3 组试验, 运行 5 d, 研究了电动修复过程中电压对修复效果的影响. 结果表明: 增加电压对电动过程中电渗流的影响不大, 但提高了处理电流, 所有电动修复后底泥的 pH 低于处理前. 在不同电压处理下, 阳极附近底泥中 Zn、Cu、Ni 去除率分别达 80%、10% 和 64% 以上. 此外, 3 种重金属在阴极附近底泥中富集, 富集程度分别为 24%、10% 和 33% 以上, 重金属的富集影响总的去除率. 考虑去除效果和能耗, 25 V 电压处理比较合适, 阳极附近底泥中 Zn、Cu、Ni 的去除率分别高达 94%、74% 和 87%, 但底泥的总体去除率较低, 分别为 23%、4% 和 17%. 电动修复对各种形态的重金属都有不同程度的去除, 对弱酸态的去除最明显.

关键词: 河涌底泥; 电动修复; 重金属污染; 电压

中图分类号: X781.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2009)03-0008-05

Effect of Different Applied Voltage on Electrokinetic Removal of Heavy Metals from Sediment

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

(College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The effect of electro-kinetic treatment on the removal of main heavy metals in sediment under various voltage drops was investigated. The sediment used in the study was sampled from electroplate factory. The sediment was polluted seriously by heavy metals. In this study three different voltages (20, 25 and 30 V) were applied, the experiments were operated 5d. The results showed that the treatments with different voltage drops had little influence on electroosmotic flow, but electric current were obviously increased. After the treatments, the pH values of sediment were lower than those of untreated sediment. The elimination effects of Zn, Cu, Ni near the anode were better, and the elimination rate were above 80%, 10% and 60%, respectively. Besides, the heavy metals were enriched near the cathode, the enrichment degrees of Zn, Cu, Ni were above 24%, 10% and 33%, respectively. The enrichment of heavy metals influenced the electrokinetic removal efficiencies. According to the removal efficiencies and electric energy consumption, the suitable voltage of the treatment was 25 V. After the electrokinetic treatment of 25 V voltage drop was applied, the elimination rates of Zn, Cu, Ni near the anode were 94%, 74% and 87%, while the total removal efficiencies were only 23%, 4% and 17%, respectively. It was found that all forms of heavy metals were removed partly, and among which the decrease of weak acid fractions were most significant.

Key words: sediment; electrokinetic remediation; heavy metal pollution; voltage drop

随着经济的飞速发展, 电镀加工行业也日益繁荣. 电镀厂在电镀过程中产生的废水含有大量的铬、锌等重金属离子, 其废水排入河流后, 纳入水体的重金属在物理沉淀、化学吸附等作用下迅速由水相转

收稿日期: 2008-08-11

作者简介: 林丹妮 (1983—), 女, 硕士研究生; 通讯作者: 王德汉 (1965—), 男, 教授, 博士, E-mail: dehanwang@scau.edu.cn

基金项目: 广东省自然科学基金 (06025856)

入固相并沉积于河涌底泥中.底泥中的重金属具有不可逆性和长期性等特性,在环境条件发生改变时,就可能被重新释放出来,使水体溶液的重金属浓度增高,出现明显的二次污染^[1-2],河涌水中的污染物含量在很大程度上受到底泥的影响.因此,如何有效地处置受污染的河涌底泥以及去除底泥中大量的重金属一直为环境科学研究者所关注.

在对重金属污染的底泥治理中,电动修复法作为绿色的污染修复技术以其原位性和不产生二次污染的优点,在近10年迅速发展起来,在美国等国已经进入场地试验阶段^[3-9].但目前国内对重金属污染的河涌底泥主要采用填埋法为主,对电动修复去除河涌底泥中重金属的研究报道很少.电动修复的主要原理是在受污染的土壤中插入电极,在电极上施加一定的电压,土壤中的重金属离子在外加电场的动电效应作用下沿着电场方向定向迁移,而修复结束后富集的污染物可集中在电极区得到处理或分离^[10].电压

是重金属离子迁移的直接原动力,而前期研究也表明施加电压是引起电能消耗的重要因素,所以研究适宜的电压是电动修复的可行性和经济性的关键.

1 材料与方法

1.1 材料和装置

供试的河涌底泥取自广州番禺某电镀厂废水污染的河涌.河涌底泥采回后自然风干,过20目筛室温下保存备用.经测试,供试的河涌底泥的基本理化性质:pH 6.75(土水质量比1:2.5),EC 180 $\text{ds} \cdot \text{m}^{-1}$ (土水质量比1:2.5),重金属Zn、Cu和Ni为4 819.8、1 192.5和562.2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

试验装置(图1)采用1个28 cm × 10 cm × 10 cm的长方形有机玻璃材料制成.由样品室、阳极室、阴极室、直流电源、万用电流表组成.电极室上方设有出气孔及检测口.使用直流电源施加恒定电压,通过万用表实时读取电流值.

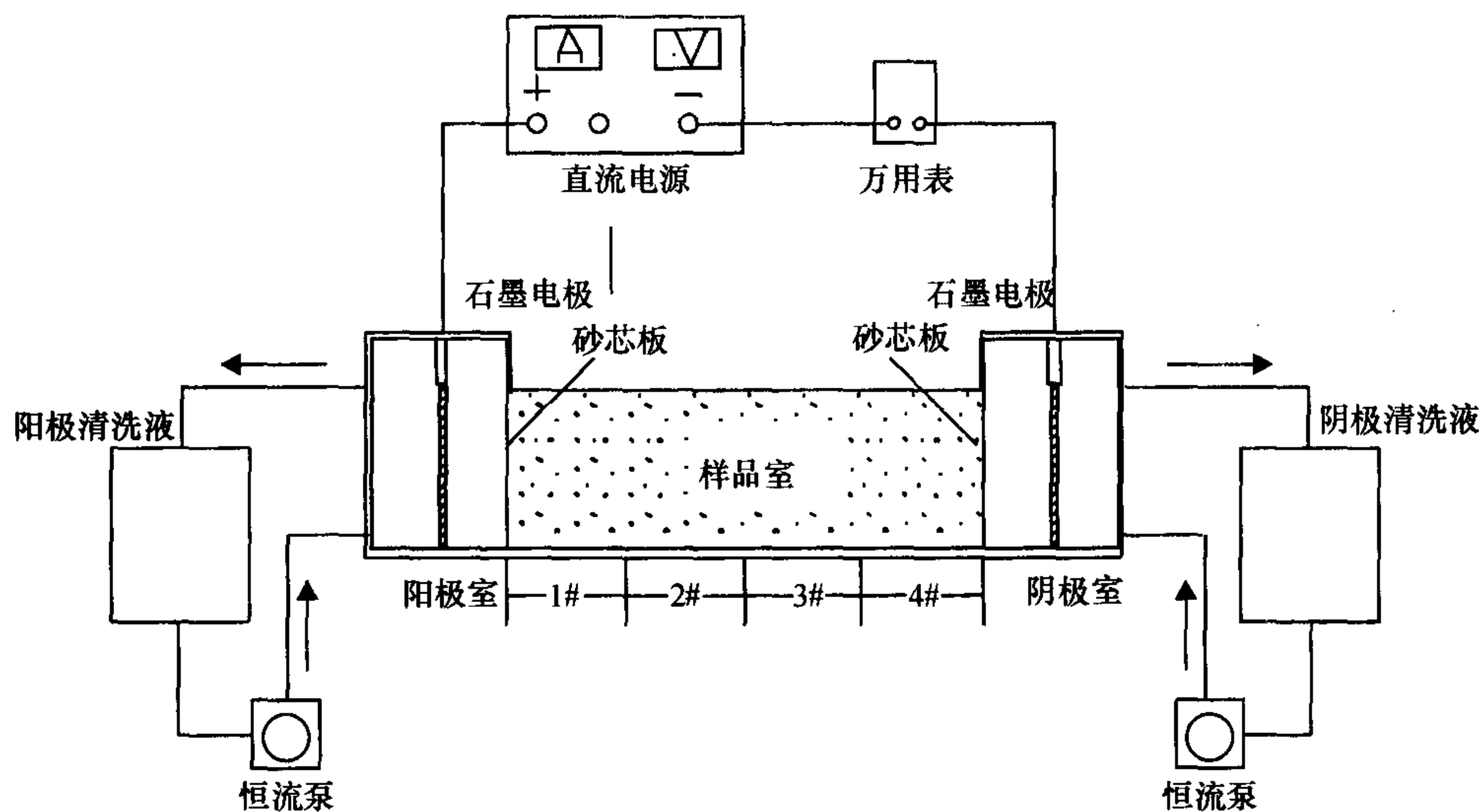


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrokinetic remediation apparatus

1.2 方法

将 m 约1.7 kg的底泥分层放入电动修复装置的样品室,压匀.为防止底泥进入电极室,在阴、阳极室与样品室之间放置砂芯板,在两边电极室中加入蒸馏水,两端渗透平衡24 h后,更换蒸馏水,其中阳极室为蒸馏水,阴极室为pH 5的0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液.施加电场后,采用恒流泵不断向阴、阳极室中泵入清洗液,多泵入的溶液由上部溢流口溢出.清洗液循环使用.

设计20、25和30 V 3个不同电压的处理.装置装好后,接通电源,每天工作24 h,通电5 d.每天检测底泥柱的电流、电渗流情况和阴、阳极室中清洗液

pH.试验结束后,将底泥柱从阳极到阴极均分为1#~4#共4个截面采样,待样品风干后,用玛瑙研钵磨细过筛,过20目筛的土样用来测定底泥的pH及电导率,过100目筛的土样用来测定底泥重金属全量和形态分布.

样品的分析采用常规分析方法.pH测定采用无 CO_2 蒸馏水浸提后(土水质量比1:2.5),使用pHS-3C型精密pH计测定,电导率仪为DDS-11A(上海精科仪器有限公司).底泥重金属全量用 HClO_4 - HF - HNO_3 消煮法消化,消化液中的重金属含量用Hitachi 180-80型原子吸收光谱仪测定.底泥重金属污染物的形态分析采用BCR顺序提取法.

2 结果与分析

2.1 污染底泥重金属含量及形态分析

底泥中主要重金属的含量和形态如表1所示。从表1可以看出,底泥中重金属含量与酸性农用污泥中污染物控制标准(GB4284—84)相比,各种重金属的浓度均严重超标,其中Zn的含量是控制标准含量的9.6倍,Cu是4.8倍,Ni是5.6倍。底泥中重金属主要以弱酸提取态形式存在,其中Zn、Cu和Ni的弱酸提取态分别占总量的53.5%、56.7%和16.4%。

表1 底泥中重金属的含量及其形态分布

Tab.1 Concentration and distribution of heavy metals in the sediment $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

重金属	总量	水溶态	弱酸提取态	可还原态	可氧化态	残渣态	标准 ¹⁾
Zn	4 819.8	130.9	2 579.4	363.8	117.2	1 628.5	500
Cu	1 192.5	5.75	676.4	132.9	172.3	205.0	250
Ni	562.2	37.8	92.0	30.9	43.2	22.3	100

1) 农用污泥中污染物控制标准(GB4284—84)

2.2 电动修复后底泥 pH 及电导率的分布

2.2.1 pH 的分布 试验结束后底泥 pH 的分布情况如图2a。由图2a可以看到,不同电压处理后,阳极附近底泥的 pH 明显降低。这主要是试验过程中阳极

电解水产生 H^+ , H^+ 在电场的作用下向底泥迁移,使靠近阳极的底泥 pH 降低。不同电压处理后的底泥都呈酸性,其原因主要是阳极产生大量的 H^+ , H^+ 在电场的作用下向底泥迁移;而阴极清洗液的 pH 一直维持为酸性,中和了阴极产生的大部分 OH^- , 所以整个底泥呈酸性。不同处理,电动修复前后底泥的 pH 变化不同,其中 30 V 处理后底泥 pH 下降最多,1#、2#、3#、4#各个截面底泥的 pH 分别比处理前下降了 4.3、3.8、3.0 和 1.9,表明阳极电解水产生的氢离子量与所施加的电压为正相关的关系。

2.2.2 电导率的变化 底泥电导率可以反映底泥颗粒表面电荷及底泥溶液离子浓度的大小。从图2b可以看出,不同电压处理后底泥电导率从阳极到阴极逐渐下降。20、25 和 30 V 处理后 1#底泥的电导率分别比处理前增大了 37、81 和 114 $\text{ds} \cdot \text{cm}^{-1}$, 4#底泥的电导率均比处理前下降了 106、108 和 110 $\text{ds} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。不同电压处理对底泥电导率的影响程度也不一样,其中 30 V 处理后底泥不同截面的电导率差别最大。这主要是由于电压越大,产生的 H^+ 和 OH^- 越多, H^+ 和 OH^- 在电场的作用下不断迁入底泥,影响了底泥中可溶性盐浓度,从而进一步影响了底泥不同截面的电导率^[11]。

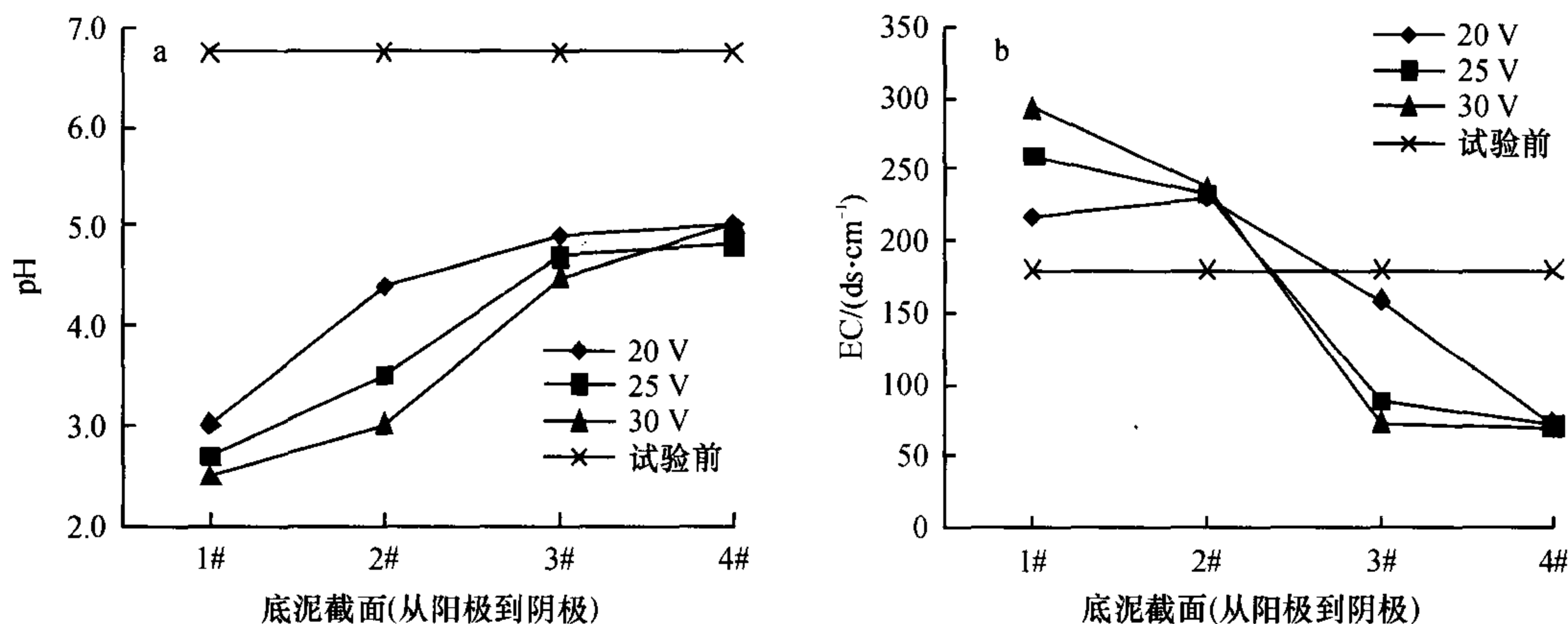


图2 不同电压修复后底泥的 pH 和 EC

Fig.2 pH and EC in the sediment after electrokinetic treatments using different voltage drops

2.3 电动修复过程中电流和电渗流的变化

电流的大小说明了带电粒子的数量。不同电压修复过程中的电流变化如图3a所示。从图3a中可以看出,20、25 和 30 V 各处理底泥的电流在开始阶段(运行 24 h 内)呈快速上升的趋势,运行 24~40 h 时电流增加缓慢并达到峰值,峰值分别为 61、81 和 100 mA。施加电压越高,电流越大。施加电压差为 5 V 的 3 组处理中,产生的电流差却不一样,20 与 25 V 产生的电流差比 25 与 30 V 处理产生的电流差大。主要是因为电流与底泥介质中存在的溶解状的离子浓度成正比,但由于底泥中固有的溶解状可

移动离子数量有限,所以其电压对电流的影响有一定的限度。

图3b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。电渗流主要是底泥中的空隙水在电动效应下发生的定向迁移,从图3b可以看出,所有处理的电渗流均流向阴极。电动修复过程中电渗流的大小与土壤表面电荷、底泥溶液组成和所施加的电压梯度有关^[12],所以在不同电压的处理下,随着处理时间的推移,电渗体积也不同,其中 30 V 电压处理的底泥 pH 较小,相应使电渗流减弱,电渗体积相对其他处理的小。

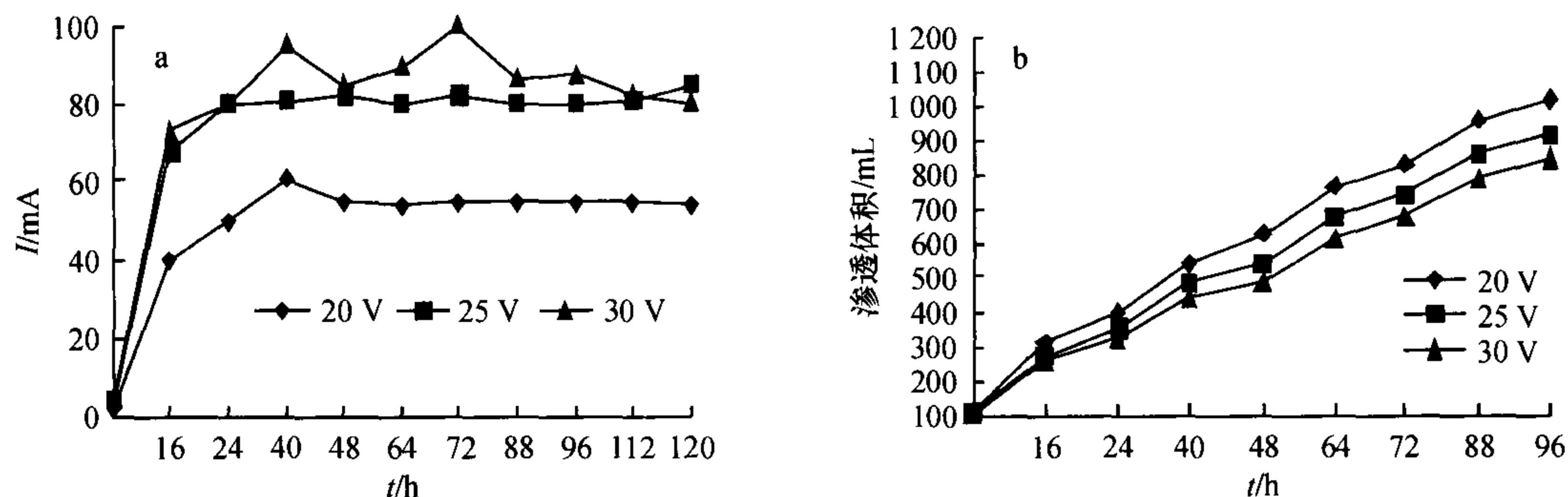


图3 施加不同电压对电动修复过程中电流(a)和电渗流(b)的影响

Fig. 3 Effects of voltage during electrokinetic treatment on electrical current(a) and electroosmotic flow(b)

2.4 电动修复后底泥中 Zn、Cu 和 Ni 的分布和去除效果

图4为经过不同电压处理后不同截面的 Zn、Cu、Ni 的含量. 重金属离子为荷电离子,其在底泥中的迁移机理主要取决于它们在底泥中的形态和底泥的酸碱性质. 在酸性条件下,重金属离子在电动力作用下向阴极迁移,同时由于电渗析作用,底泥中的空隙水也同时带动着重金属离子向阴极迁移. 随着 pH 值降低,电渗流逐渐减弱^[13],在这种底泥环境下电迁移过程更为显著. 电压对处理过程中的电流和底泥的 pH

产生影响,从而进一步影响去除率. 从图4中可以得知,不同电压处理后 Zn 的去除效果最明显. 20、25 和 30 V 处理的 1#底泥中 Zn 的去除率分别高达 80.26%、93.93% 和 93.22%; 3 个不同电压处理对 Cu 和 Ni 的去除效果也比较明显,不同电压处理的 1#底泥中 Cu 去除率分别为 10.7%、70.0% 和 81.4%, Ni 的去除率为 64.0%、86.7% 和 86.7%; 其原因是靠近阳极的区域 pH 较低,氧化还原电位较高,较低的 pH 和较高的氧化还原电位都有利于重金属离子从底泥颗粒中释放出来,并在底泥中迁移.

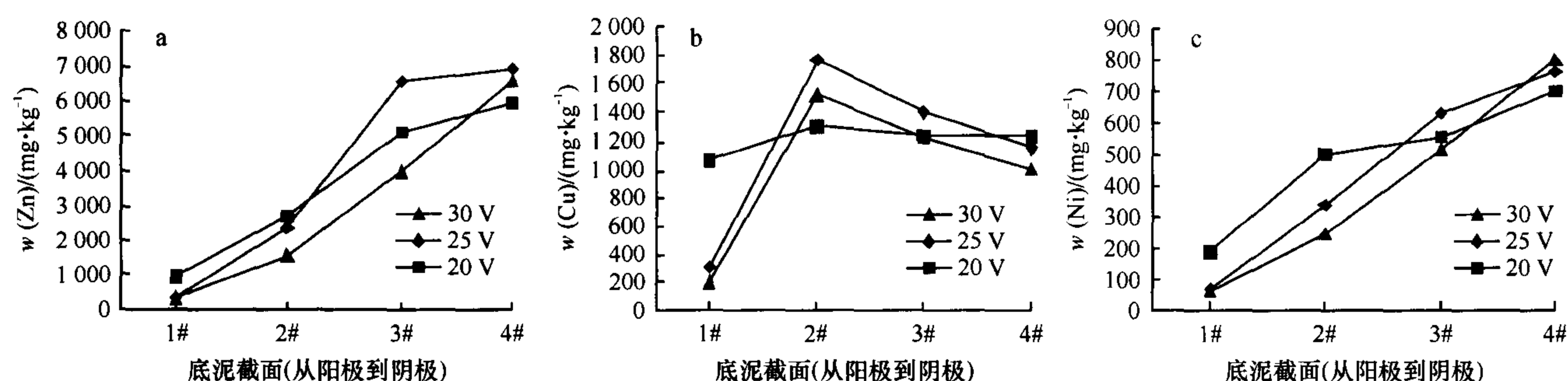


图4 不同电压处理后底泥各截面的重金属含量

Fig. 4 Heavy metals concentrations in the different sediment sections after electrokinetic treatments using different voltage drops

重金属离子在电场作用下不断地向阴极迁移,并在阴极附近富集. 这主要是因为截面的 Cu、Zn、Ni 的去除率与截面的 pH 有直接的关系. 当截面的 pH 大于金属离子的最大解吸量的 pH 时,金属离子的水解作用增强,底泥吸附的 Cu(II) 等中的羟基金属离子所占比例不断增加. 由于这些羟基金属离子能形成单基配位或双基配位的表面配合物,它们不容易被中性盐解吸^[14],其中 Zn²⁺、Ni²⁺ 的水解常数比 Cu²⁺ 小很多,所以 Zn²⁺、Ni²⁺ 主要在 4#底泥富集,而 Cu²⁺ 在 2#底泥附近区域迅速富集^[15]. 20、25 和 30 V 的处理后 4#底泥中 Zn 的富集程度分别为 23.7%、43.3% 和 60.2%, Ni 的富集程度为 33.2%、44.1% 和 69.5%; Cu 在 2#底泥的富集程度分别为 10.6%、48.0% 和 40.3%.

由于底泥体系的复杂性,底泥颗粒的异质性、空

隙分布不均,并且底泥中的重金属主要以碳酸盐结合态存在,导致底泥有很高的酸碱缓冲能力和较高的阳离子交换量,影响底泥中重金属的总去除率. 20、25 和 30 V 处理后底泥中 Zn 的总去除率分别为 16.5%、23.0% 和 25.0%, Cu 的总去除率分别为 1%、4% 和 7%, Ni 的总去除率分别为 10%、16% 和 17%. 所以传统的单电极电动修复方法很难得到很好的总体修复效果.

2.5 电动修复前后底泥中 Zn 的形态分布变化

增加应用电压可以获得较好的去除效果,但同时也需要较高的能耗. 考虑去除效果和能耗这 2 种因素,在本研究最佳的施加电压是 25 V. 而电动修复对底泥中 Zn 的去除效果最为明显,所以研究 25 V 处理前后底泥中 Zn 的形态分布变化可以进一步了解重金属在底泥中的迁移机理.

25 V 电压修复前后底泥中的 Zn 的形态分布变化如图 5。随着电动修复的进行,底泥中各个截面的 pH 和 Zn 的各种形态分布也不断改变。重金属的去除效果主要由底泥的 pH 和重金属的存在形态决定,在电动修复过程中,1#和 2#底泥中 Zn 的弱酸态、可还原态和残渣态在底泥 pH 的影响下,分别向自由离子态转化,在电场力作用下向阴极迁移并在阴极附近富集。1#底泥中 Zn 的水溶态、弱酸态、可还原态、可氧化态和残渣态的去除率分别为 46.7%、96.1%、90.9%、56.1% 和 98.1%。而 4#底泥中 Zn 的水溶态、弱酸态、可还原态、可氧化态和残渣态分别为处理前的 9.13、0.974、1.67、1.32 和 1.42 倍。从图 5 中可以看出 pH 对弱酸态 Zn 的去除效果最明显,在 25 V 电压处理下,3#和 4#底泥中仍然存在大量的弱酸态 Zn,这主要是由于底泥有很高的酸碱缓冲能力和较高的阳离子交换量,电动修复效果随着与阳极距离增加而快速下降,同时可以发现修复这样的底泥,5 d 的时间是不够的。

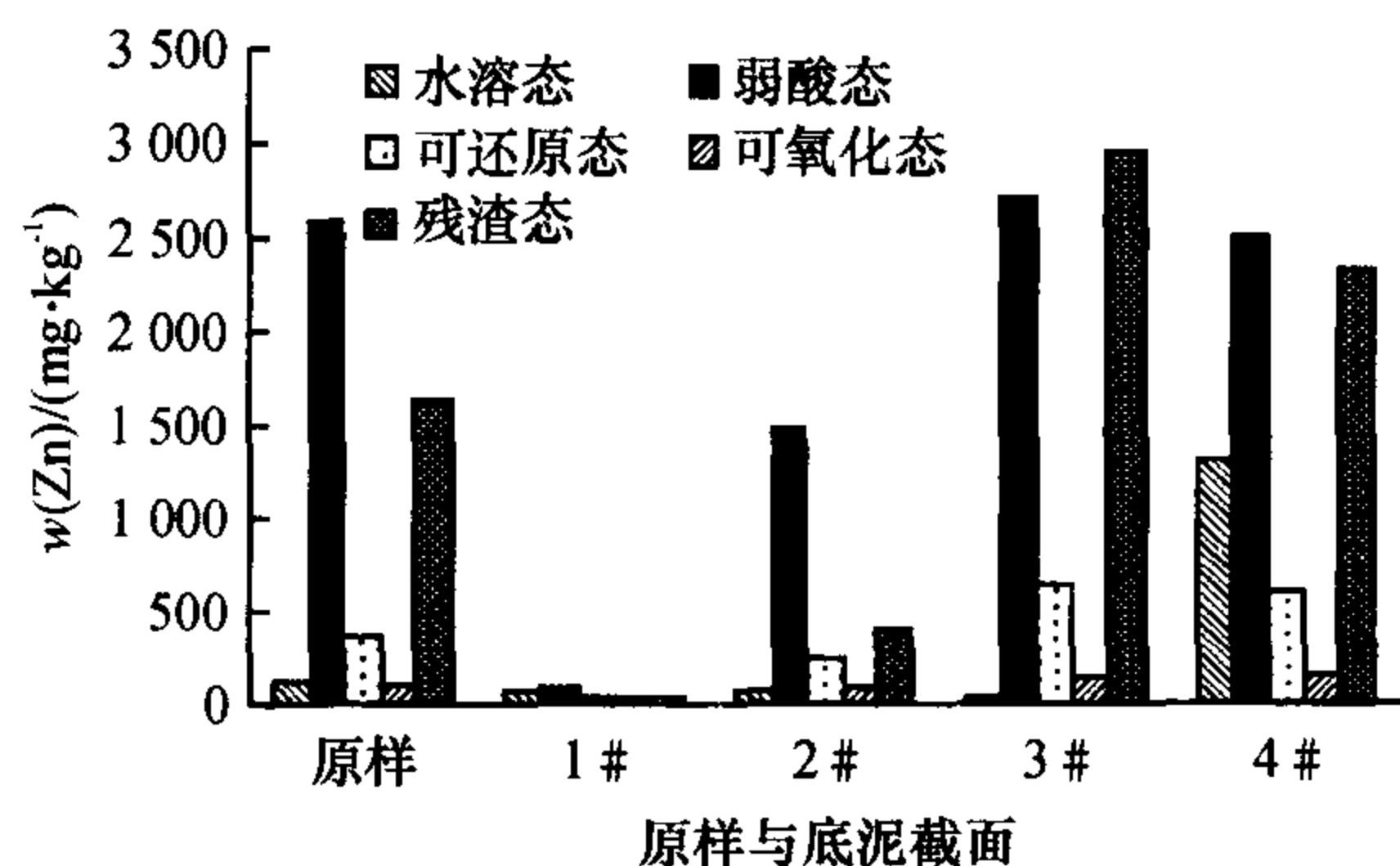


图 5 25 V 电动修复后底泥中 Zn 的形态分布

Fig. 5 Distribution of Zn in the sediment profile after the electrokinetic treatment of 25V voltage drop

3 结论

不同电压处理对电动修复底泥中各个截面的 pH、EC、电流值和渗透体积有直接的影响,其中 pH 是影响去除率的主要因素。

不同电压处理后,阳极附近底泥的去除效果明显,阴极附近的底泥出现重金属富集的现象,说明金属离子在电场作用下定向迁移。高电压(30 V)条件下可以获较好的去除率,但 5 d 的电动修复时间对该底泥是不够的。

比较 3 个不同电压的处理效果和能耗,可以看出 25 V 电压是最适宜的处理电压。25 V 处理的阳极附近 Zn、Cu、Ni 的去除率分别高达 93.93%、74.0% 和 86.7%,总体去除率较低,分别为 23%、4% 和 17%。其中,金属的形态不同,电动修复效果也不同,电动修复过程重金属的弱酸态去除效果明显。

参考文献:

- [1] 王化可,李文达,陈发扬,等. 富营养化水体底泥污染控制及生物修复技术探讨[J]. 能源环境, 2006, 1(4): 1519.
- [2] 郑燊燊,申哲民,陈学军,等. 逼近阳极法电动力学修复重金属污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 240-245.
- [3] PUPPALA S K, ALSHAWABKEH A N, ACAR Y B, et al. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil[J]. Haz Mat, 1997, 55: 203-220.
- [4] WADA S I, UMEGAKI Y. Major ion and electrical potential distribution in soil under electrokinetic remediation[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(11): 2151-2155.
- [5] SCHULTZ S D. Electroosmosis technology for soil remediation: Laboratory results, field trial, and economic modeling[J]. Haz Mat, 1997, 55: 81-91.
- [6] HO S V, ATHMER C, SHERIDAN P W, et al. Integrated in situ soil remediation technology: The Lasagna process[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29(10): 2528-2534.
- [7] SUER Y B, GITTE K, ALLARD B. Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electroremediation[J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(1): 177-181.
- [8] ZHOU Dong-mei. Electrokinetic remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH[J]. Chemosphere, 2005, 61: 519-527.
- [9] RIBEIRO A B, MEXIA J T. A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 56(3): 257-271.
- [10] VIRKUTYTE J, SILLANPAA M, LATOSTENMAA P. Electrokinetic soil remediation - critical overview[J]. Science of Total Environment, 2002, 289: 97-121.
- [11] 袁华山,刘云国,李欣,等. 酸化污泥中重金属在电动力学作用下的去除率研究[J]. 环境卫生工程, 2006, 14(22): 58.
- [12] EYKHOLT G R. Development of pore pressures by nonuniform electroosmosis in clays[J]. Hazardous Mater, 1997, 55: 171-186.
- [13] 罗启仕,王慧,张锡辉,等. 土壤无机离子在非均匀电场作用下的迁移[J]. 中国环境科学, 2004, 24(5): 519-523.
- [14] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 185-196.
- [15] 梁晶,徐仁和,蒋新,等. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 吸附与解吸附的比较研究[J]. 土壤, 2007, 39(6): 992-995.

【责任编辑 周志红】