

DOI: 10.11779/CJGE202108020

温控电动联合淋洗法去除污染淤泥质黏土中铬的试验研究

王 艳, 王爱骅, 刘干斌

(宁波大学土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:自行设计了温控电动联合淋洗试验装置,开展了铬污染淤泥质黏土室内土柱试验,分析了电流、电解质溶液pH的变化以及淋洗液种类、外加电压、温度对铬去除效果的影响。结果表明:电动联合淋洗法可以有效去除土体中的重金属铬,当电压较小为15 V,淋洗液为十二烷基苯磺酸钠(SDS)和草酸(OA)时,Cr(VI)的去除率分别高达95.86%和95.91%,Cr(总)的去除率分别为81.31%和78.08%。升高温度有助于草酸与铬的络合作用及铬的迁移,当温度升高至45℃时,Cr(VI)与Cr(总)的去除率可高达99.65%与82.50%;而当淋洗液为SDS时,升高温度使Cr(总)的去除率降低了10.99%。电压提高到55V对铬迁移的促进作用有限,淋洗剂为SDS和草酸时,Cr(VI)的去除率分别提高2.58%和3.05%,Cr(总)的去除率分别提高9.29%和3.78%,从节能角度考虑可采用较低的电压。电动联合淋洗法可有效去除污染土中水溶态及弱酸提取态的铬,降低污染土的毒性,并使土粒之间的孔隙变小,土粒结构更为紧密。

关键词:电动联合淋洗;铬;污染淤泥质黏土;温控

中图分类号: TU411 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2021)08-1542-08

作者简介:王 艳(1985—),女,博士,副教授,主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: wangyan@nbu.edu.cn。

Experimental study on remediation of chromium-contaminated mucky clay by electrokinetic soil flushing method considering temperature

WANG Yan, WANG Ai-hua, LIU Gan-bin

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

Abstract: A series of column tests on chromium-contaminated mucky clay are conducted in lab using the self-designed electrokinetic soil flushing apparatus considering temperature. The changes of the current and electrolyte solution pH, and the effects of the type of leaching agent, applied voltage and temperature on the removal behavior of chromium are analyzed. The results show that the chromium in soil can be removed effectively by the electrokinetic soil flushing method. When the voltage is 15 V, using sodium dodecylbenzene sulfonate (SDS) and oxalic acid (OA) as leaching agent, the removal ratio of Cr(VI) is 95.86% and 95.91% respectively, and the removal ratio of Cr (total) is 81.31% and 78.08% respectively. Raising temperature to 45℃ can promote complexation of oxalic acid and chromium leading to the migration of chromium, the removal ratio of Cr(VI) and Cr (total) reaches 99.65% and 82.50% respectively. However, raising temperature results in the removal ratio of Cr(total) by 10.99% when using SDS as leaching agent. Raising the voltage to 55 V, the chromium migration has slight effect on its migration. When using SDS and OA as leaching agents, the removal ratio of Cr(VI) can increase by 2.58% and 3.05% respectively, and that of Cr (total) can increase by 9.29% and 3.78% respectively. Lower voltage can be selected for the sake of saving energy. The water-soluble and weak acid-extracted chromium can be efficiently removed by the electrokinetic soil flushing method and the toxicity of contaminated soil can be reduced. After remediation, the soil structure is changed, and the pores between soil particles become smaller and the soil is more compacted.

Key words: electrokinetic soil flushing; chromium; contaminated mucky clay; temperature control

0 引言

随着东部沿海城市化的迅速发展与产业结构的调整,企业搬迁或停产倒闭,沿海软土地区工业废弃地土体重金属污染问题日渐突出^[1-2]。作为重金属污染场

地中的一种常见元素,铬在土中存在的主要价态有

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

收稿日期:2020-07-22

Cr(III)和Cr(VI), Cr(III)是动植物必须的微量元素之一, 在土中迁移性较差; Cr(VI)在土中迁移性较强, 对人体具有极高的致癌风险^[3-4]。

淋洗法是一种常规的污染土修复方法, 在淋洗过程中, 土体中的污染物随着淋洗液淋出, 从而达到净化土体的目的, 具有操作简便, 成本低廉的优点。当前国内外学者多采用改善淋洗液配比, 控制淋洗液pH和改进土体淋洗方式等方法来提高土体淋洗修复的效率^[5-8]。从目前的研究结果来看, 尽管上述方法可以提高土体中污染物的淋出效果, 但是相比于无黏性土, 用淋洗法处理渗透性低的淤泥质黏土效率较低。因此, 仍需对淋洗法做进一步研究, 以便为东南沿海软土地区污染场地修复服务。

为提高淋洗试验效率, 在淋洗试验中引入电路装置, 使土体中的带电污染物能够在外加电场的作用下通过土体孔隙间的溶液进行迁移^[9]; 同时考虑温度对淋洗剂作用效果及土体渗透性的影响, 有学者研究发现通过提高土体的温度可以改善黏土的渗透性^[10-11]。基于此, 笔者自行设计的温控电动联合淋洗修复装置, 对铬污染淤泥质软土进行试验, 研究重金属铬在不同淋洗液、电压、温度作用下从土中的去除特性, 为沿海地区铬污染场地的修复提供借鉴与指导。

1 试验

1.1 试验材料

试验用土为宁波地区的淤泥质软黏土, 其粒径分布主要为0.075~0.1 mm, 电导率为509 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Cr(总)背景值为41 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cr(VI)未检出), 含水率为37%, 塑限为23%, 液限为42.5%, pH为8.2, 有机质含量为1.2%, 重度为16.8 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$; 采用的主要试剂有氯化钾(KCl, 二级分析纯), 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 二级分析纯), 十二烷基苯磺酸钠(SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, 二级分析纯), 草酸(OA, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 二级分析纯), 去离子水。

1.2 试验方法

图1所示为自行设计的温控电动联合淋洗试验装置示意图。电动淋洗装置由有机玻璃制成, 由淋洗室(内径100 mm, 高度220 mm)、土柱室(内径50 mm, 高度70 mm)、支撑装置与淋出液收集室组成; 电路装置由直流电源(0~60 V)、导线、电流表、不锈钢电极片组成, 试验时淋洗室中的放置的不锈钢电极片为阴极, 淋出液收集室中放置的不锈钢电极板为阳极, 试验过程中淋洗液沿着土柱从上向下流出, 呈阴离子形态的重金属铬也从上向下迁移出土柱。温控装置由温控仪(数显E型)、感应探头、电热棒、镀银导线组成。在加热过程中, 为保持温度恒定, 采用了泡沫箱、保温套、保温盖等进行保温。

文中试验按表1设计来分组进行, 表1中淋洗液为2L浓度为0.5%KCl溶液或浓度为0.5%KCl与0.5%淋洗液(SDS或OA)的电解质溶液; 试验时的平均室温为15°C。

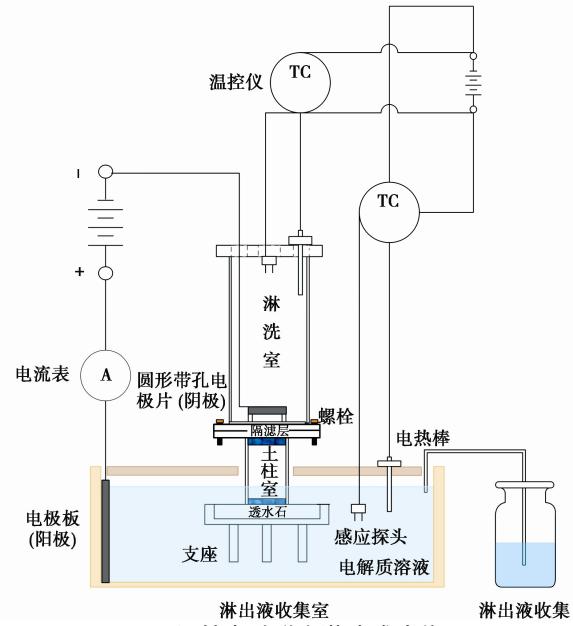


图1 温控电动联合淋洗试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of electrokinetic enhanced soil flushing considering temperature

表1 试验分组

Table 1 Experimental groups

序号	编号	淋洗液种类	电压/V	温度/°C
1	SFEK55-SDS15	0.5%KCl, 0.5%SDS	55	15
2	SFEK55-SDS45	0.5%KCl, 0.5%SDS	55	45
3	SFEK15-SDS15	0.5%KCl, 0.5%SDS	15	15
4	SFEK15-SDS45	0.5%KCl, 0.5%SDS	15	45
5	SFEK55-OA15	0.5%KCl, 0.5%OA	55	15
6	SFEK55-OA45	0.5%KCl, 0.5%OA	55	45
7	SFEK15-OA15	0.5%KCl, 0.5%OA	15	15
8	SFEK15-OA45	0.5%KCl, 0.5%OA	15	45
9	EK55-15	0.5%KCl	55	15
10	SF-15	0.5%KCl	0	15
11	SF-SDS15	0.5%KCl, 0.5%SDS	0	15
12	SF-OA15	0.5%KCl, 0.5%OA	0	15

为制备单一铬污染土, 向淤泥质黏土中加入重铬酸钾试剂制备铬污染土, 充分搅拌, 钝化后静置备用, 经检测土中 Cr(总)与 Cr(VI)的质量浓度分别为 1400, 1200 mg/kg。将称量好的污染土样分 3 层装入土柱室静压制成为重 16.8 kN·m⁻³ 的土柱。制备好的土样高度 50 cm, 上部隔滤层厚 1 cm, 底部透水石厚度 1 cm, 试验之前对土样进行抽真空饱和。在土柱室的底部加入透水石后放在中空的支撑装置上, 随后将土柱室与淋洗室通过螺栓紧密连接, 在淋洗室中装入相应淋洗液, 在淋出液收集室装入 6 L 质量浓度为 0.5% 的 KCl 电解质溶液, 并使淋出液收集室的液面与透水石充分接触, 以形成完整的电通路。各组试验持续时间均为 48 h, 每隔 12 h 更换淋洗室的淋洗液。各组试验不同之处仅在于: 进行 SFEK55-SDS15、SFEK55-OA15、SFEK15-SDS15、SFEK15-OA15、EK55-15 试验时加入电路装置, 其中淋洗室中的不锈钢电极片距离土柱上表面 3 cm, 淋出液收集室中的不锈钢电极板距离土柱中心 7 cm, 并将电压分别调成 55 V 或 15 V; 进行 SFEK55-SDS45、SFEK55-OA45、SFEK15-SDS45、SFEK15-OA45 试验时加入电路装置与温控装置, 并将电压调成 55 V 或 15 V, 将淋洗室与淋出液收集室的温度调成 45℃。

试验中, 通过电流表测电流的变化; 每隔 12 h 检测淋出液收集室与淋洗室中溶液的 pH, 并检测其中 Cr(总)含量; 试验结束后将土柱室中的土样均分为 5 段, 按照与淋出液收集室的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体中 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体中 Cr(总), 使用的主要仪器有全自动消解仪(S60UP, 北京莱伯泰科)与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 8300DV, 美国 PerkinElmer)。为了确保检测结果的可靠性, 每段土样都采取了 3 个平行样进行检测。

2 试验过程分析

2.1 电流变化

各组的电流变化如图 2 所示。

在试验过程中, 作为土体中主要导电离子之一, 带负电的 Cr(VI)离子通过电迁移, 并随着淋洗液从土柱上部向淋出液收集室移动。从图 2 中可以看出, 在 15℃, 55V 电压并且淋洗液仅含 KCl 的条件下, EK55-15 在试验进行 18 h 时达到最大值, 随后逐渐下降; 当淋洗液含 SDS 或 OA 时, 电动联合淋洗试验

SFEK55-SDS15、SFEK55-OA15 在试验前 6 h 内电流明显变大, 在随后 12 h 内电流大幅下降; 在 45℃时, 淋洗液含 SDS 或 OA 时, SFEK55-SDS45、SFEK55-OA45 两组的初始电流较大, 分别达到了 260, 276 mA, 但在试验进行到 6~18 h 时电流急剧下降。上述试验结果表明, 伴随着试验的进行, 淋洗效果开始显现, Cr(VI)从土粒上解吸, 土体溶液中导电离子数量增加, 土体导电性变强^[12]; 提升土体的温度, 能够使得土体中部分结合水变成自由水, 水的黏滞系数减小, 并使土体的结构性发生一定破坏, 土体的渗透性提高^[13], 因此在 55 V 外加电压与 45℃的条件下, SFEK55-SDS45、SFEK55-OA45 在初始电流及试验 6 h 内的电流均较大。除了淋洗液只含 KCl 的组 EK55-15 外, 其余各组在试验进行 6~18 h 内电流下降明显, 这是因为随着试验的进行, 在外加电压与含 SDS 或 OA 的淋洗液的联合作用下, 土柱中大量易于迁移的导电离子被迁移出土柱, 土体的导电性下降^[14]。当外加电压为 15 V 时, 各组的电流大小相较于外加电压为 55 V 的试验组有所减小; 与上述试验分析类似, 45℃条件下的 SFEK15-SDS45、SFEK15-OA45 初始电流较大; 在试验进行 6 h 后, 上述两组电流均有所下降, 最终维持在 30 mA 左右。从上述试验结果中还可以看出, 除了淋洗液仅含 KCl 的组 EK55-15, 其余各组最终电流都维持在 25~30 mA, 这说明 EK55-15 在试验结束后, 土柱中所含的导电离子数目比其余各组都多, 这也可以从表 3 中此组 Cr(总)的去除率最小反映出来。

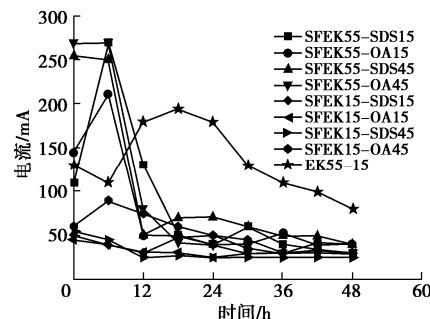


图 2 电流随时间变化

Fig. 2 Variation of electric currents with elapsed time

2.2 淋出液 pH

各组的淋出液 pH 变化如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 各组淋出液的初始 pH 在 6.2~8.2。其中, 淋洗试验 SF-15、SF-SDS15、SF-OA15 中淋出液的 pH 随时间变化的幅度不大; 用外加电压加强淋洗试验后, 由于淋出液收集室中发生水解反应, 产生氢离子, 所以其余各组中的淋出液的 pH 在 24 h 内有所下降, 最后稳定在 3~4。

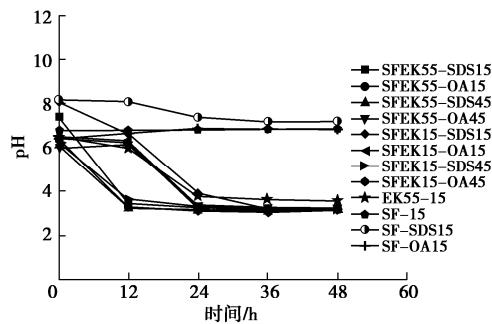


图3 淋出液pH随时间变化

Fig. 3 Variation of pH in leachates with elapsed time

2.3 淋洗液的pH

各组淋洗液的pH变化趋势如图4所示。

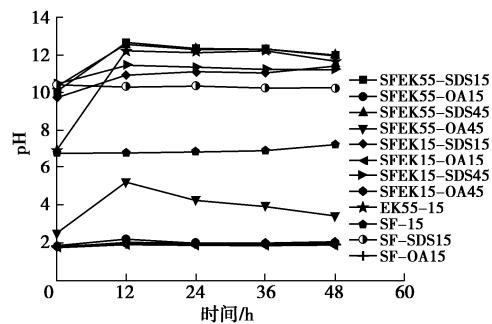


图4 淋洗液pH随时间变化

Fig. 4 Variation of pH in leaching agents with elapsed time

从图4中可以看出, 淋洗试验SF-15、SF-SDS15、SF-OA15中淋洗液pH随时间几乎不发生变化; 在外加电压的条件下, 12 h内, 淋洗液仅含KCl的EK55-15, pH从6.85上升至9.89, 淋洗液含SDS的SFEK55-SDS15、SFEK55-SDS45、SFEK15-SDS15、SFEK15-SDS45, pH上升1左右, 而淋洗液含OA的SFEK55-OA15、SFEK55-OA45、SFEK15-OA15、SFEK15-OA45, pH变化幅度相对较小, 这是因为OA作为一种较强的有机酸有效地降低了在淋洗室由于水解反应产生的氢氧根离子对溶液pH的影响; 此外由于在试验过程中, 每隔12 h 更换淋洗液, 因此在12~48 h内淋洗室的pH变化程度较小, EK55-15淋洗液pH稳定在10.4左右, 淋洗液含SDS的各组试验淋洗室pH最终在11~12, 淋洗液含OA的各组试验pH最终在2左右。

2.4 淋出液中Cr(总)的浓度

各组淋出液中Cr(总)浓度的变化趋势如图5所示。从图5中可以看出, 各组淋出液收集室中Cr(总)浓度随着时间逐渐增大; 相较于淋洗试验, 电动联合淋洗试验的各组淋出液收集装置中Cr(总)浓度增幅明显, 且近乎呈直线状, 这说明在试验过程中, 电迁移是土柱中铬离子迁移的主要形式, 这与Acar等^[15]所提出的理论相符^[15]。由于扩散等作用, 在12 h内,

试验中检测发现各组淋洗液中的Cr(总)浓度均略有上升, 但是由于淋洗液的不断更新, 在48 h后各组淋洗液中的Cr(总)浓度均较低, 在0~3.8 mg·kg⁻¹之间。

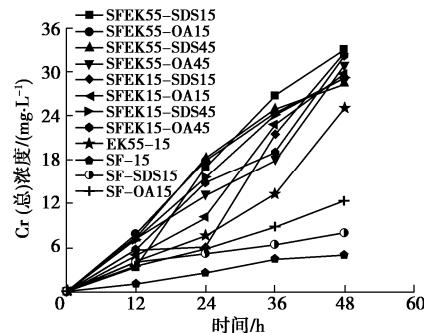


图5 淋出液中Cr(总)浓度随时间变化

Fig. 5 Variation of Cr (total) concentration in leachates with elapsed time

3 结果分析及讨论

实际测出的各组Cr(VI)与Cr(总)的初始浓度分别为1200, 1400 mg/kg。表2为修复后各段土体中的Cr(VI)残余浓度与土体中Cr(VI)总去除率 R_1 。表3为试验后各段土体中的Cr(总)浓度、Cr(总)的去除率 R_2 、能耗(由于采用保温装置, 加热持续时间很短, 故加热所消耗的电能在本试验中不予以考虑)及理论上去除1 g铬所需消耗的电能 E 。

试验结束后, 各组淋洗液中铬检出量较少, 淋出液中的铬含量见表3, 经计算, 各组试验前土柱中铬的质量与试验后土柱中铬的质量加淋出液收集室中铬的质量符合质量守恒(偏差在±5%以内)。

3.1 电压的影响

在温度为15℃时, 从淋洗试验SF-SDS15、SF-OA15与15V外加电压下的电动联合淋洗试验SFEK15-SDS15、SFEK15-OA15的试验结果对比中可以看出, 用15 V电压强化淋洗试验后, 土柱中Cr(VI)与Cr(总)的去除率有了显著的提高, 这是因为在电动联合淋洗试验中, 铬主要通过电迁移或是随着电渗液滤出土柱^[16], 这极大地提高了铬迁移的效率, 因此试验结束后各组Cr(VI)与Cr(总)的浓度大幅降低, 其中SFEK15-SDS15的Cr(VI)与Cr(总)分别达到了95.86%与81.31%, SFEK15-OA15的Cr(VI)与Cr(总)分别达到了95.91%与78.08%。当电压为55V时, SFEK55-SDS15、SFEK55-OA15的电压提高了40 V, Cr(VI)的去除率分别提高了2.58%, 3.05%, Cr(总)的去除率分别提高了9.29%, 3.78%。一方面, 游离态的Cr(VI)及其离子化合物在试验过程中被还原成不易迁移Cr(III)或者被吸附在土粒上^[17], 这时, 加大电压已不

表 2 土柱中 Cr(VI) 残余浓度与 Cr(VI) 总去除率

Table 2 Residual concentrations and total removal ratios of Cr(VI) in soil columns

序号	编号	Cr(VI)浓度/(mg·kg ⁻¹)					R ₁ /%
		1	2	3	4	5	
1	SFEK55-SDS15	12	15	15	15	15	98.33
2	SFEK55-SDS45	7	5	6	4	5	99.37
3	SFEK15-SDS15	49	42	37	29	21	95.86
4	SFEK15-SDS45	36	36	34	38	32	95.91
5	SFEK55-OA15	12	12	10	9	7	98.84
6	SFEK55-OA45	6	3	3	2	1	99.65
7	SFEK15-OA15	36	36	34	38	32	95.91
8	SFEK15-OA45	12	15	18	18	12	98.26
9	EK55-15	66	51	89	62	54	92.51
10	SF-15	617	721	850	692	611	18.81
11	SF-SDS15	539	721	844	692	455	24.40
12	SF-OA15	534	792	721	631	432	27.67

表 3 土柱中 Cr(总) 残余浓度、Cr(总) 去除率及能耗

Table 3 Residual concentrations and removal ratios of Cr (total) in soil columns and energy consumption

序号	编号	Cr(总) 浓度/(mg·kg ⁻¹)					R ₂ /%	能耗/(kW·h ⁻¹)	E/(kW·h·g ⁻¹)	淋出液中铬(总)浓度/(mg·L ⁻¹)
		1	2	3	4	5				
1	SFEK55-SDS15	139	122	107	109	108	88.86	10.36	52.87	33.1
2	SFEK55-SDS45	254	264	247	204	193	77.87	10.14	59.04	28.5
3	SFEK15-SDS15	231	194	201	183	172	81.31	1.28	7.13	32.6
4	SFEK15-SDS45	232	229	238	240	238	77.58	0.96	5.61	29.2
5	SFEK55-OA15	251	261	157	183	144	81.03	8.27	46.28	29.2
6	SFEK55-OA45	242	213	148	180	136	82.50	8.74	48.07	30.9
7	SFEK15-OA15	244	249	255	211	192	78.08	1.08	6.25	29.8
8	SFEK15-OA45	191	199	209	195	197	81.12	1.87	10.43	32.3
9	EK55-15	332	365	378	298	211	69.83		111.62	25.1
10	SF-15	849	923	965	938	751	15.70			5.1
11	SF-SDS15	623	879	923	801	610	26.93			8.1
12	SF-OA15	599	833	978	721	543	30.02			12.3

能再进一步提高铬的去除率, 另一方面, 高电压可能会对 Cr(VI) 的解吸起抑制作用^[18], 因此当外加电压为 55 V 时, 铬与土粒吸附能力反而变强, 从而阻碍了土柱中铬的迁移与迁出, 导致提高电压对铬的去除作用效果有限。

3.2 淋洗液的影响

SDS 作为一种碱性阴离子型表面活性剂, 可以改善土体的渗透性, 并提高土中污染物的水溶性^[19], 草酸作为一种酸性络合剂, 其作用主要是吸附土中的重金属离子并与之形成络合物, 从而促进重金属离子的解吸^[20], 在温度为 15℃ 时, 通过淋洗液仅含 KCl 的 SF-15 与淋洗液含 SDS 或 OA 的 SF-SDS15、SF-OA15 的淋洗试验的对比中可以看出, 含有 SDS 或 OA 的淋洗液对土柱中铬的淋出效果更好; 对比 55 V 外加电压下淋洗液仅含 KCl 的组 EK55-15 与 15 V 外加电压下淋洗液含 SDS 或 OA 的组 SFEK15-SDS15、组 SFEK15-OA15 的试验结果可以发现, 前者的 Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率均低于后者, 这说明, 电动联合淋洗试验中, 淋洗液中的 SDS、OA 对铬的淋出效率

起着积极的作用, 且往淋洗液中加入 SDS 或 OA 的效果比仅提高电压的好。

从表 2 中可以看出, 温度为 15℃ 时, 在淋洗试验中, 含 OA 或 SDS 的淋洗液提高土柱中铬淋出效果较接近; 在电动联合淋洗试验中, 当外加电压相同时, 淋洗液中含 SDS 的各组 Cr(总) 的去除效果比淋洗液中含 OA 的各组好, 其中外加电压为 55 V, 淋洗液含 SDS 的组 SFEK55-SDS15 中的 Cr(VI) 与 Cr(总) 去除率分别达到了 98.33% 与 88.86%, 这可能是因为在碱性条件下, Cr(VI) 不易被还原成迁移性较差的 Cr(III), 因此更容易在电场等作用下被迁移出土柱^[21]。

3.3 温度的影响

从表 3 中可以看出, 将温度提高至 45℃ 后, 相对于温度为 15℃ 时的电动联合淋洗试验, 各组的 Cr(VI) 的去除率都有所提高, 这是因为提高温度促进了土柱中的有机质等对 Cr(VI) 的还原反应^[12], 土体的毒性由此得到降低, 但是另一方面, Cr(VI) 被还原成 Cr(III) 后迁移能力降低, 采用 SDS 淋洗剂时, Cr(总) 的去除率有所降低, 相较于组 SFEK55-SDS15, 组 SFEK55-

SDS45 的 Cr(总)的去除率反而降低了 10.99%。当淋洗液含 OA 时, 由于升高温度提高了土体的渗透性, 草酸分子得以更容易地进入到土体中, 通过络合、竞吸等方式使铬从土粒解吸, 并与铬形成络合物, 在电场等的作用下迁移出土柱^[22], 相较于温度为 15℃ 条件下 SFEK55-OA15, 组 SFEK55-OA45 的 Cr(VI)和 Cr(总)的去除率均相应提高, 分别达到了 99.65%与 82.50%。

3.4 能耗

从表 3 中可以看出, 其它条件相同时, 外加电压为 55 V 的各组试验去除 1 g 铬所需要消耗的电能 E 远远高于外加电压为 15 V 的各组, 而 Cr(VI)与 Cr(总)去除率却没有大幅提高; 相对于外加电压为 55 V, 淋洗液仅含 KCl 的组 EK55-15, 外加电压为 15 V, 淋洗液含 OA 或 SDS 的各组试验中 Cr(VI)与 Cr(总)去除率均提高总耗能降低; 这说明从节能的角度考虑, 在铬污染软土的电动联合淋洗试验中保持较低的电压并在淋洗液中加入 SDS 或 OA 是更合适的选择。

3.5 土体修复前后微观结构分析

选取 SF-OA、SFEK15-OA15、SFEK15-OA45 三组修复前后的土体进行扫描电子显微镜 (SEM) 观测 (放大倍数为 10.0K), 各组土样 SEM 图像如图 6 所示。

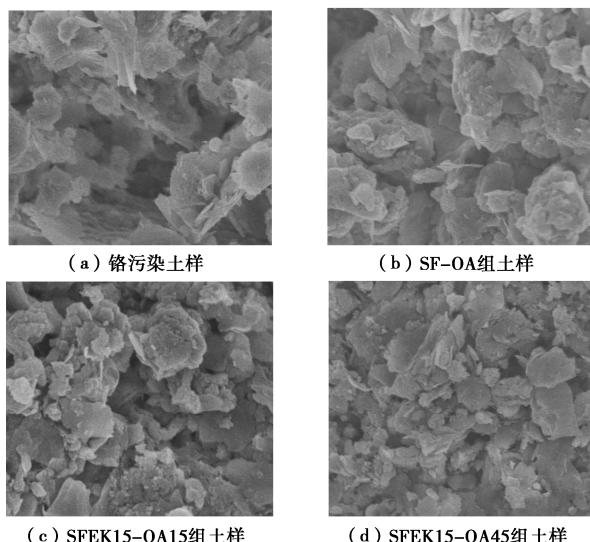


图 6 土样扫描电镜图像

Fig. 6 Scanning electron microscope images of soil samples

从图 6 (a) 可以看出, 污染土的土粒之间孔隙较大, 淋洗修复后, 图 6 (b) 土粒之间结构稍稍变密, 且有针状物产生并附着于土粒四周, 这可能是草酸与铬形成的络合物; 电动联合淋洗修复后, 土粒的结构进一步变密实, 因此在试验过程中, 电流逐渐减小; 同时从图 6 (c) 可以看出, 此时土粒周围已不存在针状络合物, 这是因为, 在电动联合淋洗修复试验过程

中, 大量带负电的络合物在电场作用下被迁移出土柱。从图 6 (d) 中可以看出, 加入电场并提高温度后, 土粒结构将变得更加密实, 土粒间的孔隙变小且被填充的更加紧密, 这可能是因为温度的升高促进了土柱中水分的迁移并使土柱中的土体颗粒进一步挤密。上述结果说明, 在 45℃ 的条件下, 电动联合淋洗修复试验不仅可以有效的去除淤泥质黏土中的 Cr (VI) 与 Cr (总), 而且可以使土体密实, 这对淤泥质黏土的工程应用也是有利的。

3.6 修复前后土中铬的形态分析

通过对比各组能耗、Cr(VI)与 Cr(总)的去除率, 采用 BCR 五步提取法对污染土和 SFEK15-OA45 组试验后土柱中的铬元素进行形态分析, 具体结果如图 7 所示。

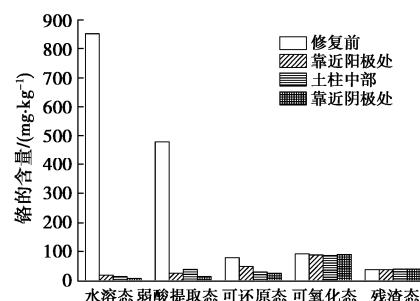


图 7 污染土和 SFEK15-OA45 组土柱中铬形态

Fig. 7 Speciation of chromium in contaminated soil and in soil column of group SFEK15-OA45

从图 7 中可以看出, 修复前, 污染土中铬的形态主要是水溶态及弱酸提取态。根据形态分析可知, 电动联合淋洗修复法可以有效去除土柱中水溶态及弱酸提取态的铬, 试验后, 各段土中水溶态及弱酸提取态铬的去除量均在 95%以上; 污染土中可还原态的铬去除量较小, 电动联合淋洗法的去除能力较低, 且土柱中靠近阴极处的可还原态铬的去除效果优于靠近阳极; 在本组试验中, 土柱中可氧化态及残渣态的铬的去除率几乎为 0, 这是因为土中形态为氧化态及残渣态的铬较为稳定, 几乎不会随着淋洗液或发生电迁移被迁移出土柱, 正因如此, 各组各土段的中重金属含量均在 100 mg/kg 以上。从其迁移性角度相考量, 迁移性较差、形态较为稳定的可氧化态及残渣态的铬危害性较小; 而迁移性较强、形态不稳定的水溶态及弱酸提取态的铬危害性较大, 采用温控电动联合淋洗的方法可有效去除这两种形态的铬。

4 结 论

(1) 电动联合淋洗法可显著提高污染土中铬的去除效果, 组 SFEK15-SDS15 与组 SFEK15-OA15 中的

Cr(VI)及 Cr(总)的去除率分别达到了 95.86%, 81.31% 与 95.91%, 78.08%; 提高电压对铬的迁移作用效果有限, 淋洗剂为 SDS 和草酸时, Cr(VI)的去除率分别提高 2.58% 和 3.05%, Cr(总)的去除率分别提高 9.29% 和 3.78%。

(2) 升高温度促进淋洗液草酸通过络合、竞吸等方式使铬从土粒解吸, 并与铬形成络合物, 在电场等的作用下迁移出土柱, 组 SFEK55-OA45 中 Cr(VI)与 Cr(总)的去除率分别达到了 99.65% 与 82.50%; 而当淋洗液为 SDS 时, 升高温度使 Cr(总)的去除率降低了 10.99%。

(3) 电动联合淋洗修复试验后, 土粒结构将变的更加密实, 土粒间的孔隙将变小且被填充的更加紧密, 土体将变得更加密实。

(4) 根据形态分析可知, 土柱中可氧化态与残渣态的铬较为稳定; 电动联合淋洗修复试验可有效的去除土柱中形态为水溶态及弱酸提取态的铬, 大幅度降低铬污染土的毒性。

参考文献:

- [1] 张亭亭, 魏明俐, 熊欢, 等. 多硫化钙对铬污染土的稳定性能及铬赋存形态试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, 36(增刊 2): 4282–4289. (ZHANG Ting-ting, WEI Ming-li, XIONG Huan, et al. Chromium speciation and leaching behaviors of chromium contaminated soil stabilized by calcium polysulfide[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, 36(S2): 4282–4289. (in Chinese))
- [2] 朱文会, 李志涛, 王夏晖, 等. 不同异位修复工艺对高浓度铬渣污染土体中 Cr 的去除特性[J]. 化工学报, 2018, 69(6): 2730–2736. (ZHU Wen-hui, LI Zhi-tao, WANG Xia-hui, et al. Characteristics of chromium removing using different *ex-situ* remediations in soil seriously contaminated by chromite ore processing residue[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2018, 69(6): 2730–2736. (in Chinese))
- [3] 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. (LIU Shi-ye, YUE Chang-sheng, PENG Ben, et al. Research progress on remediation technologies of chromium-contaminated soil: a review[J]. Chinese Journal of Engineering, 2018, 40(11): 1275–1287. (in Chinese))
- [4] 张亭亭, 何星星, 王平, 等. 粒径和 pH 值对铬污染土稳定性的影响规律及机制分析[J]. 岩土力学, 2017, 38(增刊 2): 82–88. (ZHANG Ting-ting, HE Xing-xing, WANG Ping, et al. Influence of particle size and pH on stability of chromium contaminated soil and its mechanism analysis[J]. Rock and Soil Mechanics, 2017, 38(S2): 82–88. (in Chinese))
- [5] GITIPOUR S, AHMADI S, MADADIAN E, et al. Soil washing of chromium- and cadmium-contaminated sludge using acids and ethylenediaminetetra acetic acid chelating agent[J]. Environmental Technology, 2016, 37(1): 141–151.
- [6] ZOU Q, GAO Y, YI S, et al. Multi-step column leaching using low-molecular-weight organic acids for remediating vanadium-and chromium-contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(15): 15406–15413.
- [7] KANIA M, GAUTIER M, BLANC D, et al. Leaching behavior of major and trace elements from sludge deposits of a French vertiOAI flow constructed wetland[J]. Science of The Total Environment, 2019, 649: 544–553.
- [8] 郑复乐, 姚荣江, 杨劲松, 等. 淋洗液对沿海滩涂设施土体重金属的洗脱效应[J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4218–4227. (ZHENG Fu-le, YAO Rong-jiang, YANG Jing-song, et al. Eluting effects of different eluents on heavy metals in greenhouse soils from coastal mudflat area[J]. China Environmental Science, 2018, 38(11): 4218–4227. (in Chinese))
- [9] LI D, JI G, HU J, et al. Remediation strategy and electrochemistry flushing & reduction technology for real Cr(VI)-contaminated soils[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1281–1288.
- [10] 蔡国庆, 赵成刚, 刘艳. 一种预测不同温度下非饱和土相对渗透系数的间接方法[J]. 岩土力学, 2011, 32(5): 1405–1410. (CAI Guo-qing, ZHAO Cheng-gang, LIU Yan. An indirect method for predicting permeability coefficients of unsaturated soils at different temperatures[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(5): 1405–1410. (in Chinese))
- [11] 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. (WANG Yuan, SHI Bin, GAO Lei, et al. Laboratory tests for temperature effects of clayey soil permeability[J]. Journal of Engineering Geology, 2010, 18(3): 351–356. (in Chinese))
- [12] SAKELLARIOU L, PAPASSIOPI N. An approach to electrokinetic removal of Cr(VI) from soil and kaolin samples[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101(6): 718–724.
- [13] 蔡光华, 陆海军, 刘松玉. 温度梯度下压实黏土的水热迁

- 移规律和渗透特性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(6): 874 – 879. (CAI Guang-hua, LU Hai-jun, LIU Song-yu. Moisture-heat migration laws and permeability of compacted clay under temperature gradient[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2017, 38(6): 874 – 879. (in Chinese))
- [14] DU W, ZOU H, SUN Y C, et al. Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of chromium and phenanthrene cross-polluted soils[J]. Environmental Engineering Science, 2017, 34(12): 908 – 916.
- [15] ACAR Y B, ALSHAWABKEH A N. Principles of Electrokinetic remediation[J]. Environmental Science Technology, 1993, 27(13): 2638 – 2647.
- [16] FU R, WEN D, CHEN X, et al. Treatment of decabromodiphenyl ether (BDE209) contaminated soil by solubilizer-enhanced electrokinetics coupled with ZVI-PRB[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(15): 13509 – 13518.
- [17] WAN Y, ZHAI J, WANG A, et al. Conceptual design and experiments of electrochemistry-flushing technology for the remediation of historically Cr(VI)-contaminated soil[J]. Ekoloji, 2019, 28(107): 873 – 881.
- [18] LI D, SUN D L, HU S Y, et al. Environmental research on remediation of cd-contaminated soil by electrokinetic remediation[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1823 – 1830.
- [19] HUANG C H, YUAN C, WU M H, et al. Electrochemical degradation of ibuprofen-contaminated soils over Fe/Al oxidation electrodes[J]. Science of The Total Environment, 2018, 640: 1205 – 1213.
- [20] SHU J, SUN X, LIU R, et al. Enhanced electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue using pulsed electric field in different enhancement agents[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 171: 523 – 529.
- [21] CHEN W, KIRKELUND G M, JENSEN P E, et al. Electrodialytic extraction of Cr from water-washed MSWI fly ash by changing pH and redox conditions[J]. Waste Management, 2018, 71: 215 – 223.
- [22] KUMAR V, CHITHRA K. Removal of Cr (VI) from spiked soils by electrokinetics[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2013, 17(8): 52 – 59.

彩色插图索引

- DOI: 10.11779/CJGE202108001 一文彩色插图 (后插 1)
- DOI: 10.11779/CJGE202108002 一文彩色插图 (后插 2, 3)
- DOI: 10.11779/CJGE202108004 一文彩色插图 (后插 5)
- DOI: 10.11779/CJGE202108009 一文彩色插图 (后插 3)
- DOI: 10.11779/CJGE202108011 一文彩色插图 (后插 4)
- DOI: 10.11779/CJGE202108012 一文彩色插图 (后插 4)
- DOI: 10.11779/CJGE202108013 一文彩色插图 (后插 5, 6)
- DOI: 10.11779/CJGE202108014 一文彩色插图 (封 3)
- DOI: 10.11779/CJGE202108015 一文彩色插图 (封 3)