

电动力学-新型竹炭联合作用下土壤镉的迁移吸附及其机理

马建伟¹, 王慧^{1*}, 罗启仕²

(1. 清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要:研究了土壤中镉在均匀电动力学作用下的迁移特征及其影响因素, 以及电场双向切换并加有新型竹炭材料条件下电动力学对镉的去除特性, 揭示了利用均匀电动力学-新型竹炭材料联合修复镉污染土壤的特征及其可行性。结果表明, 竹炭是一种良好的吸附材料, 对镉具有较强的吸附作用, 可以用 Freundlich 和 Langmuir 模型很好的模拟吸附过程($R^2 > 0.96$); 在电压梯度为 1.0 V/cm 的条件下, 受试土壤中 Cd^{2+} 在均匀电动力学下的迁移速率为 0.6786 ~ 0.6875 cm/h, 并且迁移速率大小与 Cd^{2+} 浓度和场强分布有关, 电动力场可以有效地迁移土壤中的重金属离子; 使用竹炭作为吸附剂的新型工艺中, 在与速率实验相同的电压梯度, 电场 48 h 的切换周期下, 土壤中镉能够在电场作用下高效迁移至处理区并被吸附去除(12 d 去除 79.6%), 过程中可以很好地维持土壤的 pH 和水分条件, 过程的电流随切换呈周期性的变化。电动迁移-竹炭吸附作为一种新型工艺具有广泛的应用前景。

关键词:电动力学; 竹炭; 镉; 电迁移; 双向切换; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1829-06

Movement-Adsorption and Its Mechanism of Cd in Soil Under Combining Effects of Electrokinetics and a New Type of Bamboo Charcoal

MA Jian-wei¹, WANG Hui¹, LUO Qi-shi²

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Environmental Research Institute of Shanghai, Shanghai 200233, China)

Abstract: The characteristics of migration and its influencing factor of cadmium in sandy loam soil by uniform electrokinetics as well as the adsorption property by a new material-bamboo charcoal were investigated through bench-scale experiments, and the feasibility of using electrokinetic technique combined with the newly developed bamboo charcoal for remediation of cadmium contaminated soils was analyzed as well. The results show that the bamboo charcoal is good adsorption material which has comparably strong adsorption effect on Cd, bearing potential in future use, which could be simulated by both Freundlich and Langmuir models ($R^2 > 0.96$). The migration rates of cadmium in sandy loam were high up to 0.6786 ~ 0.6875 cm/h under an electric gradient of 1.0V/cm, depending upon the concentration of cadmium and the distribution of electric field density. Electrokinetics effectively transported the heavy metal in the soil. In the new electrokinetic tech combining the bamboo charcoal with the same electric gradient above under the polarity reversal period of 48 hours, the cadmium in the soil could be wiped off with high efficiency (removal efficiency 79.6% in 12 days) and the pH together with water content could be well retained. The electric current in the process changed periodically according to the reversal. As a new technique, the electrokinetic movement-bamboo charcoal adsorption holds high potential in future use.

Key words: electrokinetics; bamboo charcoal; cadmium; electro-migration; polarity reversal; soil remediation

镉是自然界中一种常见的有毒环境污染物^[1], 人摄取含镉食物后镉能够在人体中累积而产生致病作用。土壤中的镉被植物吸收是食物污染的重要原因, 另外它也能通过雨水淋溶作用进入地下水, 从而污染地下水源, 给人类健康带来隐患。目前我国有几个典型的环境镉污染区, 如贵州赫章铅锌矿、江西大余、浙江温州、沈阳张士灌区镉污染区等, 这些地区环境镉污染主要是由于矿治资源的私挖乱采或含镉污水的无组织排放造成的, 据环境流行病学研究, 某些地区水稻、蔬菜等农作物含镉量严重超标, 接触人

群通过各种途径的镉摄入量达到 536.52 $\mu\text{g} \cdot (\text{d} \cdot \text{人})^{-1}$, 远远超过我国平均水平 37 ~ 46 $\mu\text{g} \cdot (\text{d} \cdot \text{人})^{-1}$, 其中张士灌区的镉超标率达 31.3%。

电动力学修复(electrokinetic remediation)技术由于其高效、无二次污染、节能、原位修复等特点, 被称

收稿日期: 2006-10-12; 修订日期: 2007-01-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2004CB418506); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA64920)

作者简介: 马建伟(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染环境修复, E-mail: mjjw04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wanghui@tsinghua.edu.cn

为“绿色修复技术”.其基本原理是将电极插入受污染土壤或地下水区域,通过施加微弱电流形成电场,利用电场产生的各种电动力学效应(包括电渗析、电迁移和电泳等)驱动土壤污染物沿电场方向定向迁移,从而将污染物富集至电极区然后进行集中处理或分离^[2~5].

竹炭是近几年发展起来的一种新型生物质(bio-carbon)吸附材料^[6],由竹材热解得到,可以代替木质活性炭.其表面具有特殊的微孔结构和生物学特性以及较大的比表面积,具有广阔的应用前景和重要的应用价值,近年来受到越来越多的关注和研究^[7].

本研究将电动修复技术与竹炭结合起来,提出一种电动-吸附原位修复重金属的新方法.以镉为典型污染物,测定了其在竹炭和土壤中的吸附特性以及在电场下的迁移速率,并在以上研究结果的基础上进一步进行了人工镉污染土壤的原位电动-吸附修复.

1 材料与方法

1.1 实验土壤与材料设备

以自然沙壤土作为实验土壤.取自清华园附近林地,风干磨细过2mm筛后储存备用.土壤的主要性质见表1.新型竹炭材料来源清华大学材料系(BET 1 120 m²/g,灰份2.5%).

主要实验仪器和设备包括:ICP(IRIS Intrepid II XSP),美国Thermo公司;MDS-6型微波消解仪,上海新仪微波化学科技有限公司;S-25型pH计,上海精科雷磁公司;WYK-603直流稳压电源,扬州东方集团公司;电子天平,上海天平仪器厂;LG10-2.4A高速离心机,北京医用离心机厂.

表1 受试土壤的主要性质

Table 1 Major characteristics of the tested soil

参数	自然土
质地	沙粉土
粒径/%	
<2 μm	11.21
2~10 μm	5.01
10~50 μm	7.00
50~250 μm	63.31
>250 μm	13.47
表面积/m ² ·g ⁻¹	8.10
碳酸盐/%	0.0306
有机质/g·kg ⁻¹	5.33
CEC/cmol·kg ⁻¹	11.25
饱和含水量/%	33.0
液限/%	19.7
塑限/%	18.2

1.2 土壤对Cd²⁺的吸附实验

土壤 Cd²⁺浓度的确定:称取质量为10 g风干土于250 mL三角瓶中,加100 mL硝酸镉溶液(硝酸镉的初始浓度为含纯 Cd²⁺浓度为0.5、1、2、5、10、25、50、100 mg/L),其中100 mg/L的三角瓶中加入50 mL硝酸镉溶液和5 g干土壤,室温振荡24 h后取出,5 000 r/min,离心10 min,上清液过0.45 μm膜,然后ICP测定平衡液中的 Cd²⁺浓度.实验在相同条件下重复2次,结果以平均值表示.

1.3 土壤中 Cd²⁺在电场作用下的迁移速率

取预处理土壤约2 kg,以含水率20%加入去离子水并加入一定量的KNO₃溶液拌匀后逐层装入有机玻璃反应器(24 cm×10 cm×8 cm),在0.1 kg/cm²压力下压实24 h,吸去表层压出水,制成实验土壤,插入电极然后将电极室加入自来水平衡24 h使土壤达饱和(饱和含水率为33%),见图1,土壤与电极室之间用滤纸隔开,在距阴极5 cm处取出体积为0.5 cm×10 cm×4 cm的土壤,然后分批逐层填入相同样积的石英砂,同时分次均匀加入数mL含 Cd²⁺为1 000 mg/L的 Cd(NO₃)₂·4H₂O储备液,加盖密封,用导线将阳极和阴极分别与稳压直流电源的正极和负极连接.使用的电极为板状(L×W×H=10 cm×0.5 cm×10 cm)高纯石墨电极.电极间距为22 cm,外加电压22 V.实验运行40 h,开始每隔2 h取样,20 h后每隔4 h取样,取样位置D5、D9、S5见图1,每次取样约0.2 g,样品用微波消解,用ICP测量消解液中镉离子的浓度.结果以不加电场作对比.

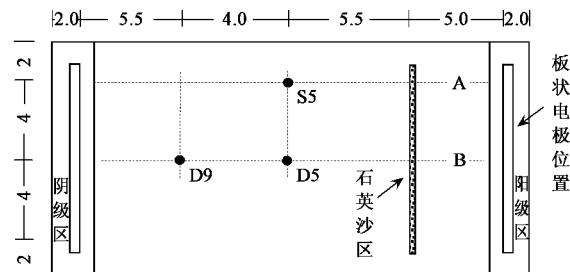


图1 镉速率测定实验中取样点位置示意(尺寸单位:cm)

Fig.1 Schematic of sampling points for migration rate measurement of cadmium test

1.4 土壤中 Cd²⁺的电动迁移与竹炭吸附去除

使用板状高纯石墨电极,电极室的容积为240 cm³,使用自来水作为电解液模拟地下水.称取约1.2 kg土壤,以 Cd²⁺浓度为500 mg/kg(干土)加入一定量的硝酸镉溶液(土壤含水率为饱和含水率),拌

匀后逐层加入到反应器中并用自制压实装置压实;之后将2 cm厚的竹炭加入到污染土壤两侧,高度与污染土壤齐平,土壤与竹炭之间有薄挡板防止污染土壤中镉的扩散;将干净土壤加到竹炭和电解室之间,高度与竹炭、污染土壤齐平。土体制备完毕后在电解室加入自来水及少量硝酸钾陈化平衡24 h。加盖密封,用导线将阳极和阴极分别与稳压直流电源的正极和负极连接,电极间距为22 cm,外加电压22 V。每隔24 h切换电场极性,实验运行12 d,设置A、B、C 3条横向取样线和1、2、3、4、5、6共6条纵向取样线,取样位置为图2虚线位置交点,每次取样约4 g,分别测量土壤含水率、pH值和重金属含量,设置干净土壤的目的是考察镉能否透过处理区迁移。结果以不加电场作对比。

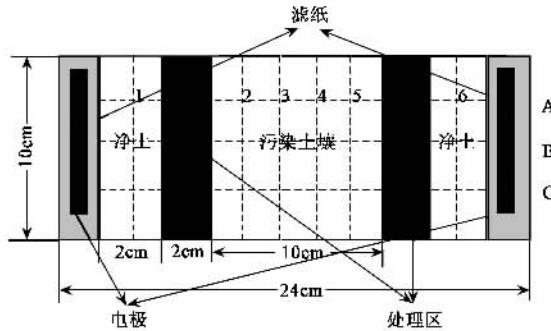


图2 电动-吸附联合修复实验装置及取样位置示意(俯视图)

Fig.2 Schematic of electrokinetics-adsorption experimental set-up and sampling points

2 结果与讨论

2.1 实验土壤对Cd²⁺的吸附及其初始含量的确定

土壤的吸附作用会降低土壤中重金属离子在土壤空隙水中的浓度及其迁移能力。为了有效地反映电动力学过程对污染物的解吸附和迁移作用,Cd²⁺的初始含量宜低于其饱和吸附量。镉从溶液中迁移至土壤中是一种快反应过程^[8],通常在24 h内镉在土壤中可以达到完全的吸附平衡,因此实验以24 h作为吸附平衡时间。

吸附实验结果表明,受试土壤对重金属Cd²⁺的吸附符合Temkin方程,其回归方程为:

$$x/m = 291.95 \ln(62.77c_e)$$

$$R^2 = 0.9859$$

式中,x/m为吸附量(mg·kg⁻¹),c_e为水相中镉的平衡浓度(mg·L⁻¹)。

吸附图及其方程表明,受试土壤对镉的吸附量

逐步增大,未出现最大饱和吸附量,考虑到典型污染环境中镉的含量及其相对吸附程度,本实验以500 mg/kg浓度制备镉污染土壤。

2.2 土壤中Cd²⁺在电场作用下的迁移速率

在均匀电动力学作用下,土壤中的Cd²⁺主要以2种方式进行运动,包括电场对镉阳离子的电迁移作用以及随电场作用下空隙水的电渗析流运动。电迁移使得镉离子向阴极移动,同时空隙水的电渗析方向也指向阴极,由于电渗析作用要弱于电场对重金属离子的电迁移力^[3],Cd²⁺主要以电迁移方式在土壤中运动。

由图3可以看出,施加电场后样点D5、D9、S5的Cd²⁺含量明显增加,而对照实验中各取样点均没有明显变化,表明电场能加速饱和沙壤土中镉离子的迁移。各取样点的Cd²⁺浓度在40 h内出现了1个峰值。将此峰值出现的时间视为Cd²⁺从初始注入区(石英砂区)迁移到相应位置的时间,根据取样点与初始污染区之间的距离可以计算土壤中Cd²⁺的迁移速率。计算结果表明,在1.0 V/cm的电压梯度及均匀电动力学(UEK)作用下经过D5、D9和S5的迁移速率(主要表现为电迁移速率)分别为0.6875 cm/h、0.6786 cm/h、0.6875 cm/h。从图3还可以看出,处于理论等势面上的2点D5和S5的镉离子浓度在不同时刻略有不同,这可能是由于在有限范围场内的边界效应引起的,因为重金属离子在电动力学作用下的迁移主要由场强决定,小型反应器的电场分布不均导致了离子迁移速率的不同,但这种差异并不显著。离子在土壤中的迁移速率与离子类型、离子所带电量、外加电场强度、空隙电解质和土壤性质等密切相关^[5]。

计算经过D5、S5、D9的累积迁移量,结果见图4,由图4可以看出通过各点的累积镉量基本呈“S”

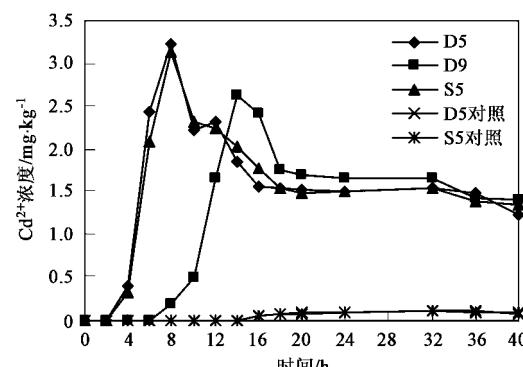


图3 各取样点Cd²⁺浓度的时间变化

Fig.3 Changes of cadmium concentration with time at different sampling points

型分布,即初始时缓慢增加,后增加较快,而后又趋于平缓。过程的开始阶段,镉需要一段时间才能迁移至样点位置,因而此过程之前累积迁移量为0,随着电迁移和电渗析双重作用,镉离子逐步迁移至样点,累积量逐渐增大,当浓度最大点抵样点时,累积量增加率达最大值,之后随着浓度最大区域迁移累积量增加率逐渐减小,D9处的累积迁移量要比靠近初始加入点的D5、S5来得低,原因是在镉的迁移过程中,由于土壤表面的吸附作用,有部分镉离子被土壤矿物吸附而妨碍了其进一步的运动。

2.3 Cd²⁺在电动作用下的迁移及竹炭作用下的吸附去除

首先对所使用的竹炭进行了吸附热力学表征。

表 2 Cd 在竹炭上的吸附等温模拟
Table 2 Isothermal simulation of cadmium on bamboo charcoal

吸附模型	拟合方程	相关系数	方程常数
Freundlich	$y = 0.2165x + 0.7379$	$R = 0.9814$	$k_f = 5.4689, 1/n = 0.2165$
Langmuir	$y = 0.0478x + 0.0994$	$R = 0.9870$	$q_0 = 10.0604, b = 2.07949$

由表 2 可见,镉在竹炭材料上的吸附可以用 Freundlich 和 Langmuir 模型很好地模拟,得到的相关系数 $R^2 > 0.96$;根据 Freundlich 公式,1/n 介于 0.1 与 0.5 之间,证明 Cd²⁺ 在竹炭材料上吸附极容易进行,且吸附效率随着竹炭投加量的增大而增大。

在对电动-竹炭联合修复中的镉离子分布是均匀的,施加电场双向切换 12d 后,镉离子在土壤中发生电动迁移作用并被土壤中的吸附区物质吸附(图 5)。这表明电动力学使土壤中的镉发生解吸附并在土壤中迁移,新型吸附材料对镉有吸附去除作用。反应结束后土壤中镉的平均去除率达 79.6%,且去除效果比较均匀,镉离子在电场作用下迁移至吸附区达到去除的目的。

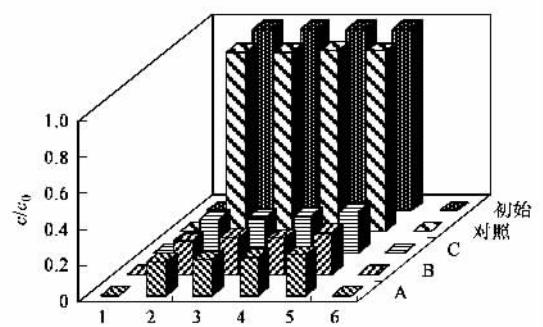


图 5 电动-吸附镉处理后镉浓度的空间变化

Fig.5 Spatial distribution of cadmium after the process of electrokinetic-adsorption

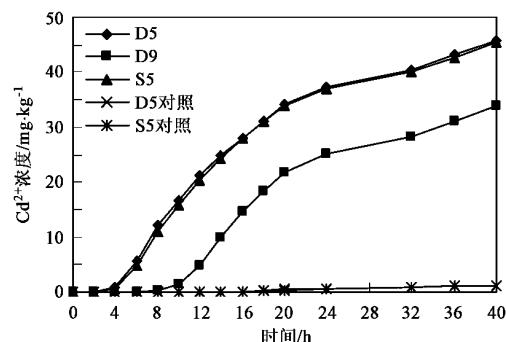


图 4 土壤中各点镉的累积迁移量

Fig.4 Cumulative cadmium migration in soil through different sampling points

实验结果如表 2 所示。

由图 5 可以看出在均匀电动力学下,由于 A、B、C 线区上场强分布比较均匀,因而最终镉分布较为均匀,同时微弱边界效应的存在,使 B 线区的平均去除效率稍高于 A、C 线区。分布于吸附区两侧的干净土壤中未观察到镉离子的存在,表明竹炭对镉有较强的吸附力,镉在实验施加的电场条件下不能迁移至吸附区外,保证了迁移的效果和安全性的目的。

当切换电场极性时,镉离子在土壤中运动反复经过吸附区,并被竹炭吸附从而降低其在土壤中的浓度。根据 2.2,如果镉离子的迁移速率为 0.68 cm/h,每隔 24 h 切换电场极性会使镉离子迁移 16.32 cm,理论上当电场方向改变时镉离子的迁移方向将发生改变,但由于土壤体系的复杂性,许多因素诸如土壤异质性、空隙分布不均以及土壤中其它物质的存在(如矿物质等)都将影响镉在土壤中的迁移,使得镉在土壤中特定的分布状况。

在电动-吸附原位去除试验过程中,土壤的 pH 变化如图 6,受试土壤的 pH 为 7.49,由图 6 可以看出,极性切换的运行方式可以很好地控制土壤的 pH 变化,整个土体中 pH 呈均匀分布状态,且略低于原土 pH,这是因为 H⁺ 的电迁移率大于 OH⁻,土体中更容易发生由 H⁺ 引起的酸性带的迁移^[9],这对重金属在土壤中的运动显得尤为重要。

图 7 表示过程中土壤含水率的变化,从图 7 中

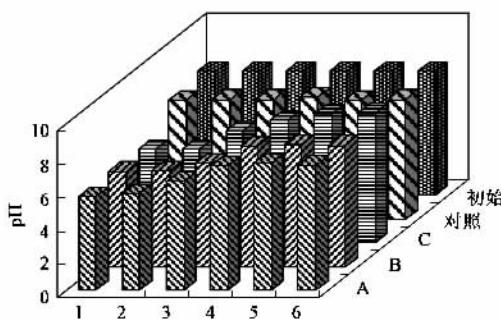


图 6 电动-吸附镉处理后土壤 pH 随空间变化

Fig. 6 Spatial distribution of pH after the process of electrokinetic-adsorption

可以看出,土壤初始为饱和含水率 33%,通电一段时间后,土壤空隙水在电动效应下发生定向迁移,土壤空隙水主要通过电渗析效应往阴极迁移;在双向切换条件下,土壤空隙水可以在电场作用下在土体中反复运移,总体上维持土壤水分平衡.从图 7 可以看出两边干净土壤的含水率明显高于中间部分污染土壤的含水率,土壤处于过饱和状态,原因是此处靠近电解池液,在电场力推动作用下,大量的电解池液沿着具有较小扩散阻力的多孔有机玻璃进入此处土壤中,同时过程中溢流也是此处含水率高的一个原因.

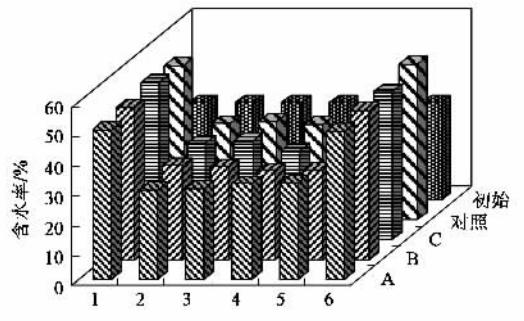


图 7 电动-吸附镉处理后含水率空间变化

Fig. 7 Spatial distribution of water content after the process of electrokinetic-adsorption

图 8 表示过程中电流随时间的变化.由图 8 可以看出,当在含镉土壤体系中通入直流电流并产生均匀电动力场时,添加竹炭作为反应区材料,定期切换电场方向条件下电流随作用时间呈现规律性的周期起伏变化,初始电流较小,之后基本呈现“峰-谷”交替分布的状态;在切换电场极性时刻附近电流迅速增大至峰值,随着时间的延长逐渐降至最低谷值.

2.4 土壤中 Cd^{2+} 的迁移去除机理及其影响因素

镉为荷正电离子,其在土壤中的迁移机理取决

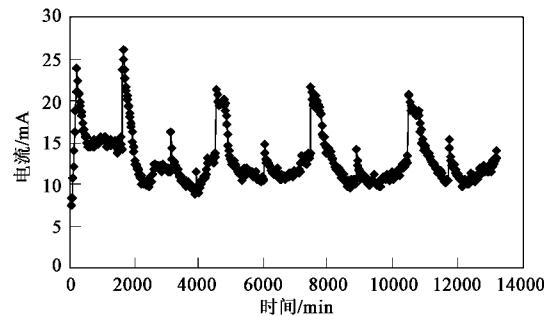


图 8 电动-吸附过程中电流变化

Fig. 8 Current changes in the electrokinetics-adsorption process

于它在土壤中存在形态和土壤的酸碱性质.在酸性和中性条件下,镉主要以离子形态存在,在电动力学作用下主要在土壤中发生电迁移作用而向阴极迁移,同时由于土壤间隙孔隙水的存在发生的电渗析作用能同时带动镉离子向阴极运动.在较高 pH 值条件下镉离子以多聚形态存在,在更高的 pH 条件下甚至以氢氧化镉沉淀形式存在,增加了其在土壤表面的吸附性,不易在电场作用下发生定向迁移.因而在电动处理重金属过程中,土壤 pH 值是需要控制的主要因素,电动力学处理过程中电解液在电极表面发生水的电解反应,在阳阴极分别产生 H^+ 和 OH^- ,导致阳极附近土壤 pH 值降低,阴极附近 pH 值升高^[3, 10],因此随着时间的增加,阳极附近氢离子从阳极室进入到土壤中,土壤 pH 较低,镉主要以阳离子形式存在,容易发生解吸附并在土壤中快速向阴极运动,由于随土壤 pH 降低,电渗流逐渐减弱^[5],因而电迁移过程更为显著;阴极附近土壤中的镉极易发生聚合甚至沉淀反应,从而加剧其在土壤中的吸附并阻塞土壤间隙降低去除效率,因而需要采取措施避免此类情况的发生,双向切换的运行方式可以很好的解决这个问题.由于土壤中氢离子的迁移速率高于氢氧根离子,因而当切换电动力学方向时,原来阴极的区域将产生氢离子,并以快于氢氧根离子的速率向土体中迁移,中和原来氢氧根造成的碱性环境,而原来阳极产生的氢离子可以阻挡中和切换电极后产生的氢氧根离子,随着反应时间的增加,经过一系列的切换过程,土壤最后呈现整个土体 pH 略低于初始 pH 的状况,如图 6 所示.

电动力学过程可以促进土壤中重金属离子 (Cd^{2+}) 的解吸附和定向运移,能够将土壤中分散的重金属污染物定向迁移到吸附区,从而将其吸附去除.双向切换的运行模式可以很好地控制土壤的 pH 值^[11],创造有利于镉迁移的条件,同时可以使污染

物反复经过处理区达到去除的目的,因而双向切换电动-吸附处理方法具有很好的应用前景。

3 结论

(1) 电动力学能加速土壤中 Cd²⁺ 的运移。在 1.0 V/cm 电压梯度下镉向阴极迁移的速率可达 0.6875 cm/h,而且迁移速率与浓度分布及场强有一定关系。

(2) 电动力学过程可以有效地促进土壤中镉的解吸附和迁移,电迁移是镉迁移的主要机理,土壤 pH 值和电极反应是影响其迁移速率的主要因素。

(3) 施加新型竹炭作为处理区吸附剂时,能有效去除土壤中电动作用下迁移的镉,且镉不会穿透竹炭区,在 48 h 切换周期下具有较高的去除效率(12 d 去除 79.6%)且可以很好地维持土壤的 pH 和水分条件,过程的电流随切换发生周期性的变化。

(4) 电动力学能够增强土壤中镉的移动性,联合竹炭吸附工艺可以有效修复镉污染土壤。

参考文献:

- [1] 郭笃发. 环境中铅和镉的来源及其对人和动物的危害[J]. 环境科学进展, 1994, 2(3): 71~76.
- [2] Virkutyte J, Sillanpaa M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical overview [J]. Science of Total Environment, 2002, 289: 97~121.
- [3] Page M M, Page C L. Electromediation of contaminated soils [J]. J Environ Eng, 2002, 128(3): 208~219.
- [4] Alshawabkeh A N, Bricka R M. Basics and application of electrokinetics remediation [A]. In: Remediation Engineering of Contaminated Soils [C]. New York: Marcel Dekker Inc, 2000.
- [5] 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.
- [6] 姜树海,张齐生,蒋身学. 竹炭材料的有效利用理论与应用研究进展[J]. 东北林业大学学报, 2002, 30(4): 53~56.
- [7] Kei M, Toshitatsu M, Yasuo H, et al. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal [J]. Bioresource Technology, 2004, 95(3): 255~257.
- [8] Tiller K G, Nayyar V K, Dayton P M. Specific and non-specific adsorption of cadmium by soil clays as influenced by time and calcium [J]. Australian Journal of Soil Research, 1979, 17: 17~28.
- [9] Lee H H, Yang J W. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, B77: 227~240.
- [10] Rabbi M F, Clark B, Gale R J, et al. In situ TCE bioremediation study using electrokinetic cometabolite injection [J]. Waste Management, 2000, 20: 279~286.
- [11] Pazos M, Sanroma M A, Cameselle C. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique [J]. Chemosphere, 2006, 62: 817~822.