

电动力法修复石油污染土壤重金属研究

刘兵^{1,2} 雷文章² 王金明³ 李永安² 廖凯⁴

(1. 渤海石油装备制造有限公司; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;

3. 中国石油大港油田公司; 4. 中国石油西南油气田分公司蜀南气矿)

摘要 电动力法(EK)是一种很有前景的土壤重金属污染修复技术,文章使用柠檬酸生产废水来强化电动力法,探究该废水对含有 Cd、Pb、Zn 重金属石油污染土壤的电动力修复的强化效果。实验结果表明,在阴极采用阳离子交换膜可以较好的控制土壤 pH 值上升,减少极化现象及重金属在土壤中的沉积;使用柠檬酸废水进行实验,Cd、Pb、Zn 三种重金属去除率分别为 21.5%,33.4%,65.5%;柠檬酸废水能增强电动力法修复的重金属去除率。可见,柠檬酸废水可以作为一种廉价高效的电动力修复的辅助试剂。

关键词 电动力法; Cd; Pb; Zn; 石油污染土壤

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.04.012

文章编号:1005-3158(2020)04-0044-05

0 引言

在石油的开发、运输、贮藏和加工过程中都可能发生泄漏,据文献统计,全世界大约有 800 万 t 的石油因泄漏进入土壤造成大量的损失^[1-3]。

石油对土壤产生的污染主要为重金属元素。这些重金属会随着石油进入土壤中,严重降低土壤的活性和肥力^[4-5],其中 Cd、Pb、Zn 因不稳定、易被生物利用和易迁移,严重影响人类的身体健康,因此,修复石油污染土壤的重金属问题是我国当代发展急需解决的问题。

本实验模拟石油污染的重金属土壤,使用电动力法(EK)在阴极使用阳离子交换膜控制 pH 值的条件下,分别比较 pH 分布,电导率,金属含量和电流变化,探究用柠檬酸废水强化电动力法修复的加强效果,得到一种廉价高效的电动力修复的辅助试剂,达到以废治废的目的。

1 重金属污染土壤治理的方法

对重金属污染土壤的治理,可以通过去除土壤中的重金属实现,还可以通过使土壤中重金属的钝化,即转变土壤中重金属的存在形态,使其不易迁移转化,不易被动植物所吸收来实现。当前土壤修复大致分为物理法、化学法以及生物法 3 大类^[6-7]。但由于土壤性质复杂,上述 3 种方法在实际应用中通常联合使用,才能达到更好的效果。

物理法指用物理性的方法处理土壤,主要包含客土法、热处理法、固化法。客土法,即用未受污染的土壤替换或稀释受污染的土壤,将换出的污染土壤进行异位处理。该方法成本较高,适用于小范围污染土壤

的应急处理。热处理法是通入热蒸汽或加热,使污染物挥发去除土壤中的污染物,可用于挥发性重金属的修复处理,如汞污染土壤。固化法指在土壤中按一定比例掺入固化剂,通过加热或放置熟化后形成惰性固态物质的方法,固化法一般伴随着对产生的固化物质的填埋,此法只适用于受污染较小的区域。物理法能较为彻底地清除污染,但成本都比较高。

化学方法主要是向土壤中投加药剂,使土壤中的重金属存在形态发生改变,变为易于溶出的物质从而能较方便将其洗出去除,或是使其变成难于溶出的惰性状态或低毒性的降解状态,降低其环境危害性。化学法主要包括淋洗法,化学改良法以及电动力法。淋洗法通过化学吸附,螯合作用以及酸碱作用使土壤中重金属变成易于溶出的化合物或离子状态,通过冲洗作用溶出,然后处理产生的废水达到净化土壤的目的。化学改良法指投加碱性,含某些酸根或有一定氧化还原性的药剂或肥料,使土壤中重金属溶解性降低,或变为毒性较小的价态和化合态;电动力法也称电修复、电化学修复,是在土壤的固液两相系统中施加直流电压,使土壤中重金属在电场中发生电化学反应和迁移,向阴极富集,从而去除土壤中的重金属污染。土壤的化学修复法实施方便,成本较低,适用范围广泛,处理效果通常都能达到需求。

生物法指利用植物、动物或微生物的生长过程吸收重金属的方法。其中,植物法利用某些能耐受并富集重金属的植物根系对土壤中重金属的吸收作用,吸收并富集重金属以此达到土壤的净化效果。但植物法使用的植物往往生长缓慢,且由于根系较浅处理效

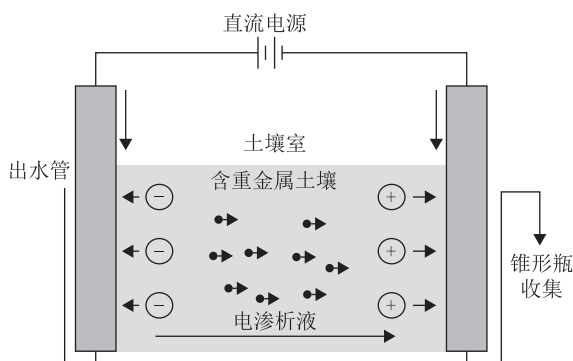
果不理想,因而不易广泛应用^[8]。动物法指土壤动物对土壤中重金属的富集作用收集重金属,有研究表明蚯蚓对Cd的富集系数达到17.1^[9];同时土壤中的生物在生物活动过程中分泌的物质能增加土壤中重金属的溶解度,使其更容易被去除。微生物法依靠微生物的吸附作用和氧化作用使重金属毒性降低,或与植物修复联用使其更容易被植物吸收。生物法条件较为苛刻,不便于大规模实施,目前主要还处于实验阶段。

电动力(EK)法是一种从土壤中去掉重金属的原位修复技术,综合了电化学、环境化学、物理化学、固体废物处理与处置等科学。通过在土壤中插入电极施加电压以产生电场,使土壤中的重金属离子通过离子迁移,电渗析流以及电泳的方式在土壤中迁移,使重金属离子向阴极方向迁移,然后在电极处或外部萃取系统中,通过电沉积,沉淀或离子交换将重金属提取出来^[10]。

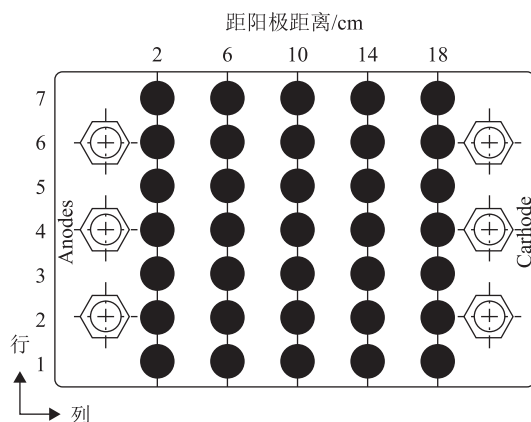
2 实验方法

2.1 实验装置

本实验搭建了二维模拟实验装置,以更好的模拟现场电动力修复实验条件。装置包括阳极电极,土壤室,阴极电极,出水管以及直流电源部分,如图1(a)所示。



(a) 实验装置



(b) 探针分布情况

图1 实验装置和探针分布情况

示。如图1(b)所示中黑点为装置探针的插入口,共35个,用于测定二维空间中电位分布,上下相邻的两根探针间距为20 mm,左右相邻的间距为40 mm。通过与pH值4.28的稀硝酸为电极溶液的实验对比,探讨柠檬酸废水作为电极溶液强化土壤中重金属迁移的作用。对照实验与柠檬酸废水实验参数见表1。

表1 实验分组

实验组	电压/V	通电时间/h	电极溶液	电极数
N0	30	120	稀硝酸	1
N1	30	120	柠檬酸废水	1

2.2 分析方法

1) 土样的电导率及pH值。此实验测定的pH与电导率值为土水比为1:5时的值,具体测定方法为取2.00 g烘干土样,或按照含水率计算含2.00 g干燥土壤颗粒的土样质量,放入50 mL离心管中,加入10 mL水,盖好盖摇匀。之后将探头插入浊液,待读数稳定后记录数据,每次该操作只测量pH值和电导率的其中一个参数。

2) 电位与电流。使用万用表进行测定。

3) 重金属浓度测量方法。参考国标方法^[11-12]进行土壤消解,准确称取0.50~0.55 g土样于50 mL坩埚中,用水润湿后加入10 mL浓盐酸,5 mL浓硝酸,在电炉上低温加热30 min,加入3 mL高氯酸,中温加热至近干,待白烟冒尽坩埚中剩余物质呈湿盐状时取下坩埚,加入1 mL盐酸溶解残渣,然后全量转移至100 mL容量瓶中定容,用0.45 μm水系过滤膜过滤后,用火焰原子吸收仪测定样品中的重金属含量。

由于所用重金属污染土壤为人为新制所得,残渣态重金属含量较少,因而该消解方法没有使用氢氟酸。进行回收率实验,该方法对所配制土壤中Cu的回收率为99.1%,Cd为99.3%,Zn为99.6%,Pb为103.2%。则土壤中重金属含量计算公式(1)如下:

$$\text{重金属含量}(\mu\text{g/g}) = C \times \frac{100}{M} \quad (1)$$

式中: C 为土壤消解液中重金属浓度, mg/L; M 为土样质量, g。

3 实验结果与分析

3.1 土壤pH值分布

将土壤中pH值分布绘制为柱状分布如图2所示。从图2可看出,N1实验组阳极附近的土壤pH值明显低于N0组,最靠近阳极的位置,即距阳极2 cm的第4行位置pH值为全装置中最低的位置,且

离此点越近, pH 值越低。从整体看来, 使用柠檬酸废水的 N1 实验组装置中的 pH 值普遍低于 N0 组, 这是由于柠檬酸废水增加了土壤导电性, 使电流较大, 因而电解水反应比 N0 组强。

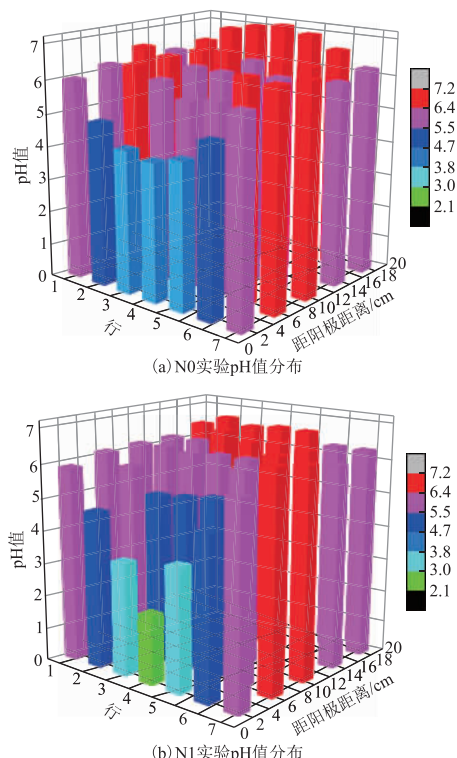


图2 N0实验和N1实验pH值的分布

从阴极附近土壤 pH 值看, 使用阳离子交换膜很好地控制了阴极 pH 值, 防止其变碱; 但从与土样 pH 值 6.72 对比可发现, 装置中酸带迁移范围十分有限, 仅向阴极移动到了距离阳极 6 cm 的位置。

3.2 土壤电导率分布

N0 实验和 N1 实验的电导率分布见图 3。由图 3 中, 可看出使用柠檬酸废水的 N1 实验电导率高于对照实验(N0), 在阳极附近两组实验都达到了 $1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以上, 在距阳极最近位置的两组实验均达到最大值, N1 组最大为 $2\,454\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 而 N0 组为 $2\,050\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 这与柠檬酸废水的高离子浓度以及阳极附近较低的 pH 值有关, 一般来说 pH 值越低土壤中游离的离子越多, 电导率越大。

从图 3 还可看出, 电导率从阳极到阴极在不断减小, 离阳极 10 cm 和 18 cm 处的电导率均低于原土样的 $935\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 最靠近阴极处达到最低值 $489\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。由于土样中掺入了重金属, 其初始电导率较高, 在电力修复后土壤中的金属离子迁移在阴极排出, 排出速率大于阳极渗析液的离子迁移速率, 造成电导率降低。

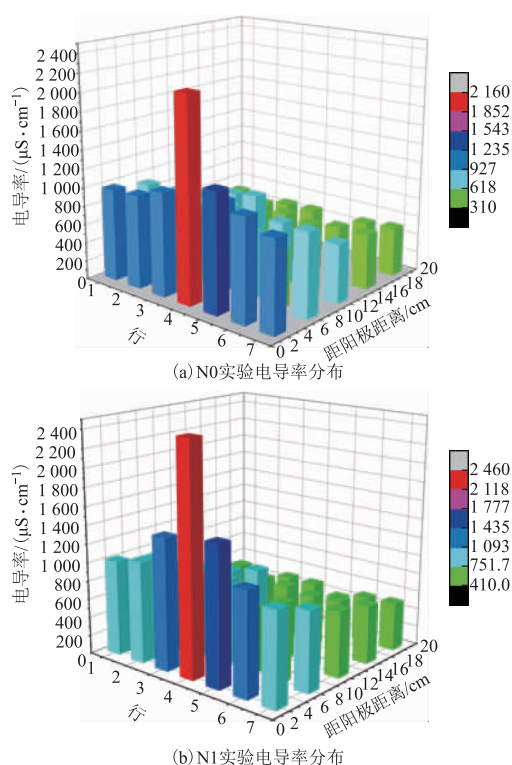


图3 N0实验和N1实验的电导率分布

3.3 土壤电位分布

对照实验土壤电位分布见图 4。图 4 最左端为阳极, 最右端为阴极。对照实验所用阳离子交换膜电阻较大, 为了避免影响实验效果, N1 实验时换用了电阻较小的阳离子膜。对比两组数据可发现, 实验后 N1 实验组装置中电位分布比对照组均匀; 对照实验在阴极附近电位升高较快。在阴极附近土壤电导率对照实验比 N1 低, 但两组实验 pH 值相近, 据此可判断产生这个结果的原因是 N1 实验组所用柠檬酸废水改善了土壤的导电性。

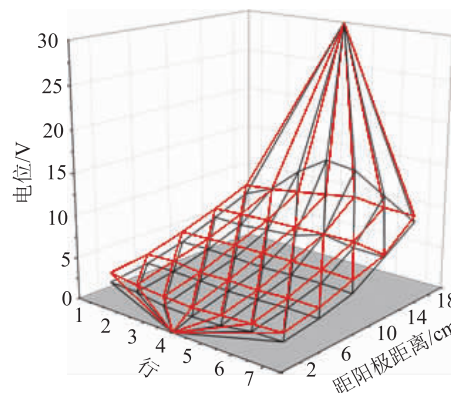


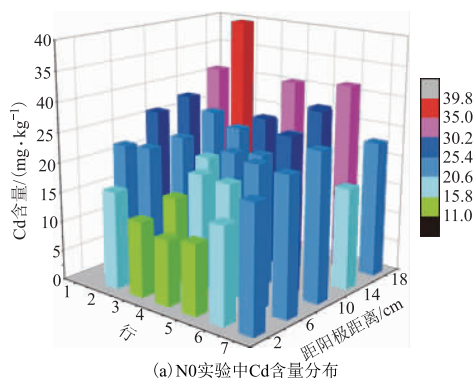
图4 对照实验土壤电位分布

由图 4 还可发现, 阴极附近电位最高只达到 13 V 左右, 而整个装置所加电压为 30 V, 这是由于阴极阳离子膜导电性较差, 膜上电压较高, 这使电力修复

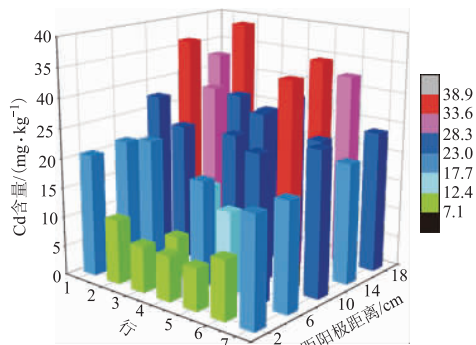
过程受到了一定的影响。

3.4 土壤重金属分布

图5~图7分别为对照实验后土样中Cd、Pb、Zn的分布。从图中可看出,N0实验组土壤中3种重金

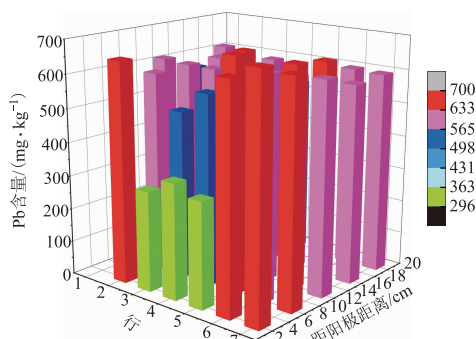


(a) N0实验中Cd含量分布

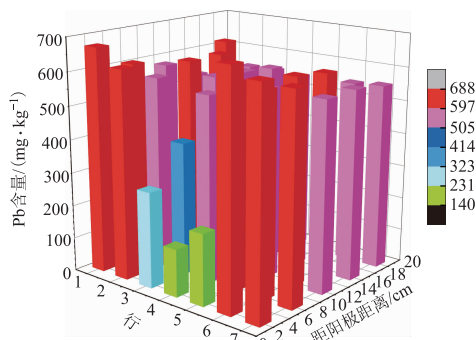


(b) N1实验中Cd含量分布

图5 N0实验和N1实验Cd含量分布



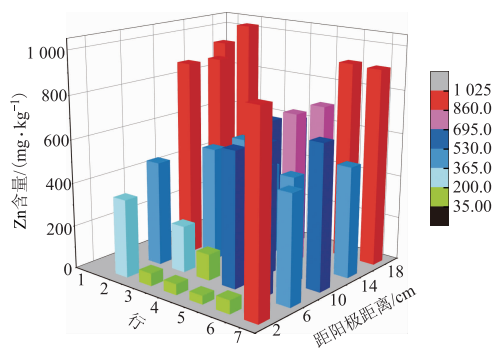
(a) N0实验中Pb含量分布



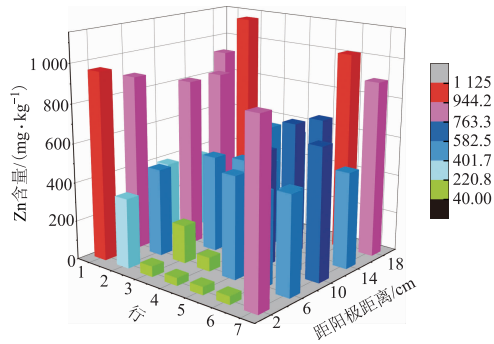
(b) N1实验中Pb含量分布

图6 N0实验和N1实验Pb含量分布

属含量明显高于N1实验组,N0装置重金属Cd、Pb、Zn总去除率分别为17.2%,25.7%,60.7%;N1实验为21.5%,33.4%,65.5%。两组实验最高去除位置都在第4行靠近阳极处,且在此处N1实验中4种重金属去除率都比N0高。这说明柠檬酸废水能有效加强电动力修复效果。柠檬酸是一种天然螯合剂,对重金属具有很强的络合性,可以吸附重金属在电极附近助于去除^[13]。分析重金属去除效果可以发现,重金属的总去除率并不理想,这与电极数量密度较小以及土壤中电场强度较低有很大的关系。



(a) N0实验中Zn含量分布



(b) N1实验中Zn含量分布

图7 N0实验和N1实验Zn含量分布

3.5 电流变化

电流变化对比见图8。如图8所示,实验开始时N0实验电流低于柠檬酸实验N1的电流,但随时间推移,电流迅速下降,两组实验均下降并稳定到0.03 A附近。原因是随着电修复的进行,土壤中电导率下降导致电流变小,同时这与装置中电压较小也有很大的关系。此外,阴极电极中沉积物质的产生使阳离子膜电阻变大也是很重要的因素,此实验中最主要的问题是阴极内沉淀结垢现象。由于阴极内部为碱性环境(pH值>10),从电动装置中迁移到阴极中的金属在碱性条件下生成沉淀,堵塞包裹阴极的阳离子交换膜的通道,并且沉积在电极上,这两个作用都使阴极产

生了严重的欧姆损失现象。在实验中的具体影响表现为:使装置中电流迅速降低到一个很小的值,这会严重影响电渗析过程,影响重金属,柠檬酸废水以及土壤酸性带从阳极到阴极的迁移过程,使电修复效果降低。

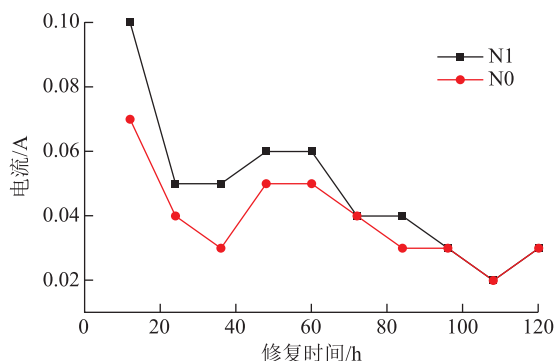


图8 电流变化对比

4 结 论

使用阳离子交换膜能很好地控制电动力法修复过程中阴极附近的 pH 值,对比使用自来水与柠檬酸废水进行电动力实验,使用柠檬酸能提高土壤的导电性,增强电渗析作用;同时由于柠檬酸废水的酸性以及化学成分,能使土壤中酸性环境范围更大,重金属溶解度更高,因而大大提高重金属去除效率,而且在使用阳离子交换膜进行电动力实验时一定要调节离子膜内侧溶液环境 pH 值,不仅可以防止阴极结垢现象的发生,而且还可以保护阴极电极。使用单个电极,在 30 V 电压下通电 120 h,用柠檬酸进行的电动力修复重金属总去除率 Cd 为 21.5%,Pb 为 33.4%,Zn 为 65.5%。因此,柠檬酸废水可作为一种廉价高效的电动力修复石油污染重金属土壤的辅助试剂,达到以废治废的目的。

参 考 文 献

[1] CHENG G L, LI P J. Phytoremediation and microbial remediation of petroleum contaminated soil[J]. Chinese journal of environmental engineering, 2007, 1(6): 91-96.
 [2] GARCIA J M, OLMEDO E D, ORTEGA J J. Bioavailability of solid and non-aqueous phase liquid (NAPL)-dissolved phenanthrene to the biosurfactant-producing bacterium *Pseudomonas aeruginosa* 19SJ [J]. Environmental microbiology, 2010, 3(9): 561-569.

[3] TATYANA A, SOTIROVA A, GALABOVA D, et al. Effect of triton X-100 and rhamnolipid PS-17 on the mineralization of phenanthrene by *Pseudomonas* sp. cells [J]. International biodeterioration & biodegradation, 2008, 62(4): 415-420.
 [4] ZHANG H Z, LONG X W, SHA R Y, et al. Biotreatment of oily wastewater by rhamnolipids in aerated active sludge system[J]. J Zhejiang Univ Sci B, 2009, 10(11): 852-859.
 [5] SINHA S, MISHRA R K, SINAM G, et al. Comparative evaluation of metal phytoremediation potential of trees, grasses, and flowering plants from tannery-wastewater-contaminated soil in relation with physicochemical properties [J]. Journal of soil contamination, 2013, 22(8): 26-30.
 [6] DERMONT G, BERGERON M, MERCIER G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 152(1): 1-31.
 [7] ALI H, KHAN E, SAJAD M A. Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications [J]. Chemosphere, 2013, 91(7): 869-881.
 [8] WAN Y B, QIU R L, CHEN Z L, et al. On efficient improvement of phytoextraction of heavy metals from contaminated soil[J]. Techniques and equipment for environmental pollution control, 2002, 3(4): 56-59.
 [9] XING XH, LIU ZH. Recent research progresses in environmental bioremediation[J]. Chemical industry and engineering progress, 2004, 23(6): 579-584.
 [10] RUTIGLIANO L, FINO D, SARACCO G, et al. Electrokinetic remediation of soils contaminated with heavy metals [J]. Journal of applied electrochemistry, 2008, 38(7): 1035-1041.
 [11] 国家环境保护局. 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17138—1997 [S]. 北京: 中国环境科学出版社 1997.
 [12] 国家环境保护局. 土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法: GB/T 17140—1997 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
 [13] MATHILDE R J, JANNE FRITT-RASMUSSEN J, SIGNE N, et al. Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 106(2): 127-132.

(收稿日期 2019-12-19)

(编辑 王蕊)