

考虑温度电动淋洗法去除污染软土中铬试验研究

郑佳挺, 刘立旭, 王爱华, 王 艳, 刘干斌

An experimental study of removal of chromium from contaminated soft soil with the electrokinetic soil flushing method considering temperature and low voltage

ZHENG Jiating, LIU Likui, WANG Aihua, WANG Yan, and LIU Ganbin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202010056>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冷端温度及解冻条件对原状海相软土冻融前后物理特性影响研究

A study of the influences of freezing temperature and thawing conditions on physical properties of marine soft soil before and after freezing-thawing

杨平, 刁鹏程, 张婷, 杨国清 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 96-104

中试尺度下可渗透反应墙位置优化模拟——以铬污染地下水场地为例

A numerical simulation study of the position optimization of a pilot-scale permeable reactive barrier: a case study of the hexavalent chromium contaminated site

吕永高, 蔡五田, 杨骊, 边超, 李敬杰 水文地质工程地质. 2020, 47(5): 189-195

预应力锚索修复含微裂纹抗滑桩模型试验研究

Model test of anti-slide pile with micro-crack repaired by prestressed anchor cables

周云涛, 石胜伟, 蔡强, 张勇, 李乾坤, 梁炯, 程英建 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 104-111

超载预压处理软土的次固结特征及沉降计算

Secondary consolidation characteristics and settlement calculation of soft soil treated by overload preloading

陈立国, 吴昊天, 陈晓斌, 贺建清 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 138-145

冻融循环作用下黄土无侧限抗压强度和微观规律的试验研究

Effect of freezing-thawing cycles on mechanical properties and microscopic mechanisms of loess

刘乐青, 张吾渝, 张丙印, 谷遇溪, 解邦龙 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 109-115

各向异性对软土力学特性影响的离散元模拟

Discrete element simulation of the influence of anisotropy on the mechanical properties of soft soil

赵洲, 宋晶, 刘锐鸿, 杨守颖, 李志杰 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 70-77



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202010056

考虑温度电动淋洗法去除污染软土中铬试验研究

郑佳挺¹, 刘立旭², 王爱骅¹, 王 艳¹, 刘干斌¹

(1. 宁波大学土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中建三局工程设计有限公司, 湖北 武汉 430074)

摘要: 针对铬污染软土, 自行设计了电动淋洗试验装置, 开展了铬污染软土室内土柱淋洗试验, 分析了试验过程中电流、电解质溶液 pH 的变化以及淋洗液种类、外加电压、温度对重金属铬去除特性的影响。结果表明: 电动淋洗试验可以有效去除土壤中的重金属铬; 相对于单一淋洗试验, 用 10 V 电压强化淋洗试验显著提高了重金属铬去除效果, 淋洗液为十二烷基苯磺酸钠(SDS)时 Cr(VI)和 Cr(总)去除效率是单一淋洗法的 2.79, 3.12 倍。当电压为 10 V, 温度升高至 45 ℃ 时, 淋洗液为柠檬酸(CA)和草酸(OA)的各組试验表明 Cr(VI)与 Cr(总)去除率均相应提高; 而淋洗液为十二烷基苯磺酸钠时的试验组中 Cr(VI)去除率提高了 5.84%, Cr(总)去除率降低了 4.25%, 表明升高温度使部分 Cr(VI)还原成不易迁移的 Cr(III); 淋洗液为草酸的试验组中升高温度时 Cr(VI)与 Cr(总)去除率最高, 分别达到了 82.08%、77.57%, 分别相应提高了 27.65%、26.01%。电动淋洗试验后, 铬污染软土土粒结构变得更紧密, 土粒之间的孔隙减小且被填充的更加密实。

关键词: 电动淋洗; 污染软土; 铬; 修复; 温度

中图分类号: P614.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)06-0206-07

An experimental study of removal of chromium from contaminated soft soil with the electrokinetic soil flushing method considering temperature and low voltage

ZHENG Jiating¹, LIU Likui², WANG Aihua¹, WANG Yan¹, LIU Ganbin¹

(1. School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China;

2. China Construction Third Bureau Engineering Design Co. Ltd., Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: A series of column tests of chromium-contaminated soft soil were performed in lab using 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 (i.e. sodium dodecylbenzene sulfonate, citric acid and oxalic acid), applied voltage and temperature on the removal behavior of chromium were analyzed. The results show that chromium in soil can be removed effectively with the electrokinetic soil flushing method. Compared with the single soil flushing method using sodium dodecylbenzene sulfonate (SDS), the removal ratio of Cr(VI) and Cr(total) can increase to 2.79 and 3.12 times when the voltage of 10 V is applied. When the raising temperature increases to 45 ℃, the removal ratio of Cr(VI) and Cr(total) both are greatly improved as citric acid (CA) and oxalic acid (OA) are leaching agents, while the removal ratio of Cr(total) decreases by 4.25% when using SDS as leaching agent. The group using oxalic acid as leaching agent shows the best removal efficiency, and the removal ratio of Cr(VI) and Cr(total) reach 82.08% and 77.57%, respectively. After remediation, the soil structure has

收稿日期: 2020-10-09; 修订日期: 2020-11-20

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)

第一作者: 郑佳挺(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: 2860508162@qq.com

通讯作者: 王艳(1985-), 女, 博士, 副教授, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: wangyan@nbu.edu.cn

changed, and pores between soil particles become smaller and the soils are more compacted.

Keywords: electrokinetics; contaminated soft soil; chromium; remediation; temperature

在我国东南沿海软土地区,随着城市化迅速发展与产业结构调整,化工与电镀企业兴建和搬迁,废水滥排、滥放等导致土壤重金属污染问题日益严重^[1]。作为重金属污染场地中最常见的金属元素之一,铬在土中的形态主要为 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ),Cr(Ⅲ)是动植物必须的微量元素之一,毒性较低,在土中迁移性较差。Cr(Ⅵ)在土中迁移性较强,具有极高致癌风险^[2]。土壤中铬主要通过食物链方式进入人体,Cr(Ⅵ)对食品安全与人类健康造成了严重威胁^[3]。因此铬污染土的治理与修复引起了世界范围内的广泛研究与讨论。

用淋洗法处理铬污染土,通过淋洗液的淋出将铬带离出土壤,能达到降低土壤中铬浓度的目的^[4-5]。淋洗法具有操作简便,成本低廉等优点,各国学者针对淋洗法修复铬污染土展开了一系列试验研究。董汉英等^[6]采用 0.02 mol/L 的 EDTA 溶液与 0.01 mol/L 的草酸溶液通过两步淋洗法对铬含量 3 380 mg/kg 的砂质铬污染土进行淋洗修复试验,在 48 h 内获得了 60% 的铬去除率。Zhang 等^[7]利用柠檬酸发酵液对铬污染高原红土进行淋洗修复试验研究,土壤中铬的去除率为 43.7%。郑复乐等^[8]使用 0.02 mol/L 的柠檬酸溶液对含铬质量为 57.62 mg/kg 的滩涂淤泥质土进行淋洗试验,铬去除率仅不足 1%。曹晓雅等^[9]采用淋洗液为浓度为 1.0 g/L 的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠对主要污染物为 Cr(Ⅵ)的砂土、黏土混合土壤进行淋洗修复,结果显示,尽管土壤中大部分的 Cr(Ⅵ)向毒性较低的 Cr(Ⅲ)转换,但是铬的迁出率仍然较低。从上述试验中可以看出,相比于砂土,用淋洗法处理铬污染淤泥质土的效率较低,这是因为在淋洗修复试验中,铬主要随着淋洗液淋出,但淤泥质土的低渗透性极大地制约了淋洗液的淋出。基于此,也有学者提出可以通过改变铬迁移形式、提高土壤渗透性等方法提高淋洗法的效率。Li 等^[10-11]先将 Cr(Ⅵ)含量 600 mg/kg 的铬污染软土依次通过室温淋洗 30 min,加热 30 min,高温养护 95 min 后再进行电动试验,获得了 80% 以上的 Cr(Ⅵ)迁出率,在考虑淋洗-加热-电动的情况下 Cr(Ⅵ)去除率较理想。应用电动和淋洗的方法,同时考虑温度效应对重金属迁移特性方面的研究很有限,本文尝试考虑加热条件、不同电压、不同淋洗液的影响,采用电动联合淋洗方法去除污染土中重金属铬,系统研究污染软土中铬的迁移特性及机理。

笔者对修复试验的试验装置、试验步骤进行优化和改进,对修复试验的影响因素进行系统研究,自行设计操作简便的电动淋洗修复装置,对铬污染淤泥质软土进行修复试验,研究铬污染淤泥质软土在不同淋洗液、电压、温度作用下的修复效果与电能消耗,为铬污染软土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 ~ 0.100 mm,电导率为 $0.509 \times 10^3 \mu\text{S}/\text{cm}$,铬背景值为 41 mg/kg(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%,天然重度为 16.8 kN/m³。采用的试剂有氯化钾(KCl,二级分析纯),重铬酸钾(K₂Cr₂O₇,二级分析纯),十二烷基苯磺酸钠(SDS,C₁₂H₂₅SO₄Na,二级分析纯),柠檬酸(CA,C₆H₈O₇,二级分析纯),草酸(OA,H₂C₂O₄,二级分析纯),去离子水。

1.2 试验方法

淋洗装置,见图 1(a),由有机玻璃制成,包括淋洗室(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;电路装置由直流电源(0 ~ 60 V)、导线、电流表、不锈钢电极片、不锈钢电极板组成(试验时淋洗室中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);加热装置由温控仪(数显 E 型)、热电偶、镀银导线组成;电动淋洗试验装置由淋洗装置与电路装置组成,见图 1(b);温控电动淋洗试验装置由淋洗装置、电路装置、加热装置、保温装置(泡沫箱、保温套、保温盖等)组合而成,见图 1(c)。

试验分组设计见表 1。淋洗液均为 2L 的电解质溶液(KCl 溶液为常规电解质溶液);试验进行时平均室温为 5 ℃。

向淤泥质土中加入重铬酸钾试剂配置污染土,充分搅拌,静置备用。经检测,土中 Cr(总)、Cr(Ⅵ)的浓度分别为 1 400,1 200 mg/kg。试验开始前将制备的污染土装入土柱室,在土柱室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 浓度为 0.5% 的 KCl 电解质溶液,并使淋

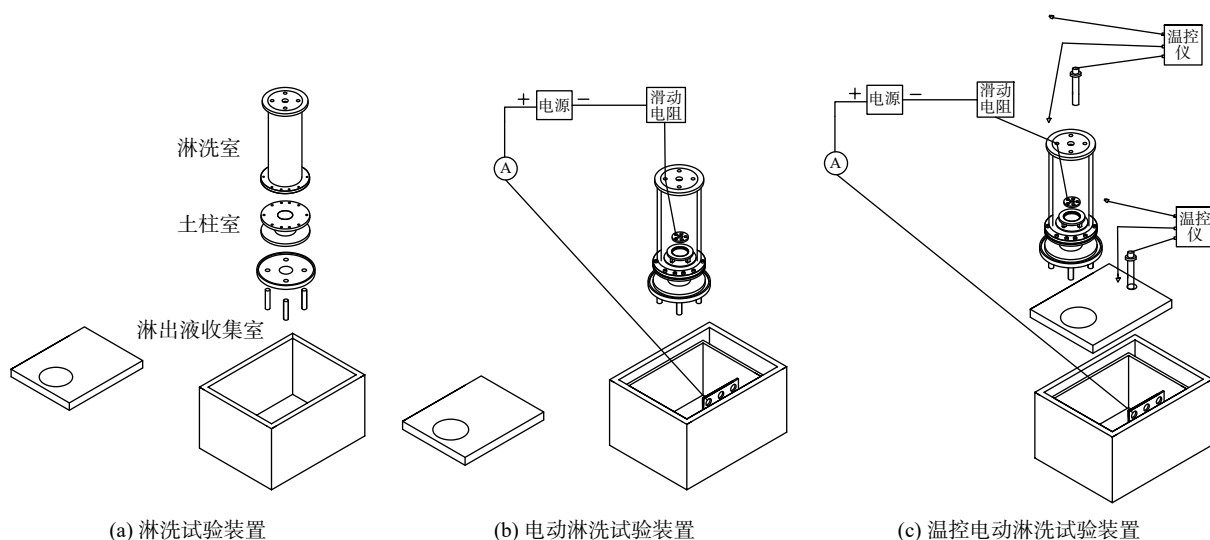


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

表 1 试验分组

Table 1 Experimental groups

编号	淋洗液种类	电压/V	温度/℃
SF	0.5%KCl	0	5
SF-SDS	0.5%KCl、0.5%SDS	0	5
SFEK-SDS	0.5%KCl、0.5%SDS	10	5
SFEK45-SDS	0.5%KCl、0.5%SDS	10	45
SF-CA	0.5%KCl、0.5%CA	0	5
SFEK-CA	0.5%KCl、0.5%CA	10	5
SFEK45-CA	0.5%KCl、0.5%CA	10	45
SF-OA	0.5%KCl、0.5%OA	0	5
SFEK-OA	0.5%KCl、0.5%OA	10	5
SFEK45-OA	0.5%KCl、0.5%OA	10	45

注: 淋洗液浓度为质量浓度。

出液收集室的液面没过土柱室底面。各组试验持续时间均为 48 h, 不同之处在于: 进行 SFEK-SDS、SFEK-OA、SFEK-CA 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线 7 cm, 并将电压调成 10 V; 进行 SFEK45-SDS、SFEK45-OA、SFEK45-CA 试验时加入电路装置与温控装置, 并将电压调成 10 V, 将淋洗室与淋出液收集室温度调成 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; 试验结束后分别检测淋出液收集室与淋洗室溶液中 Cr(总) 的含量; 将土柱室中的污染土均分为 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。各段土壤中 Cr(VI) 通过碱消解/火焰原子吸收分光光度法测试, 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), Cr(VI) 检出限为 2 mg/kg。土壤中 Cr(总) 通过电感耦合等离子体发射光谱法测试, 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, 8300 DV, 美国 PerKinelmer), Cr(总) 检出限为 0.5 mg/kg。

2 试验过程分析

2.1 电流变化

各组电流变化见图 2。在试验过程中, 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, 各组电流都较小, 且总体趋势是逐渐变小, 最后趋于稳定。当只用 10 V 的电压加强淋洗试验, 淋洗液为含 SDS 的电解质溶液时, 电流最大, 这是因为含 SDS 的电解质溶液有较强的提高土壤渗透性的能力^[12]。在一段时间后, 由于土壤中可自由移动的离子(如 Cr(VI) 所形成的阴离子)减少, 电迁移过程中产生沉淀导致电流减小^[13]。当用 10 V 电压与 45 ℃ 温度共同

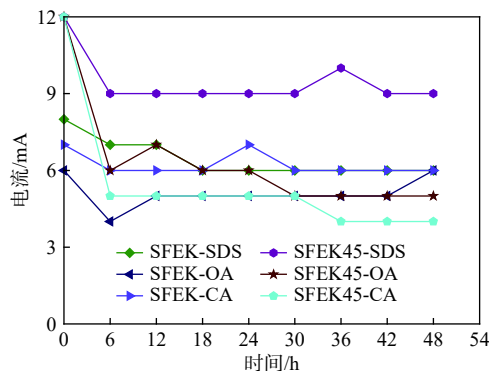


图 2 电流随时间变化

Fig. 2 Variation of electric currents with elapsed time

加强淋洗试验时,土壤的渗透性随之提高^[14],因此可以明显看到 SFEK45-SDS、SFEK45-OA、SFEK45-CA 的初始电流变高,都达到了 12 mA;随着时间增长,土壤中水分、离子等发生迁移,高温对土壤导电性的负面作用开始显现^[15],因此土壤的电导率下降,除了淋洗液为 SDS 的 SFEK45-SDS 尚能保持 9 mA 电流外,其余 2 组 SFEK45-OA、SFEK45-CA 的电流分别为 6, 5 mA,均低于未加热时的电流。

2.2 淋出液收集室的 pH 值

各组淋出液收集室的 pH 值变化趋势,见图 3(a)。淋洗试验中各组的淋出液收集室 pH 值随时间变化不大,且接近中性。而用 10 V 的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,所以电淋洗中各组淋出液收集室的 pH 随着时间逐渐降低,最后稳定在 3~4。由于 SFEK45-SDS、SFEK45-OA、SFEK45-CA 将装置的温度调控在约 45 °C,导致部分电解水反应产生的酸受热挥发。所以,在其他条件相同时,温度升高, pH 值将变大。

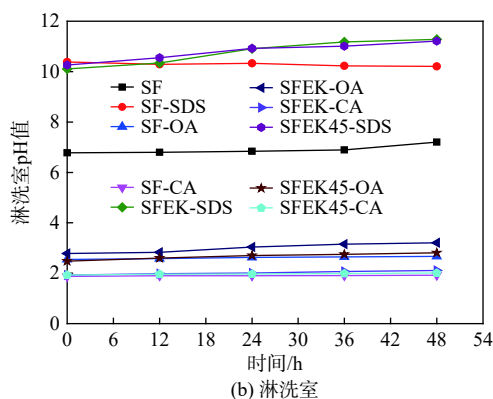
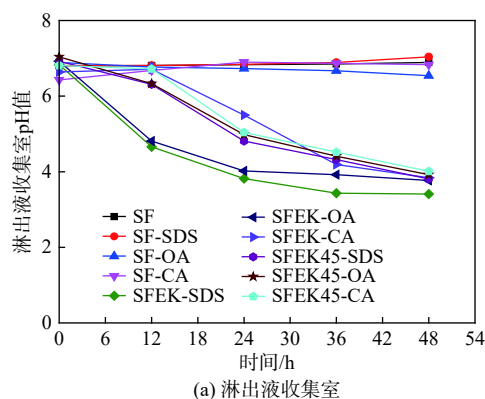


图 3 淋出液收集室和淋洗室 pH 随时间变化
Fig. 3 Variation of pH in leachates and leaching agents with elapsed time

2.3 淋洗室的 pH 值

各组淋洗室的 pH 值变化趋势见图 3(b)。试验过

程中各组淋洗室的 pH 值略微上升,变化幅度较小,主要反应淋洗液的化学特性。特别是用 10 V 电压加强淋洗的 SFEK-OA、SFEK-CA、SFEK45-OA、SFEK45-CA 淋洗室的 pH 值一直保持在 2~3,这表明较小的电流有效防止了常规电动修复中碱性区的产生^[16],这将对试验产生积极的影响。

3 结果分析与讨论

修复后各段土壤中的 Cr(VI) 浓度及 Cr(总) 浓度、能耗(由于采用保温装置,持续加热时间很短,故加热所消耗的电能在本试验中不予以考虑)、理论上去除 1 kg 铬所需要消耗的电能 E 及淋出液收集装置中的铬(总)含量见表 2。各组淋洗室中几乎未检出铬。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基本符合质量守恒(偏差在 $\pm 7\%$ 以内)。

3.1 淋洗液的影响

从 SF-SDS、SF-OA、SF-CA 与 SF 的对比中可以看出,淋洗液中加入 SDS、柠檬酸、草酸均能够提高 Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率,且当淋洗液含草酸时淋洗效果最好, SF-OA 中 Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率分别达到了 27.98%、34.09%。淋洗试验对铬污染淤泥质土而言总体去除效率较低,这与 Rui 等^[17] 的试验结果一致。

3.2 外加低电压的影响

当用 10 V 的电压强化淋洗试验后,电渗、电迁移与淋洗的共同作用提高了污染物的迁移效率。一方面,电渗流加强了淋洗试验中淋洗液渗透土壤的速度^[18];另一方面,在淋洗液的作用下,铬从土颗粒上解吸,并通过淋洗室、土柱室、淋出液收集室所形成的完整电回路中通过电迁移等方式伴随着淋洗液的淋出被迁移出土柱。因此加入电场的试验组相较于不加电场时淋洗试验,各组 Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率有了显著提升。试验持续 48 h 所消耗的电能仅 $2.40 \times 10^{-3} \sim 3.06 \times 10^{-3} \text{ kW} \cdot \text{h}$ 。当淋洗液为 0.5% SDS 与 0.5% KCl 的电解质溶液时,电流最大, SFEK-SDS 中的 Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率最高,分别达到了 70.58%、69.59%,分别是用 SDS 淋洗时的 2.79 倍与 3.12 倍。当用柠檬酸作为淋洗液时,施加电压后的电动淋洗试验 Cr(VI) 与 Cr(总) 去除率分别为淋洗试验的 2.19 倍与 2.02 倍。当用草酸作为淋洗液时,施加电压后的电动淋洗试验 Cr(VI) 与 Cr(总) 去除率分别为淋洗试验的 2.30 倍与 1.81 倍。从试验结果中可以看出,当淋洗液可以提高土壤渗透性时,相对应的电动淋洗修复试验所取得的

表 2 土柱中 Cr (VI)、Cr (总) 残余浓度及能耗

Table 2 Residual concentration of Cr (VI) and Cr (total) in soil columns and energy consumption

编号		浓度/(mg·kg ⁻¹)					去除率/%	能耗/ (10 ⁻³ kW·h)	消耗电能E/(kW·h·kg ⁻¹)	淋出液Cr (总)浓度/ (mg·kg ⁻¹)
		1	2	3	4	5				
SF	Cr(VI)	1 111	1 123	1 072	999	862	13.88	—	—	5.2
	Cr(总)	1 298	1 311	1 377	1 277	1 011	10.37			
SF-SDS	Cr(VI)	969.6	932.4	1 022.4	1 026	529.2	25.34	—	—	9.44
	Cr(总)	1 066.8	1 212	1 344	1 192.8	624	22.29			
SFEK-SDS	Cr(VI)	501	511	372	201	180	70.58	3.06	14.96	33.98
	Cr(总)	535	531	466	386	211	69.59			
SFEK45-SD	Cr(VI)	304	448	377	267	227	74.70	4.47	22.82	34.12
	Cr(总)	410	619	617	477	213	66.63			
SF-CA	Cr(VI)	936	943.2	951.6	918	579.6	27.86	—	—	11.78
	Cr(总)	967.2	1 197.6	1 184.4	957.6	825.6	26.68			
SFEK-CA	Cr(VI)	510	613	599	390	227	61.02	2.40	15.12	24.22
	Cr(总)	533	654	896	740	397	54			
SFEK45-CA	Cr(VI)	498	362	316	279	162	74.05	2.91	17.25	26.9
	Cr(总)	662	695	739	599	288	57.39			
SF-OA	Cr(VI)	961.2	1 054.8	879.6	932.4	493.2	27.98	—	—	14.15
	Cr(总)	1 016.4	1 114.8	926.4	967.2	589.2	34.09			
SFEK-OA	Cr(VI)	638	482	552	303	167	64.3	2.97	16.41	26.78
	Cr(总)	766	497	808	307	313	61.56			
SFEK45-OA	Cr(VI)	298	274	218	187	98	82.08	2.46	10.79	42.3
	Cr(总)	388	355	339	290	198	77.57			

效果较好。但是从表 2 中可以看出, 试验结束后, 相比于土段 5, 各组土段 1, 2, 3, 4 的铬含量仍然较高, 这是因为 Cr(VI) 所形成的化合物或阴离子能吸附于土粒上^[19], 或以沉淀的形式留在土柱内部, 这对 Cr(VI) 的迁移是不利的, 因此低电压下的电动淋洗修复试验尽管所耗电较低, 但是试验效果尚有待提高。

3.3 温度的影响

当用 10 V 电压加强淋洗试验, 且将装置的温度调控到 45 ℃ 时, 各组中 Cr(VI) 去除率相较于室温为 5 ℃ 时均有所提高, 淋洗液为 SDS、CA、OA 时 Cr(VI) 的去除率分别为 74.70%、74.05%、82.08%, 分别提高了 5.84%、21.35%、27.65%。由此可见, 升高温度显著改善了 CA 和 OA 去除 Cr(VI) 的效果, 另外, Cr(VI) 在高温下更容易被土壤中的有机物还原^[20], 使得土壤中 Cr(VI) 含量降低, 土壤毒性降低。除组 SFEK45-SDS 相较于组 SFEK-SDS Cr(总) 的去除率降低 4.25% 外, 其余各组 Cr(总) 去除率均相应提高; 当淋洗液为 CA 和 OA 时, Cr(总) 去除率分别为 57.39%、77.57%, 分别提高了 6.28%、26.01%。升高温度对淋洗液为 0.5%SDS 与 0.5%KCl 的电解质溶液的电动淋洗修复试验来说, 效果并不理想。这可能是因为由于温度提高, 使得土壤中 pH 进一步提高, 更容易使铬在土柱中段产生沉淀;

而草酸是有机酸中比柠檬酸酸性更强的强酸, 升高温度提高了土壤的渗透性, 草酸分子更容易进到土柱中。这控制了土壤的 pH, 通过络合、竞吸等方式使铬解吸^[21], 并通过电迁移、电渗等方式被带离土柱, 因而组 SFEK45-OA 的 Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率均为各组最高, 分别为 82.08%、77.57%。同时, 从能耗角度考虑, 理论上 1 kW·h 的电能量可以去除土柱中的铬达到了 10.79 kg。因此, 采用电动淋洗修复铬污染土时, 应该充分考虑淋洗液种类与温度的影响。

3.4 土壤修复前后微观结构

对修复前的污染土样和淋洗液为草酸的各组 SF-OA、SFEK-OA、SFEK45-OA 试验后土样进行扫描电子显微镜(SEM)观测。各土样微观结构见图 4。

从图 4(a)可以看出, 修复前土粒之间孔隙较大。淋洗修复后, 从图 4(b)看到土粒之间结构稍稍变密, 且有针状物产生附着于土粒周围, 这可能是草酸与铬形成的络合物。加入电场后, 修复试验结束后, 土粒的结构进一步密实, 在试验过程中也可以从电流减小看出来。同时, 从图 4(c)可以看出, 土粒周围已经不再存在针状络合物。这是因为, 在试验后, 大部分带负电的络合物在电场作用下被迁移出土柱。从图 4(d)中可以看出, 加入电场并提高温度后, 修复试验结束

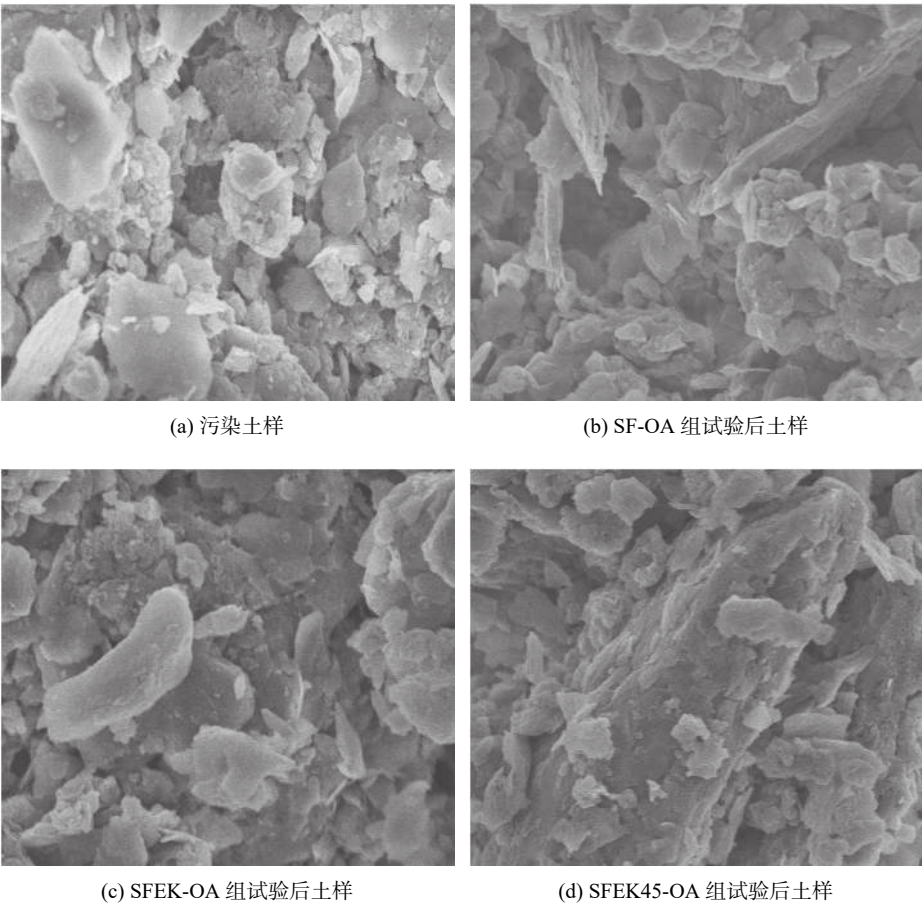


图 4 土样微观结构图像

Fig. 4 Microstructure images of the soil samples

后土粒结构变得更加密实, 土粒的孔隙变小且被填充得更加紧密, 因此组 SFEK45-OA 在 36 h 后电流为各组最低, 仅为 3.3 mA。

4 结论

(1) 通过施加低电压可以显著提高淋洗试验中铬的去除效果。采用 10 V 电压时, 电动淋洗去除 Cr(VI) 和 Cr(总) 的效率可达单一淋洗效率的 2.19 ~ 2.79 倍和 1.81 ~ 3.12 倍。

(2) 在电动淋洗修复试验中, 相比于 SDS 与柠檬酸, 升高温度促使草酸更容易进到土柱中, 通过络合、竞吸等方式使铬解吸, 并通过电迁移、电渗等方式被带离土柱。当温度升高到 45°C, 电压为 10 V 时, 采用草酸作为淋洗液时, Cr(VI) 与 Cr(总) 的去除率均最高, 分别为 82.08%、77.57%; 淋洗液为 SDS 时, Cr(VI) 与 Cr(总) 去除率分别为 74.7%、66.63%; 淋洗液为 CA 时, Cr(VI) 与 Cr(总) 去除率分别为 74.05%、57.39%。

(3) 电动淋洗试验后, 铬污染淤泥质软土土粒结构变的紧密, 土粒孔隙变小且被填充得更加密实。

参考文献 (References) :

- [1] HE J Y, HE C Q, CHEN X P, et al. Comparative study of remediation of Cr(VI)-contaminated soil using electrokinetics combined with bioremediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(18): 17682 – 17689.
- [2] DHAL B, THATOI H N, DAS N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250/251: 272 – 291.
- [3] HE Z, SHENTU U, YANG X, et al. Heavy metal contamination of soils: sources, indicators, and assessment[J]. *Journal of Environmental Indicators*, 2015, 9: 17 – 18.
- [4] LIU L W, LI W, SONG W P, et al. Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 206 – 219.
- [5] 金依婷, 王艳, 李轲轲, 等. 络合剂淋洗 Cu 污染粉土的土柱试验研究[J]. *水文地质工程地质*, 2018, 45(2):

- 165 – 170. [JIN Yiting, WANG Yan, LI Keke, et al. A study of soil column experiments for copper contaminated silt flushed by chelating agents[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2018, 45(2): 165 – 170. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. 工业废弃地多金属污染土壤组合淋洗修复技术研究[J]. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1126 – 1133. [DONG Hanying, QIU Rongliang, ZHAO Zhihao, et al. Sequential elution technique for remediation of multi-metal contaminated brownfield soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(6): 1126 – 1133. (in Chinese with English abstract)]
- [7] ZHANG H J, GAO Y T, XIONG H B. Removal of heavy metals from polluted soil using the citric acid fermentation broth: a promising washing agent[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9506 – 9514.
- [8] 郑复乐, 姚荣江, 杨劲松, 等. 淋洗液对沿海滩涂设施土壤重金属的洗脱效应[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 4218 – 4227. [ZHENG Fule, YAO Rongjiang, YANG Jinsong, 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 with English abstract)]
- [9] 曹晓雅, 曹俊雅, 李媛媛, 等. 表面活性剂对SRB修复Cr污染土壤的影响[C]//中国化工学会2013年学术年会. 南京, 2013: 477. [CAO Xiaoya, CAO Junya, LI Yuanyuan, et al. Effect of surfactants on SRB repairing Cr contaminated soil[C]//China Chemical Industry Association 2013 Academic Annual Meeting. Nanjing, 2013: 477. (in Chinese with English abstract)]
- [10] LI D, SUN D L, HU S Y, et al. Conceptual design and experiments of electrochemistry-Flushing technology for the remediation of historically Cr(VI)-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1823 – 1830.
- [11] LI D, JI G Z, 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.
- [12] PENG G Q, TIAN G M. Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(2): 388 – 394.
- [13] FU R B, WEN D 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.
- [14] 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 Guanghua, LU Haijun, LIU Songyu. 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 with English abstract)]
- [15] 司马文霞, 骆玲, 袁涛, 等. 土壤电阻率的温度特性及其对直流接地极发热的影响[J]. *高电压技术*, 2012, 38(5): 1192 – 1198. [SIMA Wenxia, LUO Ling, YUAN Tao, et al. Temperature characteristic of soil resistivity and its effect on the DC grounding electrode heating[J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(5): 1192 – 1198. (in Chinese with English abstract)]
- [16] 孟凡生, 王业耀. 铬(VI)污染土壤电动修复影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(4): 983 – 987. [MENG Fansheng, WANG Yeyao. Influencing factors of electrokinetic remediation for chromium-polluted soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 983 – 987. (in Chinese with English abstract)]
- [17] RUI D H, WU Z P, JI M, et al. Remediation of Cd- and Pb- contaminated clay soils through combined freeze-thaw and soil washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 87 – 95.
- [18] 郑凌透, 谢新宇, 谢康和, 等. 电渗法加固地基试验及应用研究进展[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2017, 51(6): 1064 – 1073. [ZHENG Lingwei, XIE Xinyu, XIE Kanghe, et al. Test and application research advance on foundation reinforcement by electro-osmosis method[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2017, 51(6): 1064 – 1073. (in Chinese with English abstract)]
- [19] 闫峰, 刘合满, 梁东丽, 等. 不同土壤对Cr吸附的动力学特征[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(6): 21 – 25. [YAN Feng, LIU Heman, LIANG Dongli, et al. Kinetic characteristics of hexavalent chromium apparent adsorption on different soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(6): 21 – 25. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 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.
- [21] 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.

编辑: 张若琳