#### DOI: 10.11779/CJGE2023S10004

# 电动法修复镉污染黏性土的试验研究

#### 王 艳, 史鑫锋, 薛逸翔, 郑佳挺, 陈冠年 (宁波大学土木工程系, 浙江 宁波 315211)

**摘** 要:使用自行设计电动修复装置,针对镉污染黏性土开展了室内土柱试验,分析了土柱中镉的去除效果、修复前 后污染土的微观结构变化和镉的形态特征,探究了土壤中镉的去除机制。结果表明:镉初始浓度较小时,增大电压可 以显著提高镉的去除率,电压的增大可加快土中不稳定形态镉的迁移。当镉初始浓度较大时,残余在土柱中的镉含量 呈现出从阳极侧到阴极侧逐渐增大的现象。经过电动修复后,土颗粒从球形呈现的黏聚体结构变为了光滑、松散的结 构。电压为 40V 时,约 95%的弱酸提取态及可还原态镉从土壤中去除,修复后土柱中的残渣态等稳定形态的镉约为总 镉的 60%,有效降低了镉污染土的毒性。

关键词: 电动修复; 镉; 污染黏性土

**中图分类号:** TU44; X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2023)S1-0016-04 **作者简介:** 王 艳(1985-), 女,博士,教授,主要从事环境岩土工程方面的研究。E-mail: wangyan@nbu.edu.cn。

# Experimental study on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated clayey soil

WANG Yan, SHI Xinfeng, XUE Yixiang, ZHENG Jiating, CHEN Guannian

(Department of Civil Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** A self-designed electrokinetic remediation device is used to carry out the soil column tests on cadmiumcontaminated clayey soil. The removal mechanism of cadmium in soil is explored by analyzing the removal effects of cadmium in a soil column, the microstructural change of contaminated soil before and after remediation and the species analysis of cadmium. The results show that when the initial concentration of cadmium is relatively small, the removal rate of cadmium increases remarkably when increasing the voltage, since the unstable cadmium migrates faster at greater voltage. When the initial concentration of cadmium is relatively great, the residual content of cadmium exhibits a gradual increase trend from the anode to cathode. After the electrokinetic remediation, the appearance of soil particles changes from a spherical cohesive structure to a smooth and loose one. When the voltage is 40 V, about 95 % of the weak acid extractable and reducible cadmium is removed from the soil, and the residual cadmium in the soil column after remediation is about 60 % of the total cadmium, which effectively reduces the toxicity of the cadmium-contaminated soil.

Key words: electrokinetic remediation; cadmium; contaminated clayey soil

# 0 引 言

作为清洁高效的修复方法,电动修复技术不仅适 用于渗透性较好的砂土、粉土,对渗透性较差的黏土 和淤泥也能达到良好的去除效果<sup>[1-2]</sup>。自 Acar 等<sup>[3]</sup>引 入电动修复的原理和技术之后,电动修复及其增强技 术已经取得了很大的进展<sup>[4]</sup>。相比于无黏性土,电动 法处理低渗透性的淤泥质黏性土的效果尚有待提高, 并且鲜有针对不同程度重金属污染黏性土修复的研 究,因此,仍需对电动法修复污染黏性土做进一步研 究。

本文自行设计电动修复装置,在不同电压和镉初 始浓度的条件下对镉污染淤泥质粉质黏土进行试验, 探讨不同污染程度的镉在黏性土中的去除机制,分析 电动修复前后镉的形态变化,为镉污染土的修复提供 了理论基础。

# 1 试验材料和方法

#### 1.1 试验材料

试验土样取自浙江省宁波市某基坑,取土深度约为3.4~4.2 m,土体呈灰色,流塑状,为淤泥质粉质黏土。土壤镉背景值为1.18 mg/kg,含水率为39.1%,

**基金项目**:国家自然科学基金项目(42107174,51678311) 收稿日期:2023-07-05

塑限为 20.5%, 液限为 36.9%, 天然重度为 17.9 kN/m<sup>3</sup>, 有机质含量为 7.27%, 电导率(EC)为 2.13 mS/cm, 阳离子交换量(CEC)为 0.8 cmol<sup>+</sup>/kg。将土壤剔除杂 物后待自然风干, 经粉碎机粉碎并过 2 mm 筛, 在室 温下储存备用。

试验所用的柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)、氯化钾(KCl)、 氯化镉•2.5水(CdCl<sub>2</sub>•2.5H<sub>2</sub>O)均为分析纯等级。 1.2 电动修复试验

自行设计的装置如图 1 所示。该装置总体上由有 机玻璃制成,被分为阳极室(内径 100 mm,高度 60 mm)、土柱室(内径 50 mm,高度 100 mm)、支撑装 置与阴极室(长度 150 mm,宽度 150 mm,高度 80 mm) 和电路装置五个组成部分。



图 1 电动修复装置示意图

Fig. 1 Schematic of electrokinetic remediation device

分别称取一定量的氯化镉•2.5 水(分析纯)固体 溶于去离子水中,将其加入淤泥质粉质黏土中均匀搅 拌后置于通风处自然风干,制得 5 种不同浓度的模拟 镉污染土壤,经检测土壤中镉总含量分别为 100,200, 400,800,1600 mg/kg。试验组别编号采用 EK*m-n*表 示(其中,*m*表示电压为*m*V,*n*表示镉初始浓度为*n* mg/kg),每组试验均在室温下进行 72 h,并且用去离 子水将土壤初始含水率控制为 50%,在阳极室中添加 700 ml浓度为 0.2 mol/L 的 KCl 电解质溶液,阴极室 中添加 2 L浓度均为 0.2 mol/L 的柠檬酸和 KCl 混合溶 液,试验结束后将装置中的污染土土柱从阳极到阴极 均等分为 3 段,并按顺序分别命名为 S1、S2、S3。

#### 1.3 分析方法

试验结束后,通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (PQ9000,德国耶拿)分析样本溶液中镉离子浓度, 使用石墨炉原子吸收分光光度法测量土壤中残留的镉 的浓度,使用扫描电子显微镜(型号 TM-3000,日立) 对修复前后污染土样进行微观结构分析。根据 BCR 多 级连续提取法<sup>[5]</sup>,依次从待测土壤中提取出弱酸提取 态、可还原态、可氧化态和残渣态的镉,并通过电感 耦合等离子体发射光谱仪检测各种形态镉的含量。

# 2 试验结果分析

#### 2.1 电动修复后镉的去除效率

各组阴极室中镉的浓度变化如图 2 所示,在 0~ 36 h 阶段时,随着电流的不断增加,各组阴极液中镉 的增加趋势明显升高。试验组 EK10-100 的阴极液中 镉的浓度的增量较少并且始终较低,这可能是因为低 浓度镉污染土中可迁移的镉含量较小并且在10V的电 压下镉的迁移速度较慢,使得在试验结束时镉离子未 能及时从土壤中迁移出来。随着电压和镉浓度的增加, 土壤中活性较大的镉的含量增加并且迁移速度增大, 因此其他试验组中在阴极室中收集到镉的含量也随之 增加。



Fig. 2 Variation of cadmium concentration with time in cathode chambers

根据各组试验的去除率,绘制了电压和镉初始浓 度这两种因素对镉去除率的交互影响图,如图3(a) 所示。随着电压的增大, 镉的去除率会得到较大程度 的提升,在镉初始浓度较小的情况下,电压从10V增 大到 20 V, 镉的去除率能够提高 40%左右。但是当电 压从 20 V 增大到 40 V 时,即使在镉初始浓度较小的 情况下,土壤中镉的去除率也只能提高10%左右,而 镉初始浓度较大时去除率几乎不提升。这是因为电压 从 10V 增大到 20 V时,加快了大部分不稳定形态的 镉离子的迁移速度,使得镉的去除率明显增加,而电 压从 20 V 增大到 40 V 时,虽然镉离子的迁移速度进 一步加快,但大部分不稳定形态的镉已经迁移出土壤, 处于稳定形态的镉依旧被吸附在土颗粒表面。在相同 外加电压的条件下,随着镉初始浓度的增加,土壤中 存在更多形态不稳定的镉,镉与土颗粒间的吸附作用 力也降低,甚至有更多的镉离子未被土颗粒吸附,因 此高浓度的污染土表现出了相对较高的去除率。

根据各 40 V 电压试验组修复后残留镉在土壤中的分布情况,绘制了 40 V 外加电压的条件下,不同初

始浓度的镉污染土经过修复后各土段中残留镉的分布 情况图,如图3(b)所示。当镉初始浓度较低时,各 土段中所残留的镉含量相差不大,镉的去除相对均匀。 随着镉初始浓度的增加,土柱的上半段中的残余镉含 量并未发生明显变化,这说明S1中吸附在土颗粒上 的镉含量有限,镉的去除较为彻底;土柱的下半段中 镉的含量大幅增加,并且镉初始浓度越大,在S3中 残余的镉含量就越高,说明土柱中的镉在电动修复中 从上向下迁移,最终从土柱下方迁移出土柱或在S3 中积聚。



图 3 电压和镉初始浓度对电动修复效率的交互影响及电动修 复后镉在土柱中的分布情况

Fig. 3 Interactive effects of voltage and initial cadmium concentration on efficiency of electrokinetic remediation and distribution of cadmium in soil columns after electric remediation

#### 2.2 微观结构分析

在电动修复试验结束后,通过扫描电子显微镜 (SEM)观测(放大倍数为1000)镉初始污染浓度为 400 mg/kg 各试验组中 S2 并进行微观分析。各组土样 SEM 图像如图 4 所示。

修复前土颗粒主要以球状形态存在且产生黏聚体 结构,土颗粒表面存在紧密的颗粒团聚现象,镉吸附 在土颗粒表面。经过电动修复后,几乎不存在呈球状 的土颗粒,更多的是呈粒状的颗粒,并且修复时的电 压越大,颗粒越明显。在水力冲刷以及电场的作用下, 土颗粒原本的表面形状被破坏,可移动的镉离子在电 场里的作用下从土壤中迁移出去,部分稳定的、难迁 移的镉依旧吸附在土颗粒上,土壤孔隙增大,土颗粒 表面总体呈现光滑,形成更加松散的结构,颗粒与颗 粒间形状分明。





#### 2.3 镉的形态特征

图 5 表示了各试验组修复前后各种形态含量及比例的变化情况(其中 CK1、CK2、CK3 分别为修复前污染土中镉浓度为100,400,800 mg/kg的试验组编号)。



图 5 各种形态镉含量及各种形态镉所占比例



修复,不同初始浓度弱酸提取态镉去除效果明显,分 别从 62.8, 251.6, 508.0 mg/kg 下降到 49.6, 61.2, 100.4 mg/kg, 弱酸提取态镉的去除量占到了镉去除总量的 72%~78%,可还原态的镉含量分别从 22.0, 88.2, 172.4 mg/kg下降至18.8, 32.0, 60.4 mg/kg, 可还原 态镉的去除量占到了镉去除总量的20%左右,并且镉 的初始浓度越大,弱酸提取态和可还原态镉的去除率 越高。由此可见, 弱酸提取态和可还原态的镉的迁移 对土壤中镉的去除起主要贡献,而可氧化态和残渣态 的镉去除效果并不明显,甚至试验组 EK10-400 中残 渣态镉的含量略微增加,说明有其他形态的镉在修复 过程中通过沉淀等方式转化为残渣态[6]。随着电压的 增大, 镉初始浓度为 400 mg/kg 的污染土中弱酸提取 态和可还原态镉的含量从 251.6 mg/kg 和 88.2 mg/kg 分别下降到 61.2 mg/kg 和 32 mg/kg(10 V)、24.3 mg/kg 和 12.1 mg/kg(20 V)、19.8 mg/kg 和 9.8 mg/kg(40 V), 而可氧化态和残渣态镉的迁移受电压的影响并不明 显。阳极液 pH 显著降低导致 S1 土壤显酸性,促使土 壤中镉的形态向弱酸提取态转化,大量弱酸提取态镉 向阴极迁移,因此 S1 中残余镉含量较少,而阴极液 pH 显著升高,导致从土壤中向阴极迁移的镉在 S3 土 壤中积聚[7]。通过图 5 可以得出,初始污染土中弱酸 提取态和可还原态镉约为总镉的85%,在外加电压为 10 V 的条件下, 电动力的作用较小, 弱酸提取态和可 还原态镉的迁移速率较慢,尽管有80%的弱酸提取态 镉和 65%的可还原态镉从初始浓度为 800 mg/kg 的污 染土中迁移出来,但在试验结束后弱酸提取态和可还 原态等活性较大的镉的比例仍然为60%以上。当电压 增大到 20 V、40 V时, 弱酸提取态和可还原态镉的迁 移速度加快,因此试验结束后较为稳定的可氧化态和 残渣态镉的比例超过了 60%,成为土壤中镉的主要组 分,这表明电动修复通过去除弱酸提取态和可还原态 的镉或将其转化为更稳定的形态来降低土壤中镉污染 的环境风险。

# 3 结 论

(1)当镉初始浓度较低时,各土段中所残留的镉 含量相差不大,镉的去除相对均匀。当镉初始浓度较 大时,修复后残余在土柱中的镉含量呈现出从阳极侧 到阴极侧逐渐增大的现象。

(2) 镉在电动力的作用下迁移出土壤后,同时土 颗粒的表面形状被破坏,从原本以球状形态呈现的黏 聚体结构变为了表面光滑并且更加松散的结构。

(3)污染土中镉主要以弱酸提取态和可还原态存

在,约占总镉的 85%,电动修复能够有效去除这两种 形态的镉,或将其转化为更稳定的形态,因此修复后 土壤中的镉主要以残渣态为主,使镉污染土的毒性大 幅度降低。

#### 参考文献:

- [1] YAO W K, CAI Z P, SUN S Y, et al. Electrokinetic-enhanced remediation of actual arsenic-contaminated soils with approaching cathode and Fe<sup>0</sup> permeable reactive barrier[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(3): 1526-1533.
- [2] BARSOVA N, YAKIMENKO O, TOLPESHTA I, et al. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation: a review[J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 200-207.
- [3] ACAR Y B, GALE R J, ALSHAWABKEH A N, et al. Electrokinetic remediation: basics and technology status[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 40(2): 117-137.
- [4] GOMES H I, DIAS-FERREIRA C, RIBEIRO A B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies[J]. Chemosphere, 2012, 87(10): 1077-1090.
- [5] 付志平, 冼子良, 雷 畅, 等. 三种连续提取法对矿区土壤 和尾砂中 Pb 形态分析研究[J]. 广东化工, 2022, 49(6): 80-83. (FU Zhiping, XIAN Ziliang, LEI Chang, et al. Speciation analysis of Pb in soils and tailings surrounding mine area by three sequential extraction procedures[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(6): 80-83. (in Chinese))
- [6] 薛浩,孟凡生,王业耀,等.酸化-电动强化修复铬渣场 地污染土壤[J].环境科学研究,2015,28(8):1317-1323. XUE Hao, MENG Fansheng, WANG Yeyao, et al. Remediation of chromium residue-contaminated soil by preacidification electrokinetic remediation[J]. Research of Environmental Sciences, 2015, 28(8):1317-1323.
- [7] 李亚林, 刘 蕾, 倪 明, 等. 电动修复法对土壤中镉的去除及形态转化研究[J]. 工业安全与环保, 2016, 42(7): 76-79, 90.
  (LI Yalin, LIU Lei, NI Ming, et al. Study on cadmium removal and speciation transformation from soil by electrokinetic remediation[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2016, 42(7): 76-79, 90. (in Chinese))