



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202012030

中图分类号 X53

文献标识码 A

李敏, 陈洪岳, 孙照明, 等. 电动联合法对复合重金属污染底泥的修复[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1652-1661.

LI Min, CHEN Hongyue, SUN Zhaoming, et al. Electrokinetic combination remediation of sediment contaminated with complex heavy metals[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1652-1661.

电动联合法对复合重金属污染底泥的修复

李敏^{1,2,*}, 陈洪岳¹, 孙照明¹, 马国伟^{1,2}

1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401

2. 河北省土木工程技术研究中心, 天津 300401

第一作者: 李敏(1985—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 污染土的处置。E-mail: limin0409@hebut.edu.cn

*通信作者

摘要 河流与湖泊底泥中重金属污染物的清除是实现水体彻底净化及底泥工程利用的关键。以增加了电解液循环的电动联合装置为修复设备, 以 Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 污染底泥为研究对象, 结合小试模拟和中试模拟实验, 明确修复装置对复合污染底泥的净化修复效果, 并优化污染物回收的技术参数。结果表明, 增设电解液循环有助于增强复合污染底泥中重金属离子的迁出, 在小试模拟和中试模型实验中, 底泥污染物的去除率分别达到了 74%~84% 和 52%~60%; 中试模型实验修复后底泥中的 Cr、Cu、Ni 和 Zn 含量分别为 140.31、314.47、250.93、464.17 mg·kg⁻¹, 低于《土壤环境质量-建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600-2018) 的筛选值。在两极电解液增设 pH 调节装置和斜板沉淀池有助于以 Cr(OH)₃、Cu(OH)₂、Ni(OH)₂ 和 Zn(OH)₂ 沉淀物的方式对重金属离子进行回收, 阳极电解液 pH 控制在 5.0~6.5, 阴极电解液 pH 控制在 10 时, 阴阳极两侧电解液中重金属沉淀回收率均达 99%。增加了电解液循环的电动联合修复技术可同步实现底泥污染物的净化及回收。

关键词 电动修复; 复合污染底泥; 净化回收; 中试模拟; 电解液循环

底泥作为水体污染物的接纳及反向给予者, 是维持水体“生态环境效应”的关键组成^[1-2]。重金属是底泥中的主要污染物之一, 具有难降解及易通过食物链进入人体并富集的特点, 会危及生态环境和人群健康^[3]。切实做好底泥中重金属污染物的治理工作, 已成为迫切需要解决的关键性环境问题。

目前, 重金属污染底泥的处置思路分为吸附固定和迁出^[4-5]。电动修复技术作为备受关注的迁出技术, 具有污染物流动向控制、二次污染小、处理成本低等优势^[6], 但其存在的聚焦效应及离子解离阻力问题是阻碍其应用的关键^[7]。改进电动修复技术已成为近几年的研究热点。方一丰等^[8]的研究结果表明, 向阴极电解液中添加 EDTA, 可与难溶重金属反应生成易溶络合物, 从而促进重金属解吸, 底泥 Pb 去除率可提高至 82.1%。郑燊燊等^[9]采用阳极逼近法缓解聚焦效应, 通过溶解阳极区域重金属, 使 Cd 去除率提升了 1.5~3.72 倍。KIM 等^[10]提出膜控法, 即在电解池和底泥间设置离子交换膜, 控制电解液中离子走向, 使得 Pb 和 Cd 的去除率从 22.3% 和 14.19% 分别被提高至 91.6% 和 58.44%。路平等^[11]采用切换电极极性的方法, 将底泥 pH 整体调节至中性范围, 底泥

收稿日期: 2020-12-08; 录用日期: 2021-04-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51978235); 河北省自然科学基金资助项目(E2018202274); 河北省科学技术厅科技创新战略项目(20180602)

Cr 的去除率从 59.04% 升高至 86.10%。JUAN^[12] 的研究结果证实，通过硝酸酸化阴极电解液可以使高岭土中 Cd 的去除率达 98%。但添加剂的降解性^[13-15] 及其对土壤理化性质和微生物群落分布的影响^[16] 已成为改进电动修复技术规模化应用所面临的新问题。李敏等^[17] 提出了牺牲铁阳极的电动联用修复技术，即通过增加电解液净化循环装置，以解决聚焦效应，从而使 Cr 去除率达到了 93.4%。

以推进电动修复技术在河湖底泥修复中的工程应用为目标，因应绿色生态修复需求，提出了兼顾重金属元素回收的外置电解液循环电动联合修复技术。本研究中以典型重金属 Cu、Zn、Pb、Cr、Ni 复合污染底泥为研究对象，依次开展小试模拟及中试模拟实验，以污染底泥重金属含量变化、去除率及能耗为评价指标，并与传统电动修复法进行对比，以明确修复效果，构建修复及净化技术参数。本研究结果可为改进电动修复技术的规模化应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试底泥

小试模拟实验所用底泥来自河北工业大学北辰校区清淤河底，取样位置见图 1(a)。中试模拟实验所用的底泥来自江苏泰兴经济开发区通江河入江口，为重金属污染底泥，取样位置见图 1(b)，其主要重金属类型为 Cu、Zn、Pb、Cr、Ni，含量分别为 763.83、96.59、971.48、353.07 和 574.47 mg·kg⁻¹。所有底泥经烘干、去除草木根茎和石块、碾碎、过 2 mm 筛后备用。根据《土工实验方法标准》(GB/T 50123-2019)^[18] 测试底泥理化性质，结果见表 1。

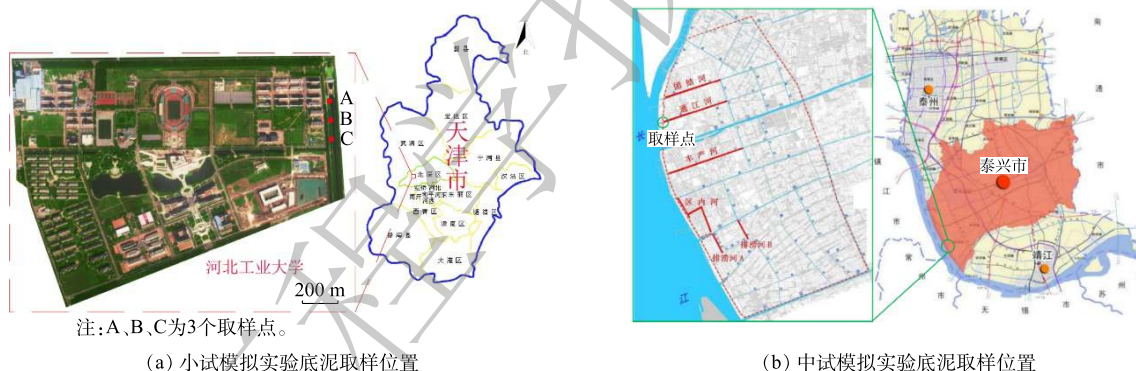


图 1 底泥取样位置

Fig. 1 Sampling position of sediment

1.2 实验方法

小试模拟实验所用污染底泥为自配。首先依据通江河入口底泥中实际重金属污染物类型，配置重金属污染液，然后采用喷洒方式将污染液均匀拌入底泥并静置 24 h。底泥中重金属含量均控制在 1 000 mg·kg⁻¹。

图 2(a) 为实验装置示意图。实验装置由阴、阳电极室 (10 cm×10 cm×10 cm)、土壤室 (35 cm×10 cm×10 cm)、电源、石墨棒电极组成。土壤室与电极室间使用透水隔板和 250 目滤布隔开。循环装置包括 pH 调节和斜板沉淀池。阳极侧 pH 调节装置 (15 cm×15 cm×10 cm) 增加净化 Cr 功能；阴极侧 pH 调节装置上部放置搅拌器。在实验过程中，以 0.1 mol·L⁻¹ KCl 为电解液，预先渗透 24 h，电压梯度 2 V·cm⁻¹，单次处理底泥 5 kg。每隔 24 h 测电解液中重金属离子含量，实验结束后，测量土壤室重金属含量，取样点见图 3(a)。

表 1 供试底泥理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of sediment

供试底泥种类	含水率/%	pH	塑限/%	液限/%	塑性指数
小试实验底泥	11.27	6.89	24	43	19
中试实验底泥	100.2	6.57	28.4	42.3	13.9

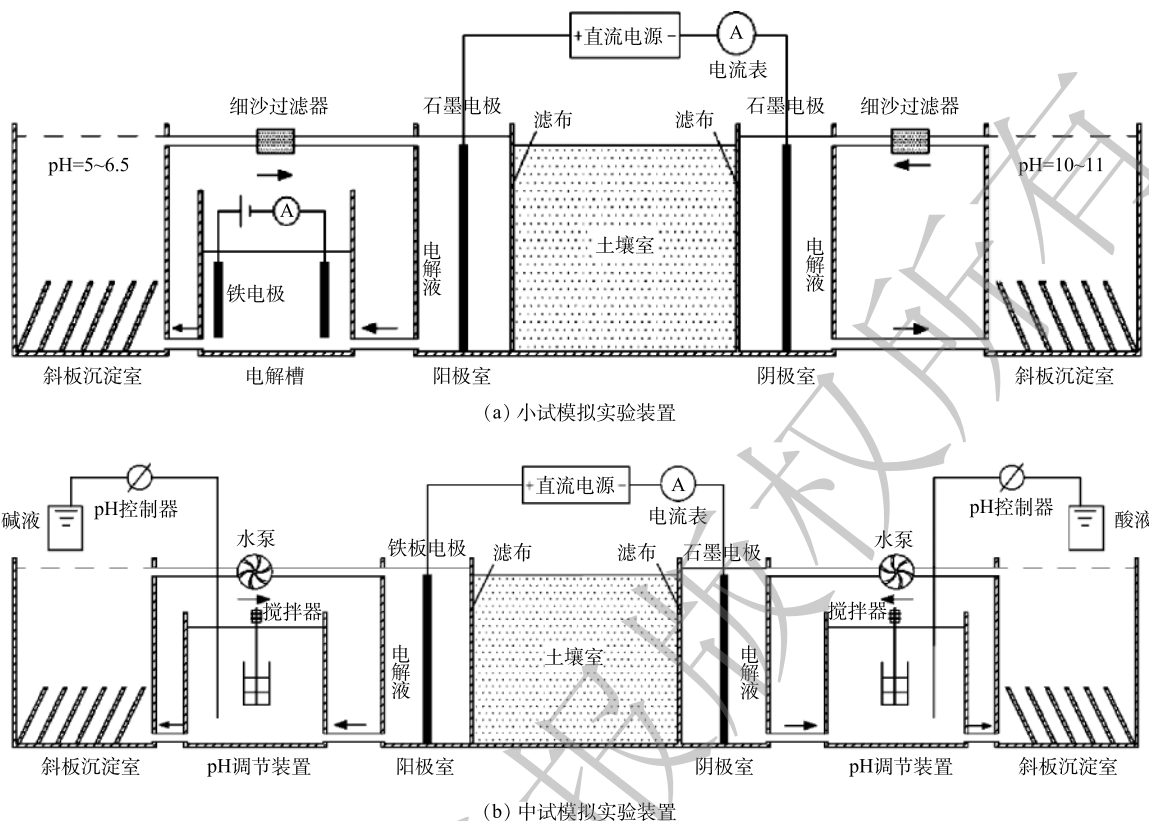


图2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of test device

中试模拟实验以实际污染底泥为对象，考虑到重金属去除率与电极间距的负相关性^[19]及实际工程的应用需求，设定实验装置参数为：阴、阳电极室 10 cm×50 cm×50 cm、土壤室 30 cm×50 cm×50 cm、pH 调节池 25 cm×25 cm×25 cm、斜板沉淀池 30 cm×20 cm×20 cm(图 2(b))。外部循环装置与电解装置间采用外径 20 mm 导管连接，使用恒流泵驱动循环电解液。在实验过程中，单次处理底泥 40 kg，使用 0.1 mol·L⁻¹ 柠檬酸溶液对底泥浸泡 24 h 进行解吸处理，以提高重金属弱酸可提取态含量；每间隔 12 h 测定土壤室中重金属含量及含水率，取样点见图 3(b)。

电动联合法与传统电动法的区别是增加了恒流泵驱动电解液循环及斜板沉淀池；中试实验和小试试验的区别是小试实验通过电解槽电解铁片净化 Cr，中试实验通过阳极室电解铁板净化 Cr(表 2)。

使用手持式 X 射线荧光光谱仪测定底泥中重金属含量；使用万用表及电能表面板监测电

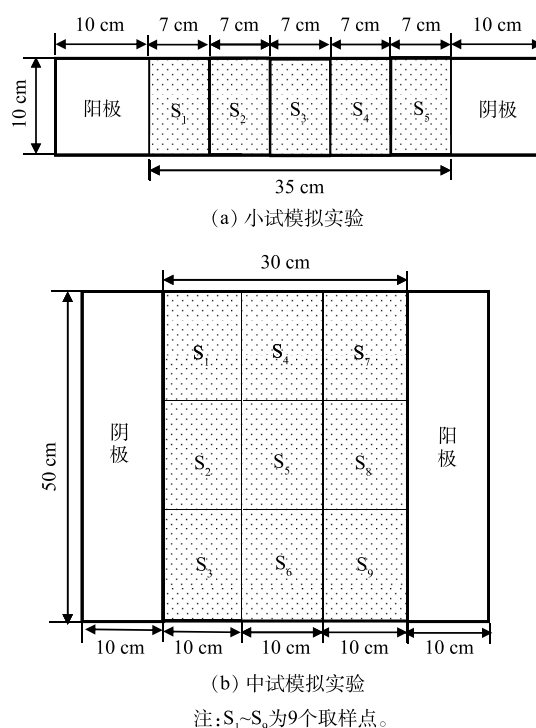


图3 土壤室取样点位置

Fig. 3 Sampling position in soil chamber

表 2 实验设计
Table 2 Experimental design

实验类别	实验编号	土壤类型	是否使用外循环装置	电极材料	
				阳极	阴极
小试模拟实验	EXP-1	模拟底泥	否	石墨	石墨
	EXP-2	模拟底泥	是	石墨	石墨
中试模拟实验	EXP-3	实际底泥	否	石墨	石墨
	EXP-4	柠檬酸预处理底泥	是	铁板	石墨

流、电压及电能变化。重金属污染物去除率计算公式见式 (1)。

$$R_a = \frac{Q_{ai} - Q_{aj}}{Q_{ai}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： R_a 为某重金属元素的去除率； Q_{ai} 为修复前某重金属元素的含量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ； Q_{aj} 为修复后某重金属元素的含量， $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 重金属离子的净化效果及技术参数分析

底泥中重金属阴离子群主要为 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 HCrO_4^- 。不同 pH 的阳极电解液中重铬酸根离子的含量均随电解时间的增大而逐渐降低 (图 4)。牺牲铁阳极产生的 Fe^{2+} 对六价铬具有还原作用，将其转化为更易沉淀三价铬。电解反应见式 (2)~式 (3)。

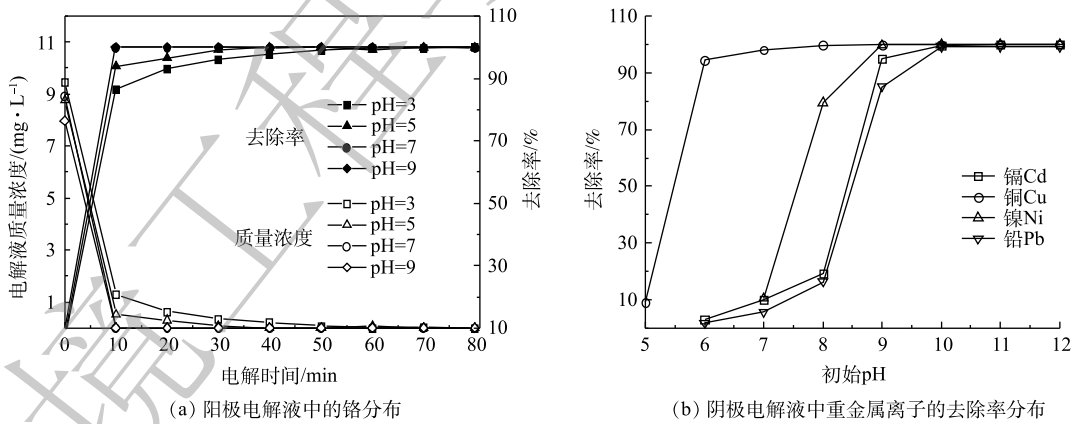


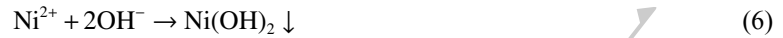
图 4 pH 对电解液中重金属离子分布的影响

Fig. 4 Effects of pH on the distribution of heavy metals in the electrolyte

当 pH 为 7 时，通电 10 min 可实现完全沉淀。但 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶度积分别为 6.3×10^{-31} 、 1.1×10^{-36} ，为防止 Fe^{2+} 与 OH^- 反应生成灰绿色氢氧化物沉淀，降低 Fe^{2+} 对六价铬的还原效果，pH 应不超过 6.7。因此，建议阳极电解液控制 pH 为 5~7。

底泥中重金属阳离子群包括 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Pb^{2+} ，阴极电解液以 NaOH 为沉淀剂，沉淀反应见式 (4)~式 (7)。





随着 pH 的升高, Cu^{2+} 先沉淀, pH 升高到 6 时, Cu^{2+} 去除率达 90% 以上; 当 pH 为 8 时, Ni^{2+} 去除率接近 80%; 当 pH 为 10 时, 4 种重金属离子的去除率均达到 99% 以上 (图 4)。 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 溶度积分别为 7.2×10^{-15} 、 4.8×10^{-20} 、 5.48×10^{-16} 、 1×10^{-16} , 当他们共存时, 随 pH 升高的沉淀顺序亦随着溶度积 K_{sp} 由小到大依次进行。因此, 为实现复合阳离子重金属的全部沉淀去除, 建议阴极电解液控制 pH 为 10。

2.2 小试模拟实验修复效果及技术参数分析

1) 修复过程中电流密度及能耗分布。电流密度可以反映电动修复实验中底泥金属离子的迁移情况, 且与重金属去除率有直接关系。对比电动联合法和传统电动法在小试模拟实验中电流密度变化规律 (图 5(a)) 可发现, 传统电动法与电动联合法的电流密度均为先增后减, 在通电 30~40 h 时达到峰值, 峰值分别为 57.4 和 47.6 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。这是因为, 电解液中 K^+ 和 Cl^- 进入底泥中, 使其导电性增强, 极性离子不断移动, 电流密度不断增大; 随时间推移, 阴极产生 OH^- 导致附近底泥呈碱性, 生成的重金属沉淀物堵塞底泥孔隙, 同时伴随着含水率的降低, 电阻升高, 电流密度逐渐下降。传统电动法的电流密度始终大于电动联合法, 这是因为, 传统电动法中重金属离子处于富集状态, 导致存在聚焦效应; 而电动联合法中重金属离子呈持续性迁出及沉淀状态, 处于一种良性循环。

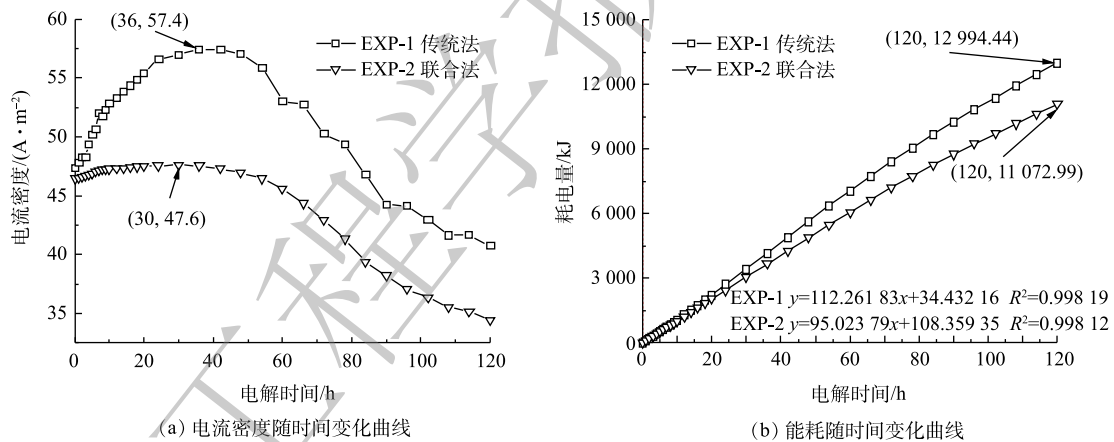


图 5 小试模拟实验电流及能耗变化规律

Fig. 5 Variation of current density and energy consumption in the bench-scale test

传统电动法和电动联合法的能耗与时间均呈线性关系 (图 5(b)), 5 d 修复过程的能耗分别为 12 994.44 和 11 072.99 kJ。较传统电动法, 电动联合法每天可节省电能 385.29 kJ。电动联合法克服了传统电动法电解液重金属浓度过高的缺陷, 有效促进了底泥中重金属离子的迁出, 从而使底泥电导率下降, 电流密度降低, 减少因介质发热而造成的电能浪费。

2) 电解液中重金属质量浓度的变化。在传统电动法修复过程, 电解液中重金属质量浓度持续增加, 阴阳离子平均质量浓度分别上升到 1 300 和 630 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 修复结束后, 电解液中 Cr、Cd、Cu、Ni 和 Pb 的质量浓度分别为 2 032.51、1 201.64、809.42、1 088.05 和 915.88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在联用电动法修复过程, 阴阳极电解液中重金属质量浓度变化较小, 分别维持在 150 和 250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 6)。传统电动法电解液中, 重金属离子不断积累, 浓度持续增大。而在联用电动法中, 在牺牲铁阳极及循环装置的作用下, 重金属被转化为氢氧化物沉淀物, 电解液中的离子保持电场迁入与沉淀迁出的

动态平衡状态，使得整体质量浓度始终维持在较低的水平。相较于传统电动法，重金属质量浓度下降了 76%~85%，电动联合法有助于促进底泥中重金属的持续性甚至全部性的迁出。

3) 底泥重金属残余含量及去除率分布。经过传统电动法修复后，底泥阳离子重金属残余含量呈阳极低阴极高的现象，阴阳极区域去除率分别为 9%~17% 和 48%~65%；底泥阴离子重金属残余含量分布与阳离子分布情况相反，阴阳极区域去除率分别为 74% 和 3%(图 7)。电动联合法重金属残余含量分布规律与传统电动法相似，但其去除率均被显著提升，底泥中的 Cr、Cd、Cu、Ni 和 Pb 的总体去除率范围为 74%~84%，较传统法提高了 39%~46%。

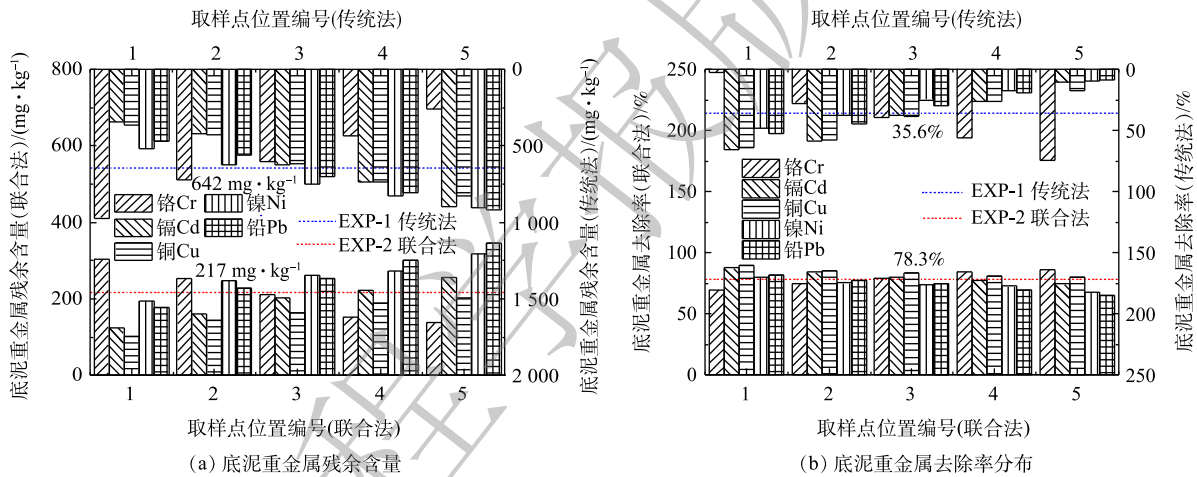


图 7 小试模拟实验底泥重金属残余含量及去除率分布

Fig. 7 Residual content and removal rate distribution of heavy metals in sediment during the bench-scale test

电动联合法较好地解决了传统电动法存在的聚焦效应问题，各部位底泥重金属去除率呈均匀分布，整体维持在 78.3%。电解液循环净化装置的加入，不仅削弱了因重金属不断迁入而引起的高浓度电解液问题，而且缓解了复合重金属离子在同时迁出过程中存在的竞争和阻碍作用，从而有效维持了底泥中复合重金属离子电迁移与电渗流的持续性。

2.3 中试模拟实验修复效果及技术参数分析

1) 底泥重金属残余含量及去除率分布。在传统电动法修复底泥过程中，修复前期(0~24 h)，各重金属残余含量下降较快；修复 24 h 之后，重金属迁出减缓，底泥中残余含量趋于平稳。在电动联合法修复过程中，底泥重金属残余含量呈持续性下降，修复后底泥中的 Cr、Cu、Ni 和 Zn 含量分别为 140.31、314.47、250.93、464.17 mg·kg⁻¹，低于《土壤环境质量-建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600-2018)的筛选值(图 8(a))。修复 5 d 后，传统电动法 Cr、Cu、Ni、Zn 的整体去除率为 40.75%、26.23%、39.12%、20.80%；电动联合法 Cr、Cu、Ni、Zn 的整体去除率为 60.26%、58.83%、56.63%、52.22%(图 8(b))，电动联合法较传统电动法重金属去除率提高了 17.51%~31.42%。

在传统电动法修复污染底泥过程中，可被迁出的重金属离子主要有：松散结合在底泥负电位

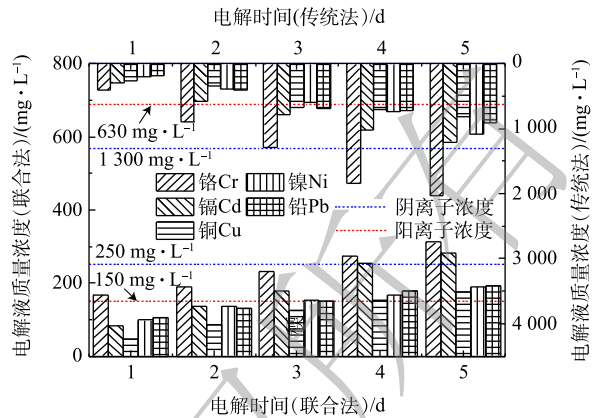


图 6 小试模拟实验修复过程中电解液中重金属离子质量浓度变化

Fig. 6 Variation of heavy metal concentration in the electrolyte during the bench-scale test

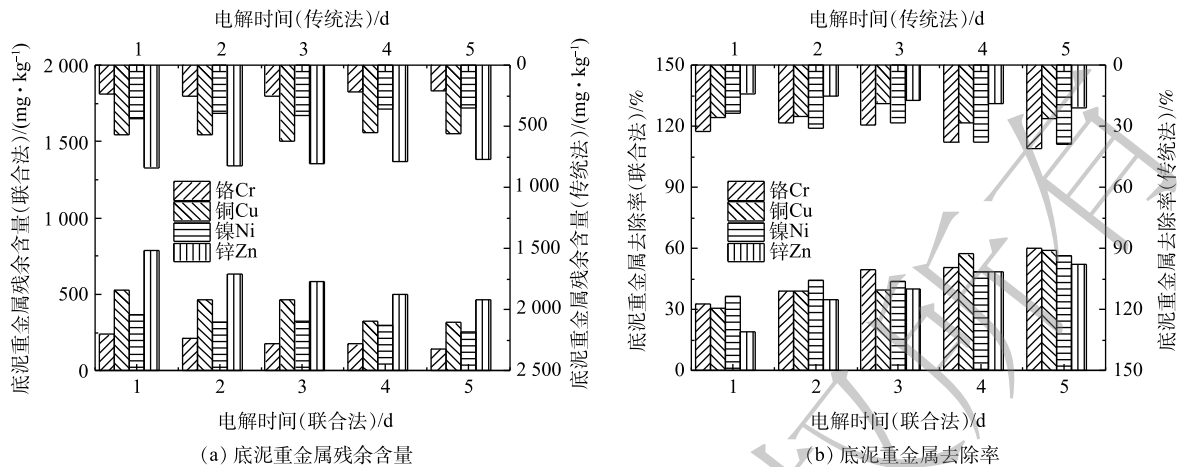


图 8 中试模拟实验修复过程中底泥重金属残余含量变化及去除率变化

Fig. 8 Residual content and removal rate of heavy metal in sediment during pilot-scale simulation test

点上的可交换态重金属；对 pH 敏感、在酸性条件下易释放的碳酸盐结合态重金属。而以残渣态和有机质硫化物结合态存在的重金属则难以被溶解和迁出，所以修复后期污染物残余含量依旧呈现高稳态，整体修复效果差。

电动联合法极大地增加了可迁移重金属离子的含量，一方面，柠檬酸酸化处理底泥后，柠檬酸中的羟基与羧基中的双氧键易形成较强氢键，脱氢后的羟基极易与金属离子整合，生成三维网状聚合物，从而脱离底泥颗粒，最终释放于孔隙液中；另一方面，阳极电解铁板反应生成的 Fe^{3+} 在向阴极移动过程中，会通过氧化还原作用使底泥中重金属硫化物溶出 (反应式为: $2\text{Fe}^{3+} + \text{MS} = \text{M}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$)。因此，伴随着迁出离子的及时反应沉淀，从而赋予了底泥中重金属持续性迁出的条件。

2) 修复过程中电流密度及能耗分布。在中试模拟实验过程中，电流密度的变化趋势和小试实验一致，均是先增大后减小。电动联合法和传统电动法的电流密度分别在 10 和 30 h 达到峰值。电动联合法电流密度变化范围为 $23.37 \sim 64.05 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，大于传统电动法的 $7.71 \sim 15.36 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 9(a))。其原因为，经柠檬酸预处理底泥后，底泥中不仅存在被解离出来的金属离子，还包含大量的 H^+ 和柠檬酸根离子，高离子含量使得底泥活化，导电性增强。中试模拟实验中的耗电量与时间也呈线性关系，5 d 修复过程中传统电动法和电动联合法的能耗分别是 35 985.6 和 100 302.2 kJ (图 9(b))。尺寸效应对电动修复效果影响显著，解析剂预处理虽然增加了能耗，但可以保证有效的去除率。

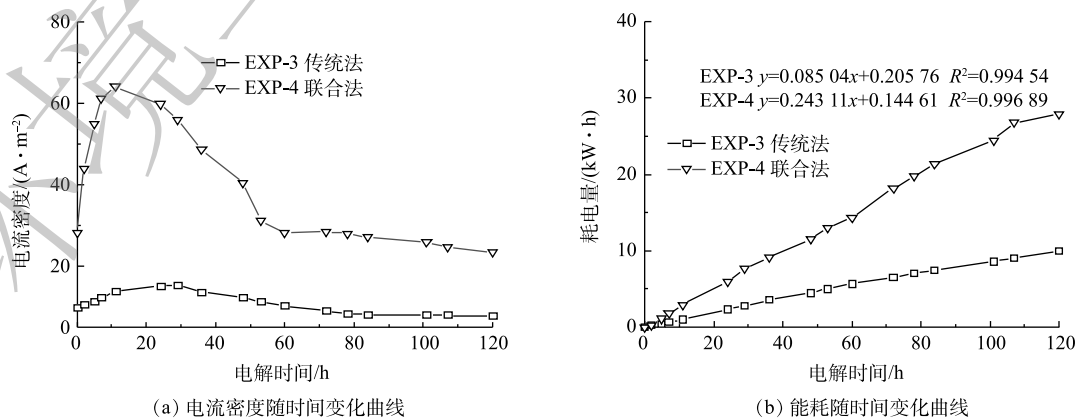


图 9 中试模拟实验电流密度及能耗变化规律

Fig. 9 Variation of current density and energy consumption during pilot-scale simulation test

2.4 与其他改进电动修复技术的比较

对比添加缓冲液/络合剂控制 pH^[20-21]、切换电场/电极^[12]、膜控法^[11, 22]、设置可渗透反应墙^[23]等改进电动法的技术参数及效果, 结果见表3。电动联合法与膜控法相比, 离子交换膜成本相对较高、修复时间较长、单位能耗高; 与阴极 pH 控制法相比, 电动联合法对 Cr、Cu 的去除率有较大优势; 与阳极逼近法、可渗透反应墙技术相比, 电动联合的法优势在于可修复混合重金属污染底泥。

表3 改进电动修复技术参数及去除效果对比

Table 3 Technical parameters and removal effects of some improved electrokinetic remediation methods

改进方法	电压梯度/ (V·cm ⁻¹)	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	底泥类型	修复时间/ h	重金属去除率	单位能耗/ (kW·h·kg ⁻¹)	参考文献
膜控法	-	3	天然土样	300	Cr(95.8%)	395	[22]
阴极pH控制	1	-	天然底泥	168	Ni(70%)、Cu(59%)、 Zn(30%)、Cr(29%)	-	[21]
阳极逼近法	1	-	人工制备	60	Cd(54.9%)	3.37	[10]
底泥预处理	-	0.8	天然底泥	120	Cu(51.7%)、Zn(46.4%)	-	[24]
可渗透反应墙	2.5	-	人工制备	120	Pb(80.7%)	1.77	[23]
电动联合法	2	-	天然底泥	120	Cr(60.3%)、Cu(58.8%)、Ni(56.3%)、 Zn(52.2%)	0.7	本研究

结合小试及中试模拟实验, 提出电动联合循环法技术参数为: 采用 0.1 mol·L⁻¹ 柠檬酸浸泡预处理底泥, 增加重金属可提取态含量; 电压梯度为 2 V·cm⁻¹, 加速孔隙水排出, 提高重金属离子移动速率, 缩短修复时间; 循环装置中阴极电解液 pH 调节至 10、阳极 pH 调至 5~6.5, 实现迁出重金属的及时反应沉淀, 以保证迁出的持续性, 解决聚焦效应。

3 结论

1) 电动联合法有助于增强复合污染底泥中重金属离子迁出的持续性及可提取态, 解决了聚焦效应, 增强了去除率。通过增加解析剂的预处理, 可弱化尺寸效应对修复效果的影响。经中试模拟实验修复后, 底泥中的 Cr、Cu、Ni 和 Zn 含量分别为 140.31、314.47、250.93、464.17 mg·kg⁻¹, 低于《土壤环境质量-建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600-2018) 的筛选值。电动联合法具有工程应用的可行性。

2) 在两极电解液增设 pH 调节装置和斜板沉淀池有助于以 Cr(OH)₃、Cu(OH)₂、Ni(OH)₂ 和 Zn(OH)₂ 沉淀物的方式对重金属污染物进行回收, 阳极电解液 pH 控制在 5~6.5, 阴极电解液 pH 控制在 10 时, 阴阳极两侧电解液中重金属沉淀率均达 99%。

3) 电动联合技术可同步实现底泥污染物的净化及回收, 技术参数为: 0.1 mol·L⁻¹ 柠檬酸预处理底泥, 电压梯度为 2 V·cm⁻¹, 循环装置中阴极电解液 pH 调节至 10、阳极电解液 pH 调至 5~6.5。

参考文献

- [1] 孙健, 曾磊, 贺珊珊, 等. 国内城市黑臭水体内源污染治理技术研究进展[J]. 净水技术, 2020, 39(2): 77-80+97.
- [2] 郭广慧, 陈同斌, 杨军, 等. 中国城市污泥重金属区域分布特征及变化趋势[J]. 环境科学学报, 2014, 34(10): 2455-2461.
- [3] 刘传, 黑亮, 蔡名旋, 等. 河流底泥重金属污染的研究动态[J]. 人民珠江, 2019, 40(10): 86-91.
- [4] 李敏, 张冠卿, 张会文, 等. 不同污染类型底泥处理方式研究[J]. 人民黄河, 2021, 43(1): 103-108.

- [5] 韩丁, 黎睿, 汤显强, 等. 污染土壤/底泥电动修复研究进展[J]. 长江科学院院报, 2021, 38(1): 41-50.
- [6] 陈思儒. Pb污染土壤电动修复系统的优化探究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
- [7] 牟海燕, 蒋茜茜, 吴晨伟, 等. 五种土壤胶体对重金属镉的吸附特征研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2019, 56(6): 1125-1130.
- [8] 方一丰, 郑余阳, 唐娜, 等. EDTA强化电动修复土壤铅污染[J]. 农业环境科学学报, 2008(2): 612-616.
- [9] 郑桑桑, 申哲民, 陈学军, 等. 逼近阳极法电动力学修复重金属污染土壤[J]. 农业环境科学学报, 2007(1): 240-245.
- [10] KIM W S, KIM S O, KIM K W. Enhanced electrokinetic extraction of heavy metals from soils assisted by ion exchange membranes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 118(1/2/3): 93-102.
- [11] 路平, 冯启言, 李向东, 等. 交换电极法强化电动修复铬污染土壤[J]. 环境工程学报, 2009, 3(2): 354-358.
- [12] JUAN A O, PENG C S, AHMED A S. Simultaneous removal of cadmium from kaolin and catholyte during soil electrokinetic remediation[J]. *Desalination*, 2012, 300(15): 1-11.
- [13] 赵倩. GLDA、EDTA-酸复合去除污泥中的重金属及其农用可行性研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- [14] ZHOU M, WANG H, ZHU S F, et al. Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil and its impact on soil fertility[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(21): 16907-16913.
- [15] 赵庆节, 沈根祥, 罗启仕, 等. 土壤电动修复中电极切换对土壤微生物群落的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(5): 937-940.
- [16] RUBEN L V, NAVARRO V, LEON M J, et al. Scale-up on electrokinetic remediation: Engineering and technological parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 315: 135-143.
- [17] 李敏, 孙照明, 马聪, 等. 以牺牲阳极强化的电化学联用方法修复铬污染土壤[J]. 环境工程, 2020, 38(9): 224-230.
- [18] 中华人民共和国水利部. 土工实验方法标准: GB/T 50123-2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
- [19] 胡艳平, 王振华, 汤显强, 等. 基于EKG电动脱水去除稻田土壤重金属Cd的实验研究[J]. 长江科学院院报, 2019, 36(5): 23-27.
- [20] 王业耀, 孟凡生, 陈锋. 阴极pH控制对污染土壤电动修复效率的影响[J]. 环境科学研究, 2007(2): 36-40.
- [21] 张艳杰, 鲁顺保, 彭桂群. 阴极pH控制对电动去除电镀污泥重金属的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(3): 492-497.
- [22] 张敏玲. 应用双极膜辅助电动法去除铬渣中铬的研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2018.
- [23] 许佳慧, 周海东, 吕叔锋, 等. EK-PRB对Pb(II)污染土壤的修复效果研究[J]. 上海理工大学学报, 2020, 42(4): 368-374+403.
- [24] 裴冬冬, 鲁聪立, 杨韦玲, 等. 柠檬酸强化电动去除和回收污泥中的重金属[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3789-3796.
- (责任编辑: 金曙光)

Electrokinetic combination remediation of sediment contaminated with complex heavy metals

LI Min^{1,2,*}, CHEN Hongyue¹, SUN Zhaoming¹, MA Guowei^{1,2}

1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China

2. Hebei Research Center of Civil Engineering Technology, Tianjin 300401, China

*Corresponding author, E-mail: limin0409@hebut.edu.cn

Abstract The removal of heavy metal contaminations from sediments is the key to purify river water and utilize in engineering. The electrokinetic combination method with electrolyte circulation was designed to remediate sediment polluted with combined heavy metals like Cu, Zn, Pb, Cr and Ni. The bench-scale and pilot-scale experimentation were carried out simultaneously to clarify the purification effect of the remediation technology and to optimize the technical parameters of recovery. The results indicate that the removal of heavy metal ions from sediments is enhanced with the help of electrolyte circulation. The removal rate of pollutions in the bench-scale and pilot-scale experimentation can reach to 74%~84% and 52%~60%. In pilot-scale experimentation, the residual content of Cr, Cu, Ni and Zn is 140.31, 314.47, 250.93, 464.17 mg·kg⁻¹ respectively. These values are all lower than the screening value of Soil Environmental Quality- Risk Control Standard for Soil Contamination of development land Standard (GB 36600-2018). With the help of pH adjustment and the inclined plate sedimentation device, the heavy metal ions in electrolyte can be recycled by precipitation like Cr(OH)₃, Cu(OH)₂, Ni(OH)₂ and Zn(OH)₂. The precipitation rate of heavy metals on both sides are all up to 99% when the pH value of anolyte and catholyte is controlled between 5.0~6.5 and 10 respectively. The electrokinetic combination method can synchronously realize the purification and recovery of sediment pollutants.

Keywords electrokinetic remediation; compound polluted sediment; purification and recycle; pilot-scale experimentation; electrolyte circulation