

生物表面活性剂及其与柠檬酸联合用于 污泥重金属电动修复

周建^{1,2†}, 魏利闯^{1,2}, 詹芳蕾^{1,2}, 陶燕丽^{1,2,3}

(1. 浙江大学 滨海和城市岩土工程研究中心, 浙江 杭州 310058;

2. 浙江大学 浙江省城市地下空间开发工程技术研究中心, 浙江 杭州 310058;

3. 浙江科技学院 土木与建筑工程学院, 浙江 杭州 310023)

摘要:选择城市污泥作为修复对象,通过添加槐糖脂、鼠李糖脂、皂角苷3种生物表面活性剂及其与柠檬酸复配溶液,从电流密度、排出液重金属浓度、试验后土体各区域重金属含量等角度,研究添加剂对重金属污染污泥电动修复的增强效果,从添加剂作用机理上进行分析,并从微观层面进行补充解释.试验结果表明:重金属的迁移主要发生在污泥中,排出液重金属浓度很低;阳极区处理效果最好,阴极次之,中部有重金属积聚效应;单独添加生物表面活性剂,在阳极区对Zn、Cu、Ni、Cd去除率最高的分别是槐糖脂(53.85%)、鼠李糖脂(44.26%)、鼠李糖脂(56.33%)、槐糖脂(34.43%);复配柠檬酸后,阳极重金属去除率相较于单独添加生物表面活性剂普遍可提升0.90%~16.08%,柠檬酸可显著改善中部重金属积聚效应.基于试验结论,在实际工程中对于Zn、Cd含量高的污泥推荐采用槐糖脂或配合使用柠檬酸,而对于Cu、Ni含量高的则推荐鼠李糖脂与柠檬酸的复配溶液.

关键词:生物表面活性剂;柠檬酸;城市污泥;重金属;电动修复

中图分类号:X7

文献标志码:A

Electrokinetic Repair of Heavy Metals in Sludge by Biosurfactant and Its Combination with Citric Acid

ZHOU Jian^{1,2†}, WEI Lichuang^{1,2}, ZHAN Fanglei^{1,2}, TAO Yanli^{1,2,3}

(1. Coastal and Urban Geotechnical Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Zhejiang Urban Underground Space Development Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

3. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Taking the municipal sludge as the remediation objects and aiming at studying the effects of electrokinetic remediation of heavy metals from municipal sludge, model tests were carried out with different reagents, which were sophorolipid, rhamnolipid, saponin and composite reagents of biosurfactants and citric acid. Current density and heavy metal concentration in discharge liquid and sludge were examined and analyzed in order to explore the mechanism of reagents from the perspective of microstructure. The results demonstrated that the

* 收稿日期:2018-10-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51478425,51708507), National Natural Science Foundation of China(51478425,51708507); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ17E090001), Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LQ17E090001)

作者简介:周建(1970—),女,湖北浠水人,浙江大学教授

† 通讯联系人, E-mail: zjelim@zju.edu.cn

migration of heavy metals was mainly in the sludge and the concentration of heavy metals was very low in the discharge liquid. Best treatment was achieved around anode area and then followed by the cathode region, while heavy metals were accumulated in middle region. By comparing the removal effect of four biosurfactants, the highest removal rates of Zn, Cu, Ni and Cd were sophorolipid (53.85%), rhamnolipid (44.26%), rhamnolipid (56.33%) and sophorolipid (34.43%), respectively in anode region. Citric acid promoted the migration of heavy metals significantly in middle region, so that the removal rate with composite reagents of biosurfactants and citric acid were increased by 0.90%~16.08%. Based on the test results, it is recommended to apply sophorolipid or composite reagents with citric acid for high concentration of Zn and Cd in sludge treatment. As for high concentration of Cu and Ni, rhamnolipid or composite reagents with citric acid is a better choice.

Key words: biosurfactant; citric acid; municipal sludge; heavy metal; electrokinetic remediation

城市污泥含有大量的重金属离子、难降解的有机物、营养物质(如 N、P 等)等,如果没有得到有效处理,会通过地下水、土壤、大气等途径进入食物链,造成二次污染,危害人类的健康。目前广泛使用的污泥重金属处理方法有稳定固化法和分离去除法^[1]。其中,稳定固化法不能从根本上清除重金属,一旦外界条件发生较大改变,污染物就可能重新释放,造成二次污染^[2]。分离去除法包括电动修复法、化学淋洗法、植物修复、微生物修复等方法,其基本原理是通过各种化学、物理、生物等方法吸附、降解、分离出污泥中的重金属,降低其含量(即单位质量土体中的重金属质量,单位 mg/kg,下文同)。

电动修复法是一种通过在污泥中施加电场,促使带电重金属离子及其结合物迁移的方法。电迁移和电渗对于电动修复起主要作用。20 世纪 80 年代,电动技术应用于污染土壤修复工程,比较有代表性的是美国 Geokinetics 公司^[3]。之后不同学者通过控制阴极区 pH 值^[4]、使用离子交换膜^[5]、电极切换^[6]等来优化电动修复效果。2000 年后,国内逐步开展电动技术修复污泥的研究,谭浩等^[7]针对排污河道底泥采用电化学修复,试验结果表明镉离子的去除率高达 90%以上,对其他重金属也达到 50%~60%。化学淋洗法是向污泥中添加不同的化学试剂以增强重金属在污泥中的移动性,通过化学洗脱达到修复目的^[8]。在实际处理中,常常对处理对象进行酸化以提升处理效果,但大量使用无机酸性试剂容易造成二次污染。为了去除某些可溶性较差的重金属污染物,通常添加表面活性剂,降低界面张力,发挥其增溶增流作用,从而加快重金属污染物的迁移。生物表面活性剂除了具有表面活性剂的通性外,还具有热稳定性、对离子强度的稳定性、生物可降解性等。

不同学者研究了皂角苷^[9]、鼠李糖脂^[10-11]对重金属污染土淋洗法修复的影响,均有不同的促进作用,然而由于其价格昂贵,不适合大规模推广应用。槐糖脂分子结构与鼠李糖脂相似,市场售价约 200 元/kg,低于鼠李糖脂 6 000 元/kg,具有良好的经济性,更适合重金属污染污泥的电动修复^[1]。因此值得开展此方面的研究。

尽管两种方法各有其优势所在,但也存在诸多问题,比如化学淋洗法存在消耗试剂多、设备抗腐蚀性要求高、易造成二次污染、成本高等问题;电动法存在总体去除率不高、成本较高等问题。将电动技术和添加增强剂的化学淋洗法结合,优势互补,将获得更强的修复效果。樊广萍等^[12]对电镀厂污染场地土采用添加不同增强试剂的电动修复方法,试验结果表明阴极分别加入柠檬酸可使铜、镍、六价铬的去除率分别高达 68.5%、53.3%、52.9%。Yuan 等^[13]、周碧青等^[14]皆证明了柠檬酸对重金属污染土体电动修复的促进作用。综合以上思路,本文针对鼠李糖脂、槐糖脂、皂角苷 3 种生物表面活性剂,探究其对污泥重金属电动修复的影响,并利用柠檬酸的弱酸性及络合作用,对其与生物表面活性剂复配溶液强化污泥重金属电动修复效果进行探讨,以期获得一种更为高效合理的复合污泥电动修复处理技术,为工程应用提供参考。

1 试验方案

1.1 试验材料

试验所用污泥取自成都某填埋场,其含水率高,呈胶状,有腐臭。试验前取适量样品对其基本特性及重金属含量进行检测,结果如表 1 所示。杨军等^[15]

表 1 污泥土样理化性质
Tab.1 The physicochemical properties of sewage sludge

密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	含水量/%	pH	重金属含量 $/(mg \cdot kg^{-1})$						
			锌	铜	镍	镉	铅	铬	砷
1.08	87.8~89.2	6.69	1098.63~1272.79	299.46~319.34	102.97~108.79	3.21~3.38	65.87~61.11	138.60~143.82	19.76~21.69

从全国范围内选取 107 个城市污泥样品测定重金属含量的结果可知,污泥中锌、铜、镍、镉、铅、铬、砷、汞的平均含量分别为 1 058、219、48.7、2.01、72.3、93.1、20.2、2.13 $mg \cdot kg^{-1}$, 对比本污泥试样重金属含量,可见样品具有一定的代表性.

1.2 试验装置

试验装置示意图如图 1 所示,由试验模型箱、稳压直流电源、电流表、烧杯等组成.试验模型箱为有机玻璃材料制成,其外缘尺寸为 280 mm×110 mm×205 mm,由 3 个槽组成:中间为主槽,用于装载试验污泥和布置电极板,内缘尺寸为 200 mm×100 mm×200 mm;两侧为辅槽,用于试验过程中水的排出,其下部均有一个圆台形小孔,小孔下放置一玻璃烧杯接水.

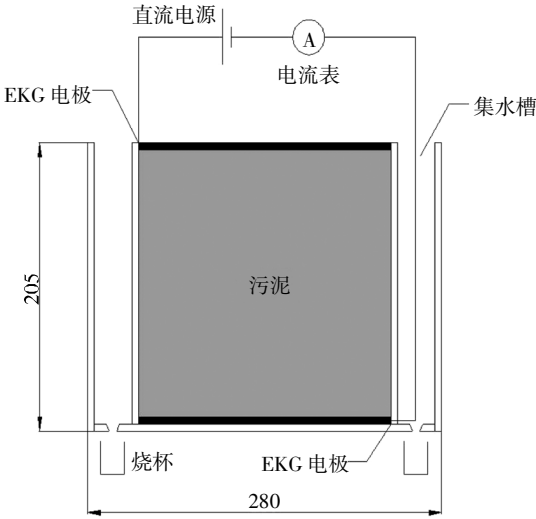


图 1 主体装置示意图(单位:mm)
Fig.1 Schematic diagram of the main device (unit: mm)

为避免金属电极电解产生的金属离子对试验的干扰和表面氧化物的钝化作用导致导电性能下降,试验采用了 EKG 电极板,其示意图如图 2 所示^[16].为了使排水通道不被堵塞,通常在电极板外部包裹一层土工布.

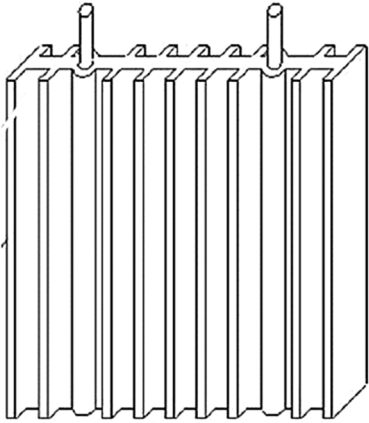


图 2 EKG 电极板示意图
Fig.2 Schematic diagram of the EKG plate

试验采用固纬 SPD-3606 稳压直流电源,最大输出电流 6 A,额定输出功率 375 W,精度 0.5 %. 电流测量采用 VICTOR VC9805A+万用表,试验中采用直流电流 20 A 档测量,精确度为 $\pm(2.0\%+5)$.

1.3 试验设计

本试验由试验 I、试验 II 共 8 组小试验组成,具体方案如表 2 所示.其中试验 I (E1~E4)为探究添加不同生物表面活性剂对污泥中重金属污染物迁移的影响,试验 II (E5~E8)将生物表面活性剂与柠檬酸进行复配,以期得到较好的协同作用.根据前期研究结果^[1],槐糖脂、鼠李糖脂、皂角苷质量分数均取 0.1%.目前,普遍认为 0.1 mol/L 柠檬酸对重金属迁移去除有明显效果,经换算后,配置溶液质量分数约为 1.92%.此外,由于柠檬酸与 EDTA 以体积比 1:1 复配时对重金属修复效果最好^[17],当生物表面活性剂与柠檬酸复配时,亦暂取体积比 1:1 进行试验,今后可设置多组体积比,对试验进行优化.

污泥处理中多采用异位处理,因此试验中 EKG 电极板可采用上下布置形式来替代传统的水平布置方式,使得电场和重力场在竖直方向进行叠加,加快污泥重金属离子迁移.参考前人有关电渗的研究结果^[18-19]及梁鹏^[20]的试验方案,试验所采用的初始电势梯度为 2.0 V/cm,试验过程中电压保持 40 V 不

变. 根据以往相关论文及本课题组试验积累的经验,电渗模型试验的持续时间一般在 4~5 d 左右,同时参考梁鹏^[20]的试验方案,处理时间为 96 h(即 4 d).

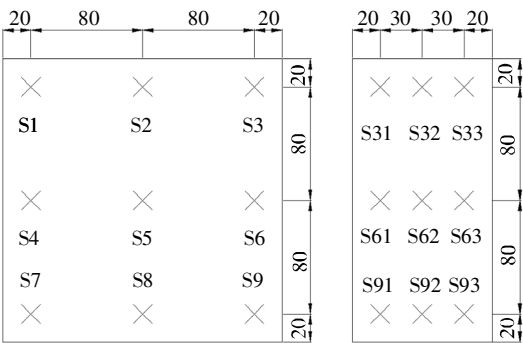
表 2 试验方案设计

Tab.2 Experimental design

试验组	添加物	添加物质量 分数/%	添加体积比
I	E1 去离子水	0	—
	E2 槐糖脂	0.1	—
	E3 鼠李糖脂	0.1	—
	E4 皂角苷	0.1	—
II	E5 柠檬酸	1.92	—
	E6 槐糖脂+柠檬酸	0.1+1.92	1 : 1
	E7 鼠李糖脂+柠檬酸	0.1+1.92	1 : 1
	E8 皂角苷+柠檬酸	0.1+1.92	1 : 1

1.4 试验监测

本文重点关注试验前后重金属含量分布变化情况. 试验结束后,将每一组的排出液搅拌均匀,取适量于样品瓶中封存. 污泥中重金属含量测点布置如图 3 所示, 试验后在测点 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9 的位置取污泥样进行重金属含量检测, 其中每一处在其宽度方向上再取 3 个测点,如图 3(b)所示,对 3 个测点所测得的数据取平均作为该处的重金属含量值. 检测前,先将污泥样烘干,研磨并过百目筛,取样品 3 g 进行消解,随后委托浙江大学农生环测试中心进行重金属离子含量检测.



(a)立面布置图 (b)平面布置图

图 3 试验测点布置图(单位:mm)

Fig.3 Arrangement of measuring points(unit: mm)

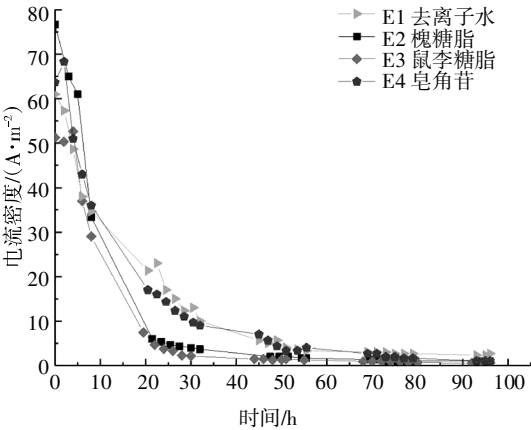
根据 GB 15618—1995 《土壤环境质量标准》以及《农用污泥中污染物控制标准》,本文认为该污泥土样主要污染物为 Zn、Cu、Ni、Cd 4 种重金属,故本文主要针对这 4 种重金属进行检测. 在试验结束

后,对污泥取样进行电镜扫描,从微观上解释试验结果.

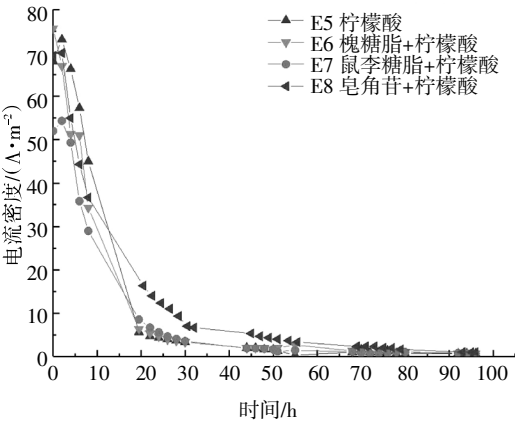
2 试验结果与分析

2.1 电流密度

电流密度可以反应污泥中离子的迁移情况,对电流密度的监测是研究电动修复过程较为重要的环节. 各组试验电流密度变化曲线如图 4 所示.



(a)试验 I



(b)试验 II

图 4 电流密度变化曲线

Fig.4 Curves of current density

1)试验 I 中,E3(鼠李糖脂)电流密度明显低于其他 3 组,这可能是因为鼠李糖脂是一种阴离子型生物表面活性剂,与重金属生成的络合物是从阴极向阳极迁移,消减了正向移动的离子,在宏观上就表现为电流密度较小. 相比于对照组 E1(去离子水),E2(槐糖脂)和 E4(皂角苷)的初始电流密度较大,其中 E2(槐糖脂)可达到 75 A/m² 以上,可见非阴离子型生物表面活性剂与重金属离子的络合作用更强,使得液相中带电粒子更多,进而促进电流

密度的增加. 根据土体导电机理^[21], 电荷的传递效果在液相中比在固相以及固液串联相中好. 随着电渗排水的进行, 当污泥孔隙率减小, 颗粒接触变得紧密后, 电荷固相传递承担的比重增加, 电荷运移效果受到影响, 故在试验后期各组电流迅速下降.

2) 试验 II 中, E5(柠檬酸) 曲线电流密度在初始呈先增加后减小, 并在前 13 h 的电流密度始终保持最大, 这是由于试验初期柠檬酸的弱酸性可降低液相 pH 值, 将污泥中部分较稳定态的金属转化为非稳定形态, 使得污泥中自由离子增多, 故电流密度较大. E7(鼠李糖脂+柠檬酸) 曲线在初始也呈现类似的变化, 这说明复配后柠檬酸的促进作用大于鼠李糖脂对离子量的消减作用. 对比试验 I 和 II 发现柠檬酸的加入使得皂角苷组的初始电流密度从 63 A/m² 提升到 70 A/m², 证明了柠檬酸的促进作用, 但两组在试验中后期电流密度均较大, 这可能是由于孔隙结构发生了改变, 皂角苷与重金属的络合物迁移变慢.

2.2 排出液重金属浓度

试验过程中, 部分重金属随电渗液从污泥中排出, 这对研究重金属的迁移十分重要, 故试验结束后对排出液重金属浓度(即单位体积排出液中的重金属质量, 单位 mg/L 或 g/L, 下文同)进行检测, 检测前对每一份排除液充分摇匀, 以减小排除液中重金属分布不均匀带来的误差. 检测结果如图 5 所示.

对于 Zn 而言, 添加一种生物表面活性剂时, 排出液中重金属浓度 E2(槐糖脂) > E4(皂角苷) > E3(鼠李糖脂). 将生物表面活性剂与柠檬酸复配后, E6 排出液中重金属浓度达到最高值, 排出液中 Zn 浓度分别从 2.925 mg/L 提高至 3.115 mg/L, 提高了 6.50%, E7、E8 分别提高了 16.83%、14.14%. 可知复配溶液的效果比单一用生物表面活性的效果更好, 这是因为柠檬酸作为一种有机酸, 呈弱酸性, 可以降低试验过程中污泥的 pH, 促进较为稳定态的重金属离子向不稳定形态转化, 使得更多的重金属在电场作用下能够被去除, 同时柠檬酸还兼具络合剂的作用, 可以与重金属生成络合物, 柠檬酸对重金属的解吸和络合作用与生物表面活性剂的胶束增溶作用产生了协同效应, 有助于重金属的去除. 此外, 单独使用柠檬酸 E5 比复配溶液 E6、E7、E8 在单位体积排出液中重金属更多, 这可能与柠檬酸的质量分数、污泥中 Zn 各种形态含量有关.

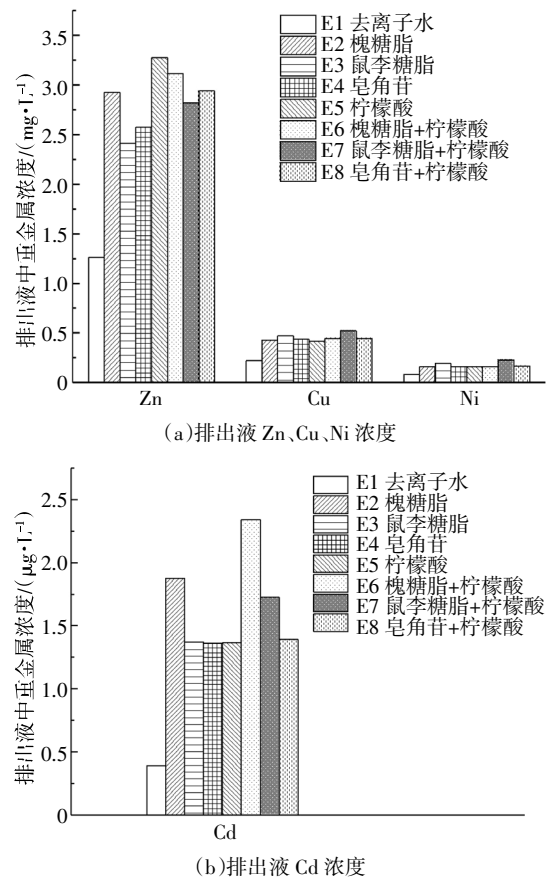


图 5 排出液中重金属浓度

Fig.5 Heavy metal content in the effluent

观察 Cu、Ni、Cd 试验各组情况, Cu、Ni 中鼠李糖脂及其与柠檬酸的复配溶液的效果最好, 复配溶液处理后的排出液 Cu、Ni 质量分数各提高 10.71%、17.95%. Cd 中槐糖脂及其与柠檬酸的复配溶液的效果最好, 复配溶液处理后的排出液 Cd 重金属质量分数提高 24.73%, 比较其他两组亦有提高, 即复配溶液能够在一定程度上提高排出液中的重金属浓度.

由于各组试验排出液体积不尽相同, 为了进一步进行比较, 按以下公式计算排出液中重金属的去除率:

$$E_{\text{RL}} = \frac{C_L \times V_L}{C_0 \times m} \times 100\%$$

式中: C_L 为试验后排出液重金属浓度, 单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V_L 排出液的体积, 单位 L; C_0 为试验前污泥中重金属含量, 单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; m 为试验前装置中污泥样品的质量, 单位 kg. 计算结果详见表 3.

从表 3 中可以看出, Zn、Cu、Ni、Cd 4 种重金属去除率最高的分别是 E6、E7、E7、E6, 分别可达至 1.62%、0.99%、1.28%、0.46%. 总体来说, 采用添加增

强剂的电动法修复污染污泥,随水排出的重金属只占少部分。

表 3 排出液去除率
Tab.3 Effluent removal rate

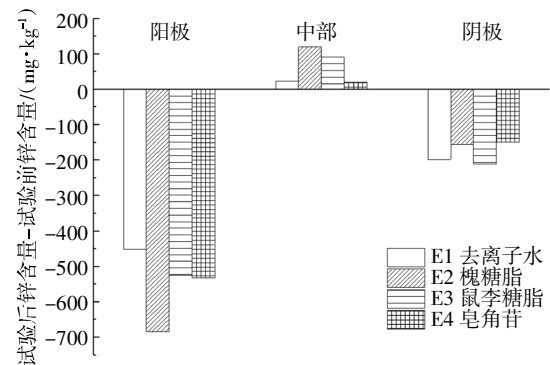
试验组		排出液重金属元素去除率/%			
		锌	铜	镍	镉
I	E1(去离子水)	0.49	0.26	0.32	0.07
	E2(槐糖脂)	1.42	0.76	0.84	0.31
	E3(鼠李糖脂)	1.00	0.78	0.94	0.21
	E4(皂角苷)	1.15	0.76	0.83	0.20
II	E5(柠檬酸)	1.61	0.81	0.93	0.25
	E6(槐糖脂+柠檬酸)	1.62	0.93	0.98	0.46
	E7(鼠李糖脂+柠檬酸)	1.35	0.99	1.28	0.31
	E8(皂角苷+柠檬酸)	1.51	0.77	0.93	0.26

2.3 土体中重金属迁移及去除率

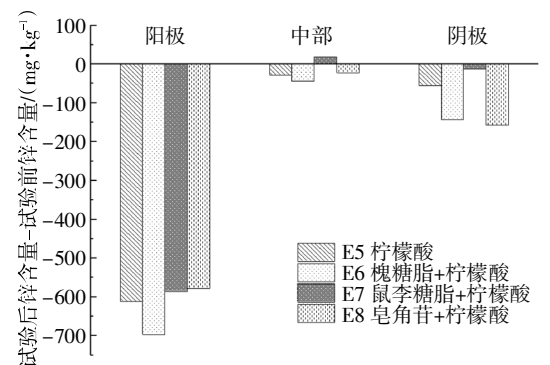
为探究不同试剂对 Zn、Cu、Ni、Cd 4 种重金属电动过程中的迁移规律,对试验前后污泥土样中阳极、中部、阴极 3 个区域重金属含量进行检测,在前期关于添加槐糖脂对重金属修复效果影响的研究过程中^[1],在阳极、中部、阴极 3 个区域各自取 3 个样作为平行样,其检测结果平均值代表各自区域的重金属含量,结果显示其相对标准偏差均在 5.33% 以下,偏差值相对于因试验变量不同而导致的结果差异可以忽略,取样代表性良好,故在之后的研究过程中,每个区域只取一个样,没有设置平行样。检测结果分别如图 6~图 9 所示。

由图 6(a)可知,阳极区重金属含量下降得最多(图中表现为负值),即重金属迁移效果较好。中部重金属含量明显高于阳极区和阴极区,这是因为阳极区在电解水的作用下呈酸性,阴极区在电解水的作用下呈碱性, Zn^{2+} 迁移到中部酸碱突变区域易生成两性氢氧化物沉淀 $Zn(OH)_2$,并不断积聚,阻碍后续金属离子迁移^[22], $Zn(OH)_2$ 又溶于强碱,生成带负电荷的 ZnO_3^{2-} ,向阳极迁移,因此中部有略微积聚的现象。由图 6(b)可知,柠檬酸的复配可改善中部的积聚现象,这是由于其弱酸性对中部区的 pH 值起到了一定的调节作用。在阴极区域添加柠檬酸组的 Zn 含量较高,这也是由于减弱了阴极区的碱性,导致 $Zn(OH)_2$ 转化为 ZnO_3^{2-} 的比例减小,更多的 Zn^{2+} 以沉淀的形式积聚在阴极区。

对比图 6(a)的阳极区,可以发现,试验后 Zn 含量 $E2(\text{槐糖脂}) < E4(\text{皂角苷}) < E3(\text{鼠李糖脂}) < E1(\text{去离子水})$,添加槐糖脂对阳极区 Zn 的迁移效果最显著。对比图 6(b)的阳极区,可以发现,试验后 Zn 含量 $E6(\text{槐糖脂}+\text{柠檬酸}) < E5(\text{柠檬酸}) < E7(\text{鼠李糖脂}+\text{柠檬酸}) < E8(\text{皂角苷}+\text{柠檬酸})$ 。对比试验 I、II 各组,复配后溶液的阳极区处理效果都比单独添加生物表面活性剂有所提升,其中 E6(槐糖脂+柠檬酸)相比 E2(槐糖脂)阳极区 Zn 迁移量提高 1.75%,达到最优的处理效果。E7(鼠李糖脂+柠檬酸)相比 E3(鼠李糖脂)阳极区 Zn 迁移量提高 11.83%,验证了复配溶液对污泥中 Zn 去除的可行性。



(a) 试验组 I



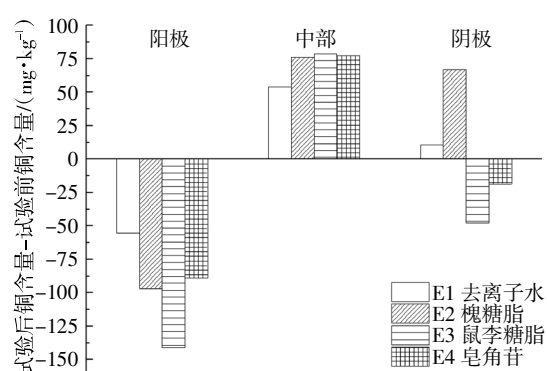
(b) 试验组 II

图 6 试验后污泥中 Zn 含量变化分布

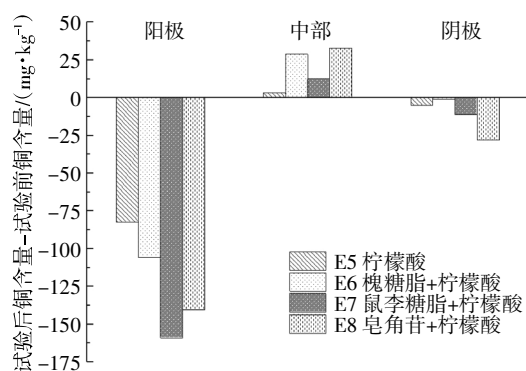
Fig.6 Distribution of Zn in sludge after test

从图 7(a)中可以看出,对比阳极区 Cu^{2+} 迁移效果最好的是 E3(鼠李糖脂),其次分别为 E2(槐糖脂)、E4(皂角苷)、E1(去离子水),可见对于 Cu 而言,使用单种试剂时,鼠李糖脂对重金属迁移的效果最优,槐糖脂次之。从图 7(b)中可以看出,复配柠檬酸各组试验后阳极区 Zn 含量 $E7(\text{鼠李糖脂}+\text{柠檬酸}) < E6(\text{槐糖脂}+\text{柠檬酸}) < E5(\text{柠檬酸}) < E8(\text{皂角苷}+\text{柠檬酸})$ 。综合图 7(a)、图 7(b),鼠李糖脂复配柠

檬酸后, Cu 阳极迁移量提高 12.50%, 达到了 8 组试验中最佳的处理效果, 进一步验证了复配溶液对污泥中 Cu 去除的可行性. 观察 Cu 中部区域分布情况发现, 槐糖脂、鼠李糖脂、皂角苷中部积聚效应明显, 试验后比试验前多达 75 mg/kg 以上, 占初始含量的 23.84% 以上, 而添加柠檬酸三组中部 Cu 含量明显少于槐糖脂和鼠李糖脂, 这再次证实了柠檬酸能够降低污泥 pH, 较少中部区域的沉淀. 在阴极区槐糖脂组 Cu 含量最高, 鼠李糖脂组 Cu 含量最低, 这是由于两者的分子结构不同, 说明了鼠李糖脂在碱性环境下易与重金属发生络合反应, 并向阳极移动.



(a) 试验组 I



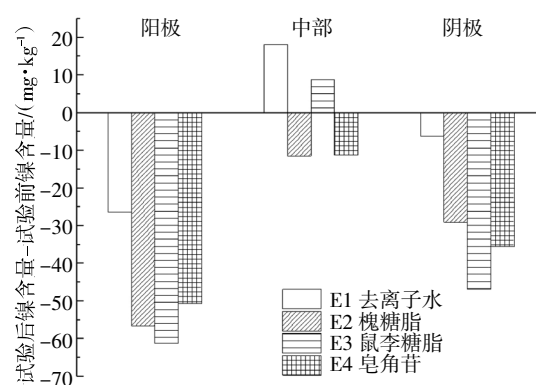
(b) 试验组 II

图 7 试验后污泥中 Cu 含量变化分布

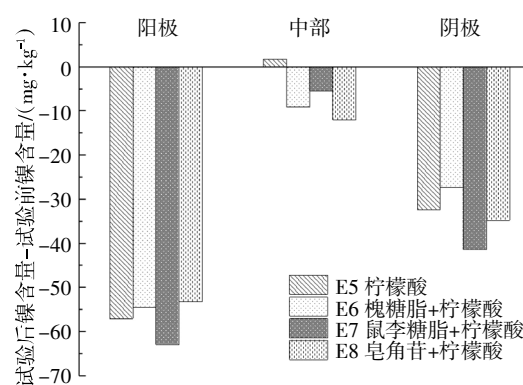
Fig.7 Distribution of Cu in sludge after test

如图 8 所示, 重金属 Ni 含量整体分布趋势呈阳极区最低, 阴极区次之, 中部最高, 这与上述的 Zn、Cu 含量分布趋势一致. 由图 8(a) 可知, 试验后阳极区 Ni 含量 E3 (鼠李糖脂) < E2 (槐糖脂) < E4 (皂角苷) < E1 (去离子水), 比较各单独添加生物表面活性剂试验组, E3 在阳极区和阴极区对 Ni 的迁移效果最显著, 分别比试验前减少了 61.28 mg/kg、46.88 mg/kg, 且中部重金属积聚量最大, 有利于后期针对中部进行二次处理. 由图 8(b) 可知, 复配柠檬酸后,

E7 仍保持在阳极区和阴极区的最优处理效果, 阳极区比试验前减少了 63.01 mg/kg, 阴极区略小于 E3 (鼠李糖脂), 这表明柠檬酸的复配对阴极区重金属的迁移起抑制作用. 综合图 8(a)、图 8(b), 槐糖脂和柠檬酸在阳极区和阴极区表现一般, 但中部积聚情况减少. 由于鼠李糖脂价格较高, 针对 Ni 含量较高的污泥, 在工程中可根据实际情况添加部分价格便宜的柠檬酸, 但柠檬酸加量不应过多, 否则容易造成二次污染.



(a) 试验组 I



(b) 试验组 II

图 8 试验后污泥中 Ni 含量变化分布

Fig.8 Distribution of Ni in sludge after test

如图 9(a) 所示, 对于重金属 Cd 的迁移, 槐糖脂和皂角苷的表现则更优, 阳极区各组试验后重金属含量为 E2 (槐糖脂) < E4 (皂角苷) < E3 (鼠李糖脂) < E1 (去离子水). 诸多研究表明, 皂角苷对 Cd 具有较好的去除率^[9,23-24], 本文通过试验结果发现添加相同质量分数下, 槐糖脂较皂角苷对 Cd 的修复效果更好. 此外, E3 (鼠李糖脂) 对阴极区 Ni 的去除效果最好, 试验后比试验前降低了 0.93 mg/kg, 占初始含量的 27.63%. 在图 9(b) 中, 槐糖脂复配柠檬酸后在阳极、中部均有最好的处理效果, 阳极区试验后重金

属含量为 E6(槐糖脂+柠檬酸)<E5(柠檬酸)<E8(皂角苷+柠檬酸)<E7(鼠李糖脂+柠檬酸),阴极区处理效果最好的是 E5(柠檬酸),试验后比试验前降低了 0.88 mg/kg,占初始含量的 26.14%. 对比图 9(a)、图 9(b),对于槐糖脂,柠檬酸的复配显著改善了中部积聚效应,试验前后重金属降低量从-0.22 mg/kg 到-0.56 mg/kg,占初始含量的 16.64%. 对于槐糖脂,柠檬酸的复配对阳极区重金属迁移无明显影响. 综合来讲,槐糖脂复配柠檬酸处理重金属污泥,对阳极、中部区域重金属 Cd 的迁移具有较好的迁移效果,推荐使用.

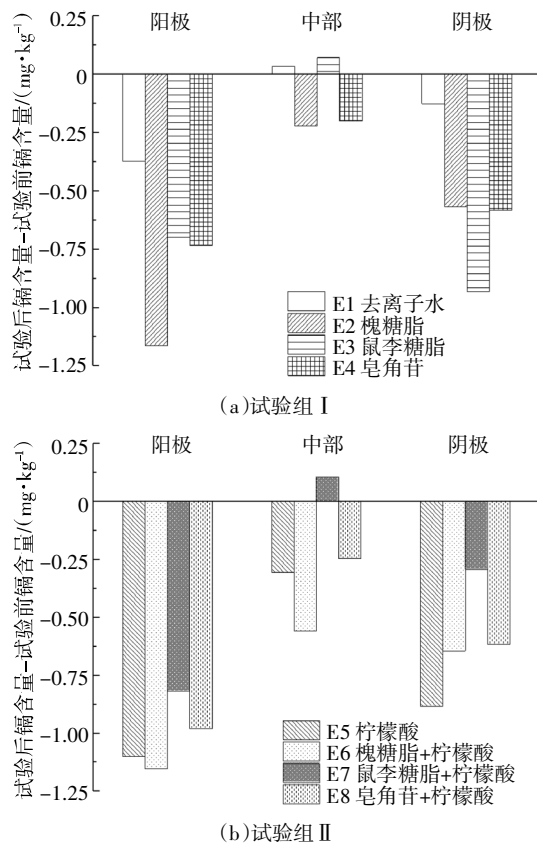


图9 试验后污泥中 Cd 含量变化分布
Fig.9 Distribution of Cd in sludge after test

从图 6、7、8、9 中可以发现,试验后重金属含量大多呈阳极最低的状态,实际应用中更关注于重金属的去除率. 本文定义阳极区(上层)去除率(E_A)如下:

$$E_A = \frac{C_0 \times C_A}{C_0} \times 100\% = \left(1 - \frac{C_A}{C_0}\right) \times 100\%$$

式中: C_0 为试验前污泥样中重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_A 为试验后阳极区(上层)重金属含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 具体计算结果如表 4 所示.

表 4 阳极区(上层)重金属去除率
Tab.4 Effluent removal rate

试验组		重金属元素去除率/%			
		锌	铜	镍	镉
I	E1(去离子水)	35.56	17.44	24.23	11.03
	E2(槐糖脂)	53.85	30.39	52.13	34.43
	E3(鼠李糖脂)	41.20	44.26	56.33	20.72
	E4(皂角苷)	41.83	27.94	46.63	21.78
II	E5(柠檬酸)	48.08	25.81	52.48	32.57
	E6(槐糖脂+柠檬酸)	54.75	33.15	50.15	34.13
	E7(鼠李糖脂+柠檬酸)	46.06	49.87	57.92	24.22
	E8(皂角苷+柠檬酸)	45.41	44.02	48.96	29.05

从表 4 中可知,Zn、Cu、Ni、Cd 4 种重金属去除率最高的分别是 E6 (54.75%)、E7 (49.87%)、E7 (57.92%)、E2 (34.43%). 因此对于 Zn、Cd 含量高的污泥推荐采用槐糖脂或配合使用柠檬酸,而对于 Cu、Ni 则推荐鼠李糖脂与柠檬酸的复配溶液.

2.4 复合电动修复机理分析

基于 2.3 结论,以下重点对槐糖脂、鼠李糖脂及其分别与柠檬酸复配溶液对重金属污染污泥电动修复的影响机理进行分析,并借助微观方法加以解释.

2.4.1 槐糖脂作用机理探讨

槐糖脂增效污泥重金属污染修复主要是通过离子交换、络合作用、增溶增流等. 与此同时,槐糖脂中具有较多的官能团,如羧基、羟基、酯基等,对重金属离子的迁移也起到了重要的作用. 图 10 是槐糖脂与污泥颗粒表面重金属发生反应的过程,共分为 4 个阶段^[1].

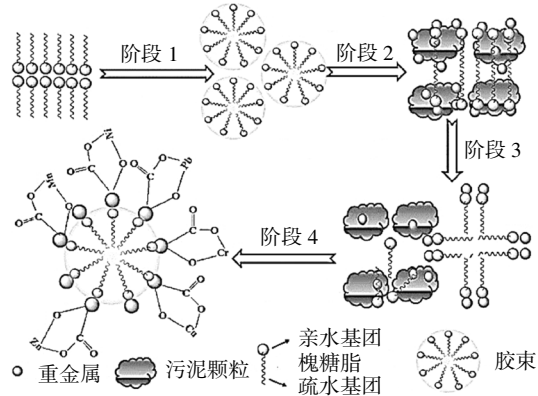


图 10 槐糖脂与重金属反应机理图
Fig.10 Reaction mechanism of sophorolipids and heavy metals

1)阶段 1:游离的槐糖脂分子聚集会形成胶束,

为接下来吸附在液-固相界面做准备。

2)阶段 2:槐糖脂胶束中的分子会重新排列,吸附在污泥颗粒表层,且吸附的槐糖脂分子会形成“尾对尾,头对头”的排列方式.此时,重金属离子将与槐糖脂中的羧基、羟基等官能团发生反应。

3)阶段 3:吸附在液-固相界面的槐糖脂定向重新排列,主动与重金属络合,生成重金属-槐糖脂络合物。

4)阶段 4:大量的重金属-槐糖脂络合物生成并进入到液相中,会逐渐形成金属络合物胶束。

从图 10 可知,阶段 3 是整个反应中最重要的一个环节,槐糖脂同时扮演了表面活性剂和络合剂两个角色,从而促进重金属的迁移.此外,在碱性条件下,槐糖脂中的酯基会发生解离生成醇和酸,同时羧基基团在也会失去一个 H^+ ,成为带负电的羧基.因此,槐糖脂能够利用分子结构中的酯基和羧基消耗阴极电解水产生的 OH^- ,从而达到降低阴极区 pH 的目的,减少重金属的沉淀。

研究表明,重金属的形态很大程度上影响电动修复的去除率,由易到难顺序为:可交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>残渣态^[25],柠檬酸的添加可促使金属向可交换态和碳酸盐结合态转化,增加重金属的移动性^[26],进而提升电动修复效果,因此槐糖脂与柠檬酸的复配可产生协同效应,促进重金属离子的迁移。

2.4.2 鼠李糖脂作用机理探讨

鼠李糖脂是一种阴离子型生物表面活性剂,其分子结构式中含有羧基和酯基.鼠李糖脂去除土中重金属的原理是:鼠李糖脂首先吸附在土颗粒与重金属结合物的表面上,并与重金属络合,通过降低表面张力来改变络合物的表面性质,削弱重金属离子与土颗粒的黏附性,促进其与土颗粒的分离,随着电动修复过程中液体环境的流动,络合物脱离土壤并与鼠李糖脂中的胶束结合,随即排出,如图 11 所示^[27-28]。

土体的 pH 值对鼠李糖脂去除重金属的效果有重要影响,研究表明 pH 升高会导致以下三方面作用:鼠李糖脂形成的胶束结构从薄片状向小型胶束变化,有利于对重金属的结合和去除^[29];鼠李糖脂中羧基脱氢离子化,从而提高溶解度及络合效率;降低表面张力.对比图 6、7、8、9 中添加不同试剂的阴极重金属含量,由于电动修复过程中阴极发生水的电解,产生大量 OH^- ,pH 较高,从而形成含有重金属的带负电荷的复合胶束,向阳极定向运动^[28],故鼠

李糖脂在阴极处对 4 种重金属离子均有较好的去除效果,由于柠檬酸的弱酸性,使得阴极区的 pH 相对较低,减弱了上述作用,故添加柠檬酸的复配溶液在阴极处的去除效果效果反而不如单独添加鼠李糖脂的处理效果好.同样,由于水的电解阳极区产生了较多的 H^+ 导致 pH 呈较强的酸性,此时重金属在酸性条件下主要发生解析作用,从稳定态向不稳定态转变,生成了较多的迁移性较强的重金属离子,并向阴极定向移动^[30],因此对比图 6、7、8、9 可知,添加鼠李糖脂组普遍在中部积聚,且柠檬酸的复配可减弱积聚现象。

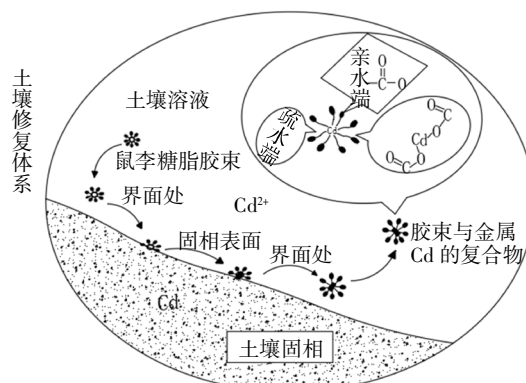
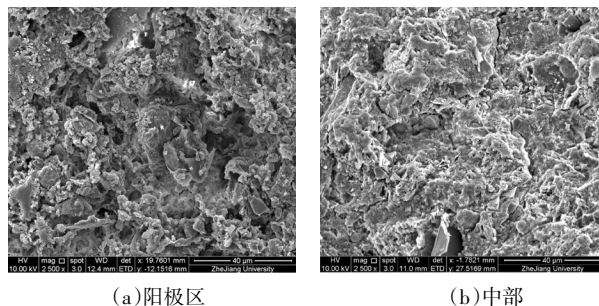


图 11 鼠李糖脂与重金属反应机理图

Fig.11 Reaction mechanism of rhamnolipid and heavy metals

2.4.3 微观分析

为探究重金属离子迁移与污泥土体微观结构之间的联系,试验结束后对 E2 组(槐糖脂)阳极区和中部污泥样进行微观电镜扫描.污泥样体积 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱干燥 24 h ,取出试样在中部刻槽将试样分开,选择平整有代表性的新鲜断面,经过喷金处理后进行电镜扫描.仪器采用荷兰 FEI 公司生产的 QUANTA FEG 650 型场发射扫描电镜,放大倍率为 $2\,500$ 倍,结果如图 12 所示。



(a) 阳极区

(b) 中部

图 12 E2 试验后阳极区和中部微观图

Fig.12 The photos by SEM in different areas

由图 12 可知,阳极区污泥结构较疏松,有较多

孔隙,这是由于污泥原样含水率较高,故孔隙较多,这有利于重金属离子向阴极区迁移.中部污泥处理后结构更显致密,含孔隙较少,这是由于随着电动修复的进行,上覆阳极区的污泥重量导致在水分排出的同时,中部污泥孔隙也在变小,污泥变得更加致密,类同于堆载预压联合电渗处理软土的加固原理.因此电渗排水导致了中部区域污泥性质的改变,堵塞了重金属离子的迁移通道,由此也造成了中部积聚的现象.而阴极区由于后期含水量仍然较高,重金属离子仍可通过水介质迁移,故不受影响.

3 结 论

本文通过室内电动修复模型试验探究了不同生物表面活性剂及其与柠檬酸复配溶液对电动修复重金属离子迁移的影响,结论如下:

1)污泥中重金属随电渗液排出的量很少,重金属离子的迁移主要发生在土中.

2)各重金属离子在阳极的迁移效果最好,单独比较槐糖脂、鼠李糖脂、皂角苷、柠檬酸 4 种试剂可知,在阳极区对 Zn 迁移效果最好的是槐糖脂(去除率 53.85%),对 Cu 迁移效果最好的是鼠李糖脂(去除率 44.26%),对 Ni 迁移效果最好的是鼠李糖脂(去除率 56.33%),对 Cd 迁移效果最好的是槐糖脂(去除率 34.43%).

3)各重金属离子在中部普遍有积聚现象,其中添加鼠李糖脂试验组最明显,其阳极、阴极的迁移量均较高但在中部汇聚量也较大.柠檬酸的复配可改善此积聚现象,如果在实际工程中如果中部土体有处理要求,可选择挖除或其他二次处理方法.

4)柠檬酸的复配可优化阳极区重金属的处理效果,阳极重金属去除率相较于单独添加生物表面活性剂普遍可提升 0.90%~16.08%.综合各试验组对 Zn、Cu、Ni、Cd 去除率最高分别达到了 54.75%、49.87%、57.92%、34.43%,因此在实际工程中对于 Zn、Cd 含量高的污泥推荐采用槐糖脂或配合使用柠檬酸,而对于 Cu、Ni 则推荐鼠李糖脂与柠檬酸的复配溶液.

参考文献

[1] 詹芳蕾.槐糖脂优化污泥重金属电动修复与电渗排水的试验研究[D].杭州:浙江大学建筑工程学院,2018.

ZHANG F L. Experimental study of sophorolipid on electrokinetic remediation and electro-osmotic dewatering of sludge [D]. Hangzhou: College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, 2018. (In Chinese)

[2] 周东美, 邓昌芬. 重金属污染土壤的电动修复技术研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2003(4): 505—508.

ZHOU D M, DENG C F. Review: electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2003(4): 505—508. (In Chinese)

[3] LAGEMAN R. Electroreclamation applications in the Netherlands [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(13): 2648—2650.

[4] WEST L J, STEWART D I, BINLEY A M, *et al.* Resistivity imaging of soil during electrokinetic transport [J]. Engineering Geology, 1999, 53(2): 205—215.

[5] LI Z M, YU J W, NERETNIEKS I. Electoremediation: removal of heavy metals from soils by using cation-selective membrane [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(3): 394—397.

[6] PARK J Y, KIM J H. Switching effects of electrode polarity and introduction direction of reagents in electrokinetic-Fenton process with anionic surfactant for remediating iron-rich soil contaminated with phenanthrene [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8094—8100.

[7] 谭浩, 赵新华, 马伟芳. 电化学法去除河道底泥重金属的研究[J]. 安徽农业科学, 2006(12): 2671—2672.

TAN H, ZHAO X H, MA W F. Removal of heavy metal in river sediment with electro-kinetics [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2006(12): 2671—2672. (In Chinese)

[8] 周东美, 郝秀珍, 薛艳, 等. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. 生态环境, 2004(2): 234—242.

ZHOU D M, HAO X Z, XUE Y, *et al.* Advances in remediation technologies of contaminated soils [J]. Ecology and Environment, 2004(2): 234—242. (In Chinese)

[9] 朱清清, 邵超英, 张琢, 等. 生物表面活性剂皂角苷增效去除土壤中重金属的研究 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2491—2498.

ZHU Q Q, SHAO C Y, ZHANG Z, *et al.* Saponin biosurfactant-enhanced flushing for the removal of heavy metals from soils [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(12): 2491—2498. (In Chinese)

[10] TORRENS J L, HERMAN D C, MILLER -MAIER R M. Biosurfactant (rhamnolipid) sorption and the impact on rhamnolipid-facilitated removal of cadmium from various soils under saturated flow conditions [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(6): 776—781.

[11] 蓝梓铭, 莫创荣, 段秋实, 等. 鼠李糖脂对剩余污泥中铜和镍的去除[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1174—1178.

LAN Z M, MO C R, DUAN Q S, *et al.* Removal of copper and nickel from excess sludge by rhamnolipid [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(3): 1174—1178. (In Chinese)

- [12] 樊广萍,朱海燕,郝秀珍,等.不同的增强试剂对重金属污染场地土壤的电动修复影响[J].中国环境科学,2015,35(5):1458—1465.
FAN G P,ZHU H Y,HAO X Z,*et al.* Electrokinetic remediation of an electroplating contaminated soil with different enhancing electrolytes [J]. China Environmental Science,2015,35 (5): 1458—1465.(In Chinese)
- [13] YUAN C,WENG C H. Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge [J]. Chemosphere, 2006,65(1):88—96.
- [14] 周碧青,侯凤娟,林君锋. 动电技术对污泥中主要重金属的去除效果研究[J]. 福建农业学报,2007(3):308—314.
ZHOU B Q,HOU F J,LIN J F. Effect of electro-kinesics on the elimination of major heavy metal s in sludge [J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences,2007(3):308—314.(In Chinese)
- [15] 杨军,郭广慧,陈同斌,等. 中国城市污泥的重金属含量及其变化趋势[J]. 中国给水排水,2009,25(13):122—124.
YAN J,GUO G H,CHEN T B,*et al.* Concentrations and variation of heavy metals in municipal sludge of China [J]. China Water & Waste Water,2009,25(13):122—124.(In Chinese)
- [16] 庄艳峰,邹维列,王钊. 一种分级式电渗排水软基处理电极排布结构:201410527717.1[P].2014—10—08.
ZHUANG Y F,ZOU W L,WANG Z. A graded electrode arrangement structure of electro-osmotic for ground improvement: 201410527717.1[P].2014—10—08.(In Chinese)
- [17] 刘仕翔,胡三荣,罗泽娇. EDTA 和 CA 复配淋洗剂对重金属复合污染土壤的淋洗条件研究 [J]. 安全与环境工程,2017,24(3):77—83.
LIU S X,HU S R,LUO Z J. Study on compounding EDTA and CA leaching heavy metals contaminated soil [J]. Safety and Environmental Engineering,2017,24(3):77—83.(In Chinese)
- [18] 焦丹,龚晓南,李瑛. 电渗法加固软土地基试验研究[J].岩土工程学报,2011,30(S1):3208—3216.
JIAO D,GONG X N,LI Y. Experimental study of consolidation of soft clay using electro-osmosis method [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2011,30(S1):3208—3216. (In Chinese)
- [19] 李瑛,龚晓南,张雪婵. 电压对一维电渗排水影响的试验研究 [J].岩土力学,2011,32(3):709—714,721.
LI Y,GONG X N,ZHANG X C. Experimental research on effect of applied voltage on one-dimensional electroosmotic drainage [J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32 (3): 709—714,721. (In Chinese)
- [20] 梁鹏. 槐糖脂生物表面活性剂增效重金属污染土壤电动修复研究[D]. 青岛:中国海洋大学化学化工学院,2015.
LIANG P. Sophorolipid complexation properties of heavy metals and the application of synergistic electric repair of heavy metal contaminated soil [D]. Qingdao:Ocean University of China School of Chemistry and Chemical Engineering,2015.(In Chinese)
- [21] FRIEDMAN S P. Soil properties influencing apparent electrical conductivity:a review [J]. Computer and Electronics in Agriculture,2005,46(1/3): 45—70.
- [22] VIRKUTYT J ,SILLANPAA M,LATOSTENMAA P. Electrokinetic soil remediation –critical overview [J]. Science of the Total Environment,2002,289:97—121.
- [23] 蒋煜峰,展惠英,张德懿,等. 皂角苷络合洗脱污灌土壤中重金属的研究[J].环境科学学报,2006(8):1315—1319.
JIANG Y F,ZHANG H Y,ZHANG D Y,*et al.* Study on desorption of heavy metal in sewage-irrigated soil by complexing with saponin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2006 (8):1315—1319. (In Chinese)
- [24] 陈洁,杨娟娟,周文军. 皂角苷增强洗脱复合污染土壤中多环芳烃和重金属的作用及机理 [J]. 农业环境科学学报,2010,29(12):2325—2329.
CHEN J,YANG J J,ZHOU W J. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal from co-contaminated soils by saponin,a plant-derived biosurfactant [J]. Journal of Agro-Environment Science,2010,29(12):2325—2329. (In Chinese)
- [25] ZHU N M,CHEN M J,GUO X J,*et al.* Electrokinetic removal of Cu and Zn in anaerobic digestate: interrelation between metal speciation and electrokinetic treatments [J]. Journal of Hazardous Materials,2015,286(1): 118—126.
- [26] 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.
PEI D D,LU C L,YANG W L,*et al.* Electrokinetic removal and recycling of heavy metals from sewage sludge with citric acid complexation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017,11(6):3789—3796.(In Chinese)
- [27] 黄翔峰,杨硕,陆丽君,等. 鼠李糖脂淋洗法去除土壤中重金属研究进展[J]. 四川环境,2010,29(6):142—146.
HUANG X F,YANG S,LU L J,*et al.* Research progress of removing heavy metals in soil by elution with rhamnolipid [J]. Sichuan Environment,2010,29(6): 142—146.(In Chinese)
- [28] 黄俊,喻泽斌,徐天佐,等. 鼠李糖脂协助下的土壤中镉电动修复[J]. 环境工程学报,2012,6(10):3801—3808.
HUANG J,YU Z B,XU T Z,*et al.* Rhamnolipid -assisted electrokinetic remediation of cadmium contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2012,6 (10): 3801—3808.(In Chinese)
- [29] CHAMPION J T,GILKEY J C,LAMPARSKI H,*et al.* Electron microscopy of rhamnolipid (biosurfactant) morphology: effects of pH,Cadmium,and octadecane [J]. Journal of Colloid & Interface Science,1995,170(2):569—574.
- [30] TANG J,HE J G,XIN X D,*et al.* Biosurfactants enhanced heavy metals removal from sludge in the electrokinetic treatment [J]. Chemical Engineering Journal,2018,334:2579—2592.