

原位农田有毒物质修复 有经济效果的修复 重金属 杀虫剂 氮肥

ICEPR November 2013 Cape Town, South Africa

南非国际环保会议

世界科学院 论文序号 ZA83000

刘阳生教授

罗怀涛教授

摘要

由于现代农业的实际做法 有毒重金属, 杀虫剂 和氮肥, 为地球上的耕地增加有毒污染物。地球上的耕地是有限的, 土地资源面临短缺。在深度较浅的耕地, 原位修复方法, 如电化学氧化, 电渗和电离子化过程可以有效地修复这些农田有毒物质的威胁。

关键词: 修复, 电化学氧化, 电渗, 电离子化, 原位, 硝酸盐, 亚硝酸盐, 氮肥, 农药, 杀虫剂, 有毒重金属,

引言

作者介绍有经济效果的成熟修复技术, 解决农田有毒的问题。像西方世界发达国家基本上忽略农田有毒的问题。横跨美国的农田污染与残留农药, 氮和饲养场的生长荷尔蒙, 过量的氮化肥施用, 农田土壤改良剂使用污水和污泥(包含重金属)。没有监管机构正在俯瞰农田作业和有毒物质处理, 残留滴滴涕, 毒杀芬, 氯丹等留在农田和果园不减。以上应用氮源离开农田土壤, 农业废水成开放式排放到达河流, 湖泊和海洋。上述不健全的环境管理, 传播到了世界的发展中国家, 中国和印度等。在许多地方污染农田, 河流, 湖泊和海岸, 威胁或影响浅层地下水饮用水供应。作者主要介绍具有成本效益的电动成熟原位修复技术过程来解决土壤和浅层地下水饮用水的问题。电动过程将所有类别的有机化工原料氧化成无害的二氧化碳和水。电渗和电离子化来吸收金属和氮源, 导致这些有毒物质的迁移进入稳定固定状态, 离开农作物的根吸收系统。

电渗土壤的清洗修复方法

电渗的过程中, 打破粘土物质在土壤中的电荷, 容易释放吸附的金属离子(有毒重金属)。

分离出的金属离子, 吸附在阴极或阴极井。动电迁移从阳极到阴极, 可以构建阴极金属离子丰富的水, 并保持稳定固定的条件和孤立。

一旦施加直流电流时，金属离子迁移到阴极（表1）。

图1 显示了电渗驱动的土壤上去除金属离子洗涤程序。

表2 展示向阴极提出了一种含铅污泥电渗处理，表现出的铅的迁移。1992，台塑美国 200,000吨含铅污泥电渗离子洗涤 修复项目[1]。

表3 展示一个字段表示粘性土中的铅的半衰期降低率土壤中的铅电渗处理。1994年，美孚炼油厂5000吨电渗离子洗涤修复 修复项目[2]。

图2给出的一个例子的电渗移动的有毒金属从农场的土壤和累积在离开农作物的根吸收系统下方的埋入阴极。

Kesterson 有毒水库坑，加州 中央谷 [3]

由于硒的浓度在海岸山脉以西的圣华金河谷，硒被运进了山谷，自然积累谷底。硒的毒性开始成为一个问题后不久，安装排水瓦。最初（1971-78），接收所有淡水水库。1978年后，开始改变，到1981年，所有的水进入水库Kesterson的是盐水沥干水分。排水水的盐度是高度移动的离子，硒，硒， SeO_4^{2-} 。硒开始生物蓄积在水库水禽和野生动物。在1981年之前，Kesterson水库支持各种各样的生活，包括几种鱼类。1981年后，水库只支持最耐盐的食蚊鱼。栖息地的变化很快发生，也包括藻类大量繁殖和水鸟消失。1982年，美国鱼类和野生动物服务开始研究确定水库野生动物利用下降的原因。[3] 硒浓度在这些地方被发现大于1400微克每升。[3]

Panoche 排水区（PWDD）的原位电动（EK）治疗项目在两个地方进行了实地示范。原位的EK修复的目标如下：

- 1) 减少 PWDD 径流排水中的硒；
- 2) 溶解硼灌溉用水，水可循环使用尽可能的排水PWDD径流减少；
- 3) 降低在PWDD排水径流水的溶解固体尽可能作物灌溉用水，水可循环使用；

现场施工程序包括：

4个试点钻孔钻至40英尺的旋转泥钻机，品尝每5英尺。

4个钻孔地球物理SP测井，自然伽马和电阻率测井。

安装四个直径2英寸 PVC 井。20' - 30' 0.01“插槽屏幕。

土壤样品的实验室分析（16）：

pH 值， 电导率， COD， CEC 阳离子交换容量， 硒和硼

实验室水样的分析（4）：

TDS， COD， 铁， 碱度， 硫酸盐， 硝酸盐， 氯化物， 钾， 钠， 钙， 镁， 硒和硼。

安装4个浅手螺旋探针到10英尺1英寸或2英寸的直径。开槽管。

土壤样品的实验室分析（8）：

pH 值， 电导率， COD， CEC 阳离子交换容量， 硒和硼

实验室水样的分析（4）：

TDS， COD， 铁， 碱度， 硫酸盐， 硝酸盐， 氯化物， 钾， 钠， 钙， 镁， 硒和硼。

电力供应， 材料， 电线， 管道和控制面板开关

空气线的水位读数：氮气气瓶调节器和 15 PSI压力表。

2英寸的PVC底部开槽管电极住房污水坑。

初始的EK处理项目表明，在阴极和阳极分离硒和硼可以低于灌溉排水系统排放标准。此外，EK过程是展示从灌溉排水径流水浅层地下水表下方的阴极和阳极的溶解盐的沉淀。在原位的EK处理系统安装和进行DP25站点和27区PWDD示范项目。

在DP 25（图5），溶解硒似乎被吸引到阴极显示从基线值约100 ppb的平均高约750 ppb的浓度增加。此外，硒前面似乎已经突破了11周DP25 D2阴极从基线值约50 ppb的约500 ppb的。硼浓度也表现出增加，在阴极的溶解浓度。硼出现围绕阴极析出。TDS也表明在阳极浓度增加。它出现化学沉淀发生在附近的阳极/。在阳极上析出的化学物质是主要的钠，钙和镁盐。

第27区（图6），最具指标的硒增加发生从基线值约1000 ppb的一个高约3,500 ppb的在阴极27H1B的。这是最短的距离对的电极（27H1B 27H11）。无硒突破观察上面的阴极。它出现在阴极硼约7周前突破。TDS前面似乎已经突破了9周时，在阳极27D2。化学沉淀出现在阳极上的储槽。在阳极上析出的化学主钠，钙和镁盐。

结论，硒，硼都可以迁移到灌溉排水沟渠的更深的深间。结果会反映在农业排水硒和硼的浓度在减少。提出一个完整规模的示范，由于缺乏政府资助，迄今项目不能得到解决。

至今，经过多年的诉讼，候鸟不能给健康出生的可怕情况仍然存在。大部分的硒的问题历史信息在互联网上已被删除。

电化学氧化修复

芬顿（Fenton）氧化法是使用整合铁作为催化剂，以解除到羟基自由基的超级强氧化剂（氧化氢）具有强氧化过程。增强电芬顿可以使用的铁螯合物催化剂代替，通过过氧化氢的电解产生的羟基自由基。羟基自由基会氧化任何农药等导电介质内的有机碳在土壤和水中。

表4 给出了电氧化的好年超级网站几种农药的证明无机氯矿化[2, 3和4]。

图3 给出了极具有经济效果的成熟修复技术的方式，在修复土壤中的残留农药整治。可于7天内修复耕地残余农药。

电离子化修复

基本农田氮污染的浅层含水层，湖泊，河流，海洋排放是一个全球性的问题。这些氮源可以电离子化被浓缩，收集和再回收以供将来使用[6]。

图4 显示出了动电过程中，将离子化的硝酸，并使其通过恢复以及收回 [6]。

索尔顿海，南加州

在加利福尼亚州南部的沙漠深处坐在一个在美国最严重有毒海(金属 杀虫剂 氮肥)。索尔顿海以前是旅游目的地。100年前，海意外出生，科罗拉多河灌溉渠堤防决口，两年整个河流流入索尔顿盆地，地球上最低的地方之一。新海成为一个主要的旅游景点，沿海岸度假城镇如雨后春笋。然而，没有流出，并与农业径流作为其唯一的流入，海的水越来越有毒。农业化学品和不断增加的盐度造成大量鱼类和鸟类相继死亡。20世纪80年代的旅游城镇，变成鬼城。加州官员承认，如果不花数十亿美元将它修复保存，海能在未来20年里收缩 60 %，露出污染土壤砷和其他有毒的 化学品的强风。如果灰尘成为空降兵，它会横跨南加州，创造一个环境灾难。

索尔顿海农田径流有毒物质可以修复，进行修复，避免人为的风险？

作者的答案是肯定的。索尔顿海的水是高盐，是一个非常好的直流电导体。如果太阳能或氢/燃料电池发电机可以沿着索尔顿湖的海滩地区，阴极上可以设置海底和阳极井（图7）。

海床的底部的阴极上，将分离出的金属离子，如硒，硼，砷，镉，铬，水银等（表1）。浅阳极并将集中水溶性阴离子，如硝酸盐，亚硝酸盐，磷酸盐等。

这将是一个长期的项目。有经济效果的修复？

作者的答案是肯定的。太阳能发电机和温室农场（图8）能为社区产生收入。如硝酸盐，亚硝酸盐，磷酸盐等可以提供温室农场氮肥。电力可以帮助从沙漠的沙质土壤中水分变化成蒸馏水，提供足够的饮用水和滴灌。

这个项目可以改变灾难成为环境可以接受的经济增长。

索尔顿湖像一个大型修复项目必须让太阳能发电和温室养殖任其发展的沙漠湖床周围的土地修复景区索尔顿海创造绿色绿色3D养殖整治收入，而不是索尔顿有毒坑（图7和8）。

图8展示一个过程，可以产生蒸馏水清洁水在土壤中的水分列相关大部为沙漠。一个绿色的3D农场，可以建立在顶部和涵养水源的使用，同时回收废水向下渗透土壤中循环使用。

这样的养殖实践，将有助于开发更多的 放弃荒凉的沙漠土地。太阳能和回收的热量将提供湿度，滴灌加蒸馏水能够延长生长季节。

项目提出的荒凉的沙漠土地 是主要人口中心，如洛杉矶，圣迭戈和已经开发的帝王谷和Coachella山谷农田旁边。这种先进的耕作实践，待开发的土地，每亩将提高国内生产总值。它甚至可能维持世界各地的新的人口中心。

中国农田的有毒金属污染修复

有毒金属，如铅，镉，汞，砷，铅和其他重金属的农田正在成为一个主要的问题。这些有毒金属起源的来源有很多，污水排放和污泥，尾矿，煤电厂，沥青厂，金属精炼厂和水泥厂分别变成空气下降毒金属微粒。中国政府清理金属在土壤和水中的标准非常严格。总金属浓度标准执行。美国和其他地方宽松的标准，浸出测试TCLP，STLC，EP有时LC50毒性和生物活性测试的标准，中国政府拒绝允许作为毒金属修复标准。

作者们设计了2个步骤有毒金属的修复方法。第一步是通过土壤干燥空气分拣（空气排序）修复金属和伴生矿产。空气排序历来用于选矿升级的矿产开采业。例如，

3 %品位的铜矿石，可以浓缩成30 %品位只有一次通过空气排序设备。如果需要的话，多次通过空气排序设备最终可能进一步升级修复。

在一些最坏的有毒金属污染农田的总汞和砷浓度的范围是300到3000毫克/千克，这是只有0.3 %的最大重量浓度。空气分拣过程是一个非常成熟的技术应用于矿山升级金属矿石，现场修复可以降低运输成本。除去分钟的土壤中有毒金属的浓度，由物理和机械分离过程，这将是同样有效的。第二步是洗清被困在粘质颗粒电电离过程的原位磁化专有电解质和配方，这将有助于通过土壤上方1米的金属释放和渲染农场的土壤修复有毒金属。

图9经济目前阶段的方法修复农田土壤中的有毒金属。初步修复的有毒金属经济学估计小规模低于每吨50美元，大规模的可能低于每吨10美元。

结论

作者有信心所有的耕地毒物，在经济上可以进行修复土壤和水。

原位耕地电动过程 不涉及挖，没有挖掘，没有抽，没有挥发性有机物排放，没有水提取，无污水排放，没有毒添加剂，没有毒添加剂引入到土壤或水，没有土壤处置，没有回填。

参考

- [1] W. W. Loo, *Electrochemical Treatment of Hazardous Metals and Organic Chemicals, in Soil, Sludge and Water*, 1991, HMCRI Proceedings, p. B4-341 to B4-351
- [2] W. W. Loo, *Electrokinetic Treatment of Hazardous Wastes in Soil and Groundwater*, 1995, HAZMACON Proceedings, p. 147-158
- [3] W. W. Loo, *Advances in the Electrokinetics Treatment of Hazardous Wastes*, 1997, HAZMACON Conference Proceedings
- [4] W. W. Loo, *Electrokinetic Treatment of Hazardous Wastes*, 2000, Standard Handbook on Hazardous Wastes Science & Technology, McGraw-Hill, p. 14.69-14.84.

- [5] W. W. Loo, *In-Situ Electrokinetic Treatment of MTBE, Benzene and Chlorinated Solvents*, Water Encyclopedia (Groundwater Vol. 5), 2005, p.116-124.
- [6] W. W. Loo & J. Wen, *Treatment of Nitrates in Groundwater*, Water Encyclopedia (Ground Water vol. 5), p.323-333.
- [7] W. W. Loo & J. Wen, *Treatment of Arsenic, Chromium and Biofouling in Water Supply Wells*, Water Encyclopedia (Ground Water Vol. 5), p.22-28.

刘阳生博士/教授，环境科学与工程学院，
北京大学，北京100871，中国。

重金属污染控制与的土壤修复委员会，中国环境保护产业协会秘书长。他是室内有毒空气的顶级专家。同时，他是许多有毒金属修复的发明者。

电子邮件: yshliu@pku.edu.cn

罗怀涛教授是常州大学环境学院名誉院长。

联合国环保和平大使. 他是原位修复的开拓者和发明家。他已经赢得了1995年HAZMACON的最具创新性的修复奖。他是美国加州注册地质学家，地质工程师和地质水文家。他是几个金矿，地下水资源和火山灰矿 43-101报告的主要作者。

电子邮件: success.8383@yahoo.com



电渗土壤的清洗修复方法

电渗的过程中，打破粘土物质在土壤中的电荷，容易释放吸附的金属离子（有毒重金属）。分离出的金属离子，吸附在阴极或阳极井。动电迁移从阳极到阴极，可以构建阴极金属离子丰富的水，并保持稳定固定的条件和孤立。一旦施加直流电流时，金属离子迁移到阴极。

表1 金属电倾向活动

TABLE 1 ELECTRO-ACTIVITY OF METALS

阳极	—————>	阴极
	倾向活动	
	AFFINITY TOWARDS CATHODE	
锂 Lithium		金 Gold
铷 Rubidium		铂 Platinum
钾 Potassium		汞 Mercury
钙 Calcium		钯 Palladium
钠 Sodium		银 Silver
锶 Strontium		碘 Iodine
钡 Barium		铜 Copper
铈 Magnesium		砷 Arsenic
铈 Beryllium		铋 Bismuth
铝 Aluminum		锑 Antimony
锰 Manganese		氢 Hydrogen
锌 Zinc		铁 Iron (Fe...)
铬 Chromium		铅 Lead
镧 Gadolinium		锡 Tin
铁 Iron (Fe++)		镍 Nickel
镉 Cadmium		钴 Cobalt
铟 Indium		碲 Tellurium
铊 Thallium		铱 Iridium

表2 铅污泥池关闭业绩概要 (1992年)

台塑 路易斯安那州

分析物	初始 (共60个样品)	值域 130个样品 (PPM)	平均	经过阴极交错扫荡 (3个月) 样品超标
pH	Ave. 8.5	8.6 to 11.5	10.2	None (>12)
EP Toxicity Lead (ppm)	Ave. 0.01	0 to 1.5	0.15	None
TCLP Lead (ppm)	1.9 to 21.3	0.9 to 6.0	1.8	1 (>5)
STLC Lead (ppm)	3.0 to 36.7	0.5 to 6.5	1.9	1 (>5)

Herbert 污泥池污泥铅 200,000立方码或约 300,000吨。

池塘深度15英尺。 130封污泥样品 (20% QA/QC样品)

处理后的污泥 处置当地的卫生填埋场

表3 电动修复铅在粘土 美孚加州托兰斯炼油厂

TABLE 3

FIELD ELECTROCHEMICAL TREATMENT RESULTS MOBIL OIL REFINERY CLAYEY SOIL TORRANCE, CALIFORNIA

Units in mg/Kg

	初始浓度 Initial Concentration	8小时后 Concentration after 8 hours of treatment	修复效率 Remediation Efficiency %
总石油烃 TPH(EPA4181)	2500	430	98.30
可溶性 STLC Lead (EPA 6010)	56	13	76.8

TPH TREATMENT ANALYSIS 总石油烃修复分析

半衰期

Half Life = 1.3 hours (80 minutes) Cleanup level: 100 PPM

Projected cleanup time requirement: 12 hours
预计修复时间

STLC LEAD TREATMENT ANALYSIS

可溶性 限值分析

半衰期

Half Life = 4 hours Cleanup level: 5 PPM

Projected cleanup time requirement: 12 hours
预计修复时间

表4 电化学氧化农药

TABLE 4

RESULTS OF ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF PESTICIDES AND PCBs IN SOIL

GOODYEAR SUPERFUND SITE
好年景修复项目 亚利桑那州凤凰城
PHOENIX, ARIZONA

(CONCENTRATION IN MG/KG) 浓度

	最初 Initial	修复后 After Treatment		修复效率 Destruction Efficiency %
		2 DAYS	4 DAYS	
4,4' - DDT 滴滴涕	6.6	1.9	ND(<0.1)	98.5+
TOXAPHENE 毒杀芬	220	94	1.0	99.5+
ENDOSULFAN II 硫丹2	1.3	0.42	ND(<0.1)	92.3+
PCB 1016 多氯联苯	11	6.5	0.15	98.6+
INORGANIC CHLORIDE 无机氯化物 盐 (mineralization)	100	4200	6300	

图1 显示了电渗驱动的土壤上去除金属离子洗涤程序

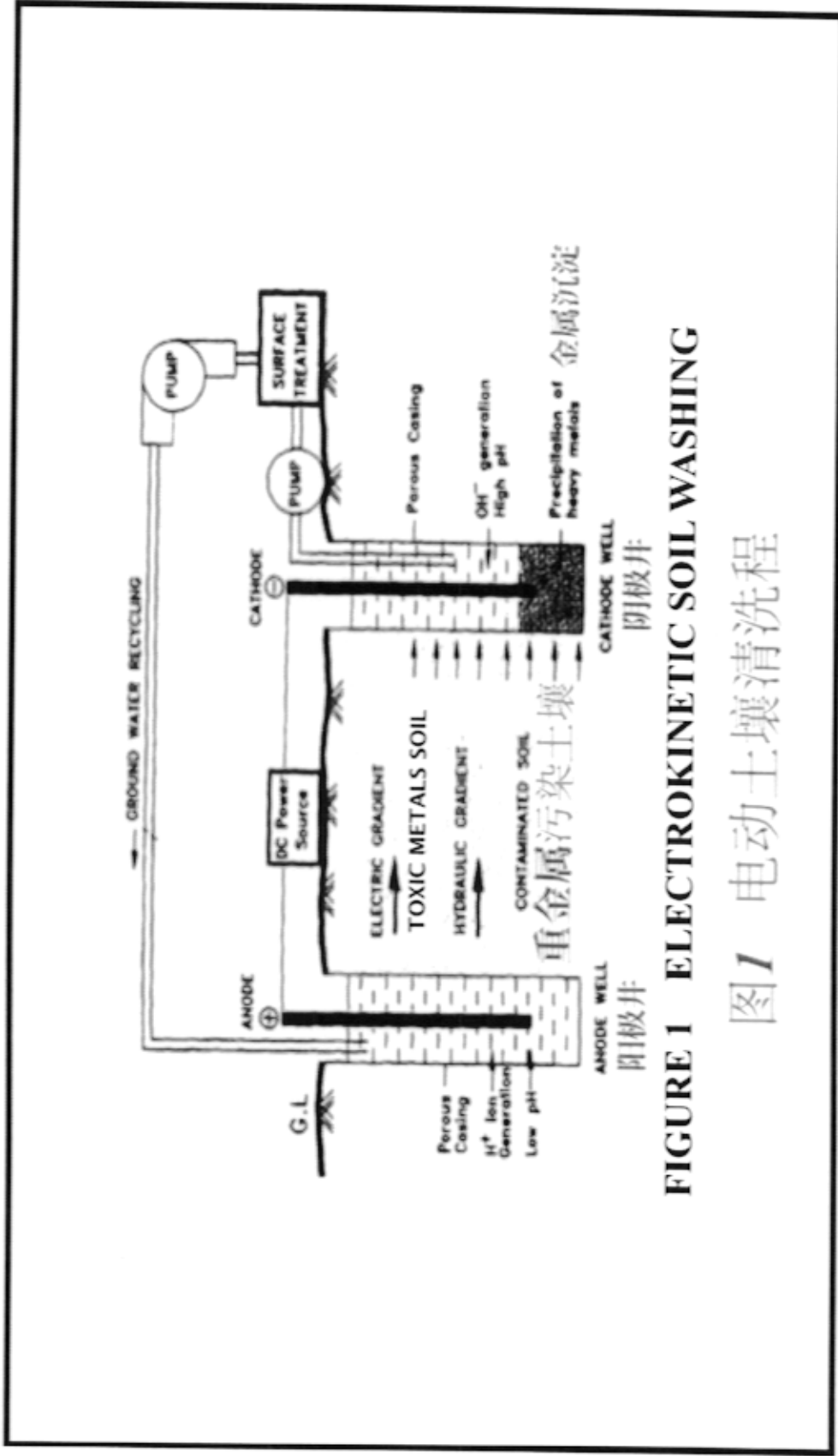
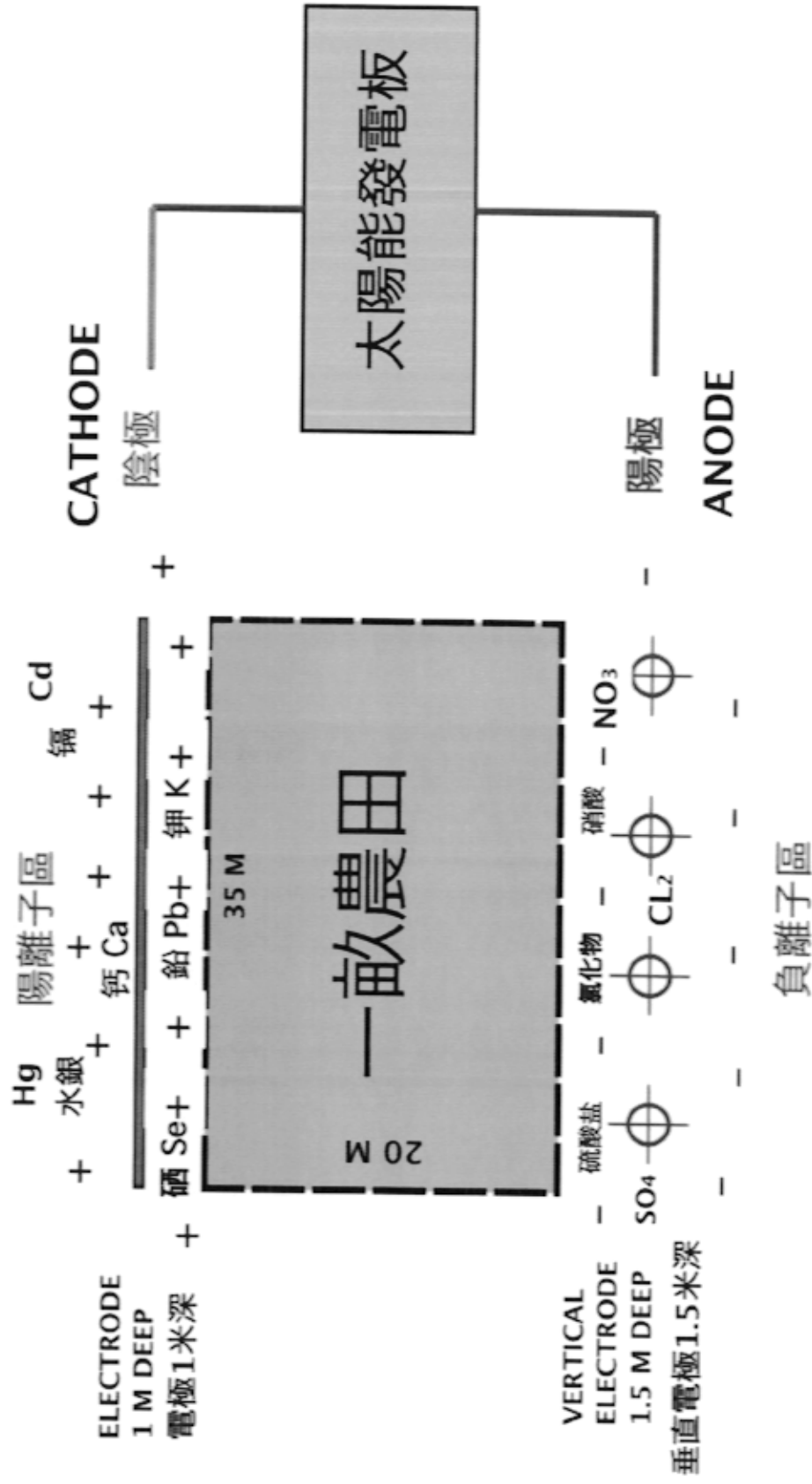


FIGURE 1 ELECTROKINETIC SOIL WASHING

图1 电动土壤清洗程序

ELECTROKINETIC STABILIZATION OF TOXIC METALS IN AGRICULTURAL SOIL

图2 稳定修復农业土壤中有毒金属



ELECTROKINETIC IONIZATION FENTON DETOXIFICATION OF
RESIDUAL PESTICIDES IN AGRICULTURAL SOIL

電動離子化芬頓解毒殘留農藥在農業土壤

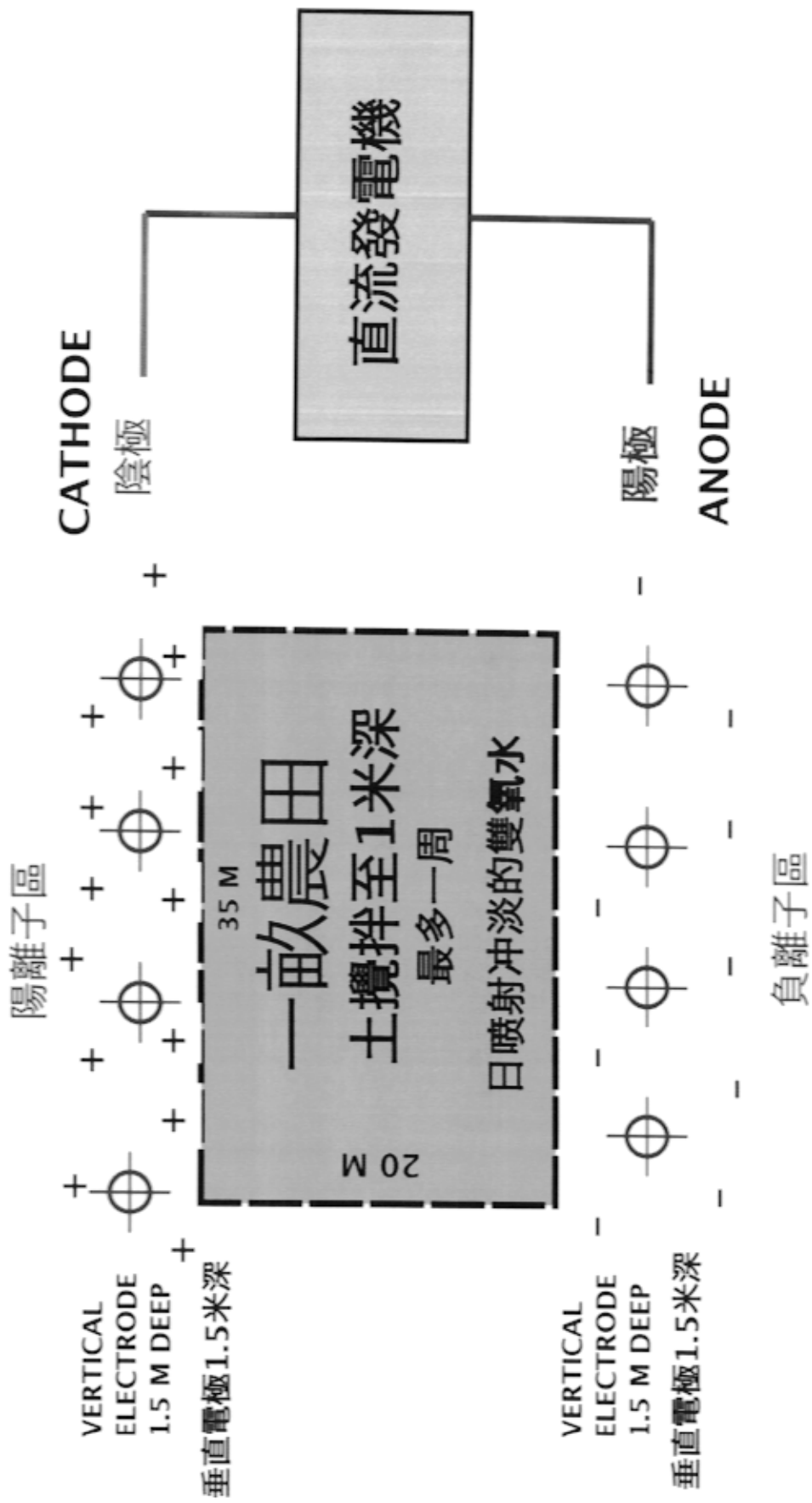


圖3 一週農田修復殘留農藥方法

NOT TO SCALE

POWER SUPPLY POLARITY CAN BE REVERSED PERIODICALLY TO SHOCK AND PREVENT BACTERIA AND SCALE MINERAL BUILDUP AROUND ELECTRODE & WELL SCREEN

阳极井

SMALL DIAMETER ELECTRODE WELL ANODE

DC POWER SUPPLY

直流电源

阴极井

WELLS OR ARRAYS OF CATHODES

LAND SURFACE

NON-CONDUCTIVE CASING & SCREEN

INSULATED WIRE & PRIMARY ANODE

电极棒

STEEL BLIND CASING OR ELECTRODE

EK INDUCED WATER MOUND

沙及砾石

SAND & GRAVEL

DC CURRENT FLOW LESS THAN 5 AMPERES

5 安培电

EK DEPRESSED WATER TABLE

ORIGINAL FLUID LEVEL

HIGHER pH

DENITRIFICATION ZONE

粘土层

REDUCTION ZONE

DENITRIFICATION ZONE

SAND & GRAVEL

SOLUBLE NITRATE IN WELL CAN BE PUMPED OUT AND RECYCLED FOR HORTICULTURAL USE

硝酸盐隔离区

ALTERNATE ELECTRODE

图4 电动电离子硝酸盐隔离过程

FIGURE 4 IN-SITU ELECTROKINETIC IONIZATION OF NITRATE

图5 电动示范点DP-25
Panoche 灌溉排水区

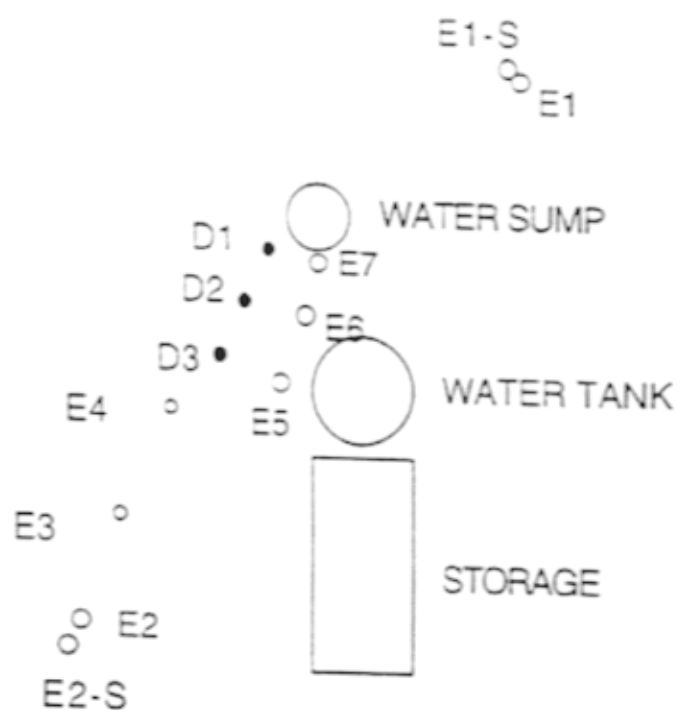
DRAINAGE DITCH I

废水拦截沟
INTERCEPT DITCH

农田有毒物质修复
Selenium & Boron Remediation
修复硒和硼

E Electro Wells 电极井

D Drill Holes 探索钻孔



灌溉用水沟

DRAINAGE DITCH



0 12 24
SCALE (FEET)

FIGURE 5 EK DEMONSTRATION SITE DP-25
PANOCHÉ WATER DRAINAGE DISTRICT PROJECT

E Electrodes 电极井
H Monitor Well 监测井
D Core Holes 探索芯孔

○ 27E-3-S

○ 27E-3

○ 27E-1

灌溉配水井



○ 27E-2

● 27D1

● 27D2

○ 27H1#A 27H1#1

○ 27H1#B 27H1#C



N

0 2 4



SCALE (FEET)

FIGURE 6 ELECTROKINETIC
 DEMONSTRATION SITE AREA 27

PANOCHÉ WATER DRAINAGE DISTRICT PROJECT

图6 Panoche 23灌区

电动示范

太阳能燃料电站

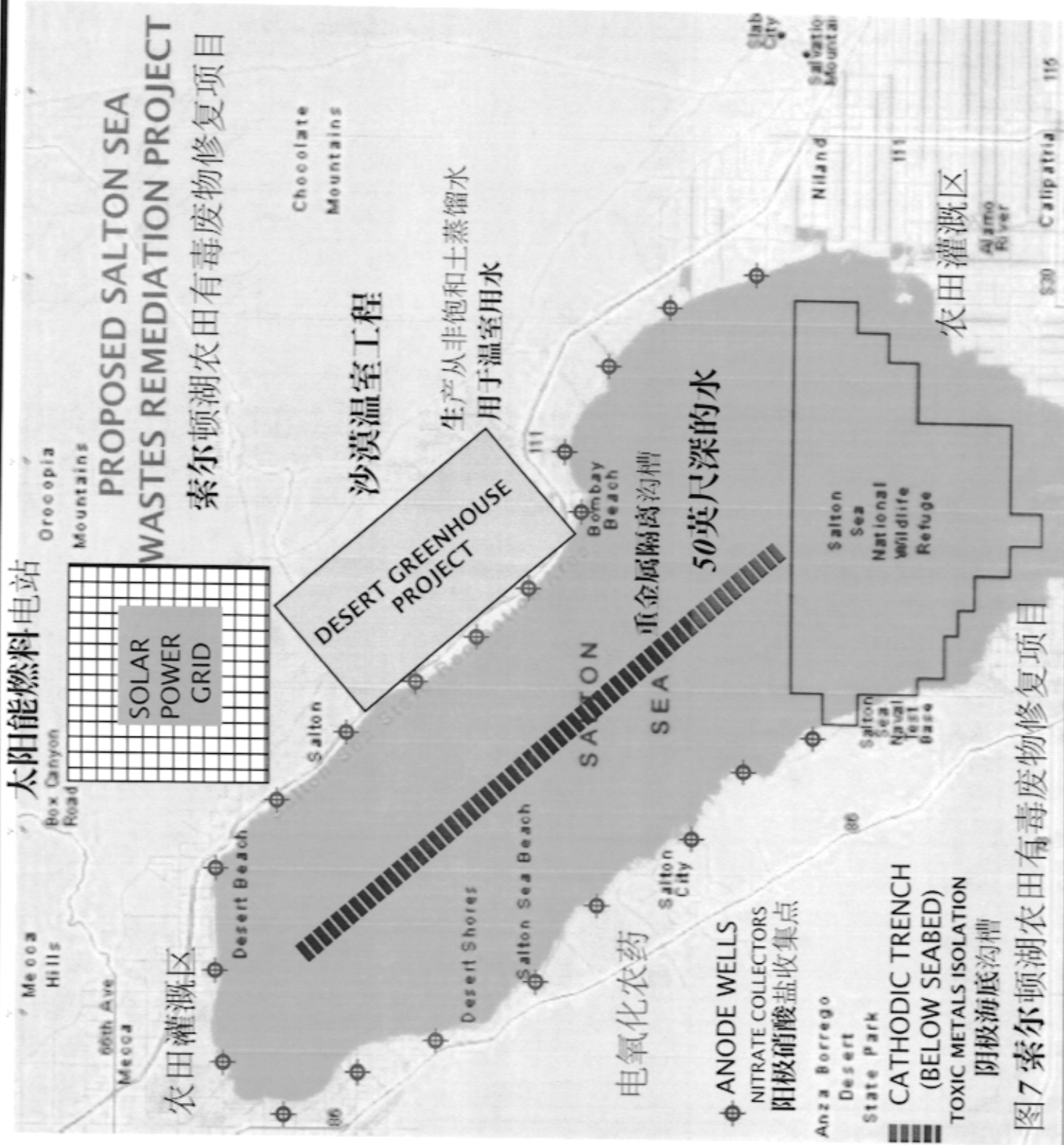
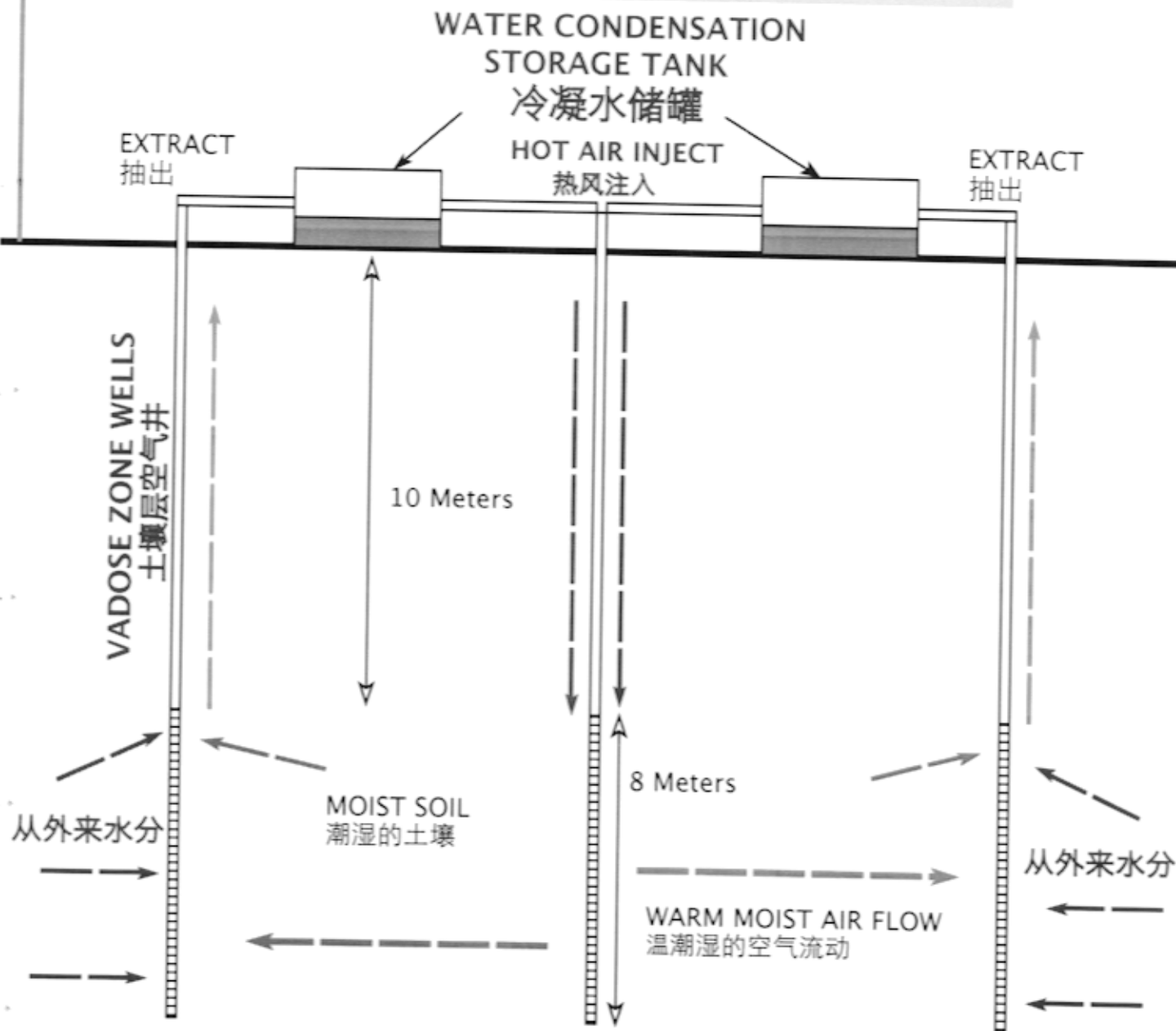


图7 索尔顿湖农田有毒废物修复项目

MULTI-LEVEL ENCLOSED ORGANIC GREENHOUSE WITH ENGINEERED HYDROPONIC IRRIGATION
多层次封闭的有机温室 水培灌溉工程



1 ACRE 25 FEET THICK SOIL WITH 5% RECOVERABLE MOISTURE BY WEIGHT
1英亩 25英尺厚土 5%的可采水分的称重

EQUALS TO 400,000 GALLONS or 1,550,000 LITERS
等于400,000加仑或1,550,000升

图8

GETTING WATER OUT OF MOIST SOIL
抽出潮湿土壤中的水分

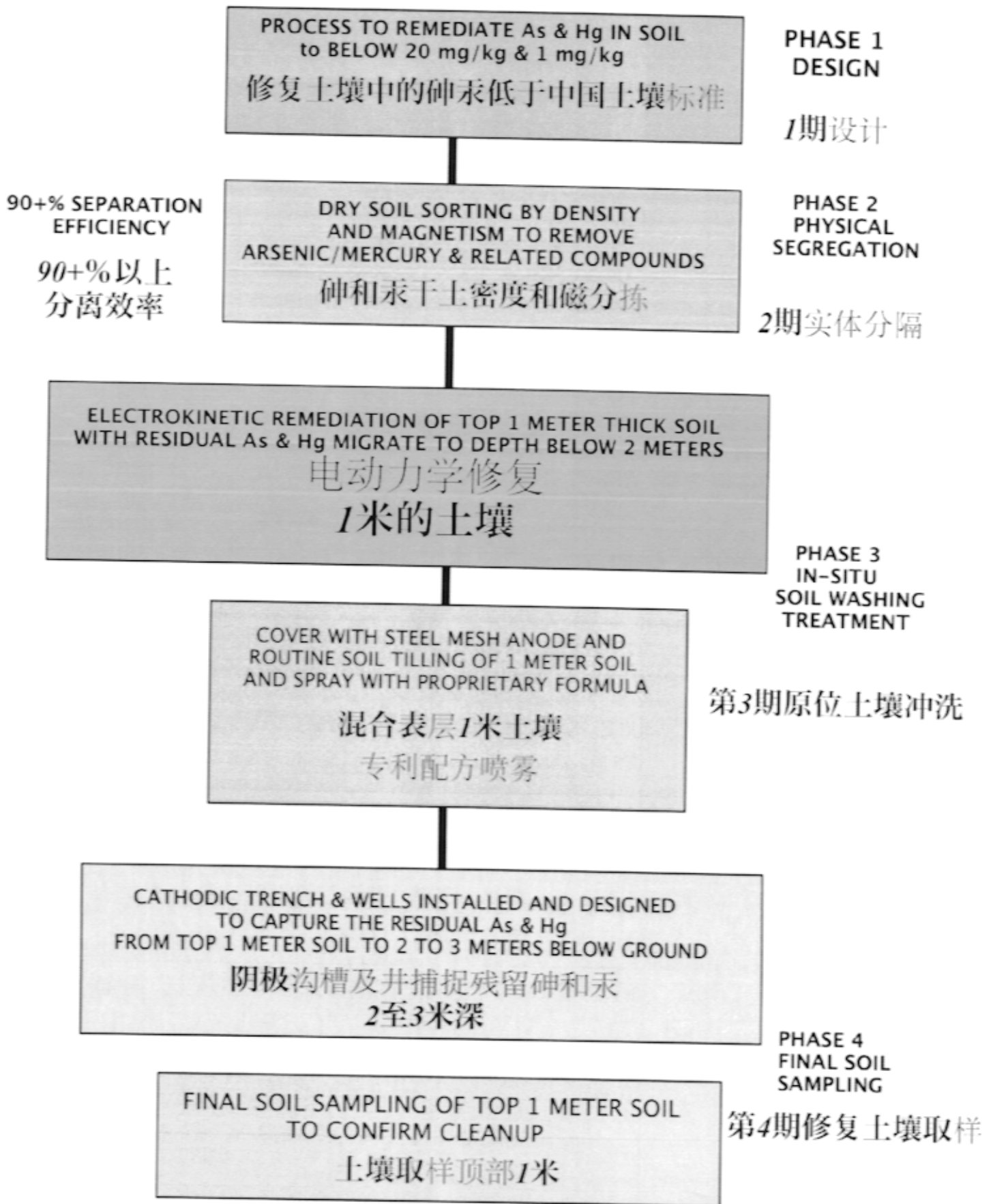


图9 中国的农田有毒修复过程图