

电动力和铁 PRB 技术联合修复铬(VI)污染土壤

张瑞华^{1,2}, 孙红文^{1*}

(1. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071; 2. 天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要:考察了电动力学方法对模拟铬(VI)污染土壤以及天津市原同生化工厂遗留下的铬渣山周边土壤的修复效果, 并将该技术与铁可渗透反应格栅(permeable reactive barrier, PRB)技术联用, 找出了较好的联用方式, 与单一电动修复进行了对比. 研究表明, 电动力学技术能有效地修复被铬(VI)污染的土壤, 模拟污染土壤铬(VI)的去除率达 98% ~ 100%, 总铬去除率在阳极室附近为 80% 左右, 而阴极室附近则为 90% 以上, 恢复到土壤背景值; 铬(VI)去除的同时伴随着铬(VI)向铬(III)的转化, 修复结束时土壤中残留的铬 90% 以上为铬(III); 污染极其严重的铬渣山下土, 由于含约 28% 的铬(III), 修复结束时铬(VI)的去除率达 98% 以上, 而总铬去除率仅为 75% ~ 77%; 阳极室附近土壤 pH 降低而阴极室附近土壤 pH 升高, 处于两极中间位置的 pH 变化不大. 电动力学与铁 PRB 原位联用方式能充分地利用这 2 种技术的优点, 修复后, 土壤任意位置的总铬去除率接近 90%, 阳极室附近尤为好于单一电动修复, 对土壤 pH 的影响也较小.

关键词:铁屑; PRB; 电动修复; 铬污染; 土壤修复

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-1131-06

Remediation of Chromate Contaminated Soils by Combined Technology of Electrokinetic and Iron PRB

ZHANG Rui-hua^{1,2}, SUN Hong-wen¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Remediation efficiency on artificial chromate [Cr(VI)] contaminated soil and a field Cr(VI) contaminated soil around industrial Cr residue (Tianjin Tongsheng Chemical and Industrial Factory) by using electrokinetic method was studied. Moreover, the electrokinetic method was combined with iron permeable reactive barrier (PRB) and a better combination mode was found. The remediation efficiency of the combined method was compared with electrokinetic method. The results showed that Cr(VI) contaminated soil can be remedied effectively by electrokinetic method. For artificial contaminated soil, the removal ratio of Cr(VI) reached 98% ~ 100%, while the total Cr was removed about 80% near the anode, and more than 90% near the cathode, where the content of Cr came back to soil background. The reduction of Cr(VI) to Cr(III) occurred during the soil remediation, and more than 90% of the residual Cr was Cr(III) at the end of remediation. More than 98% Cr(VI) were removed, whereas only 75% ~ 77% of total Cr were removed from the heavily contaminated field soil as the soil contained 28% Cr(III) initially. Soil pH increased near the cathode and decreased near the anode, while the change of soil pH was insignificant in the middle. *In situ* combination mode of electrokinetic and PRB is a better method that could take the full advantages of the two technologies. The removal efficiency of total Cr was about 90% at the end of the remediation, which is better than electrokinetic method especially near the anode, and had less effect on soil pH.

Key words: iron chips; PRB; electrokinetic remediation; chromium pollution; soil remediation

铬及其化合物是冶金、金属加工、电镀、制革、颜料等行业常用的基本原料, 这些行业产生大量的铬废渣, 而其中铬(VI)具有致癌作用, 被美国环保局认定为优先污染物, 所以铬废弃物导致的环境污染问题引起高度关注. 据推算, 在我国到 2002 年堆存铬渣达 600 万 t. 铬渣中因含有 1% ~ 2% 的铬酸钙和 0.5% ~ 1% 水溶性铬(VI)而成为有毒废物, 我国现有铬渣的处理是铬盐行业最困难的问题. 即使将铬渣山完全治理, 被污染的土壤由于其长期性和后滞性, 土壤修复依然是急待解决的问题.

目前, 治理铬(VI)污染土壤的技术有化学固定法、化学还原法、化学清洗法、生物修复法、电修复法

等. 其中电动修复法是国际上近 20 a 新兴的土壤修复技术^[1,2], 该法由于耗费人工少, 接触有害物质少, 经济性较高, 已引起科学家的高度重视, 目前该技术正处于由实验室研究向现场实施转化阶段, 国外已有一些工程实施^[3~6]. 国内在近几年也开展了这方面的研究, 如周东美等^[7,8]在实验室条件下, 对黄棕壤铬(VI)的电动修复作了较为深入的研究, 他们还用该技术对铜污染红壤的修复作了中试研究^[9]. 王

收稿日期: 2006-07-08; 修订日期: 2006-09-11

基金项目: 南开大学亚洲研究中心项目

作者简介: 张瑞华(1971 ~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为环境污染与修复, E-mail: ruixue0422@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

水中铬(VI)的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法(GB 7466-87)。

土壤中铬(VI)的测定:称取2~4 g土壤,加25~50 mL 0.4 mol/L的KCl搅拌5 min,离心分离后,上清液转移到100 mL容量瓶中,残渣继续用10~20 mL KCl搅拌2 min,离心分离,重复2~3次,上清液均转移到容量瓶中,定容,采用二苯碳酰二肼分光光度法分析。

土壤中总铬的测定:称0.5 g土样,用少量水润湿,加浓H₃PO₄和浓H₂SO₄各2 mL,加热至冒白烟,稍冷加浓HNO₃,继续加热至土样灰白,消解液呈淡黄色后,冷却,转移到容量瓶中,定容,摇匀,放置。取上清液适量到25 mL比色管中,加2滴0.5% KMnO₄,沸水浴中加热15 min,取出冷却后加1 mL 10%尿素,用2% NaNO₂使溶液紫色褪去,稀释,定容,采用二苯碳酰二肼分光光度法分析。

土壤中铬(III)的浓度由总铬和铬(VI)的差值计算得到。

以上分析方法回收率均达90%以上。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品的性质

所采集2种土壤样品的铬浓度及pH列于表1中,可以看出这2种土壤均为碱性土壤,铬渣山下土的pH高达10.54,可能是由于铬渣中一般都含有CaO、Ca(OH)₂等碱性成分所致。在国家土壤环境质量标准中铬主要以铬(III)计,按照国家标准,山下土远远超出三级土壤标准(水田≤400 mg/kg、旱地≤300 mg/kg),总铬达5.60×10⁴ mg/kg,而铬(VI)达4.00×10⁴ mg/kg,污染程度极为严重。河堤土的铬浓度接近一级土壤标准(<90 mg/kg),几乎未受铬渣山的影响,这可能是由于所采集的河堤土距铬渣山约400 m,且中间隔着引河的缘故。

表1 实验所用土壤的铬浓度和pH

Table 1 Chromium concentration and pH of the tested soils				
土壤样品	总铬 /mg·kg ⁻¹	铬(VI) /mg·kg ⁻¹	铬(III) /mg·kg ⁻¹	pH
山下土	5.60×10 ⁴	4.00×10 ⁴	1.60×10 ⁴	10.54
河堤土	93.0	1.10	91.9	8.70

2.2 电动力学修复模拟铬(VI)污染土壤

铬(VI)浓度为1 000、3 000 mg/kg的河堤土,共产生废液7 L,平均铬(VI)浓度为1 000 mg/L。试验装置内土壤铬浓度随时间变化如图2所示,可以看出这2种染毒水平的土壤在相同取样位置,铬浓度变化

趋势一致,其中3 000 mg/kg染毒土壤的铬浓度变化幅度较大。但同一染毒浓度土壤不同位置铬的变化趋势不同。距阳极室最远的3号位4 h后,铬(VI)的去除率几乎达100%,土壤总铬20 h后恢复到接近土壤背景值(分别为89、106 mg/kg);处于中间的2号位在前10 h铬浓度急剧上升,之后又迅速下降,70 h时铬(VI)的去除率接近100%,总铬略高于土壤背景值(分别为120、140 mg/kg);而距阳极室最近的1号位,前4 h铬浓度降低,之后到50 h这一时间段又呈现上升趋势,随后的20 h里(50~70h)铬浓度迅速下降,70 h到运行结束(165 h)铬浓度缓慢下降,运行结束时铬(VI)浓度分别为12、45 mg/kg,去除率均接近99%,而残留总铬分别为205、600 mg/kg,远远高出土壤背景值。

上述不同点位的铬浓度的变化体现出土壤中铬(VI)向阳极迁移的趋势,同时也反应出在铬(VI)迁移过程中,有一部分铬(VI)转化为铬(III),以1号取样点的转化最明显,这可从运行结束时,铬(III)远高出背景值,分别为193、555mg/kg得到证实。随着铬(VI)的迁移去除,铬(III)占总铬的比例不断上升,到运行结束,土壤中残余的铬以铬(III)为主,不同点位的铬(III)占总铬的百分比变化如图3所示。

铬(VI)在水体和土壤中的主要形态为Cr₂O₇²⁻(强酸性条件)、HCrO₄⁻(弱酸条件)、CrO₄²⁻(中性及碱性条件),而铬(III)的主要形态为Cr³⁺(pH<4)、Cr(OH)₃(弱酸、中性、弱碱条件)、Cr(OH)₄⁻(pH>12)。在电场作用下,铬(VI)主要向阳极迁移,但铬(III)在实验酸度条件下以Cr(OH)₃形式为主,迁移性非常小,因此不同位置土壤铬(VI)的去除率均较彻底,达98%~100%。尽管有报道:在土壤有机质含量低、Mn(IV)含量高时可溶性铬(III)可被氧化到铬(VI),但铬(VI)在土壤有机质等还原物质的作用下更容易还原成铬(III)^[17-19],因此修复结束时3个取样点的铬(III)占90%以上。也正是由于铬(VI)向阳极的迁移富集和向铬(III)的转化,离阳极室最近的1号位到运行结束时,铬浓度远远超出土壤背景值,总铬去除率不及3号、2号位的90%以上,仅为80%左右。至于1号位70 h后铬浓度下降缓慢的原因将在2.4节中加以讨论。

2.3 电动力学修复实际铬污染土壤

对实际铬污染的山下土进行电动修复,在运行0~120 h内,两极电解液pH值迅速变化,1~2 h内阴极pH值升至13以上,而阳极pH值降至3以下;阳极室温度上升,最大可升高10℃,阴极室温度变

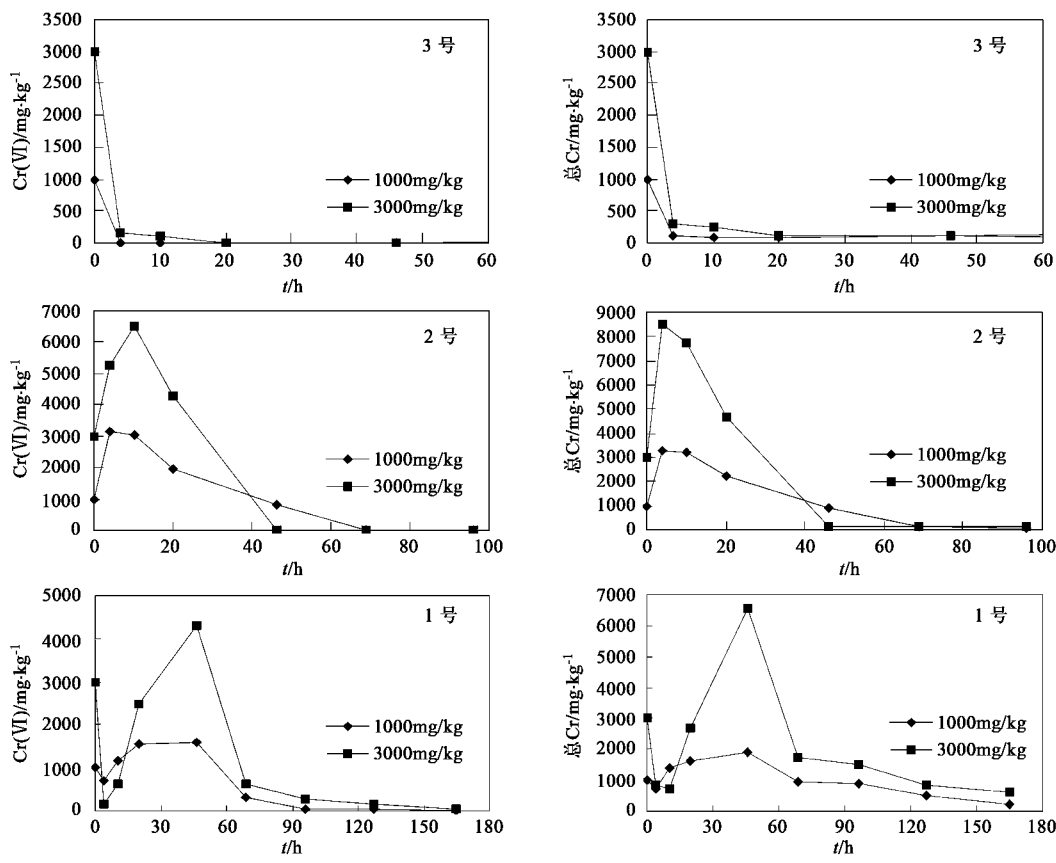


图 2 电动修复过程中土壤铬(VI)及总铬浓度变化曲线

Fig.2 Curves of Cr(VI) and total Cr concentration in soil during the electrokinetic remediation process

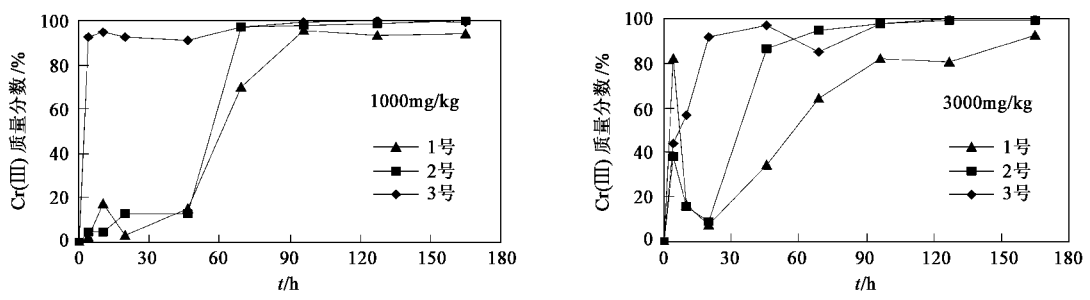


图 3 电动修复过程中土壤铬(III)/总铬百分比变化曲线

Fig.3 Percentage curves of Cr(III)/total Cr in soil during the electrokinetic remediation process

化不大;电流强度最大达 2.4 A, 随时间的延长逐渐降低到约 100 mA 左右;电解液中铬浓度迅速升高, 在平均 2~3 h 换 1 次阳极液、4~5 h 换 1 次阴极液的情况下, 铬的平均浓度阳极室为 7 000 mg/L, 阴极室为 900 mg/L, 共产生废液约 13 L. 运行 160 h 后, 阴极室和阳极室的反应基本平稳, 电流强度接近 0, 温度基本不变.

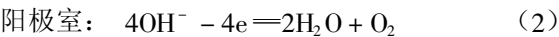
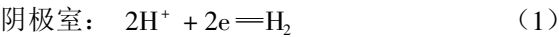
与上述模拟污染土壤结果相似, 山下土不同位置的铬(VI)去除率均达 98% 以上, 距阳极室最近的

1 号位较 2 号、3 号位的总铬去除速率低, 但随修复时间的延长总铬去除率不断升高, 在修复过程中的前半段时间去除速率较快, 后期的一半时间里去除缓慢. 如山下土在 163 h 总铬去除率即达 70%~72%, 到结束时的 325 h, 去除率仅提高了 5%, 达 75%~77%. 如表 1 所示, 山下土初始总 Cr、Cr(III) 及 Cr(VI) 浓度为 5.60×10^4 、 1.60×10^4 、 4.00×10^4 mg/kg, Cr(III) 占 28%, 可见这一结果的产生是由于在修复过程中铬(VI)的迁移性较铬(III)大, 随着铬

(VI) 的去除, 铬(III) 的比例逐渐加大, 到 325 h 实验结束后不同位置铬(III) 的比例均达 95% 左右, 从而使总铬的去除在前半段时间较快[主要是铬(VI) 的去除]而后续的时间里缓慢[铬(III) 的比例增大]. 由于 Cr(III) 的生物有效性和毒性较铬(VI) 大大降低, 是目前很多土壤修复技术的目的所在, 因此用电动力学修复被铬渣山污染极其严重的土壤亦能达到很好的修复效果.

2.4 修复过程中土壤 pH 变化

随着土壤中铬的去除, 土壤 pH 发生变化, 如图 4 所示, 染毒土(3 000 mg/kg) 靠近阳极的 1 号位 pH 降低, 94 h 时 pH 为 4.8, 靠近阴极的 3 号位 pH 升高, 94 h 时 pH 为 9.7, 处于中间位置的 2 号位 pH 变化不大; 铬渣山下的土壤在修复过程中也有同样的现象, 但变化幅度不大. 除铬(VI) 和铬(III) 在电场作用下向阳极、阴极迁移外, 水溶液中的 H⁺、OH⁻ 同样向两极移动并发生电解, 这样在两极室发生如式(1)、(2) 的反应:



即在阴极室 H⁺ 被消耗而在阳极室 OH⁻ 被消耗, 因此阴极室 pH 升高而阳极室 pH 降低, 由于 H⁺ 向阴极室迁移的速率高于 OH⁻ 向阳极室迁移的速率, 故阴极室 pH 升高程度低于阳极室 pH 降低的程度. 当 H⁺ 向阴极室迁移的迁移带与 OH⁻ 向阳极室迁移的迁移带相遇时发生中和反应, 土壤的 pH 变化不大, 如 2 号位附近. 对于铬渣山下土, 由于初始 pH 较高(10.54), 土壤中含有碱性成分, 故尽管两极电解液 pH 变化较大, 但土壤的 pH 变化不大.

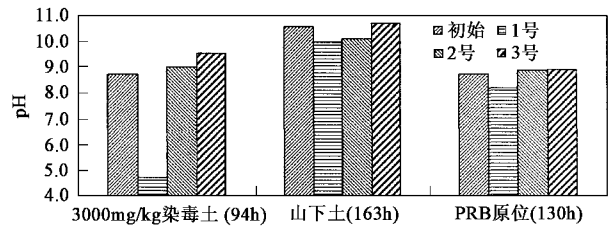


图 4 土壤修复过程中 pH 变化

Fig.4 pH change of the soil during the remediation process

根据文献^[20] 报道, 土壤对铬(VI) 的吸附随 pH 升高而降低, 可分为 3 个区: 较快下降区, 平缓区, 急剧下降区, 转折点分别在 pH 为 3.5 ~ 4.0 和 pH = 6.5, 到 pH > 8 时, 土壤对铬(VI) 几乎不产生吸附. 靠近阳极的 1 号位土壤, 随电动修复的进行 pH 降低, 94 h 时染毒土(3 000 mg/kg) 的 pH 为 4.8, 对铬

(VI) 的吸附较开始时的碱性土壤增大, 因此从 70 h 后, 铬[包括铬(VI) 和总铬] 的去除速率缓慢降低, 铬(VI) 的去除也不象 2 号、3 号位那样彻底(几乎 100%), 到实验结束时 2 种染毒水平的土壤, 铬(VI) 浓度依然为 12.45 mg/kg.

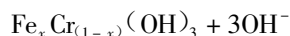
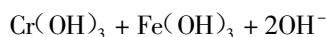
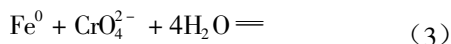
2.5 电动力学技术和 Fe-PRB 技术联用方式

外接 PRB 实验中, 阳极液在柱中停留时间至 4 h, 运行 5 h 后, 铬(VI) 就突破了模拟柱(超出国家污水排放标准的 0.5 mg/L). 为验证延长停留时间是否能达到去除效果, 设计了 1 组摇床实验: 50 mL 分别稀释 5 倍[400 mg/L 铬(VI)]、2 倍[1 000 mg/L 铬(VI)] 的阳极液, 均加入 1.5 g 铁屑, 振摇(25 °C, 200 r/min) 20 h, 铬(VI) 浓度分别降为 47、86 mg/L. 可以看出, 尽管铁屑过量、延长了阳极液与铁屑的反应时间, 保持阳极液的酸性条件, 铬(VI) 的去除率接近 90%, 但依然远远超出国家污水排放标准. 在前期研究中^[21], 零价铁能快速的去除水体中铬污染, 并且酸性条件有利于铬(VI) 的去除, 但腐殖酸、柠檬酸根等有机物的存在严重抑制了铬(VI) 的去除, 这些物质在土壤含量较高, 电解液中的铬很可能与这些物质结合, 这可能是 PRB 柱很快被突破的原因, 因此通过外接方式将电动力学技术和 Fe-PRB 技术联用起来的技术可行性较差.

原位联用方式实验总运行时间 130 h, 运行过程中未换两极的电解液. 在运行时间为 33、48、80、130 h 时取两极液, 均未检测出铬(VI), 阴阳两极液的 pH 值保持在 6 ~ 8 之间. 运行结束后, 土壤中 1 ~ 3 号取样点总铬分别为 118、127、123 mg/kg, 铬(VI) 分别为 0.8、0.6、1.0 mg/kg, 表明很好地去除了土壤中的铬(VI), 而总铬去除率在 3 个点位上也均为 90% 左右(接近土壤背景值), 比未加铁 PRB 的单一电动修复的去除率, 尤其是 1 号位的 80% 左右有较大的提高.

与外接 PRB 方式和单独的电动力学相比, 原位 PRB 联用方式显现出很大的优势. 首先, 不需要频繁地更换电解液, 节省了水力和额外的更换两极电解液的动力; 其次, 铁 PRB 通过原位拦截, 将迁移到阳极室附近的铬(VI) 吸附、还原、沉积下来, 使用寿命远远高于外接方式, 且修复效果, 尤其是靠近阳极位置好于单一电动修复; 此外, 原位 PRB 联用方式使两电极室、尤其是阳极室的电解液 pH 值变化不大, 到实验结束后, 土壤各点位的 pH 值亦变化不大(如图 4), 这是由于零价铁在还原铬(VI) 时消耗 H⁺、生成 OH⁻, 从而将电解生成的 H⁺ 中和掉, 反应如式

(3)、(4)所示:



也许正是铁对铬(VI)的原位吸附、还原作用,一方面缩短了铬(VI)与土壤中的腐殖酸及其它还原性物质的共存作用时间,减弱了腐殖酸等物质的抑制作用,另一方面铁腐蚀所产生的 Fe^{2+} 、 H_2 也促使铬(VI)的还原,从而提高了铁 PRB 的使用效率,减少了土壤中铬(VI)在修复过程中向铬(III)的转化,使土壤总铬去除效率提高,尤其是 1 号位,由单一电动修复的 80% 左右提高到 90% 左右,这些可能还有待于进一步研究证实。

3 结论

(1)电动力学修复技术能有效地修复铬(VI)污染土壤,铬(VI)的去除较铬(III)彻底.模拟污染土壤铬(VI)的去除率达 98% ~ 100%,在修复过程中发生铬(VI)向铬(III)的转化,修复结束时土壤 90% 以上的铬为铬(III);由于铬(VI)的迁移和价态变化,距阳极室越近,总铬去除率逐渐降低,由较远位置的 90% 以上到最近位置的 80% 左右.铬渣山下土由于含约 28% 的铬(III),修复结束后铬(VI)的去除率为 98% 以上,而总铬去除率仅为 75% ~ 77%.

(2)电动修复后,土壤不同位置的 pH 有不同变化,阳极室附近 pH 降低而阴极室附近 pH 升高,两极中间位置的 pH 变化不大.

(3)尽管零价铁 PRB 能有效修复水体中铬(VI)污染,但去除电动力学技术中阳极室的含铬(VI)电解液效果不佳,即用外接 PRB 与电动力学联用的方式技术可行性差.而原位 PRB 与电动力学联用的方式具有多种优点,对于土壤任意位置的总铬去除率均可达 90% 左右,另外不用频繁更换电解液,阳极室 pH 变化不大,对土壤 pH 值影响较小,因此电动力学技术与铁 PRB 技术以原位联用方式效果较好.

参考文献:

- [1] Sawada A, Morid K, Tanaka S, *et al.* Removal of Cr(VI) from contaminated soil by electrokinetic remediation[J]. Waste Manage, 2004, **24**: 483 ~ 490.
- [2] Manna M, Sanjaya K, Shekhar R. Electrochemical cleaning of soil

contaminated with a dichromate lixiviant[J]. Int J Miner Process, 2003, **72**: 401 ~ 406.

- [3] Lageman R. Electoreclamation: application in the Netherlands[J]. Environ Sci Technol, 1993, **27**: 2648 ~ 2650.
- [4] Ho S V, Athmer C, Sheridan P W, *et al.* The Lasagna technology for in situ soil remediation. 2. large field test[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**: 1092 ~ 1099.
- [5] Mattson E D, Bowman R S, Lindgren E R. Electrokinetic ion transport through unsaturated soil: 2. application to a heterogeneous field site[J]. J Contam Hydrol, 2002, **54**: 121 ~ 140.
- [6] Lageman R, Clarkea R L, Pool W. Electro-reclamation, a versatile soil remediation solution[J]. Eng Geol, 2005, **77**: 191 ~ 201.
- [7] 周东美, 仓龙, 邓昌芬. 络合剂和酸度控制对土壤铬电动过程的影响[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(1): 10 ~ 14.
- [8] 仓龙, 周东美. 施加不同电压对铬污染黄棕壤电动过程的影响[J]. 土壤学报, 2005, **46**: 999 ~ 1005.
- [9] Zhou D M, Cang L, Alshawabkeh A N, *et al.* Pilot-scale electrokinetic treatment of a Cu contaminated red soil [J]. Chemosphere, 2006, **63**: 964 ~ 971.
- [10] 王业耀, 孟凡生. 铬(VI)污染高岭土电动修复实验研究[J]. 生态环境, 2005, **14**(6): 855 ~ 859.
- [11] 孟凡生, 王业耀. 电动修复铬污染土壤的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2005, **28**(4): 27 ~ 30.
- [12] Blowes D W, Ptacek C J, Benner S G, *et al.* Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers [J]. J Contam Hydrol, 2000, **45**: 123 ~ 137.
- [13] Wilkin R, Su C M, Ford R, *et al.* Chromium removal processes during groundwater remediation by a zerovalent iron permeable reactive barrier[J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 4599 ~ 4605.
- [14] Schafer D, Kober R, Dahmke A. Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero-valent iron — experimental results and numerical simulation[J]. J Contam Hydrol, 2003, **65**: 183 ~ 202.
- [15] Day S R, O'Hannesin S F, Marsden L. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers[J]. J Hazard Mater, 1999, **B67**: 285 ~ 297.
- [16] Furukawa Y, Kim J W, Watkins J, *et al.* Formation of Ferrihydrite and Associated Iron Corrosion Products in Permeable Reactive Barriers of Zero-Valent Iron[J]. Environ Sci Technol, 2002, **36**: 5469 ~ 5475.
- [17] Kozuh N, Stupar J, Gorenc B. Reduction and oxidation processes of chromium in soil[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**: 112 ~ 119.
- [18] Buerge I J, Hug S J. Influence of mineral surface on chromium (VI) reduction by iron(II)[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**: 4285 ~ 4291.
- [19] 陈静生, 张国梁, 穆岚, 等. 土壤对六价铬还原容量初步研究[J]. 环境科学学报, 1997, **17**(3): 334 ~ 339.
- [20] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 173 ~ 174.
- [21] 张瑞华, 孙红文. 零价铁修复铬污染水体的实验室研究[J]. 农业环境科学学报, 2004, **23**(6): 1192 ~ 1195.