

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成(1)

北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)

2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)

塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿,席劲瑛,胡洪管,姚远(32)

春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)

春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)

丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)

塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)

某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)

北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)

重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)

沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)

pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)

给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)

安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平,庄大方,陈巍(110)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)

间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)

硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)

活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)

生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)

利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲,尹军,高尚(175)

数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰,张捍民,杨凤林(181)

不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)

间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)

鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)

北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建 朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)

苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)

洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)

湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)

广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)

缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)

Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)

油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)

利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)

黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)

鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健,关连珠,颜丽(323)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

《环境科学》征稿简则(7) 《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复

付融冰¹, 刘芳¹, 马晋², 张长波¹, 何国富²

(1. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 2. 华东师范大学资源与环境科学学院, 上海 200062)

摘要: 将 Fe⁰、沸石等活性材料附着在电极上构成可渗透反应复合电极, 以 Cr(VI) 污染土壤为处理对象, 对电动修复过程中可渗透反应复合电极法对土壤 pH 的控制、Cr 的去除效果以及形态变化进行了研究. 结果表明, 添加可渗透反应材料的复合电极法比单一电极法无论在土壤 pH 控制还是 Cr 的去除方面都有明显的改善和提高, 其中以在阳极同时添加 Fe⁰ 和沸石效果最为显著. 在施加 2 V·cm⁻¹ 的直流电压, 运行 5 d 后, 相比在阳极单纯添加沸石或 Fe⁰ 可渗透反应层, 添加“Fe⁰ + 沸石”反应层能在最大程度上减小阳极土壤 pH 值的波动, 可将土壤 pH 值控制在 5.5 ~ 8.5 范围内, 土壤中任意位置 Cr(VI) 的去除率可提高到 97% 以上, 土壤中残留的 Cr(III) 更少, 可渗透反应层对 Cr 的截留量可分别提高 8 倍和 1.8 倍, 并将 98% 的 Cr(VI) 转化为低毒的 Cr(III). 研究结果为开发具有实用意义的可渗透反应复合电极修复技术提供了理论依据.

关键词: 污染土壤; 六价铬; 电动修复; 可渗透反应层; 复合电极

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0280-06

Remediation of Chromium (VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology

FU Rong-bing¹, LIU Fang¹, MA Jin², ZHANG Chang-bo¹, HE Guo-fu²

(1. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 2. College of Resources and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Electrokinetic transport processes have been shown to have potential for the effective removal of heavy metals from soils. However, pH changes near the anode and cathode limit their widespread application in the remediation of contaminated soils. Permeable reactive composite electrodes (PRCE) were made by attaching reactive materials such as Fe⁰ and zeolite to the electrodes, and the effects of the composite electrodes on pH control, chromium removal efficiency and Cr speciation changes were studied in the electrokinetic remediation process of Cr(VI) contaminated soil. Composite electrodes consisting of permeable reactive materials gave better pH control and Cr removal efficiency compared to traditional electrodes, and a Fe⁰ + zeolite reactive layer in the anode exhibited the best performance compared to zeolite or Fe⁰ alone. After 5 days of electrokinetic remediation with a DC voltage of 2 V·cm⁻¹, the Fe⁰ + zeolite reactive layer lowered the pH fluctuation, maintained the soil pH in the range of 5.5 to 8.5, raised the Cr(VI) removal efficiency up to 97% in any soil section, produced lower Cr(III) residues, enhanced the amount of Cr retention up to 8 and 1.8 times respectively, and transformed 98% of the Cr(VI) into lower toxicity Cr(III). This study provides a theoretical basis for the exploitation of permeable reactive composite electrodes which are a practical option for future applications.

Key words: contaminated soil; Cr(VI); electrokinetic remediation; permeable reactive layers; composite electrodes

电动力学修复法是污染土壤修复的新兴技术, 已成为土壤修复领域的关注热点. 然而, 在电动修复过程中阴阳极电解液会发生电解, 从而导致阳极附近 pH 显著降低(可低于 2)和阴极附近 pH 显著升高(可高至 12)的“偏极现象”^[1]. pH 值的突变改变了土壤的理化性质, 甚至会改变阳极附近 Zeta 电位的极性, 导致电渗流方向发生改变^[2], 阴极附近 pH 值升高还会导致重金属的过早沉淀, 极大地限制了电动修复技术的实际应用^[3,4]. 为解决上述问题, 学者们提出了诸如缓冲溶液法^[5~8]、离子交换膜法^[9]以及切换电极法^[3, 10]等技术, 这些方法也会导致一些问题, 如处理系统过于复杂、难以实际应用等.

在电极上附着一层活性反应物质构成复合电极, 缓冲修复过程中的 pH 值变化并捕集迁移而来

的重金属离子, 修复结束后再通过移除电极去除污染物, 是解决偏极现象、提高重金属去除率的一种新的有效方法. 大量研究表明, Fe⁰ 是一种化学还原性很强的还原剂, 能与铬、砷、锰、钼、硒和锌等金属发生反应, 已用于重金属污染地下水的修复^[11, 12]. 由于土壤污染物往往与土壤颗粒或有机质相结合, 从而限制了污染物与 Fe⁰ 的充分接触, 导致 Fe⁰ 用于土壤修复有很多限制. 但将 Fe⁰ 可渗透反应层添加在土壤电动修复设备的阳极, 一方面可利用电动力学效应使重金属污染物与 Fe⁰ 充分接触, 从而将迁

收稿日期: 2011-04-04; 修订日期: 2011-08-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(20807028)

作者简介: 付融冰(1973~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污染土壤修复, E-mail: rongermmfu@163.com

移进来的重金属以不溶性化合物或单质的形式析出,达到截获重金属的目的;另一方面 Fe^0 可消耗掉部分电解产生的 H^+ ,减轻阳极区域 pH 值的降低.沸石是具有分子筛性质的天然或人工合成的晶态硅铝酸盐,由于其吸附性能良好、价格低廉,在环境保护领域应用已久^[13].除了能发挥吸附截留重金属的作用外,合成沸石呈碱性,可作为“固体碱”用于中和电动修复过程中阳极产生的 H^+ ,而经酸化处理的合成沸石可作为“固体酸”用于中和阴极产生的 OH^- ,从而减弱电极区域的“偏极现象”,提高修复效率.本研究采用 Fe^0 和沸石作为活性可渗透反应物质.

本研究以常见土壤污染物 Cr(VI) 为处理对象,设计了在阴极添加酸化沸石可渗透反应层,在阳极分别添加 Fe^0 、合成沸石以及二者的混合共 3 种阳极可渗透反应层,探讨了土壤电动修复过程中不同可渗透反应层对铬(VI)的去除效率及机制,以期为具有实用意义的可渗透反应复合电极修复法的设计和推广应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

土壤采集及制备:选取淀山湖岸边农田表层土壤,经风干磨细过 100 目筛.称取一定量重铬酸钾,溶于去离子水中,加入到土壤样品中,充分搅拌混合均匀,然后用瓷容器盛放,在室温下培养 30 d.此时土壤中 Cr(VI) 浓度约为 $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.培养后的土壤经风干、磨碎,过 20 目筛,储存备用.

可渗透反应层材料制备:直接选取还原铁粉(300 目)和合成沸石(初始 $\text{pH} = 12.06$, 20~40 目)作为阳极活性材料.另称取一定量的合成沸石,用 10% 的 H_3PO_4 溶液搅拌浸泡 3 h,再用去离子水清洗 3 遍后烘干得到 H_3PO_4 酸化沸石^[13],作为阴极活性材料待用.

1.2 电动修复装置

电动修复装置示意如图 1.装置由有机玻璃反应池(10 cm × 5 cm × 5 cm)、阳极室、阴极室和直流电源组成.阳极室和阴极室中,复合电极由板状高纯石墨电极(10 cm × 5 cm × 0.5 cm)和阴阳极可渗透反应层构成,靠近土体的一侧为纱网和附着在上面的一层滤纸,将复合电极与土体分开,便于电极材料的移除和更新.

1.3 试验方法

将电动反应装置纵向立于桌面,在底部一侧插

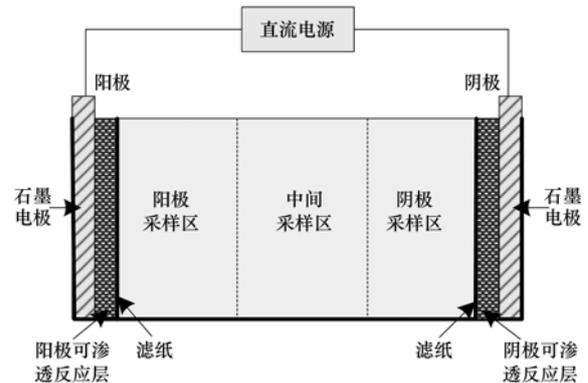


图 1 电动修复装置示意

Fig. 1 Schematic of soil electrokinetic remediation reactor

入板状石墨电极,将活性材料混合均匀后平铺在电极板上约 0.5 cm 厚,再铺一层滤纸和纱网.准确称取干重为 324 g 的污染土壤样品,加入 80 mL 去离子水,充分搅匀,沿纵向逐层装入电动修复装置中,至装置总长度的三分之一处,用约 $0.3 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力将土壤压实.将装置倒置,按相同方法安装另一侧电极,最后用土壤填满整个装置并压实.

若可渗透反应层由一种活性材料组成(试验 B 和试验 C),直接将之平铺到石墨电极上覆盖滤纸和纱网,用约 $0.3 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的压力压实;对于试验 D,将 Fe^0 与沸石混合均匀后再进行装填,同样方法压实.试验 A 没有可渗透反应层,板状石墨电极紧贴滤纸,且保证电压梯度维持在 $2.0 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

用导线将阳极和阴极分别与电源的正负极相接,施加电压梯度为 $2.0 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的直流电压.电动修复运行 5 d,期间定期在土壤中加入蒸馏水,以平衡电解反应以及蒸发等损失的水分使土壤含水量维持在 30% 左右.试验结束后,将反应池中土壤按阳极、中间和阴极等分为 3 份,分别混匀后取样分析.选用不同的可渗透反应层共进行 4 组试验,试验条件见表 1.

表 1 可渗透反应复合电极法不同运行条件

Table 1 Operation condition of the tested soil with permeable reactive composite electrodes

试验	阳极可渗透反应层	阴极可渗透反应层
A	不加反应层	不加反应层
B	沸石	酸化沸石
C	Fe^0	酸化沸石
D	$\text{Fe}^0 + \text{沸石}^1$	酸化沸石

1) “ $\text{Fe}^0 + \text{沸石}$ ”按 Fe^0 与沸石质量比为 1:1 混合而成

1.4 分析方法

土壤 pH 值、含水率的分析方法参考文献[14].

土壤中Cr(VI)的测定:称取2~4 g待测土壤,加入0.4 mol·L⁻¹的KCl约25~50 mL,磁力搅拌5 min,离心分离后,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^[15].

土壤中总Cr的测定主要参考美国EPA的测定方法(Method 3052),过程如下:准确称取0.5 g待测土壤于微波消解罐中,加入5 mL硝酸、2 mL盐酸和2 mL氢氟酸,经微波消解后,将消解罐置于可调电热板上赶酸15~20 min,全量转移至50 mL容量

瓶中,冷却后定容至标线,摇匀.采用火焰原子吸收分光光度法测量.

土壤中Cr(III)的测定:总Cr含量减去Cr(VI)的含量即为Cr(III)含量.

2 结果与讨论

2.1 总Cr质量平衡分析

表2总结了A、B、C、D这4组试验中总Cr的质量平衡情况及其去除率.可以看出,总Cr的回收率在92.8%~96.5%之间,剩余的部分可能主要残留在滤纸、阴阳极以及阴极可渗透反应层中[主要是Cr(III)].

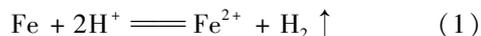
表2 Cr质量平衡分析及去除率

Table 2 Mass balance analysis and removal efficiency of chromium

试验	处理前总Cr量/mg	电动处理后总Cr量/mg					回收率/%	去除率/%
		阳极可渗透反应层	阳极土壤	中间土壤	阴极土壤	阴极可渗透反应层		
A	119.4	0.0	55.4	40.8	14.5	—	92.8	0.00
B	120.8	15.8	50.5	35.0	15.2	—	96.5	13.1
C	117.9	24.2	43.1	43.1	15.7	—	95.0	20.5
D	112.3	42.7	32.9	32.9	15.3	—	95.9	38.0

2.2 土壤pH值变化

图2为电动修复结束后反应池各部分土壤的pH值.电极不添加任何活性材料时(试验A),反应结束后阳极土壤pH值降至2.0.阳极添加合成沸石可渗透反应层(试验B)后,阳极土壤pH值约为3.0,相比对照组试验A,土壤pH值的升高是由于合成沸石表面的OH⁻离子对电解产生的H⁺起到了一定的中和作用.阳极添加Fe⁰可渗透反应层(试验C)后,土壤pH值约为4.5,相比对照组,阳极pH值的升高主要有两方面的原因:一方面Fe⁰会与阳极区域电解产生的H⁺发生反应,从而消耗掉一部分H⁺,阻止其在电压作用下进入反应池阳极区域土壤引起pH值的下降,反应方程式如下:



另一方面,阳极可渗透反应层中Fe⁰、Fe²⁺在

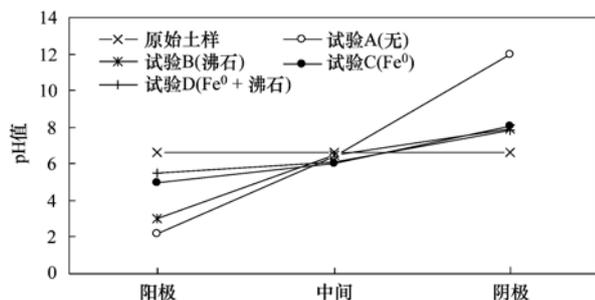
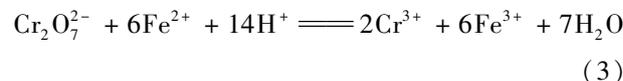
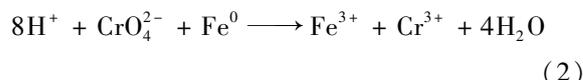


图2 可渗透反应层对受试土壤pH值的影响

Fig. 2 Effects of permeable reactive layers on soil pH

H⁺存在条件下,能够与Cr(VI)发生氧化还原反应,也会消耗掉部分电解产生的H⁺:



当阳极添加“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层(试验D)时,Fe⁰、沸石二者都会对电解产生的H⁺起到截留作用,且“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层中,沸石可以起到支架的作用,将密集的铁粉分散开来,增加了反应接触面积,电动修复结束后,阳极土壤pH值约为5.5.

综上,电动修复中,相比单纯的沸石、Fe⁰可渗透反应层,“Fe⁰ + 沸石”反应层最大程度上减小了阳极土壤pH的波动,大大减轻了电动修复引起的阳极“偏极效应”.

试验B、C、D中阴极都添加了10%磷酸酸化沸石,电动修复结束后,阴极土壤pH值约为8.5,而对对照组试验A阴极土壤pH值升至11,表明酸化沸石对阴极电解产生的OH⁻离子起到了中和截留作用.

消除或减弱“偏极效应”对Cr(VI)的电动修复效果具有非常重要的意义.陈锋等^[16]通过正交试验研究了电动修复Cr(VI)污染高岭土的主要影响因素,结果表明相对于电压大小、处理时间长短以及含水量高低,对阴极电解产生的OH⁻的控制对修复效

率影响最大,这主要是因为是在电动修复过程中一部分Cr(VI)还原为Cr(III),后者在电场中的迁移方向为从阳极到阴极,通过控制阴极附近pH值能够防止Cr(III)与OH⁻生成沉淀,从而显著降低其去除效率.不仅如此,防止阳极pH过度降低对Cr(VI)的电动修复也至关重要,因为Cr(VI)在土壤中一般以氧阴离子的形式存在^[17-20],而它的高pH土壤中吸附性能很低^[21,22],有利于Cr(VI)在电场中的迁移和整体修复效率的提高.试验结果也再次证明了pH控制措施对Cr(VI)电动去除效果的重要性.

2.3 土壤Cr(VI)的去除

电动修复结束后反应池各部分土壤Cr(VI)的去除率如图3所示.不添加任何反应层时,修复结束后反应池阳极、中间、阴极土壤的Cr(VI)平均去除率分别为35.9%、68.4%和91.0%,即从反应池阴极到阳极,Cr(VI)平均去除率依次减小,这是由于Cr(VI)在土壤中主要以Cr₂O₇²⁻(强酸性条件)、HCrO₄⁻(弱酸性条件)和CrO₄²⁻(中性及碱性条件)的形态存在^[23],在电场作用下,Cr(VI)向阳极迁移,从而使得阴极Cr(VI)残留量较小,阳极Cr(VI)残留量较大.当阳极加入沸石可渗透反应层后,反应池阳极、中间、阴极的Cr(VI)平均去除率分别提高到了57.4%、81.5%和91.2%.可能是由于此时较高的pH有利于Cr(VI)在电场中的迁移,同时,沸石作为一种分子筛材料,其巨大的比表面积对Cr(VI)起到了一定的吸附作用,从而使阳极附近土壤Cr(VI)浓度更容易降低.单独以Fe⁰为可渗透反应层时,反应池各部分的Cr(VI)去除率都达到了92%以上,尤其阳极Cr(VI)的去除率达96.8%,这得益于Fe⁰、Fe²⁺对Cr(VI)的还原作用[方程式(2)和(3)].采用新型“Fe⁰+沸石”可渗透反应层时,反应池各部分的Cr(VI)的去除率均达97%以上.

2.4 土壤Cr(III)的去除

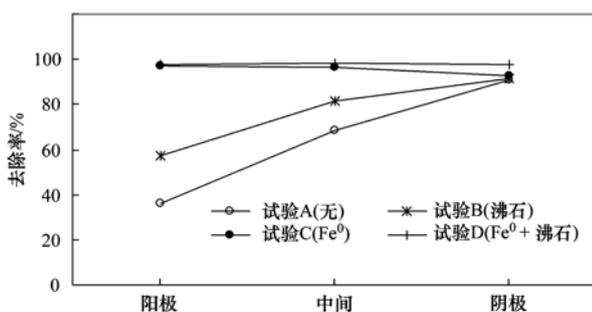


图3 反应池各部分土壤Cr(VI)去除率

Fig. 3 Cr(VI) removal in different parts of the soil in reactor

Reddy等^[24]研究发现,在电动修复过程中腐殖酸、亚铁离子以及硫化物等物质都能够将Cr(VI)还原为Cr(III),其中还原程度最大的是硫化物,最小的是腐殖酸.周东美等^[25]发现阳极中加入的过氧化氢也能够引起土壤中部分Cr(VI)向Cr(III)的还原反应,降低土壤中铬的移动性和总铬的去除率.

电动修复结束后反应池各部分Cr(III)的残留量如图4.从中可知,4组电动处理后,土壤中都残留有一定量的Cr(III),由此可以推测,土壤中的亚铁离子、硫化物以及腐殖酸等物质起到了还原剂的作用.这也说明在电动修复过程中Cr(VI)还原为Cr(III)的过程可能是一个普遍发生的现象,这也是表2中总铬去除率不高的主要原因.

对于阳极添加了不同反应层的某一特定处理,土壤中的Cr(III)含量大小顺序为:阳极附近土壤>中间土壤>阴极附近土壤,与Cr(VI)的空间分布规律一致,主要是因为较高的Cr(VI)为Cr(III)的生成提供了充足的反应母体,同时Cr(III)在本试验土壤pH条件下难以向阴极区域迁移所致.对4组不同处理,土壤中Cr(III)残留量的大致规律为:有可渗透反应层的低于无渗透反应层的,“Fe⁰+沸石”(试验D)反应层的低于单纯沸石(试验B)或Fe⁰(试验C)反应层的.土壤中的Cr(III)残留量受到多个因素的影响:①土壤中还原性物质.还原性物质越多Cr(III)残留也越多;②Cr(VI)的残留量及去除效率.残留量越多,被还原为Cr(III)的可能性越高;去除率越高,被还原为Cr(III)的可能性越低;③土壤pH值.pH值的影响体现在2个方面,一方面,较高的土壤pH值有利于Cr(VI)迁移出系统,从而更大程度上消除了Cr(III)的反应母体;另一方面,由于Cr(III)以阳离子形式存在,在土壤中的移动性很差,在pH>3.0的土壤中其吸附百分数甚至高于80%^[25],因此较低的pH值有利于Cr(III)迁出土壤;④可渗透反应层的组成.反应层主要是靠对电动修复过程中土壤pH的控制来间接地影响Cr(VI)

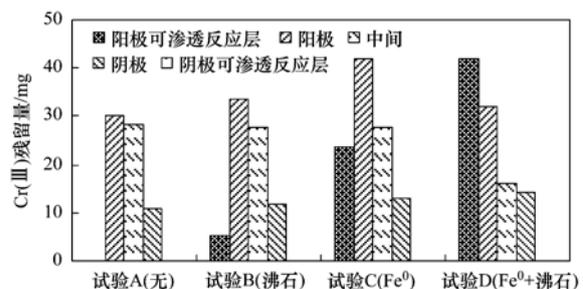


图4 Cr(III)在反应池各部分的残留量

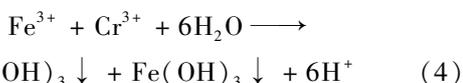
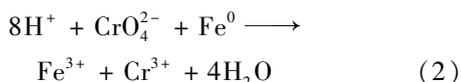
Fig. 4 Residues of Cr(III) in different parts of the soil in reactor

的去和Cr(Ⅲ)的生成的。

总体而言,新型“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层对土壤 pH 值的变化有更好的控制,使Cr(Ⅵ)更容易迁出受试土壤,进入阳极可渗透反应层与 Fe⁰ 发生反应被还原成Cr(Ⅲ)。因此,新型“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层对增强Cr(Ⅵ)的去除效果、降低Cr(Ⅲ)在土壤中的残留都有积极作用。

2.5 阳极可渗透反应层中不同形态 Cr 的残留量

图 5 为电动修复结束后阳极不同可渗透反应层中总 Cr、Cr(Ⅵ)、Cr(Ⅲ)的残留量。总 Cr 和Cr(Ⅲ)的残留量大小顺序为:试验 D(Fe⁰ + 沸石) > 试验 C(Fe⁰) > 试验 B(沸石),试验 D 分别是试验 C 和试验 B 的 1.8 倍和 8 倍; Cr(Ⅵ)的残留比例大小顺序正好相反。在 Fe⁰ 可渗透反应层中,相比沸石可渗透反应层,Cr(Ⅵ)残留量大大下降,Cr(Ⅲ)残留量升高,Cr(Ⅵ)残留量仅占总 Cr 的 2.5%,这是由于 Fe⁰ 与Cr(Ⅵ)之间发生了氧化还原反应,将毒性较大的Cr(Ⅵ)还原为毒性较小的Cr(Ⅲ),其反应方程式如下:



这样通过施加电压将Cr(Ⅵ)迁移至可渗透反应层,通过 Fe⁰ 的还原作用,实现了将高毒的Cr(Ⅵ)转化为低毒的Cr(Ⅲ)的目的,同时可渗透反应层中Cr(Ⅵ)转化为Cr(Ⅲ)产生的Cr(Ⅵ)浓度差或许可能促进土壤中Cr(Ⅵ)向可渗透反应层迁移,提高土壤中Cr(Ⅵ)及总 Cr 的去除率,这与表 2 以及图 3 的结果是一致的。在“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层中,Cr(Ⅵ)残留量占总 Cr 的 1.9%,可渗透反应层中的沸石更好地控制了土壤 pH,促使Cr(Ⅵ)更多地迁移到反应层中,为Cr(Ⅲ)的生成提供了充分的物质

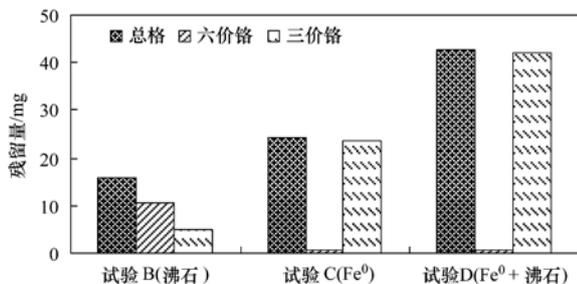


图 5 阳极不同可渗透反应层中总 Cr、Cr(Ⅵ)、Cr(Ⅲ)的残留量

Fig. 5 Residues of total Cr, Cr(Ⅵ) and Cr(Ⅲ) in different permeable reactive layers in anode

条件,并起到了分散铁粉、增加反应接触面积、提高Cr(Ⅵ)去除率的作用,表现出比单独 Fe⁰ 更加优良的特性。因此,沸石和铁粉对 Cr 的去除、转化和吸附截留起到了显著的作用。

3 结论

(1) 土壤电动修复中,电极附近土壤 pH 的控制至关重要,通过在电极上附着活性可渗透反应材料构成复合电极,可以实现土壤 pH 值波动的有效控制和重金属的更好去除,最终可通过移除复合电极达到从土壤中去污染物的目的,使污染土壤的电动修复更具实用价值。

(2) 与单一电极法相比,阴极添加酸化合成沸石可渗透反应层,可使阴极土壤 pH 从 11 降至 8.5; 阳极添加 Fe 粉、沸石或二者的混合,可使阳极土壤 pH 从 2.0 升到 3.0 以上,特别是“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层可使土壤 pH 值升至 5.5,大大减弱了电动修复过程中引起的阴阳两极的“偏极效应”。

(3) 阴极添加酸化合成沸石,阳极添加 Fe⁰ 或者“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层,可将反应池土壤 Cr(Ⅵ)的去除率从单一电极法的平均 65% 提高到 95%。“Fe⁰ + 沸石”可渗透反应层有更好的效果,Cr(Ⅵ)的去除率平均可达 97.8%,土壤中Cr(Ⅲ)的残留量更低,可渗透反应层中 Cr 的截留量更高。这种组合更有利于Cr(Ⅵ)迁移到反应层中,将高毒的Cr(Ⅵ)转化为低毒的Cr(Ⅲ),实现存储和包封污染物的作用。

参考文献:

- [1] Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical overview [J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1-3): 97-121.
- [2] Yeung A T, Hhsu C, Menon R M. Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 55(1-3): 221-237.
- [3] Pazos M, Sanroman M A, Cameselle C. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique [J]. Chemosphere, 2006, 62(5): 817-822.
- [4] Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation-critical overview [J]. Science of the Total Environment, 2002, 289(1-3): 97-121.
- [5] Lee H H, Yang J W. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 77(1-3): 227-240.
- [6] Puppala S K, Alshawabkeh A N, Acar Y B, et al. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil [J].

- Journal of Hazardous Materials, 1997, **55**(1-3): 203-220.
- [7] 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, **20**(2): 36-40.
- [8] 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.
- [9] Ottosen L M, Hasen H K, Laursen S, *et al.* Electrolytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(6): 1711-1715.
- [10] 罗启仕, 张锡辉, 王慧, 等. 非均匀电动力学修复技术对土壤性质的影响 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(4): 40-45.
- [11] Morrison S J, Metzler D R, Dwyer B P. Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, **56**(1-2): 99-116.
- [12] 孟凡生, 王业耀. 渗透反应格栅修复铬污染地下水的试验研究 [J]. 地下水, 2007, **29**(4): 96-99.
- [13] 孙杨, 弓爱君, 宋永会, 等. 沸石改性方法研究进展 [J]. 无机盐工业, 2008, **40**(5): 1-4.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 228-235.
- [15] 马琳娜, 李政红, 张胜, 等. 土壤中六价铬提取方法试验研究 [J]. 水文, 2010, **30**(2): 11-13.
- [16] 陈锋, 王业耀, 孟凡生, 等. 铬(VI)污染高岭土电动修复影响因素研究 [J]. 环境保护科学, 2007, **33**(4): 110-113, 124.
- [17] 张瑞华, 孙红文. 电动力和铁 PRB 技术联合修复铬(VI)污染土壤 [J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 1131-1136.
- [18] 尹晋, 马小东, 孙红文. 电动修复不同形态铬污染土壤的研究 [J]. 环境工程学报, 2008, **2**(5): 684-689.
- [19] 黄健, 邱胜鹏, 魏榕, 等. 动电技术在铬污染土壤修复中的应用及研究现状 [J]. 工业安全与环保, 2006, **32**(8): 6-9.
- [20] 孟凡生, 王业耀. 铬(VI)污染土壤电动修复影响因素研究 [J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(4): 983-987.
- [21] 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.
- [22] 卢静, 朱琨, 侯彬, 等. 络合剂对铬污染土壤电动修复作用的影响 [J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(2): 16-19.
- [23] 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): 27-29.
- [24] Reddy K R, Chinthamreddy S. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments [J]. Waste Management, 1999, **19**(4): 269-282.
- [25] 周东美, 仓龙, 邓昌芬. 过氧化氢对铬在黄棕壤中电动过程的影响 [J]. 土壤学报, 2005, **42**(1): 59-63.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人