

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近 3 年太原市夏季降水的化学特征研究 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布
..... 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京 10 个常绿树种颗粒物吸附能力研究 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析
..... 张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李翎,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力
..... 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评估
..... 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评估 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV 协同 ClO₂ 去除三氯生及其降解产物的研究 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中 As(V) 的去除机制研究 康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO₂@ 酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 王菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO₂/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb²⁺ 特性的研究 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂 TiO₂ 催化剂 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁 TiO₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚 A 的研究 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载 Fe/Co 催化 H₂O₂ 氧化降解阳离子红 3R 马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧 EBPR 系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O 池溶解氧水平对石化废水 A/O 工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响
..... 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应
..... 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田 N₂O 排放的影响 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究 刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1 株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS 量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对 Cu²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中 Na⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401) 《环境科学》征稿简则(437) 信息(489,522,726,735)

土壤电动修复的电极空间构型优化研究

刘芳, 付融冰*, 徐珍

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 采用 MATLAB 软件对非均匀电场中几种常见电极构型的电场分布进行了模拟, 根据最优的电极构型构建了电动修复实验装置, 研究了电动修复过程中不同部位土壤 pH 以及重金属残留量随时间变化情况. 结果表明, 从电场强度的有效性角度, 正方形(1-D-1)和正六边形(2-D-3)分别是一维、二维构型中最优的电极构型, 土壤 pH 值的变化、重金属的去除与电场强度的分布有密切关系. 采用正六边形电极构型对镉、镍、铅、铜共 4 种阳离子型重金属进行电动修复时, 控制阴极 pH 值, 随着修复的进行, 在整个反应单元中逐步形成了酸性迁移带, 可在一定程度上避免重金属的过早沉淀, 有利于重金属的去除. 电动修复 480 h 后, 重金属镉、镍、铅、铜的总去除率分别为 86.6%、86.2%、67.7%、73.0%, 可根据修复目标改变修复时间和更换电极频次.

关键词: 重金属; 污染土壤; 电动修复; 电极构型; 优化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0678-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.040

Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation

LIU Fang, FU Rong-bing*, XU Zhen

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Electric field distributions of several different electrode configurations in non-uniform electric field were simulated using MATLAB software, and the electrokinetic remediation device was constructed according to the best electrode configuration. The changes of soil pH and heavy metal residues in different parts of the device during the electrokinetic remediation were also studied. The results showed that, in terms of the effectiveness of the electric field strength, the square (1-D-1) and hexagonal (2-D-3) were the optimal electrode configurations for one-dimensional and two-dimensional respectively and the changes of soil pH, the removal of heavy metals and the distribution of electric field were closely related to one another. An acidic migration band, which could prevent premature precipitation of heavy metals to a certain extent and promote electrokinetic removal of heavy metals, was formed gradually along with the remediation in the whole hexagon device when the cathodic pH was controlled during the remediation of the four cationic metallic ions, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} . After 480-hour remediation, the total removals of Cd, Ni, Pb and Cu were 86.6%, 86.2%, 67.7% and 73.0%, respectively. Remediation duration and replacement frequency of the electrodes could be adjusted according to the repair target.

Key words: heavy metals; contaminated soil; electrokinetic remediation; electrode configuration; optimization

土壤电动修复是利用电动力学的电迁移、电渗流和电泳等作用将污染物迁移富集至电极区域从而进行集中分离或处理的技术^[1,2], 由于该法具有适用于低渗透性土壤、可进行原位修复、处理的污染物类型多样等优点, 一直是土壤修复领域的研究热点^[2-4].

电动修复过程中, 电极的类型和空间构型对修复效果有重要影响. 以往的研究大多采用产生均匀电场的板状电极, 该方式对土壤修复的均匀性较好. 但板状电极表面积大, 电极反应剧烈, 浓差极化现象明显, 会导致大量电能被消耗在电极表面区域, 并且进行现场修复时工程量大, 电极安装成本高^[1,5,6]. 因此, 有些学者又开展了非均匀电场的电动修复研究^[7-9], 发现非均匀电场在维持土壤性质、降低能耗方面优于均匀电场. 但是, 非均匀电场条件下不同的电极构型所产生的电场分布及强度不同, 必然

影响着土壤电动修复的效果^[4,10]. 因此, 研究不同电极构型下的电场分布以及与修复效果的关系是电动修复技术体系的重要内容. Fan 等^[11]采用二维非均匀电场提高 2,4-二氯苯酚污染土壤的电动生物修复效果; Kim 等^[12]采用正六边形二维电动系统对盐碱地中盐分的去除进行了研究; Turera 等^[13]研究了正八边形电极构型对重金属铅、锌、铜的去除作用, 并与传统平板电极构成的均匀电场进行了比较; Kim 等^[14]研究了 4 种一维非均匀电场电极构型对重金属复合污染土壤修复效果的影响. 当前, 对不同电极构型的电场的模拟优化研究仍然较少.

收稿日期: 2014-06-24; 修订日期: 2014-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20807028, 41372262); 上海市环境保护局项目(沪环科 2014-104)

作者简介: 刘芳(1982), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为污染土壤修复, E-mail: liuf@saes.sh.cn

* 通讯联系人, E-mail: rongermmfu@163.com

本研究采用 MATLAB 软件对不同电极构型单元内的非均匀电场分布进行模拟计算,从中优化出合理的电极构型,并采用优化的电极构型以及前期提出的可渗透反应复合电极^[15, 16]对土壤中重金属进行修复,分析电动修复过程中土壤 pH 值的变化、重金属的去除与电场分布之间的关系,以期为电动修复技术的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 模拟方法

在有效电导率为 σ 的土壤中置入半径为 R 的柱状电极,电极置入深度为 D ,异性电极间距为 L ,当电极中通入大小为 I_1 的电流 (+) 时,电极周围的土壤中产生非均匀电场,以电极为 Z 轴,土壤表面为 X - Y 平面,建立三维直角坐标系(如图 1)。当 L 和 D 接近时,可近似认为电流只沿平面方向运动,无纵向分布(即可假设 $z = 0$),根据稳恒电流场理论, Q 点 (x, y, z) 处的电场强度为^[17]:

$$E_1 = \frac{I_1 x}{\pi \sigma (x^2 + y^2) \sqrt{D^2 + x^2 + y^2}} \vec{x} + \frac{I_1 y}{\pi \sigma (x^2 + y^2) \sqrt{D^2 + x^2 + y^2}} \vec{y} \quad (1)$$

不同电极构型中, n 个电极在 Q 点 (x, y, z) 处的总电场强度可表示为:

$$E_{in} = E_0 + E_{i1} + E_{i2} + \dots + E_{i(n-1)} + E_{in} \quad (2)$$

假定单位面积上通过阳(阴)的电流 I_1 为一定值,为了简化计算公式,便于横向比较,将 I_1 的值设定为 $2\pi\sigma$,异性电极间距离 L 为 1 m,电极插入深度 D 为 1 m,采用 MATLAB 软件对上述不同构型修复单元内的总电场强度进行模拟计算,可以得出修复单元内电场强度大小的等高线图。

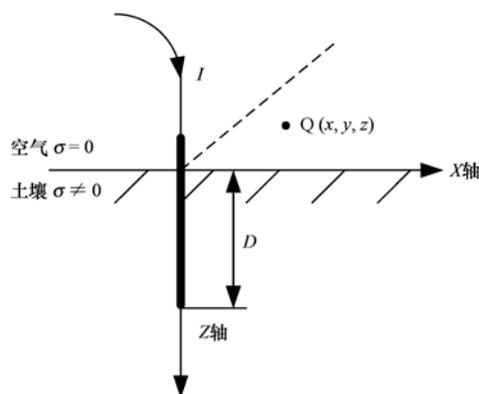


图 1 土壤中施加电场示意

Fig. 1 Schematic of electric field applied in the soil

1.2 实验材料

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 4 种阳离子型重金属 (Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}) 的硝酸盐,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。经测定,土壤主要性质见表 1。

酸化天然沸石的制备:称取一定量的天然沸石 ($\text{pH} = 7.25$, 20 ~ 40 目),用 20% 的 H_3PO_4 溶液搅拌浸泡过夜,再用去离子水清洗 3 遍,105℃ 下烘干,得到 H_3PO_4 酸化沸石^[18],作为阴极可渗透反应材料待用。

铁粉:选用 300 目的还原铁粉。

表 1 土壤主要的物理化学性质

Table 1 List of physical and chemical properties of the soil		
物理和化学性质		污染土壤
pH		6.08
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		1.88
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$		221.0
	>0.05 mm	54.70
粒径分布/%	0.002 ~ 0.05 mm	35.21
	<0.002 mm	10.09
含水率/%		38.4
有机质含量/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		7.93
重金属含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd	108.9
	Ni	165.1
	Pb	109.2
	Cu	134.3

1.3 实验装置构建

采用有机玻璃制作圆盘状电动反应装置,半径为 60 cm,深度为 60 cm,按模拟出的较优的正六边形布设电极,阴阳电极之间以及阳极之间距离均为 60 cm,将制备好的污染土壤平铺在反应器中,加入一定量去离子水,用合适的压力将土壤压实,如图 2 所示。阴极由内向外依次为高纯柱状石墨电极(直径 2 cm)、沸石层(0.5 cm)、 Fe^0 层(0.5 cm)及密网支撑材料。阳极为石墨电极。

1.4 运行与采样

用导线将阳、阴极分别与电源的正负极相接,施加 40 V 的直流电压,对土壤修复 480 h,每 120 h 更换一次阴极电极。期间连续监测各处土壤 pH 值,在运行 48、96、240、480 h 时分别采集土壤样品,测定 4 种重金属含量。修复过程中实时在阴阳极添加适量蒸馏水,平衡电解反应和蒸发损失的水分。

取样点位置如图 2(b) 所示, A 类取样点位于于阴阳电极中心为端点的线段上, B 类取样点位于于

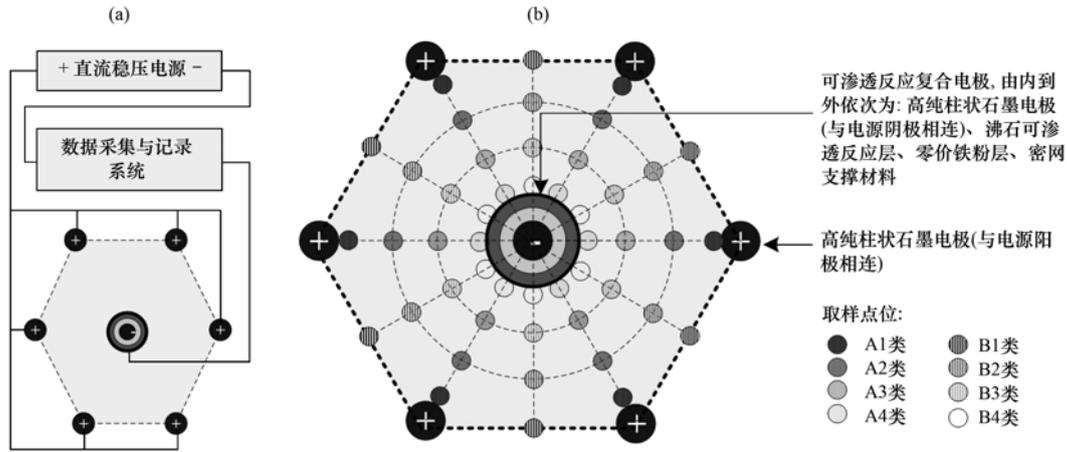


图 2 电动修复装置示意

Fig. 2 Schematic of electrokinetic remediation cell

相邻两阳极电极中心为端点的线段的垂直平分线上. A1(B1)、A2(B2)、A3(B3)、A4(B4)取样点与阳极的相对距离分别为 0.1、0.4、0.6、0.9.

1.5 分析方法

土壤 pH 值、含水率的分析方法见文献[19].

土壤样品的消解按照美国环境保护署 Method 3052^[20]进行:称取不超过 0.5 g 的样品,加入 9 mL 浓硝酸、3 mL 氢氟酸,置于微波消解仪中,5.5 min 升温到(180 ± 50) °C,于(180 ± 50) °C 保持 9.5 min,之后冷却、过滤、离心、定容. 消解液中镉、镍、铅、铜总量测定采用火焰原子吸收分光光度法(美国 PE 公司 AAnalyst 600)进行测定.

2 结果与讨论

2.1 不同电极构型的电场分布模拟

图 3 是土壤电动修复中几种常见的电极构

型^[21],其中图 3(a)~3(c)为一维电极构型,图 3(d)~3(f)为二维电极构型. 为使电动修复单元组合起来更加方便,各种电极构型都采用规则图形. 此外,为了研究电极数量增多对修复单元内电场强度的影响,此处还模拟了正八边形(2-D-4)、正十二边形(2-D-5)电极构型的电场强度分布,如图 4 所示.

2.2 不同电极构型优化分析

研究表明,污染土壤电动修复中,重金属主要通过电迁移效应进行去除^[22],其迁移速度是影响修复效率的关键,而重金属的电迁移效应和电场强度大小正相关^[23],因而电场强度将对重金属的修复产生重要影响,可以采用电场强度定义修复单元内有效作用区和无效作用区^[24]. 通过对图 4 中电场强度分布图进行数学处理,可以得到不同有效场强标准下的有效作用区面积百分比,如图 5(a)所示,有效作用区的场强标准选择越高,得到的有效面积就越

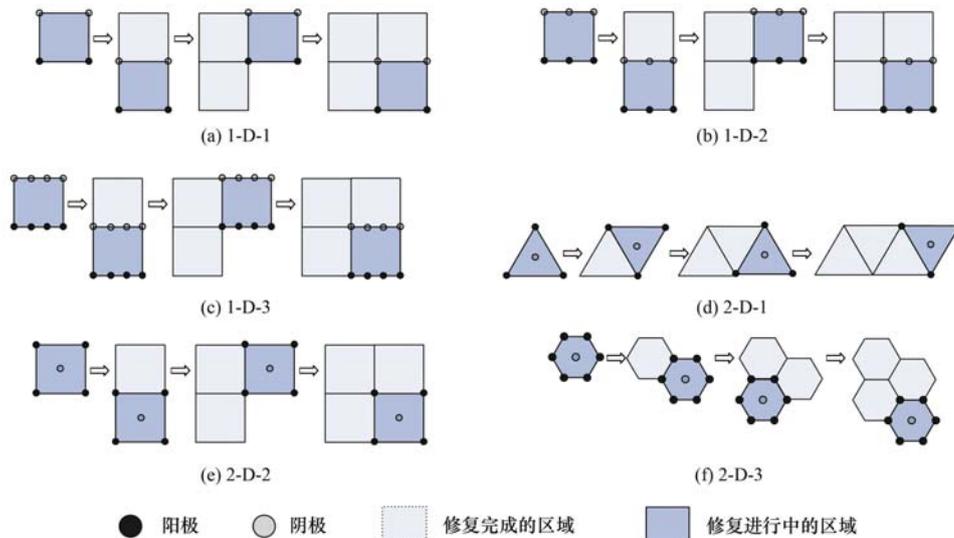


图 3 6 种常见的非均匀电场电极构型

Fig. 3 Six common electrode configurations of non-uniform electric field

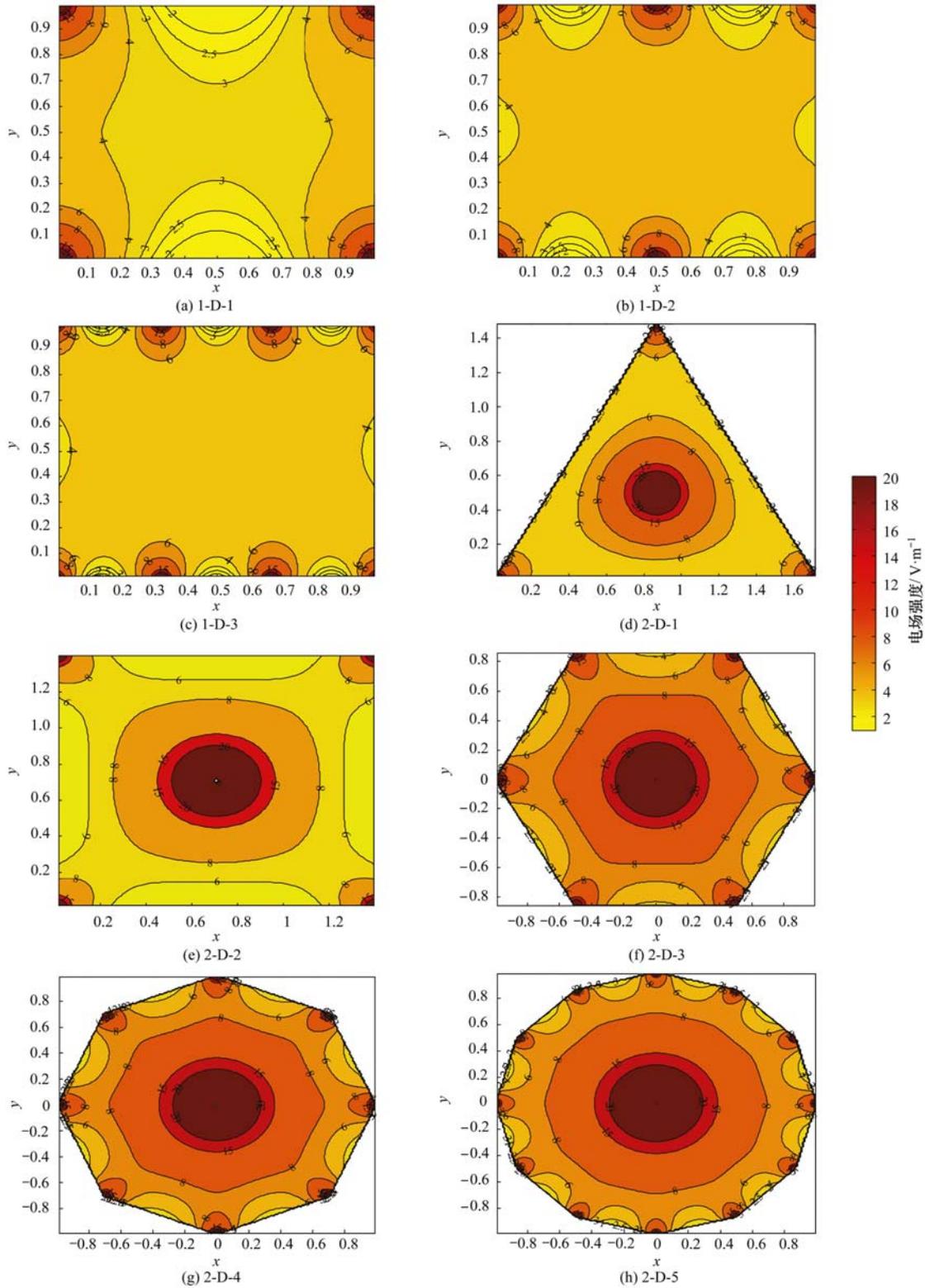


图 4 不同电极构型电动修复反应池内的电场分布

Fig. 4 Electric field distributions of different electrode configurations

小,反之越大. 为了使理论分析接近实际,在定义有效作用区时,总的原则是保证独立电极单元内的大部分区域为有效作用区. 由图 5(a)可以看出,若有效作用区域定得过小(比如小于 $1.0 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$),对于

单元内所有区域均为有效作用区,失去了比较的意义,反之,若有效作用区域定得过大(比如大于 $6.0 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$),对于 1-D 的 3 种构型,大部分区域均为无效区. 同时,假定有效作用场强标准为 E ,有效面积

为 S , 通过计算 E 与 S 的乘积可以得到电动修复的综合效益, 如图 5(b) 所示, 对于 1-D 和 2-D-1 构型, 电场强度标准定为 $3.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 电动修复的综合

效益最高, 同时 2-D-2 和 2-D-3 构型的综合效益较高. 因此, 综合考虑, 将几种电极构型的有效作用场强标准定为 $3.0 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

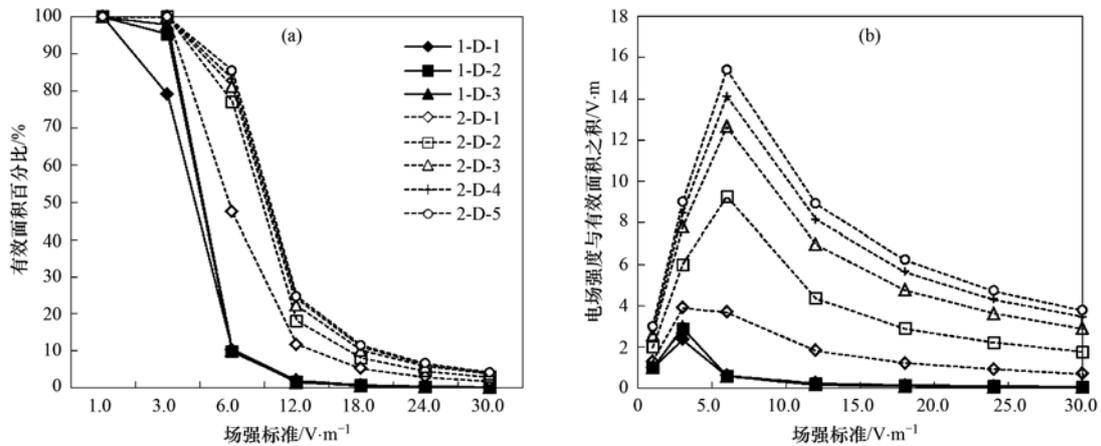


图 5 不同场强标准下单元有效面积百分比

Fig. 5 Effective area percentage of different electric field strength standards

确定有效作用场强标准后, 对不同构型独立电极单元内的场强分布等进行分析, 可以得出一系列与有效作用区相关的指标. 如表 2 所示: 采用一维电极构型时, 从 1-D-1 ~ 1-D-3, 单元内的电极数逐渐增加, 随之有效作用区域增大, 单元内平均场强增加, 但增长幅度有限, 远没有电极成本(单位面积电极数)的增加显著, 即单电极引发的平均场强逐渐降低, 因此, 1-D-1 是一维排布下相对合理的电极构型. 在二维电极构型中, 5 种构型的有效作用面积比例均为 100%, 随着单元内电极数量的增加, 单元

平均场强增加, 但单电极引发的平均场强先升高再降低, 以 2-D-3 构型最佳; 同时, 2-D-1、2-D-4、2-D-5 构型的电极成本明显大于 2-D-2、2-D-3 构型, 构型 2-D-3 构型的电极成本较 2-D-2 稍高, 但单元内的电场强度明显增大, 单电极引发的平均场强增加, 综合效益提高, 综合考虑, 构型 2-D-3 稍优于构型 2-D-2, 明显优于 2-D-4、2-D-1、2-D-5. 此外, 一维和二维构型对比可以看出, 二维构型在降低电极成本、增加单元有效作用区域和提高单元内电场强度上更具优势.

表 2 不同电极构型参数值

Table 2 Indices of different electrode configurations

电极构型	单元面积 S /m ²	单元内电极数 N /个	单位面积电极数 /个	有效作用面积比例 /%	单元平均场强 /V·m ⁻¹	单电极引发的 平均场强/V·m ⁻¹
1-D-1	1.00	4.00	4.00	79.0	4.26	1.07
1-D-2	1.00	6.00	6.00	95.3	4.86	0.81
1-D-3	1.00	8.00	8.00	97.9	5.14	0.64
2-D-1	1.30	4.00	3.08	100	8.30	2.69
2-D-2	2.00	5.00	2.50	100	9.88	3.95
2-D-3	2.60	7.00	2.69	100	11.17	4.15
2-D-4	2.83	9.00	3.18	100	11.58	3.64
2-D-5	3.00	13.00	4.33	100	11.74	2.71

以上述电极构型优化为基础, 采用最优单元构型 2-D-3 布设电极, 构建正六边形反应池(如图 2), 通过 MATLAB 软件模拟反应池内的电场分布, 可计算出反应池内的平均电场强度为 $1.60 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.3 正六边形电极构型电动修复

2.3.1 土壤 pH 值变化趋势

采用上述正六边形电极构型对 4 种重金属铬、

镍、铅、铜污染土壤进行电动修复. 图 6 为不同点位土壤 pH 值随时间变化情况, A1(B1)、A2(B2)、A3(B3)、A4(B4) 取样点与阳极的相对距离分别为 0.1、0.4、0.6、0.9, 从中可以看出, 距阳极相同位置处 A 类、B 类取样点土壤 pH 值随运行时间变化趋势相同, pH 值相差不大, 不存在显著差异, 即以正六边形中心为圆心的同心圆上土壤 pH 值之间不存

在明显差异,这与 2.2 节 2-D-3 构型中以正六边形中心为圆心的同心圆上电场强度基本相同的结论是一致的. 在与阳极相对距离为 0.1 的 A1、B1 类取样点,电动修复运行 480 h 后,土壤 pH 值从 6.6 下降至 3.0 左右,说明电解水反应产生的 H⁺ 迁移至土壤中形成了酸性迁移带. 在与阳极相对距离为 0.9 的 A4、B4 类取样点,土壤 pH 值在 5.8~7.1 范围内呈现周期性的波动,即随着修复时间的增长,土壤 pH 值不断升高,当更换阴极反应材料后,土壤 pH 值随之下降. 从整个修复过程来看,与距阳极相对距离为 0.4 的 A2、B2 类取样点以及距阳极相对距离为 0.6 的 A3、B3 类取样点类似,阴极土壤 pH 呈缓慢下降趋势,修复结束后,土壤 pH 值在 3.8~5.1 之间; 整个反应池土壤 pH 在 3.0~6.0 之间,说明在不进行阳极土壤 pH 值控制条件下整个受试土壤中逐渐形成了酸性迁移带,有利于重金属的溶解去除. 然而,土壤 pH 值太低会改变 Zeta 电位的极性,导致电渗流转向,进而影响重金属离子的去除. 因此最佳 pH 值是既能够保证重金属离子保持溶解状态又保持土壤负的 Zeta 电位^[25]. 本研究中复合电极对土壤 pH 的调节是温和的,能够保持较低的 pH 环境,也不会导致土壤过于酸化.

2.3.2 重金属去除效果研究

图 7 分别为不同点位镉、镍、铅、铜这 4 种重

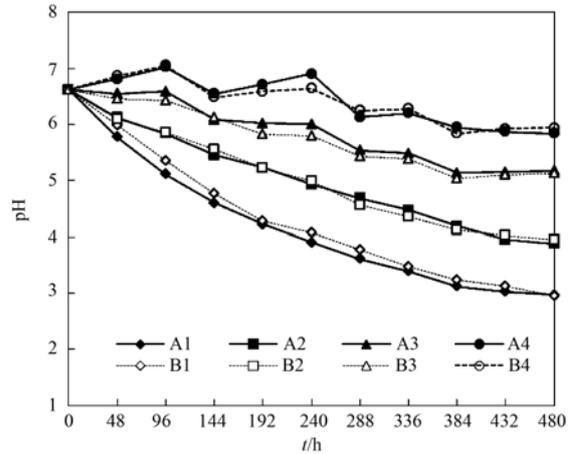


图 6 不同点位土壤 pH 值随时间变化情况
Fig. 6 Changes of soil pH with time

金属残留浓度随时间的变化. 随着修复时间的延长,A 类、B 类取样点处 4 种重金属残留量逐渐下降,距离阳极越近,重金属残留量越小,但 A 类、B 类相同位置处取样点之间重金属残留量呈现相似的变化趋势,这与正六边形反应池中 A 类、B 类取样点处电场强度以及土壤 pH 值呈现相似变化趋势是一致的,也说明了土壤中重金属的去除在很大程度上受电场强度以及土壤 pH 值的影响.

在以正六边形中心为圆心的同心圆上同种重金属的去除率基本相同,据此通过积分计算出修复

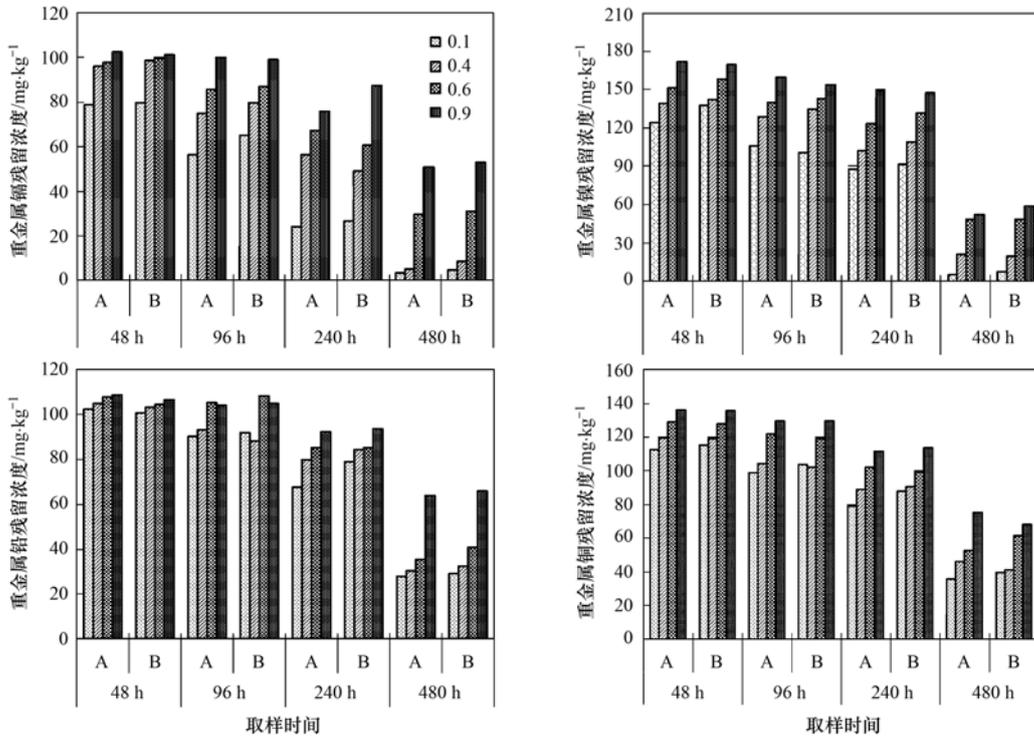


图 7 不同点位重金属残留浓度随时间变化情况

Fig. 7 Changes of residual concentrations of heavy metals with time

480 h 后正六边形反应器中 4 种重金属的平均去除率为:镉(86.6%) > 镍(86.2%) > 铜(73.0%) > 铅(67.7%), 4 种重金属按照镉、镍、铜、铅的顺序去除率依次下降,可能与重金属的溶度积有关^[11, 26], 铅、铜、镍、镉开始沉淀和完全沉淀的 pH 值依次升高,当环境 pH 值由低变高时,则按铅、铜、镍、镉的顺序开始沉淀,沉淀发生越早,则去除率越低,相关研究也显示在不同的工业污染土壤及污泥中 4 种重金属的去除难易也基本遵循这样的顺序^[1, 27, 28]。

3 结论

(1) 常见的 8 种电极构型,从电极成本、有效作用面积、平均电场强度、单电极引发的平均场强上来讲,正方形(1-D-1)和正六边形(2-D-3)分别是一维、二维构型中最优的电极构型;在一维构型中增加单元内的电极数能够在小范围内提高单元内的电场强度,降低无效作用面积,但增加了电极成本;在二维构型中增加单元电极数能提高单元平均场强,但电极成本、单电极引发的平均场强分别呈现先升后降和先升后降的特点,以 2-D-3 构型为最佳;一维、二维构型相比,二维构型在降低电极成本、增加单元有效作用区域和提高单元内电场强度上更具优势。

(2) 采用正六边形电极矩阵对阳离子型重金属污染土壤进行电动修复,以正六边形中心为圆心的同心圆上电场强度基本一致,而土壤 pH 值变化以及重金属的残留也表现出相同的规律,因此,对电场分布进行模拟可以帮助预测电动修复中土壤 pH 值的变化规律,进而指导电动修复实验的开展。

(3) 采用正六边形电极构型对阳离子型重金属污染土壤进行修复 480 h 后,镉、镍、铅、铜这 4 种重金属的平均去除率分别为 89.9%、89.8%、69.3%、73.0%,定期更换复合电极有利于重金属的电动去除。

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] Page M M, Page C L. Electroremediation of contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, **128**(3): 208-219.
- [3] Hicks R E, Tondorf S. Electrorestoration of metal contaminated soils [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(12): 2203-2210.
- [4] Almeida J, Peng C S, Wang Z Y. Effect of different electrode configurations on the migration of copper ions during the electrokinetic remediation process [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2009, **4**(5): 581-585.
- [5] Ho S V, Sheridan P W, Athmer C J, *et al.* Integrated in situ soil remediation technology: The Lasagna Process [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(10): 2528-2534.
- [6] Suèr P, Allard B. Mercury transport and speciation during electrokinetic soil remediation [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, **143**(1-4): 99-109.
- [7] 罗启仕. 土壤原位电动-生物修复技术及其机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2004. 151-153.
- [8] 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.
- [9] 马建伟, 王慧, 罗启仕. 电动力学作用下土壤中菲的迁移特征及其机理[J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(2): 241-245.
- [10] Alshwabkeh A N, Gale R J, Ozsü-Acar E, *et al.* Optimization of 2-D electrode configuration for electrokinetic remediation [J]. *Journal of Soil Contamination*, 1999, **8**(6): 617-635.
- [11] Fan X Y, Wang H, Luo Q S, *et al.* The use of 2D non-uniform electric field to enhance in situ bioremediation of 2, 4-dichlorophenol-contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(1-2): 29-37.
- [12] Kim D H, Jo S U, Choi J H, *et al.* Hexagonal two dimensional electrokinetic systems for restoration of saline agricultural lands: a pilot study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**: 110-121.
- [13] Turera D, Gençb A. Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **B119**(1-3): 167-174.
- [14] Kim W S, Park G Y, Kim D H, *et al.* In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: Influence of electrode configuration [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, **86**: 89-95.
- [15] 付融冰, 刘芳, 马晋, 等. 可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 280-285.
- [16] Fu R B, Liu F, Zhang C B, *et al.* Effects of permeable reactive composite electrodes on hexavalent chromium in the electrokinetic remediation of contaminated soil [J]. *Environmental Engineering Science*, 2013, **30**(1): 17-22.
- [17] 虞福春, 郑春开. 电动力学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992. 63-69.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] US EPA. Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices[S].
- [21] Alshwabkeh A N, Yeung A T, Bricka M R. Practical aspects of

- in-situ electrokinetic extraction [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 1999, **125**(1): 27-35.
- [22] Acar Y B, Alshwabkeh A N. Principles of electrokinetic remediation [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**(13): 2638-2647.
- [23] 孟凡生, 王业耀, 陈锋. 施加电压对铬污染土壤电动修复的影响[J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(3): 111-115.
- [24] 范向宇, 王慧, 罗启仕. 电动生物修复中电极矩阵的优化设计[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 34-38.
- [25] Yeung A T, Hsu C N, Menon R M. Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, **55**(1-3): 221-237.
- [26] Fu R B, Liu X X, Liu F, *et al.* Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil using permeable reactive composite electrodes [J]. *Advances in Materials Research*, 2012, **518-523**: 361-368.
- [27] Ottosen L M, Hansen H K, Ribeiro A B, *et al.* Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **85**(3): 291-299.
- [28] 彭桂群, 田光明. 采用电动修复增强技术去除电镀污泥中重金属[J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(3): 349-356.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《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)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行