

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2015.05.016

铬污染场地铁碳微电解法原位修复实例研究

张宝军¹, 田西昭², 白振宇¹, 李红超²

(1. 唐山市环境保护研究所, 河北 唐山 063000; 2. 河北省环境地质勘查院, 河北 石家庄 050021)

摘要:以某电镀厂为研究对象,在收集研究区水文地质、污染现状等资料的基础上,开展以铁碳微电解填料为还原剂去除 Cr^{6+} 的室内实验研究,在确定修复参数后,开展了土壤原位淋洗的中试试验研究。室内实验结果表明铁碳微电解法可在 60 min 内将水中 Cr^{6+} 质量浓度由 22.52 mg/L 降至 0.012 mg/L;野外中试试验结果表明,污染羽得到有效控制,试验运行 5 个月后,受污染区域的各监测井 Cr^{6+} 质量浓度均小于 0.05 mg/L。修复治理效果评估表明,修复治理工程的运行明显地抑制了 Cr^{6+} 向下游的扩散,保证了居民用水安全和地下水环境。

关键词:六价铬;铁碳还原;微电解法;原位修复

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2015)05-0082-05

Case study on situ recovery using ferric-carbon micro-electrolysis for chromium contaminated site

ZHANG Baojun¹, TIAN Xizhao², BAI Zhenyu¹, LI Hongchao²

(1. Tangshan Environmental Protection Research Institute, Tangshan 063000, China;
2. Hebei Geological Exploration Institute, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: Taking a certain electroplating factory as the study object, based on the site investigation and contaminative data collection, laboratory experiment of using ferric-carbon micro-electrolysis as reductant for Cr (VI) treatment was done. After determining the repair parameters, pilot test of soil washing in situ was carried out. The results of indoor laboratory experiment show that the concentration of Cr^{6+} was decreased from 22.52 mg/L to 0.012 mg/L after applying ferric-carbon micro-electrolysis for 60 min. The results of pilot test show that this project can control the contamination plume effectively. After five months, the concentrations of Cr^{6+} in monitoring wells were all less than 0.05 mg/L. The results of effect evaluation of groundwater restoration project show that these groundwater restoration projects can control the range and concentration of contamination plume efficiently, ensuring the safety of drinking water for residents and groundwater environment.

Key words: hexavalent chromium; reduction with ferric-carbon; micro-electrolysis; situ remediation

随着我国工业的不断发展,地下水重金属污染问题日益突出^[1-3]。其中,铬污染场地中 Cr^{6+} 化合物具有很强的氧化性和毒性,易溶于酸或水,进入环境后将对人体健康及周围环境造成持续危害^[4]。铬属于对环境对人体有害的危险工业废物,同时也被美国 EPA 认定为环境优先污染废物。鉴于 Cr^{6+} 的

高毒性、高迁移性等特征,需要及时对铬污染场地开展修复治理。铬污染治理途径主要有两种^[5]:①将 Cr^{6+} 从污染土壤及含水层中清除,如水洗、种植植物等;②改变铬在环境中的存在形态,通过固态形式在物理上隔离污染物或者将污染物转化成化学性质不活跃的形态,将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。目前,常用的铬污

基金项目:唐山市科技支撑计划项目(14130204a)

作者简介:张宝军(1971—),男,工程师,主要从事环境影响评价研究。E-mail: tshbyjs@126.com

通信作者:李红超,硕士研究生。E-mail: lihongchao1988@163.com

染场地修复技术包括固化/稳定化、电动修复、土壤淋洗、渗透反应墙、异位清洗以及植物和生物修复等^[6-9]。目前,国内外有很多关于利用铁屑内电解法处理含铬废水^[10-11]的研究报道,使用铁屑还原法处理含铬废水具有来源广、价格便宜、工艺简单、能耗少、运行费用低、无二次污染等特点,是一种有发展潜力的处理方法^[12]。

研究区内有一电镀厂,由于缺少防渗措施引发电镀液泄漏。污染源位于地下水上游区,将会对下游居民的饮用水安全造成威胁,需要及时开展修复治理工作。笔者在综合分析场地水文地质特征、明确 Cr⁶⁺ 污染分布及浓度范围的基础上,首先开展采用了以铁碳微电解填料为还原剂的方法去除水中 Cr⁶⁺ 的室内实验研究;在取得相关参数后,采用地下水抽出处理-土壤原位淋洗的方法开展 Cr⁶⁺ 修复治理中试试验研究,并对此修复工程的效果进行了评估,以期消除 Cr⁶⁺ 污染对饮用水源安全的威胁,保证居民的饮用水安全。

1 研究区概况

研究区位于唐山市北部山区,面积为 621 928 m²,属低山区,地势北高南低,多有沟谷分布,周边多山体,山体标高约在 200 ~ 286 m 之间不等。该地区属北温带半湿润大陆性季风气候,常年主导风向为西北风,年平均气温 10.1℃,多年平均降水量为 696 mm,无霜期 168 d。研究区地层为第四系上更新统及其以前的冲洪积沉积物,其岩性主要为粉质黏土、细中砂等,下伏基岩以斜长片麻岩为主。为了充分查清研究区水文地质条件,利用物探探测(高密度电法)、工程钻探、抽水试验等方法分析得知,研究区主要含水层为太古界片麻岩风化裂隙水,第四系松散岩类孔隙水含水层分布较薄,赋存的地下水量有限,其中,含水层渗透系数分布如图 1 所示。

由图 1 可见,研究区位于山间沟谷处,四周多为低山,地下水流受到地形控制,由地形高的区域向地形低的区域流动,该电镀厂(即污染源)位于山前谷地,污染源扩散受到地下水流影响不会向四周低山扩散,而仅限于研究区范围内。

通过实地调查访问得知,自 2013 年 10 月该电镀厂开始生产,2014 年 1 月 8 日当地环保局接到举报,发现车间电镀液出现渗漏。镀液渗漏已导致下游水井出现明显变色。当地环保局赴现场取样,经分析化验,下游地下水 Cr⁶⁺ 质量浓度为 39.6 mg/L,超过 GB5749—2006《生活饮用水卫生标准》限值(0.05 mg/L)792 倍,地下水污染形势严峻。

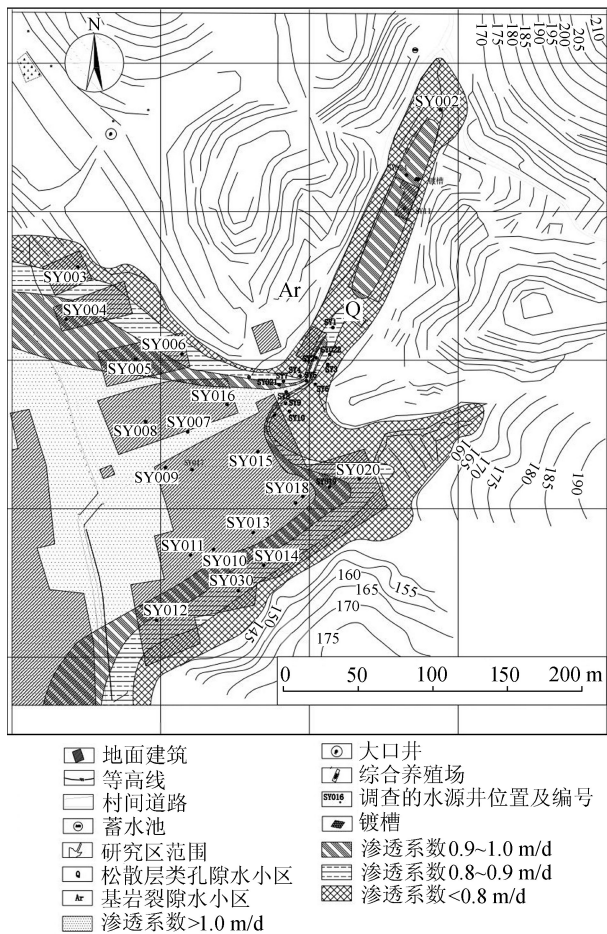


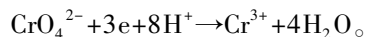
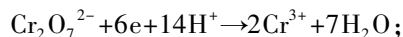
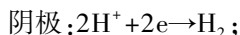
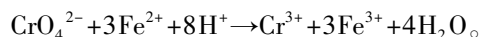
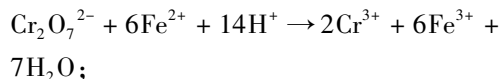
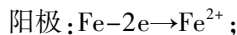
图 1 研究区水文地质参数分区

2 铬污染修复的室内实验

2.1 实验原理

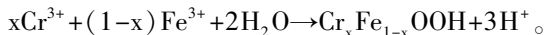
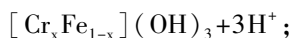
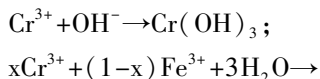
铁碳填料是目前处理高浓度废水的一种理想工艺,又称内电解/微电解填料。它是在不通电的情况下,利用填充在废水中的微电解材料自身产生 1.2 V 电位差对废水进行电解处理,以达到还原治理 Cr⁶⁺ 污染的目的。

铁碳内含有一定量的铁和碳,当其与污染地下水中的铬进行反应时,铁充当阳极,细小的碳粒充当阴极,这样就构成了很多微小的原电池,反应中 Cr⁶⁺ 很快被 Fe²⁺ 还原为 Cr³⁺。化学反应式为



在反应过程中由于消耗了 H⁺,导致水中 OH⁻ 增多,由 Cr⁶⁺ 还原产生的 Cr³⁺ 可与水中的 OH⁻ 反应生

成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀被去除,也可能是通过生成铁铬水合物或铁铬氧化水合物达到去除 Cr^{6+} 的目的,反应的方程式为



另外,水中生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 具有凝聚作用,可与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 形成絮凝体,有助于反应沉淀物的加速生成,可将同时去除 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 。

2.2 实验装置与方法

实验装置如图2所示,当系统通水后,水泵将受污染的地下水抽入柱子中,设备内会形成无数的微电池系统,在其作用空间构成一个电场。处理后的水经石英砂过滤由出水口排出至储水罐内。首先在现场采取污染比较重的地下水约50L,运回实验室进行试验。将现场采取的水样进行 Cr^{6+} 浓度的测试,确定原水的浓度,然后利用组装好的实验装置进行试验。

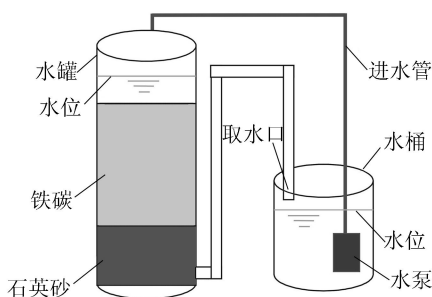


图2 地下水修复治理室内实验装置示意图

实验用铁碳为山东龙安泰环保科技有限公司生产的铁碳微电解填料。其主要参数如下:堆积密度: 1.0 t/m^3 ;外观形状:扁球形($1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$);物理强度: 1000 kg/cm^2 ;比表面积: $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$;空隙率:65%;化学成分:铁75%,碳15%,催化剂5%。

实验过程中每隔10 min在取水口采水样1件,连续进行60 min的治理试验。

2.3 实验结果与讨论

本次实验的有效数据有7组(图3)。由实验结果分析可知:①本次实验所选用的铁碳微电解填料

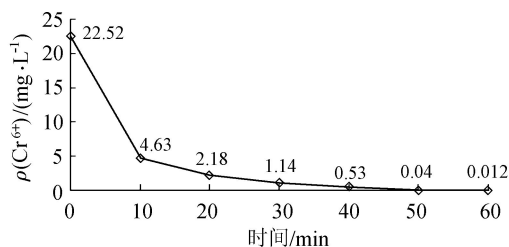


图3 实验水样分析化验结果曲线

可作为本污染场地地下水 Cr^{6+} 修复治理的还原剂;②在不添加任何辅助药剂的条件下,场地内的地下水在充分接触铁碳填料60 min后,可将地下水中的高浓度 Cr^{6+} (22.52 mg/L) 降至修复治理目标值 (0.05 mg/L) 以下 (0.012 mg/L)。

3 铬污染修复的室外中试研究

3.1 修复目标值的确定

在开展修复工程前,为了明确污染范围以及修复目标,对该场地进行了详细的环境地质勘查,并根据勘察结果绘制了治理前污染羽分布及地下水动态监测井位置(图4)。勘察结果显示,受地下水流影响, Cr^{6+} 污染羽由镀槽位置向地下水下游扩散。由于镀槽处污染源在发现之初已经被清除,在开展污染范围调查时, Cr^{6+} 浓度峰已移动到地下水下游区。 Cr^{6+} 在地下水中检出的总面积为 7119 m^2 。根据场地水文地质等参数(图1),经过初步计算,受污染的地下水量约为 5347.5 m^3 ,污染场地地下水中共约赋存 $\text{Cr}^{6+} 43.13 \text{ kg}$,其中绝大部分(约 37.04 kg) 赋存于较高浓度的地区。

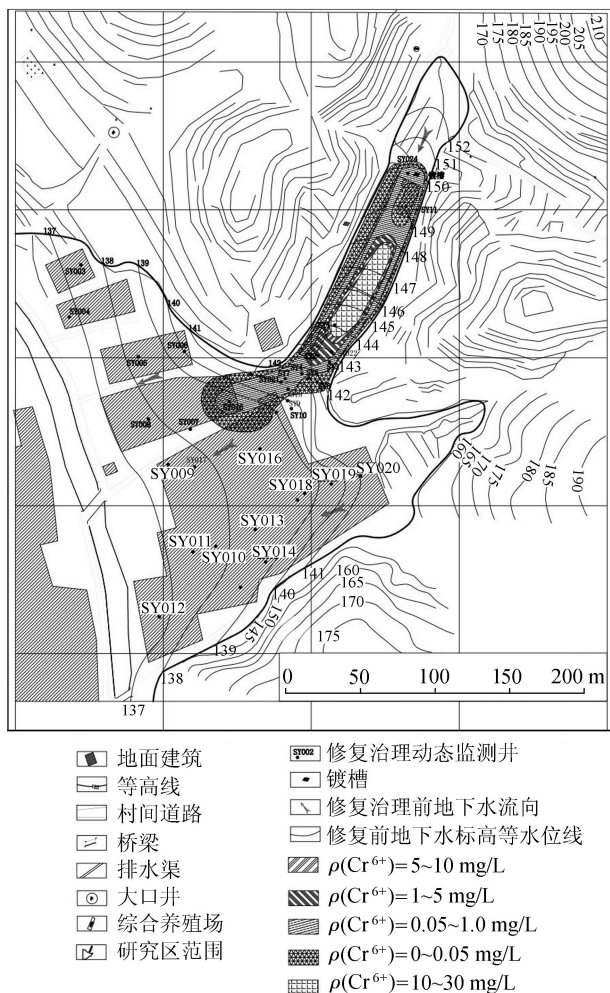
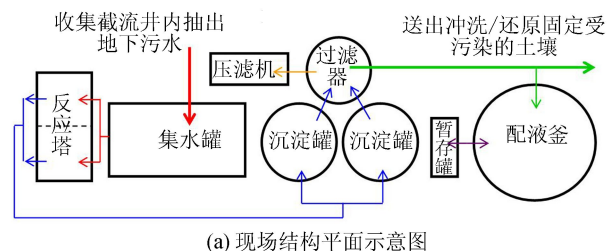


图4 治理前污染羽分布及地下水动态监测井位置

3.2 现场污水处理系统设置

利用现场已有的13眼水井(现有监测井10眼和机民井3眼),作为该次修复治理工作的截流抽提井,作为该次修复治理工作的截流抽提井,安装抽提设备,组装地下水抽提系统。将抽提出的地下水收集后进入现场污水处理系统,其中污水处理系统结构如图5所示。治理方案为:①将受污染的地下水抽出后,进入污水处理装置;②利用铁碳微电解还原法,在反应器中去除水中 Cr^{6+} ;③将经过滤器和压滤机送出处理后的水,并将处理干净的水抽至上游镀槽内,不断冲刷受到污染的含水层,使得被含水层吸附的 Cr^{6+} 溶出,最终达治理的目的。



(a) 现场结构平面示意图



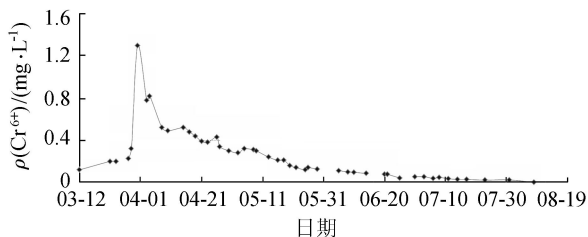
(b) 修复工程现场

图5 污水处理系统结构

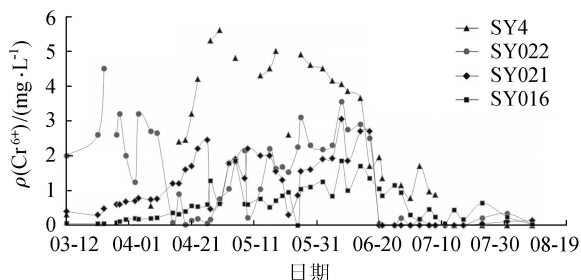
3.3 修复效果评估

本次修复治理工程自2014年3月1日起,至2014年8月19日结束。修复设备自2014年3月25日正式调试完成,并开始污水处理。在施工过程中,共完成水质化验51份,土壤样品化验7份。经计算得出,本次修复工程共处理地下水 13080 m^3 ,去除 Cr^{6+} 64.53 kg,比调查阶段所计算的含水层赋存量43.13 kg多出了21.4 kg,分析其原因主要在于修复工程运行期间对地下水水位进行了控制,将赋存于含水层上部包气带内 Cr^{6+} 清洗出来,有效防止在丰水期地下水位上升而引起的二次污染。

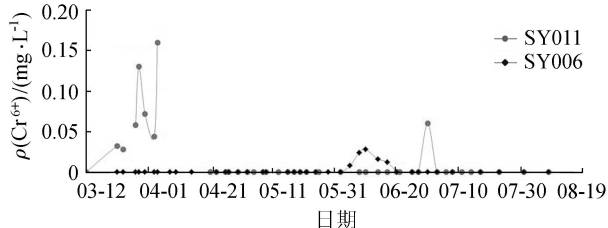
为了便于对修复效果进行评估,利用2014年3月12日—2014年8月19日的监测数据,分别选取污染羽上游(地下水上游)区SY024、污染浓度较高区SY022、SY021、SY016、SY4,以及未发现 Cr^{6+} 污染(地下水下游)区SY006、SY011共7眼监测井绘制了地下水中 Cr^{6+} 动态曲线图,各个监测井中 Cr^{6+} 动态曲线变化见图6。



(a) 污染羽上游SY024 $\rho(\text{Cr}^{6+})$



(b) 污染羽中游 $\rho(\text{Cr}^{6+})$



(c) 污染羽下游 $\rho(\text{Cr}^{6+})$

图6 不同位置监测井 Cr^{6+} 动态曲线

通过图6分析可知,位于地下水下游区的SY011井 Cr^{6+} 质量浓度在治理初期有升高趋势,但随着修复治理工程的运行,该监测井 Cr^{6+} 浓度除在6月30日检出为 0.06 mg/L 外,均在GB/T 14848—93《地下水水质标准》Ⅲ类水质规定的 0.05 mg/L 范围内。位于污染羽中、下游的监测井SY006、SY016、SY021、SY4、SY022中的 Cr^{6+} 质量浓度均呈先升高后降低的趋势,由此曲线的变化情况可知,在修复治理工程开始初期,含水层中有 Cr^{6+} 溶出,随着治理工程的运行,地下水持续被抽出处理,含水层得到冲洗, Cr^{6+} 浓度又逐渐降低。由此可知,该修复治理工程在很大程度上抑制了污染羽向下游地区的扩散,并使得下游含水层中残留的 Cr^{6+} 得以去除。在位于污染羽上游的SY024中的 Cr^{6+} 质量浓度在修复工程开始后第6天即成持续降低状态,主要是污染羽上游区域在大量水的反复冲洗下,含水层中 Cr^{6+} 被去除。

综上所述,此次修复治理工程不仅有效地控制了 Cr^{6+} 向地下水下游的扩散,还使得含水层中的 Cr^{6+} 在大量净水的冲洗下得到有效去除。在修复治理工程的尾期,各个监测井浓度基本趋近于零,均小于 0.05 mg/L (GB/T 14848—93《地下水水质标准》Ⅲ类水质标准中 Cr^{6+} 的限定浓度),可见本次修复治理工程选取的抽出处理措施得当,处理效果显著,达

到修复目标。

4 结 论

室内实验研究表明:铁碳微电解填料作为 Cr^{6+} 治理的还原剂的方法在不添加任何辅助药剂的条件下,可有效去除水中 Cr^{6+} ,并且无二次污染的问题。野外中试试验研究表明:针对场地特征采用了将受污染的地下水抽出、不断冲刷受到污染的含水层的修复方法,不仅可以有效控制污染的继续扩散、节约水源,并能在运行 5 个月后即可达到修复治理的目的,修复效率高,修复效果显著。

参考文献:

- [1] 何晓文,许光泉,王伟宁. 浅层地下水重金属元素的富集特征研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2):322-326. (HE Xiaowen,XU Guangquan,WANG Weining. Research on accumulation characteristic of shallow groundwater metal element [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2011,5(2):322-326. (in Chinese))
- [2] 乔晓辉,陈建平,王明玉,等. 华北平原地下水重金属山前至滨海空间分布特征与规律[J]. 地球与环境,2013,41(3):209-215. (QIAO Xiaohui,CHEN Jianping,WANG Mingyu, et al. Spatial distribution of heavy metals in groundwater from the piedmont to coastal areas in the North China Plain [J]. Earth and Environment,2013,41(3):209-215. (in Chinese))
- [3] 张兆吉,费宇红,郭春艳,等. 华北平原区域地下水污染评价[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2012,42(5):1456-1461. (ZHANG Zhaoji, FEI Yuhong, GUO Chunyan, et al. Regional groundwater contamination assessment in the North China Plain [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2012, 42(5): 1456-1461. (in Chinese))
- [4] 赵庆辉,王兴润,张增强. 地下水六价铬运移的仿真及场地修复限值探讨[J]. 环境工程,2011,29(2):16-19. (ZHAO Qinghui, WANG Xingrun, ZHANG Zengqiang. Numerical simulation of transportation and migration of hexavalent chromium in ground water and remedial guide limit value of typical chromium slag contaminated sites [J]. Environmental Engineering,2011,29(2):16-19. (in Chinese))
- [5] 夏星辉,陈静生. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 环境科学,1997(3):72-76. (XIA Xinghui, CHEN Jingsheng. Advances in biological treatment processes of antibiotic production wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Science,1997(3):72-76. (in Chinese))
- [6] 张建荣,李娟,许伟. 原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究[J]. 环境科学,2013,34(9):3684-3689. (ZHANG Jianrong, LI Juan, XU Wei.

Research on the application of in-site biological stabilization solidification technology in chromium contaminated site management [J]. Environmental Science,2013,34(9):3684-3689. (in Chinese))

- [7] 韩宁,魏连启,刘久荣,等. 地下水中常见无机污染物的原位治理技术现状[J]. 城市地质,2009,4(2):27-35. (HAN Ning,WEI Lianqi,LIU Jiurong, et al. Progresses in the in-situ groundwater treatment technologies for inorganic contaminants [J]. Urban Geology,2009,4(2):27-35. (in Chinese))
- [8] MARIA C, CHAD P J, GEETA D. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials,2012,201/202:33-42.
- [9] FAISAL I K, TAHIR H, RAMZI H. An overview and analysis of site remediation technologies [J]. Journal of Environmental Management,2004,71(2):95-122.
- [10] 谢少雄,黄功浩,黄美燕. 铁屑法处理电镀含铬废水的试验及应用[J]. 工业水处理,2003,23(6):28-30. (XIE Shaoxiong,HUANG Gonghao,HUANG Meiyuan. Test of the treatment of chromium-containing wastewater from electroplating by iron filing method and its application [J]. Industrial Water Treatment,2003,23(6):28-30. (in Chinese))
- [11] 邓小红. 铁屑内电解法处理电镀含铬废水的实验研究及应用[J]. 环境工程学报,2008,2(10):1349-1352. (DENG Xiaohong. Experimental study and application of chromium-containing wastewater from electroplating by iron chip inner-electrolysis [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2008,2(10):1349-1352. (in Chinese))
- [12] 庄晓峰,王微,廖亚娇,等. 铁碳内电解法处理电镀废水中的六价铬[J]. 化学工程与装备,2012,7(7):184-188. (ZHUANG Xiaofeng, WANG Wei, LIAO Yajiao, et al. Study on chromium-containing wastewater from electroplating by iron chip inner-electrolysis [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012, 7(7): 184-188. (in Chinese))

(收稿日期:2015-03-31 编辑:徐娟)

