

许展鹏, 陈卫, 李聪聪, 等. 水厂失效生物活性炭在铬污染土壤修复中的再利用[J]. 净水技术, 2023, 42(6): 66-73.

XU Z P, CHEN W, LI C C, et al. Reuse of spent biological activated carbon (S-BAC) for chromium contaminated soil remediation in WTPs[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(6): 66-73.

水厂失效生物活性炭在铬污染土壤修复中的再利用

许展鹏^{1,2}, 陈卫^{1,2,*}, 李聪聪², 冯昌龙², 兰童², 刘成²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098)

摘要 土壤重金属 Cr 具有难降解、强迁移性、易在生物体内积累等特点, 会对人体健康及自然环境造成极大危害。文章主要研究水厂失效生物活性炭(S-BAC), 通过分析 S-BAC 表面官能团丰度、亚甲基蓝值和碘值、表面形貌, 以及对重铬酸钾溶液的分批吸附试验效果, 来探讨 S-BAC 对 Cr 的吸附效能。同时, 以土壤理化性质和 Cr 形态分布情况为指标, 评价和验证了 S-BAC 对 Cr 污染土壤的稳定效果, 确定了最佳添加量。结果表明, S-BAC 对溶液中 Cr 的吸附性能良好, 吸附过程符合 Langmuir 模型以及准二级动力学方程; 经 S-BAC 处理后, Cr 污染土壤中可交换态 Cr 浓度显著降低, 可氧化态和残渣态 Cr 含量大幅增加, 土壤阳离子交换量(CEC)、pH 均明显升高; 在 S-BAC 掺入量为 5% 的条件下, 经过 35 d 的修复, 土壤中 Cr 固定效果良好。S-BAC 固定土壤中 Cr 的机制主要包括离子交换、表面络合、沉淀作用等, 但土壤修复过程对 Cr 价态的影响还有待进一步研究。

关键词 失效生物活性炭 土壤修复 铬(Cr) 吸附模型 吸附机制

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)06-0066-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.06.008

Reuse of Spent Biological Activated Carbon (S-BAC) for Chromium Contaminated Soil Remediation in WTPs

XU Zhanpeng^{1,2}, CHEN Wei^{1,2,*}, LI Congcong², FENG Changlong², LAN Tong², LIU Cheng²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract The heavy metal Cr has the characteristics of hard degradation, strong mobility and easy accumulation in organisms, which can cause great harm to human health and the natural environment. The spent biological activated carbon (S-BAC) in WTPs was studied in this paper. Through analyzing the surface functional group abundance, methylene blue value, iodine value, surface morphology of S-BAC, and the batch adsorption experiment effect on potassium dichromate solution, the adsorption efficiency of S-BAC on chromium was discussed. Based on the physical and chemical properties of soil and the change of Cr form distribution, the stabilization effect of S-BAC on Cr polluted soil was evaluated, and the optimal amount of S-BAC was determined. The results showed that the adsorption effect of S-BAC on Cr in solution was good, and the adsorption process conformed to Langmuir model and quasi second order kinetic equation; After S-BAC treatment, the exchangeable chromium content decreased, the oxidizable and residual chromium content increased, and the cation exchange capacity (CEC), pH value and respiratory enzyme activity increased significantly; Under the condition of adding 5% S-BAC, after 35 d of remediation, the fixation effect of chromium in soil was good. The mechanism of Cr fixation in soil by S-BAC includes ion exchange, precipitation, complexation, etc. However, the change of Cr valence in the process of remediation needs further study.

Keywords spent biological activated carbon(S-BAC) soil remediation chromium(Cr) adsorption model adsorption mechanism

[收稿日期] 2022-10-08

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07403-001)

[作者简介] 许展鹏(1997—), 男, 硕士, 研究方向为饮用水深度处理, E-mail: 1955828663@qq.com。

[通信作者] 陈卫(1958—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为城市饮用水安全保障, E-mail: cw5826@hhu.edu.cn。

臭氧-生物活性炭(O₃-BAC)深度处理技术是当今世界饮用水深度处理技术的主流工艺,由于它集O₃氧化、吸附、生物降解和消毒于一体,对水中多种污染物具有良好的去除效果^[1],已经成为最有前途的水处理方法之一^[2]。由于O₃-BAC在饮用水处理方面的效率和经济性,到目前为止,我国已有20%以上的地表水处理已使用该工艺,且其应用范围还在不断扩大。但目前,很多水厂中的O₃-BAC池运行时间都达到了5年以上,开始逐步进入到BAC的更换阶段,而这将产生大量需要进行安全处置的失效生物活性炭(S-BAC)。以江苏省水厂O₃-BAC工艺的应用情况估算,每年就需要更换2.5万t左右的煤质活性炭(AC),折算为原煤量在20万t以上。水厂BAC的更换过程不仅需要较高的经济成本,同时也会产生大量的固废与碳排放,因而S-BAC的安全处置迫在眉睫。

铬(Cr)是一种银色金属,在地壳中元素含量排名第7,被广泛应用于采矿、电镀、制革、印染和冶金等行业^[3]。我国冶金和化工行业每年排放的含Cr废渣量约为30万t,铬渣中的可溶性铬酸盐会随渗滤液迁移到土壤中^[4-5]。土壤中的Cr主要有Cr(III)和Cr(VI)两种形态,其中Cr(VI)的迁移性高、溶解性强,且毒性远远超过Cr(III)^[6]。重金属Cr不易降解,容易在土壤和地下水中积累,从而在生物体内富集,通过食物链对人类健康构成严重威胁^[7]。因此,Cr污染土壤修复与治理的相关研究愈发重要,应当得到环境科学领域的广泛重视。

目前已有的关于AC去除水中或者土壤中重金属的研究大多着眼于改性,通过氧化处理提高表面酸性集团丰度,但这增添了经济成本,同时也与当前的“双碳”目标相违背。普通的AC表面上酸性基团较少,去除重金属的效果并不理想,但在长期的O₃-BAC工艺过程中受到了O₃氧化、吸附和生物降解等复杂过程的影响,AC的表面性质发生了显著的变化。特别是O₃氧化的作用,显著增加了AC表面的酸性官能团丰度^[8],这可能对去除重金属有一定的帮助。将S-BAC作为修复Cr污染土壤的材料,不仅避免了大量固体废弃物的产生、降低碳排放,而且也使O₃-BAC工艺更加环保和可持续,为解决我国重金属污染问题提供了新思路。

本研究以苏南地区应用O₃-BAC深度处理工艺

运行10年的S-BAC为对象,探究其修复Cr污染土壤的潜力。重点对S-BAC和原始AC的pH、官能基团数量及性质、碘值和亚甲基蓝值等性质及差异进行对比分析,然后分别使用AC和S-BAC对Cr(VI)溶液进行分批吸附试验,最后将S-BAC按照不同比例添加进配制好的Cr(VI)污染土壤之中,探究其对于土壤中Cr的有效性的影响以及可能的修复机制,为水厂S-BAC修复Cr污染土壤提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

S-BAC为苏南某水厂的O₃-BAC滤池更换下的旧炭,使用时间约为10年。AC为该水厂之前更换AC时剩余的新炭,系煤质破碎炭。根据炭、砂密度不同,在AC吸附柱上用上行水流将炭、砂分离。将分离得到的S-BAC洗净、烘干后采用四分法缩分,取30g S-BAC粉磨过60目筛得待测样品1用于测定pH和表面官能团等指标,取300g S-BAC研磨过200目筛得待测样品2用于分批吸附试验和Cr污染土壤稳定化试验。土壤试样系自行配制,取自南京市郊,采样深度为土壤表层0~20cm。将采集的混合土样挑出根系及石砾等异物后,按四分法保留8kg左右,风干,用瓷制研钵研磨,过200目尼龙筛。根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018),pH值≤6.5的条件下,除水田以外的其他土壤中Cr(VI)的风险筛选值为150mg/kg,因而向受试土壤中加入重铬酸钾溶液,风干后得到后续试验所需的Cr污染土壤,供试土壤部分理化性质如表1所示。

表1 供试土壤部分理化性质

Tab. 1 Physical and Chemical Properties of Tested Soil

指标	数值
总Cr/(mg·kg ⁻¹)	209.9
pH值	6.36
土壤阳离子交换量(CEC)/(mmol ⁺ ·kg ⁻¹)	241
总有机碳/(g·kg ⁻¹)	26

1.2 S-BAC理化性质分析

S-BAC的理化指标及测定方法如表2所示。

1.3 溶液中Cr(VI)吸附试验

为了验证S-BAC对Cr(VI)的吸附能力,将Cr(VI)的初始质量浓度分别设定为约5.0mg/L和10.0mg/L,进行吸附等温线试验。在一系列离心管

表2 S-BAC 理化指标及测定方法
Tab. 2 Physical and Chemical Indices and Determination Methods of S-BAC

测试项目及内容	测定方法
S-BAC 表面 pH	Standard Test Method for pH of Activated Carbon [ASTM-D3838-05 (2017)]
官能团分析	Boehm 滴定法
亚甲基蓝吸附值/(mg·g ⁻¹)	《煤质颗粒活性炭试验方法 亚甲基蓝吸附值的测定》(GB/T 7702.6—2008)
碘吸附值/(mg·g ⁻¹)	《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—2008)
S-BAC 表面形貌	扫描电镜(SEM)

中加入 100 mL 质量浓度约为 5 mg/L 和 10.0 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,分别向管内投加不同质量的 S-BAC 和 AC(0~0.6 g 和 0.6~1.0 g),置于立式恒温生物摇床中,在保持温度为(25±0.2)℃、转速为 200 r/min 的条件下,振荡 120 min。然后将样品取出离心、过滤,测试滤液中的 Cr(VI) 浓度。达到吸附平衡时,计算吸附容量。基于计算所得的吸附容量,分别用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型拟合吸附等温线。

在一系列塑料离心管中加入 100 mL 质量浓度约为 5.0 mg/L 的 Cr(VI) 溶液,分别向每份样品中投加 0.6 g S-BAC[此为 Cr(VI) 吸附等温线试验中吸附效果较好的 S-BAC 的投加量],放入摇床内,保持 25℃。转速为 200 r/min 条件下振荡 3、5、8、12、20、30、60、100、150、210、300 min 后立刻取样,过滤后测定滤液中 Cr(VI) 的浓度。分别计算不同时间的平均吸附容量和吸附效率,并对 S-BAC 吸附 Cr(VI) 的动力学特性进行分析。

1.4 S-BAC 对 Cr 污染土壤修复试验

称取 500 g Cr 污染土壤若干份,分别添加 0、5、15、25 g(相对于污染土壤的添加质量分数分别为 0%、1%、3%、5%)的 S-BAC,与土壤充分混合后置于容积为 1 L 的花盆中,每个梯度设置 3 个平行样(分别记作 a、b、c)。空白土壤样为添加重铬酸钾溶液前的土壤样本,不设置平行样。除空白样外,每个盆中放置 400 g 污染土壤,在花盆中以 25 g/m² 的密度种植重金属指示植物黑麦草,定期向盆栽里补充去离子水,保持土壤含水率在 70%左右,培养过程中保持足够的光照。以 7 d 为一个周期,进行土壤理化性质和 Cr 形态的分析,并且在培养结束后采集黑麦草植株,去除其上附着杂物,使用去离子水清洗,测定黑麦草根茎鲜重、干重以及植株中 Cr 含量。以土壤 CEC 变化、Cr 形态分布的变化来判定 S-BAC 对

Cr 污染土壤的修复效果。

1.5 重金属含量及土壤理化性质测定方法

土壤 Cr 形态分析采用 BCR 连续提取法,溶液及提取液中 Cr 含量分析采用二苯碳酰二肼-分光光度计法。

2 结果与讨论

2.1 S-BAC 的理化性质

通过对 S-BAC 与 AC 的 pH、表面官能团、碘吸附值和亚甲基蓝值以及表面形貌等进行比较,分析 S-BAC 相比于原始 AC 而言的缺陷与不足,以及其再利用率于吸附重金属的可能性。

2.1.1 pH 和表面酸碱官能团

本文所采样的水厂中新 AC 的 pH 值约为 10,而 S-BAC 的 pH 值降至 5.7。这可能是因为水厂中长期的 O₃-BAC 过程使得 S-BAC 的形貌结构以及表面性质都发生了复杂的变化,pH 也随之降低。采用 Boehm 滴定法对 S-BAC 和 AC 的表面官能团进行测试,以量化酸性和碱性官能团数量,结果如表 3 所示。

表3 S-BAC 表面酸性和碱性官能团
Tab. 3 Surface Acid-Base Functional Groups of S-BAC

官能团	AC	S-BAC
酸性基团/(mmol·g ⁻¹)	0.280	0.550
酚羟基/(mmol·g ⁻¹)	0.150	0.200
内酯基/(mmol·g ⁻¹)	0.050	0.200
羧基/(mmol·g ⁻¹)	0.080	0.150
碱性基团/(mmol·g ⁻¹)	0.620	0.460

由表 3 可知,S-BAC 的酸性基团(羧基、内酯和酚基)的含量高于碱性基团,而 AC 则相反。这印证了上述 pH 测试的结果,同时也表明 S-BAC 有通过络合特性与 Cr 形成金属配合物从而实现 Cr 的稳定和去除的潜力。

2.1.2 亚甲基蓝值、碘吸附值及表面形貌分析

随着 O₃-BAC 工艺运行年限的增加, BAC 上附着的生物膜和吸附的污染物质不断积累, 导致其吸附能力严重下降, 直至失效。检测结果表明, S-BAC 的碘值和亚甲基蓝值分别降低至 108 mg/g 和 62 mg/g, 已远低于《煤质颗粒活性炭 净化水用煤质颗粒活性炭》(GB/T 7701.2—2008) 中规定的下限值(碘值为 800 mg/g; 亚甲基蓝值为 120 mg/g)。

由图 1(a) 和图 1(b) 的对比可知, 新炭表面较

为光滑, 密布缝隙和孔洞。而 S-BAC 的表面很明显被一层污染物和生物质覆盖, 已经无法看到炭表面, 孔隙也堵塞严重。这一结果也印证了 S-BAC 较低的碘值和亚甲基蓝值。虽然对 S-BAC 理化性质分析的结果说明, 长期的运行导致了 S-BAC 物理吸附效能下降严重, 但是这一过程也增加了其表面酸性官能团的丰度, 且表面附着了大量以有机物为主的污染物和生物质, 这赋予了 S-BAC 去除重金属的潜力, 同时也有利于改良重金属污染土壤的理化性质。

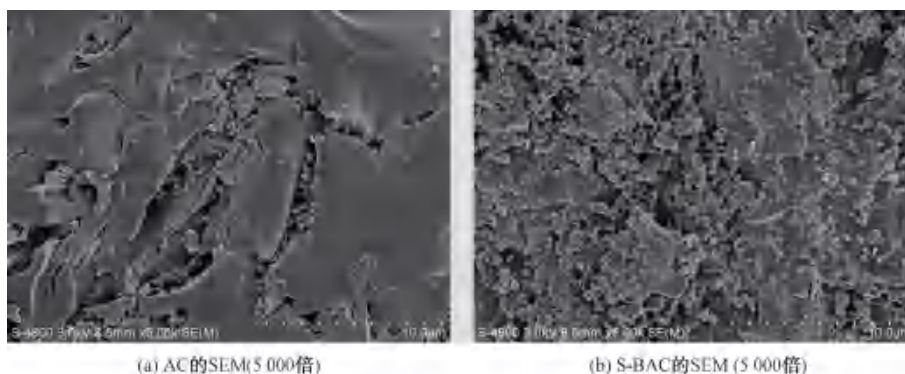


图 1 S-BAC 和 AC 的表面形貌对比

Fig. 1 Comparison of Surface Morphology between S-BAC and AC

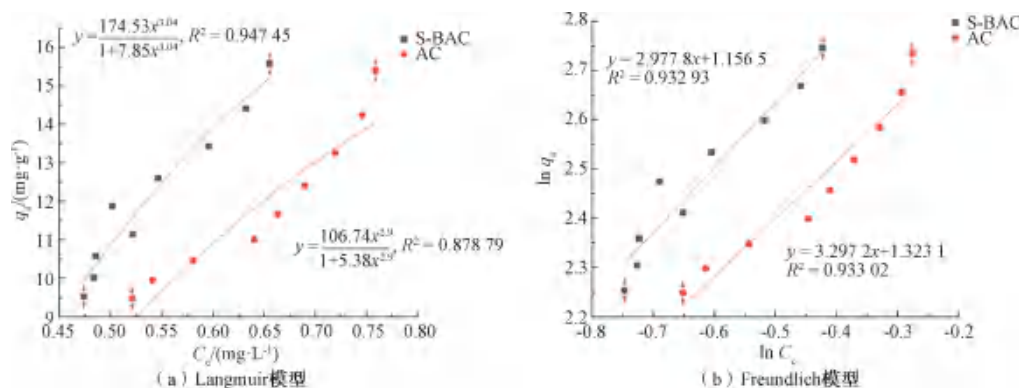
2.2 S-BAC 对溶液中 Cr(VI) 的吸附研究

通过分批吸附试验, 分别测定了不同的 S-BAC 和 AC 投加量下, 溶液中 Cr(VI) 的平衡浓度和相应的平衡吸附量。选择分批吸附试验中吸附容量较高的投加条件[温度 T 为 25 °C, 平衡时溶液中 Cr(VI) 质量浓度 $C_e = 5$ mg/L, 投加量为 6 g/L], 进一步分析 S-BAC 对溶液中 Cr(VI) 的吸附效率随时间的变化情况, 并进行吸附动力学模型的拟合。

2.2.1 吸附等温线

基于平衡时溶液中 Cr(VI) 浓度 C_e (mg/L) 和 S-BAC 对 Cr(VI) 的平衡吸附量 q_e (mg/g) 数据, 分别采用 Langmuir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型对 S-BAC 的吸附等温线进行拟合。S-BAC 和 AC 对不同浓度的 Cr(VI) 的吸附等温线结果如图 2 和图 3 所示。

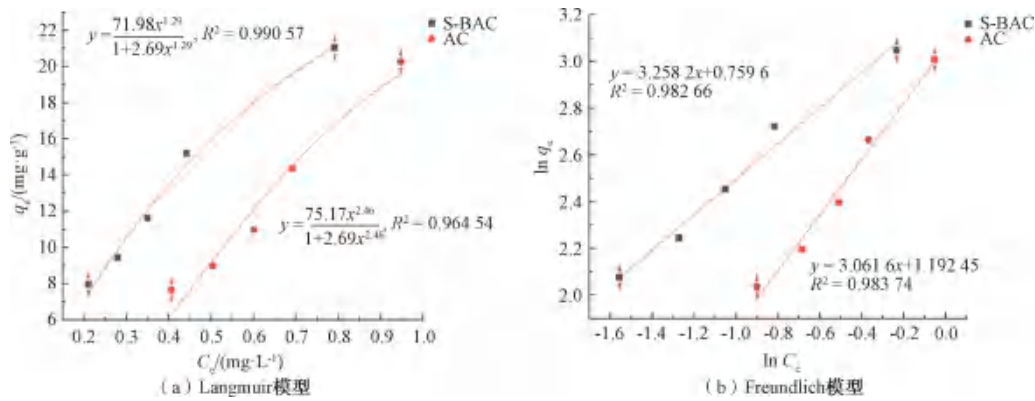
对比图 2、图 3 中等温吸附模型的 R^2 值, 能发现 S-BAC 和 AC 对 Cr(VI) 的吸附等温线特性并



注: Cr(VI) 初始质量浓度 $C_0 = 10$ mg/L, $T = 25$ °C, 投加量为 6~10 g/L, 时间 $t = 120$ min。

图 2 S-BAC 和 AC 对 10 mg/L Cr(VI) 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption Isotherms of 10 mg/L Cr(VI) on S-BAC and AC



注: $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 投加量为 $0 \sim 6 \text{ g/L}$, $t = 120 \text{ min}$ 。

图3 S-BAC和AC对5 mg/L Cr(VI)的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption Isotherms of 5 mg/L Cr(VI) on S-BAC and AC

不相同。对于AC而言,其吸附等温线比较符合Freundlich方程,而运行10年后的S-BAC则更加符合Langmuir模型。一般来说,Langmuir模型描述的是均质表面上的单分子吸附过程,吸附模型的变化说明,长时间的 O_3 -BAC工艺使吸附位点逐渐均匀地分散于S-BAC的表面,Cr(VI)在S-BAC的表面发生了单分子层吸附。

2.2.2 去除效率及吸附动力学

表4展现了S-BAC对Cr(VI)的去除效率变化,溶液中Cr(VI)浓度在吸附过程的最初几分钟迅

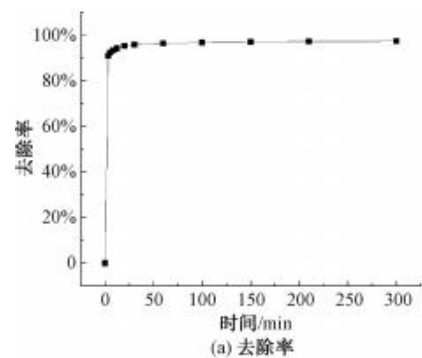
速下降,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的反应条件下,5 min内Cr(VI)的去除率已超过92%,即Cr(VI)与S-BAC之间的反应几乎是瞬时的,非常符合化学反应的特征。由表4还可以看出,随着吸附时间的延长,去除率上升至97%以上,这说明随着吸附时间的增加,增加了AC与Cr(VI)之间的接触几率,从而使得Cr(VI)分散得更加均匀,并同时增加了Cr(VI)向AC表面以及向孔内扩散的几率,提高了去除效率。

分别采用准一级模型和准二级模型拟合S-BAC吸附Cr(VI)的动力学过程,其结果如图4和图5所示。可以看出,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,S-BAC对Cr(VI)的吸附动力学均符合准二级模型。且吸附

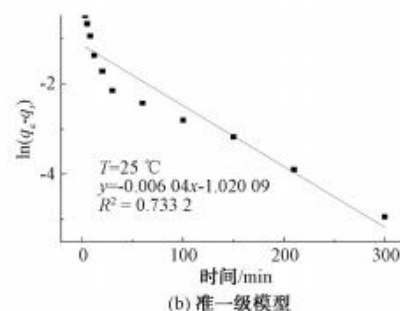
表4 S-BAC对Cr(VI)的吸附容量和去除效率
Tab. 4 Adsorption Capacity and Removal Efficiency of S-BAC for Cr(VI)

时间/min	吸附一定时间后溶液中Cr质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附容量/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	去除率
3	0.4323	7.6128	91.35%
5	0.3662	7.7230	92.68%
8	0.3117	7.8138	93.77%
12	0.2704	7.8826	94.59%
20	0.2159	7.9735	95.68%
30	0.1845	8.0258	96.31%
60	0.1614	8.0643	96.77%
100	0.1432	8.0946	97.14%
150	0.1284	8.1194	97.43%
210	0.1168	8.1387	97.66%
300	0.1102	8.1497	97.80%

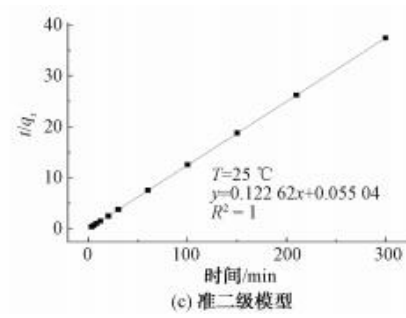
注: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, 投加量为 6 g/L 。



(a) 去除率

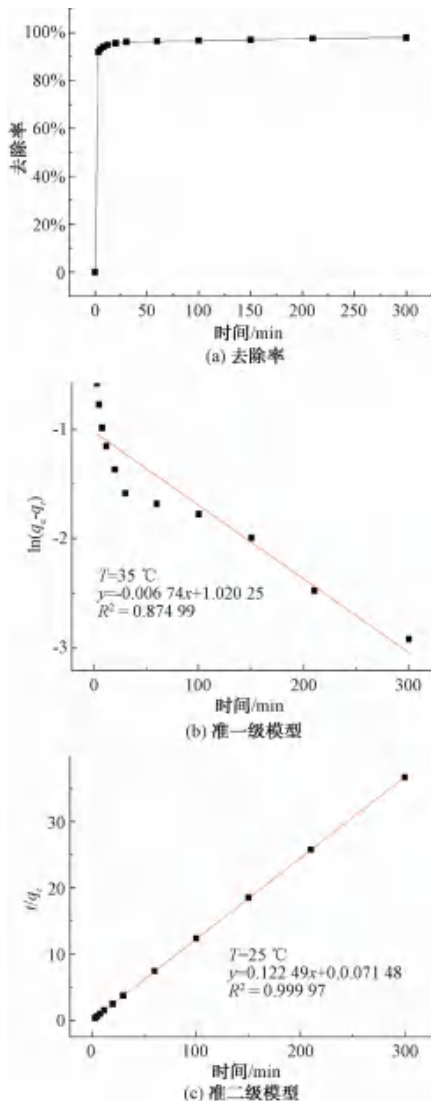


(b) 准一级模型



注: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=5\text{ mg/L}$, 投加量为 6 g/L , $t=0\sim 300\text{ min}$ 。

图4 25 °C下 S-BAC对Cr(VI)的吸附动力学及模型拟合
Fig. 4 Adsorption Kinetics and Model Fitting of Cr(VI) by S-BAC under 25 °C



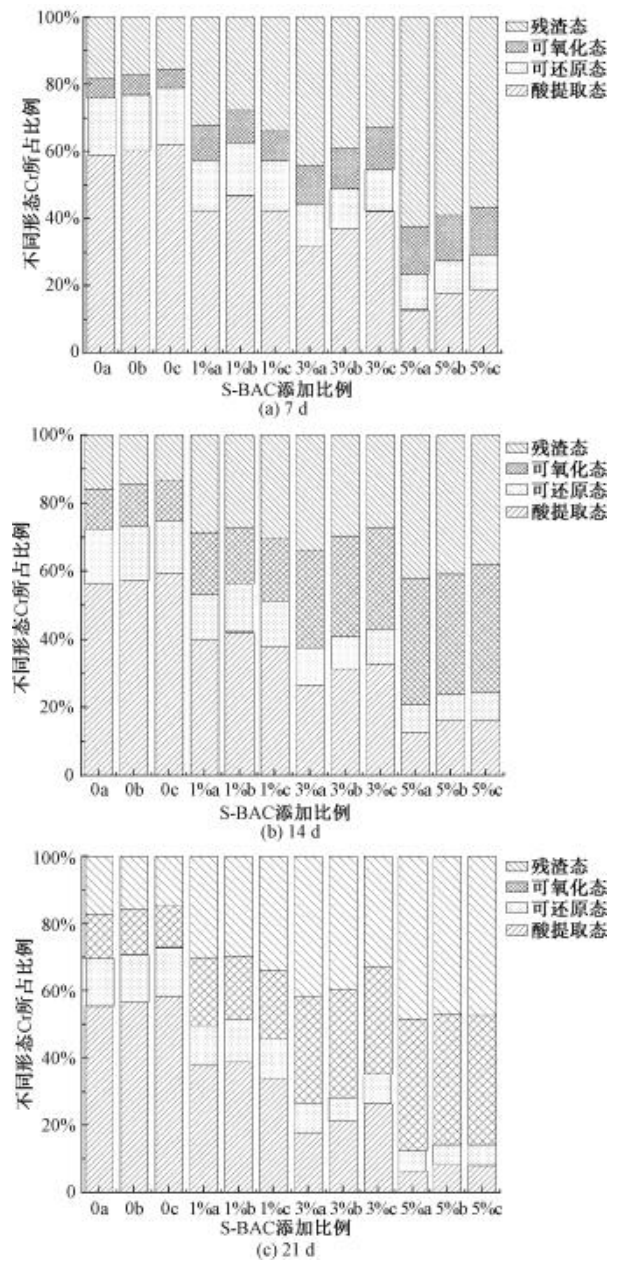
注: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=5\text{ mg/L}$, 投加量为 6 g/L , $t=0\sim 300\text{ min}$ 。

图5 35 °C下 S-BAC对Cr(VI)的吸附动力学及模型拟合
Fig. 5 Adsorption Kinetics and Model Fitting of Cr(VI) by S-BAC under 35 °C

在短时间内就已经基本完成,吸附速率和最终的去除率随温度升高有一定的提升。这表明 S-BAC 与 Cr(VI) 的反应发生得非常迅速,充分展现了化学吸附过程的特征。

2.3 S-BAC 对 Cr(VI) 污染土壤的修复效果

本试验采取 BCR 法对受试土壤中 Cr 的形态分布的变化进行研究,将土壤中 Cr 的形态分为 4 种:可提取态、可氧化态、可还原态、残渣态^[9]。以 7 d 为一个修复周期,共持续 35 d,经过 35 d 的黑麦草盆栽试验后,S-BAC 的添加比例对污染土壤中 Cr 形态分布的影响如图 6 所示。



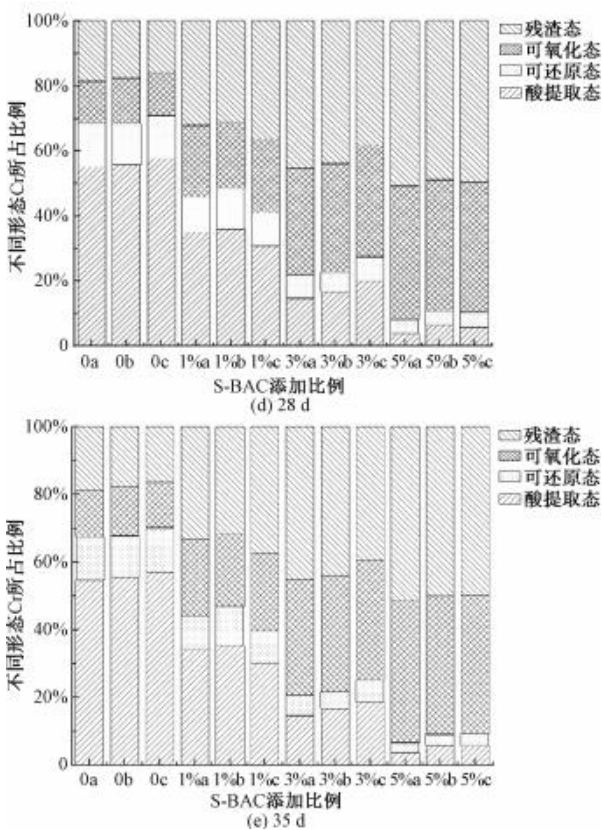


图 6 S-BAC 对污染土壤中 Cr 的形态的影响

Fig. 6 Effect of S-BAC on Cr Forms in Polluted Soil

图 6 中横坐标代表了 S-BAC 的添加比例, 横坐标中的 a、b、c 分别代表每个梯度下的 3 组平行样本。第 7~35 d, 添加了 S-BAC 的土壤中 Cr 的酸提取态和可还原态不断减少, 逐渐转化为可氧化态和残渣态。且随着 S-BAC 添加比例的增加, 土壤中较稳定的可氧化态与残渣态的 Cr 的占比也明显增加。35 d 时, 当 S-BAC 添加比例从 0 增加到 5% 时, 土壤中酸提取态和可还原态 Cr 占比从 55.79% 和 12.72% 降低到了 5.06% 和 3.27%, 土壤中可氧化态和残渣态 Cr 占比从 13.84% 和 17.65% 增加到了 41.32% 和 50.35%。

经过 35 d 的黑麦草盆栽试验后, S-BAC 的添加比例对 Cr 污染土壤 CEC 的影响如图 7 所示。结果表明, 污染土壤的初始 CEC 值为 241 mmol⁺/kg, 空白对照土壤的 CEC 值为 164 mmol⁺/kg, 在添加 S-BAC 后, 污染土壤的 CEC 值明显升高; 同时, 随着 S-BAC 投加比例的增加, Cr 污染土壤的 CEC 值从 296.7 mmol⁺/kg 逐渐增加到 419.9 mmol⁺/kg。在 S-BAC 投加比例为 1%、3%、5% 的条件下, 土壤 CEC 值相比于未添加 S-BAC 的污染土样, 分别升高了

0.23、0.56、0.74 倍。由此可见, 水厂 S-BAC 能够有效地提升 Cr 污染土壤的 CEC, 这主要是因为 S-BAC 上富集了大量金属元素以及表面的酸性官能团。土壤 CEC 越高, 意味着土壤肥力越高, 土壤中可被植物利用的养分含量和有效性越高, 这也有助于黑麦草的生长和微生物菌群的活动。此外, 较高的土壤阳离子交换含量还可以通过增强离子交换和沉淀等作用加强重金属在 S-BAC 表面的结合, 从而增强 S-BAC 在重金属污染土壤中的固定作用。

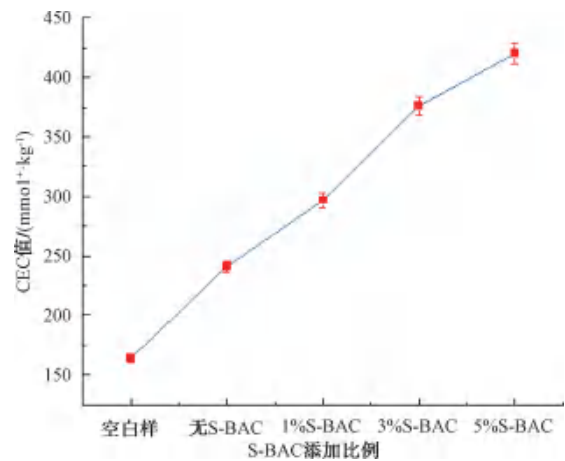


图 7 S-BAC 对 Cr 污染土壤 CEC 的影响 (修复 35 d 后)

Fig. 7 Effect of S-BAC on CEC of Cr Contaminated Soil

(35 d after Remediation)

2.4 S-BAC 固定 Cr(VI) 的机制

S-BAC 对 Cr 污染土壤可能存在的修复机制有离子交换反应、表面络合、沉淀等。S-BAC 上丰富的酸性含氧基团, 如羧基、羟基等, 能通过络合作用与土壤中的 Cr 形成金属配位物, 从而将 Cr 固定在其表面^[10]; S-BAC 在运行中富集的磷、氯、溴、碘等元素, 特别是含磷化合物易与 Cr 形成磷酸盐沉淀^[11]。除了表面官能团和富集的元素可以与重金属离子作用, S-BAC 施加到土壤中后, 还可以改变土壤的理化性质, 进而影响重金属在土壤中的化学形态。由于 S-BAC 上附着了大量有机物和生物物质, 添加进重金属污染土壤中后, 可以增加土壤有机质含量和土壤生物多样性, 有利于 Cr 与土壤有机质形成络合物, 同时促进土壤中微生物群落对 Cr 的耐受性, 有效降低其移动性和生物有效性^[12]。

3 结论

在本研究中, 首先分析了水厂 S-BAC 的部分理化性质, 发现经过长期的 O₃-BAC 过程, S-BAC 表面

pH 值下降幅度较大(约为 43%),同时酸性官能团丰度增加了近一倍。而通过分析 S-BAC 表面形貌和孔隙结构,发现其碘值和亚甲基蓝值下降幅度较大,且表面被生物质和污染物覆盖。S-BAC 的这些变化降低了其物理吸附性能,但对其化学吸附性能却有所增益。通过使用 S-BAC 吸附处理重铬酸钾溶液,可以发现其对于 Cr(VI)确实有较好的吸附效果(去除率在 90%以上)。同时也发现相较于 AC 而言,S-BAC 的吸附模型发生了转变,其吸附方式更加符合单分子层的化学吸附过程;向 Cr 污染土壤中添加 S-BAC,发现可以提高土壤的 CEC,增加土壤肥力,有利于 Cr 污染土壤理化性质的恢复。当 S-BAC 添加比例从 1%增加到 5%时,土壤中酸提取态和可还原态 Cr 占比从 59.02% 和 16.83% 降低到了 5.67% 和 3.63%,土壤中可氧化态和残渣态 Cr 占比从 10.49% 和 13.66% 增加到了 40.96% 和 49.73%。这些结果表明 S-BAC 能够有效固定土壤中的 Cr,可能的修复机制包括离子交换、沉淀、络合作用等。这意味着 S-BAC 可在修复重金属污染领域继续发挥作用,而不是简单地作为固体废弃物被处置,可以有效地减少 S-BAC 处置的资源消耗,有助于减少碳排放,助力“双碳”目标的实现。但是本研究仅限于 S-BAC 对土壤 Cr(VI)含量和分布形态的影响,而修复过程中 Cr 价态是否产生变化及相应变化过程还有待研究,从而进一步揭示 S-BAC 对 Cr 污染土壤的修复机制。

参考文献

- [1] 刘婉冬,张巍,吕燕,等. 强化活性炭处理工艺去除焦化厂生化出水中的氰化物[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(4): 33-37.
- LIU W D, ZHANG W, LÜ Y, et al. Enhanced activated carbon adsorption process for removing cyanide from coking plant effluent [J]. Environmental Pollution & Control, 2009, 31(4): 33-37.
- [2] SHASHIKA M K, ARUMUGAM S. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process [J]. Chemosphere, 2017, 167: 120 - 138. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.097.
- [3] XU Z, XU X, YU Y, et al. Evolution of redox activity of biochar during interaction with soil minerals: Effect on the electron donating and mediating capacities for Cr(VI) reduction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125483. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125483.
- [4] ZHANG X Y, ZHONG T Y, LIU L, et al. Chromium occurrences in arable soil and its influence on food production in China[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(3): 257. DOI: 10.1007/s12665-015-5078-z.
- [5] HORTON A A, WALTON A, SPURGEON D J, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities [J]. Science of the Total Environment, 2017, 586: 127 - 141. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.190.
- [6] WANG Y, FANG Z Y, LIANG B, et al. Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by stabilized nanoscale zero-valent iron prepared from steel pickling waste liquor [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 247: 283 - 290. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.011.
- [7] SRIVASTAVA D, TIWARI M, DUTTA P, et al. Chromium stress in plants: Toxicity, tolerance and phytoremediation [J]. Sustainability, 2021, 13 (9): 4629. DOI: 10.3390/su13094629.
- [8] DONG L H, HOU L A, WANG Z S, et al. A new function of spent activated carbon in BAC process: Removing heavy metals by ion exchange mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 359: 76-84. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.030.
- [9] 张朝阳,彭平安,宋建中,等. 改进 BCR 法分析国家土壤标准物质中重金属化学形态 [J]. 生态环境学报, 2012, 21(11): 1881-1884.
- ZHANG C Y, PENG P A, SONG J Z, et al. Utilization of modified BCR procedure for the chemical speciation of heavy metals in Chinese soil reference material [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21(11): 1881-1884.
- [10] 刘婧. BAC 工艺中废弃活性炭用于吸附水中铅和锶的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- LIU J. Study on removal of lead and strontium from water by spent activated carbon from BAC process [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [11] JURATE K, ANDERS L, CHRISTIAN M. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review [J]. Waste Management, 2008, 28(1): 215-225.
- [12] 陶雪,杨琥,季荣,等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用 [J]. 土壤, 2016, 48(1): 1-11.
- TAO X, YANG X, JI R, et al. Stabilizers and their applications in remediation of heavy metal-contaminated soil [J]. Soils, 2016, 48(1): 1-11.