

## 铬渣污染场地修复技术研究进展

蔡焕兴<sup>1,2</sup>, 梁金利<sup>1,2</sup>, 段雪梅<sup>2</sup>, 戴玄吏<sup>2</sup>, 余益军<sup>2</sup>

(1. 常州市环境监测中心, 江苏 常州 213001; 2. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164;)

**摘要:** 铬渣对中国地下水、地表水和土壤造成了严重污染, 并对生态环境和人体健康构成了巨大威胁。开展对铬渣污染场地的修复工作已迫在眉睫。在分析铬污染特性的基础上, 阐述了国内外最新铬污染场地修复技术研究动态, 并概括分析了其不足与未来铬渣污染场地修复技术的发展趋势。

**关键词:** 铬渣; 污染场地; 修复技术

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2012)-05-0048-03

### Research Progress on Remediation Technology of Chrome Contaminated Site

CAI Huan-xing<sup>1,2</sup>, LIANG Jin-li<sup>1,2</sup>, DUAN Xue-mei<sup>2</sup>, DAI Xuan-li<sup>2</sup>, YU Yi-jun<sup>2</sup>

(1. Changzhou environment monitoring center, Jiangsu 213001, China; 2. School of Environment and Safety Engineering, Changzhou University, Jiangsu 213164, China)

**ABSTRACT:** Our country groundwater, surface water and soil was serious polluted by Chromium slag, which cause emerging great threat to ecological environment even human health. It is extremely urgent to carry out repair work of chromium slag contaminated sites. Based on the analysis of the characteristics of chromium slag contaminated site, the latest research trends of contaminated sites remediation technology at home and abroad, analyzes its deficiencies and the development trends of the remediation technology of contaminated site by chrome slag.

**KEY WORDS:** chrome slag; contaminated site; remediation technology

#### 0 前言

铬及其化合物是冶金工业、金属加工、电镀等行业必不可少的工业原料。近年来, 随着铬工业的高速发展, 以铬为主原料的产品市场量随之增多。目前, 国内的绝大多数铬渣采取简单堆放的方式, 铬渣易被雨水淋洗冲刷, 含铬废水通过地表径流、渗滤等方式迁移至土壤、水体中, 可能会直接对植物或间接对动物造成毒害, 并容易通过食物链对人类健康造成潜在危害。笔者分析了铬在环境中的迁移转化规律, 并调研分析了国外常用的铬污染场地修复技术。

#### 1 铬渣污染场地修复技术

在天然环境中, 铬主要以 +3 和 +6 价形式存在, 在一定条件下可以互相转化, 铬在土壤中的形态和转化过程的影响因素主要有 pH、氧化还原电位、竞争离子等<sup>[1]</sup>。

依据铬渣污染场地的特点和污染物的特性, 铬渣污染场地修复主要有以下两个途径: 一是改变铬

在土壤中的存在状态, 降低其在环境中的迁移性和生物可利用性; 二是将铬从土壤和地下水中彻底去除, 消除其危害<sup>[2]</sup>。目前主要的污染修复的方法分为: 化学还原法、土壤淋洗法、固定化/稳定化技术、电动修复和生物修复方法等。

##### 1.1 化学还原法

化学还原法的基本原理是利用液态还原剂(例如亚铁溶液、亚硫酸钠和硫代硫酸钠等)、固态还原剂(炭粉、木屑、稻皮、煤矸石、亚铁盐等)和有机还原剂将  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ , 形成难溶的化合物, 从而降低铬在环境中的迁移性和生物有效性, 减轻铬对环境污染的危害。DAVIS 等研究认为, 加入亚铁溶液将  $\text{Cr}^{6+}$  还原时, 形成不溶沉淀——铬和铁的复合氢氧化物, 使上清液中总铬质量浓度小于 0.01 mg/L, 在原位修复铬污染土壤和地下水有较

收稿日期: 2012-03-02

作者简介: 蔡焕兴(1964—), 男, 教授级高工, 本科, 从事环境监测管理工作。

好的效果<sup>[3]</sup>。SEAMAN 试验了用氯化亚铁或硫酸亚铁溶液原位还原土壤和地下水中的  $\text{Cr}^{6+}$ , 通过与对照系统比较, 从滤出液中  $\text{Cr}^{6+}$  的含量降低、亚铁消失及 pH 下降证实  $\text{Cr}^{6+}$  可以被还原<sup>[4]</sup>。

在实际的应用过程中, 可以将液态还原剂通过地表喷洒、深井灌注或混合搅拌等方式施加到铬污染土壤中; 而目前对于固态的还原剂可利用可渗透反应墙 (Permeable reactive barrier, PRB) 技术来实现。研究表明, 胶态  $\text{Fe}^0$ -PRB 技术是在铬污染地区水流走向的下方, 挖深井或横沟, 然后将胶态  $\text{Fe}^0$  粉注入地下, 形成  $\text{Fe}^0$  反应栅, 当  $\text{Cr}^{6+}$  阳离子随水流经过该  $\text{Fe}^0$  反应栅时, 可被有效地还原为  $\text{Cr}^{3+}$ 。渗透反应墙技术常用来阻止污染物的扩散, 是污染土壤及地下水修复的一种新型技术。

土壤有机质中含有大量强还原性的有机物, 包括胡敏酸和腐殖酸在内的多种有机酸也是良好的螯合剂, 能与金属离子发生络合反应将  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$  形成稳定的螯合物<sup>[5]</sup>。研究表明, 以有机质作为还原剂, 可促进土壤中的铬形成硫化铬沉淀, 还可使毒性较高的  $\text{Cr}^{6+}$  转为低毒的  $\text{Cr}^{3+}$ <sup>[6]</sup>。在土壤有机质的还原作用下,  $\text{Cr}^{6+}$  很容易被还原成  $\text{Cr}^{3+}$ , 并转变为沉淀态和有机结合态固定下来, 失去其活动性, 从而降低其迁移能力<sup>[7]</sup>。土壤有机质含量越高, 对  $\text{Cr}^{6+}$  还原能力就越强, 在土壤吸附的铬中 79% 是  $\text{Cr}^{3+}$ , 并且有机质对其还原产物  $\text{Cr}^{3+}$  的吸附能力也就越强<sup>[8]</sup>。

## 1.2 土壤淋洗法

土壤淋洗修复技术是将水、表面活性剂溶液或含有助溶剂的溶液直接作用于土壤或注入到地表以下, 以洗脱或解吸附污染物的过程, 是一种完善且高效的修复方法。土壤淋洗法可分为原位修复 (in-situ) 和异位修复 (ex-situ) 两种。

清水作为常用的溶剂, 可以直接用来淋洗受污染的土壤, 在某些情况下可以取得较好的淋洗效果。1988—1991 年间, 美国工程人员使用清水清洗俄勒冈州一个电镀厂造成的铬污染, 4 年内地下水  $\text{Cr}^{6+}$  平均质量浓度从 1 923 mg/L 下降到 65 mg/L<sup>[9]</sup>。PUEYO 等人在研究微量重金属的生物可利用性时, 采用 0.01 mol/L  $\text{CaCl}_2$ 、0.1 mol/L  $\text{NaNO}_3$  和 1.0 mol/L  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  对污染土壤中的 Cr、Cu、Pb、Zn 等重金属进行萃取, 发现在预测重金属离子可交换态时, 0.01 mol/L  $\text{CaCl}_2$  相对来说是最合适的<sup>[10]</sup>。随着清洗技术的发展, 有机酸和螯合

剂也被广泛应用到污染土壤清洗领域, 目前研究较多的主要有柠檬酸、酒石酸、EDTA、EDDS 等。梁丽丽等研究用 0.2 mol/L 柠檬酸/柠檬酸钠 (摩尔比为 1:1) 复合淋洗剂处理污染土壤中的铬, 结果表明在该复合淋洗剂的解吸附与络合的双重作用下, 总铬的短时间去除效率较高<sup>[11]</sup>。PICHTEL 等比较了 EDTA、NTA、SDS 4 种清洗剂从被污染碱性土壤中去 Cr 和 Pb 的能力。结果表明: EDTA 清洗效果最好, 用 0.1 mol/L 的 EDTA 在 pH < 3 实施清洗可去除 100% 的 Pb; 在 pH 为 12 附近操作时, 可去除 54% 的铬和 96.2% 的铅<sup>[12]</sup>。

## 1.3 固化/稳定化技术

固化/稳定化技术通过将土壤与添加剂混合, 土壤中的污染物被转化为低毒、难溶态物质并被固定在所形成的矿物晶格中, 使污染物与周围环境隔离, 降低污染物在环境中的迁移性和生物可利用性, 常用的添加剂有无机改良剂和有机改良剂。

无机改良剂主要包括石灰、碳酸钙、粉煤灰等碱性物质以及人工合成的沸石、膨润土等矿物。研究表明, 沸石具有表面多孔的结构、含有大量的三维晶体结构, 和很强的离子交换能力, 通过离子交换吸附, 可以降低土壤中铬的有效性<sup>[13]</sup>。MEEGODA 采用了硅土作为粘合剂, 对铬污染土壤进行固定化修复, 结果发现土壤淋滤液中  $\text{Cr}^{6+}$  的浓度从高于 30 mg/L 降低到 5 mg/L 以下<sup>[14]</sup>。

常用的有机改良剂主要有绿肥、堆肥、动物粪便和泥炭等。BOLAN 等发现含有机质较低的土壤中, 堆肥、厩肥、鱼粉、马粪、蘑菇糟渣、猪粪和鸡粪等 7 种有机改良剂均可降低土壤中 Cr(VI) 的生物有效性, 其中堆肥在降低 Cr(VI) 生物毒性 (pytotoxicity) 方面效果尤为显著<sup>[15]</sup>。

但利用有机改良剂修复铬污染土壤时, 随着时间的推移, 有机物质可能被逐步矿化分解, 导致被吸附的重金属离子重新释放, 增加植物的吸收, 因此利用有机改良剂修复重金属污染的土壤具有一定的风险<sup>[16]</sup>。

## 1.4 电动修复

电动力学修复是在土壤中插入阴、阳电极, 施加直流电, 在电场作用下, 铬酸盐阴离子 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 向阳极迁移, 将阳极富集的铬酸盐溶液抽送至地面处置, 净化后的水回灌, 继续对土壤中铬酸盐进行溶解、处置, 如此循环, 使土壤得以修复。

孙红文提出了一种原位电解与铁渗透反应格

栅相结合的净化技术<sup>[17]</sup>。试验装置内为  $\text{Cr}^{6+}$  污染土壤,两端插入石墨阴阳极,阳极内侧安放由工厂废铁屑构成的铁渗透反应格栅,施加电位梯度 1 V/cm 的直流电,通电 130 h,土壤中  $\text{Cr}^{6+}$  由处理前的 1 000 mg/kg 降至低 1 mg/kg,  $\text{Cr}^{6+}$  去除率大于 99.9%。

### 1.5 生物修复

生物修复是指利用生物的生命代谢活动减少环境中有毒、有害物质的浓度或使其完全无害化,从而使污染了的环境能够部分地或完全地恢复到原始状态的过程。它主要包括植物修复和微生物修复两种修复技术。

植物修复是一种利用自然生长植物或遗传培育植物修复重金属污染土壤的技术总称。张学洪等在对广西某电镀厂附近的植物和土壤进行野外调查时,发现了湿生铬超积累植物李氏禾,通过在营养液中进行培养实验表明,李氏禾对铬具有明显的超积累特性<sup>[18]</sup>。

微生物方面,即利用原土壤中的土著微生物或向污染环境补充经过驯化的高效微生物,在优化的操作条件下,通过生物还原反应,将  $\text{Cr}^{6+}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,从而修复被污染土壤。FRED 等研究表明,根菌可以提高向日葵对铬的耐性,促进向日葵对铬的吸收<sup>[19]</sup>。常文越等采用从  $\text{Cr}^{6+}$  污染土壤中筛选出的土著微生物对某铬污染场地土样研究,结果发现温度(25℃最佳)和有机质含量对  $\text{Cr}^{6+}$  还原影响显著,施用菌剂 1 个月后,  $\text{Cr}^{6+}$  的还原可达 90% 以上<sup>[20]</sup>。

## 2 研究展望

铬污染场地是一个复杂的物理化学过程,选择修复效果好,成本低和见效快的方法是未来铬污染场地修复之路。土壤淋洗修复技术是一项应用性强、可彻底去除污染物、修复效果明显、处理过程可控且速度快的土壤修复治理技术,一定条件下可以去除土壤中大量的重金属,且淋滤过程所需时间较短,适合于快速修复受高浓度重金属污染土壤与沉积物,是国内外应用比较多的土壤污染修复方法之一。化学还原法适用范围广、简单易行、见效快、处理容量大,成本较低,有大规模应用的可能。

### [参考文献]

[1] 桂新安,杨海真,王少平,等. 铬在土壤中的吸附解吸研究进

展[J]. 土壤通报,2007,35(5):1007-1012.

- [2] 夏星辉. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 环境科学,1997,18(3):72-76.
- [3] DAVIS A, OLSEN R L. The geochemistry of chromium migration and remediation in the subsurface [J]. Ground Water, 1995, 33(5): 759-768.
- [4] SEAMAN J. In situ  $\text{Cr}^{6+}$  reduction with coarse-textured oxide-coated soil and aquifer systems using  $\text{Fe}^{2+}$  solutions [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(6): 938-944.
- [5] 纪柱. 铬污染土壤的修复[J]. 无机盐工业,2008,40(1): 47-50.
- [6] 何益波,李立清,曾清如. 重金属污染土壤修复技术的进展[J]. 广州环境科学,2006, 21(4): 26-31.
- [7] 荣伟英,周启星. 铬渣堆放场地土壤的污染过程、影响因素及植物修复[J]. 生态学杂志,2010,29(3): 598-604.
- [8] 李晶晶,彭恩泽. 综述铬在土壤和植物中的赋存形式及迁移规律[J]. 工业安全与环保,2005,31(3):31-34.
- [9] 许友泽,成应向,向仁军. 铬污染土壤修复技术研究进展[J]. 化学工程与装备,2010:127-129.
- [10] PUEYO M, RURET G. Assessment of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils [J]. Analytical Chimica Acta, 2004, 504:217-226.
- [11] 梁丽丽,郭书海,李刚,等. 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化[J]. 农业环境科学学报,2011,30(5): 71-75.
- [12] PICHEL J, PICHEL T M. Comparison of solvents for ex-situ removal of chromium and lead from contaminated soil [J]. Environment engineering and Science,1997, 14(2):97-104.
- [13] 魏志恒,金兰淑,曹卫星. 初探不同环境条件对沸石吸附重金属离子性能的影响[J]. 环境污染与防治,2007,6(12): 48-51.
- [14] MEEGODA J N, KAMOLPORNIWIT W, VACCARI D A. Remediation of chromium-contaminated soils, bench scale investigation [J]. Practice periodical of hazardous Toxic Radioactive Waste Manage,1993,3(3):124-131.
- [15] BOLAN N S, ADRIANO D C, NATESAN R, et al. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil [J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32:120-138.
- [16] 梁家妮,马友华,周静. 土壤重金属污染现状与修复技术研究[J]. 环境整治,2007,45-49.
- [17] 孙红文. 电动力和铁可渗透反应格栅联合修复重金属污染土壤工艺:中国,1899717[P]. 2007-01-24.
- [18] 张学洪,罗亚平,黄海涛,等. 一种新发现的湿生铬超积累植物—李氏禾[J]. 生态学报,2006,26(3): 950-953.
- [19] FRED T, DAVIES J, JEFFREY D P, et al. Mycorrhizal fungi enhance accumulation and tolerance of chromium in sunflower (*Helianthus annuus*) [J]. Plant Physiol, 2001, 158: 777-786.
- [20] 常文越,陈晓东,王磊. 土著微生物修复铬(VI)污染土壤的条件实验研究[J]. 生态科学,2004,23(3):278-281.