

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.098

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 铬污染土壤还原固化稳定化药剂的筛选

龚亚龙<sup>1,2</sup>, 范敏<sup>1,2</sup>, 高晓梅<sup>1,2</sup>, 宋安康<sup>1,2</sup>, 胡思扬<sup>3</sup>

(1. 招商局生态环保科技有限公司, 重庆 400067; 2. 重庆市土壤污染控制与修复工程技术研究中心, 重庆 400067; 3. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

**摘要:** 固化/稳定化技术是铬污染土壤处置的有效手段, 不同性质的药剂对铬的还原、吸附、固化效果不同, 优选出低价、高效的药剂对治理铬污染土壤具有重大的意义。采用常见的7种还原剂、10种吸附剂和6种固化剂分别对铬污染土壤进行修复, 筛选出较好的还原剂、吸附剂和固化剂, 并研究不同添加量对药剂修复效果的影响。研究表明: 多硫化钙、硫化钠、氯化亚铁和硫酸亚铁优选为铬污染土壤还原剂, 其中多硫化钙的效果最好, 当投加摩尔比为0.8时, 六价铬的稳定效率达90%以上; 钙镁磷肥、弱碱性阴离子交换树脂、氧化镁和三水铝石为优选铬污染土壤吸附剂, 综合考虑, 钙镁磷肥的效果最好, 当投加质量比为20%时, 六价铬的稳定效率达90%以上, 总铬的稳定效率达80%以上; 粒化高炉矿渣粉(分别购自重庆、河南)和水玻璃为优选铬污染土壤固化剂, 其中粒化高炉矿渣粉(重庆)效果最好, 当投加质量比为16%时, 六价铬的固化效率达98%以上, 总铬的固化效率达70%以上。所用材料在修复铬污染土壤方面发挥了重要作用, 在实验室能达到较高的六价铬稳定性效率, 作为铬固化/稳定化药剂的潜在价值及其修复效果值得在大规模的现场试验中进一步研究。

**关键词:** 铬污染土壤; 土壤修复; 还原; 固化稳定化; 药剂

**中图分类号:** X53      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2096-6717(2021)05-0187-09

## Screening for reduction and solidification/stabilizing agents of chromium-contaminated soil

GONG Yalong<sup>1,2</sup>, FAN Min<sup>1,2</sup>, GAO Xiaomei<sup>1,2</sup>, SONG Ankang<sup>1,2</sup>, HU Siyang<sup>3</sup>

(1. China Merchants Ecological and Environmental Protection Technology Co., Ltd, Chongqing 400067, P. R. China;  
2. Chongqing Engineering Research Center for Soil Contamination Control and Remediation, Chongqing 400067, P. R. China;  
3. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

**Abstract:** Solidification/stabilization was an effective mean for the remediation of chromium (Cr)-contaminated soil. Different agents differ in their abilities of Cr-reduction, adsorption and stabilization. Screening agents that are low-cost and high-efficiency is vital to remediate Cr-contaminated soil. In the

**收稿日期:** 2020-04-08

**基金项目:** 重庆市技术创新与应用示范专项(cstc2018jszx-zdyfxmX0017); 招商局生态环保科技有限公司科技自主创新项目(190351)

**作者简介:** 龚亚龙(1986-), 男, 主要从事土壤修复研究, E-mail: 327645658@qq.com.

范敏(通信作者), 女, E-mail: 823141791@qq.com.

**Received:** 2020-04-08

**Foundation items:** Chongqing Technology Innovation and Application Demonstration Project (No. cstc2018jszx-zdyfxmX0017); China Merchants Ecological and Environmental Protection Technology Co., LTD. Science and Technology Innovation Project (No. 190351)

**Author brief:** GONG Yalong (1986-), main research interest: soil remediation, E-mail: 327645658@qq.com.  
FAN Min (corresponding author), E-mail: 823141791@qq.com.

present study, in order to screen out the better reductants, adsorbents and stabilizers and study on the effect of different dosage on remediation, seven reductants, ten adsorbents and six stabilizers in different doses were used as amendments to remediate Cr-contaminated soil, respectively. The main findings were as follows: (1) Calcium polysulfide (CPS), sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), ferrous chloride ( $\text{FeCl}_2$ ) and ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ) can be used as reducing materials of Cr-contaminated soil. CPS had the best Cr (VI)-stability efficiency exceeding 90% when it was added at the mole ratio of 0.8. (2) Calcium magnesium phosphate (CMP), weak-base anion-exchange resin (WAR), magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) and diaspore ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ ) can be used as absorbing materials of Cr-contaminated soil. CMP demonstrated the best adsorptivity with Cr (VI)-stability efficiency being above 90% and total Cr 80% when it was added at the mass ratio of 20%. (3) Furnace slag powder (FSP, bought from Chongqing and Henan) and sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) can be used as immobilizing materials of Cr-contaminated soil. FSP from Chongqing was the best in immobilizing Cr (VI) with stability efficiency reaching 98% and total Cr higher 70% when it was added at the mass ratio of 16%. In conclusion, the materials used in this study played important role in remediation of Cr-contaminated soil and achieved the high Cr (VI)-stability efficiency under laboratory conditions. Their potential value as Cr-solidification/stabilizing agents and their remediation efficacy deserve further studies in large-scale field trials.

**Keywords:** chromium-contaminated soil; soil remediation; reduction; solidification/stabilization; agents

铬(Cr)是自然环境中常见的一种金属污染物,也是美国超级基金优先控制的前 20 种有毒物质之一<sup>[1]</sup>,主要以六价铬和三价铬形态存在,六价铬比三价铬毒性高 100 倍<sup>[2]</sup>,可通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜被人体吸收并在体内蓄积<sup>[3]</sup>。土壤中的铬主要来源于冶金、电镀、制革、油漆、印染等相关行业在生产、贮存、运输、使用及处置等过程中产生的废水和废渣<sup>[4]</sup>。据不完全统计,由此导致的铬污染土壤已达到 1 250 万 t<sup>[5]</sup>。铬污染给生态环境和人类生命健康带来了极大的危害,对铬污染土壤的治理刻不容缓。

目前,铬污染场地修复的基本思路有两种:一是通过固态形式在物理上隔离污染物,或者将其中毒性较高的 Cr(VI)还原为毒性很低的 Cr(III)并形成沉淀,降低其毒性和生物可利用性,如固化/稳定化、化学还原等;二是将 Cr 从土壤和地下水中彻底去除,消除其危害,如土壤淋洗、电动修复、植物修复等。其中固化/稳定化技术具有技术成熟、可操作性强、成本低廉、修复周期短等特点,目前广泛应用在工程中。铬污染土壤的固化/稳定化包括两个过程:稳定化和固化。单纯的固化过程可以不发生化学反应,仅仅是机械地将污染物固封在固体结构中,达到隔离污染土壤和控制污染物迁移的目的;稳定化包含了一定的化学反应,指通过添加化学物质或改变环境条件,将污染物转化为低毒、难溶、不易迁移的形式,从而降低其生物危害性。通过调研中国 14 个铬污染土壤修复工程案例,其中 12 个项目采用了还

原稳定化技术或固化稳定化技术,部分大型或复杂场地还会使用淋洗技术与固化稳定化技术相结合。

在铬污染土壤固化/稳定化技术系统设计中,需要综合考虑氧化还原、胶凝固化、吸附三方面因素,常用的药剂主要包括还原剂、吸附剂和固化剂 3 类。还原剂主要包括铁系还原剂(如二价铁和零价铁)、硫系还原剂(如硫化钠和多硫化钙)和有机质(如葡萄糖和柠檬酸)3 类<sup>[6-7]</sup>,其中,铁系还原剂和硫系还原剂反应快速、成本低廉,但易引起二次污染,而有机质较生态环保,但修复周期长,修复污染物浓度受到限制。吸附剂则包括粘土矿物(如膨润土)、生物质和有机聚合物(如阴离子树脂)等,粘土矿物和生物质成本低廉,但吸附不稳定;有机聚合物稳定效果好,但成本较高。固化剂包含碱性物质(如生石灰)、固化基材(如水泥)和工业废渣(如高炉渣)等,成本低廉,但长期稳定性不明。目前,工程上常使用成本低廉的硫酸亚铁和水泥,通过投加过量的硫酸亚铁等还原剂,在短时间内对土壤进行浸提,未出现六价铬的检出情况,认为达标即可验收。但随着时间的增加,还原剂被氧化或随着雨水流失,出现返黄现象,六价铬再次浸出,对场地造成潜在安全威胁。同时,由于土壤中各形态的铬在一定的环境条件下可以互相转化,稳定化处理后的土壤在自然环境条件下能否保持长期安全成为大家普遍关心的问题。

由于不同性质的药剂对 Cr 的还原、吸附、固化效果不同,优选出低价、高效的药剂对治理铬污染土壤具有重大的意义。笔者通过查阅文献资料和工程

应用案例,研究了常用的 7 种还原剂(硫酸亚铁、氯化亚铁、硫化钠、多硫化钙、葡萄糖、柠檬酸、腐殖酸)、10 种吸附剂(膨润土、高岭土、蛭石、天然沸石、硅土、三水铝石、粉煤灰、氧化镁、钙镁磷肥、弱碱性阴离子交换树脂)和 6 种固化剂(水泥、生石灰、粒化高炉矿渣粉(重庆、河南和四川)、水玻璃)对铬污染土壤修复的效果,筛选出较好的还原剂、吸附剂和固化剂,研究了不同添加量对药剂修复效果的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

供试土壤:铬污染土壤取自重庆某制版厂 Cr 污染场地,土样风干后研磨,过孔径为 0.25 mm 尼龙筛。供试土壤基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 The basic physical and chemical properties of tested soil

pH 值	有机质/ (g · kg <sup>-1</sup> )	阳离子交换量/ (cmol · kg <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub> /%
8.7	7.22	16.5	58.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	MnO/%	总铬/(mg · kg <sup>-1</sup> )
18.8	6.34	0.118	5 596.7
六价铬/ (mg · kg <sup>-1</sup> ) 浓度	总铬浸出 (mg · L <sup>-1</sup> ) 浓度	六价铬浸出 (mg · L <sup>-1</sup> ) 浓度	
448.4	15.8	2.1	

试验试剂:

1)还原剂:七水硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O,分析纯);四水氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O,分析纯);九水硫化钠(Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O,分析纯);多硫化钙(CPS);一水葡萄糖,分析纯;一水柠檬酸,分析纯;腐殖酸,分析纯。

2)吸附剂:膨润土、高岭土、蛭石、天然沸石、硅土、三水铝石、粉煤灰、氧化镁、钙镁磷肥、弱碱性阴离子交换树脂。

3)固化剂:基准水泥、生石灰(氧化钙,分析纯)、粒化高炉矿渣粉(S95 级分别购自重庆、河南和四川)和固体水玻璃(硅酸钠,分析纯);

4)其他试剂:冰醋酸,分析纯;去离子水。

### 1.2 试验方案及测试方法

1.2.1 试验方案 1)药剂筛选试验:选取 7 种还原剂、10 种吸附剂和 6 种固化剂,分别称取 200.00 g 供试土壤样品于聚丙烯盒中,按照还原剂与土壤中 Cr(VI)的摩尔比(投加摩尔比)为 1.5、吸附剂与土

壤的质量(投加质量比)为 10%、固化剂与土壤的质量(投加质量比)为 10% 分别向供试土壤中投加各修复药剂,并加入适量的去离子水,保持土壤的含水率在 35%左右,用搅拌机搅拌 5 min,混合均匀后,在聚丙烯盒内进行加盖密封养护,养护 3 d,每组设 3 个平行样,不添加修复药剂的土壤作为空白对照。养护结束后,将土壤在 35 °C 烘箱中烘干,研磨过筛,按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)标准测定各土壤样品总 Cr 和 Cr(VI)的浸出浓度。

2)药剂投加梯度试验:针对药剂筛选试验中筛选出的 4 种还原剂、4 种吸附剂和 3 种固化剂,按照表 2~表 4 中的投加比例进行药剂投加梯度试验,其他步骤同药剂筛选试验。

表 2 还原剂投加比例

Table 2 Addition ratio of reducing agents

还原剂种类	投加摩尔比
硫酸亚铁	0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、6.0
氯化亚铁	0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、6.0
硫化钠	0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.5
多硫化钙	0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.5

表 3 吸附剂投加比例

Table 3 Addition ratio of adsorbents

吸附剂种类	投加质量比/%
钙镁磷肥	5、8、12、16、20、24
弱碱性阴离子交换树脂	0.2、0.5、1、2、5、8
氧化镁	7.5、10、12.5、15、17.5、20
三水铝石	5、8、12、16、20、24

表 4 固化剂投加比例

Table 4 Addition ratio of curing agents

固化剂种类	投加质量比/%
粒化高炉矿渣粉(重庆)	2、4、6、8、10、12、16
粒化高炉矿渣粉(河南)	2、4、6、8、10、12、16
水玻璃	4、6、8、10、12、16

1.2.2 测试方法 土壤中总铬的测定参考《土壤总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009),先采用全消解法对土壤进行消解,再利用火焰原子吸收分光光度法测定消解液中的总铬;土壤中六价铬的测定先参考美国环保局的碱式消解法(Method 3060A)对土壤进行消解,再采用二苯碳酰

二胂分光光度法(GB 7467—1987)测定消解液中的六价铬;土壤浸出毒性测定参考《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)进行浸提,浸出液中总铬的测定采用火焰原子吸收分光光度法(HJ 749—2015),浸出液中六价铬的测定采用二苯碳酰二胂分光光度法(GB 7467—1987);土壤 pH 值的测定依据《森林土壤 pH 的测定》(LY/T 1239—1999),有机质的测定依据《森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算》(LY/T 1237—1999),阳离子交换量的测定依据《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999)。

1.2.3 数据分析 所有数据均采用 Excel 分析,所有图由 OriginPro 9.0 制作,采用 OriginPro 9.0 进行单因素方差分析(One-way ANOVA)不同处理结果间的显著性差异( $P < 0.05$ )。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 不同还原剂及其投加量对土壤 Cr(VI)浸出浓度的影响

按照投加摩尔比为 1.5 时各还原剂处理后土壤中 Cr(VI)的浸出浓度(如图 1 所示),添加硫酸亚铁、氯化亚铁、硫化钠、多硫化钙、葡萄糖、柠檬酸、腐殖酸处理后,土壤中 Cr(VI)的稳定效率分别为:60.5%、77.4%、95.7%、95.9%、96.1%、50.0%和 14.0%,各还原剂均表现出还原性。与空白对照相比,添加葡萄糖、多硫化钙、硫化钠、氯化亚铁和硫酸

亚铁对 Cr(VI)的稳定效率超过 60%,表现出了良好的还原效果,可优选为铬污染土壤还原剂。

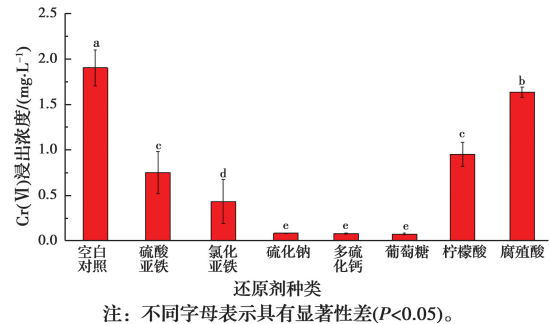


图 1 不同还原剂对土壤 Cr(VI)浸出浓度的影响  
Fig. 1 Effects of different reducing agents on leaching concentration of Cr(VI) in soil

从图 1 可以看出,硫系还原剂(CPS、 $\text{Na}_2\text{S}$ )还原效果优于铁系还原剂( $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ ),这可能是由于 CPS 和  $\text{Na}_2\text{S}$  的氧化产物为单质 S,单质 S 可能逐渐形成胶体态 S,胶体态 S 继而对反应产生显著的催化加速作用<sup>[8]</sup>,能够使土壤持续保持还原环境,有效抑制氧气等氧化剂对铬的氧化作用<sup>[9]</sup>。对于 3 种有机还原剂,由于葡萄糖结构简单,更易被氧化,效果优于柠檬酸和腐殖酸<sup>[10]</sup>,适合修复低 Cr(VI)污染土壤,不仅可以直接作为还原 Cr(VI)的电子供体,还能间接促进微生物生长还原 Cr(VI)<sup>[11]</sup>,但其适用范围窄、价格高,工程实际应用受到限制,故暂不筛选葡萄糖进行投加梯度试验。不同还原剂与 Cr(VI)的反应机理如表 5 所示。

表 5 还原剂与 Cr(VI)的反应机理

Table 5 Reducing agent and its reaction mechanism of Cr(VI)

还原剂种类	反应机理	参考文献
硫酸亚铁	$3\text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3(\text{s}) + 5\text{OH}^-$	[7, 11]
硫化钠	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+ + 2\text{OH}^-$ ; $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{HS}^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	[12-14]
氯化亚铁	$3\text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Fe}_x, \text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3(\text{s}) + 5\text{OH}^-$	[15-16]
多硫化钙	$3\text{CaS}_5 + 2\text{CrO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 15\text{S} + 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	[11, 13, 17]
有机质(葡萄糖、柠檬酸、腐殖酸)	含有丰富的糖类还原性物质,与 Cr(VI)发生还原、沉淀和络合作用,同时,间接促进微生物生长还原 Cr(VI)	[10-11, 18]

不同还原剂用量条件下处理后土壤中 Cr(VI)的浸出浓度如图 2 所示。硫酸亚铁、氯化亚铁、硫化钠、多硫化钙的投加摩尔比分别为 0.5、0.5、0.2、

0.1 时即可达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)对 Cr(VI)浸出的要求(六价铬浸出浓度限值为 1.50 mg/L)。当  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{FeCl}_2$  投



加摩尔比为 3.0 时,Na<sub>2</sub>S 投加摩尔比为 1.6 时, CPS 投加摩尔比为 0.8 时,六价格的稳定效率达 90%以上。

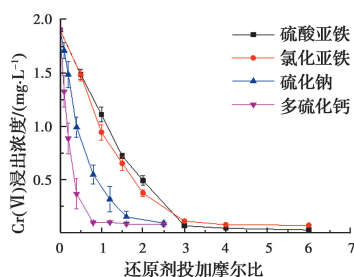


图 2 不同还原剂投加量对土壤 Cr(VI) 的浸出浓度的影响

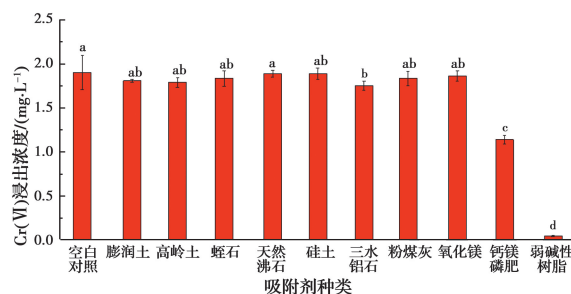
Fig. 2 Effects of different dosage of reducing agents on leaching concentration of Cr(VI) in soil

### 2.2 不同吸附剂及其投加量对土壤总 Cr 和 Cr(VI) 浸出浓度的影响

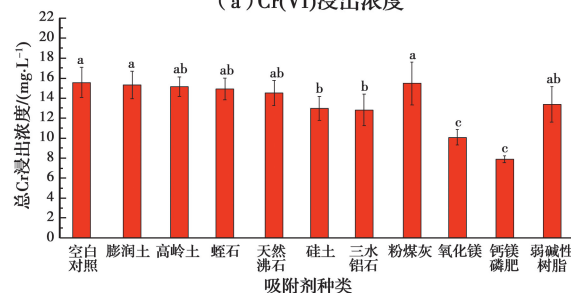
按照投加质量比为 10% 时各吸附剂处理后土壤中总 Cr 和 Cr(VI) 的浸出浓度如图 3 所示,膨润土、高岭土、蛭石、天然沸石、硅土、三水铝石、粉煤灰、氧化镁、钙镁磷肥、弱碱性阴离子交换树脂处理后对土壤中 Cr(VI) 的稳定效率分别为:5.0%、5.9%、3.6%、0.7%、0.9%、8.0%、3.6%、2.2%、40.1%和 97.5%;对土壤中总 Cr 的稳定效率分别为:1.7%、2.7%、4.2%、6.7%、16.6%、17.7%、0.6%、35.3%、49.4%和 14.1%。与空白对照相比,弱碱性阴离子交换树脂、三水铝石和钙镁磷肥对 Cr(VI) 的吸附效果较好;而氧化镁和钙镁磷肥对总 Cr 的吸附性能较好。综合考虑,优选钙镁磷肥、弱碱性阴离子交换树脂、氧化镁和三水铝石为铬污染土壤吸附剂。

从图 3 可以看出,弱碱性阴离子交换树脂对土壤中六价格的稳定性能最好,稳定效率高达 97.5%,这可能是由于弱碱性阴离子交换树脂结构中大量存在的弱碱性基团与土壤中 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 产生了良好的离子交换吸附。氧化镁可以提高土壤的 pH 值,使土壤碱性增加<sup>[19]</sup>,促进土壤中六价格的解吸,但降低了三价格的溶解度,六价格的浸出浓度反而增加,而总铬的稳定效率较高。钙镁磷肥除了因其强碱性使土壤 pH 值升高,使土壤表面负电荷增加,促进对三价格的吸附,还与离子共沉淀有关<sup>[20]</sup>。铝在很大程度上促进 Cr(VI) 的吸附,铝氧化物吸附 Cr(VI) 量超过其他矿物<sup>[21]</sup>,而三水铝石主要成分为 Al(OH)<sub>3</sub>,含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65.4%,对 Cr(VI) 有一定吸附作用。粉煤

灰粒细质轻,疏松多孔,表面能高,具有一定的活性基团和较强的吸附能力,可以有效降低铬污染土中铬的活性。但在粉煤灰中,Cr 是典型的易浸出元素<sup>[22]</sup>,再经过醋酸缓冲溶液法的浸出,使得粉煤灰的处理效果不佳。而对于膨润土、蛭石、天然沸石、高岭土等黏土矿物,一般具有较大比表面积和孔容,结构层带电荷,主要通过配位、吸附和共沉淀反应等作用,降低土壤重金属离子的浓度和活性<sup>[23]</sup>,但酸浸出会使重金属从黏土矿物中解吸出来,其作用不稳定。



(a) Cr(VI) 浸出浓度



(b) 总 Cr 浸出浓度

注: 不同字母表示具有显著性差(P<0.05)。

图 3 不同吸附剂对土壤总 Cr 和 Cr(VI) 浸出浓度的影响

Fig. 3 Effects of different adsorbents on total Cr and Cr(VI) leaching concentrations in soil

不同吸附剂用量条件下,处理后土壤总 Cr 和 Cr(VI) 的浸出浓度如图 4 所示。其中,弱碱性阴离子交换树脂对 Cr(VI) 的吸附效果最好,而氧化镁和钙镁磷肥对总 Cr 的吸附效果最好。弱碱性阴离子交换树脂、三水铝石、钙镁磷肥的投加质量比分别为 0.2%、24%、8% 时,可以达到 GB 16889—2008 对 Cr(VI) 的浸出要求,当弱碱性阴离子交换树脂和钙镁磷肥的投加质量比超过 16% 时,可以达到总 Cr 的浸出要求(总铬浸出浓度限值为 4.50 mg/L),而三水铝石用量超过 24% 后,仍未达到总 Cr 的浸出要求。当钙镁磷肥的投加质量比为 20% 时,六价格的稳定效率达 90% 以上,总铬的稳定效率达 80% 以上。

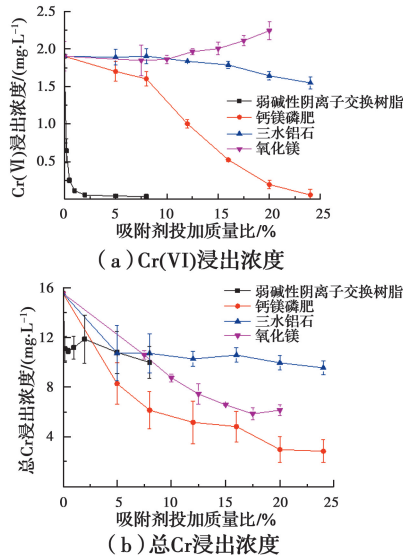


图 4 不同吸附剂投加量对土壤总 Cr 和 Cr(VI) 的浸出浓度的影响

Fig. 4 Effects of different dosage of adsorbents on leaching concentration of total Cr and Cr(VI) in soil

### 2.3 不同固化剂及其投加量对土壤总 Cr 和 Cr(VI) 浸出浓度的影响

按照投加质量比为 10% 时各固化剂固化后土壤的总 Cr 和 Cr(VI) 的浸出浓度如图 5 所示。以粒

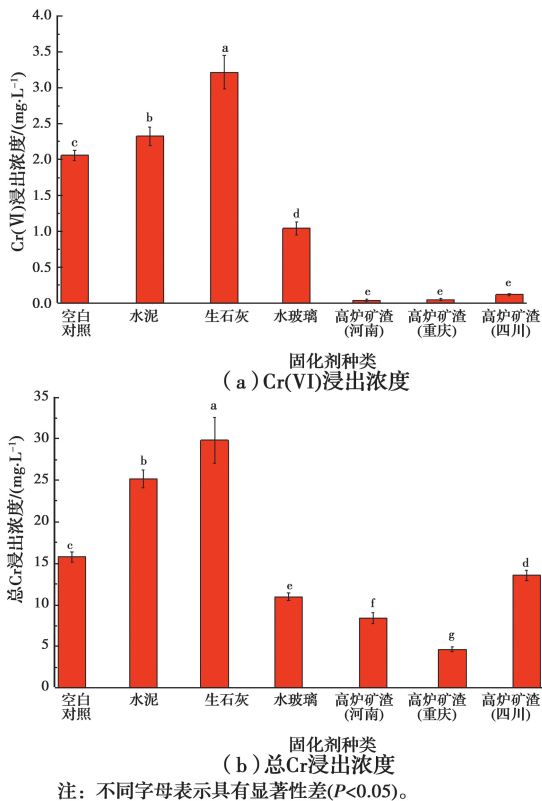


图 5 不同固化剂对土壤总 Cr 和 Cr(VI) 浸出浓度的影响

Fig. 5 Effects of different curing agents on total Cr and Cr(VI) leaching concentrations in soil

化高炉矿渣粉(分别购自重庆、河南和四川)和水玻璃做固化剂的土壤样品总 Cr 和 Cr(VI) 浸出浓度较空白对照有所降低,并以粒化高炉矿渣粉(重庆)的固化效果最好,六价铬的固化效率高达 98%,总铬的固化效率达 70%。综合考虑,以粒化高炉矿渣粉(分别购自重庆、河南)和水玻璃为优选铬污染土壤固化剂。

粒化高炉矿渣粉是由高炉矿渣研磨至玻璃粉状的细粉,是一种慢性水硬性水泥材料,能在数周至数月形成一定强度<sup>[24]</sup>。高炉渣是冶炼生铁时从高炉中排出的废物,以硅酸盐和铝酸盐为主,浮在铁水上面的熔渣,其在高温熔融状态下经过水淬急冷而形成细小颗粒,是一种具有很高潜在活性的玻璃体结构材料,也是一种多孔质硅酸盐材料,对 Cr(VI) 有较好的吸附性能<sup>[25]</sup>。而水泥和生石灰添加后总 Cr 和 Cr(VI) 浸出浓度均较空白对照高,可能是因为水泥和生石灰加入后 pH 值太高,促进了土壤中六价铬的解吸,同时,形成的氢氧化铬沉淀又发生了溶解<sup>[26]</sup>。

不同粒化高炉矿渣粉用量条件下,固化后土壤总 Cr 和 Cr(VI) 的浸出浓度如图 6 所示。粒化高炉矿渣粉对土壤中 Cr(VI) 的固化效果较好,当投加质量比为 2% 时,即可达到良好的固化效果,固化效率高 96% 以上,六价铬浸出浓度低至 0.06 mg/L,可达到 GB 16889—2008 的要求。随着粒化高炉矿渣

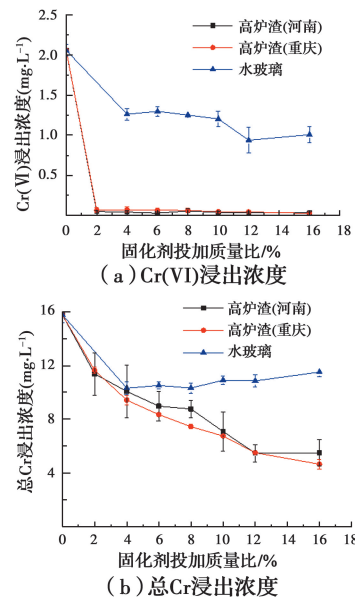


图 6 不同固化剂投加量对土壤总 Cr 和 Cr(VI) 的浸出浓度的影响

Fig. 6 Effects of different dosage of curing agents on leaching concentration of total Cr and Cr(VI) in soil

粉用量的增加,固化效果不断变好,当投加质量比超过 12% 时,其对总 Cr 固化效果即可达到 GB 16889—2008 的要求,而水玻璃用量超过 16% 后仍未达到总 Cr 的浸出要求。当粒化高炉矿渣粉(重庆)的投加质量比为 16% 时,六价铬的固化效率达 98% 以上,总铬的固化效率达 70% 以上。

### 3 结论

1) 通过铬污染土壤药剂筛选试验研究,共筛选出 11 种对铬污染土壤具有良好还原、吸附和固化效果的药剂,其中包括 4 种还原剂(硫酸亚铁、氯化亚铁、硫化钠、多硫化钙)、4 种吸附剂(钙镁磷肥、弱碱性阴离子交换树脂、氧化镁和三水铝石)以及 3 种固化剂(分别购自河南和重庆的粒化高炉矿渣粉和水玻璃)。

2) 在选定优化药剂之后,进行了药剂投加梯度实验,还原剂中多硫化钙的效果最好,投加摩尔比为 0.1 时,即可达到《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)对 Cr(VI)浸出的要求,投加摩尔比为 0.8 时,六价铬的稳定效率达 90% 以上;吸附剂中钙镁磷肥效果最好,投加质量比分别为 8% 和 16% 时,可以达到 GB 16889—2008 对 Cr(VI)和总 Cr 的浸出要求,投加质量比为 20% 时,六价铬的稳定效率达 90% 以上,总铬的稳定效率达 80% 以上;固化剂中的粒化高炉矿渣粉(重庆)效果最好,投加质量比分别为 2% 和 12% 时,可达到 GB 16889—2008 对 Cr(VI)和总 Cr 的要求,投加质量比为 16% 时,六价铬的固化效率达 98% 以上,总铬的固化效率达 70% 以上。

#### 参考文献:

- [1] CHRYSOCHOOU M, JOHNSTON C P, DAHAL G. 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.
- [2] 杨武,郭琳,陈明,等. 某铬盐厂 Cr(VI)污染土壤还原稳定化效果研究[J]. *环境保护科学*, 2018, 44(4): 114-120.  
YANG W, GUO L, CHEN M, et al. Effects on reduction and stabilization of hexavalent chromic-contaminated soil at a chromium salt site [J]. *Environmental Protection Science*, 2018, 44(4): 114-120. (in Chinese)
- [3] 王兴润,张艳霞,王琪,等. 铬污染建筑废物不同清洗剂的作用效果比较[J]. *化工学报*, 2012, 63(10): 3255-3261.  
WANG X R, ZHANG Y X, WANG Q, et al. Comparison of different washing agents for disposal of chromium-contaminated construction waste [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2012, 63(10): 3255-3261. (in Chinese)
- [4] 于慧鑫,张广鑫,李杰,等. 铬污染土壤的形态特征及药剂稳定化研究[J]. *环境保护科学*, 2019, 45(1): 116-121.  
YU H X, ZHANG G X, LI J, et al. Study on the speciation characteristics and chemical stabilization of chromium contaminated soil [J]. *Environmental Protection Science*, 2019, 45(1): 116-121. (in Chinese)
- [5] 张丽,毕学,杨文晓,等. 六价铬污染土壤稳定化修复材料文献计量分析[C]//《环境工程》2019 年全国学术年会论文集, 2019: 984-991.  
ZHANG L, BI X, YANG W X, et al. Bibliometric analysis of stabilization materials research of hexavalent chromium contaminated soils [C]//Proceedings of the 2019 national academic annual conference on environmental engineering, 2019: 984-991. (in Chinese)
- [6] WANG L, CHO D W, TSANG D C W, et al. Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free clay-based stabilization/solidification [J]. *Environment International*, 2019, 126: 336-345.
- [7] 王宇峰,杨强,刘磊,等. 不同还原剂对某铬渣污染场地修复效果的实验研究[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(4): 384-387, 391.  
WANG Y F, YANG Q, LIU L, et al. Experimental study on remediation of chromium slag contaminated site by different reductants [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(4): 384-387, 391. (in Chinese)
- [8] 史开宇,王兴润,范琴,等. 不同还原药剂修复 Cr(VI)污染土壤的稳定性评估[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 473-479.  
SHI K Y, WANG X R, FAN Q, et al. Stability evaluation of Cr(VI)-contaminated soils restoration with different reducing agents [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(2): 473-479.

- [9] 李培中, 吕晓健, 王海见, 等. 某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 368-373.  
LI P Z, LV X J, WANG H J, et al. Screening of the reduction/stabilization reagent for Cr(VI) contaminated soil in a planting site and reaction process monitoring [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2017, 38(1): 368-373. (in Chinese)
- [10] 孙尧, 王兴润, 杨延梅, 等. 铬渣污染土壤稳定化技术研究[J]. 环境工程, 2012, 30(Sup2): 524-527.  
SUN Y, WANG X R, YANG Y M, et al. Study of stabilization technology of chromium slag-contaminated soil [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(Sup2): 524-527. (in Chinese)
- [11] 黄莹, 徐民民, 李书鹏, 等. 还原稳定化法修复六价铬污染土壤的中试研究[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2): 951-958.  
HUANG Y, XU M M, LI S P, et al. Remediation of hexavalent chromic-contaminated soil by reduction and stabilization technology at pilot-scale studies [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(2): 951-958. (in Chinese)
- [12] 刘增俊, 夏旭, 张旭, 等. 铬污染土壤的药剂修复及其长期稳定性研究[J]. 环境工程, 2015, 33(2): 160-163.  
LIU Z J, XIA X, ZHANG X, et al. Study of remediation and long-term effect of agents on chromium contaminated soil [J]. Environmental Engineering, 2015, 33(2): 160-163. (in Chinese)
- [13] 卢鑫, 罗启仕, 刘馥雯, 等. 硫化物对电镀厂铬污染土壤的稳定化效果及其机理研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2315-2321.  
LU X, LUO Q S, LIU F W, et al. Effect and mechanism of stabilization of chromium contaminated soils in electroplating factory by sulfide-based stabilizers [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(6): 2315-2321. (in Chinese)
- [14] 尹贞, 廖书林, 马强, 等. 几种稳定化药剂修复铬污染土壤的研究[J]. 环境工程, 2016, 34(5): 166-169.  
YIN Z, LIAO S L, MA Q, et al. Stabilization of chromium in the contaminated soil by several different chemicals [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(5): 166-169. (in Chinese)
- [15] 徐小希, 陈胡星, 刘浩, 等. 水泥基材料对铬污染土壤的固化/稳定化研究[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 132-135, 147.  
XU X X, CHEN H X, LIU H, et al. Solidification/stabilization of FeCl<sub>2</sub> and cement clinker on chromium contaminated soil [J]. Materials Review, 2012, 26(18): 132-135, 147. (in Chinese)
- [16] 周冰. 铬污染场地土壤化学修复技术研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.  
ZHOU B. Study on soil chemical remediation technology of chromium contaminated sites [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [17] 王婉玉, 刘元元, 黄思敏, 等. 利用CPS还原稳定化修复Cr(VI)污染土壤[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3853-3860.  
WANG W Y, LIU Y Y, HUANG S M, et al. Stabilization of Cr(VI)-contaminated soil with calcium polysulfide [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(6): 3853-3860. (in Chinese)
- [18] 周斌, 黄道友, 吴金水, 等. 还原稳定剂配伍对铬污染土壤的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2874-2883.  
ZHOU B, HUANG D Y, WU J S, et al. Effect of reducing amendments combination on stabilization remediation of chromium contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(10): 2874-2883. (in Chinese)
- [19] 黄现统, 曹洪涛, 刘洋. 不同固定剂对铬污染土壤的原位修复[J]. 广东化工, 2014, 41(12): 171-172.  
HUANG X T, CAO H T, LIU Y. Different fixatives on the in situ remediation of chromium-contaminated soil [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(12): 171-172. (in Chinese)
- [20] 郭观林, 周启星, 李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10): 1990-1996.  
GUO G L, ZHOU Q X, LI X Y. Advances in research on in situ chemo-immobilization of heavy metals in contaminated soils [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16(10): 1990-1996. (in Chinese)
- [21] 陈英旭, 朱祖祥. 土壤、矿物对Cr(VI)吸附机制的研究[J]. 农业环境保护, 1993(4): 150-152.  
CHEN Y X, ZHU Z X. Mechanism of adsorption of Cr(VI) by soils and minerals [J]. Agro-Environmental Protection, 1993(4): 150-152. (in Chinese)
- [22] PAUL M, SANDSTRÖM Å, PAUL J. Prospects for



- cleaning ash in the acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 106(1): 39-54.
- [23] 徐慧婷, 张伟文, 沈旭阳, 等. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2019, 58(1): 10-14.
- XU H T, ZHANG W W, SHEN X Y, et al. Advances in remediation of heavy metal contaminated soils by in situ chemical fixation [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2019, 58(1): 10-14. (in Chinese)
- [24] 环境保护部. 污染地块修复技术指南-固化/稳定化技术(试行)(征求意见稿)[Z]. 2017.
- Ministry of Environmental Protection of China. Guide to remediation technology of contaminated site-solidification/stabilization technology (Trial) (Draft for Comments) [Z]. 2017. (in Chinese)
- [25] 陈莉荣, 张思思, 王哲. 高炉渣对  $\text{Cr}^{6+}$  吸附性能的研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(7): 1267-1271, 1275.
- CHEN L R, ZHANG S S, WANG Z. Study on adsorption property of hexavalent chromium on blast furnace slag [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(7): 1267-1271, 1275. (in Chinese)
- [26] 单晖峰, 陈俊华, 胡浩, 等. 重金属稳定化技术的最新进展及工程实践[J]. *环境工程*, 2017(Sup2): 448-452.
- SHAN H F, CHEN J H, HU H, et al. The latest progress of heavy metal stabilization technology and practical application [J]. *Environmental Engineering*, 2017(Sup2): 448-452. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)