

铬污染土壤的药剂修复及其长期稳定性研究^{*}

刘增俊^{1,2} 夏旭³ 张旭^{1,4} 李广贺^{1,4} 姜林²

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 3. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; 4. 环境模拟与污染控制联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 利用不同投加比例的硫化钠及连二亚硫酸钠, 分别对不同类型的铬污染土壤进行修复处理, 通过土壤总铬及六价铬浸出浓度的测定, 研究了供试药剂对铬污染土壤的短期(3 d)和长期(1.5 a)稳定化效果。结果表明: 两种药剂对铬污染土壤的稳定化均具有很好的效果, 可以在短期内快速降低总铬和六价铬的浸出浓度, 其效果随着投加量的增加而提高。在长期稳定过程中, 不同药剂不同投加量的稳定化效果进一步提高, 且保持稳定。

关键词: 铬; 土壤; 修复; 长期稳定性

DOI: 10.13205/j.hjgc.201502036

STUDY OF REMEDIATION AND LONG-TERM EFFECT OF AGENTS ON CHROMIUM CONTAMINATED SOIL

Liu Zengjun^{1,2} Xia Xu³ Zhang Xu^{1,4} Li Guanghe^{1,4} Jiang Lin²

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 3. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China; 4. State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing 100084, China)

Abstract: Short-term (3 d) and long-term (1.5 a) stabilization effects of different types of Cr contaminated soil were investigated through nature curing, using two agents including sodium sulfide and sodium dithionite. The results indicated that two agents could effectively and rapidly decrease total leaching Cr and Cr(VI) content in the short term, the effect increased with an increase in the dosage. The stabilization effect of different agents was further improved after long-term curing.

Keywords: chromium; soil; remediation; long-term stability

0 引言

土壤中的铬主要来源于冶金、电镀、金属加工、制革、油漆、印染、木材防腐等行业生产、贮存、运输、经营、使用和处置等过程中产生的废水和废渣^[1]。由于环境保护意识及保护措施的缺失, 我国在长期的铬盐制品生产及应用过程中, 对土壤及地下水环境造成了严重影响, 每千克土壤中铬的含量可达数千甚至数万毫克^[2-4]。铬在土壤中主要以三价和六价的形式存在, 其中六价铬的毒性较大且移动性强。鉴于土壤铬污染给环境和人体健康带来的潜在危害, 针对铬污染

土壤已经开展了多种修复技术的研究, 其中固化稳定化技术研究居多^[7-11]。由于三价铬毒性低且迁移性弱, 因此, 将六价铬还原为三价铬成为污染土壤稳定化修复材料选择的主要依据之一。目前, 用于铬污染土壤修复的材料主要有亚铁^[12-13]、硫化物^[14-15]以及一些还原性微生物^[16-18]。

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。目前的稳定化处理研究, 对处理后土壤的养护周期多为3 d或28 d, 主要通过对固化体内部结构的分析或者极端条件下的毒性浸出试验来推断和验证其长期稳定性, 但长期稳定性的研究数据极为缺乏^[19-20], 难以

^{*} 环保行业公益项目(201009016; 201009009-003); 北京市环境保护科学研究院科技基金(2013B08)。

收稿日期: 2014-04-17

对该技术方法的推广应用提供有效支撑。

本文选用硫化钠及连二亚硫酸钠两种药剂分别对铬污染土壤进行稳定化处理,研究自然条件下,不同用量药剂对铬污染土壤的短期及较长期的稳定效果,以期为铬污染土壤固化-稳定化修复技术的推广提供科学依据和数据支撑。

1 试验部分

1.1 供试土壤

不同性质的铬污染土壤分别采自沈阳、义马、无锡的铬污染场地,分别为壤土、黏壤土、粉黏壤土。每个采样区,多点采集 0~50 cm 的土壤样品,然后混匀制备成一个土壤样品。剔除土壤样品中的小石子及植物根茎,风干后过 2 mm 尼龙筛备用。

1.2 试验设计

分别取 1 500 g 土壤于搅拌容器中,硫化钠及连二亚硫酸钠均分别按照 5%、10% 的量溶于去离子水后加入土壤,保持土壤含水率在 30%,利用搅拌机搅拌均匀,然后分装于塑料盒中进行养护,盖上盖子以保持水分,每个处理 3 个重复,各处理分别为 A1: 硫化钠 5%, A2: 硫化钠 10%, B1: 连二亚硫酸钠 5%, B2: 连二亚硫酸钠 10%。如此在室温下养护 3 d 后,测定土壤浸出液中的总铬及六价铬含量,然后将塑料盒中剩余的土壤暴露于空气中放置 1.5 a 后,采集土壤样品进行浸出液中的总铬及六价铬的测试。以未加任何药剂的铬污染土壤为对照(CK),取样时间及分析内容同上。

1.3 分析方法

土壤机械组成、有机质、阳离子交换量、pH 等测定方法参照土壤理化性质分析^[21]。土壤中总铬分析方法参照 EPA3060A。土壤浸出毒性浸出方法采用水平振荡法 HJ 557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》。浸出液中总铬用 ICP-AES 测定^[22],六价铬用二苯碳酰二肼分光光度法测定^[23]。

2 结果与分析

2.1 供试土壤性质

表 1 显示了供试土壤的部分理化性质及金属浓度。其中,壤土、黏壤土及粉黏壤土的总铬及六价铬浓度分别为(2 929 ± 97.3), (1 290 ± 26.6), (472 ± 16.5), (524 ± 18.2), (388 ± 13.6), (123 ± 10.2) mg/kg。不同类型土壤 pH 值均大于 7,呈碱性。六价铬在土壤中以阴离子形式存在,只能被土壤中带正电荷的氯化铁或水合氧化铁胶体所吸附,但在中性、

碱性土壤中及矿物表面的吸附力很弱,因此较容易迁移^[24]。不同类型土壤中有机质的含量顺序为壤土 > 黏壤土 > 粉黏壤土,土壤中的有机质能够还原六价铬,且还原能力随着有机质含量的增加而增强^[25]。同时,土壤有机质虽不能吸附六价铬,但可以对三价铬专性吸附,主要是由于土壤有机质的主体腐殖质上有许多功能团—COOH、—NH₂、苯酚官能团等。可以推断,当外来低浓度铬进入土壤,一般可得以固定并降低铬有效性。但在铬含量较高或是不利的土壤条件下,铬在土壤中的吸附会受到土壤理化性质的影响得以被解吸出来,易于迁移,对土壤农作物,人体都会产生很大的影响。

表 1 供试土壤的性质

Table 1 The properties of the test soil

参数	土壤样品		
	壤土(SY)	黏壤土(YM)	粉黏壤土(WX)
w(有机质)/%	2.49 ± 0.16	1.32 ± 0.08	0.59 ± 0.03
pH	9.1 ± 0.3	7.9 ± 0.2	8.4 ± 0.2
w(总 Cr)/(mg·kg ⁻¹)	2 929 ± 97.3	1 290 ± 26.6	472 ± 16.5
w(Cr(VI))/(mg·kg ⁻¹)	524 ± 18.2	388 ± 13.6	123 ± 10.2
w(Fe ₂ O ₃)/%	4.96 ± 0.5	6.65 ± 1.02	5.64 ± 0.82
w(Mn)/(mg·kg ⁻¹)	743 ± 20.3	864 ± 22.1	847 ± 22.5
w(有效 Fe)/(mg·kg ⁻¹)	14 ± 1.2	32.2 ± 1.8	9.76 ± 0.8
w(有效 Mn)/(mg·kg ⁻¹)	1.63 ± 0.15	7.53 ± 0.22	14.2 ± 0.36

2.2 药剂对铬污染土壤的修复效果

目前,针对重金属污染土壤的修复方法主要分为两类:一类是将土壤中的重金属清除以消除其环境危害,如淋洗、植物修复等;另一类是通过物理化学手段改变重金属在土壤中的赋存状态,或切断其迁移途径,从而降低其环境风险,如固化-稳定化技术等。对铬污染土壤的修复,主要通过将六价铬还原为三价铬的途径实现其环境风险降低,修复药剂多含铁、硫等具有还原作用的元素。

两种药剂对土壤中铬的修复效果见图 1。由图 1 可以看出:养护 3 d 后,硫化钠及连二亚硫酸钠对不同性质的铬污染土壤均有良好的修复效果,均低于 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中对总铬的限值 15 mg/L。对壤土(SY)而言,加入 5% 的硫化钠时,总铬浸出浓度为(7.56 ± 1.05) mg/L,与空白相比,毒性浸出浓度降低了 97.1%;当硫化钠的用量加倍时,总铬浸出浓度进一步降低,毒性浸出浓度的降低量较加入 5% 时提高了 1.6 个百分点。加入 5% 的连二亚硫酸钠时,总铬浸出浓度为(0.18 ± 0.05) mg/L,与空白相比,毒性浸出浓度降

低了 99.9%; 当连二亚硫酸钠的用量加倍时, 总铬浸出浓度未检出。对黏壤土(YM) 及粉黏壤土(WX) 而言, 加入药剂总体上都能大幅度降低总铬的浸出量, 加入 5% 的硫化钠时, 总铬毒性浸出浓度降低了 97.6% 和 98.6%, 分别为 (4.48 ± 0.62) , $(1.53 \pm$

$0.33)$ mg/L; 加入 5% 的连二亚硫酸钠时, 总铬毒性浸出浓度降低了 99.9%, 分别为 (0.21 ± 0.08) , (0.16 ± 0.05) mg/L。但是, 对黏壤土(YM) 而言, 当连二亚硫酸钠用量加倍时, 总铬的浸出浓度有一定程度的升高。

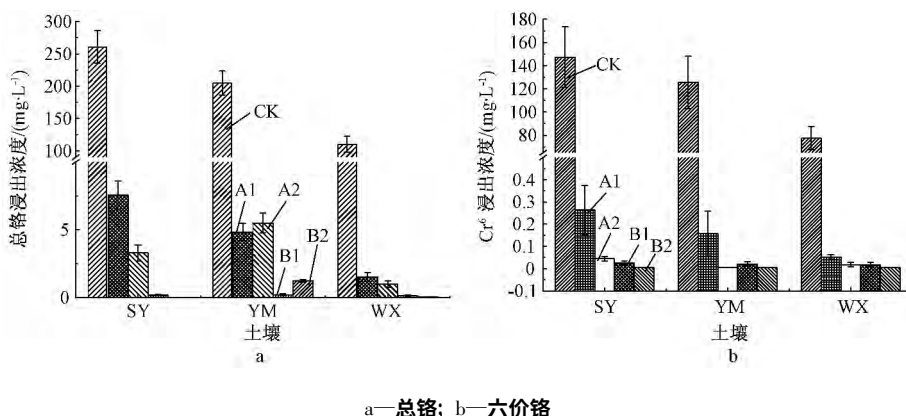


图 1 药剂对不同土壤修复后的总铬及六价铬浸出效果

Fig. 1 Stabilization effect of different agents on different types of the remedied soil

六价铬是铬污染最关心的污染物, 药剂处理后六价铬浸出浓度大幅度降低, 远低于 GB 5085.3—2007 中对六价铬的限值 5 mg/L。对不同类型土壤而言, 两种药剂的修复效果均比较好, 不同用量处理的六价铬浸出毒性浓度降低均达到近 100%。

2.3 修复效果的长期稳定性

采用固化-稳定化修复技术虽然能降低污染物的毒性浸出毒性, 但是污染物仍然存在土壤中, 并没有彻底清除。因此, 修复后土壤的长期安全性及稳定性受到普遍关注。

为了考察药剂对铬污染土壤修复效果的长期安全稳定性, 对自然条件下养护 1.5 a 后修复土壤的毒

性浸出特性进行了研究。整体而言, 当自然条件下养护时间达到 1.5 a 时, 不同药剂处理的不同类型土壤的总铬及六价铬的浸出浓度进一步降低, 稳定效果随着时间的增加而提高。针对不同类型土壤(SY, YM, WX) 而言, 不同用量的硫化钠处理总铬的浸出浓度降低了 99.4% ~ 100%, 浓度降低至 0.04 ~ 1.55 mg/L, 六价铬的浸出浓度均低于检出限; 不同用量的连二亚硫酸钠处理总铬的浸出浓度降低了 99% ~ 100%, 浓度降低至 0.01 ~ 1.06 mg/L, 六价铬的浸出浓度均低于检出限(表 2)。结果表明, 在自然放置较长时间的过程中, 药剂修复后的铬污染土壤中铬的毒性浸出浓度进一步降低, 其稳定效果能够得到保证。

表 2 不同药剂对不同类型土壤的长期稳定效果

Table 2 The long-term stabilization effect of different sorts of soils with different agents

mg/kg

处理	时间	SY		YM		WX	
		总铬	Cr ⁶⁺	总铬	Cr ⁶⁺	总铬	Cr ⁶⁺
CK		260.6 ± 25.3	147.3 ± 26.1	204.8 ± 18.6	125.6 ± 22.5	110 ± 12.3	77.6 ± 10.2
硫化钠(5%)	3 d	7.56 ± 1.05	0.263 ± 0.11	4.84 ± 0.62	0.158 ± 0.1	1.53 ± 0.33	0.053 ± 0.01
硫化钠(10%)	3 d	3.29 ± 0.58	0.044 ± 0.01	5.5 ± 0.72	—	1.01 ± 0.23	0.018 ± 0.01
连二亚硫酸钠(5%)	3 d	0.179 ± 0.05	0.026 ± 0.01	0.214 ± 0.08	0.021 ± 0.01	0.156 ± 0.05	0.018 ± 0.01
连二亚硫酸钠(10%)	3 d	—	—	1.24 ± 0.11	—	0.055 ± 0.02	—
硫化钠(5%)	1.5 a	1.55 ± 0.21	—	0.49 ± 0.12	—	0.04 ± 0.01	—
硫化钠(10%)	1.5 a	0.63 ± 0.15	—	0.65 ± 0.23	—	0.05 ± 0.01	—
连二亚硫酸钠(5%)	1.5 a	0.03 ± 0.02	—	0.03 ± 0.01	—	0.01 ± 0.01	—
连二亚硫酸钠(10%)	1.5 a	0.013 ± 0.01	—	0.01 ± 0.01	—	1.06 ± 0.25	—

注: —表示未检出。

3 结 论

对不同土壤类型而言, 硫化钠及连二亚硫酸钠均

可以在较短时间内显著降低铬污染土壤中总铬及六价铬的浸出浓度, 稳定效果随着时间的增加逐步提高

并长期保持稳定。当硫化钠和连二亚硫酸钠投加量为5%时,即可有效降低土壤中六价铬的浸出浓度,并在较长时间(1.5 a)内保持良好安全效果。

参考文献

- [1] 周家祥,刘铮. 铬污染土壤修复技术研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备,2000,4(1):52-56.
- [2] 王威,刘东华,蒋悟生,等. 铬污染地区环境对植物生长的影响 [J]. 农业环境保护,2002,21(3):257-259.
- [3] 罗建峰,曲东. 青海海北化工厂铬渣堆积场土壤铬污染状况研究 [J]. 西北农业学报,2006,15(6):244-247.
- [4] 裴廷权. 典型铬渣简易掩埋场铬渣及土壤铬污染特征和处置分析 [J]. 环境工程学报,2008,2(7):994-999.
- [5] 张红娣,熊昊,孙国强. 黄石市某化工厂周围环境铬污染现状调查研究 [J]. 公共卫生与预防医学,2009,20(4):71-72.
- [6] 陈志良,周建民,蒋晓璐,等. 典型电镀污染场地重金属污染特征与环境风险评价 [J]. 环境工程技术学报,2014,4(1):80-84.
- [7] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review [J]. Waste Management,2009,29:390-403.
- [8] Li Y C, Li T L, Jin Z H. Stabilization of Fe⁰ nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil [J]. Journal of Environmental Sciences,2011,23(7):1211-1218.
- [9] 可欣,张毓,李延吉,等. Cr 污染土壤原位固定化修复技术研究进展 [J]. 沈阳航空工业学院学报,2010,27(2):73-76.
- [10] 刘浩. 碱激发胶凝材料固化/稳定化铬污染土壤研究 [D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [11] 徐小希. 水泥基复合材料对铬污染土壤的固化/稳定化研究 [D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [12] Ronald R P, Scott F. Reduction of Hexavalent chromium by amorphous Iron Sulfide [J]. Environmental Science and Technology,1997,31:2039-2044.
- [13] Jagupilla S C, Moon D H, Wazne M, et al. Effects of particle size and acid addition on the remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate [J]. Journal of Hazardous Materials,2009,168:121-128.
- [14] Chrysochoou M, Ferreira D R, Johnston C P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil [J]. Journal of Hazardous

Materials,2010,179:650-657.

- [15] Moon D H, Wazne M, Jagupilla S C, et al. Particle size and pH effects on remediation of chromite ore processing residue using calcium polysulfide (CaS₅) [J]. Science of Total Environment,2008,399:2-40.
- [16] Garavaglia L, Cerdeira S B, Vullo D L. Chromium(VI) biotransformation by b- and g-proteobacteria from natural polluted environments: A combined biological and chemical treatment for industrial wastes [J]. Journal of Hazardous Materials,2010,175:104-110.
- [17] Ge S M, Zhou M H, Dong X J, et al. Distinct and effective biotransformation of hexavalent chromium by a novel isolate under aerobic growth followed by facultative anaerobic incubation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2013,97:2131-2137.
- [18] Li Q, Yang Z H, Chai L Y, et al. Optimization of Cr(VI) bioremediation in contaminated soil using indigenous bacteria [J]. Journal of Central South University of Technology,2013,20:480-487.
- [19] Antemir A, Hills C D, Carey P J, et al. Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification [J]. Journal of Hazardous Materials,2010,181:65-73.
- [20] 王旌,罗启仕,张长波,等. 铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究 [J]. 环境科学,2013,34(10):4036-4041.
- [21] 鲁如坤. 土壤与农业化学分析方法 [M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2000:107-240.
- [22] Lazauskas A, Grigaliunas V, Guobiene A, et al. Atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy evaluation of adhesion and nanostructure of thin Cr films [J]. Thin Solid Films,2012,520:6328-6333.
- [23] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium [J]. Environmental Science and Technology,1989,86:15-23.
- [24] Khan S A, Rehman U R, Khan M A. Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite [J]. Waste Management,1995,15(4):271-282.
- [25] 张定一,林成谷,阎草萍. 土壤有机质对六价铬的还原解毒作用 [J]. 农业环境保护,1990,9(4):29-31.

第一作者:刘增俊(1980-),男,博士,助理研究员,主要研究方向为污染场地修复。lzengj@126.com

(上接第116页)

- [2] GB 5085.1—2007 危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别 [S].
- [3] GB 5085.2—2007 危险废物鉴别标准急性毒性鉴别 [S].
- [4] GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别 [S].
- [5] GB 5085.4—2007 危险废物鉴别标准易燃性鉴别 [S].
- [6] GB 5085.5—2007 危险废物鉴别标准反应性鉴别 [S].

- [7] GB 5085.6—2007 危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别 [S].

第一作者:吴高强(1981-),男,注册环评工程师,主要从事环境影响评价、污染防治规划和评估工作。zjhkywgq@sina.com