



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202210105 中图分类号 X53 文献标识码 A

贺勇, 陈旻, 张可能, 等. 还原剂作用下 Cr(VI) 污染土渗透淋滤特性及成分分析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(3): 884-891. [HE Yong, CHEN Yang, ZHANG Keneng, et al. Percolation leaching characteristics and composition analysis of hexavalent chromium contaminated soil under the remediation of reductant[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(3): 884-891.]

还原剂作用下 Cr(VI) 污染土渗透淋滤特性及成分分析

贺勇^{1,2,✉}, 陈旻^{1,2}, 张可能^{1,2}, 朱考飞^{1,2}, 魏贺^{1,2}, 姜伟³, 朱锋⁴

1. 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学), 长沙 410083; 2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 长沙 410083; 3. 湖南省和清环境科技有限公司, 长沙 410221; 4. 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083

摘要 以湖南某铬污染场地中典型污染土壤为对象, 采用硫酸亚铁(FeSO_4)和多硫化钙(CaS_x)2种还原剂, 开展土壤修复实验和渗透淋滤实验, 探讨不同还原剂对铬污染土渗透淋滤特性的影响规律, 利用BCR形态提取和X射线衍射分析方法, 评估不同还原剂对铬污染土中Cr(VI)的还原效果。结果表明, FeSO_4 修复试样的渗透系数随 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比的增加呈先增加后降低的趋势, CaS_x 修复试样的渗透系数变化呈现相反规律。相同条件下, FeSO_4 修复试样的渗透系数较 CaS_x 修复试样的渗透系数更大, 表明 CaS_x 修复试样的抗渗效果更好。随着还原剂掺量增加, 修复试样渗出液中Cr(VI)浓度随之降低, 当 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比大于3时, 渗出液中Cr(VI)浓度低于Ⅲ类地下水标准Cr(VI)浓度基准值 $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。类似地, 当 $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比大于3时, 淋滤实验后期渗出液Cr(VI)浓度也降至 $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。修复土中铬的赋存形态随还原剂掺量的增大而发生变化, 铬由弱酸提取态向可还原态和可氧化态转化, 且还原剂摩尔比也会对修复土壤组成成分产生影响。本研究结果可为Cr(VI)污染场地土壤修复工程提供参考。

关键词 铬污染土; 渗透特性; 淋滤特性; 土壤修复; 微观机理

重金属铬(Cr)及其化合物是我国工业用地中最常见的重金属污染物之一。土壤中铬的化合价主要有三价和六价, 其他二价、四价和五价的铬化合物性质极其不稳定^[1-2]。Cr(III)和Cr(VI)具有完全不同的化学性质和生物毒性。Cr(III)易水解形成沉淀吸附于土壤矿物和有机质中, 毒性较低; 而Cr(VI)具有剧毒性、强致癌和易迁移等特点^[3], 被列为我国当前亟需治理的重金属污染物之一^[4]。

化学修复是Cr(VI)污染土最常用的修复技术之一, 具有效果好、速度快、成本低和二次污染小等特点^[5-6]。硫酸亚铁(FeSO_4)和多硫化钙(CaS_x)是修复Cr(VI)污染土常用的药剂, 已在Cr(VI)污染修复方面得到大量应用^[7-9]。任学昌等^[7]采用 FeSO_4 联合多种固化剂修复铬污染土壤, 土壤中Cr(VI)浸出浓度可由 $527\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。CHRYSOCHOOU等^[9]采用 CaS_5 修复电镀污染场地Cr(VI)污染土, 实验结果表明: CaS_5 可显著降低污染土中的Cr(VI)质量浓度, 当 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔

收稿日期: 2022-10-21; 录用日期: 2022-12-18

基金项目: 国家重点研发计划课题(2019YFC1805905); 国家自然科学基金(42072318, 41972282, 41807253); 环境地球化学国家重点实验室开放课题(SKLEG2021208); 湖南省自然科学基金(2019JJ50763); 中南大学创新驱动计划项目(2023CXQD044)。

第一作者: 贺勇(1987—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, heyong18@csu.edu.cn; ✉通信作者

比为 2 时，60 d 养护龄期的稳定土中 Cr(VI) 的浸出浓度低于 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。事实上，化学修复并不是完全去除污染物，而是将重金属污染物的价态或形态改变后稳定于土壤基质中，降低重金属向周围环境运移的能力。多孔介质溶质运移理论表明，土体的渗透系数是衡量重金属污染物运移的首要指标^[10]。邵俐等^[11]对复合重金属铜镉污染底泥进行固化处理，研究了不同污染物掺量对渗透系数及污染物渗出总量的影响。冯亚松^[12]通过柔性壁渗透实验测试复合镍锌污染土和固化土的渗透系数，并进一步分析渗透液中重金属浓度和 pH 随渗透液体积的变化规律。由此可见，重金属污染土的渗透系数及渗出液中重金属浓度是评估污染土修复有效性和重金属运移特征的重要指标。

然而，前人的研究主要采用浸出实验和消解实验来评价 Cr(VI) 污染土的修复效果，有关 Cr(VI) 污染土修复后对环境的实际影响研究较少；此外，仅用散状土进行实验研究并不能很好地模拟污染场地土层的实际力学特性及重金属运移特征。本研究以某铁合金场地为研究背景，拟采用不同投加摩尔比的 FeSO_4 和 CaS_x 对 Cr(VI) 污染土壤进行修复处理，制备压实试样，通过渗透淋滤实验研究不同还原剂对 Cr(VI) 污染土渗透淋滤特性的影响规律，评估 FeSO_4 和 CaS_x 修复 Cr(VI) 污染土的实际效果；拟基于 BCR 形态提取法和 X 射线衍射法，从微观的角度对比分析不同还原剂掺量对土壤中物理化学反应产物的影响。本研究结果可为 Cr(VI) 污染土的化学稳定修复及安全再利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

1) 实验用土。实验用土取自湖南某铁合金铬渣场地，粉质黏土广泛分布于场区，场地原有金属铬湿法冶炼生产线，长期生产过程产生的铬渣随意堆放于铬渣场，导致场区周边粉质黏土层 Cr(VI) 严重污染。为保证实验用土中 Cr(VI) 分布均匀且污染浓度恒定，实验用土取自该场地上游无污染的粉质黏土，人工制备 Cr(VI) 污染土。实验前将土在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24 h 至恒重，粉碎过 1 mm 筛备用。粉质黏土主要物理力学特性指标见表 1，土的物理力学实验方法参考《土工试验方法标准》(GB/T50123—2019)^[13]，击实实验采用轻型击实法。原始土样中 Cr(VI) 质量浓度为 $12\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，在第一类用地管制值以下，为未污染土^[14]。

表 1 实验用土壤基本物理力学参数					
Table 1 Basic physical and mechanical parameters of soil					
天然 含水率/%	天然干 密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	最优 含水率/%	液限/%	塑限/%	比重
6.11	1.54	20.5	37.3	22.4	2.72

2) 铬污染土制备。向烘干土样中加入重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 至 Cr(VI) 的质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其中， $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为污染场地 Cr(VI) 平均浓度。再向污染土中均匀喷洒去离子水使土的含水率为 20.5%，拌合均匀后密封，在 $(20\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度 95% 下养护 7 d，使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与土壤充分反应。

3) 实验试剂。重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO_3)、过氧化氢 (H_2O_2)、硫酸亚铁 (FeSO_4)、质量分数为 50% 的多硫化钙 (CaS_x) 等。以上材料除特殊说明外均为分析纯。实验过程中所用水均为去离子水。

1.2 土样制备

按照目标干密度 (根据场地粉质黏土层干密度选定) 称取含一定质量添加药剂的养护土样填入不锈钢筒状模具中，利用电子万能试验机，以位移控制法压制试样。保持 $0.2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的垂直加载速率，将散状土样均匀压实至设计位置，在恒体积条件下静置 0.5 h，防止试样回弹。最后，卸载后得到直径为 50 mm、高度为 5 mm、初始干密度为 $1.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的压实试样，具体试样如图 1 所示。

1.3 实验方法

1) 土壤修复实验。设计修复药剂不同投加摩尔比，开展污染土壤修复实验，实验具体方案见

表2。将称量好的还原剂加入 Cr(VI) 污染土中,充分拌和至混合物无明显颜色差异,然后利用 NJ-160 台式电动搅拌机强化搅拌 5 min,以提高其均匀性。搅拌结束后,将混合均匀的土样转移至容器中并用保鲜膜覆盖防止水分蒸发,在恒温条件下养护 7 d。

2) 渗透淋滤实验。渗透淋滤实验装置示意图如图 2 所示。实验过程中定期收集渗出液并测量体积,根据达西定律计算渗透系数,渗透

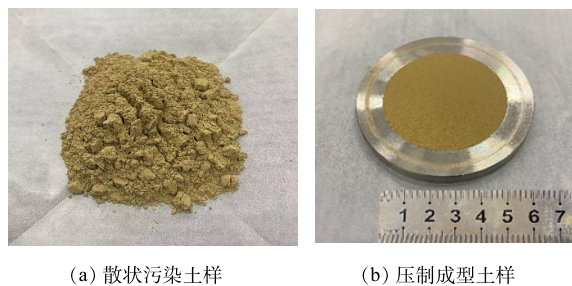


图1 土样制备

Fig. 1 Preparation of soil sample

表2 土壤修复实验方案与反应机理

Table 2 Stirring test designs and reaction mechanism between Cr(VI) and reductants

序号	还原剂种类	还原剂与Cr(VI)摩尔比	反应机理	参考文献
1	FeSO ₄	1	$6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $x\text{Fe}^{3+} + (1-x)\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	[15-16]
2		2		
3		3		
4		4		
5		5		
6	CaS _x	1	$3\text{CaS}_x + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ =$ $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 15\text{S} + 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	[5,16-18]
7		2		
8		3		
9		4		
10		5		
11	无	—	—	—

系数计算公式如式 1 所示。根据计算得到的污染土和修复土的渗透系数,以及测定的渗出液中重金属离子浓度,进一步分析渗出液中金属浓度随渗出液体积的变化规律。

$$K = \frac{\Delta Q \cdot L}{A \cdot \Delta h \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中: K 为渗透系数, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; ΔQ 为一定时间内出流量, mL; L 为土样高度, cm; Δh 为水头差, cm; A 为土样横截面积, cm^2 ; Δt 为渗流时间, s。

1.4 测试方法

采用二苯碳酰二肼分光光度法测定土样渗出液中 Cr(VI) 浓度;采用 XRD 实验来判定修复前后 Cr(VI) 污染土的物相组成, XRD 表征条件: CuK α 靶, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 光源波长为 1.54 nm, 角度为 $5^\circ \sim 90^\circ$; 铬赋存形态采用改进 BCR 方法^[19]。

2 结果与讨论

2.1 还原剂掺量对渗透系数的影响

FeSO₄ 和 CaS_x 修复 Cr(VI) 污染粉质黏土的渗透系数随投加摩尔比变化的曲线如图 3 所示。由

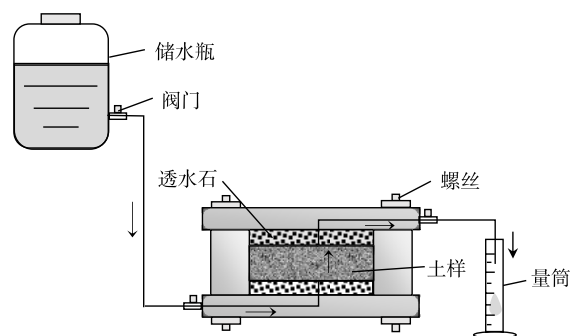


图2 渗透淋滤实验装置示意图

Fig. 2 Permeability test device

图可以看出, 使用 CaS_x 修复后的土样渗透系数明显低于使用 FeSO_4 修复后土样的渗透系数, 且使用 CaS_x 修复后土样的渗透系数小于原污染土 ($\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 0)。

原污染土的渗透系数为 $4.25 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比由 1 增加到 5 时, 土样的渗透系数分别为 6.78×10^{-7} 、 1.04×10^{-6} 、 1.13×10^{-6} 、 7.95×10^{-7} 、 $3.73 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, FeSO_4 修复 Cr(VI) 污染粉质黏土渗透系数随摩尔比的增加呈先增大后减小, 在摩尔比为 3 时渗透系数最大。由表 2 反应机理式可知, $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 3 时, Fe^{2+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应刚好能完全反应生成 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 。在 FeSO_4 加入量较少时, Fe^{3+} 和 Cr^{3+} 反应生成的 $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3$ 是难溶于

水的金属化合物, 但由于土壤环境为酸性, 反应会向减少沉淀的方向进行; 在 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比超过 3 时, Fe^{2+} 投入过量, 可生成大量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 土壤的渗透系数降低。此外, 通常将渗透系数小于 $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 作为土壤修复的控制标准之一^[12], 见图 3 虚线。通过对比 Cr(VI) 污染土修复前后渗透系数变化, 可以发现: FeSO_4 处理后的污染土的渗透系数在 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 2 和 3 时要略高于该控制标准, 而 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 1、4 和 5 的土样渗透系数明显低于该控制标准。

使用 CaS_x 修复时, $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比由 1 增加到 5, 土样的渗透系数分别为 1.83×10^{-7} 、 1.72×10^{-8} 、 1.22×10^{-7} 、 1.39×10^{-7} 、 $1.47 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 实验在摩尔比为 2 时渗透系数最小, CaS_x 修复 Cr(VI) 污染粉质黏土渗透系数随摩尔比的增加呈先减小后缓慢增大的趋势, 这与 FeSO_4 修复后土壤渗透系数的变化相反。由表 2 反应机理公式可知, 在 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 1.5 时, 理想状态下, CaS_5 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应刚好能完全反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和单质 S; 在 CaS_x 加入量较少时, CaS_x 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应不会生成过多的沉淀物质; 在 $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比超过 2 时, 随着 CaS_x 投入量的增加, 土壤中产生的单质 S 和 Ca^{2+} 也随之增加, Ca^{2+} 可生成微溶于水的 CaSO_4 , 使土壤的渗透系数增大。 $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 2 时试样渗透系数最小, 可能是由于下述原因。 CaS_x 是含有多种硫化物的混合体系, 本实验所用不为纯 CaS_5 , 其中含有 CaS_5 及其他杂质, 在铬污染土壤修复方面还没有比较完善的反应机理, 尚需深入地研究^[8,20]。

对比 Cr(VI) 污染土修复前后渗透系数的变化可以发现: CaS_x 修复的污染土渗透系数均明显低于修复土控制标准 $1 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 总体比 FeSO_4 处理后的土壤渗透系数要小。此前多见固化土渗透系数的研究, 但使用还原剂稳定化后的土壤进行渗透实验的相关研究较少, 可由本次实验得出稳定化 Cr(VI) 土壤渗透系数随还原剂种类及掺量的变化规律。

2.2 还原剂掺量对渗出液 Cr(VI) 浓度的影响

原污染土、 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 1 到 5 的修复土样渗出液 Cr(VI) 浓度如图 4 所示。

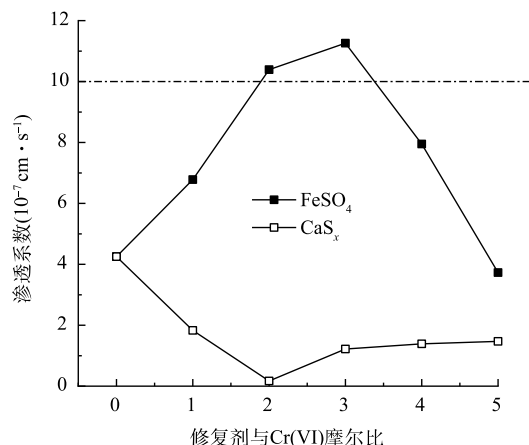
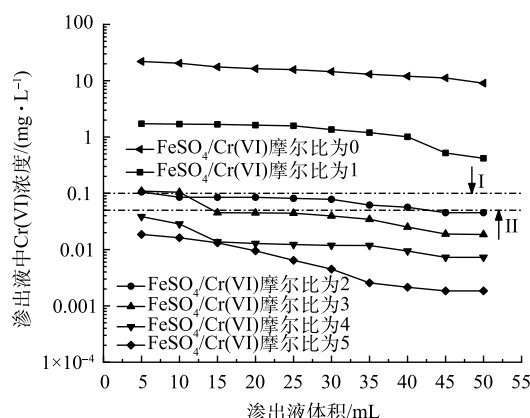


图3 修复后土样的渗透系数

Fig. 3 The hydraulic conductivity of soil samples after remediation



注: I表示IV类地下水标准Cr(VI)浓度限度($0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);
II表示III类地下水标准Cr(VI)浓度限度($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

图4 FeSO_4 修复后土样的渗出液中 Cr(VI) 浓度

Fig. 4 Changes of Cr(VI) concentration in exudate of soil after FeSO_4 repair

由图可知：随渗出液体积增大，污染土样渗出液中重金属 Cr(VI) 浓度不断降低。在实验开始阶段，土样的孔隙水中溶解的 Cr(VI) 随渗出液被冲出，浸出液中重金属浓度较大；随着实验的进行，土样中 Cr(VI) 的总量逐渐减少，因此由固相（黏土矿物吸附态）进入液相（孔隙水溶解态）的重金属也逐渐减少，重金属的浓度曲线趋于平缓^[12]。原污染土中 Cr(VI) 渗出浓度由一开始的 $21.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $9.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 1 时，Cr(VI) 渗出浓度由 $1.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，均大于 IV 类地下水标准 Cr(VI) 浓度限值 ($0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 III 类地下水标准 Cr(VI) 浓度限值 ($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[21]。当 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比大于 3 时，渗出液中 Cr(VI) 的浓度始终低于 III 类地下水标准。该现象进一步说明，用 FeSO_4 修复 Cr(VI) 污染土的最优摩尔比为 3，污染土中大量 Cr(VI) 被还原为 Cr(III) 稳定在土壤中，有效减缓了重金属运移过程。

图 5 给出了原污染土、 $\text{CaSx}/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 1 到 5 的修复土样渗出液 Cr(VI) 浓度。由图 5 可知：当渗出液体积随时间增大时，污染土样渗出液中重金属 Cr(VI) 浓度稳定降低。 $\text{CaSx}/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 1 时，土中的 Cr(VI) 渗出浓度由最初的 $9.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $5.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{CaSx}/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 2 时，土中的 Cr(VI) 渗出浓度由 $7.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，均大于 IV 类地下水标准 Cr(VI) 浓度限度 ($0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。当 $\text{CaSx}/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比大于 3 时，在实验过程后期，渗出液中 Cr(VI) 的浓度会降至低于 III 类地下水标准 Cr(VI) 浓度限值。该现象说明，使用 CaSx 修复 Cr(VI) 污染土，其反应的最优摩尔比与理论值 (1.5，见表 2) 存在差异，需视具体反应的情况而定。

由图 4 和图 5 可知：随着渗出液体积逐渐增大，修复后土样渗出液中 Cr(VI) 浓度逐渐减小。与原 Cr(VI) 污染土样渗出液中 Cr(VI) 浓度相比，修复后土样渗出液中 Cr(VI) 浓度显著降低，而且随着掺入还原剂摩尔比的增加，渗出液中 Cr(VI) 浓度进一步降低。总体来说，污染土经修复处理后，孔隙水中 Cr(VI) 浓度显著降低。该现象说明：修复土中 Cr(VI) 通过渗透作用向周围环境运移达到稳定状态的时间，较未修复时得到了显著缩短。上述现象均说明在土壤修复后，土中 Cr(VI) 的化学稳定性得到明显提升、运移性显著降低。其原因是， CaSx 和 FeSO_4 与 Cr(VI) 通过一系列氧化还原反应、离子交换反应及氢氧化物沉淀反应^[22-24]，改变了铬的价态与形态，降低了铬的毒性，将铬稳定于土壤基质中，土样孔隙水中的 Cr(VI) 浓度降低，有效减弱了固相重金属向液相环境转化，因此在渗透实验中渗出液重金属浓度明显降低^[25]。

2.3 铬形态分布

$\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比对铬形态分布的影响如图 6 所示。从图 6 中可以发现，未修复的 Cr(VI) 污染土中弱酸提取态铬质量分数最高，达 86%，这是因为采用室内人工配制的 Cr(VI)

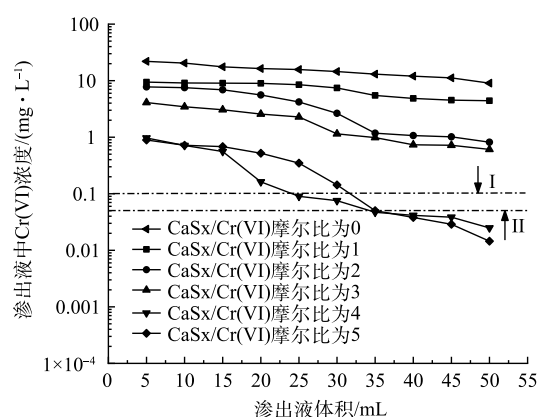


图 5 CaSx 修复后土样的渗出液中 Cr(VI) 浓度

Fig. 5 Changes of Cr(VI) concentration in exudate of soil after CaSx repair

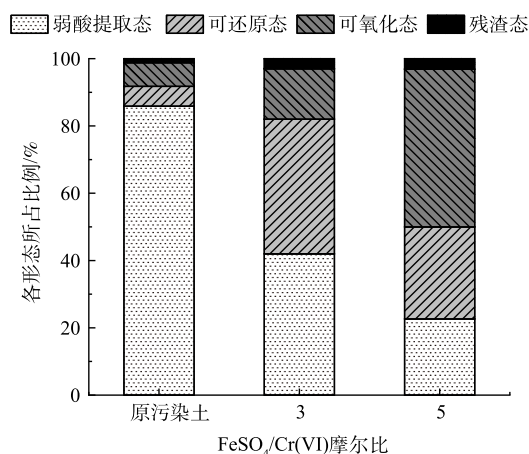


图 6 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比对铬形态分布的影响

Fig. 6 Effect of FeSO_4 on chromium speciation in the soil

污染土, 污染周期较短, Cr(VI) 主要以弱酸提取态赋存于土壤中^[26], 可还原态和可氧化态的铬质量分数次之, 分别为 6% 和 7%, 残渣态铬最低, 质量分数约为 1%。随着 $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 的摩尔比的增加, 修复土中弱酸提取态铬质量分数明显降低, 可还原态和可氧化态铬质量分数显著增大, 残渣态的铬质量分数有细微增加。当摩尔比从 0 增加到 5 时, 修复土中弱酸提取态的铬质量分数从 86% 降低至 23%, 而可还原态和可氧化态的铬质量分数从 6%、7% 增加到 27%、47%。实验结果表明: FeSO_4 可促使 Cr 从活性态向较稳定态转化, 提高了修复土中 Cr 稳定性。

$\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比对铬形态分布的影响如图 7 所示, 与 FeSO_4 效果类似。分析其原因, Fe^{2+} 将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 一方面 Cr(III) 与土壤中的氢氧化物、氧化物及黏土矿物发生离子交换生成 Cr(OH)_3 等沉淀; 另一方面 Cr(OH)_3 与 Fe^{3+} 发生离子交换生成较难溶的沉淀物 $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3$, 且在摩尔比较小时, 土壤中的 Cr(III) 主要以 Cr(OH)_3 存在, 随着摩尔比的增大, Cr(OH)_3 会逐步转化成 $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})(\text{OH})_3$ ^[27], 铬逐渐从活性态向稳定态转化, 降低了铬的迁移能力。 CaS_x 将 Cr(VI) 还原成 Cr(III), 由于 CaS_x 能提高修复土的 pH 值, 一方面促使 Cr(III) 与土壤中的氢氧化物、氧化物发生离子交换生成 Cr(OH)_3 等沉淀; 另一方面 CaS_x 被 Cr(VI) 氧化成单质 S, 部分 Cr(III) 被单质 S 络合或包裹; 此外, CaS_x 将部分 Cr(VI) 还原, 生成了 Cr(OH)_3 沉淀, 降低了渗出风险^[28]。

2.4 成分分析

分别选取渗透实验中最具代表性的 2 组修复实验: $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 3 和 5、 $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 2 和 5 的供试土壤, 采用 X 射线衍射实验对土壤中的物质、元素、相对大颗粒进行物相分析, 研究 2 种还原剂 FeSO_4 和 CaS_x 对 Cr(VI) 污染土的微观修复机理。

通过 X 射线衍射实验得到 FeSO_4 和 CaS_x 修复后土的衍射曲线如图 8 和 9 所示, 在衍射角为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 时, 修复后土壤中主要存在石英 (SiO_2)、铬云母 ($\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$) 和三水合氢氧化铬 ($\text{Cr(OH)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 的衍射峰。由图 8 中可知, 用 FeSO_4 修复后的 Cr(VI) 污染土中含有铁元素的衍射峰, 当衍射角为 35.24° 时, $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 3 和 5 的污染土中, 氢氧化铁的衍射强度由 $1\,003$ 增至 $1\,209\text{ s}^{-1}$, 当衍射角为 18.20° 时, 三水合氢氧化铬的衍射强度分别由 $3\,901$ 降至 $3\,227\text{ s}^{-1}$ 。在图 9

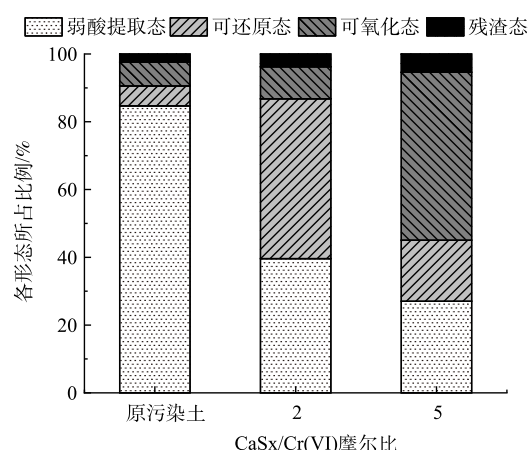


图 7 $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比对铬形态分布的影响

Fig. 7 Effect of CaS_x on chromium speciation in the soil

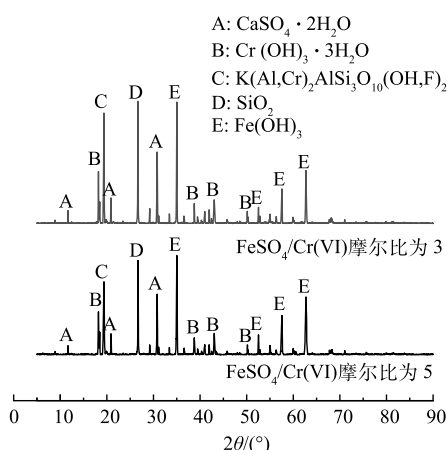


图 8 FeSO_4 修复后土壤的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD map of soil after FeSO_4 remediation

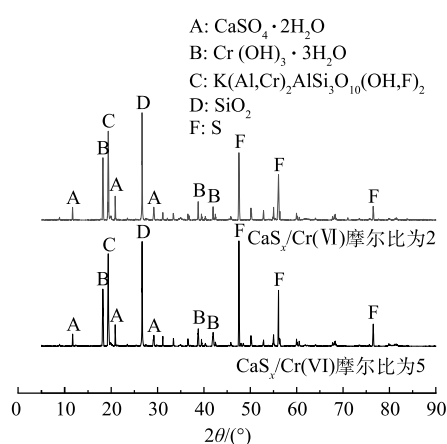


图 9 CaS_x 修复后土壤的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD map of soil after CaS_x remediation

中可知,用 CaS_x 修复后的 Cr(VI) 污染土中含有硫单质的衍射峰,当衍射角为 56.08° 时, $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为2和5的污染土中,单质S的衍射强度由 $3\,452$ 增至 $4\,253\text{ s}^{-1}$,当衍射角为 18.20° 时,三水合氢氧化铬的衍射强度分别由 $4\,744$ 降至 $3\,992\text{ s}^{-1}$,土样的其他主要物相峰值基本不变。以上现象证明了 FeSO_4 和 CaS_x 在土中发生了一系列物理化学反应,使得土壤中的 Cr(VI) 质量分数降低,进一步验证了不同还原剂作用下,六价铬污染粉质黏土的渗透淋滤特性及组成成分变化。

3 结论

1) 试样的渗透系数 K 随着还原剂的种类和摩尔比的不同有着非线性的关系, FeSO_4 处理后的土壤渗透系数随着渗透的进行先变大后减小,而 CaS_x 处理后的土壤渗透系数随着渗透的进行先减小后变大。其中, $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为3时渗透系数最大; $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为2时渗透系数最小。

2) 修复后土中 Cr(VI) 的渗出量随着时间的增长持续减小,当 FeSO_4 或 CaS_x 与 Cr(VI) 的摩尔比大于3时,最终渗出液质量浓度低于III类地下水标准, FeSO_4 处理后土壤 Cr(VI) 的渗出液质量浓度总体比 CaS_x 处理后的土壤低。

3) 通过BCR分布提取法和XRD物相分析可知,重金属 Cr(VI) 与还原剂发生一系列物理化学反应,改变了修复土中各物质成分及铬的赋存形态。还原剂可促使铬由弱酸提取态向可还原态、可氧化态转化,而对残渣态的铬影响不大。

参考文献

- [1] 白俊宾,江晓玲,杨红健.几种常用还原剂在铬污染土壤中的应用探讨[J].化学试剂,2021,43(2):127-135.
- [2] 王兴润,李磊,颜湘华,等.铬污染场地修复技术进展[J].环境工程,2020,38(6):1-8.
- [3] CHOPPALA G, KUNHIKRISHNAN A, SESHADRI B, et al. Comparative sorption of chromium species as influenced by pH, surface charge and organic matter content in contaminated soils[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 184: 255-260.
- [4] PRADO C, PONCE S C, PAGANO E, et al. Differential physiological responses of two *Salvinia* species to hexavalent chromium at a glance[J]. Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands), 2016: 213-221.
- [5] 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.
- [6] 史开宇,王兴润,范琴,等.不同还原剂修复 Cr(VI) 污染土壤的稳定化评估[J].环境工程学报,2020,14(2):473-479.
- [7] 任学昌,张曦,时秋红,等. FeSO_4 联合固化剂修复铬污染土壤的稳定化研究[J].安全与环境学报,2022,22(4):2231-2240.
- [8] 张亭亭,魏明俐,熊欢,等.多硫化钙对铬污染土的稳定性能及铬赋存形态试验研究[J].岩石力学与工程学报,2017,36(S2):4282-4289.
- [9] CHRYSOCHOU 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: 33-42.
- [10] SHACKELFORD C D, GLADE M J. Analytical mass leaching model for contaminated soil and soil stabilized waste[J]. Ground Water, 1997, 35(2): 233-242.
- [11] 邵俐,施倩芸,蒙强.固化重金属铜镉污染底泥渗透特性试验研究[J].上海理工大学学报,2018,40(4):403-408.
- [12] 冯亚松.镍锌复合重金属污染黏土固化稳定化研究[D].南京:东南大学,2021.
- [13] 国家市场监督管理总局,中华人民共和国住房和城乡建设部.土工试验方法标准:GB/T 50123-2019[S].北京:中国计划出版社,2019.
- [14] 国家市场监督管理总局,生态环境部.土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准:GB 36600-2018[S].北京:中国环境科学出版社,2018.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [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.
- [18] 龚亚龙,范敏,高晓梅,等.铬污染土壤还原固化稳定化药剂的筛选[J].土木与环境工程学报(中英文),2021,43(5):187-195.
- [19] RAURET G, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(1): 57-61.
- [20] 刘馥雯,罗启仕,卢鑫,等.多硫化钙对铬污染土壤处理效果的长期稳定性研究[J].环境科学学报,2018,38(5):1999-2007.
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.地下水质量标准:GB/T 14848-2017[S].北京:中国环境科学出版社,2018.

- [22] YUAN W Y, XU W T, ZHANG Z W, et al. Rapid Cr(VI) reduction and immobilization in contaminated soil by mechanochemical treatment with calcium polysulfide[J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 657-661.
- [23] ZHANG W J, LIN M F. Influence of redox potential on leaching behavior of a solidified chromium contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139410.
- [24] 贺勇, 胡广, 张召, 等. 污染场地六价铬迁移转化机制与数值模拟研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(2): 528-538.
- [25] 李磊, 朱伟, 屈阳, 等. 低渗透污染土水动力弥散参数试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2011, 33(8): 1308-1312.
- [26] 赵虎彪. 铁系物还原稳定技术在铬污染土壤修复中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [27] 张亭亭, 李江山, 薛强, 等. FeSO_4 稳定铬污染土的铬赋存形态及浸出特性研究[J]. *岩土力学*, 2019, 40(12): 4652-4658.
- [28] 赵祥, 姜春露, 陈星, 等. 多硫化钙与亚铁盐联用去除工业废水中的Cr(VI)[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(12): 3854-3864.

(责任编辑: 金曙光)

Percolation leaching characteristics and composition analysis of hexavalent chromium contaminated soil under the remediation of reductant

HE Yong^{1,2,*}, CHEN Yang^{1,2}, ZHANG Keneng^{1,2}, ZHU Kaofei^{1,2}, WEI He^{1,2}, LOU Wei³, ZHU Feng⁴

1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring (Central South University), Ministry of Education, Changsha 410083, China; 2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Hunan HIKEE Environmental Technology CO., LTD, Changsha 410221, China; 4. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China

*Corresponding author, E-mail: heyong18@csu.edu.cn

Abstract Taking the typical contaminated soil in a chromium contaminated site in Hunan Province as an object, the effects of different reductants on the percolation and leaching characteristics of chromium contaminated soil were studied through soil remediation tests and percolation leaching tests using ferrous sulfate (FeSO_4) and calcium polysulfide (CaS_x) as reductants. The effects of different reductants on the reduction and remediation of Cr(VI) in chromium contaminated soil were analyzed by BCR morphology extraction technology and X-ray diffraction analysis method. The results showed that the permeability coefficient of FeSO_4 repair sample first increased and decreased with the increase of $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ molar ratio, which was contrary to the change rule of permeability coefficient of CaS_x repair sample. Under the same conditions, the permeability coefficient of FeSO_4 repair sample was higher than that of CaS_x repair sample, indicating that CaS_x had better impermeability. With the increase of the amount of reducing agent, the concentration of Cr(VI) in the exudate of the reducing agent repair sample decreased. When the $\text{FeSO}_4/\text{Cr(VI)}$ molar ratio was greater than 3, the concentration of Cr(VI) in the exudate was lower than the concentration limit of Cr(VI) in the Class III groundwater standard. Similarly, when the molar ratio of $\text{CaS}_x/\text{Cr(VI)}$ was greater than 3, the concentration of Cr(VI) in leachate at the later stage of leaching test also dropped below $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The occurrence form of chromium in stabilized soil changed with the increase of the amount of reducing agent. Chromium was transformed from the weak acid extraction state to the reducible and oxidable state, and different molar ratios of reducing agent would also affect the composition of the repaired soil. The research results can provide a theoretical reference for the application of soil remediation in Cr(VI) contaminated sites.

Keywords chromium contaminated soil; permeability characteristic; leaching characteristic; soil remediation; microscopic mechanisms