**引用格式**：金典，张文杰．六价铬污染土的还原—吸附—固化修复[J]．工业建筑，2026，56(4)：217-224．JIN Dian，ZHANG Wenjie．Remediation of Cr(VI)-Contaminated Soil by Reduction，Adsorption，and Solidification[J]．Industrial Construction，2026，56(4)：217-224 (in Chinese)．DOI：10．3724/j．gyjzG23070416

# 六价铬污染土的还原—吸附—固化修复*

金　典[1]　张文杰[2]

(1．上海大学力学与工程科学学院，上海　200444；2．台州学院建筑工程学院，浙江台州　318000)

**摘　要**　在重金属铬的两种常见价态中，六价铬具有强迁移性和致癌性，而三价铬不易迁移且毒性较低，因此铬污染土的治理通常是先将六价铬还原为三价，再将其固化。在此基础上提出铬污染土的还原—吸附—固化联合修复技术，旨在通过引入吸附剂，提高修复效果，并在一定程度上减少还原剂和固化剂用量。通过合成沉降浸出试验、无侧限抗压强度试验和酸中和能力试验，分析了不同的药剂组合和药剂添加方式下铬污染土的修复效果和机理。合成沉降浸出试验结果表明：依次加入还原剂、吸附剂和固化剂的还原—吸附—固化联合修复技术，可显著降低固化体中铬离子的浸出浓度，使用多硫化钙作为还原剂的效果优于硫酸亚铁。无侧限抗压强度试验结果表明：添加吸附剂后固化体强度略有降低，但仍满足污染土固化处理强度标准。酸中和能力试验结果表明：联合修复技术提高了固化污染土抵抗酸侵蚀的能力；联合修复技术最佳的药剂组合为多硫化钙-蛭石-水泥。修复药剂添加方式的研究表明：将还原剂与吸附剂一次添加，然后添加固化剂，与三种药剂分三次添加情况下修复效果基本相同，据此可以简化联合修复的工艺流程。

**关键词**　铬污染土；固化/稳定化；吸附；浸出浓度

# Remediation of Cr(VI)-Contaminated Soil by Reduction, Adsorption, and Solidification

JIN Dian[1]　ZHANG Wenjie[2]

(1. *School of Mechanics and Engineering Science*, *Shanghai University*, *Shanghai* 200444, *China*; 2. *College of Civil and Architectural Engineering*, *Taizhou University*, *Taizhou* 318000, *China*)

**Abstract**: Among the two major states of chromium, Cr(VI) is high mobile and carcinogenic whereas Cr(III) is less toxic. Remediation of chromium-contaminated soil usually involves reducing Cr(VI) to Cr(III) and subsequently immobilizing it. In this paper, a combined remediation technique including reduction, adsorption, and solidification was proposed. By employing an adsorbent, the remediation effectiveness was improved and the amount of reducing and curing agent was to some extent decreased. Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), unconfined compressive strength (UCS), and acid neutralization capacity (ANC) tests were carried out to evaluate the remediation effect of different agent combinations and different addition procedures. SPLP tests showed that the reduction-adsorption-solidification treatment significantly reduced the leached chromium. Using calcium polysulfide as the reducing agent was more effective than using ferrous sulfate. UCS tests showed that the strength of the solidified soil was reduced after employing the adsorbent, but the standards for strength could still be satisfied. ANC tests demonstrated that the combined remediation technology improved the capacity of the

* 国家自然科学基金项目(52478353)。

**第一作者**：金典，硕士研究生，主要从事环境岩土工程方面的研究，jindian@shu．edu．cn。

**通信作者**：张文杰，教授，主要从事环境岩土工程方面的研究，zhwjlyl@163．com。

**收稿日期**：2023-07-04

© 2026 工业建筑

solidified system to resist acid erosion. The best combined dosage was calcium polysulfide, vermiculite, and cement. The researches on adding procedures showed that adding the reducing agent and adsorbent together and then adding the curing agent achieved similar effects to adding the three agents separately. This could facilitate the remediation process.

**Keywords**: chromium-contaminated soil; solidification/stabilization; adsorption; leached concentration

重金属铬引发的水土污染已引起世界范围内的关注,在地下水土环境中,铬主要以Cr(III)和Cr(VI)两种价态存在,其中Cr(III)是较稳定的一种价态,溶解度小,移动性弱;而Cr(VI)易溶于水,不易被吸附,氧化性强,毒性约是Cr(III)的100倍,特别是其强致癌性和致突变性,对生态环境和人体健康构成重大威胁[1]。铬在皮革、印染、电镀等行业广泛使用造成日益严重的污染[2]。据2005—2013年间的土壤污染状况调查,我国铬点位超标率达1.1%[3]。特别是某些化工场地,污染情况更为严重,因此研究经济高效的铬污染土修复技术具有重要实际意义。

固化/稳定化技术通过将污染物转化为较难溶解、低移动性或低毒性的形式来降低危害,并通过添加剂将污染物封装在具有高度结构完整性的固体中[4]。目前水泥基固化/稳定化技术已广泛应用于污染土修复,但Cr(VI)在土中多以阴离子团的形式存在,因此难以被吸附和固化[5]。据文献[6-8]的报道,硅酸盐水泥固化可以降低总铬浸出浓度,固化体可具有较高的强度,但对Cr(VI)的固封效果欠佳。据文献[9-10]的报道,铁系及硫系化合物可以还原Cr(VI),因此,先加入还原剂将Cr(VI)还原为Cr(III)再加固化剂,进行还原—固化修复,能起到更好的治理效果。相对于微生物还原途径,硫酸亚铁和多硫化钙还原Cr(VI)均是一个相对较快的过程(几个小时),且还原效率高[11]。但目前仍存在还原剂或固化剂添加量大的问题,如Buiu等的研究[12]表明:结合还原剂和固化剂处理铬铁粉尘可使固化体浸出浓度达到美国环境保护署填埋处理要求,药剂比例为5倍理论用量的硫酸亚铁,30%土重的水泥。张文等[13]试验研究表明:Cr(VI)浸出浓度与硫酸亚铁投加倍数呈指数关系,当硫酸亚铁为4倍理论用量、水泥掺量为土重的35%时,Cr(VI)含量为3880 mg/kg的污染土经固化后,其浸出浓度仍高达58.2 mg/L。过量还原药剂虽可减少污染土中铬离子浸出,但也易造成土壤pH环境发生改变[14]。硫酸亚铁在氧和水的共存下会发生氧化和水解,从而导致土体酸化增强[15]。相反,多硫化钙在反应中消耗了大量的$H^+$,这导致溶液系统中的$OH^-$浓度增加。

理论上,先利用还原剂将Cr(VI)还原为易被吸附和固化的Cr(III),再添加环境友好的吸附剂,最后再进行固化的还原—吸附—固化联合修复,能增加铬吸附量进而提高固化稳定化效果,并在一定程度上减少还原剂和固化剂用量,但目前尚未有具体的试验研究,对于还原剂、吸附剂的选择及药剂添加工艺也需进一步研究。

蛭石是较易获得、环境友好的黏土矿物,由颗粒极细的水铝硅酸盐构成,其结构单元层间为两层硅氧四面体晶片夹有一层含$Mg^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Al^{3+}$的八面体晶片,这种独特的结构决定了蛭石具有较大的离子交换容量和比表面积,在污染治理方面具有很大潜力。目前蛭石已广泛用作污水处理中的吸附剂。文献[16-17]报道了蛭石具有除去废水中Cr(VI)和Cr(III)的潜力,且对Cr(III)的吸附能力强于Cr(VI)。但蛭石应用于污染土治理尚处于实验室研究阶段,如Malandrino等[18]通过盆栽试验发现蛭石的添加显著降低了植物对铬的吸收。蛭石的掺入会使土的强度降低,这也是在污染土修复中应该考虑的问题。另外,土中蛭石吸附位点的利用率直接影响了蛭石的吸附能力,限制了蛭石在铬污染土修复中的应用[19]。因此,将蛭石与还原剂结合使用,提高蛭石对土中铬的吸附效率,是解决蛭石在铬污染土修复中应用局限性的有效途径。

基于上述研究,提出向铬污染土中添加还原剂将Cr(VI)还原为易吸附的Cr(III),再添加吸附剂蛭石,最后进行固化处理的还原—吸附—固化联合修复方法。通过合成沉降浸出试验(SPLP)和无侧限抗压强度试验(UCS)两个评价方法,评估该修复技术治理下铬污染土的稳定化固化效果。前者模拟了酸雨环境下重金属污染物在固化土中的迁移特性,后者则侧面表现了凝胶材料的水化反应程度,为固化土二次利用提供强度保障。而后,借助酸中和能力试验(ANC)分析其抵抗外界酸侵蚀的能力,确定最佳药剂组合和药剂添加方法。最后,由扫描

电镜(SEM)对试样表面形态变化和团聚情况进行分析,深入探究其内在机理。

## 1　试验设计和方法

### 1.1　试验材料

试验用土取自上海市某基坑,取土深度 1.5 m,系该地区广泛分布的②$_1$层褐黄色粉质黏土,土中金属元素含量见表 1。土样经清洗、风干、粉碎后过 2 mm筛备用。向备用土中添加定容后的重铬酸钾溶液,使土中总铬含量达到 1200 mg/kg,充分搅拌后在标准养护条件下[(20±2)℃、湿度为 95%]焖土 180 d,使铬离子与土充分反应。因焖土过程中部分 Cr(VI)与土中某些还原性成分反应,最终测得所制备土样中的 Cr(VI)含量为 823 mg/kg,在铬污染土常见浓度范围[20]之内。

**表 1　试验用土的金属元素含量**

**Table 1　Metal element content of the test soil**　mg/kg

| Al | Cd | Cu | Fe | Mn | Pb |
|---|---|---|---|---|---|
| 11.07 | 0.033 | 0.029 | 18.05 | 0.472 | 0.041 |
| Zn | Ca | Cr | K | Mg | Na |
| 0.063 | 5.43 | 0.082 | 21.20 | 7.36 | 7.50 |

### 1.2　试样方案

试验采用的还原—吸附—固化联合修复技术是在传统的固化/稳定化修复技术的基础上引入了还原和吸附过程,在将 Cr(VI)充分还原后,加入过筛的蛭石,与污染土混合并充分搅拌,使蛭石与污染土充分接触以利于吸附,最后掺入一定量的水泥固化成型。为研究联合修复技术的效果,并考虑不同类型药剂的组合,共制备了 14 组试样,试验设计如表 2 所示。试样 1 为空白组,不添加修复药剂,作为后续试验的对照组;试样 2 ~ 5 仅添加一种药剂,分析还原、吸附与固化三种单一修复技术的效果;试样 6 ~ 8 添加两种药剂,研究吸附—固化、还原—固化的修复效果;试样 9、10 依次添加还原—吸附—固化三种药剂,并对比研究硫酸亚铁和多硫化钙作为还原剂的效果;试样 11 ~ 14 研究药剂添加方式对修复效果的影响,分别将还原剂与吸附剂一起添加后再加固化剂、添加还原剂后再将吸附剂与固化剂一起添加,为联合修复的工程实践中减少药剂与土的混合次数提供依据。

### 1.3　联合修复试样制备

根据表 2 方案中药剂的种类与添加顺序,将硫酸亚铁或多硫化钙、蛭石、水泥先后与污染土混合,加去离子水充分搅拌,最终的含水率控制在 30%,此时水不会从土中渗出,并且可以将混合物变成泥浆[21]。根据先前的研究和预试验确定了的最优药剂用量[22-23],采用 2 倍摩尔化学计量比(按化学反应量计算)的硫酸亚铁或多硫化钙、20% 水泥(按未处理的污染土重计算),在此基础上再加入 10% 的蛭石。将搅拌均匀的泥浆倒入圆柱形聚乙烯模具(直径为 5 cm,高为 10 cm)中并压实,静置 24 h 后脱模,继续在标准养护条件下[(20±2)℃,95% 为湿度]养护 28 d。除 SEM 试验外,所有的试样及测试均一式三份,取平均值。

**表 2　铬污染土联合修复试验方案**

**Table 2　Schemes for the combined remediation of chromium-contaminated soil**

| 试验序号 | 试样编号 | 还原剂 | 吸附剂 | 固化剂 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | CK | — | — | — |
| 2 | PO | — | — | 水泥 |
| 3 | Fe | 硫酸亚铁 | — | — |
| 4 | Ca | 多硫化钙 | — | — |
| 5 | V | — | 蛭石 | — |
| 6 | V-PO | — | 蛭石 | 水泥 |
| 7 | Fe-PO | 硫酸亚铁 | — | 水泥 |
| 8 | Ca-PO | 多硫化钙 | — | 水泥 |
| 9 | Fe-V-PO | 硫酸亚铁 | 蛭石 | 水泥 |
| 10 | Ca-V-PO | 多硫化钙 | 蛭石 | 水泥 |
| 11 | FeV-PO | 硫酸亚铁和蛭石 | | 水泥 |
| 12 | CaV-PO | 多硫化钙和蛭石 | | 水泥 |
| 13 | Fe-VPO | 硫酸亚铁 | 蛭石和水泥 | |
| 14 | Ca-VPO | 多硫化钙 | 蛭石和水泥 | |

### 1.4　测试方法

采用 SPLP 试验、ANC 试验、UCS 试验和 SEM 试验分析修复效果和机理。其中 SPLP 试验用于评价酸雨作用下重金属污染土固化体的浸出特性;ANC 试验用于确定固化体的酸缓冲能力;UCS 试验可以侧面说明土颗粒胶结程度,其为影响浸出的重要因素。

SPLP 试验参照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》进行。浸提液为浓硫酸/硝酸混合液加去离子水(pH=3.2±0.05)。样品破碎过 9.5 mm 筛,按固液比 1∶10 放入聚乙烯广口瓶中,然后置于恒温水浴振荡器中在 30 r/min 下振荡 18 h,振荡后液体用 0.45 μm 的滤膜过滤,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析滤液中总

铬浓度,采用GB 15555.4—1995《固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》测定Cr(VI)的浓度。ANC试验根据EPA 625《半挥发性有机物测定方法》,在试管中进行萃取,固液分离通过离心完成。同时进行了11个单批次萃取,并以10∶1的液固比增加硝酸含量,酸浓度范围为0~2 mol/kg,然后将试管倒置旋转48 h,测定平衡后的pH值。UCS试验根据ASTM D4219-08,使用CTM 8050微机控制电子万能材料试验机测定试样的抗压强度,应力控制加载速度设置为0.05 kN/s,下压直到试样破坏。

## 2　试验结果和分析

### 2.1　还原—固化的SPLP试验结果

图1为不同药剂下试样总铬与Cr(VI)的浸出浓度。可见:未经处理的污染土(记为CK)总铬和Cr(VI)的浸出浓度分别为69.82,30.93 mg/L,均超过GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》的限值[总铬:15 mg/L,Cr(VI):5 mg/L]。使用一种药剂处理铬污染土时,铬离子的浸出浓度不同程度降低,其中,仅用蛭石(V)时处理效果最差。其原因是由于蛭石主要通过配位、吸附和共沉淀反应等作用降低铬的浓度和活性[24]。但是Cr(VI)不易被吸附,且酸浸出会使铬从蛭石中解吸出来,导致其修复效果不稳定;掺20%的水泥(PO)固化后的试样总铬和Cr(VI)浸出浓度分别为17.18,7.42 mg/L,稳定化率仅为75%;仅使用还原药剂(硫酸亚铁和多硫化钙,图中记为Fe和Ca)处理铬污染土,稳定化率分别为90%和91%。添加两种药剂联合处理铬污染土,当结合使用蛭石与水泥(V-PO)时,总铬和Cr(VI)的浸出浓度分别为16.48,6.94 mg/L,相比只添加水泥来说,铬离子浸出浓度降低不明显。结合使用还原剂硫酸亚铁和水泥(Fe-PO)时,总铬和Cr(VI)浸出浓度分别为6.46,2.96 mg/L,使用多硫化钙和水泥(Ca-PO)时,总铬和Cr(VI)浸出浓度分别为4.77,1.96 mg/L,稳定化率达93%,浸出浓度满足GB 18598—2019《危险废物填埋场控制标准》规定的限值[Cr(VI)≤6 mg/L]。两种药剂组合的试验结果表明:吸附剂与固化剂组合的效果欠佳;而还原剂与固化剂组合后,部分Cr(VI)被还原为Cr(III),更容易在固化剂作用下产生沉淀和吸附,从而提高了稳定化率,其中多硫化钙和水泥组合的修复效果优于硫酸亚铁。其原因可从还原剂作用的电子转移角度考虑,相同投加比的多硫化钙还原效率大于硫酸亚铁[25]。

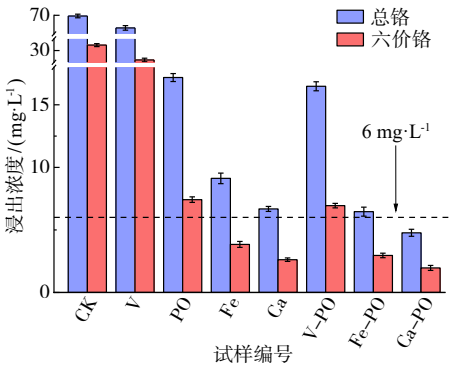



**图1**　单一或两种药剂处理后总铬和Cr(VI)的浸出浓度

**Fig. 1**　Leaching concentrations of total chromium and Cr(VI) in different chemical agents

### 2.2　还原—吸附—固化的SPLP试验结果

图2给出了还原—吸附—固化联合修复后总铬和Cr(VI)的浸出浓度,其中Fe-V-PO对应的总铬和Cr(VI)浸出浓度分别为2.10,0.37 mg/L,Cr(VI)稳定化率达98.8%。Ca-V-PO对应的总铬和Cr(VI)浸出浓度分别为0.53,0.09 mg/L,Cr(VI)稳定化率达到了99.7%,Cr(VI)浸出浓度已经满足GB/T 4848—2017《地下水质量标准》规定的Ⅳ类水标准(≤0.1mg/L),说明Ca-V-PO联合修复方案的修复效率很高。

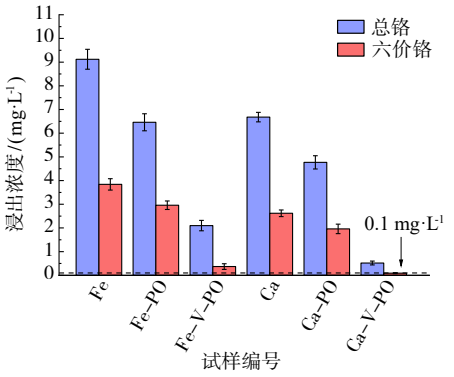



**图2**　联合修复与其他修复方法的浸出浓度对比

**Fig. 2**　Comparison of leaching concentrations between combined remediation and other remediation methods

如前所述,将蛭石直接添加到铬污染土中或与水泥结合使用时,由于土中的Cr(VI)不易被蛭石吸附,所以修复效果不明显,当Cr(VI)被还原药剂还原为Cr(III)后,由于Cr(III)更容易通过静电引力与蛭石表面结合,或与蛭石的表面活性官能团结合,从而被大量吸附,显著减少了铬的浸出[16,26]。因此,

在联合修复过程中先加入还原剂，可以使蛭石对铬的吸附充分发挥，有效限制铬离子的浸出，提高固化体对铬离子的稳定性。

对比可见，还原—吸附—固化联合修复后总铬和 Cr(VI)的浸出浓度明显低于单一或两种药剂修复后的浸出浓度，当使用多硫化钙作为还原剂时，固化稳定化效果达到最佳。因此，联合修复铬污染土时，推荐使用多硫化钙-蛭石-水泥的药剂组合。

### 2.3　酸中和能力

试样的浸出液酸度(ANC 值)代表了其酸缓冲能力，较高的缓冲容量增加了维持碱性条件的可能性，保证了最少浸出。Stegemann 等[27]指出：污染土固化体在 pH 值降至 9 之前应具有大于 0.5 mol/kg 的酸中和能力，此时可将固化体填埋处置。联合修复铬污染土的 ANC 结果如图 3 所示。可以看出：CK 试样远未满足上述抵抗酸侵蚀的条件；Fe-PO、Ca-PO 修复后试样的 ANC 值有所提高，但在固化体的 pH 值降至 9 时，浸出酸度已低于 0.5 mol/kg，不满足填埋处理要求；Fe-V-PO、Ca-V-PO 联合修复后试样的 ANC 值进一步提高，pH 值降至 9 时，ANC 为 0.63，0.69 mol/kg，满足填埋处置的相应要求。因此，联合修复方法可以提高污染土的 ANC 值，增强固化体的酸缓冲能力。

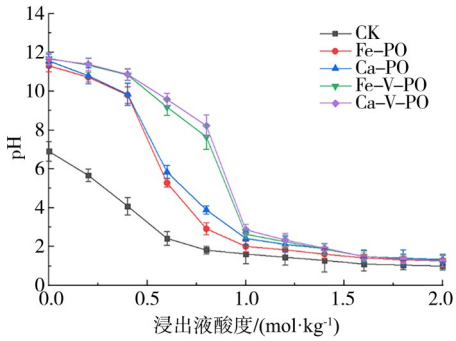



**图 3**　联合修复后土的酸中和能力

**Fig. 3**　Acid neutralization capacity of treated soil

### 2.4　无侧限抗压强度

不同修复药剂组合下试样的无侧限抗压强度(UCS)如图 4 所示。Fe-PO 和 Ca-PO 修复后试样的抗压强度分别为 1.63，1.75 MPa，高于只使用 PO 时的 1.26 MPa，这是由于还原药剂将 Cr(VI)还原为 Cr(Ⅲ)，同时生成了大量的 $Ca^{2+}$、$Cr(OH)_3$ 沉淀和铁铬共沉淀，可以提高试样的抗压强度。使用多硫化钙后抗压强度稍高于添加硫酸亚铁的试样，其原因是硫酸盐能与硅酸盐水泥浆体所含的氢氧化钙反应生成硫酸钙，或进一步与水化铝酸钙反应生成钙钒石，造成体积膨胀，影响水泥的抗压强度[28-29]。Fe-V-PO 和 Ca-V-PO 修复后试样的强度分别为 1.34，1.38 MPa。可见，掺入蛭石后，会导致抗压强度稍微降低，但仍高于仅加水泥的固化体强度，且均超过了香港和美国环境保护局的填埋标准限值(1.0，0.35 MPa)[30]。因此，选择多硫化钙-蛭石-水泥药剂组合的联合修复方法可以满足固化体抗压强度的要求。

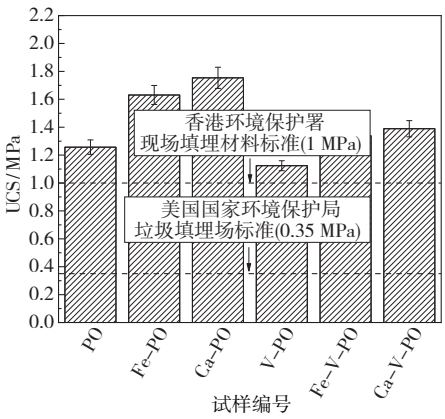



**图 4**　不同药剂下试样的无侧限抗压强度

**Fig. 4**　Unconfined compressive strengths in different chemical agents

### 2.5　药剂添加方式对修复效果的影响

前面试验的还原—吸附—固化联合修复是将三种药剂依次添加到铬污染土中混合，但对于实际工程来说，三次添加药剂的方式增加了施工混合次数，提高了实际修复的成本。因此试验将三种药剂分两次添加，即分别将还原剂与吸附剂混合一次添加、吸附剂与固化剂混合一次添加，通过 SPLP 试验与 UCS 试验分析药剂添加方式对修复效果的影响。试验结果如图 5、6 所示。

从图 5 的总铬与 Cr(VI)浸出浓度可以看出：当吸附剂与固化剂一次添加(Fe-VPO 和 Ca-VPO)时，总铬和 Cr(VI)浸出浓度都较高，其浸出浓度值与 Fe-PO 和 Ca-PO 的结果(图 2)接近，说明当蛭石与水泥一起添加时，蛭石无法发挥其对铬的吸附能力，这可能是因为水泥的水化反应使蛭石无法与铬离子充分接触，限制了蛭石的吸附能力。而当还原剂与吸附剂一次添加时(FeV-PO 和 CaV-PO)，浸出浓度与前述还原剂、吸附剂、固化剂分三次添加时接近，其中 CaV-PO 的 Cr(VI)的浸出浓度为 0.10 mg/L，具有非常好的修复效果。从固化污染土的抗压强度来看(图 6)，分两次和分三次添加还原、吸附、固

化药剂,试样的抗压强度差别不大,且都满足大于1MPa的要求,药剂添加方式对抗压强度影响不大。

不同药剂添加方式的SPLP和UCS试验表明,实际工程中可以采用吸附剂与还原剂一次混合添加,然后再添加固化剂的方式,从而达到简化施工工艺、节约成本的目的。但此类方法受到施工场地与环境水文地质条件差异的影响,会造成固化土中药剂分布不均匀以及初始含水率等因素与实验室模拟情况不一致的问题,这将会对固化土的固化效果产生影响。因此在实际应用时需进一步监测土体属性。

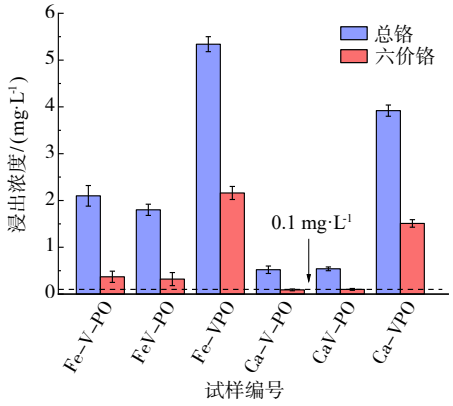



**图5**　不同加药方式下总铬与Cr(VI)的浸出浓度

**Fig. 5**　Leaching concentrations of total chromium and Cr(VI) mixed with different chemical agents

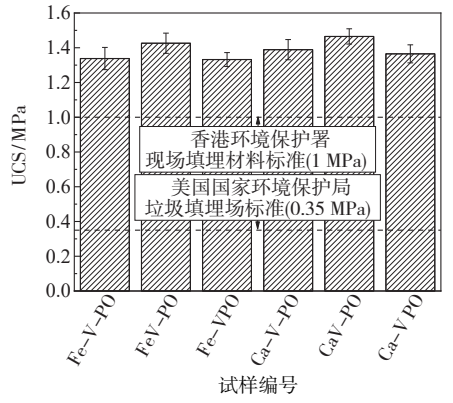
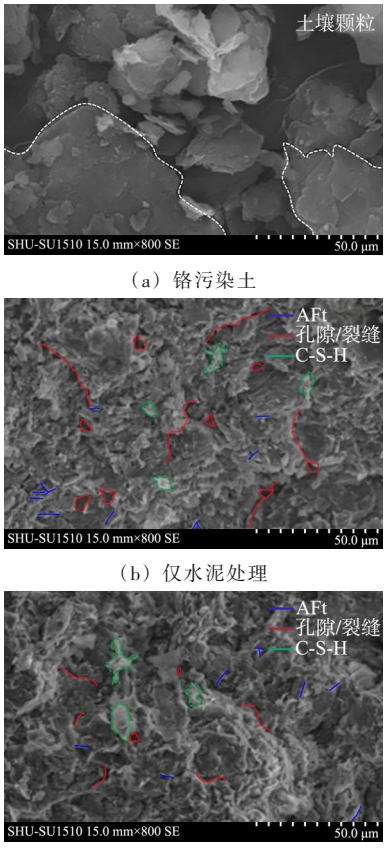



**图6**　不同加药方式下试样的无侧限抗压强度

**Fig. 6**　Unconfined compressive strengths of specimens mixed with different chemical agents

## 2.6　SEM试验结果

分别选择未处理过的铬污染土、仅水泥处理后的试样和多硫化钙-蛭石-水泥联合修复后的试样,进行SEM试验,结果如图7所示。图7(a)中铬污染土由大量的叠聚体、外包颗粒和少量絮凝体组成,结构分散独立,密实度较低。采用水泥固化后,可以观察到污染土密实程度明显提高,出现了类似钙矾石的针状水合产物晶体,以及水化硅酸钙纤维丛结构[图7(b)],这是水泥凝胶体与土颗粒胶结包裹形成的结晶体,可以对铬离子进行有效的固定。而经联合修复后,试样结构更加紧密[图7(c)],这是因为多硫化钙中的$Ca^{2+}$与土颗粒作用生成水化硅酸钙[31-32],从而对铬离子具有更强的封固作用,同时也使固化体强度得以提高。这与前面试验研究中Ca-V-PO修复比仅水泥固化的浸出浓度更低、抗压强度更高的结论一致。




(a) 铬污染土

(b) 仅水泥处理

(c) 联合修复

**图7**　SEM扫描图片

**Fig. 7**　SEM images

## 3　结束语

针对土中Cr(VI)难被吸附和固化,提出铬污染土还原—吸附—固化的联合修复技术,通过SPLP试验、ANC试验和UCS试验,研究了不同药剂组合下的修复效果,主要得到以下结论:

1)使用多硫化钙和硫酸亚铁作为还原剂,采用还原—固化方法修复效果优于单独使用还原剂和固化剂,其中多硫化钙比硫酸亚铁修复效果更好,使用蛭石作为吸附剂进行吸附—固化处理,修复效

果比仅使用水泥固化无明显提高。

2)采用还原—吸附—固化联合修复方法,将 Cr(VI)还原为 Cr(III),再进行吸附和固化,可以使 Cr(VI)浸出浓度降至 0.09 mg/L,且抗压强度满足要求,酸缓冲能力得以提高,具有非常好的修复效果,多硫化钙-蛭石-水泥是最佳药剂组合。

3)药剂添加方式的研究表明,吸附剂与固化剂一次添加时效果不佳,而还原剂先与吸附剂一次添加后再添加固化剂的修复效果与将药剂分三次添加效果接近,工程中可采用这一药剂添加方式从而简化施工工艺。

## 参　考　文　献


[1] GUO X Z, ZHANG W J, YU H S, et al. Reduction, stabilization, and solidification of Cr(VI) in contaminated soils with a sustainable by-product-based binder [J/OL]. Chemosphere, 2022, 307 [2023-07-04]. https://doi. org/10. 1016/j. chemosphere. 2022. 135902.

[2] 李喜林, 赵雪, 周启星, 等. 废铁屑-改性粉煤灰联用处理铬渣渗滤液[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 2793-2799.

[3] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 国土资源通讯,2014(5): 10-11.

[4] CONNER J R, HOEFFNER S L. The history of stabilization/solidification technology[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1998, 28(4): 325-396.

[5] SINGH T S, PANT K K. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131: 29-36.

[6] 李喜林, 张佳雯, 陈冬琴, 等. 水泥固化铬污染土强度及浸出试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3): 979-983.

[7] WANG S, VIPULANANDAN C. Solidification/ stabilization of Cr(VI) with cement : leachability and XRD analyses[J]. Cement & Concrete Research, 2000, 30(3): 385-389.

[8] PARK J Y, KANG W H, HWANG I. Hexavalent chromium uptake and release in cement pastes[J]. Environmental Engineering Science, 2006, 23(1): 133-140.

[9] KAMESWARI K S B, NARASIMMAN L M, PEDABALLE V, et al. Diffusion and leachability index studies on stabilization of chromium contaminated soil using fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 297: 52-58.

[10] BUERGE I J, HUG S J. Influence of mineral murfaces on chromium(VI) reduction by iron(II) [J]. Environmental Science and Technology,1999, 33: 4285-4291.

[11] LI Y, LIANG J, HE X, et al. Kinetics and mechanisms of amorphous $FeS_2$ induced Cr (VI) reduction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 216-225.

[12] BUIU T U, OZVERDI A, ERDEM M. Leaching behavior of pollutants in ferrochrome arc furnace dust and its stabilization/solidification using ferrous sulphate and Portland cement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 893-898.

[13] 张文, 杨勇, 马泉智, 等. 铬污染土壤还原-固化稳定化过程研究[J]. 环境工程, 2014, 32(增刊1): 1028-1030.

[14] MOON D H. Chromium leachability from S/S soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. Environmental Engineering Research, 2006, 10(6): 264-305.

[15] HOU R J, WANG L W, SHEN Z T, et al. Simultaneous reduction and immobilization of Cr(VI) in seasonally frozen areas: Remediation mechanisms and the role of ageing[J/OL]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 415[2023-07-04]. https://doi.org/10. 1016/j. jhazmat. 2021. 125650.

[16] BADAWY N A, EL-BAYAA A A, ALKHALIK E A. Vermiculite as an exchanger for copper(II) and Cr(III) ions, kinetic studies[J]. Ionics, 2010, 16(8): 733-739.

[17] 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.

[18] MALANDRINO M, ABOLLINO O, BUOSO S, et al. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite[J]. Chemosphere, 2011, 82(2): 169-178.

[19] GAO J, WANG Y, YAN Y, et al. Protein extraction from excess sludge by alkali-thermal hydrolysis[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(10): 8628-8637.

[20] 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.

[21] MONTANES M T, SANCHEZ R, ROUX M S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium[J]. Journal of Environmental Management, 2014, 143: 71-79.

[22] BULUT U, OZVERDI A, ERDEM M. Leaching behavior of pollutants in ferrochrome arc furnace dust and its stabilization/solidification using ferrous sulphate and Portland cement[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(2/3): 893-898.

[23] WAZNE M, MOON D H, JAGUPILLA S C, et al. Remediation of chromite ore processing residue using ferrous sulfate and calcium polysulfide [J]. Geosciences Journal, 2007, 11 (2): 105-110.

[24] 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.

[25] WAZNE M, JAGUPILLA S C, MOON D H, et al. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143: 620-628.

[26] 高鑫, 蒲一凡, 朱静平, 等. 天然蛭石吸附废水中Cr(VI)的动力学试验研究[J]. 非金属矿, 2015, 38(4): 63-66.

[27] STEGEMANN J A, COTE P L. A proposed protocol for evaluation of solidified wastes[J]. Science of the Total Environment,

1996, 178: 103-110.

[28] KOKSAL F, SAHIN Y, Gencel O. Influence of expanded vermiculite powder and silica fume on properties of foam concretes [J]. Construction and Building Materials, 2020, 257 (1): 116-124.

[29] 查甫生, 刘晶晶, 郝爱玲, 等. NaCl侵蚀环境下水泥固化铅污染土强度及微观特性试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(增刊2): 4325-4332.

[30] United States Environmental Protection Agency. Prohibition on the disposal of bulk liquid hazardous waste in landfills-statutory interpretive guidance [S]. Washington, D. C.: United States Environmental Protection Agency, 1996.

[31] 杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116-124.

[32] 查甫生, 许龙, 崔可锐. 水泥固化重金属污染土的强度特性试验研究[J]. 岩土力学, 2012, 33(3): 652-656.