化学还原法在Ci•污染土壤修复中的应用

张 峰I,马 烈I,张芝兰I,桂时乔I,郭 琳2

(1.上海格林曼环境技术有限公司，上海200051； 2.上海市环境科学研究院，上海200233)

［摘要］综述了Cr的地球化学特性和毒理学特性、化学还原反应机理和作用特点，分析了原位和异位化学还原法 在Cr污染土壤修复中的应用，并对技术的工程实践提出建议。

［关键词］锯污染；土壤修复；化学还原

［中图分类号］X53 ［文献标识码］A ［文章编号］1006- 1878(2012)05 -0419-05

Application of Chemical Reduction Technology to  
Remediation of Cr-Contaminated Soil

*Zhang Feng1, Ma Lie1, Zhang Zhilan , Gui Shiqiao , Guo Lin*

(1. Shanghai Greenment Environmental Technology Co. Ltd., Shanghai 200051, China；

2. Shanghai Academy of Environmental Science, Shanghai 200233, China)

**Abstract：** The geochemical and toxicological properties of Cr and its chemical reduction reaction mechanism and characteristics are summarized. The application of chemical reduction technology to in-situ or ex-situ remediation of Cr-contaminated soil is analyzed and some suggestions on engineering practice are presented.

**Key words：** chromium contamination； soil remediation； chemical reduction

Cr污染是我国土壤重金属污染的一个突出表 现。受污染土壤中的Cr主要来源于Cr盐生产、金属 加工、电镀、制革等行业排放的含Cr废气、废水以 及废渣。受Cr污染的土壤不仅直接影响生态环境和 人体健康，还有可能通过淋滤作用污染地下水，从 而使污染范围进一步扩大并形成区域性的土壤地下 水Cr污染问题。因此，近年来Cr污染土壤的修复问 题受到了普遍重视。

Cr污染土壤的修复途径基本可分为两类：一 类是将Cr从被污染土壤中清除；另一类是改变Cr在 土壤中的存在形态，降低其在环境中的迁移能力和 生物可利用性。后者由于在成本和时间上能更好地 满足Cr污染土壤修复的要求而得到广泛的关注，其 中化学还原法是该类途径的典型方法。

本文综述了 Cr的地球化学特性和毒理学特 性、化学还原反应机理和作用特点，分析了原位和 异位化学还原法在Cr污染土壤修复中的应用。

1 Cr的地球化学特性与毒理学特性

1. Cr在土壤中的存在形式

从理论上讲，Cr可以0价至+6价的多种价态 形式存在。然而，环境中遇到的Cr主要以Cr(VI) 和Cr(HI)两种形式存在，其中又以Cr(ni)最为稳 定，Cr(VI)则可在较强的氧化性环境下存在。除 此之外其他价态的Cr在自然环境中基本上都是不稳 定的“。

在自然条件下，Cr主要以Cr(ni)的形式存在 于土壤矿物质中，包括无定形的铁锯氢氧化物、 绿锯矿及锯铁矿等⑵。在受到Cr污染的土壤中，Cr (VI)和Cr(ni)主要以吸附态或沉淀物的形式存在

［收稿日期］2012-05 -07；［修订日期］2012 -06 -07。 ［作者简介］张峰(1981-),男，江苏省昆山市人.硕 士，工程师，研究方向为土壤地下水修复。电话021-

60573175, 电由E [sailor.zhang@greenment.cn](mailto:sailor.zhang@greenment.cno)[o](mailto:sailor.zhang@greenment.cno)

于土壤颗粒的表面。

1. Cr在地下水中的存在形式

Cr在地下水中的存在形式与它的价态形式有 着密切关系。在地下水中，Cr(VI)基本是以锯 酸、锯酸盐以及重锯酸盐的形式存在，其中重洛 酸盐与锯酸盐之间存在一个缩合平衡，反应见式

1. 。该平衡受地下水pH及总Cr (VI)浓度的影 响，在pH小于6.5的情况下Cr(VI)主要以HCrO；及 C^O亍的形式存在，而在pH大于6.5的情况下则以 CrO：「占主导；随着总Cr(VI)浓度的增加，Cr2Ov- 的浓度逐渐增加，HCrOq「的浓度则呈下降趋势⑷。

2HCrO；±^Cr20^+H2O (1)

在pH小于3.0的情况下，水中Cr(DI)主要以 Cr”的形式存在，随着pH的升高，Cr\*会在水中发 生水解反应并生成CrOH2+, Cr (OH) 2+, Cr (OH) 3, CrCOH)/等物质⑷。在偏酸性至碱性条件下，Cr3+ 会形成无定形的Cr (OH) 3沉淀，在不同条件下无定 形的Cr (OH) 3还能进而结晶形成Cr (OH) 3 •比0或 Cg晶体囚o

总体来讲Cr( VI)在水中的溶解性要优于Cr (皿)。洛酸、洛酸的碱金属盐及镀盐均易溶于 水；而除了硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐以及氯化物 外，Cr(m)基本不溶于水。

* 1. 土壤对Cr的吸附性与Cr的迁移性

Cr(VI)与土壤胶体间吸附较差，在微酸性至 碱性条件下，Cr(VI)与土壤之间的吸附力很弱， 使得其在地下环境中能较快的迁移同；而cr(m) 极易被土壤胶体吸附或形成沉淀，因此能较好的吸 附于土壤颗粒上，在土壤中的迁移性能较差，在微 酸性至中等碱性条件下基本不会发生迁移。

* 1. 土壤中Cr的迁移转化

Cr在土壤中的迁移和转化主要受氧化还原反 应、沉淀、溶解、吸附、解吸等物理化学过程决 定。一般而言，Cr(VI)在环境中易于在生物和化 学的作用下转化为Cr(ID),而Cr (ID)在自然条件 下则很难转化为Cr(VI)。

* 1. Cr的毒理学特性

各种形式Cr的毒性强弱有所不同，Cr(DI) 较难为生物体吸收，因此总体毒性不大。Cr(VI) 毒性最强，基本为Cr(III)毒性的10-100倍，这 主要是由于Cr(VI)的强氧化性和更强的细胞膜穿 透性造成的⑺。因此Cr的毒性主要来自Cr(VI) 0 Cr(VI)被列为对人体危害最大的八种化学物质之 一，同时也是美国EPA公认的129种重点污染物之 一。另据报道，Cr(VI)还是致癌、致畸、致变的 三致物质，对水生生物、植物及微生物等均具有较 强的毒性丽。

2 Cr(VI)的化学还原

Cr的地球化学性质和毒理学特性分析表明， 与Cr(VI)相比，Cr(ni)具有很小的水溶性、较强 的土壤吸附性以及更低的迁移性和毒性。不同价 态的Cr在上述性质上的明显差异为Cr污染土壤修 复技术指出了一个方向，即可利用化学还原反应 将Cr(VI)还原为Cr(DI),有效降低Cr在土壤环境 中的生物毒性、迁移能力和生物可利用性，从而实 现Cr污染土壤的修复。

1. Cr(VI)的氧化性

Cr(VI)的氧化性与环境的酸碱性存在着密切 关系。在酸性条件下，Cr(VI)是一种很强的氧化 剂。酸性条件下Cr2O727Cr3+的标准氧化还原电位达 1.33 V,所以在自然界的强酸性环境中一般不存在 Cr(VI)的化合物。在碱性条件下，Cr(VI)的氧化 性则要弱一些，碱性条件下CrO：7Cr (OH) 3的标准 氧化还原电位仅为-0.13 V。

1. Cr( VI)在土壤中的还原反应

由于Cr( VI)的强氧化特性，土壤中许多还原 性物质都可以与Cr(VI)发生氧化还原反应。在 Cr2O72-还原生成Cr”时自由能降低最多，所以 Cr( VI)的还原产物一般都是Cr(ID)» 土壤中常见 的还原性物质包括水相中的Fe ( H )、还原性的S以 及土壤有机质等。

2.3影响Cr( VI)还原反应的因素

Cr(VI)在土壤中的还原反应会受多个因素的 影响，如土壤中的初始Cr (VI)浓度、土壤有机质 含量、pH、土壤空隙率和含水率等。一般来讲土 壤中初始Cr (VI)浓度越高，还原反应速率也就越 快。土壤有机碳含量与Cr (VI)的还原率呈显著正 相关，并且有机质含量越高，还原速率越快⑼。一 般情况下，还原反应速率会随着pH的增加而有所 降低，如在酸性条件下半胱氨酸对Cr( VI)的还原 速率要比在中性条件下快很多口切o

3化学还原法修复Cr污染土壤的特点

化学还原法修复Cr污染土壤是指在受Cr污染 的土壤中人为的加入某种还原性物质，通过还原剂 与土壤中的Cr (VI)发生氧化还原反应来将Cr (VI) 还原成Cr(m),从而改变Cr在土壤中的存在形态 并实现修复。与其他Cr污染土壤的修复方法相比， 化学还原法具有效果好、见效快、二次污染小、方 法适应性强、成本低等突出特点。

3.1处理效果

鉴于Cr (VI)的强氧化特性以及在自然条件下 Cr(m)很难转化为Cr (VI)的行为特点，化学还原 法对Cr污染土壤具有很好的处理效果。只要在Cr 污染土壤中投加足够量合适的还原剂，土壤中的 Cr(VI)几乎能被彻底还原成Cr(ID) o有研究表 明，当土壤有机碳质量分数达1.68%、土壤中初始 Cr(VI)含量为100|ig/g时，在30七下处理14 d, Cr (VI)可被全部还原m〕。

此外，部分还原剂与Cr( VI)发生反应后生成 的氧化产物还具有固化/稳定化的作用，能将还原 产物Cr(ID)更好地稳定在土壤中，从而进一步降 低Cr在土壤中的迁移性和生物可利用性。如使用 铁系还原剂时，Cr(VI)被还原成Cr(DI),而Fe或 Fe(II)则被氧化成 Fe (HI) , Cr (HI)能与 Fe (ID) 形成固溶体Cr’Fe\_(OH)3沉淀，该固溶体具有极 低的溶解性，能大大降低Cr(ni)在土壤中的迁移 性，提高修复效果财。

3.2反应速率

土壤中的Cr(VI)与适当的还原剂之间的氧化 还原反应发生速率很快，因此化学还原法还具有见 效快的特点。如Fe(II)与Cr( VI)之间的反应基本 能在5 min内完成；土壤有机质还原Cr (VI)的反 应在中性条件下也在数周内就能完成「⑷o

3.3二次污染

由化学还原法的作用机理可知，该方法几乎 不产生废气、废水和废渣。此外，化学还原法中可 使用的还原剂来源广泛，包括铁系、硫系、有机系 等，而这些物质中很多本来就存在于土壤中。还原 剂本身及其反应后的氧化产物普遍无毒或低毒，在 土壤中反应活性相对较低，不易与土壤中的其他物 质发生副反应。因此化学还原法的应用基本不会改 变土壤本身的物理化学性质和生态构造，具有二次 污染小的特点。

3.4适应性

化学还原法还具有适应性强的特点，其应用 基本不受土壤中Cr浓度的限制，高污染土壤和中低 污染的土壤均可使用化学还原法来进行修复。在具 体修复过程中，可根据场地条件和土壤性质选用 不同的还原剂和工程技术手段来实施修复，并根 据污染土壤中Cr(VI)的实际浓度来调整还原剂的 用量。

3.5处理成本

化学还原法通过直接在土壤中将Cr (VI)还原 成Cr( HI)的方式来完成土壤修复，无需将Cr从土 壤中提取出来，无需进行废水或废物的处理和处 置，也不需要消耗大量能源，因此处理成本相对较 低。在Cr污染土壤的原位修复工程实践中，采用化 学还原/固化稳定化法处理污染土壤的费用为4美元 /m3,远低于土壤冲洗/提取法的83〜237美元/n?、电 动修复法的25〜300美元/n?和植物修复法的18-104 美元/m'。

4化学还原法在Cr污染土壤修复中的 应用

4.1原位化学还原法

土壤的原位化学还原法是指在污染现场就地 投加或注射化学还原剂作为电子供体，并在现场利 用人工或机械设备对土壤进行有限的翻动搅拌，完 成污染物与药剂的接触混合，从而通过氧化还原反 应来实现修复。原位化学还原法不需要土壤挖掘和 外运，对现场景观地貌和地面建构筑物的影响小， 处理成本较低；但缺点是实施周期较长，且由于土 壤的非均质性以及搅拌等工程手段的限制，较难保 证处理效果的\_致性。

在Cr污染土壤的原位化学还原法中，常用的 还原剂包括硫化氢、连二亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、 硫酸亚铁、多硫化钙、Fe(H )和零价铁及其他一 些专利还原剂产品“〕。

美国华盛顿州的某超级基金场地在2002〜2003 年成功采用原位化学还原法处理场地污染源区域 受Cr (VI)污染的土壤。该修复项目选用的是一种 叫做ECOBOND®的硫基专利还原剂，处理过程中 在现场利用螺旋钻来实现土壤的翻动以及与还原 剂的混合，处理的污染土壤深度达6〜10 m。该项 目总共处理了约16 000 n?受Cr(VI)污染的土壤， Cr (VI)含量从最高时的7 500 mg/kg降至低于5 mg/ kg,从而有效实现了项目开始前制定的修复目标 (19 mg/kg) o

4.2异位化学还原法

土壤的异位化学还原法是将受污染土壤从污 染现场移至指定的防渗堆场或反应器内，在工程控 制条件下通过投加适当的还原剂对受污染土壤进行 处理，最后再将修复后的土壤回填至原处或送至其 他地方。异位化学还原法所需的修复周期相对较 短，且可通过匀化、筛分、连续搅拌等工程控制手 段来更好地实现处理效果；但挖掘和运输成本较 高，并且会明显影响现场的地貌环境，对现场建筑 物的结构稳定性也有可能产生不利影响。

Cr污染土壤的异位化学还原法成熟可靠。原 位化学还原法中使用的还原剂通常也可用于异位化 学还原法。

在英国格拉斯哥某场地曾将异位化学还原法 成功应用于Cr污染土壤的修复实验研究。在该研究 中，地表下3.5 m深度内的约lOOtCr污染土壤被挖 掘出来，并分批置于反应器中，通过一个转速为 6 r/min的带状搅拌器与硫系专利还原剂进行搅拌混 合。实验结果表明，土壤中86%的Cr(VI)被还原成 TCr (HI) o

5结论与建议

化学还原法能改变Cr在污染土壤中的存在形 态，将土壤中毒性大、迁移性强的Cr(VI)还原成 毒性小、迁移性差、生物可利用性弱的Cr(ffl), 从而有效降低土壤中的Cr对人体健康和生态环境的 危害风险，实现Cr污染土壤的修复。化学还原法具 有处理效果好、处理速率快、二次污染少、方法适 应性强、修复成本较低等突岀特点，是一种在Cr污 染土壤修复方面具有良好应用前景的处理技术。

化学还原法与固化/稳定化技术的结合能进一 步降低Cr在土壤中的迁移性和生物可利用性，强化 修复效果。因此，研究化学还原-固化/稳定化的联 合修复工艺以及开发还原稳定多效药剂或复配药剂 是化学还原法今后研究的一个重要方向。

化学还原法在Cr污染土壤修复的实际应用过 程中需注意以下问题。

1. 根据污染场地的具体特征确定修复手段。 一般对于污染范围较大的中轻度污染土壤原则上可 采用原位修复，而对于污染范围较小的重污染土壤 可采取异位修复。
2. 在应用原位化学还原法前一定要做好前期 的场地调查、污染监测和现场小试工作，为修复工 程的实施确定合理的工艺参数，尽可能避免现场的 复杂环境条件影响最终的修复效果。
3. 在确定还原剂用量时应充分考虑目标土壤 中Cr(VI)的浓度、修复目标值、土壤本身拥有的 还原性物质含量、还原剂在使用过程中的流失或分 解、土壤中其他氧化性物质的消耗等多个因素。
4. 在化学还原法应用过程中一定要注意pH 的控制，pH不仅会影响Cr (VI)在土壤中的存在形 态和氧化还原电位、Cr(M)的溶解性、吸附性和 迁移性，还会影响到还原处理的效率和速率。

参考文献

[1 ] Hellerich LA, Nikolaidis N P, Dobbs G M. Evaluation of the potential for the natural attenuation of hexavalent chromium within a sub-wetland ground water [J]. J En­viron Manage, 2008, 88(4)： 1513 - 1524.

[2 ] Richard F C, Bourg A C M. Aqueous geochemistry of chromium: A review[ J]. Water Res, 1991, 25(7)： 807-816.

[3 ] Palmer C D, Wittbrodt P R. Processes affecting the re­mediation of chromium-contaminated sites [ J ]. Environ Health Persp, 1991, 92： 25 - 40.

[4 ] Rai D, Sass B M, Moore D A. Chromium( ID) hydroly­sis constants and volubility of chromium( HI) hydroxide [J]-Inorganic, 1987, 26(3) ： 345 - 249.

[5 ] Swayambunathan V, Liao Y X, Meisel D. Stages in the evolution of colloidal chromium(HI) oxide [J]. Langmuir, 1989, 5(6)： 1423 - 1427.

[6 ] Moraetis D, Nikolaidis N P, Karatzas G P, et al. Origin and mobility of hexavalent chromium in north­eastern attica, greece[j]. Appl Geochem, 2012, 27 (6) : 1170- 1178.

[7 ] Katz S A, Salem H. The toxicology of Cr with respect to speciation： A review [J]. J Appl Toxicol, 1992, 13： 217-224.

[8 ] Shanker A K, Venkateswarlu B. Chromium： Envir mental pollution, health effects and mode of action [J].

Encycl Environ Health, 2011, 2： 650 - 659.

[9 ] Banks M K, Schwab A P, Carlos henderson leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil or­ganic content and plants [ J ]. Chemosphere, 2006, 62 (2) ： 255 -264.

[10 ] James B R, Bartlett R J. Behavior of chromium in soils： Oxidation [J]. J Environ Quality, 197沢 8: 31 -34.

[11 ]朱月珍.土壤中六价锯的吸附与还原[J〕.环境化 学，1982, 1(5) ： 359 - 364.

[12 ] Amonette J E, Rai D. Identification of noncrystalline (Fe, Cr)(OH)3 by infrared spectroscopy [J]. Clay Clay Miner, 1990, 38(2) : 129 - 136.

[13 ] Eary L E, Rai D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25T [Jl-AmJSci, 1989, 289： 180-213.

[14 ] Huang S W, Chiang P N, Liu J C. Chromate reduc­tion on humic acid derived from a peat soil-exploration of the activated sites on HAs for chromate removal [ J]. Chemosphere, 2012, 87(6) : 587 - 594.

[15 ] Jacobs J, Hardison R L, Rouse J V. In-situ remedia­tion of heavy metals using sulfur-based treatment tech­nologies [J]. Hydrovisions, 2001, 10(2) : 1 - 4.

(编辑王馨)

•信息与动态\*

从造纸黑液中回收木质素

Chemical Engineering, 2012, 119(5): 11

许多纸浆厂和造纸厂采用回收炉从废弃的牛 皮纸造纸黑液中回收钠及硫。而回收炉是工艺过程 中的瓶颈。其原因是进入锅炉管道的热流体的流量 达到设计上限，阻碍了工厂回收量的增加。美国液 体木质素公司(LLC)正在开发一项工艺，可通过 从废液中去除木质素(主要燃料组分)而解决这一 问题。该技术的另一好处是，木质素作为一种天然 聚合物，可被用于替代木材黏合剂中的苯酚等石 油基化学品，这比将木质素作为锅炉燃料的价值 大得多。

该工艺被称为序列液体木质素回收及纯化 (SLRP)技术，是一项三级步骤的连续操作工艺。 第一级，用逆流CO2气体将造纸黑液的pH从14降低 至9。随着pH的降低，木质素以一种高密度“液体 木质素”的形式沉淀出来，从而实现与造纸黑液的 相分离。上清液回用于制浆工序，液体木质素去往 第二级工序，与硫酸在搅拌反应器中发生反应。该 反应使pH降低至2,从而去除木质素中的剩余钠离 子。最后，用逆流水蒸气在固定床中浸提液体木质 素，得到固体的高纯木质素。

该工艺在大于 100 T、150 psig (1 psig=6.894 76 kPa)条件下进行。该条件可保持反应中的热量并 阻止燃烧，后者会干扰相分离的效果。整个工艺过 程中产生的超过造纸黑液原有热量的工艺热来源于 造纸黑液与CO?及硫酸的反应热。

LLC公司正在进行一项造纸黑液处理量为1 L/ min的中试试验，并计划于2013年初在工业化造纸 厂建立一座示范装置。该装置的木质素生产能力将 达5〜10t/d。一座木质素生产能力为50kt/a的工业化 工厂大约耗资2 000-3 000万美元，而改造一座回 收炉的费用将超过2亿美元。

用量子隧道复合材料检测挥发性有机物

Chemical Engineering, 2012, 119(6) : 19

英国Peratech公司与英国Durha m大学合作, 正在开发一种用于检测体积分数为(1~10) x IO?的 挥发性有机物(VOCs)的传感器。该传感器被称 为“电子鼻”，采用该公司研发的一种由导电纳 米粒子与非导电聚合物组成的量子隧道复合材料 (QTC)制造而成。当颗粒状的QTC暴露于VOCs中 时，QTC中的聚合物组分将会膨胀，使导电纳米 粒子间的距离接近到足以使电子在粒子间流动， 即形成量子隧道效应。据介绍，该传感器比现有 传感技术的响应速率更快，且可在VOCs消失时在 数秒内迅速复原。QTC技术的另一特点是耗能很 低。Peratech公司目前正寻找对该技术授权感兴趣 的公司。

金属回收

Chemical Engineering, 2012, 119(6): 11

荷兰Dinnissen工艺技术公司开发了一种从石 化厂的高黏度废渣中回收铭、钮等有价金属的专用 系统。该废渣经常含有木头、石头及铁颗粒，通常 几乎无法处理。这种黏稠的焦油状物质首先被置于 彳顷泻装置中，通过振动和摇动将废渣清空，倒入一 个由刮板和破碎器组成的刮板机中。刮板机将废渣 处理成均匀的材料，然后用涡轮输送机计量后送至 焚烧炉。在焚烧炉中，废渣被完全燃烧，只剩下纯 金属。金属在筒仓中冷却后装袋。

(以上由叶晶菁供稿)