重金属污染土壤修复的二次污染与防治

曹兴涛1，2，谷广锋1，2，王新新1，2，刘涛1，3

(1． 中海油能源发展股份有限公司北京安全环保工程技术研究院，天津 300457;  
2．中海石油环保服务(天津)有限公司，天津 300457;3． 中海油节能环保服务有限公司，天津 300457)

摘 要: 美国污染场地修复经验表明，78% 的污染场地存在重金属污染。针对重金属污染场地，常用的修复技术有 固化/稳定化、淋洗、水泥窑协同处置、植物修复等。我国固化/稳定化技术应用，占所有修复技术33%。重金属污 染场地修复需全面考虑二次污染问题。通过分析这4 种修复技术的主要环节，重点讨论了修复过程中共通的土壤 挖掘、堆放等环节，针对可能存在的水、大气、噪声、固废4 个方面的二次污染问题，提出了相应的污染防治措施，以 期能够为重金属污染场地修复设计、施工、监理等提供参考。

关键词:重金属;污染土壤;二次污染;防治

中图分类号:TQ110;X53 文献标识码:A 文章编号：1671 -3206(2019)02 -0490 -04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20181127.037

Secondary pollution prevention and control in heavy  
metal contaminated soil remediation

CAO Xing-tao1 2 ，GU Guang-feng1 2 ，WANG Xin-xin1 2 ，LIU Tao1 3

(1. CNOOC EnerTech-Beijing Safety & Environmental Protection Engineering Technology Research Institute,  
Tianjin 300457，China; 2． China Offshore Environmental Services，Tianjin 300457，China;

3. CNOOC Energy Conservation and Environmental Protection Service Co. ， Ltd. ， Tianjin 300457， China)

Abstract:Approximate 78% of the contaminated sites are suffering heavy metal pollution，as shown in the USA remediation experiences. For the heavy metal contaminated sites，solidification / stabilization，wash- ing，cement kiln coordinated disposal，phytoremediation，are widely used. The percentage of solidification / stabilization application in China is as high as 33% . The main processes of these four remediation technol­ogies were analyzed. The secondary pollution，water ，air，noise，and solid waste ，in the remediation were discussed. Then the prevention and control plan were proposed，which could be referenced for heavy met­als contaminated site remediation in the designation，construction，and supervision process. Key words:heavy metals; contaminated soil; secondary pollution; prevention and control

重金属污染能引起土壤组成与结构变化，浓度 过高时，会抑制植物生长，进入食物链后，将危害动 物与人体健康。国内外的重金属污染土壤修复技术 主要有:固化/稳定化、淋洗、水泥窑协同处置、植物 修复等［1-2］。研究人员对2017 年我国166 个成功实 施的修复项目分析显示，我国修复技术应用次数最 多的是固化稳定化、化学处理与焚烧处理，固化/稳 定化技术应用占比33%［1］。

国内修复项目周边多存在居民区等敏感目标， 开展重金属污染土壤修复工程时，必须注意修复活 动对周边环境、生态以及人体健康的影响。本文通 过分析国内外使用频率较高的重金属污染土壤修复 技术，对二次污染主要来源进行分析，并探讨防治措 施，能够为重金属污染土壤修复的二次污染防治提 供参考。

1. 土壤重金属污染修复技术

1． 1 稳定化

重金属污染物在土壤中存在的形态主要有:酸 可提取态、可还原态、可氧化态、残渣态［3］。重金属 稳定化修复是指通过向土壤中添加稳定化药剂，使 可交换态的重金属转变为残渣态，降低重金属的溶 解迁移性能，以降低其对生态环境的毒性。常用的 稳定化药剂包括:碱性药剂、含磷药剂、含铁药剂、氧 化铝、氧化锰、沸石、粘土、硫化物、螯合物、生物炭与

收稿日期:2018-06-15 修改稿日期:2018-07-27

基金项目：天津院市合作基金项目(16YFXTSF00500)冲海油能源发展股份有限公司科技项目*(*HFKJ-AQ201601)

作者简介:曹兴涛(1985-)，男，四川宜宾人，工程师，博士，主要研究方向为场地调查评估、重金属稳定化修复、石油污染 修复。电话:13820760911 ， E - mail:caoxt2@ cnooc. com. cn

有机肥等［4-5］。磷酸盐类化合物为常用的稳定化药 剂之一，其可在一定 pH 条件下与重金属离子反应 生成稳定的重金属矿物盐;磷酸类矿物盐可通过表 面吸附与络合反应降低重金属离子迁移性;某些重 金属阳离子可与羟基磷灰石晶格中的钙离子发生交 换反应进入晶格，使重金属离子稳定化［6］。常用的 碱性药剂有石灰石、生石灰、氧化镁、氧化铝、氢氧化 镁、碳酸镁、水合金属氧化物、羟基氧化物和金属碳 酸盐［4］。

1． 2 淋洗 土壤淋洗修复技术是将淋洗液投加至土壤 中，使重金属通过络合、溶解等作用，由土壤固相 转移至液相，从而降低土壤中重金属含量。常用 的淋洗液有:水、无机酸、有机酸、碱、聚丙烯酰胺 等。研究表明柠檬酸溶液对土壤中Cu、Pb、Cd的 去除率分别达 89． 37%，72． 11% ，86．39%，可有效 降低土壤中酸可提取态与酸可还原态的 Cu、 Pb、 Cd 的含量，可氧化态与残渣态的含量淋洗前后基 本无变化［7］。 多级筛分式淋洗采用清水作为淋洗 液，依靠物理淋洗将污染土壤按照粒径大小分成 砾石、砂土、粘土等组分，将粗颗粒表面的污染物 去除，淋洗后污染物富集的淋洗废水通过投加氧 化药剂去除有机污染物后，再投加聚丙烯酰胺形 成氢氧化铁矶花，可将90% ~95%的实现重金属 淋洗与稳定化［8］。

1． 3 超积累植物修复 超积累植物是指能够超量积累重金属的植物， 一般认为其地上部分或叶片内某种重金属含量超过 该重金属在一般植物体内的 100 倍。 常见的超积累 植物有蜈蚣草、拟南芥菜、东南景天等。 超积累植物 的修复机制主要有：①螯合作用;②离子区隔化作 用;③细胞修复机制;④生物转化等。研究表明，适 量的 Gallic acid 与 DA-6 联合使用，能显著的提高黑 麦草对Cd、Pb、Cu、Zn污染土壤的修复效率；当Gal- lic acid 与 DA-6 联合使用后，黑麦草对 Cd、Zn 的富 集系数达到了3．76，8．403［9］。

1． 4 电动修复

电动修复是通过对土壤施加直流电场，通过电 场作用使重金属离子迁移至电极，从而实现重金属 污染物去除。 可以向电极区加入缓冲溶液，控制电 极区pH,减少阴极产生的OH-与重金属形成沉淀 导致迁移速率降低;加入表面活性剂、络合剂等提高 重金属的迁移性能。 对 Cd 浓度为156．27 mg/kg 污 染土壤采用电动修复，电压梯度越高，H变化越快， 阳极 pH 整体偏酸性，最低 pH 至 1，阴极 pH 为碱 性，最高 pH 达 14［10］。

1. 重金属污染土壤修复二次污染来源 2． 1 水污染

重金属污染土壤修复过程中的水污染主要来自 基坑积水、淋洗废水、地表径流污水、洗车污水、修复 药剂、生活污水等。

在重金属污染稳定化修复过程中，通常会加入 修复药剂。 修复药剂所含有的阴离子，如 S2－、 SO2-、PO3-、OH-等，反应产物如Fe3+，以及微生物 营养物等物质，会造成地下水硫酸盐、总磷、pH、色 度、COD超标等。对于阳离子类重金属污染，如Pb、 Zn、Cd、Cu,常用的材料是碱性材料和含磷材料，碱 性材料需要土壤为碱性条件才能起到稳定作用，土 壤的酸碱缓冲能力及降水对其长期稳定效果影响很 大,Pb、Zn等金属在强碱环境中，其浸出会增大，因 此对于这两种重金属处理时需控制碱性药剂使用 量［4］。 原位修复过程中，往往存在修复药剂过量使 用的情况，过量的药剂，以及药剂不均匀分布也会造 成污染。 土壤 pH 条件对电动修复效果影响显 著［10］，在阴极添加缓冲溶液，如柠檬酸-柠檬酸钠缓 冲溶液，维持土壤偏酸性条件，有利于重金属污染物 去除，因此须控制缓冲溶液用量，防止过量药剂造成 污染。

异位修复挖掘遇到含水层时，需要进行基坑降 水。 重金属等污染物可能已迁移至地下水中，导致 地下水中污染物含量超标，如随意排放，则造成二次 污染。

多级筛分淋洗可以将土壤按粒径分级，并去除 粗颗粒表面松散附着的污染物，淋洗后，部分污染物 转移至水相，导致水中重金属、有机质等物质含量 超标［5］。

2． 2 大气污染

重金属污染土壤修复项目大气污染主要来自： 清挖、运输、堆放过程，水泥窑协同处理过程等。

对于异位修复，清挖为修复过程中的重要环节， 部分重金属污染土壤伴随VOC/SVOC污染。因此 在土壤清挖、运转、回填、破碎等过程中，污染土壤的 无序挖掘、不封闭式运输等现象,将导致扬尘、V OC/ SVOC、部分挥发性重金属（如Hg）发生逸散与泄露, 造成土壤周边区域内颗粒物、有机物、重金属浓度上 升，对环境造成影响［11］。

重金属污染土壤水泥窑协同处置过程中，应注 意上料过程中污染物的挥发和粉尘、不完全燃烧排 放的有毒有害物质，以及尾气中的粉尘污染。

此外，修复施工过程中使用的机械设备与设施， 如挖掘机、推土机、筛分破碎机等尾气排放，也可能 成为二次污染来源。

2． 3 固体废物污染

重金属污染土壤修复过程中的固体废物主要包 括:①场地平整与清挖产生的建筑垃圾;②多级筛分 淋洗产生的泥饼;③尾气处理产生的活性炭;④修复 药剂包装袋;⑤水处理产生的污泥;⑥废弃的手套、 口罩、工服等;⑦超积累植物的果实、根、茎、叶等;⑧ 生活垃圾;⑨挖掘发现的危险废物等。

2． 4 噪声污染

噪声污染主要由机械设备、运输车辆等，各部件 间的摩擦、撞击或非平衡力，使机械部件和壳体产生 振动产生。 机械噪声主要来自现场的施工机械，如 挖土机、铲车、振动筛、破碎设备、风机、水泵、搅拌 机、吊车、发电机等［12］。 现场施工过程的敲打、指 挥、装卸以及车辆噪声等，也会对周边人群产生 影响。

1. 重金属污染土壤修复二次污染防治 3． 1 水污染防治

为防止修复药剂带来的水污染，在选用固化/稳 定化药剂时，应当选用能够降低重金属的生物有效 性、毒性和迁移性能的药剂，主要考虑以下3方面因 素:①在自然条件下，稳定化效果的持久性能;②药 剂的环境友好性能;③施工工艺的适用性与环境友 好性。 同时，应当注意药剂的用量，避免造成地表水 富营养化和地下水污染。 使用硫化物作为稳定化药 剂时，需将处理环境pH控制为中性到碱性，防止酸 性条件下硫化物水解［5］。

土壤暂存、筛分破碎、混合加药、养护堆放、洗涤 等区域应做好防渗，雨季时用防雨布覆盖堆体，厂区 道路硬化处理，防止雨水冲刷造成污染。 对于地表 径流带来的污染，做好雨污分流，雨水进入市政 管网。

对于处理基坑积水以及土壤淋洗废水，应在修 复场地内设立污水处理系统。 重金属修复场地内配 套的污水处理系统一般由沉淀、过滤、吸附等单元组 成。 废水处理达标后，方可入市政管网，或在厂区道 路与土堆喷洒抑制扬尘。

3． 2 大气污染防治

对于重金属污染土壤修复过程中的大气污染， 可从以下4点进行预防：①加强挖掘、运输过程管 理，挖掘施工过程中，需喷雾降尘，同时应遮盖土堆 与车载土体，淋洗出厂车辆轮胎，清扫厂区道路，以 降低扬尘影响;②在含有VOC/SVOC的污染土壤挖 掘与处理过程中，应采用小面积开挖、分层、分区开 挖的方式，尽量减少有机物的暴露时间，在修复施工 地配备异味控制药剂、喷洒设备或其它除臭设施，对 于裸露基坑断面，需喷洒气味抑制剂，基坑可用高密 度聚乙烯膜覆盖，防治异味扩散［13］; ③利用手持式 VOC 检测器在厂区周边以及土壤处理车间尾气排放 口，重点监测下风向，进行巡检，发现VOC超标时，及 时上报，并调整施工;异位处理的土壤，应在负压环境 的内进行破碎、筛分、加药、翻抛施工作业，尾气收集 并处理达标后方可排放，当尾气排放浓度超标时，应 及时更换吸附介质［14］; ④施工机械与运输车辆必须 使用符合国家标准的燃料，安装尾气处理净化设备， 所有车辆必须定期检测尾气排放情况。

3． 3 固体废物污染防治

重金属修复现场的固体废物污染防治，可从以 下4 方面进行:①当现场的建筑垃圾重金属浸出超 标时，应洗涤达标后再按照市政要求处置;②废活性 炭、水处理污泥、收获的超积累植物、挖掘发现的危 险废物、废弃劳保用品等，按照危险废物的管理要 求，委托具有相应资质的单位处置;③实行生活垃圾 分类制度，定期交由环卫部门集中处理，严禁生活垃 圾与危险废物混合;④对于超积累植物的根、茎、叶 等，可以采用焚烧、压缩填埋等方式进行处置，避免 植物组织返回土壤［9］。

3． 4 噪声污染防治

为预防修复过程中的噪声污染，可从以下3方 面着手:①科学管理施工现场设备，尽量使用噪音低 的机械设备，对强噪音设备安装遮挡等隔音装置，定 期做好设备维护保养，降低施工噪声;②科学管理现 场设备布局，避免同一地点安排大量动力机械设备， 合理安排现场强噪声施工活动，合理调配往来车辆; ③合理安排施工时间，避免夜间施工扰民凶。 3． 5 重金属污染土壤修复二次污染防治案例

浙江省一金属加工厂停产场地退役后，经场地 调查与风险评估，需要修复 Cd、Cr、Ni 污染土壤 1 500 m3，采用稳定化-异位处置的工艺进行修复。 污染土壤经挖掘、破碎均质、添加重金属稳定剂、搅 拌混合、覆盖养护，修复药剂主要成分为黏土矿物、 铁氧化物、金属螯合物和激发剂，评估合格后异位填 埋至指定区域［15］。 二次污染防治贯穿于施工全过 程，通过施工人员的培训与技术交底，制定合理方 案，并对过程进行控制，避免二次污染。 3．5．1 水污染防治 修复施工期废水主要来自于 基坑积水、车辆冲洗废水，废水经处理并委托有资质 的单位进行水质检测，达到《污水综合排放标准》 后，经污水排放站同意后，进行纳管排放。 3．5．2 大气污染防治 修复施工期大气污染物主 要为粉尘。 为控制粉尘污染，制定了大风天气施工 方案，采取及时清扫、洒水、冲洗等措施控制扬尘。 3．5．3 固体废物污染防治 为防止填埋区固体废 物污染，填埋区严格依据设计方案，通过材料防渗隔 离，表面覆盖洁净土壤，避免处理后的土壤暴露于空 气中。

4 结束语

本研究分析了重金属污染土壤常用的固化/稳 定化、淋洗、水泥窑协同处置、植物修复技术自身可 能存在的二次污染，并对土壤清挖、破碎、堆放等修 复过程中的二次污染及其防治措施进行探讨。为防 止污染修复施工对人体、周边环境造成危害，组织、 施工、监理等各方应充分做好防护措施。应科学设 计修复方案，科学选用修复药剂，优先选择环境友好 型修复药剂，选用二次污染低的工艺路线，并做好污 染防治配套工作，修复现场规范施工，加强监管，避 免二次污染。

参考文献:

1. 王艳伟，李书鹏，康绍果，等. 中国工业污染场地修复

发展状况分析J].环境工程,2017,35(10): 175-178.

1. 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.

1. 王康乐,韩枫,董岁明,等. 重金属存在形态随时间变

化的研究J].应用化工,2013,42(1) :191-194.

1. 宋云,李培中,郝润琴.我国土壤固化/稳定化技术应

用现状及建议J].环境保护,2015,43 (15):28,33.

1. 王加华,张峰,马烈. 重金属污染土壤稳定化修复药剂

研究进展DJ].中国资源综合利用，2016,34(2):49-52.

1. 赵修显,陈东辉,曹卫宇,等. 基于一种硫磷复配体系 的土壤化学固定技术研究J].应用化工，2017,46
2. :200-205.
3. 邢宇,党志,孙贝丽,等. 柠檬酸淋洗去除电子垃圾污 染土壤中的重金属J].化工环保，2014,34 (2): 110-113.
4. 熊惠磊,王璇,马骏,等. 多级筛分式淋洗设备在复合 污染土壤修复项目中的工程应用[J].环境工程， 2016,34(7):181-185.
5. 侯琪琪,景俏丽,董岁明,等. Gallic acid 与 DA-6 强化 黑麦草修复复合重金属(Cd、Pb、Cu、Zn)污染土壤的 研究J].应用化工,2018,47(3):425428.
6. 徐磊,刘国,许文来. 低污染浓度重金属 Cd 污染土壤 的电动修复研究J].工业安全与环保,2015,41 (3): 4-6.
7. 马妍,董彬彬,杜晓明,等. 挥发及半挥发性有机物污 染场地异位修复技术的二次污染及其防治J].环境 工程,2017,35(4):174-178.
8. 丁亮,王水,曲常胜,等. 污染场地修复工程二次污染 防治研究 DJ].生态经济,2016,32(10): 189-192.
9. 高耘飞.浅谈土壤修复工程实施过程中的二次污染控 制 J].工程技术,2016,19(6):145.
10. 王水,丁亮,李冰,等. 污染场地修复工程环境监理研 究 J].生态经济,2015,31 (10) : 146-149.
11. 周昱,保嶽,徐晓晶,等. 工业场地重金属污染土壤异 位稳定化修复工程J].工业安全与环保,2015,41
12. :24-26.

( 上接第 489 页)

1. 俞云祺.电子气中杂质对半导体器件的影响J].低温 与特气,1991(2) :9-12.
2. Telgheder U, Khvostikov V A. Collection and determina­tion of metal contaminants in gases[J] . Journal of Analyt­ical Atomic Spectrometry, 1997, 12(1 ) : 1 -6.
3. Bulanov A D, Pimenov V G. Determination of impurities in monoisotopic silicon tetrafluoride[J] . Inorganic Materials, 2004, 40(7) : 754-759.
4. 钱慧娟.活性炭用于四氟化硅的净化[J].生物质化学 工程,1983(12):474-475.
5. 维塔尔•雷万卡尔，贾米勒•伊布拉希姆.用于纯化 四氟化硅的方法：CN, 101918311 回.2010-12-15.
6. Revankar V, Ibrahim J. Method for treatment of a gas stream containing silicon tetrafluoride and hydrogen chlo­ride: US, 0092530[P] . 2009-04-09.
7. 大塚丰三,木次直道,朱心才. 高纯四氟化硅的制造方 法[J].低温与特气，1986(1) :43-47.

120]百武宏之,原田功，古藤信彦.四弗化珪素力精製方 法：JP,64051314 [P] . 1989-11-14.

[21] Atobe Hitoshi, Masakazu Oka, Toraichi Kaneko. Produc­tion and use of tetrafluorosilane: EP, 006374[P] . 2003­01-23.

122]西迁俊彦，真田幸广，原田功，等.四弗化珪素

精製方法:JP, 1282115 [P] .1989-11-14.

23] 岳立平,蒋玉贵,柳彤,等. 一种四氟化硅的除水方法: CN,105347348[P].2016-02-24.

@4]中川伸介，中村隆一，荣山茂郎，等.四弗化珪素®精 製法:JP,018331 [P] .2004-)1-22.

1. 胡琳.改性活性炭吸附去除氟硅酸中砷的研究[D].贵 阳:贵州大学,2008.
2. 麻生真次，冈田自子，原田功，等.四弗化珪素®精製 方法：JP, 128412 [P] .2003-05-08.
3. 古藤信彦，百武宏之，原田功，等.四弗化珪素X®精 製方法:JP,64052604 [P] . 1989-02-28.
4. 唐安江,刘松林,张妙鹤,等. 四氟化硅气体中杂质碘 的净化方法：CN, 103011172 [P] .2013-04-03.
5. Atobe Hitoshi, Kawasaki. Production of tetrafluorsilane: EP,1406837[P] .2003-01-23.
6. Naomichi Kitsugi, Tokorozawa. Method of refining silicon tetrafluoride gas:US,4457901[P] . 1984-07-03.