

原位化学修复技术在某 Cr(VI) 污染场地 地下水应用研究

李慧芳^{1,2}, 陈文芳^{1,2}, 陈磊磊^{1,2}, 石巍巍^{1,2}, 王瑞龙^{1,2}, 师亚坤^{1,2}, 景琦^{1,2}, 王梦石^{1,2}

(1. 河南省地质矿产勘查开发局第一地质环境调查院, 河南 郑州 450000;

2. 河南省地质环境生态修复工程技术研究中心, 河南 郑州 450000)

摘要: 针对某场地地下水 Cr(VI) 污染问题, 运用单一变量法研究了 4 种单一药剂及 4 种复合药剂对 Cr(VI) 的去除率, 分析了浸提浓度、药剂施用量、药剂稀释倍数、酸的添加等因素对场地地下水原位修复效果的影响, 并通过扫描电镜和 X 射线衍射对反应产物进行分析。结果表明: 药剂多硫化钙与 Cr(VI) 的摩尔比为 2:1 时修复效果最佳。场地含水层砂粒用不同浓度污染水浸提后 Cr(VI) 浓度呈线性分布; 每立方米 Cr(VI) 污染含水层 (浸提浓度为 100 mg/L) 需要 1.65 L 多硫化钙药剂 (浓度为 2.9×10^5 mg/L) 实现还原修复; 多硫化钙的稀释倍数对 Cr(VI) 的去除率影响不大; 酸的添加对多硫化钙还原 Cr(VI) 有促进作用; 多硫化钙与 Cr(VI) 的反应产物中有羟基磷灰石和单质硫。研究表明柠檬酸和多硫化钙的组合药剂对某 Cr(VI) 污染场地地下水修复效果较好, 但其反应产物可能会对场地含水层的渗透性造成一定的影响。

关键词: 地下水污染; Cr(VI) 污染; 原位化学修复; 多硫化钙; 柠檬酸; 渗透性

中图分类号: X523; TV211.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2022)03-0081-08

Application of in-situ chemical remediation technology to groundwater in a Cr(VI) contaminated site

LI Huifang^{1,2}, CHEN Wenfang^{1,2}, CHEN Leilei^{1,2}, SHI Weiwei^{1,2}, WANG Ruilong^{1,2},
SHI Yakun^{1,2}, JING Qi^{1,2}, WANG Mengshi^{1,2}

(1. The First Geological Environment Investigation Institute of Geological Mineral Prospecting Development of Henan Province, Zhengzhou 450000, China; 2. Engineering Technology Research Center for Geo-environmental Ecological Restoration of Henan Province, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: In view of the pollution of Cr(VI) in the groundwater of a contaminated site, we studied the removal rate of Cr(VI) by four individual agents and four compound agents by single variable method. The effects of extraction concentration, dosage of reagent, dilution ratio of reagent and acid addition on the in-situ remediation of groundwater were discussed, and the reaction products were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results showed that the best remediation effect was obtained when the molar ratio of calcium polysulfide to Cr(VI) was 2:1. The concentration of Cr(VI) in the sand particles from the site aquifer showed a linear distribution after leaching with polluted water of different concentrations. Each cubic meter of Cr(VI) contaminated aquifer of the site (leached at 100 mg/L) required 1.65 L of 0.29×10^6 mg/L calcium polysulfide to achieve total remediation. The dilution ratio of calcium polysulfide had little effect on the removal rate of Cr(VI); however, the addition of acid can promote the reduction of Cr(VI) by calcium polysulfide. The reaction products of calcium polysulfide with Cr(VI) included hydroxyapatite and elemental sulfur. This study shows that the combination of citric acid and calcium polysulfide has a good effect on the remediation of the Cr(VI) contaminated site, but the re-

收稿日期: 2021-08-05; 修回日期: 2021-12-03

基金项目: 河南省自然资源科研项目 (豫自然资函[2019]373号-8)

作者简介: 李慧芳 (1991-), 女, 河南新郑人, 硕士, 助理工程师, 研究方向为环境污染修复。

通讯作者: 陈文芳 (1983-), 女, 河南焦作人, 硕士, 高级工程师, 研究方向为生态环境修复。

action products may have a certain influence on the permeability of the site aquifer.

Key words: groundwater pollution; Cr(VI) pollution; in-situ chemical remediation; calcium polysulfide; citric acid; permeability

1 研究背景

铬作为战略金属资源,在工业领域应用广泛。铬渣中含有致癌物铬酸钙和剧毒物质六价铬(Cr(VI)),如果铬渣没有得到有效处理,就会成为持久的污染源,随降水渗透到周围的土壤与水体中,还会通过补、径、排对周围地下水造成不同程度的Cr(VI)污染^[1]。据资料显示,Cr(VI)的毒性比Cr(III)高出500~1000倍^[2-3]。因此,地下水Cr(VI)污染问题亟待解决。

Cr(VI)污染地下水修复技术分为抽出-处理技术、微生物修复技术、电动力学修复技术以及原位化学修复技术等。抽出-处理技术适用于地下水埋设深、Cr(VI)污染浓度高的区域,而且修复效果受污染场地岩性、含水层厚度等因素的影响较大。微生物修复技术操作简单,费用低,但限制条件多,应用案例较少。电动力学修复技术能高效去除电极附近地下水中的Cr(VI),但是能耗大、成本高,还可能在修复过程中造成土壤理化性质、地下水成分以及微生物群落的变化^[4-6]。原位化学修复技术成本低、处理范围广、二次污染小,因其绿色、高效等优点,已成为地下水污染修复技术的发展趋势。

目前,原位化学修复技术修复效果较好的药剂有硫酸亚铁、纳米零价铁、连二亚硫酸钠、多硫化钙等。李玲等^[7]研究了硫酸亚铁的投加量及硫酸亚铁与石灰联用情况下Cr(VI)的去除率和总Cr的浸出毒性,结果表明Cr(VI)的去除率和总Cr浸出毒性的降低率均能达到98%以上。杨武等^[8]采用硫酸亚铁、多硫化钙、硫酸亚铁与多硫化钙复合、硫酸亚铁与水泥复合4种药剂对湖南省某铬盐厂污染土壤进行了还原及稳定化实验,结果表明硫酸亚铁与多硫化钙复合药剂对Cr(VI)的整体还原效果最好,硫酸亚铁和水泥复合药剂对土壤Cr(VI)的稳定性最好。胡婧琳等^[9]与邱沙等^[10]的研究中也有类似结论,即硫酸亚铁对Cr(VI)有较好的修复效果。刘晓丹等^[11]在多硫化物修复地下水Cr(VI)污染柱实验中发现,多硫化物不仅能有效去除孔隙水中的Cr(VI),还能在地下多孔介质中建立有效的还原区域,在一定时间内持续修复地下水中的Cr(VI)。张亭亭等^[12]采用多硫化钙对Cr(VI)污染土壤进行了稳定化处理,结果表明,随着多硫化钙添加量和养护

龄期的增加,稳定土中Cr(VI)的含量逐渐降低,多硫化钙可使稳定土在较长龄期内保持良好的还原性。胡月等^[13]研究了pH、温度、铁锰阳离子、腐殖酸等因素对多硫化钙还原Cr(VI)的影响,结果表明,中性、弱酸性或较高温度的水环境有利于地下水中Cr(VI)的去除,Mn(II)与Fe(III)对多硫化钙与Cr(VI)的反应有促进作用;腐殖酸会阻碍多硫化钙与Cr(VI)反应。朱巧红等^[14]与许超等^[15]的研究中也有类似结论,即多硫化钙对土壤和地下水中的Cr(VI)污染有较好的修复效果。Li等^[16]采用双指标正交试验研究了多硫化钙、沸石和水泥联合修复Cr(VI)污染土壤的最佳配比,试验结果表明,多硫化钙的量为3倍、沸石量为15%、水泥量为20%对Cr(VI)污染土壤联合修复的效果最佳。刘晓磊^[17]利用富铁黏土矿绿脱石,在有机酸参与条件下与Cr(VI)反应,结果表明,柠檬酸会抑制体系中铬的还原速率,酒石酸和苹果酸会促进体系中铬的还原速率。王棣等^[18]采用纳米铁原位注入法对地下水中的Cr(VI)进行了修复,结果表明注入井中Cr(VI)的去除率能达到99%。李淑彩等^[19]在湖北省郧县采用铁系和硫系等药剂无害化处理了近 $16 \times 10^4 \text{ m}^3$ 重金属污染土壤。刘益风等^[20]在重庆市某Cr(VI)污染场地实施了原位化学还原及稳定化修复工程,采用加压注入井与高压旋喷相结合的工艺进行灌注,灌注还原剂和稳定剂共594.716 t,成功修复Cr(VI)污染土壤面积约12 246.9 m^2 。

国内外关于地下水Cr(VI)污染处理的研究虽多,但原位化学修复技术在场址工程中的应用较少,对原位修复的影响因素也鲜有研究。本文主要针对某Cr(VI)污染场地研究修复药剂及浸提浓度、药剂施用量、药剂稀释倍数、酸的添加等因素对该场地修复的影响,同时在该Cr(VI)污染场地进行原位化学修复,旨在筛选出适合该场地的修复药剂,并在工程应用中检验该药剂的修复效果,对Cr(VI)污染场地原位化学修复具有一定的参考意义。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

实验采用的药剂主要有磷酸,硫酸,盐酸,乙酸,柠檬酸,丙酮,重铬酸钾,二苯基碳酰二肼,硫酸亚铁,连二亚硫酸钠,多硫化钙,硫代硫酸钠等,以上药

剂均为分析纯;实验用水来自某Cr(VI)污染场地地下水,根据实验需要,用去离子水稀释至所需浓度。

实验仪器包括 PHS-3C 型酸度计(上海仪电科学仪器股份有限公司)、SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司)、TU1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)、METTLER TOLEDO XS204 电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)以及 Jeol JSM-6390 LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)、D/MAX 2500PC 型 X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司)等。

2.2 实验方法

2.2.1 还原药剂对 Cr(VI) 去除率的研究 采用单一变量法,研究还原药剂投加量对 Cr(VI) 的去除效果。还原药剂包括 4 种单一还原药剂(七水合硫酸亚铁、连二亚硫酸钠、多硫化钙、硫代硫酸钠)和 4 种复合还原药剂(硫酸亚铁与连二亚硫酸钠摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1 以及硫酸亚铁与多硫化钙摩尔比为 1:1)。按照摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1 的药剂与 Cr(VI) 的比例设计实验,还原药剂与 Cr(VI) 等体积混合,反应历时 2 h 后取样分析 Cr(VI) 的浓度。

2.2.2 原位注入影响因素的研究 采用单一变量法,研究原位注入的 4 种影响因素,为场地原位化学修复提供依据。各影响因素及研究方法如下:

(1)砂粒浸提对 Cr(VI) 的去除效果。向一定量的砂粒中分别加入 0、40、80、120、160 mg/L 的 Cr(VI) 污染地下水,搅拌均匀,之后每 0.5 h 搅拌 1 次,2 h 后取样分析 Cr(VI) 浓度。

(2)药剂施用量对 Cr(VI) 去除率的影响。向一定量的砂粒中分别加入 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mL 还原药剂,搅拌均匀,之后每 0.5 h 搅拌 1 次,2 h 后取样分析 Cr(VI) 浓度。

(3)药剂稀释倍数对 Cr(VI) 去除率的影响。分别将还原药剂稀释 10 倍、20 倍、30 倍、40 倍、50 倍、100 倍、200 倍、300 倍,反应 2 h 后取样分析 Cr(VI) 浓度。

(4)酸的添加对 Cr(VI) 去除率的影响。在不加酸、加盐酸、加柠檬酸、加乙酸 4 种情况下,反应 2 h 后取样分析 Cr(VI) 浓度。

2.2.3 原位化学修复技术在场地下水中的应用

根据室内实验研究得出的最佳药剂及最佳修复条件,在某 Cr(VI) 污染场地开展野外原位化学修复实验,采用原位一体自吸式注入系统将药剂注入含水

层,定期采样监测 Cr(VI) 浓度变化情况。

2.2.4 反应产物探究 与还原药剂反应后生成的反应产物的分析方法如下:

(1)砂粒表面扫描电镜分析。某 Cr(VI) 污染场地砂粒经过筛分后取一部分反应前的砂粒作为样品 1,与多硫化钙反应后的砂粒作为样品 2,将样品 1 和样品 2 做扫描电镜分析。

(2)X 射线衍射分析。对于某 Cr(VI) 污染场地地下水按照最佳比例与还原药剂反应后,对反应产物抽滤,将所得固体成分在烘箱中烘干,研磨成粉,做 X 射线衍射分析。

3 结果与分析

3.1 还原药剂对 Cr(VI) 的去除率

3.1.1 单一药剂对 Cr(VI) 的去除率 实验选取了 4 种单一药剂,即七水合硫酸亚铁、连二亚硫酸钠、多硫化钙和硫代硫酸钠,按照药剂与 Cr(VI) 的摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1 开展实验,4 种单一药剂在不同比例条件下对 Cr(VI) 的去除率实验结果见图 1。由图 1 可以看出,随着硫酸亚铁、连二亚硫酸钠、多硫化钙 3 种药剂与 Cr(VI) 摩尔比的增大,Cr(VI) 的去除率依次升高,硫酸亚铁在摩尔比为 4:1 时去除率接近 100%,连二亚硫酸钠在摩尔比为 5:1 时去除率接近 100%,多硫化钙在摩尔比为 2:1 时去除率接近 100%,该 3 种药剂在研究范围内均能将 Cr(VI) 的浓度降低至地下水质量标准Ⅲ类水的浓度(0.05 mg/L)以下^[21]。因此硫酸亚铁、连二亚硫酸钠、多硫化钙与 Cr(VI) 反应的最佳摩尔比分别为 4:1、5:1、2:1。硫代硫酸钠与 Cr(VI) 的反应中,随着摩尔比的增加,Cr(VI) 的去除率为 50%~55%,去除率较低,说明硫代硫酸钠与 Cr(VI) 反应效果不佳。

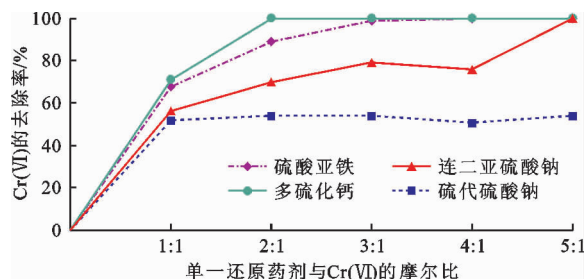


图1 4种单一药剂在不同摩尔比条件下对Cr(VI)的去除率

在加入硫酸亚铁的Cr(VI)污染水中,Cr(VI)与Fe(Ⅱ)反应生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ 等固态物^[22],从而降低了水中Cr(VI)的浓度;在加入连二亚硫酸钠的Cr(VI)污染水中,连二亚硫酸根在水

中解离出高活性的 $\text{SO}_2^- \cdot$ 自由基,反应生成硫酸铬等物质^[23];多硫化钙为混合物,其主要成分有 S_x^{2-} , (x 一般为 4 或 5)、 HS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 等,这些物质均可以将 Cr(VI) 还原成 Cr(III) ,生成硫酸钙及氢氧化铬等物质^[24]。

3.1.2 复合药剂对 Cr(VI) 的去除率 实验选取了 4 种复合药剂,即七水合硫酸亚铁与连二亚硫酸钠(摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1)组成的复合药剂和七水合硫酸亚铁与多硫化钙(摩尔比为 1:1)组成的复合药剂,4 种复合药剂在不同摩尔比条件下对 Cr(VI) 的去除率实验结果见图 2。由图 2 可以看出,分别加入 4 种复合药剂后, Cr(VI) 的浓度均有不同程度的降低,在研究范围内能将 Cr(VI) 的含量降低至地下水质量标准Ⅲ类水的浓度(0.05 mg/L)以下^[21]。七水合硫酸亚铁与连二亚硫酸钠(摩尔比分别为 1:1、2:1、3:1)组成的复合药剂与 Cr(VI) 反应时,随着摩尔比的升高, Cr(VI) 的去除率依次增大,均在 4:1 时接近 100%;七水合硫酸亚铁与多硫化钙(摩尔比为 1:1)组成的复合药剂与 Cr(VI) 反应时,随着摩尔比的增加, Cr(VI) 的去除率也依次增大,在 4:1 时接近 100%。因此,4 种复合药剂与 Cr(VI) 反应的最佳摩尔比均为 4:1。

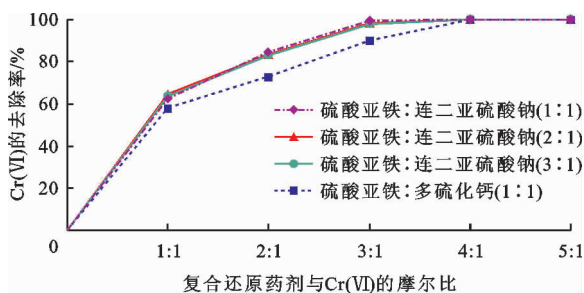


图 2 4 种复合药剂在不同摩尔比条件下对 Cr(VI) 的去除率

综上所述,硫酸亚铁还原 Cr(VI) 的最佳摩尔比为 4:1,硫酸亚铁与其他药剂组成的复合药剂还原 Cr(VI) 的最佳摩尔比亦为 4:1;连二亚硫酸钠还原 Cr(VI) 的最佳摩尔比为 5:1;硫代硫酸钠还原 Cr(VI) 时, Cr(VI) 的浓度在研究范围内不能达到地下水Ⅲ类质量标准;多硫化钙还原 Cr(VI) 的最佳摩尔比为 2:1。当还原单位同等浓度 Cr(VI) 时,还原剂的用量大小排序为多硫化钙 < 硫酸亚铁 = 硫酸亚铁复合药剂 < 连二亚硫酸钠 < 硫代硫酸钠。因此,选用多硫化钙作为还原药剂时修复效果最佳且用量最少,最佳摩尔比为 2:1。

3.2 原位注入影响因素研究

3.2.1 砂粒浸提 Cr(VI) 浓度的确定

场地地下水的 Cr(VI) 浓度约为 0 ~ 160 mg/L 不等。污染场地中的一部分 Cr(VI) 存在于地下水中,另一部分吸附在含水层砂粒表面。为了能真实反映地下水的污染情况,用不同 Cr(VI) 浓度的地下水对砂粒中的 Cr(VI) 进行浸提,研究浸提前后地下水中 Cr(VI) 的浓度变化。砂粒取自于污染场地约 10 m 深处的含水层。用于浸提的污染地下水 Cr(VI) 浓度分别为 40、80、120、160 mg/L,为了对比还采用了蒸馏水(Cr(VI) 浓度为 0)进行浸提,浸提前后水中 Cr(VI) 的浓度变化如图 3 所示(图中地下水 1、2、3、4 依次代表浸提前 Cr(VI) 浓度为 40、80、120、160 mg/L 的地下水)。

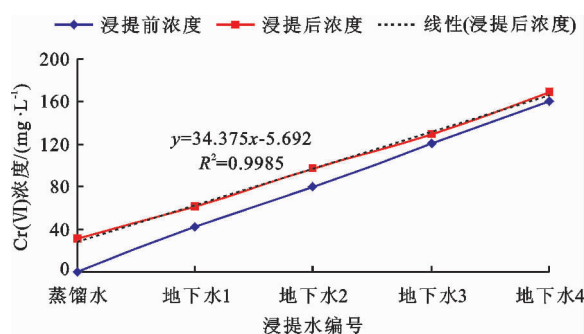


图 3 不同 Cr(VI) 浓度的地下水对污染砂粒浸提前后水中 Cr(VI) 浓度的变化

从图 3 可以看出:(1)用蒸馏水对污染砂粒浸提前后 Cr(VI) 浓度差值最高,为 30.692 mg/L; Cr(VI) 浓度为 160.714 mg/L 的地下水,浸提前后浓度差值最低,为 7.813 mg/L。这是因为砂粒表面的 Cr(VI) 与水中的 Cr(VI) 存在吸附-脱附平衡,水中 Cr(VI) 的浓度越低,吸附在砂粒表面 Cr(VI) 的脱附能力越强,反之,水中 Cr(VI) 的浓度越高,吸附在砂粒表面 Cr(VI) 的脱附能力越弱,因此,随着地下水 Cr(VI) 浓度的增加,浸提前后 Cr(VI) 浓度的差值越小。(2)浸提后 Cr(VI) 浓度呈线性分布,相关性系数为 0.998 5,线性方程为 $y = 34.375x - 5.692$,因此,在场地原位化学修复中,在 0 ~ 160 mg/L 的范围内,只要检测出场地中地下水的 Cr(VI) 浓度,就可以通过曲线大致计算出浸提后 Cr(VI) 的浓度,进而通过实验得出所需药剂量。

3.2.2 药剂施用量的确定 向 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 污染场地含水层砂粒中分别加入 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 mL 多硫化钙溶液,反应后 Cr(VI) 的浓度及去除率变化如图 4 所示。

由图 4 可见,当多硫化钙加入量从 0 增加至 70 mL 时, Cr(VI) 的浓度依次降低,当多硫化钙加入量

从70 mL增加至100 mL时,Cr(VI)的浓度有所降低,但从图4中可以看出,降低不明显,当多硫化钙加入量为100 mL时,Cr(VI)的浓度为0.009 mg/L,达到地下水Ⅲ类标准。本实验所用多硫化钙为多硫化钙原液稀释300倍后的药剂,100 mL多硫化钙相当于0.33 mL的多硫化钙原液(2.9×10^5 mg/L),亦即对于Cr(VI)浸提浓度为100 mg/L的含水层,每立方米需要1.65 L多硫化钙原液实现还原修复。根据不同浓度条件下单位砂粒所需的药剂量,可以分层计算出单个注入井的药剂注入量,为后期场地修复时计算该污染场地Cr(VI)总量和药剂总用量提供依据。

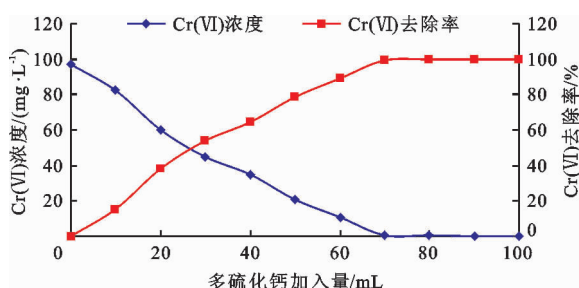


图4 Cr(VI)的浓度及去除率随多硫化钙加入量的变化曲线

3.2.3 药剂稀释倍数对Cr(VI)去除的影响 向 2×10^{-4} m³污染场地含水层砂粒中分别加入稀释10、20、30、40、50、100、200、300倍的多硫化钙溶液,反应后Cr(VI)的浓度变化如图5所示。由图5可见,当Cr(VI)总量一定时,多硫化钙的稀释倍数对Cr(VI)的去除影响不大,从稀释10倍到300倍,反应后Cr(VI)的浓度在0.002~0.011 mg/L之间,均能使污染的地下水达标。因此,只要Cr(VI)总量一定、多硫化钙与Cr(VI)能均匀充分地接触,多硫化钙的稀释倍数对Cr(VI)的去除影响不大,可忽略不计。

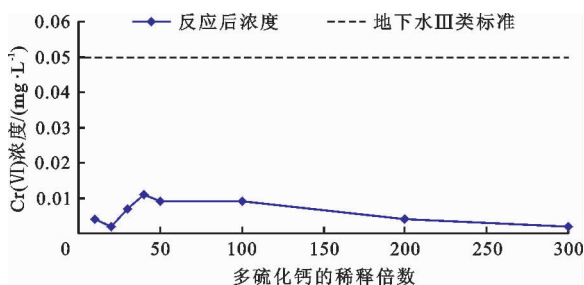


图5 多硫化钙溶液稀释倍数对多硫化钙去除Cr(VI)的影响

3.2.4 酸的添加对Cr(VI)去除的影响 在不加酸、加盐酸、加柠檬酸、加乙酸4种情况下,分别加入10、20、30、35 mL稀释300倍的多硫化钙溶液,反应后Cr(VI)的浓度变化如图6所示。分析图6可知:(1)多硫化钙总量一定时,反应后加酸的Cr(VI)浓

度比不加酸的浓度低,即酸的添加对多硫化钙还原Cr(VI)有一定的促进作用,其中柠檬酸效果相对最佳,盐酸和乙酸效果差别不大。(2)多硫化钙足量时,加酸和不加酸均能使Cr(VI)的浓度达到地下水Ⅲ类标准以上。(3)加酸和不加酸对比实验表明,一定程度上加酸促进了含水层中Cr(VI)的释放速率,提高了多硫化钙还原Cr(VI)的效率。

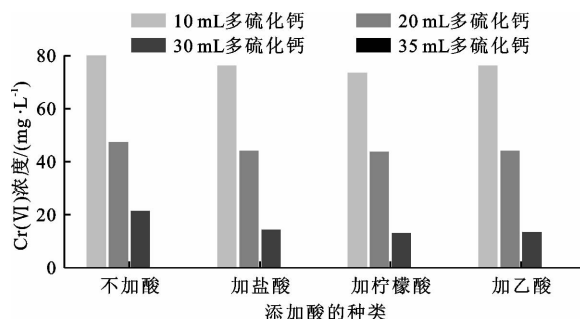


图6 酸的添加对不同多硫化钙加入量去除Cr(VI)的影响

3.3 原位化学修复技术在场地地下水中的应用

基于前期室内实验研究,在某Cr(VI)污染场地开展野外原位化学修复实验。通过布设1眼药剂注入井和7眼效果监测井,完成修复药剂的注入及修复效果的监测。本次监测井的间距为2 m,根据地下水流向,监测范围呈扇形分布,其中ZR01为注入井,ZJ01为上游监测井,ZJ03、PRB19为沿地下水流向下游监测井,ZJ02、ZJ05为右翼监测井,ZJ04、ZJ06为左翼监测井。野外原位化学修复实验采用原位一体自吸式注入系统将药剂注入含水层,注入药剂为柠檬酸和多硫化钙的组合药剂,根据室内实验计算出整个过程共需注入柠檬酸4 kg(固体)、多硫化钙250 kg(液体)、水20 m³,药剂注入速率采用流量计控制。注入管侧壁采用梅花型布孔,实现药剂全井管均匀分布,监测周期为4周,分别在注入修复前和注入修复1、2、4周后,采用贝勒管在监测井10~11 m深度处取样500 mL,检测Cr(VI)的浓度变化情况。修复前和修复1、2、4周后监测区地下水中Cr(VI)的浓度分布见图7,各监测井Cr(VI)的浓度变化及去除率见图8。

综合分析图7、8可知,药剂注入前,监测区地下水中Cr(VI)的浓度整体为西侧、西南侧相对较低,东侧高。药剂注入1周后,随着地下水的流动及迁移,药剂逐渐沿地下水流向形成修复带,较大幅度改变了原地下水中Cr(VI)含量的分布,主要表现在注入井下游ZJ03、PRB19监测井的Cr(VI)浓度的降低,修复药剂的扩散迁移对含水层中的Cr(VI)也形成了

一定的积压作用,同时在柠檬酸的作用下,上游 ZJ01、下游 ZJ06 监测井的 Cr(VI) 浓度有一定升高;药剂注入 2 周后, Cr(VI) 含量分布较药剂注入 1 周后修复带范围明显扩大,这主要是由于在第 1 周监测时发现注入井中药剂扩散较慢,考虑到药剂注入时加水量较小,影响了药剂的扩散,而后根据需要向注入井补充注入一定量水,促进了注入药剂的扩散迁移。由于短期内水的注入速率大于地下水流速,因而药剂形成了近似圆形的修复带;药剂注入 4 周

后,受地下水流动迁移的影响, Cr(VI) 浓度分布与药剂注入 2 周后相比,修复带范围向下游及周边扩大,整个场地地下水中的 Cr(VI) 浓度明显降低。上游监测井 ZJ01 中 Cr(VI) 的去除率为 67.05%;下游监测井 ZJ03、PRB19 中未检出 Cr(VI),即去除率接近 100%;左翼监测井 ZJ04、ZJ06 中 Cr(VI) 的去除率分别为 82.22%、12.92%;右翼监测井 ZJ02、ZJ05 中 Cr(VI) 的去除率分别为 100%、60.77%。下游的修复效果明显优于两翼。

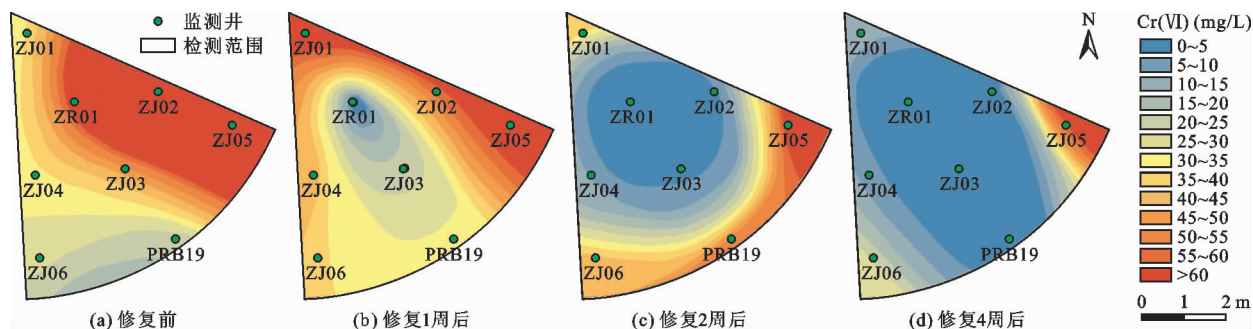


图7 场地原位化学修复实验不同时期监测区地下水中 Cr(VI) 的浓度分布

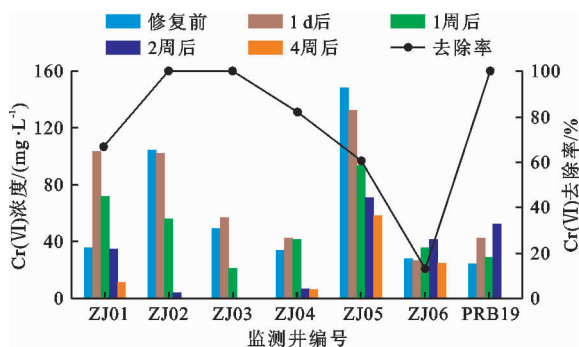


图8 场地原位化学修复实验不同时期各监测井 Cr(VI) 的浓度变化及去除率

3.4 反应后的产物探究

3.4.1 砂粒表面扫描电镜分析 本次实验主要对反应前和反应后的砂粒进行电镜分析,每个样品分别进行 100 倍、1 000 倍和 3 000 倍电镜分析,反应前与反应后各放大倍数的电镜图片如图 9 所示。

由图 9(a)、9(b)可以看出,反应前后砂粒均松散、分离,砂粒间空隙大,粒径多数在 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ m 之间,少数砂粒粒径大于 1×10^{-4} m。由图 9(c)、9(d)可以看出,反应前砂粒表面相对平整,有少数粒子附着在砂粒表面;反应后砂粒表面粗糙,有大量小晶体附着,说明反应后砂粒表面生成了晶体物质。图 9(e)、9(f)显示出反应前砂粒表面相对平整、光滑,有 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ m 的片状和块状的粒子垒结在砂粒表面,推测砂粒表面为砂粒的主要

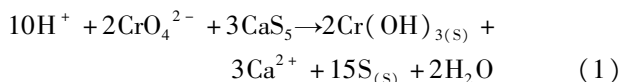
成分二氧化硅^[25];反应后砂粒表面粗糙、致密,有大量 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ m 块状粒子附着在砂粒表面,说明反应后砂粒表面生成了大量晶体物质,推测砂粒表面为砂粒的主要成分二氧化硅和反应后产物氢氧化铬、单质硫等物质。这些物质可能会对含水层的渗透性造成一定的影响。

3.4.2 反应产物的 X 射线衍射分析 为研究多硫化钙与 Cr(VI) 的反应机制,对反应产物中的沉淀物进行表征,X 射线衍射图谱如图 10 所示。图 10 中的 1 条曲线为羟基磷灰石,与标准卡片 20-1278 相匹配;另 1 条曲线为单质硫,与标准卡片 08-0247 相匹配,因此多硫化钙与 Cr(VI) 反应后产物中有羟基磷灰石和单质硫。根据收集的文献资料表明,多硫化钙还原 Cr(VI) 的产物主要有单质硫、氢氧化铬沉淀或铬铁矿物沉淀^[26],在本次表征中未能完全发现,分析其原因,可能是实验用水为某 Cr(VI) 污染场地地下水,水中成分复杂,且多硫化钙为混合物,多硫化钙分析纯有效成分仅有 29%,产物中杂质较多,受实验条件所限,沉淀成分未能完全表征,需在后续实验中做进一步分析。

4 讨论

针对某 Cr(VI) 污染场地的含水层进行原位化学修复技术研究,得出了最佳修复药剂多硫化钙及其与 Cr(VI) 的最佳摩尔比为 2:1,在 Cr(VI) 污染场地

原位化学修复过程中,多硫化钙与Cr(VI)反应, S_5^{2-} 中的 S^{2-} 离子从-2价升高至0价,1 mol S_5^{2-} 释放2 mol e^- ,Cr(VI)价态降低至Cr(III)需要3 mol e^- ,反应产物主要有氢氧化铬、硫单质及硫酸钙^[27-29]。其与Cr(VI)反应方程式如下:



多硫化钙与Cr(VI)反应的理论摩尔比为3:2,略小于单一药剂实验结果,胡月等^[13]的研究表明多硫化钙与Cr(VI)反应的最佳摩尔比为3:1,与本实

验结果类似,均大于理论值。这是由于多硫化钙是混合物,杂质成分复杂,因而实验中多硫化钙与Cr(VI)反应的实际比例高于理论值。另外,本实验得出的多硫化钙的用量与胡月等^[13]的研究结果相比偏低,这是由于为了更好地反映场地真实污染情况,本实验用水取自Cr(VI)污染场地的地下水,其成分比实验室所用去离子水复杂,经检测水中含有铁、锰离子,污染地下水中Mn(II)与Cr(VI)的反应和多硫化钙与Cr(VI)的反应相互促进,因而降低了多硫化钙的用量^[28]。

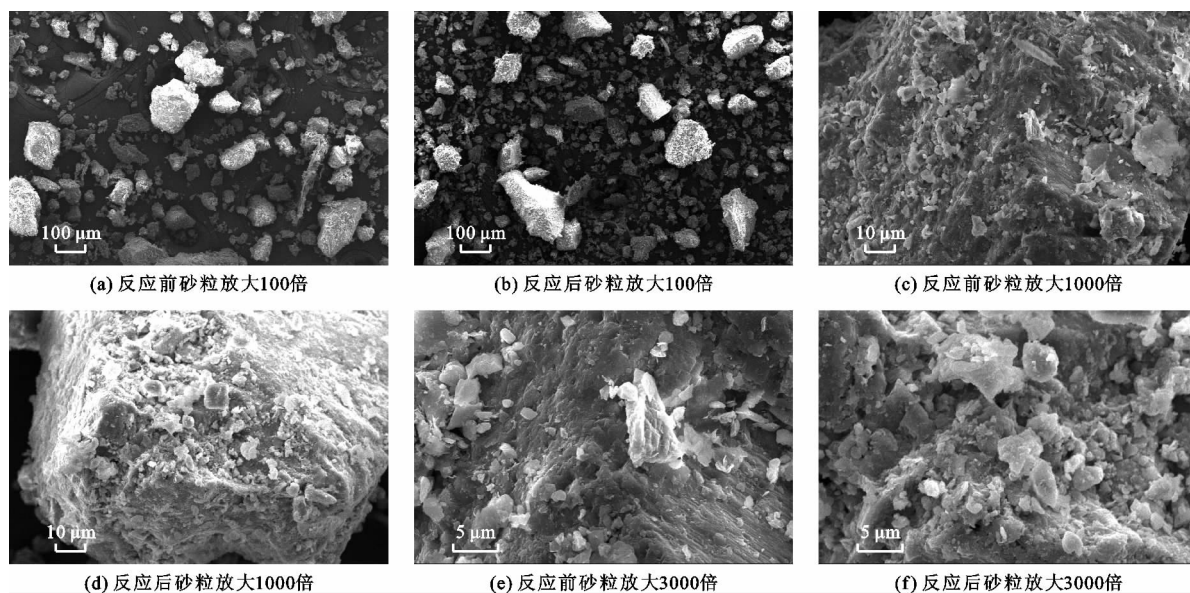


图9 反应前与反应后砂粒表面不同放大倍数的电镜图片

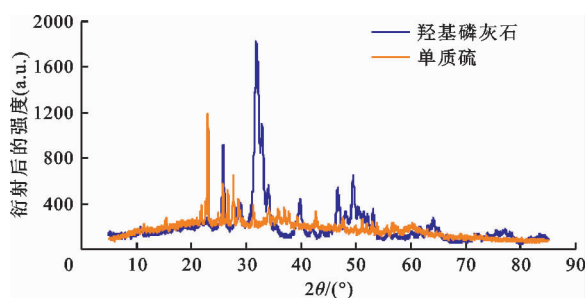


图10 多硫化钙与Cr(VI)反应产物的XRD衍射图谱

野外场地原位化学修复实验采用柠檬酸与多硫化钙的组合药剂,柠檬酸对多硫化钙与Cr(VI)的反应有促进作用。高卫国等^[30]通过研究指出,在铁锰氧体与柠檬酸共存的条件下,能催化柠檬酸还原Cr(VI),与本实验得出的结果类似。由于柠檬酸是三元有机酸,具有酸解和螯合能力,一方面能调节含水层的pH,在弱酸性环境中使含水层中吸附较弱的Cr(VI)脱附,使难溶的铬酸盐或重铬酸盐得以释放,同时还释放部分其他形态的Cr(VI);另一方面,由于

柠檬酸含有多羧基和单羟基,能与场地含水层中的金属离子发生配位反应,对多硫化钙与Cr(VI)的反应有促进作用^[31-32]。

5 结论与展望

(1)多硫化钙对该Cr(VI)污染场地地下水的还原效果最佳,多硫化钙与Cr(VI)的最佳摩尔比为2:1,对Cr(VI)的去除率接近100%。

(2)通过原位注入影响因素实验发现,浸提后Cr(VI)浓度呈线性分布;每立方米Cr(VI)污染含水层(浸提浓度为100 mg/L)需要1.65 L多硫化钙药剂(浓度为 2.9×10^5 mg/L)实现还原修复;多硫化钙的稀释倍数对Cr(VI)的去除率影响不大;酸的添加对多硫化钙还原Cr(VI)有促进作用。

(3)柠檬酸和多硫化钙的组合药剂对场地修复效果较好。在场地修复应用中,应先注入柠檬酸再注入多硫化钙,多硫化钙的注入需分次进行,以减少对含水层渗透性的影响。

(4)多硫化钙对 Cr(VI) 修复效果较好且成本低廉,但是多硫化钙成分复杂导致产物中有诸多不确定性成分,为了使其能够更加高效地应用在 Cr(VI) 污染场地地下水原位化学修复中,需要进一步开展室内及场地应用实践,研究修复前后水中阴、阳离子及含水层渗透性的变化,积累更多原位化学修复经验,以达到绿色修复的目的。

参考文献:

- [1] 温俊国,朱宇恩,时伟宇,等. 三种修复剂对铬污染土壤的修复效果[J]. 环境工程, 2017,35(9):181-185+144.
- [2] 朱湖地,王冬冬,李来顺,等. 四川某铬污染场地固化、稳定化修复案例——以四川某铬污染场地为例[J]. 资源节约与环保, 2020(4):97-99+112.
- [3] 崔永高. 铬污染土壤和地下水的修复技术研究进展[J]. 工程地质学报, 2017,25(4):1001-1009.
- [4] LI Jiayao, TANG Chen, ZHANG Min, et al. Exploring the Cr(VI) removal mechanism of *Sporosarcina saromensis* M52 from a genomic perspective [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 225: 112767.
- [5] LI Liangxiang, LI Qiong, TANG Yujing, et al. Effects of different nutritional conditions on accumulation and distribution of Cr in *Coix lacryma-jobi* L. in Cr⁶⁺-contaminated constructed wetland [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 225: 112763.
- [6] 周冰. 铬污染场地土壤化学修复技术研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2016.
- [7] 李玲,唐晓声,李海建,等. 六价铬污染土壤还原稳定修复[J]. 广东化工, 2016,43(3):95-96.
- [8] 杨武,郭琳,陈明,等. 某铬盐厂 Cr(VI) 污染土壤还原稳定化效果研究[J]. 环境保护科学, 2018,44(4):114-120.
- [9] 胡婧琳,林雅洁,朱钢. 地下环境中铬迁移转化机制及修复技术综述[J]. 环境工程, 2016,34(S1):1053-1056.
- [10] 邱沙,宋景鹏,陈志国,等. 原位化学还原技术修复铬污染土壤及其工程应用[J]. 环境科学与技术, 2021,44(4):131-139.
- [11] 刘晓丹,何雅莉,徐从斌,等. 多硫化物原位修复地下水中六价铬污染柱实验模拟[J]. 环境工程学报, 2020,14(9):2560-2567.
- [12] 张亭亭,魏明俐,熊欢,等. 多硫化钙对铬污染土的稳定性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.
- [13] 胡月,赵勇胜,沈勇,等. 不同因素对多硫化钙处理地下水中 Cr(VI) 效果影响[J]. 生态环境学报, 2015,24(2):294-299.
- [14] 朱巧红,李明,程寒飞. 多硫化钙修复 Cr(VI) 污染土壤和地下水的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2019,25(9):126-128.
- [15] 许超,邢轶兰,刘鹏,等. 多硫化钙修复 Cr(VI) 污染土壤的原理与应用[J]. 环境工程, 2018,36(7):128-132.
- [16] LI Xilin, YU Xiaowan, LIU Ling, et al. Cyclic drying and wetting tests on combined remediation of chromium-contaminated soil by calcium polysulfide, synthetic zeolite and cement [J]. Scientific Reports, 2021, 11: 11643.
- [17] 刘晓磊. 绿脱石-有机酸-六价铬复杂体系中铬的还原反应及机理研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2018.
- [18] 王棣,魏文侠,王琳玲,等. 纳米铁原位注入技术对六价铬污染地下水的修复[J]. 环境工程学报, 2018,12(2):521-526.
- [19] 李淑彩,冯国杰,孔祥斌,等. 湖北某重金属污染土壤稳定化/固化治理工程实例[J]. 环境保护科学, 2016,42(2):103-107.
- [20] 刘益凤,李洁,申源源,等. 重庆某六价铬污染场地土壤修复工程案例[J]. 广东化工, 2019,47(12):111-114.
- [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:中国标准出版社, 2017.
- [22] 刘松玉,刘宜昭,赵洁丽,等. 裂隙岩体含水层六价铬污染的修复[J]. 岩土工程学报, 2020,42(3):413-420.
- [23] 郑建中,石美,李娟,等. 化学还原固定化土壤地下水中六价铬的研究进展[J]. 环境工程学报, 2015,9(7):3077-3082.
- [24] 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, 2021,43(5):187-195.
- [25] 胡月. 多硫化钙修复地下水铬污染研究[D]. 长春:吉林大学, 2015.
- [26] 史开宇,王兴润,范琴,等. 不同还原药剂修复 Cr(VI) 污染土壤的稳定性评估[J]. 环境工程学报, 2020,14(2):473-479.
- [27] 丁婵媛,刘昊,王唯实. 某复配修复药剂对土壤中六价铬的修复[J]. 云南化工, 2020,47(3):82-84+87.
- [28] GAO Jintao, YE Xinxin, WANG Xiaoyue, et al. Derivation and validation of thresholds of cadmium, chromium, lead, mercury and arsenic for safe rice production in paddy soil [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 220: 112404.
- [29] 刘登峰. 黄原胶强化传输多硫化钙修复 Cr(VI) 污染非均质含水层研究[D]. 长春:吉林大学, 2016.
- [30] 高卫国,钱林波,韩璐,等. 锰铁氧体吸附及催化柠檬酸还原六价铬的过程及机理[J]. 环境化学, 2018,37(7):1525-1533.
- [31] 郑超,彭辉婷,杨杰文,等. 纳米氧化铁催化柠檬酸还原 Cr(VI) 及其土壤环境意义[J]. 环境化学, 2016,35(11):2370-2376.
- [32] 徐小龙,宋淑敏,关峰,等. 柠檬酸及 EDTA 对土壤中六价铬的淋洗修复效果研究[J]. 环境科学与管理, 2016,41(10):83-86.