

多硫化钙对铬污染土的稳定性及铬赋存形态试验研究

张亭亭^{1,2}, 魏明俐^{1,3}, 熊欢^{1,4}, 李江山^{1,3}, 薛强^{1,3}

- (1. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院武汉岩土力学研究所 污染泥土科学与工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430071;
4. 沈阳工业大学 建筑与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 采用多硫化钙(CaS₅)对铬污染土进行稳定化处理, 基于浸出试验、碱性消解试验和形态提取试验, 研究 CaS₅添加量和养护龄期对污染土中铬赋存形态及浸出特性的影响规律。结果表明: 随着 CaS₅添加量和养护龄期的增加, Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度降低, 稳定土中 Cr(VI)的含量降低, 当 CaS₅/Cr(VI)的摩尔比为 2 时, Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度均低于我国危险废弃物鉴别标准(GB/T50853 - 2007); 当 CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 3 时, 7 d 龄期稳定土中 Cr(VI)的含量低于我国土壤环境质量标准(GB15618 - 2008)中工业和商业用地的限值(30 mg/kg); CaS₅可使稳定土在较长龄期内保持良好的还原性。形态提取试验结果表明: CaS₅添加量和养护龄期均会明显改变稳定土中铬的赋存形态, 随着 CaS₅添加量的增加, 弱酸提取态的铬向可还原态、可氧化态转化; 养护龄期的增加可促使铬从可还原态向可氧化态转化。铬形态分布的改变是铬污染土稳定性变化根本原因。

关键词: 土力学; 铬污染土; 稳定化; 浸出特性; 多硫化钙; 形态演化

中图分类号: TU 43

文献标识码: A

文章编号: 1000-6915(2017)增 2-4282-08

Chromium speciation and leaching behaviors of chromium contaminated soil stabilized by calcium polysulfide

ZHANG Tingting^{1,2}, WEI Mingli^{1,3}, XIONG Huan^{1,4}, LI Jiangshan^{1,3}, XUE Qiang^{1,3}

- (1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Hubei Key Laboratory of Contaminated Clay Science and Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Science, Wuhan, Hubei 430071, China; 4. School of Architecture and Civil Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110870, China)

Abstract: Calcium polysulfide(CaS₅) was used to stabilize chromium-contaminated soils. Leaching test, alkaline digestion test and sequential extractions test were conducted to investigate the influence of CaS₅ dosage and curing time on stabilization properties and chromium speciation of chromium-contaminated soils treated by CaS₅. Results showed that the leaching concentration(hexavalent chromium and total chromium) and hexavalent chromium content of the soil were decreased significantly with the increased CaS₅ dosage and curing time. Leaching

收稿日期: 2017-09-14; **修回日期**: 2017-09-19

基金项目: 国家杰出青年基金项目(51625903); 国家自然科学基金资助项目(41702349); 湖北省自然科学基金重点项目(2016CFA082)

Supported by the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China(Grant No. 51625903), Chinese National Natural Science Foundation(Grant No. 41702349) and Hubei National Natural Science Foundation(Grant No. 2016CFA082)

作者简介: 张亭亭(1990-), 男, 2014 年毕业于山东科技大学采矿工程专业, 现为博士研究生, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术等方面的研究工作。E-mail: ztt_cersm@163.com


DOI: 10.13722/j.cnki.jrme.2017.1166

concentration(hexavalent chromium and total chromium) were all met the China regulatory limit (GB/T50853 – 2007), when $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ molar ratio was 3. With $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ molar ratio of 5, the amount of Cr(VI) in the soil met the China Environmental Regulation for industrial reuse[Cr(VI) < 30 mg/kg]. Sequential extractions test showed that majority of acid soluble fraction of chromium was converted to reducible fraction and oxidisable fraction with CaS_5 stabilized. With curing time increased reducible fraction of chromium was converted to oxidisable fraction. The changing in stabilize properties of stabilized soil can be attributed to the change of chromium speciation.

Key words : soil mechanics ; chromium contaminated soil ; stabilization ; leaching properties ; Ferrous sulfate ; speciation evolution

1 引 言

随着我国经济社会的发展和城市化进程的加快,造成大量工业重金属污染场地遗留在我国城市地区^[1-2]。铬及其化合物是重金属污染场地中最常见污染物之一,污染场地中铬主要为 Cr()和 Cr(), Cr(III)是动植物必须的微量元素之一,在土中迁移性较差;而 Cr()具有极高的环境风险(高毒性、致突变性和易致癌性)^[3],我国在《重金属污染综合防治“十二五”规划》中,明确将 Cr()列为亟需治理的 5 种重金属之一^[4]。

目前,化学稳定法是国内外治理 Cr(VI)污染场地最常用的的技术之一。与其他修复手段(物理吸附、微生物修复、植物修复、电动修复)相比,化学稳定具有稳定效果好、修复速度快、处置成本低和二次污染小等优点,修复 Cr(VI)常用的稳定药剂有铁基^[5](纳米铁、亚铁盐类)、硫基^[6](多硫化钙、硫代硫酸钠)、有机类^[7](生物炭、有机酸)等。由于成本低、施工便捷、稳定效果好,多硫化钙被广泛应用于铬污染土及铬渣治理领域。 Chrysochoou 等^[8]采用 CaS_5 修复 Cr(VI)含量为 7 800 mg/kg 的电镀污染场地,试验结果表明: CaS_5 可显著降低污染土中的 Cr(VI),当 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 2 时,60 d 养护龄期的稳定土中 Cr(VI)的 SPLP 浸出浓度低于 1 mg/L; M. Wazne 等^[9]分别采用 CaS_5 和 FeSO_4 对铬渣进行稳定化处理,试验结果表明:相同添加量条件下, CaS_5 对铬渣的稳定效果要优于 FeSO_4 ,且当 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 2 时,铬渣中 66% 的 Cr(VI) 被还原; J. M. Tinjum 等^[10]采用 CaS_5 溶液淋溶铬渣,试验结果表明:稳定后的铬渣浸出浓度仅为 0.33 mg/L,碱性消解试验结果表明 Cr(VI)含量低于 10 mg/kg; 卢鑫和罗启仕^[11]采用 CaS_5 、 Na_2S 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 对 Cr(VI)污染土的稳定化处理,碱性消解试验结果

表明:当 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比为 3 时, Cr(VI) 的稳定率高达 99.8%,且相同添加量条件下, Na_2S 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的稳定率仅为 55.6%、74.5%, CaS_5 的稳定效果远高于 Na_2S 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 。

不难发现,目前国内外常用稳定性(浸出特性和 Cr(VI)残留量)来评价铬污染土稳定效果^[8-11],但大量研究表明:铬的毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其赋存形态分布所决定,铬可通过溶解、沉淀、凝聚、络合吸附等各种反应形成不同的化学形态,并表现出不同的环境效应^[12],直接影响到浸出特性、生物毒性等。D. T. Cuong 等^[13-14]研究发现,可交换态和碳结合态的铬易被动植物吸收,危害极大,而有机结合态、铁锰氧化态和残渣态活性较低,不易被动植物体吸收。因此,铬污染土的长期稳定性与铬的赋存形态密切相关。目前,国内外学者多采用室内加速侵蚀试验(干湿、冻融、酸雨、碳化、地下水和微生物)来评价铬及其他重金属的稳定效果和长期稳定性。由于实际工况复杂,多研究某一特定环境因素作用对重金属稳定效果和长期稳定性的影响,很难模拟自然条件下稳定土中重金属的稳定性和环境风险。但从本质上讲,不论外界环境多么复杂,稳定土中可溶出的重金属总量是一定的,而可溶出的重金属与其形态分布密切相关。重金属各形态的活性次序分别为:酸可溶态 > 可还原态 > 可氧化态 > 残渣态。为了提高铬污染土的稳定效果,增加其长期稳定性,降低稳定土中铬的再溶出特性,防止二次污染,必须研究铬在稳定过程中赋存形态的演化规律。

本文采用多硫化钙(CaS_5)对铬污染土进行稳定化处理。基于浸出试验和碱性消解试验,研究了 CaS_5 添加量和养护龄期对铬污染土的稳定性能的影响规律,并通过形态提取试验分析了铬赋存形态的演化规律。研究成果可为重金属铬污染土稳定化修复及资源化利用提供关键的理论和参数支持。

2 材料与方法

2.1 材料

试验用土取自武汉市某地铁开挖处，属于粉质黏土。试验前将土在 60℃ 下烘干 24 h 至恒重，粉碎过 2 mm 筛并取筛下土备用，该土的主要物理力学特性指标见表 1，土的物理力学试验方法依据标准^[15]，击实试验采用轻型击实法。土中 Cr(III)初始含量为 58 mg/kg，Cr(VI)的含量在检测限以下，为未污染土。

表 1 试验用土壤基本物理力学性质

Table 1 pH value ysisico-mechanical parameters of soil in tests

含水率/%	天然密度/(g·cm ⁻³)	相对孔隙率/%	液限/%	塑限/%	最优含水率/%	粒径分布/%			最大干密度/(g·cm ⁻³)	
						砂粒	粉粒	黏粒		
20.78	1.85	2.72	0.74	41.6	21.8	23.5	3.45	62.27	34.28	1.72

2.2 铬污染土配制

将土烘干，粉碎过 2 mm 的筛，取筛下的土备用。向土中添加 K₂Cr₂O₇，至土中 Cr(VI)的含量为 1 000 mg/kg(干重比)。其中，1 000 mg/kg 为我国工业场地 Cr(VI)污染的典型含量值^[16-21]。再向污染土中添加去离子水使土的含水率为 23.5%，拌合均匀后密封，在标准养护条件下(20±2℃、湿度 95%)焖土 180 d，使 K₂Cr₂O₇ 与土壤反应充分。

2.3 试样制备

将 100 g 铬污染土置于行星式砂浆搅拌机中，试验方案见表 2，根据实际测得 Cr(VI)的含量(971 mg/kg)，向土中加入 CaS₅，使 CaS₅/Cr(VI)的摩尔比分别为 1，2，3 和 5；再向污染土中添加去离子水，使液固比(水:(CaS₅+污染土)质量比)为 1:2，搅拌使其混合均匀；将制好的泥浆转移至塑料烧杯，密封后在标准养护条件下(20±2℃、湿度 95%)分别养护 3，7，28，56 d。养护后的稳定土在 30℃ 烘干，粉碎过 2 mm 筛备用。每个配比均做 3 个平行样，试验结果取平均值。

2.4 试验方法

土壤 pH 值依据 ASTM D4980 - 89 测试^[22]，土壤中的总铬含量采用 EPA 3050B 微波消解法测试^[23]；土壤中的 Cr(VI)含量依据 EPA 3060^[24]碱性消解法测试；浸出试验分别采用参照美国 EPA 试验标准毒性浸出试验方法(TCLP)^[25]；铬赋存形态提取试验采用欧洲参考交流局提出的改进 BCR 方法，具体

表 2 试验方案

Table 2 Test designs

序号	养护龄期/d	CaS ₅ /Cr(VI)的摩尔比
1	7	0
2	7	1
3	7	2
4	7	3
5	7	5
6	3	3
7	7	3
8	15	3
9	28	3
10	56	3

的试验步骤见表 3，其包括 4 步形态提取试验，该提取方法将重金属划分为 4 种不同形态，即弱酸提取态(F1)，可还原态(F2)，可氧化态(F3)，残渣态(F4)^[26]。浸出液和消解液中的总 Cr 采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得。浸出液和消解液中的 Cr(VI)浓度，参照美国 EPA 7196A 比色法^[27]，采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Lambda 35 型紫外可见分光光度计，在 540 nm 的吸收波长下测试。

3 试验结果与分析

3.1 土壤 pH 值

CaS₅/Cr(VI)摩尔比对稳定土 pH 值的影响规律如图 1 所示，稳定土的养护龄期为 7 d。从图 1 中可以发现，稳定土的 pH 值随着 CaS₅/Cr(VI)摩尔比的增加而增大，当着 CaS₅/Cr(VI)摩尔比从 0 增加到 5 时，稳定土的 pH 值从 8.13 增加到 9.82，这表明：CaS₅ 可明显提高稳定土耐酸能力，这是因为：CaS₅ 是一种碱性物质，CaS₅ 添加量的增加可明显提高稳定土的 pH 值。

养护龄期对稳定土 pH 值的影响规律如图 2 所示，CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 3。从图 2 中可以发现，稳定土的 pH 值随着养护龄期的增加而降低，当养护龄期从 3 d 增加到 56 d 时，稳定土的 pH 值从 9.4 降低到 7.22，这表明：稳定土的耐酸能力随着养护龄期的增加而降低。这是因为：随着养护龄期的增加，CaS₅ 逐渐被 Cr(VI)氧化，此外，反应生成的 Ca²⁺ 与 CO₂ 形成的 CaCO₃，释放出 H⁺^[9]，降低了稳定土的 pH 值。因此，稳定土的 pH 值随着养护龄期的增加而降低。

表 3 改进 BCR 提取步骤

Table 3 The modified BCR sequential extraction procedure

步骤	提取步骤	化学形态
1	取 1.000 g 土样, 在离心管中加入 40 mL 浓度为 0.11 mol/L 的 CH_3COOH 溶液, 在摇床上连续振荡 16 h 后, 采用离心机离心 15 min, 分离上清液, 测试上清液中被提取的 Cr 的浓度。在残余土样中加入 20 mL 去离子水振荡 15 min, 离心 15 min, 弃去洗涤液, 残余土样供下步提取使用	弱酸态
2	在残留的土样中加入 0.5 mol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 0.05 mol/L HNO_3 的混合液 40 mL, 在摇床上连续振荡 16 h 后, 采用离心机离心 15 min, 分离上清液, 测试上清液中被提取的 Cr 的浓度。在残余土样中加入 20 mL 去离子水振荡 15 min, 离心 15 min, 弃去洗涤液, 残余土样供下步提取使用	可还原态
3	在残余土样中加入 10 ml 8.8 mol/L 的 H_2O_2 溶液(用 HNO_3 调节 pH 值到 2.50), 盖子松盖, 在室温下放置 1 h(玻棒搅拌)后, 于 85 °C 恒温水浴中加热 1 h, 打开离心管盖子继续加热至体积不多于 3 mL, 继续添加 10 mL H_2O_2 , 于 85 °C 恒温水浴保持 1 h, 打开盖子加热至体积不多于 1 mL, 冷却后加入 50 mL, 1.0 mol/L(用 HNO_3 调节 pH 值到 2.0)的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液, 在摇床上连续振荡 16 h 后, 采用离心机离心 15 min, 分离上清液, 测试上清液中被提取的 Cr 的浓度。在残余土样中加入 20ml 去离子水振荡 15 min, 离心 15 min, 弃去洗涤液, 残余土样供下步提取使用	可氧化态
4	称取 0.100 g 残余样品, 加 3 mL 混酸(HNO_3 HClO_4 $\text{HF} = 1 : 1 : 1$)微波消解, 用去离子水将消解液定溶至 50 mL, 测试溶液中 Cr 的浓度	残渣态

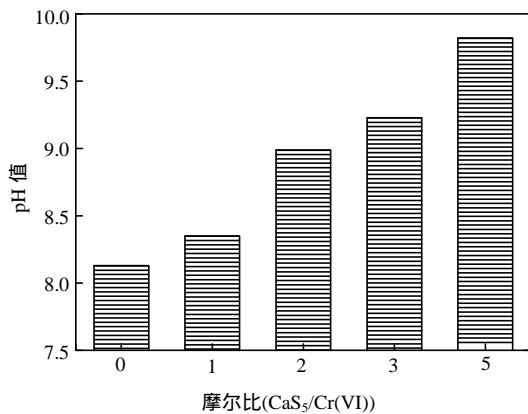
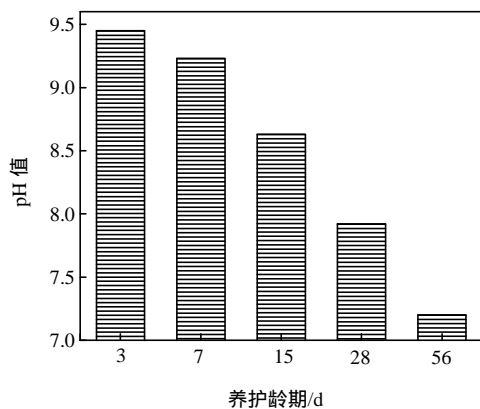
图 1 CaS₅/Cr(VI)摩尔比对 pH 值的影响Fig.1 Effect of CaS₅ on pH value

图 2 养护龄期对 pH 值的影响

Fig.2 Effect of curing time on pH value

3.2 浸出特性

CaS₅/Cr(VI)摩尔比对稳定土浸出特性的影响如

图 3 所示, 稳定土的养护龄期为 7 d。从图 3 中可以发现, Cr(VI)、总 Cr 的浸出浓度均随着 CaS₅/Cr(VI) 摩尔比的增大而降低。原土中 Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度分别为 38.8, 40.4mg/L, 均超过我国标准^[28]。当 CaS₅/Cr(VI)摩尔比从 1 增加到 5 时, 稳定土中 Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度分别从 8.9, 18.8 mg/L 降低到 0.34, 1.38 mg/L。从图 1 还可以得到: 当 CaS₅/Cr(VI)摩尔比大于 2 时, Cr(VI)、总 Cr 的浸出浓度均低于我国鉴别标准^[29]。分析其原因可能为: CaS₅ 将 Cr(VI)还原成 Cr(III), 因此, Cr(VI)的浸出浓度随着 CaS₅/Cr(VI)摩尔比的增加而降低; 总 Cr 的浸出浓度降低的原因可能为: CaS₅ 提高了稳定土的 pH 值, 增强了稳定土的耐酸能力, pH 值的增大促使 Cr(III)生成了 Cr(OH)₃ 沉淀, 降低了 Cr 的溶出能力^[30-31]。

养护龄期对稳定土浸出特性的影响如图 4 所示, CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 3。从图 4 中可以发现, 稳定土的 Cr(VI)和总 Cr 浸出浓度均随着养护龄期的增大而降低, 且在较短的养护龄期时(< 7 d), Cr(VI)、总 Cr 浸出浓度显著降低, 养护龄期从 3 d 增加到 7 d 时, Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度分别从 6.8, 11.2 mg/L 减少到 1.7, 5.8 mg/L, 在较长养护龄期(> 7 d)内, Cr(VI)和总 Cr 的浸出浓度缓慢降低, 在 56 d 时达到最小值。当养护龄期大于 3 d 时, Cr(VI)和总 Cr 浸出浓度均低于我国危险废弃物鉴别标准^[29]。因此, 在 CaS₅ 稳定铬污染土工程应用时, 应充分考虑

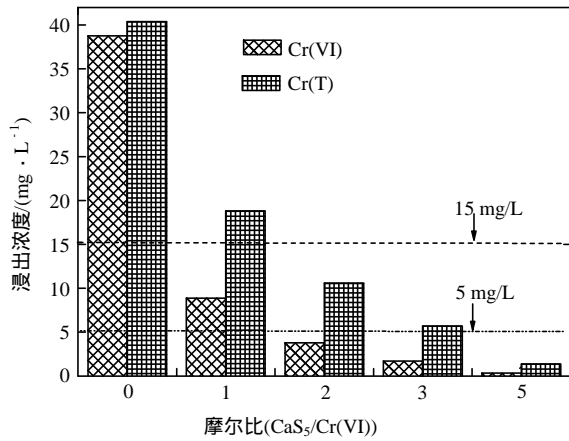


图3 CaS₅/Cr(VI)摩尔比对浸出特性的影响
Fig.3 Effect of CaS₅ on leaching characteristic

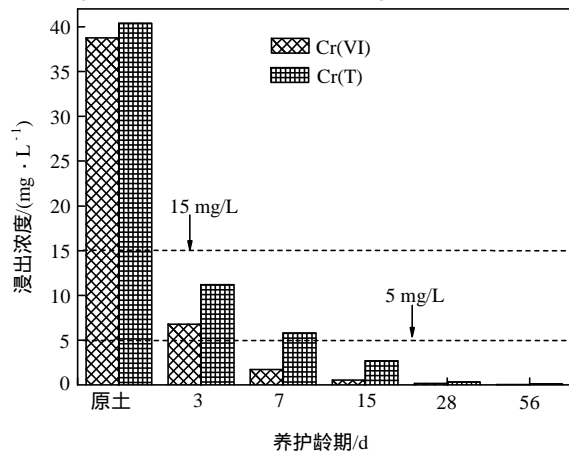


图4 养护龄期对浸出特性的影响
Fig.4 Effect of curing time on leaching characteristic

养护龄期对稳定效果的影响，根据实际工况合理选择养护龄期，提高稳定效果。

3.3 Cr(VI)含量

CaS₅/Cr(VI)摩尔比对稳定土中 Cr(VI)含量的影响如图 5 所示，稳定土养护龄期为 7 d。从图 5 中可以发现，污染土中的 Cr(VI)含量高达 971 mg/kg，CaS₅可显著降低污染土中 Cr(VI)的含量，Cr(VI)含量随 CaS₅/Cr(VI)摩尔比的增加而明显降低。当 CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 5 时，Cr(VI)的含量低于我国标准^[28]中工业和商业用地限值(30 mg/kg)；对比图 1 结果发现，当 CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 3 时，虽然稳定土的 Cr(VI)和总 Cr 浸出浓度均低于我国危险废弃物鉴别标准^[29]，但仍有一部分 Cr(VI)残留在土壤中，且稳定土中 Cr(VI)残留量高于我国标准^[28]中工业和商业用地限值。分析其原因可能为：Cr(VI)不仅赋存于土壤颗粒的表面，一部分的 Cr(VI)与黏土矿物晶格中的部分阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺等)发生离子交换，存在于颗粒的内部^[32]，土颗粒内部的 Cr(VI)与难以与 CaS₅有效接触发生还原反应。结合图 3，5 发现，

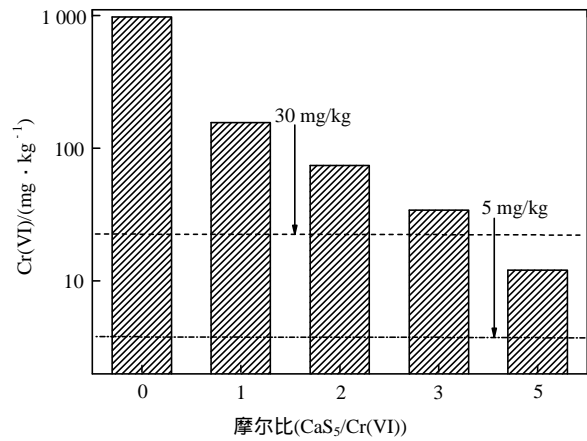


图5 CaS₅/Cr(VI)摩尔比对 Cr(VI)含量的影响
Fig.5 Effect of CaS₅ on Cr(VI) content of soil

在稳定后铬污染土二次利用时，应合理的选择评价方式，浸出试验不能全面、客观地评价稳定土的 Cr(VI)残留量，需结合碱性消解试验才能真正评价实际的稳定效果。

养护龄期对 Cr(VI)含量的影响如图 6 所示，CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 3。从图 6 中可以发现，Cr(VI)含量随着养护龄期的增大而持续降低，这表明 CaS₅具有良好的稳定性，可在较长时间内保持的较强的还原性。当养护龄期为 15 d 时，Cr(VI)的含量低于我国土壤环境质量标准^[28]中工业和商业用地限值(30 mg/kg)；当养护龄期为 56 d 时，Cr(VI)的含量低于我国土壤环境质量标准^[28]中居民用地限值(5 mg/kg)。分析其原因可能为：在较短的养护龄期内 (< 7 d)，CaS₅与 Cr(VI)反应不充分，土颗粒中仍有部分 Cr(VI)，但随着养护龄期的增加，CaS₅与 Cr(VI)反应不断进行，Cr(VI)逐渐被还原成 Cr(III)，故 Cr(VI)含量随养护龄期的增加而显著降低。

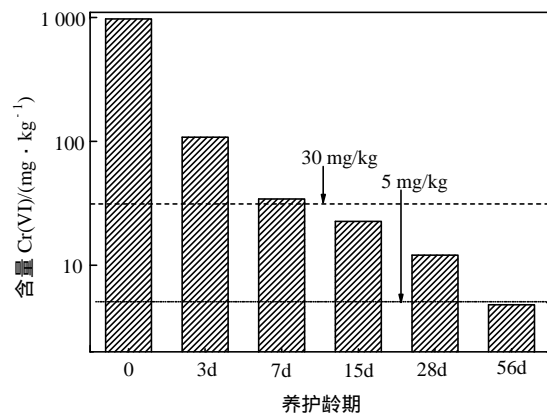


图6 养护龄期对 Cr(VI)含量的影响
Fig.6 Effect of curing time on the Cr(VI)content of soil

3.4 铬形态分布

CaS₅/Cr(VI)摩尔比对铬形态分布的影响如图 7 所示,稳定土的养护龄期为 7 d。从图 7 中可以发现,未稳定的污染土中 F1 态铬含量最高,高达 0.82 mg/g, F2 态、F3 态的铬含量次之,分别为 0.075 和 0.074 mg/g, F4 态铬含量极少(0.002 6 mg/g)。随着 CaS₅/Cr(VI)的摩尔比的增加,稳定土中 F1 态铬含量明显降低, F2 态和 F3 态铬含量显著增大,而 F4 态的铬含量变化不明显,当摩尔比从 0 增加 5 时,稳定土中 F1 态的铬含量从 0.82 mg/g 降低到 0.28 mg/g,而 F2 态和 F3 态的铬含量从 0.075, 0.076 mg/g 增加到 0.3, 0.39 mg/g。这表明:CaS₅ 可促使 Cr 从活性态向较稳定态转化,提高了稳定土中 Cr 稳定性。

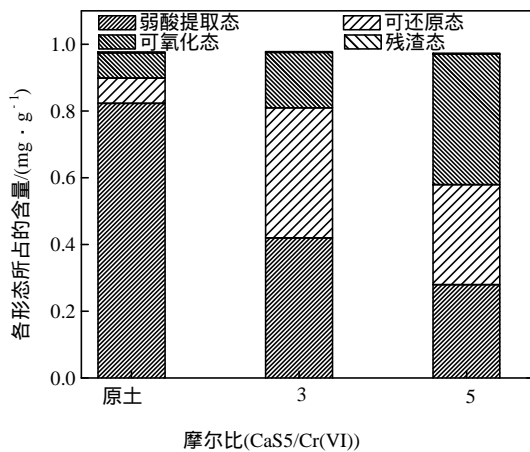


图 7 CaS₅/Cr(VI)摩尔比对铬形态分布的影响

Fig.7 Effect of CaS₅ on chromium speciation in the soil

养护龄期对稳定土铬形态分布的影响规律如图 8 所示, CaS₅/Cr(VI)摩尔比为 3。从图 8 中可以发现,稳定土中 F1 态、F2 态铬含量随着养护龄期的增加而降低, F3 态铬含量增加,而 F4 态含量变化不明

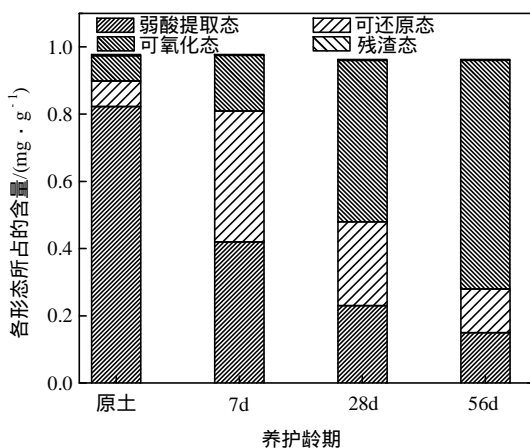


图 8 养护龄期对铬形态分布的影响

Fig.8 Effect of curing time on chromium speciation in the soil

显。这表明:养护龄期的增加可促使 Cr 从活性态向较稳定态转化,提高稳定土中 Cr 稳定性。随着养护龄期从 7 d 增加到 56 d 时,稳定土中 F1 态和 F2 态的铬含量分别从 0.42, 0.39 mg/g 降低到 0.15, 0.13 mg/g, F2 态的铬含量从 0.16 mg/g 增加到 0.68 mg/g, 而 F4 态铬含量变化不明显。

4 讨论

本研究通过分析稳定前后铬污染土的浸出特性、Cr(VI)残留量和 Cr 形态分布来评估 CaS₅ 添加量和养护龄期对铬污染土稳定性和 Cr 形态分布的影响。随着 CaS₅ 添加量和养护龄期的增加,污染土中 Cr 溶出风险和 Cr(VI)残留量均明显降低,这是因为 CaS₅ 含有大量的 S_x²⁻, S_x²⁻ 具有极好的还原效果,可将 Cr(VI)还原,且 CaS₅ 由胶体态硫吸附硫化钙制备而成,胶体态硫与硫化钙的吸附作用能促进 CaS₅ 对 Cr(VI)的还原^[34],此外, CaS₅ 具有良好的化学稳定性可在较长的时间内维持稳定土氧化还原电位在处于还原状态,可促进 Cr(VI)的还原^[8]。因此, Cr(VI)含量和 Cr(VI)的浸出浓度随着 CaS₅ 添加量和养护龄期的增加而持续降低。从图 2, 3 还可以看到总 Cr 浸出浓度随着 CaS₅ 添加量和养护龄期的增加而降低,这是因为稳定土中 Cr 的赋存形态分布发生了明显改变(见图 7, 8)。Cr 逐渐从 F1 态向 F2 态、F3 态转化,且养护龄期的增加可促使稳定土中的 Cr 从 F2 态向 F3 态转化, Cr 的化学稳定性显著增加。Cr 形态发生明显变化的原因为:CaS₅ 将 Cr(VI)还原成 Cr(III),由于 CaS₅ 提高了稳定土的 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^[30-31];另一方面 CaS₅ 被 Cr(VI)氧化成单质 S,部分 Cr(III)被单质 S 络合或包裹,降低了的溶出风险。此外,在较短的养护龄期时(< 7 d)时, CaS₅ 将部分 Cr(VI)还原,生成了 Cr(OH)₃ 沉淀,且部分 Cr()与单质 S 形成络合物或 Cr(III)被大颗粒的单质 S 包裹;随着养护龄期的增加, CaS₅ 与 Cr(VI)反应不断进行,稳定土的 pH 值降低造成部分 Cr(OH)₃ 沉淀溶解, Cr(III)络合在单质 S 表面或被大颗粒的单质 S 包裹^[10, 33]。结合图 2, 3 和图 6, 7 可以发现:Cr 的赋存形态与 Cr 的浸出特性密切相关。

5 结 论

本文以 CaS_5 稳定后的重金属铬污染土为研究对象,采用浸出试验(TCLP)、碱性消解试验和形态提取试验,揭示了 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比和养护龄期对铬污染土稳定性能及铬赋存形态及影响规律,得到以下结论:

(1) 随着 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 摩尔比和养护龄期的增加,Cr(VI)和总Cr的浸出浓度降低,稳定土中Cr(VI)的含量降低,当 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 的摩尔比为2时,Cr(VI)和总Cr的浸出浓度均低于我国《危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB/T5085.3 - 2007)标准。当 $\text{CaS}_5/\text{Cr(VI)}$ 的摩尔比为3时,稳定土中Cr(VI)的含量低于我国《土壤环境质量标准》(GB15618 - 2008)中工业和商业用地的限值(30 mg/kg)。

(2) 形态提取试验结果表明: CaS_5 改变稳定土中铬的赋存形态, CaS_5 可促使弱酸提取态的铬向可还原态、可氧化态转化,养护龄期的增加可促使可还原态的铬向可氧化态转化,而对残渣态的铬影响不大,铬形态的变化是稳定土中浸出特性变化的根本原因。

参考文献(References):

[1] 张亭亭,李江山,王平. 磷酸镁水泥固化铅污染土的应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(增1): 215-224.(ZHANG Tingting, LI Jiangshan, WANG Ping. Experimental study of stress-strain properties of lead-contaminated soils treated by magnesium phosphate cement[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(Supp.1): 215-224.(in Chinese))

[2] 张亭亭,李江山,王平. 磷酸镁水泥固化铅污染土的力学特性试验研究及微观机制[J]. 岩土力学, 2016, 37(增2): 279-286.(ZHANG Tingting, LI Jiangshan, WANG Ping. Experimental study of mechanical and microstructure properties of magnesium phosphate cement treated lead contaminated soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(Supp.2): 279-286.(in Chinese))

[3] DHAL B, THATOI H N, DAS N N. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250: 272-291.

[4] 唐晓武,刘晶晶,王艳. 黄土对Cr(III)的吸附特性及机制研究[J]. 岩土力学, 2013, 34(8): 2136-2142.(TANG Xiaowu, LIU Jingjing, WANG Yan. Adsorption behavior and mechanism of loess soil towards

chromium ion[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, 34(8): 2136-2142.(in Chinese))

[5] DI PALMA L, GUEYE M T, PETRUCCI E. Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: a comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 281: 70-76.

[6] CHRYSOCHOOU 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.

[7] CHIU C C, CHENG C J, LIN T H, et al. The effectiveness of four organic matter amendments for decreasing resin-extractable Cr(VI) in Cr(VI)-contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2): 1239-1244.

[8] CHRYSOCHOOU M, FERREIRA D R, JOHNSTON C P. Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1): 650-657.

[9] 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.

[10] TINJUM J M, CRAIG H B, TUNCER B E. Treatment of Cr(VI) in COPR using ferrous sulfate-sulfuric acid or cationic polysulfides[J]. Journal of geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2008, 134(12): 1791-1803.

[11] 卢鑫,罗启仕. 硫化物对电镀厂铬污染土壤的稳定化效果及其机制研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(6): 2315-2321.(LU Xin, LUO Qishi. Effect and mechanism of stabilization of chromium contaminated soils in electroplating factory by sulfide-based stabilizers[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(6): 2315-2321.(in Chinese))

[12] LASHEEN M R, AMMAR N S. Speciation and stabilization of some heavy metals in the sediments from drains, Egypt[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(16/18): 3271-3279.

[13] CUONG D T, OBBARD J P. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure[J]. Applied Geochemistry, 2006, 21(8): 1335-1346.

[14] CHEN C F, DONG C D, CHEN C W. Metal speciation and contamination in dredged harbor sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2013, 22(5): 546-561.

[15] 中华人民共和国国家标准编写组. GB/T50123 - 1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.(The National Standards Compilation Group of People's Republic of China. GB/T50123 - 1999. Standard for soil test method[S]. Beijing: China Planning Press,

- 1999.(in Chinese))
- [16] ZHANG H ,KONG D ,WU S. Remediation of chromite ore processing residue by pyrolysis process with sewage sludge[J]. *Bioresource Technology* , 2009 , 100 : 2 874 – 2 877.
- [17] LI Y ,XU X , LIU J , et al. The hazard of chromium exposure to neonates in Guiyu of China[J]. *Environmental Science and Technology* , 2008 , 403 : 99 – 104.
- [18] LI X ,XU W ,ZHOU Q. Leaching kinetics of acid-soluble Cr(VI) from chromite ore processing residue with hydrofluoric acid[J]. *Journal of Central South University of Technology* , 2011 , 18 : 399 – 405.
- [19] DU J , LU J , WU Q. Reduction and immobilization of chromate in chromite ore processing residue with nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2012 , 215 : 152 – 158.
- [20] XU W , LI X , ZHOU Q. Remediation of chromite ore processing residue by hydrothermal process with starch[J]. *Process Safety and Environmental Protection* , 2011 , 89 : 179 – 185.
- [21] LI J S ,XUE Q ,WANG P. Enhanced washing for Cr(VI) removal from contaminated soil using EDTA and microwave radiation[J]. *Environmental Earth Sciences* , 2015 , 74(3) : 2 167 – 2 172.
- [22] The National Standards Compilation Group of United States of American. D4972 – 01 Standard test method for pH of soils[S]. Washington , DC : [s. n.] , 2007.
- [23] The National Standards Compilation Group of United States of American. Method 3050B Microwave assisted acid digestion of sediments , sludges , soils and oils[S]. Washington , DC : [s. n.] , 2007.
- [24] The National Standards Compilation Group of United States of American. Method 3060A Alkaline digestion for hexavalent chromium[S]. Washington , DC : [s. n.] , 1996.
- [25] The National Standards Compilation Group of United States of American. Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure[S]. Washington , DC : [s. n.] , 1992.
- [26] RAURET G , LOPEZ-SANCHEZ 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.
- [27] The National Standards Compilation Group of United States of American. Method 7196A Chromium ,hexavalent(colorimetric)[S]. Washington , DC : [s. n.] , 1992.
- [28] 中华人民共和国国家标准编写组. GB15618 - 2008 土壤环境质量标准[S]. 北京 :中国环境科学出版社,2008.(The National Standards Compilation Group of People's Republic of China. GB15618 - 2008 Environmental quality standards soils[S]. Beijing : China Environmental Science Press , 2008.(in Chinese))
- [29] 中华人民共和国国家标准编写组. GB/T5085.3 - 2007 危险废弃物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京 :中国环境科学出版社,2007. (The National Standards Compilation Group of People's Republic of China. GB/T5085.3 - 2007 Identification standards for hazardous wastes-Identification for extraction toxicity[S]. Beijing : China Environmental Science Press , 2007.(in Chinese))
- [30] DERMATAS D , CHRYSOCHOOU M , MOON D H , et al. Ettringite induced heave in chromite ore processing residue(COPR) upon ferrous sulfate treatment[J]. *Environmental Science and Technology* 2006 #0(18) : 5 786 – 5 792.
- [31] LAN Y , DENG B , KIM C , et al. Influence of soil minerals on chromium(VI) reduction by sulfide under anoxic conditions[J]. *Geochem Transactions* , 2007 , 8(1) : 4.
- [32] 查甫生,刘晶晶,夏磊. 重金属污染土的工程性质试验研究[J]. *地下空间与工程学报* , 2014 , 10(2) : 1 982 – 1 985.(ZHA Fusheng , LIU Jingjing , XIA Lei. Engineering properties of heavy metal contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Underground Space and Engineering* , 2014 , 10(2) : 1 982 – 1 985.(in Chinese))
- [33] CHRYSOCHOOU M , JOHNSTON C P. Polysulfide speciation and reactivity in chromate-contaminated soil[J]. *Journal of hazardous materials* , 2015 , 281 : 87 – 94.
- [34] 杨俊香,兰叶青. 硫化物还原 Cr(VI)的反应动力学研究[J]. *环境科学学报* ,2005 ,25(3) :356 – 360.(YANG Junxiang ,LAN Yeqing. Study on kinetics of chromium (Cr(VI)) reduction by sulfde[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* , 2005 , 25(3) : 356 – 360.in Chinese))