

# 湖南省某六价铬污染场地地下水修复实践

李星<sup>1</sup> 娄伟<sup>1</sup> 王琦<sup>1</sup> 刘朝辉<sup>1</sup> 陈晓雪<sup>1</sup> 徐习中<sup>2</sup>  
牛浩博<sup>3</sup> 杨光<sup>4</sup> 贺勇<sup>5</sup>

(1. 湖南省和清环境科技有限公司, 湖南长沙 410221;

2. 湖南桓耀环保科技有限责任公司, 湖南长沙 410300; 3. 生态环境部环境规划院, 北京 100041;

4. 湖南中森环境科技有限公司, 湖南长沙 410299;

5. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083)

**[摘要]** 本文以湖南省某六价铬污染场地为例,研究了地下水修复技术路线。基于场地污染情况,经过技术比选,对于高污染区,采用源消减抽出处理技术,将地下水抽出后采用七水合硫酸亚铁药剂进行净化处理,有效降低地下水中污染物总量;对于低污染区,采用原位注入修复技术,通过多硫化钙药剂对六价铬进行还原稳定,降低六价铬在地下水中的迁移性,从而达到降低污染物浓度和缩小污染羽范围的目的;最后通过监测自然衰减技术,监测场地内地下水中污染物的自然降解情况并评估地下水的降解能力,为后续场地的修复提供理论支撑。高污染区源消减抽出处理、低污染区原位注入修复和监测自然衰减管控结合的技术,可以为类似地下水修复项目工程设计和实施提供参考。

**[关键词]** 铬污染场地; 地下水; 抽出处理; 原位修复技术; 监测自然衰减

**[中图分类号]** X53 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2024)05-0097-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.05.015

## 0 前言

工业的迅速发展留下了许多铬污染场地,大量Cr伴随着废水、废渣排放至环境中<sup>[1]</sup>。Cr主要以Cr(III)和Cr(VI)的价态存在,Cr(VI)易溶于地下水<sup>[2]</sup>,在含水层天然pH值和氧化还原条件下,具有较强的迁移能力,Cr(VI)可以通过环境传播可快速

侵入人体,被人体吸收,易致病变、畸形和癌症<sup>[3]</sup>。因此,解决地下水中Cr(VI)的污染问题迫在眉睫<sup>[4]</sup>。

按修复与风险管控方式分类,地下水修复与风险管控技术可分为异位技术和原位技术<sup>[5]</sup>。异位技术主要是被动收集和抽出处理,先将污染地下水用收集系统或抽提系统转移到地上,然后再处理<sup>[6-7]</sup>。原位技术是指在基本不破坏土体和地下水自然环境条件下,在原地进行修复与风险管控的方法。原位修复技术包括监测自然衰减技术、强化生物修复技术、可渗透反应墙技术、空气曝气技术以及原位注入技术等。原位技术可减少地表处理设施的使用,最大程度地减少污染物的暴露和对环境的扰动。

本文对现有修复技术进行遴选,结合现场条件,确定对重度污染区采用修复效率高、时间较短的抽出处理技术;同时设置原位注入区,对下游大范围的低浓度污染区进行修复与控制,并对整个

**[收稿日期]** 2024-03-12

**[作者简介]** 李星(1994—),女,硕士,研究方向为资源与环境和环境微生物学。

**[通信作者]** 贺勇(1987—),男,博士,教授,研究方向为环境工程地质。

**[引用格式]** 李星,娄伟,王琦,等.湖南省某六价铬污染场地地下水修复实践[J].绿色矿冶,2024,40(5):97-102.

LI Xing, LOU Wei, WANG Qi, et al. Practice of groundwater remediation at a hexavalent chromium contaminated site in Hunan province[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(5):97-102.

区域开展监测自然衰减和监测预警。

## 1 工程概况

### 1.1 场地基本情况

某合金厂旧址始创建于1958年,于1962年投入生产,是建国初期国家“156”重点工程建设项目之一。20世纪90年代末,该厂湿法冶炼金属铬生产规模达到了年产2000 t;2006年,该条生产线全面停产。常年的粗放式开发生产,造成了厂房、渣场和周边土壤被六价铬严重污染<sup>[8]</sup>。在雨季,大量被污染的地表水通过渗流作用下渗到土壤深部,造成了厂区、周边区域地下水及土壤严重的铬污染问题<sup>[9]</sup>。

### 1.2 场地污染状况

前期场地调查和勘察数据显示,上层滞水污染因子包括六价铬、锰、锌、砷和铅等,六价铬浓度为0.13~116.00 mg/L,最大超标倍数为1159倍(以《地下水质量标准》(GB 14848—2017)中地下水Ⅳ类水质作为评价标准),污染主要分布于厂区内;第四系承压孔隙水污染因子包括六价铬和锰等,六价铬浓度范围为0.1~61.3 mg/L,最大超标倍数为613倍,污染由厂区持续向下游扩散。污染浓度中心为东、西渣场,东渣场周围为历史生产金属铬车间区域及堆放渣之露天场地,建筑物周围无防渗设施,表层杂填土层受地表水浸润,造成粉质黏土层垂向污染;西渣场粉质黏土层较为浅薄,受到上部渣场堆放污染源影响,且无其他防渗措施,造成污染下渗,形成浓度中心,向外扩散,承压地下水六价铬污染面积为234958 m<sup>2</sup>。

### 1.3 修复目标

1) 场地地下水中污染物总量大幅消减,见地下水抽出处理总量不低于8万 m<sup>3</sup>,处理排放标准见表1,即六价铬消除总量不低于200 kg;地下水污染范围得到有效控制,污染区域不再扩散。

表1 地下水抽出处理达标排放标准

序号	指标	排放标准值	参考标准
1	六价铬/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.1	GB/T 14848—2017Ⅳ类标准
2	锰/(mg·L <sup>-1</sup> )	1.5	GB/T 14848—2017Ⅳ类标准

2) 地下水污染程度降低,有效管控下游居民和水源等敏感目标的健康风险与生态风险,改善区域地下水环境质量,为类似地下水修复项目的工程设

计和实施提供参考。

## 2 修复工艺选择

### 2.1 修复技术选择

#### 2.1.1 技术筛选原则

地下水修复与风险管控技术筛选需要考虑的因素众多,需要确保污染场地的风险管控效果满足土地利用方式和风险控制的要求,优先选择可以降低污染物含量、毒性、迁移性的成熟技术,优先考虑经济性较强的技术<sup>[10]</sup>。修复与风险管控技术具体筛选原则如下。

1) 保障厂内、厂界下游居民健康风险及附近水源的生态风险<sup>[11]</sup>。

2) 结合场地再开发利用规划和开发方式,选择可以达到目标的最简化途径或方法<sup>[12]</sup>。

3) 兼顾当前风险管控费用的实际承受能力和未来经济的发展需求,选用技术性强、展示度高、成本可控的技术。

4) 选择环境友好的成熟可靠技术。

#### 2.1.2 修复技术

异位技术主要是被动收集和抽出处理<sup>[6]</sup>,将污染地下水先用收集系统或抽提系统转移到地上再处理<sup>[7]</sup>。抽出处理技术是根据地下水污染范围,在污染场地布设一定数量的抽水井,通过水泵和水井将被污染的地下水抽取上来,然后利用地面净化设备进行地下水污染治理<sup>[13]</sup>。处理方法包括物理方法、化学方法和微生物方法。在抽取过程中,水井水位不断下降,在水井周围形成地下水降落漏斗,使周围地下水不断流向水井,从而减少污染扩散<sup>[14]</sup>。原位技术是指在基本不破坏土体和地下水自然环境条件下,在原地进行修复与风险管控的方法<sup>[15]</sup>。原位修复技术包括监测自然衰减技术、强化生物修复技术、可渗透反应墙技术、空气曝气技术以及原位注入化学氧化/还原技术等。监测自然衰减技术是利用自然地下过程(如稀释、挥发、生物降解、吸附、与地下介质的化学反应等)使污染物浓度降低到可接受的范围内<sup>[16]</sup>。通过对场地的监测以确保污染物是否按预期的情况自然降解到可接受的范围内。

### 2.2 小试及结果

#### 2.2.1 样品采集

根据前期环境调查结果,按照生产工艺、渣场分布和产排污情况,挑选东、西渣场和原金属铬生产车间三个高污染区域开展采样,共采集样品4个,新钻

孔采水井3个(场地内监测井),原位注入井1个(低污染场区边缘),共采集8组地下水水样,每个样本2L。对采集回的样本送实验室进行检测,结果

见表2。废水处理实验均采用高污染4#的水样开展药剂配比研究。



图1 小试样本取样位置图

表2 小试水样污染背景值

监测井号	pH	六价铬/(mg·L <sup>-1</sup> )	锰/(mg·L <sup>-1</sup> )	铅/(mg·L <sup>-1</sup> )	砷/(mg·L <sup>-1</sup> )	锌/(mg·L <sup>-1</sup> )
高污染1#	7.14	18.471	0.12	0.001	0.001	0.006
高污染2#	6.76	4.043	1.01	0.002	0.007	0.086
高污染3#	6.33	4.543	0.615	0.004	0.004	0.101
高污染4#	6.06	14.902	1.18	0.002	0.007	0.057
钻孔10	7.17	0.011	1.47	0.002	0.003	0.074
钻孔12	6.73	0.084	0.384	0.001	0.014	0.048
钻孔4	7.38	2.400	0.012	0.001	0.006	0.005
原位注入1#	7.24	ND	17.237	0.002	ND	0.013

### 2.2.2 实验步骤

1)将样品进行静置或过滤,取上清液作为实验样本。

2)取100 mL水样,置于250 mL烧杯中,投加NaOH调节废水至pH值为10左右。

3)将水样置于磁力搅拌器上搅拌20~30 min,沉降30 min后取上清液过滤待用。

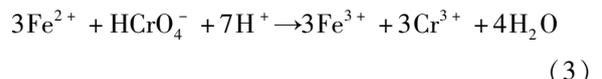
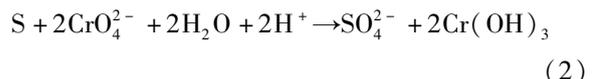
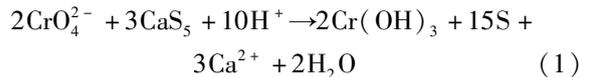
4)按试验设计比例投加七水合硫酸亚铁药剂或多硫化钙药剂,搅拌均匀。每个药剂投加比例做3个重复。

5)向上一部中加入0.15%的PAC(0.15 gPAC/100 mL水样),搅拌均匀,絮凝沉淀30 min左右。

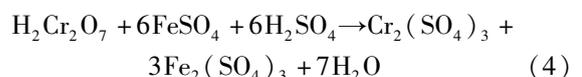
6)沉降后取上清液过滤并测量pH、Cr(VI)和Mn浓度,检测结果取3个重复的平均值。

### 2.2.3 实验结果

1)结合相关调查资料,多硫化钙除铬的原理如式(1)~(3)。



七水合硫酸亚铁除铬的原理如式(4)。



小试实验结果见表3。由表3可知,在成本可控的范围内,七水合硫酸亚铁施用量在0.35%~

0.40%时,修复效果最好。

表3 两种药剂不同配比的处理实验结果

药剂名称	设计用量/ %	pH 值	六价铬/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	锰/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
修复目标值		6.5~8.5	0.10	1.50
对照组(CK)	0	6.06	14.90	1.180 0
多硫化钙	0.20	7.20	1.55	0.001 9
	0.30	7.42	0.033	0.002 4
	0.40	7.56	0.016	0.039 1
	0.45	7.26	ND	0.052 1
	0.20	7.45	4.002	0.021 9
七水合硫酸亚铁	0.30	7.36	0.716	0.021 1
	0.35	6.92	0.059	0.033 0
	0.40	6.80	0.050	0.024 7
	0.50	6.24	0.045	0.042 1

2)在调碱过程中,建议使用NaOH溶液,效果好且便于投加,不仅产泥量小,且能有效降低药剂硫酸亚铁在反应过程中产生的硫酸根离子含量,使得出水水质达标。

### 2.3 修复技术路线

1)根据场地地下水污染物特征、污染分布情况及场地水文地质条件,综合考虑技术成熟可靠程度、操作难易程度、修复工期、经济成本、二次污染等因素,采用源消减抽出处理的技术对高污染区地下水进行修复,防止承压孔隙水中六价铬污染继续向场外迁移<sup>[17]</sup>,并通过配套建设智能自动化抽水系统与控制平台,对抽出处理的废水进行净化处理和在线控制。水质中六价铬和锰污染因子达到《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)IV类标准后,通过新建管网排入场内门前的污水收集管网中,进入下游城市污水处理厂进行处理。

2)在厂内东侧低污染区域设置原位注入管控区,通过药剂原位注入修复技术控制周边及下游区域污染。原位注入井修复技术是指通过固定井向目标地下水区域注入药剂,使药剂在地下扩散并与地下水中污染物接触,通过氧化、还原或生物作用,使该区域地下水中的污染物转化为无毒或对周边环境及人体毒性较小的物质,形成原位反应带,从而起到对污染物扩散的阻隔作用<sup>[8-19]</sup>。采用原位注入的方式进行低污染区地下水污染的修复,利用注入六价铬还原性药剂对地下水进行修复处理,并根据实时监测的污染情况调整注入药剂的种类和比例<sup>[20]</sup>。

3)同时,在地下水下游低污染区域采用监测自然衰减技术,分析检测结果及数据,判断地下水污染

控制及修复效果。自然衰减是指通过场地自然(或天然)发生的物理、化学和生物作用,将土壤和地下水中污染物的含量、毒性、移动性降低至人体健康/生态可接受的风险水平<sup>[21]</sup>。其中,对流、弥散、稀释、吸附、沉淀、挥发等物理作用可稀释污染物浓度,或是一种物相转移到另一种物相,但污染物仍然存在,所以物理作用属非破坏性作用;纯化学转化过程一般较为缓慢;微生物降解作用可将污染物转化为无害物质,属破坏性作用,可真正地去去除污染物<sup>[22]</sup>。采用监测自然衰减技术,在整个污染区建设监测系统,即在场地下游布设监测井,同时设置在线监测系统和数据分析平台,分析自然衰减趋势和规律,并建设在线预警系统<sup>[23]</sup>。通过监测污染物和地下水水流场,刻画污染物变化特征和污染羽状态变化趋势;监测地球化学组分,筛选自然衰减关键因子及评估降解能力,对后续厂区下游污染羽的修复与与风险管控提供理论支撑,给出可行性技术及管理建议。

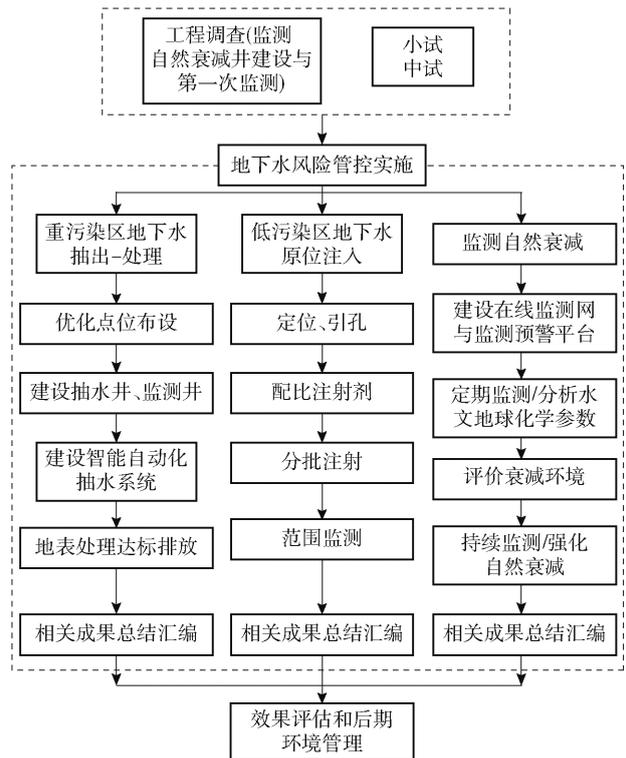


图2 修复技术路线图

### 3 工程实施及效果

1)源消减抽出处理:在厂区内高污染区设置地下水抽水井10口,监测井50口(其中高污染区监测井30口,污染羽边缘区域监测井20口),并配套建设智能自动化抽水系统与控制平台,将污染的地下

水抽出处理,处理后水质中六价铬和锰达《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)Ⅳ类标准后纳管排放。抽出处理持续时间暂定为1年,日处理规模约200 m<sup>3</sup>/d(10口抽出井的总量),年处理天数按360天计算,预计总抽出处理量约为8万m<sup>3</sup>。

2)原位注入修复:在厂区内东侧区域设置原位注入修复区,布置原位注入井118口,配备两套原位注入设备,注入六价铬还原性药剂进行地下水修复处理,同时根据实时水质检测情况,调整原位注入药剂种类和比例,寻找最佳的原位注入技术路线并总结技术成果,原位注入修复为间歇性注入,持续时间暂定为2年。

3)监测自然衰减管控技术:在厂区内共设110口监测井(其中新建监测井31口,其余利用场调以及抽出处理部分已建监测井79口),同时设置水质在线监测系统和数据分析平台,建设实时在线监测网与预警平台,对区域地下水水质情况及相关参数进行实时监测,并对监测数据进行统计、分析及模拟,判断污染衰减趋势,并预备强化处理的应急措施。

## 4 结论

本文对某六价铬污染场地地下水开展风险管控工作,通过高污染区源消减抽出-处理、低污染区原位注入修复和监测自然衰减管控技术相结合,可以为类似地下水修复项目的工程设计和实施提供参考。

经技术遴选,确定高污染区Cr(VI)污染地下水源消减抽出-处理,采用化学还原技术,以七水合硫酸亚铁为修复药剂,添加量为0.35%~0.40%;原位注入修复以多硫化钙为修复药剂,添加量为0.3%;对整个工程实施范围采用监测自然衰减技术开展风险管控。

通过地下水管控与修复的技术示范与成果产出,形成了地下水环境保护的科学管理机制和可复制推广的地下水污染防治管理模式。并基于监测自然衰减的实施,积累技术成果及实施经验,指导类似项目实施,起到示范作用。

### [参考文献]

[1] 廖梅芳. 工业粉煤灰制备硅材料及其吸附水中六价铬的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2015.  
[2] 邓江兰,叶明强,朱泽民,等. 铬污染场地修复淋洗工

艺应用[J]. 有色冶金节能,2022,38(3):57-60.  
[3] 李勇超. 功能化核壳型纳米铁的制备及修复地下水中六价铬的研究[D]. 天津:南开大学,2012.  
[4] 李志萍,陈肖刚,沈照理. 污染河流中Cr(VI)对浅层地下水的影响研究[J]. 环境科学学报,2006,26(1):99-104.  
[5] 郭亚永,李厚恩,王旭阳,等. 针对地下水污染源区的风险管控模式及技术的应用:以宁夏某农药污染场地地下水修复工程为例[J]. 环境工程,2023,(S2):1222-1225,1232.  
[6] 王家樑. 抽出处理技术在地下水污染修复工程中的应用[J]. 上海建设科技,2019(1):67-69.  
[7] 郝丽雯. 地下水污染迁移模拟及防控技术研究[D]. 吉林化工学院,2019.  
[8] 许维通,张紫薇,苑文仪,等. 基于硫酸亚铁的机械化学还原法处理六价铬污染土壤[J]. 环境工程学报,2018,12(6):1759-1765.  
[9] 贺丽洁. 焦亚硫酸钠原位修复铬污染地下水的堵塞及主要影响因素研究[D]. 重庆:重庆大学,2021.  
[10] 赵勇胜. 地下水污染场地风险管理及修复技术筛选[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2012,42(5):1426-1433.  
[11] 周沫. 典型内分泌干扰物在水环境中的环境行为与环境风险评价[D]. 东北师范大学,2019.  
[12] 刘翠玲,王艳慧. 主体功能区规划与土地利用规划协调与衔接的方法研究[C]//中国自然资源学会,新疆自然资源学会. 发挥资源科技优势 保障西部创新发展——中国自然资源学会2011年学术年会论文集(上册). 首都师范大学,2011:3.  
[13] 王燕. 硝酸盐地下水污染数值模拟与抽出-处理技术抽水井优化研究[D]. 河北农业大学,2014.  
[14] 吴意谦,朱彦鹏. 考虑疏干带非饱和土影响下基坑降水引起地面沉降的计算[J]. 工程力学,2016,33(3):179-187.  
[15] 刘安富,张修磊,乔雄彪,等. 原位阻隔技术在遗留污染场地治理中的应用[J]. 有色冶金节能,2021,37(3):51-55.  
[16] 陈威. 利用自然衰减法修复受污染土壤和沉积物[C]//北京市门头沟区人民政府,北京市科学技术委员会. 首届北京生态建设国际论坛论文集. 南开大学环境科学与工程学院,2005:1.  
[17] 彭达. 重金属及有机物复合污染场地调查及修复技术研究[D]. 长沙:湖南大学,2019.  
[18] 张莉. 基于水动力的地下水循环并流场刻画及对TCE污染的修复效果[D]. 长春:吉林大学,2022.  
[19] 张建荣,李娟,许伟. 原位生物稳定固化技术在铬污染场地治理中的应用研究[J]. 环境科学,2013,

- 34(9): 3684 – 3689.
- [20] 熊杰, 肖满, 张文辉, 等. 一种铬污染地下水原位化学生物联合修复方法:106348418A[P], 2017-01-25.
- [21] 赵萌, 姜永海, 冯帆, 等. 典型地球化学与水文地质特征对污染物自然衰减影响研究进展[J]. 地质科技通报, 2023, 42(3): 250 – 261.
- [22] 周星星, 王利刚, 姜彬慧. 监控自然衰减技术研究现状及应用进展[J]. 环境保护与循环经济, 2021, 41(5): 71 – 74.
- [23] 李鸿江. 垃圾填埋场地下环境污染三维在线监测技术研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2005.

## Practice of Groundwater Remediation at a Hexavalent Chromium Contaminated Site in Hunan Province

LI Xing<sup>1</sup>, LOU Wei<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, LIU Zhaohui<sup>1</sup>, CHEN Xiaoxue<sup>1</sup>, XU Xizhong<sup>2</sup>,  
NIU Haobo<sup>3</sup>, YANG Guang<sup>4</sup>, HE Yong<sup>5</sup>

(1. Hunan HIKEE Environmental Technology Co., Ltd., Changsha 410221, China;

2. Hunan Huanyao Environmental Protection Technology Co., Ltd., Changsha 410300, China;

3. Chinese Academy of Environmental Planning, Beijing 100041, China;

4. Hunan Zhongsen Environmental Technology Co., Ltd., Changsha 410299, China;

5. School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Taking a hexavalent chromium contaminated site in Hunan Province as an example, this paper introduced the technical route of groundwater remediation. On the basis of introducing the general situation of site pollution, groundwater risk control is implemented for the whole site. After technical comparison and selection, for the high-pollution area, the source reduction extraction treatment technology was adopted, and the groundwater was purified by ferrous sulfate heptahydrate after extraction, which effectively reduces the total amount of pollutants in groundwater. For low-polluted areas, in-situ injection remediation technology was used to reduce and stabilize hexavalent chromium by calcium polysulfide agent, and reduce the mobility of hexavalent chromium in groundwater, so as to achieve the purpose of reducing pollutant concentration and pollution plume range. Finally, by monitoring the natural attenuation technology, the natural degradation of pollutants in groundwater in the site is monitored and the degradation ability of groundwater was evaluated, which provided theoretical support for the subsequent site restoration. The combined technology of source reduction extraction-treatment in high-polluted areas, in-situ injection remediation in low-polluted areas and monitoring natural attenuation control technology can provide reference for the engineering design and implementation of similar groundwater remediation projects.

**Key words:** chromium contaminated sites; groundwater; pump and treat technology; in-situ remediation technology; monitored natural attenuation