

团 体 标 准

T/ACEF ×××—20××

铬污染场地原位修复技术指南 矿物—电化学 还原稳定法

Technical guideline for in-situ remediation of chromium contaminated sites -
Mineral-electrochemical reduction and stabilization method

(征求意见稿)

20××-×-×发布

20××-×-×实施

中华环保联合会 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

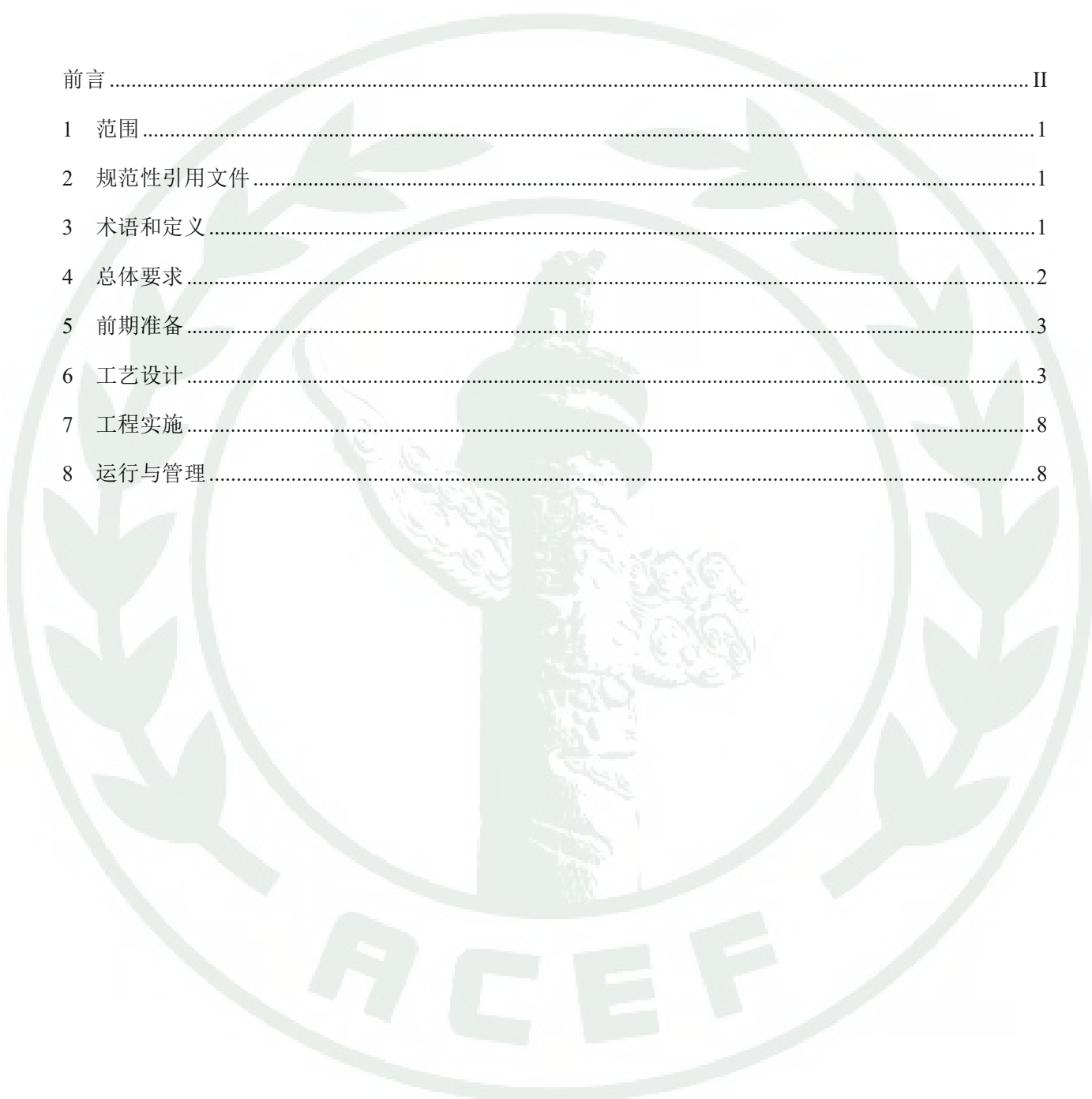
4 总体要求 2

5 前期准备 3

6 工艺设计 3

7 工程实施 8

8 运行与管理 8



前 言

本文件按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容仍可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由北京大学提出。

本文件由中华环保联合会归口。

本文件起草单位：北京大学、湖南师范大学。



铬污染场地原位修复技术指南 矿物—电化学还原稳定法

1 范围

本文件规定了铬污染场地矿物—电化学还原稳定法原位修复的总体要求、前期准备、工艺设计、工程实施、运行与管理等技术内容。

本文件适用于铬化工厂、制革厂、电镀厂及铬渣堆场等铬污染土壤和地下水的矿物—电化学原位修复。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 12801	生产过程安全卫生要求总则
GB/T 13869	用电安全导则
GB/T 31852	铬渣处理处置规范
HJ 25.1	建设用地土壤污染状况调查技术导则
HJ 25.2	建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则
HJ 25.4	建设用地土壤修复技术导则
HJ 25.5	污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则
HJ 25.6	污染地块地下水修复和风险管控技术导则
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ 802	土壤 电导率的测定 电极法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

矿物—电化学还原稳定法原位修复 mineral-electrochemical reduction and stabilization method for in-situ remediation

将电极单元置于电极井中，矿物材料填充到电极井井壁外，利用矿物的还原性、导电性、可提供成核位点等性质，综合电还原、电迁移、电渗析及电泳等物理化学作用对目标污染物进行修复治理。

3.2

矿物材料 mineral material

磁铁矿和磁黄铁矿复合的具有还原性的天然矿物材料。

3.3

电极材料 electrode material

用于制成带状、棒状、筒状及片状电极的石墨、铁、铜、钛、银、铂、镍及不锈钢等材料。

3.4

载体 carrier

用于承载、固定电极材料的骨架，包括但不限于管状、棒状、网状及板状载体。

3.5

电极单元 electrode unit

电极材料缠绕于载体上并做固定、拼接处理，形成能用于铬污染土壤/地下水原位修复的电极单元。

3.6

电极井 electrode well

用于放置电极单元与填充矿物材料的专用井。

3.7

电源系统 power system

由电缆、空气开关、不间断电源、直流稳压模块及其它必要电力设备组成，实现交流与直流供电功能的系统。

3.8

在线监测控制系统 online monitoring and control system

由实现电导率/酸碱度/温湿度监测、电流电压监测及调控及数据传输等功能的软硬件设施组成的实时在线监测系统。

4 总体要求

4.1 矿物—电化学还原稳定法原位修复应坚持绿色低碳、科学性、统筹性、规范性、可行性、针对性、安全性的原则，并符合 HJ 25.1、HJ 25.4 及 HJ 25.6 的相关规定。

4.2 矿物—电化学还原稳定法原位修复技术可单独使用，也可配合其它六价铬修复技术使用，在铬污染浓度较低时，宜联用其它适用于中低浓度铬污染场地的原位修复技术如微生物修复。

4.3 修复启动前，宜在前期调查评估基础上收集待修复区域土壤\地下水的酸碱度、电导率及含水率等相关资料。

4.4 电极井/监测井的深度、数量和空间分布，应根据场地条件、修复目标、修复范围和修复时间长短来确定。电极井与监测井建设应符合 HJ 164 相关规定。

4.5 矿物—电化学还原稳定法原位修复的技术参数宜通过小试、中试确定。

4.6 材料的选择使用不应造成二次污染，施工及修复过程应采取必要的污染防治措施，并符合 HJ 25.4 及 HJ 25.6 的规定。

4.7 修复中的劳动安全和职业卫生应符合 GB/T 12801 的相关规定。

4.8 修复中的电气设备安装、使用、维修应符合 GB/T 13869 相关规定。

5 前期准备

5.1 核查已有资料信息，判断铬污染物的可能分布，应着重分析：

- a) 铬污染的空间分布；
- b) 临近含水层是否有铬污染或潜在污染风险。

5.2 制定采样及分析方案，采样及分析过程应符合 HJ 25.2、HJ/T 166、HJ 613、HJ 802 及相关标准的规定。分析应包含如下内容：

- a) 铬在污染场地的赋存状态及分布特征；
- b) 污染场地六价铬及总铬的总量估算；
- c) 污染场地不同水平、深度土壤的电导率、含水率及酸碱度等理化性质。

5.3 施工前应关注污染场地用电用水、道路、安全保卫等情况。

5.4 修复前宜将污染源清除或者阻断。

6 工艺设计

6.1 一般规定

6.1.1 宜通过小试、中试等方式确定矿物—电化学还原稳定法的技术参数和设计内容。

6.1.2 对于含水率低于 10% 的铬污染土壤，可通过滴灌、覆膜、添加生物炭的方式来增加土壤导电性和物质传输能力，扩大电极井的有效半径。

6.2 矿物材料的选择与预处理

6.2.1 矿物材料的选择

6.2.1.1 矿物材料应满足以下要求：

- a) 矿物材料应选择电子供给能力强并能有效固定含铬产物的矿物作为原材料，同时宜具有一定磁性，方便修复完成后的磁选回收；
- b) 矿物材料中具有还原性的矿物成分质量占比宜大于 50%；
- c) 矿物材料不应含有其它重金属杂质；
- d) 矿物材料不应含有可活化土壤中其它重金属的成分。

6.2.1.2 宜选择以下矿物材料：

- a) 铁硫系天然矿物材料如磁黄铁矿、黄铁矿、硫复铁矿；
- b) 铁系天然矿物材料如磁铁矿；

c) 以上共生矿物材料；

d) 合成的铁硫矿物材料。

6.2.1.3 对于场地中的三价铬，除用以上材料固定外，还可选择蒙脱石、绿脱石及伊利石等吸附性强的粘土矿物吸附稳定三价铬。

6.2.2 矿物材料的预处理

6.2.2.1 矿物材料粒径的选择应综合考虑强化还原固定六价铬的效果、颗粒团聚性、经济适用性等，一般情况下可选择 20-200 目的矿物原材料；对不符合要求的矿物原材料应进行破碎和磨矿处理，将其分解为更小的颗粒。

6.2.2.2 为避免出现矿物材料堵塞电极井的情况，宜提前用环保材料如无纺布制作的多孔分装包将矿物材料进行分装。

6.2.2.3 分装包尺寸宜控制在 30*30*30 mm 以内，孔径不宜大于矿物材料粒度。

6.3 电极单元设计

6.3.1 载体的选择

6.3.1.1 载体应满足以下要求：

a) 载体应具有一定强度，保证电极单元不产生影响到下井过程的形变；

b) 载体材料应耐酸耐碱。

6.3.1.2 载体加工宜符合以下规定：

a) 应根据所有电极井的实际深度，计算所需载体材料总长度；

b) 电极井较深时，载体宜采用分段连接的方式，宜将载体材料切割成长度为 1-2 m 的基本单元。基本单元间可采用螺纹、法兰、卡箍、热熔、承插及焊接等连接方式；

c) 推荐使用管状载体。

6.3.1.3 若选择载体管，其制作宜符合以下规定：

a) 确保载体的口径适配电极井，一般情况下可选择外径 32-63 mm 的 PVC/PPR/PE 管材；

b) 沿载体管轴向每隔 5-10 cm 开孔，直至完成一系列对开孔。随后，将管材沿轴向旋转 90 度继续对开孔，该列对开孔所在横截面宜与前一列对开孔所在横截面隔开一定距离；

c) 开孔孔径大小宜保证电极的固定材料如扎带能够穿过；

d) 若计划于载体管底部填充矿物材料，应对电极单元底部载体管做封口处理。

6.3.2 电极带的选择

6.3.2.1 电极带应具有良好导电性与耐腐蚀性。

6.3.2.2 具有导电性的矿物材料如磁黄铁矿颗粒可固定在电极带基底上，以提高电极表面六价铬的还原固定效率。固定方式宜采用导电粘合剂将矿物材料颗粒粘结在电极带表面，并在室温下干燥固定。

6.3.2.3 电极带—矿物材料涂层结构见图 1。

6.3.3 电极单元的组装

6.3.3.1 电极带应紧贴载体，每隔一定距离宜用扎带或其它材料固定电极带。

6.3.3.2 对于直径 50 mm 的载体管，电极带缠绕时的螺距一般可控制在 100 mm 左右，其它尺寸或构型的载体与电极带的组装采取合理的方式即可。

6.3.3.3 电极单元内部宜有足够空间容纳水质传感器。

6.4 电源系统选择

6.4.1 矿物—电化学还原稳定法原位修复的电源系统宜使用太阳能电源系统，也可使用常规市电系统。

6.4.2 在常规供电系统基础上，应配置可调直流稳压电源，并宜符合以下要求：

a) 可调直流稳压电源数量应根据电极井设计而定。若每组电极井按三角形分布，则三个电极井对应一个可调稳压电源；

b) 可调直流稳压电源在满足使用条件下宜选择较小的功率。一般情况下，可选择输出电压 0-60 V、输出电流 0-2 A 的可调稳压电源。

6.4.3 电源系统应设置总配电箱，每组电极井周围宜配置小型配电箱以调节各组电极井的电流电压。小型配电箱宜配备安装支架进行地埋固定。

6.4.4 电源系统应配置户外防水配电柜，设计应充分考虑防水、遮阳、散热及功能分区等因素。

6.5 在线监测系统配置

在线监测系统宜包含以下部分：

a) 电导率、含水率、酸碱度及氧化还原电位传感器；

b) 数据采集仪；

c) 户外监控器；

d) 物联网模块。

6.6 电极井与监测井设计

6.6.1 电极井设计

6.6.1.1 电极井纵向剖面图及电极带结构见图 1。

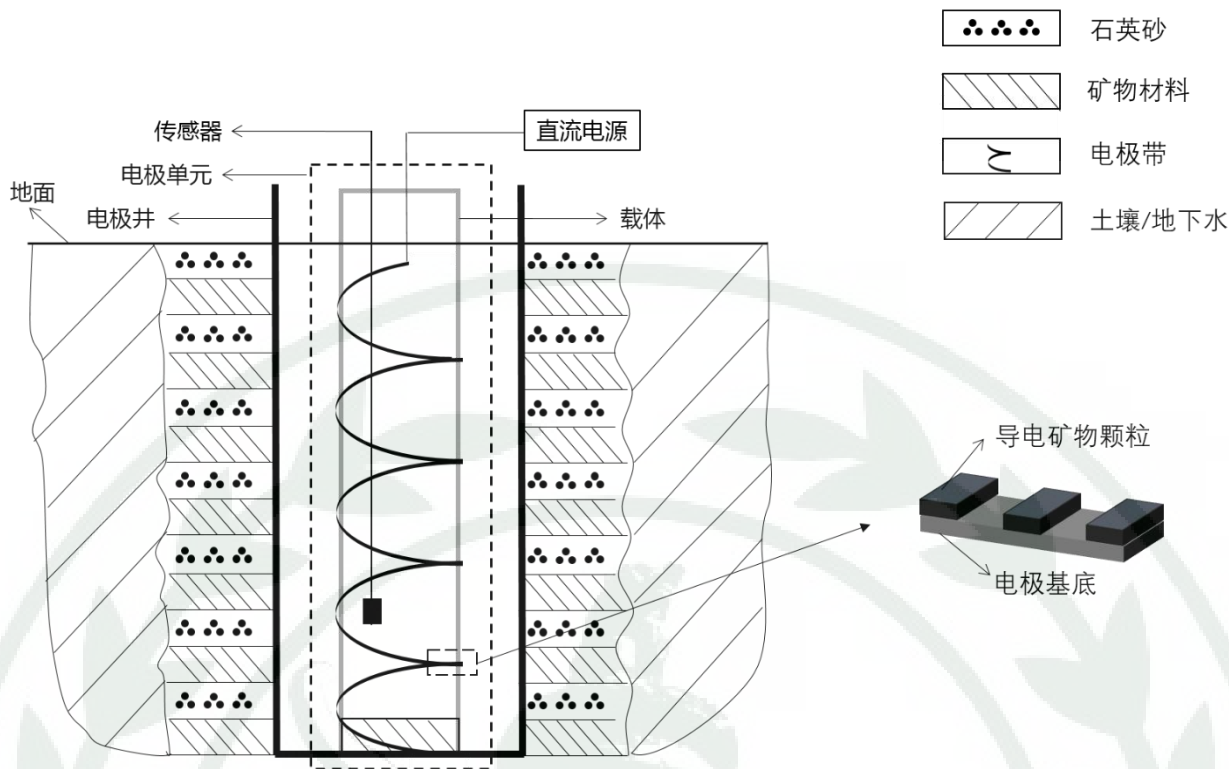


图 1 电极井纵向剖面图及电极带结构图

6.6.1.2 电极井空间分布应符合以下规定：

- a) 电极井的空间分布可按三角形、四边形或其它多边形为一组（如图 2 所示），多组布设在污染羽内部或污染较为严重区域；
- b) 空间分布可同时采用多种形式，以最大程度覆盖铬污染区域；
- c) 电极井阴阳极的设置在系统运行初期宜采用“一阳极多阴极”的设计，可参照图 2 中电极井布局进行施工与电极连接。

6.6.1.3 电极井间距应根据场地含水率、导电率来确定，应符合以下规定：

- a) 每组组内电极井间距宜在 4-10 m 左右，组间电极井间的最近距离宜在 5-10 m 左右；
- b) 场地土壤含水率在 30%以上，电极井间距宜在 10 m 左右；
- c) 场地含水率在 20%-30%之间，电极井间距宜在 8-10 m；
- d) 场地含水率在 10%-20%之间，电极井间距宜在 6-8 m；
- e) 场地土壤含水率在 10%以下，电极井间距宜在 4-6 m；
- f) 若场地土壤电导率低于 0.5 mS/m，电极井间距宜控制在 4 m 以内。具体可根据场地实际修复范围与场地特征进行调整；
- g) 以上规定非强制要求，成本可接受情况下宜选择较小电极间距。

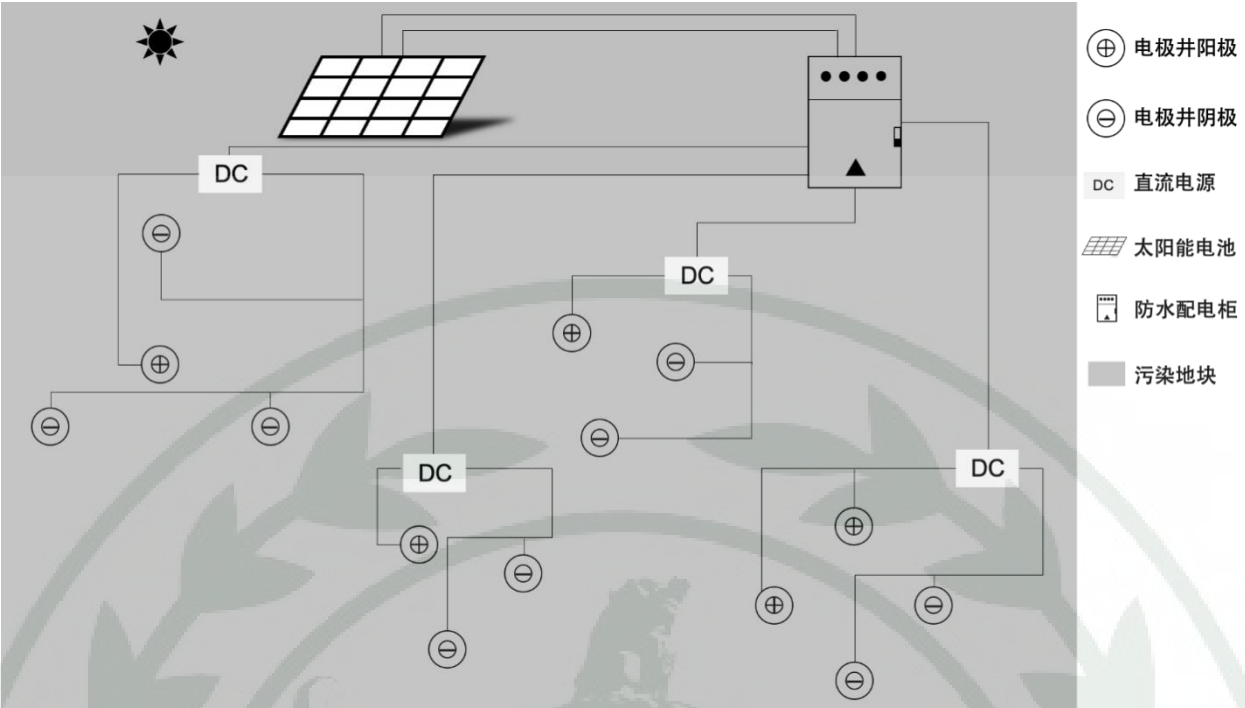


图 2 电极井空间分布示意图

6.6.1.4 电极井深度应超过场地六价铬污染所在的最大深度，所超深度宜大于 1 m。若含水层存在六价铬污染或有潜在污染风险，电极井深度应达到含水层的埋藏深度。

6.6.1.5 矿物材料添加量

应确保成井过程中在滤水管外填充石英砂滤料时同步充分装好的矿物材料。矿物材料需与石英砂分层填充，矿物材料添加量可参考如下步骤确定：

- a) 以矿物材料中主要还原性矿物估算单位质量中电子供给能力，对于磁铁矿/磁黄铁矿复合的典型矿物材料，以磁黄铁矿含量估算单位质量矿物材料中电子供给能力；
- b) 以场地铬污染浓度与污染体积近似估算六价铬还原所需电子量，根据二者比例确定矿物材料初始投加量；
- c) 考虑到电极井本身具有电子供给能力，同时典型矿物材料中磁铁矿的结构二价铁也具有还原性，矿物材料添加量可为估算初始投加量的 5%-30%以节约成本；
- d) 除电极井井壁外填充的矿物材料，可根据修复情况在电极单元中进一步填充矿物材料。

6.6.1.6 电势梯度及电流控制宜符合以下规定：

- a) 电极井阴阳极间电势梯度应根据土壤类型确定，宜在 0.05-1 V/cm 之间；
- b) 电流大小宜控制在 0.5-2 A 之间。

6.6.2 监测井设计

6.6.2.1 监测井空间分布设计应根据污染场地水文地质条件与污染情况合理设置，以满足 HJ 25.2、HJ 25.6 相关标准。

6.6.2.2 监测井深度宜达到场地六价铬污染的最深深度，至少达到监测井半径 10 m 内六价铬污染的最深深度。当污染地下水可能影响临近含水层时，应针对该含水层设置监测井，以评估该修复工作对含

水层的影响。

7 工程实施

7.1 电极井成井时，应将石英砂滤料与矿物材料分层间隔均匀填充。对于铬污染在特定深度较严重的情况，可在对应深度填充更多的矿物材料。

7.2 现场安装户外防水配电柜、电源系统相关设备组件。

7.3 根据电极井布设可在现场采用地埋穿管方式保护电线、传感器信号线等重要线缆。挖掘沟渠前应了解地下是否有其它设施，如管道、电缆、水源等。

7.4 将电极缠绕在预制好的载体上，缠绕过程中可用扎带或其他材料固定电极带。对于电极井较深的情况，现场若无大型作业平台，建议每拼接好 2-4 m 的电极单元后便插入电极井中。

7.5 传感器随电极单元同步下井，连接传感器，启动在线监测控制系统。

7.6 按电极井空间分布设计将各电极单元接入可调直流稳压电源正负极，启动修复。

8 运行与管理

8.1 整个矿物—电化学还原稳定法原位修复系统在启动运行后 3 天内宜每日对各装置运行情况进行检查，在第 1、2、4 周进行检查维护。

8.2 对于钻井深度大于含水层埋藏深度的电极井，宜每 2-3 个月检查载体间连接情况，采用将电极单元抽出的方法进行观测，若出现载体间连接松动的情况，应及时固定或替换载体。同时应观测电极带有无腐蚀或破损，若电极带腐蚀的长度超过整体长度 10%，应更换电极带；少数的局部破损可用导电材料修补，应确保修补后电极带的强度。

8.3 若六价铬浓度在一个检查周期内未有下降，应将内置于电极单元的矿物材料取出更换，被更换的矿物材料处置应符合 GB/T 31852 中的相关规定。

8.4 当六价铬浓度不可检测或是低于修复目标值时，可暂时关闭矿物—电化学还原稳定法原位修复系统。

8.5 确定六价铬污染无明显反弹后可将电极单元拆除，后续可再重复使用。

8.6 过程监测

8.6.1 修复过程中监测参数包括：总铬、六价铬、电导率、酸碱度、氧化还原电位、温湿度等。电导率酸碱度、氧化还原电位、温湿度等通过在线监测控制系统记录，总铬、六价铬应现场采样后尽快送实验室测试分析。此外，可根据实际需求监测水质总硬度、溶解氧等其他参数的变化。

8.6.2 土壤与地下水的原位监测点位不宜小于最深的修复深度，取样深度间隔可参考 HJ 25.2 及 HJ 25.6 相关标准。

8.6.3 总铬、六价铬的监测在修复开始后第 1 个月内应至少进行 3 次，分别在第 1 周、第 2 周、第 4 周进行，随后可按月间隔开展取样监测。可根据实际需要适当加密监测频次。

8.6.4 电导率、酸碱度、氧化还原电位、温湿度等数据可通过在线监测控制系统实时监测。结合总铬、六价铬等监测数据可选择调整修复技术参数或补充矿物材料。在环境参数没有较大波动下，确保六价铬下降趋势总体稳定。

8.7 效果评估

8.7.1 土壤/土壤渗滤液/地下水修复终点以修复方案中的修复目标值来判定，同时符合 HJ 25.5、HJ 25.6 的相关规定。

8.7.2 土壤/土壤渗滤液/地下水中六价铬含量达到修复终点后且稳定后，可进行修复效果评估。采样持续时间、频次、布点数量及位置等可参照 HJ 25.2、HJ 25.5、HJ 25.6 相关标准执行。

8.7.3 对土壤样品采取蒸馏水提取水溶态、乙酸提取弱酸溶态、过氧化氢和乙酸铵提取可氧化态、盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸提取残渣态，以分析六价铬修复稳定性。具体方法可参照 BCR 法和 Tessier 提取法。

8.7.4 修复完成后长期监测可 1-2 年开展一次。

