**重金属污染土壤修复领域成套技术发展应用报告**

# 重金属污染土壤修复技术现状及发展趋势

## 我国土壤重金属污染现状

重金属难以生物降解且易在食物链中累积，土壤重金属污染主要是由采矿、冶炼、电镀和化工等工业生产产生。据报道，某废蓄电池加工回收处理场地土壤Pb的质量浓度高达12000mg/kg；一些铅锌冶炼厂周边土壤中Pb、Zn、Cd等重金属的含量非常高。土壤重金属污染问题日益突出，逐渐引起公众的关注。

目前，全世界平均每年排放Hg约1.5万吨，Cu约340万吨，Pb约500万吨，Mn约1500万吨，Ni约100万吨。我国农业土壤重金属污染的总体特征是污染的程度逐步加剧，污染的面积逐年扩大，污染源呈现多元化发展趋势。截至2011年底，我国受Cd、As、Cr、Pb等重金属污染的耕地面积近2000万亩，约占耕地总面积1/5。每年被重金属污染的粮食逾1200万t。重金属污染物在农业土壤中移动性差，滞留时间长。不易被土壤的微生物降解。我国的土壤污染尤其是土壤重金属污染有进一步加重的趋势，不管是从污染程度还是从污染范围来看均是如此。

2014年4月17日，环保部和国土资源部联合公布了《全国土壤污染状况调查公报》，引起了社会各方对于我国土壤污染状况的广泛关注。根据调查公报，全国土壤总的超标率为16.1%，其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比例分别为11.2%、2.3%、1.5%和1.1%。从污染分布状况来看，南方土壤污染重于北方，长三角、珠三角、东北老工业基地等部分区域土壤污染问题较为突出，西南、中南地区土壤重金属超标范围较大。因此，着力推进土壤污染综合治理，事关经济社会可持续发展的全局性重大战略需求。然而，我国土壤污染防治的基础研究、技术储备、风险管控等能力还相当薄弱。土壤环境科技整体水平不高、原创性不足、实用性不强。因而，亟需通过科技攻关，实现基础研究、核心技术、材料装备和管理决策的科技创新，提升我国农用地和建设用地土壤及地下水污染防治的核心科技能力，形成系统解决方案，改善土壤环境质量，保障农产品安全和人居环境安全。

## 重金属污染土壤修复技术

目前，国内外对重金属污染土壤的修复途径有两种：一种是将污染物清除；另一种是改变重金属在土壤中的存在形态，使其固定，将污染物的活性降低，减少在土壤中的迁移性和生物可利用性。

土壤修复技术从原理上可以分为物理修复、生物修复、化学修复；从处理土壤位置的不同，可分为异位修复和原位修复。

### 物理修复

物理修复是指通过各种物理手段，将重金属从土壤中去除或分离的技术，主要包括工程措施，热处理和电动修复等。

**（1）工程措施：**

工程措施包括翻土、换土及客土，是较为经典和传统的土壤重金属污染修复方法。翻土就是深翻土壤，使表面的重金属分散到较深的层次，从而减少重金属含量。客土将污染土壤加入大量的未被污染的土壤，从而降低土壤中重金属的含量，达到减轻危害的目的。换土是将污染的土壤移去，换上未被污染的新土，对换出的土壤采取其它处理方法去除重金属，以防止二次污染。**换土和客土法用于重污染区的土壤修复，翻土法用于轻度污染土壤的，虽然能够有效地将污染土壤与生态系统隔离，从而减少它对环境的影响，但工程量大，费用高，只适宜用于小面积的、土壤污染严重的状况。**

**（2）电动修复**

电动修复是将电极对插入被重金属污染的土壤中，外加地低强度的直流电，土壤中的金属阳离子和土壤溶液在电场的作用下，通过电迁移和电渗透的方式向对应的电极移动，再采用其他方法将聚集于电极周围的重金属提取或固定。必要时，可以向土壤中添加化学强化剂以提高修复效率。该方法对环境的影响小，人工费用较低，不影响土壤性质和土体结构等，**但要求土壤有较低的渗透性和较高的电传导性，不适用于砂质土壤，且修复总体成本较高。**

**（3）热处理**

热处理是对污染土壤加热升温（常用的加热方法有蒸汽、红外辐射、微波和射频），使土壤中的挥发性污染物（重金属主要是汞、硒）挥发并收集起来进行回收再集中处理。该方法工艺简单，**但能耗大，操作费用高，且只适用于易挥发的污染物。**

**（4）玻璃化：**

该技术是把重金属重污染区土壤置于高温高压条件下，使其形成玻璃态物质，重金属固定于其中，达到消除重金属污染的目的。**该法成本较高，玻璃化后的土壤还要填埋，占地，浪费资源。**

### 生物修复

生物修复是利用生物（主要是微生物、植物和动物）的新陈代谢作用吸收去除土壤中的重金属或使重金属形态转化，降低毒性，净化土壤。具体包括微生物修复法、植物修复法、动物修复法等。**由于该方法效果好、易于操作，日益受到人们的重视，已成为污染土壤修复研究的热点。**

**（1）植物修复：**

植物修复是指利用利用耐性和超富集植物将污染土壤中的重金属浓度降低到可接受的水平。根据其修复过程和机理，植物修复法可分为：植物提取、植物挥发、植物稳定。

a）植物提取修复是利用富集或超富集植物将土壤中的重金属提取出来，运输并富集到植物可收获部分，最终可通过收获植株、集中处理，使重金属脱离土壤，达到去除污染土壤中重金属的目的。目前，已发现超积累植物有700种以上，且广泛分布于约50科中，并主要集中在十字花科。该法适用面广，对于修复多种重金属污染土壤均有效。植物修复法的优点是成本低，对环境扰动小，能绿化环境，具有良好的社会、经济、环境综合效益，适用于大规模污染土壤的修复，属于真正意义上的绿色修复技术。**但该方法也有明显的缺点：（1）超富集植物往往生长缓慢，导致修复污染较严重土壤的周期长；（2）超富集植物只能积累某一种或几种特定的金属重金属，而土壤污染大多是重金属的复合污染；（3）富含重金属的土壤往往比较贫瘠，植物在高浓度污染下的生长也可能会受到一定的抑制，如超积累植物植株矮小，生物量低，生长缓慢且生长周期长等问题，因而修复效率和速率降低；（5）超富集植物需收割并作为废弃物妥善处置，否则将对生物多样性存在一定的威胁。**

b）植物挥发修复是利用是植物将土壤中的重金属吸收到体内后将其转为气态物质释放到大气中，从而净化土壤。常用的植物有印度芥菜以及湿地上的一些植物。该法多应用于修复污染土壤中含有挥发性的重金属（如Hg、Se 等）。植物挥发修复并没有彻底地从环境中清除重金属，而只是换种形式进入了另一种环境介质（大气），对大气形成二次污染。**最终，这些被挥发出去的重金属还是会通过大气沉降过程回到其他地方的土壤中去，造成了污染物的扩散。因此，该方法的应用较少。**

c）植物稳定修复是指植物根系分泌有机酸、氨基酸、多肽等与重金属离子结合，降低重金属的移动性和生物可利用性。常用的植物有印度芥菜、油菜、杨树、苎麻等。该法多应用于治理废弃矿场和重金属污染严重地区。同化学固定法一样，经过该方法修复后，重金属依然存在于土壤中，因此要考虑到日后重金属重新释放的可能。

**（2）动物修复：**

动物修复是利用土壤中的某些低等动物（如蚯蚓等）吸收重金属的特性，在一定程度上降低受污染土壤的重金属比例，以达到修复重金属污染土壤的目的。有研究表明（伏小勇等, 2009），蚯蚓在其耐受浓度范围内，对重金属的富集量随着重金属浓度的增加而增加，同时对重金属的选择性受其体内酶的影响。但这种修复方法不足之处在于低等动物吸收重金属后可能再次释放到土壤中，造成二次污染。

微生物修复是通过微生物进行作用，将土壤中重金属元素进行沉淀、转移、吸收、氧化还原等，从而对污染土壤进行修复。如柠檬酸菌能够与Cd形成CdHPO4沉淀；无色杆菌、假单胞菌能够使亚砷酸盐氧化成砷酸盐，从而降低As 的转移和毒性；还有些微生物能够把剧毒的甲基汞降解为毒性小、可挥发的单质Hg。尽管微生物修复引起极大重视，但大多数技术仍局限在科研和实验室水平，很少有实例报道。

### 化学修复法

土壤化学修复技术包括原位化学修复技术和异位化学修复技术。原位化学修复技术包括原位化学淋洗和原位化学固定技术，异位化学修复技术包括异位化学淋洗和异位溶剂浸提技术。

**（1）化学淋洗修复技术**

化学淋洗修复技术是指采用淋洗液（包括无机溶液清洗剂、复合清洗剂、清水、表面活性剂、有机酸及其盐清洗剂、螯合剂等）对土壤进行淋洗，使固相重金属转化为液相，重金属从土壤中转移到废水，再通过对废水进行回收处理，从而实现土壤的修复。该方法是应用最多、应用最早、技术最成熟的物理修复方法。

化学淋洗技术包括原位化学淋洗技术和异位化学淋洗技术。原位化学淋洗技术指向污染土壤等介质中施加淋洗液，使其向下渗透，穿过污染介质并与污染物相互作用，使污染物与土壤等介质分离，从而减轻土壤污染达到修复目的的一种技术。

异位化学淋洗修复技术是指把污染土壤从污染地转移出来，用水或化学试剂来清洗，去除污染物，再将含有污染物的废水或废液进行处理，将洁净的土壤回填或运到其他地点的技术方法。

选择适当的淋洗剂是取得较高修复效率的关键，现阶段有很多淋洗剂可供选择，包括无机淋洗剂、有机淋洗剂、复合淋洗剂等，其中螯合剂是最常见的化学提取剂。

无机淋洗剂包括无机酸、碱、盐等物质，这些物质一般价格低廉、淋洗效果好、作用速度快。其作用机制主要是通过酸溶解、离子交换或络合作用来破坏土壤的某些官能团，将重金属交换解吸下来，进入土壤溶液并溶出。

有机淋洗剂，包括有机酸、有机螯合剂等。有机淋洗剂可以通过与土壤溶液中的重金属离子结合，改变重金属在土壤中的存在形态，使重金属从土壤颗粒表面解吸，由不溶态转化为可溶态，从而大大活化土壤中的重金属，为淋洗或植物的吸收创造有利条件。

螯合剂一般分为人工螯合剂和天然螯合剂。人工合成的螯合剂有EDTA（乙二胺四乙酸）、DTPA（二乙三胺五三乙酸）、HEDTA (羟乙基替乙二胺三乙酸)、EGTA (乙二醇双四乙酸)、EDDHA (乙二胺二乙酸)、CDTA (环已烷二胺四乙酸)，以及天然螯合剂S, S-EDDS（S, S-乙二胺二琥珀酸）和NTA (二乙基三乙酸)等。

土壤化学淋洗法可以永久性地去除土壤重金属、见效快，适用于大面积重度污染土壤治理，尤其是轻质土和砂质土。但化学淋洗技术都需要土壤有较好的渗透性，所以在修复土壤中不具有普适性。而且化学淋洗技术在去除重金属的同时，易造成地下水污染及土壤养分流失。

**（2）原位化学钝化及固定修复技术**

原位化学钝化及固定修复技术，是在土壤中加入化学试剂或化学材料，通过吸附、沉淀、络合、离子交换、氧化还原等反应，与重金属之间形成不溶性或移动性差，毒性小的物质而降低其在土壤重金属的生物有效性。

所添加的化学试剂或材料，可与重金属离子发生沉淀、吸附、离子交换、腐氧化还原等一系列化学反应，使重金属转变为低溶解度、低溶出的不溶性物质，降低其在土壤中的迁移性和被植物所吸收的可能性，因此这些化学物质也常常被称为钝化剂。重金属通过钝化剂的作用，从而以稳定的方式固定于土壤中，达到治理和修复污染土壤的目的。

通过原位固定，虽然土壤中重金属总量没有变，但金属形态由可溶或可给的形式转变为不可溶或生物难以利用的形式，减少了浸出率，降低了生态风险，且不会产生废物，没有废弃物处理的流程，粮食或饲料作物也就可以更安全的生长，对地下水的浸出风险险也要小很多，是一种有效的修复土壤方法。

表1-1总结了上述三种不同的土壤修复方式的优缺点。

表1-1三种不同的土壤修复方式比较

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **修复方式** | **修复方法** | | **修复类型** | **优点** | **缺点** | **修复成本** |
| 物理修复 | 工程措施 | 翻土 | 原位 | 工艺简单 | 不适于重污染土壤 | 高 |
| 换土/客土 | 异位 | 能有效的将污染土壤从生态系统中去除 | 工程量大费用高、适宜于小面积、重污染土壤 | 较高 |
| 电动修复 | | 原位 | 成本较低，修复效率高、后处理方便 | 只适用于沙质土壤 | 较高 |
| 热处理 | | 异位 | 工艺简单 | 能耗大，费用高且只适用于易挥发重金属（Hg、As）。 | 高 |
| 玻璃化 | | 异位 | 复效率高，可与水泥、砖等建材生产相结合 | 成本高、对土壤性质破坏严重 | 高 |
| 生物修复 | 植物修复 | 植物提取 | 原位 | 费用低、是一种廉价、环保的修复方法 | 效率低、周期长，尤其是污染严重的土壤；一种植物往往只能积累某些特定的重金属 | 低 |
| 植物挥发 | 原位 | 可降低土壤重金属总量 | 只适应于修复挥发性的重金属（如Hg、Se），对大气形成二次污染。修复效率较低、周期长。 | 低 |
| 植物稳定 | 原位 | 处理成本低，可有效地降低重金属的移动性和生物可利用性 | 修复效率较低、周期长。重金属依然存在于土壤中，有重新释放的可能。 | 低 |
| 动物修复 | | 原位 | 方法简单，费用低 | 低等动物吸收重金属后可能再次释放到土壤中，造成二次污染。 | 低 |
| 微生物修复 | | 原位 | 处理成本较低 | 微生物对生长环境要求严格，大多数技术仍局限在科研和实验室水平。 | 低 |
| 化学修复 | 淋洗法 | | 原位 | 适用于轻质土壤，对重金属中度污染土壤修复效率高 | 容易产生地下水污染，环境风险大较高 | 较高 |
| 异位 | 能有效的将污染土壤从生态系统中去除 | 过程繁杂，工程量大 | 高 |
| 钝化及固定 | | 原位 | 处理费用低，简单易行 | 一旦土壤理化性质发生改变，重金属有再度溶出的风险 | 低 |

综上所述，物理修复（电动、翻土除外）多采用异位修复，部分化学淋洗法也采用异位修复，将受污染的土壤挖出后用清洗、热处理及玻璃化等多种方法治理，这是早期常用的方法。由于它涉及挖土和运土，因而存在明显的不足：**处理成本高、很难治理深度污染特别是污染物渗入至饱和层土壤及地下水的场合、破坏原土壤结构及生态环境等。**

针对异位修复的这些问题，近十几年来发展了多种原位修复技术，在现场条件下直接修复污染的土壤，其中比较典型的是：原位化学淋洗修复技术、原位生物修复技术、原位化学钝化及固定技术。**原位化学淋洗修复技术需要在原位的工程施工，若处理不当容易产生地下水污染，环境风险大，且成本较高。**原位植物修复是目前最有前景的原生态土壤治理技术, **缺点是修复周期长, 可用于修复的重金属超富集植物不易寻找**。**而且超富集植物大多数生物量较小, 对重金属富集具有选择性**。这些都是制约植物修复规模性应用的条件。**微生物修复是一种新兴的土壤修复手段, 因其费用高、选种难等特点还处在研究阶段。**

原位固定技术是通过向污染土壤中施加一些钝化剂以降低土壤中重金属有效态含量, 从而减少其迁移及对植物的毒害。与其他修复措施相比, 这种方法被认为是一种作为降低重金属环境健康风险的潜在替代技术。其优点是经济、方便、不改变土壤固有的理化性状，是我国目前普遍采取的技术。

## 国内外重金属污染土壤修复技术发展趋势

重金属污染土壤修复包括：（1）农用地污染土壤修复；（2）工矿污染场地修复。

重金属土壤污染修复是土壤修复中的一个难点，当前正在研发和实际应用的修复方法以下有三种： 1）钝化修复； 2）植物修复；3）淋洗法。

国际上，农用地土壤污染修复技术的发展经历了原位工程措施、原位物化削减控制、农艺与生态修复三个阶段。目前，深耕翻土、土壤改良、生物修复等污染控制与净化技术已在发达国家农用土壤修复普遍推广应用，实现了对农药类有机物、矿物油类有机物、重金属类等多种污染物的有效控制；多种污染物协同控制技术已取得突破，并在逐步推广应用过程中。同时，在土壤安全生产阈值与质量安全评估体系、产地土壤安全分区分类的管控对策与机制，以及规模化农艺调控技术等方面，发达国家正在积极部署和推进技术研发工作，以进一步提升农业土壤污染控制与修复能力及水平。

我国农用地土壤污染修复技术研发水平与国外发达国家基本相当，通过前两个五年计划项目支持，开展了植物修复、农艺阻控、化学调控、农艺和化学相结合等控制和修复技术研究及示范工作，包括重金属污染农田土壤的植物修复技术、低积累品种的农艺阻隔技术、水肥调控等农田土壤安全利用技术，有机污染农田土壤的生物修复技术、植物-微生物联合修复技术等，但研发的大多数技术仍然缺乏大范围推广与产业化应用。因此，我国重点要解决污染土壤安全生产阈值与质量安全评估技术、农作物安全高效种植区划分与表征技术、重金属农艺阻控关键功能材料以及物化-生物联合修复技术等。特别是建立农产品产地土壤安全的分区、分类的管控机制，逐步完善我国农用地污染土壤的修复技术体系、风险管控技术体系建设。

石油化工、矿山开采、金属冶炼、固废处理处置等行业重污染场地土壤修复，是目前我国土壤修复重点关注领域。发达国家经过长期的探索和实践，已形成较为系统的污染场地治理技术体系。这些行业的污染已得到有效控制，污染修复技术及相应装备已得到市场化应用。“十二五”期间，我国通过科技部“863”计划资源环境技术领域启动了“污染土壤修复技术及示范”重大项目，推动了部分治理技术和装备创新。近年来，高风险重金属及高毒性有机污染物阻控削减技术、集约化与模块化修复装备、以及精确而快速检测设备逐步成为研究重点。因此，亟需突破支撑产业化的修复装备制造技术、高性能关键功能材料制备技术、修复过程控制及工艺优化技术、系统集成及智能化操控平台、检测与监控技术与设备等技术壁垒。在未来5-10 年内，使我国场地污染修复技术与装备体系及研发能力达到国际先进水平。

土壤污染治理技术作为国际环境技术领域的前沿之一，经过近20 年的发展，欧美等发达国家在土壤修复技术与装备研发、工程应用及产业化方面发展迅猛并日趋成熟；涵盖生物修复、物理修复、化学修复以及联合修复技术在内的污染土壤修复技术体系已经形成，并成功应用于不同污染状态下的土壤与含水层治理工程，为遏制土壤和含水层环境质量恶化趋势奠定了技术基础。

我国土壤修复面临的最大威胁是镉、砷等重金属污染。以钝化修复技术是我国重金属污染修复的主导技术，应用在我国70%以上的土壤修复工程中。然而，该技术作用后的土壤能否继续作为粮食安全生产的载体，残留重金属的二次风险问题及钝化剂产品的长效性等尚不明晰，钝化修复技术体系尚不完善。近年来，随着超累积植物资源的开发，植物修复如何与实践工程紧密结合受到关注，并在农田修复工程有成功案例，如蜈蚣草-甘蔗/桑树联合修复模式、东南/伴矿景天-水稻联合修复模式和钝化剂-超累积植物-能源植物（巨菌草）联合修复模式。但是由于土壤、气候和环境等的异质性，土壤重金属污染修复技术模式仍需进一步区域化集成。

## 重金属污染土壤钝化剂现状

土壤中重金属的生物可利用性与其化学形态密切相关，根据Tessier的形态分级分析，土壤中不同形态重金属的生物可利用性大小为：水溶态>可交换态>碳酸盐结合态>铁锰氧化物结合态>有机物以及硫化物结合态>残渣态。

通过加入钝化剂，可使土壤中重金属从生物可利用性较大的形态向生物可利用性较小的形态转化，以降低重金属对植物和人体等生物受体的毒性，来实现修复重金属污染土壤的目的。

目前常用的钝化剂主要是无机钝化剂，还有少量的有机钝化剂。

无机钝化剂主要包括石灰、碳酸钙、粉煤灰等碱性物质，磷酸盐类（羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸氢钙）、硫化钠、硅酸盐等以及无机多孔材料（如沸石、膨润土、粉煤灰）等矿物吸附材料。有机钝化剂包括农家肥、绿肥、草炭等有机肥料。

石灰是一种较为古老而又广泛使用的土壤修复工艺，施用石灰后，土壤的pH增高，降低了重金属的溶解度，减低了重金属的有效态，从而降低了其生物有效性。其机理如下：（1）石灰中的OH-可与土壤中有机质上的羟基及羧基、粘土矿物表面的羟基反应，增加土壤中的有机质及土壤胶体表面的负电荷，促进其对重金属的吸附；（2）石灰中的OH-与CO2反应生成CO32-，将重金属沉淀为氢氧化物或碳酸盐，例如用石灰处理污染土壤后，发现土壤中可交换态的Zn 和Cd 显著降低，而碳酸盐结合态的Zn 和Cd 分别增加了2.8 和2.1 倍。石灰法的缺点在于完全依赖于pH，随着时间的推移，石灰组分不断的流失致使效果下降，其中酸雨对其影响尤为显著。在长期的自然环境中，土壤的pH慢慢被酸雨中和，沉积的重金属又会重新释放，不能为受污土壤提供长期的安全性保障。

碳酸钙的作用与石灰类似，可将离子交换态的重金属转变为

磷酸盐类（羟基磷灰石、磷矿粉、磷酸氢钙）在农业生产上最初是作为肥料使用的。而作为重金属污染土壤钝化剂的研究也有近二十年的历史。磷酸盐作为化学钝化剂固定土壤重金属,其原理是通过改变重金属在土壤-微生物-动物-植物系统中的形态，从而降低其生物活性或可利用性，进而降低其生物毒性。许多金属Pb、Zn、Cd、Cu、Ni的磷酸盐都可以有很低的浓度。研究表明，只要溶液中含有足够的磷酸盐溶液，就很容易形成这种难溶形式的重金属磷酸盐。但磷酸盐对重金属的钝化及固定作用，也往往依赖于环境pH，在酸雨条件下，难溶性的重金属磷酸盐沉积，会逐渐地、缓慢地重新溶解，重金属又重新释放到土壤中，此外也使土壤中磷含量增多，这本身又引发地表水富营养化等环境问题，诸如，因此，对磷酸盐的选择也是一件慎重的事。

无机多孔材料包括粉煤灰及其他一些自然或合成的多孔物质如沸石、及铝、锰、铁的水和氧化物。这些修复剂一般具有较大的比表面积，或者能够通过直接或间接的化学反应改变重金属在土壤中的分布形态，能够有效吸附土壤中的重金属，是一种简便而又合算的修复方法。

沸石是碱金属或碱土金属的水化铝硅酸盐晶体，在沸石四面体结构中，Al3+取代Si4+生的负电荷由Na+、K+、Ca2+、Mg2+等阳离子去平衡，这些阳离子只是很松散地连接在晶体结构上，不够稳定，易与其它阳离子发生交换，而且沸石内部表面积很大，有很强的离子交换能力和很大的吸附量，从而能通过离子交换吸附和专性吸附降低土壤中重金属的有效性。利用NaOH、NH4+对沸石进行改性后，能增强其对重金属的吸附能力。

在旱地上施用适量的硫化钠有利于重金属生成难溶的硫化物。硫化钠的加入增加了土壤中的S2-，S2-可与土壤中的重金属反应生成稳定的硫化物沉淀。研究表明陈硫化钠能减少土壤中Pb的活性，减少Pb的植物可利用性。但所形成的硫化物沉淀，在酸雨条件下，重金属有重新释放的可能性。

生物炭是一种生物质在低温低氧条件下燃烧生成的一种低密度的材料，具有良好的隔绝重金属的性能。不同于堆肥等有机修复剂，将其添加到土壤中不会增加CO2的排放量，并可吸附溶解性有机炭（DOC）。在微观方面，其在炭化过程中，表面积增加了几千倍，改善了它的持水能力。通常认为，生物炭可以增加土壤阳离子交换能力、提高pH值、增加土壤持水能力及吸附重金属，是一种优良的土壤改良剂和肥料。在其固定重金属的过程中，还能逐步释放一些营养元素（例如硫元素）。微中孔的吸附功能和特定官能团（尤其是含氧的官能团，如羧酸）在固定重金属方面起着重要的作用。尤其是对于含磷的活性炭，对大多数重金属具有较好的固定效果。例如由稻草制得的生物炭在酸性条件下固定铅、镉、铜的效果实验表明，通过添加生物炭，可以降低土壤氧化还原电位、使土壤中带负电的表面带有更多负电荷；此外，生物炭还可以使土壤的pH值升高。这些变化都有利于重金属的固定。实验表明，随着生物炭的增加，铜和铅下降率变化范围分别为19.7~100.0％和18.8~77.0％，镉的下降幅度较小，为5.6~14.1％。

上述无机钝化剂，虽然能有效地降低有效态重金属含量，但在环境pH条件（如酸雨条件下）发生改变时，已经固定的重金属会重新释放出来，不能满足土壤修复的长期安全性要求。

常用的有机修复剂包括腐植酸、堆肥肥料、市政污泥等，品质并不多。腐殖酸由不同分子量的有机分子构成的大分子团，其上含有各种基团，如柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸等，部分基团通过吸附或与重金属络合，有效防止其向地下水等其他环境介质迁移。

堆肥材料为固定重金属污染物提供了另一种选择。虽然堆肥——特别是生物固体堆肥——本身就含有重金属，然而这并不影响它们在固定重金属方面的效力。不过对于固定过程中究竟是无机成分还是有机成分起作用，尚无定论。使用堆肥固定重金属的一个潜在风险是，随着时间的推移，如果其中的起固定作用的有机物都被降解，那么重金属会有再次释放出来的可能。

虽然原位固定修复技术是一种简单易行的土壤重金属修复技术，可降低土壤重金属的生物有效态和活性, 使重金属更多地以稳定的形态存在于土壤当中, 降低重金属对植物产生的生理危害。

但是现有的原位固定修复钝化剂也存在它的局限性：（1）对于重度污染的土壤，重金属含量严重超标，现有的钝化剂有限，其钝化作用显得微乎其微；（2）现有的钝化剂还缺乏专一性，不能针对指定的重金属施用相应的钝化剂，只能盲目地根据经验试探；（3）现有的原位固定修复并不是一种一劳永逸的修复措施, 因为它只改变了重金属在土壤中存在的形态, 并没有从根本上去除土壤中的重金属, 一旦周围环境条件改变, 钝化的重金属即可能再度活化, 被植物所吸收。

## 重金属污染土壤成套集成技术

国内外对土壤重金属污染的治理主要从两方面入手：一是活化手段，即增加重金属的溶解性和迁移性，通过土壤淋洗和植物萃取等手段把土壤固相中的重金属快速转移出土壤。二是钝化手段，即改变重金属在土壤中的存在形态，通过降低重金属的生物有效性，从而降低农作物对重金属的吸收量，降低污染风险。已经获得应用的成套重金属污染土壤修复成套技术包括：（1）异位固化/稳定化技术；（2）异位土壤洗脱（淋洗）技术；（3）水泥窑协同处置技术；（4）原位固化/稳定化技术；（5）土壤植物修复技术；（6）土壤阻隔填埋技术。

### 异位固化/稳定化技术

**（1）技术原理**

向污染土壤中添加固化剂/稳定化剂，经充分混合，使其与污染介质、污染物发生物理、化学作用，将污染土壤固封为结构完整的具有低渗透系数的固化体，或将污染物转化成化学性质不活泼形态，降低污染物在环境中的迁移和扩散。

**（2）适用性**

适用于污染土壤。处理金属类、石棉、放射性物质、腐蚀性无机物、氰化物以及砷化合物等无机物；当需要添加较多的固化/稳定剂时，对土壤的增容效应较大，会显著增加后续土壤处置费用。

**（3）修复周期及参考成本**

据美国EPA数据显示，对于小型场地（1000立方码），160-245美元/m3，对于大型场地处理成本为90-190美元/m3；国内处理成本一般为500-1500元/m3。

**（4）成熟程度**

国外应用广泛。据美国环保署统计，1982-2008年已有200余项超级基金项目应用该技术。国内有较多工程应用。

### 异位土壤淋洗技术

**（1）技术原理**

采用物理分离或增效淋洗等手段，通过添加水或合适的增效剂，分离重污染土壤组分或使污染物从土壤相转移到液相，并有效地减少污染土壤的处理量，实现减量化。洗脱系统废水应处理去除污染物后回用或达标排放。

**（2）适用性**

适用于污染土壤。可处理重金属及半挥发性有机污染物、难挥发性有机污染物。不宜用于土壤细粒（粘/粉粒）含量高于25%的土壤。

**（3）修复周期及参考成本**

美国处理成本约为53-420美元/ m³；欧洲处理成本约15-456 欧元/m³，平均为116欧元/m³。国内处理成本约为600-3000 元/ m³。

**（4）成熟程度**

美国、加拿大、欧洲及日本等已有较多的应用案例。国内已有工程案例。

### 水泥窑协同处置技术

**（1）技术原理**

利用水泥回转窑内的高温、气体长时间停留、热容量大、热稳定性好、碱性环境、无废渣排放等特点，在生产水泥熟料的同时，焚烧固化处理污染土壤。

**（2）适用性**

适用于污染土壤，可处理有机污染物及重金属。不宜用于汞、砷、铅等重金属污染较重的土壤，由于水泥生产对进料中氯、硫等元素的含量有限值要求，在使用该技术时需慎重确定污染土壤的添加量。

**（3）修复周期及参考成本**

处理周期与水泥生产线的生产能力及污染土壤添加量相关，添加量一般低于水泥熟料量的4%。国内的应用成本为800-1000元/m³。

**（4）成熟程度**

美国外发展较成熟，广泛应用于危险废物处理，但应用于污染土壤处理相对较少。国内已有工程应用。

### 原位固化/稳定化技术

**（1）技术原理**

通过一定的机械力在原位向污染介质中添加固化剂/稳定化剂，在充分混合的基础上，使其与污染介质、污染物发生物理、化学作用，将污染土壤固封为结构完整的具有低渗透系数的固化体，或将污染物转化成化学性质不活泼形态，降低污染物在环境中的迁移和扩散。

**（2）适用性**

适用于污染土壤，可处理金属类、石棉、放射性物质、腐蚀性无机物、氰化物以及砷化合物等无机物；不适用于以污染物总量为验收目标的项目。

**（3）修复周期及参考成本**

处理周期一般为3-6个月。根据美国EPA数据显示，应用于浅层污染介质处理成本约为50-80美元/m³，应用于深层处理成本约为195-330美元/ m³。

**（4）成熟程度**

国外已经形成了较完善的技术体系，应用广泛。据美国环保署统计，2005-2008年应用该技术的案例占修复工程案例的7%。国内已有工程应用。

### 土壤植物修复技术

**（1）技术原理**

利用植物进行提取、根际滤除、挥发和固定等方式移除﹑转变和破坏土壤中的污染物质，使污染土壤恢复其正常功能。

**（2）适用性**

适用于污染土壤，可处理重金属（如砷、镉、铅、镍、铜、锌、钴、锰、铬、汞等）以及特定的有机污染物（如石油烃、五氯酚、多环芳烃等）。

**（3）修复周期及参考成本**

处理周期需3-8年。美国应用的成本约为25-100美元/吨，国内的工程应用成本约为100-400元/吨。

**（4）成熟程度**

国外有应用，国内已有工程应用，常用于重金属污染土壤修复。土壤阻隔填埋技术

### 土壤阻隔填埋技术

**（1）技术原理**

将污染土壤或经过治理后的土壤置于防渗阻隔填埋场内，或通过敷设阻隔层阻断土壤中污染物迁移扩散的途径，使污染土壤与四周环境隔离，避免污染物与人体接触和随土壤水迁移进而对人体和周围环境造成危害。

**（2）适用性**

适用于重金属、有机物及重金属有机物复合污染土壤的阻隔填埋。不宜用于污染物水溶性强或渗透率高的污染土壤，不适用于地质活动频繁和地下水水位较高的地区。

**（3）修复周期及参考成本**

处理周期较短。国内处理成本为300-800元/m3。

**（4）成熟程度**

国外应用广泛，技术成熟。国内已有较多工程应用。

## 重金属污染修复技术发展趋势

**（1）  原位与异位：原位技术是大势所趋。**

原位技术与异位技术的区别在于是否将土壤转移到其他场所进行处理。从长远来看，原位技术的发展和应用是大势所趋，在城市场地修复中尤其如此。异位技术的缺陷在于运输阶段成本较高且容易造成二次污染，运输到其他场所进行处理时占地面积较大，且受污染土壤不一定能真正得到处理。

**（2）物理、化学与生物：各有优缺点，生物方法潜力大**

物理修复技术包括异位换土、热脱附、阻隔填埋、气相抽提等，通过各种物理过程将污染物(特别是有机污染物)从土壤中去除或分离的技术，已经广泛应用于苯系物、多环芳烃、多氯联苯和二噁英等有机污染土壤的修复。其缺点在于1)成本较高，2)若处理不当，污染物有二次扩散风险。

化学/物化修复技术以固化/稳定化，氧化/还原、土壤淋洗等为主，改变、调理土壤化学形状。该技术路线发展较早，应用广泛。其缺点在于1)相关药剂仍需进一步研究，2)若土壤环境发生变化，污染物可能发生化学反应再度泄漏。

生物修复技术包括植物修复、动物修复、微生物修复、生物联合修复等。理论上，该技术路线的潜力最大，有望实现最彻底的修复效果。然而，当前该技术路线还在探索中，普遍存在修复周期长、效果不稳定、操作复杂、成本高等问题，除了少数中试项目外，并无大规模商用。

此外，协同两种或以上修复方法，形成联合修复技术，不仅可以提高单一污染土壤的修复速率与效率，而且可以克服单项修复技术的局限性，实现对多种污染物的复合/混合污染土壤的修复，已成为土壤修复技术中的重要研究内容。

# 重金属污染土壤成套技术研究机构和骨干企业

表2-1主要研究机构

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 机构名称 |
| 1 | 同济大学 |
| 2 | 华东师范大学资源与环境学院 |
| 3 | 中国环境科学研究院 |
| 4 | 上海环境科学研究院 |
| 5 | 上海农业科学研究院 |
| 6 | 中国科学院南京土壤研究所 |
| 7 | 中国科学院地理科学与资源研究所 |
| 8 | 浙江大学/中国科学院南京土壤研究所 |
| 9 | 中国科学院南京土壤研究所所 |
| 10 | 中国环境科学研究院 |
| 11 | 甘肃农业科学研究院 |
| 12 | 上海立昌环境工程股份有限公司 |

表2-2骨干企业

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 机构名称 |
| 1 | 上海立昌环境工程股份有限公司 |
|  | 广西博世科环保科技股份有限公司 |
| 2 | 北京建工环境修复股份有限公司 |
| 3 | 北京高能时代环境技术股份有限公司 |
| 4 | 永清环保股份有限公司 |
| 5 | 中环循(北京)环境技术中心 |
| 6 | 北京鼎实环境工程有限公司 |
| 7 | 江苏维尔利环保科技股份有限公司 |
| 8 | 盛世环保有限公司 |
| 9 | 中节能大地环境修复有限公司 |
| 10 | 河南金谷实业发展有限公司 |
| 11 | 北京金隅红树林环保技术有限责任公司 |
| 12 | 博天环境工程股份有限公司 |
| 13 | 江苏新域环境修复有限公司 |
| 14 | 东方园林投资控股集团 |

# 相关上下游产业及配套产品

就土壤修复项目整体流程而言，与污水、废气处理处置的项目无异，即项目的背景调查与论证、项目设计、项目施工和项目后管理。但在前期的污染调查与评价、技术选择方面，土壤修复项目与相对较成熟的水处理和大气治理的差异性很大。场地调查主要是识别土壤、地下水及残余废弃物中的污染物，分析场地污染特征，从而确定场地的污染物类别、污染程度和污染范围，需结合地质、水文等相关资料，了解污染物的空间分布及其浓度。由于任何一个污染场地的水文、地质条件(土层结构、岩层、地下水流向等)均存在差异，因此详尽的前期调查的结果是后续修复方案的选择及修复目标的确定的重要基础和前提。修复方案和修复目标的选择，需要建立在前期的场地调查和评价的基础上，并综合考虑技术可行性与经济性，需特别防范施工过程中二次污染事件的发生。

为土壤修复整个产业链主要由调查与评价单位、设计单位、施工单位、监理单位以及环保监管单位构成，其中场地调查与评价目前主要由各地的环科院、检测机构参与实施，这一块住建部及各省的住建厅并没有专项资质，也没有相应的标准或法规对此做出明确的限制或说明，因此一些项目经验较为丰富的修复公司会直接参与早期的场地调查与评价。项目的设计多由各地的环保设计院或者具有项目经验的修复公司参与。尽管从土壤修复项目招标的数量和金额上看，市场的爆发还为时尚早，但有数据表明我国与土壤修复相关的公司已经达到数百家，其中多数是工程公司，这里面有专业的修复公司，而更多的则来自于由土建公司转型而来。由于土壤修复行业的特殊性，在市场容量有限的情况下，参与公司(主要是施工单位)数量的急剧增加会对行业产生一些不良的影响，比如低价恶性竞争，因此市场的放开必然与监管的深入紧密相关。

由此催生了相应土壤修复产业链，包括检测、评估、药剂、设备、工程。

相关的上下游行业包括：（1）上游行业：检测+评估机构、药剂+设备供应商等；中游：污染场地修复企业、环保咨询机构(监理机构)等；下游行业：污染场地所有者、环保主管单位。具体:

**（1）行业上游**

行业上游主要是土壤修复专业检测机构、专业评估机构、专用机电产品、建筑材料、电子材料、五金工具、自动化设备、仪器仪表生产厂商、淋洗废液处理装备、修复药剂（包括土壤钝化剂、淋洗剂、土壤调理剂、淋洗修复废液重金属沉淀剂等）等，厂商较多，竞争较为充分。上游行业所提供的原料、代工报价变化、药剂价格将直接影响本行业的采购成本，其质量和供货周期也将影响本行业项目施工及交货周期，如果上游行业的成本上升或产能缩减，将导致本行业成本上升或影响交货周期，从而影响本行业的发展。

**（2）行业下游**

下游主要是各级土地储备部门的投资平台（包括房地产开发商在内）。随着环保政策的日益严格和我国经济的发展，政府和财政的支持力度也不断加大，各级政府和单位对环保投入的增加直接促进了环境污染防治行业的快速发展。

**（3）骨干企业**

土壤修复的产业链上游企业为检测机构、修复用剂供应商、设备供应商等;中游企业为污染场地修复企业、环保咨询机构(监理机构)等;下游企业为污染场地所有者、环保主管单位。目前就A股市场中的土壤修复业务弹性较大的受益标的主要为土壤修复工程企业（即中游企业），主要有如下企业：

（1）综合型企业：土壤修复提供业绩弹性。以高能环境、永清环保、博世科等为代表的标的除土壤修复之外，也从事多种其他环保类业务。长期而言，土壤修复业务为此类公司提供业绩弹性，而其他业务为土壤修复提供了现金流以及市场资源。

（2）专一型企业：立足技术拓展市场。以北建工修复和上田环境为代表的公司业务领域中基本不涉及其他业务，属于专一型的环境修复公司。此类公司共同的特点是重视技术能力，依托技术基础寻求市场拓展。

（3）外来企业：携资本外延转型。以中联重科、徐工机械为代表的公司原本从事其他行业，近年来通过外延并购等方式布局切入土壤修复领域。此类公司通常具备雄厚的资金实力和在细分领域丰富的项目资源。

而相关的上下游企业，目前还没有显示出来较好受益企业。

# 技术转移转化典型案例

## 异位固化/稳定化技术

**（一）系统构成和主要设备**

系统构成：包括土壤预处理系统、固化/稳定剂添加系统、土壤与固化/稳定剂混合搅拌系统组成。其中，土壤预处理系统具体包括土壤水分调节系统、土壤杂质筛分系统、土壤破碎系统。

主要设备：包括土壤挖掘系统（如挖掘机等）、土壤水分调节系统（如输送泵、喷雾器、脱水机等）、土壤筛分破碎设备（如振动筛、筛分破碎斗、破碎机、土壤破碎斗、旋耕机等）、土壤与固化/稳定剂混合搅拌设备（双轴搅拌机、单轴螺旋搅拌机、链锤式搅拌机、切割锤击混合式搅拌机等）。

**（二）技术实施前期准备：**

（1）土壤性质分析：

土壤物理性质（机械组成、含水率等）、化学特性（有机质含量、pH 值等）、污染特性（污染物种类、污染程度等）均会影响到异位固化/稳定修复技术的适用性及其修复效果。

（2）固化/稳定剂选择：

应针对不同类型的污染物，特别是砷、铬等毒性和活性较大的污染物，选择不同的固化/稳定剂；应基于土壤类型研究固化/稳定剂的添加量与污染物浸出毒性的相互关系，确定不同污染物浓度时的最佳固化/稳定剂添加量。

**（三）技术实施工艺：**

（1）根据场地污染空间分布信息进行测量放线之后开始土壤挖掘；

（2）挖掘出的土壤根据情况进行土壤预处理（水分调节、土壤杂质筛分、土壤破碎等）；

（3）固化/稳定剂添加；

（4）土壤与固化/稳定剂混合搅拌、养护；

（5）固化/稳定体的监测与处置、验收。

**（四）技术参数确定：**

（1）固化/稳定剂的种类及投加量：固化/稳定剂的成分及添加量将显著影响土壤污染物的稳定效果，应通过试验确定固化/稳定剂的配方和添加量，并考虑一定的安全系数。目前国外应用的固化/稳定化技术药剂添加量大都低于20%。

（2）土壤破碎程度：土壤破碎程度大有利于后续与固化/稳定剂的充分混合接触，一般要求土壤颗粒最大的尺寸不宜大于5 cm。

（3）土壤与固化/稳定剂的混匀程度：混合程度是该技术一个关键性瓶颈指标，混合越均匀固化/稳定化效果越好。土壤与固化/稳定剂的混匀程度往往依靠现场工程师的经验判断，国内外还缺乏相关标准。

**（五）土壤固化/稳定化处理效果评价：**

土壤固化/稳定化修复效果通常需要物理和化学两类评价指标：物理指标包括无侧限抗压强度、渗透系数；化学指标为浸出液浓度。

（1）物理学评价指标：经固化/稳定化处理后的固化体，其无侧限抗压强度要求大于50psi（0.35MPa），而固化后用于建筑材料的无侧限抗压强度至少要求达到4000 psi（27.58MPa）。

渗透系表征土壤对水分流动的传导能力，经固化处理后的渗透系数一般要求不大于1×10-6 cm/s。

（2）化学评价指标：针对固化/稳定化后土壤的不同再利用和处置方式，采用合适的浸出方法和评价标准。如：《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法HJ 557-2010》、《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法HJ/T 299-2007》、《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法HJ/T 300-2007》。

**（六）施工维护和监测：**

（1）土壤挖掘安全：围栏封闭作业，设立警示标志，规避地下隐蔽设施。

（2）安全防护：工人应注意劳动防护。

（3）防止二次扩散：采取措施防止雨水进入土壤，防止降雨冲洗土壤携带污染物进入周边环境，防止刮风尘土飞扬，造成二次扩散。

（4）长期监测：对于固化/稳定化后采用回填处理的土壤，需要在地下水的下游设置至少1 口监测井，每季度监测一次，持续2 年，确保没有泄露。

**（七）国内实施案例（上海市环境科学研究院）：**

（1）修复场地：某发电厂转型开发为文化创意街区。

（2）工程规模：场地面积为5400 m2，土壤污染深度约为1~4 m，需修复的总土方量约为1.24 万 m3。

（3）主要污染物及污染程度：场地大部分地块土壤污染物为重金属铜、铅、锌，其中一个地块为多环芳烃。污染物的最大监测浓度为：铜7220 mg/kg、铅4150 mg/kg、锌3340mg/kg。

（4）土壤理化特征：土壤为粘性土，呈微碱性。铜、铅、锌在土壤中主要以二价阳离子形式存在，较易转化为氢氧化物或被吸附。

（5）技术选择：该修复项目要求时间短、修复费用低，同时污染物以重金属和低浓度的多环芳烃为主，基于现场土壤开展了异位固化/稳定修复技术可行性评价研究，该技术能满足制定的修复目标；从场地特征、资源需求、成本、环境、安全、健康、时间等方面进行详细评估，最终选定处理时间短、技术成熟操作灵活、且对场地水文地质特性要求较为宽松的固化/稳定化技术进行处理。

（6）工艺流程和关键设备

修复工程技术路线和施工流程主要过程包括污染土壤挖掘、土壤含水量控制、粉状稳定剂布料添加、混匀搅拌处理、养护反应、外运资源化利用、现场验收监测等环节。采用挖掘机进行土壤挖掘，挖掘深度深于1 m 时，土壤含水量较高，采用晾晒风干方式降低土壤含水量；使用筛分破碎铲斗进行土壤与粉状稳定剂的混匀搅拌，同时实现土壤的破碎。验收监测包括挖掘后基坑采样及污染物全量分析、稳定化处理后土壤采样及浸出毒性测试。关键设备主要有土壤挖掘设备、土壤短驳运输设备、土壤/稳定剂混合搅拌设备等组成。

（7）主要工艺及设备参数

基于现场污染土壤进行了大量实验室研究，确定了最佳稳定剂类型和添加量。稳定剂主要由粉煤灰、铁铝酸钙、高炉渣、硫酸钙以及碱性激活剂组成，另外，为了增强对重金属污染物的吸附作用添加了约30%的粘土矿物。稳定剂的质量添加比例为16.5%。

土壤/稳定剂混合搅拌设备为筛分破碎铲斗，该设备能实现土壤与稳定剂的混匀，由于土壤水分含量较低，在混匀搅拌过程中可实现土壤的破碎。

（8）成本分析

该项目包含建设施工投资、稳定剂费用、设备投资、运行管理费用，处理成本约480万元。

（9）修复效果

经过挖掘后所采集土壤样品中污染物含量均低于制定的修复目标值。稳定处理后的土壤，参照《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T299-2007）提取浸出液，浸出液中污染物的浓度均低于制定的土壤浸出液污染物浓度目标值，满足修复要求并通过业主独立委托的某地环境监测中心验收监测。

## 异位土壤淋洗技术

**（一）系统构成和主要设备**

系统构成：异位土壤洗脱处理系统一般包括土壤预处理单元、物理分离单元、洗脱单元、废水处理及回用单元及挥发气体控制单元等。具体场地修复中可选择单独使用物理分离单元或联合使用物理分离单元和增效洗脱单元。

主要设备：土壤预处理设备（如破碎机、筛分机等）、输送设备（皮带机或螺旋输送机）、物理筛分设备（湿法振动筛、滚筒筛、水力旋流器等）、增效洗脱设备（洗脱搅拌罐、滚筒清洗机、水平振荡器、加药配药设备等）、泥水分离及脱水设备（沉淀池、浓缩池、脱水筛、压滤机、离心分离机等）、废水处理系统（废水收集箱、沉淀池、物化处理系统等）、泥浆输送系统（泥浆泵、管道等）、自动控制系统。

**（二）技术实施前期准备：**

前期应开展技术可行性实验，评估异位土壤洗脱技术是否适合于特定场地的修复；初步证实技术可行后，可根据需要进行中试试验，为修复工程设计提供基础参数，包括：

（1）土壤粒径组成；

（2）土壤类型、物理状态和湿度；

（3）污染物类型和浓度；

（4）土壤有机质含量；

（5）土壤阳离子交换量；

（6）土壤pH 及缓冲容量；

（7）场地修复目标。

**（三）技术实施工艺：**

（1）污染土壤挖掘及预处理，包括筛分和破碎等，剔除超尺寸（如大于100 mm）的大块杂物并进行清洗；

（2）预处理后的土壤进入物理分离单元，采用湿法筛分或水力分选，分离出粗颗粒和砂粒，经脱水筛脱水后得到清洁物料；

（3）分级后的细粒直接进入或进行淋洗后进入污泥脱水系统，泥饼根据污染性质选择最终处理处置技术；

（4）淋洗系统的废水经物化或生物处理去除污染物后，可回用或达标排放；

（5）若土壤含有挥发性重金属或有机污染物，应对预处理及土壤洗脱单元设置废气收集装置，并对收集的废气进行处理；

（6）定期采集处理后粗颗粒、砂粒及细粒土壤样品以及处理前后淋洗废水样品进行分析，掌握污染物的去除效果。

**（四）技术参数确定：**

影响土壤洗脱修复效果的关键技术参数包括：土壤细粒含量、污染物的性质和浓度、水土比、淋洗时间、淋洗次数、淋洗剂的选择、淋洗废水的处理等。

（1）土壤细粒含量：土壤细粒的百分含量是决定土壤洗脱修复效果和成本的关键因素。细粒一般是指粒径小于63-75μm 的粉/粘粒。通常异位土壤洗脱处理对于细粒含量达到25%以上的土壤不具有成本优势。

（2）污染物性质和浓度：污染物的水溶性和迁移性直接影响土壤洗脱特别是增效洗脱修复的效果。污染物浓度也是影响修复效果和成本的重要因素。

（3）水土比：采用旋流器分级时，一般控制给料的土壤浓度在10%左右；机械筛分根据土壤机械组成情况及筛分效率选择合适的水土比，一般为5:1 到10:1。增效洗脱单元的水土比根据可行性实验和中试的结果来设置，一般水土比为3:1 至20:1 之间。

（4）淋洗时间：物理分离的物料停留时间根据分级效果及处理设备的容量来确定；一般时间为20 分钟（min）到2 小时（h），延长洗脱时间有利于污染物去除，但同时也增加了处理成本，因此应根据可行性实验、中试结果以及现场运行情况选择合适的洗脱时间。

（5）洗脱次数：当一次淋洗不能达到既定土壤修复目标时，可采用多级连续淋洗或循环淋洗。

（6）重金属淋洗剂可为水、无机酸、有机酸、络合剂等。

（7）淋洗废水的处理：对于土壤重金属淋洗废水，需要进行达标处理，才可排放。

**（五）淋洗效果评价：**

淋洗后的后土壤根据不同再利用和处置方式，采用合适的浸出方法和评价标准。如：《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法HJ 557-2010》、《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法HJ/T 299-2007》、《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法HJ/T 300-2007》。

**（六）施工维护和监测：**

异位淋洗系统的运行可通过自动控制系统控制，操作简单、效果稳定。需定期对各单元设备进行维护和检修以保证系统正常运行。实时观测运行过程中设备负荷、运行功率、运行状态等，检查设备是否有漏液、漏料、堵料等异常状况。

运行过程中应根据实际工程处理进度定期采集处理前后各土壤组分样品、水样进行分析监测，如土壤涉及挥发性有机物污染还需定期检测气体收集单元和气体处理单元尾气。

**（七）国内实施案例**

目前关于重金属异位淋洗技术，科研单位研究的较多，但由于设备投资大，实际应用案例几乎没有。

## 水泥窑协同处置技术

**（一）系统构成和主要设备**

系统构成：水泥窑协同处置主要由土壤预处理系统、上料系统、水泥回转窑及配套系统、监测系统组成。土壤预处理系统在密闭环境内进行，主要包括密闭贮存设施（如充气大棚），筛分设施（筛分机），尾气处理系统（如活性炭吸附系统等），预处理系统产生的尾气经过尾气处理系统后达标排放。

主要设备：上料系统主要包括存料斗、板式喂料机、皮带计量秤、提升机，整个上料过程处于密闭环境中，避免上料过程中污染物和粉尘散发到空气中，造成二次污染。水泥回转窑及配套系统主要包括预热器、回转式水泥窑、窑尾高温风机、三次风管、回转窑燃烧器、篦式冷却机、窑头袋收尘器、螺旋输送机、槽式输送机。监测系统主要包括氧气、粉尘、氮氧化物、二氧化碳、水分、温度在线监测以及水泥窑尾气和水泥熟料的定期监测，保证污染土壤处理的效果和生产安全。

**（二）技术实施前期准备：**

（1）土壤性质分析：

**（三）技术实施工艺：**

（1）将挖掘后的污染土壤在密闭环境下进行预处理（去除掉砖头、水泥块等影响工业窑炉工况的大颗粒物质）；

（2）对污染土壤进行检测，确定污染土壤的成分及污染物含量，计算污染土壤的添加量；（3）污染土壤用专门的运输车转运到喂料斗，为避免卸料时扬尘造成的二次污染，卸料区密封；（4）计量后的污染土壤经提升机由管道进入喂料点，送入窑尾烟室高温段处置；（5）定期监测水泥回转窑烟气排放口污染物浓度及水泥熟料中污染物含量。

**（四）技术参数确定：**

影响水泥窑协同处置效果的关键技术参数包括：水泥回转窑系统配置、污染土壤中碱性物质含量、重金属污染物的初始浓度、氯元素和氟元素含量、硫元素含量、污染土壤添加量。

（1）水泥回转窑系统配置：采用配备完善的烟气处理系统和烟气在线监测设备的新型干法回转窑，单线设计熟料生产规模不宜小于2000 吨/天。

（2）污染土壤中碱性物质含量：污染土壤提供了硅质原料，但由于污染土壤中K2O、Na2O 含量高，会使水泥生产过程中中间产品及最终产品的碱当量高，影响水泥品质，因此，在开始水泥窑协同处置前，应根据污染土壤中的K2O、Na2O 含量确定污染土壤的添加量。

（3）重金属污染物初始浓度：入窑配料中重金属污染物的浓度应满足《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》（HJ622）的要求。

（4）污染土壤中的氯元素和氟元素含量：应根据水泥回转窑工艺特点，控制随物料入窑的氯和氟投加量，以保证水泥回转窑的正常生产和产品质量符合国家标准，入窑物料中氟元素含量不应大于0.5%，氯元素含量不应大于0.04%。（5）污染土壤中硫元素含量：水泥窑协同处置过程中，应控制污染土壤中的硫元素含量，配料后的物料中硫化物硫与有机硫总含量不应大于0.014%。从窑头、窑尾高温区投加的全硫与配料系统投加的硫酸盐硫总投加量不应大于3000mg/kg。

（6）污染土壤添加量：应根据污染土壤中的碱性物质含量、重金属含量、氯、氟、硫元素含量及污染土壤的含水率，综合确定污染土壤的投加量。

**（五）处理效果评价：**

采用《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法HJ/T 300-2007》。

**（六）施工维护和监测：**

因水泥窑协同处置是在水泥生产过程中进行的，协同处置不能影响水泥厂正常生产、不能影响水泥产品质量、不能对生产设备造成损坏，因此水泥窑协同处置污染土壤过程中，除了需按照新型干法回转窑的正常运行维护要求进行运行维护外，为了掌握污染土壤的处置效果及对水泥品质的影响，还需定期对水泥回转窑排放的尾气和水泥熟料中特征污染物进行监测，并根据监测结果采取应对措施。

**（七）国内实施案例：**

目前主要是有机污染物的案例，重金属案例不多。

## 原位固化/稳定化技术

**（一）系统构成和主要设备**

系统构成：主要由挖掘、翻耕或螺旋钻等机械深翻松动装置系统、试剂调配及输料系统、气体收集系统、工程现场取样监测系统以及长期稳定性监测系统组成。

主要设备包括机械深翻搅动装置系统（如挖掘机、翻耕机、螺旋中空钻等）、试剂调配及输料系统（输料管路、试剂储存罐、流量计、混配装置、水泵、压力表等）、气体收集系统（气体收集罩、气体回收处理装置）、工程现场取样监测系统（驱动器、取样钻头、固定装置）、长期稳定性监测系统（气体监测探头、水分、温度、地下水在线监测系统等）。

**（二）技术实施前期准备：**

在利用该技术进行修复前，应进行相关测试评估污染场地应用原位固化/稳定化技术的可行性，并为下一步工程设计提供基础参数。具体测试参数包括：（1）固化/稳定化药剂选择，需考虑药剂间的干扰以及化学不兼容性、金属化学因素、处理和再利用的兼容性、成本等因素；（2）分析所选药剂对其他污染物的影响；（3）优化药剂添加量；（4）污染物浸出特征测试；（5）评估污染介质的物理化学均一性；（6）确定药剂添加导致的体积增加量；（7）确定性能评价指标；（8）确定施工参数。

**（三）技术实施工艺：**

（1）针对污染场地情况选择回转式混合机、挖掘机、螺旋钻等钻探装置对深层污染介质进行深翻搅动，并在机械装置上方安装灌浆喷射装置；

（2）通过液压驱动、液压控制将药剂直接输送到喷射装置，运用搅拌头螺旋搅拌过程中形成的负压空间或液压驱动将粉体或泥浆状药剂喷入污染介质中，或使用高压灌浆管来迫使药剂进入污染介质孔隙中。通过安装在输料系统阀端的流量计检测固化剂的输入速度、掺入量，使其按照预定的比例与污染介质以及污染物进行有效的混合；

（3）对于固化/稳定化处理过程中释放的气体，通过收集罩输送至处理系统进行无害化处理；

（4）选择不同的采样工具，对不同深度和位置的修复后样品进行取样分析；

（5）布置长期稳定性监测网络，定期对系统的稳定性和浸出性（地下水）进行监测。

**（四）技术参数确定：**

主要包括：污染介质组成及其浓度特征、污染物组成、污染物位置分布、固化剂/稳定化剂组成与用量、场地地质特征、无侧限抗压强度、渗透系数以及污染物浸出特性。

（1）污染介质组成及其浓度特征：污染介质中可溶性盐类会延长固化剂的凝固时间并大大降低其物理强度，水分含量决定添加剂中水的添加比例，有机污染物会影响固化体中晶体结构的形成，往往需要添加有机改性黏结剂来屏蔽相关影响，修复后固体的水力渗透系数会影响到地下水的侵蚀效果。

（2）污染物组成：对无机污染物，添加固化剂/稳定化剂即可实现非常好的固化/稳定化效果；对无机物和有机物共存时，尤其是存在挥发性有机物（如多环芳烃类），则需添加除固化剂以外的添加剂以稳定有机污染物。

（3）污染物位置分布：污染物仅分布在浅层污染介质当中时，通常采用改造的旋耕机或挖掘铲装置实现土壤与固化剂混合；当污染物分布在较深层污染介质当中时，通常需要采用螺旋钻等深翻搅动装置来实现试剂的添加与均匀混合；

（4）固化剂组成与用量：有机物不会与水泥类物质发生水合作用，对于含有机污染物的污染介质通常需要投加添加剂以固定污染物。石灰和硅酸盐水泥一定程度上还会增加有机物质的浸出。同时，固化剂添加比例决定了修复后系统的长期稳定性特征。

（5）场地地质特征：水文地质条件、地下水水流速率、场地上是否有其他构筑物、场地附近是否有地表水存在，这些都会增加施工难度并会对修复后系统的长期稳定性产生较大影响。

（6）渗透系数：衡量固化/稳定化修复后材料的关键因素。渗透系数小于周围土壤时，才不会造成固化体侵蚀和污染物浸出。固化/稳定化后固化体的渗透系数一般应小于10-6cm/s。

**（五）土壤固化/稳定化处理效果评价：**

稳定后的土壤根据不同再利用和处置方式，采用合适的浸出方法和评价标准。如：《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法HJ 557-2010》、《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法HJ/T 299-2007》、《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法HJ/T 300-2007》。

**（六）施工维护和监测：**

修复实施过程质量控制的主要内容包括：（1）确保药剂添加比例与实验室及中试阶段所验证比例的一致性；（2）确保药剂与污染介质的充分混合；（3）对处理后的材料进行取样分析以验证其是否符合固化/稳定化修复性能指标；（4）核实处理后的体积。

实施监测的主要内容包括：（1）地下水是否渗透进入固化材料中；（2）所有样品是否超过土壤修复标准；（3）固化体是否发生物理或化学退化；（4）通过地下水监测判断是否发生污染物浸出；（5）利用监测模型评估未来浸出的可能性。

**（七）国内实施案例一（同济大学环境科学与工程学院）：**

**（1）项目概况**

根据济源市政府关于《济源市土壤重金属污染农田修复试点项目》：济源市农田污染污染因子：镉、铅、砷。污染程度：轻微污染（超《土壤环境质量标准》二级1倍以下）、轻度污染（超标1-2倍），污染深度0-20cm。

为高效修复重金属污染农田，同济大学将研制的功能化纳米树枝状聚合物型土壤吸附剂转让给河南清水源科技股份有限公司，对济源市土壤重金属污染农田进行修复。

**（2）技术原理**

本项目使用的功能化纳米树枝状聚合物稳定修复剂为河南清水源科技股份有限公司与同济大学环境科学与工程学院经过多年的研究，获得的一系列功能化纳米树枝状聚合物钝化修复剂，其结构示意图见图4-1。

与传统钝化剂相比，具有高效、修复效果好、修复后的土壤耐酸，保障了修复后的土壤的长期安全性。

这些功能化纳米树枝状聚合物使用的是一系列巯基（-SH）、羧酸基（-COOH）、二硫代羧酸基（-CSSH）为末端官能团的树枝状聚合物，是国内外首创。这些带有螯合官能团封端的超支化聚合物克服了现有有机螯合剂的缺点，是一种空间利用率高，螯合性能优异的化学稳定化药剂。

同济大学环境科学与工程学院经过多年的研究，获得了一系列功能化纳米树枝状聚合物钝化修复剂。

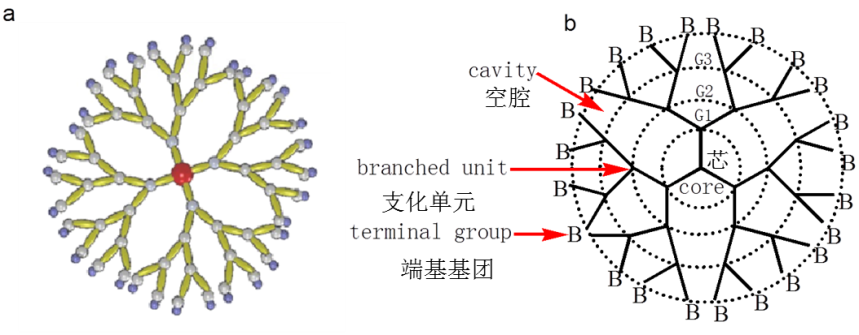


图 4-1 树枝状聚合物（a三维结构示意图，b代数及末端基团示意图）

本项目使用的新型树枝状聚合物钝化剂，是将具有螯合作用巯基（-SH）、二硫代羧酸基（-CSSH）与树枝状聚合物的端基官能团结合，形成大量具有牢固的化学键的端基功能化树枝状聚合物，并形成一类新型、螯合剂功能化的纳米树枝状聚合物。

为了验证树枝状聚合物与重金属间的螯合效果，将功能化树枝状聚合物重金属稳定剂加入到含铅溶液中，马上出现不溶性的沉积物（稳定剂与铅形成的螯合体），将该沉积在原子力显微镜（AFM）下进行图像分析，当重金属浓度>聚合物浓度时的AFM见图4-2、当重金属浓度<聚合物浓度时的AFM见图4-3。

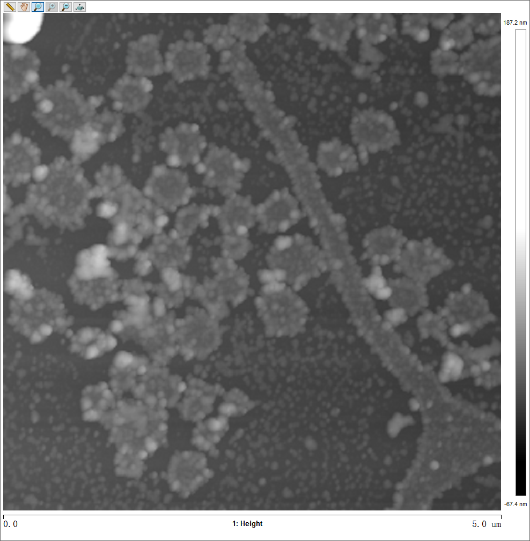


图4-2树枝状聚合物与重金属形成的沉积物的AFM图

（重金属浓度>聚合物浓度）

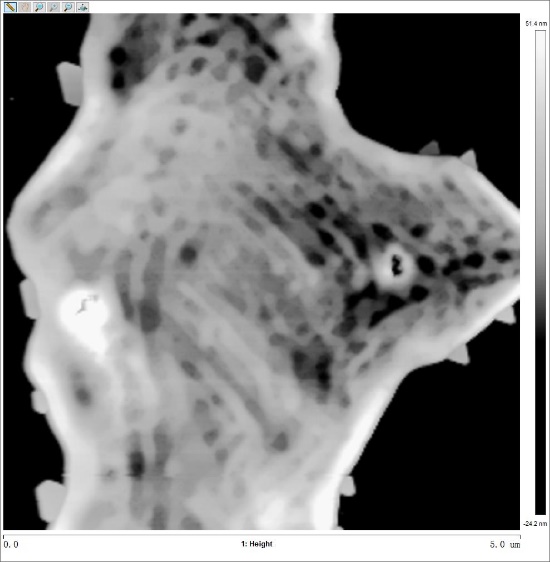


图4-3树枝状聚合物与重金属形成的沉积物的AFM图

（重金属浓度<聚合物浓度）

根据AFM图像分析，可以判断该树枝状聚合物与重金属之间的螯合作用形式为图4-4所示。螯合重金属机理见图4-5。

由于大部分重金属如Pb2+、Cd2+、Zn2+、Hg2+、Cu2+等的配位数为4，因此同一金属离子的配位基（-S2-、-CSS-）可以来源于同一个树枝状聚合物分子，也可以来源于不同的树枝状聚合物分子。

当来源于不同的树枝状聚合物分子时，重金属离子与树枝状聚合物形成的盐可能是高度交联的、立体结构的、高分子量的不溶性网状结构的物质，具有很强的抗pH能力，单个分子的纳米树枝状聚合物与重金属形成的难溶性的单分子配体中，重金属在外围，有机化合物在内部。与二硫代羧酸类线性有机高分子的线性结构相比，不易受到酸性、氧化还原剂的攻击，表现出良好的抗击酸性、氧化还原剂的能力，形成的配合物较为稳定。



图4-4 二硫代羧酸功能化树枝状聚合物螯合重金属结构示意图

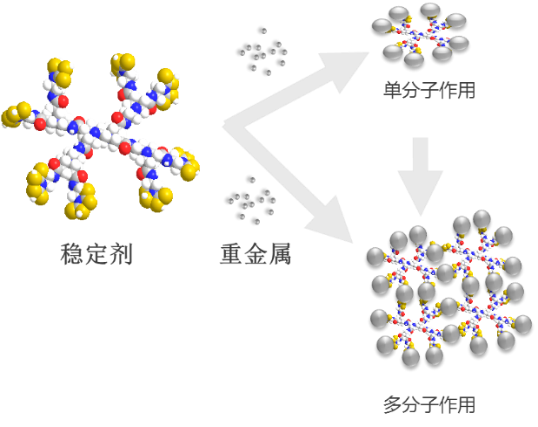


图4-5 稳定剂与重金属螯合机理

这种树枝状聚合物的末端含有的二硫代羧酸（-CSS-）官能团，与传统无机钝化剂如硫化钠、硫酸钠不同，也与传统的二硫代羧酸类线性有机高分子不同。

传统无机钝化剂，如硫化钠含有硫阴离子（S-），磷酸三钠含有磷酸基（-PO43-），虽然与重金属可形成难溶盐沉淀，但由于是小分子的沉积，当环境pH改变后，硫阴离子（S-），磷酸三钠含有磷酸基（-PO43-）,极易转变为硫氢阴离子（HS-），磷酸一氢、二氢阴离子（-HPO42-、-H2PO4-），所结合的重金属又会重新释放，修复后的土壤不能保障其长期的安全性。

土壤中自然存在的重金属离子是分散存在，且不具有稳定性的，容易被植物所吸收。重金属稳定剂能够捕集土壤中存在的重金属离子，并与之螯合生成网状的稳定结构，使之不被植物吸收，其作用机理如图4-6、图4-7所示。

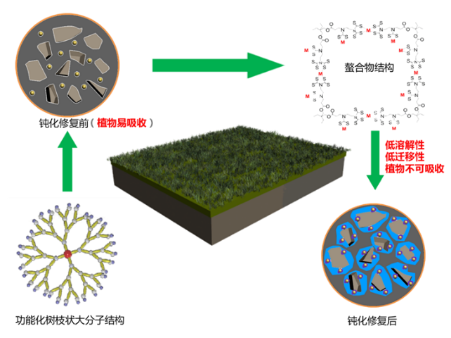


图4-6稳定剂与与土壤中重金属螯合机理图

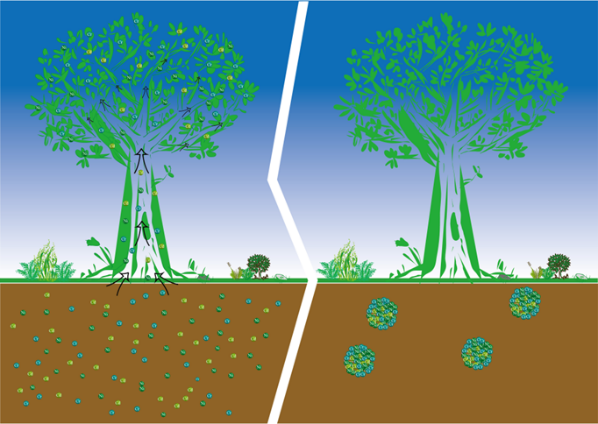


图4-7稳定剂化强化植物修复机制

**（3）成果应用过程中的情况及其存在的问题**

1. 该成果在进行小试应用时，修复后土壤能够将土壤中可交换态重金属、碳酸盐结合态重金属转变为稳定的有机结合态重金属，即将活泼态重金属污染物转化成化学性质不活泼形态，降低或限制了重金属污染物在环境中的迁移和扩散，能满足项目验收要求。
2. 该成果在进行大田中试现场应用时，按照环保局的修复成本要求（3000元/亩），只能投加实验室小试量的1/3，经过现场修复检测，只能将部分可交换态重金属转变为稳定的有机结合态，修复后的土壤种植小麦，可将小麦的As、Pb达标，而Cd不达标。而投加实验室小试的量时，经过现场修复检测，可将可交换态重金属转变为稳定的有机结合态，修复后的土壤种植小麦可以达标。
3. 农田土壤修复最为关键的是修复资金的投入。

**（七）国内实施案例二（上海立昌环境工程股份有限公司）：**

**（1）白银东大沟重金属污染综合整治工程项目概况**

项目于2015年获得白银市发展和改革委员会的批复（批复号为市环资【2015】189号），项目位于甘肃省白银市东大沟西北铅锌厂至国道109线河段，总长2.83km。项目建设内容包括河道废渣和垃圾处理处置、重金属污染底泥治理以及河岸护坡修建。

重金属污染底泥治理：采用固化/稳定化技术，降低河道底泥中重金属元素（**Cu、Zn、As、Hg、Cd、Pb）**的迀移性和生物有效性，消除重金属对生态环境的不良影响，修复后污染物浸出浓度低于《一般工业固体废弃物贮存、处置场污染控制标准》（GB 18599-2001)中第I类一般工业固体废物标准。

对底泥进行取样，检测污染底泥的pH、氧化还原电位、有机质及重金属浓度，对比分析检测数据得出该项目污染底泥存在以下特点：

①污染重金属种类繁多，涉及铜、锌、铅、镉、砷、汞6种重金属复合污染；

②重金属含量高：As（86~801 mg/kg）、Hg（40~109 mg/kg）、Cd（102~250 mg/kg）、Cu（885~2695 mg/kg）、Pb（769~8172 mg/kg）、Zn（1056~25195 mg/kg）；由于污染的复杂性导致修复难度大。

**（2）技术原理**

根据本项目特点，该修复剂由磷酸盐、铁基化合物、碱性氧化物、功能性材料组成，以上原材料通过一定比例混合后，碱性氧化物能与磷酸盐及铁基化合物发生络合、水解等多种反应，生成如Ca10-x(HPO4)x(PO4)6-x、Ca10(PO4)6(OH)2 等更易于重金属发生晶格置换、取代、吸附的中间产物，能进一步激活原材料表面的官能团，对重金属的修复效果起到协同作用。

经修复剂组分混合反应后，该修复剂表面含有大量的羧基、磷酰基、羟基、等活性官能团，这些官能团能够与重金属反生沉淀、配位、吸附架桥、螯和等反应，生成稳定的-Cd（OH）x2-x，-Cd（NH3）x2+、-Cd3（PO3）2、-SCd等化合物，降低重金属毒性及迁移性。修复剂中的功能性组分具有孔隙率高、比表面积大、吸附性强等特点，且其内表面和外表面均含有-OH、-Si-O等活性较高的官能团，在其外表面与内表面均可同时吸附、固定重金属离子及化合物，进一步降低重金属溶解性。

经实验数据表明，该修复剂能提高土壤pH、阳离子交换量、有机质含量，改变氧化还原点位等土壤微环境，增加土壤颗粒表面的活性位点及净负电荷的量，增强土壤颗粒的吸附作用，使土壤环境向易于重金属稳定化的方向变化。

进一步对重金属固化体的稳定性进行检测，通过酸雨穿透渗漏、间歇浸泡、硫酸盐侵蚀、冻融实验，考察固化体中重金属元素在极端条件下的释放，评估固化体稳定性。

以上反应能够使重金属形态从水溶态等易迁移、易被植物吸收的毒性强的形态向有机物结合态、残渣态等迁移性低、生物有效性低的形态转化，减小植物有效性和生态毒性，降低重金属的环境风险，达到修复目的。

对实验数据的对比分析得出，该修复剂与重金属形成的稳定的化合物具有长期稳定性，不依赖于微生物活性，在极端温度及pH改变的强酸、强碱性环境下仍然能保持其稳定性，不会再次解吸。

**（3）成果应用**

1. 修复产品经过小试和中试，均能满足项目验收要求。

中试：选取50m3污染底泥，按3%的添加量将药剂与底泥混合，保持30%左右的含水率，养护5d。养护完成后检测pH、重金属浸出浓度。该中试在白银污染修复中试基地进行。在项目修复中，按与现场中试相同的添加量、养护时间、土壤含水率进行重金属固化稳定化处理。共修复底泥16000m3，使用药剂672吨。修复后底泥根据《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T 199-2007）进行重金属浸出毒性检测，铜、锌、铅、镉、砷、汞6种重金属浸出浓度均低于《地表水环境质量标准 GB 3838-2202》（Ⅱ类）标准，远低于项目验收标准《一般工业固体废弃物贮存、处置场污染控制标准》（GB 18599-2001)中第I类一般工业固体废物标准。该项目已顺利通过验收。项目合同总价1530万元，成果直接产生的经济效益约612万元。

（2）成果已申请国内发明专利3项，获得授权发明专利1项。

（3）成果已形成企业标准2项。

**（七）国内实施案例三（上海立昌环境工程股份有限公司）：**

**（1）冶金企业场地高风险污染土壤项目概况**

该项目属于863计划资源环境技术领域污染土壤修复技术及示范(第二批）项目冶金企业场地高风险污染土壤的固化稳定化工艺技术研究与示范工程。结合国家土壤污染修复技术和设备重大需求，针对冶金行业的工业企业搬迁场地，农田、矿区、油田土壤及其含水层的重大污染问题，在前期研发的基础上，重点研发固化稳定化联合修复与评估的关键共性技术，包括实用性的固化稳定化修复技术与设备；普适性的土壤及含水层固化稳定化修复功能材料、制剂及其工艺设备；土壤修复标准、后评估技术和技术规范；并进行技术集成和综合示范。形成具有自主知识产权的土壤及含水层污染控制的固化稳定化修复技术体系、成套设备和集成应用系统，推动我国土壤与场地环境修复技术向多样化、复合化以及土壤-含水层一体化快速发展。

有色冶金活动导致的场地土壤污染整治涉及多种物理、化学和生物修复技术，其中固化/稳定化修复技术是使用频率高、效果好、经济可行的重要工程技术选择。结合我国有色冶金企业土壤污染的特点，研究开发有色冶金企业高风险污染土壤的固化稳定化修复新材料、新技术和新工艺，并进行工程示范，为大规模治理修复奠定技术基础。总体任务包括研发新型固化稳定化药剂，研究固化稳定化工艺过程和固化体的再利用，并对工艺过程进行安全评估，最后进行工程示范。

通过对污染土壤的前期调查数据分析，该项目修复技术主要包括原位固化稳定化工艺和异位固化稳定化工艺：（1）原位固化稳定化工艺：综合考虑浅层与深层土体的重金属污染结合及传输特点，采用浅层土壤原位搅拌、深层土体原位注入等手段，考察不同的搅拌方式、辅助制剂应用、配比、温度、注入压力、搅拌方式等条件对土壤重金属化学浸出、力学特征、传输特点等的影响。（2）异位固化稳定化工艺：综合考虑固化稳定化剂应用方式及关键工艺参数，采用异位搅拌技术，考察反应体系中固化稳定化剂及助剂掺加量、含水率、搅拌方式、搅拌时间、反应温度多个工艺条件对土壤重金属浸出、力学性质等参数的影响，从而筛选出最佳异位固化稳定化修复工艺。

提出重金属污染原位及异位固化稳定化修复工艺：基于上述新型重金属固化稳定剂，对重金属污染土壤进行力学、化学稳定性等试验研究，确定适用于典型重金属污染场地的原位及异位固化稳定化修复工艺。

在现有的固化稳定化材料基础上，通过改性和合成，研发确定具有高效固化稳定化作用的药剂；研发的药剂能保证环境友好、低成本和易获得性，经过固化稳定化后的重金属污染土壤能满足长期环境安全的需求。

优化原位及异位固化稳定化修复工艺参数：依次采用三角瓶、二维土柱、小型固化稳定化反应器，形成较为系统的土壤重金属污染固化稳定化修复工艺体系：设计适用于现场的固化稳定化集成工艺或装备，针对典型重金属污染场地，采用小试实验优化的工艺参数，实现现场原位和异位重金属污染场地固化稳定化中试实验。

**（2）实施技术路线**

**（a）原位固化稳定化技术路线：**

针对土壤重金属传输特点、浸出率、力学性质等关键指标，通过现场小试实验进一步优化原位及异位固化稳定化修复的相关工艺参数，主要包括确定施工设备的工艺参数、固化剂掺量、桩位布设、修复深度等。原位搅拌采用四搅两喷工艺。技术路线如图4-8。



图4-8原位固化稳定化技术路线

**（b）异位固化稳定化技术路线**

根据修复药剂反应特点及修复条件要求，药剂添加前首先通过击实试验确定最优含水率，采用手持式重金属检测仪现场快速确定污染土均匀度以确定药剂添加量。技术路线如图4-9。

图4-9异位固化稳定化技术路线

**（c）回填碾压技术路线图**

修复后土壤进行回填，回填后碾压参数根据小试试验确定。回填前首先利用挖机整平坑底，并利用混凝土加固底部，以便后续碾压施工顺利进行。回填及碾压相关参数及流程如图4-10：

图4-10回填碾压技术路线图

**（3）成果应用**

1）河道污染底泥原位固化稳定化示范具有重要意义：完成国内首例在河道内使用原位固化稳定化工艺进行土壤污染治理，因河道的特殊情况不同于场地污染；使用完全国产设备进行原位固化稳定化，为国内原位固化稳定化设备开创了新的研究方向，做出了新的尝试并取得成功。

2）异位固化稳定化法修复总面积为150×7m2，修复土壤总方量3150m3，固化剂添加量为9%，共使用固化剂420吨。

3）经原位及异位固定化修复后底泥经《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T 199-2007）浸出毒性检测，重金属的浸出浓度均达到《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）要求。

**（七）国内实施案例四（上海立昌环境工程股份有限公司）：**

**（1）青海苏青氯酸盐有限责任公司历史遗留含铬盐泥处理项目**

项目位于青海省西宁市大通县黎明桥东南方200米处（青海苏青氯酸盐有限责任公司废弃渣场），主要对原黎明化工有限责任公司露天堆放的含铬盐泥进行处理，降低其对人体、土壤、水体及空气环境的污染和危害。该项目主要技术路线：将原含铬盐泥短驳转移到应急池，加入稳定化药剂改变铬的形态，使其形成稳定的状态，从而降低铬的生物有效性，使之浸出浓度达到《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）的限定值以下，失去危险废物的浸出毒性特征；将原含铬盐泥堆放池进行维修并依次敷设无纺土工布、HDPE防渗膜、无纺土工布做防渗处理；将固化稳定化处理后检测合格的含铬盐泥回填到原堆放池中安全填埋；填埋工程完成后，进行封场处理，最后场地绿化。

根据对该项目的前期取样及检测分析得出，该项目污染特点为六价铬及铬的浸出浓度高，分别为4.86~6.83mg/L和10.32~15.41mg/L，该污染毒性高，对周边环境影响大，对还原剂的修复效果要求高，且由于含铬盐泥粘度较大，与药剂混合困难，大大提高了修复难度。

**（2）技术原理**

基于项目特点，该修复剂由还原性铁基化合及硅酸盐化合物组成。还原剂将土壤中的高毒性的六价铬还原为低毒性的三价铬，生成FexCr1-x( OH)3、Cr0.75Fe0.25］（OH）3等化合物，降低铬的毒性，达到解毒的目的。

稳定剂硅酸盐化合物对铬的固化作用是包埋、物理吸附、复分解沉淀、同晶置换等共同作用的结果。稳定剂在土壤溶液中发生水化反应生成水化硅酸钙（C—S—H）凝胶等水化产物，C—S—H凝胶的空隙很小，渗透性低，可以把还原后的三价铬及其化合物包裹起来，从而控制危险污染废弃物发生扩散。同时，C—S—H 凝胶具有很大的比表面积，能大量吸附重金属离子。而且基于硅酸盐化合无水化反应提供的高碱性环境，三价铬可发生复分解沉淀反应，形成低溶解度的氢氧化物沉淀，如Cr(OH)x、CrxMy(OH)z等化合物从而不易浸出。同时硅酸盐化合物水化产物中C—S—H凝胶为层状硅酸盐结构，Cr离子能替换其晶格中的Ca、A1、Si离子，发生晶格置换反应，从而被牢固地束缚。

通过以上还原反应及稳定化反应，使污染土壤中铬的毒性和迁移性降低，较小对减小对生态系统及环境的影响，达到修复目的。

**（3）成果应用**

1. 修复产品经过小试和中试，均能满足项目验收要求。中试试验：现场先挖去约50m3污染土壤，按照计算的添加量1.5%加入还原剂，30%含水率条件下养护2d，经《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T 199-2007）浸出，检测六价铬的浸出浓度，达到要求标准后再以1%的添加量加入稳定剂，混合养护3d。检测浸出液中六价铬及铬的浓度，达到验收标准后进行现场污染土壤修复。

现场修复选择与中试实验相同的修复工艺参数进行。共修复污染土壤9100m3，使用修复剂318.5吨，其中还原剂191.1吨，稳定剂127.4吨。修复后含铬盐泥根据《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》（HJ/T 199-2007）进行重金属浸出毒性检测，浸出液中六价铬浸出浓度均低于《地下水环境质量标准 GB /T 14848-9》（Ⅲ类）标准，铬及六价铬浸出浓度远低于项目验收标准《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2007）标准。该项目已顺利通过验收。项目合同总价335万元，成果直接产生的经济效益约135万元。申请国内发明专利3项。

## 土壤植物修复技术

**（一）系统构成和主要设备**

系统构成：主要由植物育苗、植物种植、管理与刈割系统、处理处置系统与再利用系统组成。

主要设备富集植物育苗设施、种植所需的农业机具（翻耕设备、灌溉设备、施肥器械）、焚烧并回收重金属所需的焚烧炉、尾气处理设备、重金属回收设备等。

**（二）技术实施前期准备：**

修复前应进行相应的可行性试验，目的在于评估该技术是否适合于特定场地的修复以及为修复工程设计提供基础参数。试验参数包括：土壤中污染物初始浓度、气候条件、土壤肥力等，并根据已有的研究成果确定修复植物生长情况、植物对重金属的年富集率及生物量等。

**（三）技术实施工艺：**

（1）对污染土壤进行调查与评价（包括污染土壤中重金属的含量与分布，土壤pH 值、土壤有机质及养分含量、土壤含水率、土壤孔隙度、土壤颗粒均匀性等）；（2）提出修复目标，制定修复计划；（3）为了缩短修复周期，可采用洁净土稀释污染严重的土壤或将其转移系统构成：主要由挖掘、翻耕或螺旋钻等机械深翻松动装置系统、试剂调配及输料至污染较轻地方进行混合；（4）选取合适的修复植物并育苗；（5）污染场地田间整理、植物栽种、管理与刈割，管理时需根据土壤具体情况进行灌溉、施肥和添加金属释放剂；（6）植物安全焚烧。

**（四）技术参数确定：**

关键技术参数包括：污染物类型，污染物初始浓度，修复植物选择，土壤pH 值，土壤通气性，土壤养分含量，土壤含水率，气温条件，植物对重金属的年富集率及生物量，尾气处理系统污染物排放浓度，重金属提取效率等。

（1）污染物初始浓度：采用该技术修复时，土壤中污染物的初始浓度不能过高，必要时采用清洁土或低浓度污染土对其进行稀释，否则修复植物难以生存，处理效果受到影响。

（2）土壤pH：通常土壤pH值适合于大多数植物生长，但适宜不同植物生长的pH值不一定相同。

（3）土壤养分含量：土壤中有机质或肥力应能维持植物较好生长，以满足植物的生长繁殖和获取最大生物量以及污染物的富集效果。

（4）土壤含水率：为确保植物生长过程中的水分需求，一般情况下土壤的水分含量应控制在确保植物较好生长的土壤田间持水量。

（5）气温条件：低温条件下植物生长会受到抑制。在气候寒冷地区，需通过地膜或冷棚等工程措施确保植物生长。

（6）植物对金属的富集率及生物量：由于主要以植物富集为主，因此，对于生物量大且有可供选择的超富集植物的重金属（如砷、铅、镉、锌、铜等），植物修复技术的处理效果往往较好。但是，对于难以找到富集率高或植物生物量小的重金属污染土壤，植物修复技术对污染重金属的处理效果有限。

**（五）修复效果评价：**

采用《固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法HJ/T 300-2007》。

**（六）施工维护和监测：**

该技术田间管理相对简单，仅需对植物生长过程进行相应的灌溉和施肥等农业措施。为掌握污染土壤中污染物的年去除率，运行过程中需定期对污染土壤中污染物浓度等相关指标进行监测。同时为避免二次污染，应对焚烧炉、尾气处理设施和重金属提取效果进行定期监测，以便及时采取相应的应对措施。

**（七）国内实施案例：**

（1）工程概况：某地因开矿和尾矿大坝损坏引起农田大面积砷污染，经场地调查与风险评估，砷污染土壤面积总计约1000 余亩。先期进行了17 亩蜈蚣草治理砷污染土壤示范工程，直接采用种植蜈蚣草、蜈蚣草+桑树套种技术，将污染土壤修复至30 mg/kg 以下。

（2）工程规模：17 亩。

（3）主要污染物及污染程度：土壤污染物为砷，另有铅、锌和镉污染。砷的检出浓度超出国家环境标准5-10 倍，最高超出50 倍以上。（4）土壤理化特性：土壤pH 值范围为3.8～7.0，大部分区域呈酸性，重污染区pH 值低至3.8。

（5）技术选择：主要进行重金属污染与酸污染修复。在进行砷、铅等复合污染土壤的植物修复过程中，应充分考虑修复植物对这些重金属的抗性、耐性和富集性，以及酸污染对修复植物的毒害，搭配适宜的富集植物蜈蚣草以修复重金属复合污染与酸污染土壤。富集砷的蜈蚣草晾干后采用焚烧方式处理。

（6）工艺流程及关键设备：富集植物育苗设施、种植所需的农业翻耕设备、灌溉设备、施肥器械、焚烧炉、尾气处理设备等。

（7）主要工艺及设备参数：

主要包括场地调查、育苗、移栽、田间管理、刈割和安全焚烧。蜈蚣草采用孢子育苗，育苗温室温度控制在20~25℃，湿度60~70%。种植密度约7000 株/亩。在田间种植条件下，蜈蚣草叶片含砷量高达0.8%。蜈蚣草生长至0.5m 时收割，年收割4 次。收获的蜈蚣草晾干后，通过添加重金属固定剂，进行安全焚烧处理。

（8）成本分析：

包含建设施工投资、设备投资、运行管理费用。处理成本约2-3 万元/亩。运行过程中的主要能耗为灌溉、焚烧和尾气处理的电耗，另外有田间管理的人工成本。

（9）修复效果：

污染土壤中砷的浓度降低至修复目标30 mg/kg 以下，满足修复要求。

## 土壤阻隔填埋技术

**（一）系统构成和主要设备**

系统构成：原位土壤阻隔覆盖系统主要由土壤阻隔系统、土壤覆盖系统、监测系统组成。土壤阻隔系统主要由HDPE 膜、泥浆墙等防渗阻隔材料组成，通过在污染区域四周建设阻隔层，将污染区域限制在某一特定区域；土壤覆盖系统通常由粘土层、人工合成材料衬层、砂层、覆盖层等一层或多层组合而成；监测系统主要是由阻隔区域上下游的监测井构成。异位土壤阻隔填埋系统主要由土壤预处理系统、填埋场防渗阻隔系统、渗滤液收集系统、封场系统、排水系统、监测系统组成。其中：该填埋场防渗系统通常由HDPE膜、土工布、钠基膨润土、土工排水网、天然粘土等防渗阻隔材料构筑而成。根据项目所在地地质及污染土壤情况需要，通常还可以设置地下水导排系统与气体抽排系统或者地面生态覆盖系统。

主要设备包括：阻隔填埋技术施工阶段涉及大量的施工工程设备，土壤阻隔系统施工需冲击钻、液压式抓斗、液压双轮铣槽机等设备，土壤覆盖系统施工需要挖掘机、推土机等设备，填埋场防渗阻隔系统施工需要吊装设备、挖掘机、焊膜机等设备，异位土壤填埋施工需要装载机、压实机、推土机等设备，填埋封场系统施工需要吊装设备、焊膜机、挖掘机等设备。阻隔填埋技术在运行维护阶段需要的设备相对较少，仅异位阻隔填埋土壤预处理系统需要破碎、筛分设备、土壤改良机等设备。

**（二）技术实施前期准备：**

在利用土壤阻隔技术前，应进行相应的可行性测试，目的在于评估污染土壤是否适用该技术。原位土壤阻隔覆盖技术测试参数包括：土壤污染类型及程度、场地水文地质、土壤污染深度、土壤渗透系数等，可根据需要在现场进行工程中试。异位土壤阻隔填埋技术测试参数包括：土壤含水率、土壤重金属含量、土壤有机物含量、土壤重金属浸出浓度、土壤渗透系数、场地水文地质等，可以在实验室开展相应的小试或中试实验。

**（三）技术实施工艺：**

根据污染程度与污染土壤的不同情况，该技术可以与其他修复技术联合使用。对于高风险污染土壤可以联合固化/稳定化技术使用后，对污染土壤进行填埋；对于低风险污染土壤可直接填埋在阻隔防渗的填埋场内或原位阻隔覆盖。该技术一方面可以隔绝土壤中污染物向周边环境迁移，另一方面可使其污染物在阻隔区域内自然降解。

原位土壤阻隔覆盖技术主要实施过程：（1）确定污染阻隔区域边界；（2）在污染阻隔区域四周设置由阻隔材料构成的阻隔系统；（3）在污染区域表层设置覆盖系统；（4）定期对污染阻隔区域进行监测，防止渗漏污染。

异位土壤阻隔填埋技术主要实施过程：（1）对挖掘后的污染土壤进行适当的预处理；（2）建设填埋场防渗系统，根据地下水位情况建设地下水导排系统；（3）将预处理后的污染土壤填埋在阻隔填埋场；（4）填埋完毕后进行填埋场封场系统，并建设相应的排水系统，根据填埋土壤性质建设导气收集系统；（5）填埋场监测系统，定期监测地下水水质，防止渗漏造成污染。

**（四）技术参数确定：**

影响原位土壤阻隔覆盖技术修复效果的关键技术参数包括：阻隔材料的性能、阻隔系统深度、土壤覆盖层厚度等。

（1）阻隔材料：阻隔材料渗透系数要小于10-7 cm/s，阻隔材料要具有极高的抗腐蚀性、抗老化性，具有强抵抗紫外线能力，使用寿命100 年以上，无毒无害。阻隔材料应确保阻隔系统连续、均匀、无渗漏。

（2）阻隔系统深度：通常阻隔系统要阻隔到不透水层或弱透水层，否则会消弱阻隔效果。

（3）土壤覆盖厚度：对于粘土层通常要求厚度大于300 mm，且经机械压实后的饱和渗透系数小于10-7 cm/s；对于人工合成材料衬层，满足《垃圾填埋场用高密度聚乙烯土工膜》（CJ/T 234）相关要求。

影响异位土壤阻隔填埋技术修复效果的关键技术参数包括：防渗阻隔填埋场的防渗阻隔效果及填埋的抗压强度、污染土壤的浸出浓度、土壤含水率等。

（1）阻隔防渗效果：该阻隔防渗填埋场通常是由压实粘土层、钠基膨润土垫层（GCL）

和HDPE 膜组成，该阻隔防渗填埋场的防渗阻隔系数要小于10-7cm/s。

（2）抗压强度：对于高风险污染土壤，需经固化稳定化后处置。为了能安全贮存，固化体必须达到一定的抗压强度，否则会出现破碎，增加暴露表面积和污染性，一般在0.1-0.5MPa 即可。

**（五）效果评价：**

浸出浓度：高风险污染土壤经固化稳定化处置后浸出浓度要小于相应《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3)中浓度规定限制。

**（六）施工维护和监测：**

原位土壤阻隔覆盖技术的运行维护主要是定期维护阻隔体的完整性，指标包括：HDPE膜有无破损、覆盖粘土层是否有大型植物生长、上下游地下水水质情况（监测污染土壤中特征污染因子）等。

异位土壤阻隔填埋技术的运行维护主要是对阻隔防渗填埋场的运行维护。根据填埋土壤的不同类型，设置必要的运行维护措施。若填埋的是有机物污染土壤，为防止有机污染物在降解过程中产生气体，要设置相应的气体收集系统、渗滤液收集系统；如填埋的是重金属污染土壤，则只需要设置渗滤液收集系统。同时为了防止降水进入填埋区域，在技术实施完毕后应进行封场生态恢复，一方面可以防止雨水和积水进入该填埋区域，避免污染物浸泡；另一方面封场生态恢复后可以重新恢复该填埋区域的利用价值，可以建设公园绿地等。

对该阻隔系统的监测主要是沿着阻隔区域地下水水流方向设置地下水监测井，监测井分别设置在阻隔区域的上游、下游和阻隔区域内部。通过比较分析流经该阻隔区域内的地下水中目标污染物含量变化，及时了解阻隔区域对周围环境的影响，并适时作出响应，防止二次污染。

**（七）国内实施案例：**

（1）修复场地：某发电厂转型开发为文化创意街区。

（1）工程背景：某水源地对重金属污染土壤进行综合治理，以异位土壤阻隔填埋方法治理土壤中重金属污染，该区域原为企业用地后变更为水源地，由于该工期较短为5 个月，修复标准严格，清挖参照《展览会用地土壤环境质量标准》A 级标准，阻隔填埋标准参照《地表水环境质量标准》IV 类水体标准值，为此对高风险污染土壤经清挖处置后，采取土壤阻隔填埋技术。

（2）工程规模：17 万m3污染土壤。

（3）主要污染物及污染程度：Cr（铬）、Pb（铅）、Cd（镉）、As（砷）、Cu（铜）、Zn（锌）、Hg（汞）、Ni（镍）。Cr 最高污染浓度28500mg/kg；Pb 最高污染浓度7514mg/kg；Cd 最高污染浓度0.97mg/kg；AS 最高污染浓度30.41mg/kg；Cu 最高污染浓度3560 mg/kg；Zn 最高污染浓度3926mg/kg；Hg 最高污染浓度6.05mg/kg；Ni 最高污染浓度106mg/kg。

（4）土壤理化特性：该项目污染土壤主要为粉粘和粘土，渗透系数较低，达到10-7~10-8cm/s。

（5）工艺流程：1）污染土壤清挖预处理包括土壤破碎筛分、固化稳定化；2）土壤阻隔填埋场建设；3）土壤分层填埋压实；4）土壤填埋完毕封场。

（6）关键设备：本处置过程用到的关键处置设备为土壤改良机、土壤压实机、挖掘机等。

（7）主要工艺及设备参数：

考虑到本项目重金属污染较为严重，采取固化/稳定化处置后，再进入填埋场阻隔填埋。污染土壤固化稳定化采用土壤改良机，该设备由进料设备、加药设备和搅拌出料设备构成，履带移动式，可方便到达任何修复现场，最大处理能力50~80 立方米/小时。填埋场阻隔防渗主要选用1.5mm HDPE 膜和600g/m2土工布，采用热熔挤压式手持焊接机、温控自行式热合机、土工布缝纫机等设备进行焊接。

（8）成本分析：

该项目包含建设施工投资、设备投资、运行管理费用等的处理成本约500 元/m3。

（9）修复效果：项目实施后满足修复要求并通过环保局的修复验收，保护了水源地水质安全。

# 目前需进一步开发投资的重点技术或重点产品

### 5.1目前土壤修复的投资现状与相关国家政策

（1）“土十条”出台前土壤修复战略地位吸引力不足

环保是政策驱动的产业，政府投资环保的动力包括：（1）维护民意；（2）通过资源化创造直接经济价值；（3）通过环境治理促进产业升级。

由此，土壤修复产业在吸引政府重视上面临先天不足。首先由于土壤污染具有隐蔽性，民众认知相对不足，相对雾霾、水污染等热点问题而言较小；其次，土壤修复过程无法产生具备经济效益的副产物；最后，除了城市场地修复可以提升城市土地价值之外，土壤修复也无明显的促进经济增值、产业升级的模式。因此，“土十条”出台前政府对于土壤污染的投资动力欠缺。

政府在近年启动土壤修复进程，主要原因是土壤污染已经严重到开始威胁民意稳定的地步，至于经济效益和促进产业升级的意义则并无明显变化。

（2）“土十条”的出台打开了土壤修复市场

顶层设计出台的“土十条”全面推动了土壤污染治理。除了原先对维稳的一贯重视外，系统性思维已经全面体现在政府思路中，这是执政理念的升级。

原环保部长陈吉宁阐释“土十条”编制思路时，说明政府主要夯实土壤污染状况详查和建立健全法规标准体系两大基础，突出农用地、建设用地两大管控重点，推进对未污染的、正在污染的、已污染的土壤提出防治和风险管控措施三大任务，强化加大科技研发力度、发挥政府主导作用、强化目标考核三大保障。

目前市场对土壤修复行业认知与政府思路存在预期差。当前市场上土壤修复标的主要从事修复工程类业务，另有少数标的从事场地调查和风险评估业务。投资者由于确认偏差，较易夸大工程修复市场的投资规模和推进速度。然而，根据陈吉宁部长的解读，政府将对不同情况的土地按照修复的急迫性和可行性区分优先级，制定不同的风险控制方案和土地用途规划，进行分阶段修复。如果投资者过分夸大土壤修复工程市场的体量和释放进度，相关标的被过分炒作后有杀估值的潜在风险。因此必须对政府在土壤污染的系统性治理思路予以充分认识。

政府的思路由“考虑经济效益+先污染后治理”的线性思路(仍适用)，开始转向系统性思维。如果投资者过度遵循线性治理的投资判断，可能与政府主导的政策方向产生预期差。

（3）“土十条”的落地，配套政策会相应出台

2017年5月“土十条”的出台，相应的配套政策应该会跟随。但参照成熟的水务行业，“水十条”于2015年初落地，而相关的海绵城市、黑臭水体、中水回用等配套性政策，在2016年初才陆续出台。至于与土壤修复同属较新概念的VOCs治理，早在2014年即有业界呼吁，然而直到2016年初，北京、上海、江苏、福建等较发达地区的收费政策才陆续落地。因此预计，土壤修复的配套政策完善速度难以快于上述两个可比领域。

在“十二五”期间，中央财政划拨土壤污染治理专款300亿元，但地方政府配套投资积极性不高，许多地方还出现套取中央资金现象，导致原本就不多的治理资金远远低于市场预期。

就当前进度而言，2015年底以来，福建、西安、合肥、广州、湖北等省市陆续落地了土壤修复方面的地方性政策，“十三五”规划则再度强调对重金属污染较为严重的湘江流域的治理。然而，类似的配套政策在其他土壤污染较为严重的地区全面落地尚待时日。

由此可以认为，各地方的“小土十条”更具备可操作性，对行业刺激作用更大。

（4）政府对土壤修复支付能力有限

即使中央和地方政府在政策面均提供足够支持，也难以改变我国政府——尤其是地方政府——财力承压的局面。对于地方政府而言，由于经济增速放缓，财税收入面临放缓压力；同时，地方债等问题对地方财政的支出项也造成持续的压力。在此背景下，土壤修复的政府资金落实问题难言乐观。

近年来，我国GDP增速逐年放缓，实体经济面临较大压力，相应对政府财力造成考验。具体到环保投资层面，全国环保投资占GDP在2010年达到1.86%的峰值，自2011年至今均在1.5%左右徘徊，环保投资增速跑赢GDP增速的能量相对缺乏。

土地出让收入大幅下滑。在实体经济放缓的情况下，土地出让收入对地方财政愈发重要。然而，我国土地出让收入及相应的土地出让收益在2015年双双下滑。2015年我国土地出让收入约3.37万亿元，同比下滑22%;土地出让收益约6813亿元，同比下滑24%。

因此，从政策层面而言，土壤修复产业前期政府投资动力不足，目前阶段主要依赖以“十三五”和“土十条”为主的顶层政策驱动。在地方政府层面，配套政策的全面落地尚待时日。地方政府的长期支付能力有限，也将成为土壤修复产业发展的掣肘。

（5）修复标准仍待落地，行业规范化程度不足

当前土壤修复行业规范化程度不足，主要体现在相关技术标准尚不完善。我国场地修复领域并没有国家统一的标准，主要是根据风险评估倒推出的目标值要求进行修复，具体操作过程很大程度上依赖专家评审，主观性相对较强，不利于行业的规范化和市场化。

（6）供给侧去产能的需求刺激

钢铁去产能新增1150 亿土壤修复先导市场空间。国家提出5 年压缩粗钢产量1 亿-1.5亿吨，每万吨生能需0.005 平方千米土地，土壤修复价格在1000 元/平方米左右，我们按照修复深度1 米计算，合1000 元/平方米。我国钢铁产能集中在环渤海以及中部地区，城市型布局明显，据统计，我国75 家重点钢铁企业有18 家建在直辖市和省会城市，有34 家建在百万人口以上的大城市。城市型布局的特点使得钢铁去产能盘活的有效土地资源较多，以1.5 亿吨去产能，对应10%产量的钢铁厂搬迁(8 亿吨产量)计算，对应产生的土壤修复市场空间可达1150 亿元，未来5 年年均市场空间达到230 亿元。目前，2016 年钢铁去产能10 月底已提前完成国家4500 万吨的目标，全年去产能约9000 万吨。当前中央仍高度重视，2017 年中频炉产能有望在上半年出清。河北钢铁项目已经逐步开始搬迁、关停，新疆也将停止对钢铁企业财政补贴，钢铁去产能正在稳步推进，工业污染场地土壤修复市场空间也在被逐渐打开。

煤炭去产能新增220 亿元矿区土壤修复市场。国家提出用3-5 年的时间，再退出产能5 亿吨、减量重组5 亿吨，未来退出市场煤矿以小煤矿为主，典型煤矿单位生产能力所需占地面积为0.07 平方千米/万吨，根据典型矿区土壤修复案例计算出矿区土地修复成本约为640 元/平方米。矿区土壤修复存量市场虽大，但煤矿依资源分布的特征使之一般远离城市，在尚未形成有效的市场机制时，资金来源主要靠中央拨款，有效市场仍待观察。假设有效市场比例按照0.5%计算，未来3-5 年市场空间将达到221 亿元，年均市场空间约74 亿元。此外，以京津冀为首的全国多地颁布禁煤令，区域内高能耗燃煤企业将面临技改与厂房搬迁的抉择，位于城区或近城区的场地有较高修复改造价值，土壤修复会再添增量市场。

耕地占补平衡权利下放省内，打通万亿存量污染耕地修复盈利模式。目前全国18 亿农田超过3 亿亩耕地污染普查结果超标，其中5000 万亩污染情况为中到重度。保守计算按照30 元/平方米(2 万元/亩)修复成本计算，农田修复市场1 万亿。耕地靠1000 元/亩的自身产出不足以覆盖修复成本，缺乏资金来源，当前新模式通过三四线城市产生的耕地指标，为一二线城市提供耕地转成建设用地建商品房，将耕地修复成本转嫁至房价，解决了过去耕地修复只能靠政府出钱缺乏盈利模式的问题，将会极大提升耕地修复市场放开速度。

土壤市场仍未完全释放。土壤污染严重，潜在市场空间巨大。然而，当前市场距离完全释放仍有差距。2015年全国土壤修复合同签约额达到21.28亿元，相比2014年的12.74亿元增长67%。全国从事土壤修复业务的企业数量增长至900家以上。2015年全国土壤修复工程项目超过100个。相较超千亿的市场预期，当前市场空间仍有较大上升潜力。

（7）“十三五”土壤修复市场空间会大量释放

2018年起市场有望全面释放。

我国土壤污染类型包括农业耕地土壤污染、城市工业用地土壤污染以及矿区土壤污染。目前，我国待修复的污染场地数量非常之多，保守估计超过50万块。其中，耕地土壤修复投资需求在3万亿以上，城市土壤修复投资需求1万亿以上，矿区土壤修复投资需求可达近2万亿。（备注：由于修复分为轻重缓急，分阶段进行，而且受到资金的制约，所以预测的投资需求，和真正会去修复的地块，不是同一个概念）

2016年土壤修复预算增长145.6%。根据财政部2016年4月公布的2016 年中央财政预算，当年预算新增了土壤污染防治专项预算项目(原为重金属治理专项)，预算数为90.89 亿元，2014年与2015 年执行数均为37.00 亿元，16年同比增长145.6%。在中性情景下，十三五市场空间总量应该约为3400亿。

（8）土壤修复行业短期看资金，长期看技术

如果从短期和长期两个尺度对土壤修复市场进行梳理，短期内，资金投入应该是关键，但长期应该看技术：期待革命性的技术突破，造就“大而全”的综合治理企业。

技术层面长期尺度下，技术层面最值得期待的驱动因素是新技术的突破性进展。其中有代表性的是植物、生物类修复技术，而现有的物理/化学修复路径也可能出现革新性的修复药剂。必须指出的是，当前进入中试阶段的植物、生物类修复技术仍然以钝化、阻隔为核心机理，仅仅阻止污染物进入农产品，并未真正实现污染物的消解。若能出现更彻底的技术革新，无疑将大大提升土壤修复的效果和经济性。

（8）2017年11月17日工业和信息化部分布的《关于加快推进环保装备制造业发展的指导意见（工信部节〔2017〕250号）》，指出（1）在土壤污染修复装备方面。重点研发土壤生物修复、强化气相抽提（SVE）、重金属电动分离等技术装备。重点推广热脱附、化学淋洗、氧化还原等技术装备。（2）环境污染防治专用材料与药剂。重点研发新型高效水处理材料与药剂、超净过滤、高效气固分离材料，土壤重金属和持久性有机污染物固化脱除、微生物修复、生态修复、环保用纳米材料及药剂。重点推广高效低阻长寿命除尘滤料、脱硫用耐腐蚀衬板、土壤重金属钝化材料及药剂、挥发性有机物处理用催化剂、垃圾除臭剂、原位钝化、固定、生物阻隔材料及药剂等。

### 5.2目前需进一步开发投资的重点技术或重点产品

土壤污染修复产业链将拉动检测、风险评估、治理等需求。

从修复过程来看，首先是要进行场地调查并且进行风险评估，对风险评估后判定污染威胁比较大的土地开始制定修复标准，然后再进行修复技术的选择和方案的制定，运用药剂和设备，对污染土地实施修复工程，最后对修复结果进行评估和运维。

从修复流程来看，风险评估和效果评估主要包含土壤修复检测，修复过程主要包含药剂、设备、工程等生产作业过程。

因此，需进一步开放投资的重点技术包括土壤修复检测、革命性的药剂、设备、工程产业。

就上海来说：

主要的修复技术工程企业为：上海立昌环境工程股份有限公司、北建工土壤修复有限公司上海办事处。

主要的检测机构：上海轻工业研究院有限公司

主要的药剂研发机构：同济大学发明了革命性的新型土壤修复剂功能化纳米树枝状聚合物。该药剂已经委托上海龙灯环保科技有限公司生产。

土壤污染已成为世界性问题，重金属污染已成为我国农产品的“隐形杀手”。化肥过量使用会造成土壤酸化，进而会诱发土壤重金属离子活性的提高。土壤pH值每下降一个单位，重金属镉的活性就会提升100倍，增加骨痛病等疑难病症的患病风险。土壤污染可影响农作物产量和质量的下降，并可通过食物链危害人类的健康，也可以导致大气和水环境质量的进一步恶化。

由于重金属污染具有面积广、污染浓度低等显著特点，最主要、有效的修复方法是向土壤中添加钝化修复剂，通过药剂与重金属的反应降低重金属的迁移性及生物有效性。目前施用的修复剂大部分是由石灰等碱性物质构成，长期添加不仅会大幅度提高土壤pH，而且还会破坏土壤的理化性质，导致土壤板结。在北方农田土壤中长期施用时，会加重土壤的盐碱化。因此开发一种环境友好的修复剂至关重要。同济大学环境科学与工程学院致力于新型功能化纳米树枝状聚合物类重金属修复剂的研制。

# 经济、社会、生态效益分析

### 6.1 经济效益分析

土壤修复实施一方面能够带动相关产业链的发展，提供一定数量的就业岗位，解决部分人的就业问题，增加群众收入，改善群众生活条件。而且本项目实施后有助于提高粮食作物产量，增加农民收入，具有明显的经济效应。同时，土壤修复工程的实施能够降低周边人群的致病水平，减少疾病，从而降低医药费开支，调高居民的生活水平。另一方面土壤品质对于吸引国内外投资具有重要影响，土壤修复项目的实施有利于投资环境的改善，增加招商引资的吸引力。由此可见，本项目实施能产生一定经济效益，同时具有巨大的生态环境效益和社会效益，通过这些效益实现的间接的经济价值更为可观。

### 6.2 社会效益分析

在环境保护已成为一项基本国策的今天，土壤污染所引发的各种问题日益受到全社会的关注与重视，甚至对社会的安定、国民经济的持续稳定发展产生重要影响。通过土壤重金属污染防治项目建设，可全面治理和有效控制土壤污染，提高地区农产品的质量水平和安全标准。同时增加农民收入，实现稳定脱贫，促进全县经济快速发展，推动新农村建设实现小康环保。

土壤修复污染土壤的修复，使当地居民的生存环境得到改善，可消除因环境污染导致的部分群众与企业、政府的对立情绪，促进百姓安居乐业，社会进一步安定，达到构建和谐社会的目的。有利于指导并发挥重点示范作用，为同类土壤环境治理恢复提供了技术参数和可能的例证，为周边地区乃至全国的生态恢复提供一些实践经验；本项目的建设还有利于保障该区域的群众人体健康，社会效益明显。

该项目的实施还能够带环保、农业产业链的发展，增加社会就业人数，减小社会压力。不断改善人民生活质量，提高公众环保意识，加强对外合作形式，促进我国环保事业不断向前发展。

### 6.3 环境效益分析

污染土壤的修复，可改善和提高土壤质地，使污染地块水土得以保持，土壤环境基本得到恢复，同时减少污染土壤的地下水的污染，消除威胁当地人民群众人体健康的各种环境污染隐患，使生态环境大为好转，进而保障当地的农作物安全，改善村庄所在地的生活环境，为当地政府树立好良好的形象。

能够降低污染土壤中重金属的迁移性和生态有效性，减小其对周边土壤和地表、地下水体的进一步污染，保障周边生态环境安全，降低人类健康风险。同时，通过该修复剂的添加，提高土壤有机质含量，改善团粒结构，提升土壤蓄水保肥力，提高肥效作用，促进土壤微生物的活动，加速有机质的分解转化，培肥地力，熟化土壤，增加生物多样性，提高制备覆盖率。项目实施后，可改善及恢复地区生态环境，有利于涵养水源，改善区域空气环境、生态景观，减少水土流失，逐步修复生态系统。同时改善了区域周围水体水质，保护了水体的生物多样性，工程生态环境效益十分显著。通过本项目的实施，有效防止新增土壤污染和食品污染，降低粮食、蔬菜农产品中重金属含量，提高产品质量，保证了人民民众的环境健康安全。对于控制和解决农产品质量安全、降低对周边环境、人体健康造成的不良影响有重要意义。

# 下一步技术合作转移转化重点项目及主要合作方式

### 7.1 下一步技术合作转移转化重点项目

根据我国目前重金属污染现状及国家相关政策，下一步技术合作转移转化的重点项目如下：

（1）农用重金属污染土壤污染修复：重点支持降低重金属活性的稳定化材料的产业化；支持重金属土壤稳定/阻控耦合技术；重金属污染植物修复技术。

（2）工矿企业周边农用地重金属-有机复合污染土壤修复：重点支持具有持久性有机污染物矿化功能的微生物制剂；污染物扩散阻断技术；复合污染土壤的生物强化原位修复、植物-微生物联合修复技术应用。

（3）工业污染场地土壤污染修复：针对焦化、农药、机械加工等行业的重金属污染场地，重点支持高效固化/稳定化材料、生物修复强化材料等绿色修复功能材料，可移动式、模块化的复合污染土壤协同修复技术与装备。

（4）有色冶金类场地重金属污染土壤修复：针对有色金属冶炼、电镀等场地土壤多种重金属污染问题，重点支持绿色、高效重金属固化剂/稳定剂研究，高粘性土壤预处理与均质化设备；环境友好型淋洗剂，高粘粒含量污染土壤的淋洗技术，聚合智能型、自动化运行的土壤修复成套淋洗技术与装备，可实现淋洗液和泥饼中富集重金属资源化回收和淋洗后土壤的安全处置成套技术。

（5）固体废物处置场地土壤修复：化学/生物淋洗、化学还原稳定、阻断/截获等药剂；化学/生物淋洗、异位固化修复等装备

（6）金属矿区土壤污染修复：重点支持研制绿色、可持续的系列修复功能材料，稳定化修复、淋洗分离修复技术及装备；污染土壤及尾矿库的生物/物化覆盖材料与稳定层构建技术；尾矿渣工程化阻断技术体系；尾矿堆的稳定化技术。

### 7.2 主要合作方式

加快新技术、新产品、新装备研发与产业化，促进骨干环保企业的转型升级和“小精尖”企业的快速成长，加快土壤及地下水环保产业聚集发展，提升自主创新技术的市场占有率，推进土壤环保产业逐步成为我国环保支柱产业之一。

就同济大学研发的修复药剂来说可以用原位稳定化修复、重金属淋洗修复，相应的技术合作转化包括：

（1）功能化纳米树枝状聚合物的生产；

（2）原位稳定化技术；

（3）重金属污染土壤淋洗修复技术。

就上海立昌环境工程股份有限公司来说，下一步技术合作转移转化重点为废白土的改性利用。通过添加不同的改性剂及不同的改性条件及方法，将废白土制备成具有不同功能的修复剂。形成具有处理不同重金属污染种类，不同污染程度，不同污染土壤的一系列产品。在项目应用中，根据项目的基本信息及项目特点，生产具有针对性的产品，在保证处理效果的同时能够最大限度的降低成本，节约原材料，降低能耗，进一步达到环境保护的目的。

可以组织科研院所及地方高校进行的“产学研”合作，主要采用技术开发模式。即充分利用高校、科研机构的人力资源和实验设施，攻克技术难关。其主要特点是将高校、科研机构研究开发的优势与企业的市场优势、产品化优势有效结合，实现产学研各方的“资源共享”、“优势互补”。在合作过程中，针对高校研发人员流动性较大，比较注重科研成果及发表相关论文的特点，把项目分解细化为一个个的小课题，高校教授及带领的硕士生、博士生只需将各个小课题完成好并整理出相关的报告，由公司进行技术集成。

关于合作项目的知识产权、利益分配等，在合作之前签订合同进行约定。而且针对高校的特点，采取弹性工作、目标考核的办法，将研究任务划分为前、中、后三个阶段，在任务开始时严格把关，中途进行检查，最后检查研究结果是否达到要求。

# 下一步与国内外高校、研究院所、企业合作的建议

实践证明，产学研联合作为企业与高校、研究院所在市场[经济](http://www.110.com/ask/browse-c72.html)条件下自身生存与发展客观需求的产物，是推动科技发展，促进企业技术进步的有效途径。当前，进一步加强产学研联合工作，对于发挥已有的产业政策和资本优势，克服科技力量薄弱、技术创新乏力等问题，具有现实意义。

应建立健全组织机构，加强组织协调。产学研联合既涉及企业又涉及高校和研究院所，是一项几个方面利益集团结合的系统工程，彼此间的结合能否成功，受到多方面因素的制约，特别需要有机协调。因此，要加强对产学研联合的组织领导和协调管理，保证产学研联合工程顺利实施，产、学、研各方合作成功。