

杨振亚,贺乾嘉,凌婉婷. 焙烧热处理对土壤中锌、铜的固定作用[J]. 江苏农业科学,2016,44(9):500-503.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2016.09.140

# 焙烧热处理对土壤中锌、铜的固定作用

杨振亚<sup>1,2</sup>, 贺乾嘉<sup>2</sup>, 凌婉婷<sup>2</sup>

(1. 江苏省环境科学研究院/江苏省环境工程重点实验室, 江苏南京 210036;

2. 南京农业大学土壤有机污染控制与修复研究所, 江苏南京 210095)

**摘要:**将重金属污染土样于 300~700 ℃ 下焙烧处理 0~8 h, 分析土样中有效态锌、铜浓度变化, 以优化焙烧热处理技术固定土壤中锌、铜的条件。结果表明, 500 ℃ 焙烧 0.5 h 可以达到土样中锌、铜的最佳固定效果; 该条件下, 土样中有效态锌、铜浓度可以从处理前的 995.73、769.92 mg/kg 分别下降到处理后的 36.56、61.10 mg/kg, 锌、铜固定率分别高达 96.33%、92.06%, 处理后土样中锌、铜浓度均低于我国展览会土壤环境质量相关评价标准中的 A 级标准限值。焙烧热处理可有效固定土壤中锌、铜, 该技术工艺简单、快速、效果好, 无须向土壤添加任何固定剂, 无二次污染问题, 有望被用于高潜在附加值重金属污染场地土壤的治理。

**关键词:**污染场地; 土壤修复; 焙烧; 重金属; 固定

**中图分类号:** X171.4; X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2016)09-0500-04

随着我国一些城区规模扩大以及城市化进程不断推进, 大量原本位于城区或周边的排污型工业企业集体搬迁, 遗留大量复杂的重污染场地, 其中重金属污染场地十分多见<sup>[1-2]</sup>。由于相关政策法规的缺失, 很多重金属污染场地未经任何环境风险评估、修复等就直接被开发利用, 给周围生态环境以及人群健康带来了极大危害<sup>[3]</sup>。近年来, 随着人们环保意识的增强和环保法的不断健全, 重金属污染场地的修复

问题受到各界高度关注<sup>[4-5]</sup>。

因重金属具有不可降解性, 单靠土壤系统自然净化往往难以实现修复<sup>[2]</sup>。针对污染场地土壤重金属污染的特点, 目前已报道的修复技术主要包括物理修复、化学修复、生物修复<sup>[6-8]</sup>。物理修复方法处理效率高、周期短, 但工程成本高, 且在处理过程中容易破坏土壤结构。化学修复方法处理效率高、周期短, 但往往二次污染严重, 且容易再度活化。生物修复方法具有较好的处理效果, 且成本不高, 但其修复周期很长, 一般难以满足污染场地土壤修复工期要求。须指出, 重金属进入土壤后, 很难在短期内被移除<sup>[9]</sup>。采用固定化修复技术使其在土壤中“失效”是最常见的重金属修复思路之一; 但目前报道中多是向土壤中加入稳定剂或固化剂来实现重金属的固定效果<sup>[10-12]</sup>。然而, 能否利用焙烧方法来直接固定污染场地土壤中重金属, 从而实现污染土壤的无害化处理, 值得关

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 21477056); 江苏省环保科研课题(编号: 2015023)。

作者简介: 杨振亚(1981—), 男, 江苏金湖人, 硕士, 工程师, 研究方向为环境污染评价与控制。E-mail: 0517jhyzy@163.com。

通信作者: 凌婉婷, 博士, 教授, 主要从事农业环境污染控制研究。E-mail: lingwanting@njau.edu.cn。

化学改良方法中处理 7 糠醛渣的效果较优, 碱化度比对照降低了 18.59 百分点。

不同处理对碱化土壤化学性质有不同的影响, 土壤改良后土壤的强碱性得到改善, 各项化学指标向良性趋势发展, 其中 pH 值降低、电导率下降、阳离子升高、交换性钠含量下降、碱化度降低。有机肥处理采用的是牛粪, 施入牛粪可加速有机质分解, 促进腐殖质形成。提高土壤腐殖质含量, 可以减少土壤胶体对交换性阳离子的吸附<sup>[7-9]</sup>, 从而降低碱土的危害。糠醛渣是强酸性物质, 其中大量的 H<sup>+</sup> 与土壤中的 OH<sup>-</sup> 发生中和反应, 降低土壤碱化度, 促进盐害离子向下淋洗。

## 参考文献:

- [1] 李志杰, 孙文彦, 马卫萍, 等. 盐碱土改良技术回顾与展望[J]. 山东农业科学, 2010, 42(2): 73-77.
- [2] 杨劲松. 中国盐渍土研究的发展历程与展望[J]. 土壤学报, 2008, 45(5): 837-845.
- [3] 姚荣江, 杨劲松, 刘广明. 东北地区盐碱土特征及其农业生物治

理[J]. 土壤, 2006, 38(3): 256-262.

- [4] 张学志, 杨喜军. 松嫩平原盐碱地开发利用状况分析[J]. 吉林水利, 2013(12): 29-31.
- [5] 张晓光, 黄标, 梁正伟, 等. 松嫩平原西部土壤盐碱化特征研究[J]. 土壤, 2013, 45(2): 332-338.
- [6] 王云贺, 王志春, 杨帆, 等. 不同改良物质对苏打盐碱土盐碱度及水稻生长的影响[J]. 华南农业大学学报, 2013, 34(4): 445-449.
- [7] 赵旭, 彭培好, 李景吉, 等. 盐碱地土壤改良实验研究——以粉煤灰和煤研石改良盐碱土为例[J]. 河南师范大学学报, 2011, 39(4): 70-74.
- [8] 王利民, 陈金林, 梁珍海, 等. 盐碱土改良利用技术研究进展[J]. 浙江林学院学报, 2010, 27(1): 143-148.
- [9] 孙云云, 高玉山, 窦金刚, 等. 改良剂对吉林西部盐碱旱作农田土壤改良的研究[J]. 吉林农业科学, 2013(6): 29-31.
- [10] 杨海儒, 官伟光. 不同土壤改良剂对松嫩平原盐碱土理化性质的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(20): 8715-8716, 8809.
- [11] 安东, 李新平, 张永宏, 等. 不同土壤改良剂对碱积盐成土改良效果研究[J]. 干旱地区农业研究, 2010, 28(5): 115-118.

注。本研究以锌、铜为目标重金属,采用焙烧热处理工艺研究不同温度、时间处理对土壤中重金属的固定效果,优化焙烧固定条件,以期为重金属污染场地土壤的治理提供重要修复途径。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要仪器: SX2-6-13 型箱式电阻炉, Optima DV2100 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP), KQ5200DE 数字超声波清洗器, HZ-9210K 冷冻摇床, 低速离心机等。

主要试剂:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、乙二胺四乙酸二钠( $\text{EDTA}-\text{Na}_2$ ), 均为分析纯。

### 1.2 标准溶液的配制

5 g/L 重金属混合溶液配制: 分别称取 10.48 g  $\text{ZnCl}_2$ 、13.42 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中, 加入去离子水溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 定容至 1 L 后备用。

0.05 mol/L 乙二胺四乙酸二钠溶液配制: 称取 18.61 g  $\text{EDTA}-2\text{Na}$  至烧杯中, 加入去离子水溶解, 移入 1 L 容量瓶中, 定容至 1 L 后备用。

### 1.3 供试土壤

供试土壤为黄棕壤。采集土样后, 自然风干过 20 目筛备用。供试土样基本理化性质: pH 值为 6.43, 有机碳含量为 15.1 g/kg, 黏粒(0~2  $\mu\text{m}$ )、粉粒(2~20  $\mu\text{m}$ )、沙粒(20~200  $\mu\text{m}$ ) 分别占 26.3%、59.6%、14.1%。

称取 2 kg 土样, 加入一定量  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  混合液, 混匀后自然污染老化 40 d, 然后磨碎至过 20 目筛, 室温保存待用。

### 1.4 试验及分析方法

分别称取 8 g 污染土样至陶瓷坩埚中, 将盛有样品的坩

埚放入已达预设温度的箱式电阻炉中, 电阻炉温度分别设置为 300、400、500、600、700  $^{\circ}\text{C}$ , 每个温度下分别焙烧 0.5、1、2、4、8 h, 每个处理设 3 个平行, 焙烧结束后取出土壤, 自然冷却至室温后待分析。

土壤中有效态重金属的提取与测定: 称取处理后的土样 2 g 于 50 mL 塑料离心管中, 加入 0.05 mol/L  $\text{EDTA}-\text{Na}_2$  10 mL, 振荡 1.5 h, 4 000 r/min 离心 5 min, 取 0.25 mL 上清液, 定容至 5 mL, ICP-OES 分析溶液中重金属浓度, 计算土壤中有有效态重金属含量。经测定, 焙烧处理前, 土样中有有效态锌、铜的初始浓度分别为 995.73、769.92 mg/kg。

## 2 结果与分析

### 2.1 焙烧温度对土壤中锌、铜固定的影响

由图 1-a 可见, 300~500  $^{\circ}\text{C}$  下焙烧 0.5 h 后, 土壤中有有效态锌、铜浓度均大幅降低, 且有效态锌浓度降低速率远高于有效态铜浓度, 随着焙烧温度由 300  $^{\circ}\text{C}$  升至 500  $^{\circ}\text{C}$ , 供试土样中有有效态锌、铜浓度分别由 536.96、142.53 mg/kg 降至 36.56、61.10 mg/kg; 随着焙烧温度继续升高(500  $^{\circ}\text{C}$  升至 700  $^{\circ}\text{C}$ ), 供试土样中有有效态锌、铜浓度降低速率逐渐减小, 600~700  $^{\circ}\text{C}$  时其浓度趋于稳定, 700  $^{\circ}\text{C}$  时焙烧 0.5 h 后土样中有有效态锌、铜浓度分别为 14.33、51.90 mg/kg, 均低于 HJ 350—2007《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》中的 A 级标准限值(锌 200 mg/kg, 铜 63 mg/kg)。比较图 1-a 至图 1-e 可发现, 供试土样中有有效态锌、铜浓度随焙烧温度变化的趋势在焙烧 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 h 时具有很好的一致性。

土样中锌、铜的固定率计算公式如下:

$$\text{固定率} = (C_m - C_o) / C_o \times 100\%$$

式中:  $C_o$ 、 $C_m$  分别为焙烧处理前后土样中有有效态锌、铜浓度。焙烧处理前供试土样中有有效态锌、铜浓度分别为 995.73、

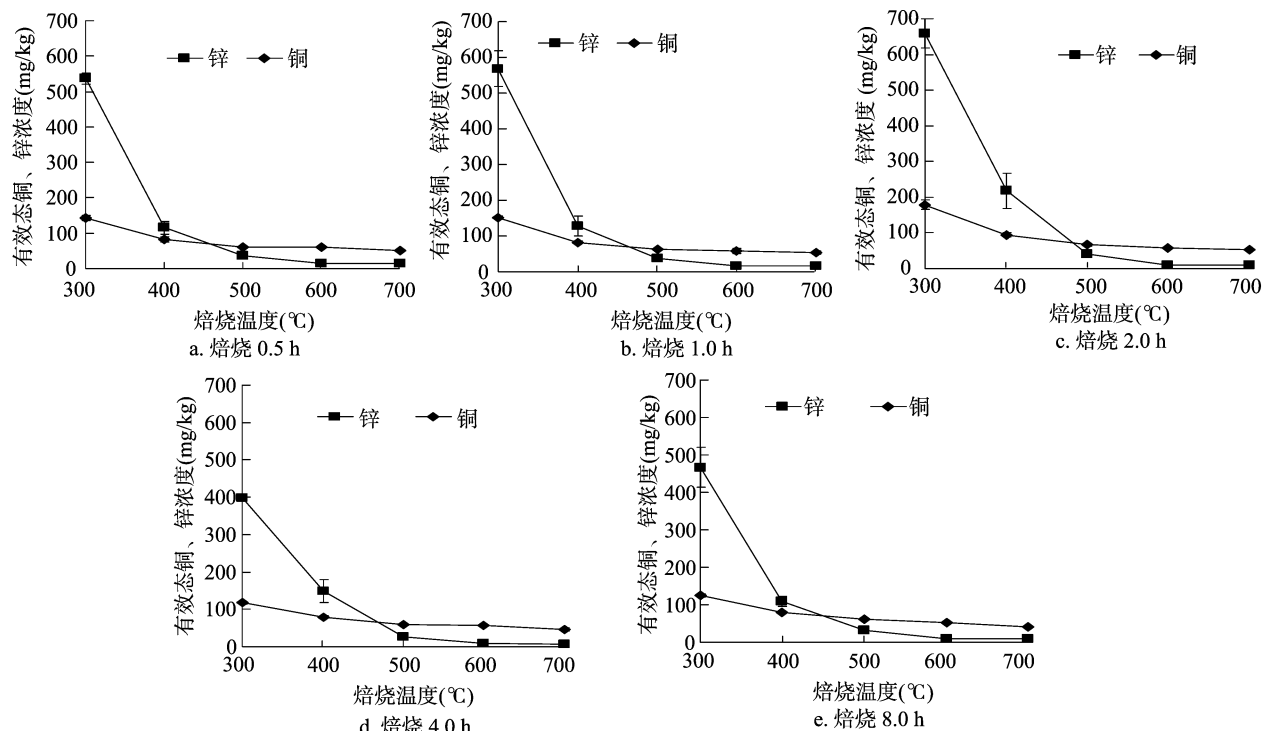


图1 不同焙烧温度处理对土样中有有效态锌、铜浓度的影响

769.92 mg/kg。

由图2可见,在300~500℃时,随着焙烧温度升高,土壤中锌的固定率大大提高,例如在焙烧0.5 h处理下,焙烧温度由300℃升至500℃,土壤中锌的固定率由46.07%增至96.33%;在500~700℃时,随着焙烧温度升高,土壤中锌的固定率趋于稳定;其他焙烧时间处理下趋势相似。在供试试验条件下,土壤有效态铜的固定率均在76%以上。300~700℃时,随着焙烧温度升高,土壤中铜的固定率变化趋势

与锌相似,但变化幅度远小于锌。

综上,选用焙烧温度500℃即可达到理想的土壤锌、铜固定效果;土样中有效态锌、铜的初始浓度分别为995.73、769.92 mg/kg,经该温度下固定0.5~8.0 h,土样中锌、铜浓度均低于HJ 350—2007《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》中的A级标准限值。焙烧温度继续提高(由500升至700℃),则大大增加处理成本,但土样中锌、铜的固定效果却变化不大。

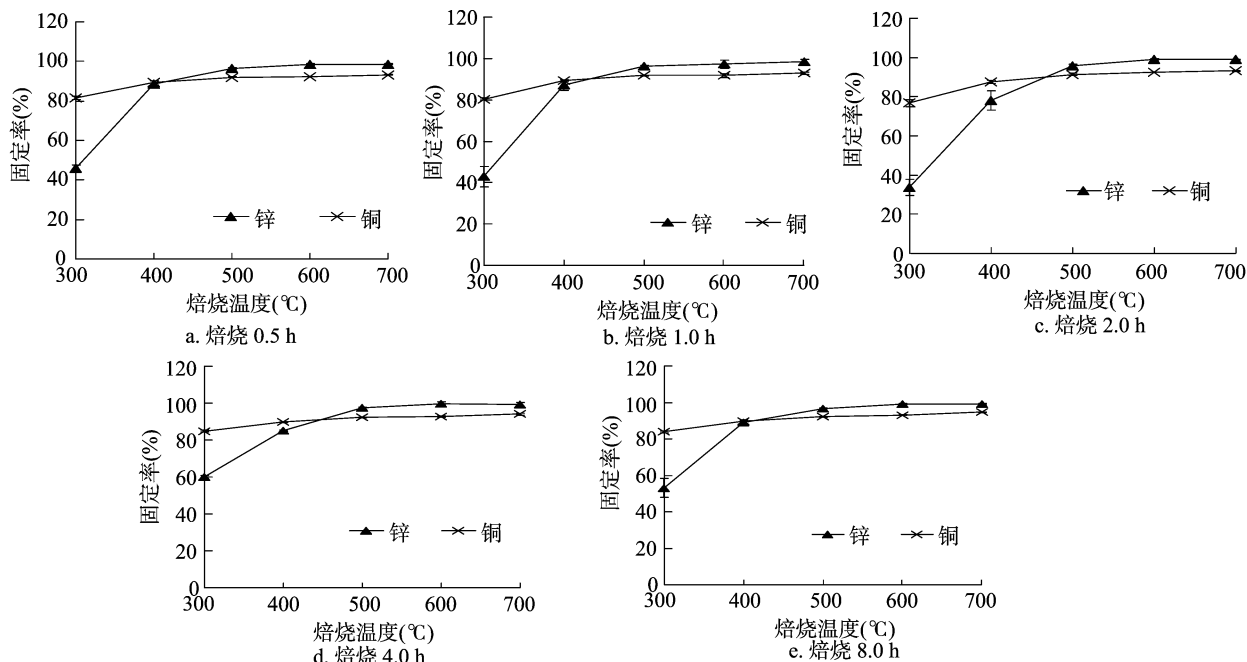


图2 不同焙烧温度处理对土样中锌、铜固定率的影响

## 2.2 焙烧时间对土壤中锌、铜固定的影响

由图3-a、图3-b可以看出,在焙烧温度为300、400℃时,随着焙烧时间延长(由0 h延长到8 h),土样中有效态锌、铜浓度和固定率变化较明显。与无焙烧处理相比,焙烧0.5 h后土样中有效态锌、铜浓度大大降低,固定率显著提升。300℃焙烧处理下焙烧0.5 h,土样中有效态锌、铜浓度分别为537.00、142.53 mg/kg,固定率则分别达46.07%、81.49%。随着焙烧时间由0.5 h延长到8.0 h,土样中有效态锌浓度和固定率发生波动,其中焙烧2.0 h时有效态锌浓度较高,固定率相对较低,其他焙烧时间处理下的结果与0.5 h处理下差别不大。随着焙烧时间由0.5 h延长到8.0 h,土样中有效态铜浓度和固定率基本不变。

由图3-c至图3-e可见,500~700℃高温焙烧条件下,经0.5 h焙烧后土样中有效态锌、铜浓度快速下降。例如,500℃焙烧0.5 h后,土样中有效态锌、铜浓度由对照的995.73、769.92 mg/kg分别下降到36.56、61.10 mg/kg,固定率分别达96.33%、92.06%。500~700℃下焙烧时间由0.5 h继续延长到8.0 h,土样中有效态锌、铜浓度和固定率基本保持恒定。表明高温(500~700℃)焙烧条件下,焙烧0.5 h即可达到最佳固定效果。

综上,焙烧0.5 h即可达到理想的固定效果,土样中锌、铜浓度均低于HJ 350—2007《展览会用地土壤环境质量评价

标准(暂行)》中的A级标准限值。焙烧时间继续延长,则大大增加处理成本,但土样中锌、铜的固定效果变化不大。

## 3 结论与讨论

当前,因污染企业搬迁遗留等多种原因造成的大量重金属污染场地土壤亟待快速、高效修复处理,以便土地进一步开发利用<sup>[1,4-5]</sup>。因重金属在土壤中难以被移除,采用固定化修复技术使其在土壤中“失效”是最常见的重金属修复技术之一<sup>[9-11]</sup>。本研究提出了利用焙烧热处理技术来固定土壤中锌、铜的方法,优化了焙烧处理温度和时间,该技术处理工艺简单、快速、效果好,无须向土壤外加任何固定剂,无二次污染,有望被用于高潜在附加值重金属污染场地土壤的治理。

对焙烧温度、时间的优化试验发现,500℃焙烧0.5 h可以达到土样中锌、铜的最佳固定效果。该条件下,土样中有效态锌、铜浓度从处理前的995.73、769.92 mg/kg分别下降到处理后的36.56、61.10 mg/kg,锌、铜固定率分别高达96.33%、92.06%,处理后土样中锌、铜浓度均低于HJ 350—2007《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》中的A级标准限值。

近年来,热处理固定土壤中重金属和放射性元素的研究很受关注。Spalding通过加热方式固定土壤中放射性元素,高温下这些元素由土壤表面吸附向土壤内部晶格扩散,从而

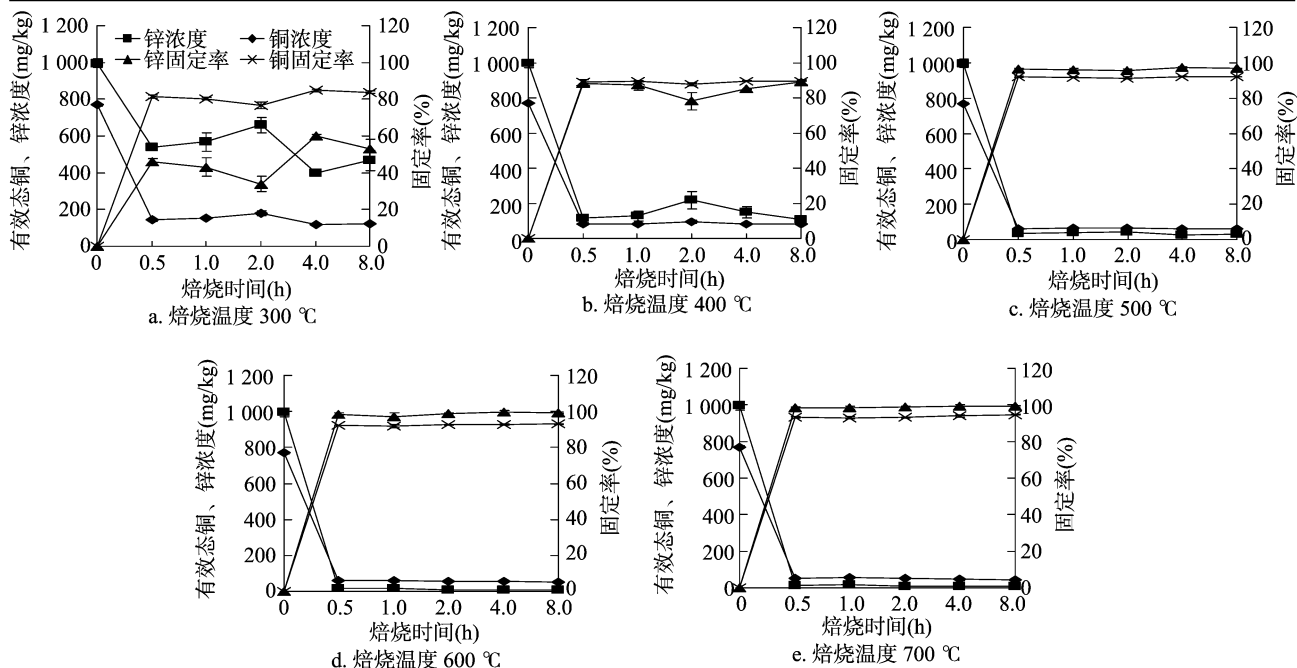


图3 不同焙烧时间处理对土样中有效态锌、铜浓度及其固定率的影响

降低其对环境的危害性<sup>[9]</sup>。权胜祥研究发现,700 °C 热处理 45 min 后,广东省贵屿电子垃圾酸洗区土壤中 Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Sn、Sb 的固定率分别为 81.7%、92.8%、90.0%、85.4%、99.8%、95.9%、99.6%、93.0%、87.4%、89.0%、93.3%,土壤焚烧残渣中 Be、Cr、Co、Ni、Zn、Cd 的 TCLP 浸出量低于荷兰地下水标准背景值,TCLP 浸出液中 Cu 含量也从 461  $\mu\text{g/L}$  (焚烧前)降低至 66  $\mu\text{g/L}$ <sup>[12]</sup>。也有文献报道,高温 (>1200 °C) 焙烧处理可使土壤熔化为玻璃状或玻璃-陶瓷状物质,借助玻璃体的致密结晶结构,使固化体永久稳定,放射性物质和重金属则被牢固地束缚于已经熔化的玻璃体内,从而失效<sup>[13-15]</sup>。该技术可快速、彻底地处理重金属污染土壤,具有一定实用性,常用于重金属重污染区的抢救性修复;但该技术工程量巨大且工程费用较高。本研究采用的焙烧热处理温度为 300~700 °C,该温度下土壤难以达到熔融程度,因此“玻璃化”应不是该技术固定土壤中锌、铜的主要机制,而重金属由土壤表面向内部晶格扩散可能与其固定机制密切相关<sup>[9]</sup>。但由于缺乏焙烧热处理后土样的直观电镜图像、土壤矿物 X 射线衍射数据等,焙烧热处理土壤中重金属的机制仍有待进一步探讨。

#### 参考文献:

- [1] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. 环境监测管理与技术,2011,23(3):1-6.
- [2] 周东美,郝秀珍,薛艳,等. 污染土壤的修复技术研究进展[J]. 生态环境,2004,13(2):234-242.
- [3] 崔德杰,张玉龙. 土壤重金属污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤通报,2004,35(3):366-370.
- [4] Wang Y P, Huang J, Gao Y Z. Subcellular accumulation of different concentrations of cadmium, nickel, and copper in Indian mustard and application of a sigmoidal model[J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(4):1142-1150.
- [5] Sriprang R, Hayashi M, Yamashita M, et al. A novel bioremediation system for heavy metals using the symbiosis between leguminous plant and genetically engineered rhizobia[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 99(3):279-293.
- [6] 沈振国,陈怀满. 土壤重金属污染生物修复的研究进展[J]. 农村生态环境,2000,16(2):39-44.
- [7] Rosestolato D, Bagatin R, Ferro S. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular) [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264:16-23.
- [8] Johnson A W, Gutiérrez M, Gouzie D, et al. State of remediation and metal toxicity in the Tri-State Mining District, USA [J]. Chemosphere, 2016, 144:1132-1141.
- [9] Spalding B P. Fixation of radionuclides in soil and minerals by heating[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(21):4327-4333.
- [10] 郭观林,周启星,李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报,2005,16(10):1990-1996.
- [11] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—a review [J]. Waste Management, 2008, 28(1):215-225.
- [12] 权胜祥. 电子垃圾酸洗区土壤重金属污染特征及其热处理研究[D]. 广州:中国科学院大学,2015.
- [13] Venegas A, Rigol A, Vidal M. Viability of organic wastes and biochars as amendments for the remediation of heavy metal-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2015, 119:190-198.
- [14] Li R D, Zhao W W, Li Y L, et al. Heavy metal removal and speciation transformation through the calcination treatment of phosphorus-enriched sewage sludge ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283:423-431.
- [15] Zhu R H, Chen Q, Zhu R L, et al. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment[J]. Applied Clay Science, 2015, 107:90-97.