

王金恒,张凤娥,董良飞. 固化剂对土壤中重金属的稳定化效果[J]. 江苏农业科学,2018,46(6):235-238.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.06.061

固化剂对土壤中重金属的稳定化效果

王金恒,张凤娥,董良飞

(常州大学环境与安全工程学院,江苏常州 213164)

摘要:通过向重金属污染土壤中分别施加磷酸二氢钙、硅酸钠和碳酸钙,研究固化剂对土壤中 Pb、Cu 交换态含量和固化效率的影响,并通过 X 射线衍射仪(X-ray diffraction,简称 XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy,SEM)研究其机制。结果表明,(1)磷酸二氢钙可有效降低 Pb 的交换态含量,对 Cu 的影响并不明显;硅酸钠对降低 Cu 的交换态含量有效,对 Pb 的影响不明显;碳酸钙对降低 Pb、Cu 的交换态含量均有效。(2)硅酸钠、碳酸钙对降低 Pb、Cu 的毒性浸出量均有效,磷酸二氢钙对 Pb 的效果较好,对降低 Cu 的毒性浸出量效果较差。(3)磷酸二氢钙、硅酸钠和碳酸钙对 Pb 的固化效率分别达到 98.98%、94.23%、90.91%,对 Cu 的固化效率分别为 20.40%、86.24%、93.51%。

关键词:固化剂;土壤;重金属;磷酸二氢钙;硅酸钠;碳酸钙;固化效率

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)06-0235-04

土壤重金属污染是一个严峻的环境问题,有毒重金属在土壤环境中具有隐蔽性、长期性、不可降解性和不可逆性等特点,因此土壤重金属污染和防治一直是研究的热点和难点^[1]。《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总点位超标率为 16.1%,而无机污染物超标点位占全部超标点位数的 82.8%。固化/稳定化是指向土壤中加入改良剂,通过物理、化学作用降低土壤中重金属迁移能力的方法,是常用的土壤重金属污染治理的方法之一^[2]。

目前,固化/稳定化中普遍使用的改良剂为黏土矿物、有机物质以及磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐材料等。其中,磷酸盐、碳酸盐、硅酸盐是廉价易得的修复材料,磷酸盐材料主要为磷酸氢钙、磷酸钙、磷酸二氢钙、羟基磷灰石、过磷酸钙和钙镁磷肥等;碳酸盐材料主要有碳酸钙、碳酸钙镁和石灰石等;硅酸盐

材料主要包括硅酸钠、硅酸钙和硅肥等^[3-6]。

本研究选用磷酸二氢钙、碳酸钙和硅酸钠 3 种固化剂,探讨其对重金属污染土壤中 Pb、Cu 交换态含量和固化效率的影响,并通过 X 射线衍射仪(X-ray diffraction,简称 XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy,简称 SEM)研究其可能的机制,以期对重金属污染土壤的改良及修复提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤样品采自常州大学附近秋收后农田表层 0~20 cm 土壤,参照 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》以添加重金属盐的形式平衡 1 个月,污染土壤的基本理化性质及重金属含量如表 1 所示。试验选用的固化剂为磷酸二氢钙、硅酸钠和碳酸钙,均由国药集团化学试剂有限公司提供,所用试剂均为化学纯或分析纯。

1.2 试验步骤

将土壤样品去除杂物、风干、压碎后过 2 mm 尼龙筛,混合均匀,保存待测。准确称取 100 g 土壤 39 份置于烧杯中,

收稿日期:2016-10-21

基金项目:龙城英才项目(编号:2014150)。

作者简介:王金恒(1993—),男,江苏徐州人,硕士,从事土壤重金属污染治理研究。E-mail:794516115@qq.com。

通信作者:张凤娥,硕士,教授,从事环境修复技术及研究工作。

E-mail:00001606@cczu.edu.cn。

[9] John R, Dalling J W, Harms K E, et al. Soil nutrients influence spatial distributions of tropical tree species[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(3): 864-869.

[10] 廖晓勇, 陈治谏, 刘邵权, 等. 陡坡地皇竹草水土保持效益研究[J]. 水土保持学报, 2002, 16(4): 34-36.

[11] 蔡丽平, 吴鹏飞, 侯晓龙, 等. 干旱胁迫对水土保持先锋植物类芦光合特性的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6): 237-241.

[12] 于德海, 王 宁. 喀斯特地区皇竹草繁育技术及其综合效益研究[J]. 贵州科学, 2007, 25(1): 63-67.

[13] 翠张玲. 喀斯特地区庭园生态经济优化与水土流失及石漠化综合防治研究[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2008.

[14] 张 晖. 喀斯特石漠化治理增汇型种植与低碳型养殖模式与示范[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2014.

[15] 张雪尽. 贵州喀斯特地区林间皇竹草栽培利用技术[J]. 贵州林业科技, 2004, 32(4): 16-20.

[16] 孔 嫣, 刘树军, 伊亚莉. 皇竹草的不同利用方式及效益分析[J]. 贵州畜牧兽医, 2015, 39(3): 62-63.

[17] 林夏馨. 类芦绿化煤矸石山的效果分析[J]. 林业勘察设计, 2004(1): 108-111.

[18] 林红强. 优良的水土保持草种——类芦[J]. 龙岩学院学报, 2005, 23(3): 106-107.

[19] 蔡丽平, 吴鹏飞, 侯晓龙, 等. 磷胁迫对水土保持先锋植物类芦光合特性的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(6): 281-285.

[20] 熊康宁, 陈永毕, 陈 浒, 等. 点石成金: 贵州石漠化治理技术与模式[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2011: 19.

[21] Pinker R T, Zhang B, Dutton E G. Do satellites detect trends in surface solar radiation? [J]. Science, 2005, 308(5723): 850-854.

表 1 污染土壤的基本理化性质

pH 值	有机质含量 (g/kg)	总量 (mg/kg)		交换态含量 (mg/kg)		浸出液含量 (mg/kg)	
		Pb	Cu	Pb	Cu	Pb	Cu
5.71	25.27	2 543	3 923	1 198	1 750	148.8	389.4

分别添加磷酸二氢钙、硅酸钠和碳酸钙 3 种固化剂,以 0 g/kg 作为对照(CK),均设置 4 个添加量,分别为 2、4、8、16 g/kg,每个水平设 3 次重复。加入固化剂后,每个烧杯中均加入 40 mL 去离子水并拌匀,置于室温条件且干燥通风处,熟化平衡 2 周后,测定重金属交换态含量和浸出量。

1.3 测定方法

土壤 pH 值用酸度计测定,固液比为 1.0 g : 2.5 mL;土壤重金属总量采用王水-高氯酸消解法^[7]测定;有机质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定;土壤中重金属交换态含量通过 1.0 mol/L MgCl₂ 溶液提取^[8],重金属形态分别为交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态,其中,交换态对环境变化敏感,易于迁移转化;重金属的浸出量参照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》进行测定,按液固比为 10 L : 1 kg 加入浸提剂后于 (23 ± 2) °C 下振荡 (18 ± 2) h,取浸出液待测;重金属的浓度采用火焰原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司, novAA300/FL)测定。

1.4 固化效率

固化剂的固化效率按式(1)进行计算。

$$\eta = (C_{M0} - C_M) / C_{M0} \times 100\%。$$
 (1)

式中:η 为固化效率,% ;C_{M0} 为固化处理前土壤浸出液中重金属含量,mg/kg ;C_M 为固化处理后土壤浸出液中重金属含量,

mg/kg。

2 结果与分析

2.1 固化剂处理后土壤表征

由图 1 可以看出,经磷酸二氢钙、硅酸钠和碳酸钙处理后,土壤中的铅主要以 Pb₅(PO₄)₃(OH)、Pb₂SiO₄ 和 PbCO₃ 的形式存在,这些沉淀物具有较低的溶解度和生物利用性,可在环境中保持稳定;与重金属 Pb 相比,处理后的土壤中并没有检测出含 Cu 的矿物成分,可能的原因是生成含 Cu 矿物的含量较低而无法通过 XRD 检测出来。

由图 2 - a 可知,经磷酸二氢钙处理后土壤样品的表面多为层状和片状结构;由图 2 - b 可知,经碳酸钙处理后土壤样品表面较为光滑,有少量层状结构;由图 2 - c 可知,经硅酸钠处理后土壤样品表面有沟壑状和孔隙状结构,且具有较大的比表面积。三者相比,硅酸钠处理后的土样表层具有较大的比表面积,增强了土壤的吸附性。

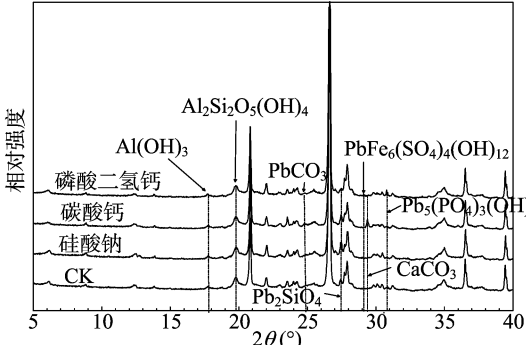


图1 不同固化剂处理后土壤的 XRD 图谱

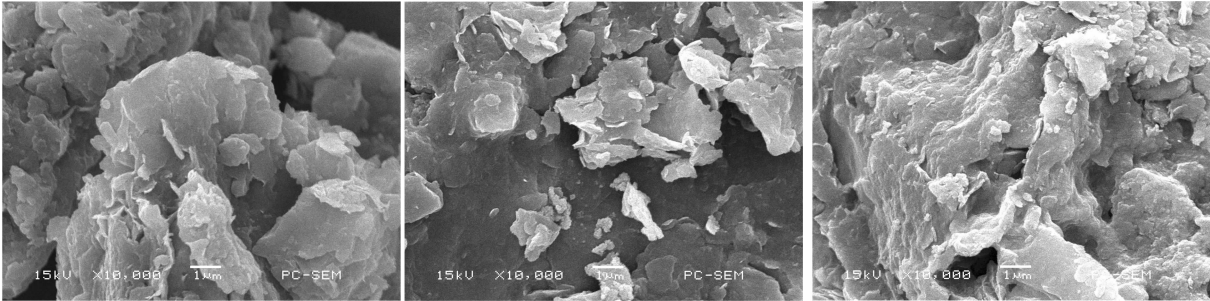


图2 不同固化剂处理后土壤的表面形貌

2.2 磷酸二氢钙对 Pb、Cu 的修复效果

由图 3 可知,磷酸二氢钙能够降低土壤中的交换态 Pb、Cu 含量以及两者的浸出量,并降低土壤的 pH 值,随着固化剂用量的增加,Pb、Cu 的土壤交换态含量和浸出量逐渐下降,土壤 pH 值也有所下降,与对照组(0 g/kg)相比,土壤中 Pb、Cu 的交换态含量分别减少 29.60% ~ 91.84% 和 16.11% ~ 48.94%,浸出量分别减少 32.82% ~ 98.97% 和 6.99% ~ 20.42%,土壤 pH 值由 5.70 下降为 5.02。

磷酸二氢钙是一种含磷修复材料,修复重金属的机制主要有吸附、沉淀和共沉淀等。相对于重金属 Cu,磷酸二氢钙对土壤中 Pb 的修复效果更为明显,可有效降低交换态 Pb 的含量,从而抑制 Pb 的迁移性;此外,磷酸二氢钙还明显减少了 Pb 的浸出量。其可能的原因是土壤中 Pb 交换态含量的减少

使 Pb 转换成更为牢固的形态。相关研究表明,磷酸二氢钙在修复 Pb 的过程中主要是沉淀机制,形成的沉淀物质(如羟基磷铅矿)^[9]溶解度非常小,在较大的 pH 值范围内可保持稳定形态^[10]。与 Pb 相比,磷酸二氢钙对 Cu 的修复效果较差,16 g/kg 的磷酸二氢钙虽然降低了 48.94% 交换态 Cu 的含量,但是其浸出量仅减少了 20.42%,这与 Cao 等的研究结果^[11]较为一致。在图 1 中无法通过 XRD 检测出含 Cu 的沉淀物,证明磷酸二氢钙与 Cu 的沉淀反应较为微弱,因此,在固定 Cu 的过程中主要发生了表面吸附和络合等作用,而这些作用并不稳定,最终导致 Cu 在酸浸提过程中发生了解吸,所以 Cu 的浸出量降低得并不明显。

2.3 硅酸钠对 Pb、Cu 的修复效果

由图 4 可知,硅酸钠能够降低土壤中交换态 Pb、Cu 的含

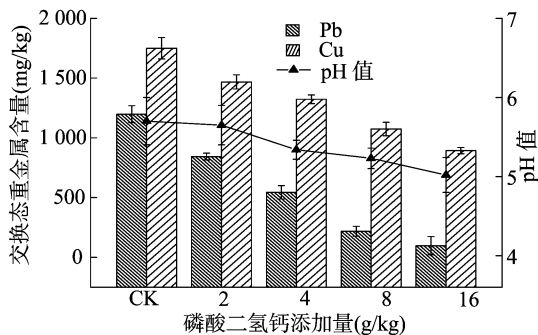
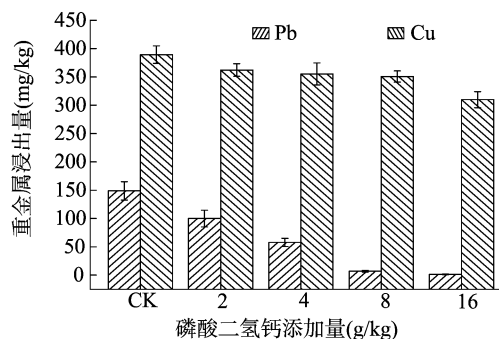


图3 磷酸二氢钙对 Pb、Cu 的修复效果



量以及两者的浸出量,并提高土壤的 pH 值。随着固化剂用量的增加,Pb、Cu 的土壤交换态含量和浸出量逐渐下降,土壤 pH 值逐渐升高,与对照组相比,土壤中 Pb、Cu 的交换态含量分别减少 10.92% ~ 44.01% 和 34.63% ~ 91.02%,浸出量分别减少 38.06% ~ 94.23% 和 4.47% ~ 86.24%,土壤 pH 值由 5.70 上升为 6.28。

硅酸钠对 Pb、Cu 均有一定的修复效果,这与硅酸钠的修复机制有关,土壤 pH 值是影响重金属有效性和形态分布的重要因素,加入硅酸钠使土壤的 pH 值升高,土壤的吸附能力增强,吸附重金属的铁锰氧化物、有机质等载体与重金属结合

得更加牢固,从而降低了重金属的迁移性。施入土壤中的硅酸根离子还可与重金属发生化学反应生成硅酸化合物沉淀或改变介质中金属形态^[12]。与对照相比,16 g/kg 硅酸钠可降低土壤 Pb、Cu 的交换态含量,使其分别下降 44.01%、91.02%,而对 Cu 浸出量的降低效果不如 Pb 好,进一步表明,Cu 在稳定过程中发生的吸附或络合反应并不稳定,在酸环境下的 Cu 可能发生解吸作用。有研究表明,Pb 在含硅材料的修复过程中还可以发生火山灰反应,从而降低 Pb 等重金属的移动性^[13-15]。

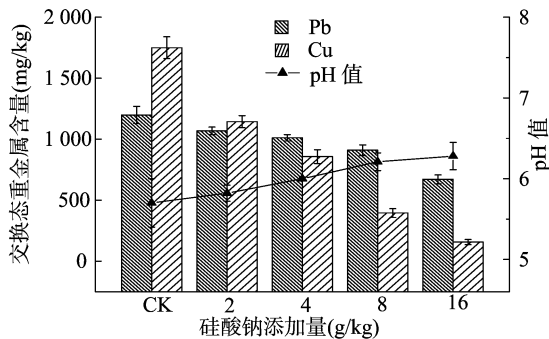
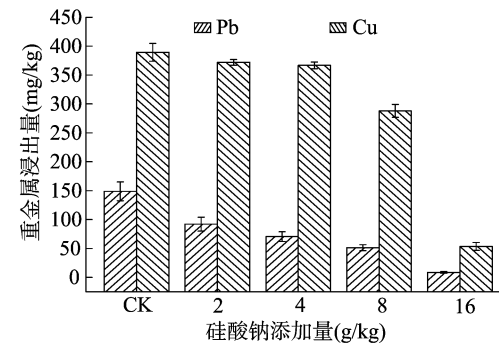


图4 硅酸钠对 Pb、Cu 的修复效果



2.4 碳酸钙对 Pb、Cu 的修复效果

由图 5 可知,随着碳酸钙添加量的增加,土壤中交换态 Pb、Cu 的含量和两者的浸出量逐渐降低,土壤 pH 值逐渐升高。

土壤中 Pb、Cu 的交换态含量分别减少 23.26% ~ 75.27% 和 57.30% ~ 94.38%,浸出量分别减少 45.72% ~ 90.91% 和 12.56% ~ 93.51%,土壤 pH 值由 5.70 上升为 6.33。

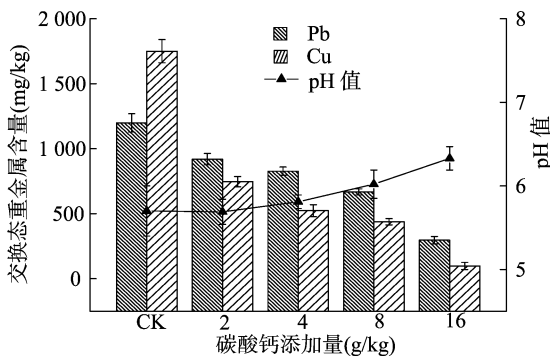
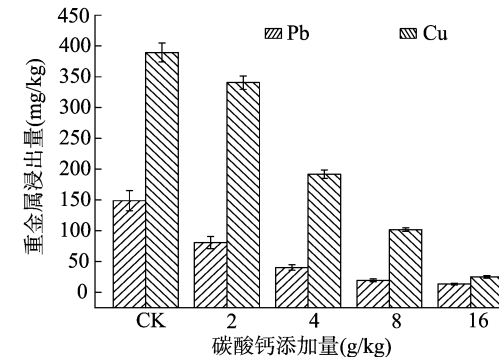


图5 碳酸钙对 Pb、Cu 的修复效果



碳酸钙是一种传统的土壤修复剂,对酸性土壤具有较好的改良作用。碳酸钙固定土壤中的重金属主要是吸附作用和沉淀作用,施加碳酸钙可使土壤的 pH 值上升,增强土壤中黏粒、有机质和氧化物的吸附能力,从而减少土壤中重金属的溶

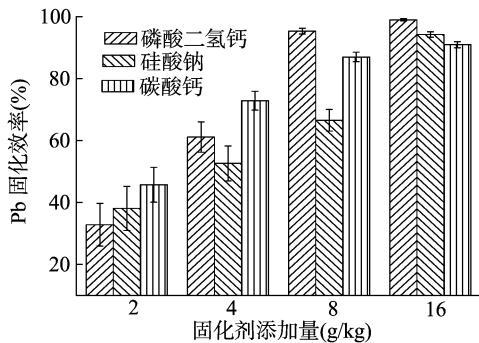
出量^[16-17],碳酸钙的加入也促进了重金属生成碳酸盐沉淀。此外,碳酸钙中含有的 Ca^{2+} 可对重金属离子产生拮抗作用,降低其生物有效性^[18]。碳酸钙对土壤中 Cu 的固化效果更明显,其可能原因是碳酸钙与土壤中 Pb 生成的 PbCO_3 在强酸

或强碱性条件下发生溶解,从而导致其稳定性较差。

2.5 固化剂对 Pb、Cu 固化效率的影响

由公式(1)计算可得到固化剂的固化效率,该值可评判固化剂对重金属的固化能力,值越大表示固化能力越强。在 3 种固化剂中碳酸钙的固化效率较高,在添加量为 16 g/kg 时,对 Pb、Cu 的固化效率分别达到了 90.91%、93.51%;其次是硅酸钠,对 Pb、Cu 的固化效率分别达到了 94.23% 和 86.24%;而磷酸二氢钙仅对 Pb 的固化效果较好,固化效率为 98.98% (图 6)。

由固化效率可以得出,在添加量为 16 g/kg 时,在 3 种固



化剂中磷酸二氢钙对 Pb 的修复效果最好,对 Cu 的修复效果最差;硅酸钠和碳酸钙对 Pb、Cu 均有较好的修复效果。从单一重金属来看,当重金属污染土壤主要为 Pb 污染类型时,施加适量的磷酸二氢钙可有效降低 Pb 的浸出量和迁移性,而且磷酸二氢钙与 Pb 生成的沉淀物最为稳定,可在较长的时间内保持较好的修复效果;当重金属污染土壤为 Cu 污染类型时,可考虑施加碳酸钙处理污染土壤。重金属污染土壤为 Pb 和 Cu 复合污染类型时,施加硅酸钠和碳酸钙均可有效降低 Pb、Cu 的浸出量,而且在处理土壤的同时提高了土壤的 pH 值,改良了酸性土壤。

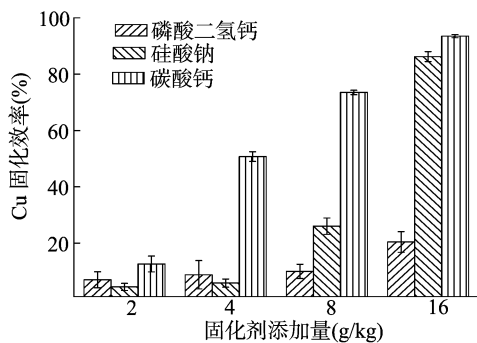


图6 固化剂对 Pb、Cu 的固化效率

3 结论

3 种固化剂对土壤重金属的固化均有一定的效果,并且随着固化剂用量的增加效果增强。磷酸二氢钙对 Cu 的修复效果一般,对降低 Pb 的交换态含量和浸出量效果均较好,可使 Pb 的固化效率达到 98.98%;硅酸钠对降低土壤中 Pb 浸出效果较好,固化效率为 94.23%,对 Cu 也有一定效果;碳酸钙对 Pb 有一定的效果,且对 Cu 的效果最好,固化效率达到 93.51%。

根据固化效率,对重金属 Pb 效果最好的是磷酸二氢钙;对重金属 Cu 效果最好的是碳酸钙;硅酸钠对重金属 Pb、Cu 均有一定的固化效果。

参考文献:

- [1] 黄益宗,郝晓伟,雷 鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
- [2] 吴烈善,曾东梅,莫小荣,等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学,2015,36(1):309-313.
- [3] 钱海燕,王兴祥,黄国勤,等. 钙镁磷肥和石灰对受 Cu、Zn 污染的菜园土壤的改良作用[J]. 农业环境科学学报,2007,26(1):235-239.
- [4] 赵述华,陈志良,张太平,等. 重金属污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展[J]. 土壤通报,2013,44(6):1531-1536.
- [5] 陶 雪,杨 琥,季 荣,等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤,2016,48(1):1-11.
- [6] 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.
- [7] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业出版社,2000:12-14,205-226.
- [8] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. Analytical

Chemistry,1979,51(7):844-851.

- [9] Royan J A, Zhang P C, Hesterberg D, et al. Formation of chloropyromorphite in a lead - contaminated soil amended with hydroxyapatite[J]. Environmental Science and Technology,2001,35(18):3798-3803.
- [10] Fang Y Y, Cao X D, Zhao L. Effects of phosphorus amendments and plant growth on the mobility of Pb, Cu, and Zn in a multi - metal - contaminated soil [J]. Environmental Science and Pollution Research,2012,19(5):1659-1667.
- [11] Cao X D, Ma L Q, Rhue D R, et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock [J]. Environmental Pollution, 2004,131(3):435-444.
- [12] 郭晓方,卫泽斌,谢方文,等. 过磷酸钙与石灰混施对污染农田低累积玉米生长和重金属含量的影响[J]. 环境工程学报,2012,6(4):1374-1380.
- [13] 吴文成,陈显斌,刘晓文,等. 有机及无机肥料修复重金属污染水稻土效果差异研究[J]. 农业环境科学学报,2015,34(10):1928-1935.
- [14] 梁 媛,王晓春,曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染的研究进展[J]. 环境化学,2012,31(1):16-25.
- [15] Moon D H, Dermatas D. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi - dynamic leaching conditions[J]. Engineering Geology,2006,85(1/2):67-74.
- [16] 周 歆,周 航,曾 敏,等. 石灰石和海藻石组配对水稻糙米重金属积累的影响[J]. 土壤学报,2014,51(3):555-563.
- [17] 王宇霞,郝秀珍,苏玉红,等. 不同钝化剂对 Cu、Cr 和 Ni 复合污染土壤的修复研究[J]. 土壤,2016,48(1):123-130.
- [18] 周 航,曾 敏,刘 俊,等. 施用碳酸钙对土壤铅、镉、锌交换态含量及在大豆中累积分布的影响[J]. 水土保持学报,2010,24(4):123-126.