

磷酸盐和粘土矿物对 Pb 和 Zn 污染土壤的复合稳定剂研究

朱俊, 张宇峰*, 王姗姗 (南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏南京 211816)

摘要 [目的]研究磷酸盐和粘土矿物对重金属污染土壤的稳定化效果。[方法]以模拟 Zn 和 Pb 污染土壤作为研究对象,选取几种常见磷酸盐和粘土矿物,进行单一稳定剂投加量试验和复合稳定剂配比试验,确定最佳稳定剂配比。[结果]磷酸盐对于试验土壤的稳定化效果表现为磷酸二氢钾 > 磷酸二氢钠 > 磷酸二氢钙,其中磷酸二氢钾对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的稳定化率分别达 84.28% 和 75.90%;粘土矿物对于试验土壤的稳定化效果表现为高岭土 > 硅藻土 > 膨润土,其中高岭土对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的稳定化率分别达 84.45% 和 72.85%。磷酸二氢钾和硅藻土按 1:2 配比组成复合稳定剂,在投加比为 100:5 时对土壤中 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的稳定化率分别达 94.79% 和 84.66%;在投加比为 100:5 时,磷酸二氢钠和高岭土按 1:3 配比组成复合稳定剂,对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的稳定化率分别达 92.94% 和 88.20%。[结论]磷酸盐与粘土矿物复合稳定剂的稳定效果优于单一稳定剂。

关键词 重金属;磷酸盐;粘土矿物;复合稳定

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)36-167-03

Stability of a Stabilizer Compounded of Phosphate and Clay Mineral for Pb and Zn Polluted Soil

ZHU Jun, ZHANG Yu-feng*, WANG Shan-shan (College of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, Jiangsu 211816)

Abstract [Objective] The aim was to discuss the stability effect of phosphate and clay mineral to heavy metal polluted soil. [Method] Simulated Zn and Pb polluted soil was used as the research object, and several common phosphates and clay minerals were selected to conduct single stabilizer and compound stabilizer experiment to find the best proportion. [Result] The stabilization effect of phosphates to Zn and Pb polluted soil was shown as $NaH_2PO_4 > NaH_2PO_4 > Na(H_2PO_4)_2$, while the stabilization rates of NaH_2PO_4 to Zn^{2+} and Pb^{2+} were 84.28% and 75.9% respectively. The stabilization effect of clay minerals to the contaminated soil was shown as kaolin > diatomite > bentonite, and the stabilization rates of kaolin to Zn^{2+} and Pb^{2+} were 84.45% and 72.85% respectively. When the ratio of the soil to a stabilizer compounded of NaH_2PO_4 and diatomite (their ratio is 1:2) was 100:5, the stabilization rates of the stabilizer to Zn^{2+} and Pb^{2+} were up to 94.79% and 84.66% respectively. As the ratio of the soil to a stabilizer compounded of NaH_2PO_4 and kaolin (their ratio is 1:3) was 100:5, the stabilization rates of the stabilizer to Zn^{2+} and Pb^{2+} reached 92.94% and 88.20% respectively. [Conclusion] The stability effect of a compound stabilizer is better than that of a single stabilizer.

Key words Heavy metals; Phosphate; Clay mineral; Composite stability

人类活动将重金属引入到土壤中,发生过量沉积,使重金属在土壤中的累计量明显高于土壤环境背景值或土壤环境质量标准,从而导致土壤环境质量下降和农田生态环境恶化^[1-2]。污染土壤的重金属主要包括汞(Hg)、铬(Cr)、铅(Pb)、镉(Cd)和类金属砷(As)等生物毒性显著的元素,以及有一定毒性的铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)等元素^[3-4]。土壤中的重金属污染一般都是多种重金属并存的复合污染,即以某一重金属元素为主,同时伴随有其他重金属元素存在的污染^[4]。这些重金属元素一般只发生形态的转变和迁移,很难被降解,具有隐蔽性、积累性、不可逆性和长期性。随着工业和经济的发展,土壤重金属污染已经严重影响到人类的生活,不仅对生态环境和农业可持续发展构成威胁,并且由于其不易被降解,可通过直接接触和食物链传递等进入到人体,潜在危害极大^[5-6]。随着我国铅锌工业的高速发展,铅锌冶炼产量急剧增加,矿产资源大量消耗,致使矿区及其周边环境日益严重,已严重影响了铅锌矿业的可持续发展^[7]。因此,对于土壤重金属污染的治理刻不容缓。

研究表明,与单独使用一种稳定剂相比,采用两种或两种以上稳定剂复合处理多种重金属污染土壤具有更好的稳定效果。Cao等^[3]采用含磷灰石、磷酸处理Pb、Cu和Zn

复合污染的土壤,可使Pb的淋溶性和生物可利用性显著降低;采用石灰石和粉煤灰复合处理能明显降低豌豆对Cd、Cu、Zn和Pb的吸收^[8];Wang等^[9]发现,使用 $Ca(H_2PO_4)_2$ 和 $CaCO_3$ 配合进行Pb和Cd的钝化,不仅避免了它们单独使用所带来的土壤pH显著改变的不利影响,而且钝化效果非常显著。因此,研究用于修复多种重金属污染土壤的复合稳定剂是未来的发展趋势。笔者以模拟Zn和Pb复合重金属污染土壤为对象,进行磷酸盐和粘土矿物复合稳定化剂的探究。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和材料

1.1.1 试剂。主要试剂包括磷酸二氢钠(南京化学试剂有限公司)、磷酸二氢钾(永华化学科技(江苏)有限公司)、磷酸二氢钙(国药集团化学试剂有限公司)、高岭土、硅藻土、膨润土(灵寿县慈石矿物粉体厂)。

1.1.2 土壤。供试土壤取自浙江铅锌矿周边未受污染的农田土。

1.2 试验方法^[10]

1.2.1 模拟土样的制备。称取未污染土样6 kg于15 L塑料桶中,分别加入12 g硝酸锌和12 g硝酸铅,按固液比5:3加入蒸馏水搅匀,每天搅拌持续7 d后,自然风干。用固体粉碎机将风干后的土样破碎后过100目筛,即制得模拟污染土样,装袋保存备用。

1.2.2 重金属稳定效果的测定。准确称取若干份50 g模拟

作者简介 朱俊(1990-),男,江苏扬州人,硕士研究生,研究方向:土壤重金属污染环境行为及治理。*通讯作者,教授,博士,从事固废治理研究。

收稿日期 2015-11-30

土样于烧杯中,按照一定投加比加入稳定化剂,加20 ml水搅拌均匀,置于通风干燥处稳定一段时间后,将土样用四分法取样;分别称取10 g土样两份于250 ml锥形瓶中,加入浸提剂(蒸馏水)100 ml,室温震荡8 h后取出静置16 h,取上清液,过0.45 μm滤膜,稀释后测定滤液中重金属含量,并计算稳定化率。稳定化率越大,稳定效果越好。计算公式如下:

$$\text{稳定化率} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%$$

式中, C_0 为空白试验所得的重金属浸出量(mol/L); C_1 为稳定化试验后的重金属浸出量(mol/L)。

2 结果与分析

2.1 单一磷酸盐对土壤中Pb、Zn的稳定效果

准确称取15份50 g模拟土样于烧杯中,分别按照投加比100:2.5、100:5、100:10、100:15、100:20加入磷酸二氢钙、磷酸二氢钾、磷酸二氢钠,再加入20 ml水搅拌均匀,置于通风干燥处稳定一段时间后,将土样用四分法取样,分别称取10 g土样两份于250 ml锥形瓶中,加入浸提剂(蒸馏水)100 ml,室温震荡8 h后取出静置16 h,取上清液,过0.45 μm滤膜,稀释后分别测定滤液中重金属Pb和Zn的含量,并计算稳定化率。由图1可知,随着磷酸盐投加量的增加,对Pb的稳定化率快速增加而后趋于稳定,磷酸盐对重金属污染土壤中Pb的稳定化效果明显,这是因为磷酸盐与土壤中的Pb发生化合反应和置换反应,生成磷氯矿等矿物盐,从而稳定土壤中的Pb。其中,磷酸二氢钙对Pb的稳定化效果最佳,在投加比为100:5时稳定化率最大,为79.75%。磷酸二氢钾的最佳稳定化率为75.90%,磷酸二氢钠的最佳稳定化率为75.20%。由图2可知,随着磷酸盐投加量的增加,磷酸二氢钠和磷酸二氢钾对Zn的稳定化率先增加随后趋于稳定,而磷酸二氢钙对Zn的稳定化率则呈下降趋势。磷酸二氢钠对Zn的稳定化率最大,达73.08%,磷酸二氢钾达80%以上。磷酸盐稳定Zn的机理较复杂,Zn通过与磷酸盐表面的离子进行离子交换或通过络合作用被固定,也有部分Zn通过吸附作用被固定。磷酸二氢钙对Zn的稳定效果与投加量呈负相关,是由于试验土壤中同时含有Pb和Zn两种重金属,磷酸二氢钙会首先与Pb形成矿物盐,减少了体系中可反应的磷酸盐,从而抑制了对Zn的稳定效果;同时由于Zn是两性金属,磷酸二氢钙的添加会对土壤pH产生影响,也会使Zn活性受到影响,从而会影响磷酸二氢钙对Zn的稳定效果。

2.2 单一粘土矿物对土壤中Pb、Zn的稳定效果

准确称取15份50 g模拟土样于烧杯中,分别按照投加比100:2.5、100:5、100:10、100:15、100:20加入膨润土、硅藻土、高岭土,再加20 ml水搅拌均匀,放于通风干燥处稳定一段时间后,将土样用四分法取样,分别称取10 g土样两份于250 ml锥形瓶中,加入浸提剂(蒸馏水)100 ml,室温震荡8 h后取出静置16 h,取上清液,过0.45 μm滤膜,稀释后测定滤液中重金属Pb和Zn的含量,并计算其稳定化率。由图3可知,硅藻土对重金属污染土壤中 Pb^{2+} 的稳定效果最好,在投加比例为100:5时稳定化率达81.31%,膨润土对 Pb^{2+} 的稳定化率为72%左右。

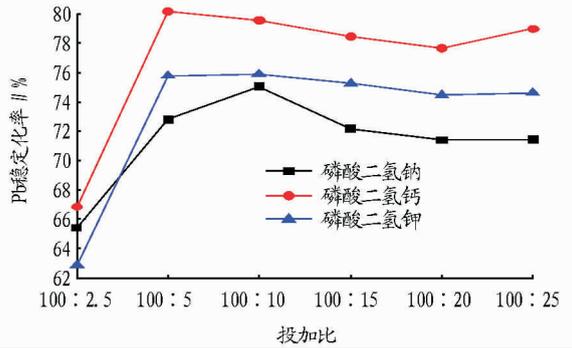


图1 不同磷酸盐投加比对Pb稳定效果的影响

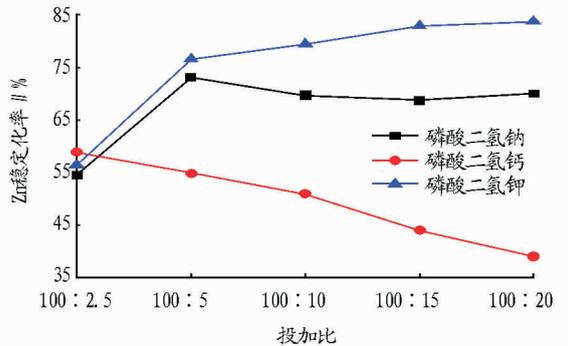


图2 不同磷酸盐投加比对Zn稳定效果的影响

由图4可知,3种粘土矿物对 Zn^{2+} 的稳定效果存在较大差别,表现为高岭土>硅藻土>膨润土。在投加比为100:5时,高岭土对 Zn^{2+} 的稳定化率达最大,为85.86%。粘土矿物对土壤中重金属Pb、Zn具有稳定作用,是由于粘土矿物具有颗粒小、比表面大的特点,矿物的表面有大量负电荷,具有较强的吸附性能,而且粘土矿物中较多阳离子只是松散地连接在晶体结构上,不稳定,易与其他阳离子发生交换,因此粘土矿物可以较好地将土壤中的重金属离子吸附或稳定下来。

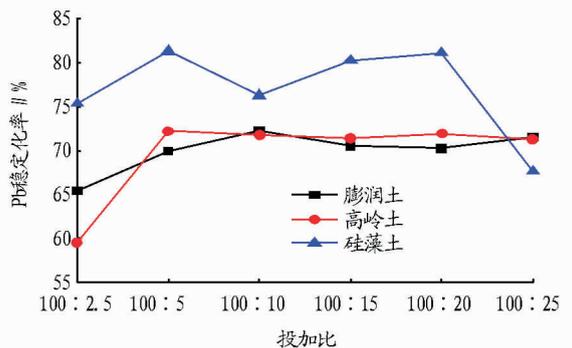


图3 不同粘土矿物投加比对Pb稳定效果的影响

2.3 磷酸盐和粘土矿物复合稳定剂对土壤中Pb、Zn的稳定效果

根据单一稳定化剂对模拟Zn和Pb污染土壤稳定效果的试验结果,选出几种稳定化效果较好的稳定剂,进行复合稳定化试验。由表1可知,对于模拟Zn和Pb污染土壤的稳定效果,3种磷酸盐中磷酸二氢钾和磷酸二氢钠的稳定效果较好;3种粘土矿物中高岭土和硅藻土的稳定效果较好。其中,磷酸盐中磷酸二氢钾对Zn的稳定化率最高,粘土矿物中硅藻土对Pb的稳定化率最高,因此选用磷酸二氢钾和硅

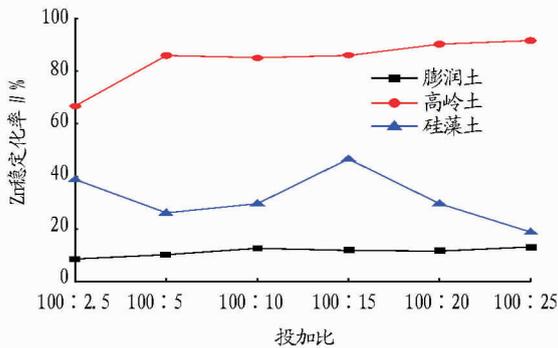


图4 不同粘土矿物投加比对 Zn 稳定效果的影响

藻土、磷酸二氢钠和高岭土(配比分别为 1:1、1:2、1:3、2:1、3:1)进行复合稳定化试验。根据磷酸盐和粘土矿物单独投加试验的结果,确定复合稳定化剂在 100:5 投加比条件下进行试验。

表1 单一稳定化剂的最佳稳定效果 %

重金属	磷酸盐			粘土矿物		
	磷酸二氢钾	磷酸二氢钠	磷酸二氢钙	高岭土	硅藻土	膨润土
Zn	82	70	30	85	40	10
Pb	75	75	80	72	80	70

准确称取若干份 50 g 模拟土样于烧杯中,按照投加比 100:5 加入两种复合稳定化剂,再加 20 ml 水搅拌均匀,置于通风干燥处稳定一段时间后,将土样用四分法取样,分别称取 10 g 土样两份于 250 ml 锥形瓶中,加入浸提剂(蒸馏水)100 ml,室温震荡 8 h 后取出静置 16 h,取上清液,过 0.45 μm 滤膜,稀释后测定滤液中重金属 Pb 和 Zn 的含量,并计算稳定化率。由图 5 和图 6 可知,不同复合稳定化剂配比对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 稳定效果的影响十分明显,磷酸二氢钠:高岭土 = 1:3 时,对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的稳定化率均达最高,分别为 92.94% 和 88.20%。磷酸二氢钾:硅藻土 = 1:2 时,对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的稳定化率均达最高,分别为 94.79% 和 84.66%。可见,粘土矿物与磷酸盐复合稳定效果明显优于相同条件下单一稳定剂的稳定效果。金属离子多种多样,结构形态不同。Zn 的有机态、水溶态和可交换态所占比例较大,而 Pb 的移动性则较差,这使得复合稳定剂对 Zn^{2+} 的稳定效果有较大提升。磷酸盐与粘土矿物的配比小于 1 时,对 Zn^{2+} 的稳定效果较好,这与粘土矿物的多孔和松散的晶体结构有关;磷酸盐也起到不可或缺的作用,磷酸盐化合物对金属的多种作用效果并存,同时磷酸盐对体系 pH 的调节也是直接影响到 Zn^{2+} 的稳定效果。

3 结论

(1) 单一磷酸盐对铅锌复合污染土壤中 Pb 的稳定效果优于 Zn,3 种磷酸盐稳定剂对 Pb 和 Zn 复合污染土壤的综合效果表现为磷酸二氢钾 > 磷酸二氢钠 > 磷酸二氢钙。

(2) 针对 Pb 和 Zn 复合污染的土壤并非所有粘土矿物具有效果,膨润土对 Zn^{2+} 的稳定化率仅为 10% 左右,高岭土对 Zn^{2+} 的稳定化率达 85%。3 种粘土稳定剂对 Pb 和 Zn 复合污染土壤的综合效果表现为高岭土 > 硅藻土 > 膨润土。

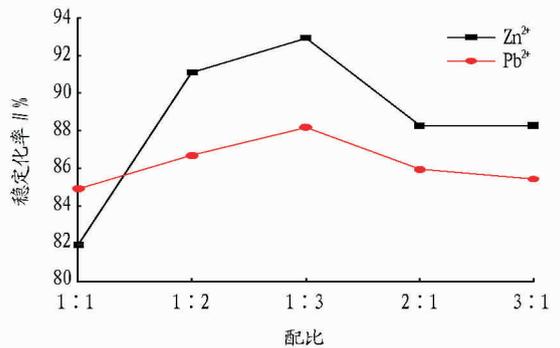


图5 不同磷酸二氢钠与高岭土配比对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 稳定效果的影响

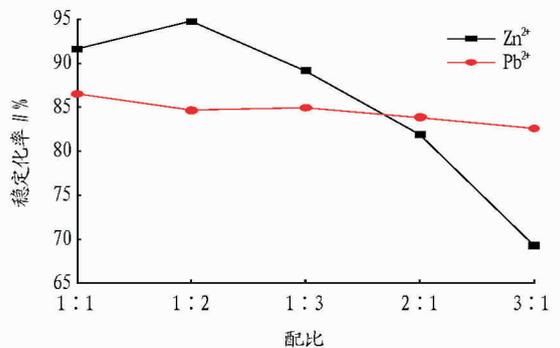


图6 不同磷酸二氢钾与硅藻土配比对 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 稳定效果的影响

(3) 磷酸盐与粘土矿物复合稳定剂对 Pb 和 Zn 复合污染土壤稳定效果明显。在投加比 100:5 条件下,磷酸二氢钠:高岭土为 1:3 时稳定效果最佳;磷酸二氢钾:硅藻土为 1:2 时稳定效果最佳。

(4) 根据具体污染情况制定处理方案,盲目增加稳定剂投加量稳定效果增加不明显,复合稳定剂的配比也需要根据具体情况进行调整,这样才能提高对重金属污染土壤的稳定效果。

参考文献

- [1] 王燕,李贤庆,宋志宏,等. 土壤重金属污染及生物修复研究进展[J]. 安全与环境学报,2009,9(3):60-67.
- [2] 曹心德,魏晓欣,代革联,等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报,2011,5(7):1441-1453.
- [3] CAO X D, WABBI A, MA L Q, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. Journal of hazardous materials, 2009, 164(2/3):555-564.
- [4] 李秀梯,顾圣啸,郑文杰,等. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2013,36(12):203-208.
- [5] 刘刊,王波,权俊娇,等. 土壤重金属污染修复研究进展[J]. 北方园艺,2012(22):189-194.
- [6] 李秀梯,顾圣啸,郑文杰,等. 重金属污染土壤修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2013,36(12):203-208.
- [7] 梁桂莲,钱建平,张力. 我国铅锌矿污染特点及修复技术[J]. 矿业研究与开发,2011(4):84-87,95.
- [8] VAN HERWIJNEN R, HUTCHINGS T R, AL-TABBAA A, et al. Remediation of mental contaminated soil with mineral amended composts[J]. Environmental pollution, 2007, 150(3):347-354.
- [9] WANG Y M, CHEN T C, YEHL J, et al. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site[J]. Journal of hazardous materials, 2001, 88(1):63-74.
- [10] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法水平震荡法: HJ557-2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.