

Zn, Cu 和 Ni 污染土壤中重金属的化学固定*

马利民** 唐燕萍 陈玲 赵建夫

(同济大学科学与工程学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海, 200092)

摘要 利用化学固定剂处理被污泥中 Zn, Cu 和 Ni 污染的土壤, 研究不同化学药剂对重金属离子的固定技术, 结果表明, 石灰、硫化物和硅酸盐对 Zn 都有较好的稳定效果, 硫化物对 Cu 的稳定效果较好, 硅酸盐和石灰对 Ni 的稳定效果较好; 对于被 Zn, Cu 和 Ni 污染的土壤, 混合药剂对重金属污染物的固定效果最佳. 研究表明通过调解系统的 pH 和生成稳定化合物形态使土壤中 Zn, Cu 和 Ni 得以固定. 通过硫化物 + 石灰化学固定处理, 固定前后 Zn, Cu 和 Ni 的不稳定形态含量分别减少了 69%, 56% 和 59%.

关键词 重金属, 土壤, 化学固定.

土壤中重金属的环境危害不但与其总量有关, 更重要的是与其在土壤中的活性有关^[1-3]. 另外, 土壤中重金属的输入形式和土壤类型对重金属的活性也有影响^[4]. 因此, 通过化学固化/稳定化法处理土壤中的重金属污染物, 使其变为不可流动性或形成固体从而降低毒性, 或者使土壤中的有害污染物转变成低溶解性、低毒性及低移动性的物质, 以减少有害物潜力的技术^[5,6], 成为一种具有前景的处理方法.

本文以施用高含量重金属污泥被污染的土壤为研究对象, 对其中的重金属进行化学稳定化研究, 为重金属污染土壤的治理和再利用提供技术参考.

1 样品的采集和化学固定

土壤样品取自上海市宝山区利用污泥种植试验基地的试验田. 原土壤为水稻土, 土壤贫瘠, 土壤总氮含量 $1.23 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总磷含量 $1.02 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有机质含量 $18.45 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 选取 200 m^2 试验用地, 施用某工业区污水厂重金属含量较高的脱水污泥, 进行绿化植物种植试验. 在种植前按地表土 (20cm) 重量的 30% 种植 3 次, 每次按地表土 25% 施用脱水污泥 (干重), 土壤中积累了较多的重金属污染物. 经过一个生长季后取地表 10cm 土壤样品 (表 1), 样品经过风干后过 20 目筛, 备用.

表 1 实验土壤中重金属的含量

Table 1 Concentration of heavy metals in soil for experiment

重金属	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
原土/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	5.4	0.1	11.5	5.2	14.4	6.2	40.6
污泥/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	6.9	12.8	360.5	2678.0	523.0	56.9	8894.0
土壤样品/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	5.9	4.8	164.2	1280.8	246.4	29.2	4071.2

准确称取适量预处理的土壤样品, 测定含水率, 然后采用“盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸”消解体系 (GB/T17138-1997) 在电热板上低温加热消解, 2% HNO_3 水溶液定容, IRIS Advantage 1000 型电感耦合等离子体发射光谱测定重金属的含量: Zn $52.8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Cu $11.90 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Ni $13.60 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Pb $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Cd $0.04 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Cr $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, As $0.08 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. 同时做空白实验.

采用不同的药剂分别加入到重金属污染土壤中, 稳定 4h 后进行浸提试验, 对比药剂稳定前后重金属溶出率以确定稳定效果. 浸出毒性的测试采用美国 TCLP 标准. 用 pH 值为 2.88 的醋酸溶液对样品进行浸提, 固液比为 1:20, 在 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 浸提 20h. 浸取过程保持在 22°C 左右. 同时全

2008年2月28日收稿.

* 科技部中俄科技合作计划项目 (2007DFR90050), 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAJ08B01), 上海市科委重大项目 (No. 02DZ1201). ** 通讯联系人, E-mail: lmma@tongji.edu.cn

程对比相同 pH 值下的浸出空白实验(未加药剂)。所有试验均做三个重复,结果取平均值。

2 化学药剂对污染土壤中 Zn, Cu, Ni 的固定效果

分别采用石灰、硫化物、硅酸盐及其它混合药剂进行固定化实验。其中,石灰的加入剂量分别为污染土壤样品重量的 1%—10%,硫化物和硅酸盐的加入剂量分别为污染土壤样品重量的 0.5%—8%,混合药剂的加入剂量分别为污染土壤样品重量的 0.2%—7%。加入重金属的污染土壤中,稳定 4h 后,采用 TCLP 标准浸提。监测浸提液中主要重金属得含量,图 1 为不同剂量下各种药剂对 Zn, Cu, Ni 的固定效果。

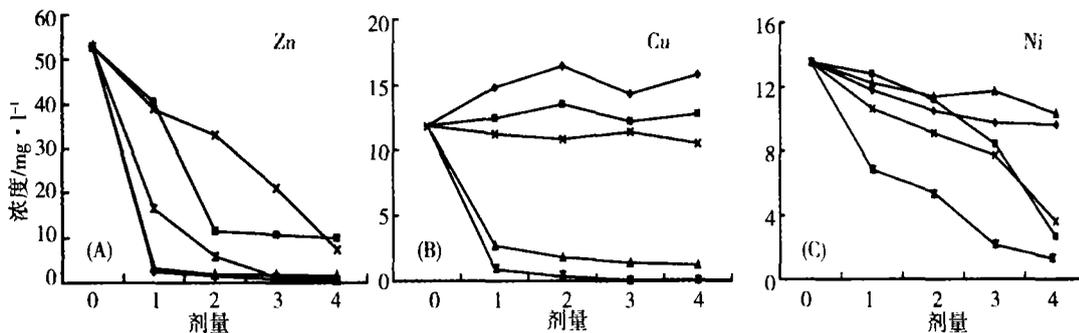


图 1 不同剂量下各种药剂对 Zn, Cu, Ni 的固定效果

◆石灰 ■硅酸盐 ▲硫化物 *硅酸盐+石灰 ●硫化物+石灰

Fig. 1 Fixation effect of Zn, Cu, Ni different chemical reagent with different quantity

从图 1(A)中可以看出,各种药剂对 Zn 都有固定作用,并且随着剂量的增加(从 0—4 逐步加大),固定效果也会更好,相同剂量下固定效果为:硫化物 > 石灰 > 硫化物 + 石灰 > 硅酸盐 + 石灰 > 硅酸盐。其中,随着硫化物固定剂加入量的增加,Zn 的浸出浓度为 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,溶出率为 3.7%;加入剂量 1 的石灰为固定剂时,Zn 的溶出率为 1.0%;硫化物 + 石灰为固定剂时,Zn 的浸出溶出率可达 1.2%。

从图 1(B)中可以看出,各种药剂对 Cu 的固定作用差别比较大,并且随着剂量的增加,固定效果也会更好,相同剂量下固定效果为:硫化物 + 石灰 > 硫化物 > 硅酸盐 + 石灰 > 硅酸盐 > 石灰。其中,随着硫化物固定剂加入量的增加,Cu 的溶出率可达 7.8%;硫化物 + 石灰为固定剂时,Cu 浸出浓度为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,溶出率为 1.3%。石灰做稳定剂时,随着剂量的加大,Cu 的溶出率超过了 100%,说明系统中不断有 Cu 溶出。其它固定剂对 Cu 的固定效果也不明显。

从图 1(C)中可以看出,各种药剂对 Ni 的固定作用差别比较大,并且随着剂量的增加,固定效果也会更好,相同剂量下固定效果为:硫化物 + 石灰 > 硅酸盐 + 石灰 > 硅酸盐 > 石灰 > 硫化物。其中,硫化物 + 石灰为固定剂时,Ni 浸出浓度减少,溶出率最高可达 12%;以硅酸盐 + 石灰为固定剂时,Ni 浸出浓度为 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$,溶出率约为 25%;以硅酸盐为单一固定剂时,Ni 的溶出率为 42%。

由此可见,对 Zn, Cu 和 Ni 为主要污染物的土壤,可采用 0.5%—7% 的硫化物 + 石灰为固定剂来进行重金属固定,能达到符合安全浸出标准,实现污染土壤的再次利用。

3 化学固定前后形土壤中重金属形态变化

通过采用硫化物 + 石灰为固定剂对重金属污染土壤进行重金属固定,对比固定前后重金属污染土壤中重金属的形态分布(图 2)。由图 2 可见,固定前土壤中重金属相对不稳定形态中,交换态、酸盐结合态和铁锰结合态的含量相对较高,而稳定形态中有机结合态和残渣态的含量不是很高。通过固定作用,不稳定形态的含量有明显减少,其中, Zn, Cu 和 Ni 不稳定形态的含量分别减少了 69%, 56% 和 59%。其它重金属不稳定形态的含量也有明显的减少,减少幅度为 10%—30%。这说明加入稳定化药剂后重金属不稳定态的离子和硫离子等发生沉淀反应,生成了稳定的金属硫化物和其它相对稳定的物质,通过改变重金属离子的存在形态,使其由不稳定的形态转变成稳定的形态,从而达到固定有毒重金属的作用。

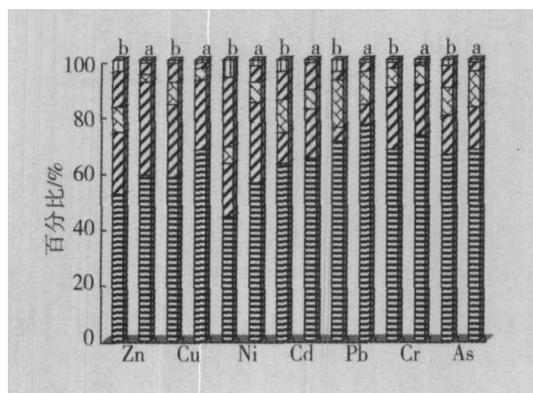


图2 固定前后重金属污染土壤中重金属的形态分布

b. 固定前, a. 固定后; □ 交换态 ■ 碳酸盐结合态

▨ 铁锰氧化物结合态 ▤ 有机结合态 ▩ 残渣态

Fig. 2 Fractionation of heavy metals in contaminated soil before and after fixation

综上所述,不同化学药剂对 Zn, Cu 和 Ni 的固定作用不同,其中石灰、硫化物和硅酸盐对 Zn 都有较好的稳定效果,硫化物对 Cu 的稳定效果较好,硅酸盐和石灰对 Ni 的稳定效果较好;混合药剂固定效果好于单种药剂,其中,硫化物+石灰混合药剂对各种重金属污染物的综合固定效果最佳,固定后 Zn, Cu 和 Ni 的不稳定形态含量分别减少了 69%, 56% 和 59%。

参 考 文 献

- [1] Andreu V, Gimeno-Garcia E, Evolution of Heavy Metals in Marsh Areas under Rice Farming. *Environ. Pollut.*, 1999, **104**: 271—282
- [2] Romkens P, Copper Solution Geochemistry in Arable Soil: Field Observations and Model Application. *J. Environ. Qual.*, 1999, **28**: 776—783
- [3] Candelaria L M, Chang A C, Cadmium Activities, Solution, Speciation and Solid Phase Distribution of Cd in Cadmium Nitrate and Sewage Sludge-Treated Soil Systems. *Soil Sci.*, 1997, **162** (10): 722—732
- [4] Miner G S, Gutierrez R, King L D, Soil Factors Affecting Plant Concentration of Cadmium, Copper and Zinc on Sludge-Amended Soils. *J. Environ. Qual.*, 1997, **26**: 989—994
- [5] Yagi T, Chemical Fixation of Bivalent Copper by Granulation in an Aqueous Solution. *J. Solid Waste Technol. Manage.*, 1999, **26** (2): 45—49
- [6] Robert Edwards, An Investigation into the Mechanism by Which Synthetic Zeolites Reduce Labile Metal. *Environmental Geochemistry and Health*, 1999, **21**: 157—173

CHEMICAL STABILIZATION OF HEAVY METALS IN Zn, Cu AND Ni CONTAMINATED SOIL

MA Li-min TANG Yan-ping CHEN Ling ZHAO Jian-fu

(State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse, College of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

ABSTRACT

The experiment was carried on the stabilization technique of heavy metals in the soil contaminated by sludge with chemical methods. The research showed, in three main contented elements Zn, Cu and Ni, the fixing effect of heavy metals contaminated soil were different by using different chemical reagent with different quantity. Lime, silicate and sulfide have higher stabilization ratio to Zn, sulfide with higher stabilization ratio to Cu, lime and silicate with higher stabilization ratio to Ni. For all three of heavy metals, mixture of sulfide and lime have higher stabilization ratio. The result shows that Zn, Cu and Ni in contaminated soil were fixed by adjusting of pH in the system and forming compounds with more stably chemical speciation, And the unsteady specie of heavy metals in contaminated soil is reduced obviously, the unsteady specie of Zn, Cu and Ni reduced 69%, 56% and 59% respectively treated by mixture of sulfide and lime.

Keywords: soil, heavy metals, chemical stabilization technique.