doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.07.017

镉砷锌铜复合污染土壤的共钝化剂筛选试验

廖长君[1],黎秋君[1],曹斐姝[1],卢友志[1,2],秦豪[1]

(1. 广西博世科环保科技股份有限公司,南宁 530007;
2. 桂林理工大学南宁分校,南宁 530001)

摘要:为探究镉砷锌铜复合污染土壤的原位共钝化工艺,以广西南丹县农田土样为研究对象,实施了生物炭、铁粉等几种材料的复合型钝化剂的共钝化试验。结果表明,不同复配钝化剂的钝化效果不尽相同。CaO 与 $FeSO_4$ 的复合物在钝化 20 d 时,3%和 6%两种配比均能实现 4 种金属共钝化。1# 生物炭与铁粉混合物的共钝化效果最好,在 6%配比钝化 10 d 时,4 种金属有效态含量与空白对照组相比分别下降 50.22%、49.95%、41.40%和 29.18%,对应的残渣态分别增加 6%、13%、14%和 1.8%。各组复配钝化剂的加入使土壤的有机质增加。

关键词:钝化剂;筛选;Cd;As;Zn;Cu;复合污染土壤

中图分类号:X53　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1007-7545(2021)07-0105-05

Screen Experiments of Simultaneous Passivators on Cd, As, Zn and Cu in Compound Contaminated Soil

LIAO Chang-jun[1], LI Qiu-jun[1], CAO Fei-shu[1],
LU You-zhi[1,2], QIN Hao[1]

(1. Guangxi Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanning 530007, China;
2. Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001, China)

Abstract: In order to investigate in situ passivation process of compound contaminated soil contained Cd, As, Zn and Cu, simultaneous passivation test was implemented applying charcoal, iron powder and some corresponding compound on agricultural soil in Nandan county, Guangxi as objects. The results show that different simultaneous passivators lead to disparate consequence. Compound of calcium oxide and ferrous sulfate can passivate four metals simultaneously under proportion of 3% or 6% when they are mixed for 20 days. The best performance coming from compound of No. 1 charcoal and iron powder conducted for 10 days with proportion of 6%, which decreases available Cd, As, Zn and Cu by 50.22%, 49.95%, 41.40% and 29.18%, respectively, and corresponding residual fraction increases by 6%, 13%, 14% and 1.8%, respectively, compared with blank group. Adding of every simultaneous passivator increases organic matter content in soil.

Key words: passivator; screen; Cd; As; Zn; Cu; compound contaminated soil

收稿日期:2021-01-22

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFC1808500);广西重点研发计划项目(桂科 AB18281002)

作者简介:廖长君(1976-),男,广西平果人,博士,高级工程师;**通信作者:**卢友志(1988-),男,河南信阳人,讲师

南丹县地处广西西北部,属半石山区,矿产资源极为丰富,有20多种重金属矿物资源[1]。该地区由于多年开采造成重金属对农田、山林等产生重污染,被国务院列为《重金属污染综合防治"十二五"规划》中138个污染重点治理区之一[2]。土壤中的重金属会通过蔬菜、水果等载体进一步传播到人体,危害公众健康安全。目前土壤中的重金属治理方法主要有原位钝化、异位钝化等方法。其中原位钝化由于具有治理成本低、易操作等优点而被广泛使用。钝化剂的筛选是原位钝化的主要难点。生物炭由于具有高的比表面积,一直作为镉、铅等金属的吸附剂[3-4],并被改性。铁负载与活性炭对土壤中有效态五价砷和锑的稳定率分别为53%和52%[5]。温鑫等[6]讨论了腐殖酸与海泡石共同钝化镉污染土壤的研究,发现在适当条件下混合钝化剂可以使土壤中的镉由活态转为稳态,钝化效率为46.87%。石灰能够改变土壤的pH,可以中和酸性基团并成盐,也一直用于重金属的钝化[7]。但这些研究大部分都是对某一种重金属的吸附讨论,有一些甚至是模拟污染土壤,这与污染农田的重金属相伴相生性有较大差别。本文对自然污染土壤中的镉、砷、锌、铜同时原位钝化的复合钝化材料进行探究。

1 材料与方法

土壤样品采于广西南丹县玉龙屯地区农田。土样经过筛分、烘干后备用。土样经取样分析后,主要指标如下:pH=6.2,镉、砷、锌、铜的全量分别为74、1 847.6、2 014和254 mg/kg。腐殖酸钠、氧化钙等均为市售分析纯试剂。伊蒙土为市售工业级产品。1#、2#、3#生物炭分别是市售生物质炭用高温蒸汽和无机盐经过不同的处理工艺二次活化加工而成。土壤中砷、镉、锌的总量,以及有效态、重金属的形态分析、有机质等分析方法参考前期成果[8]。铜的总量用原子吸收法,有效态用二乙烯三胺五乙酸浸提—电感耦合等离子体发射光谱法测定。

设置以下几组钝化剂:1#生物炭∶铁粉=1∶2,记为T1Fe2;2#生物炭∶铁粉=1∶2,记为T2Fe2;3#生物炭∶铁粉=1∶2,记为T3Fe2;腐植酸钠∶$FeSO_4$=1∶1,记为Na1F1;CaO∶$FeSO_4$=1∶1,记为Ca1F1;蚕沙∶伊蒙土∶铁粉=1∶1∶2,记为S1Y1Fe2;蚕沙∶$FeSO_4$∶石灰=2∶2∶1,记为S2F2Ca1。空白对照,记为KD。称量200 g土样,加入一定比例的钝化剂,搅拌均匀,添加蒸馏水使混合物水分保持在60%。通过称重法确定加水量,隔两天加一次水,钝化一定时间后取样分析。每次试验重复两次记平均值。

2 结果与讨论

2.1 配比和时间对有效态含量的影响

按照不同配比和不同时间分别对土样进行钝化试验,结果如图1所示。图1a中图标3%-10-Cd表示钝化剂配比为土样质量的3%,钝化10 d后镉的有效态含量,其它与之相似,不再赘述。

从图1可以看出,钝化时间和钝化剂的配比对不同重金属有效态的影响差别较大。同一配比延长钝化时间并非都能降低有效态含量,同一钝化时间增大配比也非都能降低有效态含量。从图1a可以看出,和空白对照相比,各组钝化剂都能不同程度降低有效态。钝化10 d时,配比由3%增加到6%,各组钝化剂都能提升钝化效果。Ca1F1在不同配比和不同时间均能大幅降低镉有效态含量,最高降为同条件下原土的53%。Na1F1在配比为6%时,时间不同但钝化效果均良好,降低的有效态程度接近,约为58%。图1b表明,以不同种生物炭为原材料的钝化剂和S1Y1Fe2能明显降低砷的有效态,而其它几组钝化剂在3%配比时反而造成有效态增加。图1c表明,几组钝化剂均能降低锌的有效态含量,以Ca1F1降低幅度最大,配比为6%钝化10 d时,锌有效态约为原土的38%。图1d表明,几组钝化剂都能降低铜的有效态含量。Na1F1的总体钝化效果最好,配比为6%钝化20 d时,有效态含量约为原土的35%。总体来看,Ca1F1在钝化20 d时,3%和6%两种配比均能实现镉、砷、锌、铜共钝化。不同配比和不同时间对镉、锌的共钝化效果明显。Na1F1在6%配比条件下能实现共钝化。S2F2Ca1在6%配比和钝化20 d时,能实现4种金属的共钝化。T1Fe2、T2Fe2、T3Fe3在不同配比和不同时间均能实现镉、砷、铜、锌的共钝化。其中T1Fe2的共钝化效果最好,在6%配比钝化10 d时,镉、砷、铜、锌的有效态分别为4.56、71.77、255.33、29.27 mg/kg,对应的有效态含量降幅分别为50.22%、49.95%、41.4%和29.18%。

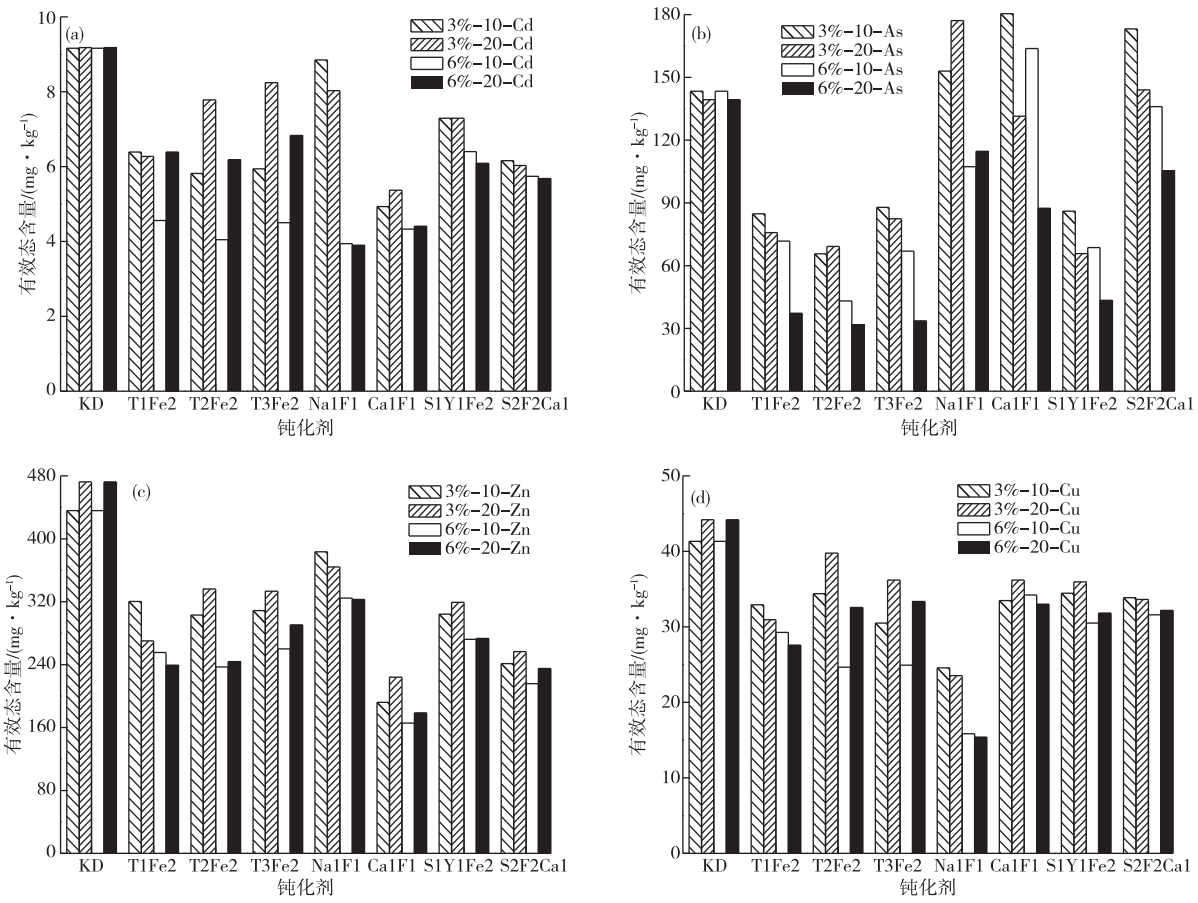

图 1　配比和时间对有效态含量的影响

Fig. 1　Effects of proportion and time on available content

2.2　对重金属形态的影响

按照配比为 6%钝化 20 d 的样品为例,取样对镉、砷、锌、铜的形态进行分析。

2.2.1　对镉各形态的影响

图 2 是不同复合钝化剂对镉的形态的影响。由图 2 可以看出,施加钝化剂后镉的残渣态都有增加,但增幅不大,T1Fe2 使其最大增加 6%。还原态均有所降低。酸可提取态没有统一变化特征。原土中氧化态占比很小,钝化剂的影响也小。

2.2.2　对砷各形态的影响

图 3 是不同复合钝化剂对砷的形态的影响。图 3 表明,钝化剂对砷的形态影响显著,残渣态均增加,T2Fe2 能使残渣态增加最多 13%,S2F2Ca1 使其增加得最少,约为 7%。酸可提取态都明显减少,T2Fe2 处理后的占比约为原土的 15%。还原态均有所降低,T2Fe2 钝化处理后占比较原土减少约 20%。氧化态本身占比就小于 1%,总体无明显变化。

2.2.3　对锌各形态的影响

图 4 是不同复合钝化剂对锌的形态的影响。从图 4 可看出,各复合钝化剂都使土壤中锌的残渣态增加,其中 Na1F1 增加得最少,T2Fe2 使其增加得最多,为 14%。锌的酸可提取态、还原态和氧化态无统一变化趋势。

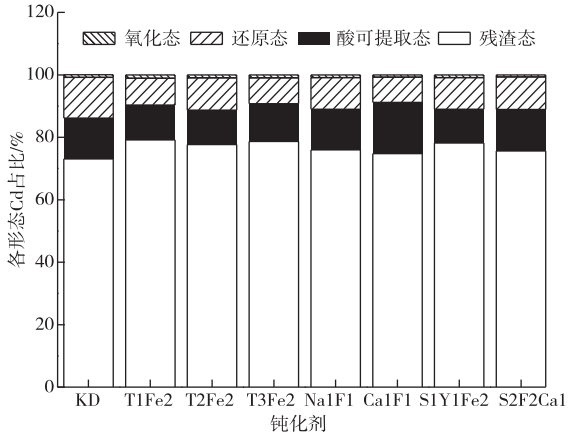

图 2　钝化剂对各形态 Cd 的影响

Fig. 2　Effects of simultaneous passivator on various states of Cd

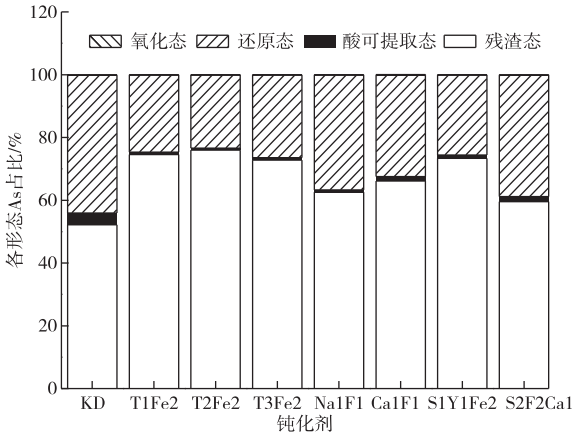

图 3　钝化剂对各形态 As 的影响

Fig. 3　Effects of simultaneous passivator on various states of As

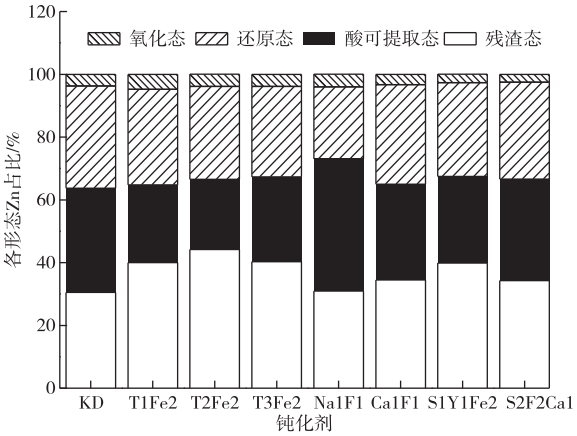

图 4　钝化剂对各形态 Zn 的影响

Fig. 4　Effects of simultaneous passivator on various states of Zn

2.2.4　对铜各形态的影响

图 5 是不同复合钝化剂对铜的形态的影响。从图 5 可看出,各复合钝化剂对铜的形态影响差异较大。T2Fe2、Ca1F1 和 S1Y1Fe2 都能使残渣态增加,另外三种形态均降低。其它几组钝化剂产生的影响没有统一特征。

2.3　对土壤理化性质的影响

各组钝化剂对土壤理化性质的影响见图 6。从图 6 可以看出,除 Na1F1 之外,其它各组钝化剂都使 pH 增加。这可能是由于腐殖酸钠富含胡敏酸和胡敏素,二者容易与重金属离子络合成盐,硫酸亚铁在空气自然条件下显弱酸性。pH 增加有利于重金属形成氢氧化物。大部分钝化剂也使得土壤中的有机质质量分数增加,土壤中有机质能刺激微生物胞体内细胞的生化反应,释放更多的可溶有机碳,有机碳能够与重金属离子结合形成稳定态。此外,有机质的增加能促进微生物的代谢,增加土壤的孔道结构,形成与重金属结合的良性循环。

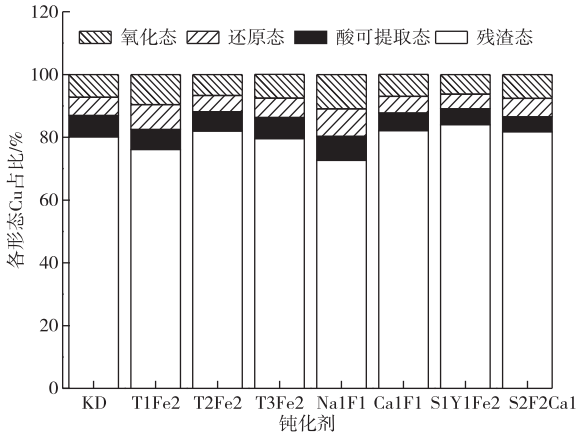

图 5　钝化剂对各形态 Cu 的影响

Fig. 5　Effects of simultaneous passivator on various states of Cu

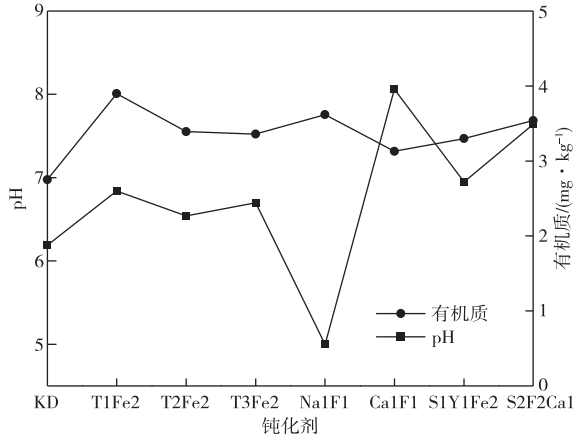

图 6　钝化剂对土壤理化性质的影响

Fig. 6　Effects of simultaneous passivator on physicochemical properties of soil

3　结论

1)镉、砷、锌、铜在土壤中的浓度存在差异,各金属与土壤中的形态分布也有较大差异,不同复配钝化剂对镉砷锌铜混合污染土壤的共钝化效果差异较大。同一种复配钝化剂老化时间不同,对四种金属的共钝化效果不同。

2)CaO 与 $FeSO_4$ 的复合物在钝化 20 d 时,3%和 6%两种配比均能实现 4 种金属共钝化。1#生物炭与铁粉混合物的共钝化效果最好,在 6%配比钝化 10 d 时,镉、砷、锌、铜有效态与空白组相比分别

下降 50.22%、49.95%、41.4%和 29.18%。

3)对 4 种金属的形态分析表明,1# 生物炭与铁粉的混合物能使对应的残渣态分别增加 6%、13%、14%和 1.8%。除腐殖酸钠和硫酸亚铁使得土壤的 pH 降低外,其它各组复配钝化剂均造成 pH 升高。

4)各组复配钝化剂的加入使土壤的有机质质量分数增加。

参考文献

[1] 陆素芬,张云霞,余元元,等.广西南丹土壤—玉米重金属积累特征及其健康风险[J].生态与农村环境学报,2017,33(8):706-714.
LU S F,ZHANG Y X,YU Y Y,et al. Characteristics of heavy metal accumulation in soil-corn system contents and their health risks in Nandan,Guangxi[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2017, 33(8):706-714.

[2] 张宏,谢磊,汤静如,等.广西南丹地区重金属污染土壤修复对策研究[J].环境科学与管理,2016,41(10):58-61.
ZHANG H, XIE L, TANG J R, et al. Research on remediation of heavy metal pollution soil in Nandan Area of Guangxi [J]. Environmental Science and Management,2016,41(10):58-61.

[3] 蒋子旸,徐敏,伍钧.高铁酸钾/高锰酸钾改性生物炭对 Cd^{2+} 的吸附研究[J].农业环境科学学报,2021,40. https://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20210111.1343.011.html.
JIANG Z Y, XU M, WU J. Adsorption of Cd^{2+} by potassium ferrate/potassium permanganate-modified vinasse biochar [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2021, 40. https://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20210111.1343.011.html.

[4] 张国胜,程红艳,张海波,等.双孢菇菌糠生物炭吸附 Pb^{2+} 机制及其环境应用潜力[J].农业环境科学学报,2021,40. https://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20201230.1738.004.html.
ZHANG G S, CHENG H Y, ZHANG H B, et al. Adsorption mechanism of Pb^{2+} in water by biochar derived from spent Agaricus bisporus substrate and its environmental application potential [J]. Journal of Agro-Environment Science,2021,40. https://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20201230.1738.004.html.

[5] 高世康,杨志辉,周连碧,等.铁负载生物炭对土壤中锑砷的稳定修复效果[J].有色金属(冶炼部分),2020(12):95-101.
GAO S K,YANG Z H,ZHOU L B,et al. Remediation of arsenic and antimony contaminated soil by Fe-loading biochar [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(12):95-101.

[6] 温鑫,谷晋川,魏春梅,等.腐殖酸-海泡石复合钝化剂的制备及其对 Cd 污染土壤的修复[J].化工环保,2020,40(5):518-523.
WEN X,GU J C,WEI C M,et al. Preparation of humic acid-sepiolite composite passivator and its remediation effect on Cd contaminated soil [J]. Environmental Protection of Chemical Industry,2020,40(5):518-523.

[7] 谭川疆,潘忠图,罗有发,等.不同改良剂对黔西北锌冶炼区农用地土壤重金属修复效果研究[J].地球与环境,2021,49. https://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1139.P.20210104.1637.001.html.
TAN C J, PAN Z T, LUO Y F, et al. Remediation effect of different amendments on heavy metals in agricultural soil in zinc smelting area of northwest Guizhou[J]. Earth and Environment,2021,49. https://kns.cnki.net/kcms/detail/52.1139.P.20210104.1637.001.html.

[8] 涂春艳,蒋林伶,张超兰,等.蚕沙有机肥—铁基复配材料对镉砷锌复合污染土壤的修复效应[J].南方农业学报,2019,50(11):2436-2442.
TU C Y,JIANG L L,ZHANG C L,et al. Passivation effects of silkworm organic fertilizer and iron base compound material on heavy metals in contaminated soil by cadmium, arsenic and zinc [J]. Journal of Southern Agriculture,2019,50(11):2436-2442.