

# 土壤镉砷复合污染修复剂筛选研究

苏文湫, 宋 爽

矿冶科技集团有限公司, 北京  
Email: suwenqiu@126.com

收稿日期: 2021年7月16日; 录用日期: 2021年8月17日; 发布日期: 2021年8月24日

## 摘 要

本文以镉砷复合污染土壤为研究对象, 从粘土矿物类、石灰性物质、金属氧化物、含磷矿物类等无机钝化剂中筛选出最佳镉、砷钝化剂, 并将筛选出的最佳镉、砷钝化剂进行稳定化复配试验, 优化出适用于镉砷复合污染土壤的“钙基 + 铁基 + 磷基”钝化剂复配配方, 为镉砷复合污染土壤钝化技术应用提供数据支撑。复配钝化剂对镉砷复合污染土壤进行修复后, 土壤镉、砷有效态含量均降低45%以上。

## 关键词

镉砷复合污染, 无机钝化剂, 稳定化

# Study on Selection of Remediation Agents for Soil Cadmium Arsenic Compound Pollution

Wenqiu Su, Shuang Song

BGRIMM Technology Group, Beijing  
Email: suwenqiu@126.com

Received: Jul. 16<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 17<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 24<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In this paper, taking the soil polluted by cadmium and arsenic as the research object, the best cadmium and arsenic passivators were selected from inorganic passivators such as clay minerals, calcareous substances, metal oxides and phosphorus containing minerals. The best cadmium and arsenic passivators were tested for stabilization, and the compound formula of “calcium + iron + phos-

phorus" passivator suitable for the soil polluted by cadmium and arsenic was optimized. It provides data support for the application of passivation technology in cadmium arsenic compound polluted soil. The effective contents of cadmium and arsenic in the soil were reduced by more than 45% after the compound passivator was used to repair the soil polluted by cadmium and arsenic.

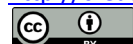
## Keywords

Combined Pollution of Cadmium and Arsenic, Inorganic Passivator, Stabilization

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国土壤污染形势严峻, 2014 年环境保护和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》, 全国土壤总污染物超标率达 16.1%, 其中金属矿区土壤重金属污染问题尤为严重[1]。重金属在土壤中逐渐积累, 不仅破坏土壤结构, 同时扰乱了土壤生态系统, 降低土壤功能。国务院 2016 年 5 月 28 日发布《土壤污染防治行动技术》(简称土十条), 标志着我国土壤污染防治的总体思路已经确定, 土壤修复产业走出萌芽期, 进入了发展期。不容乐观的污染现状、较长的治理周期和土地紧张的现实情况赋予土壤修复市场巨大的想象空间。因此, 进行土壤污染修复技术研究, 特别是重金属污染修复技术研究具有重要意义。

目前农田重金属污染主要修复方法有客土法、稀释法、稳定固定技术、玻璃化、原位钝化、热脱附、电动修复、化学淋洗、植物修复和微生物修复等[2] [3]。固化/稳定化修复技术是目前土壤重金属修复中最常见的一种修复方法, 通过向污染土壤中添加固化剂/稳定剂来调节污染土壤的理化性质从而改变土壤中重金属的存在形态比例、生物的有效性、迁移能力等[4]。与其它修复技术相比, 固化/稳定化修复技术具有易施工、成本低、效果快等优点, 是治理土壤重金属污染的高效修复方法之一。

镉、砷是近年来备受关注的重金属元素, 过量摄入或微量长期暴露均会威胁人体健康[5] [6]。我国西南、中南地区分布着大面积的有色金属成矿带, 镉、砷、汞、铅等重金属元素的自然背景值较高, 加上金属开发、高镉磷肥、含砷农药如亚砷酸钠、砷酸钙的施用等, 导致这些地区重金属普遍超标, 加剧了区域性土壤重金属复合污染[7]。镉砷复合污染是土壤重金属污染中较难治理的一种类型, 因镉、砷化学活性差异, 在土壤中分别以阳离子和阴离子形式存在, 通常土壤 pH 值升高、氧化还原电位降低, 镉的迁移活性降低, 而砷的迁移能力则升高。因此, 通过简单的土壤酸碱度调节, 难以将镉、砷迁移活性同时抑制。

砷污染土壤修复剂以铁盐为主[8], 镉土壤修复剂主要成分为碱性物质及高比表面的吸附剂材料[9]。镉砷复合污染土壤修复时, 铁盐钝化剂与砷形成稳定铁砷化合物, 铁盐水解造成土壤 pH 值降低, 土壤中镉迁移能力提升; 碱性材料提高土壤 pH 值, 有效降低土壤中镉的活性, 砷迁移活性增强, 土壤修复效果较差。熊静等人研究表明, 铁改性生物炭、酸改性海泡石和酸改性蛭石复配能有效降低土壤 Cd 和 As 的生物有效性[10]; 刘玉玲等人研究了玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷复合污染土壤的吸附效果[11]; 杜衍红等人通过铁改性木本泥炭对镉砷复合污染稻田的修复效果研究发现, 铁改性木本泥炭可以稳定抑制稻米镉砷积累、提高稻米产量[12]; 王诗龙等人通过对四种改良剂钝化效果研究, 证实所选改良剂能够

实现土壤 Cd 和 As 的同步钝化[13]。上述土壤稳定化药剂可以获得较好的镉砷修复效果, 但修复剂成本较高, 应用实例不多, 本研究通过试验获得一种稳定、高效、经济的土壤镉砷复合污染修复药剂配方, 可解决土壤镉砷修复难题。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 实验材料

供试土壤取自江西赣州某冶炼厂周边土壤(0~30 cm), 土壤主要为红壤和少量山地黄壤土。土壤取回后自然风干, 剔除植物根系、砾石等再过 20 目筛, 采用四分法混匀后装袋备用。

### 2.2. 试验药剂

目前符合污染土壤钝化剂主要有粘土矿物类钝化剂、磷酸盐化合物、金属及其氧化物、石灰性物质、生物炭、有机质和工业废弃物等。

粘土矿物是一类具有高比表面积、良好的机械稳定性, 并且有较好的自净能力, 价格低廉, 因此得到广泛应用研究[14]。粘土矿物主要是通过吸附作用来修复土壤中的金属, 其中吸附作用包括表面吸附、离子交换吸附[15]。表面吸附是因为其具有巨大的表面积、表面能较大, 引起系统自由能降低。离子交换吸附是类质同象替换使粘土矿物带永久电荷, 从而粘土矿物吸附异种电荷离子以保证电荷平衡。粘土抗雾的层间有大量的负电荷, 主要为羟基, 可以与金属离子发生配合作用。不同粘土矿物吸附选择性不一样, 这与重金属离子的半径、水合热和电子等因素有关。本研究选用黏土矿物类海泡石、膨润土作为试验药剂进行研究, 其中试验海泡石为酸处理海泡石。

磷酸盐钝化剂分为可溶性磷酸盐和难溶性磷酸盐, 可溶性磷酸盐钝化剂主要有磷酸、磷酸二氢钾和磷酸二氢钙等, 难溶性磷酸盐钝化剂主要有磷石膏、磷矿石、羟基磷灰石等。本研究选用磷酸二氢钙和磷矿粉作为镉钝化剂试验材料。

铁盐类钝化剂有  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{FeCl}_3$  等, 含铁物质已经被公认为 As 的解毒剂, 能有效降低其移动性, 本研究选用硫酸铁作为砷钝化剂试验材料。

### 2.3. 试验方法

污染土壤稳定化流程如下:

- 1) 准确称取过筛供试土壤 50.00 g 加入 200 ml 烧杯中;
- 2) 根据试验需求加入一定比例稳定化药剂;
- 3) 稳定化药剂与土壤混匀后, 加入 50 ml 去离子水, 用玻璃棒搅拌均匀后沉化 7 天;
- 4) 沉化后土壤自然风干并研磨过 20 目筛, 测有效态砷、镉含量。

## 3. 结果与分析

### 3.1. 不同修复剂对土壤有效镉的影响

分别选用海泡石、膨润土、磷酸二氢钙和磷矿粉对镉污染土壤进行稳定化修复试验, 稳定化效果如图 1 所示。由图可知, 土壤中加入上述 4 种稳定化药剂进行稳定化反应后, 土壤有效态 Cd 含量均出现不同程度的降低, 且随着药剂添加比例的提高, 土壤有效态 Cd 含量持续降低, 稳定化效果排序为海泡石最优, 当药剂添加比例为 2.5% 时, 土壤有效态 Cd 含量由 2.48 mg/kg 降低至 1.37 mg/kg, 稳定化率达 45%; 磷酸二氢钙和膨润土次之, 当药剂添加比例为 2.5% 时, 稳定化率分别为 38% 和 35%; 磷矿粉最差稳定化效果最差, 当药剂添加比例为 2.5% 时, 土壤有效态 Cd 含量仅降低 0.59 mg/kg。

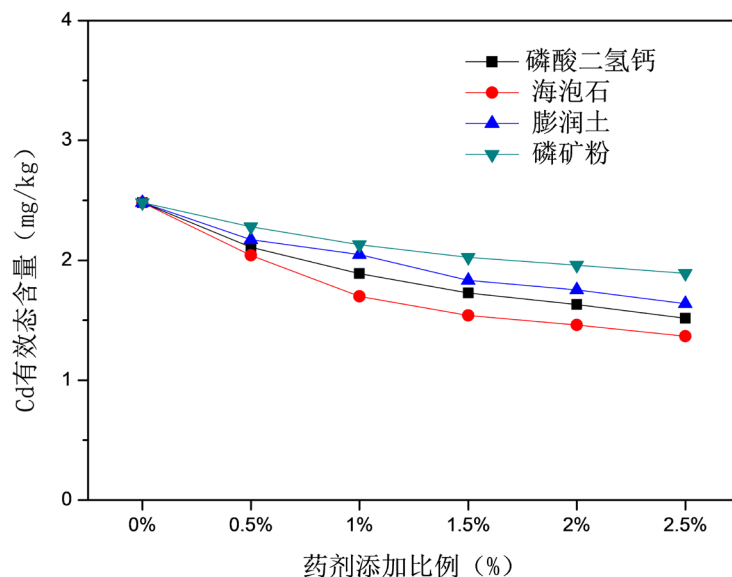


Figure 1. Effects of different chemicals on available cadmium in soil

图 1. 不同药剂对土壤有效 Cd 含量的影响

### 3.2. 不同修复剂对土壤有效砷的影响

分别选用海泡石、膨润土和硫酸铁对砷污染土壤进行稳定化修复试验, 稳定化效果如图 2 所示。由图可知, 土壤中加入上述 3 种药剂稳定化反应后, 土壤有效态 As 含量均出现不同程度的降低, 且随着药剂添加比例的提高, 土壤有效态 As 含量持续降低, 稳定化效果排序为硫酸铁最优, 当硫酸铁添加比例为 2.5% 时, 土壤有效态 As 含量由 11.7 mg/kg 降低至 7.2 mg/kg, 稳定化率达 38%; 海泡石和膨润土对土壤有效 As 含量稳定化效果较差, 稳定化率均低于 20%。

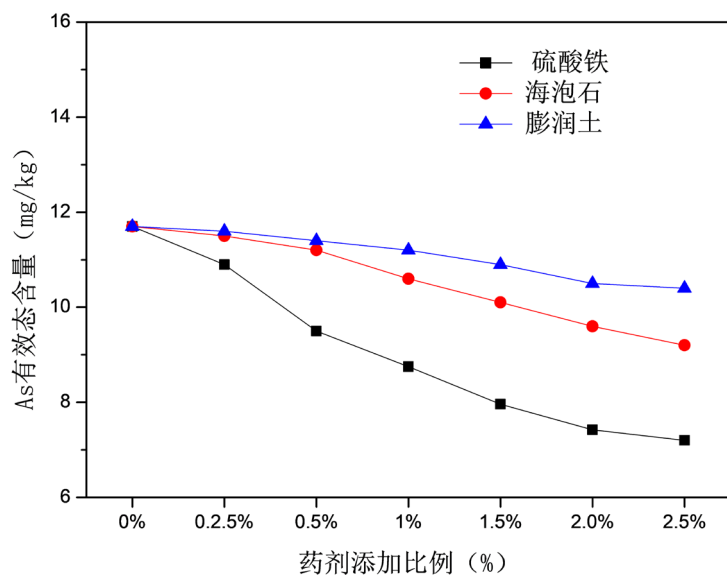


Figure 2. Effects of different chemicals on available arsenic content in soil

图 2. 不同药剂对土壤有效 As 含量的影响

土壤中砷以三价的亚砷酸盐( $\text{AsO}_2^-$ )和五价的砷酸盐( $\text{AsO}_4^{3-}$ )形态存在, As (III)的移动性远大于 As (V),

且毒性较大。铁盐水解一方面可降低土壤 pH 值, 从而降低 As 活性, 另一方面 As 与 Fe 离子结合形成较为稳定的非晶态砷酸铁( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 从而降低土壤中 As 的生物有效性。

### 3.3. 不同修复剂比对土壤有效砷、镉的影响

针对上述试验所得最优钝化剂海泡石和硫酸铁, 通过复配试验, 确定最佳复配配方。供试土壤为镉、砷复合污染土壤, 其中土壤镉总量为 20 mg/kg, 砷总量为 40 mg/kg。

共进行 7 组复配比例, M1~M7, 其中海泡石添加量为 1%~2.5%, 硫酸铁添加比例为  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  与 As 的摩尔比 1:10~1:20, 其他辅助药剂为石灰、磷矿粉等, 用于调节 pH 至 6~8 范围内。

由图 3 可知, 当采用 M2 和 M4 混合比例时, 土壤 As 钝化效果达到最佳; 采用 M4 和 M6 混合比例时, 土壤 Cd 钝化效果达到最佳。综上, 选用 M4 配方, 土壤有效态 As 和 Cd 均能达到较佳, 有效砷和有效镉含量降低均大于 45%。

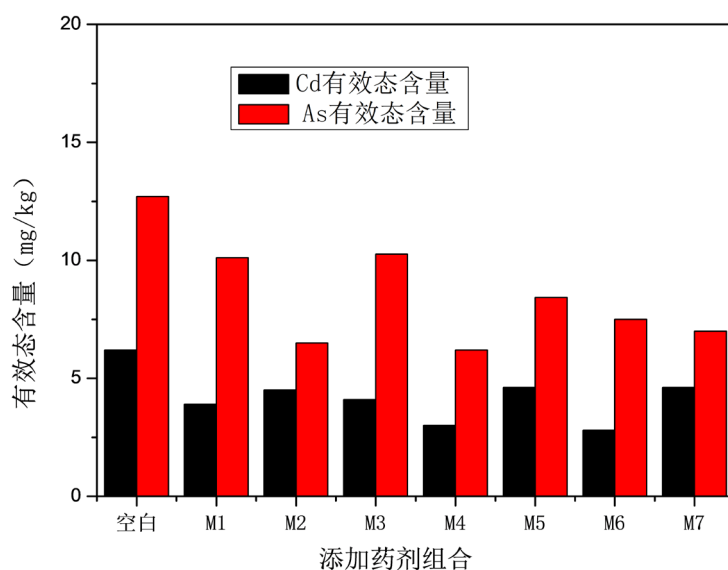


Figure 3. Compound test results of the soil with cadmium and arsenic pollution  
图 3. 土壤镉砷复合污染复配试验结果

## 4. 结论

以镉砷复合污染土壤为研究对象, 通过筛选及复配试验, 优化出适用于镉砷复合污染土壤的“钙基 + 铁基 + 磷基”钝化剂复配配方, 有效解决土壤镉砷复合污染难题。

1) 在镉污染土壤中施加海泡石, 能显著降低土壤有效态 Cd 含量, 稳定化药剂对土壤镉的钝化效果, 排序为: 海泡石 > 磷酸二氢钙 > 膨润土 > 磷矿粉。

2) 在砷污染土壤中施加硫酸铁, 能显著降低土壤有效态 As 含量, 但硫酸铁水解产酸影响土壤 pH, 需辅以碱性药剂使用。

3) 在镉砷复合污染土壤中, 通过施加一定比例海泡石和硫酸铁为主的药剂, 能显著降低土壤有效态 Cd 和有效态 As 含量, 稳定化率达 45% 以上。

## 基金项目

典型矿种尾矿重金属释放特点与污染规律研究, 国家重点研发计划课题(2018YFC1801701)。

## 参考文献

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11.
- [2] 彭欧, 周靖恒, 喻崑伦, 等. 硅硫材料对复合污染土壤镉砷赋存形态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(2): 294-303.
- [3] 汤志涛. 重金属污染土壤修复技术研究现状与展望[J]. 广东化工, 2020, 1(47): 110-111.
- [4] 王乃丽, 魏彤宇, 商晓甫, 等. 稳定化技术在铅砷复合污染土壤修复中的应用[J]. 化工环保, 2021, 1(41): 66-70.
- [5] 韦亮, 孙立永, 田雪, 等. 干湿交替下生物炭对复合污染土壤中镉砷有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2021, 1(35): 341-347.
- [6] 徐珺, 曾敏, 王光军, 等. 2 种组配改良剂修复镉砷复合污染稻田土壤的研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 2008-2013.
- [7] 徐婧婧, 李也, 王维仪. 重金属污染土壤原位钝化修复材料的最新研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, 7(41): 852-855.
- [8] 卢聪, 李青青, 罗启仕, 等. 场地土壤中有效态砷的稳定化处理及机理研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 298-304.
- [9] 骆文轩, 宋肖琴, 陈国安, 等. 田间施用石灰和有机肥对水稻吸收镉的影响[J]. 水土保持学报, 2020, 3(34): 232-237.
- [10] 熊静, 郭丽莉, 李书鹏, 等. 镉砷污染土壤钝化剂配方优化及效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1909-1918.
- [11] 刘玉玲, 朱虎成, 彭鸥, 等. 玉米秸秆生物炭固化细菌对镉砷吸附[J]. 环境科学, 2020, 9(41): 4322-4332.
- [12] 杜衍红, 王向琴, 刘传平, 等. 铁改性木本泥炭对镉砷复合污染稻田的修复效果研究[J]. 农业现代化研究, 2021, 2(42): 311-320.
- [13] 王诗龙, 曾敏, 周航, 等. 四种改良剂对复合污染土壤 Cd、As 的钝化效果研究[J]. 环境科学与管理, 2020, 4(45): 77-81.
- [14] 温小情, 林亲铁, 肖荣波, 等. 镁基膨润土和水泥对砷铅复合污染土壤的钝化效能与机理研究[J]. 环境科学学报, 2020, 9(40): 3397-3404.
- [15] 徐琦, 李也, 王维仪. 重金属污染土壤固化稳定化药剂研究进展[J]. 山东化工, 2021, 8(50): 257-261.