

文章编号:2095-0411(2017)01-0046-04

## 固化剂对 Cd 污染土壤的固化效果研究

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:**为研究 Cd 污染土壤固化/稳定化最优的药剂配比,以 Cd 污染土壤为研究对象,通过正交试验向土壤中添加波特兰水泥,磷酸二氢钙,硅藻土和高岭土 4 种固化剂,以固化/稳定后土壤中 Cd 的浸出质量浓度为评价指标,确定最优的药剂配比。实验结果表明:对 Cd 的固化能力较好的是波特兰水泥,可减少 Cd 的浸出量 65.9%。对 Cd 最佳的药剂配比为:波特兰水泥与磷酸二氢钙的用量均为 8.0%,硅藻土的用量为 6.0%,高岭土的用量为 4.0%。

**关键词:**固化剂;土壤;重金属;Cd

中图分类号:X 53

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.01.008

## Study on Stabilizing Effects of Curing Agents on Cd-Contaminated Soil

WANG Jinheng, ZHANG Feng'e, DONG Liangfei  
(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** To study the optimal ratio of agents in solidifying/stabilizing Cd-contaminated soil, orthogonal experiments were conducted by adding curing agents, namely, Portland cement, monocalcium phosphate, diatomite, kaolin into Cd-contaminated soil, to determine an optimal agent mixing ratio by evaluating the leaching concentration of Cd in the solidified/stabilized soil. The main results of the experiments were as follows: Portland cement showed the best effect on reducing the leaching concentration of Cd by 65.9%. The best ratio of Cd were as follows: the amount of Portland cement, monocalcium phosphate, diatomite and kaolin were 8.0%, 8.0%, 6.0%, 4.0%, respectively.

**Key words:** curing agents; soil; heavy metal; Cd

土壤重金属污染具有隐蔽性、滞后性、累积性和不可逆转性等特点,对环境和人体具有很大的危害,因此,土壤重金属污染的防治和修复一直是国内外研究的重点和难点<sup>[1]</sup>。固化/稳定化法,即施用固化剂,如波特兰水泥、石灰等,可促使土壤中 Cd、Pb、Zn 和 Cu 等重金属形成沉淀,从而降低其迁移性,该方法因具有成本低、施工方便、适用性广等优点,而被广泛应用于重金属污染土壤的修复治理<sup>[2]</sup>。目前,常用的固化剂主要有磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、粘土矿物和有机物质等,不同固化剂对重金属的固化效果不同,如 Lee 等<sup>[3]</sup>使用含有 CaCO<sub>3</sub>的牡蛎壳粉有效降低了 As、Pb 和 Cu 的浸出,施尧等<sup>[4]</sup>通过化学提取和淋溶实验发现用含 P 材料修复污染土壤后,土壤中 Pb 和 Cu 显著下降。

目前,筛选高效、廉价的固化剂是重金属污染土壤修复的主要研究方向。波特兰水泥是一种廉价易得的固化剂,由于硅酸三钙及硅酸二钙可与水反应生成胶凝状的含水硅酸钙,因此具有较好的修复效果<sup>[5]</sup>;磷酸

收稿日期:2016-06-12。

基金项目:龙城英才项目(2014150)。

作者简介:王金恒(1993—),男,江苏徐州人,硕士生。通讯联系人:张凤娥(1964—),E-mail:00001606@cczu.edu.cn

盐可与重金属离子形成难溶的磷盐矿物,降低重金属活性;高岭土具有良好的吸附性和化学稳定性;而硅藻土具有多孔性和较大的比表面积,在处理废水中的重金属方面有较多应用<sup>[6]</sup>。因此,本文选取波特兰水泥,磷酸二氢钙,硅藻土和高岭土 4 种固化剂,以 Cd 污染土壤为研究对象,通过正交试验,研究固化剂对重金属的固化效果,并确定最优的药剂配比,以期为土壤重金属污染防治与修复的工程应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

土样采自江苏省常州市某大学校园土表层 0~20cm 土壤,将采集的土壤样品破碎、风干后过 2mm 筛,储存备用。其基本理化性质如下:pH 为 4.89,含水率为 17.7%,土壤有机质含量为 25.27g·kg<sup>-1</sup>,土壤全 Cd 的含量为 0.38mg·kg<sup>-1</sup>。与土壤环境质量标准(GB 15618—1995)对比可以发现,重金属 Cd 含量未超出该标准规定的三级标准值,将重金属 Cd 以分析纯重金属盐类物质溶液的形式喷施入土壤,充分混匀后平衡 1 个月,模拟 Cd 污染土壤(Cd 含量为 50g·kg<sup>-1</sup>),其浸出质量浓度为 2.831mg·L<sup>-1</sup>,超出《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别(GB 5085.3—2007)》规定的 1mg·L<sup>-1</sup>。

实验选用固化剂为波特兰水泥(P. O 42.5R,湖北亚东水泥有限公司),磷酸二氢钙(AR,国药集团化学试剂有限公司),硅藻土(CP,江苏强盛功能化学股份有限公司),高岭土(CP,上海润捷化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

实验方法 1:准确称取 100g 土壤多份,置于烧杯中,设置 4 组实验,每组分别添加波特兰水泥、磷酸二氢钙、硅藻土和高岭土,且 4 组实验的添加量均为 0、2.0、4.0、8.0、16.0g·kg<sup>-1</sup>,以 0g·kg<sup>-1</sup>作为对照,每组设置 3 次重复实验。加入固化剂后,搅拌均匀,搅拌过程中加入适量去离子水,保持土壤含水率 30%左右,室温下熟化平衡 1~2 周后,测定土壤 pH,并参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法(HJ/T299—2007)》进行浸出实验,根据《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别(GB 5085.3—2007)》以及固化/稳定化效率评价重金属的固化效果。

实验方法 2:按照实验方法 1,仅改变 4 种固化剂的添加比例,采用 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交试验确定固化剂的添加比例,平行试验 3 次,取平均值。正交试验因素水平见表 1。

表 1 因素水平表					%
因素水平	波特兰水泥	磷酸二氢钙	硅藻土	高岭土	
水平 1	2	2	2	2	
水平 2	4	4	4	4	
水平 3	8	8	6	6	

说明:水平的取值为固化剂在污染土壤中的投加量(质量比)。

1.3 测定方法

土壤 pH 用酸度计(PHB-9901,上海雷磁)测定,固液比值为 1:2.5;土壤的消解采用微波消解仪(MDS-8G,上海新仪)消解;重金属的浓度采用火焰原子吸收光谱仪(novAA300/FL,德国耶拿分析仪器股份公司)测定<sup>[7]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 单一固化剂对土壤 pH 的影响

土壤 pH 是土壤中重金属离子形态和生物有效性的影响因素之一,研究不同固化剂添加量下对土壤 pH 的变化规律,比较 4 种固化剂对土壤 pH 的影响。由图 1 可以得出,波特兰水泥、磷酸二氢钙、硅藻土和高岭土对土壤 pH 均产生了影响:随着 4 种固化剂添加量的增加,土壤 pH 均有所升高,在施加量为 16.0g·kg<sup>-1</sup>

时,pH 分别达到 6.21、4.96、5.74、5.18。4 种固化剂中,对土壤 pH 影响较大的为波特兰水泥和高岭土,硅藻土与磷酸二氢钙对土壤 pH 影响较小。土壤 pH 的升高,可使土壤溶液中的  $\text{OH}^-$  增加,从而降低土壤中重金属离子的活化度<sup>[8]</sup>。

## 2.2 单一固化剂对 Cd 固化效果的影响

研究不同固化剂添加量下土壤浸出液中重金属的含量,比较固化剂的种类及添加量对土壤中 Cd 固化效果的影响。

由图 2 可得:波特兰水泥、磷酸二氢钙、硅藻土和高岭土对降低土壤中 Cd 的浸出量均有着不同程度的固化效果。随着固化剂用量增加,固化效果越好,在其用量达到  $16.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,Cd 的浸出质量浓度分别降低至  $0.96$ 、 $1.7$ 、 $2.2$  和  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,浸出量分别减少了  $65.9\%$ 、 $36.6\%$ 、 $19.1\%$  和  $11.6\%$ 。对比得出,4 种固化剂中,波特兰水泥对 Cd 的固化效果最好,处理后 Cd 的浸出质量浓度低于国家规定的标准  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,磷酸二氢钙的效果仅次于波特兰水泥。

波特兰水泥对 Cd 浸出的抑制作用最好,这可能与波特兰水泥本身的水化反应有关。波特兰水泥的加入使土壤的 pH 升高,有利于重金属形成氢氧化物沉淀并增强土壤中黏粒、有机质或氧化物的吸附能力,从而减少土壤中重金属的溶出,降低重金属的迁移<sup>[9]</sup>。水泥水化反应后生成的水化产物,如 C—S—H、CH 等,对土壤颗粒的胶结和包裹以及对 Cd 离子的吸附等作用,也是波特兰水泥固化效果显著的主要原因之一<sup>[10]</sup>。

磷酸二氢钙固化 Cd 的机理主要有吸附、沉淀和共沉淀等,相关研究表明,磷酸二氢钙在修复重金属的过程中形成的沉淀物溶解度非常小,这些沉淀物在自然环境中十分稳定,除此之外,磷酸二氢钙固定 Cd 的过程中还发生了表面吸附和络合等作用,因此有效降低了土壤中重金属的浸出质量浓度<sup>[11-12]</sup>。

高岭土和硅藻土对重金属也有一定的固化效果,主要原因是粘土矿物具有良好的吸附性或多孔性等特点,可直接物理吸附土壤中的重金属离子,或者其中的阳离子与土壤中的重金属进行了离子交换和化学反应,进而抑制了重金属的活性<sup>[13]</sup>。

## 2.3 正交试验对 Cd 固化效果的影响

根据表 1 的各因素及水平,通过正交试验得出 Cd 固化/稳定化后的浸出质量浓度,结果见表 2,针对正交试验结果进行的极差分析见表 3。

表 2 正交试验结果

实验号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cd 浸出质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1.27	1.22	1.06	1.28	1.21	0.96	1.08	1.13	0.92

由表 2 和表 3 可以得出,对于 Cd 的浸出质量浓度,各因素的影响顺序为:磷酸二氢钙(0.23)、波特兰水泥(0.14)、高岭土(0.07)和硅藻土(0.02)。与施加单一固化剂的结果不同,正交试验中磷酸二氢钙是抑制 Cd 浸出质量浓度的主要影响因素,其可能原因是,

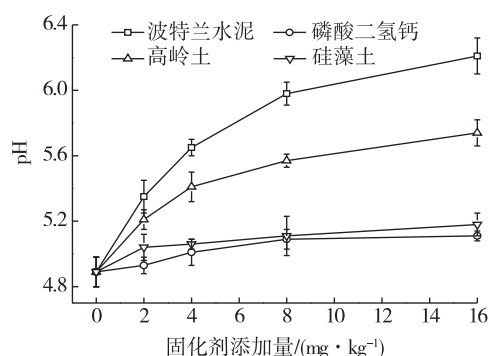


图 1 固化剂对土壤 pH 的影响

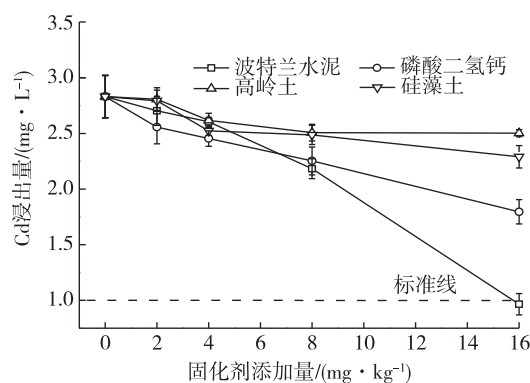


图 2 固化剂对土壤中 Cd 的固化效果

表 3 正交试验极差分析

	波特兰水泥	磷酸二氢钙	硅藻土	高岭土
$K_1$	1.18	1.21	1.12	1.13
$K_2$	1.15	1.19	1.14	1.09
$K_3$	1.04	0.98	1.12	1.16
R(极差)	0.14	0.23	0.02	0.07

固化剂之间参与竞争重金属的能力不同,磷酸二氢钙固定Cd的机理是将土壤中不稳定形态的Cd转化为较稳定的磷酸盐沉淀,这种反应能迅速完成,而波特兰水泥中的硅酸三钙及硅酸二钙在常温下的水化反应速度较慢,与磷酸二氢钙相比竞争Cd的能力较弱<sup>[14]</sup>。

通过各因素的K值变化情况可以得出,磷酸二氢钙、波特兰水泥、高岭土和硅藻土的最佳因素水平分别为3、3、3、2,即磷酸二氢钙与波特兰水泥的用量均为8.0‰、硅藻土的用量为6.0‰、高岭土的用量为4.0‰时对Cd的处理效果最佳。

### 3 结 论

1)波特兰水泥、磷酸二氢钙、硅藻土和高岭土对土壤中重金属Cd的固化均有一定的效果,随着施加量的增加,对土壤中Cd的固化效果越好,以Cd浸出质量浓度低于国家规定的标准值为界限,波特兰水泥对土壤中Cd的固化效果最好,且对土壤的pH影响较大,施加量为 $16.0\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,可减少Cd的浸出量65.9%,磷酸二氢钙对Cd也有一定的效果。

2)正交试验中,各因素对Cd浸出质量浓度的影响顺序为:磷酸二氢钙、波特兰水泥、高岭土和硅藻土。对Cd最佳的药剂配比为:波特兰水泥与磷酸二氢钙的用量均为8.0‰、硅藻土的用量为6.0‰、高岭土的用量为4.0‰。

### 参考文献:

- [1]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.
- [2]SUMAN R D S, APARNA C, REKHA P, et al. Stabilization and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: An overview[J]. Land Contamination and Reclamation, 2005, 13(1): 23-48.
- [3]LEE K Y, MOON D H, LEE S H, et al. Simultaneous stabilization of arsenic, lead, and copper in contaminated soil using mixed waste resources[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 69(6): 1813-1820.
- [4]施尧,曹心德,魏晓欣,等. 含磷材料钝化修复重金属Pb、Cu、Zn复合污染土壤[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2011, 29(3): 62-68.
- [5]CHEN Q Y. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review[J]. Waste Manage, 2009, 29(23): 390-403.
- [6]陈炳睿,徐超,吕高明,等. 6种固化剂对土壤Pb Cd Cu Zn的固化效果[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1330-1336.
- [7]鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 30-35.
- [8]丁凌云,蓝崇钰,林建平,等. 不同改良剂对重金属污染农田水稻产量和重金属吸收的影响[J]. 生态环境, 2006, 15(6): 1204-1208.
- [9]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计分布的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4): 123-126.
- [10]徐小希,陈胡星,刘浩,等. 水泥基材料对铬污染土壤的固化/稳定化研究[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 132-135.
- [11]CAO X D, DIMITRIS D, XU X F, et al. Immobilization of lead in shooting range soils by means of cement quicklime and phosphate amendments[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2008, 15(2): 120-127.
- [12]LIANG Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Biochar-and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: implication simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater[J]. Environ Sci Pollut Res, 2014, 21: 4665-4674.
- [13]吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 106-109.
- [14]丁振亮,赵玲,续晓云,等. 改性天然磷灰石促进Pb/Zn复合污染土壤的稳定化修复[J]. 环境化学, 2015, 34(6): 1049-1056.

(责任编辑:李艳)