



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103551376 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310533691. 7

(22) 申请日 2013. 10. 30

(71) 申请人 环境保护部华南环境科学研究所

地址 510655 广东省广州市天河区员村西街
七号大院

(72) 发明人 陈志良 林亲铁 彭晓春 蒋晓璐

冯浩林 赵述华 雷国建

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

限公司 44205

代理人 郑莹

(51) Int. Cl.

B09C 1/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,本发明方法将矿区重金属污染土壤中加入粉煤灰、干化污泥,混合均匀,优选放置一年,获得初步稳定化处理的土壤;将初步稳定化处理后的土壤中加入花生壳,混合均匀,即可。通过模拟雨水淋溶实验、重金属形态分析、植物的萌发率和长生等实验分析稳定化的效果,各项检测指标均显示出较优的稳定化效果,因检测了多方面因素,可更好地防止不良的意外反馈情况发生。本发明所采用的稳定剂来源比较广泛,价格比较低廉,把它应用于矿山废渣场的修复中,以废治污,同时具有良好的经济效益和环境效益。

1. 一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - 1) 将矿区重金属污染土壤中加入粉煤灰、干化污泥,混合均匀,进行初步稳定化处理;
 - 2) 将初步稳定化处理后的土壤中加入花生壳,混合均匀,即可。
2. 根据权利要求1所述的一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,其特征在于:
步骤1) 所述加入粉煤灰的量为矿区重金属污染土壤重量的5~20%。
3. 根据权利要求1所述的一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,其特征在于:
步骤1) 所述加入粉煤灰的量为矿区重金属污染土壤重量的5~20%。
4. 根据权利要求1所述的一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,其特征在于:
步骤2) 所述加入花生壳的量为矿区重金属污染土壤重量的0.5~2%。
5. 根据权利要求1所述的一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,其特征在于:
步骤2) 所述花生壳的直径不大于2mm。

一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及矿区重金属污染治理技术领域,属于重金属污染土壤修复领域。

背景技术

[0002] 长期以来,金属矿山选矿厂的尾矿废渣处理与处置一般都是采用尾矿库的方式存积废渣,不仅占用大量的土地,污染土壤、地表水、地下水,而且很多尾矿库超期或超负荷使用,使尾矿库存在极大安全隐患,另外尾矿库修筑和维护管理也需投入大量的资金。目前,国内外治理土壤重金属污染的途径归纳起来主要有 3 种:一是改变重金属在土壤中的赋存状态,使其稳定或固定,降低其活性,使其钝化,脱离食物链,以降低其在环境中的迁移性和生物可利用性;二是利用各种技术从土壤中去重金属,达到回收和减少土壤中重金属的双重目的;三是利用各种防渗材料,如水泥、粘土、石板、塑料板等,将污染地区与未污染地区隔离,以减少或阻止重金属的迁移和扩散。围绕这 3 种治理途径,各国相继开发了物理、化学和生物治理方法。各种方法的选择依赖于土壤性质、污染程度、最终用途和成本效益分析。目前,国内外对于重金属污染土壤的修复从大的方面主要分为两类:原位修复和异位修复。金属矿区及周边地区的重金属污染土壤修复一般采用原位修复的方式,主要包括物理技术:客土和翻土法、热处理法、电化学法、隔离包埋法等;化学技术:固定/稳定化、化学淋洗、化学氧化/还原等;生物修复技术:植物修复、微生物修复等,这些方法各有优缺点。隔离包埋法处理费用最低,但是仅将重金属进行了隔离,对矿区土壤生态仍存在潜在风险;电化学法较不成熟,只适用于小面积污染,现场操作难度大;热处理法不适合现场操作,处理费用高、适用范围窄;化学法容易改变土壤的性质、造成二次污染;利用超积累植物进行植物修复是目前重金属污染土壤治理技术的研究热点,但此项仍存在一些不足之处,特别是大部分超积累重金属的植物一般植株矮小、生长缓慢、生物量低、因而修复效率低、所需时间长,而且对重金属污染严重的矿区土壤,超积累植物一般很难直接生长;微生物修复法利用的载体是微生物活体,污染物的非连续分布会隔断微生物运动,因此处理周期长,且与土著微生物竞争有机营养物,容易失去活性。

[0003] 固化/稳定化技术(solidification/stabilization,简称 S/S 技术)就是加入添加剂改变土壤的理化性质,通过重金属的吸附或(共)沉淀作用改变其在土壤中的存在形态,降低重金属在土壤环境中的浸出毒性、生物有效性和溶解迁移性,减少由于雨水淋溶或渗滤对动植物造成危害。由于 S/S 技术具有费用低、修复时间短、可处理多种复合重金属污染、易操作等优点,所以它成为一种较成熟且经济有效的重金属污染土壤的修复治理技术。对于高浓度污染的土壤经过固化/稳定化处理后,可以种植超积累植物,通过稳定化处理后植物生物量的增加来提高植物富集重金属的总量,达到修复的目的,同时有利于矿区的生态恢复;对于中低浓度污染的土壤经过固化/稳定化处理后,可以种植一些农作物,降低作物中重金属的含量,使其达到可食用的安全标准,实现土地的生产利用。

[0004] 目前,常用的土壤固化/稳定剂主要有:水泥、石灰、粉煤灰、硅肥、碳酸钙等碱性物质;磷矿石、羟基磷灰石、磷酸氢钙等磷酸盐;沸石、膨润土等粘土矿物;城市污泥,农家

肥、绿肥、泥炭等有机肥料。表 1 概述了几种固化 / 稳定剂处理重金属的研究与应用。目前,一些工业副产品、环境风险较低的矿物粉末、农业生产的废料残渣在重金属污染原位钝化应用上得到关注,但就不同稳定剂组合对重金属复合污染的稳定化效果研究的还不够。

[0005] 表 1 固化 / 稳定剂的研究与应用

固化/稳定剂成分	稳定的重金属	固化效果
水泥+硅粉+粉煤灰+磨细矿渣+ 偏高岭土+碱激发剂、 石膏+石灰+飞灰、 水泥+粉煤灰+生石灰、 粉煤灰+石灰、 火山灰+石灰等	As、Cd、Pb、 Ni、Zn、Cr 等	发生水化反应,逐渐凝结和硬化,提高土壤 pH,通过包封、吸附或共沉淀重金属,使重金属转化为溶解度较低的氢氧化物或碳酸盐沉淀。
骨炭+沸石、 赤泥、 膨润土、 粘土矿物等	Cr、Pb、Zn、 Cu、Hg 等	沸石通过离子交换吸附降低土壤中重金属的生物有效性。膨润土对重金属的吸附机理主要在于蒙脱石阳离子的交换吸附特性。
家禽粪便、 秸秆、 有机肥等	Cd、Ni、Cd、 Hg、Zn、Pb 等	与土壤中的离子发生交换反应;腐殖酸与金属离子发生的络合(螯合)反应,降低重金属的有效态。
硫酸亚铁、 磷酸盐、 磷酸二氢钙	Cr、As、Cd、 Pb、Ni、Zn 等	Fe ²⁺ 的强还原性可以将 Cr ⁶⁺ 还原为 Cr ³⁺ ,降低其在土壤中的生物毒性及迁移能力。磷酸盐主要是诱导重金属吸附、与重金属生成沉淀。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法。

[0007] 本发明所采取的技术方案是：

一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,包括以下步骤：

- 1) 将矿区重金属污染土壤中加入粉煤灰、干化污泥,混合均匀,进行初步稳定化处理；
- 2) 将初步稳定化处理后的土壤中加入花生壳,混合均匀,即可。

[0008] 进一步的,步骤 1) 所述加入粉煤灰的量为矿区重金属污染土壤重量的 5 ~ 20%。

[0009] 进一步的,步骤 1) 所述加入粉煤灰的量为矿区重金属污染土壤重量的 5 ~ 20%。

[0010] 进一步的,步骤 2) 所述加入花生壳的量为矿区重金属污染土壤重量的 0.5 ~ 2%。

[0011] 进一步的,步骤 2) 所述花生壳的直径不大于 2mm。

[0012] 本发明的有益效果是：

本发明采用石灰、粉煤灰、干化污泥、粉碎花生壳为添加剂,通过不同的稳定化配方,对土壤进行稳定化处理,形成稳定化的优化配方。通过模拟雨水淋溶实验、重金属形态分析实验以及植物的萌发率来分析它的稳定化效果,通过处理后各项指标的测定、对比分析,以确

定较优的稳定化配方,可更好地防止其他意外的不良反馈情况发生。

[0013] 本发明在稳定化处理后通过种植实验,统计不同处理组的植物萌发与生长情况,可为矿区土壤稳定化处理后对植物萌发与生长的生态效应提供参考。

[0014] 本发明所采用的稳定剂来源比较广泛,价格比较低廉,把它应用于矿山废渣场的修复中,以废治污,同时具有良好的经济效益和环境效益。

附图说明

[0015] 图 1 为稳定化处理后矿渣中不同形态 As 含量的变化图,EXC 表示可交换态,CA 表示醋酸结合态,FeM₀x 表示铁锰氧化物结合态,OM 表示有机结合态,RES 表示残渣态;

图 2 为稳定化处理后矿渣中不同形态 Pb 含量的变化图,EXC 表示可交换态,CA 表示醋酸结合态,FeM₀x 表示铁锰氧化物结合态,OM 表示有机结合态,RES 表示残渣态;

图 3 为稳定化处理后矿渣中不同形态 Zn 含量的变化图,EXC 表示可交换态,CA 表示醋酸结合态,FeM₀x 表示铁锰氧化物结合态,OM 表示有机结合态,RES 表示残渣态;

图 4 为不同处理后淋滤液中 As 的含量图;

图 5 为不同处理后淋滤液中 Pb 的含量图;

图 6 为不同处理后淋滤液中 Zn 的含量图。

具体实施方式

[0016] 一种矿区重金属污染土壤稳定化处理的方法,包括以下步骤:

- 1) 将矿区重金属污染土壤中加入粉煤灰、干化污泥,混合均匀,进行初步稳定化处理;
- 2) 将初步稳定化处理后的土壤中加入花生壳,混合均匀,即可。

[0017] 步骤 1) 所述加入粉煤灰的量优选为矿区重金属污染土壤重量的 5 ~ 20%。

[0018] 步骤 1) 所述加入粉煤灰的量优选为矿区重金属污染土壤重量的 5 ~ 20%。

[0019] 步骤 1) 所述混合均匀后,优选放置一年,获得初步稳定化处理的土壤。

[0020] 步骤 2) 所述加入花生壳的量优选为矿区重金属污染土壤重量的 0.5 ~ 2%。

[0021] 步骤 2) 所述花生壳的直径优选为不大于 2mm。

[0022] 实施例 1

一、取材

重金属污染土壤:用长宽高为 54cm×42cm×30cm 的长方形塑料箱从矿区混合矿渣堆进行多点采样采集 8 箱矿渣混合样,把它们混合在一起,搅拌均匀,然后平均的分装到每个箱子中,每箱装的深度约为 25cm,体积约为 0.048m³,重量约 76kg,在每个塑料箱的侧面钻一小孔,并用带塑胶管的橡胶塞塞紧,使每箱矿渣稍微倾斜放置,用水样瓶收集淋滤液。

[0023] 固化-稳定剂材料:石灰从市场购买;粉煤灰取自广州某燃煤电厂脱硫粉煤灰;污泥取自广州某生活污水处理厂堆肥后的污泥干化产品,重金属含量满足《农用污泥中污染物控制标准》;花生壳从当地农贸市场购得,洗净、烘干,再用粉碎机粉碎过 2mm 筛,主要成分为粗纤维素、可溶性碳水化合物、粗蛋白质、粗脂肪等。

[0024] 二、前期稳定化处理

采集回来的 8 箱混合矿渣样品每两箱作为一个平行实验,其中两箱作为空白对照记为 CK₁、CK₂;其他按矿渣的质量比加入一定量的石灰、粉煤灰、干化污泥,两箱加入 5% 石灰和

10% 粉煤灰记为 A₁、A₂，两箱加入 10% 粉煤灰和 10% 干化污泥记为 B₁、B₂，另外两箱加入 5% 石灰和 10% 干化污泥记为 C₁、C₂，处理深度约 20cm，搅拌使其混合均匀。放置一年后，在添加粉碎花生壳之前，每箱取出部分混合样，分析测定其基本理化性质和重金属含量测定，主要测定结果如表 2。

[0025] 表 2 经前期稳定化处理的矿渣的理化性质和重金属含量

处理编号	pH	有机质 (mg/g)	As (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
CK ₁	5.78	11.05	28034.62	76.50	579.34
CK ₂	5.86	10.33	28834.76	75.48	587.02
A ₁	7.80	12.62	28329.66	74.60	586.20
A ₂	7.72	12.38	28234.45	76.54	566.10
B ₁	7.43	28.69	28083.86	72.54	561.76
B ₂	7.41	29.27	28553.07	75.22	587.54
C ₁	7.48	24.10	28980.64	74.50	567.38
C ₂	7.57	25.25	28255.04	75.76	571.62
土壤环境质量标准 (GB15618-1995, 三级)	>6.5	/	40	500	500

从表 2 可知，未经前期稳定化处理的矿渣 pH 小于 6.5，呈现一定的酸性，而且有机质含量也比较低。前期稳定化处理后，矿渣的 pH 升高至中性以上，有机质含量显著增加，提高了矿渣肥力，有利于矿区生态复垦。其中石灰和粉煤灰的添加对矿渣的 pH 升高最明显，添加干化污泥后矿渣的有机质含量明显增加。从重金属含量的检测结果可知，经和未经前期稳定化处理的 As、Zn 的含量均超过土壤环境质量三级标准 (GB15618-1995) 设定的标准值，其中 As 超标最严重，最大超标率为 723.5 倍，Zn 的含量只是轻微的超标。

[0026] 上述测定数据说明，固化 - 稳定剂材料粉煤灰、石灰和干化污泥的两两结合使用都可以改善矿渣的 pH 值、提高有机质的含量。

[0027] 三、稳定化处理及稳定化处理后不同形态的重金属含量测定

i 稳定化处理

经前期稳定化处理后，按矿渣质量比分别往 CK₂、A₂、B₂、C₂ 中加入 1% 粉碎花生壳，分别改记为 CK₃、A₃、B₃、C₃，搅拌均匀使其充分反应 3d 后，进行不同形态重金属的含量测定。

[0028] ii 不同形态的重金属含量测定

重金属通常以 5 种不同的形态存在：① 可交换态：易于迁移转化、能被植物吸收；② 碳酸盐结合态：受土壤环境条件特别是 pH 的影响，容易释放到环境中；因此，可交换态和碳酸盐结合态金属对人类和环境危害较大；③ 铁锰氧化物结合态和④ 有机结合态：较为稳定，但在外界条件变化时也可释放出来；⑤ 残渣态：金属元素性质稳定，在自然界正常条件下不易释放。因此，将重金属从活性较高形态向活性较低、较稳定的形态迁移和转变，是降低重金属危害性的有效途径。

[0029] ① 不同形态 As 的含量测定

分别从 CK₁、CK₃、A₁、A₃、B₁、B₃、C₁、C₃ 中取出小部分矿渣,风干,磨碎,过筛,用于重金属 As 形态分析实验,对比分析不同形态重金属之间的转化,测定结果如图 1 所示。

[0030] 从图 1 可以看出,矿渣经 B₃ 组中的稳定化处理,残渣态 As 含量上升最显著,增幅为 8.4%,含量最高,且可交换态 As、有机结合态 As 含量下降最显著,含量最低,分别降低了 65.6%、87.7%。

[0031] 测定结果说明,同时添加粉煤灰、干化污泥和花生壳的联合使用,能最好地将矿渣中可交换态 As、有机结合态 As 向残渣态 As 转化,即粉煤灰、干化污泥和花生壳的联合使用能最好地固化-稳定化重金属 As。

[0032] ② 不同形态 Pb 的含量测定

稳定化处理后,对矿渣中的重金属 Pb 形态进行分析测定,测定结果如图 2 所示。

[0033] 从图 2 可以看出,与空白对照相比,经不同稳定化处理后可交换态 Pb 含量变化不明显,醋酸结合态 Pb 含量略有增加。不同稳定剂对 Pb 的形态转化不同,A₃ 处理中铁锰氧化物结合态 Pb 增加量最大,增幅为 31.3%,A₁ 处理中有机结合态 Pb 含量降低最显著,降幅为 47.1%。但不管经过哪种稳定化处理,该矿渣中 Pb 含量总和都没有超出土壤环境质量标准(GB15618-1995,三级)。可能在 Pb 含量本身很低的情况下,各稳定化处理组对 Pb 形态的改变能力得不到较好体现。

[0034] ③ 不同形态 Zn 的含量测定

稳定化处理后,对矿渣中的重金属 Zn 形态进行分析测定,测定结果如图 3 所示。

[0035] 从图 3 可以看出,与空白对照相比,经稳定化处理后,可交换态 Zn 含量变化不明显,醋酸结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Zn 含量略有降低,残渣态 Zn 含量增加。其中,A₁ 处理中可交换态 Zn、铁锰氧化物结合态 Zn、有机结合态 Zn 降幅最大,分别降低 61.4%、84.2%、62.1%,残渣态 Zn 含量增加最显著,增幅为 44.8%。

[0036] 测定结果说明,添加石灰和粉煤灰能最好地将矿渣中的可交换态 Zn、铁锰氧化物结合态 Zn、有机结合态 Zn 转化为残渣态 Zn。

[0037] 三、淋滤液中 As、Pb、Zn 含量的测定

分别对前期稳定化处理、稳定化处理后第 3 天、33 天、63 天的矿渣进行第一次、第二次、第三次和第四次淋滤实验,收集淋滤液,分析测定淋滤液中重金属 As、Pb、Zn 的含量,测定结果如图 4~6 所示。

[0038] 从图 4 中可以看出,所有淋滤液中 As 含量都比较高,其含量超过地表水 III 类标准(GB3838-2002)限值 0.05 mg·L⁻¹ 的 29.6~70.8 倍。但经 B₃ 组的稳定化处理后,淋滤液中 As 含量下降最显著,经稳定化处理 63 天后降幅为 57.4%。说明同时添加粉煤灰、干化污泥和花生壳后对 As 的稳定化效果最好,能显著的降低矿渣中重金属 As 随雨水的迁移扩散;

从图 5 中可看出,前期稳定化处理就能较好减少淋滤液中 Pb 的含量,尤其是经 B₃ 组的前期稳定化处理后,淋滤液中 Pb 含量下降最显著,说明粉煤灰和干化污泥的混合物可以较好地降低矿渣中重金属 Pb 随雨水的迁移扩散。

[0039] 从图 6 中可看出,所有淋滤液中 Zn 含量都未超过地表水 III 类标准

(GB3838-2002) 的浓度限值 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明经不经过稳定化处理, 其对环境的危害都不大。

[0040] 四、矿渣对植物萌发与生长的影响

为研究不同的稳定化处理对植物萌发与生长的生态效应, 分别在 CK_1 、 CK_3 、 A_1 、 A_3 、 B_1 、 B_3 、 C_1 、 C_3 稳定化处理组中播种 100 颗香根草种子, 使其在相同的环境和条件下萌发生长, 观察和统计植物的萌发与生长情况。

[0041] 根据统计结果, A_1 处理香根草的萌发率最低, 为 24%。分析相关的原因, 可能是因为石灰和粉煤灰同时添加后, 能发生火山灰反应, 生成较稳定的水化硅酸钙和水化铝酸钙, 导致土壤硬化, 从而不利于植物的萌发与生长。所以即使石灰和粉煤灰具有稳定重金属的作用, 但不能同时使用, 即重金属稳定剂中不应同时含有石灰和粉煤灰两种成分。

[0042] B_3 处理组中香根草的萌发率最高, 为 76%, 且长势也最好。分析相关的原因, 可能是因为经稳定化处理后矿渣 pH 升高, 有机质含量显著增加, 同时添加花生壳后矿渣变得疏松, 透气性较好, 而且矿渣中重金属的有效态含量降低, 减少了对植物的毒害作用, 因此有利于香根草的萌发与生长。

[0043] 综上所述研究结果, 粉煤灰、干化污泥和花生壳联合使用对土壤的稳定化效果最好, 可以显著的提高土壤 pH, 增加土壤有机质含量, 显著降低重金属可交换态的含量, 降低其在土壤环境中的毒性、迁移性和生物有效性, 从而减少重金属元素对动植物的危害, 并为矿区进一步生态修复奠定基础。

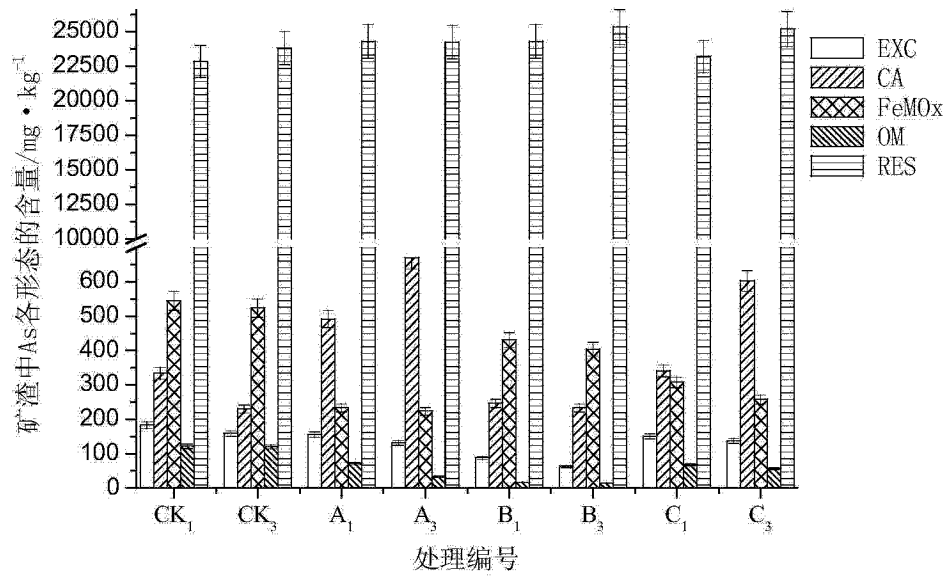


图 1

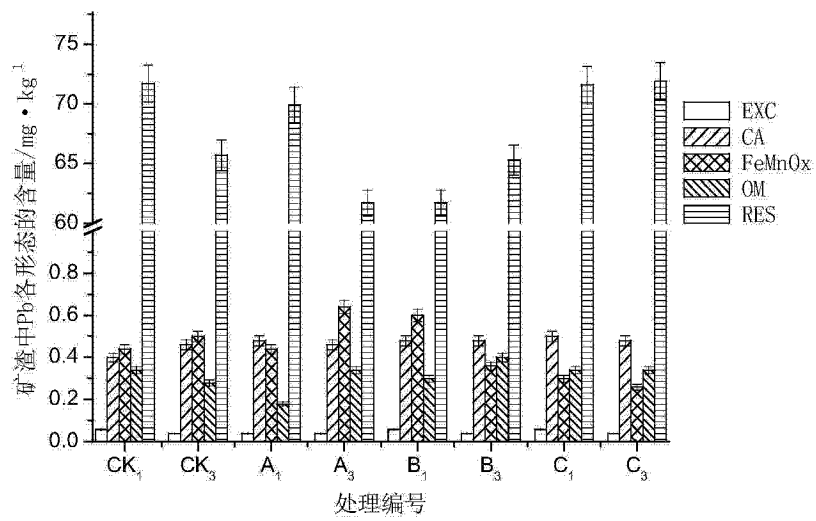


图 2

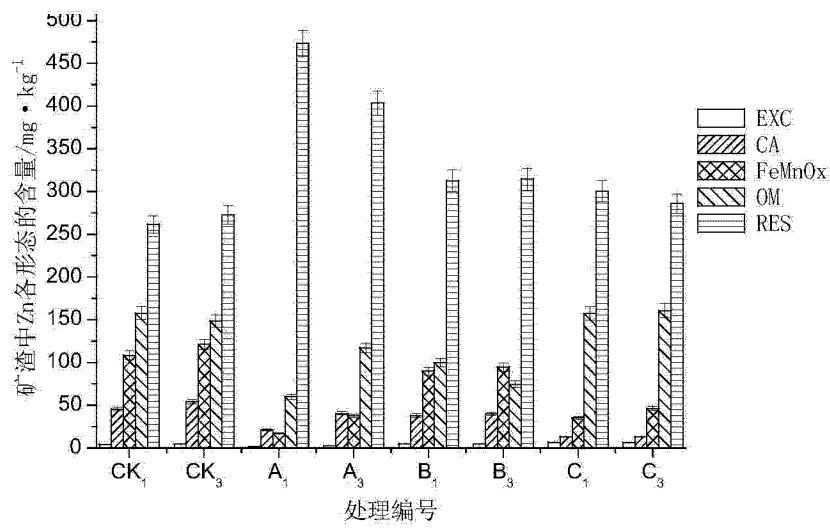


图 3

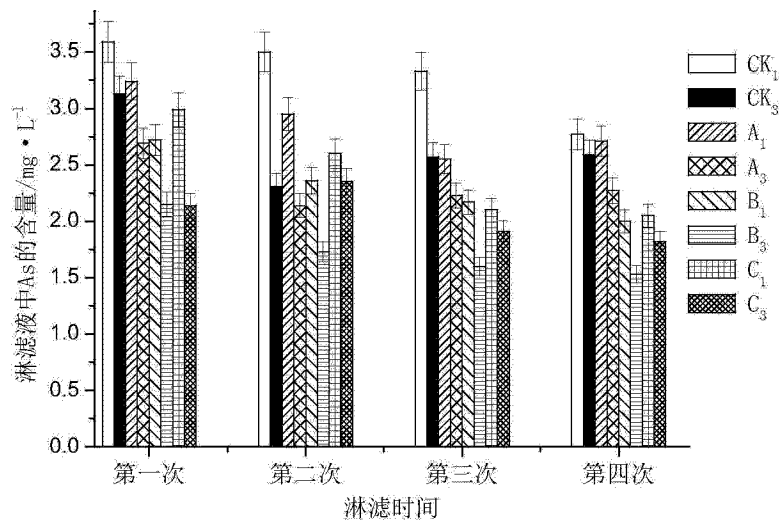


图 4

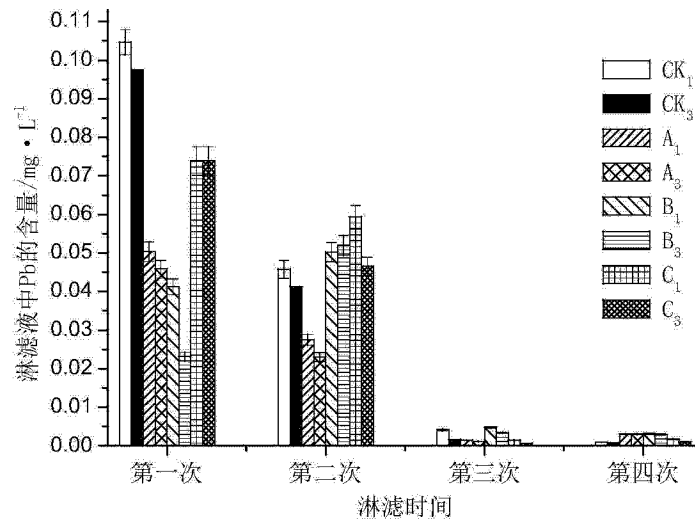


图 5

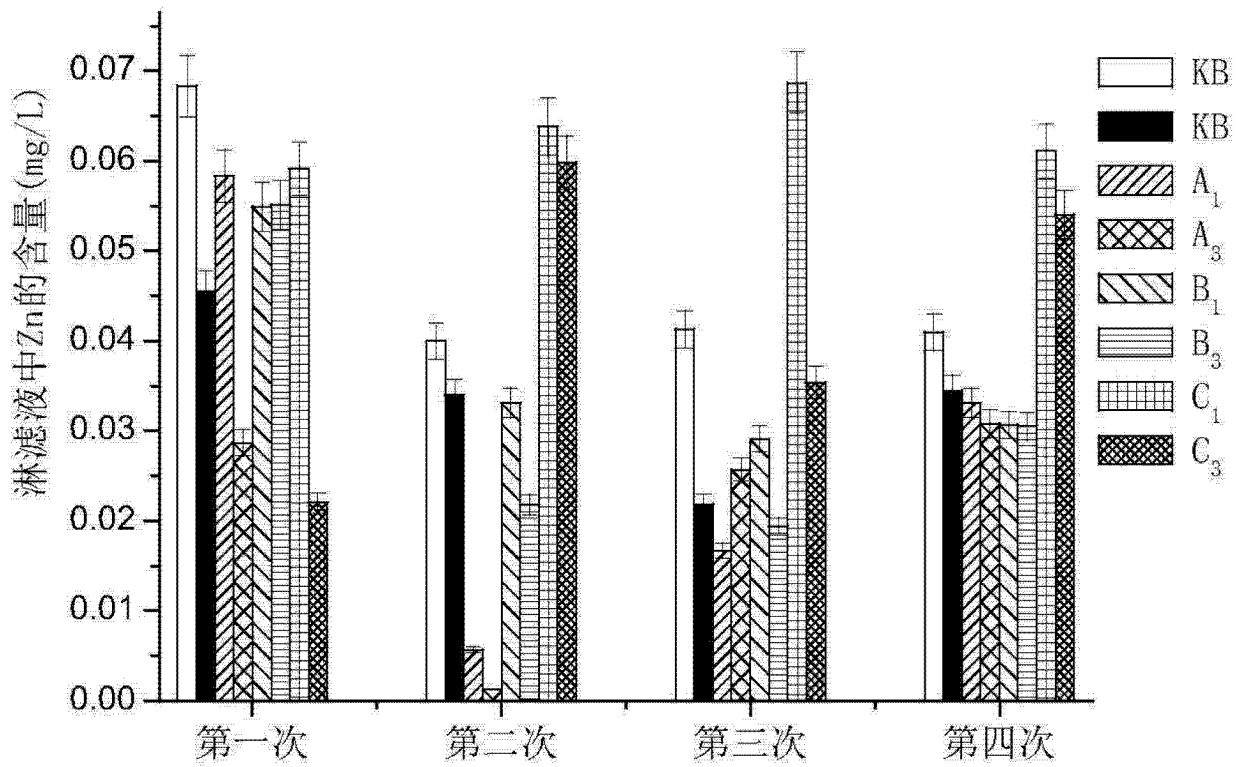


图 6