



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103436265 A

(43) 申请公布日 2013.12.11

(21) 申请号 201310373952.3

(22) 申请日 2013.08.23

(71) 申请人 付融冰

地址 200062 上海市徐汇区钦州路 508 号

(72) 发明人 付融冰

(51) Int. Cl.

C09K 17/08 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

A62D 3/33 (2007.01)

A62D 101/43 (2007.01)

A62D 101/22 (2007.01)

A62D 101/20 (2007.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂及其制备方法和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种重金属和 / 或有机物污染的土壤还原降解性稳定剂及其制备方法和用途, 所述还原降解性稳定剂通过多种有效成分的协同作用, 能够将污染土壤中的重金属和有机物实现快速、高效地稳定化, 并能进一步降低有机物的含量, 从而实现降低污染物浸出毒性和健康风险的目的, 是一种新颖、高效的新型稳定剂, 具有处理底物宽泛、可削减有机物总量、稳定效果好、操作方便等诸多优点, 在污染土壤、底泥、污泥等治理领域具有广阔的应用前景。

1. 一种污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,其特征在于:以质量份数计,包含各自为如下质量份数的下列组分:

粘土矿物	20-50
负载型粘土矿物	10-40
分子筛矿石	10-15
磷灰石	5-10
铁氧化物	3-10
凝胶材料	5-10
激活剂	2-8
还原降解剂	5-20
辅料	1-6。

2. 如权利要求 1 所述的污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,其特征在于:

所述粘土矿物为海泡石、高岭土、伊利石、蒙脱土、凹凸棒石的任意一种或任何几种的任意组合。

3. 如权利要求 2 所述的污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,其特征在于:所述负载型粘土矿物为负载了纳米零价铁的所述粘土矿物中的任意一种或任何几种的任意组合。

4. 如权利要求 1-3 任一项所述的污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,其特征在于:所述凝胶材料为硅酸钙、硅铝酸钙、铁铝酸钙的任意一种或任何几种的任意组合。

5. 如权利要求 1-4 任一项所述的污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,其特征在于:所述激活剂为硫酸钙和硫酸钠中的任意一种或两种的任意组合。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,其特征在于:所述还原降解剂为亚铁盐和零价铁粉中一种或两种的任意组合。

7. 如权利要求 1-6 任一项所述的污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂的制备方法,其特征在于:所述制备方法为下述方法 A-C 中任意一种:

方法 A:当所述还原降解剂仅为零价铁粉时,将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、激活剂、零价纳米铁粉和辅料一起混合研磨均匀,过 200 目筛;

方法 B:当所述还原降解剂仅为亚铁盐时,将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、激活剂和辅料一起混合研磨均匀,过 200 目筛;并将亚铁盐配制成质量浓度为 10-40% 的水溶液;

方法 C:当所述还原降解剂为零价铁粉和亚铁盐时,将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、激活剂、零价铁粉和辅料一起混合研磨均匀,过 200 目筛;并将亚铁盐配制成质量浓度为 10-40% 的水溶液。

8. 使用权利要求 1-6 任一项所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定重金属污染土壤、底泥或污泥的处理方法,其特征在于:所述处理方法包括如下步骤:

(1) 将重金属污染土壤、底泥或污泥进行破碎筛分,然后喷洒质量浓度为 10-40% 的亚

铁盐溶液,所述亚铁盐溶液的喷洒质量为土壤、底泥或污泥质量的 10-30%,并搅拌均匀;

(2) 将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、辅料、激活剂经研磨混合,过 200 目筛后的混合材料添加到步骤 (1) 所得的重金属污染土壤、底泥或污泥中,并混合均匀,添加质量为未喷洒亚铁盐溶液前的土壤、底泥或污泥质量的 3-15%;

(3) 监测步骤 (2) 中的重金属污染土壤、底泥或污泥的重金属浸出毒性和 / 或含量。

9. 使用权利要求 1-6 任一项所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定有机物污染土壤、底泥或污泥的处理方法,其特征在于:所述处理方法包括如下步骤:

(1) 将有机物污染土壤、底泥或污泥进行破碎筛分;

(2) 将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、辅料、激活剂、零价铁粉经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到步骤 (1) 所得的有机物污染土壤、底泥或污泥中,并混合均匀,添加质量为土壤、底泥或污泥质量的 3-15%;

(3) 监测步骤 (2) 中的重金属污染土壤、底泥或污泥的重金属浸出毒性和 / 或含量。

10. 使用权利要求 1-6 任一项所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定同时被重金属和有机物污染的土壤、底泥或污泥的处理方法,其特征在于:所述处理方法包括如下步骤:

(1) 将污染土壤、底泥或污泥进行破碎筛分,然后喷洒质量浓度为 10-40% 的亚铁盐溶液,所述亚铁盐溶液的喷洒质量为土壤、底泥或污泥质量的 10-30%,并搅拌均匀;

(2) 将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、辅料、激活剂、零价铁粉经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到步骤 (1) 所得的重金属污染土壤、底泥或污泥中,并混合均匀,添加质量为未喷洒亚铁盐溶液前的土壤、底泥或污泥质量的 3-15%;

(3) 检测步骤 (2) 中的重金属和有机物污染土壤、底泥或污泥的重金属和有机物浸出毒性和 / 或含量。

一种污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂及其制备方法和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污染土壤、底泥和污泥的稳定剂及其制备方法和使用方法,特别地涉及一种污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂及其制备方法和使用方法,属于环境治理和保护领域。

背景技术

[0002] 我国在长期的矿山开采冶炼和工业化过程中积累形成了较为严重的重金属和有机物污染,随着产业结构调整的不断加快和城市化进程的快速推进,大量工业企业搬迁后遗留的污染场地暴露出来,对环境及人体健康造成了严重威胁,在土地再利用之前亟需治理和修复。

[0003] 另一方面,受污染的河流、湖泊中的重金属和有机物经过长期物理化学过程及生物过程最终进入沉积物中,这些底泥经疏浚后面临着妥善处理处置问题。

[0004] 再一方面,工业企业在生产过程中会产生大量含重金属和有机物的污泥,以及城市污水处理厂污水处理的最终产物也含有大量重金属和有机物,我国每年产生的湿污泥超过 1 亿吨,这些污染污泥的安全处理是后续资源化利用制约因素。

[0005] 综上所述,这些含有重金属和有机物的土壤、底泥和污泥,都面临着如何进行安全处理的迫切需求,对它们进行安全、快捷、高效的处理是目前环境治理和保护领域中的重点课题和研究课题之一,也是目前该领域中的热点课题。

[0006] 从降低污染物健康风险的角度而言,稳定固化技术是一种较为成熟且经济有效的技术,在国外应用极为广泛,是重金属污染土壤、固体废物治理领域使用最多最广泛的技术。

[0007] 近年来,国内也开始使用该技术,但该技术所使用的固化剂主要采用水泥、石灰、石膏等水硬性材料,往往使得土壤或其它固废产生硬化、增容等问题,不利于后续的处置和利用。

[0008] 与固化技术相比,稳定剂对土壤、底泥、污泥等的物理性状不会有显著的改变,但能把重金属和有机物通过吸附、沉淀等作用固定下来,达到了降低污染物的浸出毒性和健康风险的目的。

[0009] 目前常用的稳定剂可分为粘土矿物、磷矿石、铁锰氧化物、硅类物质、有机螯合剂等,主要通过改变重金属在土壤中的存在形态,使其由活性态转变为稳定态,从而降低其毒害作用;或者通过其吸附作用将有机物得以吸附稳定。

[0010] CN1187139C 公开了一种工业重金属固体废物的处理方法,所述方法使用了新型水泥固化基质,其组成配比为:城市垃圾焚烧飞灰 70-90 重量%、含铝添加剂 3-10 重量%、钙质控制剂 7-20 重量%,将该固化基质与工业重金属固体废渣或污泥混合,加入水后搅拌均匀,便可成型得到水泥块石固化体,常温养护后埋入填埋场。

[0011] CN1630941A 公开了一种危险废物稳定化的高分子重金属螯合剂,所述螯合剂是以

多胺或聚乙烯亚胺构成基本骨架,与二硫化碳在碱性条件下反应合成的液体或其结晶物。

[0012] CN101642612A 公开了一种稳定重金属的螯合剂,所述螯合剂的有效成分为环状聚胺类化合物,包括对二氮己烷或氨基乙基对二氮己环,其可与重金属形成化学性质稳定的络合物,可处理含重金属的废物或废液。

[0013] CN102101123B 公开了一种重金属污染土壤修复方法,所述方法是使用了重金属污染土壤修复药剂,所述药剂是将亚微米或纳米铁、粉煤灰、含镁制剂和硼润土按照 5-25:40-50:1-10:15-50 的重量比例进行混合而得到。经过该修复药剂处理后,可满足中国《土壤环境质量标准》(GB15618-1995) 二级标准值的要求。

[0014] CN102357518A 公开了一种降低土壤重金属浸出浓度的化学稳定化复配药剂,所述药剂包括 5-10 重量份氢氧化钙、2-5 重量份粉煤灰和 0.1-2 重量份碳酸钠,经混合均匀便得。

[0015] CN102380505B 公开了一种使用纳米零价铁处理重金属污染土壤或污泥的方法,将土壤或污泥与零价铁充分混合,然后采用磁铁将含有重金属的纳米零价铁分离,从而得以除去重金属。

[0016] CN102343357B 中公开了一种重金属污染土壤的稳定剂,所述稳定剂包括重金属螯合剂、胶凝材料、粘土矿物和碱性激发剂,使用后可稳定化土壤中的重金属污染物并可降低污染物的毒性。

[0017] CN102389776A 公开了一种重金属吸附剂,所述吸附剂是以经过表面活性剂处理的无机矿物为载体,负载有机络合剂制备而成,所述无机矿物为膨润土、高岭土、硅藻土、沸石、铝氧化物或铁氧化物,所述表面活性剂为阳离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂,所述有机络合物为含有巯基或含有氨基的化合物。

[0018] CN102732259A 公开了一种重金属污染晶化包封稳定剂,所述稳定剂包括磷酸盐或硫酸盐 15-25 重量%、重金属螯合剂 1-5 重量%、胶凝材料 20-40 重量%、粘土矿物 30-60 重量%。

[0019] CN102921142A 公开了一种重金属污染物固定化试剂组合物,所述固定化试剂包括 5-70 重量%的磷酸盐、1-60 重量%的金属硫化物、5-80 重量%的金属氧化物、5-65 重量%的强碱弱酸盐化合物、0.1-15 重量%的金属稳定剂和 0.1-10 重量%的金属螯合剂。

[0020] CN102965116A 公开了一种重金属稳定剂,所述稳定剂包括 40-50 重量%的磷酸盐、20-25 重量%的膨润土、25-30 重量%的氟磷灰石、4-6 重量%的氯化钠 / 氯化钾。

[0021] CN102965119A 公开了一种重金属稳定剂,所述稳定剂是以聚乙烯亚胺为骨架,镁化合物为调节剂,辅以四甲基氢氧化铵为二氧化碳吸收剂,并配以铁盐、合成高分子螯合剂与碳酸镁微结晶体混合物。

[0022] 如上所述,虽然现有技术中公开了多种对于污染土壤的重金属稳定剂,也取得了不同的效果,但这些稳定剂的处理对象都是土壤、底泥或污泥中的重金属,而应用于这些介质中的重金属和有机物以及他们的复合污染的稳定剂仍然缺乏。

[0023] 在这些稳定化技术中,虽然从风险角度上降低了污染物的浸出毒性,但是不能改变土壤、底泥或污泥中的污染物总量,这与土壤环境质量标准相矛盾,因此,开发对重金属具有还原性稳定以及对有机物具有降解性稳定化的稳定剂,实现降低稳定剂添加比例和削减有机物总量的目的,是该领域的前沿技术,具有极大的应用前景和推广价值。

[0024] 因此,研发能够同时实现重金属和有机物稳定的稳定剂,尤其是将重金属更高效地稳定以及将有机物稳定化的同时实现降解的新型稳定剂和方法,具有迫切的需求。

发明内容

[0025] 具体而言,本发明涉及三个方面。

[0026] 第一方面,本发明提供了一种污染土壤、底泥及污泥还原降解性稳定剂,所述还原降解性稳定剂可对土壤、底泥、污泥中的重金属实现还原性稳定化,在取得相同稳定化效果下的添加比例更低,从而实现了最小程度的增容,基本不增大后续处置的体量;此外,本发明的稳定剂还可对土壤、底泥或污泥中的有机污染物实现稳定化,并可对其中的氯代、溴代有机物实现降解。经过本发明的稳定剂处理土壤、底泥和污泥后,重金属和有机物的浸出毒性显著降低,并实现了有机物的部分减量,固体介质体量增加更少,方便了后续处理和利用。

[0027] 本发明的所述还原降解性稳定剂,以质量份数计,包含各自为如下质量份数的下列组分:

[0028]

粘土矿物	20-50
负载型粘土矿物	10-40
分子筛矿石	10-15
磷灰石	5-10
铁氧化物	3-10
凝胶材料	5-10
激活剂	2-8
还原降解剂	5-20
辅料	1-6。

[0029] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述粘土矿物的含义是未负载任何物质的单纯粘土矿物,其质量份数为20-50份,该范围包括了其中的任何具体点值,如20份、25份、30份、35份、40份、45份或50份。

[0030] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述负载型粘土矿物的质量份数为10-40份,该范围包括了其中的任何具体点值,如10份、15份、20份、25份、30份、35份或40份。

[0031] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述分子筛矿石的质量份数为10-15份,该范围包括了其中的任何具体点值,如10份、11份、12份、13份、14份或15份。

[0032] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述磷灰石的质量份数为5-10份,该范围包括了其中的任何具体点值,如5份、6份、7份、8份、9份或10份。

[0033] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述铁氧化物的质量份数为3-10份,该范围包括了其中的任何具体点值,如3份、4份、5份、6份、7份、8份、9份或10份。

[0034] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述凝胶材料的质量份数为5-10份,该范围包括了其中的任何具体点值,如5份、6份、7份、8份、9份或10份。

[0035] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述激活剂的质量份数为 2-8 份,该范围包括了其中的任何具体点值,如 2 份、3 份、4 份、5 份、6 份、7 份或 8 份。

[0036] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述还原降解剂的质量份数为 5-20 份,该范围包括了其中的任何具体点值,如 5 份、8 份、11 份、14 份、17 份或 20 份。

[0037] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述辅料的质量份数为 1-6 份,该范围包括了其中的任何具体点值,如 1 份、2 份、3 份、4 份、5 份或 6 份。

[0038] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述粘土矿物为海泡石、高岭土、伊利石、蒙脱土、凹凸棒石的任意一种或任何几种的任意组合。

[0039] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述负载型粘土矿物为负载了纳米零价铁的上述粘土矿物中的任意一种或任何几种的任意组合。

[0040] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述分子筛矿石为沸石或蛭石的任一种或两种的组合。

[0041] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述磷灰石为黄绿磷灰石、氟磷灰石、氧硅磷灰石、氯磷灰石、锶磷灰石中的一种或任何几种的任意组合。

[0042] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述铁氧化物为针铁矿、赤铁矿、纤铁矿和水合氧化铁中的一种或任何几种的任意组合。

[0043] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述凝胶材料为硅酸钙、硅铝酸钙、铁铝酸钙的任意一种或任何几种的任意组合。

[0044] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述激活剂为硫酸钙和硫酸钠中的任意一种或两种的任意组合。

[0045] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述还原降解剂为亚铁盐和零价铁粉中一种或两种的任意组合。所述亚铁盐优选为硫酸亚铁或氯化亚铁。当处理重金属污染土壤时,所述还原降解剂优选为亚铁盐;当处理有机物污染土壤时,则所述还原降解剂优选为零价铁粉;当处理的土壤同时被重金属和有机物污染时,则所述还原降解剂优选为亚铁盐和零价铁粉。但应注意的是,在处理污染土壤时,更优选亚铁盐单独使用。

[0046] 在本发明的所述还原降解性稳定剂中,所述辅料为浮石、高炉渣、火山灰、粉煤灰中的一种或任何几种的任意组合。

[0047] 第二方面,本发明涉及所述还原降解性稳定剂的制备方法。

[0048] 所述制备方法为下述方法 A-C 中任意一种:

[0049] 方法 A:当所述还原降解剂仅为零价铁粉时,将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、激活剂、零价纳米铁粉和辅料一起混合研磨均匀,过 200 目筛。

[0050] 方法 B:当所述还原降解剂仅为亚铁盐时,将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、激活剂和辅料一起混合研磨均匀,过 200 目筛;并将亚铁盐配制成质量浓度为 10-40% 的水溶液。

[0051] 方法 C:当所述还原降解剂为零价铁粉和亚铁盐时,将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、激活剂、零价铁粉和辅料一起混合研磨均匀,过 200 目筛;并将亚铁盐配制成质量浓度为 10-40% 的水溶液。

[0052] 在本发明的所述还原降解性稳定剂及其制备方法中,所述负载型粘土矿物的制备

方法如下：

[0053] 将粘土矿物用酸溶液浸泡,再用去离子水冲洗至中性,烘干;再以 Fe^{3+} 溶液多次浸润,使其阳离子交换能力(CEC)全部被 Fe^{3+} 饱和;用去离子水洗去除颗粒表面非静电吸附态多余离子后,用 NaBH_4 还原剂将 Fe^{3+} 还原为零价铁,制得所述纳米铁负载型粘土矿物。

[0054] 第三方面,本发明涉及使用所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定污染土壤、底泥及污泥的处理方法。所述还原降解性稳定剂可用来处理被重金属和/或有机物污染的土壤、底泥或污泥,通过使用本发明的所述还原降解性稳定剂,经各个组分含量的合理选择和独特处理方法与工艺参数的使用,可将其中重金属和/或有机物更有效地稳定化,并部分降解有机物的含量,与普通的稳定化技术相比,添加量更低,并具有有机物减量的功能。

[0055] 具体而言,本发明的第三方面涉及：

[0056] I. 使用所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定重金属污染土壤、底泥或污泥的处理方法,所述处理方法包括如下步骤：

[0057] (1) 将重金属污染土壤、底泥或污泥进行破碎筛分,然后喷洒质量浓度为 10-40% 的亚铁盐溶液,所述亚铁盐溶液的喷洒质量为土壤、底泥或污泥质量的 10-30%,并搅拌均匀；

[0058] (2) 将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、辅料、激活剂经研磨混合,过 200 目筛后的混合材料添加到步骤 (1) 所得的重金属污染土壤、底泥或污泥中,并混合均匀,添加质量为未喷洒亚铁盐溶液前的土壤、底泥或污泥质量的 3-15%；

[0059] (3) 监测步骤 (2) 中的重金属污染土壤、底泥或污泥的重金属浸出毒性和/或含量。

[0060] II. 使用所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定有机物污染土壤、底泥或污泥的处理方法,所述处理方法包括如下步骤：

[0061] (1) 将有机物污染土壤、底泥或污泥进行破碎筛分；

[0062] (2) 将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、辅料、激活剂、零价铁粉经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到步骤 (1) 所得的有机物污染土壤、底泥或污泥中,并混合均匀,添加质量为土壤、底泥或污泥质量的 3-15%；

[0063] (3) 监测步骤 (2) 中的重金属污染土壤、底泥或污泥的重金属浸出毒性和/或含量。

[0064] III. 使用所述还原降解性稳定剂来还原降解稳定同时被重金属和有机物污染的土壤、底泥或污泥的处理方法,所述处理方法包括如下步骤：

[0065] (1) 将污染土壤、底泥或污泥进行筛分破碎,然后喷洒质量浓度为 10-40% 的亚铁盐溶液,所述亚铁盐溶液的喷洒质量为土壤、底泥或污泥质量的 10-30%,并搅拌均匀；

[0066] (2) 将粘土矿物、负载型粘土矿物、分子筛矿石、磷灰石、铁氧化物、凝胶材料、辅料、激活剂、零价铁粉经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到步骤 (1) 所得的重金属污染土壤、底泥或污泥中,并混合均匀,添加质量为未喷洒亚铁盐溶液前的土壤、底泥或污泥质量的 3-15%；

[0067] (3) 检测步骤 (2) 中的重金属和有机物污染土壤、底泥或污泥的重金属和有机物浸出毒性和/或含量。

[0068] 本发明的积极效果是：

[0069] (1) 能同时对土壤、底泥或污泥中的重金属或有机物或它们的复合污染物进行稳定化。该稳定剂通过不同无机材料的合理配比，不仅对重金属有优良的稳定化效果，而且对有机物也有很好的稳定化效果。

[0070] (2) 对土壤、底泥或污泥中的有机污染物不仅具有稳定化作用，而且随着时间的推移，可以实现对卤代、溴代有机物的降解作用，削减有机物总量；对固体介质中的重金属，具有强化还原稳定作用，稳定化速度快、效果好。

[0071] (3) 投加量小，稳定化效果好。该稳定剂通过不同天然材料及特殊材料的合理组合，充分发挥了这些材料的吸附、沉淀、共沉淀、还原、取代等物化过程的协同作用，降低了稳定剂的投加量，极大地增强了对污染物的长期稳定化效果，降低了污染土壤的浸出毒性、生物有效性、生态风险和人体健康风险。

[0072] (4) 采用的材料廉价易得，不会产生二次污染，工程施工便捷，是一种快速、高效的还原降解性稳定剂。

具体实施方式

[0073] 下面通过具体的实施例对本发明进行详细说明，但这些例举性实施方式的用途和目的仅用来例举本发明，并非对本发明的实际保护范围构成任何形式的任何限定，更非将本发明的保护范围局限于此。

[0074] 制备例 1：负载型粘土矿物的制备

[0075] 将海泡石用 1mol/L 的盐酸水溶液浸泡，再用去离子水冲洗至中性，烘干；再以 1mol/L 的 FeCl_3 溶液浸润，使其阳离子交换能力 (CEC) 全部被 Fe^{3+} 饱和；用去离子水洗去除颗粒表面非静电吸附态多余离子后，用 NaBH_4 还原剂将 Fe^{3+} 还原为零价铁，制得纳米铁负载型粘土矿物，命名为负载型粘土矿物 -1。

[0076] 制备例 2-5：负载型粘土矿物的制备

[0077] 除使用高岭土、伊利石、蒙脱土或凹凸棒石代替海泡石外，分别以制备例 1 的相同方式实施了制备例 2-5，得到了负载有纳米铁的高岭土、伊利石、蒙脱土或凹凸棒石的粘土矿物，并分别命名为负载型粘土矿物 -2、负载型粘土矿物 -3、负载型粘土矿物 -4 和负载型粘土矿物 -5。

[0078] 实施例 1

[0079] 对某重金属污染土壤的稳定化处理

[0080] 上海某小型电镀厂，该场地土壤中的重金属主要为铬、镍、铅，最高浓度分别为 841mg/kg、2279mg/kg 和 632mg/kg。经检测确定污染范围和深度后，使用挖掘机将污染土壤挖出后暂存在场地旁边铺有防渗材料的地块上，采用筛分破碎机对土壤进行筛分破碎，剔除大块固体，同时喷洒质量浓度为 10% 的硫酸亚铁水溶液，水溶液喷洒质量为土壤质量的 10%，并搅拌均匀。

[0081] 按质量份计，将 20 份海泡石、10 份负载型粘土矿物 -1、10 份沸石、5 份黄绿磷灰石、3 份针铁矿、5 份硅酸钙、1 份浮石、2 份硫酸钙经混合研磨，过 200 目筛后的混合材料添加到上述土壤中，并混合均匀，添加质量为未喷洒硫酸亚铁水溶液前的土壤质量的 5%，并采用混合机械设备对土壤进行搅拌混匀。

[0082] 养护七天后,检测所述重金属污染土壤的重金属浸出毒性和含量。

[0083] 实施例 2-5

[0084] 除分别使用负载型粘土矿物-2、负载型粘土矿物-3、负载型粘土矿物-4 和负载型粘土矿物-5 代替负载型粘土矿物-1 外,分别以实施例 1 的相同方式实施了实施例 2-5。

[0085] 对实施例 1-5 处理后的重金属污染土壤进行重金属浸出毒性检测,结果见下表 1。

[0086] 表 1. 经实施例 1-5 处理后土壤重金属浸出浓度(mg/L)

	重金属	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
[0087]	铬	ND	ND	ND	ND	ND
	镍	ND	ND	ND	ND	ND
	铅	ND	ND	ND	ND	ND

[0088] ND:未检出

[0089] 由上表 1 可见,处理后土壤中重金属的浸出浓度均为未检出,满足一般工业固体废物物的要求。

[0090] 实施例 6

[0091] 对某河道疏浚底泥重金属的稳定化处理

[0092] 上海某河道疏浚底泥中超标重金属为铜、铅和锌,最大浓度分别为 1914mg/kg、659mg/kg 和 3125mg/kg。

[0093] 该河道疏浚底泥充分干燥后,采用筛分破碎机对土壤进行破碎筛分,剔除大块固体,同时喷洒质量浓度为 15% 的硫酸亚铁水溶液,水溶液喷洒质量为底泥质量的 20%,并搅拌均匀。

[0094] 按质量份计,将 30 份高岭土、20 份负载型粘土矿物-1、15 份蛭石、10 份氟磷灰石、6 份赤铁矿、10 份硅铝酸钙、4 份高炉渣、5 份硫酸钠经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到喷洒了硫酸亚铁水溶液的上述底泥中,并混合均匀,添加质量为未喷洒硫酸亚铁水溶液前的底泥质量的 10%,并采用混合机械设备对底泥进行搅拌混匀。

[0095] 养护 7 天后,检测所述河道疏浚底泥的重金属浸出毒性和含量。

[0096] 实施例 7-10

[0097] 除分别使用负载型粘土矿物-2、负载型粘土矿物-3、负载型粘土矿物-4 和负载型粘土矿物-5 代替负载型粘土矿物-1 外,分别以实施例 6 的相同方式实施了实施例 7-10。

[0098] 采用国家标准《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》GB5086. 2-1997,对实施例 6-10 处理后的河道疏浚底泥进行毒性浸出试验,均未检出,结果见下表 2。

[0099] 表 2. 经实施例 6-10 处理后土壤重金属浸出浓度(mg/L)

	重金属	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
[0100]	铜	ND	ND	ND	ND	ND
	铅	ND	ND	ND	ND	ND
	锌	ND	ND	ND	ND	ND

[0101] ND:未检出

[0102] 由上表 2 可见,处理后土壤中重金属的浸出浓度均为未检出,满足一般工业固体废物废物的要求。

[0103] 实施例 11

[0104] 对某六氯苯污染土壤的稳定化处理

[0105] 某小农药厂场址被六氯苯污染,污染土壤中六氯苯最大含量为 18.3mg/kg。

[0106] 经检测确定污染范围和深度后,使用挖掘机将污染土壤挖出后暂存在场地旁边铺有防渗材料的地块上,采用筛分破碎机对土壤进行破碎筛分,剔除大块固体。

[0107] 按质量份计,将 40 份伊利石、40 份负载型粘土矿物-1、15 份沸石、8 份氧硅磷灰石、5 份纤铁矿、7 份铁铝酸钙、6 份火山灰、8 份硫酸钙、8 份零价铁粉经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到上述土壤中,并混合均匀,添加质量为土壤质量的 15%,并采用混合机械设备对土壤进行搅拌混匀。

[0108] 养护稳定 28 天后,取样测定,测得六氯苯的浸出浓度为 0.2mg/L,远低于危险废物鉴定标准中的 5mg/L。经过 28 天后,测定土壤中的六氯苯含量为 14.6mg/L,总量降低了 20%。说明本发明所述稳定剂具有降解氯代有机物的作用。

[0109] 实施例 11-15

[0110] 除分别使用负载型粘土矿物-2、负载型粘土矿物-3、负载型粘土矿物-4 和负载型粘土矿物-5 代替负载型粘土矿物-1 外,分别以实施例 10 的相同方式实施了实施例 11-15。

[0111] 养护稳定 28 天后,分别取样测定,测得实施例 11-15 处理的土壤的六氯苯浸出浓度为 0.15-0.22mg/L,远低于危险废物鉴定标准中的 5mg/L;测得土壤中的六氯苯含量最大为 14.5mg/L,总量降低了 21%。说明本发明所述稳定剂具有降解氯代有机物的作用。

[0112] 实施例 16

[0113] 对某多环芳烃污染土壤的稳定化处理

[0114] 某污染场地为多环芳烃类污染物,主要为苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽,最大浓度为 5.2mg/kg 和 6.1mg/kg。

[0115] 经检测确定污染范围和深度后,使用挖掘机将污染土壤挖出后暂存在场地旁边铺有防渗材料的地块上,采用筛分破碎机对土壤进行破碎筛分,剔除大块固体。

[0116] 按质量份计,将 25 份蒙脱土和 25 份凹凸棒石、15 份负载型粘土矿物-1、10 份蛭石、5 份氯磷灰石和 4 份锶磷灰、5 份水合氧化铁、5 份硅铝酸钙和 2 份铁铝酸钙、2 份粉煤灰、2 份硫酸钙和 2 份硫酸钠、15 份零价铁粉经混合研磨,过 200 目筛后的混合材料添加到上述土壤中,并混合均匀,添加质量为土壤质量的 5%,并采用混合机械设备对土壤进行搅拌混匀。

[0117] 养护稳定 28 天后,取样测定,测得苯并(a)芘的浸出浓度为 0.001mg/L,总量为 4.4mg/kg,而苯并(b)荧蒽浸出未检出,这证明本发明的所述稳定剂对多环芳烃有机污染物具有极为优异的还原降解稳定作用。

[0118] 实施例 17-20

[0119] 除分别使用负载型粘土矿物-2、负载型粘土矿物-3、负载型粘土矿物-4 和负载型粘土矿物-5 代替负载型粘土矿物-1 外,分别以实施例 16 的相同方式实施了实施例 17-20。

[0120] 养护稳定 28 天后,分别取样测定,测得实施例 17-20 处理的土壤的苯并(a)芘浸出浓度为 0.0008-0.0013mg/L,而苯并(b)荧蒽浸出未检出,这证明本发明的所述稳定剂对

多环芳烃有机污染物具有极为优异的还原降解稳定作用。

[0121] 应当理解,这些实施例的用途仅用于说明本发明而非意欲限制本发明的保护范围。此外,也应理解,在阅读了本发明的技术内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动、修改和 / 或变型,所有的这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的保护范围之内。