稳定化技术在铅砷复合污染土壤修复中的应用

王乃丽1，魏彤宇2，商晓甫3，游洋洋3，李晓光3，马建立3

（1. 天津市环科检测技术有限公司，天津 300000；2. 天津市固体废物及有毒化学品管理中心，  
天津 300000；3. 天津环科立嘉环境修复科技有限公司，天津 300000）

摘要] 以铅砷复合污染土壤为研究对象，采用硫酸亚铁和氧化钙作为稳定剂，通过正交实验得出各因素对 土壤中铅的稳定率影响程度的大小顺序为：氧化钙添加量>硫酸亚铁添加量=养护周期>两种稳定剂的交互作 用。最佳实验条件为硫酸亚铁添加量2 g/kg,氧化钙添加量10 g/kg,养护时间2 d。添加硫酸亚铁后，土壤pHM 砷的稳定化效果影响不大，砷的浸出质量浓度均较低。过低和过高的pH均不利于土壤中铅的稳定化，当土壤 pH=10.06~12.20时，土壤中铅的浸出质量浓度低于目标值。两种稳定剂对土壤中的砷均有稳定化效果，但硫酸亚 铁起主要作用,氧化钙起次要作用；氧化钙在土壤中铅的稳定化过程中起主要作用。

关键词] 稳定化；铅；砷；复合污染；土壤修复 中图分类号 ] X53 [ 文献标志码 ] A

文章编号] 1006-1878（2021）01-0066-05 [DOI] 10.3969/j.issn.1006-1878.2021.01.011

Application of stabilization technology in remediation of  
lead and arsenic combined polluted soil

WANG Naili1,WEI Tongyu2,SHANG Xiaofu3,YOU Yangyang3,LI Xiaoguang3,MA Jianli3（1. Tianjin Huanke Testing Technology Co. Ltd.,Tianjin 300000,China；2. Tianjin Solid Waste and Toxic Chemicals Management  
Center,Tianjin 300000,China；3. Tianjin Huankelijia Environmental Remediation Technology Co. Ltd.,Tianjin 300000,China）

**Abstract**：Taking Pb-As combined polluted soil as thestudy object, ferrous sulfate and calcium oxide were used as the stabilizers, the factors affecting the stability of Pb in soil were studied by orthogonal tests. The results show that the effects are in the order of calcium oxide addition > ferrous sulfate addition= maintenance period > interactions of two stabilizers. The optimal experimental conditions are as follows：ferrous sulfate addition 2 g/kg, calcium oxide addition 10 g/kg and maintenance time 2 d. After the addition of ferrous sulfate, soil pH has little effect on stabilization efficiencies of As and the leaching mass concentration of As is low. Further more, too low or too high pH does not facilitate the Pb stabilization in soil. When the soil pH is 10.06-12.20, the leaching mass concentrations of Pb is lower than the target value. Both of the two stabilizers has soil stabilization effect on As, however, ferrous sulfate plays the dominant role and calcium oxide does the secondary role, while calcium oxide governed the stabilization of Pb in soil. **Key words**：stabilization；lead；arsenic；combined pollution；soil remediation

随着经济的高速发展，我国土壤环境中的重 金属含量逐渐增加［1］，采矿、冶炼、电镀、化工等 工业生产的“三废”排放，以及污泥农用、污水灌 溉、农药化肥的使用均是土壤中重金属污染的重要 来源［2-3］。**2014**年公布的《全国土壤污染状况调查 公报》显示，我国土壤重金属(镉、铬、铅、砷、 汞、铜、锌和镍等)点位超标率高达**21**.**7**%［4］。土 壤重金属污染具有隐蔽性、长期性、富集性和不可 逆性，严重威胁着地下水环境、食品安全和人类

健康［5-8］。

收稿日期］ 2020 - 04 - 03；［ 修订日期］ 2020 - 06 - 22。 作者简介］王乃丽(1973—),女,天津市人,硕士,高级工程 师，电话022 - 87671302，电邮wnllzx@163.com。通讯作者：商 晓甫,电话 13302098685,电邮 shxiaofu@189.cn。

［基金项目］国家科技部重点研发计划项目(2018YFC1802004); 天津市科技计划项目(18ZXSZSF00110)。

稳定化技术是修复重金属污染土壤的常用技 术之一［9］，在国内外有广泛的工程应用［10-13］。 常用的稳定剂有氢氧化钠、氧化钙、飞灰、粉煤 灰、磷酸钙镁、碳酸盐、硅酸盐、硫化物、磷酸 盐、铁盐、矿物材料、黏土及一些新型的高分子 螯合物等［14］。处理多种重金属污染土壤时，针对 一种重金属的最佳稳定剂可能会对其他重金属产生 活化作用，如对铅有良好稳定化作用的磷酸盐会导 致土壤中有效态砷含量增加［15-16］；而砷在中性和 碱性条件下比在酸性条件下的溶解度更高，迁移性 更强［17］，因此当利用氧化钙稳定土壤中的铅时， 有可能会影响土壤中砷的稳定化效果。铁基和钙基 稳定剂均对土壤中的砷有稳定化效果，且铁基稳定 剂的效果更好［18-20］。卢聪等［21］利用硫酸亚铁和氧 化钙处理砷污染土壤的实验发现，影响砷稳定化效 果的顺序为：硫酸亚铁加入量＞氧化钙加入量＞养 护时间。

本工作以铅砷复合污染土壤为研究对象，采 用硫酸亚铁和氧化钙作为稳定剂，通过**3**因素**4**水平 正交实验，研究了稳定剂添加量、养护周期和稳定 剂的交互作用对土壤中铅砷稳定化效果的影响，探 讨了土壤pH对铅砷浸出浓度的影响，优化了修复 工艺参数。

1 实验部分

1. **材料**、**试剂和仪器**

土壤试样取自某污染场地， 去除枝棒、 叶片、 石子等异物后， 置于通风橱中研磨， 过 **16**目筛， 储存于洁净自封袋中冷藏备用。土壤 pH=**8**.**72**， 铅和砷的含量及修复目标值见表**1**。

表1 土壤试样中铅和砷的含量及修复目标值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 污染物 | 含量/  (mg • kg-1) | 浸岀质量浓度/ (mg • L-1) | |
| 实际值 | 目标值 |
| 铅 | 2 010 | 0.12 | 0.10 |
| 砷 | 64.3 | 0.06 | 0.05 |

氧化钙为HG/T **4205**—**2011**卬类品，河北石茂 建材有限公司提供；硫酸亚铁为GB/T **10531**—**2016** n类品，淄博川北化工有限公司提供。

ZEEnit **700**P型原子吸收分光光度计：德国耶 拿公司；AFS-**9531**型原子荧光光度计：北京海光 仪器公司；S**40**型SevenMulti多功能pH计：瑞士梅 特勒-托利多公司。

**1.2 实验方法**

1. .**2**.**1** 稳定化处理

将土壤置于不锈钢盘中， 按照《土壤环境监测 技术规范》( HJ/T **166**—**2004**)［22］中四分法进行分 配，每份取**200** g土壤置于洁净烧杯中，共**16**份； 按照正交实验各因素水平分别加入氧化钙和硫酸亚 铁，并按照水与土的液固比为**1**.**2**： 1(L/kg)加入去 离子水制成泥浆，搅拌均匀后静置，采用pH计测 定土壤pH。

**1**.**2**.**2** 浸出实验

称取烘干泥浆试样**100** g，置于**2** L的广口瓶 中， 按液固比**10**： **1**(L/kg) 加入去离子水， 盖紧瓶 盖后垂直固定在水平振荡装置上， 以(**110**±**10**) 次/ min的振荡频率在室温下振荡**8** h，静置**16** h，过 **0**.**45**呻滤膜，收集浸出液。采用原子吸收分光光 度计和原子荧光光度计测定浸出液中铅和砷的质 量浓度。 土壤中铅和砷的浸出质量浓度参照《固 体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》 (HJ **557**— **2010**)［23］进行测定， 对比未加入稳定剂前土壤的 铅砷浸出质量浓度计算铅和砷的稳定率。

1. 结果与讨论

**2.1 正交实验结果**

实验设计了**3**因素**4**水平正交实验， 考察硫酸 亚铁添加量、氧化钙添加量、养护周期和稳定剂的 交互作用对土壤中铅浸出效果的影响。 正交实验因 素水平见表**2**， 正交实验结果见表**3**。 当浸出浓度高 于原样时， 稳定率计为**0**。 砷的浸出质量浓度均低 于检出限(＜**10** gg/L)，稳定率均为**100**%。

表2 正交实验因素水平表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 因素A | 因素B | 因素c |
| 水平 | 硫酸亚铁添加量/ (g • kg-1) | 氧化钙添加量/ (g • kg-1) | 养护周期/d |
| 1 | 2 | 10 | 2 |
| 2 | 4 | 20 | 4 |
| 3 | 8 | 40 | 6 |
| 4 | 15 | 60 | 8 |

由表**3**可见， 本实验中各因素对土壤中铅的稳 定率影响程度的大小顺序为： 氧化钙添加量＞硫酸 亚铁添加量=养护周期>两种稳定剂的交互作用。

最佳实验条件为硫酸亚铁添加量**2** g/kg,氧化钙添 加量**10** g/kg， 养护时间**8** d。

表3 正交实验结果

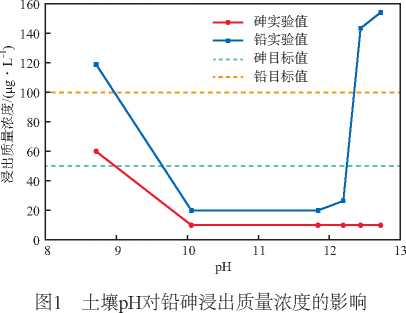
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 因素水平 | | | | | |
| HA-HA. 口 | | | | | 铅的稳定率/% |
| 实验验号 | A | B | C | AXB |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 83.19 |
| 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 76.47 |
| 3 | 3 | 3 | 1 | 3 | 0 |
| 4 | 4 | 4 | 1 | 4 | 0 |
| 5 | 1 | 2 | 2 | 3 | 83.19 |
| 6 | 2 | 1 | 2 | 4 | 83.19 |
| 7 | 3 | 4 | 2 | 1 | 0 |
| 8 | 4 | 3 | 2 | 2 | 0 |
| 9 | 1 | 3 | 3 | 4 | 0 |
| 10 | 2 | 4 | 3 | 3 | 0 |
| 11 | 3 | 1 | 3 | 2 | 83.19 |
| 12 | 4 | 2 | 3 | 1 | 68.07 |
| 13 | 1 | 4 | 4 | 2 | 1.68 |
| 14 | 2 | 3 | 4 | 1 | 0 |
| 15 | 3 | 2 | 4 | 4 | 83.19 |
| 16 | 4 | 1 | 4 | 3 | 83.19 |
| *k*1 | 42.02 | 83.19 | 39.92 | 37.82 |  |
| *k*2 | 39.92 | 77.73 | 41.60 | 40.34 |  |
| *k*3 | 41.60 | 0 | 37.82 | 41.60 |  |
| *k*4 | 37.82 | 0.42 | 42.02 | 41.60 |  |
| *R* | 4.20 | 83.19 | 4.20 | 3.78 |  |

* 1. **土壤pH对铅砷浸出浓度的影响**

在硫酸亚铁添加量为**2** g/kg的条件下，随着氧 化钙添加量的变化，土壤pH发生改变，土壤pH对 铅砷浸出质量浓度的影响见图**1**。

由图**1**可见：土壤原样pH=**8**.**72**,此时铅神的 浸出质量浓度均轻微超标；随着氧化钙添加量的增 大，土壤pH升高，在这个过程中，土壤中神的浸 出质量浓度一直处于较低水平， 低于目标值， 说明 添加硫酸亚铁后，土壤中的神没有因为土壤pH的 升高而大量释放， 稳定化效果相对稳定。

由图**1**还可见：铅的浸出质量浓度随土壤pH的 升高先降低后升高。当氧化钙添加量分别为**5** g/kg和 **10** g/kg时，土壤pH分别为**10**.**06**和**11**.**84**,此阶段土 壤中铅的浸出质量浓度低于目标值， 稳定化效果 较好；继续增大氧化钙添加量，当土壤pH>**12**.**20** 时， 土壤中的铅开始重新释放， 稳定化效果迅速 恶化。



* 1. **稳定剂的影响和技术参数的优化** 为了降低土壤修复后的环境风险和节约修复

成本， 在满足修复目标值要求的前提下， 应尽量减 少药剂使用量、缩短养护周期。 本实验最佳硫酸亚 铁添加量为**2** g/kg， 在该条件下， 土壤中的砷可得 到较好的稳定效果。 考虑到氧化钙对铅和砷均有稳 定化作用， 氧化钙添加量过低可能导致硫酸亚铁的 消耗竞争， 故适当提高氧化钙的添加量， 选择氧化 钙添加量为**10** g/kg较适宜。

正交实验得出的最佳养护周期是**8** d， 但考虑 到养护时间对土壤中重金属的稳定率影响较小， 且 养护周期为**2**d时已满足稳定化效果目标要求，因 此本实验选择养护周期为**2** d。

综上所述， 本实验最佳稳定化条件为： 硫酸 亚铁添加量**2** g/kg， 氧化钙添加量**10** g/kg， 养护周 期**2** d。

* 1. **两种稳定剂对土壤中铅砷的主次稳定作用分析** 本实验选择硫酸亚铁和氧化钙作为稳定剂，

两者对土壤中重金属的稳定作用有主次之分。 两种 稳定剂同时存在时，Fe2+在环境中不稳定，很快被 氧化成Fe3+，而Fe2+和Fe3+均可以与砷形成稳定难溶 的铁砷化合物，同时砷还可以与Ca2+形成难溶化合 物［24］。 本实验表明在铁基稳定剂存在的条件下， 土壤pH的升高没有对神的稳定化效果造成负面影 响， 说明铁基稳定剂在砷的稳定化过程中起主要作 用， 钙基稳定剂起次要作用。

而土壤中的铅形成稳定态主要是基于氧化钙 的存在使土壤pH升高所致，且土壤中铅的稳定化 效果存在一定的土壤pH适宜区间，过低和过高的 pH都不利于土壤中铅的稳定化，因此氧化钙在土 壤中铅的稳定化过程中起主要作用。

3 结论

1. 以铅砷复合污染土壤为研究对象， 采用硫 酸亚铁和氧化钙作为稳定剂， 通过**3**因素**4**水平正交 实验得出， 各因素对土壤中铅的稳定率影响程度的 大小顺序为： 氧化钙添加量＞硫酸亚铁添加量=养 护周期＞两种稳定剂的交互作用。 综合考虑， 最佳 实验条件为硫酸亚铁添加量**2** g/kg， 氧化钙添加量 **10** g/kg， 养护时间**2** d。
2. 添加硫酸亚铁后， 土壤中的砷没有因为土 壤pH的升高而大量释放，稳定化效果较好。过低 和过高的pH均不利于土壤中铅的稳定化，当土壤 pH=**10**.**06**〜**12**.**20**时，土壤中铅的浸出质量浓度低于 目标值。
3. 两种稳定剂对土壤中的砷均有稳定化效 果， 但硫酸亚铁起主要作用， 氧化钙起次要作用； 氧化钙在土壤中铅的稳定化过程中起主要作用。

参 考 文 献

1] XIAO R，GUO D，ALI A，et al. Accumulation， ecological-health risks assessment，and source apportionment of heavy metals in paddy soils：a case study in Hanzhong，Shaanxi，china[J]. Environ Pollut，2019，248：349 - 357.

2 ] 赵铭. 土壤重金属污染现状、原因、危害及修复研究 [J]. 资源节约与环保，2016 (4) ： 181，184.

1. 周艳，陈樯，邓绍坡，等. 西南某铅锌矿区农田土壤 重金属空间主成分分析及生态风险评价[J].环境科 学，2018，39 (6) ： 2884 - 2892.
2. 环境保护部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤 污染状况调查公报[EB/OL] . (2014-04-17) [2020­04-01]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/> t20140417\_270670.htm.
3. 李剑睿，徐应明，林大松，等. 农田重金属污染原 位钝化修复研究进展[J].生态环境学报，2014, 23 (4) ： 721 - 728.
4. 陈梦舫. 我国工业污染场地土壤与地下水重金属修复 技术综述[J].中国科学院院刊，2014, 29⑶：327 - 335.
5. 钱建平,李伟,张力,等. 地下水中重金属污染来源 及研究方法综析[J].地球与环境，2018, 46 (6): 613 - 620.
6. 陈月芳,许锦荣,段小丽,等. 某焦化企业周边儿童 重金属经口综合暴露健康风险[J].中国环境科学， 2019, 39(11)： 4865 - 4874.
7. 环境保护部. 关于发布2014年污染场地修复技术目 录(第一批)的公告 CEB/OL] . (2014-10-30) [2020- 04-01]. <http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201411/> t20141105\_291150.htm.
8. USEPA. Superfund remedy report(15th ed)[ R]. Washington D. c.： Office of Land and Emergency Management, 2017.
9. 隋健鸿,王怡,王永红,等. 重庆某铅污染场地稳 定化修复技术研究[J].化工环保，2019, 39 (1): 59 - 62.
10. 陆英,肖满,万鹏,等. 广东某工业场地重金属 污染土壤稳定化修复工程案例[J].环境生态学， 2019, 1(6)： 50 - 56.
11. 张涛,廖长君,蒋林伶,等. 广西某有色金属矿山

生态修复工程实例[J].中国矿业，2020, 29 (1): 62 - 67.

1. 郝汉舟,陈同斌,靳孟贵,等. 重金属污染土壤 稳定/固化修复技术研究进展[J].应用生态学报， 2011, 22(3): 816 - 824.
2. 罗磊,张淑贞,马义兵. 土壤中砷吸附机理及其影响

因素研究进展[J]. 土壤，2008, 40⑶：351 - 359.

1. 赵述华,张太平,陈志良,等. 稳定化处理砷污染 土壤对3种修复植物的生态效应[J].中国环境科 学, 2019, 39(9): 3925 - 3932.

[17]徐文义，谢爱军，李敏，等.pH和磷的交互作用 对稳定化土壤砷释放的影响[J] . 土壤，2019, 51

(1): 113 - 120.

1. 唐彬,邱亚群,胡立琼,等. 含铁材料修复砷污 染土壤的研究进展[J].安徽农业科学，2014, 42 (12): 3692 - 3695.
2. 董法秀,万大娟,王开心,等. 5种稳定剂对土壤中 4种重金属的稳定效果[J].湖南农业大学学报(自然 科学版), 2019, 45(1): 86 - 91.
3. 谢正苗,黄昌勇,何振立. 土壤中砷的化学平衡 [J]. 环境科学进展, 1998(1): 23 - 38.
4. 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.
5. 国家环境保护总局科技标准司. 土壤环境监测技术 规范：HJ/T 166—2004 [S].北京：中国环境科学出 版社，2004.
6. 环境保护部科技标准司. 固体废物 浸出毒性浸出方 法 水平振荡法： HJ 557—2010[S]. 北京：中国环 境科学出版社，2010.
7. 陈祖奇，安丽. 国外关于稳定化/固化的有毒有害污 染物的渗漏实验方法的研究进展[J].城市环境与城 市生态，2000，13（4）： 48 - 51.

（编辑祖国红）



扫码了解更多相关信息



化工环保》加入《中国学术期刊（网络版） 》录用定稿网络首发

为了以规范的网络期刊出版方式更快更好地确立作者的科研成果首发权，全面提高学术论文的 传播效率和利用价值，我刊现已与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司（简称电子杂志 社）签署协议，通过《中国学术期刊（网络版）》（CAJ-N）正式出版我刊网络版。

按国家有关网络连续型出版物管理规定，网络首发论文视为正式出版论文，我刊编辑部与电子 杂志社共同为论文作者颁发论文网络首发证书。论文作者可以从“中国知网”下载或打印论文和证 书，作为正式发表的论文提交人事、科研管理等有关部门。

来稿排版要求详见我刊的《征稿简则》。录用定稿网络首发之后，在后续的排版定稿、整期定稿 网络版和印刷版中，不得修改论文题目、作者署名、作者单位以及学术内容，只允许修改少量文字 或少量不影响研究结果和结论的数据。

凡经我刊审定录用的稿件均可首先在我刊网络版上首发，后视编排情况发布排版定稿和整期定 稿，最后由我刊印刷版出版。我刊将在印刷版出版后向作者一次性支付网络版（包括各版次）、光盘 版和印刷版的稿酬。同时，电子杂志社将以篇为单位，向论文作者提供多项免费服务。

化工环保》编辑部