第39卷第3期 非金属矿 Vol.39 No.3

2016年5月 Non-Metallic Mines May, 2016

钢渣基固化药剂对重金属土壤修复机理的研究

杨 刚1,2 李辉1 龙涛3 朱李俊2 张浩1\*

(1 西安建筑科技大学 材料与矿资学院，陕西 西安 710055；2 中冶宝钢技术服务有限公司，上海 200941；3 国家环境保护土壤环境管理与 污染控制重点实验室(环境保护部南京环境科学研究所)，江苏 南京 210042)

摘 要 以钢渣微粉与磷酸制备钢渣基固化药剂，研究钢渣基固化药剂孔结构与用量对重金属污染土壤固化修复效果的影响。采用比表面 积及孔径测定仪、X射线衍射仪和环境扫描电镜对钢渣基固化药剂的孔结构与矿物组成,以及污染土壤-钢渣基固化药剂混合物的微观形貌进行 分析。结果表明，适量磷酸处理有利于钢渣基固化药剂中多孔结构的形成；钢渣基固化药剂通过离子交换和包裹固化达到对重金属污染土壤固化 修复的目的；当钢渣微粉用量为80 g磷酸用量为3.2 mL时，钢渣基固化药剂具有较好的孔结构;钢渣基固化药剂用量为25%对重金属污染土壤具 有良好的固化修复效果。

关键词 钢渣微粉；重金属污染土壤；离子交换；包裹；吸附

中图分类号**：X53**文献标识码:**A** 文章编号：**1000-8098(2016)03**七**026**七**4**

Research on Remediation Mechanism of Heavy Metal Soil by Steel Slag Based Solidification Agent

Yang Gang1,2 Li Hui1 Long Tao3 Zhu Lijun2 Zhang Hao1\*

(1 College of Materials and Mine resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055; 2 MCC BAOSTEEL Technology Services Co., Ltd., Shanghai 200941; 3 State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, (Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection), Nanjing, Jiangsu 210042)

**Abstract** With steel slag powder and phosphate making steel slag based solidification agent, research the effect of steel slag based solidification agent pore structure and consumption on solidification remediation of heavy metal contaminated soil. Analyze pore structure and mineral composition of steel slag based solidification agent, and microstructure of contaminated soil-steel slag based solidification agent mixture by surface area and pore size analyzer, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that steel slag based solidification agent pore structure are formed by moderate amount of phosphate treatment. Through ion exchange and encapsulated solidification, steel slag based solidifi cation agent achieve the object of solidification remediation of heavy metal contaminated soil. Steel slag based solidification agent has good pore structure, when steel slag powder dosage is 80 g and phosphate dosage is 3.2 mL. Heavy metal contaminated soil has good effect of solidification remediation when steel slag based solidification agent is 25%.

**Key words** steel slag powder; heavy metals contaminated soil; ion exchange; wrap; adsorption

含有金属硫化物的煤、铁和有色金属矿层，采矿 过程中产生的尾矿库或废石堆导致本处于还原状态 的金属硫化物与空气接触，发生氧化反应，释放出大 量重金属，这些重金属不断溶于雨水或采矿、选矿、冶 炼等废水，并不断向下游迁移，导致生态退化严重［1-2］。

利用固化药剂对土壤重金属进行固定，具有适用 范围广、成本低、施工周期较短的特点而被广泛关注 与应用［3-5］。固化药剂的作用效果主要来自固化药剂 施加后的土壤 pH 效应以及改良剂本身与重金属的吸 附络合沉淀作用［6］。利用固化药剂原地修复的特点， 可以在改良土壤性质的同时进行农业生产活动，因此 尤其适用于大面积的中轻度污染土壤的修复。

钢渣作为炼钢过程中产生的主要副产品，占粗

收稿日期：2016-04-19 基金项目：环保公益性行业科研专项(201009015-4)。

\*通讯作者：E-mail: fengxul9821018@163.com； Tel: 18755512282。 钢产量的12%〜20%,其主要成分包括CaO、MgO、

SiO2、FeO 等。钢渣产量大，价格低廉，被广泛应用于 水泥生产、筑路、冶金返回料、玻璃生产中。作为一种 碱性富硅物质,钢渣是一种潜在的重金属污染土壤固 化药剂。

本实验以贵州市某矿区的重金属污染土壤为研 究对象,宝钢集团有限公司的钢渣微粉作为固化药剂 主要成分。采用USEPA的毒性特性溶出程序(TCLP) 方法测定重金属污染土壤浸出毒性,探讨钢渣基固化 药剂孔结构、钢渣基固化药剂用量对重金属污染土壤 固化修复效果的影响。同时利用比表面积及孔径测 定仪、X射线衍射仪和环境扫描电镜，从微观层面揭 示钢渣基固化药剂对重金属污染土壤的修复机理。 以期实现固体废弃物的循环利用,降低重金属土壤固 化修复的成本,提高重金属土壤的修复效果,实现环 境减负,企业增效。

1. 实验部分
   1. 原料、试剂及仪器设备 重金属土壤，贵州市某 矿区；转炉钢渣，宝钢集团有限公司，主要化学成分

(*w*/%)为：MgO,5.610；Al2O3,1.56；SiO2,12.31；P2O5,

0.992；SO3，0.131；CaO，47.00；TiO2，0.647；MnO，1.801；

Fe2O3,25.08；Nb2O5,0.01 ；其他 4.859。磷酸(H3PO4), 分析纯,华东医药股份有限公司；实验用水均为去离 子水。 AUW120D 型精密电子天平,精度为0.00001 g, 日本岛津公司；CP-MS, Agilent 7500,安捷伦科技有 限公司；740-6-BRE型振荡器，美国ADM公司；pHS- 25型实验室pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 实验方法

1. 重金属污染土壤处理：为了符合土壤生物工程 的实际情况,土壤修复试验所用重金属污染土壤没有 经过风干和研磨处理,而是保持其自然状态,只剔除 大颗粒的石砾和植物残体,并充分混匀。取少量土壤 样品,经自然风干后研磨过150 jim筛，按照McGmth 和Cunliffe的方法［7］对其进行消煮，利用ICP-MS测 定Cu、Zn、Pb、Cd和Ni等元素含量，结果见表1。

表 1 重金属污染土壤中 Cd、Cu、Pb、Ni、Zn 的含量 与浸出质量浓度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 种类 | Cd | Cu | Pb | Ni | Zn |
| 含量 /(mg/kg) | 184.60 | 247.35 | 468.50 | 198.75 | 1354.60 |
| 浸出质量浓度 /(mg/L) | 7.66 | 5.50 | 13.67 | 6.42 | 52.78 |

1. 钢渣微粉制备及磷酸处理：钢渣微粉的粒径为 0~3 mm,经过研磨，得到细度为45 gm左右的钢渣微 粉。利用磷酸,按一定质量分数对已获得的钢渣微粉 进行磷酸改性处理,以获得具有多孔结构的钢渣基固 化药剂。
2. 性能测试与表征：土壤修复体浸出毒性测定方 法如下：将钢渣基固化药剂分别按一定质量分数添加 到重金属污染土壤中,同时依据钢渣基固化药剂用 量，按照液固质量比1 : 3向重金属污染土壤中添加去 离子水,充分混合后自然养护。在室温条件下,按照 USEPA Method 1311 TCLP方法［8］,即利用冰醋酸溶液 在该方法指定的振荡装置——翻转式振荡器上对污 染土壤-钢渣基固化药剂的混合物振荡(18±2) h后 提取,加压过滤浸提剂后获得浸出液,用稀硝酸将浸 出液酸化至pH值小于2,于4 °C下冷藏保存，用ICP- MS 测定重金属的含量,从而获得钢渣基固化药剂对 重金属污染土壤的固化修复效果。

采用 Autosorb-1 型比表面积及孔径测定仪测试 钢渣基固化药剂的孔结构,其工作参数：测试范围为 比表面 0.01 m2/g 以上、孔径 3.5x10\_1~4.0x102 nm,极 限真空为6.0x10-2 Pa,气氛为高纯氮气,测试方法为静 态容量法，压力测试范围为0〜160 kPa,重复性误差小 于 ±2.0%。

采用 D/Max/200 PC 型 X- 射线衍射仪测试钢渣 基固化药剂的矿物组成，其工作参数:辐射源为Cu/ *Ka*靶,衍射角*2G*扫描范围为5.00。〜75.00。，波长为 0.1504 nm,测试温度为23.0 C,管电压为40.0 kV,管电 流为1.0x102 mA,衍射角*20*扫描速率为4.0 (° )/mino

采用 FEI Q45 型环境扫描电镜观察混合物(污 染土壤-钢渣基固化药剂)的微观形貌,并且进行能 谱分析，其工作参数:工作电压为0.0~25.0 kV,束斑 在1.5~3.5 mm,最大放大倍数为100000倍,真空度 1.0x 10-3〜1.0x 103 Pa,观察距离 10.0〜10.5 mm。

1. 结果与讨论

实验配方见表2,分别以钢渣基固化药剂孔结构 与钢渣基固化药剂用量作为研究条件,研究钢渣基固 化药剂孔结构与钢渣基固化药剂用量对重金属污染 土壤的固化修复效果影响。

表 2 实验配方表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 钢渣基固化药剂配方 | | 钢渣基固化药剂用量/% |
| 钢渣微粉用量/g | 磷酸用量/mL |
| 1# | 80 | 0 | 25 |
| 2# | 80 | 0.8 | 25 |
| 3# | 80 | 1.6 | 25 |
| 4# | 80 | 3.2 | 25 |
| 5# | 80 | 6.4 | 25 |
| 6# | 80 | 3.2 | 10 |
| 7# | 80 | 3.2 | 15 |
| 8# | 80 | 3.2 | 20 |
| 9# | 80 | 3.2 | 30 |

2.1 钢渣基固化药剂孔结构对固化修复效果影 响 不同磷酸用量下钢渣基固化药剂的孔结构,见表 3。从表3可看出,随着磷酸用量的增加,钢渣基固化 药剂的比表面积增加,说明磷酸处理有利于增加钢渣 基固化药剂的孔隙,提高比表面积。当磷酸用量不大 于3.2 mL时，钢渣基固化药剂孔体积随磷酸用量的

表 3 钢渣基固化药剂的孔结构

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 钢渣微粉 用量/g | 磷酸 用量 /mL | 孔结构 | | |
| 比表面积 /  (m2/g) | 孔体积 /  (mL/g) | 孔径/  nm |
| 1# | 80 | 0 | 5.1401 | 0.0271 | 23.42 |
| 2# | 80 | 0.8 | 9.8209 | 0.0671 | 24.02 |
| 3# | 80 | 1.6 | 13.7045 | 0.0774 | 24.55 |
| 4# | 80 | 3.2 | 15.6096 | 0.0898 | 24.81 |
| 5# | 80 | 6.4 | 16.3674 | 0.0477 | 12.90 |

增加而增加,且孔径基本保持一致,说明磷酸能够清 除钢渣基固化药剂孔结构中的杂质,提高孔容积。当 磷酸用量大于3.2 mL时，钢渣基固化药剂的孔体积 与孔径大幅降低,这是因为钢渣基固化药剂的主要成 分为Ca(OH)”磷酸用量过量时,导致钢渣基固化药剂 的结构坍塌，造成其孔体积和孔径大幅降低。

第39卷第3期

非金属矿

2016年5月

孔结构对重金属污染土壤的固化修复效果影响， 见表4。从表4可看出，钢渣基固化药剂的孔结构越 好越有利提高钢渣基固化药剂对重金属污染土壤的 固化修复效果。这是因为孔结构越好，为钢渣基固化 药剂的吸附络合沉淀作用提供丰富的作用空间，从而 提高了重金属污染土壤的固化修复效果。当磷酸用 量大于等于3.2 mL时，污染土壤-钢渣基固化药剂混 合物的pH值基本稳定,保持在6.06〜6.13。当磷酸用 量大于3.2 mL时，污染土壤-钢渣基固化药剂混合物 的pH值大幅下降，这是因为磷酸用量过量时，导致钢 渣基固化药剂中的Ca(OH)2与磷酸反应，造成污染土 壤 - 钢渣基固化药剂混合物的碱性下降。

表4孔结构对重金属污染土壤的固化修复效果影响

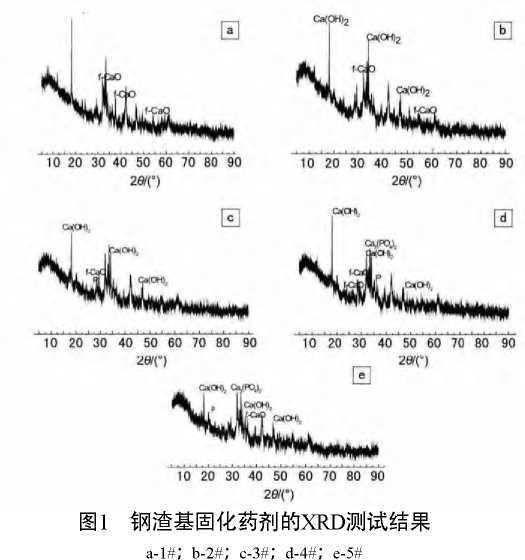
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序 | 重金属污染土壤中  浸出质量浓度 /(mg/L) | | | | | 28 d修复效果/% | 混合物  pH 值 |
| Cd | Cu | Pb | Ni | Zn | Cd Cu Pb Ni Zn |
| 1# | 0.50 | 0.60 | 0.81 | 0.72 | 5.43 | 93.50 89.07 94.07 88.75 89.72 | 6.13 |
| 2# | 0.40 | 0.52 | 0.75 | 0.62 | 5.26 | 94.73 90.5694.53 90.3490.03 | 6.10 |
| 3# | 0.26 | 0.40 | 0.69 | 0.43 | 4.36 | 96.67 92.76 94.96 93.29 91.73 | 6.07 |
| 4# | 0.10 | 0.33 | 0.14 | 0.39 | 3.36 | 98.68 94.02 98.94 94.00 93.64 | 6.06 |
| 5# | 0.33 | 0.47 | 0.70 | 0.52 | 4.85 | 95.71 91.47 94.85 91.93 90.82 | 4.51 |

钢渣基固化药剂的XRD图谱，见图1。从图1a 可看出，钢渣微粉中f-CaO含量较高。从图1b~1d可 看出，随着磷酸用量的增加，钢渣基固化药剂中 f-CaO 的特征峰强度明显下降，但Ca(OH)2的特征峰强度保 持稳定，说明适量的磷酸可以去除f-CaO,增加钢渣基 固化药剂的孔体积。从图1e可看出，磷酸用量大于

1. mL时，钢渣基固化药剂中f-CaO进一步减少，同 时Ca(OH)2的含量降低，生成Ca3(PO4)2,说明磷酸用 量过量，导致钢渣基固化药剂中碱性物质降低。

综合表3、表4 和图1 可看出，适量磷酸处理有 利于钢渣基固化药剂中多孔结构的形成，增大比表面 积和孔体积，提高对重金属吸附络合沉淀作用的接触 面，改善钢渣基固化药剂对重金属污染土壤的固化修 复效果。

* 1. 钢渣基固化药剂用量对固化修复效果影响 钢 渣基固化药剂用量对重金属污染土壤的固化修复效 果影响，见表5。从表5可看出，随着钢渣基固化药剂



用量的增加，一方面钢渣基固化药剂对重金属污染土  
壤的固化修复效果提高，另一方面污染土壤-钢渣基  
固化药剂混合物pH值增大。说明钢渣基固化药剂用  
量增加，有利于提高钢渣基固化药剂对重金属污染土  
壤的pH效应，促进钢渣基固化药剂表面的离子交换。  
表 5 钢渣基固化药剂用量对重金属污染土壤的固  
化修复效果影响

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 重金属污染土壤中  浸出质量浓度 /(mg/L) | | | | | 28 d 修复效果 /%  Cd Cu Pb Ni Zn | 混合物 pH值 |
| Cd | Cu | Pb | Ni | Zn |
| 6# | 0.14 | 0.36 | 0.47 | 0.53 | 4.68 | 98.2393.4996.5991.7191.14 | 5.52 |
| 7# | 0.13 | 0.32 | 0.26 | 0.50 | 3.83 | 98.3294.1598.1292.2292.75 | 5.71 |
| 8# | 0.11 | 0.33 | 0.17 | 0.42 | 3.72 | 98.5693.9698.7393.5092.95 | 5.89 |
| 4# | 0.10 | 0.33 | 0.14 | 0.39 | 3.36 | 98.6894.0298.9494.0093.64 | 6.06 |
| 9# | 0.10 | 0.31 | 0.14 | 0.37 | 3.20 | 98.7494.3199.01 94.22 93.93 | 6.18 |

污染土壤-钢渣基固化药剂混合物的SEM照片， 见图2。从图2a可看出，钢渣基固化药剂对重金属 污染土壤的包裹效果较差，存在大量未被包裹的重金 属污染土壤，这是由于钢渣基固化药剂的用量较低， 只有10%。从图2b〜2d可看出，随着钢渣基固化药剂 的用量增加，钢渣基固化药剂对重金属污染土壤的包 裹效果逐渐提高，说明钢渣基固化药剂用量增加提高 了钢渣基固化药剂中Ca^iO。水化形成含水硅酸钙 (C-S-H)的能力。从图2e可看出，钢渣基固化药剂用 量进一步增加，即30%，虽然有利于钢渣基固化药剂 的包裹固化效果，但是污染土壤-钢渣基固化药剂混 合物的粒径过大，不利于其进一步利用。

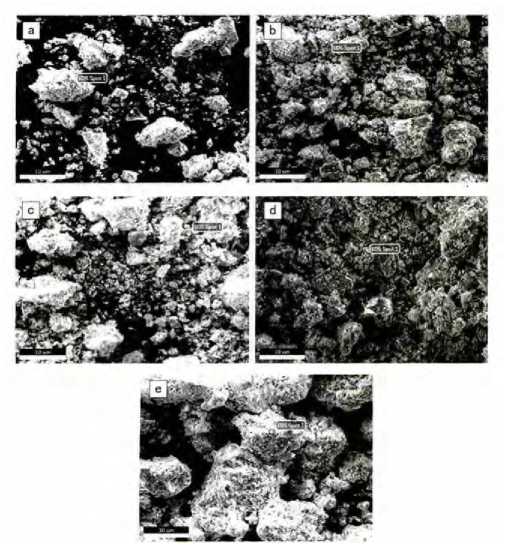


图2污染土壤-钢渣基固化药剂混合物的SEM照片

a-6#；b-7#；c-8#；d-4#；e-9#

表6污染土壤-钢渣基固化药剂混合物EDS测试结果

质量 /%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 6# | 7# | 8# | 4# | 9# |
| C | 16.91 | 15.97 | 14.96 | 17.17 | 16.65 |
| O | 46.62 | 44.53 | 43.88 | 43.74 | 40.83 |
| Al | 6.44 | 5.54 | 5.23 | 5.03 | 4.74 |
| Si | 3.64 | 3.92 | 4.93 | 5.49 | 8.68 |
| Ca | 8.86 | 9.01 | 10.43 | 12.56 | 15.97 |
| Mn | 0.35 | 0.41 | 0.31 | 0.49 | 0.44 |
| Fe | 11.13 | 12.56 | 12.45 | 11.84 | 10.6 |
| Zn | 2.24 | 2.90 | 2.83 | 1.43 | 0.85 |
| Pb | 1.77 | 2.37 | 2.28 | 1.07 | 0.58 |
| Cu | 1.18 | 1.56 | 1.52 | 0.69 | 0.41 |
| Ni | 0.55 | 0.78 | 0.76 | 0.32 | 0.17 |
| Cd | 0.31 | 0.45 | 0.42 | 0.17 | 0.08 |

为进一步分析钢渣基固化药剂用量对重金属污 染土壤的固化修复效果影响，采用EDS对SEM所观 察区域表面进行扫描,测试结果见表6。从表6可看 出,随着钢渣基固化药剂用量的增加,污染土壤-钢 渣基固化药剂混合物中Cd、Cu、Pb、Ni、Zn的质量出 现先增加再大幅降低的现象。当钢渣基固化药剂用 量从10%增加到15%时，重金属的质量增加，而Si、 Ca的质量变化较小,基本保持稳定，说明固化修复方 式为离子交换,即钢渣基固化药剂将重金属固定在其 表面。当钢渣基固化药剂用量从20%增加到30%时, 重金属的质量下降，而Si、Ca的质量增加，说明钢渣 基固化药剂用量的增加不仅进一步有利于离子交换 固化修复土壤,而且促使钢渣基固化药剂水化形成含 水硅酸钙(C-S-H))形成包裹固化方式,提高钢渣基固 化药剂对重金属污染土壤的固化修复效果。

综合表5、表6和图2可看出，钢渣基固化药剂 不仅可以利用离子交换方式将重金属固定在其表面， 达到固化修复的目的，而且可以利用水化形成含水硅 酸钙(C-S-H)达到包裹固化的效果，但是包裹固化的 效果与钢渣基固化药剂用量密切相关。

1. 结论
2. 适量磷酸处理有利于固化药剂中多孔结构的 形成，增大比表面积和孔体积，提高对重金属吸附络 合沉淀作用的接触面，改善钢渣基固化药剂对重金属 污染土壤的固化修复效果。
3. 钢渣基固化药剂不仅可利用离子交换方式将 重金属固定在其表面，达到固化修复目的，而且可利 用水化形成含水硅酸钙(C-S-H)达到包裹固化的效 果，包裹固化效果与钢渣基固化药剂用量密切相关。
4. 当钢渣微粉用量为80 g,磷酸用量为3.2 mL时， 钢渣基固化药剂孔结构较好；钢渣基固化药剂用量为 25%对重金属污染土壤具有良好的固化修复效果。

参考文献：

1. Navarro M C, Perez S C, Martinez S M J, et al. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2008, 96(2/3): 183-193.
2. Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(5): 1551-1561.
3. 张长波，罗启仕，付融冰，等 . 污染土壤的固化/稳定化处理技术研 究进展 [J]. 土壤，2009，41(1)：8-15.
4. Yao Z T, Li J H, Xie H H, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 722-729.
5. Li X G, He C, Bai Y, et al. Stabilization/solidification on chromium (III) wastes by C3A and C3A hydrated matrix[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 61-67.
6. Pardo T, Bernal M P, Clemente R. Efficiency of soil organic and inorganic amendments on the remediation of a contaminated mine soil: I. Effects on trace elements and nutrients solubility and leaching risk[J]. Chemosphere, 2014, 107: 121-128.
7. McGrath S P, Cunliffe C H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1985, 36: 794-798.
8. HJ/T 300-2007.固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法[S].