

碱改性凹凸棒基重金属钝化材料的制备与功能

颜子皓¹,任 珺^{1,2},汪孔泉¹,闫 洁¹,陶 玲^{1,2}

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院/环境生态研究所,甘肃 兰州 730070;2. 兰州坤仑环保科技有限公司,甘肃 兰州 730070)

摘要:为了研究重金属钝化材料,以甘肃凹凸棒粘土为基础材料进行碱改性制备土壤重金属钝化材料,进行钝化实验和植物富集实验后对土壤中重金属 Cu、Zn 的酸溶态含量和玉米对 Cu、Zn 的富集量进行测定。结果表明:凹凸棒粘土与生石灰的质量比为 3:1、搅拌时间为 72 h 时凹凸棒粘土对土壤中 Cu 的钝化容量最大,玉米对 Cu 富集量最低;质量比为 4:1 时,搅拌时间为 48 h 和 72 h 时 Zn 的钝化容量显著高于其它改性条件下的钝化容量,玉米对 Zn 富集量显著低于其它改性条件下的富集量。

关键词:凹凸棒粘土;碱改性;重金属;钝化

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2017)12-0041-04 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2017.12.0041

近几年,全国土壤环境现有状况不容乐观,局部地区的土壤重金属污染情况相对比较严重。目前为止,土壤重金属污染的治理可通过物理、化学和生物方法进行治理,主要的修复技术有物理修复、化学修复以及生物修复^[1-2]。近年来,我国开展了原位钝化技术的研究,原位钝化修复技术投入低,见效快,能够满足重金属污染土壤的修复以及保证农产品的安全生产^[3-6]。凹凸棒粘土在改良修复污染土壤中的应用主要是对 Cu、Cd、Zn、Pb 等重金属污染土壤的原位钝化修复研究,并取得了一定的成功^[7-11]。

凹凸棒粘土目前被普遍用于重金属的钝化方面,改性凹凸棒粘土会使其钝化效果得到更好的提高,对土壤中重金属的钝化作用有着重要的环境意义、经济效益和社会价值。凹凸棒粘土的改性方法主要包括高温活化、酸活化和碱处理等^[12]。本研究主要是使用廉价易得的生石灰来进行碱改性,从而使改性后的凹凸棒粘土的钝化效果提升,是一种可行并且可推广的改性方法。

1 材料与方法

1.1 材料

凹凸棒粘土来源为兰州坤仑环保科技有限公司

司,采自甘肃省临泽县板桥镇。先经破碎、粉碎、研磨,然后过 200 目筛备用。细沙取自腾格里沙漠,先经淘洗去除悬浮物和可溶性污染物。供试植物为玉米,选用有重金属污染的土壤为土样进行试验。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 在固液比为 1:10,搅拌速度为 500 r·min⁻¹ 的条件下,将 200 目的凹凸棒粘土与生石灰粉分别按 1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1 的质量比混合,加水进行碱改性,分别于 12、24、36、48、72、96 和 108 h 后,进行静置沉淀;经烘干(70 ℃)、粉碎和分筛,制备碱改性凹凸棒粘土重金属钝化材料 49 种。

利用筛洗过的细沙,选择可溶性重金属化合物,分别配制浓度为 800 mg·kg⁻¹ 的 Cu、Zn 污染土壤,充分搅拌均匀,作为人工重金属污染土壤。用已制备的 49 种重金属钝化材料按 32 g·kg⁻¹ 的添加量,加入到人工重金属污染土壤,充分搅拌均匀,用去离子水保持田间持水量钝化 30 d,每个处理 3 次重复。

以玉米为供试植物,钝化剂添加量为 32 g·kg⁻¹ 的重金属污染土样为土壤,在温室内采用直播法进行种植。每个花盆播种 10 粒种子,播种深度为 2 cm,保持土壤湿润,出苗 10 d 后进行间苗,均匀保留每盆 3 株幼苗。

1.2.2 测定方法 采用 BCR 连续提取法^[13] 中的酸溶态提取方法测定钝化 30 d 后土样的重金属含量,采用电热板二酸(HNO₃-HClO₄)消解法测定玉米内重金属富集量。

1.2.3 数据分析 采用 Statistic 数据处理软件

收稿日期:2017-10-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51668034)

第一作者简介:颜子皓(1992-),男,山东省枣庄市人,在读硕士,从事重金属废水处理研究。E-mail: 982609042@qq.com。

通讯作者:任珺(1968-),男,甘肃省张掖市人,博士,教授,博导,从事环境生态领域的教学与科研工作。E-mail: renjun@mail.lzjtu.cn。

和 Excel 对数据进行方差分析和多重比较。

2 结果与分析

2.1 碱改性处理对凹凸棒粘土 Cu、Zn 钝化容量的影响

碱改性凹凸棒粘土对土壤重金属的钝化容量可以表示碱改性凹凸棒粘土钝化能力的大小^[11],用酸溶态浓度表示钝化平衡后的可溶出浓度。

$$Cap=(C_i-C_e)\frac{V}{W}$$

C_e表示土壤钝化达到平衡后某一金属元素的溶出浓度(mg·L⁻¹);C_i表示土壤钝化前某一金属元素的可溶出浓度(mg·L⁻¹);Cap 为钝化剂的钝

化容量;V 为浸提液的体积(L);W 为固定剂量(g)。

凹凸棒粘土对 Cu 的钝化容量随改性条件发生显著变化,变化范围为 2.64~11.82 mg·g⁻¹。Cu 的钝化容量随搅拌时间的变化有先上升后下降的趋势。搅拌时间为 72 h 时各质量比下的凹凸棒粘土对 Cu 的钝化容量均达到最高,此搅拌时间下的多重比较表明,质量比为 3:1 时的凹凸棒粘土对 Cu 的钝化容量极显著高于其它各质量比下的钝化容量,此时凹凸棒粘土对 Cu 的钝化能力最强,钝化容量为 11.82 mg·g⁻¹(见表 1)。

表 1 碱改性凹凸棒粘土对重金属土壤中 Cu 和 Zn 的钝化容量

Table 1 Passivation capacity of alkali modified attapulgite to heavy metal Cu and Zn in heavy metal soil

重金属	质量比	容量/(mg·g ⁻¹) Capacity							F
Heavy metal	Ratio	12 h	24 h	36 h	48 h	72 h	96 h	108 h	
Cu	1:1	4.81 bBC	5.48 abAB	5.52 abCD	6.09 abBC	7.14 aB	5.64 abBC	5.00 bABC	1.22
	2:1	6.99 abA	7.29 abA	7.93 abAB	7.82 abAB	8.59 aB	7.01 abAB	5.79 bABC	1.97
	3:1	6.16 dAB	7.49 cdA	8.79 bcA	9.56 bA	11.82 aA	8.07 bcdA	6.73 cdA	9.15***
	4:1	5.77 cAB	6.06 cAB	6.43 bcBC	8.22 abAB	8.63 aB	6.82 abcAB	5.48 cABC	3.49*
	5:1	6.27 abcAB	6.70 abAB	7.10 abABC	6.04 bcBC	8.37 aB	5.26 bcBC	4.18 cBCD	4.05*
	6:1	3.97 bcBC	4.72 bcBC	5.17 bCD	4.37 bcCD	7.42 aB	4.12 bcCD	2.64 cD	4.89**
	7:1	2.72 cC	3.35 bcC	3.75 bD	3.47 bcD	4.84 aC	3.23 bcD	3.26 bcCD	5.24**
	F	3.66*	5.06**	7.17**	10.16***	9.63***	9.41***	3.94*	
Zn	1:1	12.55 bBC	13.45 abB	13.65 abB	14.66 aBC	14.24 aB	13.50 abA	13.71 abA	2.54
	2:1	12.64 bBC	13.03 bB	13.53 bB	14.83 aBC	15.52 aB	13.29 bA	13.04 bAB	6.31**
	3:1	13.19 cB	13.48 cB	14.99 abA	15.76 aB	15.29 abB	14.26 bcA	13.46 cA	6.17**
	4:1	14.99 bcA	15.36 bA	15.81 bA	17.46 aA	17.70 aA	14.21 cA	14.04 cA	18.54***
	5:1	12.58 cBC	12.92 cB	13.41 bcB	14.59 abBC	15.27 aB	13.92 bcA	13.85 bcA	5.12**
	6:1	12.49 bBC	12.92 bB	13.29 abB	14.39 aC	14.38 aB	14.21 aA	13.34 abA	3.81*
	7:1	11.12 aC	11.15 aC	11.60 aC	11.74 aD	12.66 aC	11.35 aB	11.93 aB	1.17
	F	5.47**	8.38***	10.84***	20.23***	14.86***	9.52***	2.57	

小写字母表示不同搅拌时间之间的差异性,大写字母表示不同的凹凸棒粘土与生石灰质量比之间的差异性;***表示极显著差异(P<0.001),**表示较显著差异(P<0.01),*表示显著差异(P<0.05),下同。

Lowercase letters indicate differences between mixing times,uppercase letters indicate the ratio between attapulgite clay and lime quality;*** means very significant difference (P<0.001),** means a more significant difference (P<0.01),* means significant difference(P<0.05). The same below.

凹凸棒粘土与生石灰的质量比及搅拌时间对 Zn 的钝化容量均存在不同程度的影响。重金属 Zn 的钝化容量随搅拌时间和质量比有先上升后

下降的趋势,且质量比为 4:1 时对 Zn 的钝化容量显著高于其它质量比。质量比 4:1 时的多重比较表明,搅拌时间为 48 和 72 h 时 Zn 的钝化容量之

间没有差异性,且显著高于其它搅拌时间下的钝化容量,钝化容量分别为 17.46 和 17.70 mg·g⁻¹(见表 1)。

一方面,经过不同碱改性凹凸棒粘土的孔道和比面积会发生不同程度的改变^[14],从而影响凹凸棒粘土对重金属的吸附;另一方面,一定 pH 下土壤中的游离态重金属离子会形成带正电的氢氧化物胶体颗粒从而更易吸附在带负电的凹凸棒粘土表面^[15],经碱改性的凹凸棒粘土会不同程度提高土壤 pH,从而提高凹凸棒粘土对重金属的钝化效果。

2.2 碱改性凹凸棒粘土对玉米 Cu、Zn 富集量的影响

在同一搅拌时间、不同凹凸棒粘土与生石灰质量比下的碱改性凹凸棒粘土对玉米中重金属

Cu 的富集量产生不同程度的影响。玉米中重金属 Cu 的富集量随搅拌时间先下降后上升,搅拌时间为 72 h 时玉米对 Cu 的富集量均低于其它搅拌时间下玉米对 Cu 的富集量。搅拌时间为 72 h 时的多重比较分析表明,质量比为 3:1 时 Cu 的富集量显著低于其它质量比下的富集量,对 Cu 的富集量为 179.32 mg·kg⁻¹(见表 2)。

多重比较分析表明,搅拌时间为 12、24、36、48 h 和 72 h 时,凹凸棒粘土与生石灰质量比显著影响玉米中 Zn 的富集量,且当凹凸棒粘土与生石灰质量比为 4:1 时的 Zn 富集量显著小于其它各质量比的 Zn 富集量。质量比为 4:1 时的多重比较表明,48 和 72 h 的 Zn 富集量无显著差异性,且显著低于其它搅拌时间下的富集量,其富集量分别为 289.35、281.19 mg·kg⁻¹(见表 2)。

表 2 碱改性凹凸棒粘土钝化处理下玉米中重金属的富集量

Table 2 Enrichment of heavy metals in maize treated by alkali modified attapulgite passivation									
重金属 Heavy metal	质量比 Ratio	富集量/(mg·kg ⁻¹) Enrichment							F
		12 h	24 h	36 h	48 h	72 h	96 h	108 h	
Cu	1:1	259.82 aABC	251.13 aBC	250.63 aAB	243.23 aAB	229.65 aB	249.10 aABC	257.32 aABC	0.90
	2:1	231.65 abC	227.73 abCD	219.53 abBC	220.95 abBC	211.02 bB	231.35 abBC	247.11 aBC	1.48
	3:1	242.34 aBC	225.19 abcD	208.44 bcC	198.45 cC	179.32 dC	217.73 abcC	234.98 abC	6.76**
	4:1	247.32 abBC	243.58 abBCD	238.81 abABC	215.73 abBC	210.45 bB	233.84 abBC	251.15 aABC	2.04
	5:1	240.92 abcBC	235.44 abcCD	230.23 bcBC	243.92 abcAB	213.79 cB	253.98 abcABC	267.90 aABC	3.13*
	6:1	270.66aAB	260.89 abAB	255.10 abAB	265.42 abA	226.13 bB	268.68 abAB	287.71 aA	2.09
	7:1	286.68 aA	278.56 aA	273.39 aA	277.03 aA	259.34 aA	280.10 aA	279.77 aAB	0.39
	F	3.13*	6.86**	3.17*	6.12**	8.41***	2.75	2.42	
Zn	1:1	439.26 aAB	407.89 abB	400.98 abB	366.16 bB	380.85 bB	406.25 abB	399.00 abAB	1.80
	2:1	436.15 aAB	422.63 aB	405.35 abAB	360.37 bcB	336.31 cB	413.38 aB	422.15 aAB	4.98**
	3:1	416.92 aB	406.94 abB	354.80 bcBC	328.10 cB	344.48 cB	379.90 acB	407.76 abAB	4.35*
	4:1	354.76 abC	341.93 abC	326.46 bC	289.35 cC	281.19 cC	381.80 aB	387.68 aB	10.17***
	5:1	437.92 aAB	426.25 aB	409.32 abAB	368.71 bcB	345.17 cB	391.82 abcB	394.29 abcB	4.28*
	6:1	441.29 aAB	426.34 aB	413.38 aAB	375.49 aB	375.88 aB	381.76 aB	411.74 aAB	1.66
	7:1	488.38 aA	487.51 aA	472.09 aA	467.12 aA	435.20 aA	480.60 aA	460.60 aA	0.64
	F	5.13**	11.98***	4.97**	11.49***	11.04***	2.65	1.67	

植物体对重金属的富集量一方面与植物体本身的富集系数有关,另一方面与土壤中重金属含量及土壤中重金属的形态有关。经改性后的凹凸棒粘土能够吸附固定土壤中的重金属,改变重金

属在土壤中的化学形态^[1],使重金属难以向玉米中迁移,降低供试玉米对重金属的富集量。

3 结论

在重金属污染土壤中添加 49 种碱改性凹凸

棒粘土后,利用凹凸棒粘土对重金属的钝化容量以及玉米对重金属的富集量两个指标,筛选出对重金属污染土壤中 Cu、Zn 的钝化效果最好的三种钝化材料。对重金属污染土壤中 Cu 的最佳改性条件为凹凸棒粘土与生石灰质量比 3:1、搅拌时间 72 h;对重金属污染土壤中 Zn 的最佳的改性条件为凹凸棒粘土与生石灰质量比 4:1、搅拌时间 48 和 72 h。

参考文献:

[1] 黄奕宗,赫晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.

[2] 孙朋成,黄占斌,唐可,等. 土壤重金属污染治理的化学固化研究进展[J]. 环境工程, 2014, (1): 158-161.

[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] Liang X, Han J, Xu Y, et al. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. Geoderma, 2014, 235-236(4): 9-18.

[5] Cui H, Fan Y, Xu L, et al. Sustainability of in situ remediation of Cu- and Cd-contaminated soils with one-time application of amendments in Guixi, China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2016, 16 (5): 1498-1508.

[6] Belviso C, Cavalcante F, Ragone P, et al. Immobilization of Zn and Pb in polluted soil by in situ crystallization zeolites from fly ash[J]. Water Air Soil Pollution, 2012, 223 (8): 5357-5364.

[7] 廖启林,刘聪,朱伯万,等. 凹凸棒粘土调控 Cd 污染土壤的作用及其效果[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1693-1704.

[8] Kurczewska J, Grzesiak P, Łukaszyk J, et al. High decrease in soil metal bioavailability by metal immobilization with halloysite clay[J]. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13(3): 1-7.

[9] 林云青,章钢娅,许敏,等. 添加凹凸棒粘土和钠基蒙脱石对铜锌镉污染红壤的改良效应研究[J]. 土壤, 2009, 41(06): 892-896.

[10] Yao Z, Li J, Xie H, et al. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16(4): 722-729.

[11] 吴烈善,曾东梅,莫小荣,等. 不同钝化剂对重金属污染特征分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 27 (9): 1834-1836.

[12] 赵娣芳,周杰,刘宁. 凹凸棒粘土石改性机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(3): 67-69.

[13] 李永华,杨林生,王丽珍,等. 基于 BCR 和 HG-ICP-AES 的矿区土壤重金属污染特征分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1834-1836.

[14] Jozefaciuk C. Effect of acid and alkali treatment on surface-charge properties of selected minerals[J]. Clays and Clay Minerals, 2002, 50(5): 646-655.

[15] 赵旭,袁忠勇. 凹凸棒粘土石粘土的改性处理和应用研究进展[J]. 洛阳师范学院学报, 2009, 28(5): 1-10.

Preparation and Function of Passivation for Heavy Metal with Alkali Modified Attapulgite

YAN Zi-hao¹, REN Jun^{1,2}, WANG Kong-quan¹, YAN Jie¹, TAO Ling^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Institute of Environmental Ecology, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, Gansu 730070; 2. Lanzhou Kunlun Environmental Protection Limited Company, Lanzhou, Gansu 730070)

Abstract: The passivation effects of different alkaline chelated modified attapulgite and different application amounts on Cu, Zn in soil were studied by laboratory simulation test. The results showed that when the mass ratio of attapulgite to quicklime is 3:1 and the stirring time is 72 h, the attapulgite had the largest capacity for passivation of Cu in soil, and the concentration of Cu in maize was the lowest. When the mass ratio is 4:1 and when the mixing time is 48 h and 72 h, the passivation capacity of Zn in soil was significantly higher than that in other modified conditions, and the concentration of Zn in maize was significantly lower than that in other modified conditions.

Keywords: attapulgite; alkali modification; heavy metal; passivation