

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201712077 中图分类号 X53 文献标识码 A

廖希雯, 陈杰, 范天凤, 等. 地质聚合物固化稳定化重金属复合污染土壤 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 2056-2065.

LIAO Xiwen, CHEN Jie, FAN Tianfeng, et al. Soil of heavy metal composite pollution by geological polymer stabilization [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(7): 2056-2065.

地质聚合物固化稳定化重金属复合污染土壤

廖希雯^{1,2,3}, 陈杰^{1,2,3}, 范天凤^{1,2,3}, 黎珊^{1,2,3}, 陈玉萍^{1,2,3}, 魏世强^{1,2,3,*}

1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716
2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716
3. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400716

第一作者: 廖希雯 (1996—), 女, 本科生, 研究方向: 土壤修复。E-mail: ljiaoliao@qq.com

* 通信作者, E-mail: sqwei@swu.sdu.cn

摘要 以污染土壤部分替代偏高岭土, 在碱激发剂的作用下制备地质聚合物稳定化处理 Pb、As、Cd 复合污染土壤, 研究了其稳定化效果及处理后固化体中重金属的赋存形态。结果表明: 污染土壤部分替代高岭土降低了固化体抗压强度, 从力学性能上看, 土壤掺量低于 50% 时, 能满足建筑材料的强度要求 (>10 MPa), 掺量为 60% 仅能满足固废填埋要求 (>5 MPa), 土壤掺量 $\geq 70%$ 均不能满足要求。随着土壤掺量增加, 对土壤中重金属的稳定化效果也逐渐降低, 当土壤 Pb、As 和 Cd 浓度分别为 600、80 和 22 mg·L⁻¹ (HJ 350-2007B) 时, 土壤掺量在 20%~50%, 固化体中 3 种元素浸出浓度均低于浸出标准; 当土壤掺量达到 60% 时, Pb 的浸出浓度不能满足标准要求, 当土壤掺量增加至 70%, 固化体中 Pb、Cd 浸出浓度均超标。固定土壤掺量为 30%, 随着污染土壤中重金属含量的增加, 浸出浓度也增加: 土壤中 3 种重金属浓度为 HJ 350-2007B 时经过 30 d 的稳定化处理, 浸出浓度满足标准要求; 而当浓度达到 HJ 350-2007B 的 2 倍时, Pb 浸出浓度超标; 达到 HJ 350-2007B 的 3 倍时, 3 种 Pb、As 和 Cd 均超出浸出标准。固化体中 Pb、As、Cd 的形态研究表明, 外源重金属进入土壤后多以活性较高的形态存在, 经过固化稳定后活性态占比降低、残渣态占比增加。

关键词 地质聚合物; 复合污染; 紫色土; 土壤修复; 浸出浓度; 稳定效率; 形态分析

随着我国经济的发展和城市化进程的加快, 我国土壤重金属污染问题日益突出。全国首次《土壤污染状况调查公报》表明, 全国土壤总的点位超标率为 16.1%, 其中重金属超标点位数占总超标点位数的 80% 以上, 其中尤以工矿企业周边、固废处置场等最为严重。同时, 近年来, 城市扩张使得不少企业遗址场地被作为商住用地开发, 也存在土壤重金属污染的隐患, 2008 年以来, 全国已发生百余起重大污染事故, 其中 Pb、As、Cd 等重金属的污染多达 30 多起^[1]。对重金属污染土壤实施修复治理是保障环境安全和人群健康的重要措施, 受到公众和学界的广泛关注。

在重金属污染土壤修复和治理方法中, 固化稳定化是一种常用的较为简单易行的方法^[2], 高效、环境友好固化剂/稳定剂的研发是该方法成功应用的基础。地质聚合物作为一种新兴的具有高强度、耐酸碱、低渗透、耐久性好等优越性能的胶凝材料, 其在土壤和水环境治理中具有良好的潜力。地质聚合物^[3]最早由法国化学家提出, 其合成过程是利用含大量硅和铝的物质 (粉煤灰、偏高岭土和偏高岭土) 在强碱性条件下发生缩聚反应和凝胶化反应, 得到 3-D 的相互交联的网状聚合物结构^[4]。利用地质聚合物的优良特性, 将其本身作为环境功能材料或利用其合成原理处理污染介质, 为重金属污染治理提供了新的思路。CHENG 等^[5]以偏高岭土为原料, 水玻璃作为碱激发剂制得的地质聚

合物作为水体重金属的吸附剂,研究了其对溶液中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 的吸附去除效果;徐建中等^[6]以粉煤灰为主要原料制备地质聚合物,稳定化处理粉煤灰中的重金属,检验了 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 和 Ni^{2+} 在地质聚合物中的固化效果,表明地质聚合物对上述重金属有很好的固化效果,固化机理为物理固封和化学键连的共同作用。NIKOLIC 等^[7]将粉煤灰经过机械活化后,通过碱激发剂制备了地质聚合物,研究其性能和对 Pb 的固化作用,结果显示经过机械活化后的地质聚合物孔隙率低,因此强度更好, Pb 的浸出浓度降低。刘浩^[8]使用碱激发矿渣胶凝材料固化/稳定化含铬土壤,表明固化体具有一定的强度且能有效抑制 Cr^{6+} 的浸出,在磨细矿渣的还原作用与碱矿渣胶凝体的包裹固化双重作用下,能较好地解决固化处理困难的问题。研究^[9]认为, Pb^{2+} 也是以化学固化为,且以 Pb_3SiO_5 形式被固化在新生成的无定形相中。另有研究^[10]表明 As 的固化主要靠化学方式。JAARSVELD 等^[11]的实验证实某些重金属离子可以在地质聚合物的网络结构孔隙内平衡 Al 代替 Si 而引起的负电荷作用,从而实现固化。

合成地质聚合物的关键是前体材料中含有活性硅铝酸盐或无定型硅铝氧化物,它们在碱性激发剂的作用下可聚合形成具有网状交联结构聚合物。硅铝酸盐矿物是土壤黏土矿物的重要组成成分,在土壤中普遍存在一定量的活性硅铝酸盐或无定型硅铝氧化物,因此,理论上可将污染土壤本身、或部分替代偏高岭土制备地质聚合物,实现对污染土壤的固化/稳定化处理,但能否替代、替代比例如何控制才能满足要求,目前尚未见报道。本研究以西南地区广泛分布的紫色土为对象,通过部分替代偏高岭土制备地质聚合物固化处理 Pb、As、Cd 复合污染土壤,从固化体抗压强度和重金属毒性浸出特性 2 个方面出发,考察该方法的可行性和适宜应用条件,为重金属污染土壤的处置提供新的途径和方法。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试土样

供试土样于 2017 年 3 月采自重庆市北碚区西南大学国家紫色土肥力监测基地附近农地土壤,为西南地区广泛分布的紫色土——灰棕紫泥,采集表层 0~20 cm 的土壤,去除砾石及植物残体,经自然风干后,磨细过 2 mm 标准筛备用。土壤基本理化性质见表 1,土壤和高岭土化学组成见表 2。

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of soil samples

| 土样种类 | pH | CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 有机质/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | TPb/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | TAs/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | TCd/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|------|------|---|--|---|---|---|
| 灰棕紫泥 | 8.16 | 38.38±1.43 | 12.85±1.28 | 43.66±3.20 | 5.63±0.55 | 0.63±0.05 |

表 2 供试土样和高岭土化学组成

Table 2 Test samples and kaolin chemical composition

| 土样种类 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | % |
|------|----------------|-------------------------|-------------------------|------|------|-----------------------|----------------------|---|
| 灰棕紫泥 | 61.42 | 15.45 | 6.48 | 0.80 | 2.72 | 2.70 | 1.40 | |
| 高岭土 | 72.68 | 10.98 | 5.70 | 0.48 | 0.70 | 0.31 | 1.12 | |

1.1.2 人工模拟 Pb、As、Cd 复合污染土壤的制备

参照展览会用地土壤环境质量评价标准 (HJ 350-2007),人工模拟 Pb、As、Cd 复合污染土壤,重金属浓度设置为一般污染 (HJ 350-2007B)、中度污染 (HJ 350-2007B 标准值的 2 倍)、重度污染 (HJ 350-2007B 的 3 倍),见表 3。取过 0.25 mm 筛风干土样,加入设定浓度的外源可溶性重金属,分别以 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 As_2O_3 、 CdCl_2 形式加入,加去离子水充分拌匀后,保持含水率为 20%,在室温下避

光陈化培养1个月，制成模拟污染土壤，备用。

表3 复合污染土壤重金属水平设置

Table 3 Level setting of compound pollution soil heavy metal

| 重金属污染水平 | Pb | As | Cd |
|---------|-------|-----|----|
| 一般污染 | 600 | 80 | 22 |
| 中度污染 | 1 200 | 160 | 44 |
| 重度污染 | 1 800 | 240 | 66 |

1.2 地质聚合物固化重金属复合污染土壤的实验

1.2.1 地质聚合物的制备

图1是以偏高岭土为原材料制备地质聚合物固化重金属复合污染土壤的工艺流程。实验中所用的碱激发剂是由模数 n 为3的工业水玻璃硅酸钠水玻璃 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$)、NaOH、去离子水配制而成。碱激发剂与偏高岭土按固液比为5:6充分混合，搅拌5 min制成浆料。将上述浆料浇筑在20 mm×20 mm×20 mm的模具中，捣实浆体。在50℃下密封养护24 h，拆模并放置在自然条件下养护至期龄。

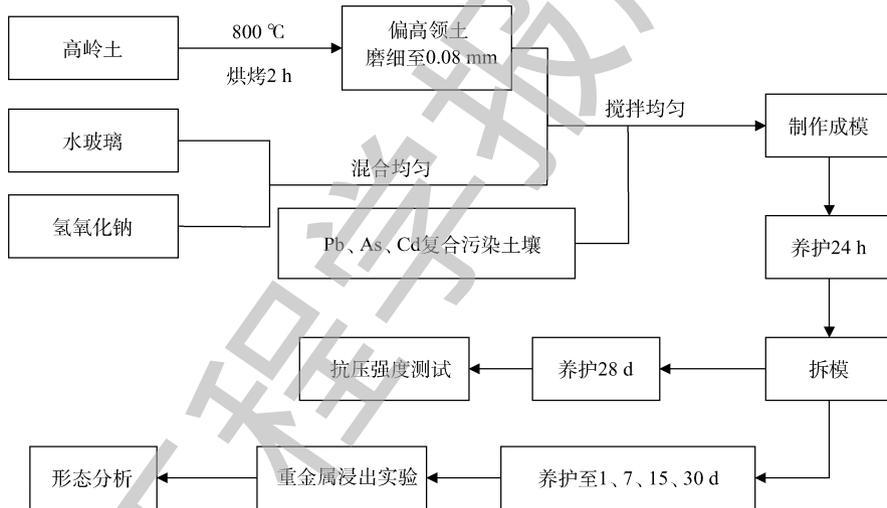


图1 地质聚合物固化重金属复合污染土壤的工艺流程

Fig. 1 Process of solidifying heavy metal composite contaminated soil by geological polymer

1.2.2 不同掺土比对地质聚合物固化重金属污染土壤稳定化效果研究

选用上述重金属浓度为一般污染水平的Pb、As、Cd复合污染土壤等量替代高岭土，以高岭土和重金属污染土壤混合物制备地质聚合物固化体，按图1同样流程，考察重金属污染土壤以不同掺比替换高岭土后对固化体重金属稳定效果的影响^[12]。替代比例分别为20%、30%、40%、50%、60%、70%，在养护至0、7、15、30 d时对各个样品进行浸出毒性测试，并对养护28 d的固化体样品进行抗压强度测试。

1.2.3 地质聚合物固化不同程度重金属污染土壤稳定化效果研究

固定重金属污染土壤替代高岭土比例为30%，分别考察地质聚合物对3种污染水平的Pb、As、Cd复合污染土壤重金属污染土壤的稳定化效果。分别在养护至0、7、15、30 d时对各个样品进行浸出毒性测试。并对以重金属浓度为一般污染的Pb、As、Cd复合污染土壤养护至30 d时的固化体进行土壤重金属的形态分级测定。

1.2.4 分析测定方法

土壤基本理化性质的测定参照文献中的方法^[13]。重金属浸出方法按照《固体废物-浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)对未固化复合重金属污染土壤和污染土壤固化体进行浸出浓度测定。对复合污染土壤及固化体中的Pb、Cd采用 Tessier 5步连续化学浸提法^[14]; As采用As形态连续提取法^[15]。所有样品中重金属加标回收率均高于84%。提取液中Pb、Cd采用火焰原子吸收分光光度法测定(TAS-900,北京普析); As的测定采用Ag-DDC比色法,该方法测定As检出限为0.5 mg·kg⁻¹,以上测定过程中,样品均设置空白样并做3组平行,平行样品相对误差≤5%。

稳定效率的计算公式如下:

$$E = (C_0 - C_s) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为稳定前土壤浸出液中重金属离子浓度; C_s 为稳定后土壤浸出液中重金属离子浓度。

采用 Microsoft Excel 2007 进行数据处理, Origin Pro 8.0 进行数据分析作图, SPSS 17.0 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 不同掺土比地质聚合物固化重金属污染土壤稳定化效果研究

2.1.1 地质聚合物固化 Pb、As、Cd 复合污染土壤固化体抗压强度测试

固化体无论是用于地质填埋还是用于建筑材料,都需要具有足够的强度来承受一定的压力,一般固废填埋要求在5 MPa左右,建筑材料要求在10 MPa以上^[16]。同时固化体强度是衡量其安全性能的重要参数之一,良好的力学强度也是保证固化体具有良好的机械固封重金属离子的前提条件。本实验抗压强度按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671-1999)对Pb、As、Cd复合污染土壤固化体进行测定。不同的掺土比地质聚合物固化复合污染土壤样品的抗压测试结果如表4所示。

从表4可以看出,未掺加重金属污染土壤的地质聚合物固化体的抗压强度很高,28 d达到34.35 MPa。重金属污染土壤替代偏高岭土使得固化体的抗压强度呈降低趋势,随着污染土壤替代量的增加,固化体的抗压强度也不断下降。当土壤掺量为50%时,其稳定化28 d抗压强度为12.13 MPa,尚能满足固废填埋和建筑材料的要求;当土壤掺量为60%时,其28 d抗压强度为7.36 MPa,仅能满足固废填埋的要求;当土壤掺量为70%时,

其养护28 d抗压强度仅为3.06 MPa,均不能满足固废填埋和建筑材料的要求。对于重金属复合污染土壤的加入导致固化体抗压强度降低的原因,可能是由于高岭土的活性物质主要是活性氧化硅、氧化铝以及游离氧化钙,而重金属复合污染土壤中含有的氧化钙、氧化硅和氧化铝的含量相对较低,因此,污染土壤等量替代高岭土降低了混合物中的活性组分,导致固化体抗压强度降低。

2.1.2 地质聚合物固化 Pb、As、Cd 复合污染土壤固化体浸出毒性实验

重金属固化体的抗浸出性能是衡量固化体安全性的重要指标之一。将固化体破碎为颗粒状,进行毒性浸出实验,通过是否满足《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)中规定的限值,以此来判定固化体在用于固废填埋和建筑材料后的安全性以及有无二次污染性。原始Pb、As、Cd复合污染土壤和不同掺量下的固化体的Pb、As、Cd浸出浓度测试结果如图2所示。

我国标准中规定Pb和As浸出浓度不能高于5.0 mg·L⁻¹,而Cd浸出浓度不得高于1.0 mg·L⁻¹。图2显示,未经固化处理的复合污染土壤重金属浓度始终维持在较高水平,在养护至30 d时Pb、As、

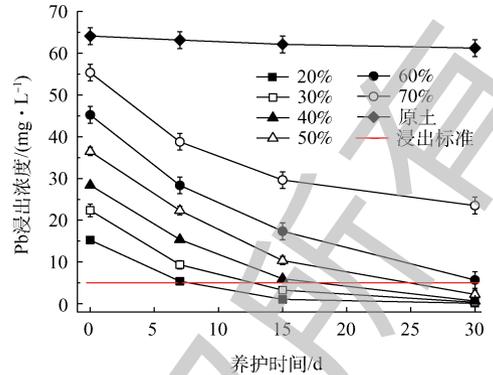
表4 固化体抗压强度

Table 4 Compressive strength of solidified body

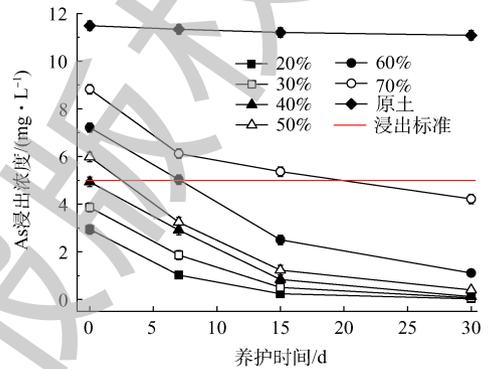
| 复合污染土壤掺量/% | 抗压强度/MPa |
|------------|----------|
| 0 | 34.35 |
| 20 | 25.31 |
| 30 | 21.89 |
| 40 | 16.39 |
| 50 | 12.13 |
| 60 | 7.36 |
| 70 | 3.06 |

Cd 浸出浓度分别达到了 64.12、11.49、5.32 mg·L⁻¹，远超出了标准要求。通过地质聚合物对 Pb、As、Cd 复合污染土壤固化后，土壤中 Pb、As、Cd 的浸出浓度显著降低，且随着养护时间的延长和土壤掺量的增加固化体中的重金属浸出浓度持续降低^[17]。对于污染土壤中 Pb，土壤掺量为 60%、70% 的固化体在 30 d 的养护时间内均不能达到标准要求；对于污染土壤中 As，在 30 d 的养护时间内不同的掺土比均能达到标准要求，其中土壤掺量为 20% 的 As 浸出浓度最低；对于污染土壤中 Cd，仅有土壤掺量为 70% 的固化体在 30 d 的养护时间内不能达到标准要求。地聚合物属于一种无定形结构的物质，它的结构由 SiO₄ 和 AlO₄ 四面体组成，其中在每个四面体结构中 4 个 Si—O 键和 4 个 Al—O 键的键能都是均匀的，使合成的聚合物是个统一的完整体，这也是它区别于晶相的原因所在。此外，铝硅氧化物中的 Al³⁺ 连接 4 个氧，从而导致它在聚合物中带 1 个负电荷。重金属离子可以参与地聚合物结构的形成，替代 Na⁺ 和 K⁺ 在地聚合物中的位点，因此，可以更有效地固定在体系中，同时，重金属离子可以包围在空腔内或被吸附于地质聚合物中，使重金属离子不易浸出，从而达到固化效果。

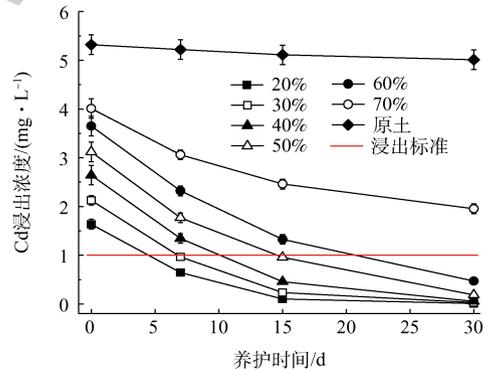
不同掺土比的固化体在养护 30 d 后地质聚合物对 Pb、As、Cd 的稳定效率如表 5 所示，可见稳定化效率均随土壤掺量的增加而降低，但土壤掺入量在 50% 以下时稳定化效率能保持在 96% 以上，高于 50% 时稳定效率则显著降低。这是由于随着土壤掺量的增加，固化体中重金属绝对含量相应增加，同时固化体的抗压强度降低，对重金属的阻隔封存效果亦降低，从而使得浸出毒性变大。



(a) 不同掺比土壤Pb浸出浓度变化



(b) 不同掺比土壤As浸出浓度变化



(c) 不同掺比土壤Cd浸出浓度变化

图2 重金属复合污染土壤掺量对重金属浸出浓度的影响
Fig. 2 Influence of heavy metal content on heavy metal leaching concentration

表5 固化体稳定效率

Table 5 Stable efficiency of solidified body

%

| 土壤掺量 | Pb 稳定效率 | As 稳定效率 | Cd 稳定效率 |
|------|---------|---------|---------|
| 20 | 99.19 | 99.79 | 99.38 |
| 30 | 98.41 | 98.92 | 98.04 |
| 40 | 98.96 | 98.97 | 98.94 |
| 50 | 96.37 | 96.41 | 96.32 |
| 60 | 90.74 | 87.03 | 91.62 |
| 70 | 61.57 | 68.95 | 59.03 |

2.2 地质聚合物固化不同程度重金属污染土壤稳定化效果研究

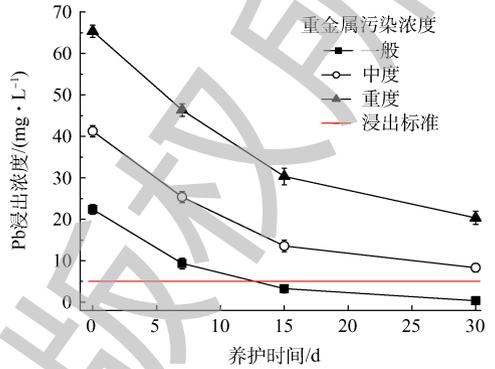
上述研究重点分析了土壤替代量对地质聚合物稳定化处理对相同污染水平 (HJ 350-2007B) 的固化/稳定化效果, 表明低于 50% 的土壤掺比条件下地质聚合物有着较好的稳定化效果。在实际环境中土壤重金属污染程度差异较大, 为此, 考察了固定替代率在 30% 条件下, 对一般污染、中度污染、重度重金属污染土壤的处理效果, 固化体 Pb、As、Cd 浸出浓度见图 3。

通过地质聚合物对不同污染水平 Pb、As、Cd 复合污染土壤固化, 发现土壤中 Pb、As、Cd 的浸出浓度均随着养护时间的延长而降低, 随土壤重金属初始浓度的增加而增加。对于污染土壤中 Pb, 重金属浓度为 200、1 800 mg·kg⁻¹ 的固化体在养护 30 d 后浸出浓度分别达到了 8.321、20.344 mg·L⁻¹, 均不能达到标准要求; 对于 80 mg·kg⁻¹ 的 As 污染土壤中, 固化体在 30 d 的养护时间内均能达到标准要求, 其中 160 mg·kg⁻¹ 的固化体浸出浓度为 5.013 mg·L⁻¹, 略高于浸出标准; 对于污染土壤中 Cd, 22、44 mg·kg⁻¹ 的固化体在 30 d 的养护时间内能达到标准要求, 其中 66 mg·kg⁻¹ 的固化体浸出浓度为 1.453 mg·L⁻¹, 不能满足浸出标准。地质聚合物在低浓度 Pb、As、Cd 复合污染土壤修复中均表现出较好的效果, 但是对高浓度污染土壤修复中, 不能达到标准以下。由于地质聚合物的结构是有环状分子链构成的“类晶体”结构, 环状分子之间结合形成密闭的空腔(笼状), 可以把重金属包围在空腔内或被吸附而包容在聚合物中, 使重金属不易浸出, 从而达到固化效果。但是在高浓度的重金属污染条件下很难对土壤修复达到浸出标准。建议在高浓度的重金属污染土壤修复中和高效的化学稳定剂联合处理。

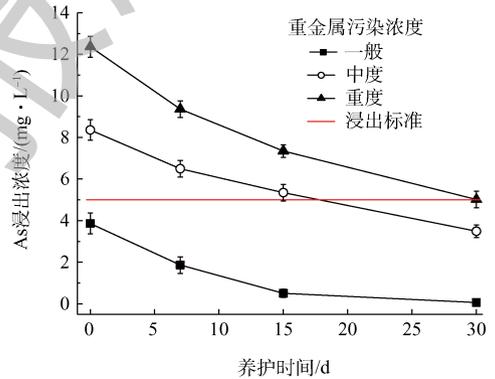
2.3 污染土壤固化体重金属形态分析

根据上述研究, 固化体中重金属的浸出浓度可能与固化体中重金属的形态变化有密切关系。对轻度污染土壤原土和其掺土比为 30% 养护至 30 d 时的固化体进行土壤重金属的形态分级测定对比如图 4 所示。

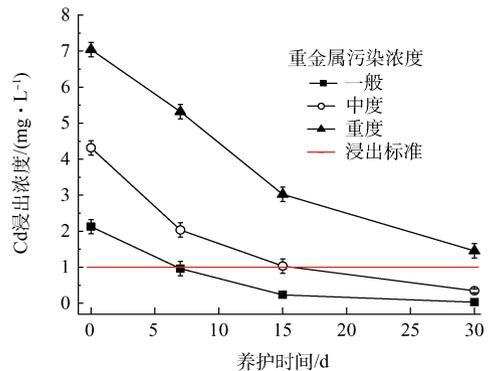
从图 4 可以看出, 人工模拟的重金属污染土壤中含有的重金属交换态和碳酸盐结合态含量较高, Pb、Cd 交换态和碳酸盐结合态总和分别占



(a) 不同浓度Pb污染土壤浸出浓度变化



(b) 不同浓度As污染土壤浸出浓度变化



(c) 不同浓度Cd污染土壤浸出浓度变化

图 3 地质聚合物对不同程度重金属污染土壤的稳定化效果
Fig. 3 Stabilization effect of geological polymer on heavy metals with different pollution levels

76.46%、81.37%。宋波等^[18]的研究中也表明在土壤中加入外源重金属后,交换态和碳酸盐结合态所占比例增加。水溶态的重金属是指易被水浸取,对生物影响最直接、活性最强的重金属部分,易被植物吸收或者淋失^[19];可交换态的重金属是指能够通过弱静电力-离子交换作用在土壤中的那部分重金属,能在土壤中迁移、转化,生物有效性高。王青清等^[20]的研究中也表明交换态和碳酸盐结合态重金属与土壤结合能力较弱。当以掺土比30%等量替代高岭土的地质聚合物固化体养护30 d后,发现土壤中的Pb、Cd向有机物结合态和残渣态的稳定态转化,交换态Pb降低了38.34个百分点,残渣态Pb上升了31.79个百分点;交换态Cd降低了32.64个百分点,残渣态Cd上升了37.53个百分点。有机结合态重金属是指与土壤中的有机质等成分通过络合或者螯合等作用结合在一起的部分重金属,这些有机物质包括活有机体、覆盖在无机离子上的有机覆盖层和生物残体,不易被生物吸收利用,但在碱性或氧化条件下可转化为活性赋存形态,存在潜在的生物危害性;残渣态性质稳定,活性与毒性最小,通常被认为不具有生物有效性^[21]。对As的形态分析中将固化体中As分为交换态As、铝型As、铁型As、钙型As和残渣态As。王进等^[22]的研究表明,随着外源砷添加量的增加,土壤中交换态As含量增加,而钙型As、铁型As、铝型As含量有减少趋势,且主要以交换态As存在,这与本研究结果一致。图4中As的形态变化可以看出,地质聚合物固化污染土壤中交换态As、铝型As开始向更加稳定的残渣态转化,交换态As占比由47.32%降至13.79%,残渣态As占比由5.11%升至36.39%。

2.4 地质聚合物固化重金属复合污染土壤前后XRD分析

实验结果表明,地质聚合物在适宜的掺土比例下具有较好的物理特性(抗压强度)同时也能有效的固化土壤中的重金属离子,该结果可以从固化体的固化反应机制来解释,其不同掺土比样品XRD图谱如图5所示。

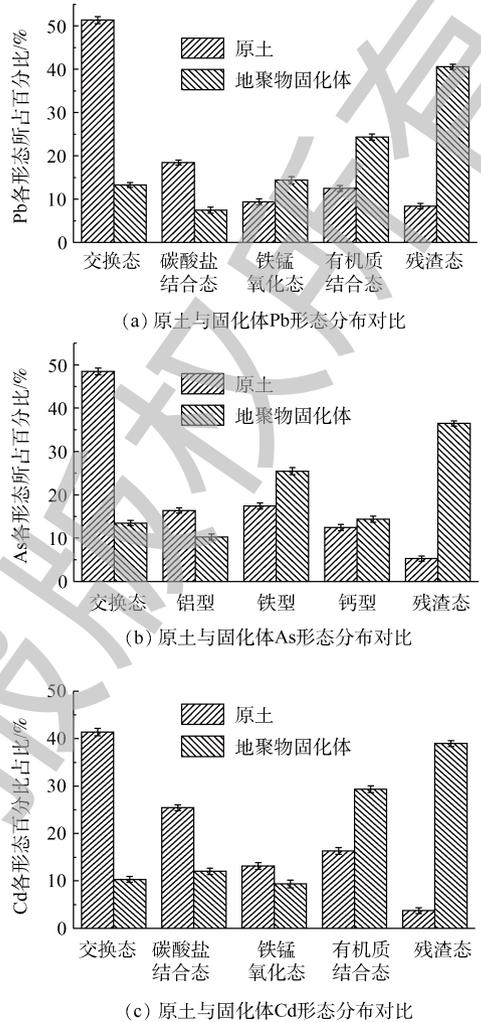


图4 原始土壤和固化体重金属形态分布对比

Fig. 4 Comparison of morphological distribution of heavy metal of primitive soil and solidified body

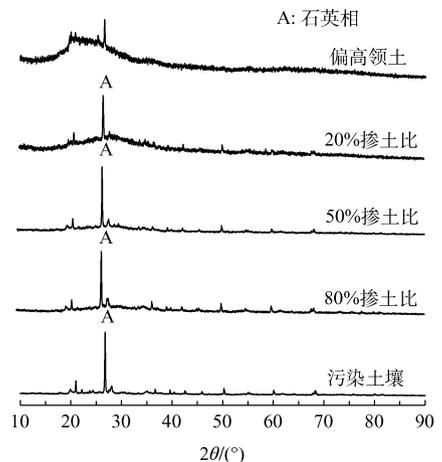


图5 不同掺土比样品XRD图谱

Fig. 5 Soil XRD patterns of different soil ratios

从衍射图谱来看,偏高岭土没有明显的结晶峰出现,主要以玻璃态形式存在,具有较高的活性。曲线中较尖锐的衍射峰为样品中的石英、高岭石等矿物的衍射峰,偏高岭土图谱中宽大的衍射峰包出现在 2θ 为 $19^\circ\sim 26^\circ$ 的范围内,随着掺土比例的增加,衍射峰越尖锐。金漫彤等^[23]对地质聚合物和水泥固化重金属离子进行了比较,在其固化体XRD图谱分析中,发现在 2θ 为 $18^\circ\sim 38^\circ$ 的范围内出现明显的衍射峰包,由此可以推测地质聚合物可能是一种复杂的无定硅酸盐。

3 结论

1) 污染土壤等量替代高岭土降低了固化体抗压强度,随着替代比例的增加,固化体的抗压强度呈下降趋势。其中土壤掺量为20%时,养护28d抗压强度最高,为25.31 MPa,从力学性能上看,土壤掺量低于50%,能满足于固废填埋或建筑材料的强度要求;土壤掺量为60%仅能满足固废填埋要求;土壤掺量为70%,则均不能满足要求。

2) 污染土壤等量替代高岭土降低了固化体对土壤中Pb、As、Cd的稳定化效果,随着替代比例的增加,固化体中Pb、As、Cd的浸出浓度越高。当土壤掺量在20%~50%,固化体中Pb、As、Cd浸出浓度均低于浸出标准;当土壤掺量在60%,固化体中Pb浸出浓度无法达到浸出标准;当土壤掺量在70%,固化体中Pb、Cd浸出浓度均无法达到浸出标准。

3) 地质聚合物在低浓度Pb、As、Cd复合污染土壤修复中均表现出较好的效果,但是对高浓度下重金属土壤修复很难达到浸出标准。综合考虑土壤掺量和重金属污染程度对固化体力学性质和浸出毒性的影响,建议土壤替代量在30%以下,可以实现对Pb、As、Cd浓度在HJ 350-2007B的2倍标准值以下复合污染土壤的安全稳定化处理。

4) 通过对固化体中Pb、As、Cd的形态分析,发现原始污染土壤中多以相对活性较高的形态存在,地质聚合物对污染土壤固化,促进了高活性形态向残渣态的转化。交换态Pb降低了38.34个百分点,交换态Cd降低了32.64个百分点,交换态As占比由47.32%降至13.79%。

参考文献

- [1] 王艳.我国重金属污染事件频发若干问题的再思考:以广西龙江镉污染事件为例[J].郑州轻工业学院学报(社会科学版),2014,15(6):36-40.
- [2] 宋云,尉黎,王海见.我国重金属污染土壤修复技术的发展现状及选择策略[J].环境保护,2014,42(9):32-36.
- [3] HABERT G, LACAILLERIE J B D D, ROUSSEL N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends[J]. Journal of Cleaner Production,2011,19(11):1229-1238. DOI:10.1016/j.jclepro.2011.03.012.
- [4] 葛圆圆.偏高岭土地质聚合物基重金属离子吸附剂的制备及其性能研究[D].南宁:广西大学,2015.
- [5] CHENG T W, LEE M L, KO M S, et al. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer[J]. Applied Clay Science,2012,56(1):90-96. DOI:10.1016/j.clay.2011.11.027.
- [6] 徐建中,唐然肖,周云龙,等.用粉煤灰和制革废水污泥等制备地聚合物材料[J].建筑材料学报,2007,10(1):105-109.
- [7] NIKOLIC V, KOMLJENOVIC M, MARJANOVIC N, et al. Lead immobilization by geopolymers based on mechanically activated fly ash[J]. Ceramics International,2014,40(6):8479-8488. DOI:10.1016/j.ceramint.2014.01.059.

- [8] 刘浩. 碱激发胶凝材料固化/稳定化铬污染土壤研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [9] FERNANDEZ-JIMENEZ A, MACPHEE D E, LACHOWSKI E E, et al. Immobilization of cesium in alkaline activated fly ash matrix[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 346(2/3): 185-193. DOI:10.1016/j.jnucmat.2005.06.006.
- [10] FERNANDEZ-JIMENEZ A, PALOMO A, MACPHEE D E, et al. Fixing arsenic in alkali activated cementitious matrices[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 88(5): 1122-1126. DOI:10.1111/j.1551-2916.2005.00224.x.
- [11] JAARVELD J G S V, DEVENTER J S J V. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers[J]. *Cement & Concrete Research*, 1999, 29(8): 1189-1200. DOI:10.1016/S0008-8846(99)00032-0.
- [12] HUANG X, ZHUANG R, MUHAMMAD F, et al. Solidification/stabilization of chromite ore processing residue using alkali-activated composite cementitious materials[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 300. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.10.067.
- [13] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 南京: 农业出版社, 1990.
- [14] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851. DOI:10.1021/ac50043a017.
- [15] 王俊, 王青清, 魏世强. 腐殖酸对土壤砷化学形态及生物可给性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(6): 1124-1132. DOI:10.11654/jaes.2017-0056.
- [16] 张鸿波. 固体废弃物处理[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2013.
- [17] ZHANG J, PROVIS J L, FENG D, et al. Geopolymers for immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2/3): 587-598. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.01.053.
- [18] 宋波, 曾炜铨. 外源铅在不同类型土壤的形态转化[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 410-414.
- [19] 林亲铁, 朱伟浩, 陈志良, 等. 土壤重金属的形态分析及生物有效性研究进展[J]. *广东工业大学学报*, 2013, 30(2): 113-118.
- [20] 王青清, 蒋珍茂, 王俊, 等. 腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(5): 2136-2145. DOI:10.13227/j.hjcx.201610008.
- [21] 王志楼, 谢学辉, 王慧萍, 等. 典型铜尾矿库周边土壤重金属复合污染特征[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(1): 113-117.
- [22] 王进, 杨明凤, 褚贵新. 外源砷在石灰性土壤中的形态与土壤酶活性研究[J]. *农业机械学报*, 2016, 47(11): 179-184.
- [23] 金漫彤, 金赞芳, 黄彩菊. 地聚合物固化重金属 Pb^{2+} 的研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(5): 1447-1453.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

Soil of heavy metal composite pollution by geological polymer stabilization

LIAO Xiwen^{1,2,3}, CHEN Jie^{1,2,3}, FAN Tianfeng^{1,2,3}, LI Shan^{1,2,3}, CHEN Yuping^{1,2,3}, WEI Shiqiang^{1,2,3,*}

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China

2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China

3. Key Laboratory of the Eco-Environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Chongqing 400716, China

Abstract Geopolymer obtained from a polluted soil substitute partial metakaolin catalytic synthesis by the alkali activator was used to stabilize Pb, As and Cd. The stabilization effect and the speciation of heavy metals in the cured body were studied. The results show that the partial replacement by soil reduces the compressive strength of the cured body. However, from the mechanical properties, it can meet the strength requirements of building materials (greater than 10 MPa) when the content of soil is less than 50%, and it can meet the solid waste landfill requirements (greater than 5 MPa) when the content of soil reaches 60%, while it cannot meet the requirements when the soil content is higher than 70%. The stabilization effect of heavy metals in soil decreased gradually with the increasing content of soil. Pb, As and Cd maintained at 600, 80 and 22 mg·kg⁻¹ (HJ 350-2007B) respectively, the leaching concentrations of three elements in the solidified body are lower than the leaching standard when the soil content range from 20% to 50%, and the leaching concentration of Pb cannot meet the standard requirements when the soil content reaches 60%. Additionally, Pb and Cd leaching concentration exceeded when the soil content higher than 70%. When the content of fixed soil maintained at 30%, the leaching concentration increased with the increasing heavy metal. When the concentration of three heavy metals reached HJ 350-2007B, the leaching concentration could meet the standard requirement, and when it reached 2 times HJ 350-2007B, Pb leaching concentration exceeded, three times of the B standard, three kinds of Pb, As and Cd are all unable to meet the leaching standard. The exogenous heavy metal mainly existed in the high activity forms after it entered the soil. After treated, the activity forms decreased while the residual state increased.

Key words geopolymer; composite pollution; purple soil; soil remediation; leaching toxicity; stable efficiency; morphological analysis