

磷酸亚铁铵对铅污染土壤的修复研究

杜小称, 万亚珍*, 张文辉, 邢伟平, 张定兵

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 利用磷酸亚铁铵对 5 倍铅 (GB 15618—1995 三级标准) 污染土壤进行固化, 并通过 TCLP 和 Tessier 连续提取法对固化效果进行分析。结果表明, 磷酸亚铁铵的加入使可交换态和碳酸盐结合态铅显著减少, 降低了重金属 Pb 的有效性, 可有效固化土壤中的重金属 Pb。磷酸亚铁铵质量分数为 1.5% 时能达到固化要求, 且加入的固化剂量越大, 稳定效率越高。利用 XRD 和 SEM 对土壤进行结构表征, 结果表明, 经固化处理后形成的磷酸铅盐 (PbH_2PO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)、类磷氯铅矿 ($\text{Pb-PO}_4\text{-Cl/OH}$) 及混合重金属沉淀物 ($\text{Fe-PO}_4\text{-Pb-OH}$) 结构稳定, 使得重金属离子难以浸出。

关键词: 铅污染土壤; 磷酸亚铁铵; 固化; 浸出毒性; 形态分析

中图分类号: S15; TQ949

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0125-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.029

Remediation of lead contaminated soil by ferrous ammonium phosphate

DU Xiao-cheng, WAN Ya-zhen*, ZHANG Wen-hui, XING Wei-ping, ZHANG Ding-bing

(College of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ferrous ammonium phosphate is used to solidify the five times lead contaminated soil (content of lead is 2 500 mg/kg, five times the allowance regulated by Grade III Standard in GB 15618—1995), and the solidification effect is analyzed by TCLP and Tessier sequential extraction method. The results show that the addition of ferrous ammonium phosphate can significantly reduce the content of exchangeable lead and carbonate-bound lead in soil, therefore the effectiveness of heavy metal lead is decreased, lead in the contaminated soil can be effectively solidified. When the adding amount of ferrous ammonium phosphate is 1.5%, the solidification requirement can be achieved. The greater the adding amount of curing agent, the higher the stability efficiency. The structure of soil is characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), which reveals the mechanism of solidification. XRD and SEM analysis results proves that lead phosphate (PbH_2PO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$), pyromorphite ($\text{Pb-PO}_4\text{-Cl/OH}$) and mixed heavy metal precipitate ($\text{Fe-PO}_4\text{-Pb-OH}$) formed in solidification all have stable structures, in which heavy metal lead is difficult to leach out.

Key words: lead contaminated soil; ferrous ammonium phosphate; solidification; leaching toxicity; morphological analysis

铅是植物的非必需元素, 当与植物接触后就会对植物产生一定的毒害作用, 导致植物死亡。铅不仅影响作物的产量和品质, 而且可以通过食物链影响动物和人类的健康^[1-2]。因此, 为了防止重金属在食物链中的传递, 开展了土壤重金属污染的修复技术研究, 常见的土壤修复技术研究有以下 3 类^[3-6]: ①采用物理、化学或生物的方法将重金属从土壤中直接去除, 该方法可直接降低土壤中重金属的总量, 但其成本高、耗时长; ②用一些防渗透的材料分开污染土壤, 该方法对材料和技术要求较高; ③土壤原位固化修复法, 即向污染土壤中加入固化剂, 通过对重金属的吸附、沉淀等作用将重金属固定在土壤中, 降低其在环境中的迁移性和生物可利用性, 从而达到修复效果。相对于前 2 种修复方法, 原位

固化操作简单, 投资少, 而且对大面积中、低浓度重金属污染修复有明显的优势。而磷酸盐作为一种廉价、有效的化学改良剂被不少学者用于铅污染的修复, 效果显著^[7-8]。何哲祥等^[9]向土壤加入氧化钙、磷酸二氢钙, 有效态 Pb 质量分数的固化效果以磷酸二氢钙最佳, 为 97.05%, 有效态 Cd 质量分数的固化效果以氧化钙最佳, 为 74.74%。

笔者利用制备的磷酸亚铁铵作固化剂, 选取人工配置铅污染程度较高的土壤作为试验点。通过添加不同质量的磷酸亚铁铵, 定期检测毒性浸出浓度及土壤铅形态的变化, 探讨对铅污染土壤的原位化学修复效果, 为重金属土壤修复提供了重要的参考价值。此外, 其本身就可作为土壤肥料, 实现施肥土壤修复一体化。

收稿日期: 2017-06-14

基金项目: 河南省郑州市项目 (153PKJGG098)

作者简介: 杜小称 (1992-), 女, 在读硕士生, 主要从事肥料与土壤重金属污染修复研究, 1921637355@qq.com; 万亚珍 (1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向为化学工艺开发、膜科学与技术、环境污染治理, 通讯联系人, 512961754@qq.com。

1 材料和方法

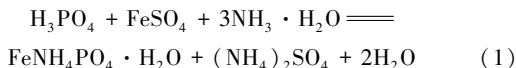
1.1 供试材料

试验选取经 1 mm 筛过的棕壤为供试土壤,其土壤重金属 Pb 背景值为 46 mg/kg。按照《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)^[10] 三级标准(500 mg/kg)的 5 倍,以乙酸铅的形式向土壤加入重金属 Pb。添加去离子水使质量含水率在 20% 左右,熟化 4 周。

1.2 实验设计

1.2.1 磷酸亚铁铵的制备^[11-12]

取一定体积磷酸加入反应器中,按比例加入硫酸亚铁,加入适量的水,边搅拌边加热,待硫酸亚铁全部溶解,再加入氨水调节 pH 至 6,在 80℃ 下反应 1 h,待反应器中沉淀析出,趁热抽滤,洗涤,90℃ 烘干备用。其反应机理如下:



1.2.2 实验处理

取部分人工配置污染土样,按照固化剂与土壤的质量比分别为 0.3%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的比例加入磷酸亚铁铵,使其充分混合均匀,保持 20% 的含水率,室温条件下分别在 7、15、23、30、45 d 检测土壤中 Pb 的浸出浓度及形态含量。

1.3 样品的测定与计算方法

表征分析:将固化前和固化 45 d 后的土壤样品研磨后用 XRD(德国 Bruker D8 advance)和 SEM(日本 TSM-7500F)进行分析。

浸出毒性分析:测试方法按照 HJ/T 300—2007 固体废物浸出毒性浸出方法进行测定^[13]。毒性浸提过程统一用浸提能力更强的 pH=(2.64±0.05) 的醋酸缓冲溶液,浸提固液比为 20:1(L/kg),浸提温度为 25℃,浸提时间为(18±2)h,震荡转速为(30±2)r/min。浸提液按照全铅方式进行测定。

毒性浸出稳定效率计算式为^[14]:

$$\eta\% = [(C_{0T} - C_{ST}) / C_{0T}] \times 100 \quad (2)$$

式中: C_{0T} 为未加固化剂的污染土样的浸出质量浓度,mg/L; C_{ST} 为加入固化剂的土壤的浸出质量浓度,mg/L。

稳定效率越大,稳定效果越好。

铅形态分析:采用 Tessier 连续提取法^[15],共分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物及有机结合态、残渣态 5 个形态进行土壤中 Pb 形态的分析。具体分析方法如表 1 所示。

表 1 Tessier 连续提取过程

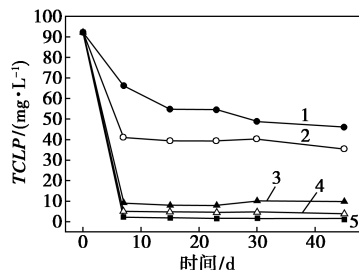
Tessier 连续提取法	
可交换态	称 2.0000 g 待测样,加入 pH=7、1 mol/L 的 MgCl ₂ 20 mL,在 25℃ 下震荡 1 h,4000 r/min 离心 5 min,过滤上清液,水洗 2 次,收集定容至 50 mL,待测定铅的浓度
碳酸盐结合态	步 1 中的残渣加入 pH=5、1 mol/L 的乙酸钠 20 mL,在 25℃ 下振荡 5 h,4000 r/min 离心 5 min,过滤上清液,水洗 2 次,收集定容至 50 mL,待测定铅的浓度
铁锰氧化物结合态	步 2 残渣中加 pH=2.5、0.04 mol/L 的盐酸羟胺 40 mL,96℃ 水浴加热 6 h,加热中震荡数次,4000 r/min 离心 5 min,过滤上清液,水洗 2 次,收集定容至 50 mL,待测定铅的浓度
硫化物及有机结合态	步 3 中加入 6 mL 0.02 mol/L 硝酸和 10 mL 30% H ₂ O ₂ ,85℃ 水浴 2 h,再加 6 mL 30% H ₂ O ₂ ,85℃ 水浴 3 h,4000 r/min 离心 5 min,过滤上清液,水洗 2 次,收集定容至 50 mL,待测定铅的浓度
残渣态	HF+HClO ₄ +HNO ₃ +HCl 消解

2 结果与分析

取污染土样 Pb1、Pb2、Pb3、Pb4、Pb5,依次添加 0.3%、0.5%、1%、1.5%、2% 的固化剂,在 0、7、15、23、30、45 d 对土壤进行检测。

2.1 添加磷酸亚铁铵对 Pb 浸出毒性的影响

按照 1.3 中介绍的步骤对土样进行周期性浸出毒性检测,结果如图 1 所示(国标 GB 5085.3—2007 中铅的毒性浸出标准质量浓度限值为 5 mg/L)。



1—Pb1;2—Pb2;3—Pb3;4—Pb4;5—Pb5

图 1 浸出液铅质量浓度随着固化时间的变化

由图 1 可以看出,向土样中加入不同质量分数的固化剂后,浸出液中 Pb 的质量浓度随着磷酸亚铁铵的量的增加而降低,随着固化时间的延长浸出液中 Pb 的质量浓度基本趋于稳定,证明采用磷酸亚铁铵修复铅污染土壤是有效的;固化剂对污染土壤进行 45 d 处理后,Pb1、Pb2、Pb3 的毒性浸出浓度高于国标 GB 5085.3—2007 中 Pb 的毒性浸出标准质量浓度限值 5 mg/L,未达到国家标准,而 Pb4、Pb5 的毒性浸出质量浓度低于 5 mg/L,达到国家标准。即铅污染土壤在 GB 15618—1995 三级标准的 5 倍时,随着固化时间的延长,最终添加固化剂的质量

分数为1.5%和2%的磷酸亚铁铵能达到修复要求。

2.2 磷酸亚铁铵对 Pb 的稳定效率的影响

根据1.3中所述的稳定效率评价方法,对添加了不同质量分数磷酸亚铁铵的土样进行评价,结果如表2所示。

表2 土壤重金属 Pb 稳定效率评价

污染土样	未加固化剂浸出毒性 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	稳定时平均浸出毒性 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	稳定效率/%
Pb1	92.13	46.05	50.02
Pb2	92.13	35.34	60.84
Pb3	92.13	9.87	94.59
Pb4	92.13	4.38	95.24
Pb5	92.13	1.79	99.14

由表2可以看出,添加固化剂后可以使浸出毒性质量浓度由92.13 mg/L降低到1.79~46.05 mg/L,稳定效率达到50%~99.2%,说明采用磷酸亚铁铵修复铅污染土壤的效果比较明显;由于浸出毒性质量浓度较高,在达到5倍Pb污染土壤的修复要求时,稳定效率需在95%以上;在同等程度的污染情况下,加入的固化剂的量越大,稳定效率越高,但固化剂的量过高会造成成本的增加和新的污染,因此,在达到符合国家浸出质量浓度标准的情况下,尽量减少固化剂的用量。

2.3 添加磷酸亚铁铵对 Pb 形态的影响

按照1.3中所述的方法准确称取经过固化45 d后的土样2.000 0 g,进行Pb污染土样的形态检测,结果如表3所示。

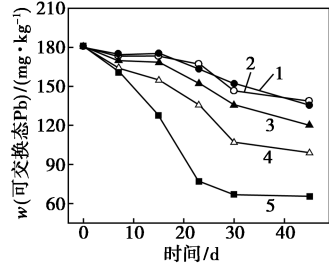
表3 Pb 污染土样中各形态的含量分析

	可交换态/%	碳酸盐结合态/%	铁锰氧化物结合态/%	硫化物及有机结合态/%	残渣态/%
CK	7.5	78.6	5.0	0.5	8.4
Pb1	4.2	40.5	1.8	0.2	53.3
Pb2	4.1	35.7	1.3	0.2	58.8
Pb3	2.5	15.5	0.3	0.1	81.6
Pb4	2.1	9.2	0.2	0.1	88.4
Pb5	1.7	6.4	0.1	0.0	91.8

在形态分析中,可交换态和碳酸盐结合态属于生物可利用态,对环境存在较大的风险;铁锰氧化物结合态和硫化物及有机结合态属于生物潜在可利用态,可变为生物可利用态,残渣态属于生物不可利用态,该形态下重金属非常稳定,其生物可利用性很低^[13]。而土壤中重金属的赋存形态会因周围环境条件的改变而发生变化,在固化剂的作用下重金属在土壤中的赋存形态会发生改变。从表3中可以看

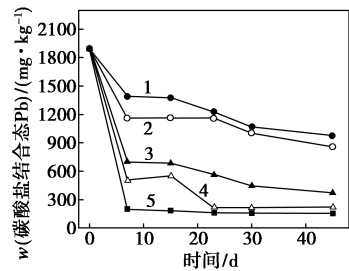
出,土壤样品中重金属Pb经固化处理后碳酸盐结合态、可交换态和残渣态的变化很明显。在达到修复要求时(Pb4、Pb5),相对于固化前(CK),残渣态Pb的质量分数有所增加,而可交换态和碳酸盐结合态Pb的质量分数明显的减少。

可交换态和碳酸盐结合态Pb质量分数的具体变化情况如图2、图3所示。



1—Pb1; 2—Pb2; 3—Pb3; 4—Pb4; 5—Pb5

图2 可交换态Pb质量分数随着固化时间的变化



1—Pb1; 2—Pb2; 3—Pb3; 4—Pb4; 5—Pb5

图3 碳酸盐结合态Pb质量分数随着固化时间的变化

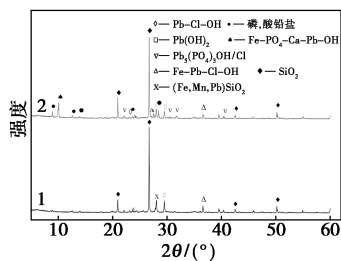
土壤样品中重金属Pb经固化处理后,可交换态和碳酸盐结合态Pb的质量分数都随着固化时间的增加呈现出下降的趋势;可交换态Pb的质量分数在固化30 d后的下降趋势趋于缓慢,碳酸盐结合态Pb的质量分数在固化7 d后呈现出下降缓慢的趋势。在达到修复效果时,土壤中可交换态质量分数约为65 mg/kg,占总Pb的比例减少了50%;碳酸盐结合态质量分数约为200 mg/kg,占总Pb的质量分数减少了80%左右。可交换态和碳酸盐结合态的减少,表明磷酸亚铁铵的施用可以有效降低污染土壤中Pb的生物可利用性,同时说明土壤中Pb的修复主要是以降低可交换态和碳酸盐结合态的Pb的质量分数来降低Pb的毒性,从而达到修复效果。

2.4 固化前后土壤的表征

2.4.1 X射线衍射分析

土壤中含有大量的结晶矿物,需通过XRD对处

理前土壤及处理后的 Pb4 土壤进行物相分析,如图 4 所示。



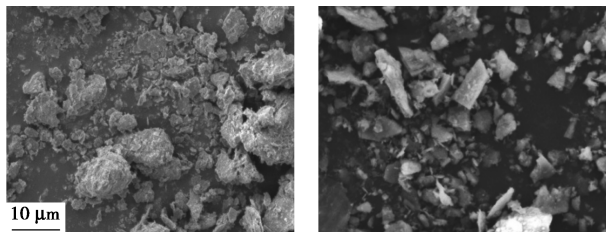
1—原土样;2—处理后土样

图 4 土壤稳定化处理前后 X 射线衍射图谱

由图 4 可以看出,土样中的晶相物质是 SiO_2 、铁锰铅硅氧化物,经固化处理后的晶相物质主要是磷酸铅盐(PbH_2PO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)、类磷氯铅矿($\text{Pb-PO}_4\text{-Cl/OH}$)及混合重金属沉淀物($\text{Fe-PO}_4\text{-Pb-OH}$)。形成这些产物的原因是添加磷酸亚铁铵到土壤后,P 与土壤中水相和胶体表面的 Pb 迅速反应,生成各种含铅磷酸盐沉淀,从而降低了土壤中 Pb 的交换态和碳酸盐结合态的含量^[16];P 与土壤中的 Cl^- 结合生成极难溶解的类氯磷铅矿;上述产物及土壤中的铁锰氧化物通过物理吸附等作用将重金属离子包裹,从而形成混合重金属沉淀物。

2.4.2 SEM 分析

对固化处理前后土样的形态进行微观相貌观察,结果如图 5 所示,放大倍数均为 2000 倍。从图 5 中可以看出,固化处理前,原土样中颗粒稀少且结构稀疏,没有规则,因此颗粒流动性大,对环境存在较大的风险;固化处理后的土壤结构密实,呈现柱状等规则的形状颗粒。这些物质和颗粒物都是磷酸铅盐(PbH_2PO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)、类磷氯铅矿($\text{Pb-PO}_4\text{-Cl/OH}$)及混合重金属沉淀物($\text{Fe-PO}_4\text{-Pb-OH}$)的表面形态特征。



(a)原土样 (b)处理土样 Pb4

图 5 土壤固化处理前后 SEM 图

3 结论

(1)磷酸亚铁铵的加入可以有效地固化土壤中的重金属 Pb,从浸出毒性和稳定性可以看出:土壤

铅污染在 GB 15618—1999 三级标准的 5 倍时,添加 1.5%和 2%的磷酸亚铁铵能达到固化要求,且加入的固化剂的量越大,稳定效率越高。

(2)形态分析结果表明,土壤中 Pb 经固化处理后可交换态和碳酸盐结合态显著减少,表明磷酸亚铁铵的施用降低了重金属 Pb 的有效性。

(3)XRD 和 SEM 分析表明,经固化处理后形成的磷酸铅盐(PbH_2PO_4 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$)、类磷氯铅矿($\text{Pb-PO}_4\text{-Cl/OH}$)及混合重金属沉淀物($\text{Fe-PO}_4\text{-Pb-OH}$)结构稳定,使得重金属离子难以浸出。

参考文献

- [1] Cao Suzhen, Duan Xiaoli, Zhao Xiuge, *et al.* Levels and source apportionment of children's lead exposure: Could urinary lead be used to identify the levels and sources of children's lead pollution[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 18-25.
- [2] 张英慧,袁东亚,赵志鹏,等.重金属铅污染对动植物的危害综述[J]. *安徽农学通报*, 2011, 17(2): 55-56.
- [3] 曹心德.土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7): 1441-1454.
- [4] Brown S, Chaney R, Hallfrisch J, *et al.* In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2): 522-531.
- [5] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, *et al.* Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils—to mobilize or to immobilize [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 141-166.
- [6] Zhou Y F, Haynes R J, Naidu R. Use of inorganic and organic wastes for in situ immobilisation of Pb and Zn in a contaminated alkaline soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(4): 1260-1270.
- [7] Cao X D, Ma L Q, Singh S P, *et al.* Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(1): 184-192.
- [8] Chrysochoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(2): 1-14.
- [9] 何哲祥,肖威,李翔,等.高炉渣固化剂与氧化钙-磷酸盐对土壤重金属钝化效果的对比[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(1): 54-58.
- [10] GB 15618—1995.土壤环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,1995-03-01.
- [11] 廖敏,廖森,孙雅博,等.磷酸亚铁铵多元微肥的固相合成与表征[J]. *化工技术与开发*, 2006, 35(8): 1-3.
- [12] 单承湘,吴国荣,邓晓庆,等.磷酸亚铁铵微肥的研制[J]. *合肥工业大学学报*, 1994, 17(3): 123-126.
- [13] HJ/T 300—2007 固体废物浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法[S].北京:中国环境科学出版社,2007-05-01.
- [14] 谢伟强,李小明,陈灿,等.土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(12): 4609-4614.
- [15] HJ/T 166—2004 土壤环境监测技术规范[S].北京:中国环境科学出版社,2004-12-09.
- [16] 王碧玲,谢正苗,李静,等.氯和磷对土壤中水溶-可交换态铅的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(26): 1724-1728. ■