

# 工农业废弃物修复重金属污染土壤的研究进展

黄尧,段桐丹,汤庆子,吴代赦\*

(南昌大学资源环境与化工学院,江西 南昌 330031)

**摘要:**系统地介绍了近些年来工农业废弃物用于土壤重金属污染修复的研究进展,分析了目前应用中存在的主要问题,并就今后需要研究的领域和其工业化应用前景提出展望。

**关键词:**工农业废弃物;重金属污染;土壤;修复

**中图分类号:**X53

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)04-0025-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.006

## Research advances in remediation of heavy metal contaminated soils by industrial and agricultural waste materials

HUANG Yao, DUAN Tong-dan, TANG Qing-zi, WU Dai-she\*

(School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** In this paper, research advances in remediation of heavy metal contaminated soils by industrial and agricultural waste materials are introduced. The existing problems in the application are analyzed. Further research directions and industrialization applications are also proposed.

**Key words:** industrial and agricultural wastes; heavy metal contamination; soil; remediation

随着工业化、城市化的日益加剧,人类在生产生活中所产生的各种污染物通过不同途径进入土壤环境,最终超过了土壤的自净能力,使土壤的质量不断恶化,造成土壤污染<sup>[1]</sup>。近期不断曝光的“毒土壤”事件引发了公众对土壤环境质量的担忧。据环保部与国土资源部于2005年至2013年开展的首次全国土壤污染状况调查显示,我国土壤环境状况总体不容乐观,部分地区土壤污染严重,耕地土壤环境质量堪忧,工矿业废弃地土壤环境问题突出<sup>[2]</sup>。万物土中生,土壤对农作物安全和人类的健康至关重要,其污染治理和修复迫在眉睫。因此,国务院于2016年5月30日印发了土壤污染防治行动计划的通知,要求到本世纪中叶,我国土壤环境质量全面改善,生态系统实现良性循环<sup>[3]</sup>。

土壤修复是指将其中的污染物转移、吸收、降解或转化,从而做到消除土壤污染毒害、恢复土壤正常功能,并使环境风险降至可控的地步。通常来讲,污染土壤修复技术包括生物、物理和化学修复,不同修复手段有各自显著的特点和适用范围。土壤修复是一项耗人力、耗财力且耗时间的工程,因此,效率高、

成本低、周期短的修复技术一直都是研究热点。

工农业废弃物是指在工业和农业生产、加工过程中产生的副产品,数量巨大,来源广泛,但不当的处置过程很可能造成环境的污染。废物就是放错地方的资源,怎么使这些看似没有利用价值的资源能再次被利用,是亟待解决的问题。利用工农业废弃物修复污染土壤属于化学修复,化学修复是指基于污染土壤的理化性质,向其中添加相应的化学物质(吸附剂或固化剂),以使污染物与土壤分离或改变其形态,将其生物有效态含量降至最低<sup>[4]</sup>,不仅效率高、周期短,更是一种经济有效的技术,具有广阔的应用前景,为此国内外学者做了大量的研究工作。本文中针对近些年来学者们在工农业废弃物应用于土壤修复所做的研究加以综述,并提出今后宜进一步加强工作的方向,旨在为工农业废弃物治理污染土壤的大规模工业化应用提供参考。

### 1 工农业废弃物种类及利用情况

工农业废物系指在工业和农业的生产、加工中,丧失了部分或全部利用价值,被抛弃或者放弃的固

收稿日期:2016-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(41173115);南昌大学研究生创新专项资金项目(cx2015215)

作者简介:黄尧(1991-),男,硕士生;吴代赦(1972-),男,博士,教授,主要研究方向为环境与健康,通讯联系人,0791-83969582,dsuw@ncu.edu.cn。

态、半固态、液态和气态物质,本文中所研究的工农业废弃物特指固体工农业废弃物。一般固体工业废弃物可以分为以下几类:①冶金废渣,包括钢渣、有色金属渣、粉尘和污泥等;②采矿废渣,如围岩废石、煤矸石及尾矿等;③燃料废渣,即燃料燃烧后产生的废物,主要有煤渣、煤粉渣、烟道灰等;④化工废渣,化工生产过程中产生的工业废渣,有碱渣、污泥、盐泥、造纸废渣等。2014年,我国一般工业固体废物产生量为325 620.02万t,综合利用量为204 330.25万t<sup>[5]</sup>。近5年的统计年鉴显示我国每年有超过1/3的工业废弃物得不到再利用,这些没有综合利用的工业废弃物或被储存起来,或直接倾倒堆存。农业废弃物是指在整个农业生产过程中被丢弃的有机和无机类物质,其中以有机类物质占绝大多数,主要包括动植物类残余废弃物、农业加工过程中加工类残余废弃物、禽畜粪便等<sup>[6]</sup>。近些年来经济的发展使农业生产水平和农民生活水平迅速提高,对原本作为燃料和肥料的农业废弃物的利用越来越少,导致大量农业废弃物堆积<sup>[7]</sup>,对生态环境造成了极大的影响,资源变成了污染源。

## 2 工业废弃物修复重金属污染土壤

工业废弃物对重金属污染土壤的修复,随施用材料和污染土壤中重金属种类不同而异,其基本原理为吸附或钝化土壤中重金属,降低其生物有效性和迁移转化能力。目前常用的向土壤中添加的工业废弃物有钢渣、粉煤灰、石灰、碱渣等。

### 2.1 钢渣

钢渣是炼钢过程中的副产品,约占粗钢产量的12%~20%,是一种疏松多孔的碱性工业废弃物,来源广泛、价格低廉,广泛应用于废水中 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 等重金属的去除<sup>[8-10]</sup>,在土壤重金属修复中同样具有广阔前景,更可以作为一种廉价的含硅肥料,研究表明,硅肥可以明显抑制重金属对植物的毒害作用。对于农田土壤,钢渣具有良好的改良效果,可以明显提高有效硅含量和pH,从而增加农作物产量<sup>[11-12]</sup>。钢渣的施用可以有效降低土壤中有有效态重金属的浓度,从而降低其上所生长农作物中重金属含量<sup>[13]</sup>。邓腾灏博等<sup>[14]</sup>在多金属复合污染的土壤中施加不同粒径的钢渣,结果表明,盆栽土壤中有有效态重金属和pH分别随施用钢渣粒径的减小而显著减小和上升,大田实验结果显示,钢渣的施用不仅提高了水稻产量,稻米中的重金属浓度也得到了大幅降低。

### 2.2 粉煤灰

粉煤灰是火力发电时燃煤中的黏土矿物及伴生矿物在高温下煅烧所产生的废弃物<sup>[15-16]</sup>,主要化学成分为硅、铝、铁氧化物,氧化铝和氧化硅的活性较高。颗粒呈多孔型蜂窝状结构,具有较大比面积和较强的吸附能力,因此在水和烟气污染物处理方面都具有广泛的应用<sup>[17-18]</sup>。研究表明,粉煤灰施用于土壤可以为其补充微量元素,获得较好的土壤改良和农作物增产的效果<sup>[19-22]</sup>,在重金属污染的土壤中,粉煤灰也具有良好的修复效果:Ciccu等<sup>[23]</sup>向原始土壤中可浸提Pb、Zn、Cu、As、Cd含量分别为1 224、3 366、444、96、25 mg/kg的矿山污染土壤中加入粉煤灰,修复后发现金属的浸出量仅为原来的0.19%~0.65%。王学锋等<sup>[24]</sup>通过盆栽实验,发现加入粉煤灰的土壤中所种植的油麦菜中Cd、Pb、Zn含量有所降低,分别为不加改良剂的73%、72%、78%。

### 2.3 其他

其他种类的工业废弃物,如石灰、碱渣、纸厂滤泥、造纸废渣、赤泥和偏硅酸钠等在修复重金属污染土壤中的应用,都有相应文献报道<sup>[25-28]</sup>。

## 3 农业废弃物修复重金属污染土壤

### 3.1 直接排放的农业废弃物

堆肥、禽畜粪便和稻草等农业生产中的直接产物,可以直接施用于重金属污染土壤。它们通过提高土壤的pH,促进土壤中Zn、Pb、Cd、Cu等重金属形成氢氧化物、磷酸盐或碳酸盐沉淀,同时其中所含的芳香结构的有机物为重金属的络合提供了丰富的配位基,抑制了重金属的迁移能力<sup>[29]</sup>。其本身作为一种有机肥料,亦可以促进农作物的生长。唐明灯等<sup>[30]</sup>将猪粪加入Cd超标的土壤中,发现其上种植的生菜随猪粪的用量增加而显著降低,生物量显著提高;不同种类的农业废物改良效果也不同,张亚丽等<sup>[31]</sup>发现猪粪对有效态Cd的抑制效果最明显,降幅为15%,麦秆和稻草则在5%左右。

### 3.2 生物质炭

以农业废弃物为原材料,在完全或部分缺氧条件下高温热解,可以制成生物质炭。生物质炭具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积,对重金属有较强的吸附力,通过吸附固定作用使有毒重金属固定在生物质炭内部。Cao等<sup>[32]</sup>研究发现,以牛粪为原材料,在200℃条件下制备的生物质炭对土壤中的Pb具有很强的吸附能力,且比活性炭对Pb的吸附能力

更强。周建斌等<sup>[33]</sup>采用盆栽方法,研究了棉秆炭对Cd污染土壤的修复,结果表明,以微孔为主的棉秆炭能够通过吸附或共沉淀作用降低土壤中Cd的生物有效性,并可降低蔬菜中Cd的含量。

#### 4 存在的问题

由于不同研究中所使用的工农业废弃物取自不同区域,因此性能差异较大,降低了不同报道中同一研究对象修复效果的可比性。另一方面在评价钝化效果时,不同化学提取剂也使结果不尽一致。同时,单一种类的农作废物对重金属的修复效果往往不如工业废物;而大量碱性工业修复剂的添加会破坏土壤的团粒结构,造成土壤板结和养分流失。

目前的研究集中在工农业废弃物对土壤重金属的修复效果上,工农业废弃物本身就含有环境敏感物质,作为修复剂施加于土壤后虽然能抑制一部分重金属的活性,但也极可能引入了更多的有害物质,反而污染了土壤。更需要注意的是,工农业废弃物修复剂的添加无法将重金属从土壤中根本清除,一旦土壤的理化性质发生变化,重金属很可能再次被活化,但目前不仅缺乏长期的监控,更缺乏对较长时间后修复剂失效行为的研究。

#### 5 展望

工业和农业废弃物作为重金属土壤污染修复剂各有优缺点,其混合施用可以很好地弥补各自的不足,同时对农业废弃物的改性,特别是以农业废物为原料制作的生物质炭,在重金属土壤修复中具有很好的研究与应用前景。其次,工业和农业废弃物的物理性能与其修复效果密切相关,如能对其物理性能进行调整,例如加入一些润湿剂或分散剂,使其更好与土壤各种间隙水中存在的重金属接触,将会大大提升其修复效率。最后,需要加强对添加工农业废弃物的重金属污染土壤的长期监控。

#### 参考文献

[1] 陈保冬,赵方杰,张莘,等. 土壤生物与土壤污染研究前沿与展望[J]. 生态学报,2015,35(20):6604-6613.

[2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业,2014,(5):10-11.

[3] 国务院. 国务院关于印发土壤污染防治行动计划的通知[EB/OL]. <http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-05/31/content-5078377.htm>. 2016-05-31.

[4] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势[J]. 化学进展,2009,21(2):558-565.

[5] 国家统计局. 中国统计年鉴——2015[M]. 北京:中国统计出版社,2015.

[6] 孙永明,李国学,张夫道,等. 中国农业废弃物资源化现状与发展战略[J]. 农业工程学报,2005,21(8):169-173.

[7] 陈智远,石东伟,王恩学,等. 农业废弃物资源化利用技术的应用进展[J]. 中国人口·资源与环境,2010,20(12):112-116.

[8] 陈晓,侯文华,汪群慧. 电炉钢渣对水中 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 的去除作用[J]. 环境科学,2009,30(10):2940-2945.

[9] 田犀卓,金兰淑,应博,等. 钢渣-蒙脱石复合吸附剂对水中 $\text{Cd}^{2+}$ 的吸附去除[J]. 环境科学学报,2015,35(1):207-214.

[10] 肖利萍,刘燕,裴清煌,等. 膨润土-钢渣复合材料处理含 $\text{Zn}^{2+}$ 酸性矿山废水[J]. 非金属矿,2015,(3):80-82.

[11] 刘鸣达,张玉龙,李军,等. 施用钢渣对水稻土硅素肥力的影响[J]. 土壤与环境,2001,10(3):220-223.

[12] 刘鸣达,张玉龙,王耀晶,等. 施用钢渣对水稻土pH、水溶态硅动态及水稻产量的影响[J]. 土壤通报,2002,33(1):47-50.

[13] Chen H M, Zheng C R, Tu C, *et al.* Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals [J]. Chemosphere,2000,41(1/2):229-234.

[14] 邓腾灏博,谷海红,仇荣亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报,2011,30(3):455-460.

[15] 杨静,蒋周青,马鸿文,等. 中国铝资源与高铝粉煤灰提取氧化铝研究进展[J]. 地学前缘,2014,21(5):313-324.

[16] 王鹏飞. 粉煤灰综合利用研究进展[J]. 电力科技与环保,2006,22(2):42-44.

[17] 石建稳,陈少华,王淑梅,等. 粉煤灰改性及其在水处理中的应用进展[J]. 化工进展,2008,27(3):326-334.

[18] 陈彦广,陆佳,韩洪晶,等. 粉煤灰作为廉价吸附剂控制污染物排放的研究进展[J]. 化工进展,2013,32(8):1905-1913.

[19] 汪海珍,徐建民,谢正苗,等. 粉煤灰对土壤和作物生长的影响[J]. 土壤与环境,1999,(4):305-308.

[20] 谭衢霖,翟建平,周维科,等. 粉煤灰土壤及所产蔬菜的有害元素含量变化和环境影响[J]. 高校地质学报,1999(3):298-305.

[21] 王秀斌,唐拴虎,荣勤雷,等. 不同改良措施对反酸田土壤理化性质及水稻产量的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2015,21(2):406-414.

[22] Mou J S, Zhu S Q. Research on application of coal fly ash soil ameliorant within modern chinese planting environment [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni,2007,46:312-313.

[23] Ciccu R, Ghiani M, Serci A, *et al.* Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes [J]. Minerals Engineering,2003,16(3):187-192.

[24] 王学锋,朱桂芬,张会勇. 粉煤灰和石灰对土壤重金属污染的影响[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2004,32(3):133-136.

[24] 李念,李荣华,冯静,等. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别[J]. 农业工程学报,2015,(16):213-219.

[25] 郭利敏,艾绍英,唐明灯,等. 碱渣对土壤中镉有效性的影响[J]. 环境科学与技术,2011,34(4):100-103.

应得到氨基酸酯,再将其进行还原得到相应的氨基醇,因酯基中的碳原子较羧基碳原子的亲电性强<sup>[6]</sup>,故氨基酸酯的还原比羧基的还原难度小,因而“两步法”需要的条件较“一步法”更加温和。

## 1 “两步法”还原制备 $\beta$ -氨基醇

1921年Karrer首次报道了在乙醇溶液中用Na还原氨基酸酯得到了氨基醇<sup>[4]</sup>。此后,许多还原剂都被报道用于还原氨基酸酯及氨基酸酯盐酸盐,如 $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaBH}_4 - \text{I}_2$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{S} \cdot \text{BH}_3 - \text{BF}_3$ 、 $\text{LiAlH}_4 - (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 等<sup>[7]</sup>。早期的研究大多以“两步法”为主,主要是这些还原剂能够在较低的温度下把氨基酸酯还原为相应的氨基醇,并且保持其立体结构不变。

20世纪50年代,脯氨酸的需求量逐渐增大。文献<sup>[8]</sup>报道了以L-脯氨酸为原料,先经酯化反应,后用 $\text{NaBH}_4$ 还原,得到L-脯氨酸醇(图1)。

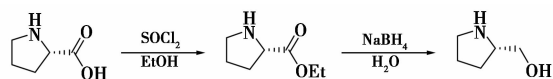


图1 L-脯氨酸先酯化后还原制备L-脯氨酸醇

对于L-苯丙氨酸的制备,早期的报道是L-苯丙氨酸先与甲醇发生酯化反应,再用 $\text{NaBH}_4$ 还原L-苯丙氨酸甲酯。后来,Zhang等<sup>[9]</sup>对还原体系进行了优化。先向L-苯丙氨酸与无水甲醇的溶液中缓慢滴入 $\text{SOCl}_2$ ,控制反应温度在 $-10^\circ\text{C}$ 以下,制得L-苯丙氨酸甲酯,再经 $\text{NaBH}_4 - \text{CaCl}_2$ 还原,其酯基被还原为端羟基,两步反应总收率为68.9%(图2)。

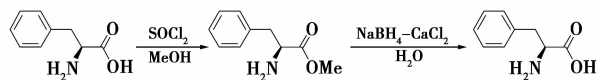


图2  $\text{NaBH}_4 - \text{CaCl}_2$ 还原L-苯丙氨酸甲酯

20世纪70年代,氟喹诺酮类药物兴起,使得其中间体L-氨基丙醇的需求量大大增加。当时对于L-丙氨酸的制备,通常利用L-丙氨酸与甲醇反应,在 $\text{SOCl}_2$ 催化下酯化生成L-丙氨酸甲酯,再经强还原剂 $\text{LiAlH}_4$ 还原得到L-丙氨酸醇(图3)。

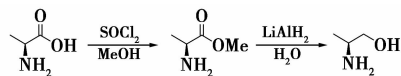


图3 L-丙氨酸先酯化后还原制备L-丙氨酸醇

Goncalves<sup>[10]</sup>以L-2-氨基丁酸为原料,经甲酯化后,再在THF溶液中用 $\text{NaBH}_4$ 还原L-2-氨基丁酸甲酯得到L-2-氨基丁醇,两步反应的总收率为82%,该反应用于制备抗结核药“乙胺丁醇片”的中间体。

以上各反应均是先经酯化反应后再由还原剂还原氨基酸酯得到相应的氨基醇,而氨基酸酯的还原还可由催化加氢的方法实现。20世纪40年代,Raney Ni被用于催化氨基酸酯加氢,得到的氨基醇的光学纯度几乎接近纯品。2001年,Clarke等<sup>[11]</sup>利用负载量为10%的Nishimura催化剂,在室温和10 MPa的 $\text{H}_2$ 压力条件下,催化氢化氨基酸酯得到了氨基醇,转化率和收率均在90%以上,产品未发生外消旋。

通常L- $\alpha$ -氨基酸在 $100^\circ\text{C}$ 以上才会发生外消旋化反应<sup>[12]</sup>,而在“两步法”路线中,反应温度较低,一般都接近甚至低于室温,因而产物的光学纯度一般都大于99%,这也是吸引早期研究者不断探索的原因。而随着研究的深入,两步法的缺点逐渐暴露,第一步酯化过程对温度要求苛刻,必须在较低的温度下将 $\text{SOCl}_2$ 缓慢滴入,滴加速度和体系的温度都有严格的要求<sup>[13]</sup>,这无疑增加了操作的难度和副产物发生的几率;另外,两步反应操作复杂,且产物的分离困难,导致总体收率不高,反应过程中还会有

(上接第27页)

- [26] 黄凤球,纪雄辉,鲁艳红,等. 不同工业废弃物对稻田土壤中镉铅生物有效性及其形态的影响[J]. 农业环境科学学报,2007,26(4):1316-1321.
- [27] 刘昭兵,纪雄辉,田发祥,等. 碱性废弃物及添加锌肥对污染土壤镉生物有效性的影响及机制[J]. 环境科学,2011,32(4):1164-1170.
- [28] 鲁艳红,纪雄辉. 镉污染的土壤添加纸厂滤泥对水稻糙米镉含量的影响[J]. 湖南农业科学,2007,(3):92-94.
- [29] Huang G F, Wu Q T, Wong J W C, et al. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust[J]. Biore-

source Technology,2006,97(15):1834-1842.

- [30] 唐明灯,李盟军,王艳红,等. 猪场废弃物对Cd超标土壤生菜生长及Cd含量的影响[J]. 农业环境科学学报,2016,35(3):558-564.
- [31] 张亚丽,沈其荣,姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报,2001,38(2):212-218.
- [32] Cao X, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(9):3285-3291.
- [33] 周建斌,邓丛静,陈金林,等. 棉秆炭对镉污染土壤的修复效果[J]. 生态环境,2008,17(5):1857-1860. ■