



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108002922 A

(43)申请公布日 2018.05.08

(21)申请号 201711453315.1

(22)申请日 2017.12.28

(71)申请人 台州泰捷化工科技有限公司

地址 318001 浙江省台州市椒江区君悦大厦A幢627室

(72)发明人 金建德

(74)专利代理机构 北京华仲龙腾专利代理事务所(普通合伙) 11548

代理人 李静

(51) Int. Cl.

C05G 3/00(2006.01)

C05G 3/04(2006.01)

C01B 33/40(2006.01)

C09K 17/40(2006.01)

C09K 101/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种重金属土壤修复剂

(57)摘要

本发明涉及一种重金属污染土壤修复剂,所述修复剂含有改性蒙脱土,改性蒙脱土采用天然蒙脱土,经无机盐与有机物改性后,与其他组分复合,得到本发明的土壤修复剂。本发明的土壤修复剂具有原料易得、成本低廉、吸附重金属效果良好的特点,特别适用于经工业污水浸渍后土壤的修复,对土壤中铬、铜、锌、镉、铅等常见重金属离子均有良好的吸附去除效果。本发明的土壤修复剂,制备方法简单,可重复性高,适于大规模生产。

1. 一种改性蒙脱土的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 选择天然蒙脱石粉,加水配成悬浊液,在室温条件下置于阴凉处,物理搅拌24小时溶胀;

(2) 向步骤(1)的悬浊液中加入一定量具有极性基团的有机聚合物和钠盐,继续搅拌1-2天;

(3) 将步骤(2)得到的悬浊液脱水干燥,即得到改性蒙脱土。

2. 根据权利要求1所述的改性蒙脱土的方法,其特征在于,步骤(2)中,所用的具有极性基团的有机聚合物包括硬脂酸和聚乙烯醇,用量为100g/10L悬浊液,所述具有极性基团的有机聚合物在经高温熔融后加入悬浊液。

3. 根据权利要求1所述的改性蒙脱土的方法,其特征在于,步骤(3)中,采用离心的方法分离悬浊液中的水,弃掉上清液,于常温下干燥即得改性蒙脱土。

4. 一种重金属土壤修复剂,其特征在于,包括以下重量份数的组分:

改性蒙脱土30-50份,草木灰5-20份,生物炭40-60份,有机肥45-60份,磷灰石5-20份, $\beta$ -环糊精0.5-3份,海藻酸钠3-6份,石灰粉10-20份。

5. 根据权利要求4所述的一种重金属土壤修复剂,其特征在于,所述改性蒙脱土为根据权利要求1所述改性蒙脱土的方法制备得到的改性蒙脱土。

6. 根据权利要求4所述的一种重金属土壤修复剂,其特征在于,所述生物炭由玉米秸秆、花生壳等农作物茎秆经高温热解得到。

7. 根据权利要求4所述的一种重金属土壤修复剂,其特征在于,所述有机肥为生活垃圾、厨余垃圾混合畜禽粪便经发酵后的熟肥。

## 一种重金属土壤修复剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种重金属土壤修复剂,具体涉及改性蒙脱土的制备以及土壤修复剂的制备。

### 背景技术

[0002] 随着社会的进步和现代化工农业的发展,人类对自然环境的影响愈来愈深远。从农业的化肥,农药,转基因生物,到工业的“三废”,以及日常生活中的污水、垃圾,再到国防、宇航业的太空垃圾,它们无不影响着大自然,导致了各种环境问题,这其中比较突出的是重金属污染问题。土壤的重金属污染是指由于人类的活动而引入土壤中重金属,使得土壤中重金属含量远远高于土壤中重金属的背景值,最终导致土壤系统的破坏和生态环境的恶化。这里的重金属主要是指Cd、Pb、Zn、Ni、Cu、Cr、Hg及准金属As、Se。进入土壤的重金属在日后的走向主要有以下几个方面:吸附在土壤中;被植物或其他生物吸收;进入水体;因挥发进入大气等。这些进入生态系统的重金属,不仅影响着植物的生长,而且也影响着大气与水资源,直接危害着人类的生存。近年来,我国土壤重金属污染加剧,血铅超标、尿镉超标等层出不穷,江森“铅污染”事件,广西柳江上游龙江河段镉污染,“毒胶囊”事件中铜键铬模具的污染,“洋巧克力”的铜污染等事件不胜枚举。这些,都显示着我国土壤重金属污染已进入一个集中多发期并且由于土壤重金属污染具有隐蔽性、长期性、不可逆性等特点,因此,对土壤重金属污染行为和修复的研究具有十分重要的环境现实意义。

[0003] 近年来,我国在重金属污染土壤防治和污水净化方面虽然取得了积极进展,但我国的农田重金属污染形势依然十分严峻,长期积累的农田污染土壤修复尚未解决,而新的污染问题还在不断出现,这也导致了当前我国与环境污染有关的重大环境问题频繁发生,土壤和饮用水重金属污染已严重威胁居民的健康,造成了恶劣社会影响。为了降低植物对重金属的吸收、累积,人们使用了不同的重金属污染土壤改良剂、絮凝剂等进行污染土壤和水的原位修复,常见的包括石灰、各种磷酸盐类化合物、生物有机肥及工业副产品(如赤泥、针铁矿等),上述不同的修复剂对降低植物对重金属的吸收、转化都起到了一定的作用。上述不同的修复剂主要通过促进土壤中金属离子的吸附、沉淀反应,直接或间接改变污染土壤中重金属离子的生物有效性从而达到降低植物吸收的目的。

[0004] 现有技术中,人们使用的诸多治理修复技术大致可概括为三类:(1)采用物理、化学或生物的方法将重金属污染物从污染土壤中直接去除。该法可直接降低土壤中重金属总量,无疑是最为理想的,但其成本也高;(2)隔离法,其利用各种防渗材料将污染土壤与未污染土壤或水体分开,以减少或阻止污染物扩散造成二次污染。该方法对防渗材料要求较为严格,工程技术要求也高;(3)土壤原位固定化修复法,即向被污染土壤中施用各类固定化试剂,通过对重金属的吸附、沉淀(共沉淀)及络合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,从而降低重金属污染的环境风险。相比于前述两种修复方法,原位化学固定技术投入较低、操作简便、环境友好,对大面积中、低浓度重金属污染土壤修复有明显的优势。

[0005] 具体而言,原位化学固定技术主要目标是降低土壤中重金属的生物有效性,而重金属的生物有效性与其在土壤中的形态相关,原位化学固定化修复技术关键在于选择合适的固定剂。我们一方面要求试剂本身不含重金属或者重金属含量很低,施用到土壤之后不会带来二次污染;另一方面是高性价比,即固定剂的施用成本合理并且具有较高与重金属的结合力,固定效果显著且产物稳定。目前常用的固定剂主要有:石灰、粉煤灰等碱性材料;磷灰石、羟基磷灰石、磷酸二氢钙等磷酸盐类物质;天然的以及人工合成的沸石、膨润土、海泡石等黏土矿物质类材料;金属氧化物类材料;生物污泥、秸秆、农家肥、生物炭等有机类材料以及复合类固定剂。

[0006] 我国黏土矿物资源品种丰富、分布广泛、储量巨大、价格也较为低廉,包括膨润土矿、凹凸棒石、海泡石、沸石等。其颗粒细小,具有较大的比表面积和较高的孔隙率,对重金属离子的吸附能力较强。此外,黏土矿物多为层状结构,一般由硅氧四面体和铝(镁、铁)氧八面体按照不同规律彼此连结组成网络结构层。其层间包含可交换的无机阳离子,有一部分氧原子电子暴露在晶体表面。这种特殊分子结构及不规则性的晶体缺陷,使其对污染物具有良好的吸附性能,可通过离子交换、专性吸附及共沉淀等作用将土壤中具有活性的有毒重金属元素固定下来,阻碍其转移到植物中去,从而间接达到土壤修复的目的。同时,黏土矿物施用到土壤中,其特殊的结构有助于形成土壤团粒结构,增加土壤的保肥持水能力。这不仅为土壤重金属污染治理提供一条有效的途径,也有利于黏土矿物资源的综合利用。但天然黏土矿物往往含有杂质,贸然施用于土壤易造成重金属离子的二次污染。

[0007] 生物炭是生物质在完全或部分缺氧、低温或相对低温的条件下( $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )热分解所产生的一种高碳固体残渣,许多研究表明,生物炭不仅能够通过提高土壤的 pH 值来降低重金属生物有效性,还可以通过阳离子吸附作用降低土壤重金属迁移率,同时生物炭会通过改善和提高土壤肥力降低重金属对于植物的毒害。生物炭通常具有大的比表面积、高孔隙度、呈碱性、可以吸附溶解性有机质等特点,生物炭所具有的物理化学性质使它可以作为污染土壤的一种化学钝化剂,通过吸附、沉淀、络合、离子交换等一系列反应,使污染物向稳定化形态转化,以降低污染物的可迁移性和生物可利用性,从而达到污染土壤原位修复的目的。但生物炭受限于土壤类型,适用范围有限。其他常用的土壤修复剂还包括石灰和磷酸盐等,但就其使用都存在一定的局限性。

[0008] 蒙脱土是土壤中由二层硅氧四面体片和一层铝氧八面体片组成的重要的黏土矿物,其对土壤中的离子吸附、交换起到非常重要的作用。

## 发明内容

[0009] 本发明为克服上述现有技术存在的至少一种缺陷,提供一种一种重金属污染土壤修复剂,该重金属污染土壤修复剂能够在土壤中把重金属稳定化,降低其迁移性和生物活性,所使用的原料均简单易得,对环境无污染,不会造成二次污染,是一种可深层修复多种重金属且环境友好,对土壤生物性质无破坏性的快速方法,适用于商业化生产。为解决上述技术问题,本发明采用基于蒙脱土的重金属土壤修复剂。本发明所采用的蒙脱土为经改性的蒙脱土,所述改性方法包括如下步骤:

(1) 选择天然蒙脱石粉,加水配成悬浊液,在室温条件下置于阴凉处,物理搅拌24小时溶胀;

(2) 将步骤(1)的悬浊液升温到50-70℃,向其中加入一定量具有极性基团的有机聚合物和钠盐,继续搅拌1-2天;

(3) 将步骤(2)得到的悬浊液脱水干燥,即得到改性蒙脱土。

[0010] 进一步的,步骤(2)中,所用的具有极性基团的有机聚合物包括硬脂酸和聚乙烯醇,用量为100g/10L悬浊液,所述具有极性基团的有机聚合物在经高温熔融后加入悬浊液。

[0011] 更进一步的,步骤(3)中,采用离心的方法分离悬浊液中的水,弃掉上清液,于常温下干燥即得改性蒙脱土。

[0012] 本发明的蒙脱土首先配制成悬浊液进行溶胀,溶胀时间可以是24小时,或是2天甚至更长时间,不超过5天,选择合适的溶胀时间可以控制蒙脱土,既扩大了层间距,又不至于各层之间完全剥离。用于改性蒙脱土的有机聚合物优选具有-OH、-COOH等极性集团的有机物,有机聚合物经搅拌机的机械作用进入蒙脱土层间后,通过极性集团与蒙脱土的矿物层间表面发生作用,经分子间作用力吸附在矿物层内,用于支撑矿物层的高度,避免蒙脱土层脱水后层间距的回缩。

[0013] 本发明对蒙脱土改性用的钠盐优选碳酸钠,经搅拌机的机械作用进入蒙脱土层间后,可以替换蒙脱土层间原吸附的钙离子,即实现对蒙脱土的钠化,为以后的应用做准备。

[0014] 在对蒙脱土进行改性的基础上,制备得到本发明的重金属土壤修复剂,本发明的重金属土壤修复剂包括以下重量份数的组分:

改性蒙脱土30-50份,草木灰5-20份,生物炭40-60份,有机肥45-60份,磷灰石5-20份, $\beta$ -环糊精0.5-3份,海藻酸钠3-6份,石灰粉10-20份。

[0015] 进一步的,本发明的重金属土壤修复剂含有的改性蒙脱土为根据前述改性蒙脱土的方法制备得到的改性蒙脱土。

[0016] 进一步的,本发明的重金属土壤修复剂含有生物炭,所述生物炭由玉米秸秆、花生壳等农作物茎秆经高温热解得到。首先收集农作物茎秆,置于密闭高温环境中,在无氧条件下热解得到。

[0017] 进一步的,本发明的重金属土壤修复剂包含有机肥,所述有机肥为生活垃圾、厨余垃圾混合畜禽粪便经发酵后的熟肥。

[0018] 本发明还涉及一种修复土壤重金属污染的方法,使用前述改性方法制备得到的改性蒙脱土。

[0019] 本发明所述的一种修复土壤重金属污染的方法,使用前述的重金属土壤修复剂,添加量为5-10g/kg土壤,或根据受污染土壤面积,按添加量0.5-5kg/m<sup>2</sup>添加重金属土壤修复剂。

[0020] 本发明所述的一种修复土壤重金属污染的方法,其方法包括,将重金属土壤修复材料施用到受重金属污染的土层表面,或在深耕翻土时将重金属土壤修复材料与受重金属污染的土壤混合均匀,所述受重金属污染的土壤含有的重金属包括镉、铬、铜、铅、锌等,所述重金属土壤修复材料包括改性蒙脱土或基于改性蒙脱土制备得到的重金属土壤修复剂。

[0021] 使用本发明的土壤修复剂,可以显著钝化土壤中的重金属离子,减少重金属离子在农作物体内的富集,特别是相对于天然黏土矿物、生物炭或者石灰,本发明的重金属土壤修复剂在吸附重金属离子的能力方面有显著提升。

## 具体实施方式

[0022] 为了加深对本发明的理解,下面将结合实施例对本发明作进一步详述,该实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明保护范围的限定。

### [0023] 实施例1

#### 蒙脱土的改性

取天然蒙脱石粉2kg,经初筛去除杂质,置于10L水桶中,加水配成悬浊液,在室温条件下置于阴凉处,使用搅拌器物理搅拌24小时溶胀;取聚乙烯醇10g,经高温熔融后置于热水中,将前述的悬浊液升温到50-70℃,将含有聚乙烯醇的热溶液加入蒙脱土悬浊液中,再加入10gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,继续搅拌1天;将前述得到的悬浊液分批离心,离心机转速为1200r/min,弃掉上清液,将蒙脱土转移至托盘,于室温下干燥,即得到改性蒙脱土1。

### [0024] 实施例2

取天然蒙脱石粉2kg,经初筛去除杂质,置于10L水桶中,加水配成悬浊液,在室温条件下置于阴凉处,使用搅拌器物理搅拌24小时溶胀;取硬脂酸10g,使用乙醇溶解,将含有硬脂酸的乙醇溶液加入蒙脱土悬浊液中,再加入10gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,继续搅拌1天;将前述得到的悬浊液分批离心,离心机转速为1200r/min,弃掉上清液,将蒙脱土转移至托盘,于室温下干燥,即得到改性蒙脱土2。

### [0025] 实施例3

#### 重金属土壤修复剂的配制

取制备好的改性蒙脱土50g,草木灰20g,生物炭40g,有机肥50g,磷灰石20g,β-环糊精3g,海藻酸钠3g,石灰粉20g,先将改性蒙脱土与生物炭和有机肥使用机械搅拌器搅拌5min,再依次加入草木灰、磷灰石和石灰粉,搅拌5min,最后在加入添加剂β-环糊精和海藻酸钠,搅拌均匀,得到重金属修复剂1。

### [0026] 实施例4

#### 重金属土壤修复剂的应用

取天然蒙脱土作为1号修复剂,取实施例1制备得到的改性蒙脱土作为2号修复剂,取实施例2制备得到的改性蒙脱土作为3号修复剂,取实施例3制备得到的土壤修复剂为4号修复剂,取生物炭和石灰作为对比例,对比以上各修复剂对土壤的修复作用。

[0027] 将镉污染的北方褐泥盛放于花盆中进行试验,分别施用1-4号土壤修复剂和作为对比例的生物炭、石灰,每千克土壤施入10g土壤修复剂,充分混合均匀,按褐泥最大持水量30%加入去离子水,以后每天加入适量去离子水维持在该湿度。于30天后采集试验土壤,进行Cd有效态含量测试,并进行pH测量,试验结果如表1所示。

[0028] 表1

编号	土壤Cd有效态浓度(ppm)	钝化率(%)
对比例(未添加修复剂)	0.8556	——
1号修复剂	0.2563	70.04%
2号修复剂	0.1342	84.32%
3号修复剂	0.1230	85.62%
4号修复剂	0.0589	93.12%

生物炭	0.2956	65.45%
石灰	0.3435	59.85%

表1的数据表明,施用本发明土壤修复剂对土壤镉有效态影响显著,与对照例相比,施用本发明的改性蒙脱土能显著降低土壤中有效态镉含量,使用本发明的土壤修复剂的效果更好,均好于天然蒙脱土和生物炭以及石灰等。

#### [0029] 实施例5

取过筛细土制备成400mg/kg的铬污染土壤,充分混匀后,装入直径11cm、高10cm的塑料花盆中,每盆装土500g,加入去离子水使含水量为田间持水量的30%,平衡一月后,分别施用本发明实施例1-4以及对比例的土壤修复剂。然后选取完整、健康、饱满的小麦种子,每盆播种30粒,播深2cm。置全智能人工气候植物箱(HP1000GS-B型)内培养,设定条件为:白天温度为25℃,全光照;晚上温度为18℃,黑暗;全天湿度为75%,隔一天定量浇一次水。生长一周后间苗,每盆留苗15株。生长30天后采集植株和根际土壤样品,测土壤中有效态重金属铬的含量及植株体内重金属铬的含量,结果见表2。

#### [0030] 表2

编号	小麦体内铬含量(ppm)
对比例(未添加修复剂)	27.31
1号修复剂	13.22
2号修复剂	11.53
3号修复剂	12.14
4号修复剂	9.02
生物炭	15.86
石灰	17.43

表2的数据表明,施用本发明土壤修复剂对土壤铬有效态影响显著,与对比例相比,施用本发明土壤修复剂均能显著降低小麦体内铬含量。