



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110373202 A

(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201910802128.2

(22)申请日 2019.08.28

(71)申请人 长沙凯天工研院环保服务有限公司

地址 410100 湖南省长沙市长沙经济技术
开发区楠竹园路59号研发楼4楼

(72)发明人 史学峰 刘卫国 邵乐 李昌武
韩凤

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普
通合伙) 43114

代理人 张伟 魏娟

(51)Int.Cl.

C09K 17/12(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药
剂及方法

(57)摘要

本发明公开了一种砷与锰复合污染土壤的
高效稳定化药剂及方法。药剂包括硅酸盐、氧化
镁、氧化剂以及亚铁盐和/或铁盐,该药剂可同时
高效稳定土壤中锰与砷,且该药剂原料来源广、
成本低,可以大规模推广应用。

1. 一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,其特征在於:包括以下组分:硅酸盐、氧化镁、氧化剂,以及亚铁盐和/或铁盐。
2. 根据权利要求1所述的一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,其特征在於:由以下质量份组分:
 - 硅酸盐0.5~5份;
 - 氧化镁1~10份;
 - 氧化剂1~5份;
 - 亚铁盐和/或铁盐1~5份。
3. 根据权利要求1或2所述的一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,其特征在於:所述氧化剂由过氧化钙与高铁酸盐按质量比0.5~1.5:1组成。
4. 一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其特征在於:包括以下步骤:
 - 1) 将砷与锰复合污染土壤进行破碎、筛分去除大粒径石块及其他杂物;
 - 2) 在砷与锰复合污染土壤中加入沙粒,混合均匀;
 - 3) 在砷与锰复合污染土壤中加入硅酸盐与氧化镁,搅拌混合均匀后,调节含水率;
 - 4) 在砷与锰复合污染土壤中加入氧化剂,搅拌混合均匀;
 - 5) 在砷与锰复合污染土壤中加入亚铁盐和/或铁盐,搅拌均匀;
 - 6) 养护。
5. 根据权利要求4所述一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其特征在於:砷与锰复合污染土壤破碎至粒径 $\leq 1\text{cm}$ 。
6. 根据权利要求4所述一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其特征在於:所述沙粒粒径为0.3~0.5mm,沙粒加入量相对砷与锰复合污染土壤质量的15~25%。
7. 根据权利要求4所述一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其特征在於:
 - 硅酸盐加入量相对锰复合污染土壤质量的0.5~5%;
 - 氧化镁加入量相对锰复合污染土壤质量的1~10%;
 - 氧化剂加入量相对锰复合污染土壤质量的1~5%;
 - 亚铁盐和/或铁盐加入量相对锰复合污染土壤质量的1~5%。
8. 根据权利要求4或7所述的一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,其特征在於:所述氧化剂由过氧化钙与高铁酸盐按质量比0.5~1.5:1组成。
9. 根据权利要求4所述一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其特征在於:砷与锰复合污染土壤的含水率调节至25~35%。
10. 根据权利要求4所述一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其特征在於:养护时间为3~7天。

一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂及方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,特别涉及一种通过化学氧化、吸附和沉淀作用降低锰和砷在土壤中的迁移性及生物可利用性的药剂及对砷与锰复合污染土壤高效修复的方法,属于复杂重金属污染土壤修复技术领域。

背景技术

[0002] 自然界中的砷大多以硫化物形式夹杂在锡、铅、铜、锌、金等金属矿中,据调查,我国共生、伴生砷矿占总量的比例高达87.1%,因此,每年有大量的砷随其它矿种而开采出来,由于历史上选矿和冶炼技术的相对落后,无法达到对矿产资源的充分利用,暴露于地表的废石、尾砂及冶炼废渣在地表经风化、淋滤等作用,其中所含的砷和重金属被活化,扩散到周围环境中。因此,矿区附近通常存在As、Pb、Zn、Cu、Cu、Mn等重金属复合污染问题。在我国有“有色金属之乡”之称的湖南省,重金属污染土壤面积达2.8万km²,占全省总面积的13%,部分地区土壤中As和其它重金属含量超标达数百倍,严重威胁着当地居民的生产和生活。

[0003] 目前,重金属污染土壤修复技术主要有客土换土法、阻隔填埋法、固化/稳定化法、淋洗法、水泥窑协同处置法、电动修复法、生物修复法等。目前研究最多的仍是固化/稳定化法。固化/稳定化法是通过物理和化学作用来固定土壤中污染物的技术组合。稳定化和固化试剂能与土壤中的重金属污染物发生化学或物理反应,使之转化为不易溶解、迁移能力弱、毒性更小的形态。该技术的关键是寻找和制备廉价、高效的稳定剂与固化剂,常见的重金属稳定化药剂包括碱性材料、磷酸盐类、黏土矿物、金属氧化物、硫化物和有机材料等,能够通过沉淀、吸附、络合、氧化还原等一系列化学反应,对土壤中重金属等起到稳定化作用。单一重金属污染的土壤采用市场上常见的稳定剂处理后,效果较好,但复合重金属污染的土壤与单一重金属污染的土壤相比,相对难以处理,尤其是针对砷与其它重金属复合污染的土壤。由于AsO₄³⁻、AsO₃³⁻阴离子基团与Pb²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺等重金属阳离子化学性质不同,稳定化的机理也不相同,砷和其他重金属复合污染土壤的稳定化治理一直是个难题。如使用石灰、粉煤灰等pH控制剂或磷酸盐等沉淀剂能很好地固定土壤中的Pb、Zn、Cd、Mn等元素,但由于使土壤pH升高及与As竞争吸附位点,反而会活化土壤中的As元素;使用铁盐/亚铁盐能够对污染土壤中的As产生很好的稳定化作用,但Fe(II/III)离子水解会导致土壤酸化,使Pb、Cd、Zn、Mn等重金属阳离子浸出浓度增加。

[0004] 由于砷和锰性质上的较大差异,对砷处理达标后锰容易返渗,对锰处理达标后砷容易返渗,因此需要研发一种高效、经济的稳定剂用于砷-锰复合污染土壤使之都能处理达标。

发明内容

[0005] 针对现有技术对砷和锰复合污染土壤处理过程存在的技术问题,本发明的目的在于提供一种可同时高效稳定土壤中锰与砷的稳定化药剂,该药剂原料来源广、成本低,还

可选择不同的组分组成用于修复其他重金属污染土壤,可以大规模推广应用。

[0006] 本发明的第二个目的是在于提供一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,该方法协同使用硅酸盐、氧化镁、氧化剂、亚铁盐(铁盐)等组分,各组分之间协同增效作用明显,通过化学氧化、吸附和沉淀作用大大降低锰和砷在土壤中的迁移性及生物可利用性,该稳定化是一个化学过程,不依赖于微生物活性,从而对重金属毒性,土壤理化性质不敏感,适用性广。

[0007] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,其包括以下组分:硅酸盐、氧化镁、氧化剂,以及亚铁盐和/或铁盐。

[0008] 优选的一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化药剂,由以下质量份组分:硅酸盐0.5~5份;氧化镁1~10份;氧化剂1~5份;亚铁盐和/或铁盐1~5份。

[0009] 较优选的方案,所述氧化剂由过氧化钙与高铁酸盐按质量比0.5~1.5:1组成。最优选为按质量比1:1组成。

[0010] 优选的方案,硅酸盐主要提供硅酸根离子,所以在水中易于电离出硅酸根离子的硅酸盐都是适合本发明的,优选的如碱金属硅酸盐。

[0011] 优选的方案,铁盐和亚铁盐主要提供铁离子和亚铁离子,所以在水中易电离出铁离子和亚铁离子的铁盐和亚铁盐均适合本发明,如氯化铁、硫酸铁、硝酸铁、氯化亚铁、硫酸亚铁等等。

[0012] 本发明还提供了一种砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法,其包括以下步骤:

[0013] 1) 将砷与锰复合污染土壤进行破碎、筛分去除大粒径石块及其他杂物;

[0014] 2) 在砷与锰复合污染土壤中加入沙粒,搅拌均匀,以保持土壤良好通透性,及增大土壤Eh(氧化还原电位);

[0015] 3) 在砷与锰复合污染土壤中加入硅酸盐与氧化镁,搅拌混合均匀后,调节含水率;

[0016] 4) 在砷与锰复合污染土壤中加入氧化剂,搅拌混合均匀;

[0017] 5) 在砷与锰复合污染土壤中加入亚铁盐和/或铁盐,搅拌均匀;

[0018] 6) 养护。

[0019] 优选的方案,砷与锰复合污染土壤破碎至粒径 $\leq 1\text{cm}$ 。

[0020] 优选的方案,所述沙粒粒径为0.3~0.5mm,沙粒加入量相对砷与锰复合污染土壤质量的15~25%。在粘性较强的土壤中加入沙粒,提高土壤通透性及氧化还原电位,使土壤中的砷和锰更易发生氧化和沉淀作用,从而稳定于土壤中。沙粒的加入量根据土壤的实际情况进行调控。如果是沙质土壤,沙粒加入量可以减少。

[0021] 优选的方案,硅酸盐加入量相对锰复合污染土壤质量的0.5~5%;

[0022] 优选的方案,氧化镁加入量相对锰复合污染土壤质量的1~10%;

[0023] 优选的方案,氧化剂加入量相对锰复合污染土壤质量的1~5%;

[0024] 优选的方案,亚铁盐和/或铁盐加入量相对锰复合污染土壤质量的1~5%。

[0025] 较优选的方案,所述氧化剂由过氧化钙与高铁酸盐按质量比0.5~1.5:1组成。最优选为按质量比1:1组成。

[0026] 优选的方案,砷与锰复合污染土壤的含水率调节至25~35%。

[0027] 优选的方案,养护时间为3~7天。

[0028] 优选的方案,砷与锰复合污染土壤修复完后的pH最好是控制在6~8之间。

[0029] 本发明的砷与锰复合污染土壤的高效稳定化方法包括以下具体步骤：

[0030] (1) 将污染土壤进行破碎、筛分至粒径 $\leq 1\text{cm}$ ，去除较大的石块等杂物；

[0031] (2) 加入干净的建筑用普通沙粒，粒径 $0.3\sim 0.5\text{mm}$ ，加入量为土壤质量的20%，使土壤保持良好的通透性，增大Eh，土壤中的砷与锰易发生氧化和沉淀作用，若污染土壤本身为砂性土壤，这一步可免除；

[0032] (3) 在污染土壤中加入硅酸盐与氧化镁，搅拌混合均匀，再加入适量的水调节土壤含水率在30%左右，以便各类反应更好的进行；

[0033] (4) 加入过氧化钙与高铁酸盐，搅拌混合均匀；

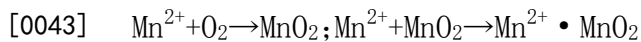
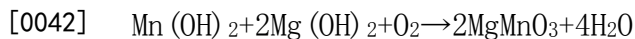
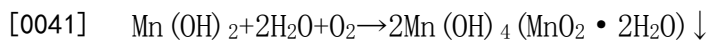
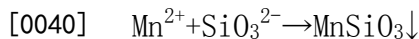
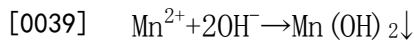
[0034] (5) 加入亚铁盐/铁盐(固体)，搅拌均匀；

[0035] (6) 最后养护3-7天，完成锰、砷复合污染土壤稳定化处理。

[0036] 本发明的药剂同时稳定化锰和砷的机理：

[0037] 锰的稳定化机理：土壤中可溶性锰离子主要是以二价Mn离子和以二价Mn离子为主的离子基团，利用其在碱性环境中发生沉淀，并在氧化剂的存在下发生氧化还原反应，将水溶性或酸溶性二价Mn离子氧化成四价Mn离子沉淀于土壤中，而不被酸浸出，从而实现二价Mn离子的稳定化处理。

[0038] 部分主要化学反应如下：



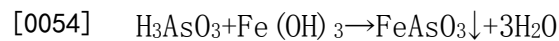
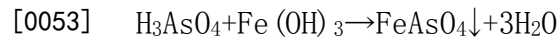
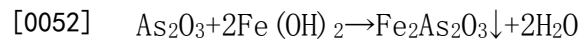
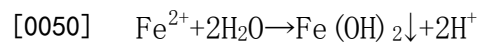
[0044] 锰的稳定剂硅酸盐与氧化镁的作用：硅酸盐的加入一方面可用作分散剂，用来防止土壤在遇水后结团絮凝，促使土壤的分散，以利于反应均匀，优选使用硅酸钠。另一方面，可使土壤中的水溶锰及其他重金属离子能与硅酸盐充分反应生成化学性质稳定的难溶硅酸盐化合物。在碱性环境中，硅酸根与锰离子形成化学性质稳定、难溶的硅酸锰。氧化镁主要是使土壤保持碱性环境，有利于锰离子的稳定化处理。氧化镁与水结合在一定条件下生成氢氧化镁，呈微碱性反应，碱性远没有石灰强，因此不会使土壤处于强碱性环境而导致砷的溶出。另外，氧化镁本身是一种胶凝材料，可与污染土壤胶凝硬化成具有一定物理力学性能的硬化体。

[0045] 氧化剂过氧化钙与高铁酸盐的作用：选择过氧化钙与高铁酸盐作为氧化剂协同氧化，既可将二价锰氧化成不可酸溶性的四价锰，进一步强化锰的稳定效果；同时，氧化剂又能将低价砷氧化成高价砷，而高价砷酸盐如 AsO_4^{3-} 比亚砷酸 AsO_3^{3-} 等更容易形成稳定的沉淀，有利于后续砷的稳定。过氧化钙与水反应生成的 H_2O_2 可被土壤中的铁矿物(赤铁矿、针铁矿、磁铁矿、水铁矿等)有效催化生成氧化性较强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)，不需额外添加催化剂，过氧化钙与过氧化氢相比，容易贮存和运输，安全性较好，且其释放过氧化氢的速率可控，常被称为固体过氧化氢，另一方面，氢氧化钙可与砷生成溶解度很低的钙砷化合物，进一步固砷。高铁酸盐是一种强氧化剂，在整个pH范围内都具有强氧化性，且分解产物主要是三价铁，不产生二次污染，另外，高铁酸盐与二价锰反应生成的二氧化锰和三价铁氧化物具有较大的比表面积，吸附性极强。二氧化锰颗粒表面具有较强的负电性，对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、

Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等重金属阳离子具有较强的吸附性能和去除效果；而铁氧化物颗粒表面的负电性较弱，而且易与含氧酸重金属污染物发生络合作用，因此对砷酸盐等重金属污染物具有很强的去除效果。

[0046] 砷的稳定化机理：选择亚铁盐或铁盐作为砷的稳定剂，亚铁离子与铁离子均能与土壤中的砷酸根离子形成稳定的砷酸亚铁与砷酸铁，同时，亚铁离子在环境中会部分氧化成三价铁与土壤中的砷反应。氧化剂能将低价砷氧化成高价砷，高价砷酸盐(AsO_4^{3-})在稳定剂铁盐的存在下更容易形成稳定的臭葱石沉淀；同时 Fe^{2+} 氧化生成水合铁氧化物，再通过铁氧化物表面吸附及共沉淀作用除重金属；同时亚铁离子还能起到活化氧化剂过氧化钙的作用。

[0047] 部分主要化学反应如下：



[0055] 相对现有技术，本发明技术方案带来的技术效果：

[0056] 1) 本发明可以同时实现砷与锰复合污染土壤中砷和锰的高效稳定化。一般情况下，土壤pH越高，锰就越稳定，但是在强碱性条件下，稳定化土壤中砷的稳定性较差，这是因为随着pH增大，土壤携带的负电荷增多，从而增加了与 AsO_4^{3-} 之间的排斥力，促进砷的解吸，同时 OH^- 的增多，对 AsO_4^{3-} 吸附点位的竞争作用就更加强烈，也导致了砷的释放量增加，所以针对锰与砷复合污染的土壤，本高效稳定剂可将土壤pH控制在最佳范围，既稳定锰又稳定砷，保证二者的浸出浓度均满足修复目标。

[0057] 2) 本发明在砷与锰复合污染土壤修复过程中先加入硅酸盐与氧化镁稳定锰，然后加入氧化剂过氧化钙与高铁酸盐，将二价锰氧化成不可酸溶性的四价锰，进一步强化稳定效果；同时，氧化剂又能将低价砷氧化成高价砷，而高价砷酸盐如 AsO_4^{3-} 比亚砷酸 AsO_3^{3-} 等更容易形成稳定的沉淀，有利于后续砷的稳定，最后加入亚铁盐/铁盐稳定砷，药剂的加入顺序是一创新点。

[0058] 3) 本发明提供的药剂同时稳定砷和锰的效果明显，且无二次污染，同时还可协同稳定化土壤中的其它重金属。

[0059] 4) 本发明提供的药剂原料来源广、成本低、处理工艺流程简单、易操作，可针对多种重金属，同时该稳定化是一个物理和化学过程，不依赖于微生物活性，从而对重金属毒性，土壤理化性质不敏感，适用性广。

[0060] 5) 本发明使用的稳定剂分散度大，可显著提高污染土壤与药剂和水之间的化学反应常数，使反应进行彻底。

具体实施方式

[0061] 以下实施例旨在进一步说明本发明内容，而不是限制本发明权利要求的保护范

围。

[0062] 实施例1:

[0063] 取湖南郴州某尾矿库污染土壤,土壤pH为5.97,砷含量为1391.94mg/kg,锰含量为6107.24mg/kg,按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得砷的浸出浓度为1.07mg/L,锰的浸出浓度为21.2mg/L。

[0064] (1) 将该污染土壤进行破碎、筛分至粒径 $\leq 1\text{cm}$,去除较大的石块等杂物;

[0065] (2) 在过筛后的土壤中加入污染土壤质量20%干净的建筑用普通沙粒,混合搅拌均匀;

[0066] (3) 然后加入污染土壤质量1%的硅酸钠与3%的氧化镁,搅拌混合均匀,再加入适量的水调节土壤含水率在30%左右,以便各类反应更好的进行;

[0067] (4) 加入污染土壤质量0.5%的过氧化钙与0.5%的高铁酸钾,搅拌混合均匀;

[0068] (5) 加入污染土壤质量2%的硫酸亚铁,搅拌混合均匀;

[0069] (6) 养护3天后按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得修复后土壤中砷的浸出浓度为0.022mg/L,锰的浸出浓度为0.53mg/L,pH为7.11,达到《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)IV类水标准。

[0070] 实施例2

[0071] 取湖南株洲某冶炼厂污染土壤,土壤pH为6.65,砷含量为595.7mg/kg,锰含量为2442.1mg/kg,铅含量为1331.1mg/kg,镉含量为52.6mg/kg,锌含量为2944.mg/kg,铜含量为802.8mg/kg。按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得砷的浸出浓度为0.38mg/L,锰的浸出浓度为11.8mg/L,铅的浸出浓度为1.12mg/L,镉的浸出浓度为0.85mg/L,锌的浸出浓度为15.3mg/L,铜的浸出浓度为0.58mg/L。

[0072] (1) 将该污染土壤进行破碎、筛分至粒径 $\leq 1\text{cm}$,去除较大的石块等杂物;

[0073] (2) 在过筛后的土壤中加入污染土壤质量20%干净的建筑用普通沙粒,混合搅拌均匀;

[0074] (3) 然后加入污染土壤质量1%的硅酸钠与2%的氧化镁,搅拌混合均匀,再加入适量的水调节土壤含水率在30%左右,以便各类反应更好的进行;

[0075] (4) 加入污染土壤质量0.5%的过氧化钙与0.5%的高铁酸钾,搅拌混合均匀;

[0076] (5) 加入污染土壤质量1%的硫酸亚铁,搅拌混合均匀;

[0077] (6) 养护3天后按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得修复后土壤中砷的浸出浓度为0.042mg/L,锰的浸出浓度为0.17mg/L,铅的浸出浓度为0.059mg/L,镉的浸出浓度为0.005mg/L,锌的浸出浓度为0.31mg/L,铜的浸出浓度为0.12mg/L,pH为7.82,达到《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)IV类水标准。

[0078] 对比例1

[0079] 取与实施例1相同的土壤,并经相同的破碎筛分处理,不加沙粒处理,其余步骤及药剂加入量均与实施例1相同,养护3天后按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得修复后土壤中砷的浸出浓度为0.031mg/L,锰的浸出浓度为0.61mg/L,略高于实施例1的值,但达到《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)IV类水标准。

[0080] 对比例2

[0081] 取与实施例1相同的土壤,并经相同的破碎筛分、加沙粒处理,然后加入污染土壤

质量1%的硅酸钠与10%的氧化镁,搅拌混合均匀,再加入适量的水调节土壤含水率在30%左右,其余步骤及药剂加入量均与实施例1相同,养护3天后按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得修复后土壤中砷的浸出浓度为0.22mg/L,锰的浸出浓度为0.01mg/L,pH为9.13,砷稳定效果较差,未达到《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)IV类水标准。

[0082] 对比例3

[0083] 取与实施例1相同的土壤,步骤(1)~(4)均与实施例1相同,步骤(5)加入污染土壤质量5%的硫酸亚铁,搅拌混合均匀,养护3天后按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得修复后土壤中砷的浸出浓度为ND,锰的浸出浓度为8.68mg/L,pH为4.83,锰稳定效果较差,未达到《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)IV类水标准。

[0084] 对比例4

[0085] 取与实施例1相同的土壤,步骤(1)~(5)内容均与实施例1相同,只是步骤(3)与步骤(4)交换顺序,即先加氧化剂过氧化钙与高铁酸钾,再加硅酸钠与氧化镁,搅拌混合均匀,养护3天后按照《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)测得修复后土壤中砷的浸出浓度为0.028mg/L,锰的浸出浓度为1.56mg/L,pH为7.02,锰稳定效果较差,未达到《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)IV类水标准。