

锑污染土壤固化-稳定化修复技术研究进展

杨艺鹏 杨一鸣* 裴一青 宋玲彦

(西北民族大学化学工程学院 国家民族事务委员会环境友好复合材料重点实验室 甘肃省生物质功能复合材料工程研究中心 兰州 730106)

摘要 本文对比了几种修复锑污染土壤的方法,发现固化/稳定化技术是一种成熟有效的处理方法,该技术具有快速、彻底、经济的优点,但存在固化后的锑易被二次活化、后期监测困难、固化后土壤难以二次利用等问题。同时对不同的固化剂、稳定化剂的作用原理进行总结,概述了水泥、石灰/粉煤灰、药剂类对最终修复效果的影响,分析了在土壤理化性质、环境因素影响下锑的再活化行为,提出了应选择高效的试剂、将其与其他修复技术联合使用的研究方向。

关键词 土壤 锑污染 固化/稳定化 修复技术 影响因素

Study on Solidification-Stabilization Remediation Technology of Antimony Contaminated Soil

Yang Yipeng, Yang Yiming*, Pei Yiqing, Song Lingyan

(School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University; Key Laboratory of Environment-Friendly Composites of the State Ethnic Affairs Commission; Gansu Provincial Biomass Function Composites Engineering Research Center, Lanzhou, 730106)

Abstract After comparing several methods for remediation of antimony contaminated soil, it is found that the solidification/stabilization technology is a mature and effective treatment method. This technology has the advantages of fast processing, thorough curing and low cost. However, there are some problems such as the secondary activation of solidified antimony, difficulties in later monitoring, and difficulties in secondary utilization of solidified soil. At the same time, the action principle of different curing agents and stabilizing agents is summarized, the influence of cement, lime/fly ash and agents on the final remediation effect is summarized, the reactivation behavior of antimony under the influence of soil physical and chemical properties and environmental factors is analyzed, and the research direction of selecting efficient agents and using them together with other remediation technologies is proposed.

Keywords Soil, Antimony pollution, Solidification-stabilization, Repair technology, Influence factor

随着时代的发展和科技的进步,人类对重金属的需求日益扩大,随之而来的是各种环境污染问题。土壤作为环境污染物的最终承受者,吸收自然界超过 80% 的污染物质。所以处理土壤重金属污染问题便迫在眉睫。近年来,人们对汞、铅、锌、镉、砷的研究报道较多,对金属锑(Sb)的研究较少。锑是元素周期表中第 51 号元素,在地壳中含量为 0.0001%,通常以单质或辉锑矿、方锑矿等形式存在。矿山开采、工业生产等都会释放大量的锑进入环境系统^[1]。早在古代锑就被用于制作化妆品,并作为药物治疗多种疾病;由于

锑与其化合物具有良好的阻燃性、耐磨性以及催化性,如今已经广泛用于阻燃剂^[2]、催化剂以及合金等的生产。固化/稳定化技术是一项成熟有效的处理土壤重金属的方法,目前已广泛应用与土壤锑污染的治理。

1 锑污染土壤现状

土壤锑污染具有范围广、持续时间长、隐蔽性高的特点,其污染问题往往无法通过生物降解进行处理,生物毒害性高,因此受到众多学者的关注^[3]。中国的锑污染土壤修复技术研究起步较

* 联系人,杨一鸣 男,博士,副教授,主要从事土壤环境修复研究。E-mail:yyiming2004@126.com

晚,在“十五”期间才得到重视,其研发水平和应用经验都与美、英、德、荷等发达国家存在相当大的差距^[4]。我国的锑矿已探明的储量和锑及相关产物的产量稳居全球第一,锑矿的开采和冶炼活动造成了冶炼区周围的土壤中高度富集锑^[5]。殷志遥等^[6]对湖南省某锑矿山土壤进行分析得出,矿区土壤中锑平均 Muller 指数为 8.79,属于严重污染;临近矿区的农田土壤中,锑平均积累指数为 4.99,属于重度污染,在非采矿区土壤中锑污染程度已经属于严重污染。王丽等^[7]测定贵州独山锑矿区土壤中锑含量,结果表明,土壤中锑含量在 351.97~4046.43 mg/kg 范围内,均远高于贵州省背景值 2.24mg/kg。

锑是一种两性元素^[8],锑的氢氧化物是一种白色絮凝状沉淀。锑同时是一种具有毒性的重金属,其毒性大小取决于锑在化合物中的价态,锑的三价化合物(Ⅲ)是其五价化合物(Ⅴ)毒性的几十倍以上。锑进入人体后与巯基结合、干扰体内蛋白质及糖的代谢,还能损害肝脏、心脏及神经系

统,同时会对黏膜产生刺激作用^[9~11]。因此,基于上述健康风险问题,锑及其化合物已经被美国环境署(USEPA)和欧盟认定为环境重点污染物之一^[12]。目前,土壤锑修复技术主要包括物理/化学修复技术^[13,14]、生物修复技术^[15]、农业生态修复技术等。



图 1 锑污染土壤修复技术

Fig. 1 Remediation technology of antimony contaminated soil

通过对不同的修复技术进行对比,参考国内外修复案例并分析各修复技术的优缺点及适用范围发现,固化/稳定化技术成熟、操作简单,已被广泛应用于锑污染土壤处理。

表 1 不同修复技术对比

Tab. 1 Comparison of different repair technologies

修复技术	适用范围	优点	缺点	参考文献
物理/化学修复技术	土壤淋洗	大面积、污染重程度深	快速、彻底	成本高、容易造成二次污染 [65~67]
	翻土和客土、换土法	小面积污染	安全彻底	花费高、工程量大 [69]
	水泥窑协同处置	大面积污染场地	无二次污染物的产出、成本低	有废气产生 [64]
	固化/稳定化	污染程度深、面积大的场地	快速、经济、操作简单	污染物仍存在于土壤中 [74]
	电动修复	渗透性较低的干燥土壤	能量效率高、自动化程度高	设计物理化学过程多、受土壤限制 [70]
生物修复技术	植物修复	大面积污染场地	经济环保	周期长、不适合单独修复 [68]
	动物修复	大面积污染场地	环境友好、成本低	系统脆弱、受环境影响较大 [71]
	微生物修复	大面积污染场地、污染源单一	无二次污染、成本低	微生物对环境变换敏感 [72]
农业生态修复技术	农田重金属污染场地	成本低、易操作	修复周期长、技术不够成熟	[73]

2 固化/稳定化技术

固化/稳定化技术是通过添加固化剂和稳定剂对土壤中重金属锑进行固定化和稳定化的一种土壤修复技术。固定化和稳定化是两个不同的概念,固定化是通过固定化剂对土壤中的锑包裹固定或在其表面覆盖一层惰性材料,减少锑与土壤的接触面积,从而使其不能在土壤中迁移和扩散。稳定化是指将锑的危害能力通过化学方法而降低,从而使锑转化为低流动性、低可溶性或低毒性的形式。在实际修复过程中,稳定剂常常与锑离子形成络合物、螯合物以及沉淀,隔绝与土壤的交流性,增加稳定化的效果。

在使用固化-稳定化技术处理锑土壤污染时相关药剂的选择十分关键,直接影响到后期的处理效果。目前,常用的固化-稳定化剂包括采用石灰、水泥和火山灰等的凝胶材料固化;硫酸铁、硫酸亚铁、零价铁粉、磷酸盐、氢氧化钾等的药剂稳定化。目前限制于技术和经费问题,以水泥-石灰等无机材料体系处理锑污染土壤的占比最大,应用最为广泛。

2.1 水泥

水泥是一种无机水硬性凝胶材料,其主要成分为硅酸二钙和硅酸三钙,由于水泥中 Ca²⁺ 的配位数是六(低于正常值),这就为水的侵入提供了位点。当水和水泥混合后,硅酸三钙的表面会形

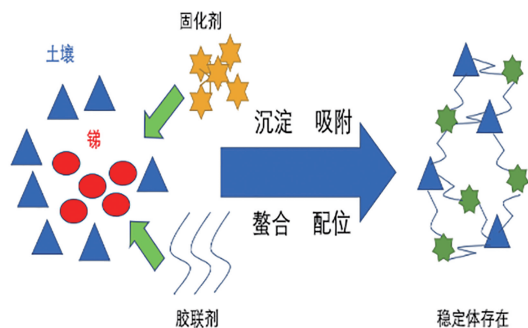


图 2 固化/稳定化技术原理

Fig. 2 Solidification/stabilization of technical principles

成一层水合硅酸钙凝胶 (C-S-H) 的凝胶膜, 由于膜两侧存在的浓度差促进了水分子向内继续扩散, 钙离子和硅酸盐离子向外扩散。在扩散过程中形成水合硅酸钙凝胶 (C-S-H) 和水合铝酸钙凝胶 (C-A-H), 包裹重金属颗粒并填充与土壤的孔隙, 从而固定土壤中的镉。同时, 水泥水化后具有较高的 pH, 可使镉离子形成溶解度低的氢氧化物、碳酸盐类化合物和络合物, 更加有效地阻止金属镉的转移。Voglar 等^[16]报道使用丙烯酸聚合物复配水泥可以有效降低砷镉尾矿中重金属的迁移性。陈承峰^[17]利用 10% 的水泥和 10% 的铁基材料作为固化/稳定化剂治理河道底泥重金属污染, 并利用 Tessier 五步提取法分析重金属形态。结果表明, 可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态含量减少, 有机结合态和渣态含量增加。水泥固化后形成坚硬的水泥块固体具有一定的强度和抗形变能力, 可用作建筑的浅基础和道路的路基等, 从而实现废物的二次利用。张志红等^[18]使用水泥固定重金属镉, 其浸出浓度大幅度下降, 在养护 28d 后无侧限抗压强度达到 1080kPa, 比未固化土体对应值高 9.6 倍。相反, 随着镉初始浓度的增加, 浸出浓度开始增加, 抗压能力开始下降。

水泥在生活中较为常见、运输方便且使用水泥作为固化剂技术成熟、操作简单、见效快、成本相对较低、物理和化学性能稳定。研究表明, 水泥与其他材料复配, 固化效果优于水泥的单独使用^[19,20]。水泥固化后可用于建筑、道路等领域, 实现废物的二次利用; 但是, 被固化的镉仍有可能重新活化再次进入环境系统^[21]。

2.2 石灰/粉煤灰

石灰主要以白色或灰色块状为主, 主要成分是以氧化钙为主的无机凝胶材料, 这类材料不需要经高温煅烧, 可以利用以硅铝成分为主的工业

废渣制备, 节能低碳。具有强度发展较快、抗化学侵蚀、界面之间不存在薄弱区等优点^[22-24]。同时, 施用石灰可以改善土壤结构, 增强土壤的硝化作用, 从而促进土壤中养分循环, 丰富土壤中微生物的种类。当与污染土壤混合以后主要发生两类反应: 一方面为化学吸附, 主要是增加土壤的 pH, 促使土壤中重金属颗粒形成氢氧化物沉淀和碳酸盐式沉淀, 其透水性差可固化镉使其不易被浸出。此外, Ca^{2+} 进入土壤系统后与土壤中原有的 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 进行阳离子交换, 增加了阳离子的交换量。另一方面, 粉煤灰可以通过表面的孔洞进行物理吸附, 两者共同作用以达到稳定化的效果。同时, 石灰也可以增加土壤表面负电荷, 增强对镉离子的吸附作用或促使镉离子形成沉淀, 以降低土壤重金属迁移性和生物有效性^[25]。早期学者^[26]研究发现, 将 2% 的石灰加入到镉污染土壤中, 可有效增强镉的稳定性。成祝^[27]利用 1% 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 5% 的石灰 (CaO) 对镉污染土壤进行原址异位修复, 修复后土壤中镉浸出浓度远低于浸出限值。卢聪等^[28]研究发现, 在石灰的投加量为 0.05%~0.1%、pH 为 7.1~7.5 时, 石灰对砷污染土壤的稳定化效果达到 85% 以上。查甫生等^[29]研究发现, 在低浓度的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的污染土壤中, 水泥的加入可显著降低重金属的浸出浓度。并且, 使用石灰作为稳定剂可抑制植物根系对重金属镉的吸收, 从而减轻生物富集作用对人类造成的伤害。

粉煤灰是一种细粉状的材料, 属于硅酸盐或铝硅酸盐体系, 物相为玻璃体, 其主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等。粉煤灰在生活中较为常见, 全世界粉煤灰的年产量大约为 3000 万吨^[30]。当粉煤灰和石灰相互混合后, 石灰可以激活粉煤灰内的活性物质形成粘连体对土壤中的镉进行固定。Salihoglu^[31]使用波特兰水泥、粉煤灰、粘土、石膏和高炉渣作为固化/稳定基质来处理含镉的废渣。结果表明, 该方法处理的含镉废渣浸出率低, 符合填埋标准。保琼莉等^[32]使用硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 和石灰、粉煤灰适配后处理镉污染土壤, 在处理后的镉的可利用态显著降低, 进而降低了生态风险水平。使用石灰-粉煤灰体系固化-稳定化处理重金属镉污染土壤具有良好的经济效益和环境效益, 且对镉污染的土壤有理想的固化量。Eisa 等^[33]采用石灰粉和粉煤灰作为固化/稳定剂对镉污染土壤进行固化/稳定处理。固化 28d, 经

处理的样本采用无限制渗漏抗压强度测试及毒性渗滤程序均达到预期目标。

2.3 药剂稳定

化学药剂稳定是将含铁含硫的化学试剂加入到锑污染的场地中,通过化学试剂改变锑在土壤中的价态,使其转变为低溶解性、低迁移性、低毒性的稳定存在状态,进而达到稳定土壤中锑的目的。目前常用的药剂稳定化试剂为硫酸铁、硫酸亚铁、零价铁粉、磷酸盐等。

硫酸铁和硫酸亚铁等铁类化合物在处理锑污染土壤方面有良好的应用前景。铁离子处理锑污染土壤原理为 Fe^{2+} 与土壤中的水和空气形成羟基氧化物,其表面的吸附位点会对锑进行吸附,从而降低了锑的浸出浓度;另一方面, Fe^{2+} 作为提供电子的供体,通过还原沉淀的作用稳定锑。值得注意的是在试剂应用过程中两种作用机理通常同时作用共同稳定锑。宋刚练^[34]研究了采用硫酸铁、硫酸亚铁、双氧水、黏土矿物质、生氧化钙等化学药剂配合修复锑污染土壤具有良好的效果。唐礼虎^[35]使用 FeCl_3 、碳酸钙粉、氧化铁粉和还原铁粉以不同质量配比处理锑污染土壤,结果发现锑的浸出浓度显著降低。张剑锋^[36]在对比了还原铁粉、 FeCl_3 、水铁矿、 FeSO_4 和叶铁矿后发现 FeCl_3 对锑的稳定化率达到 99%。徐伟等^[37]将高锰酸钾和硫酸亚铁(物质的量之比为 1:3)在 KOH 碱

性条件下混合制得 FMBO 材料,使用该材料对锑(V)进行吸附。结果发现,在 $\text{pH}=5$ 时其吸附量达到 1.05mmol/g 。此外,零价铁的处理效果显著优于硫酸铁,使用零价铁作为稳定剂可以显著控制锑的浸出浓度。同时,零价铁粉较大的比表面积使其具有良好的吸附性能,在 $\text{pH}=7$ 时可以有效吸附锑^[38,39]。

磷酸盐是目前处理锑污染土壤应用较为广泛的稳定试剂,包括水溶性的磷酸二氢钾、磷酸二氢钙、磷酸等,也包括难溶性的羟基磷灰石、磷矿石等。磷酸类物质中的 PO_4^{3-} 能与锑元素形成难溶性磷酸盐沉淀^[40],同时磷酸盐也可以通过改变锑在土壤-植物系统的存在价态,从而降低锑对植物的危害,降低生物富集作用,间接降低对人类的危害。但是,磷酸盐也是造成地下水污染和地表水富营养化的主要因素。童方平等^[41]通过人工造林和土壤改良剂(主要成分为碳酸钙、磷矿石)相结合的方法来修复锑污染土壤,结果发现,施加了改良剂后,锑的生物活性和生物有效性显著增强,从而使得锑更容易被植物吸收。磷酸盐稳定化土壤的机理十分复杂,目前主要归为四类:(1)络合作用;(2)重金属与磷酸盐产生共沉淀作用;(3)重金属与磷酸盐表面的离子交换作用;(4)重金属进入到磷酸盐无定形晶格中被吸附固定^[42]。这四个方面共同发挥稳定化作用。

表 2 药剂稳定在工程中的应用

Tab. 2 Application of reagent stability in engineering

工程实例	固化剂	稳定剂	固化-稳定化产物去向	评价标准	文献
上海某拆迁企业遗留地块-锑污染	水泥\氧化钙	铁基类\磷酸氢二钾\腐殖酸钠	安全填埋场填埋	《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)Ⅳ类水质标准	[75]
妇女生理用品及婴儿用纸尿裤企业-锑污染	氧化钙	铁基类	路基材料使用	《地下水质量标准》Ⅳ类水质标准	[27]
云南某多种重金属复合污染场地-砷锑污染	水泥	铁基类\钙基类试剂	安全填埋场填埋	《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)Ⅰ污染物最高允许排放浓度限值;《危险废物填埋污染控制标准》(GB 18598-2019)入场限值	[76]
上海某重金属锑污染地块-锑污染	水泥\氧化钙	双氧水\铁基类	土壤回填使用	《上海市污染场地修复工程验收技术规范(试行)》	[34]
江汉平原沿江某化工场地土壤表层-砷锑污染	-	膨脹土\水泥\铁基类	安全填埋场填埋	风险评价指数(RAC)法	[77]
南方地区某电器厂污染场地-铅锑污染	-	磷酸盐类\碱性物质\镁基无机类	安全填埋场填埋	《地下水质量标准》Ⅳ类水质标准	[78]

3 影响固化/稳定化的因素

由于固化/稳定化并不能从土壤体系中彻底去除锑离子,而是对锑的转移及暴露进行阻断。所以对处理后效果的检验一直是一个热点^[43-45]。

在检验使用固化/稳定化处理锑的效果时,我国常用的检测方法有:醋酸缓冲溶液法(HJ/T 300-2007)^[46]和硫酸硝酸法(HJ/T 299-2007)^[47]。在针对锑污染土壤使用固化/稳定化技术处理时,其处理效果会受到多方面的影响,如土壤性质、污

染物类型、污染程度、药剂种类、药剂投加量、养护条件等^[48-51]。

3.1 土壤的理化性质

土壤的 pH 是影响固化/稳定化技术处理镉污染土壤的重要影响因素,土壤中酸碱性的强弱决定镉在土壤系统中的存在价态。在强酸性条件下镉的存在形态为 $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$,在碱性条件下镉主要以 $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ 存在。土壤的 pH 升高使得其中阴离子数量增加,增强了土壤对镉离子的吸附作用。同时,随着 pH 不断升高,当达到镉的沉淀平衡常数(K_{sp})后,镉离子会和碳酸根离子和氢氧根形成难溶的碳酸盐沉淀和氢氧化物等沉淀。杨秀敏等^[52]研究发现,向重金属污染的土壤中添加海泡石使土壤的 pH 显著升高,重金属离子的可交换态含量明显降低。梁颖^[75]研究发现,在调节 pH 为 7 时,土壤中镉的浸出浓度由未调节的 190mg/L 降低到 110mg/L。

但是较高的 pH 会使土壤带负电荷与阴离子发生静电排斥反应,加速了镉从土壤中的解吸^[53]。李慧等^[77]研究发现,在供试土壤 pH 为 8.6 时,随着氧化钙加入,土壤的 pH 增加到 12,土壤中砷的浸出浓度明显增加。李璐璐^[54]研究发现,在低 pH 的条件下更有利于土壤吸附镉,随着 pH 的升高,覆铁石英砂对镉吸附能力下降。廖敏等^[55]研究发现,在 pH<6 时镉的浸出浓度与 pH 呈正相关,当 pH>6 时镉的浸出浓度与 pH 呈负相关。土壤有机质的含量也影响着使用固化/稳定化处理镉污染土壤的效果。土壤的有机质含量是土壤肥力的重要体现,有研究表明,土壤有机质含量的大小决定了土壤对镉的吸附和吸收,提高有机质的含量可以有效增强对镉污染土壤的处理效果。叶俊文等^[56]通过向土壤中添加人工有机物料,结果发现,随着有机物质含量的不断升高,镉可交换态含量显著降低。王春香等^[57]通过田间调查发现,土壤中有效镉、铅、砷、锌和镍与有机质含量呈显著的正相关。

我国幅员辽阔,土壤的条件多种多样。东部沿海地区的土壤属于湿润型土壤带,西北干旱区、半干旱区的土壤为灰黑土、灰钙土、灰棕漠土带,如甘肃兰州地区的灰钙土的腐殖质较低,土壤剖面分化不明显,且有机质含量较低。所以针对不同地区的土壤条件选择合适的固化/稳定化剂就尤为重要。

3.2 环境因素

将被固化/稳定化处理后的废物暴露于环境将会显著影响其物理化学性质,特别是在近地表区域。湿/干、冻/融循环、碳酸化、碱-骨料反应、硫酸盐侵蚀和其他环境诱发应力等都会削弱固化体废物结构的稳定性。

冻融作用是指在夜间温度较低时,土壤中的游离水结冰体积增大,当温度升高后又融化的过程。反复的冻融会改变土壤的物相组成,破坏土壤中二氧化硅的循环,导致矿物和岩石的溶解,增加了土壤的渗透性,增大土壤的孔隙率,使得存在于土壤颗粒中的镉被重新释放到环境中^[58]。侯世伟等^[59]探究了使用水泥作为固化剂在反复冻融环境下铜浸出浓度的变化。结果显示,随着冻融次数的增加,铜的浸出浓度由 61mg/L 增加到 89mg/L。这是由于在反复的冻融循环下固化体内的水分不断冻融循环其产生的应力对体系造成破坏所致。杨洁等^[60]通过探究在不同冻融条件和高温老化条件下对固化/稳定化处理后的砷浸出浓度的影响发现,随着冻融次数从 100 次增加到 300 次后,其渗透系数由 $3.16 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大到 $3.25 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。丛鑫等^[61]在对稳定化处理后的重金属土壤进行 30d 冻融实验后发现,Pd 的浸出含量增加了 16.7%。党秀丽^[62]在探究冻融次数对土壤吸附/解吸附重金属的过程中发现,随着冻融循环的次数增加,土壤对 Cd^{2+} 的结合能力显著下降,重金属再次释放到土壤系统中的风险增加。

当使用水泥作为固化剂时,随着周围环境的干燥固化体内的水分运动和蒸发加剧,导致孔隙率增大。较大的空隙率为空气中的 CO_2 和 H_2O 的碳酸化作用提供了侵入的位点。在环境因素和碳酸化作用的不断侵蚀下,固化体的物理强度会不断下降,导致结构膨胀开裂甚至破坏。固化体的物理结构被破坏时会增加固化封存的镉被重新释放到环境的风险。王哲等^[63]模拟酸性条件对磷酸镁水泥固化锌的影响表明,随着酸度的增加,固化体的强度不断下降,浸出浓度和扩散系数不断增大,稳定性变差。

3.3 其他因素

试剂的混匀程度在使用固化/稳定化技术处理镉污染土壤时十分重要,不均匀的混合会使试剂粘连成块,降低比表面积,导致增加试剂用量从而增加处理的成本,且有可能对环境造成二次污

染。此外,养护时间、温度等也会影响固化/稳定化剂与土壤中锑的反应。在使用水泥作为固化剂时,养护的温度与湿度都会影响到最后的处理效果,当养护温度较低时仍会有较高的污染物浸出。当水泥发生水化反应时,水分的大小也会影响到最后的处理效果,过多的水会阻碍固化过程。一般情况下,为保证水泥进行正常的水化反应,水与水泥的比值一般维持在 0.25。

4 结 语

固化/稳定化是目前处理锑污染土壤的主流方法,其原理是通过固化/稳定化剂对土壤中的锑进行固定,降低生物迁移性与有效性,而后通过稳定剂使锑转变为生物毒性较小的物质以达到处理土壤锑污染的目的。随着对锑矿的开采和冶炼,造成矿区周围的土壤受到严重的锑污染,一方面影响植物的生长发育,降低农作物的产量;另一方面对人类身体健康造成威胁。所以针对土壤污染的修复研究具有重要的现实意义。使用固化/稳定化技术处理锑污染土壤具有修复周期短、达标能力强、作用对象广泛且易与其他修复技术联用等优点,但是其仍存在以下不足:

(1)使用单一技术处理锑污染土壤效率较低,应将固化/稳定化技术同一些其他处理锑污染土壤的方法相结合,如微生物修复技术、动植物修复技术等,以提高修复效率。目前对于此方面的研究较少。

(2)对于锑污染土壤应选择更加高效的固化/稳定化剂,减少用量的同时增加稳定化效果,避免被固化封存的锑被再次活化释放到环境系统中。

(3)固化/稳定化技术并未将锑从土壤体系中彻底去除,因此有必要对固化/稳定化处理后的土壤进行采样监测,追踪污染物的去向,但目前相关规范并未对上述情况进行规定,这种情况需要得到改善。

参 考 文 献

[1] 赵通辉. 江西化工, 2017 (5): 29~30.

[2] 杜兆芳, 李继丰, 李中波, 等. 材料科学与工程学报, 2019, 37(3): 405~410.

[3] 冯乙晴, 刘灵飞, 肖辉林, 等. 生态环境学报, 2017, 26 (6): 1051~1058.

[4] 师艳丽, 陈明, 李凤果, 等. 有色金属科学与工程, 2018, 9(5): 66~71.

[5] 李益华, 邱亚群, 李二平, 等. 湘潭大学学报(自然科学

版), 2020, 42(1): 45~52.

[6] 殷志遥, 和君强, 刘代欢, 等. 现代矿业, 2018, 34(8): 216~221.

[7] 王丽, 杨爱江, 邓秋静, 等. 生态学杂志, 2017, 36(12): 3545~3552.

[8] 张晴, 彭书传, 刘桂建, 等. 环境工程, 2016, 34(6): 182~186.

[9] 吴劲楠, 龙健, 刘灵飞, 等. 中国环境科学, 2018, 38 (3): 1054~1063.

[10] 殷志遥, 和君强, 刘代欢, 等. 农业资源与环境学报, 2018, 35(3): 199~207.

[11] 戈兆凤, 韦朝阳. 环境与健康杂志, 2011, 28(7): 649~653.

[12] Long X J, Wang X, Guo X J, et al. J. Environ. Sci. , 2020, 90: 189~204.

[13] Barker A J, Douglas T A, Ilgen A G, et al. Sci. Total Environ. , 2019, 658: 558~569.

[14] Pedersen K B, Jensen P E, Ottosen L M, et al. Eng. Geology, 2018, 238: 52~61.

[15] Feng R, Wei C, Tu S, et al. Environ. Exp. Bot. , 2013, 96: 28~34.

[16] Voglar G E, Leštan D. J. Hazard. Mater. , 2011, 192(2): 753~762.

[17] 陈承峰. 河道底泥复合重金属污染固化稳定化修复技术研究. 广州大学硕士学位论文, 2019.

[18] 张志红, 陈家煜, 郭观林, 等. 环境工程学报, 2017, 11 (5): 3172~3178.

[19] 杜小称. 固化法修复土壤重金属铅、镉及其稳定性研究. 郑州大学硕士学位论文, 2018.

[20] 郭红江. Pb、Zn、Cd 复合重金属污染土壤的修复与处理研究. 中原工学院硕士学位论文, 2017.

[21] 张云霞, 宋波, 宾娟, 等. 环境科学, 2019, 40(5): 2453~2459.

[22] Provis J L, Bernal S A. Ann. Rev. Mater. Res. , 2014, 44: 299~327.

[23] Soutsos M, Boyle A P, Vinai R, et al. Constr. Build. Mater. , 2016, 110: 355~368.

[24] Rashad A M. Mater. Design, 2014, 53: 1005~1025.

[25] 黄占斌, 李昉泽. 中国材料进展, 2017, 36(11): 840~851.

[26] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 环境科学, 2015, 36(1): 309~313.

[27] 成祝. 广东化工, 2020, 47(7): 170~171.

[28] 卢聪, 李青青, 罗启仕, 等. 中国环境科学, 2013, 33 (2): 298~304.

[29] 查甫生, 郝爱玲, 许龙, 等. 工业建筑, 2014, 44(1): 65~70.

[30] Vinter S, Montanes M T, Bednarik V, et al. J. Hazard. Mater. , 2016, 320: 105~113.

[31] Salihoglu G. Air Waste Manage. , 2014(11): 1288~1298.

[32] 保琼莉, 刘宗阳, 王柯, 等. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1730~1738.

[33] Mohammad Eisa H, Vaezi I, Mahboubi Ardakani A. Bull. Eng. Geol. Environ., 2020, 79(4): 1683~1692.

[34] 宋刚练. 环境与可持续发展, 2018 (2): 61~64.

[35] 唐礼虎. 科学技术创新, 2020(10): 128~129.

[36] 张剑锋. 湖南有色金属, 2018, 34(4): 54~58.

[37] 徐伟, 刘锐平, 久辉, 等. 环境科学学报, 2012, 32(2): 270~275.

[38] Okkenhaug G, Amstätter K, Lassen Bue H, et al. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(12): 6431~6439.

[39] Qi P F, Thomas P. J. Hazard. Mater., 2017, 330: 142~148.

[40] Gudny O, Katja A, Helga L B, et al. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(12): 6431~6439.

[41] 童方平, 李贵, 杨勿享, 等. 中国农学通报, 2011, 27(25): 25~30.

[42] 徐超, 陈炳睿, 吕高明, 等. 环境科学与管理, 2012, 37(5): 164~168.

[43] 杨宾, 罗会龙, 刘士清, 等. 环境工程学报, 2019, 13(4): 936~943.

[44] 张勇. 生物炭协同土壤固化剂固化/稳定铬污染土的工程特性研究. 西北农林科技大学硕士学位论文, 2018.

[45] 史开宇, 王兴润, 范琴, 等. 环境工程学报, 2020, 14(2): 473~479.

[46] 国家环境保护总局, 固体废物. 浸出毒性浸出方法. 醋酸缓冲溶液法; HJ/T 300-2007[S], 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[47] 国家环境保护总局, 固体废物. 浸出毒性浸出方法. 硫酸硝酸法; HJ/T 299-2007[S], 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

[48] 陈果. 应用化工, 2017, 46(9): 1810~1813.

[49] Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Environ. Pollut., 2013, 172: 9~22.

[50] 许妍哲, 方战强. 环境工程, 2015, 33(2): 156~159.

[51] Bassam I, El-Eswed, Omar M, et al. Appl. Clay Sci., 2017, 140: 148~156.

[52] 杨秀敏, 任广萌, 李立新, 等. 中国矿业, 2017, 26(6): 79~83.

[53] Ahmad M, Lee S S, Lee S E, et al. J. Soils Sediment, 2017, 17(3): 717~730.

[54] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 土壤学报, 2015, 52(2): 321~328.

[55] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. 环境科学学报, 1999(1): 83~88.

[56] 叶俊文, 金耀铭, 李兴杰, 等. 上海交通大学学报(农业科学版), 2019, 37(3): 29~33.

[57] 王春香, 徐宸, 许安定, 等. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1532~1537.

[58] 杨爱武, 徐彩丽, 郎瑞卿, 等. 岩土力学, 2021, 42(4): 963~975.

[59] 侯世伟, 张瑀哲, 李宏男, 等. 科学技术与工程, 2020, 20(05): 1993~1999.

[60] 杨洁, 钱赵秋, 王旌. 环境科学, 2017, 38(11): 4844~4849.

[61] 丛鑫, 王森, 张琢, 等. 环境科学研究, 2015, 28(8): 1240~1245.

[62] 党秀丽. 冻融过程对镉在土壤中赋存形态及迁移转化影响的研究. 沈阳农业大学博士学位论文, 2008.

[63] 王哲, 丁耀堃, 许四法, 等. 岩土工程学报, 2017, 39(4): 697~704.

[64] 张俊丽, 刘建国, 李橙, 等. 环境科学, 2008, 29(4): 1138~1142.

[65] Huguenot D, Mousset E, van Hullebusch E D, et al. J. Environ. Manage., 2015, 153: 40~47.

[66] Im J, Yang K, Jho E H, et al. Chemosphere, 2015, 138: 253~258.

[67] 沈威, 高柏, 章艳红, 等. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 81~86.

[68] 周际海, 袁颖红, 朱志保, 等. 生态环境学报, 2015(2): 343~351.

[69] Navarro A, Cañadas I, Martinez D, et al. Solar Energy, 2009, 83(8): 1405~1414.

[70] Wen D, Fu R, Li Q. J. Hazard. Mater., 2021, 401: 123345.

[71] 鲁福庆, 王兴明, 储昭霞, 等. 生态学杂志, 2022, 41(1): 124~131.

[72] 潘云飞, 唐正, 彭欣怡, 等. 化工进展, 2021, 40(8): 4562~4572.

[73] 王农, 刘宝存, 孙约兵. 农业资源与环境学报, 2020, 37(1): 1~5.

[74] 周慙, 张萌, 陆友伟, 李惠民, 等. 环境污染与防治, 2015, 37(5): 83~89.

[75] 梁颖. 化工环保, 2021, 41(1): 61~65.

[76] 董慧, 孔娇艳, 和丽萍, 等. 云南某化工厂重金属复合污染土壤固化稳定化修复中试//中国环境科学学会 2021 年科学技术年会—环境工程技术创新与应用分会场论文集(三). 北京: 中国环境出版社, 2021, 588~594.

[77] 李慧, 侯钧, 梁龙飞, 等. 江汉平原沿江某场地土壤砷污染的稳定化研究//中国环境科学学会 2021 年科学技术年会—环境工程技术创新与应用分会场论文集(四). 北京: 中国环境出版社, 2021: 613~617.

[78] 陈雨, 胡大海, 佟雪娇, 等. 四川环境, 2019, 38(6): 13~19.