

重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展*

郝汉舟^{1,2,*} 陈同斌¹ 靳孟贵³ 雷梅¹ 刘成武² 祖文普⁴ 黄莉敏²

(¹中国科学院地理科学与资源研究所环境修复研究中心, 北京 100101; ²咸宁学院资源与环境科学学院, 湖北咸宁 437100;

³中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; ⁴咸宁市环境保护研究所, 湖北咸宁 437100)

摘要 修复重金属污染土壤一直是国际上的难点和热点研究课题. 目前常用的污染场地修复技术主要包括挖掘、稳定/固化(solidification/stabilization, S/S)、化学淋洗、气提、热处理、生物修复等. 本文在参考美国环境保护署(EPA)、英国环境署的S/S技术规范、国内外发明专利基础上, 对S/S的概念、国内外发展现状及今后的发展方向进行了系统论述. 固定化技术通过把污染物囊封入惰性基材中, 或在污染物外面加上低渗透性的材料, 来减少污染物暴露的淋滤面积以达到限制污染物迁移的目的. 稳定化技术是从改变污染物的有效性出发, 将污染物转化为不易溶解、迁移能力或毒性更小的形式. S/S技术包括: 水泥固化、石灰火山灰固化、塑性材料包容固化、玻璃化技术、药剂稳定化. 在稳定化技术中, 加入药剂的目的是改变土壤的物理、化学性质, 通过pH控制技术、氧化还原电势技术、沉淀技术、吸附技术、离子交换技术等改变重金属在土壤中的存在状态, 从而降低其生物有效性和迁移性. 本文还论述了S/S修复效果评价方法, 并指出需加强S/S技术中的分子键合技术、土聚合物以及我国的S/S技术导则制定等工作.

关键词 土壤 重金属 污染 固定化/稳定化

文章编号 1001-9332(2011)03-0816-09 **中图分类号** X53 **文献标识码** A

Recent advance in solidification/stabilization technology for the remediation of heavy metals-contaminated soil. HAO Han-zhou^{1,2}, CHEN Tong-bin¹, JIN Meng-gui³, LEI Mei¹, LIU Cheng-wu², ZU Wen-pu⁴, HUANG Li-min² (¹*Center of Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;* ²*College of Resources and Environment, Xianning University, Xianning 437100, Hubei, China;* ³*School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;* ⁴*Xianning Institute of Environmental Protection, Xianning 437100, Hubei, China*). *-Chin. J. Appl. Ecol.*, 2011, 22(3): 816-824.

Abstract: Remediation of heavy metals-contaminated soil is still a difficulty and a hotspot of international research projects. At present, the technologies commonly adopted for the remediation of contaminated sites mainly include excavation, solidification/stabilization (S/S), soil washing, soil vapor extraction (SVE), thermal treatment, and bioremediation. Based on the S/S technical guidelines of United State Environmental Protection Agency (EPA) and United Kingdom Environment Agency (EA) and the domestic and foreign patents, this paper introduced the concepts of S/S and its development status at home and abroad, and discussed its future development directions. Solidification refers to a process that binds contaminated media with a reagent, changing the media's physical properties via increasing its compressive strength, decreasing its permeability, and encapsulating the contaminants to form a solid material. Stabilization refers to the process that involves a chemical reaction which reduces the leachability of a waste, chemically immobilizes the waste and reduces its solubility, making the waste become less harmful or less mobile. S/S technology includes cement solidification, lime pozzolanic solidification, plastic materials stabilization, vitrification, and reagent-based stabilization. Stabilization (or immobilization) treatment processes convert

* 国家自然科学基金项目(40772155)、中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-03)、湖北省自然科学基金项目(2009CDZ028)和湖北省教育厅科研项目(Q20102803)资助.

** 通讯作者. E-mail: haohz110@163.com

2010-08-17 收稿, 2010-12-14 接受.

contaminants to less mobile forms through chemical or thermal interactions. In stabilization technology, the aim of adding agents is to change the soil physical and chemical properties through pH control technology, redox potential technology, precipitation techniques, adsorption technology, and ion-exchange technology that change the existing forms of heavy metals in soil, and thus, reduce the heavy metals bioavailability and mobility. This review also discussed the S/S evaluation methods, highlighted the need to enhance S/S technology in the molecular bonding, soil polymers, and formulation of China's S/S technical guidelines.

Key words: soil; heavy metal; pollution; solidification/stabilization.

由于重金属污染具有污染范围广、持续时间长、污染隐蔽性、无法被生物降解,并可能通过食物链不断在生物体内富集,最终在人体内蓄积而危害健康的特点,因此土壤重金属污染日益引起人们的关注^[1].常用的污染场地修复技术主要包括挖掘、稳定/固化(solidification/stabilization, S/S)、化学淋洗、气提、热处理、生物修复等.根据场地修复技术年度报告(ASR)第12版^[2],1982-2005年间,美国超级基金共对977个场地进行修复或拟修复,其中有217个场地修复使用S/S技术.原位土壤汽提技术(SVE)是最常用的污染源处理技术(用于25.4%的污染源控制项目),其次是异位S/S技术(17.7%)和集中焚烧技术(10.7%),原位S/S技术也占到了4.5%.由于S/S技术具有快速、有效、经济等特点,被广泛应用于各类危险废物的处理,目前已经从现场测试阶段进入了商用阶段.

1 土壤重金属污染固化/稳定化的概念

S/S技术的起源可以追溯到20世纪50年代对放射性废物的固化处置.例如,美国在处理低水平放射性液体废物时,先用蛭石等矿物进行吸附,或者先用普通水泥将其固化,然后再进行填埋处置.在欧洲,放射性废物基本上是先用水泥固化,再用惰性材料包封,然后进行海洋处置^[3].

S/S土壤修复技术指运用物理或化学的方法将土壤中的有害污染物固定起来,或者将污染物转化成化学性质不活泼的形态,阻止其在环境中迁移、扩散等过程,从而降低污染物质的毒害程度的修复技术.在美国EPA超基金修复技术中S/S技术还包括玻璃化技术(vitrification)^[4].在英国环保局公布的《固定化、稳定化技术处理污染土壤导则》(Guidance on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminated soil)中^[5],S/S技术含义较宽,指通过添加物和土壤反应,减少污染物的移动性或者有效性(mobility/bioavailability),添加物能通过吸附、沉淀使污染物发生化学转变,引入到某种稳定固

体物质的晶格中.

根据EPA的定义^[6],固定化和稳定化具有不同的含义.固定化技术指将污染物囊封入惰性基材中,或在污染物外面加上低渗透性材料,通过减少污染物暴露的淋滤面积达到限制污染物迁移的目的.将粒径细小的污染物固定化称为微囊化(microencapsulation),将粒径较大的污染物固定化称为巨囊化(macroencapsulation).稳定化指从污染物的有效性出发,通过形态转化,将污染物转化为不易溶解、迁移能力或毒性更小的形式来实现无害化,以降低其对生态系统的危害风险.

2 常用的固化/稳定化技术系统

常用的S/S胶凝材料可以分为以下4类^[7]:1)无机粘结物质,如水泥、石灰等;2)有机粘结剂,如沥青等热塑性材料;3)热硬化有机聚合物,如尿素、酚醛塑料和环氧化物等;4)玻璃质物质.

由于技术和费用等方面的原因,水泥和石灰等无机材料的应用最广泛,占项目数的94%,有机粘结剂占项目数的3%,在项目中同时使用无机和有机粘结剂的占项目数的3%^[8].

2.1 水泥固化

水泥基粘结剂是S/S技术普遍使用的材料^[9].在过去的50年里水泥固定化处理重金属技术被广泛使用.水泥是一种无机胶结材料,经过水化反应后可以生成坚硬的水泥固化体^[10].水泥固化的机理主要是在水泥的水化过程中,重金属可以通过吸附、化学吸收、沉降、离子交换、钝化等多种方式与水泥发生反应,最终以氢氧化物或络合物的形式停留在水泥水化形成的水化硅酸盐胶体表面,同时水泥的加入也为重金属提供了碱性环境,抑制了重金属的渗滤^[11-13].

水泥的种类很多,包括普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、矾土水泥、沸石水泥等都可以作为废物固化处理的基材,其中最常用的是普通硅酸盐水泥.影响水泥固化的因素很多,为达到满意的固化效果,在

固化操作过程中要严格控制水灰比、水泥与废物比、凝固时间、添加剂和固化块的成型条件等工艺参数。

如果被处理废物中含有妨碍水合作用的物质,仅用普通水泥处理就存在强度不大、物理化学性能不稳定等问题,需加入适当的添加剂,以吸收有害物质并促进其凝固,并降低有害组分的溶出率。活性氧化铝具有助凝作用,是常用的添加剂,将其加入普通水泥,在高温下可以促进水泥迅速凝结生成针状结晶,这种结晶能够防止重金属的溶出。对含有大量硫酸盐的废物,使用高炉矿渣水泥作固化剂,再添加人造砂作混合剂,可以防止由于硫酸盐和水水泥成分发生化学反应、生成结晶体时发生体积膨胀而导致的固体破裂。而采用蛭石作为添加剂,可以起到骨料作用和吸水作用。相关的添加剂使用情况见表 1。

水泥固化也存在一些缺点,如绝大多数硫酸盐对于硅酸盐水泥的硬化浆体都有显著的侵蚀作用,这主要是由于硫酸钠、硫酸钾等多种硫酸盐都能与硅酸盐水泥浆体所含的氢氧化钙反应生成硫酸钙,或进一步与水化铝酸钙反应生成钙矾石,从而使固相体积大大增加,造成膨胀现象。另外,硅酸盐水泥抗酸性较差,我国很多地区酸雨较严重,水泥的不抗酸性使得经水泥固化的重金属在酸性环境中重新溶出。

2.2 石灰/火山灰固化

根据波索来反应(pozzolanic reaction),在有水的情况下,细火山灰粉末能在常温下与碱金属和碱土金属的氢氧化物发生凝硬反应。石灰/火山灰固化技术指以石灰、垃圾焚烧灰、水泥窑灰以及熔矿炉炉渣等具有波索来反应的物质为固化基材而进行的危险废物 S/S 方法。

火山灰质材料属于硅酸盐或铝硅酸盐体系,当

其活性被激发时,具有类似水泥的胶凝特性。火山灰物质包括天然火山灰质材料和人工火山灰质材料。在适当的催化环境下进行波索来反应,可将废渣中的重金属成分吸附于所产生的胶体结晶中。

石灰对土壤重金属的作用主要是提高土壤 pH,而且 Ca^{2+} 对 Cd^{2+} 有拮抗作用,故石灰被认为是抑制镉污染且促进酸性土壤上植物吸收镉的有效措施。Naidu 等^[26] 在 Cd 污染的土壤上施用石灰,一般土壤施用 $750 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,可使土壤中重金属 Cd 有效态含量降低 15% 左右,对减少 Cd 被作物吸收具有一定的作用。

因波索来反应与水泥的水合作用有所不同,其结构强度小于水泥固化,一般需采用粉煤灰和石灰联用。粉煤灰-石灰能有效固化/稳定化含 As、Cd、Cu、Pb、Zn 等重金属的污泥。而生石灰混合粉煤灰则是一种经济有效的土壤 S/S 类材料,它能够有效固化土壤重金属污染中的 Pb、 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} ,使之达到浸出毒性实验(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP) 浸出标准^[27]。如薛永杰等^[28] 采用土工试验、X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、TCLP 方法,发现生石灰混合粉煤灰能够有效固化/稳定重金属污染的土壤中的 Pb、 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} ,使之达到浸出标准。硫酸盐的使用则可以使固化土水化后,形成钙矾石改变固化土体的强度特性。推测石灰-凝硬性物料反应机理为:凝硬性物料经历与沸石类化合物相似的反应,即它们的碱离子成分相互交换。另一种解释认为主要的凝硬性反应与水泥的水合作用类似,生成新的水合物硅酸三钙。

2.3 塑性材料包容固化

塑性材料包容法属于有机性 S/S 处理技术,从

表 1 硅酸盐水泥在凝固/稳定进程中使用的添加剂

Table 1 Additives used with portland cement in solidification/stabilization processes

添加剂 Additives	重金属 Heavy	参考文献 References
石膏 + 石灰 + 飞灰 Gypsum + lime + fly ash	Cd、Pb、Ni、Zn	[14]
火山灰 + 石灰 Volcanic ash + lime, 石灰 + 高岭土 lime + Kaolin	As	[15 - 16]
石灰 Lime	As	[17], [18]
飞灰 Fly ash	As、Cu	[19]
有机土 Organic clay	As	[20]
普通硅酸盐水泥 + 硅粉 + 粉煤灰 + 磨细矿渣 + 偏高岭土 + 碱激发剂 Portland cement + silica fume + fly ash + ground slag + metakaolin + alkali-activator	Cd、Pb、Ni、Zn	[21]
粉煤灰 + 碱激发剂(氢氧化钠 + 水玻璃) Fly ash + alkali-activator (sodium hydroxide + sodium silicate)	Cd、Pb、Ni、Zn	[22]
活性炭 + 飞灰 Activated carbon + fly ash	重金属、有机污染物 Heavy metal, organic pollutants	[23]
硫、磷酸盐 Sulfur, phosphate	重金属 Heavy metal	[24]
沸石 Zeolite	Pb、Cu、Cd、Zn	[25]

使用材料的性能上可以把该技术分为热固性塑料包容和热塑性材料包容两种。

热固性塑料指在加热时会从液体变成固体并硬化的材料,即使以后再次加热也不会重新液化或软化,它实际上是一种从小分子变成大分子的交链聚合过程。目前使用较多的材料是脲醛树脂、聚酯、聚丁二烯、酚醛树脂、环氧树脂等。采用不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂胶结材料、催化剂为助剂、废弃固体物质为集料拌合而成树脂混凝土,其固化物不仅强度高,且耐腐蚀、高抗渗、抗冻性好。在热固性塑料中,脲醛树脂使用方便,固化速度快,与有害物质形成的固化体有较好的耐水性、耐腐蚀性,价格也较便宜,使用较广泛。

热塑性材料指那些在加热/冷却时能反复转化和硬化的有机材料,如沥青、聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、石蜡等。这些材料在常温下为坚硬的固体,而在较高温度下具有可塑性和流动性,从而可以利用这种特性对固体废物进行固化处理^[29]。

日本冈山公害防治中心利用不饱和聚酯树脂固化处理电镀污泥,所形成的固化体抗压强度大,质量轻,表面光泽,可以作为建筑材料使用^[30]。采用沥青或塑料聚乙烯、聚丙烯、尼龙等为胶结剂,在加热条件下与干燥污染物烘干混合,冷却成型,其固化体可用于铺路。采用该方法对无机废弃物或有机废弃物进行处理,固化产物不仅可防水而且能防微生物侵蚀。但缺点是固化物可被某些溶剂软化,也能被强氧化剂如硝酸盐、过氯酸盐等侵蚀。在所有热塑性材料中,沥青具有良好的粘结性和化学稳定性,而且对于大多数酸和碱有较高的耐腐蚀性,所以长期以来被作为主要固化材料之一使用。严建华等^[31]利用沥青固化城市生活垃圾焚烧飞灰,研究沥青与飞灰以不同比例混合对飞灰重金属 Pb、Cr、Cd、Ni、Cu、Zn 等的固化效果,发现沥青与飞灰的质量比为 0.2 时使用添加剂 S 和 NaOH 可大大提高对飞灰的固化效果。

2.4 玻璃化技术

玻璃化技术也称熔融固化技术,是利用热能在高温下把固态污染物熔化为玻璃状或玻璃-陶瓷状物质,借助玻璃体的致密结晶结构,使固化体永久稳定。污染物经过玻璃化作用后,其中有机污染物将或因热解而被摧毁,或转化为气体逸出,而其中的放射性物质和重金属则被牢固地束缚于已熔化的玻璃体内。熔融固化技术是目前国内外较先进的重金属废渣无害化处理技术^[32]。

至今,国内外学者对含重金属危险废物的熔融固化技术做了大量研究。姜永海等^[33]研究了在飞灰中添加不同比例的 SiO₂ 对熔融处理的影响,分析了熔融温度、挥发率、重金属固定率的变化规律,结果表明,温度是影响重金属固定率的主要因素之一。胡小英等^[34]以南方某生活垃圾焚烧厂飞灰及其水洗灰为原料进行高温热处理,考察氯化剂(CaCl₂、MgCl₂·6H₂O、AlCl₃、NaCl 和 FeCl₃·6H₂O)对飞灰和水洗灰中重金属的挥发作用,结果表明,除 NaCl 外,其他氯化剂均可促进飞灰和水洗灰中重金属的挥发,且氯化剂对不同重金属的影响效果不同。李润东等^[35]通过中试试验研究垃圾焚烧飞灰熔融过程重金属 Cd、Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的迁移特性,考察了温度(1290 °C、1320 °C、1360 °C)、助熔剂(10%的玻璃粉)、冷却方式(水冷、空冷)对重金属固定率的影响,结果表明,提高温度可一定程度上提高 Pb、Zn、Cu、Cr 和 Ni 的固定率,空气冷却方式下的重金属固定率高于水冷方式。

2.5 药剂稳定化技术

加入药剂的目的是改变土壤的物理、化学性质,通过 pH 控制技术、氧化还原电势技术、沉淀技术、吸附技术、离子交换技术等改变重金属在土壤中的存在状态,从而降低其生物有效性和迁移性^[36]。化学药剂可分为无机药剂和有机药剂(表 2)。根据废物中所含的重金属种类,可以采用的稳定化药剂有石膏、氢氧化钠、硫酸亚铁、硫化钠、氯化铁和高分子有机稳定剂等。

用于修复重金属污染土壤的磷稳定剂较多,既有水溶性的磷酸二氢钾、磷酸二氢钙及三元过磷酸钙、磷酸氢二铵、磷酸氢二钠、磷酸等,也有难溶于水的羟基磷灰石、磷矿石等。EPA 批准的药物稳定剂 EcoBond(tm)形成的磷酸盐-重金属复合物经过 TCLP 和多级提取程序(multiple extraction procedure, MEP),证实其浸出毒性在安全范围。经过 EcoBond™处理,As、Cd、Cr、Pb、Zn 可以从处理前的 2200、160、14、980、108 mg·kg⁻¹达到处理后的 1.03、0.10、0.05、0.25、2.0 mg·kg⁻¹。

在污染土壤中加入磷酸盐,可显著降低重金属有效态浓度,促使重金属向残渣态转化,其中 Pb 的转化最明显^[37-38]。Cao 等^[39]认为,磷酸盐能极大地降低有效态 Pb 浓度,使其残渣态增加 11%~55%。他们在另一试验中发现,Pb 残渣态增加 53%,但 Cu 和 Zn 的残渣态仅增加 13%和 15%。王碧玲等^[40]研究表明,磷酸二氢钙使 Pb、Cu、Zn、Cd 的有效浓度分

别降低 99%、97%、96%、98%；而蒋建国等^[41] 研究显示,磷酸盐投加量为飞灰质量的 3% 时,飞灰中重金属 Pb、Cd 和 Zn 等的浸出浓度均降低了 90% 以上. 张后虎等^[42] 研究了有机磷酸羟基亚乙基二膦酸 (HEDP) 对生活垃圾焚烧飞灰中重金属的稳定情况,结果表明 Pb、Zn 和 Hg 的浸出浓度分别降低了 98.3%、99.5% 和 85.0%. 磷酸盐稳定重金属的反应机理十分复杂,目前认为大体可分为 3 类: 1) 磷酸盐诱导重金属吸附; 2) 磷酸盐与重金属生成沉淀或矿物; 3) 磷酸盐表面直接吸附重金属.

有机修复剂在土壤重金属污染的修复中起络合、截流、固定重金属污染物的作用,而部分有机修复剂对生物还有一定的解毒作用^[43]. 有机修复剂以螯合型药剂为主,目前发展较快的是螯合型有机重金属稳定化药剂,其对包括垃圾焚烧飞灰在内的多种重金属污染物的稳定化处理效果已经得到试验证明. 方一丰等^[44] 研究的聚天冬氨酸 (PASP) 螯合剂对重金属的去除效果明显,蒋建国等^[45] 成功地合成了多胺类和聚乙烯亚胺类重金属螯合剂,该螯合剂捕集重金属离子的效率高,并且稳定化产物不受废物 pH 变化的影响.

3 固化/稳定效果评价方法

有害废物经过固化处理后所形成的固化体应具有有良好的抗渗透性、抗浸出性、抗干湿性、抗冻融性

及足够的机械强度等,最好能作为资源加以利用. 固化过程中材料和能量消耗要低,增容比也要低.

浸出率指固化体浸于水中或其他溶液中时,其中有毒(害)物质的浸出速度. 浸出率的数学表达式如下:

$$Rin = (ar/Ao) / [(F/M)t]$$

式中: Rin 为标准比表面的样品每天浸出的有害物质浸出率 ($g \cdot d^{-1} \cdot m^{-2}$); ar 为浸出时间内浸出有害物质的量 (mg); Ao 为样品中有害物质的量 (mg); F 为样品暴露的表面积 (cm^2); M 为样品质量 (g); t 为浸出时间 (d).

增容比指所形成的固化体体积与被固化有害废物体积的比值. 增容比的数学表达式如下:

$$C_R = V_1/V_2$$

式中: C_R 为增容比; V_1 为固化前危险废物体积; V_2 为固化后产品的体积.

增容比是鉴别处理方法好坏和衡量最终成本的一项重要指标.

批处理和柱试验是评估金属元素在土壤中可提取性和淋溶性的通用方法. 为了评估固体废物遇水浸沥浸出的有害物质的危害性,我国颁布了《固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法》(HJ 557-2009)^[61]、《固体废物浸出毒性浸出方法——硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)^[62] 及《固体废物浸出毒性浸出方法——醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-

表 2 土壤重金属稳定剂

Table 2 Amendments for stabilization heavy metal in soil

类型 Type	添加物 Additives	重金属 Heavy metals	参考文献 Reference
无机药剂 Non-organic amendment	石灰 Lime	Cd	[46]
	膨润土 Bentonite	Pb	[47]
	磷酸盐 Phosphate	Pb、Zn、Cd、Cu	[48]
	飞灰 Fly ash	Cd、Pb、Cu、Zn、Cr	[49]
	水滑石的焙烧物 Material calcined hydrotalcite	Pb、Hg、Ag、Cd、Zn	[50]
	钠基膨润土 + 海泡石 + 凹凸棒石 + 粉煤灰 + 微生物菌根 Sodium bentonite + sepiolite + attapulgite + fly ash + mycorrhizal microbes	Cd、Cu	[51]
	天然羟基磷灰石 + 硅钙镁肥 + 溶液形式添加铁锌锰钼硼 Natural hydroxyapatite + silicon calcium and magnesium fertilizer + soluble Fe、Zn、Mn、Mo and B	Cd、Pb、Zn	[52]
有机药剂 Organic amendment	牛粪 Cattle manure	Cd	[53]
	木纤维 Wood fiber	Zn、Pb、Hg	[54]
	秸秆 Straw	Cd、Cr、Pb	[55]
	家禽粪便 Poultry manure	Cu、Zn、Pb、Cd	[56]
有机-无机药剂 Organic combined with non-organic amendment	石灰 + 泥炭, 石灰 + 猪粪 Lime + peat, lime + pig manure	Cd、Pb	[57]
	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + 秸秆灰 + 碱液 (NH ₄) ₂ HPO ₄ + straw ash + lye	Cd、Pb、Cu、Zn	[58]
	生石灰 + 有机肥 + 膨胀珍珠岩 Quicklime + organic fertilizer + expansion perlite	Pb、Cd、Cr、Cu、Zn	[59]
	活性污泥 Activated sludge	Cd	[53]
	剩余活性污泥 Excess activated sludge	重金属 Heavy metal	[60]

2007)^[63]. TCLP 方法是 EPA 指定的重金属释放效应评价方法, 用来检测在批处理试验中固体、水体和不同废弃物中重金属元素迁移性和溶出性, 应用最广泛^[27]. 其采用乙酸作为浸提剂, 土水比 1: 20, 浸提时间 18 hr. MEP 方法可模拟设计不合理的卫生填埋场经多次酸雨冲刷后废物的浸出状况, 通过重复提取得出实际填埋场废物可浸出组分的最高浓度. MEP 试验也可用于废物的长期浸出性测试, 其提取过程长达 7 d^[64].

柱实验模拟污染物从表层土壤到底层土壤淋溶迁移的过程, 从另一侧面描述了土壤重金属的环境行为和对地下水的危害. 由不同浸提剂连续淋溶自然或人工模拟土柱, 通过淋溶液和土壤不同深度重金属浓度变化的详细情况, 确定固定剂对重金属的固定效率.

形态分析是表征重金属生物有效性的一种间接方法, 利用萃取剂提取有效态重金属可以评估土壤中重金属的有效性. 化学浸提法可以分为一次浸提法和连续浸提法. 连续浸提法中, 较通用的 Tessier 法流程分为 5 步, 但程序较长^[65]. 欧共体标准局 (European Community Bureau of Reference, BCR) 为解决由于分析流程较长, 缺乏一致性的步骤和相关标准物质, 以及世界各地实验室之间的数据缺乏可比性等问题, 在 Tessier 方法的基础上提出了 BCR 三步提取法^[66].

黑麦幼苗法、盆钵试验、田间试验是评估原位修复效果的最有效方法, 它们通过了解植物组织中重金属浓度的变化, 以及植物生物数量和质量状况, 确定经过固定修复后土壤中重金属毒性的变化. 此外, 经口生物有效性 (oral bioavailability) 是基于生理过程的提取测试 (physiologically based extraction test, PBET), 它模拟了人的胃肠生理环境, 也能表达生物有效性^[67].

X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜/能量分散 X 射线光谱 (SEM/EDX) 已被众多研究者用于测定新物质的形态, 以阐述不同固定物质对重金属离子的吸附机制, 结合连续提取的结果, 还可以发现固定后各种形态分布比例的变化^[68].

4 相关技术发展展望

分子键合技术 (molecular bonding system) 是将分子键合剂与重金属污染土壤 (或污泥) 混合, 通过化学反应, 把重金属转化为自然界中稳定存在的化合物, 实现无害化. 该技术可通过原位修复、异位修

复和在线修复 3 种模式实施. 重金属的浸出削减率高于 90%; 单位污染物处理成本在 60 ~ 1000 元 · m⁻³.

土壤聚合物 (geopolymer) 是一种新型的无机聚合物, 其分子链由 Si、O、Al 等以共价键连接而成, 是具有网络结构的类沸石, 对重金属有较强的固定作用^[69-70]. 土壤聚合物有望成为新的处置含重金属离子废弃物的 S/S 体系.

对于常规的稳定化技术, 存在一些不可忽视的问题, 很多研究都证明稳定化技术稳定废物成分的主要机理是废物和凝结剂间的化学键合力、凝结剂对废物的物理包容及凝结剂水合物对废物的吸附作用. 然而, 确切的包容机理和对固化体在不同化学环境中的长期行为的认识还很不够, 特别是包容机理, 当包容体破裂后, 危险成分重新进入环境可能造成不可预见的影响^[71].

目前, S/S 中的许多技术措施尚处在实验室研究阶段或中试阶段, 应加快 S/S 技术示范、应用和推广, 引导环保产业发展. 最近环境保护部发布了 2010 年度《国家先进污染防治示范技术名录 (重金属污染防治技术领域)》^[72], 公布涉及的 S/S 技术有两项, 基本达到实际工程应用水平. 此外, 应加强重金属 S/S 修复技术导则制定工作. 美国和英国已经发布了 S/S 技术指南或手册, 我国应该在 S/S 技术的场地调查、技术筛选、工艺参数、风险评估、效益分析方面形成规范性的导则, 以指导在实际工程中的应用.

参考文献

- [1] Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long term processes in waste deposits. *Science of the Total Environment*, 2000, **250**: 101 - 121
- [2] EPA. Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (ASR, 12th Edition) (EPA-542-R-07-012). Washington: EPA, 2007
- [3] Edwin FB. An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 1990, **24**: 103 - 109
- [4] EPA. Innovative Site Remediation Technology, Solidification/Stabilization. Design & Application, Volume 4 (EPA 542-B-97-007). Washington: EPA, 1997
- [5] Environment Agency, UK. Guidance on the Use of Stabilization/Solidification for the Treatment of Contaminated Soil. London: Environment Agency, 2004
- [6] EPA. International Waste Technologies/Geo-Con in situ

- Stabilization/Solidification (EPA/540/A5-89/004). Washington: EPA, 1990
- [7] Glasser FP. Fundamental aspect of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, **52**: 151 – 170
- [8] EPA. Technology Performance Review: Selecting and Using Solidification/Stabilization Treatment for Site Remediation (EPA EPA/600/R-09/148). Washington: EPA, 2009
- [9] Conner JR. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990
- [10] Malviya R, Chaudhary R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**: 207 – 217
- [11] Bishop P, Gress D, Olafsson J. Cement stabilization of heavy metals: Leaching rate assessment. Industrial Wastes—Proceedings of the 14th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference, Lancaster, PA, 1982: 80 – 98
- [12] Shively W, Bishop P, Gress D, *et al.* Leaching tests of heavy metals stabilized with portland cement. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1986, **38**: 234 – 241
- [13] Chen QY, Tyrer M, Hills CD, *et al.* Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 2009, **29**: 390 – 403
- [14] Ghosh A, Subbarao C. Hydraulic conductivity and leachate characteristics of stabilized fly ash. *Journal of Environmental Engineering*, 1998, **124**: 812 – 820
- [15] Moon DH, Dermatas D, Menounou N. Arsenic immobilization by calciumarsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment*, 2004, **330**: 171 – 185
- [16] Dutré V, Vandecasteele C, Opdenakker S. Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, **68**: 205 – 215
- [17] Leist M, Casey RJ, Caridi D. The fixation and leaching of cement stabilized arsenic. *Waste Management*, 2003, **23**: 353 – 359
- [18] Vandecasteele C, Dutré V, Geysen D, *et al.* Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry: Immobilisation mechanism of arsenic. *Waste Management*, 2002, **22**: 143 – 146
- [19] Shih CJ, Lin CF. Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: Waste characterization and solidification/stabilization treatment. *Chemosphere*, 2003, **53**: 691 – 703
- [20] Buchler P, Hanna RA, Akhter H, *et al.* Solidification/stabilization of arsenic: Effects of arsenic speciation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, 1996, **31**: 747 – 754
- [21] Li K-L (李克亮), Huang G-H (黄国泓), Chen J (陈健), *et al.* A method of solidification of heavy metal and dedicated geopolymer composite cement: China, CN 101269264A. 2008-04-22 (in Chinese)
- [22] Li K-L (李克亮), Huang G-H (黄国泓), Chen J (陈健), *et al.* A method of solidification of heavy metal and dedicated coal ash geopolymer. China, CN 101259314A. 2008-4-22 (in Chinese)
- [23] Channell MG, Fleming BC. Method for solidification and stabilization of soils contaminated with heavy metals and organic compounds including explosive compounds. United States, 5683344. 1996-08-09
- [24] Keith EF, Meredith NH. Method for microstabilization of heavy metal bearing materials and wastes. United States, US2005/0209496 A1. 2005-05-11
- [25] Ok YS, Yang JE, Zhang YS, *et al.* Heavy metal adsorption by a formulated zeolite – Portland cement mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **147**: 91 – 96
- [26] Naidu R, Kookana RS, Sumner ME. Cadmium sorption and transport in variable charge soils. *Journal of Environmental Quality*, 1997, **26**: 602 – 617
- [27] EPA. Appendix II – Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Washington DC: EPA, 1986
- [28] Xue Y-J (薛永杰), Zhu S-J (朱书景), Hou H-B (侯浩波). Experimental study of quicklime-ash solidification of heavy metal in contaminated soil. *Coal Ash China (粉煤灰)*, 2007, **19**(3): 10 – 12 (in Chinese)
- [29] Simeonova A, Petkov A, Balgaranova J. Stabilization of sludge from electroplating of plastic materials for safe disposal and utilization. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2006, **41**: 107 – 110
- [30] Nie Y-F (聂永丰). Engineering Manual for Disposal of Industrial Wastes. Beijing: Chemical Industry Press, 2000 (in Chinese)
- [31] Yan J-H (严建华), Ma Z-Y (马增益), Peng W (彭雯), *et al.* Experimental study on solidification of MSW incinerator fly ash by mixing with asphalt. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2004, **24**(4): 730 – 733 (in Chinese)
- [32] Smith LA, Means JL, Chen A, *et al.* Remedial Options for Metals-Contaminated Sites. FL: Boca Raton, 1995
- [33] Jiang Y-H (姜永海), Xi B-D (席北斗), Li X-J (李秀金), *et al.* Effects of SiO₂ on melting and solidification characteristics of fly ash from refuse incinerator. *Re-*

- search of Environmental Sciences* (环境科学研究), 2005, **18**(suppl.): 71 – 73 (in Chinese)
- [34] Hu X-Y (胡小英), Tian S-L (田书磊), Yan D-H (闫大海), *et al.* The effect of chlorination agents on the volatilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerator. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2008, **28**(7): 614 – 619 (in Chinese)
- [35] Li R-D (李润东), Li Y-L (李彦龙), Wang L (王雷), *et al.* Migration characteristics of heavy metals during pilot melting process of incineration fly ash. *Environmental Science* (环境科学), 2007, **28**(12): 2873 – 2876 (in Chinese)
- [36] Sun X-F (孙小峰), Wu L-H (吴龙华), Luo Y-M (骆永明). Application of organic agents in remediation of heavy metals-contaminated soil. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2006, **17**(6): 1123 – 1128(in Chinese)
- [37] Ma LQ, Rao GN. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 1997: **26**: 788 – 794
- [38] Hettiarachchi GM, Pierzynski GM, Ransom MD. *In situ* stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**: 4614 – 4619
- [39] Cao X, Ma LQ, Singh SP, *et al.* Field Demonstration of Metal Immobilization in Contaminated Soils Using Phosphate Amendments: Final Report to the Florida Institute of Phosphate Research. Gainesville, FL: University of Florida, 2001
- [40] Wang B-L (王碧玲), Xie Z-M (谢正苗), Sun Y-F (孙叶芳), *et al.* Effects of phosphorus fertilizers on remediation of lead toxicity in a soil contaminated by lead and zinc mining. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2005, **25**(9): 1189 – 1194 (in Chinese)
- [41] Jiang J-G (蒋建国), Zhang Y (张妍), Xu X (许鑫). Heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash using soluble phosphate. *Environmental Science* (环境科学), 2005, **26**(4): 191 – 194 (in Chinese)
- [42] Zhang H-H (张后虎), He P-J (何品晶), Zhang H (章骅), *et al.* Immobilization of heavy metals in air pollution control residues from MSW incinerator using organophosphate HEDP. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control* (环境污染治理技术与设备), 2006, **7**(11): 45 – 48 (in Chinese)
- [43] Guo G-L (郭观林), Zhou Q-X (周启星), Li X-Y (李秀颖). Advances in research on *in situ* chemo-immobilization of heavy metals in contaminated soils. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2005, **16**(10): 1990 – 1996 (in Chinese)
- [44] Fang Y-F (方一丰), Zheng Y-Y (郑余阳), Tang N (唐娜), *et al.* Removal of heavy metals from contaminated soil with biodegradable chelating agents-polypaspartic acid. *Ecology and Environment* (生态环境), 2008, **17**(1): 237 – 240 (in Chinese)
- [45] Jiang J-G (蒋建国), Wang W (王伟). Study of mechanisms of macromolecule chelator trapping heavy metal Pb^{2+} . *Environmental Science* (环境科学), 1997, **18**(2): 31 – 33 (in Chinese)
- [46] Liao M (廖敏), Huang C-Y (黄昌勇), Xie Z-M (谢正苗). Applied lime reduces soil parent materials with different mechanism of cadmium toxicity. *Agro-Environmental Protection* (农业环境保护), 1998, **17**(3): 101 – 103(in Chinese)
- [47] Geebelen W, Vangronsveld J, Adriano DC, *et al.* Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: Evidence from phytotoxicity studies. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, **140**: 261 – 277
- [48] Basta NT, McGowen SL. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 2004, **127**: 73 – 82
- [49] Ciccu R, Ghiani M, Peretti R, *et al.* Heavy metal immobilization using fly ash in soils contaminated by mine activity. International Ash Utilization Symposium, Cagliari, Italy, 2001: 6 – 10
- [50] Su J-H (苏继红), Zhang W-H (张伟红), Wang X-P (王晓鹏), *et al.* A kind of heavy metal ions adsorbent and its application in removing heavy metal ion. China, 1962046A. 2006-10-20 (in Chinese)
- [51] Hu Z-Q (胡振琪), Yang X-H (杨秀红). *In situ* remediation agent for heavy metal in soil. China, 1631561A. 2005-01-14 (in Chinese)
- [52] Wang X-R (王晓蓉), Lin Y-Z (林仁漳), Guo H-Y (郭红岩), *et al.* One for heavy metal polluted soil control agents and their preparation and use. China, 101003452A [LC1]. 2007-01-10 (in Chinese)
- [53] Bolan NS, Adriano DC, Duraisamy P, *et al.* Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition. *Plant and Soil*, 2003, **256**: 231 – 241
- [54] Lei G-Y (雷国元). Research advances in ionic sorbent of heavy metals. *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 2000, **37**(10): 2 – 6 (in Chinese)
- [55] Suran E, Beiley, Trudy J, *et al.* A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 1998, **33**: 2469 – 2479
- [56] Ihnat M, Fernandes L. Trace elemental characterization of composted poultry manure. *Bioresource Technology*,

- 1996, **57**: 143 – 156
- [57] Li R-M (李瑞美), Fang L (方玲), Wang G (王果), *et al.* Organo-neutralization on the soil polluted by heavy metals. *Fujian Journal of Agricultural Sciences* (福建农业学报), 2004, **19**(1): 50 – 53 (in Chinese)
- [58] Guo G-L (郭观林), Zhou Q-X (周启星). Fixatives for heavy metal pollution control *in situ*. China, 1788868A. 2004-12-15 (in Chinese)
- [59] Jiang G-Y (蒋光月), Zhu H-B (朱宏斌), Wang L (王丽), *et al.* Passivator for heavy metal in vegetable field soil. China, 101322974A. 2008-07-04 (in Chinese)
- [60] Tian Y (田禹), Zheng L (郑蕾), Zuo W (左薇). Activated sludge as raw material to the remaining heavy metal contaminated soil and their extraction methods remediation of heavy metal contaminated soils. China, 101036917A. 2007-04-29 (in Chinese)
- [61] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China(中华人民共和国环境保护部). Solid Waste-Extraction Procedure for Leaching Toxicity-Horizontal Vibration Method (HJ 557 – 2010). Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinese)
- [62] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China(中华人民共和国环境保护部). Solid Waste-Extraction Procedure for Leaching Toxicity-Sulphuric Acid and Nitric Acid Method (HJ/T 299 – 2007) Beijing: China Standards Press, 2010 (in Chinese)
- [63] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China(中华人民共和国环境保护部). Solid Waste-Extraction Procedure for Leaching Toxicity-Acetic Acid Buffer Solution Method (HJ/T 300 – 2007). Beijing: China Standards Press, 2007 (in Chinese)
- [64] EPA. Multiple Extraction Procedure (MEP) Test Method and Structural Test Methods for Evaluation of Solid Waste. Washington DC: EPA, 1986
- [65] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**: 844 – 851
- [66] Ure AM, Quevauviller PH, Muntau H, *et al.* Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, **51**: 135 – 151
- [67] Ruby MV, Davis A, Schoof R, *et al.* Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**: 422 – 430
- [68] Chen T-B (陈同斌), Huang Z-C (黄泽春), Huang Y-Y (黄宇营), *et al.* Distribution of elements in micro-area of arsenic hyperaccumulator and the relationship between arsenic enrichment. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 2003, **48**(11): 1163 – 1168 (in Chinese)
- [69] Zhu Q (朱强), Lu D-Y (卢都友). Preparation and compatibility of geopolymer matrix for stabilization/solidification of heavy metal ions. *Journal of Nanjing University of Technology* (Natural Science) (南京工业大学学报·自然科学版), 2010, **32**(3): 61 – 66 (in Chinese)
- [70] Pavel R. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 2010, **24**: 1176 – 1183
- [71] Chen QY, Tyrer M, Hills CD, *et al.* Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Management*, 2009, **29**: 390 – 403
- [72] Ministry of Environment Protection of the People's Republic of China (中华人民共和国环境保护部). The Advanced Demonstration Techniques in Pollution Prevention and Treatment [EB/OL]. (2010-06-08) [2010-07-18]. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201006/t20100618_191072.htm (in Chinese)

作者简介 郝汉舟,男,1970年生,博士,副教授.主要从事生态修复及污染物风险评价等研究. E-mail: haohz110@163.com

责任编辑 肖红
