

林小淳, 刘晓瑜, 袁欣, 等. 碱改性沸石吸附铅和氨氮性能及对稀土矿山土壤的修复作用[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1177-1188. doi: 10.15898/j.ykcs.202211150217.

LIN Xiaochun, LIU Xiaoyu, YUAN Xin, et al. Alkali-Modified Zeolite: Adsorption Performance for Pb and Ammonia-Nitrogen and Its Remediation Effect on Soil from Rare Earth Mines[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1177-1188. doi: 10.15898/j.ykcs.202211150217.

碱改性沸石吸附铅和氨氮性能及对稀土矿山土壤的修复作用

林小淳¹, 刘晓瑜^{1,2}, 袁欣^{1,2}, 张隆隆^{1,2}, 刘斯文^{1,2}, 冯亚鑫³, 赵晓倩³, 黄园英^{1,2*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037;

3. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 针对废弃离子型稀土矿山中的重金属铅和氨氮复合污染问题, 本文采用木醋液、氢氧化钠、木醋液-氢氧化钠对天然沸石进行改性, 利用扫描电镜 (SEM)、比表面积测定 (BET)、X 射线衍射 (XRD) 分析改性前后沸石的微观结构和物相组成变化。开展室内模拟溶液中吸附动力实验; 以现场采集的土壤为基质, 进行柱淋滤实验及土壤中稳定化实验, 分析了天然沸石和氯化钠、氢氧化钠、木醋液-氢氧化钠三种不同改性沸石对铅和氨氮的形态影响。结果表明: 碱改性沸石和碱+木醋液改性沸石对 200mg/L 铅的去除率超过 94%, 对 30mg/L 氨氮的去除率大于 65%; 2%(质量百分比) 为碱改性沸石的最佳添加比例, 使土壤中铅有效态固化率达 52%, 氨氮由不稳定态向稳定态转化。现场中试实验证明, 添加修复材料 6 个月后, 碱改性沸石吸附稳定土壤中氨氮达 94.61%。碱改性沸石不仅制备工艺简单, 价格便宜, 无二次污染, 而且对土壤中铅和氨氮复合污染有很好的稳定化效果, 可作为用于废弃稀土矿山土壤修复稳定化材料之一。

关键词: 改性沸石; 离子型稀土矿山; 铅有效态; 氨氮形态; 土壤修复

要点:

- (1) 探究盐、碱、有机酸+碱分别改性后沸石的吸附性能, 氢氧化钠、氢氧化钠+木醋液改性的沸石均能有效地吸附水溶液中铅和氨氮。
- (2) 2% 为氢氧化钠改性沸石的最佳添加比例, 有效地降低复合污染土壤中铅有效态和氨氮不稳定态, 现场中试实验表明添加修复材料 6 个月后, 碱改性沸石吸附稳定土壤中氨氮达 94.61%。
- (3) 详细介绍了不同条件下改性沸石的制备过程, 并通过室内实验到现场应用对改性材料的性能进行大量验证, 从而获得最佳实验参数, 为废弃离子型稀土矿山土壤修复提供技术支撑。

中图分类号: TD167; X53

文献标识码: A

离子型稀土矿中稀土元素主要以三价离子的形式存在, 开采的浸矿工艺常用电解质溶液置换出稀土离子^[1-2]。因此, 稀土矿山土壤主要问题是氨氮和重金属的复合污染, NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 Pb^{2+} 含量超过背景值^[3]。在开采中大量使用铵盐浸矿剂等导致与稀土矿物共生的含铅矿物释放出铅离子, 同

时降低了土壤 pH, 提高了重金属的迁移性, 重金属等有害元素通过水循环系统进入生态系统, 并在人体中累积效应给区域人群健康带来巨大的潜在风险^[4-7]。目前已有研究对稀土矿山土壤的生态修复技术系统性研究较少, 尤其对铅和氨氮的复合污染修复亟需开展深入研究^[8-11]。稀土矿山的土壤修

收稿日期: 2022-11-15; 修回日期: 2023-06-25; 接受日期: 2023-07-27

基金项目: 国家重点研发计划项目“离子型稀土矿浸矿场地土壤污染控制及生态功能恢复技术”(2019YFC1805103); 中国地质调查局地质调查项目“典型硫化物矿集区生态地质调查与修复技术支撑”(DD20230754)

第一作者: 林小淳, 硕士, 研究实习员, 主要从事修复材料改性和应用研究。E-mail: linxiaochun6@163.com。

通信作者: 黄园英, 博士, 研究员, 主要从事矿山地质调查与生态修复工作。E-mail: yuanyinghuang304@163.com。

复为实现环境友好型矿山和可持续资源利用提供重要支撑,对减轻环境污染、保护生态系统、维护人类健康都有重要意义。

目前,吸附重金属离子和氨氮是应用最广泛的方法,该方法效果好、成本低、具有环保价值^[12]。天然沸石是一种优质的黏土矿物吸附材料,研究表明与石灰、磷酸盐相比,沸石在修复重金属(如镉、铜、铅、锌、锰等)污染土壤方面表现更为出色,同时对氨氮、总磷、氟、诺氟沙星等也有良好的吸附效果^[13-16]。张曦等^[17]研究了氨氮在天然沸石上的吸附及解吸,沸石的最大吸附量可达 115mg/g;张宏华等^[18]实验说明天然沸石对水中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 具有较好的吸附能力;秦余丽等^[19]发现施用沸石可以降低土壤中 Cd 有效态,还能增加作物生长量。天然沸石对氨氮具有优先选择的交换性,对阳离子选择交换的顺序为^[20]: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。Caputo 等^[21]综合大量实验数据,研究了天然沸石的离子交换能力及热力学吸附参数,表明斜发沸石对 NH_4^+ 、 Pb^{2+} 、 Cs^+ 、 Ba^{2+} 具有良好的选择性。

然而天然沸石含有较多杂质,在实际应用中,通常通过改性调控孔隙结构和表面离子特性来提高其吸附和交换能力,因此沸石的改性工艺一直是修复材料的研究热点,当前有热改性、微波改性、酸碱改性、无机盐改性、有机改性等工艺^[22-30]。佟小薇等^[31]通过实验发现加热和无机酸改性的沸石未明显促进对氨氮的吸附,反而可能有抑制效果,而碱改性沸石明显地提高了氨氮的吸附效率。木醋液是由生物质缓慢热解生成的植物酸,具有较强的抗氧化活性、抗病毒活性和抑菌活性等,因而被用于土壤改良剂、抗菌剂等领域。Chen 等^[32]和 Liu 等^[33]将木醋液作为添加剂,提升去除铜、镉、镍等污染物的效果。Li 等^[34]实验表明木醋液改性沸石不仅具有良好的抗菌性,还能有效地去除废水和土壤中重金属。

本文针对离子型稀土矿山铅和氨氮复合污染的修复材料研制难点,分别选用木醋液、氢氧化钠、木醋液+氢氧化钠对沸石进行改性,通过实验室模拟水中动力吸附实验初步分析不同改性沸石的吸附性能;柱淋滤实验确定改性沸石的最佳添加比例;稳定化实验比较不同改性沸石对铅和氨氮的稳定效果,并探究铅和氨氮的化学形态变化及其对环境的影响。利用扫描电镜(SEM)、比表面积测定(BET)、X射线衍射(XRD),分析改性前后沸石的形貌结构及物相组成变化。综合考虑制备工艺及成本后,选择碱改

性沸石进行现场中试,在实际应用中验证修复材料的稳定化效果。本文研究为稀土矿山铅和氨氮复合污染土壤的修复提供技术支撑,同时为进一步广泛、高效地应用碱改性沸石提供参考。

1 实验部分

1.1 实验样品和主要试剂

供试材料:天然斜发沸石(NZ)由浙江神石矿业有限公司提供,主要成分为:氧化硅 69.58%、氧化铝 12.2%、氧化钙 2.59%、氧化镁 0.13%、氧化钾 1.13%、氧化钠 2.59%、氧化钛 0.14%、氧化锰 0.07%、氧化铁 0.11%、三氧化二铁 0.9%。木醋液(WV)由河北天善生物技术有限公司提供。供试土壤采于江西省赣州市“赣州锐源生物科技有限公司”内某废弃稀土矿山的堆场底部,通过连续提取法(BCR)初步测定其中 Pb 可还原态 7.78mg/kg,酸可提取态 3.69mg/kg,该土壤将用于改性沸石稳定效果室内模拟实验。

主要试剂:硫酸镁、氯化铅、氯化钙、氯化钾、氯化钠、碳酸氢钠等试剂均为分析纯,去离子水。

1.2 仪器和设备

采用 Sigma 500 型扫描电子显微镜(德国蔡司公司)对改性后沸石的形貌进行表征;通过 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)分析改性后沸石的结构变化;使用 Autosorb-1 型比表面与孔隙度分析仪(美国康塔仪器公司)测试改性沸石的比表面积及孔容;使用 TJA-IRIS-Advantage 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)测试重金属元素铅的含量;使用 UV-1800 紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)测试氨氮的含量。

1.3 沸石的改性方法

将天然沸石经过烘干、研磨、过 70 目筛后,分别浸泡在氯化钠溶液、木醋液、氢氧化钠溶液、氢氧化钠和木醋液的混合溶液中,搅拌均匀后转移至反应釜,置于烘箱中 95℃ 加热 4h。待混合物冷却至室温后,用蒸馏水清洗至上清液 pH=7,在 105℃ 干燥 4h 后研磨过 70 目筛,分别制得氯化钠改性沸石(NaCl-MZ)、木醋液改性沸石(WV-MZ)、碱改性沸石(NaOH-MZ)、碱和木醋液改性沸石(NaOH-WV-MZ),其中 WV 前分别加 100%、10%、2%、1% 以表示浸泡沸石的混合溶液中木醋液浓度百分比。

1.4 改性沸石对铅和氨氮的动力吸附实验

为了快速确定不同条件下改性材料对重金属铅和氨氮的吸附效果,选择用 1.3 节制备的改性沸石,分别对铅和氨氮溶液开展动力吸附学实验,从而确定吸附性能最佳的材料。

1.4.1 铅

将 0.5g 改性沸石分别投入到 10mL 自配 200mg/L 铅溶液中进行吸附实验,即固液比为 50g/L,并在 175r/min、水浴温度为 25℃ 下每隔一定时间取样,经离心后,上清液通过 0.45μm 水系滤膜过滤,使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定重金属铅离子浓度,每组实验同时设置三个平行样。

1.4.2 氨氮

将 0.5g 改性沸石加入不同浓度自配氨氮溶液 (30mg/L 和 100mg/L) 中,固液比为 6g/L,并在 175r/min、25℃ 下反应 24h,每隔一定时间取样,经离心后,上清液通过 0.45μm 水系滤膜过滤,使用紫外分光光度计及比色法测定溶液中氨氮的浓度。每组实验同时设置三个平行样。

1.5 柱淋滤实验

经过长期的雨水冲刷淋滤作用,原土中氨氮和铅浓度较低,因此将 1.1 节采集的土壤添加一定量硫酸铵和氯化铅,一定时间后形成老化土,测得土壤中铅有效态浓度为 11mg/kg,氨氮有效态浓度为 117mg/kg。为了使室内模拟实验结果更贴近堆场实际情况,淋滤水将模拟南方实际雨水的成分 (表 1),用去离子水加入硫酸镁、氯化钙、氯化钾、碳酸氢钠配制。

实验使用的有机玻璃柱长 20cm,内径 5cm,在玻璃柱上下两端分别填 1cm 高的石英砂,3 根柱装填材料如下:老化土 (对照组) 柱;老化土-1%NaOH-MZ 柱;老化土-2%NaOH-MZ 柱 (其中 1%、2% 表示按土壤的质量百分比添加改性材料)。定期测试每个柱子淋出液中的铅和氨氮含量,通过该实验确定改性沸石与土壤样品的最佳混合比例。

1.6 改性沸石的稳定化实验

将 1.1 节在废弃矿山堆场底部采集的土壤取 100g 分别装入每个烧杯中,按照一定质量比例添加 1.3 节制备的改性沸石,置于 25℃ 恒温箱中培养,加去离子水调节土壤含水率为 60%,每周取样测量土壤中铅的有效态和氨氮的形态。通过该实验考察不同改性沸石对土壤中铅和氨氮的稳定化效果,进一步探究其对氨氮具体形态的影响。

表 1 模拟雨水成分

Table 1 The composition of the simulative rainwater.

成分指标	浓度 (mg/L)	成分指标	浓度 (mg/L)
Na ⁺	0.12	HCO ₃ ⁻	14.7
K ⁺	0.07	Cl ⁻	5.26
Ca ²⁺	0.13	SO ₄ ²⁻	1.17
Mg ²⁺	0.03	pH	5.69

1.7 化学形态分析方法

1.7.1 铅有效态测定方法

称取 10g 风干过 20 目筛的土样,加入 50mL 0.1mol/L 盐酸浸提液,用振荡器振荡 1.5h,过滤,用 ICP-MS 测定溶液中的铅浓度。

1.7.2 铅形态顺序提取方法

步骤 1: 提取铅的酸可提取态。培养后的土壤样品风干,过 60 目筛,称取 1g 土壤样品置于 50mL 聚乙烯离心管中,加入 0.11mol/L 乙酸,室温下振荡 16h,3000r/min 下离心 20min,取上清液过滤,用 ICP-MS 测定提取液中的铅含量。残渣物用 20mL 去离子水冲洗,放入振荡器中振荡 15min,在 3000r/min 下离心 20min,倒掉上层清液,留下固体 1 备用。

步骤 2: 提取铅的可还原态。加 40mL 0.5mol/L 盐酸羟胺于步骤 1 留下的固体 1 中,室温下振荡 16h,分离测定均与步骤 1 相同,留下固体 2。

步骤 3: 提取铅的可氧化态。加 10mL 8.8mol/L 过氧化氢于步骤 2 留下的固体 2 中,离心管加盖在室温下反应 1h,在反应过程中不断摇晃,然后在 85℃ 水浴中消解 1h,前 0.5h 不断摇晃,去盖消解,挥发至离心管中的过氧化氢减少到 1~2mL,再向离心管中加入 10mL 过氧化氢溶液并在 85℃ 水浴加热消解至近干,冷却后向残余物中加入 50mL 1mol/L 乙酸铵,室温下振荡 16h,分离测定与步骤 1 相同,留下固体 3。

步骤 4: 提取铅的残渣态。将前三步用去离子水冲洗的溶液及固体 3 烘干,磨碎后用盐酸、硝酸、高氯酸配制的混合酸对其进行消解,分离测定均与步骤 1 相同。

1.7.3 氨氮形态提取方法

土壤中氨氮的溶剂顺序提取方法见表 2。

2 结果与讨论

2.1 改性沸石对水中铅和氨氮的吸附效果

2.1.1 对铅的吸附效果

铅溶液起始浓度为 200mg/L 时 (1.4.1 节), 1.3 节制备的改性沸石对铅的吸附效果差异明显 (图 1), NaOH-MZ 和 NaOH-2%WV-MZ 对铅的去除效果较

表 2 土壤中氨氮形态的萃取方法

Table 2 Extraction method of ammonia nitrogen form in soil.

萃取剂	氨氮形态	萃取次数 (次)	平衡时间 (h)
75%(V:V) 乙醇	残渣态	5	0.3
去离子水	水溶态	5	3
1mol/L 氯化钾溶液	可交换态	3	3

好,去除率均高达94%以上,两者去除率非常接近。

2.1.2 对氨氮的吸附效果

氨氮溶液起始浓度为30mg/L和100mg/L时(1.4.2节),1.3节制备的改性沸石中NaOH-2%WV-MZ和NaOH-MZ对两种浓度氨氮的吸附量和去除率较接近,且吸附效果均优于其他改性沸石(图2);NaOH-2%WV-MZ和NaOH-MZ对30mg/L氨氮的去除率分别为66%、65%,对100mg/L氨氮的去除率均为44%;100%WV-MZ的吸附效果最差,对两种浓度氨氮的去除率分别为40%和24%。同种改性沸石对两种浓度氨氮的吸附效果不同,随着氨氮起始浓度增加,改性沸石对氨氮的去除率明显下降,推测与

沸石的投加量有关;在投加量相同时,氨氮浓度越高吸附位越快被占据,越快达到吸附饱和,因此适当增加改性沸石的投加量可以进一步提高其吸附效率。

废弃稀土矿山的土壤是重金属铅和氨氮复合污染,综合改性沸石对铅和氨氮的去除效果,下文的实验将重点考察碱、碱和木醋液改性沸石对土壤中铅和氨氮的稳定性能。

2.2 柱淋滤实验结果

添加碱改性沸石的老化土(1.5节)中,铅有效态随淋滤时间增加而呈现明显降低的趋势,40天后趋于稳定(图3a),而对照组中铅有效态没有明显变化。0~40天氢氧化钠改性沸石添加比例为2%体系中铅有效态降低速率大于添加比例为1%体系,前者的铅有效态降低50%,后者降低38%。实验结果表明碱改性沸石的添加比例增加,对降低土壤中铅的有效态效果更好。

老化土中氨氮的有效态随淋滤时间增加(图3b)而呈现降低趋势,添加2%和1%氢氧化钠改性沸石的氨氮有效态降低速率高于对照组,且6天后就趋于稳定;添加比例为2%体系的老化土中氨氮有效态降低73%,比例为1%体系降低65%,对照组下降约20%。综上所述,土壤中碱改性沸石的添加比例为2%时,铅和氨氮的有效态降低效果最好,为下一步稳定化实验提供改性沸石添加比例作参考。

2.3 改性沸石对土壤中铅和氨氮的稳定化效果

在土壤中添加2%的不同改性沸石(1.6节),老化7天后铅的有效态含量均降低(图4);其中NaOH-MZ可降低铅有效态20%,NaOH-2%WV-MZ可降低铅

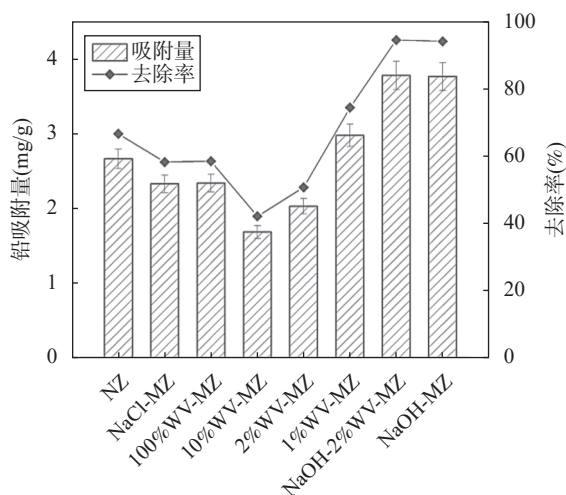


图1 不同改性沸石对铅吸附效果对比

Fig. 1 Comparison of Pb adsorption effect by different modified zeolite.

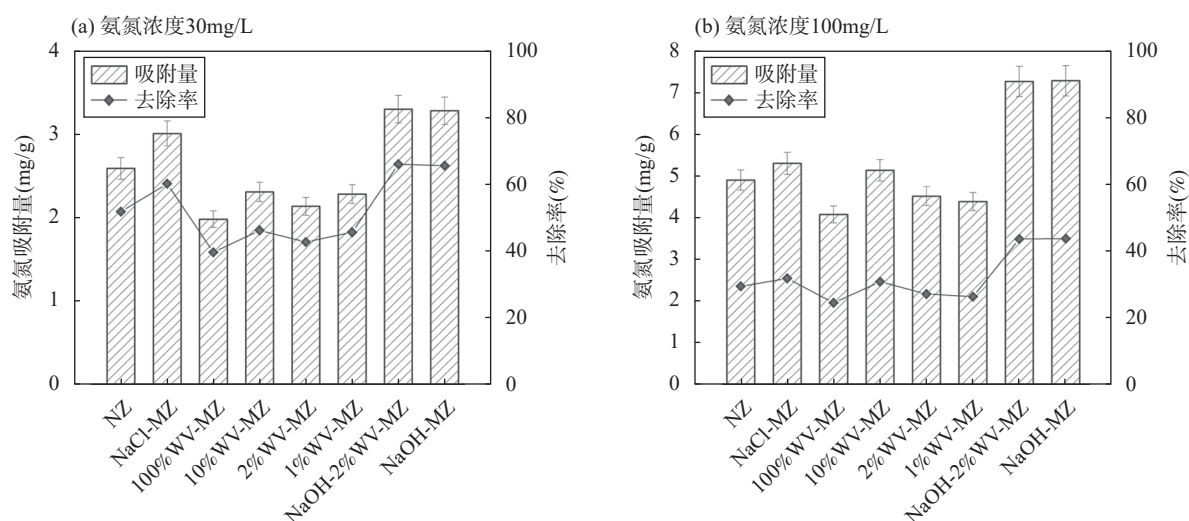


图2 改性沸石对(a)30mg/L和(b)100mg/L氨氮吸附效果对比

Fig. 2 Comparison of the adsorption effect of modified zeolites on (a) 30mg/L and (b) 100mg/L ammonia nitrogen.

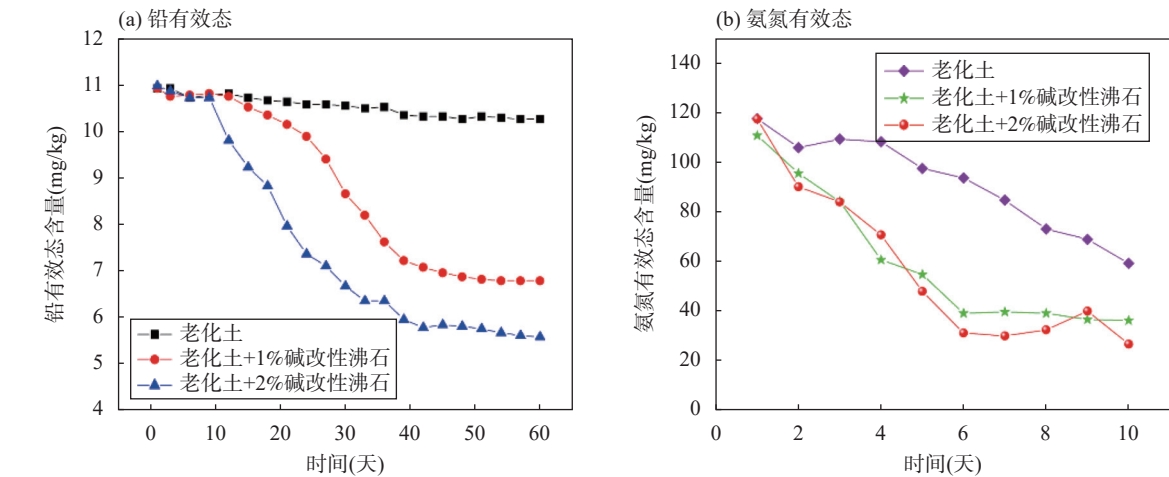


图3 碱改性沸石的添加比例对 (a) 铅和 (b) 氨氮有效态的影响

Fig. 3 Effect of the added proportion of alkali-modified zeolite on available (a) Pb and (b) ammonia nitrogen.

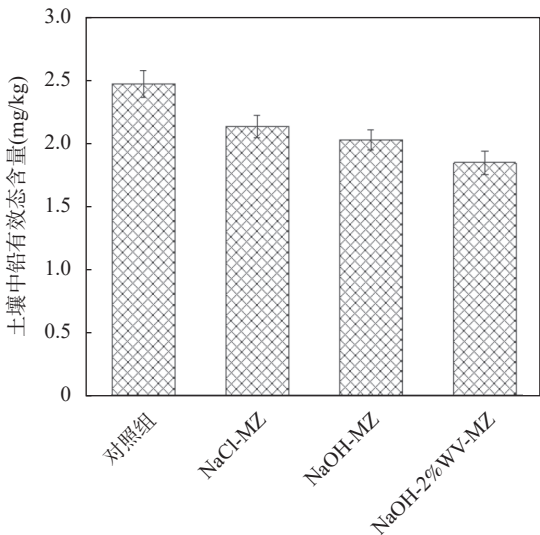


图4 不同改性沸石 (2% 添加比例)7 天后土壤中铅有效态含量

Fig. 4 Available Pb content in the soil after 7 days of different modified zeolites (2%).

有效态 26%, 明显优于对照组和 NaCl-MZ 体系。进一步实验显示: 随着稳定化时间延长, 土壤中铅有效态含量持续降低 (表 3); 在第 6 周时, 添加 2% 的 NaOH-MZ 和 NaOH-2%WV-MZ 稳定化效果最佳, 铅有效态固化率分别为 52% 和 59%。

图 5 为土壤添加 2% 不同改性沸石老化 15 天后氨氮的形态变化 (1.6 节): 添加 2% 的 NaOH-MZ 使土壤中氨氮水溶态降低 16.1%, 而离子交换态和残渣态分别增加 13.7%、2.4%; 添加 2% 的 NaOH-2%WV-MZ 使土壤中氨氮水溶态降低 11.3%, 而离子交换态和残渣态分别增加 11%、0.3%。实验结果进一步表明 NaOH-MZ 和 NaOH-2%WV-MZ 不仅能对

表 3 不同沸石对土壤中铅有效态的影响 (2% 添加比例)

Table 3 Effect of different zeolites (2%) on Pb effective status in soil.

稳定化时间 (周)	铅有效态含量 (mg/kg)			
	NZ	NaCl-MZ	NaOH-MZ	NaOH-2%WV-MZ
1	12.39	11.35	10.81	10.76
2	12.32	10.64	10.10	9.20
3	11.64	9.47	6.52	6.16
4	11.55	8.00	6.39	6.06
5	10.85	7.42	6.27	6.00
6	9.63	6.52	6.11	5.86
固化率 (%)	24	49	52	59

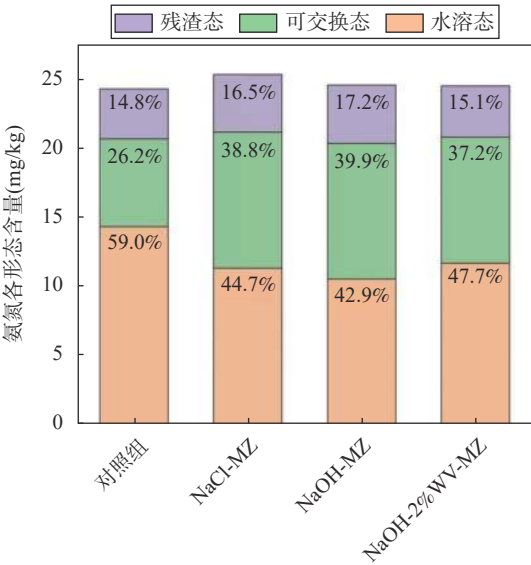


图5 不同改性沸石 (2% 添加比例) 在 15 天后土壤中氨氮形态分布

Fig. 5 Ammonia nitrogen morphology in soil for 15 days after addition of different modified zeolites (2%).

土壤中铅起到稳定化效果,同时将氨氮的形态由不稳定态向稳定态转化。

2.4 改性沸石微观表征分析

2.4.1 扫描电镜分析微观结构变化

综合以上实验结果,选择碱和碱+木醋液改性沸石进行表征。先通过扫描电镜对比改性前后沸石结构的变化:天然沸石为密实的平整结构,表面上分布着不规则的杂质颗粒(图 6a);经 NaOH-2%WV 改性后沸石结构变疏松,表面平整干净,附着的杂质部分被去除(图 6b);经 NaOH 改性后沸石结构变得疏松多空隙,层与层之间的空隙变多且增大(图 6c),这些空隙有利于吸附质分子渗透到沸石的结构中,并与沸石表面的基团发生作用,从而提升其吸附性能。

2.4.2 比表面积及孔径变化

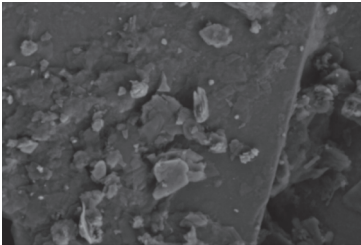
沸石样品在 120℃ 的真空环境中脱气 2h,经物理吸附仪测试比表面积及孔容,由表 4 可知 NaOH 和 NaOH-2%WV 对沸石的比表面积和孔容影响不大,结合以上 2.1 节的实验结果可知碱和木醋液改性沸石提升了其吸附铅和氨氮的性能。推测 NaOH 破

坏部分沸石的内部结构通道,同时在 OH⁻环境下形成新的非晶态颗粒堵塞闭合部分孔径,导致比表面积略微减小。实验结果表明,比表面积并非碱改性沸石吸附能力的主要影响因素,碱改性沸石吸附能力受到静电、络合、氢键等相互作用的影响,以羟基配位、离子交换吸附等为主。

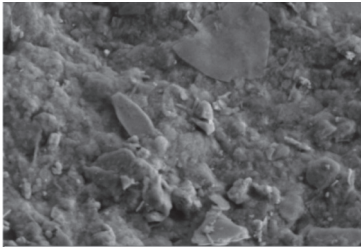
2.4.3 X 射线衍射分析晶体结构变化

如图 7 所示,三条谱线主要的衍射特征峰均为斜发沸石,没有新的特征衍射峰,说明碱和木醋液改性没有改变沸石主要的晶体结构。NaOH 和 NaOH-2%-WV 改性后沸石的矿物组成含量改变,两种改性方法使斜发沸石的特征峰增强,相应占比都增加 2%;而石英和微斜长石的特征峰减弱,NaOH-MZ 中石英含量减少 3%,NaOH-2%WV-MZ 中石英含量减少 6%,说明碱改性沸石主要是阳离子交换和硅组分浸出的过程。结合比表面积减小的实验现象,推测石英等杂质在碱改性过程中转化为活性的硅酸盐和非晶态二氧化硅,有利于提高沸石吸附性能。Jia 等^[35]认为碱和木醋液改性沸石中斜发沸石的含量增加会

(a) 天然沸石(NZ)



(b) NaOH-2%WV-MZ



(c) NaOH-MZ

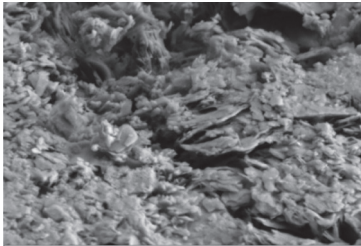


图6 天然沸石及改性沸石的扫描电镜图像

Fig. 6 SEM images of natural zeolites and modified zeolites.

表 4 改性沸石的比表面积和孔容变化

Table 4 Specific surface area and pore volume variation of the modified zeolites.

样品	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)
NZ	30.381	0.015
NaOH-MZ	29.979	0.014
NaOH-2%WV-MZ	28.291	0.014

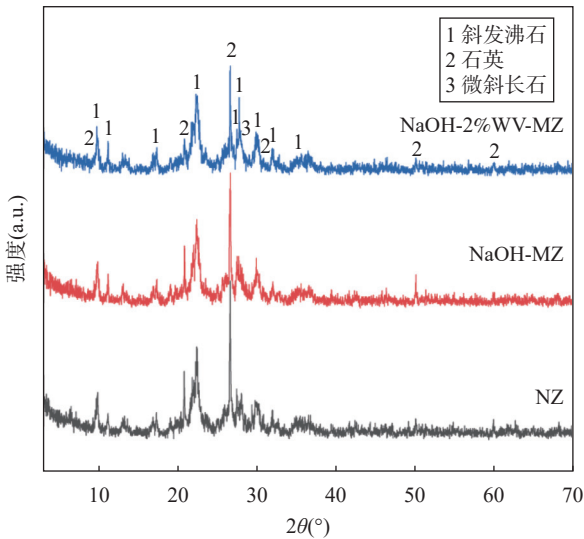


图7 天然沸石及改性沸石的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the natural zeolite and the modified zeolites.

增强对铅的吸附能力, 2.1 节及 2.3 节的实验结果验证了这一结论。

2.5 修复材料技术示范验证

在 1.1 节所述的废弃稀土矿山选择 43m×14m 长方形地块作为实验区, 将其平整后按照 2.5m×4m 划分 48 个小区, 小区之间用 15cm 宽×15cm 高的土埂隔开。经 2.1 节初步分析不同改性沸石的吸附性能, 碱和碱-木醋液这两种方法改性的沸石对铅和氨氮的吸附效果最好; 经 2.2 节确定土壤中改性沸石最佳添加比例为 2%; 经 2.3 节实验结果表明添加 2% 的碱和碱+木醋液改性沸石对土壤中铅和氨氮的稳定效果均为最佳, 且两种沸石的稳定效果较为接近; 综合上述实验结果, 考虑制备工艺流程和成本, 本文最终选择碱改性沸石进行中试实验。

随机选 6 个区未添加修复材料作为 CK 组; 任选 3 个区添加 2% 碱改性沸石材料并命名为 T3 组; 定期测试实验区土壤的氨氮含量, 各实验组的氨氮平均值见表 5。实验结果显示: 土壤中的氨氮含量随着时间增加呈下降趋势, 2 个月时施加碱改性沸石的土壤中氨氮含量远少于对照组, 6 个月吸附稳定 94.61% 的氨氮, 说明在实际应用中使用碱改性沸石能有效地减少土壤中氨氮含量。

3 结论

废弃离子型稀土矿山土壤中重金属铅和氨氮易迁移进入环境中, 对下游水体产生潜在生态风险。针对此复合污染问题, 本文分别使用氯化钠、木醋液、氢氧化钠、氢氧化钠+木醋液对天然沸石进行改性,

表 5 中试实验土壤中氨氮的含量

Table 5 The content of ammonia nitrogen in the experimental soil.

实验组	不同时间的氨氮含量 (mg/kg)		
	0 个月	2 个月	6 个月
CK	336.583	220.583	57.308
T3	294.383	31.717	15.867

分析了改性前后沸石的结构变化, 碱和木醋液改性使沸石变得疏松多空隙, 石英等杂质减少, 吸附性能显著增强。动力吸附实验表明碱和碱-木醋液改性沸石对铅和氨氮的吸附性能较好; 柱淋滤实验确定土壤中改性沸石的最佳添加比例为 2%, 使铅和氨氮的有效态分别降低 50%、73%; 稳定化实验证明添加 2% 碱改性沸石, 使铅有效态固化率达 52%, 同时氨氮由不稳定的水溶态向稳定的残渣态转化; 现场中试验证 2% 碱改性沸石能吸附稳定土壤氨氮达 94.61%。

本研究对稀土矿山铅和氨氮复合污染土壤的修复具有重要科学意义, 为探究不同改性沸石的吸附性能提供了理论依据, 为开发高效土壤修复技术、保护生态环境、实现可持续发展提供技术支撑。改性沸石具有来源广泛、价格低廉、生产工艺简便等优点, 具备在实际应用中批量生产和广泛应用的潜力。尽管本文的室内实验和现场试验结果显示了碱改性沸石对土壤中铅和氨氮的吸附稳定效果, 但还需要进一步研究其长期稳定性和持久性, 以及在不同环境下的应用效果。

Alkali-Modified Zeolite: Adsorption Performance for Pb and Ammonia-Nitrogen and Its Remediation Effect on Soil from Rare Earth Mines

LIN Xiaochun¹, LIU Xiaoyu^{1,2}, YUAN Xin^{1,2}, ZHANG Longlong^{1,2}, LIU Siwen^{1,2}, FENG Yaxin³, ZHAO Xiaoqian³, HUANG Yuanying^{1,2*}

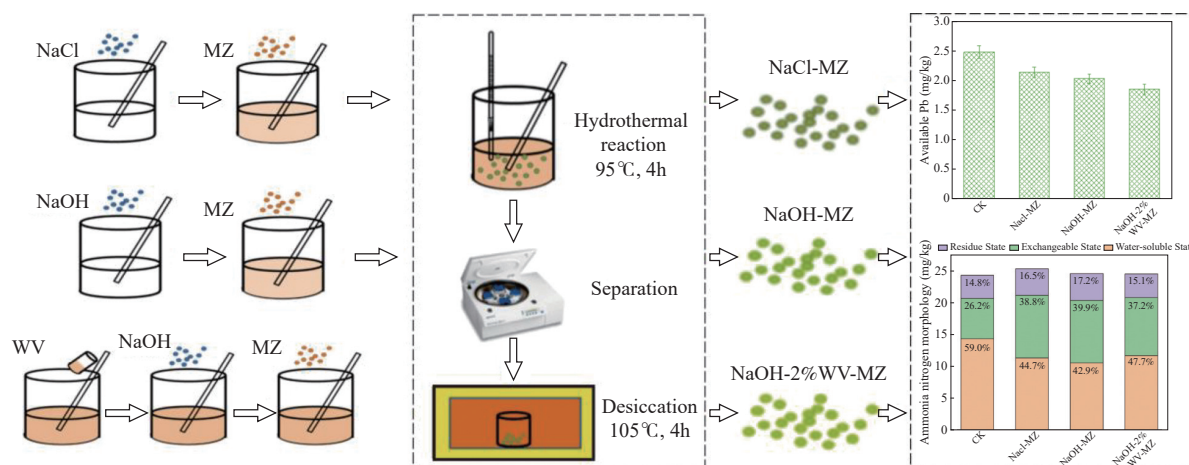
(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Key Laboratory of Ministry of Natural Resources for Eco-Geochemistry, Beijing 100037, China;

3. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Zeolite modification was explored using salt, alkali, and organic acid-alkali for enhanced adsorption. Modified zeolite by sole sodium hydroxide or combined with wood vinegar displayed efficient Pb and ammonia-nitrogen removal from water.
- (2) Optimal 2% sodium hydroxide-modified zeolite addition significantly reduced Pb and ammonia-nitrogen in co-contaminated soil. Field tests demonstrated 94.61% ammonia-nitrogen reduction after 6 months.
- (3) Comprehensive procedures for diverse zeolite modifications were described. Rigorous verification, spanning lab to field, yielded optimal parameters for abandoned rare earth mine soil remediation. These findings offer robust technical guidance.



ABSTRACT

BACKGROUND: Co-contaminated soils in rare earth mining areas, particularly with Pb and ammonia-nitrogen, present a significant environmental challenge. These contaminants have the potential for lasting, irreversible effects on both ecosystems and human health. Therefore, developing efficient, sustainable, and cost-effective soil remediation techniques is critical. Remediation in these areas is not only vital for reducing environmental pollution and protecting ecosystems but also supports sustainable mining practices and resource utilization.

Current research in this field, especially regarding Pb and ammonia-nitrogen co-contamination, is limited. Zeolite adsorption, a popular method globally, is effective in treating heavy metal contamination in soils, showing superior results over lime and phosphate treatments. However, enhancing the adsorption capacity of natural zeolite is necessary, for which various modification methods are being explored. Among these, wood vinegar, a product of

biomass pyrolysis, shows promise in improving pollutant removal due to its antimicrobial properties. This study explores the potential of wood vinegar as an additive to alkali-modified zeolite to stabilize heavy metals and ammonia-nitrogen in soils.

OBJECTIVES: In order to tackle the remediation of co-contaminated soil in rare earth mines.

METHODS: Wood vinegar, sodium hydroxide, and wood vinegar-sodium hydroxide were employed for zeolite modification, and Pb and ammonia-nitrogen speciation were determined by a continuous extraction method. Dynamic adsorption experiments were conducted to preliminarily analyze distinct modified zeolites' adsorption performance. Optimal mixing ratio of modified zeolites with soil samples was determined by column leaching experiments.

Through indoor stabilization experiments, the stabilization effects of different modified zeolites on Pb and ammonia-nitrogen were compared, and chemical speciation changes and their environmental implications were discussed. Investigating the stabilizing impact of various modified zeolites on soil Pb and ammonia-nitrogen, including their influence on specific ammonia-nitrogen forms, was further explored. SEM, BET, and XRD analyses were employed to assess morphological changes and phase composition variations of zeolites before and after modification. Considering process and cost, alkali-modified zeolite was chosen for pilot-scale tests, verifying the stabilization efficacy of remediation materials in practical applications.

RESULTS: Adsorption performance in aqueous solutions. NaOH-MZ (modified zeolite by sodium hydroxide) and NaOH-2%WV-MZ (modified zeolite by sodium hydroxide combined with 2% wood vinegar) exhibited outstanding performance in Pb removal, achieving over 94% removal from a 200mg/L initial concentration. For ammonia-nitrogen removal, NaOH-2%WV-MZ and NaOH-MZ outperformed other zeolites, with removal rates of 66% and 65% for 30 mg/L, and 44% for 100mg/L. The adsorption efficiency of modified zeolite on ammonia-nitrogen varied with concentration, suggesting a correlation with zeolite dosage. Increasing modified zeolite dosage can enhance adsorption efficiency, as higher concentrations of ammonia-nitrogen reach saturation more rapidly.

Column leaching experiments. At a 2% addition ratio of alkali-modified zeolite in soil, the most effective reduction in available Pb and ammonia-nitrogen forms was observed. Reduction trends continued over time, with a 50% decrease in Pb available form after 40 days and a 73% decrease in ammonia-nitrogen's available form after 6 days.

Stabilization effects on soil Pb and ammonia-nitrogen. NaOH-MZ and NaOH-2%WV-MZ exhibited stabilization effects on soil Pb and facilitated the transformation of ammonia-nitrogen. After 7 days, NaOH-MZ reduced available Pb content by 20%, and NaOH-2%WV-MZ by 26%, surpassing control and NaCl-MZ. The stabilization effect persisted over time, with optimal outcomes observed in the 6th week for 2% NaOH-MZ and NaOH-2%WV-MZ.

Microscopic analysis. Alkali-modified zeolites showed structural changes favoring adsorption, with NaOH-2%WV modification leading to a looser structure with enhanced adsorption potential. The alkaline modification process involves cation exchange and leaching of silica components, transforming impurities like quartz into active silicates and amorphous silica.

Pilot-scale tests. In an abandoned rare earth mining area, pilot-scale tests demonstrated the efficacy of 2% alkali-modified zeolite in reducing soil ammonia-nitrogen content. After 6 months, a remarkable reduction of 94.61% was achieved, highlighting the potential of alkali-modified zeolites for sustainable soil remediation.

CONCLUSIONS: Alkali and alkali-wood vinegar modifications enhanced zeolite structure, reducing impurities like quartz, and improving adsorption. Experiments show that alkali-modified zeolites, particularly at a 2% addition rate, effectively remove Pb and ammonia-nitrogen, achieving up to 50% Pb stabilization and a 94.61% reduction in ammonia-nitrogen in field trials. This research informs effective soil remediation technologies and sustainable development. While showing promise, further investigation is needed to assess long-term stability.

KEY WORDS: modified zeolite; ionic rare earth mine; available Pb; ammonia nitrogen form; soil remediation

参考文献

- [1] 赵晋,王海超,陈春丽. 废弃稀土矿山的环境修复方案[J]. *有色冶金设计与研究*, 2018, 39(5): 8–11.
Zhao J, Wang H C, Chen C L. Environmental remediation scheme of abandoned rare earth mines[J]. *Nonferrous Metallurgy Design and Research*, 2018, 39(5): 8–11.
- [2] Wang Y Y, Wang G F, Sun M Q, et al. Environmental risk assessment of the potential “Chemical Time Bomb” of ion-adsorption type rare earth elements in urban areas[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 822: 153305.
- [3] 张塞,于扬,王登红,等. 赣南离子吸附型稀土矿区土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 726–738.
Zhang S, Yu Y, Wang D H, et al. Soil morphological distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metals in ion-adsorbed rare earth mining area in Southern Jiangxi[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 726–738.
- [4] 刘斯文,黄园英,赵文博,等. 赣南北部黄陂河流域离子型稀土矿地区水质与健康风险评价[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 488–498.
Liu S W, Huang Y Y, Zhao W B, et al. Water quality and health risk assessment in ionic rare earth mine area in Huangpi River Basin in Northern Gannan[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 488–498.
- [5] 谭启海,赵永红,黄璐,等. 硫酸铵对离子型稀土矿区土壤重金属的释放和形态转化影响[J]. *有色金属科学与工程*, 2022, 13(6): 134–144.
Tan Q H, Zhao Y H, Huang L, et al. Effect of ammonium sulfate on heavy metal release and morphological transformation in soil of ionic rare earth mineral areas[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2022, 13(6): 134–144.
- [6] 李宇,梁音,曹龙熹,等. 离子型稀土矿区小流域氨氮污染物地表迁移特征[J]. *土壤*, 2021, 53(6): 1271–1280.
Li Y, Liang Y, Cao L X, et al. Surface migration characteristics of ammonia nitrogen pollutants in small watersheds of ionic rare earth mining areas[J]. *Soil*, 2021, 53(6): 1271–1280.
- [7] 张培,谢海云,曹广祝,等. 硫酸铵浸出离子型稀土矿对土壤和地下水污染的研究现状[J]. *矿冶*, 2021, 30(4): 95–101, 110.
Zhang P, Xie H Y, Cao G Z, et al. Research status of soil and groundwater pollution caused by ammonium sulfate leaching of ionic rare earth minerals[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(4): 95–101, 110.
- [8] 刘晖,俞莹,吴火亮,等. 江西稀土矿山土壤修复与复绿的研究进展[J]. *南方林业科学*, 2020, 48(6): 74–78.
Liu H, Yu Y, Wu H L, et al. Research progress on soil remediation and greening in rare earth mines in Jiangxi[J]. *Southern Forestry Science*, 2020, 48(6): 74–78.
- [9] 张诚,张启军,黄彬. 离子型稀土矿开采污染防治[J]. *有色冶金节能*, 2021, 37(6): 46–49.
Zhang C, Zhang Q J, Huang B. Pollution prevention and control of ionic rare earth mining[J]. *Energy Conservation in Nonferrous Metallurgy*, 2021, 37(6): 46–49.
- [10] 杜超,于凤娟,曾婉秋,等. 离子型稀土矿区河流氨氮污染及防治对策研究[J]. *赣南师范大学学报*, 2022, 43(6): 101–107.
Du C, Yu F J, Zeng W Q, et al. Research on river ammonia nitrogen pollution and prevention measures in ionic rare earth mining areas[J]. *Journal of Gannan Normal University*, 2022, 43(6): 101–107.
- [11] 郭钟群,赵奎,金解放,等. 离子型稀土矿环境风险评估及污染治理研究进展[J]. *稀土*, 2019, 40(3): 115–126.
Guo Z Q, Zhao K, Jin J F, et al. Progress in environmental risk assessment and pollution control of ionic rare earth mines[J]. *Rare Earth*, 2019, 40(3): 115–126.
- [12] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and

- enzyme activities in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1-2): 47–57.
- [13] 杨岳, 吴涛涛, 王闰民, 等. 沸石改性及对水中氨氮的吸附性能研究[J]. *环境与发展*, 2020, 32(9): 118–120.
Yang Y, Wu T T, Wang R M, et al. Study on the modification of zeolite and its adsorption performance for ammonia nitrogen in water[J]. *Environment and Development*, 2020, 32(9): 118–120.
- [14] 王喆, 谭科艳, 梁明会, 等. 天然丝光沸石表面重构改性及其在水中去除重金属的应用[J]. *岩矿测试*, 2020, 32(9): 118–120.
Wang Z, Tan K Y, Liang M H, et al. Surface reconstruction and modification of natural silk photozeolite and its application of heavy metal removal in water[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 32(9): 118–120.
- [15] 王冠, 方战强, 成文, 等. 改性沸石对诺氟沙星的吸附行为及机理[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2018, 50(3): 41–50.
Wang G, Fang Z Q, Cheng W, et al. Adsorption behavior and mechanism of modified zeolite on norfloxacin[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2018, 50(3): 41–50.
- [16] 马志军, 李冰川. 阜新天然沸石改性除氟试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(3): 676–681.
Ma Z J, Li B C. Experimental study on fluoride removal by modifying natural zeolite in Fuxin[J]. *Silicate Bulletin*, 2014, 33(3): 676–681.
- [17] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J]. *环境化学*, 2003, 22(2): 166–171.
Zhang X, Wu W Z, Wen D H, et al. Adsorption and desorption of ammonia nitrogen on natural zeolite[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(2): 166–171.
- [18] 张宏华, 柏晓云, 林建伟, 等. 天然沸石和铁改性方解石联合覆盖对底泥铜和铅释放的控制效果及机制[J]. *环境化学*, 2022, 41(8): 2729–2741.
Zhang H H, Bai X Y, Lin J W, et al. Control effect and mechanism of combined coverage of natural zeolite and iron modified calcite on copper and Pb release from sediment[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(8): 2729–2741.
- [19] 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 等. 不同镉浓度及pH条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响[J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 4030–4043.
Qin Y L, Xiong S J, Xu W H, et al. The effect of nanozeolite on soil cadmium forms and cadmium absorption in Chinese cabbage under different cadmium concentrations and pH conditions[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(10): 4030–4043.
- [20] Wang Y F, Lin F, Pang W Q. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 371–375.
- [21] Caputo D, Pepe F. Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: A review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 105(3): 222–231.
- [22] 汤泉, 陈南春. 天然沸石改性方法的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(S1): 439–441.
Tang Q, Chen N C. Research progress on modification methods of natural zeolite[J]. *Materials Introduction*, 2009, 23(S1): 439–441.
- [23] 赵启文, 张兴儒, 严刚. 斜发沸石对锌冶炼废水中钙镁离子的吸附研究[J]. *无机盐工业*, 2010, 42(3): 45–47.
Zhao Q W, Zhang X R, Yan G. Study on the adsorption of calcium and magnesium ions in zinc smelting wastewater by clinoptilolite[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2010, 42(3): 45–47.
- [24] 王代芝, 刘娟敏. 酸碱改性沸石处理低浓度含 Cd^{2+} 废水的研究[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2015(2): 16–18.
Wang D Z, Liu J M. Research on the treatment of low concentration Cd^{2+} wastewater with acid-base modified zeolite[J]. *China Journal of Nonmetallic Mineral Industry*, 2015(2): 16–18.
- [25] Masrounia M. Evaluation of heavy metal removal from wastewater using Iranain modified natural clinoptilolite[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(7): 3867–3870.
- [26] 左思敏, 荆肇乾, 陶梦妮. 天然沸石和改性沸石在废水处理中的应用研究[J]. *应用化工*, 2019, 48(5): 1136–1139.
Zuo S M, Jing Z Q, Tao M N. Research on the application of natural zeolite and modified zeolite in wastewater treatment[J]. *Applied Chemistry*, 2019, 48(5): 1136–1139.
- [27] 李艺, 史会剑, 吴春辉. 阳离子表面活性剂改性沸石吸附水体中重金属的研究综述[J]. *净水技术*, 2020, 39(12): 73–79.
Li Y, Shi H J, Wu C H. Research review on the adsorption of heavy metals in water by cationic surfactant modified zeolites[J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(12): 73–79.
- [28] Ghader M, Payam Z, Ali T, et al. From microporous to mesoporous mineral frameworks: An alliance between zeolite and chitosan[J]. *Carbohydrate Research*, 2020, 489: 107930.
- [29] 罗宁临, 李忠武, 黄梅, 等. 壳聚糖(改性)-沸石对农田

- 土壤重金属钝化技术研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2020, 47(4): 132–140.
- Luo N L, Li Z W, Huang M, et al. Study on the passivation technology of heavy metal cadmium in farmland soil using chitosan (modified) zeolite[J]. Journal of Hunan University (Natural Science Edition), 2020, 47(4): 132–140.
- [30] Gao L, Zhang C Y, Sun Y, et al. Effect and mechanism of modification treatment on ammonium and phosphate removal by ferric-modified zeolite[J]. *Environmental Technology*, 2019, 40: 1959–1968.
- [31] 佟小薇, 朱义年. 沸石改性及其去除水中氨氮的实验研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4): 635–638.
- Tong X W, Zhu Y N. Experimental study on zeolite modification and its removal of ammonia nitrogen from water[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(4): 635–638.
- [32] Chen Y X, Huang X D, Han Z Y, et al. Effects of bamboo charcoal and bamboo vinegar on nitrogen conservation and heavy metals immobility during pig manure composting[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(9): 1177–1181.
- [33] Liu L, Guo X P, Wang S Q, et al. Effects of wood vinegar on properties and mechanism of heavy metal competitive adsorption on secondary fermentation based composts[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 150: 270–279.
- [34] Li Z C, Wu L J, Sun S, et al. Disinfection and removal performance for Escherichia coli, toxic heavy metals and arsenic by wood vinegar-modified zeolite[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 129–136.
- [35] Jia W, Yi Y J, Zeng M M. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 178: 63–69.