

三种典型工业固废钝化重金属污染土壤的研究进展

邓宗义^{1,2}, 朱立新², 孙体昌¹, 韩文丽^{1,2}, 连宵宵¹, 徐宏达¹

(1. 北京科技大学土木与资源工程学院, 北京 100083; 2. 南京资源生态科学研究院, 江苏 南京 210000)

摘要: 这是一篇环境工程领域的论文。土壤重金属污染问题与我国耕地面积安全和粮食安全密切相关, 将工业固体废弃物应用于钝化重金属污染土壤是一种低成本、高收益的解决方案。文章梳理了赤泥、粉煤灰和钢渣三种典型工业固废钝化重金属污染土壤的研究进展, 系统总结了赤泥、粉煤灰和钢渣对土壤重金属存在状态和植物生长情况的影响作用, 并对赤泥、粉煤灰和钢渣作为土壤钝化剂使用时的缺点和潜在问题进行了分析。

关键词: 工业固废; 重金属; 土壤; 钝化修复; 环境工程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.013

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0090-09

引用格式: 邓宗义, 朱立新, 孙体昌, 等. 三种典型工业固废钝化重金属污染土壤的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 90-98+110.

DENG Zongyi, ZHU Lixin, SUN Tichang, et al. Research progress of three typical industrial solid wastes passivated heavy metal contaminated soils[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 90-98+110.

近年来, 随着工业的迅速发展, 重金属通过金属冶炼、污水灌溉、废气沉降、农业施肥等方式进入到土壤中, 生态环境遭到严重破坏^[1]。据统计, 我国耕地重金属污染点位超标率达 19.4%, 主要污染物为镉、镍、铜、砷、汞、铅^[2]。重金属污染会造成作物生长会受到一定抑制, 进而影响农田可耕性。此外, 重金属进入农作物体系, 通过食物链向人体富集, 最终引发一系列病症。

重金属污染土壤的修复措施主要有物理化学修复(钝化、固定、换土、淋溶、电动, 电热)、植物修复和微生物修复^[3-4]。钝化修复是指向重金属污染土壤中加入钝化剂, 通过改变重金属的化学存在状态, 使重金属由高生物有效性转向低生物有效性的修复方法^[5]。钝化修复的原料来源广泛, 研究表明, 赤泥、粉煤灰和钢渣三种典型工业固体废弃物用于重金属污染土壤, 可有效钝化重金属, 作物的生长情况可以得到改善^[6-8]。

目前, 我国大宗工业固体废弃物累计堆存量约为 600 亿 t, 每年新增堆存量约 30 亿 t^[9]。工业固体废弃物产量高, 危害大, 将其应用于农业污染土壤的修复, 不仅可以全面提高资源利用率, 还能实现工业和农业之间的耦合^[10], 推动十四五规划所提出的“工农复合”创新发展模式的发展^[9]。该文阐述近年来赤泥、粉煤灰和钢渣三种典型工业固体废弃物在重金属污染土壤修复领域的研究进展, 以期为相关领域研究人员提供参考。

1 三种典型工业固体废弃物的性质和钝化机制

1.1 三种典型工业固体废弃物的理化性质

赤泥是铝土矿生产氧化铝过程中向外排出的碱性废渣, 呈红褐色^[11], 粒径 0.08~0.25 mm, 比表面积大, 孔隙率高, 碱性大, pH 值约 10~13。从表 1 可看出, 烧结法和联合法赤泥主要化学成

收稿日期: 2022-10-20

作者简介: 邓宗义 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境污染修复研究。

通信作者: 孙体昌 (1958-), 男, 教授, 研究方向为矿物加工与环境工程。

分为CaO和SiO₂，拜耳法赤泥的主要化学成分为Fe₂O₃、CaO和Al₂O₃。赤泥中的Fe主要以赤铁

矿、针铁矿等形式存在，Al主要以三水铝石、一水硬铝石等形式存在。

表1 赤泥的化学组成与含量/%^[12]

Table 1 Chemical composition and content of red mud

赤泥类型	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O
联合法赤泥	5.4~7.5	20~20.5	44~47	6.1~7.5	2.8~3	6~7.7	0.5~0.73
烧结法赤泥	5~7	19~22	44~48	8~12	2~2.5	2~2.5	—
拜耳法赤泥	13~25	5~10	15~31	21~37	0.5~3.7	0.1~10	—

表中“—”表示未检出

粉煤灰是从燃煤电厂的烟道中收集得到的细灰，也称飞灰，粒径为0.5~300 μm，平均小于10 μm，比表面积约1 600~3 500 cm²/g^[13]。粉煤灰的颗粒为珠状或不规则的多孔状，珠状结构中空心微珠占多数，颗粒孔隙率高达50%~80%^[14]。粉煤灰的pH值与含硫量有关，大多数粉煤灰呈碱性。从表2可知，粉煤灰的化学成分主要为Al₂O₃、SiO₂和Fe₂O₃。粉煤灰的结晶相主要有石英、莫来石、赤铁矿、磁铁矿等，其余50%~80%都是SiO₂和Al₂O₃形成的无定形相。

表2 粉煤灰的化学组成和含量/%^[12]

Table 2 Chemical composition and content of fly ash

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O和Na ₂ O	SO ₃	Loss
20~30	40~60	4~10	2.5~7	0.5~2.5	0.5~2.5	0.1~1.5	3~30

钢渣是炼钢过程中产生的熔渣，一般呈块状或粉状，低碱度钢渣孔隙多，比重小，高碱度钢渣密实坚硬。钢渣的主要化学成分为CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃和P₂O₅，由于炼钢设备和炼钢阶段不同，各成分的含量存在较大差异。低碱度钢渣的主要矿物组成是钙镁橄榄石，而高碱度钢渣主要由硅酸二钙、硅酸三钙、蔷薇辉石和RO相组成^[15]。对比分析三种典型工业固体废弃物理化性质可以发现：

(1) 赤泥、粉煤灰的颗粒粒度较细，比表面积大，施入土壤后有利于提供更多的重金属吸附位点。钢渣与赤泥和粉煤灰相比，其粒度较粗，用作土壤钝化剂需要破碎磨细；

(2) 赤泥、粉煤灰和钢渣都是无机碱性物质，施入土壤后可以增强土壤胶体对重金属阳离子的吸附能力并为重金属离子形成沉淀提供碱性环境；

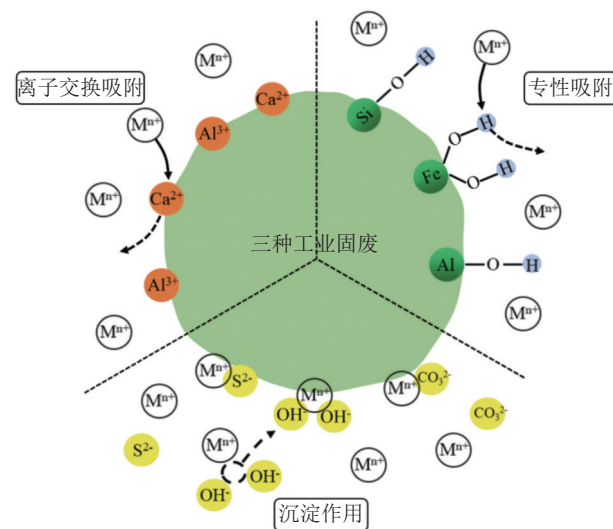
(3) 赤泥、粉煤灰和钢渣富含铁、锰、铝等

氧化物及其水化物，土壤重金属阳离子易与其发生表面络合反应，产生专性吸附；

(4) 赤泥、粉煤灰和钢渣含有一定量的Si、Ca、Mg、K、P等营养元素和植物生长所需微量元素，利于提高土壤养分，改善植物生长。

1.2 三种典型工业固体废弃物钝化土壤重金属的机理

Tessier^[16]提出重金属对土壤的污染程度主要取决于重金属在土壤中的存在状态，将重金属的存在状态分为：可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态，其对环境的危害程度和生物有效性依次降低，钝化修复的核心就是促进高生物有效态重金属向低生物有效态重金属进行转变。研究认为，赤泥、粉煤灰和钢渣主要是通过离子交换吸附、专性吸附、沉淀作用等机制降低土壤重金属的迁移性和生物有效性，钝化机理见图1。



注：图中Mⁿ⁺代表不同化合价的重金属离子

图1 三种典型工业固体废弃物修复机理

Fig.1 Three typical industrial solid waste remediation mechanisms

碱性的赤泥,粉煤灰和钢渣施入土壤后会增加土壤胶体表面负电荷数量,增强土壤胶体对重金属阳离子的静电吸附^[17],产生静电吸附是其他钝化机理发生的前提,而钝化材料丰富的表面结构可以为静电吸附和其他钝化机理的发生提供广阔的作用空间。

(1) 离子交换吸附。离子交换吸附是指重金属离子与钝化材料中的碱土金属离子发生离子交换,该过程是可逆的。Chen 等^[18]通过研究表明,钢渣中的硅酸钙可以通过 Ca^{2+} 与重金属离子发生离子交换。殷飞等^[19]认为 Al^{3+} 可同晶取代钙镁铁等铝硅酸盐中的 Si^{4+} ,进而与重金属阳离子发生离子交换。离子交换吸附发生后,重金属的存在状态还是水溶态或可交换态,生物有效性变化不大,但重金属的迁移性明显下降。

(2) 专性吸附。专性吸附是指重金属离子与钝化材料表面的原子之间形成共价键成为内层络合物,该过程是不可逆的。铁、铝、锰的氧化物及其水化物容易产生专性吸附,层状硅酸盐矿物上裸露的 Al-OH 和 Si-OH 也有产生专性吸附的能力^[20]。较多的研究表明,三种典型工业固废富含的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 具有较多的活性位点,这些活性位点可以和 Cd^{2+} 发生化学专性吸附,进而将其固定在铁铝氧化物的晶格层间^[21]。专性吸附发生后,重金属离子会向铁锰氧化物态和残渣态转化,此时对于降低重金属生物有效性十分有利。

(3) 沉淀作用。赤泥、粉煤灰和钢渣施入土壤之后可以提高土壤 pH 值,当土壤 pH 值 >6 时,重金属离子易生成氢氧化物沉淀或碳酸盐沉淀。除此之外,曹健等^[22]研究表明,重金属离子的沉淀和溶解不仅取决于 pH 值,还和氧化还原电位 Eh 有关,向土壤复施钢渣和生物炭可使土壤呈强还原环境 (-130.4 mv), SO_4^{2-} 可被还原为 S^{2-} ,此时 Cd^{2+} 可以与 S^{2-} 生成 CdS 沉淀。沉淀作用发生后,重金属离子会向碳酸盐结合态转变。沉淀作用是赤泥、粉煤灰和钢渣的主要作用机制。

在实际的修复过程中,土壤中重金属的钝化是多种机理共同作用的结果,而且当赤泥,粉煤灰和钢渣与其他钝化材料复合施用,还会伴随着新的修复机理的引入。赤泥、粉煤灰和钢渣与有机物质联合使用时,有机质中腐殖质表面的极性基团可以和重金属离子发生络合反应,促进重

金属离子向稳定的有机结合态转变。目前也有报道指出,在不引入外源有机质的情况下,赤泥的碱性和 Na^+ 含量可以促进植物根部分泌有机质,但是这种作用是微弱的,稳定的有机络合作用的产生需要依赖外源有机质的加入^[23]。综上所述,三种典型工业固体废弃物单独使用时的修复机理主要为离子交换吸附、专性吸附,沉淀作用。

2 三种典型工业固体废弃物修复污染土壤的效果

2.1 钝化修复对土壤重金属形态的影响

2.1.1 单独施用

单独施用是指只向重金属污染土壤施入赤泥、粉煤灰和钢渣中的一种。

赤泥,粉煤灰和钢渣施入土壤后,碱性物质会和土壤胶体表面所吸附的 H^+ 和 Al^{3+} 等致酸离子发生中和,提高土壤 pH 值。而目前的研究认为,土壤 pH 值是影响有效态重金属含量的主导因素^[24],土壤中有有效态 Cd、Pb、Zn、Cu 含量与 pH 值呈极显著负相关 (pH 值 < 0.01),土壤中有有效态 As 的含量与 pH 值呈正相关,碱性条件下不利于 As 的固定^[25-26]。

土壤的 pH 值与赤泥、粉煤灰和钢渣的施入量密切相关。范美容等^[27]研究表明,对于 Pb、Zn 和 Cd 污染农田,当赤泥施用量为 4%,培育周期为 90 d 时,土壤 pH 值提高 43.04%,可交换态 Pb、Zn、Cd 分别下降 50.19%、47.16% 和 25.70%。王逸轩等^[28]研究发现,修复时间相同,赤泥施加量过大时,土壤碱性较强,此时生物有效态 Pb 不利于向更加稳定的残渣态 Pb 转化。崔红标等^[29]研究了粉煤灰对土壤中 Cd、Cu 的稳定化效果。结果表明:随粉煤灰施用量增加,土壤 pH 值升高、可交换态 Cd、Cu 含量降低,铁锰氧化物态 Cd、Cu 含量增加。当粉煤灰使用量为 2%,培养周期为 60 d 时,污染土壤中的可交换态 Cu、Cd 含量分别降低 35.7% 和 35.9%。从这些报道可以看出提高土壤 pH 值可以降低有效态重金属含量,但土壤 pH 值过高也会带来不利的影响。

与赤泥和粉煤灰相比,钢渣的施入对多种有效态重金属都有一定的钝化效果,尤其是 As。殷飞等^[19]研究了钢渣用量对复合污染土壤 (Pb、

Cd、Cu、Zn、As) 的修复效果。结果表明：钢渣用量为 20%，培养周期为 90d 时，土壤 pH 值可升高至 6.9，此时钢渣对 Cd、Zn、铁型砷的钝化效果最好，土壤中其他 3 种重金属的有效态含量也均能显著降低。黄安林等^[30]研究表明，土壤中的有效态 As 含量与 pH 值呈正相关，施用 0.5%~5% 的钢渣，土壤 pH 值先升高后降低。钢渣用量为 1% 时，有效态 As 钝化率为 58.05%，钝化效果较佳。钢渣可以钝化 As 主要是由于在碱性条件下，其中 Ca^{2+} 大量溶解后会形成无定形的 CaCO_3 ，与 As 发生共沉淀。除此之外，As 也易吸附在钢渣的铁氧化物中^[31]。钢渣提供的碱性也会活化土壤中有有效态 As，但这种作用弱于对 As 的共沉淀和吸附作用。

单独施用赤泥，粉煤灰可以显著提高重金属污染土壤的 pH 值，主要促进可交换态重金属向碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态转变，但当土壤 pH 值过高时，则不利于重金属向更稳定的残渣态转变。而且由于赤泥、粉煤灰和钢渣都不含有机质，因此重金属向更稳定的有机结合态转变的幅度较小。除此之外，处理含 As 的多金属复合污染土壤时，钢渣与赤泥和粉煤灰相比，其钝化效果更好。总体而言，单独施用赤泥，粉煤灰和钢渣中的一种可以降低重金属的生物有效性，但是钝化效果不彻底。

2.1.2 复合施用

复合施用是指将赤泥，粉煤灰和钢渣中的一种与其他钝化材料（如：有机质、磷酸盐等）进行复配后施入重金属污染土壤。

赤泥、粉煤灰和钢渣与有机质复合施用时，一方面可以减弱三种工业固废的碱性，另一方面可以增加土壤有机质含量。有机物质富含的 -COOH、C=O、-OH、-SH 等极性官能团可以作为配位体与重金属离子发生络合，促进高生物有效性重金属向较为稳定的有机结合态转变^[32]。黎大荣等^[33]研究了复合施用蚕沙和赤泥对铅镉污染土壤的修复效果。结果表明：复合施用 3% 蚕沙+1% 赤泥时钝化效果较好，蚕沙可以显著提高土壤有机质含量，促进弱酸提取态 Pb、Cd 向更稳定的可氧化态和残渣态转变。

方雅瑜等^[34]向 Pb、Cd 严重污染的稻田配施有机肥和赤泥后，稻田根际土壤的中的 Pb、Cd 含

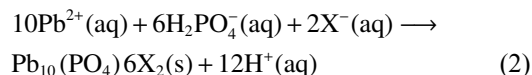
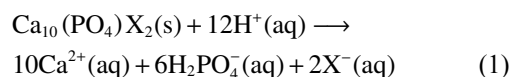
量比单施有机肥或赤泥降低 1.23~11.79 倍和 0.76~1.42 倍。

高卫国等^[21]认为，复合施用堆肥和赤泥对生物有效态 Cd 的稳定效果优于单独施用堆肥或赤泥，但对生物有效态 Zn 的稳定效果则不如单独施用赤泥，其原因是复合施用土壤 pH 值低于单施赤泥，这表明钝化多金属复合污染土壤时，有机肥的配比要根据钝化的重金属类型而定。

将赤泥，粉煤灰和钢渣与其他无机钝化剂复合施用时，不同钝化剂之间可以产生协同作用，从而实现对多金属复合污染土壤的修复。史力争等^[35]研究表明：复合施用 0.5% 赤泥+0.5% FeSO_4 对铅镉砷复合污染土壤重金属钝化效果较佳。赤泥施入土壤后，土壤 pH 值升高，生物有效态 Pb、Cd 含量显著下降。 FeSO_4 施入土壤后，可适当降低土壤 pH 值、抑制 As 的移动性，除此之外还可以与 As 发生络合沉淀作用，降低有效态 As 含量。

李刚等^[36]研究表明，赤泥和磷酸盐复合施用时，残渣态 Pb 的含量随磷酸盐浓度升高而升高。当施入 1/2P+5% 赤泥，修复周期为 30 d 时，土壤中碳酸盐结合态和铁锰氧化物态 Pb 分别下降 6.5% 和 18.5%，残渣态 Pb 上升 30.5%。

赵庆圆等^[37]研究表明，向污染土壤中先施用磷酸钙和腐殖酸，再施用粉煤灰进行修复后，土壤中 CaCl_2 提取态 Pb 和 Cd 下降 49.02% 和 50.11%，DTPA 提取态 Pb 和 Cd 下降 51.49% 和 47.27%，钝化效果优于三种钝化剂同时施入或单独施入。先施用的腐殖酸可以降低土壤的 pH 值，促进磷酸钙溶解，增加速效磷含量。粉煤灰可以中和土壤的酸性，为重金属离子和速效磷反应生成磷酸盐提供碱性环境，见式 1、2，X 为 F、Cl、Br、OH。



复合施用可以弥补赤泥，粉煤灰和钢渣缺少有机质的缺点，从而有效促进土壤重金属向有机结合态和残渣态转变的比例。复合施用还可以向土壤中有针对性地引入其他无机物质以更好的实现对含 As 的多金属复合污染土壤的钝化。

2.1.3 改性处理

改性处理是指使用物理化学等方法改变钝化

材料的物质形态或性质，常用的改性方法有温度改性、酸改性和碱改性^[38]。改性处理不仅可以优化赤泥、粉煤灰和钢渣的颗粒表面物理结构，还能促进颗粒表面释放更多的铝、硅、钙，铁，增加活性吸附位点^[39]。

杨刚等^[40]等使用磷酸对钢渣微粉进行改性处理后制备得到钢渣基固化药剂。研究表明：经磷酸改性后，钢渣颗粒的比表面积提高，孔容增大，丰富的孔结构可以为重金属离子和钢渣提供更大的接触面积。

Lei 等^[41]等将粉煤灰和 Na₂CO₃ 按 1:1 的比例混合煅烧后，粉煤灰中石英和莫来石的晶体结构被破坏，大量的活性位点得到暴露。相关盆栽实验表明，向污染土壤施入 5% 改性粉煤灰，可氧化态 Pb 下降 15.16%，残渣态 Pb 增加 9.92%。改性后的粉煤灰可以促进土壤中的重金属转向更稳定

的存在状态。

赵航航等^[42]以粉煤灰为原料，使用低温碱性技术制备得到中间体 IP 和沸石 ZE。与粉煤灰相比，产品 IP 和 ZE 的孔隙增多，比表面积增大，颗粒表面有 Si-O-C 键和 Al-O-C 键生成，离子交换能力增强。除此之外，产品 IP 和 ZE 的表面碱度提高，重金属离子更易形成氢氧化物沉淀。盆栽实验表明：当 IP 和 ZE 用量为 1.5%，钝化时间为 56 d 时，土壤有效态 Cd 含量分别降低 48.12% 和 47.98%，修复效果均优于粉煤灰。

当赤泥、粉煤灰和钢渣的颗粒结构存在缺陷或稳定态物质含量较高时，可以对赤泥、粉煤灰和钢渣进行适当的改性处理，提高赤泥、粉煤灰和钢渣施入土壤后的可利用率。单独施用、复合施用，改性处理这三种施用方法对土壤中重金属的影响效果对比见表 3。

表 3 三种施用方法钝化土壤重金属的效果对比
Table 3 Comparison of the effects of three application types on soil heavy metals passivation

施用类型	钝化重金属类型	主要钝化机理	对重金属形态影响
单独施用	Pb、Cd、Cu、Zn 等	离子交换吸附、专性吸附、沉淀作用、共沉淀（以钢渣为主）	主要促进可交换态重金属向碳酸盐结合态和铁锰氧化物态转变
复合施用	Pb、Cd、Cu、Zn、As 等	离子交换吸附、专性吸附、沉淀作用、共沉淀（以钢渣为主），有机络合	可提高有机结合态和残渣态重金属比例
改性处理	Pb、Cd、Cu、Zn 等	离子交换吸附、专性吸附、沉淀作用、共沉淀（以钢渣为主）	可提高铁锰氧化物态和残渣态重金属比例

2.2 钝化修复对植物的影响

2.2.1 对植物体内重金属含量的影响

植物体内的重金属含量与土壤中生物有效性重金属含量、根际铁膜，拮抗作用等因素有关。向重金属污染土壤施入适量的赤泥、粉煤灰和钢渣对植物体内重金属含量的降低是有益的。

黄蔼霞等^[25]研究表明，菜心中重金属含量与土壤中有有效态重金属含量呈显著正相关，施用赤泥后土壤中的有效态重金属含量降低，这直接减少了植物根部对重金属的吸收。杨俊兴等^[43]研究表明，赤泥含有的铁氧化物可以增加水稻根表和根际铁膜厚度，加强根表和根际铁膜对 Cd 的吸收。相关盆栽实验也证明，施入赤泥后，水稻体内的 Cd 在铁膜上的沉积量会增大。拮抗作用是一种重金属元素会阻碍植物对另一种重金属元素的吸收。赤泥，粉煤灰和钢渣中的 Ca²⁺会与土壤中的 Cd²⁺产生拮抗作用，竞争吸附植物的根际吸收位点，从而降低作物体内的重金属元素累积^[42-43]。Zhang 等^[44]认为 Si 可以在植物细胞壁中发生沉积

以阻止重金属通过根部向芽的运输。

2.2.2 对植物生长情况的影响

植物的生长与土壤钝化剂的施入量呈二次相关，适当的施用钝化剂可以提高植物的生物量和植物的产量^[25]。赤泥，粉煤灰和钢渣施入土壤后，可以减轻植物受到的酸性胁迫和重金属胁迫并增加根部微生物活性。

周睿等^[45]等研究表明添加赤泥可以减轻重金属对植物根系生长的抑制作用。Wu 等^[46]研究表明，Si 可以通过调节小麦根系中的木质素的发育来降低 Cd 对植物生长的毒性。吴家华等^[47]研究指出，将粉煤灰施入白浆土后，可以提高芽孢菌（促进草炭腐殖化）、青霉菌（提高微生物抗性），固氮微生物的生长。此外，Xu 等^[48]研究表明，赤泥施入土壤后可以提高植物体内叶绿素含量，增加叶面的光能吸收能力，提高光合效率，促进植物生长。

赤泥，粉煤灰和钢渣对几种植物体内重金属含量及生长情况的影响见表 4。

表 4 三种钝化剂对植物体内重金属含量及生长情况的影响
Table 4 Effects of three passivators on heavy metal content and growth of plants

钝化剂种类及用量		植物种类	植物体内重金属含量/%	植物生长情况
赤泥	3%赤泥+1%蚕沙	小白菜	Cd、Pb、Zn分别降低70.45%, 42.46%和29.19% ^[33]	株高和生物量得到提高
	5.0 g/kg土	水稻	糙米中Cd、Pb、Zn分别降低29.54%,21.23%和12.05% ^[39]	产量提高10.34%
	1%赤泥	水稻（浙优12）	根、秸秆、籽粒中的Cd降低40.2%,48.8%和66.7% ^[43]	—
	2.5 mg/kg	菜心	菜心中Cd、Pb、Cu、Zn分别降低68.6%,87.%,76.65%和79.1% ^[25]	茎叶干重增加10.07倍
	3%赤泥	小麦	—	小麦总根长、总体积和总表面积分别增加88.23%,90.32%和75% ^[45]
粉煤灰	20 g/kg	小白菜	Cu、Zn、Pb、Cr分别降低57%,66%,53%,54% ^[49]	鲜重生物量,株高,发芽率均有提高
	1.5%改性粉煤灰（IP）	印度芥菜	地上部Cd降低37.51% ^[42]	鲜重量和株高分别提高20%和42.44%
钢渣	3.0 g/kg	水稻（黄花占）	稻米中Cd、Pb分别降低63.8%和73.1% ^[24]	产量提高25.6%
	0.6%钢渣+0.15%生物炭	杂交水稻（天优998）	水稻糙米Cd、As分别降低41.9%和20% ^[22]	稻谷产量增加31%

注：表中“—”表示参考文献中未提及

施用赤泥、粉煤灰和钢渣等钝化剂可以显著降低植物体内的重金属含量并促进植物生长，但是对于重度污染土壤，这种修复效果并不显著。田杰等^[50]通过盆栽实验表明，当赤泥施用量为12.5 g/kg 土时，水稻糙米中 Zn、Cd、Pb 含量的降幅分别为 29.19%，70.45% 和 42.46%，钝化效果最为显著，但此时水稻糙米中的 Zn，Cd 和 Pb 含量仍超过国家粮食卫生标准。继续增加赤泥施用量时，土壤碱性较高，不利于水稻的生长。方雅瑜等^[35]通过大田正交实验也证实了对于重金属严重污染的稻田（Cd 超标 65 倍，Pb 超标 7 倍），赤泥等碱性钝化剂对糙米中重金属含量的钝化效果是有限的。因此，赤泥、粉煤灰和钢渣更加适用于钝化中低污染程度的土壤。

3 存在问题与展望

赤泥，粉煤灰和钢渣施入 Cd、Pb、Cu、Zn 等重金属污染土壤后可以显著提高污染土壤的 pH 值、促进高生物有效性重金属向低生物有效性重金属转变、降低农田重金属污染程度、提高土壤养分，改善植物的生长环境。总体而言，赤泥，粉煤灰和钢渣库存量大，来源广泛，价格低廉，将其用于农田污染土壤的治理，可以拓宽工业固废的利用方向。尽管目前使用赤泥，粉煤灰和钢渣做为重金属污染土壤的钝化剂已经取得了一定进展，但仍有以下问题亟待解决完善：

（1）单独施用时不利于有效态重金属的深度钝化。赤泥、粉煤灰和钢渣都属于碱性无机物质，向污染土壤单独施用这三种碱性钝化剂时，钝化机理主要是沉淀作用和吸附作用，生物有效态重金属多向碳酸盐结合态和铁锰氧化物态重金属转化，而向有机结合态和残渣态重金属转化的幅度较小。为了更好地促进高生物有效态重金属向更加稳定的形态转化，应积极探索赤泥，粉煤灰和钢渣与其他钝化材料（如有机质，磷酸盐）联合使用的效果。同时，可以对赤泥，粉煤灰和钢渣进行适当的改性，优化颗粒表面形貌并增加活性位点，增强钝化效果。

（2）赤泥和粉煤灰对含 As 的多金属复合污染土壤钝化效果不佳。实际的土壤污染往往是多金属复合污染，使用钝化剂钝化一种重金属的同时可能会活化另一种重金属。赤泥和粉煤灰施入土壤后可以提高土壤 pH 值，这对于钝化有效态 Cd、Pb、Zn、Cu 是有利的，但对有效态 As 的钝化是不利的。与赤泥和粉煤灰不同，钢渣可以通过共沉淀作用和吸附作用有效钝化土壤中的有效态 As。在使用赤泥和粉煤灰处理含 As 的多金属复合污染土壤时，可以向土壤中引入钢渣，发挥多种钝化材料联合使用的优点。

（3）钝化修复的稳定性需长期观测。钝化修复并不是将重金属从土壤中移除，仅是降低了重金属的生物有效性。如果土壤的 pH 值、Eh、有机

质含量、微生物数量等指标发生变化时,已经被稳定的重金属会再次溶解到土壤中,引起二次污染。因此对土壤中重金属存在状态、含量及植物体内重金属含量进行长期观测是十分必要的。

(4) 三种工业固废本身的环境效应。赤泥、粉煤灰和钢渣本身也是污染物,将它们作为外源物质引入土壤时,会带来一些潜在风险,如用量过高时造成植物无法正常生长。因此,施用赤泥,粉煤灰和钢渣对污染土壤进行修复前,需要进行完善的环境风险评估以确定合适用量。

参考文献:

- [1] 罗妍,黄艺,余大明,等. 东北典型煤矿区重金属环境评价与分析[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):50-58.
- LUO Y, HUANG Y, YU D M, et al. Environmental assessment of heavy metals in typical coal mining areas in northeast China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):50-58.
- [2] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9):1689-1692.
- CHEN N C, ZHENG Y J, HE X F, et al. Analysis of the report on the national general survey of soil contamination[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9):1689-1692.
- [3] 宋文,成少平,迟晓杰,等. 重金属污染土壤修复遥感监测研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):21-28.
- SONG W, CHENG S P, CHI X J, et al. Research progress on remediation of heavy metal contaminated soil monitored by remote sensing[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):21-28.
- [4] 艾艳君,卢赛,李富平,等. 施加污泥堆肥对铅锌尾矿中黑麦草长势及重金属稳定性影响[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):29-35.
- AI Y J, LU S, LI F P, et al. Effect of sewage sludge compost addition on stabilization of heavy metal and growth of ryegrass in lead/zinc tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):29-35.
- [5] 陶雪,杨琥,季荣,等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. *土壤*, 2016, 48(1):1-11.
- TAO X, YANG H, JI R, et al. Stabilizer and its application in remediation of heavy metal contaminated soil[J]. *Soils*, 2016, 48(1):1-11.
- [6] Hua Y M, Heal K V, Friesl-Hanl W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325:17-30.
- [7] Ram L C, Masto R E. Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 128:52-74.
- [8] 朱李俊,吴永津,金强,等. 钢渣应用于酸性轻中度重金属污染土壤治理研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2014(5):5-10.
- ZHU L J, WU Y J, JIN Q, et al. Research progress in the application of steel slag to the treatment of soil contaminated by acid light to moderate heavy metals[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(5):5-10.
- [9] 十部委联合印发《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》[J]. *中国有色金属*, 2021(8): 24.
- Ten ministries and commissions jointly issued 《The guiding opinions on the comprehensive utilization of bulk solid waste during the 14th Five-Year Plan period》[J]. *China Nonferrous Metals*, 2021(8): 24.
- [10] 齐建国. 发展工农业复合循环经济抢占经济和社会制高点[J]. *再生资源与循环经济*, 2010, 3(10):4-6.
- QI J G. Develop industrial and agricultural compound circular economy to seize the commanding heights of economy and society[J]. *Recyclable Resources and Circular Economy*, 2010, 3(10):4-6.
- [11] 朱晓波,李望,管学茂. 赤泥综合利用研究现状及分析[J]. *矿产综合利用*, 2016(1):7-10.
- ZHU X B, LI W, GUAN X M. Research status of comprehensive utilization of red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(1):7-10.
- [12] 张一敏. 二次资源利用[M]. 长沙:中南大学出版社, 2010.
- ZHANG Y M. Secondary resource utilization[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [13] 张汉鑫,李慧,谢珊珊,等. 粉煤灰处理及资源利用[J]. *矿产综合利用*, 2018(5):25-27.
- ZHANG H X, LI H, XIE S S, et al. Treatment and resource application of fly ash[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(5):25-27.
- [14] 康秦豪,毛笑. 粉煤灰特性及其资源化利用中存在的问题探讨[J]. *粉煤灰综合利用*, 2020, 34(4):107-111.
- KANG Q H, MAO X. Discussion on the characteristics of fly ash and the problems in its resource utilization[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2020, 34(4):107-111.
- [15] 姚娜,李荣,张利武. SiO_2 对钢渣矿相组成的影响[J]. *矿产综合利用*, 2018(4):137-139.
- YAO N, LI R, ZHANG L W. The influence of SiO_2 on mineral phases[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):137-139.
- [16] Tessier A, Campbell P, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [17] 刘振刚,夏宇,孟芊含,等. 生物质炭材料修复重金属污染土壤的研究进展:修复机理及研究热点分析[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(4):1140-1148.

- LIU Z G, XIA Y, MENG Y H, et al. Research advances in biomass-based carbon materials for remediation of heavy metal contaminated soil: Immobilization mechanism and analysis of related studies[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(4):1140-1148.
- [18] Chen G L, Yang L Y, Chen J, et al. Competitive mechanism and influencing factors for the simultaneous removal of Cr(III) and Zn(II) in acidic aqueous solutions using steel slag: batch and column experiments[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 230(SEP.1):69-79.
- [19] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(3):438-448.
- YIN F, WANG H J, LI Y Y, et al. Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3):438-448.
- [20] 吕贻忠. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- LYU Y Z. *Soil Science and Technology*[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2006.
- [21] 高卫国, 黄益宗, 雷鸣. 添加堆肥和赤泥对土壤生物有效性 Cd 和 Zn 的影响[J]. *环境工程学报*, 2008(1):78-82.
- GAO W G, HUANG Y Z, LEI M. Effects of adding compost and red mud on soil bioavailability of Cd and Zn[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2008(1):78-82.
- [22] 曹健, 陈喆, 吴箬, 等. 基施钢渣及生物炭结合水分管理阻控水稻镉砷吸收研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(7):1475-1483.
- CAO J, CHEN Z, WU Q, et al. Mitigation of cadmium and arsenic in rice plant by soil application of steel slag and/or biochar with water management[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1475-1483.
- [23] 邓敏, 程蓉, 舒荣波, 等. 攀西矿区典型重金属污染土壤化学-微生物联合修复技术探索[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):1-9.
- DENG M, CHENG R, SHU R B, et al. Exploration of chemical-microbial remediation technology for soil contaminated by typical heavy metals in Panxi mining area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):1-9.
- [24] 邓腾灏博, 谷海红, 仇荣亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(3):455-460.
- DENG T H B, GU H H, QIU R L. Ameliorative effects of steel slag application on multi-metal contaminated soil and heavy metal uptake of rice[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3):455-460.
- [25] 黄蔼霞, 许超, 吴启堂, 等. 赤泥对重金属污染红壤修复效果及其评价[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(1):267-272.
- HUANG A X, XU C, WU Q T, et al. Remediation effects and their evaluation of red mud amendment in heavy metal polluted red soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(1):267-272.
- [26] Lee S H, Lee J S, Choi Y J, et al. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8):1069-1075.
- [27] 范美蓉, 罗琳, 廖育林, 等. 赤泥对重金属污染稻田土壤 Pb、Zn 和 Cd 的修复效应研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(6):3298-3300+3330.
- FAN M R, LUO L, LIAO Y L, et al. Effect of red mud on remediation of Pb, Zn and Cd in heavy metal contaminated paddy soil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(6):3298-3300+3330.
- [28] 王逸轩, 田婧宜, 陈玉成. 赤泥对污染土壤中铅形态转化的影响分析[J]. *南方农业*, 2018, 12(17):188-191.
- WANG Y X, TIAN J Y, CHEN Y C. Analysis of the influence of red mud on the form transformation of lead in contaminated soil[J]. *South China Agriculture*, 2018, 12(17):188-191.
- [29] 崔红标, 吴求刚, 张雪, 等. 粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化[J]. *土壤*, 2016, 48(5):971-977.
- CUI H B, WU Q G, ZHANG X, et al. The stabilization of copper and cadmium in contaminated soil by fly ash[J]. *Soils*, 2016, 48(5):971-977.
- [30] 黄安林, 刘桂华, 柴冠群, 等. 不同钝化材料对农田土壤中砷的钝化效果研究[J]. *中国农学通报*, 2021, 37(1):100-107.
- HUANG A L, LIU G H, CHAI G Q, et al. Effect of different passivation materials on arsenic in farmland soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2021, 37(1):100-107.
- [31] Oh C, Rh Ee S, Oh M, et al. Removal characteristics of As(III) and As(V) from acidic aqueous solution by steel making slag[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 213-214:147-155.
- [32] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(7):1441-1453.
- CAO X D, WEI X X, DAI G L, et al. Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: a review[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(7):1441-1453.
- [33] 黎大荣, 杨惟薇, 黎秋君, 等. 蚕沙和赤泥用于铅镉污染土壤改良的研究[J]. *土壤通报*, 2015, 46(4):977-984.
- LI D R, YANG W W, LI Q J, et al. Application of silkworm excrement and red mud for soil remediation contaminated by lead and cadmium[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46(4):977-984.
- [34] 方雅瑜, 邹慧玲, 尹晓辉, 等. 赤泥和有机肥对镉、铅在水稻中吸收分布的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(5):466-476.

- FANG Y Y, ZOU H L, YIN X H, et al. Effects of red-mud and organic fertilizer on cadmium and lead absorption and distribution in rice[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(5):466-476.
- [35] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. *中国科学院大学学报*, 2018, 35(5):617-626.
- SHI L Z, CHEN H K, WU C, et al. Effects of red mud and the combinations on lead, cadmium, and arsenic availability in contaminated soil[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2018, 35(5):617-626.
- [36] 李刚, 谭秀益, 陈峻峰. 磷赤泥颗粒对污染土壤中铅的钝化效应研究[J]. *湖南农业科学*, 2013(11):37-41.
- LI G, TAN X Y, CHEN J F. Passivation effect of phosphorus-contained red mud particles on Pb in the contaminated soil[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2013(11):37-41.
- [37] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤[J]. *环境科学*, 2018, 39(1):389-398.
- ZHAO Q Y, LI X M, YANG Q, et al. Passivation of simulated Pb-and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly Ash[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1):389-398.
- [38] 闫英师, 李玉凤, 赵礼兵. 改性钢渣吸附重金属离子的研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):8-13.
- YAN Y S, LI Y F, ZHAO L B. Research status of heavy metal ions adsorption by modified steel slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):8-13.
- [39] 朱晴, 罗惠莉, 吴根义, 等. 改性赤泥-沸石修复材料对土壤中镉的稳定化研究[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(5):907-912.
- ZHU Q, LUO H L, WU G Y, et al. Stabilization of cadmium in soil using modified red mud-zeolite composite material[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):907-912.
- [40] 杨刚, 李辉, 龙涛, 等. 钢渣基固化药剂对重金属土壤修复机理的研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(3):26-29.
- YANG G, LI H, LONG T, et al. Research on remediation mechanism of heavy metal soil by steel slag based solidification agent[J]. *Non-Metallic Mines*, 2016, 39(3):26-29.
- [41] Lei C, Chen T, Zhang Q Y, et al. Remediation of lead polluted soil by active silicate material prepared from coal fly ash[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 206(21):111409.
- [42] 赵航航, 杨阳, 黄训荣, 等. 低温改性粉煤灰对土壤镉的钝化修复研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(8):1642-1650.
- ZHAO H H, YANG Y, HUANG X R, et al. Remediation effects of a new type of low-temperature-modified fly ash on Cd-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8):1642-1650.
- [43] 杨俊兴, 郭庆军, 郑国砥, 等. 赤泥条件下水稻根际铁膜形成及镉吸收机理研究[J]. *生态环境学报*, 2016, 25(4):698-704.
- YANG J X, GUO Q J, ZHENG G D, et al. Effects of red mud on iron plaque formation in rhizosphere and cadmium uptake of rice grown in Cd-polluted soils[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2016, 25(4):698-704.
- [44] Zhang C C, Wang L J, Nie Q, et al. Long-term effects of exogenous silicon on cadmium translocation and toxicity in rice(*Oryza sativa* L.) [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 62(3):300-307.
- [45] 周睿, 魏建宏, 罗琳, 等. 赤泥添加对石灰性土壤中 Pb、Cd 形态分布及小麦根系的影响[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4):2560-2567.
- ZHOU R, WEI J H, LUO L, et al. Effects of red mud addition on fractions of Cd, Pb and wheat root growth in calcareous soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(4):2560-2567.
- [46] Wu J W, Mock H P, Giehl R, et al. Silicon decreases cadmium concentrations by modulating root endodermal suberin development in wheat plants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 364(FEB.15):581-590.
- [47] 吴家华, 刘宝山, 董云中, 等. 粉煤灰改土效应研究[J]. *土壤学报*, 1995(3):334-340.
- WU J H, LIU B S, DONG Y Z, et al. Study on soil improvement effect of fly ash[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995(3):334-340.
- [48] Xu Z M, Lu Z Y, Zhang L S, et al. Red mud based passivator reduced Cd accumulation in edible amaranth by influencing root organic matter metabolism and soil aggregate distribution[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275.
- [49] 欧根能, 宁平, 杨月红, 等. 污泥、粉煤灰和石灰改良土壤对小白菜的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(8):84-88.
- OU G N, NING P, YANG Y H, et al. Effects of soil improvement with sudge, fly ash and lime on pakchoi[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(8):84-88.
- [50] 田杰, 罗琳, 范美蓉, 等. 赤泥对污染土壤中 Cd、Pb 和 Zn 形态及水稻生长的影响[J]. *土壤通报*, 2012, 43(1):195-199.
- TIAN J, LUO L, FAN M R, et al. Effects of red mud on the forms of Cd, Pb and Zn in contaminated soil and the growth of rice[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(1):195-199.

(下转第 110 页)

Adsorption Performance of Modified Diatomite for Heavy Metal Ions in Wastewater

QIN Na¹, LIU Xinmin²

(1. Shanxi Conservancy Technical Institute, Taiyuan 030032, Shanxi, China; 2. School of Civil and Architectural Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: This is an article in the field of mining engineering. The diatomite was modified with sodium dodecyl sulfonate and ferroferric oxide, and the influence of external factors on the adsorption effect was analyzed. And the experiment of the phase composition change and the microstructure change after the modified diatomite adsorbs heavy metal ions was carried out. The results show that when the modified diatomite content is 4 g/L, the adsorption time is 40 min, the temperature is set to 30 °C, the pH value is set to 5, and the initial concentration is set to 200 mg/L, the adsorption of the modified diatomite is relatively good. The fitting degree of the Freundlich model to the test curve is above 0.90, and the fitting degree of the Langmuir model to the test curve is below 0.9, which shows that the Freundlich isotherm adsorption model is more suitable for the change law of the adsorption of heavy metal lead ions on modified diatomite. There is no significant difference in the characteristic diffraction peaks of the XRD pattern before and after the adsorption of lead ions on the modified diatomite. Only the peak intensity of the diffraction peak is reduced. However, the other mineral components inside the modified diatomite remain unchanged and the structure does not change significantly. This also shows that modified diatomaceous earth can effectively adsorb lead ions in sewage. However, the adsorption process is basically physical adsorption.

Keywords: Mining engineering; Modified diatomite content; Adsorption time; Temperature; pH value; Initial concentration; Adsorption capacity

////////////////////////////////////
(上接第 98 页)

Research Progress of Three Typical Industrial Solid Wastes Passivated Heavy Metal Contaminated Soils

DENG Zongyi^{1,2}, ZHU Lixin², SUN Tichang¹, HAN Wenli^{1,2}, LIAN Xiaoxiao¹, XU Hongda¹

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Nanjing Academy of Resources and Ecology Sciences, Nanjing 210000, Jiangsu, China)

Abstract: This is an article in the field of environmental engineering. The problem of soil heavy metal pollution is closely related to the security of arable land area and food security in China, and the application of industrial solid waste to passivate heavy metal contaminated soil is a low-cost and high-yield solution. This article combs the progress of research on the passivation of heavy metal contaminated soil by three typical industrial solid wastes, namely, red mud, fly ash and steel slag, systematically reviews the effects of red mud, fly ash and steel slag on the occurrence form of heavy metals in soil and crop growth, and analyzes the disadvantages and potential problems in the use of red mud, fly ash and steel slag as soil passivation agents.

Keywords: Industrial solid waste; Heavy metals; Soil; Passivation repair; Environmental engineering