

生态环境

高炉矿渣与磷酸盐复配材料对 Cu、Pb、Zn 污染土壤的钝化效果研究

殷皓¹ 娄伟¹ 王琳玲^{1,2} 陈静^{1,2} 周自力¹ 曹亚锋¹ 卢琦³

(1. 湖南省工业固废资源化与安全处置工程技术研发中心(湖南省和清环境科技有限公司), 湖南长沙 410032;

2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北武汉 430074;

3. 黄石市生态环境局大冶市分局, 湖北大冶 435100)

[摘要] 选取湖北某矿区重金属污染土壤,通过钝化实验和金属赋存形态分析实验探究了经高炉矿渣(BFS)及其与磷酸二氢钾(MKP)的复配材料修复前后重金属 Cu、Pb、Zn 的浸出毒性及赋存形态的变化情况。结果表明,BFS-MKP 复配材料对土壤的钝化效果优于 BFS 单独处理,BFS-MKP 复配材料对土壤中 Cu、Pb 的钝化效果要优于 Zn,针对 Cu、Pb 的钝化效率最高分别达到 86.1% 与 88.2%。此外,BFS-MKP 复配材料可以促进土壤中活性较高形态的 Cu、Pb 向较稳定的形态转化。添加复配材料并养护 28 d 后,土壤中可交换态 Cu、Pb 含量占比可分别从 16.6%、22.7% 最低降至 0.6%、4.3%,而残渣态 Cu、Pb 含量占比可分别从 64.3%、41.7% 最高升至 89.3%、81.9%。

[关键词] 高炉矿渣;磷酸二氢钾;钝化;赋存形态分析;重金属

[中图分类号] X756

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)04-0078-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.014

0 前言

随着我国矿产资源开发工作日益频繁,开采过程中的浸矿、选矿等活动会向矿区土壤释放大量重金属,导致矿区土壤重金属污染问题越来越严重^[1-3]。据统计,我国因矿山开采而被直接或间接破坏的土壤面积超过 1 万 km²^[4]。此外,由于矿山环境中常存在多种重金属共生现象,矿区土壤污染常是多

种重金属复合污染^[5-6]。基于矿区重金属污染土壤具有体量大和污染复杂等问题,亟需进行修复。

目前常用的修复技术包括化学钝化技术、淋洗技术、生物修复技术等。其中,化学钝化技术因其具有成本低、工程量小、效率高等优势被广泛应用^[7]。钝化技术通过向土壤中投加钝化材料,通过材料与土壤中重金属发生吸附、配合、沉淀等一系列反应,降低重金属在土壤环境中的生物有效性^[8]。该技术的关键在于钝化材料的选择,现阶段工程上常用石灰对污染土壤进行钝化修复。Limbo 等^[9]利用石灰将重金属污染土壤中可交换态的 Cd、Zn 向碳酸盐结合态转变,但石灰会大幅改变土壤体系的 pH 值,加重土壤的盐碱化程度,因此,需要寻找一种更加绿色环保的钝化材料来修复矿区土壤。

近些年,工业固废材料的资源化利用受到了众多学者的关注,高炉矿渣(BFS)是冶炼生铁过程中高炉排出的一种工业固体废物,因其具有潜在胶凝特性和火山灰活性等特点^[10],可能具备钝化重金属的能力。目前已有文献报道 BFS 可以通过吸附作用降低水溶液中重金属含量^[11-12],但其针对矿区重

[收稿日期] 2024-04-16

[作者简介] 殷皓(1998—),男,硕士,研究方向:固废资源化与安全处置。

[通信作者] 王琳玲(1976—),女,博士,教授,研究方向:固废资源化与安全处置及土壤修复。

[引用格式] 殷皓,娄伟,王琳玲,等.高炉矿渣与磷酸盐复配材料对 Cu、Pb、Zn 污染土壤的钝化效果研究[J].绿色冶金,2024,40(4):78-84.

YIN Hao, LOU Wei, WANG Linling, et al. Research on passivation effect of compound material of blast furnace slag and phosphate on soil contaminated by Cu, Pb and Zn[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 78-84.

金属污染土壤的钝化修复效果却尚未可知。此外,含磷材料也是钝化材料中具有应用前景的一种^[13-14]。Seshadri等^[15]研究表明,磷酸氢二铵、天然磷酸盐岩等材料可以有效降低重金属Cd、Pb、Zn的生物有效性。尽管以上两种材料对重金属污染土壤具有钝化修复作用,但也存在一定的局限性,如BFS作为一种固体废物,其本身可能就含有重金属污染物,投加到土壤中存在二次污染风险,所以在使用前需要分析材料本身的安全性;磷酸盐材料的投加如果过量可能会造成土壤中磷素流失^[16],因而使用时需要控制添加量。

本文以湖北省某尾矿库污染土壤为例,以BFS作为钝化材料,并选取磷酸二氢钾(MKP)作为磷基

材料与BFS进行复配,研究BFS与MKP的用量和配比对矿区污染土壤中重金属Cu、Pb、Zn的钝化效果及赋存形态的影响,以期实现工业固废材料的资源化利用和多种重金属的同步钝化,为矿区土壤的钝化修复材料的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤样品与钝化材料

矿区污染土样取自湖北省某已闭库尾矿库周边的表层土壤,自然风干后磨细过10目筛备用。BFS来源于武汉钢铁厂,磨细至过100目筛备用;MKP为分析纯,购自于国药集团化学试剂有限公司。

矿区土壤与BFS的基本理化性质见表1。

表1 矿区土壤及高炉矿渣中各元素总量

样品	pH	Cu	Pb	Zn	Ca	Fe
污染土壤	8.26	1.6×10^3	2.2×10^3	2.8×10^3	—	—
高炉矿渣	9.92	4.1	14.9	30.6	8.7×10^4	1.4×10^3
当地土壤背景值 ^[17]	—	30.7	26.7	79.7	—	—
建设用地风险筛选值	—	1.8×10^4	800	—	—	—

由表1可知,矿区土壤pH值为8.26,呈碱性;其中重金属Cu、Pb、Zn的含量是当地土壤背景值的35.1~82.4倍,其中Pb含量是建设用地风险筛选值2.75倍;BFS的pH值为9.92,呈碱性,其中重金属Cu、Pb、Zn的含量均低于当地土壤背景值,说明造成二次污染的风险较低;此外,由于BFS含有一定量的Ca、Fe,因此可能具有钝化重金属的能力^[18]。

1.2 分析测试方法

矿区土壤和BFS中重金属总量参考《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017),经微波消解后使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES, Optima 8300, 美国Perkin Elmer)进行浓度测定;重金属浸出毒性参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ 300—2007),使用醋酸浸提剂(pH值为2.64)以液固比20:1浸提18h后进行ICP-OES检测分析。

1.3 土壤钝化实验设计

根据前期实验并结合实际工程中钝化材料的添加量,实验设计钝化材料的浓度梯度设置见表2。

为探究BFS及其与MKP复配材料对矿区土壤中重金属Cu、Pb、Zn的钝化效果,将矿区土壤与钝化材料混匀,添加去离子水,保持土壤含水量为30%,置于通风干燥处养护,分别在第3、7、28d取

样检测土壤中重金属Cu、Pb、Zn的浸出浓度。同时设置不添加钝化材料的对照组(CK),每组设置2个平行。

表2 钝化材料添加比例及添加量

材料种类	MKP添加量/%	BFS添加量/%
BFS	—	1
	—	3
	—	5
BFS + MKP	0.1	4.9
	0.5	4.5
	1	4
	2	3

采取BCR连续提取法分析修复前后土壤中Cu、Pb、Zn的赋存形态^[19-20]。准确称取1.00g过10目筛土样置于50mL离心管中,赋存形态提取具体步骤见表3。通过ICP-OES测定Cu、Pb、Zn不同赋存形态含量,计算不同赋存形态Cu、Pb、Zn所占比例。采用钝化效率(PE)评价钝化材料对矿区土壤中Cu、Pb、Zn的钝化效果,计算见式(1)。

$$PE = \left(1 - \frac{c_i}{c_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为未经钝化处理的土壤中重金属的浸出浓度,mg/L; c_i 为经钝化处理后土壤中重金属的浸出

表3 BCR 分级提取法

步骤	赋存形态	提取试剂	反应条件
1	弱酸提取态	40 mL 0.11 mol/L HAc	25 °C, 振荡 16 h
2	可还原态	40 mL 0.5 mol/L NH ₂ OH·HCl ①10 mL 30% H ₂ O ₂ , pH = 2~3	25 °C, 振荡 16 h 85 °C, 振荡 16 h
3	可氧化态	②10 mL 30% H ₂ O ₂ , pH = 2~3 ③50 mL 1 mol/L NH ₄ Ac	85 °C, 振荡 16 h 25 °C, 振荡 16 h
4	残渣态	HF + HCl + HNO ₃	消解至清澈透明

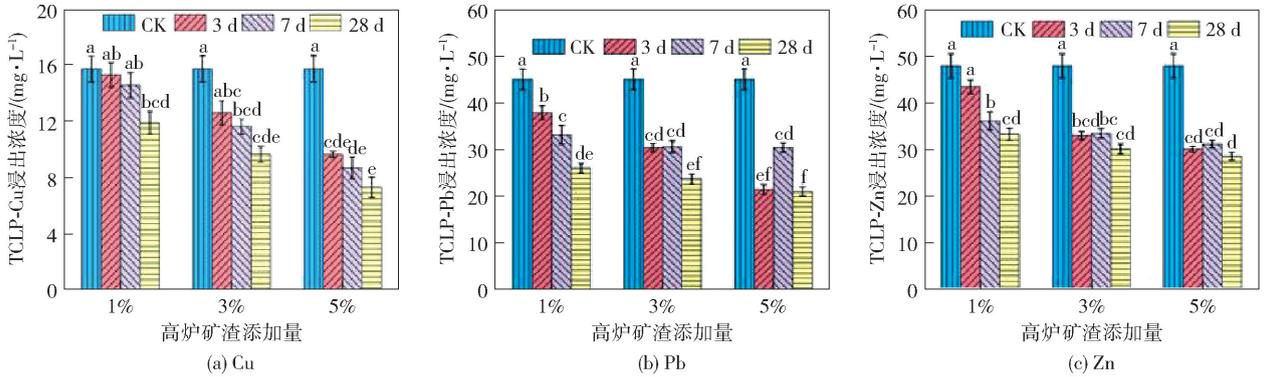


图1 高炉矿渣钝化前后土壤中 TCLP 提取态 Cu、Pb、Zn 的浓度变化

量的增加, Cu、Pb、Zn 的浸出浓度呈逐步下降的趋势。向矿区土壤中加入 1% 的 BFS 并养护 3 d 后, 土壤中 Cu、Pb、Zn 的浸出浓度分别从 15.7 mg/L、45.1 mg/L、48.0 mg/L 降低至 15.3 mg/L、37.9 mg/L、43.5 mg/L, 分别降低了 4.3%、2.6%、3.5%; 当 BFS 添加量增加至 5% 后, Cu、Pb、Zn 的浸出浓度进一步降低至 9.62 mg/L、21.5 mg/L、30.1 mg/L, 钝化效率分别为 37.1%、52.3%、37.3%。BFS 降低重金属浸出浓度的机制主要包括物理包覆及吸附作用, 一方面 BFS 通过水化反应生成硅酸盐或钙盐凝胶, 随着水化反应的持续进行, 凝胶物质不断沉积硬化, 重金属会被封存在硬化物质中^[21]; 另一方面, BFS 具有一定吸附能力, 可以吸附水中 Cu、Pb、Zn 等多种重

浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 高炉矿渣钝化矿区土壤的效果

经 BFS 钝化前后土壤中 TCLP 提取态 Cu、Pb、Zn 浓度变化情况如图 1 所示。

由图 1 可知, BFS 会显著降低土壤中重金属 Cu、Pb、Zn 的浸出浓度 ($p < 0.05$)。随着 BFS 添加

金属离子^[22-23]。

养护时间对 Cu、Pb、Zn 的浸出浓度也有一定影响。当 BFS 添加量为 1%, 养护时间从 3 d 延长至 28 d 时, Cu、Pb、Zn 的浸出浓度从 15.3 mg/L、37.9 mg/L、43.5 mg/L 进一步降低至 11.9 mg/L、26.1 mg/L、33.3 mg/L, 分别降低了 22.3%、31.3%、23.5%。因此, 延长养护时间有利于提高 BFS 对矿区土壤的钝化效率。

2.2 高炉矿渣-磷酸盐联合钝化矿区土壤的效果

高炉矿渣-磷酸二氢钾 (BFS-MKP) 联合钝化前后土壤中 TCLP 提取态 Cu、Pb、Zn 浓度变化情况如图 2 所示。

由图 2 可知, BFS-MKP 复配材料对土壤中 Cu、

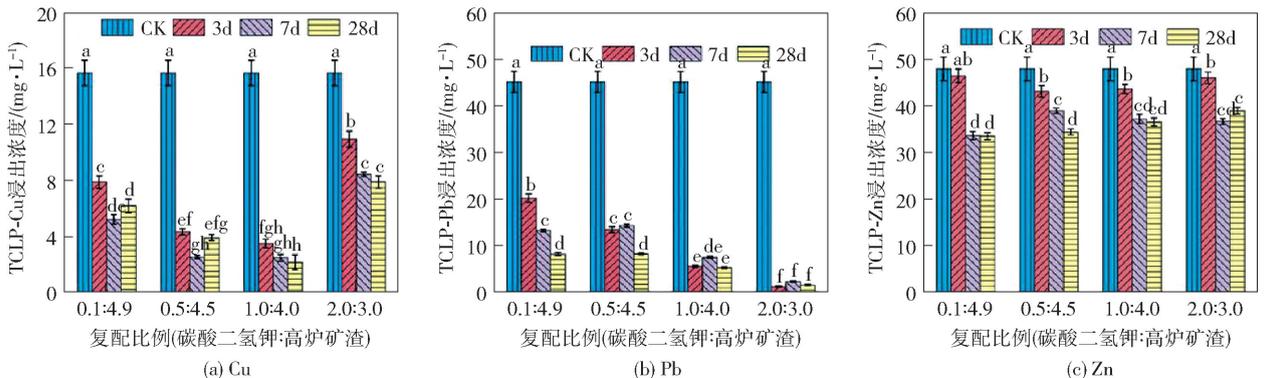


图2 高炉矿渣-磷酸二氢钾钝化前后土壤中 TCLP 提取态 Cu、Pb、Zn 的浓度变化情况

Pb钝化效果较好,对Zn的钝化效果一般。随BFS-MKP复配材料中MKP占比的增加,Cu浸出浓度呈先降后升的趋势,Pb浸出浓度呈逐步下降的趋势,Zn浸出浓度变化幅度较小。向土壤中加入4.9% BFS+0.1% MKP并养护3 d后,土壤中Cu、Pb、Zn的浸出浓度分别从15.7 mg/L、45.1 mg/L、48.0 mg/L降低至7.89 mg/L、20.2 mg/L、46.5 mg/L,分别降低了49.7%、55.1%、3.1%。当MKP占比增加至1%后,Cu、Pb的浸出浓度进一步降低至3.5 mg/L、5.6 mg/L,钝化效率分别达到了77.7%、87.6%。当MKP占比进一步增加至2%后,Cu浸出浓度回升至11.0 mg/L,Pb浸出浓度降低至1.29 mg/L。

养护时间对Cu、Pb、Zn的浸出浓度也具有一定影响。加入4.9% BFS+0.1% MKP,养护时间从3 d延长至7 d时,土壤中Cu的浸出浓度从7.89 mg/L降低至5.23 mg/L,下降了33.7%;当养护时间从3 d延长至28 d时,土壤中Pb、Zn的浸出浓度分别从20.2 mg/L、46.5 mg/L降至8.22 mg/L、33.5 mg/L,分别下降了59.4%、27.9%。

此外,BFS-MKP复配材料相较于单独使用BFS对Cu、Pb具有更好的钝化效果,但会促进Zn的溶出。单独添加5% BFS并养护28 d后,Cu、Pb、Zn浸出浓度从15.7 mg/L、45.1 mg/L、48.0 mg/L降至7.3 mg/L、21.1 mg/L、28.6 mg/L,钝化效率分别为53.5%、53.2%、40.4%。而添加4% BFS+1% MKP同样养护28 d后,Cu、Pb浸出浓度进一步降至2.2 mg/L、5.3 mg/L,钝化效率也进一步提高至86.0%、88.2%,Zn浸出浓度反而上升至36.6 mg/L,钝化效率降低至23.8%。

与BFS不同,MKP对土壤中重金属Cu、Pb的钝化机制主要是MKP与重金属形成相应的沉淀^[24-25],且磷酸盐与Pb形成的沉淀稳定性较高,Cu次之,Zn最低^[26-27],因此BFS-MKP复配材料对Pb的钝化效果最理想,而对Zn的钝化效果一般。

图3为BFS-MKP复配材料修复前后土壤pH值变化情况。由图3可知,经BFS-MKP复配材料处理后,土壤pH值从8.25降低至7.70~8.00。此外,一方面,养护时间并不会显著影响pH值($p < 0.05$);另一方面,随BFS-MKP复配材料中MKP占比的增大,pH值会小幅上升。

利用MINTEQA软件模拟五价磷在不同pH值下的分布,结果如图4所示。由图4可知,在pH值

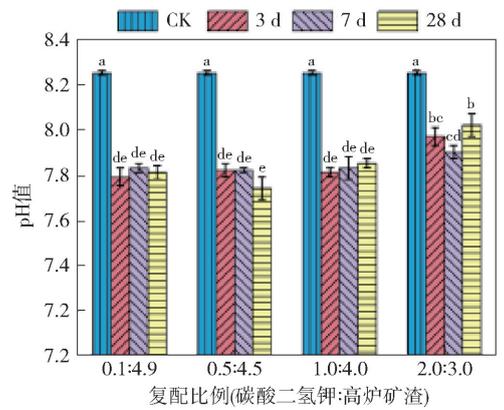


图3 高炉矿渣-磷酸二氢钾钝化前后土壤pH值

7.70~8.00范围内,五价磷主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在,因此土壤pH值下降的原因是 H_2PO_4^- 电解产生 H^+ 。此外,产生的 H^+ 可能会溶解由BFS水化生成的胶凝体,将已被固封的重金属重新释放。结合图3可知,随BFS-MKP复配材料中MKP占比提升,土壤中Cu、Zn可能会再次溶出,导致Cu、Zn浸出浓度再次上升,不利于土壤的钝化修复。综上所述,本文中复配材料的最佳添加比例为4% BFS+1% MKP。

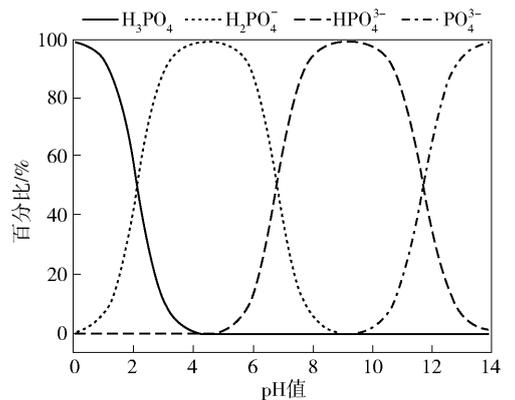


图4 MINTEQA模拟五价磷在不同pH值下的分布图

2.3 高炉矿渣-磷酸盐复配材料对重金属赋存形态分布的影响

土壤中重金属的赋存形态对其活性具有一定影响。对照组土壤及添加BFS-MKP复配材料钝化修复28 d后土壤中Cu、Pb、Zn赋存形态的变化如图5所示。

由图5可知,修复前后土壤中各形态的Cu、Pb含量占比发生明显变化,Zn各形态占比变化幅度相对较小。对照组土壤样品中Cu的主要赋存形态是残渣态(64.3%)、可交换态(16.6%)、可还原态(9.6%)、可氧化态(9.4%)。经BFS-MKP复配材

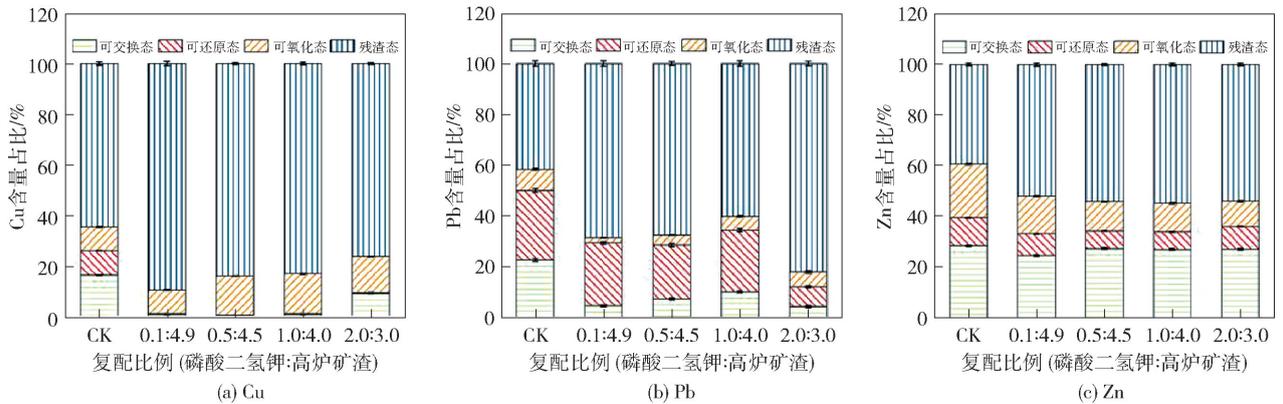


图5 高炉矿渣-磷酸二氢钾钝化前后土壤中Cu、Pb、Zn的形态分布

料处理后,土壤中的可交换态Cu比例从16.6%降至0.60%~9.40%;当磷酸二氢钾添加量为2%时,可交换态Cu占比出现了回升,这与钝化实验结果相一致;可还原态Cu占比从9.65%降至0.19%~0.44%;可氧化态Cu占比从9.44%变化至9.41%~15.8%;残渣态Cu占比从64.4%上升至76.1%~89.3%。对照组土壤样品中Pb的主要赋存形态是残渣态(41.7%)、可还原态(27.4%)、可交换态(22.7%)、可氧化态(8.3%)。经BFS-MKP复配材料处理之后,土壤中可交换态Pb占比从22.7%降至4.34%~10.3%,可还原态Pb从27.4%降至7.99%~24.9%,可氧化态Pb从8.23%降至1.97%~5.76%,残渣态Pb从41.6%上升至60.2%~81.9%。土壤中Zn的主要赋存形态是残渣态(39.2%)、可交换态(28.5%)、可氧化态(21.1%)、可还原态(11.2%)。经BFS-MKP复配材料处理之后,可交换态Zn从28.5%降至24.6%~27.4%,可还原态Zn从11.2%降至6.89%~9.03%,可氧化态Zn从21.1%降至10.0%~15.0%,残渣态Zn从39.2%上升至51.9%~54.7%。

上述实验结果表明,可交换态及可还原态Cu、Pb含量占比均出现不同程度的下降,残渣态Cu、Pb含量占比则有所上升,这是由于BFS-MKP复配材料与土壤中活性较高的可交换态和可还原态Cu、Pb发生吸附、沉淀等作用,降低Cu、Pb的活性,使其向残渣态转化,从而达到钝化修复的目的。此外,修复前后Zn各形态占比变化幅度较小,可交换态与可还原态含量占比最高仅分别降低了3.9%与4.3%,这也与上述实验结果中复配材料对Zn钝化效果一般这点相对应。

3 结论

1) BFS对矿区土壤中重金属Cu、Pb、Zn具有一定钝化效果,钝化效率基本与其添加量和养护时间成正比,最高分别达到53.4%、52.3%、37.3%。

2) BFS-MKP复配材料对重金属Cu、Pb的钝化效果较好,Zn次之。复配材料最优比例为4% BFS + 1% MKP,此时Cu、Pb钝化效率最高分别达到86.1%、88.2%,与单独添加5% BFS相比,Cu、Pb钝化效率分别提高了32.7%与35.9%。

3) 金属赋存形态分析结果表明,BFS-MKP复配材料可以促进土壤中活性较高形态的Cu、Pb向残渣态转化。添加复配材料并养护28 d后,土壤中可交换态Cu、Pb含量占比可分别从16.6%、22.7%最低降至0.6%、4.3%,而残渣态Cu、Pb含量占比可分别从64.3%、41.7%最高升至89.3%、81.9%。

[参考文献]

- [1] GUTIERREZ MELIDA, MICKUS, et al. Abandoned Pb-Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review [J]. Science of the Total Environment, 2016, 565:392-400.
- [2] ZHANG Y, HOU D, O'CONNOR D, et al. Lead contamination in Chinese surface soils: Source identification, spatial-temporal distribution and associated health risks [J]. Critical Reviews in Environmental Science Technology, 2019: 1-38.
- [3] CHILESHE M N, SYAMPUNGANI S, FESTIN E S, et al. Physico-chemical characteristics and heavy metal concentrations of copper mine wastes in Zambia: implications for pollution risk and restoration [J]. Journal of Forestry Research, 2020(4):1283-1293.
- [4] 于瑞莲, 胡恭任. 采矿区土壤重金属污染生态修复研

- 究进展 [J]. 中国矿业, 2008(2): 40-43.
- [5] ZEHANG S, XIANDE X, PING W, et al. Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 639: 217-227.
- [6] 周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略 [J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 315-320, 350, 272.
- [7] 韦树燕, 黄宇妃, 宋波. 重金属污染土壤化学钝化剂应用研究进展 [J]. 资源节约与环保, 2013(6): 143-144.
- [8] GUO G, ZHOU Q, MA L Q. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review [J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2006, 116(1-3): 513-528.
- [9] LOMBI E, HAMON R E, MCGRATH S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques [J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37(5): 978-984.
- [10] 钟煜清, 蔡光华, 王俊阁, 等. GGBS-活性MgO碳化/稳定化镉污染土的强度及电导率特性试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2021, 43(S2): 221-224.
- [11] NGUYEN T C, LOGANATHAN P, NGUYEN T V, et al. Adsorptive removal of five heavy metals from water using blast furnace slag and fly ash [J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2020, 25(21): 1-9.
- [12] LE Q T N, VIVAS E L, CHO K. Calcium oxalate/calcium silicate hydrate (Ca-O_x/C-S-H) from blast furnace slag for the highly efficient removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106287.
- [13] LIANG Y, WANG X C, CAO X D, et al. Immobilization of Pb, Cu, and Zn in a Multi-Metal Contaminated Soil Amended with Triple Superphosphate Fertilizer and Phosphate Rock Tailing [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 356-360: 1716-8.
- [14] MIGNARDI S, CORAMI A, FERRINI V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 354-60.
- [15] SESHADRI B, BOLAN N S, CHOPPALA G, et al. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil [J]. *Chemosphere*, 2017.
- [16] 欧阳婷婷, 蔡超, 林姗姗. 炭基和磷基复配材料钝化修复土壤镉污染 [J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2379-2388, 2178.
- [17] 金焰, 陈锋, 李立忠. 黄石市某地区土壤重金属污染状况研究 [J]. 环境科学与技术, 2021, 44(S1): 107-113.
- [18] MIRAKI H, SHARIATMADARI N, GHADIR P, et al. Clayey soil stabilization using alkali-activated volcanic ash and slag [J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2022, 14(2): 576-91.
- [19] TOKALIOLU E, KARTAL E, GÜLTEKN A. Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential extraction method [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006, 86(6): 417-30.
- [20] 陈莉薇, 陈海英, 武君. 利用 Tessier 五步法和改进 BCR 法分析铜尾矿中 Cu、Pb、Zn 赋存形态的对比研究 [J]. 安全与环境学报, 2020, 20(2): 735-740.
- [21] 吴蓬, 吕宪俊, 胡术刚. 粒化高炉矿渣胶凝性能活化研究进展 [J]. 金属矿山, 2012(10): 157-61.
- [22] 郑礼胜, 王士龙, 张虹. 用矿渣处理含镉水的探索试验 [J]. 化工环保, 1996(4): 244-246.
- [23] ESFANDIAR N, SURRI R, MCKENZIE E R. Competitive sorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from stormwater runoff by five low-cost sorbents; Effects of co-contaminants, humic acid, salinity and pH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 126938.
- [24] R L, D Z. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007.
- [25] 王林, 徐应明, 孙国红. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究 [J]. 生态环境学报, 2012, 21(2): 314-320.
- [26] BOLAN N S, ADRIANO D C, DURAISAMY P, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. I. Effect of phosphate addition [J]. *Plant and Soil*, 2003, 250(1): 83-94.
- [27] DEBELA F, AROCENA J M, THRING R W, et al. Organic acids inhibit the formation of pyromorphite and Zn-phosphate in phosphorous amended Pb-and Zn-contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 116(15): 156-162.

Research on Passivation Effect of Compound Material of Blast Furnace Slag and Phosphate on Soil Contaminated by Cu, Pb and Zn

YIN Hao¹, LOU Wei¹, WANG Linling^{1,2}, CHEN Jing^{1,2}, ZHOU Zili¹, CAO Yafeng¹, LU Qi³

(1. Hunan Provincial Engineering Research Center for Resource Recovery and Safe Disposal of Industrial Solid Waste (Hunan Heqing Environmental Technology Co., Ltd.), Changsha 410032, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. Daye branch of Huangshi Ecological Environment Bureau, Daye 435100, China)

Abstract: The heavy metal contaminated soil in a mining area of Hubei Province was selected. The leaching toxicity and speciation changes of heavy metals Cu, Pb and Zn before and after remediation by blast furnace slag (BFS) and its compound material with potassium dihydrogen phosphate (MKP) were investigated by passivation experiment and metal speciation analysis experiment. The results showed that the passivation effect of BFS-MKP compound material on soil was better than that of BFS alone. The passivation effect of BFS-MKP compound material on Cu and Pb in soil was better than that of Zn. The passivation efficiency of Cu and Pb reached 86.1% and 88.2%, respectively. In addition, the BFS-MKP compound material can promote the transformation of Cu and Pb with higher activity into more stable forms in the soil. After adding compound materials and curing for 28 days, the proportion of exchangeable Cu and Pb in soil can be reduced from 16.6% and 22.7% to 0.6% and 4.3% respectively, while the proportion of residual Cu and Pb can be increased from 64.3% and 41.7% to 89.3% and 81.9% respectively.

Key words: blast furnace slag; potassium dihydrogen phosphate; passivation; metal speciation analysis; heavy metal

(上接第 49 页)

Research and Application of Ultra-Low Emission Technology of Asphalt Fume in Cathode Carbon Calciner for Aluminum

CHEN Bigui¹, LIU Jing²

(1. Sichuan Jinmei Environmental Protection Co., Ltd., Chengdu 610011, China;

2. Chengdu Huifeng Intelligent Manufacturing Co., Ltd., Chengdu 611900, China)

Abstract: The flue gas composition of cathode carbon block carbon roasting for aluminum is complex, which contains a large number of high concentration pollutants such as particulate matter, asphalt fume, sulfur dioxide and nitrogen oxides. In this paper, an ultra-low emission technology of asphalt fume was proposed. The raw material powder produced by cathode carbon for aluminum was used as the adsorption powder. The adsorbed asphalt powder was returned to the workshop to continue to be used as the production raw material. The process flow and key equipment of the technology were introduced, and the particle size, specific surface area and adsorption effect of the adsorption powder were studied. The technology was applied in a carbon plant and operated stably for 6 months. Using this technology, zero emission of hazardous waste was achieved, and there was no pipeline blockage, paste bag and other phenomena. After the transformation, the concentration of particulate matter in the roasting flue gas decreased from 15.9 mg/m³ to 1.7 mg/m³, the concentration of sulfur dioxide decreased from 96.0 mg/m³ to 13 mg/m³, and the emission concentration of asphalt smoke decreased from 33.5 mg/m³ to 12.8 mg/m³. The flue gas treatment effect was good.

Key words: asphalt smoke; ultra low emissions; carbon; baking furnace; adsorption powder