



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110330978 A

(43)申请公布日 2019.10.15

(21)申请号 201910432800.3

(22)申请日 2019.05.22

(71)申请人 深圳市深港产学研环保工程技术股份有限公司

地址 518051 广东省深圳市南山区西丽镇麻磡村南路31号环保产业园二栋

(72)发明人 王胜凡 王磊 林明 庄毅璇 吴世闽

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 潘霞 方宇

(51)Int.Cl.

C09K 17/40(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

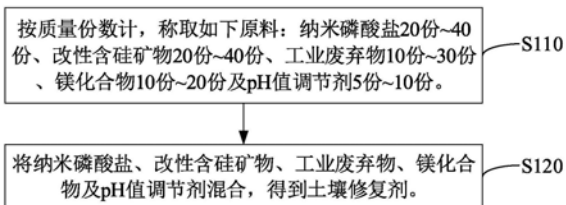
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

土壤修复剂和土壤修复方法

(57)摘要

本发明涉及一种土壤修复剂和土壤修复方法。按质量份数计,制备上述土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份,改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。上述土壤修复剂在使用时,对土壤的固化效率高,且稳定性较好。



1. 一种土壤修复剂,其特征在于,按质量份数计,制备所述土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份,所述改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,所述改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。

2. 根据权利要求1所述的土壤修复剂,其特征在于,所述土壤修复剂能够用于被Cd、Pb、Cu、Ni、Hg、Zn、Cr及As中的至少一种元素污染的场地、矿山或农用地中。

3. 根据权利要求1所述的土壤修复剂,其特征在于,所述纳米磷酸盐选自羟基磷灰石、磷酸钙及磷酸氢钙中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的土壤修复剂,其特征在于,所述纳米磷酸盐的制备过程包括:将含有氢氧化钙、氯化钙及硝酸钙中的一种的溶液,逐滴加入到磷酸氢铵溶液或磷酸溶液中,得到所述纳米磷酸盐。

5. 根据权利要求1所述的土壤修复剂,其特征在于,所述含硅矿物选自海泡石、硅藻土、凹凸棒石及膨润土中的至少一种,所述改性物选自三氯化铁、硫酸铁、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷及氨基丙基三甲氧基硅烷中的一种。

6. 根据权利要求5所述的土壤修复剂,其特征在于,所述改性含硅矿物的制备过程包括:将所述含硅矿物投加到含有所述改性物的溶液中反应,浸渍沉淀,得到所述改性含硅矿物。

7. 根据权利要求1所述的土壤修复剂,其特征在于,所述工业废弃物选自煤灰、粉煤灰及赤泥中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的土壤修复剂,其特征在于,所述镁化合物选自氧化镁、氢氧化镁及硫酸镁中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的土壤修复剂,其特征在于,所述pH值调节剂选自氧化钙、氢氧化钙及碳酸钙中的至少一种。

10. 一种土壤修复方法,其特征在于,包括:将土壤修复剂与待修复土壤按质量比为0.1:100~2:100混合均匀,保持所述待修复土壤的质量含水率为20%~60%,对所述待修复土壤进行1天~15天的养护,其中,按质量份数计,制备所述土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份,所述改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,所述改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。

土壤修复剂和土壤修复方法

技术领域

[0001] 本发明涉及土壤修复领域,特别是涉及一种土壤修复剂和土壤修复方法。

背景技术

[0002] 随着城镇化、工业化的发展,土壤重金属污染态势日趋严峻。土壤重金属污染主要来源于污染物的大气沉降、污水农灌、农用物质施用和固体废弃物堆放等,具有隐蔽性、滞后性、不可逆性、难治理性、表聚性的特点,导致土壤重金属修复项目不易开展。由于我国人口压力大,不可能将污染土壤进行大规模休闲、种植非粮食作物或开展植物修复。而采用土壤填埋等工程措施则代价高昂难以实施,且污染土壤填埋并不去除重金属类污染物。所以对重金属污染土壤而言,尤其是对中轻度污染的土壤,化学钝化是切实可行且能保证土壤安全利用的修复措施。

[0003] 化学钝化修复是向污染土壤中施入各种钝化剂,改变污染物的形态与活性,从而实现修复利用的技术。传统采用的钝化剂对不同污染物以及土壤类型、污染程度的修复效果有一定差异,不同钝化剂在重金属污染土壤修复已有一些工程应用。但市面上的土壤修复材料存在固化效率低、稳定性较差的问题。

发明内容

[0004] 基于此,有必要提供一种固化效率较高、稳定性较好的土壤修复剂。

[0005] 此外,还提供一种土壤修复方法。

[0006] 一种土壤修复剂,按质量份数计,制备所述土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份,所述改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,所述改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。

[0007] 在其中一个实施例中,所述土壤修复剂能够用于被Cd、Pb、Cu、Ni、Hg、Zn、Cr及As中的至少一种元素污染的场地、矿山或农用地中。

[0008] 在其中一个实施例中,所述纳米磷酸盐选自羟基磷灰石、磷酸钙及磷酸氢钙中的至少一种。

[0009] 在其中一个实施例中,所述纳米磷酸盐的制备过程包括:将含有氢氧化钙、氯化钙及硝酸钙中的一种的溶液,逐滴加入到磷酸氢铵溶液或磷酸溶液中,得到所述纳米磷酸盐。

[0010] 在其中一个实施例中,所述含硅矿物选自海泡石、硅藻土、凹凸棒石及膨润土中的至少一种,所述改性物选自三氯化铁、硫酸铁、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷及氨基丙基三甲氧基硅烷中的一种。

[0011] 在其中一个实施例中,所述改性含硅矿物的制备过程包括:将所述含硅矿物投加到含有所述改性物的溶液中反应,浸渍沉淀,得到所述改性含硅矿物。

[0012] 在其中一个实施例中,所述工业废弃物选自粉煤灰、赤泥及煤灰中的至少一种。

[0013] 在其中一个实施例中,所述镁化合物选自氧化镁、氢氧化镁及硫酸镁中的至少一

种。

[0014] 在其中一个实施例中,所述pH值调节剂选自氢氧化钙、氧化钙及碳酸钙中的至少一种。

[0015] 在其中一个实施例中,所述改性物为铁盐,所述改性含硅矿物的制备过程包括:将所述含硅矿物加入到含有所述铁盐的溶液中,搅拌、浸渍沉淀,得到所述改性含硅矿物。

[0016] 在其中一个实施例中,所述改性物为氨基偶联剂,所述改性含硅矿物的制备过程包括:按照所述含硅矿物与所述氨基偶联剂的质量体积比为1g:0.5mL~1g:2mL,将含有所述含硅矿物的溶液与所述氨基偶联剂混合,并在60°C~110°C下反应,得到所述改性含硅矿物。

[0017] 一种土壤修复方法,包括:将土壤修复剂与待修复土壤按质量比为0.1:100~2:100混合反应,保持所述待修复土壤的质量含水率为20%~60%,对所述待修复土壤进行1天~15天的养护,其中,按质量份数计,制备所述土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份,所述改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,所述改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。

[0018] 上述土壤修复剂的制备原料中,纳米磷酸盐能够通过化学吸附、离子交换等作用固定土壤中的重金属离子,形成稳定的磷酸盐沉淀,改性含硅矿物通过在含硅矿物表面嫁接 Fe^{3+} 或 NH_2 官能团,能够通过静电作用力和配位作用与土壤中带负电的 CrO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 等发生相互作用,形成难溶性稳定物质,降低重金属离子的生物毒性。镁化合物和工业废弃物能够吸附土壤中的重金属,以对重金属进行固定。上述土壤修复剂中各原料相互配合,使得土壤修复剂施加到土壤中后,能够通过吸附、表面络合、离子交换、共沉淀等多种方式实现重金属的原位固化,固化效率高,且由于上述土壤修复剂为难溶性粉剂,施加于土壤后,能够稳定地作用于土壤中,而不会流失,且土壤修复剂能够与重金属形成稳定物质,从而使得土壤修复剂的稳定性好。因此,上述土壤修复剂对重金属的固化效率高且稳定性好。

附图说明

[0019] 图1为一实施方式的土壤修复剂的制备方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0020] 为了便于理解本发明,下面将结合具体实施方式对本发明进行更全面的描述。具体实施方式中给出了本发明的较佳的实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0021] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体地实施例的目的,不是旨在于限制本发明。

[0022] 一实施方式的土壤修复剂,按质量份数计,制备土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份,其中,改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,改性物选自铁盐及

氨基偶联剂中的一种。

[0023] 其中,纳米磷酸盐选自羟基磷灰石、磷酸钙及磷酸氢钙中的至少一种。

[0024] 上述纳米磷酸盐作为土壤修复剂的主要成分施加到重金属污染农用土壤中后,能够通过化学吸附、离子交换、表面络合作用固定化土壤中对农作物具有生物毒性的离子态重金属,形成稳定的 $M_3(PO_4)_2$ 、 $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀(M为重金属离子), $M_3(PO_4)_2$ 、 $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀在土壤中以结合态的形式稳定存在,在土壤中不会发生迁移,不能被植物吸收,从而降低了重金属对农作物的危害。此外,纳米磷酸盐在土壤中能缓慢释放出 PO_4^{3-} ,可以提升土壤肥力,促进农作物生长,提高产量。

[0025] 改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。其中,含硅矿物选自凹凸棒石、海泡石、硅藻土及膨润土中的至少一种。铁盐选自硫酸铁和三氯化铁中的一种。氨基偶联剂为N-(β-氨基乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷或氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0026] 上述改性含硅矿物通过在含硅矿物表面嫁接 Fe^{3+} 或 NH_2 官能团,改性含硅矿物作为修复剂主要成分投加到重金属污染土壤中后,可通过静电作用力和配位作用与土壤中带负电的 CrO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 等发生相互作用,形成难溶性稳定物质,降低Cr元素、As元素的生物毒性。

[0027] 工业废弃物选自粉煤灰、赤泥及煤灰中的至少一种。上述工业废弃物中含有氧化钙、碱金属等物质,对土壤中的重金属具有较好的吸附和固定作用。且工业废弃物价廉易得,能够使土壤修复剂具有较好修复作用的同时,成本降低。

[0028] 镁化合物选自氧化镁、硫酸镁及氢氧化镁中的至少一种。镁化合物能够吸附土壤中的重金属离子,且还能够有效控制水溶性磷元素,防止水体富营养化,此外镁化合物还能够为作物提供生长所需的镁元素。

[0029] pH值调节剂选自氢氧化钙、氧化钙及碳酸钙中的至少一种。pH值调节剂不仅能够调节土壤的pH,改善土壤结构、增加土壤透气透水性能、增强土壤中微生物活性,为作物生长创造良好的土壤环境。而且还能够与磷酸盐形成对重金属吸附能力较好的羟基磷灰石等,能够巩固和增强钝化土壤中重金属,还能为植物提供生长所需的钙源。

[0030] 镁化合物、pH值调节剂及纳米磷酸盐在土壤环境中,能够相互作用形成钙镁磷肥体系,维持作物生长所需元素,且各有效成分通过沉淀、还原、离子交换、吸附、螯合等协同作用,与土壤中重金属发生反应,将重金属形成稳定的化学形态,防止其迁移和扩散,改善土壤环境,防止土壤板结,降低作物中重金属含量。

[0031] 上述土壤修复剂能够用于被Cd、Pb、Cu、Ni、Hg、Zn、Cr及As中的至少一种元素污染的场地、矿山或农用地中。

[0032] 上述土壤修复剂至少具有以下优点:

[0033] (1) 上述土壤修复剂表面具有丰富的官能团,对重金属离子具有较大的吸附值,能够实现土壤中重金属离子的高效固定化。

[0034] (2) 上述土壤修复剂以天然矿物、工业废弃物等为主要原料,组成成分与土壤相接近,对环境无毒无害,施加到土壤中后对土壤的影响较小,不会造成二次污染。

[0035] (3) 上述土壤修复剂中所含的磷、微量元素和稀土元素能够为作物生长提供营养元素,促进作物的生长,减小化学肥料的使用,同时具有增产效果,与其它修复剂相比本产品的投加量小(0.1%~2%),使用成本低。

[0036] (4) 上述土壤修复剂为难溶性粉剂,施加上述土壤修复剂后能稳定地作用于土壤中,土壤修复剂达到吸附饱和的时间长,无需反复投加土壤修复剂,重金属离子被土壤修复剂固定化后不会二次进入土壤。

[0037] (5) 上述土壤修复剂能够适用于场地、矿山、农用地等各种重金属污染土壤,对土壤中镉、铅、铜、镍、锌、汞、铬、砷等污染物均具有较好的固定化效果。

[0038] 请参阅图1,一实施方式的土壤修复剂的制备方法,为上述土壤修复剂的一种制备方法,包括以下步骤:

[0039] 步骤S110:按质量份数计,称取如下原料:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份。

[0040] 其中,纳米磷酸盐的制备过程包括:将含有钙源的溶液加入到磷酸氢铵溶液或磷酸溶液中,得到纳米磷酸盐。具体地,钙源选自氢氧化钙、氯化钙及硝酸钙中的一种。进一步地,将含有钙源的溶液加入到磷酸氢铵溶液或磷酸溶液中的步骤之后,还包括调节pH、搅拌、静置陈化及过滤的步骤。

[0041] 将含有钙源的溶液加入到磷酸氢铵溶液或磷酸溶液中的步骤中,采用逐滴滴入的方式。具体地,滴加速度为30mL/min~50mL/min。进一步地,在本实施方式中,通过蠕动泵将含有钙源的溶液加入到磷酸氢铵溶液或磷酸溶液中。

[0042] 在本实施方式中,采用添加氨水和稀盐酸的方式调节pH。搅拌的过程中,转速为120r/min~160r/min,搅拌的时间为4h~6h。静置陈化的时间为1h~4h。过滤的步骤之后还包括洗涤和干燥的步骤。

[0043] 具体地,在本实施方式中,纳米磷酸盐的制备过程包括:称取180g~250g钙源置于2000mL烧杯中,加入900mL~1250mL的去离子水,磁力搅拌形成均一含钙溶液。量取100mL~150mL 85%的磷酸溶液置于5000mL烧杯中,加1000mL~2000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为30mL/min~50mL/min,将均一含钙溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加氨水调节pH,接着在120r/min~160r/min搅拌室温下反应4h~6h,再静置陈化1h~4h,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米磷酸盐。

[0044] 通过上述制备方法能够得到纳米磷酸盐,可以理解,纳米磷酸盐的制备方法不限于上述方法,还可以为其他方法。

[0045] 改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。含硅矿物选自凹凸棒石、海泡石、硅藻土及膨润土中的至少一种。

[0046] 改性含硅矿物的制备过程包括:将含硅矿物投加到含有改性物的溶液中反应,浸渍沉淀,得到改性含硅矿物。

[0047] 具体地,铁盐选自硫酸铁和三氯化铁中的一种。改性物为铁盐,改性含硅矿物的制备过程包括:将含硅矿物加入到铁盐的溶液中,搅拌、浸渍沉淀,得到改性含硅矿物。搅拌的过程中,转速为120r/min~160r/min,搅拌的时间为1h~4h。浸渍沉淀的时间为2h~6h。浸渍沉淀的步骤之后,还包括过滤、洗涤及干燥的步骤。

[0048] 具体地,在本实施方式中,改性物为铁盐,改性含硅矿物的制备过程包括:称取10g~20g铁盐置于2000mL烧杯中,加入500mL~1000mL的去离子水,铁盐完全溶解后加入50g~200g含硅矿物,在室温下以转速为120r/min~160r/min搅拌1h~4h后,浸渍沉淀2h~6h后过滤、洗涤两遍、干燥,所得产物即为改性含硅矿物。

[0049] 改性物为氨基偶联剂,改性含硅矿物的制备过程包括:按照含硅矿物与氨基偶联剂的质量体积比为1g:0.5mL~1g:2mL,将含有含硅矿物的溶液与氨基偶联剂混合,在60℃~110℃下反应,得到改性含硅矿物。进一步地,在60℃~110℃下反应的时间为12h~24h。

[0050] 具体地,含有含硅矿物的溶液中溶剂为有机溶剂。进一步地,有机溶剂选自乙醇、甲苯及二甲苯中的一种。氨基偶联剂为N-(β-氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷或氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0051] 步骤S120:将纳米磷酸盐、改性含硅矿物、工业废弃物、镁化合物及pH值调节剂混合,得到土壤修复剂。

[0052] 具体地,将纳米磷酸盐、改性含硅矿物、工业废弃物、镁化合物及pH值调节剂混合的步骤之后,还包括粉碎和过筛的步骤,过筛的目数为20目~100目。

[0053] 上述土壤修复剂的制备方法至少具有以下优点:

[0054] (1) 上述土壤修复剂的制备方法简单,易于工业化生产。

[0055] (2) 上述土壤修复剂的制备方法能够得到固化效率高且稳定性好的土壤修复剂。

[0056] 一实施方式的土壤修复方法,包括:将土壤修复剂与待修复土壤按照质量比为0.1:100~2:100混合反应。其中,按质量份数计,制备土壤修复剂的原料包括:纳米磷酸盐20份~40份、改性含硅矿物20份~40份、工业废弃物10份~30份、镁化合物10份~20份及pH值调节剂5份~10份。改性含硅矿物为改性物改性的含硅矿物,改性物选自铁盐及氨基偶联剂中的一种。

[0057] 具体地,将土壤修复剂与待修复土壤按照质量比为0.1:100~2:100混合反应的步骤中,待修复土壤的质量含水率为20%~60%。将土壤修复剂与待修复土壤按照质量比为0.1:100~2:100混合反应的步骤之后,还包括将待修复土壤养护的步骤。具体地,养护的时间为1天~15天。

[0058] 在其中一个实施例中,待修复土壤为被金属离子污染的土壤。具体地,重金属离子污染物为 Cd^{2+} 、 pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 CrO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 。

[0059] 纳米磷酸盐能够与金属阳离子形成稳定的沉淀,而改性含硅矿物中的铁离子和氨基基团能够通过静电作用力和配位作用与土壤中带负电的 CrO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 等发生相互作用,形成难溶性稳定物质。因此,待修复土壤中的污染离子不同时,可根据需要调节纳米磷酸盐和改性含硅矿物的比例,以更好地土壤进行修复。

[0060] 上述土壤的修复方法至少具有以下优点:

[0061] (1) 上述土壤的修复方法修复时间短,效率高,且修复稳定性好。

[0062] (2) 上述土壤的修复方法中土壤修复剂的用量少,且对多种重金属离子均具有较好的固化效果。

[0063] 以下为具体实施例部分(以下实施例如无特殊说明,则不含有除不可避免的杂质以外的其它未明确指出的组分):

[0064] 实施例1

[0065] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0066] (1) 称取200g氢氧化钙(工业级,氢氧化钙含量 $\geq 96\%$)置于2000mL烧杯中,加入1000mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取100mL的工业级磷酸溶液(磷酸含量 $\geq 85\%$)置于5000mL烧杯中,加1000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为30mL/min,将

均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加氨水将反应pH值控制在10~12,接着在160r/min搅拌室温下反应4小时,再静置陈化2小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米羟基磷灰石。

[0067] (2) 称取10g硫酸铁置于1000mL烧杯中,加入500mL的去离子水,硫酸铁完全溶解后加入50g凹凸棒石,在室温下160r/min搅拌2小时,浸渍沉淀2小时后过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为硫酸铁改性的凹凸棒石。

[0068] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米羟基磷灰石30份、硫酸铁改性的凹凸棒石30份、粉煤灰20份、氧化镁15份及氢氧化钙5份,将各组分混合均匀后,磨制成20目的土壤修复剂。

[0069] 实施例2

[0070] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0071] (1) 称取200g氢氧化钙(工业级,氢氧化钙含量 $\geq 96\%$)置于2000mL烧杯中,加入1000mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取106.5mL 85%的工业级磷酸溶液置于5000mL烧杯中,加1000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为30mL/min,将均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加氨水将反应pH值控制在6~8,接着在160r/min搅拌室温下反应4小时,再静置陈化2小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米磷酸钙。

[0072] (2) 称取10g硫酸铁置于1000mL烧杯中,加入500mL的去离子水,硫酸铁完全溶解后加入50g凹凸棒石,在室温下160r/min搅拌2小时,浸渍沉淀2小时后过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为硫酸铁改性的凹凸棒石。

[0073] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米磷酸钙30份、硫酸铁改性的凹凸棒石30份、粉煤灰20份、氧化镁15份及氢氧化钙5份,将各组分混合均匀后,磨制成100目的土壤修复剂。

[0074] 实施例3

[0075] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0076] (1) 称取200g氢氧化钙(工业级,氢氧化钙含量 $\geq 96\%$)置于2000mL烧杯中,加入1000mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取160mL 85%的工业级磷酸溶液置于5000mL烧杯中,加1000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为30mL/min,将均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加稀盐酸将反应pH值控制在4~6,接着在160r/min搅拌室温下反应4小时,再静置陈化2小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米磷酸氢钙。

[0077] (2) 称取10g硫酸铁置于1000mL烧杯中,加入500mL的去离子水,硫酸铁完全溶解后加入50g凹凸棒石,在室温下160r/min搅拌2小时,浸渍沉淀2小时后过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为硫酸铁改性的凹凸棒石。

[0078] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米磷酸氢钙30份、硫酸铁改性的凹凸棒石30份、粉煤灰20份、氧化镁15份及氢氧化钙5份,将各组分混合均匀后,磨制成50目的土壤修复剂。

[0079] 实施例4

[0080] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0081] (1) 称取200g氢氧化钙(工业级,氢氧化钙含量 $\geq 96\%$)置于2000mL烧杯中,加入1000mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取100mL 85%的工业级磷酸溶液置于5000mL烧杯中,加1000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为30mL/min,将均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加氨水将反应pH值控制在10~12,接着在160r/min搅拌室温下反应4小时,再静置陈化2小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米羟基磷灰石。

[0082] (2) 将10g凹凸棒石投加到装有100mL甲苯的500mL三口瓶中,搅拌均匀后加入12mL的N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷,在105 $^{\circ}\text{C}$ 下反应18小时,所得产物即为N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷改性的凹凸棒石。

[0083] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米羟基磷灰石30份、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷改性的凹凸棒石30份、粉煤灰20份、氧化镁15份及氢氧化钙5份,将各组分混合均匀后,磨制成60目的土壤修复剂。

[0084] 实施例5

[0085] 实施例5的土壤修复剂的制备过程与实施例1相似,区别在于:实施例5中的土壤修复剂的原料中,工业废弃物为赤泥。

[0086] 实施例6

[0087] 实施例6的土壤修复剂的制备过程与实施例1相似,区别在于:实施例6中的土壤修复剂的原料中,pH值调节剂为碳酸钙。

[0088] 实施例7

[0089] 实施例7的土壤修复剂的制备过程与实施例1相似,区别在于:实施例7中的土壤修复剂的原料中,镁化合物为氢氧化镁。

[0090] 实施例8

[0091] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0092] (1) 称取250g氯化钙(工业级,氯化钙含量 $\geq 96\%$)置于2000mL烧杯中,加入1250mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取150mL的工业级磷酸溶液(磷酸含量 $\geq 85\%$)置于5000mL烧杯中,加2000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为50mL/min,将均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加氨水将反应pH值控制在10~12,接着在160r/min搅拌室温下反应6小时,再静置陈化4小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米羟基磷灰石。

[0093] (2) 称取20g三氯化铁置于2000mL烧杯中,加入1000mL的去离子水,三氯化铁完全溶解后加入180g膨润土,在室温下150r/min搅拌4小时,浸渍沉淀5小时后过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为三氯化铁改性的膨润土。

[0094] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米羟基磷灰石40份、三氯化铁改性的膨润土20份、赤泥20份、氢氧化镁15份及氧化钙5份,将各组分混合均匀后,磨制成80目的土壤修复剂。

[0095] 实施例9

[0096] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0097] (1) 称取220g氢氧化钙(工业级,氢氧化钙含量 $\geq 96\%$)置于2000mL烧杯中,加入1200mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取140mL的工业级磷酸溶液(磷酸含量 \geq

85%)置于5000mL烧杯中,加1800mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为40mL/min,将均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加氨水将反应pH值控制在6~8,接着在140r/min搅拌室温下反应5小时,再静置陈化2小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米磷酸钙。

[0098] (2) 将10g海泡石投加到装有100mL甲苯的500mL三口瓶中,搅拌均匀后加入12mL的N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷,在105℃下反应18小时,所得产物即为N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷改性的海泡石。

[0099] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米磷酸钙20份、N-(β-氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷改性的海泡石40份、煤灰20份、硫酸镁15份及碳酸钙5份,将各组分混合均匀后,磨制成80目的土壤修复剂。

[0100] 实施例10

[0101] 本实施例的土壤修复剂的制备过程具体如下:

[0102] (1) 称取180g硝酸钙(工业级,硝酸钙含量≥96%)置于2000mL烧杯中,加入900mL的去离子水,磁力搅拌使形成均一溶液。量取100mL的工业级磷酸溶液(磷酸含量≥85%)置于5000mL烧杯中,加1000mL去离子水将磷酸稀释后,控制滴加速度为40mL/min,将均一溶液滴加到稀释后的磷酸溶液中,通过滴加盐酸将反应pH值控制在4~6,接着在120r/min搅拌室温下反应4小时,再静置陈化1小时,收集上清液后将沉淀物过滤、洗涤两遍后干燥,所得产物即为纳米磷酸氢钙。

[0103] (2) 将10g硅藻土投加到装有100mL甲苯的500mL三口瓶中,搅拌均匀后加入12mL的氨基丙基三甲氧基硅烷,在105℃下反应18小时,所得产物即为氨基丙基三甲氧基硅烷改性的硅藻土。

[0104] (3) 按质量份数计,取上述制备的纳米磷酸氢钙20份、氨基丙基三甲氧基硅烷改性的硅藻土20份、赤泥30份、氢氧化镁20份及氧化钙10份,将各组分混合均匀后,磨制成100目的土壤修复剂。

[0105] 对比例1

[0106] 对比例1的土壤修复剂的制备过程与实施例1相似,区别在于:对比例1中的含硅矿物为未改性的凹凸棒石。

[0107] 对比例2

[0108] 对比例2的土壤修复剂的制备过程与实施例1相似,区别在于:对比例2的土壤修复剂的原料中未添加纳米磷酸盐,含硅矿物为未改性的凹凸棒石,按质量份数计,含硅矿物为40份,粉煤灰为30份,氧化镁为20份,氢氧化钙为10份。

[0109] 对比例3

[0110] 对比例3的土壤修复剂的制备过程与实施例1相似,区别在于:对比例3的土壤修复剂的原料中未添加纳米磷酸盐。按质量份数计,硫酸铁改性的凹凸棒石为40份,粉煤灰为30份,氧化镁为20份,氢氧化钙为10份。

[0111] 实施例1~实施例10及对比例1~对比例3中的土壤修复剂的组成成分和比例如下表1所示。

[0112] 表1实施例1~实施例10及对比例1~对比例3的组成成分和比例

[0113]

	纳米磷酸盐	改性含硅矿物	工业废弃物	镁化合物	pH 值调节剂
实施例 1	羟基磷灰石 30 份	硫酸铁改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份
实施例 2	磷酸钙 30 份	硫酸铁改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份
实施例 3	磷酸氢钙 30 份	硫酸铁改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份
实施例 4	羟基磷灰石 30 份	N-(β -氨基乙基)- γ -氨基三甲氧基硅烷改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份
实施例 5	羟基磷灰石 30 份	硫酸铁改性的凹凸棒石 30 份	赤泥 20 份	氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份
实施例 6	羟基磷灰石 30 份	硫酸铁改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氧化镁 15 份	碳酸钙 5 份
实施例 7	羟基磷灰石 30 份	硫酸铁改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氢氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份
实施例 8	羟基磷灰石 40 份	三氯化铁改性的膨润土 20 份	赤泥 20 份	氢氧化镁 15 份	氧化钙 5 份
实施例 9	磷酸钙 20 份	N-(β -氨基乙基)- γ -氨基三甲氧基硅烷改性的海泡石 40 份	煤灰 20 份	硫酸镁 15 份	碳酸钙 5 份
实施例 10	磷酸氢钙 20 份	氨基丙基三甲氧基硅烷改性的硅藻土 20 份	赤泥 30 份	氢氧化镁 20 份	氧化钙 10 份
对比例 1	羟基磷灰石 30 份	未改性的凹凸棒石 30 份	粉煤灰 20 份	氧化镁 15 份	氢氧化钙 5 份

[0114]

对比例 2	-	未改性的凹凸棒石 40 份	粉煤灰 30 份	氧化镁 20 份	氢氧化钙 10 份
对比例 3	-	硫酸铁改性的凹凸棒石 40 份	粉煤灰 30 份	氧化镁 20 份	氢氧化钙 10 份

[0115] 分别采用实施例1~实施例10及对比例1~对比例3的土壤修复剂对土壤中的重金

属的固化效果进行测试,测试过程如下:

[0116] (1) 实验土壤的处理:取某重金属污染农田表层15cm土壤作为实验对象,将实验土样放置于风干盘中,除去土壤中混杂的砖瓦石块、石灰结核、动植物残体等,摊成2cm~3cm的薄层,经常翻动。半干状态时,用木棍压碎,置阴凉处自然风干后,磨粉,过孔径为2mm的尼龙筛,去除2mm以上的砂粒,大于2mm的土团要反复研磨、过筛,直至全部通过。过筛后的样品充分搅拌、混合直至均匀。采用《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中规定的重金属检测方法测定土壤样品中镉、铅、镍、铜、铬、砷元素的含量,结果如表2所示:

[0117] 表2土壤样品中镉、铅、镍、铜、铬、砷元素的含量

[0118]

重金属	镉 (Cd)	铅 (Pb)	镍 (Ni)	铜 (Cu)	铬 (Cr)	砷 (As)
浓度 (mg/kg)	10.7	86.9	101.5	143.8	137.6	35.2

[0119] (2) 固化效果实验:取上述实验土壤13份,每份实验土壤的质量均为500g,分别置于1000mL的烧杯中,每份实验土壤分别对应加入实施例1~实施例10及对比例1~对比例3中的土壤修复剂5g,搅拌混合均匀后,加入200mL去离子水。搅拌均匀、静置钝化3天后,采用《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中规定的重金属检测方法,测定投加不同土壤修复剂后实验土壤中镉、铅、镍、铜、铬、砷元素的含量,结果如表3所示,其中,固化率=100-固化后的含量/固化前的含量×100,单位:%:

[0120] 表3固化后土壤样品中重金属元素的含量(单位:mg/kg)及固化率

[0121]

实施方案	镉	铅	镍	铜	铬	砷
实施例 1	0.3	6.4	16.3	2.9	38.4	5.6
固化率 (%)	97.20	92.64	83.94	97.98	72.09	84.09
实施例 2	1.7	19.6	25.1	6.8	39.6	6.3
固化率 (%)	84.11	77.45	75.27	95.27	71.22	82.10
实施例 3	0.7	8.7	18.9	5.4	38.5	5.6
固化率 (%)	93.46	89.99	81.38	96.24	72.02	84.09
实施例 4	0.4	6.3	16.1	3.2	12.1	11.9
固化率 (%)	96.26	92.75	84.14	97.77	91.21	66.19
实施例 5	0.4	6.7	16.8	3.2	38.5	5.8
固化率 (%)	96.26	92.29	83.45	97.77	72.02	83.52
实施例 6	0.3	6.5	16.2	3.1	38.9	5.9
固化率 (%)	97.20	92.52	84.04	97.84	71.73	83.28
实施例 7	0.5	7.4	18.3	3.5	39.6	7.2
固化率 (%)	95.32	91.48	81.97	97.57	71.22	79.55
实施例 8	0.4	7.3	18.3	3.5	49.6	17.3
固化率 (%)	96.26	91.60	81.97	97.57	63.95	50.85
实施例 9	1.4	17.3	20.3	4.8	9.6	4.3
固化率 (%)	86.92	80.09	80.0	96.66	93.02	87.78

[0122]

实施方案	镉	铅	镍	铜	铬	砷
实施例 10	1.5	17.1	27.5	23.4	48.8	16.1
固化率 (%)	85.98	80.32	72.91	83.73	64.53	54.26
对比例 1	0.4	7.1	17.5	3.4	106.3	22.5
固化率 (%)	96.26	91.83	82.76	97.64	22.75	11.93
对比例 2	8.6	54.3	79.3	56.2	107.5	31.0
固化率 (%)	19.63	37.51	21.87	60.92	21.88	11.93
对比例 3	8.4	57.1	87.5	53.4	103.3	5.4
固化率 (%)	21.50	34.29	13.79	62.86	24.93	84.66

[0123] 通过表2和表3的对比可以看出,相对于对比例1~对比例3而言,实施例1~实施10中的土壤修复剂对土壤中的镉、铅、镍、铜、铬、砷具有更好的钝化效果,固化率均在50%以上。这是因为实施例1~实施例10中的纳米磷酸盐对带正电的镉、铅、镍、铜离子,氨基偶联剂改性的含硅矿物对带负电的 CrO_4^{2-} 具有较好固定化效果,铁盐改性的含硅矿物对带负电的 AsO_4^{3-} 具有较好固定化效果。在实际应用中可根据土壤污染情况的不同,调整修复剂中组成成分和比例。

[0124] 将上述加入实施例1和对比例1~对比例3中的土壤修复剂的实验土壤放置5天、10天、20天及30天后,采用《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)中规定的重金属检测方法,分别测试实验土壤中的重金属含量,测试结果如下表4~表7所示:

[0125] 表4实施例1的实验土壤样品中不同时间的重金属含量(单位:mg/kg)

[0126]

重金属	镉	铅	镍	铜	铬	砷
5 天	0.2	6.0	14.3	2.1	30.4	4.6
10 天	0.1	4.7	13.7	1.9	28.3	3.7

[0127]

重金属	镉	铅	镍	铜	铬	砷
20 天	0	3.2	11.3	1.7	25.4	3.1
30 天	0	2.1	10.0	0.9	21.0	2.4

[0128] 表5对比例1的实验土壤样品中不同时间的重金属含量(单位:mg/kg)

[0129]

重金属	镉	铅	镍	铜	铬	砷
5 天	0.3	7.1	16.5	3.2	106.1	22.3
10 天	0.3	5.8	15.6	3.0	106.0	21.2
20 天	0.2	4.6	14.3	2.6	106.3	20.9
30 天	0.2	3.5	13.1	2.1	106.2	21.2

[0130] 表6对比例2的实验土壤样品中不同时间的重金属含量(单位:mg/kg)

[0131]

重金属	镉	铅	镍	铜	铬	砷
5 天	8.6	54.3	79.3	56.2	107.5	31.0
10 天	8.4	53.2	78.6	57.1	106.3	31.0
20 天	8.5	54.1	75.3	52.4	104.2	30.2
30 天	8.1	53.4	76.2	51.8	103.7	29.8

[0132] 表7对比例3的实验土壤样品中不同时间的重金属含量(单位:mg/kg)

[0133]

重金属	镉	铅	镍	铜	铬	砷
5 天	8.4	57.1	87.5	53.4	103.3	5.4
10 天	8.2	56.3	86.4	53.1	103.2	5.2

[0134]

重金属	镉	铅	镍	铜	铬	砷
20 天	8.1	55.7	85.3	53.2	102.5	4.7
30 天	8.1	55.2	85.1	53.1	101.2	3.6

[0135] 从上述表4~表7的对比中可以看出:使用实施例1中的土壤修复剂后,随着固化时间的增加,污染土壤中镉、铅、镍、铜、铬、砷的浸出浓度逐渐降低。而对比例1~对比例3则没有明显降低趋势。可能的原因是实施例1中的土壤修复剂中的主要有效成分具有缓释作用,能够长期作用于土壤中,能持续降低土壤中离子态重金属浓度。

[0136] 需要说明的是,上述进行测试采用的是实施例1中的土壤修复剂,实施例1与实施例2~实施例10的土壤修复剂的修复效果随着修复时间的增加,具有相同的趋势,在此不再赘述。

[0137] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0138] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

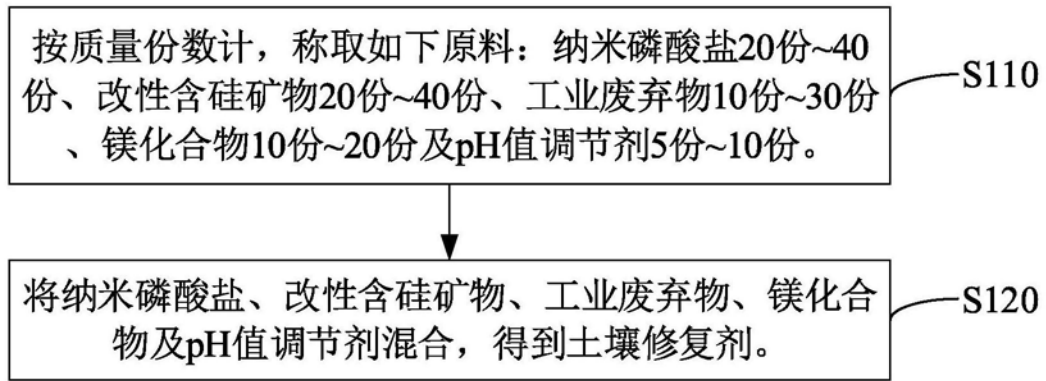


图1