



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110355191 A

(43)申请公布日 2019.10.22

(21)申请号 201810859751.7

(22)申请日 2018.08.01

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

申请人 贵州欧博高科环保科技有限公司

(72)发明人 张华 朱宗强 郭永坤 徐国敏
王志伟 孙荣国 钟理 阮玺睿

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 张行超

(51)Int.Cl.

B09C 1/00(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

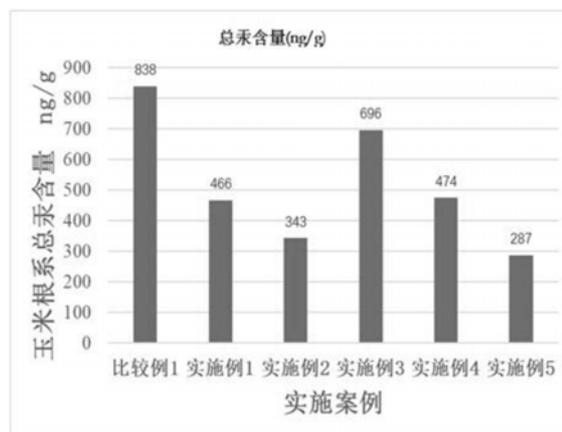
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物及其使用方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物及其使用方法,所述钝化剂组合物以生物炭为载体,辅以过磷酸钙和磷酸氢二铵中的其中一种或两种;使用时先采集待修复的汞污染农田土壤并冷干磨细备用;再将所述钝化剂组合物添加到所述待修复土壤中,搅拌均匀;最后保持土壤湿度在40%-60%,并在自然环境条件下平衡2周以上即可;与现有钝化剂组合物相比,本发明钝化剂组合物成分少、制作简单,在修复汞污染土壤时具有添加量低、对重金属汞的钝化效果好,以及使用简单等优点,易于大面积推广,具有广阔的应用前景和实用价值。



1. 一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,其特征在于,所述钝化剂组合物以生物炭为载体,辅以过磷酸钙和磷酸氢二铵中的其中一种或两种。

2. 根据权利要求1所述的用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,其特征在于:以重量计,所述生物炭:过磷酸钙:磷酸氢二铵的比例为1~2:0.01~0.03:0.5~0.3。

3. 根据权利要求1所述的用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,其特征在于:以重量计,所述生物炭:过磷酸钙的比例为1~2:0.02~0.05。

4. 根据权利要求1所述的用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,其特征在于:以重量计,所述生物炭:磷酸氢二铵的比例为1~2:0.1~0.5。

5. 根据权利要求1所述的用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,其特征在于:所述生物炭为玉米秸秆炭、小麦秸秆炭、大姜秸秆炭、稻壳炭中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,其特征在于:所述生物炭的粒径为200-500目,过磷酸钙的粒径为1000-2000目,磷酸氢二铵的粒径为1000-2000目。

7. 如权利要求1至6任一所述用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物的使用方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步,采集待修复的汞污染农田土壤并冷干磨细备用;

第二步,将所述钝化剂组合物添加到所述待修复土壤中,搅拌均匀,其中,所述钝化剂组合物的添加量是所述待修复土壤的0.5%-2%;

第三步,保持土壤湿度在40%-60%,并在自然环境条件下平衡2周以上即可。

8. 根据权利要求7所述用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物的使用方法,其特征在于:所述钝化剂组合物的添加量是所述待修复土壤的1%-1.5%。

9. 根据权利要求7所述用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物的使用方法,其特征在于:所述第三步中土壤湿度保持在50%。

一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物及其使用方法,属于农田土壤修复治理技术领域。

背景技术

[0002] 汞在土壤中的化学形态主要有金属或元素汞(Hg⁰)、无机汞(Hg²⁺)和有机汞(如CH₃Hg⁺、(CH₃)₂Hg)三种。金属汞几乎不溶于水,毒性较小;无机汞与许多阴离子形成汞盐,因水溶性差,也很难被吸收利用;但有机汞如甲基汞的毒性非常高,土壤中任何形式的汞均可在一定条件下转化为剧毒甲基汞。汞及其化合物可以通过呼吸、皮肤接触以及食物链等形式进入人体,对婴幼儿的生长发育和成人的健康产生巨大的威胁。

[0003] 汞污染土壤修复方法很多,主要包括工程措施(客土、换土和深耕翻土)、电动修复技术、土壤淋洗分离技术、玻璃化技术、热解修复法、土壤淋洗化学萃取修复、化/固定化修复、植物固化、植物提取、植物挥发、微生物修复和纳米材料修复,其中热解修复法、土壤淋洗化学萃取修复等会严重破坏土壤的质地结构和理化性质,使土壤肥力锐减;植物固化/提取/挥发受植物生长周期长,生物量小等多种相关因素的影响,虽绿色环保,但修复效率过慢;纳米材料由于成本较高,不易大面积推广;相比而言,钝化/固定化修复是一种较为成熟且经济可行的方法,它不仅能将高毒性汞形态转化为低毒性汞形态,而且还能改善土壤结构、增加土壤肥力等。

[0004] 目前,常用的钝化剂组合物存在组分多、添加量大、长期效果不佳等特点。如公开号为CN103639194A发明专利中,提出以钠基膨润土为原料钝化修复汞污染土壤,但仅可65%以上的汞,对土壤中含水率有严格要求,且周期为三个月。

[0005] 公开号为CN102873086A发明专利中,提出将水溶性碘盐、硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐和硫代硫酸盐配制萃取液,以萃取的方式修复,但该技术成本高,技术复杂,无法开展规模化应用。

[0006] 公开号为CN10403238A发明专利中,提出以硫代硫酸盐溶液进行修复,但需要进行前期淋浸,工艺复杂,且直接使用硫代硫酸盐存在反应过程中汞迁移的风险。

[0007] 公开号为CN103834409A发明专利中,提出膨润土和磷酸氢二铵复合钝化试剂,添加量高达9%,在农田土壤中无法实现。

发明内容

[0008] 本发明要解决的技术问题是:提供一种组分少、添加量低、修复效果明显的钝化剂组合物及其使用方法,以克服现有钝化剂组合物存在的不足。

[0009] 本发明的技术方案是:一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物,所述钝化剂组合物以生物炭为载体,辅以过磷酸钙和磷酸氢二铵中的其中一种或两种。

[0010] 以重量计,所述生物炭:过磷酸钙:磷酸氢二铵的比例为1~2:0.01~0.03:0.5~

0.3。

[0011] 以重量计,所述生物炭:过磷酸钙的比例为1~2:0.02~0.05。

[0012] 以重量计,所述生物炭:磷酸氢二铵的比例为1~2:0.1~0.5。

[0013] 所述生物炭为玉米秸秆炭、小麦秸秆炭、大姜秸秆炭、稻壳炭中的一种或多种。

[0014] 所述生物炭的粒径为200-500目,过磷酸钙的粒径为1000-2000目,磷酸氢二铵的粒径为1000-2000目。

[0015] 本发明还提供一种用于修复重金属汞污染土壤的钝化剂组合物的使用方法,包括以下步骤:

[0016] 第一步,采集待修复的汞污染农田土壤并冷干磨细备用;

[0017] 第二步,将所述钝化剂组合物添加到所述待修复土壤中,搅拌均匀,其中,所述钝化剂组合物的添加量是所述待修复土壤的0.5%-2%;

[0018] 第三步,保持土壤湿度在40%-60%,并在自然环境条件下平衡2周以上即可。

[0019] 所述钝化剂组合物的添加量是所述待修复土壤的1%-1.5%。

[0020] 所述第三步中土壤湿度保持在50%。

[0021] 本发明的有益效果是:本发明钝化剂组合物以生物炭为载体,辅以过磷酸钙和磷酸氢二铵调节土壤的pH、肥力以及氧化还原性,通过螯合、氧化/还原、沉淀和吸附等作用,有效降低了土壤中汞的生物有效性,从而降低农作物中总汞含量,实现对汞污染土壤的修复。与现有钝化剂组合物相比,本发明钝化剂组合物成分少、制作简单,在修复汞污染土壤时具有添加量低、对重金属汞的钝化效果好,以及使用简单等优点,易于大面积推广,具有广阔的应用前景和实用价值。

附图说明

[0022] 图1为实施例和比较例种植的玉米根系总汞含量;

[0023] 图2为实施例和比较例种植的玉米根系总汞含量下降率。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对发明进行进一步介绍:

[0025] 本实施所用的汞污染农田土壤采自贵州省万山区某农村,土壤的基本理化性质见表1。土壤的pH为6.96,总氮含量为0.34%,总碳含量为2.96%,黏粒、粉粒和砂粒分别占土壤含量的10.5%、61.2%和28.3%,总汞浓度为40.95mg/kg。生物炭用C表示,磷酸氢二铵用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和过磷酸钙用 $\text{CaP}_2\text{H}_4\text{O}_8$ 表示

[0026] 表1汞污染土壤理化性质

	PH	总汞	N [%]	C [%]	黏粒	粉粒	砂粒
[0027]	6.96	40.95	0.34	2.96	10.5%	61.2%	28.3%

[0028] 实施例1

[0029] 将采集到的万山汞污染农田表层土壤(0-20cm)经冷干干燥并磨细后过200目筛,除去石砾和植物根系等异物,混合均匀后,取400g于盆中;然后向盆中加入1%的生物炭和0.02%的过磷酸钙,搅拌均匀;并向盆中不定期洒水,使土壤湿度维持在50%左右;在自然

环境条件下,平衡2周左右;土壤经平衡后,每盆种植2株玉米,设置3个平行,待玉米幼苗生长45天后,对玉米进行收割等处理,分析玉米根系总汞含量。

[0030] 实施例2

[0031] 与实施例1相同,将采集到的万山汞污染农田表层土壤(0-20cm)经冷干干燥并磨细后过200目筛,除去石砾和植物根系等异物,混合均匀后,取400g于盆中;然后向盆中加入2%的生物炭和0.05%的过磷酸钙,搅拌均匀;并向盆中不定期洒水,使土壤湿度维持在50%左右;在自然环境条件下,平衡2周左右;土壤经平衡后,每盆种植2株玉米,设置3个平行,待玉米幼苗生长45天后,对玉米进行收割等处理,分析玉米根系总汞含量。

[0032] 实施案例3

[0033] 与实施例1相同,将采集到的万山汞污染农田表层土壤(0-20cm)经冷冻干燥并磨细后过200目筛,除去石砾和植物根系等异物,混合均匀后,取400g于盆中;然后向盆中加入1%的生物炭和0.1%的磷酸氢二铵,搅拌均匀;并向盆中不定期洒水,使土壤湿度维持在50%左右;在自然环境条件下,平衡2周左右;土壤经平衡后,每盆种植2株玉米,设置3个平行,待玉米幼苗生长45天后,对玉米进行收割等处理,分析玉米根系总汞含量。

[0034] 实施案例4

[0035] 与实施例1相同,将采集到的万山汞污染农田表层土壤(0-20cm)经冷冻干燥并磨细后过200目筛,除去石砾和植物根系等异物,混合均匀后,取400g于盆中;然后向盆中加入2%的生物炭和0.5%的磷酸氢二铵,搅拌均匀;并向盆中不定期洒水,使土壤湿度维持在50%左右;在自然环境条件下,平衡2周左右;土壤经平衡后,每盆种植2株玉米,设置3个平行,待玉米幼苗生长45天后,对玉米进行收割等处理,分析玉米根系总汞含量。

[0036] 实施例5

[0037] 将采集到的万山汞污染农田表层土壤(0-20cm)经冷干干燥并磨细后过200目筛,除去石砾和植物根系等异物,混合均匀后,取400g于盆中;然后向盆中加入1%的生物炭、0.03%的过磷酸钙和0.3%的磷酸氢二铵,搅拌均匀;并向盆中不定期洒水,使土壤湿度维持在50%左右;在自然环境条件下,平衡2周左右;土壤经平衡后,每盆种植2株玉米,设置3个平行,待玉米幼苗生长45天后,对玉米进行收割等处理,分析玉米根系总汞含量。

[0038] 在前述实施例中,生物炭优选玉米秸秆炭、小麦秸秆炭、大姜秸秆炭、稻壳炭中的一种或多种组合。另外,为了提高修复效果,生物炭的粒径优选为200-500目,过磷酸钙的粒径优选为1000-2000目,磷酸氢二铵的粒径优选为1000-2000目。

[0039] 比较例1

[0040] 将采集到的万山汞污染农田表层土壤(0-20cm)经冷干干燥并磨细后过200目筛,除去石砾和植物根系等异物,混合均匀后,取400g于盆中;然后向盆中不定期洒水,使土壤湿度维持在50%左右;在自然环境条件下,平衡2周左右;经平衡后的土壤,每盆种植2株玉米,设置3个平行,待玉米幼苗生长45天后,对玉米进行收割等处理,分析玉米根系总汞含量。

[0041] 上述实施例与比较例种植的玉米根系总汞含量测试结果如表2、图1和图2所示,与比较例1相比,生物炭/过磷酸钙、生物炭/磷酸氢二铵钝化剂组合物均能明显降低玉米根系总汞含量,降低率分别为44.39%,59.07%,16.95%,43.44%和65.75%;易看出,生物炭/过磷酸钙钝化剂组合物比生物炭/磷酸氢二铵的修复效果更好,但最好是生物炭/过磷酸

钙/磷酸氢二铵三种钝化剂的组合物,降低率可高达65.75%。上述结果表明所用钝化剂组合物能够固化土壤中的重金属汞,显著降低汞的生物有效性,具有明显的修复作用。

[0042] 表2实施例和比较例种植的玉米根系总汞含量比较

样品	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
玉米根系总汞含量, ng/g	838	466	343	696	474	287

[0044] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

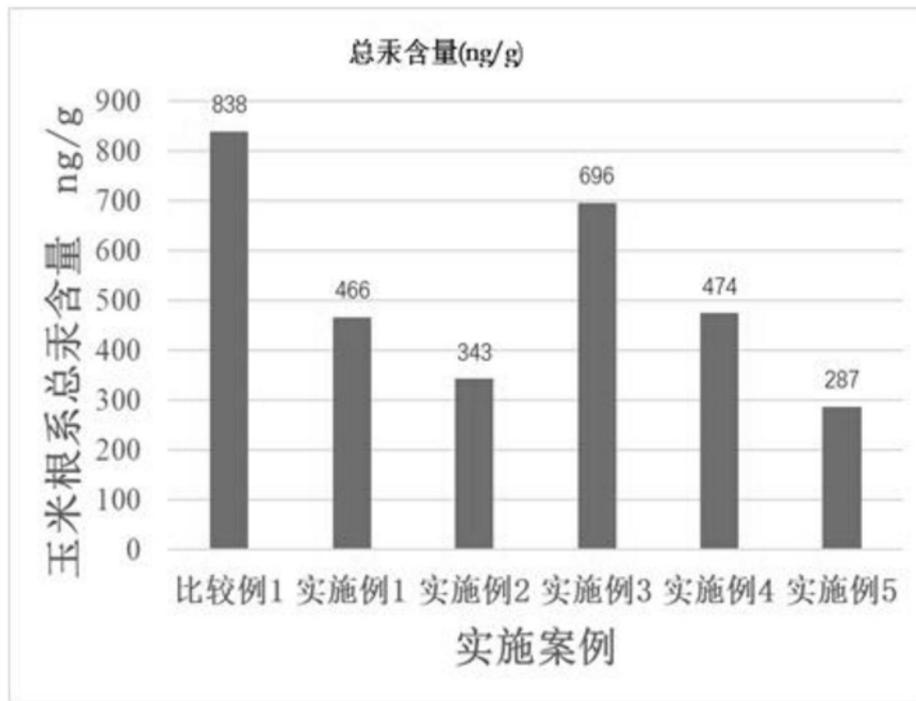


图1

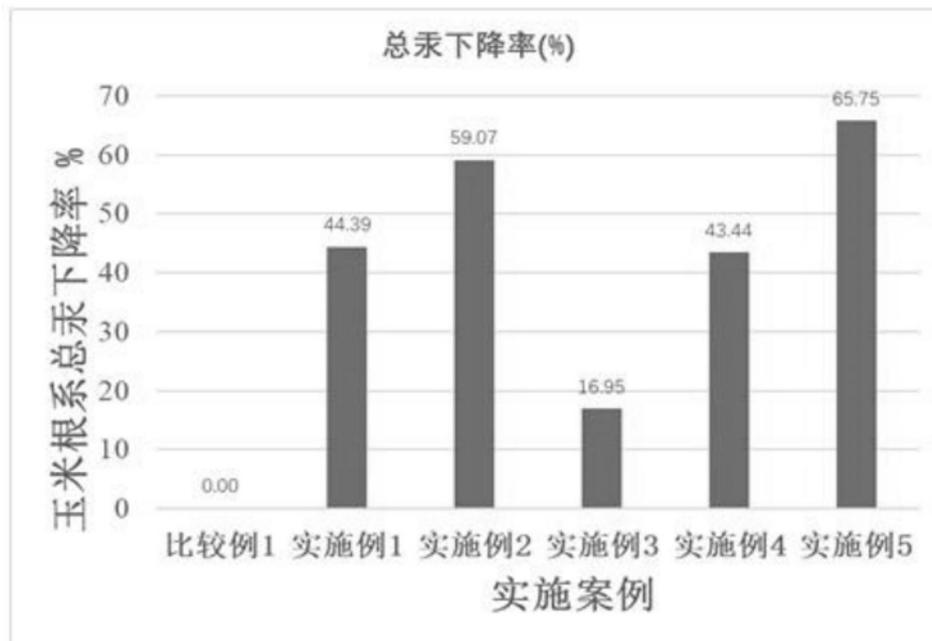


图2