

# 改性粉煤灰对钝化土壤中重金属的研究进展

李扬 张馨洁 王雅娇 江亚萍 李冠杰 赵航航\*

陕西理工大学化学与环境科学学院

DOI:10.32629/etd.v6i5.16904

**[摘要]** 重金属因其来源广、毒性强等特性,已成为当前土壤环境面临的重要环境问题。粉煤灰作为一种工业固体废物,可以通过多途径的改性方式提升土壤重金属钝化效果。本文系统总结了粉煤灰的改性方式及其对土壤重金属的钝化修复效果,分析了环境因素对重金属钝化的影响,并阐明了改性粉煤灰对重金属的钝化机制。以期为我国重金属污染土壤修复领域提供参考。

**[关键词]** 粉煤灰; 土壤修复; 重金属污染

**中图分类号:** S15 **文献标识码:** A

## Research Progress on the Passivation of Heavy Metals in Soil by Modified Fly Ash

Yang Li Xinjie Zhang Yajiao Wang Yaping Jiang Guanjie Li Hanghang Zhao\*

School of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology

**[Abstract]** Due to their wide sources and high toxicity, heavy metals have become a significant environmental issue currently facing soil environments. As an industrial solid waste, fly ash can enhance the immobilization of soil heavy metals through various modification methods. This paper systematically summarizes the modification approaches of fly ash and their effects on the immobilization and remediation of soil heavy metals, analyzes the impact of environmental factors on heavy metal stabilization, and elucidates the mechanisms by which modified fly ash stabilizes heavy metals. It aims to provide a reference for the remediation of heavy metal-contaminated soils in China.

**[Key words]** fly ash; soil remediation; heavy metal pollution

随着现代工农业的快速发展,化工、冶金、化肥施用、尾气排放等人类活动造成了严重的土壤重金属污染问题。重金属在土壤中的积累不仅会破坏土壤生态系统,还会通过农作物进入食物链,危害到人类健康。研究表明,全球约17%的耕地存在重金属污染问题,约9~14亿人的日常生活面临重金属污染带来的健康和生态风险,这一现状凸显了治理重金属污染土壤的紧迫性与现实意义<sup>[1]</sup>。钝化修复作为土壤原位修复技术的一种重要方法,因其成本低廉、生态可持续性强且对土壤破坏较小的优点,在土壤重金属修复领域发挥着重要作用。钝化剂的筛选与性能优化作为该技术的核心,对重金属钝化效果影响显著。粉煤灰作为火电行业大宗固废,在我国产量巨大,因其孔道结构较好、具有较大比表面积,目前在土壤重金属钝化修复领域多有应用<sup>[2]</sup>。但是受限于其较低的吸附容量,钝化效果并不理想。近年来研究发现,对粉煤灰进行改性可显著增强其钝化能力。本文主要介绍了粉煤灰的不同改性方式、环境因素对钝化效果的影响及粉煤灰钝化重金属的机理。

### 1 粉煤灰不同改性方式

#### 1.1 物理改性法

物理改性通过机械作用或加热促使粉煤灰玻璃相破碎与重排,可增大比表面积,并暴露更多活性位点,为后续碳化反应创造有利条件,实际应用中常与其他改性手段联用以优化钝化效果。

Xu等<sup>[3]</sup>采用碱熔焙烧、水热晶化等物理改性方法,制备出改性粉煤灰(MFA)与人工沸石(ZE),二者比表面积显著提升至 $31.57\text{m}^2/\text{g}$ 、 $21.54\text{m}^2/\text{g}$ ,对 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 的吸附稳定能力增强;同时两类材料可提高土壤微生物多样性,体现出良好的生态安全性与应用潜力。刘转年等<sup>[4]</sup>通过对热电厂粉煤灰进行球磨改性以获得超细粉煤灰,大幅提高了其比表面积和反应活性,对重金属吸附能力显著提升。同原始粉煤灰相比,超细粉煤灰对 $\text{Cr}^{6+}$ 吸附量提高了 $11.14\sim 43.27\%$ 。Xin等<sup>[5]</sup>采用微波辅助碱改性处理粉煤灰,改性后材料比表面积由 $7.06\text{m}^2/\text{g}$ 提升至 $20.52\text{m}^2/\text{g}$ ,孔隙率从50%增至87.1%,均显著高于原始粉煤灰,对Hg的吸附量达 $2.66\text{mg}/\text{g}$ 。

物理改性是提升粉煤灰重金属钝化性能的高效途径,现有研究已证实其改性效果与应用前景,但当前受能耗高、设备条件限制,技术突破是大规模应用此技术修复土壤的关键。

### 1.2 化学改性法

化学改性是当前应用最广泛的粉煤灰改性的策略,其核心为通过酸、碱等化学试剂处理,调控粉煤灰微观结构、表面官能团及化学组成,以显著提升其对土壤重金属的钝化性能。

酸碱处理是调控粉煤灰表面性质的常用方法。毛晓宇等<sup>[6]</sup>通过碱处理与组分重构制备碱灰与重构灰作为钝化剂,实验显示碱灰7天内可使可交换态Cd降低24~46%,钝化效果显著;而重构灰虽比表面积更大,但因固体酸特性导致土壤pH下降,反而使Cd活性提升约23%。该研究表明,单纯追求高比表面积并非最优策略,维持或提升土壤pH对重金属钝化至关重要。

化学改性常与其他修复剂联用以产生协同增效作用。胡雄飞等<sup>[7]</sup>将NaOH改性粉煤灰与鸡粪有机肥联用,单独使用4%改性粉煤灰可使Cd、Pb和Cu有效态含量分别降低48.1%、62.7%和47.6%,与0.4%有机肥联用时,降低幅度进一步提升至53.5%、67.8%和49.0%,其机理为改性粉煤灰通过提高pH和表面络合促进沉淀,有机肥则通过有机质络合与缓冲作用协同增效。Fu等<sup>[8]</sup>采用磷酸二氢钾、腐植酸和生物炭对粉煤灰进行多元改性,应用于腐殖质土壤修复时,5%添加量可使Cd、Zn和Pb的淋失毒性分别降低87.60%、92.36%和99.76%,并促使重金属向更稳定的残渣态转化。

综上,化学改性是从根本上优化粉煤灰理化性质、增强其钝化性能的核心手段;通过与其他修复材料联用或多元复合改性,可实现功能互补与协同增效,显著提升重金属钝化效率与长期稳定性。

## 2 环境介质对改性粉煤灰钝化重金属的影响

环境介质在改性粉煤灰钝化重金属的稳定化过程中具有关键调控作用。研究发现,土壤pH值可通过改变改良剂表面电荷特性并影响重金属的水解平衡,进而影响钝化体系的离子交换容量和专性吸附效率;溶解性有机质(DOM)则依赖其含氧官能团与重金属发生竞争性络合,并介导电子转移过程,以此调节Fe/Mn(氢)氧化物的氧化固定效能<sup>[9]</sup>。

### 2.1 土壤pH对重金属钝化的影响

土壤pH是调控重金属在土壤中迁移与生物有效性的关键环境因子,同时对其钝化效果具有显著影响。pH的变化会影响重金属的碳酸盐结合态及铁锰氧化物结合态。在碱性条件下,重金属更易转化为碳酸盐或氧化物结合态,从而实现其在土壤中的稳定;而在酸性环境中,重金属结合态不稳定,易向可溶态或交换态转化,导致其活化与迁移增强<sup>[10]</sup>。张迪<sup>[11]</sup>等通过施加组配钝化剂使土壤pH由4.72升高至6.82~7.35,从而使Cd的有效态含量降低27.4~54.3%,Pb的有效态含量降低33.8~63.1%,显著增强了土壤重金属的钝化效果。调控土壤pH从而减少重金属生物可利用性,是原位钝化过程中发挥作用的关键机制。

### 2.2 DOM对重金属钝化的影响

DOM是调控土壤中重金属环境行为的关键因子,可通过竞争吸附、络合反应等多种途径影响其迁移性与生物有效性。李小孟等<sup>[12]</sup>研究了DOM对Cu、Pb、Cr和Cd在土壤中吸附与迁移的影

响。吸附实验表明,在平衡浓度为400mg/L时,DOM使Cu、Pb、Cr和Cd的吸附量分别由14.84mg/g、20.99mg/g、12.55mg/g和11.51mg/g下降至13.70mg/g、20.41mg/g、11.36mg/g和11.15mg/g,显示出对吸附过程的普遍抑制。DOM抑制吸附的机制主要源于其与土壤颗粒的竞争作用。闵涛等<sup>[13]</sup>指出,DOM本身含有丰富的吸附位点,能够与土壤争夺重金属离子,或优先形成可溶性DOM-Cd络合物,从而减弱土壤对Cd的固定能力。陈同斌等<sup>[14]</sup>基于不同DOM组分的吸附试验进一步揭示,DOM对重金属的吸附影响具有环境依赖性:在酸性条件下可能促进土壤对Cd的吸附,而在中碱性条件下则表现为抑制,该现象与DOM在不同pH下的络合行为密切相关。除此之外,DOM还可通过改变土壤环境条件间接影响重金属形态分布。研究表明,DOM不仅能通过含氧官能团与金属离子直接络合,还可调节土壤pH与氧化还原电位(Eh),进而影响碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态等重金属形态的稳定性<sup>[15]</sup>。综上所述,DOM在重金属的溶解-沉淀平衡与迁移转化过程中发挥着多路径、条件依赖的关键调控作用。

## 3 改性粉煤灰钝化土壤重金属机理

粉煤灰及其改性产物主要通过吸附、沉淀和络合等作用,提高土壤pH、降低重金属活性态比例,从而削弱其迁移性与生物有效性,实现重金属在土壤中的钝化。

### 3.1 吸附作用

粉煤灰含有大量碱土金属离子,可与土壤中重金属离子发生离子交换。因此,粉煤灰对重金属离子的吸附作用以离子交换吸附为主。Jha等<sup>[16]</sup>发现,粉煤灰在钝化Cd<sup>2+</sup>时,溶液中Na<sup>+</sup>浓度升高,证实了粉煤灰对Cd<sup>2+</sup>的去除主要依靠与Na<sup>+</sup>进行离子交换。粉煤灰对重金属离子的吸附作用也受pH和矿物沉淀的影响,一些情况下会出现最高吸附pH<sup>[17]</sup>。另有研究表明,重金属离子在粉煤灰上的吸附过程不完全契合Langmuir公式,有时与Freundlich公式拟合更好,证实吸附作用也受化学沉淀、螯合等机理共同作用<sup>[18]</sup>。物理吸附也是重要吸附类型。一般情况下,粉煤灰经高温改性后,其比表面积和孔道结构都会产生优化。吴求刚等<sup>[19]</sup>发现,改性粉煤灰在比表面积增加4.78倍后,其对Cu、Cd和Pb的最大吸附量分别达到65.76mg/g、60.37mg/g和332.93mg/g,均显著高于原始粉煤灰。

### 3.2 沉淀作用

沉淀是粉煤灰钝化土壤重金属的主要机理。粉煤灰中富含SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等无机矿物,进入土壤环境时,会提升土壤pH,促使重金属离子形成氢氧化物或碳酸盐等沉淀,实现对重金属的钝化。Su等<sup>[20]</sup>发现,使用粉煤灰钝化农用污泥,可显著减少污泥中Cu、Cd的滤出量。Dermatas等<sup>[21]</sup>研究表明,将粉煤灰与污染土壤混合后,由于金属-氢氧化物沉淀的产生,渗滤液中Pb、Zn等重金属含量大幅下降。Iyer等<sup>[22]</sup>研究指出,高碱性粉煤灰能有效中和土壤中的酸性物质并抑制污染物的扩散。

### 3.3 络合作用

粉煤灰丰富的活性组分可与土壤中重金属离子发生配位反应,形成稳定的络合物,以此实现钝化效果。在碱性条件下,粉煤

灰可通过其表面活性位点与重金属离子发生电子对共享或配位键结合,使重金属离子由可交换态转化为难溶结合态以降低其迁移性。此外,粉煤灰的矿物成分及其高比表面积有助于增强这种络合效应,以实现重金属离子在土壤中的长期稳定<sup>[23]</sup>。

#### 4 结语

粉煤灰作为典型大宗固废功能材料,在土壤重金属修复领域展现出广阔的应用前景。粉煤灰在通过多种改性的手段后,其物理结构和反应活性显著优化,可通过多机制协同,有效降低土壤中重金属的生物有效性和迁移性,且成本低廉、操作简便。但总体而言,改性粉煤灰的规模化应用仍面临挑战。一方面,不同类型粉煤灰的成分与性能差异较大,改性过程不仅需要精准调控,且成本与能耗较高;另一方面,其对重金属钝化机理复杂,仍需进行深入研究以探索其详细反应机理。因此,未来研究需致力于开发低成本、高效率的改性方法,并加强其与其他修复技术的协同研究,以推动改性粉煤灰在土壤重金属钝化领域的规模化应用。

#### [基金项目]

陕西理工大学大学生创新创业训练计划项目(S202410720064)。

#### [参考文献]

- [1] Hou D, Jia X, Wang L, et al. Global soil pollution by toxic metals threatens agriculture and human health[J]. *Science*, 2025, 388(6744): 316–321.
- [2] 黄迪, 黄志红, 孔辉, 等. 重金属污染农田土壤的稳定化修复技术及其修复实践研究[J]. *中国农学通报*, 2021, 37(8): 72–78.
- [3] Xu D, Ji P, Wang L, et al. Effect of modified fly ash on environmental safety of two soils contaminated with cadmium and lead[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 215: 1–2175.
- [4] 刘转年, 杨志远. 超细粉煤灰吸附Cr<sup>6+</sup>机理和动力学[J]. *中国矿业大学学报*, 2008, (04): 478–482.
- [5] Xin D, Liqiang Q, Yajuan Z. Experimental Study on Adsorption of Hexavalent Chromium with Microwave-Assisted Alkali Modified Fly Ash[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(1): 1–6.
- [6] 毛晓宇, 常星岚, 李进军, 等. 改性粉煤灰用于水体和土壤重金属污染修复研究[J/OL]. *农业环境科学学报*, 1–14[2025-09-21].
- [7] Hu X, Huang X, Zhao H, et al. Possibility of using modified fly ash and organic fertilizers for remediation of heavy-metal-contaminated soils[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124713.
- [8] Fu J, Pu Y, Shi S, et al. Analysis of the effect and mechanism of heavy metals in stabilized landfill humus soil using fly ash-based materials[J]. *Applied Soil Ecology*, 2025, 210: 106090.

[9] 申汝佳, 黄海波, 谢思平, 等. 土壤改进剂在重金属污染修复中的应用研究进展[J]. *华东地质*, 2024, 45(03): 281–301.

[10] Kicińska A, Pomykała R, Izquierdo-Díaz M. Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73(1): e13203.

[11] 张迪. 球磨钙基粉煤灰修复水/土环境中镉铅铜效果研究[D]. 安徽理工大学, 2022.

[12] 李小孟, 孟庆俊, 高波, 等. 溶解性有机质对重金属在土壤中吸附和迁移的影响[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(34): 314–319.

[13] 闵涛. 溶解性有机质对土壤镉形态及棉花镉吸收的影响[D]. 石河子大学, 2022.

[14] 陈同斌, 黄泽春, 陈煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附Cd的影响及其机制[J]. *环境科学学报*, 2002, (02): 150–155.

[15] 高大忠, 张昊, 周建伟. 溶解性有机物对土壤中重金属环境行为的影响[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(04): 652–658.

[16] Jha V K, Matsuda M, Miyake M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 148–153.

[17] 周利民, 金解云, 王一平, 等. Cd<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>在粉煤灰上的吸附特性[J]. *燃料化学学报*, 2008, (05): 557–562.

[18] 段雨娟. 农田污染土壤重金属铜、镉污染的修复研究[D]. 北京交通大学, 2012.

[19] 吴求刚, 余文理, 赵恒, 等. 改性粉煤灰对Cu、Cd和Pb的吸附效果研究[J]. *环境科学与技术*, 2025, 48(08): 39–48.

[20] Su D C, Wong J W C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge[J]. *Environment International*, 2004, 29(7): 895–900.

[21] Dermatas D, Meng X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. *Engineering geology*, 2003, 70(3–4): 377–394.

[22] Iyer R S, Scott J A. Power station fly ash—a review of value-added utilization outside of the construction industry[J]. *Resources, conservation and recycling*, 2001, 31(3): 217–228.

[23] 胡红青, 黄益宗, 黄巧云, 等. 农田土壤重金属污染化学钝化修复研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(06): 1676–1685.

#### 作者简介:

李扬(2003—), 男, 汉族, 陕西咸阳人, 学士, 主要从事土壤污染治理研究。

#### \*通讯作者:

赵航航(1992—), 男, 汉族, 陕西汉中, 讲师, 主要研究方向为新型污染物迁移转化与治理。