

不同洗涤蜂窝煤灰渣对铅冶炼污染石灰性土壤的修复研究

历琳, 邢维芹, 向国强, 王亚利, 吴洪敏, 王静, 李立平*

(河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001)

摘要:为了探讨不同洗涤蜂窝煤灰渣对铅冶炼污染石灰性土壤中铅和镉的稳定效果,在铅冶炼污染石灰性土壤(Pb 和 Cd 含量分别为 2337、21.4 mg·kg⁻¹)上分别施 1%、2% 和 4% 用量的原灰渣、水洗灰渣或酸洗灰渣,培养 60 d 后,测定土壤 DTPA-Cd、DTPA-Pb、pH、电导率(EC)和 Olsen-P。结果表明:对于原灰渣,土壤镉有效性随灰渣用量的增加而降低,在 4% 的用量下,土壤 DTPA-Cd 含量与对照相比下降 13.1% ($P<0.05$);同时除 4% 的用量外,土壤 DTPA-Pb 含量与对照相比也均有所下降。对于水洗灰渣,土壤 DTPA-Cd 和 DTPA-Pb 含量均随灰渣用量的增加而降低,3 种用量下土壤 DTPA-Pb 含量与对照相比分别下降 7.7%、9.4% 和 10.4% ($P<0.05$),但其对镉有效性的影响不显著 ($P>0.05$)。对于酸洗灰渣,土壤 DTPA-Cd 含量随用量的增加而升高,4% 的用量时, DTPA-Cd 含量与对照差异显著 ($P<0.05$);而土壤 DTPA-Pb 含量随用量的增加先降低后升高,当用量为 2% 时,土壤 DTPA-Pb 含量与对照相比显著下降 ($P<0.05$)。3 种灰渣均未对土壤 Olsen-P 含量产生显著影响 ($P>0.05$)。除施用原灰渣可显著提高土壤 pH ($P<0.05$) 外,其余两种处理灰渣未对土壤 pH 产生显著影响 ($P>0.05$)。原灰渣在 2% 和 4%、水洗灰渣在 4% 用量时,均能显著提高土壤 EC ($P<0.05$)。以上结果说明,水洗蜂窝煤灰渣可用于铅冶炼污染石灰性土壤的修复。

关键词:蜂窝煤灰渣;洗涤;水;盐酸;铅冶炼;石灰性土壤;修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)12-2345-07

Remediation of a Lead Smelting Polluted Alkaline Soil with Washed Honeycomb Briquette Combustion Residue

LI Lin, XING Wei-qin, XIANG Guo-qiang, WANG Ya-li, WU Hong-min, WANG Jing, LI Li-ping*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Honeycomb briquette combustion residue (HBCR) is the solid combustion waste of honeycomb briquette, which is widely used for cooking in rural China. Investigations have confirmed that the HBCR can be used to immobilize lead (Pb) in soil spiked with soluble Pb. The purpose of this study was to evaluate the immobilization of Pb and Cd in alkaline lead smelting polluted soils with different HBCR. A polluted soil with 2337 mg·kg⁻¹ Pb and 21.4 mg·kg⁻¹ Cd was amended with un-washed HBCR, water-washed HBCR or dilute hydrochloric acid-washed HBCR at the rates of 1%, 2% or 4%, respectively. The soil was then incubated for 60 days before being analyzed for DTPA-Cd, DTPA-Pb, pH, electrical conductivity (EC) and Olsen-P. The results showed that, for the un-washed HBCR amended soil, increasing the rates of HBCR lead to the decreasing of Cd availability, and the DTPA-Cd contents was 13.1% lower than the control ($P<0.05$) at the rate of 4%, while the DTPA-Pb contents were lower than the control except at the rate of 4%. For the water-washed HBCR amended soil, increasing the rates of HBCR lead to the decreasing of both DTPA-Pb and DTPA-Cd contents, and the contents of DTPA-Pb were 7.7%, 9.4% and 10.4% lower than the control at the rates of 1%, 2% and 4%, respectively ($P<0.05$). However, no statistically significant effect was observed on DTPA-Cd contents ($P>0.05$). For the acid-washed HBCR amended soil, increasing the rates of HBCR lead to the increasing of Cd availability, and the effect was significant at the rate of 4% ($P<0.05$). While significantly lower DTPA-Pb content than the control was obtained at 2% rate ($P<0.05$), decreasing or increasing of the rate lead to higher DTPA-Pb contents. All the HBCR amendments effect on Olsen-P contents and

收稿日期: 2012-05-09

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011A610006)

作者简介: 历琳(1987—),女,河南郑州人,硕士研究生,主要从事土壤污染与修复研究。E-mail: llin1005@163.com

* 通信作者: 李立平 E-mail: li_lipingen@yahoo.com.cn

the pH of the soil were not obvious ($P>0.05$), except that the un-washed HBCR increased the pH of the soil ($P<0.05$). The EC of soil amended with un-washed HBCR at the rates of 2% or 4%, and water-washed HBCR at rate of 4% were significantly higher than the control ($P<0.05$). The results suggest that the water-washed HBCR can be used to immobilize Pb and Cd in lead-smelting polluted alkaline soil, adsorption of Pb^{2+} on the HBCR may be the primary mechanism of Pb immobilization by water-washed HBCR.

Keywords: honeycomb briquette combustion residue; wash; water; hydrochloric acid; lead smelting; alkaline soil; remediation

目前,中国是世界上最大的铅生产国,而河南省是全国最大的铅生产省份,铅产量占全国总量的1/3左右。河南的大型铅冶炼企业主要位于安阳、济源和三门峡三市。与多数铅冶炼厂不同,河南省的铅冶炼厂均远离铅矿,其主要业务不包括铅矿开采,因此铅冶炼企业附近土壤中的污染重金属主要来自铅冶炼。研究表明,铅冶炼已经造成河南省某些冶炼企业附近土壤重金属的积累^[1]。

向铅污染土壤中施用磷酸盐降低铅的毒性是比较有效的修复铅污染土壤的方法^[2-4],由于磷矿资源的缺乏及过量施用磷肥的环境风险^[2-3,5],研究者也在探讨用其他物料代替磷酸盐稳定土壤铅^[6-9]。

本研究组发现,在加入 $500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb 形成的污染土壤中加入蜂窝煤灰渣,能够使土壤 DTPA-Pb 含量降低 5.61%;然而,蜂窝煤灰渣直接施入可导致土壤 pH 和电导率(EC)升高,不利于植物生长^[10]。后续研究发现,将蜂窝煤灰渣用水或稀盐酸洗涤后施入添加 $1000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Pb 形成的污染土壤中,不同灰渣降低土壤 DTPA-Pb 含量的效果为水洗灰渣>酸洗灰渣>原灰渣,DTPA-Pb 含量降低的幅度为 $67.2\sim 195\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,酸洗和水洗均明显降低了灰渣的 pH 和 EC^[11]。这表明,灰渣经水洗或酸洗后,其对土壤 pH 和 EC 的增加作用减小,而稳定土壤铅的能力得到加强。以上结果表明,与原灰渣相比,水洗或盐酸洗涤灰渣对外加水溶性铅形成的污染土壤中的铅有更强的稳定作用,且其 pH 和 EC 也较低。

土壤中外加水溶性铅形成的铅污染土壤与外源铅缓慢进入土壤形成的污染土壤中铅的性质有所不同。因此,同一添加剂对两类土壤中铅的稳定效果可能会不同。本研究的目的是探讨不同洗涤蜂窝煤灰渣对铅冶炼污染石灰性土壤中铅和镉的稳定效果。

1 材料与方法

1.1 污染土壤

试验所用土壤为河南省某铅冶企业附近的重金属污染土壤,土壤中 Pb 和 Cd 含量分别为 2337 、 $21.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,DTPA-Pb 和 DTPA-Cd 含量分别为 907 、 14.5

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,pH=7.93。样品的采集及性质见文献[11]。

1.2 蜂窝煤灰渣

试验所用的蜂窝煤灰渣采自郑州郊区某小饭馆,采样时只收集大块状物,不收集粉末状灰渣。灰渣除去石子,研磨,过 2 mm 筛,混合均匀。测定表明:灰渣中 $<0.05\text{ mm}$ 粒径含量为 36% ; $<0.01\text{ mm}$ 粒径含量为 5.4% ,表明蜂窝煤灰渣的质地较粗。灰渣用蒸馏水洗涤制成水洗灰渣,用 $1:100\text{ HCl}$ 洗涤后和蒸馏水洗涤 4 次制成酸洗灰渣。具体洗涤方法见文献[7]。未洗涤的灰渣称为原灰渣。原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣分别用 R、W 和 A 表示。3 种灰渣的其他性质如表 1。表 1 中洗涤损失的钙的数量是通过对洗涤后的滤液进行测定得到的。

表 1 3 种不同处理灰渣的基本性质
Table 1 Characteristics of the different HBCRs

灰渣类型	原灰渣	水洗灰渣	酸洗灰渣
pH	12.65	10.54	9.90
EC/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	1.37	0.47	0.27
Olsen-P/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	10.9	12.1	26.3
DTPA-Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.82	0.78	0.64
DTPA-Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.03	0.03	0.02
DTPA-Zn/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2.83	1.45	0.61
DTPA-Cu/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.72	0.49	0.21
全 Pb/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	45.2	43.5	41.3
全 Cd/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.17	1.00	1.00
全 Zn/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	51.9	40.5	38.0
全 Cu/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	35.9	35.6	35.1
洗涤损失的 Ca/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	—	0.780	12.4

1.3 培养试验

向风干且过 2 mm 筛的污染土壤分别添加原灰渣、水洗灰渣和酸洗灰渣。每种灰渣设置干土质量的 1% 、 2% 和 4% 3 个添加量,同时设置不加灰渣的对照。灰渣加入土壤,混合均匀。不同处理的土壤分别放入高为 10 cm 、直径为 11.5 cm 的 PVC 盆中,每盆装相当于 500 g 烘干土的土壤,调节土壤含水量为 25% 。土壤在室温下培养 60 d ,每两天用蒸馏水灌溉一次,以保持土壤含水量恒定。每处理重复 4 次。

1.4 样品分析

培养结束后,将土壤风干,研磨,过 2 mm 筛。土壤用 DTPA 提取、火焰原子吸收分光光度法测定(普析通用 TAS-986)滤液 Pb 和 Cd 含量;用 NaHCO₃ 提取、可见分光光度法(722N,上海精密科学仪器有限公司)测定样品 Olsen-P。土壤 pH 用 PHS-3C 酸度计测定,水土比为 2.5:1;EC 用 DDS-11A 型数字电导仪测定,水土比为 5:1。以上测定每个样品各重复 3 次,测定方法参考文献[12]。

1.5 数据处理

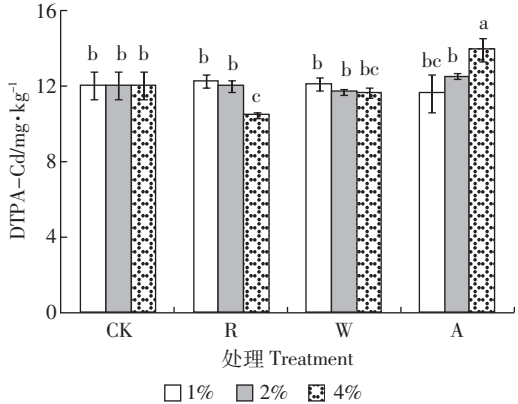
每个样品 3 个重复测定值求平均值。

数据用 Microsoft Excel 和 SPSS13.0 软件进行方差分析以及多重比较统计,多重比较采用 Tukey 法。

2 结果

2.1 土壤镉有效性

图 1 表明,不同处理土壤的 Cd 有效性存在显著差异($P<0.05$),除加入酸洗灰渣的处理外,加入原灰渣和水洗灰渣的处理土壤 Cd 有效性均随灰渣用量的增加而降低。当原灰渣用量为 4%时,土壤 Cd 有效性显著低于对照及用量为 1%和 2%的处理($P<0.05$),与对照相比,DTPA-Cd 含量降低了 13.1%;水洗灰渣用量为 2%和 4%时,土壤 Cd 有效性下降,但未产生显著差异($P>0.05$);酸洗灰渣的使用对土壤 Cd 有效性也表现出影响,用量为 1%时,土壤 Cd 有效性低于对照,但随着用量的增加,土壤 Cd 有效性呈现增加趋势,其中当用量为 4%时,土壤 Cd 有效性显著高于



图中不同字母表示在 0.05 水平上显著,下同
CK: 不加灰渣, R: 原灰渣, W: 水洗灰渣; A: 酸洗灰渣
R: unwashed HBCR, W: water-washed HBCR; A: dilute hydrochloride acid washed HBCR

图 1 不同处理土壤 DTPA-Cd 含量

Figure 1 Concentrations of DTPA-Cd in soils amended with different HBCRs

对照($P<0.05$),增加幅度为 15.9%。

2.2 土壤铅有效性

不同处理土壤的铅有效性如图 2 所示。可以看出,不同处理对土壤铅有效性产生了显著影响($P<0.05$),3 种灰渣中以水洗灰渣对土壤 Pb 有效性的影响最为显著。对于原灰渣和酸洗灰渣,随着灰渣用量的增加,土壤 DTPA-Pb 含量均呈现先降低后升高的趋势;而对于加入水洗灰渣的处理,土壤 DTPA-Pb 含量随灰渣用量的增加而逐渐下降。对于水洗灰渣处理,在 1%、2%和 4%的用量下,土壤 Pb 有效性与对照相比均有显著降低($P<0.05$),3 种用量下土壤 DTPA-Pb 含量分别下降了 73.1、88.4、98.3 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,下降比例分别为 7.7%、9.4%和 10.4%,平均下降 9.2%。对于原灰渣处理,在 1%和 2%的用量下,土壤 DTPA-Pb 含量与对照相比有所下降,而在 4%的用量下,土壤 DTPA-Pb 含量要高于用量为 1%和 2%的处理且高于对照,但以上变化与对照相比差异均不显著($P>0.05$)。对于酸洗灰渣处理,在 2%的用量下,土壤 DTPA-Pb 含量与对照相比下降了 61.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($P<0.05$),下降幅度为 6.5%,在 1%和 4%的用量下,土壤 Pb 有效性都低于对照,但差异不显著($P>0.05$)。由图 2 还可知,在 3 种灰渣用量下,都以使用水洗灰渣处理的土壤 Pb 有效性最低。

联系图 1 可知,使用水洗灰渣可同时降低土壤镉和铅有效性,两者均随灰渣用量的增加而下降;使用原灰渣可以降低土壤中镉有效性,尤其当灰渣用量为 4%时,土壤镉有效性最低,但对于铅有效性的影响则不同,在 2%的原灰渣用量下,土壤铅有效性最低;使用酸洗灰渣土壤铅有效性有所降低,但却导致土壤中镉有效性增加。这表明,对于铅和镉同时污染的土壤,

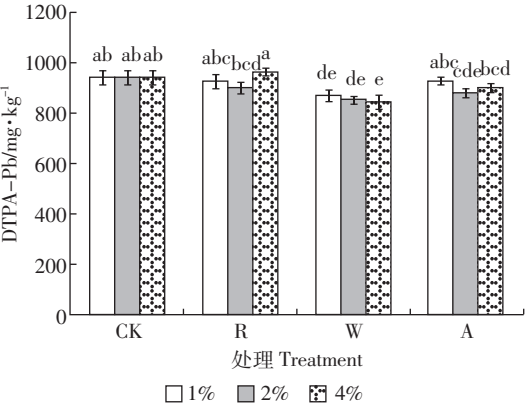


图 2 不同处理土壤 DTPA-Pb 含量

Figure 2 Concentrations of DTPA-Pb in soils amended with different HBCRs

水洗灰渣的修复效果好于原灰渣和酸洗灰渣。

2.3 土壤磷有效性

不同处理土壤 Olsen-P 含量如表 2 所示。统计分析表明,灰渣对土壤磷有效性影响未达到 $P<0.05$ 的显著水平。

表 2 不同处理土壤 Olsen-P 含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Olsen-P concentrations of different treatments($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

灰渣用量	CK	R	W	A
1%	24.5	24.8	24.9	26.1
2%		23.6	24.3	25.1
4%		24.3	24.2	23.0

CK:不加灰渣,R:原灰渣,W:水洗灰渣;A:酸洗灰渣
R;unwashed HBCR,W;water-washed HBCR;A;dilute hydrochloride acid washed HBCR

2.4 土壤 pH

不同处理土壤的 pH 如图 3 所示。可以看出,在土壤中添加 3 种灰渣均导致土壤 pH 不同程度的上升,并且对 3 种添加不同灰渣的处理而言,土壤 pH 均是随灰渣用量的增加而上升。从表 1 可知,3 种灰渣 pH 均呈碱性,这是灰渣施入土壤后导致土壤 pH 上升的原因。向土壤中添加原灰渣使土壤 pH 与对照相比有显著升高($P<0.05$),使用酸洗和水洗灰渣,虽然也使土壤 pH 升高,但与对照相比,均无显著性差异($P>0.05$)。同时,由图 3 可知,在相同的灰渣用量下,加入酸洗和水洗灰渣的土壤 pH 都要小于添加原灰渣的土壤,并且差异显著($P<0.05$),在同一灰渣用量下,添加酸洗灰渣的土壤 pH 也要略小于添加水洗灰渣的土壤,但两者之间不存在显著差异($P>0.05$)。

2.5 土壤 EC

添加 3 种灰渣均使土壤 EC 上升(图 4),并且土壤 EC 均随着灰渣用量的增加而增加,这表明水洗和

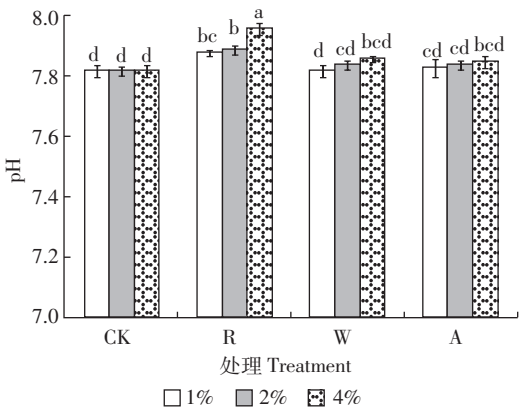


图 3 不同处理土壤 pH 值
Figure 3 pH of soils amended with different HBCRs

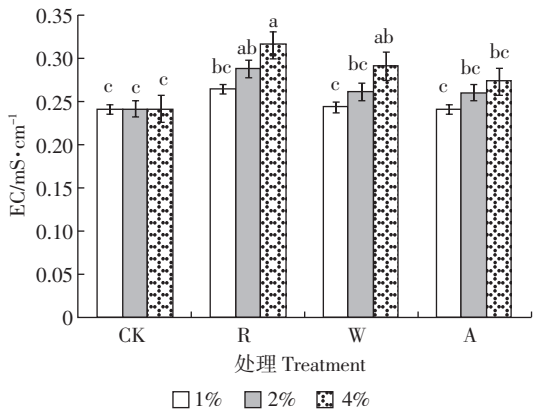


图 4 不同处理土壤的电导率
Figure 4 Electrical conductivity of soils amended with different HBCRs

酸洗并不能完全除去灰渣中的导电离子。从灰渣性质的测定结果来看,3 种灰渣的 EC(表 1)均远高于土壤(图 3)。原灰渣用量为 2%和 4%时土壤 EC 与对照相比均显著上升($P<0.05$);对于水洗灰渣和酸洗灰渣处理,3 种用量下土壤 EC 均有上升,但与对照相比均无显著差异($P>0.05$)。由图 4 还可看出,在相同的灰渣用量下,添加水洗和酸洗灰渣的处理土壤 EC 要小于添加原灰渣的处理。

2.6 不同性质间的相关性

3 种不同洗涤灰渣处理土壤性质的皮尔森相关系数分别如表 3 到表 5 所示。从相关系数的结果来看,相同性质的相关系数在不同灰渣处理间存在明显

表 3 原灰渣处理土壤不同性质间的皮尔森相关系数($n=12$)
Table 3 Pearson correlation coefficients of soils amended with un-washed HBCR($n=12$)

性质	pH	EC	DTPA-Cd	DTPA-Pb	Olsen-P
pH	1				
EC	0.712**	1			
DTPA-Cd	-0.932**	-0.773**	1		
DTPA-Pb	0.512	0.327	-0.561	1	
Olsen-P	-0.089	-0.118	0.016	0.026	1

表 4 水洗灰渣处理土壤不同性质间的皮尔森相关系数($n=12$)
Table 4 Pearson correlation coefficients of soils amended with water-washed HBCR($n=12$)

性质	pH	EC	DTPA-Cd	DTPA-Pb	Olsen-P
pH	1				
EC	0.468	1			
DTPA-Cd	-0.666*	0.544	1		
DTPA-Pb	-0.489	-0.299	0.732**	1	
Olsen-P	-0.216	-0.176	0.404	0.243	1

表 5 酸洗灰渣处理土壤不同性质间的皮尔森相关系数($n=12$)

Table 5 Pearson correlation coefficients of soils amended with acid-washed HBCR($n=12$)

性 质	pH	EC	DTPA-Cd	DTPA-Pb	Olsen-P
pH	1				
EC	0.370	1			
DTPA-Cd	0.476	0.741**	1		
DTPA-Pb	-0.340	-0.384	-0.369	1	
Olsen-P	-0.323	-0.797**	-0.812**	0.207	1

差别。对原灰渣来说,土壤 pH 与 EC 间存在显著正相关($P<0.01$),而这种显著相关性对其他两种灰渣的处理并不存在。对原灰渣或水洗灰渣处理来说,土壤 pH 与 DTPA-Cd 间存在显著负相关($P<0.05$),而酸洗灰渣处理的这两个性质间为正相关关系,但未达到 $P<0.05$ 的显著水平。对于 DTPA-Cd 和 EC 间的关系,原灰渣处理土壤呈现显著负相关($P<0.01$),水洗灰渣无显著相关性,但相关系数为正,而酸洗灰渣两者之间呈显著正相关 ($P<0.01$)。对于原灰渣和酸洗灰渣, DTPA-Pb 和 DTPA-Cd 之间呈负相关,但相关性不显著 ($P>0.05$),水洗灰渣的两个性质间呈显著正相关 ($P<0.01$)。对于酸洗灰渣,土壤 Olsen-P 与 DTPA-Cd 之间呈显著负相关($P<0.01$),其他两种灰渣处理的土壤均呈正相关,且水洗灰渣的相关系数远大于原灰渣,但二者的相关性均不显著($P>0.05$)。

从表 1 不同灰渣性质的差别看,灰渣经水洗或酸洗后,其包括钙离子在内的导电离子的含量大幅减少,酸洗灰渣的钙洗涤损失量是水洗灰渣的 15.9 倍,洗涤过程也使灰渣的 EC 大幅降低,这些均是不同灰渣处理中各参数相关性不同的原因。

3 讨论

3.1 灰渣对铅冶炼污染土壤的修复作用

本研究所用的蜂窝煤灰渣属于一种常见的燃烧固体废物,用于稳定土壤重金属费用较低,如果其对土壤重金属的稳定效果较好,则会成为一种理想的污染土壤重金属的稳定剂。

本研究组已有的研究表明,对于人为加入铅形成的铅污染土壤,灰渣具有明显的降低土壤 DTPA-Pb 的效果,但可明显增加土壤 pH 和 EC;灰渣经水洗或酸洗后,与原灰渣相比,其对 pH 和 EC 的增加作用大大减弱,同时,对人为加入铅形成的污染土壤,不同灰渣对铅的稳定作用顺序为水洗灰渣>酸洗灰渣>原灰渣^[7]。本研究进一步表明,3 种灰渣对铅冶炼形成的污

染土壤中的铅或/和镉均有一定的稳定作用,总体来说,以水洗灰渣对土壤中铅和镉的稳定作用最强。

与蜂窝煤灰渣对人为加入水溶性铅形成的污染土壤中铅的稳定作用^[7]相比,本研究中灰渣对铅冶炼形成的污染土壤铅的稳定作用较小,这可能是由于人为加铅形成的污染土壤中铅有更高的有效性,因为在人为加铅形成的污染土壤中,DTPA-Pb 占加入铅量的比例在 80%左右^[7],而本研究中,DTPA-Pb 占全铅的比例为 42.7%。

很多学者均探讨了非磷改良剂对污染土壤中重金属的稳定作用^[9,13-15],部分研究者使用了固体废物,如蛋壳^[9]、蚯蚓粪^[15]。相比之下,本研究所用的蜂窝煤灰渣对污染土壤中重金属有效性的降低程度与这些研究者的结果相近,且所用物料比较易得^[16],处理过程也相对简单,具有一定的优势。

3 种灰渣相比,水洗灰渣对铅和镉两种重金属的稳定效果均较好,其对土壤 pH 和 EC 的增加幅度也小于原灰渣,是一种较理想的铅冶炼污染石灰性土壤中铅和镉的稳定剂。

3.2 灰渣稳定土壤镉和铅的机理

燃烧废物一般具有较强的碱性、吸附性,含有大量钙、镁、钾、钠等碱金属及碱土金属的氧化物,其中的阴离子包括氢氧根、硫酸根、氯根等^[17-19]。吸附可能是燃烧废物稳定镉和铅的主要机制^[18-19]。石灰是加工蜂窝煤的原料之一,根据已有对加入煤中的石灰石在燃烧过程中的反应^[20]判断,蜂窝煤中的石灰在煤燃烧过程中也会生成石膏、CaO 等化合物。煤是蜂窝煤的主要成分,煤的主要燃烧产物具有较高的电导率^[17,21]。研究表明,煤燃烧废物的淋洗液中的主要阳离子是钙、镁、钾、钠等,阴离子有硫酸根和氯离子等^[22]。因此,原灰渣的洗涤可除去其中来自煤和石灰的钙、镁等阳离子。本研究的结果表明,稀盐酸对蜂窝煤灰渣中的电解质的去除能力要远强于蒸馏水(表 1)。

3 种不同灰渣相比,以原灰渣对土壤镉的稳定能力最强,水洗灰渣次之,酸洗灰渣可促进镉的有效性(图 1)。相关分析表明,这 3 种灰渣处理土壤的 pH 与 DTPA-Cd 的相关性,以原灰渣最强(表 3~表 5),而原灰渣处理土壤的 pH 最高(图 3),但这些现象并没有在对铅的有效性中表现出来。这表明,对于土壤来说,高 pH 有利于镉的稳定,但高 pH 对铅的稳定效果远不如镉,这与已有研究结果一致^[11,23-24]。灰渣经洗涤后,其碱性明显减弱(表 1),这时,pH 与镉有效性的负相关关系也在减弱(表 3~表 5)。因此,较强的碱性

是原灰渣导致土壤镉有效性下降的原因之一。

另外,灰渣经稀盐酸洗涤后加入土壤,土壤镉有效性受到灰渣的促进(图1),这可能是由于灰渣中残留的氯离子与镉络合,促进了镉有效性所引起的^[25-26]。从图1和图4可见,对于酸洗灰渣处理,灰渣加入量越大,土壤EC和DTPA-Cd越高,这表明,由于酸洗灰渣加入量增大导致土壤中氯离子数量增加,导致土壤镉有效性增加,相关分析也表明,对于酸洗灰渣,DTPA-Cd与土壤EC显著正相关(表5)。

根据不同灰渣的性质(表1)及不同灰渣加入土壤后对铅有效性的影响(图2)来判断,蜂窝煤灰渣对土壤铅有效性的影响可能主要受两种机理的控制,一是灰渣的吸附作用,二是灰渣中碱性物质对铅的沉淀作用。

对于原灰渣处理来说,土壤铅有效性随灰渣用量的增加先降低后升高。如前所述,未经处理的原灰渣中含有较多的碱性物质,碱性物质对土壤铅具有一定的稳定作用^[11],研究表明只有当石灰用量较大时,才能对铅起到明显的稳定作用^[27]。对于原灰渣处理来说,当灰渣用量从1%增加到2%时,土壤铅有效性降低,这可能与灰渣施用导致的土壤pH升高、灰渣中碱性物质对铅的稳定作用增加有关;当灰渣用量从2%增加到4%时,土壤铅有效性反而升高,这可能是由于4%用量下灰渣施用带入土壤的大量游离碱土金属离子代换了土壤中吸附态的铅,从而促进了土壤铅的有效性引起的,即在4%用量时,原灰渣的碱性对铅的稳定作用与其中的阳离子的代换作用相比,前者的贡献可能是次要的。

对于水洗灰渣来说,由于碱土金属阳离子被大量洗失,灰渣碱性大大降低,灰渣对铅的稳定作用主要是吸附作用。因此,在试验的用量范围内,灰渣用量越大,土壤铅有效性越低。

对于酸洗灰渣来说,灰渣在洗涤过程中钙、镁等碱土金属阳离子被大量洗失,灰渣很可能还吸附了一定量的氢离子,而根据阳离子的吸附和交换作用理论^[28],氢离子与钙、镁等阳离子相比,更易被吸附而不易被交换。因此,酸洗灰渣的部分吸附位点已经被洗涤过程所吸附的氢离子所占据,从而导致其对铅的吸附作用减小,酸洗灰渣稳定土壤的能力反而不及水洗灰渣。

4 结论

本研究将水洗、稀盐酸洗涤或未洗涤的蜂窝煤灰

渣施入铅冶炼形成的石灰性污染土壤培养,结果表明:(1)水或稀盐酸洗涤均明显降低了灰渣的pH、电导率和钙含量;(2)灰渣经洗涤后,对镉的稳定能力下降,稀盐酸洗涤灰渣对镉有效性有促进作用;(3)灰渣经洗涤后,其稳定铅的能力有所增强,但水洗灰渣比酸洗灰渣对铅有更强的稳定作用。总体来说,水洗灰渣可有效降低污染土壤中铅和镉的有效性,且对土壤pH和电导率的增加作用较小,是3种灰渣中较理想的稳定石灰性污染土壤中铅、镉的添加剂。

参考文献:

- [1] 冉永亮,邢维芹,梁爽,等.华北平原地区某铅冶炼厂附近土壤重金属有效性研究[J].生态毒理学报,2010,5(4):592-598.
RAN Yong-liang, XING Wei-qin, LIANG Shuang, et al. Heavy metal availability in soil near a lead smelter in the North China Plain[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(4):592-598.
- [2] Cao X, Ma L Q, Chen M, et al. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(24):5296-5304.
- [3] Chrysoschoou M, Dermatas D, Grubb D G. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: The unclear role of phosphate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2):1-14.
- [4] Li L, Xing W, Ma C, et al. Phosphorus amendment of a lead-spiked soil with low phosphorus availability: Roles of phosphorus on soil and plant lead[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43(7):1053-1064.
- [5] Park J H, Bolan N, Megharaj M, et al. Relative value of phosphate compounds in reducing the bioavailability and toxicity of lead in contaminated soils[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2012, 223(1):599-608.
- [6] 刘艳,罗琳,罗惠莉,等.赤泥颗粒对韭菜吸收污染土壤中铅锌的抑制效应研究[J].农业环境科学学报,2011,30(2):289-294.
LIU Yan, LUO Lin, LUO Hui-li, et al. Inhibition effect of granulated red mud to leeks absorption in lead and zinc polluted soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(2):289-294.
- [7] 李立平,席欢,邢维芹,等.不同洗涤蜂窝煤灰渣对污染土壤中铅的稳定作用研究[J].农业环境科学学报,2012,31(6):1124-1130.
LI Li-ping, XI Huan, XING Wei-qin, et al. Immobilization of lead in soil with washed honeycomb briquette combustion residue[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6):1124-1130.
- [8] Basta N T, Gradwohl R, Snethen K L, et al. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(4):1222-1230.
- [9] Ok Y S, Lee S S, Jeon W T, et al. Application of eggshell waste for the immobilization of cadmium and lead in a contaminated soil[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33(S1):31-39.
- [10] 席欢,李立平,邢维芹,等.蜂窝煤灰渣和磷肥结合修复铅污染贫磷潮土的研究[J].生态毒理学报,2010,5(6):868-875.
XI Huan, LI Li-ping, XING Wei-qin, et al. Remediation of lead pol-

- luted Chaotu soil with low phosphorus availability by application of honeycomb briquette combustion residue and phosphorus fertilizer[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2010, 5(6):868-875.
- [11] 李立平, 邢维芹, 向国强, 等. 不同添加剂对铅冶炼污染土壤中铅、镉稳定效果的研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(7):1717-1724.
- LI Li-ping, XING Wei-qin, XIANG Guo-qiang, et al. Immobilization of Pb and Cd in a lead smelting polluted soil with different amendments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(7):1717-1724.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 12-21, 166-187, 474-492.
- LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Press. 2000: 12-21, 166-187, 474-492.
- [13] 孙健, 铁柏清, 周浩, 等. 不同改良剂对铅锌尾矿污染土壤中灯心草生长及重金属积累特性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(3):637-643.
- SUN Jian, TIE Bai-qing, ZHOU Hao, et al. Effect of different amendments on the growth and heavy metals accumulation of *Juncus effuses* grown on the soil polluted by lead/zinc mine tailings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(3):637-643.
- [14] 李磊, 陈宏, 潘家星, 等. 改良剂对红蛋植物修复污染土壤重金属铅和镉效果的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(4):822-825.
- LI Lei, CHEN Hong, PAN Jia-xing, et al. Effect of amendments on phytoremediation of *Echinodorus Osiris* in the soil contaminated by cadmium and lead[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(4):822-825.
- [15] Abbaspour A, Golchin A. Immobilization of heavy metals in a contaminated soil in Iran using diammonium phosphate, vermicompost and zeolite[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 63(5):935-943.
- [16] Sinton J E, Smith K R, Peabody J W, et al. An assessment of programs to promote improved household stoves in China[J]. *Energy for Sustainable Development*, 2004, 8(3):33-52.
- [17] Haynes R J. Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites - challenges and research needs[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(1):43-53.
- [18] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(1):365-373.
- [19] Geebelen W, Vangronsveld J, Adriano D C, et al. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: Evidence from phytotoxicity studies[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2002, 140(1-4):261-277.
- [20] Zhang L, Sato A, Ninomiya Y. CCSEM analysis of ash from combustion of coal added with limesone[J]. *Fuel*, 2002, 81(11-12):1499-1508.
- [21] Asokan P, Saxena M, Asolekar S R. Coal combustion residues-environmental implications and recycling potentials[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, 43(3):239-262.
- [22] Armesto L, Merino J L. Characterization of some coal combustion solid residues[J]. *Fuel*, 1999, 78(5):613-618.
- [23] Brown S, Christensen B, Lombi E, et al. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 138(1):34-45.
- [24] Lee T M, Lai H Y, Chen Z S. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10):1459-1471.
- [25] Amacher M C. Nickel, cadmium, and lead[M]//Sparks D L eds. *Methods of Soil Analysis, Part 3 -Chemical Methods*. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America Inc. 1996:739-768.
- [26] Norvell W A, Wu J, Hopkins D G, et al. Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and chelate-extractable soil cadmium[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(6):2162-2168.
- [27] Cao X, Dermatas D, Xu X, et al. Immobilization of lead in shooting range soils by means of cement, quicklime, and phosphate amendments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2008, 15(2):120-127.
- [28] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000:158-170.
- HUANG Chang-yong. *Soil Science*[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2000:158-170.