

宋乐, 韩占涛, 吕晓立, 等. 利用改性生物质电厂灰钝化修复北方Cd污染土壤的试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1484–1494.
SONG Le, HAN Zhan-tao, LÜ Xiao-li, et al. Remediation of Cd-contaminated cropland soil in northern China via the amendment of modified biofuel ash[J].
Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7): 1484–1494.

利用改性生物质电厂灰钝化修复 北方Cd污染土壤的试验研究

宋乐¹, 韩占涛^{1*}, 吕晓立¹, 张威¹, 李雄光^{1,2}, 王磊^{1,2}

(1. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北省、中国地质调查局地下水污染机理与修复重点实验室, 石家庄 050061; 2. 河北地质大学, 石家庄 050031)

摘要:为钝化修复我国北方Cd污染农田提供一种经济有效的方法,选取我国北方生物质发电厂的灰渣为原料,经改性制成重金属钝化剂,开展等温吸附试验、盆栽试验和原位修复试验的研究。研究表明:制备的钝化剂在水中 Cd 的吸附性能高于粉煤灰,最大吸附量达 10 mg·g⁻¹以上;且中性条件下,沉淀量对总吸附量的贡献率不到 30%。盆栽试验中,添加土壤干重 3% 的钝化剂,稻米 Cd 降低 80% 以上;添加 2% 的钝化剂,小白菜叶 Cd 降低 90% 以上。原位试验中,添加 1% 的钝化剂,玉米根 Cd 降低 53.5%, Pb 降低 64.4%, 产量增加 20.5%;添加 2% 的钝化剂,小麦籽粒 Cd 降低 33%, 产量增加 72.5%。基于我国北方生物质电厂灰渣制备的钝化剂,主要化学成分为硅、钾、钙等生物有益元素,重金属安全风险很低。

关键词:生物质电厂灰;钝化剂;改性;中国北方;Cd

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)07-1484-11 doi:10.11654/jaes.2017-1467

Remediation of Cd-contaminated cropland soil in northern China via the amendment of modified biofuel ash

SONG Le¹, HAN Zhan-tao^{1*}, LÜ Xiao-li¹, ZHANG Wei¹, LI Xiong-guang^{1,2}, WANG Lei^{1,2}

(1. Hebei and China Geological Survey Key Laboratory of Groundwater Remediation, Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China; 2. Hebei Geology University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: To provide an excellent way for the remediation of Cd-contaminated cropland in northern China, the bottom ash of the biomass power plant in northern China was selected to produce a heavy metal deactivator (HMD). Isothermal adsorption experiments, pot experiments, and in situ experiments were conducted. The maximum adsorption capacity for Cd was over 10 mg·g⁻¹ and was much higher than that of coal fly ash; the contribution rate of precipitation to total adsorption was less than 30% when the pH of adsorption equilibrium solution was neutral. According to the results of the pot experiments, with the amendment of 3% W/W HMD to soil, the Cd in rice decreased over 80%, and with the amendment of 2% W/W HMD, the Cd in cabbage leaves decreased over 90%. The in situ experiments showed that, with the amendment of 1% W/W HMD, the Cd and Pb in corn root decreased by 53.5% and 64.4%, respectively, and production increased by 20.5%; whereas with the amendment of 2% W/W HMD, the Cd in wheat seed decreased by 33% and production increased by 72.5%. The main chemical composition of HMD made by the bottom ash of the biomass power plant in northern China is silicon, potassium, and calcium, and the risk from its heavy metal content is very low.

Keywords: biofuel ash; deactivator; modified; northern China; Cd

收稿日期:2017-10-30 录用日期:2018-03-21

作者简介:宋乐(1989—),男,硕士,助理研究员,主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail:songle17@163.com

*通信作者:韩占涛 E-mail:hanzhantao1977@163.com

基金项目:中国地质调查局基本科研业务费项目“重金属及有机污染场地修复技术中试示范”(YYWF201629);中国地质调查局基本科研业务费项目“纳米材料地下水污染修复团队”(JYYWF201835)

Project supported: The CGS Research Fund "Pilot Study of Remediation Technologies in Heavy Metal and Organic Pollution Sites" (YYWF201629); The CGS Research Fund "Research Team on Groundwater Remediation by Nano-material" (JYYWF201835)

我国农田Cd污染严重,急需进行修复治理^[1]。2014年4月,原国土资源部和原环境保护部联合发布了《全国土壤污染状况调查公报》,公报显示在被调查的8种无机污染物中,Cd的点位超标率为最高的7.0%^[2]。其中,湖南省长沙、株洲、湘潭一线^[3-5],广东省北部大宝山矿区^[6],江西^[7]等地均有大面积农田Cd含量超标。由于上述地区均为我国水稻主产区,而水稻对Cd的富集能力较强,这使得上述地区生产的许多水稻因Cd超标而不能食用,镉米问题已经引发了严重的经济和社会问题。

生物质电厂灰(Biofuel Ash, BFA)是生物质电厂通过燃烧生物质发电产生的灰。生物质能作为国家重点发展的可再生能源,有着广阔的发展前景。在已公布的《可再生能源中长期发展规划》^[8]中明确到2020年生物质发电装机3000万kW的发展目标。随着我国生物质电厂的迅速投产,产生的大量BFA却难以处理,根据作者在河北、湖南等地调研BFA的处理情况,发现其对于发电厂基本无价值,大多需出资外运,只有少数用在房屋和道路建设中^[9]。

前人研究表明,BFA可以用作土壤改良剂或重金属钝化剂。Nurmesniemi等^[10]的研究表明在芬兰,生物质灰被证实可以用作森林肥料;Saleque等^[11]指出生物质灰不但可以提高作物产量、提升作物品质,还可以减少化肥的施用量;时仁勇等^[12]采集了多地的红壤,添加BFA改良后,不仅提高了土壤pH,且土壤交换性K、Ca、Mg含量显著增加;陈龙等^[13]通过土培和盆栽试验得出,BFA与土壤混合培养时,随着灰渣用量的增加,土壤中速效磷和速效钾增加显著,土壤pH值升高,趋于中性,能达到较好的土壤改良效果,且能促进土壤-植物系统中营养元素的转化迁移和油菜苗期的生长。在土壤重金属钝化剂方向的研发还相对较少,相关研究主要集中在国内。徐磊等^[14]进行了BFA对Cu的等温吸附试验,结果表明BFA对Cu的吸附效果良好,且高于文献报道中的大部分吸附材料;段丽娟^[15]的研究显示,BFA对Cu、Cd的吸附量都要大于膨润土,对Cd的最大吸附量达11.491 mg·g⁻¹,且当其添加入土壤中时,盆栽的玉米和多花黑麦草对Cu、Cd的吸收都有不同程度的降低;在酸性污染红壤中添加一定量的BFA,能较好地抑制白菜对Cd的吸收,并能显著提高土壤的pH值,降低土壤中Cd的生物有效性^[16]。

生物质发电厂的燃烧炉分为链条炉、排炉和循环流化床炉^[17],我国北方的生物质电厂多采用链条炉,

链条炉产出的灰分主要是炉底的灰渣。这种灰渣颗粒大、碱性强,难以利用。为此本文选取我国北方生物质发电厂的灰渣为原料,经改性加工制成重金属钝化剂,对我国北方重金属污染的土壤开展了钝化修复研究,最终为我国北方重金属污染农田的修复提供一种新的钝化修复材料和方法。文中首先对制备的钝化剂的理化性质进行了表征,并与粉煤灰、草木灰在水中对于Cd的吸附性能进行了对比。进而针对我国北方重金属污染的土壤,开展了钝化修复的盆栽试验和原位试验。

1 材料与方法

1.1 主要材料

BFA原料采自河北某生物质发电厂,分别收集底灰(Sc)和飞灰(Sx)两种,通过研磨和其他物理、化学活化过程将Sc制成重金属钝化剂(ScM),Sx直接使用;草木灰(C)通过燃烧玉米秸秆制备,玉米秸秆取自石家庄市郊区农田;粉煤灰采自石家庄西柏坡电厂,将粉煤灰筛分为粗灰(Fc)和细灰(Fx);实验室盆栽土壤采自石家庄市郊区未污染农田,供试植物为水稻,另一盆栽土壤采自河南省某重金属污染农田,供试植物为小白菜;水稻种子为湖南科裕隆种业有限公司生产的“两优3219”,小白菜种子为北京聚萍兴利农业科技有限公司生产的“优美快菜”。

1.2 试验方法

1.2.1 等温吸附试验

(1)Cd储备液的配制:称取210.31 mg Cd(NO₃)₂,加入到1000 mL去离子水中,搅拌至全部溶解,配制成Cd浓度为100 mg·L⁻¹的溶液,再加入Ca(NO₃)₂配制成Ca浓度为5 mmol·L⁻¹的Cd储备液。

(2)将制备的各种钝化剂过100目筛(孔径0.15 mm),用去离子水清洗5遍,直到离心后的上清液电导率变化小于或等于4 μS·cm⁻¹。将清洗后的钝化剂在冷冻干燥机中冷冻干燥,装入玻璃瓶中密封备用。

(3)称取上一步制备的钝化剂100 mg于50 mL离心管中,分别加入不同比例的Cd储备液,并加入5 mmol·L⁻¹ Ca(NO₃)₂溶液至40 mL,使得Cd溶液初始浓度分别为0、5、10、20、40 mg·L⁻¹。在25℃的恒温振荡箱中160 r·min⁻¹振荡20 h,然后以4000 r·min⁻¹的速度离心10 min,再用电感耦合等离子体发射光谱仪ICP-OES(iCAP6300)测上清液中Cd浓度,并用pH计测定平衡溶液pH。

(4)计算钝化剂对Cd的平衡吸附量 Q_e (mg·g⁻¹),

绘制等温吸附曲线。计算公式为:

$$Q_e = V(\rho_0 - \rho_e) / m$$

式中: V 为溶液体积, L; m 为钝化剂质量, g; ρ_0 和 ρ_e 为吸附前和吸附平衡后 Cd 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.2.2 pH 对 ScM 吸附 Cd 的影响试验

准确称取过 100 目筛并清洗过的 ScM 100 mg 于 50 mL 离心管中, 分别加入以 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为背景的、Cd 浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 40 mL, 调节溶液初始 pH 为 4、5、6、7、8、9、10, 溶液 pH 用浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 溶液调节, 注意不要回调。在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温振荡器中, $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下水平振荡 48 h, 然后以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心 10 min, 再用 ICP-OES 测上清液中 Cd 的浓度, 并用 pH 计测定平衡溶液 pH。同时对每级 pH 值的溶液, 设置空白液作对照。

1.2.3 盆栽试验

将从石家庄郊区未污染农田采集的土壤风干, 去除植物残体和大颗粒杂质。供试土壤理化性质见表 1, 供试土壤的重金属含量均不超标。然后向土壤中加入浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd 储备液和适量的去离子水充分润湿, 搅拌均匀, 使 Cd 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 用塑料膜覆盖陈化 15 d。取相同规格的花盆, 每盆加入干重为 5 kg 的土壤, 然后按土壤干重的 1%、3%、5% 加入钝化剂, 与土壤充分搅拌混合, 空白样和加入钝化

剂的水稻样品编号为 SK 和 S1、S2、S3。稳定 10 d 后将经消毒处理的水稻种子播种于未添加 Cd 和钝化剂的土壤中育秧, 将秧龄 1 个月的秧苗移栽入盆中, 每盆定苗 3 株。

将从河南省某重金属污染农田采集的土壤风干, 去除植物残体和大颗粒杂质。供试土壤的理化性质见表 2, 重金属形态分析见表 3, 供试土壤的 Cd 含量超标, 且易被植物利用的可交换态含量占比达 70% 以上。取相同规格的花盆, 每盆加入干重为 5 kg 的土壤, 然后按土壤干重的 2% 和 5% 加入钝化剂, 与土壤充分搅拌混合, 空白样和加入钝化剂的小白菜样品编号为 BK 和 B1、B2。稳定 10 d 后将经消毒处理的小白菜种子直接播种于盆中, 待种子发芽一周后, 根据幼苗的大小和长势情况间苗, 每盆定苗 3 株。

然后将盆栽放入冷光源植物气候箱 (680L, 宁波赛福实验仪器有限公司) 中, 设定利于植物生长的环境条件, 温度 $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 湿度 60% 左右, 光照 14 h, 黑暗 10 h, 以此循环。盆栽试验过程中, 用去离子水进行灌溉, 且将花盆底部渗水口密封, 防止 Cd 随灌溉水排出。小白菜生长 45 d、水稻生长 120 d 后收获。

1.2.4 原位修复试验

在小白菜盆栽试验取土的河南省某重金属污染农田进行原位钝化修复试验。以 ScM 为钝化剂, 钝化

表 1 石家庄郊区供试土壤理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil taken from Shijiazhuang Suburb

有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	碱解氮含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效钾含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	As/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
14.7	12.5	56.27	18.9	81.9	7.2	0.2	22.6	10.77

表 2 河南省供试土壤理化性质

Table 2 Physicochemical properties of soil taken from Henan Province

有机质/%	阳离子交换量/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	总氮(以氮计)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	总磷(以磷计)/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	Cd/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Pb/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	As/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
1.3	16.4	769	566	6.67	2.6	206	26

表 3 河南省供试土壤重金属形态分析

Table 3 Heavy metal speciation analysis of soil taken from Henan Province

形态	Cd		Pb		As	
	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	%	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	%	$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	%
可交换态	0.99	70.7	0.17	0.2	—	—
碳酸盐结合态	0.15	10.7	3.89	5.3	—	—
铁锰氧化物结合态	0.14	10	38.2	52.3	0.49	4.6
有机质结合态	0.12	8.6	4.23	5.8	—	—
残渣态	—	—	26.5	36.3	10.2	95.4
总量	1.4	100	72.99	100	10.69	100

区分为M-I、M-II、M-III 3个区,钝化剂投加比例分别为1%、2%、5%,对照区为CK。各试验小区长5 m、宽2 m,面积为10 m²,各小区属同一大田间相邻地块,由第三方监测平台进行统一管理,污染状况基本一致。第一季种植玉米90 d后收获,玉米收获后继续种植小麦165 d后收获。分别对玉米和小麦的产量和重金属含量进行测试。

1.2.5 植物样品测试分析

用自来水充分清洗农作物的根、茎、叶、籽等不同器官,以去除黏附于植物样品上的泥土和污物,然后用去离子水冲洗,滤纸吸干。在105℃条件下杀青10 min,然后在70℃下烘干至恒质量。再将植物样品粉碎,加入浓HNO₃(优级纯)和H₂O₂(30%),用微波消解仪(Mars,美国CEM)消解,原子吸收分光光度计(AAS-100)测定其Cd含量。

运用Microsoft Excel 2007和IBM SPSS Statistics 19软件对测试数据进行统计分析,并运用最小显著性差异法(LSD方法)进行差异显著性检验。

1.2.6 钝化剂理化性质的测定

利用X射线荧光光谱分析仪(XRF,荷兰PANalytical, Axios)测定各钝化剂的元素组成;BCR连续提取法对钝化剂中重金属元素的不同形态进行连续提取;X射线衍射仪(XRD,德国Bruker, AXS公司, D8ADVANCE)测定钝化剂的矿物组成;激光粒度仪(Malvern MasterSizer 2000)测试钝化剂的粒度;比表面积仪(NOVA4000e)测定钝化剂的比表面积;扫描电镜(Phenom Pro)观测钝化剂的表面形态。

2 结果与讨论

2.1 各钝化剂的元素组成

检测结果见表4,各钝化剂主要由Si、Al、Mg、Ca、K、Fe等元素组成。所有钝化剂中含量最高的都是SiO₂,C中其次是MgO和CaO,P₂O₅、K₂O含量也相对较高,其他元素含量则很少。Sx和ScM中CaO、MgO、P₂O₅、K₂O含量均低于C,这些元素在粉煤灰中的含量则更低。相反,Sx和ScM中的Al₂O₃、Fe₂O₃含量较高,远高于草木灰中的含量,但其含量低于粉煤灰,其他元素含量则较少,这与Apak等^[18]和Odlare等^[19]的研究结果一致。相对于粉煤灰,Sx和ScM的Ca和K含量更高,碱性更强,这有利于改良酸性土壤和钝化重金属。煤由于经过长期地质作用的矿化,相对于形成煤的植物残体,增加了地层中的Al、Fe等宏量元素,C和BFA的元素含量与其燃料来源密切相关,BFA为多

表4 各钝化剂的元素含量(%)

Table 4 Element content of heavy metal deactivators(HMDs)(%)

元素	C	ScM	Sx	Fe	Fx
Na ₂ O	0.000	1.194	1.409	0.156	0.200
MgO	22.873	3.856	2.842	0.424	0.393
Al ₂ O ₃	1.548	12.670	10.156	28.562	29.659
SiO ₂	27.921	47.261	57.857	52.064	49.189
P ₂ O ₅	13.719	1.067	0.491	0.262	0.620
SO ₃	0.289	1.411	0.257	0.583	0.775
K ₂ O	10.930	4.196	4.823	1.195	1.272
CaO	21.763	19.189	10.772	3.659	4.333
TiO ₂	0.000	0.950	1.018	2.086	2.530
MnO	0.077	0.101	0.145	0.083	0.083
Fe ₂ O ₃	0.337	7.487	9.393	10.107	9.370

种生物质混合燃烧形成,而C为玉米秸秆燃烧而成。

2.2 钝化剂所含重金属的连续提取

一般认为,水溶态和离子交换态为有效态,可被作物吸收。因此除离子交换作用以外的专性吸附、螯合、同晶替代等作用对土壤中Cd的去除有重要意义。各钝化剂中重金属总量见表5,各形态连续提取结果见图1。

除Cd外,各钝化剂重金属残渣态比例明显高于其他几种形态,说明燃烧过程中灰分结晶度较高。对于易被植物利用的弱酸提取态的绝对含量,对于Cd元素,C<ScM<Sx<Fe<Fx;对于Cr元素,C<Fe<ScM<Sx<Fx;对于Pb、Zn元素,C<Fe<Fx<ScM<Sx;对于Cu元素,ScM<Fe<Sx<Fx<C;对于不同元素,BFA、C、粉煤灰3种材料的植物可利用态含量排序有所不同,但有一点相同的是,不同材料细组分的重金属含量都要高于粗组分。目前钝化剂中的重金属含量尚无标准,可根据农业行业标准中的有机肥料(NY 525—2012)和土壤环境质量标准(GB 15618—1995)中的二级土壤标准对钝化剂中的重金属含量进行评价。其中Cd和Pb用有机肥标准进行评价,有机肥标准中没有规定的Cu和Zn用土壤环境质量二级标准进行评价。如表5所示,粉煤灰Cd总量超出有机肥标准(3 mg·kg⁻¹),C

表5 各钝化剂所含重金属总量(mg·kg⁻¹)

Table 5 The heavy metal total content of HMDs(mg·kg⁻¹)

钝化剂类别	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr
ScM	0.59	28.16	232.06	25.85	57.60
Sx	1.14	70.22	369.80	25.43	67.88
C	0.10	25.27	796.70	197.26	28.24
Fe	3.58	32.10	53.70	30.60	25.00
Fx	5.19	78.30	128.00	49.90	43.10

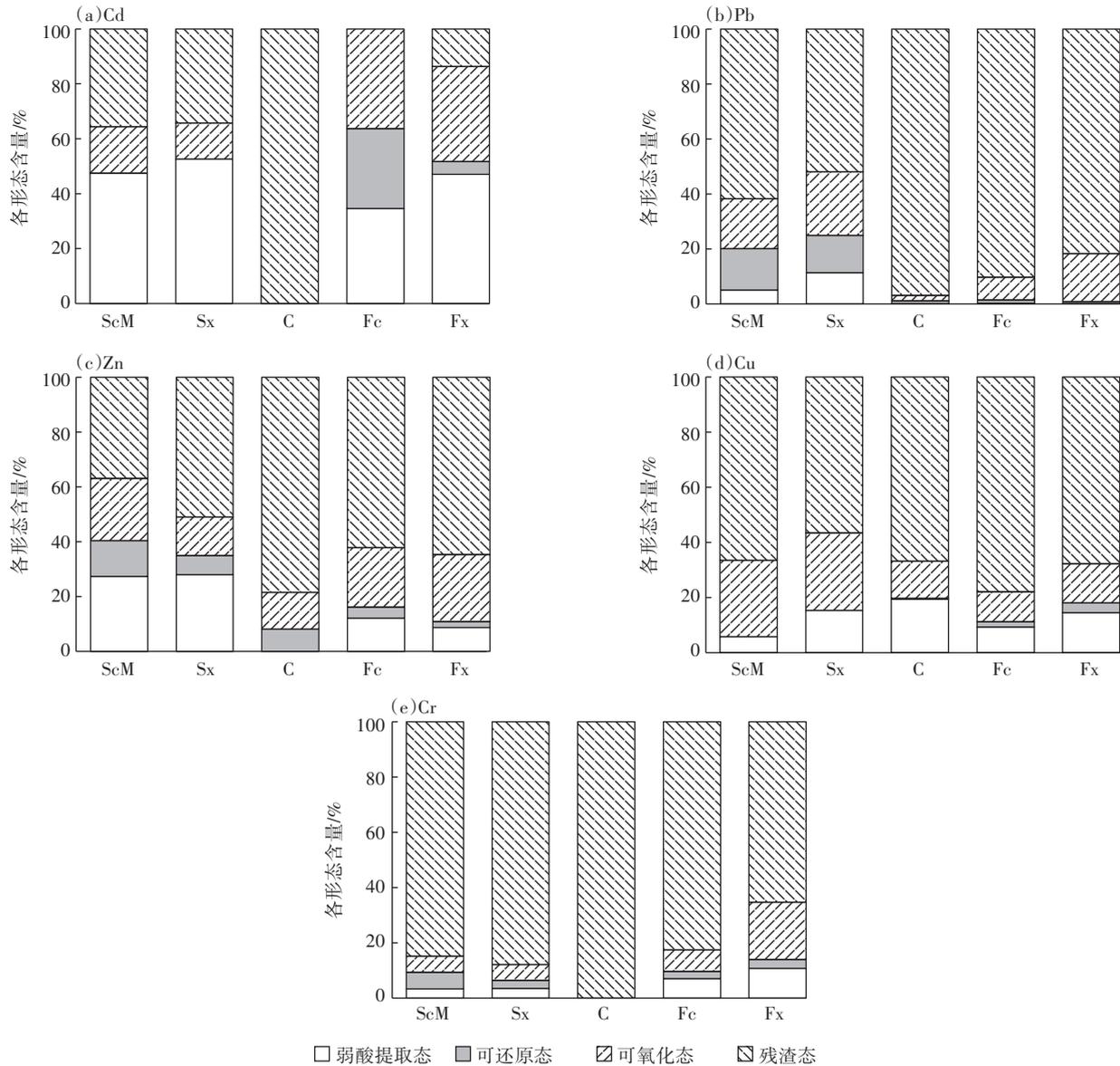


图1 各钝化剂所含重金属的形态分布图

Figure 1 The heavy metal content of different speciation of HMDs

总 Zn、Cu 明显超出土壤环境质量二级标准 ($250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), Sx 的 Pb 含量高于有机肥料标准 ($50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 只有 ScM 中所有的重金属含量满足有机肥标准和土壤环境质量二级标准。这说明加工制备的钝化剂 ScM 比其他 3 种材料更为洁净、安全。

2.3 钝化剂的矿物组成

由图 2 可见, Sx 结晶相以石英为主, 结晶效果好。经加工制备的 ScM, 其主要矿物也是石英, 但结晶程度明显小于 Sx。C 则无明显矿物特征峰, 多为无定型态。这是由于生物质燃烧炉中的燃烧温度远高于开放环境中生物质的燃烧温度, BFA 在高温燃烧过程中发生了熔融和结晶。粉煤灰由于燃料为煤, 其元素组

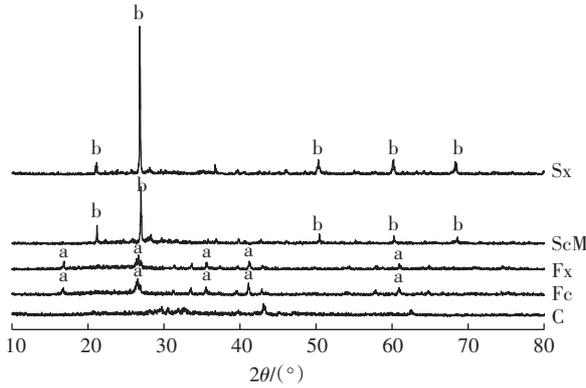
成以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主 (表 4), 其结晶相以夕线石为主, 结晶效果较好。

2.4 钝化剂的粒度与比表面积

由表 6 可以看出, ScM 的平均粒径为 $99.32 \mu\text{m}$, 按照中国制土壤的粒径分级, 属于粉土到细砂的粒径范围, 这一粒径的材料不会由于过多地施入土壤而引起沙化或板结。C 的比表面积和孔容明显高于其他材料, 而 ScM 的比表面积和孔容仅次于 C, 这提示 C 和 ScM 对重金属的吸附性能可能高于其他材料。

2.5 扫描电镜图

处理前后 Sc 的扫描电镜结果见图 3, 由图 3(a) 可见许多孔径近于 $0.5 \mu\text{m}$ 的蜂窝状小孔, 表明生物质



a:夕线石,b:石英

图2 各钝化剂的XRD图谱

Figure 2 XRD spectrum of HMDs

表6 各钝化剂的粒度和比表面积

Table 6 The particle size and specific surface area of HMDs

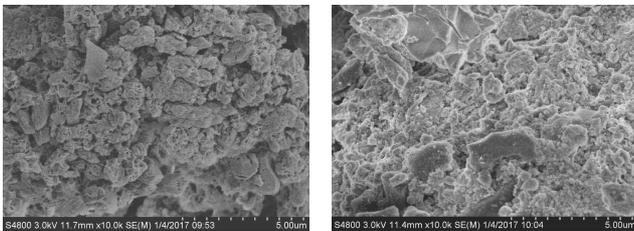
钝化剂类别	粒径/ μm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径/ nm
C	-	44.171	0.105	3.825
Fc	79.25	0.618	0.002	5.523
Fx	25.94	1.595	0.003	3.362
Sx	123.09	0.743	0.005	3.373
Sc	152.36	4.754	0.009	6.325
ScM	99.32	6.925	0.011	4.116

底灰Sc是一种疏松多孔的颗粒。由图3(b)可见,经过改性加工的钝化剂ScM,粒径明显缩小,在相同的放大倍率下,蜂窝状小孔消失,这说明处理过程改变了原有的结构,使其颗粒变细,平均粒径减少34.8%,比表面积增加45.7%。

2.6 等温吸附试验

等温吸附试验常用Langmuir和Freundlich等温吸附方程描述重金属离子在土壤及其矿物组分上的吸附作用,方程为:

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = \frac{bQ_m C_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$



(a)Sc (b)ScM

图3 Sc和ScM的扫描电镜图

Figure 3 SEM image of Sc and ScM

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e = K_f C_e^N \quad (2)$$

式中: C_e 为吸附达到平衡时溶液中Cd的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Q_m 为最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $b(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ 是表征吸附剂与吸附质之间亲和力的参数, b 越大,说明吸附亲和力越大。 K_f 是Freundlich吸附容量参数($\text{mg}^{1-N} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^N$),与亲和力和吸附容量有关; N 是Freundlich指数,与吸附剂-吸附质之间的亲和力有关。

各钝化剂对Cd的等温吸附曲线见图4,用Langmuir和Freundlich方程拟合各曲线的结果见表7。由图4和表7可见,最大吸附量从强到弱依次为C>BFA>粉煤灰。除Sc的**b**值小于粉煤灰外,总体来看,吸附亲和力从强到弱依次为C>BFA>粉煤灰。另外,经过加工改性,ScM比Sc的吸附亲和力提高了54.9倍,最大吸附量提高了15.9%。对吸附曲线的拟合结果表明,Langmuir和Freundlich方程都较好地拟合了各钝化剂的等温吸附曲线,其中Freundlich公式拟合效果稍好于Langmuir公式。Langmuir方程表示吸附质分子以单分子层吸附在吸附剂表面,Freundlich方程表示其表面是非均质的多层吸附。这一拟合结果说明,除离子交换吸附外,还可能存在络合、沉淀等其他吸附作用。

2.7 各钝化剂对Cd的吸附效果对比

从表8可以看出,经过改性加工的钝化剂ScM对Cd的吸附效果除明显高于Sc外,还高于Fc、Fx以及文献中列出的许多其他重金属钝化剂。

2.8 pH值对ScM吸附Cd的影响

由图5可见,在Cd初始浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,随着pH的升高,ScM对Cd的吸附量逐渐增加,但增加的速度趋缓。沉淀量呈现线性增长的趋势($R^2=0.986$),占总吸附量的比重也越来越大,李力等^[23]在

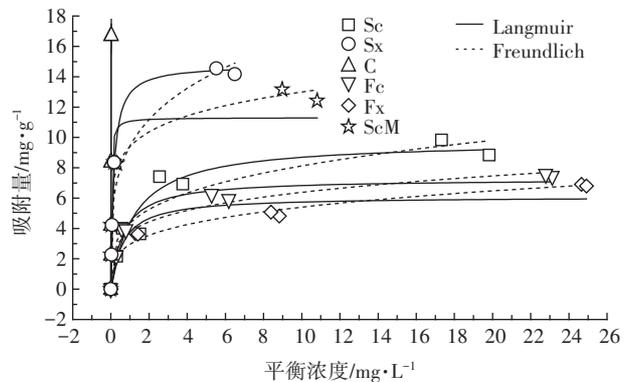


图4 Langmuir和Freundlich拟合等温吸附曲线

Figure 4 The isothermal adsorption curves fitted by Langmuir and Freundlich equations

表7 Langmuir和Freundlich拟合等温吸附参数

Table 7 The isothermal adsorption parameters fitted by Langmuir and Freundlich equations

钝化剂	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m / \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/L \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	$K_f / \text{mg}^{1-N} \cdot \text{g} \cdot \text{L}^{-N}$	N	R^2
Sc	9.75±1.17	0.82±0.37	0.94	4.36±0.62	0.27±0.06	0.94
Sx	14.79±1.05	6.80±1.59	0.99	9.43±0.59	0.24±0.03	0.93
C	24.15±3.85	145.03±56.95	0.85	109.94±45.49	0.45±0.09	0.84
Fc	7.27±0.86	1.56±0.79	0.98	3.79±0.62	0.23±0.07	0.97
Fx	6.09±0.82	1.63±1.18	0.91	2.97±0.61	0.26±0.08	0.96
ScM	11.30±0.81	45.00±19.59	0.88	9.40±0.63	0.14±0.03	0.94

表8 钝化剂吸附Cd效果对比

Table 8 Adsorption effect comparison of HMDs to Cd

钝化剂	pH	吸附容量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	引用文献
C	11.1	20.3~28	本研究
Fx	8.4	5.27~6.91	本研究
Fc	8.3	6.41~8.13	本研究
Sx	9.7	13.74~15.84	本研究
Sc	7.8	8.58~10.92	本研究
ScM	8.95	10.5~12.1	本研究
内蒙古土	7	6+	[15]
膨润土	7	6.5+	[15]
电厂生物质灰	7	8	[15]
杜松木	4.8±0.1	2.78~3.17	[20]
杜松树皮	5.3±0.1	8.55~10.26	[20]
粉煤灰	6	5.18	[21]
烟灰	-	2+	[22]
草木灰	-	7	[22]
石灰	-	3+	[22]
污泥	-	6	[22]

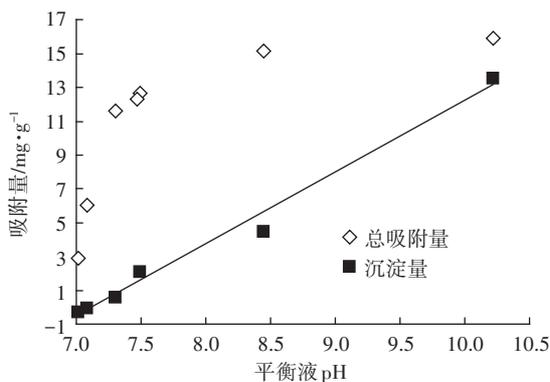


图5 pH值对ScM吸附Cd的影响

Figure 5 The influence of pH on ScM adsorb Cd

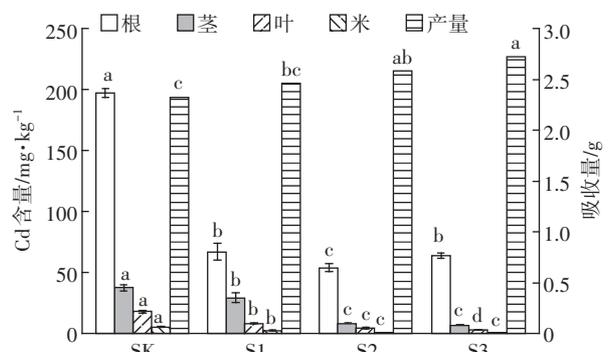
研究中也得出相似结论。因此,在关于Cd的吸附或钝化研究中,体系的pH值对其效果的影响很大。可贵的是,在中性条件下,ScM对Cd的吸附中沉淀量对

总吸附量的贡献不到30%,这表现出其优异的吸附效果。

2.9 盆栽试验

2.9.1 人工配制的Cd污染土壤中的水稻盆栽试验

由图6可见,S1、S2、S3的水稻根、茎、叶、米中Cd含量都较SK降低,并且随着钝化剂添加比例的增加,水稻根、茎、叶、米中的Cd含量总体呈逐渐降低趋势。结合单因素方差及多重比较分析表明,在0.05水平上,不同修复水平的水稻产量与SK相比,除S1外均差异显著,水稻产量提高,最高增产15%以上;SK与S1、S3与S2之间根中Cd含量差异显著,不同修复水平根中Cd含量相较SK最大降低72.6%;SK与S1与S2、S3之间茎中Cd含量差异显著,不同修复水平茎中Cd含量相较SK最大降低82.6%;SK与S1与S2与S3之间叶中Cd含量差异显著,不同修复水平叶中Cd含量相较SK最大降低82.9%;SK与S1与S2、S3之间米中Cd含量差异显著,不同修复水平米中Cd含量相较SK最大降低80.9%。从而得出添加钝化剂后,修复效果和增产效果明显。并且盆栽试验反应出无论在修复组还是对照组内,根、茎、叶、米中的Cd含量都呈现



不同小写字母表示相同部位不同处理间差异显著($P < 0.05$)

图6 盆栽水稻吸收Cd对比

Figure 6 The contrast of Cd absorbed by rice in pot experiment

逐渐降低的趋势。但是可食用部分稻米中Cd含量仍未达到国家食品安全标准。

2.9.2 河南Cd污染土壤中的小白菜盆栽试验

如图7,添加ScM后,小白菜叶中Cd含量都较对照组降低,并且随着钝化剂添加比例的增加,小白菜叶中Cd含量呈降低趋势。B1的小白菜叶中Cd含量相较BK降低90%以上,且从超标2倍以上降低到标准值以下,从而得出添加钝化剂后,修复效果显著。

2.10 北方某重金属污染农田原位修复试验

如图8所示,ScM投放两周后,土壤中可交换态Cd下降,平均降低22.14%;碳酸盐结合态升高,平均升高14.42%;铁锰氧化物结合态升高,平均升高11.66%;有机结合态升高,平均升高19.05%;残渣态变化相对较小。经测试,ScM的pH值高达12左右,主要因为其含有较多的碳酸盐,如碳酸钙、碳酸钾等,铁的氧化物含量也较高,如表4所示的 Fe_2O_3 含量达7.5%,但图2的XRD谱图中看不到碳酸盐或铁氧化物的峰,即ScM中这些组分呈无定形的活性状态,它

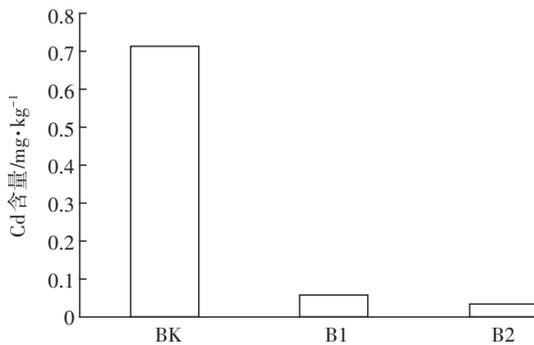


图7 盆栽小白菜吸收Cd对比图

Figure 7 The contrast of Cd absorbed by cabbage in pot experiment

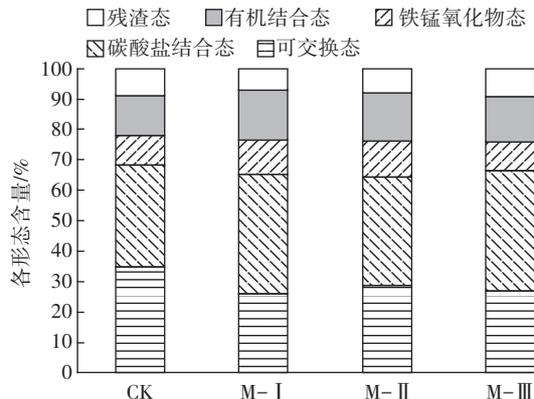


图8 ScM施加两周后土壤Cd形态变化

Figure 8 The speciation variation of Cd in soil two weeks after ScM amendment

们对重金属具有较好的吸附能力,因此,ScM钝化剂的加入使土壤重金属的碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态含量明显升高。而有机结合态的升高需要进一步深入分析,因为ScM中有机质很少。我们推测是由于ScM疏松多孔,比表面积较大,如表6和图3所示,施加入土壤后,其吸附了土壤中的有机质,而这些被吸附的有机质由于覆盖在疏松多孔的ScM表面,其对重金属的吸附能力比天然状态有所提高。而残渣态变化较小是由于ScM中的硅铝氧化物大多呈晶体态,如图2所示,重金属难以进入其晶格内部。

用DTPA方法对玉米收获时采集的土壤样品进行重金属有效态含量测试。如图9所示,随着ScM添加量的增加,土壤中有效态重金属降低十分明显,其中,Zn平均降低21.5%,Cu平均降低16.1%,Cd平均降低29.3%,Pb平均降低14.6%,Ni和As均降低100% (分别由 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到检出限以下)。

以随机采集20个玉米棒的方式代表该地块的玉米产量,如图10所示,添加钝化剂ScM有明显的增产效果,幅度为15.4%~33.3%。玉米根中Cd和Pb降低明显,Cd降幅达39.6%~63.3%,其中,M-I钝化区的Cd降幅就达到了53.5%,M-II钝化区的Cd降幅达63.3%,而M-III钝化区降幅反而减少,这说明添加过多的钝化剂不但不利于增产,而且钝化效果也会下降;玉米根中的Pb降低也呈现出大致趋势,降幅达到47.1%~64.4%。玉米茎中的Cd没有降低,反而随着钝化剂添加量的增加,呈增加趋势,Pb有所降低,但降幅只有8%~32%。玉米叶中的Cd和Pb均没有降低,反而随着钝化剂添加量的增加呈增加趋势。玉米籽粒中的Cd和Pb检出值均在 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的检出限以下。

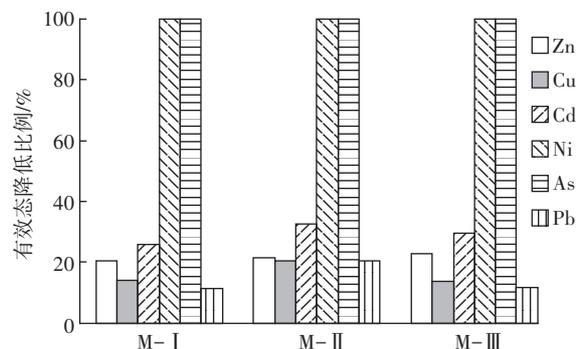


图9 玉米收获时土壤重金属有效态降低比例

Figure 9 Decrease of crop available heavy metal speciation in the soil amended with different amount of ScM when the harvest of corn

以上结果表明钝化剂 ScM 有明显的增产效果和钝化效果,但是钝化效果只体现在玉米根中,玉米茎和玉米叶中的 Cd 和 Pb 降低均不明显,甚至增加。结合第三方提供的大气沉降监测情况,推断这可能是由于当地重金属含量较高的大气降尘引起了作物中重金属变化,干扰了钝化剂的钝化效果。

小麦产量及重金属含量如图 11 所示。M- II 钝化区产量增加 72.5%,增产明显;小麦根的 Cd、Pb、As 都比 CK 区增加,只有 M- III 区增加较少;茎和叶总体变化不大;籽粒 Cd 含量降低 33%,Pb 变化不大,As 未超标。

综合钝化区两季作物中重金属的降低结果,玉米根中重金属含量降低明显,小麦根中重金属降低效果

不如玉米;钝化剂对玉米和小麦两季作物叶中重金属含量降低效果均不明显。由于玉米植株较高,重金属从根系传输到籽粒中较少,其 Cd 含量不超标,而小麦植株较矮,其籽粒中 Cd、Pb 均超标,但添加 2%ScM 钝

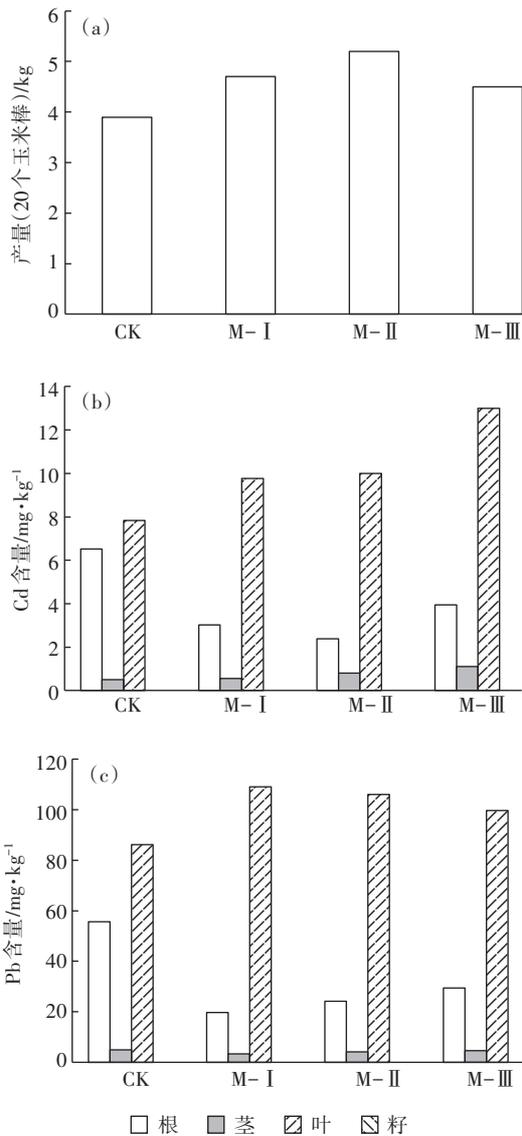


图 10 玉米产量和重金属含量变化

Figure 10 The variation of yield and heavy metal content of corn

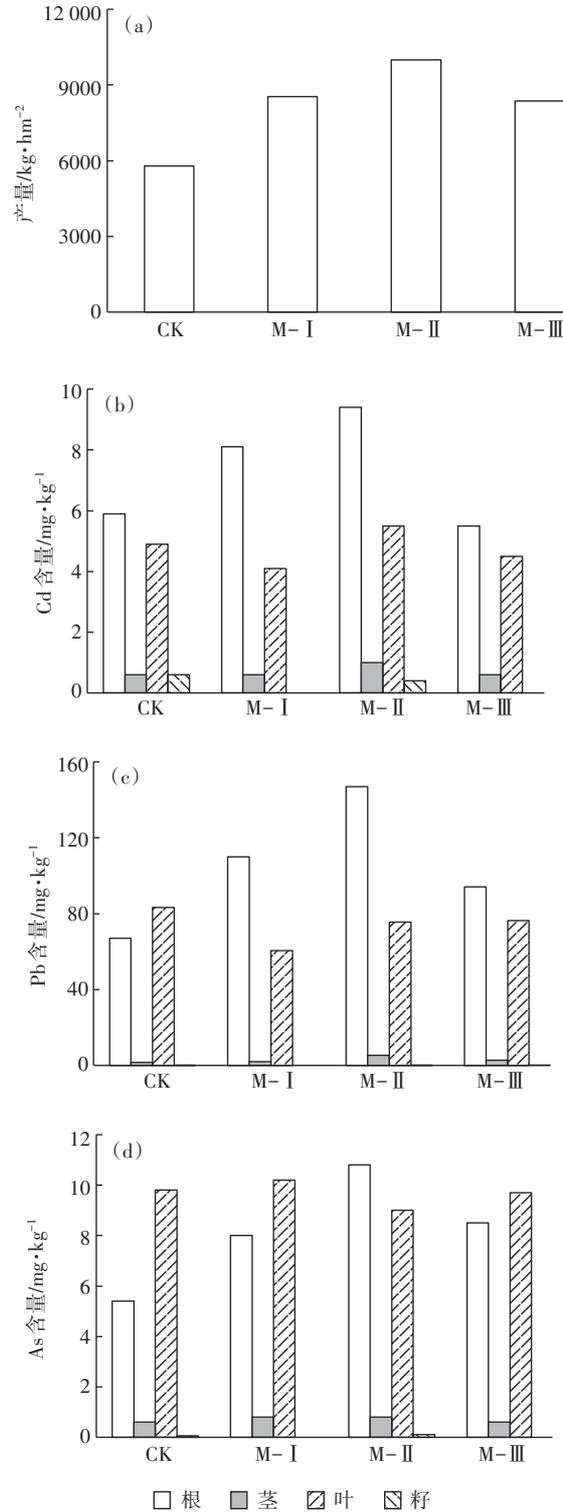


图 11 小麦产量和重金属含量变化

Figure 11 The variation of yield and heavy metal content of wheat

剂剂的地块,小麦籽粒中Cd有33%的降幅。原位修复试验的效果与室内盆栽试验存在差距,考虑到除大气沉降和作物生物量因素外,还包括当地自然环境、浇水施肥情况、工程实施状况等多种因素影响。但原位试验研究复杂,针对其影响因素的进一步分析留做后续研究。

3 结论

(1)生物质电厂灰的底灰是以硅、钙、铝、铁元素为主的混合物,经过改性可以加工制备成对Cd有良好钝化效果的重金属钝化剂,而生物质电厂的飞灰、粉煤灰和草木灰都存在重金属含量过高的情况,长期施用可能引起重金属污染。

(2)经过改性的生物质底灰对Cd的吸附容量达 $10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,高于粉煤灰。

(3)pH值对钝化剂吸附Cd有很大影响,Cd会随着pH的升高而生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,但在中性条件下,ScM对Cd的吸附量中,沉淀作用的贡献率不到30%。

(4)添加ScM可以使小白菜叶、稻米、玉米根和小麦籽粒中Cd的含量显著降低,产量显著提高。盆栽试验中,添加土壤干重3%的钝化剂,稻米Cd降低80%以上;添加2%的钝化剂,小白菜叶Cd降低90%以上。原位修复试验中,添加1%的钝化剂,玉米根Cd降低53.5%,Pb降低64.4%,产量增加20.5%;添加2%的钝化剂,小麦籽粒Cd降低33%,产量增加72.5%。

(5)本项研究中供试土壤均为重度污染,致使虽钝化剂ScM对土壤Cd有显著的钝化效果,但产出的稻米和小麦籽粒仍不达标。因此,该钝化剂仅适用于中轻度Cd污染土壤的修复。

总之,利用生物质电厂底灰改性制备的重金属钝化剂,其本身重金属含量很低,不但对北方土壤中的Cd有明显的钝化效果,而且使农作物增产明显。这不但为我国北方重金属污染农田的钝化修复提供了一种经济有效的方法,并且为生物质电厂灰渣提供了一个重要的利用途径,具有很好的应用前景。

参考文献:

[1] 徐应明,林大松,吕建波,等.化学调控作用对Cd Pb Cu复合污染菜地土壤中重金属形态和植物有效性的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(2):326-330.
XU Ying-ming, LIN Da-song, LÜ Jian-bo, et al. Effects of organic manure and molecular sieve material on speciation of Cd, Pb and Cu in soil and bioavailability[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006,

25(2):326-330.
[2] 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J].资源与人居环境,2014(4):26-27.
Ministry of Environmental Protection and Ministry of Land and Resources issue a national survey on soil pollution[J]. *Resources and Habitant Environment*, 2014(4):26-27.
[3] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等.重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J].农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):409-417.
[4] 息朝庄,戴塔根,黄丹艳.湖南株洲市土壤重金属分布特征及污染评价[J].中国地质,2008,35(3):524-530.
XI Chao-zhuang, DAI Ta-gen, HUANG Dan-yan. Distribution and pollution assessments of heavy metals in soils in Zhuzhou, Hunan[J]. *Geology in China*, 2008, 35(3):524-530.
[5] 息朝庄,戴塔根.长株潭地区土壤环境地球化学研究[J].广东微量元素科学,2008,15(1):23-27.
XI Chao-zhuang, DAI Ta-gen. Environmental geochemistry of soil in Chang-Zhu-Tan area[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2008, 15(1):23-27.
[6] 刘志彦,田耀武,陈桂珠.矿区周围稻米重金属积累及健康风险分析[J].生态与农村环境学报,2010,26(1):35-40.
LIU Zhi-yan, TIAN Yao-wu, CHEN Gui-zhu. Accumulation of heavy metals in rice growing around mining area and its human health risk analysis[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(1):35-40.
[7] 尚琪,翟苗苗,姚量三,等.江西省某县大米镉污染情况追踪调查[J].卫生研究,2009(3):296-298.
SHANG Qi, ZHAI Miao-miao, YAO Liang-san, et al. A following up survey on cadmium level in rice in contaminated area, Jiangxi Province[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2009(3):296-298.
[8] 可再生能源中长期发展规划[J].可再生能源,2007,25(5):1-5.
Long-term development plan for renewable energy[J]. *Renewable Energy Resources*, 2007, 25(5):1-5.
[9] 钟平,邵文奇,纪力,等.江苏省秸秆发电厂草木灰的利用现状[J].江苏农业科学,2012,40(5):360-361.
ZHONG Ping, SHAO Wen-qi, JI Li, et al. The utilization of straw ash in straw power plant in Jiangsu Province[J]. *Jiangsu Agricultural Science*, 2012, 40(5):360-361.
[10] Nurmesniemi H, Mäkelä M, Pöykö R, et al. Comparison of the forest fertilizer properties of ash fractions from two power plants of pulp and paper mills incinerating biomass-based fuels[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 104(23):1-6.
[11] Saleque M A, Abedin M J, Bhuiyan N I, et al. Long-term effects of inorganic and organic fertilizer sources on yield and nutrient accumulation of lowland rice[J]. *Field Crops Research*, 2004, 86(1):53-65.
[12] 时仁勇,李九玉,徐仁扣,等.生物质灰对红壤酸度的改良效果[J].土壤学报,2015,52(5):1088-1095.
SHI Ren-yong, LI Jiu-yu, XU Ren-kou, et al. Effects of bio-ash ameliorating red soil in acidity[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(5):1088-1095.
[13] 陈龙,王敏,王硕,等.生物质灰渣与化肥配施对土壤性质及油菜生长的影响[J].华中农业大学学报:自然科学版,2011,30(6):727-733.
CHEN Long, WANG Min, WANG Shuo, et al. Effects of integrated fer-

- tilization with bio-ash and chemical fertilizers on soil properties and growth of rape[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University: Natural Science*, 2011, 30(6):727-733.
- [14] 徐磊, 郑学博, 崔红标, 等. 生物质电厂底渣对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附特性[J]. *环境化学*, 2016, 35(8):1642-1648.
XU Lei, ZHENG Xue-bo, CUI Hong-biao, et al. Adsorption of Cu^{2+} in water by biomass ash[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(8):1642-1648.
- [15] 段丽娟. 农田污灌土壤重金属铜、镉污染的修复研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
DUAN Li-juan. The remediation research of Cu and Cd contaminated in wastewater irrigation farmland[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.
- [16] 梁胜男, 赵玲, 董元华, 等. 生物质灰渣对红壤中Cd含量及其生物有效性的影响[J]. *江苏农业科学*, 2016, 45(5):451-453.
LIANG Sheng-nan, ZHAO Ling, DONG Yuan-hua, et al. Effects of biomass ash on Cd content and its bioavailability in red soil[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2016, 45(5):451-453.
- [17] 吴创之, 周肇秋, 马隆龙, 等. 生物质发电技术分析比较[J]. *可再生能源*, 2008, 26(3):34-37.
WU Chuang-zhi, ZHOU Zhao-qiu, MA Long-long, et al. Comparative study on biomass power generation technologies[J]. *Renewable Energy Resources*, 2008, 26(3):34-37.
- [18] Apak R, Tütem E, Hüğü M, et al. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes) [J]. *Water Research*, 1998, 32(2):430-440.
- [19] Odlare M, Pell M. Effect of wood fly ash and compost on nitrification and denitrification in agricultural soil[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(1):74-80.
- [20] Shin E W, Karthikeyan K G, Tshabalala M A. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(3):588-594.
- [21] 周利民, 金解云, 王一平, 等. Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 在粉煤灰上的吸附特性[J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(5):557-562.
ZHOU Li-min, JIN Jie-yun, WANG Yi-ping, et al. Adsorption of Cd^{2+} and Ni^{2+} ions in coal fly ash[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 36(5):557-562.
- [22] Chirenje T, Ma L Q, Lu L. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2006, 171(1/2/3/4):301-314.
- [23] 李力, 陆宇超, 刘娅, 等. 玉米秸秆生物炭对Cd(II)的吸附机理研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(11):2277-2283.
LI Li, LU Yu-chao, LIU Ya, et al. Adsorption mechanisms of cadmium(II) on biochars derived from corn straw[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11):2277-2283.