

粉煤灰对污染土壤中铜镉的稳定化^①

崔红标¹, 吴求刚¹, 张 雪¹, 苏彬彬¹, 易齐涛¹, 张世文¹, 周 静^{2*}

(1 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽淮南 232001; 2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要:采用批衡量吸附和室内培养实验,考察了粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附等温线及 0.2%、0.5%、1% 和 2% 用量的粉煤灰对土壤 pH、有效态 Cu 和 Cd、以及 5 种化学形态 Cu 和 Cd 分布的影响。结果表明:粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附等温线均可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合,其对 Cu 的最大吸附量(9.90 mg/g)高于对 Cd 的最大吸附量(9.43 mg/g)。随着粉煤灰用量的增加,土壤 pH 显著增加,有效态 Cu 和 Cd 显著降低。同时,粉煤灰处理显著降低了离子交换态 Cu 和 Cd 含量,增加了铁锰氧化物结合态 Cu 和 Cd 含量,降低了 Cu 和 Cd 活性,使活性态 Cu 和 Cd 逐渐向潜在活性态和非活性态转化。其中培养 60 天后,2% 处理的粉煤灰处理较对照 pH 提高了 0.44 个单位,离子交换态 Cu 和 Cd 分别降低了 35.7% 和 35.9%。因此,粉煤灰能够有效吸附 Cu 和 Cd,显著降低土壤有效态和离子交换态 Cu 和 Cd 的含量,在重金属稳定化修复应用中具有较好的应用前景。

关键词:粉煤灰;铜镉污染土壤;稳定化;化学形态;吸附

中图分类号: X53

随着我国现代工农业的迅猛发展,我国农田土壤环境面临重大挑战,尤以重金属镉(Cd)污染日益凸显^[1-2]。2014 年国家环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国耕地质量堪忧,Cd 成为主要污染物(点位超标率为 7.0%)其含量呈从西北到东南、从东北到西南逐渐增加的趋势。2016 年 5 月 31 日发布的《土壤污染防治行动计划》中“有序开展治理与修复”部分提出“到 2020 年,受污染耕地治理与修复面积达到 1 000 万亩”。可见,我国土壤重金属污染形势严峻,这不仅威胁 18 亿亩耕地红线,而且影响人体健康和社会稳定^[1,3-4]。

目前,针对重金属污染土壤的修复方法主要有客土、土壤淋洗、植物修复、微生物修复和固定化方法等,但是上述方法可能存在修复周期长、处理成本高、破坏土壤结构、甚至造成二次污染等问题^[5-6]。稳定化是指通过向土壤中添加改良材料使重金属向低溶解、被固定的、低毒形态转化,达到降低污染土壤重金属生物有效性和环境风险的方法^[7]。该方法具有修复周期短、成本相对低廉等优点,是当前治理我国重金属污染土壤较好的方法之一^[8-10]。

粉煤灰是燃煤工厂排放的,在高温下形成的高硅铝质的玻璃态物质,据估算我国 2015 年的粉煤灰产生量达到 5.8 亿 t^[11]。作为典型的工业副产品,粉煤灰除了用做采煤塌陷区的充填复垦材料外,还被用于开发生产水泥、墙体材料、耐火材料以及污水处理的吸附材料^[11-13]。粉煤灰中含有大量铝、硅等活性位点,具有较高的 pH 和多孔结构,比表面积大,因而对重金属具有较好的吸附性能^[14]。如邹晓锦等^[15]研究表明,粉煤灰的应用可以显著降低土壤中 Cu、Cd、Pb 和 Zn 的有效态含量,提高豌豆的生物量,并降低地上部分对重金属的吸收。因此,对于重金属污染土壤,尤其是一些无法直接建立植被的重度污染土壤,可以考虑采用来源广泛、成本低廉的碱性粉煤灰来降低重金属活性,然后建立植被,通过富集植物的逐年吸收转移,达到“降活减存”(降低活性,减少存量)的目的^[16-17]。

基于此,本文以江西省贵溪冶炼厂渣场周边重度 Cu 和 Cd 污染土壤为研究对象,考察不同用量的粉煤灰对 Cu 和 Cd 有效态及化学形态分布的影响,并分析了粉煤灰对 Cu 和 Cd 吸附量,研究结果可为我国

基金项目:国家自然科学基金项目(41601340),安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2016A191)和国家级大学生创新创业训练计划项目(201510361006)资助。

* 通讯作者(zhoujing@issas.ac.cn)

作者简介:崔红标(1985—),男,安徽淮南人,博士,讲师,主要从事土壤污染修复研究。E-mail: cuihongbiao0554@163.com

重金属污染土壤的稳定化修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:采自江西省贵溪冶炼厂渣场周边重金属污染农田土壤表层(0~17 cm),去除石块和杂物后

经混匀、风干,过 10 和 100 目筛后测定其基本化学性质,具体如表 1 所示。由于 Pb、Zn 和 Cr 的含量分别为 163、146 和 98.2 mg/kg,均低于《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)中 Pb、Zn 和 Cr 二级(pH<6.5)标准值 250、200 和 250 mg/kg,因此,本实验主要考察 Cu 和 Cd 有效态及化学形态分布的变化。

表 1 供试土壤基本化学性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil

| pH | 有机质 (g/kg) | 碱解氮 (mg/kg) | 速效磷 (mg/kg) | 速效钾 (mg/kg) | CEC (cmol/kg) | 全 Cd (mg/kg) | 全 Cu (mg/kg) | 全 Pb (mg/kg) | 全 Zn (mg/kg) | 全 Cr (mg/kg) |
|------|---------------|----------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 4.61 | 24.1 | 103 | 50.2 | 43.7 | 9.24 | 15.9 | 1408 | 163 | 146 | 98.2 |

供试粉煤灰:采自安徽省淮南市田家庵电厂上窑粉煤灰场,风干备用。粉煤灰 pH 10.2,其主要化学组成为:SiO₂, 459 g/kg; Al₂O₃, 315 g/kg; Fe₂O₃, 89.2 g/kg; CaO, 96.2 g/kg; MgO, 5.1 g/kg; SO₃, 27.4 g/kg。粉煤灰颗粒中<5、5~10、10~20、20~30、30~45 和 >48 μm 比例分别为 20.4%、18.6%、22.7%、11.4%、10.9% 和 16%。粉煤灰比表面积 0.5 m²/g,其 Cu、Cd 和 Pb 含量分别为 49.4、0.13 和 1.66 mg/kg。

1.2 试验设计

试验设置 5 个处理,每个处理 3 次重复,分别为:土壤质量比 0.2%、0.5%、1% 和 2% 的粉煤灰,另设一个空白(即不加改良剂)。具体过程为:准确称取 400 g 污染土壤于聚乙烯塑料烧杯中,分别添加 0、8、20、40 和 80 g 粉煤灰,搅拌均匀后,按照土壤最大田间持水量的 70% 加入蒸馏水于恒温培养箱内(25℃),采用称重法保持水分。分别在培养 7、15、30 和 60 天采集土壤,风干,过筛后测定土壤 pH、有效态 Cu、Cd 含量,并分析第 60 天时土壤重金属化学形态的分布。

1.3 粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附

准确称取(0.5±0.01) g 过 100 目筛的粉煤灰于 50 ml 聚乙烯离心管内,分别往离心管中加入 30 ml 使用 Cu 标准溶液配制的 10、20、40、80、120、150、200 mg/L 系列溶液,以及使用 Cd 标准溶液配制的 10、20、40、80、120、150、200 mg/L 系列溶液,试验设置 3 次重复。所用 Cu 和 Cd 溶液均用 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液作为支持电解质,并用 1 mol/L HNO₃ 或 1 mol/L NaOH 调节所有溶液的 pH 至 5.5。接着,将离心管置于(25±1)℃,150 r/min 下往复振荡 24 h;平衡后,将离心管在 4 000 r/min 下离心 10 min;然后,将上清液通过 0.45 μm 滤膜,并转移到塑料瓶中,加入 1 滴浓硝酸,4℃ 冰箱保存待测。上清液中 Cu 和 Cd 含量的测定采用原子吸收分光光度法(火焰和石墨炉)

测定。

1.4 分析方法

土壤 pH(水土比 2.5:1)用玻璃电极测定。土壤碱解氮和速效磷分别按照鲁如坤^[18]和 Olsen 等^[19]方法测定。土壤速效钾采用醋酸铵浸提,火焰光谱法测定。土壤全 Cu、Cd、Pb、Zn 和 Cr 采用 HF-HClO₄-HNO₃ 消煮,原子吸收分光光度法(火焰和石墨炉)测定。土壤有机质的测定采用重铬酸钾湿式氧化法测定^[20]。粉煤灰颗粒组成采用 RISE-2006 激光粒度分析仪测定。

土壤 Cu、Cd 有效态含量采用 0.01 mol/L CaCl₂ 以 1:5 的土水比振荡提取 2 h 3 000 r/min 离心 10 min,过滤后测定。土壤重金属化学形态分级程序建立在 Tessier 方法^[21]的基础之上,具体实验操作参照 Cui 等^[22]的方法。

1.5 数据处理

粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附模型采用 Langmuir 和 Freundlich 进行描述,其中 Langmuir 方程如下:

$$C_s = C_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

式中: C_s 为吸附平衡时粉煤灰对重金属的吸附量(mg/g); C_m 为粉煤灰对重金属的最大吸附量(mg/g), K_L 为与吸附结合能相关的常数, C_e 为吸附平衡时溶液中重金属的浓度(mg/L)。

Freundlich 方程如下:

$$C_s = K_F C_e^n \quad (2)$$

式中: C_s 为吸附平衡时粉煤灰对重金属的吸附量(mg/g); K_F、n 为 Freundlich 吸附常数, C_e 为吸附平衡时溶液中重金属的浓度(mg/L)。

试验数据采用 Excel 2007 整理和作图,采用 SPSS 20 软件进行单因素方差分析(One-way ANOVA)。差异显著性分析采用 Duncan 新复极差方法,显著性水平 P<0.05。

2 结果与分析

2.1 粉煤灰对 Cu 和 Cd 吸附的影响

由图 1 可知，随着 Cu 溶液浓度增加，粉煤灰对 Cu 和 Cd 吸附量也逐渐增加。如随着 Cu 添加浓度由 10 mg/L 增加到 200 mg/L 时，粉煤灰对 Cu 的吸附量由 0.60 mg/g 增加到 9.70 mg/g。与粉煤灰对 Cu 的吸附相似，随着 Cd 添加浓度由 10 mg/L 增加到 200 mg/L 时，粉煤灰对 Cd 的吸附量由 0.59 mg/g 增加到 8.76 mg/g。

进一步采用 Langmuir 和 Freundlich 方程分别对 Cu 和 Cd 的吸附等温线进行拟合，具体结果如表 2 所示。由表 2 可知，所有拟合相关系数(R^2)均大于 0.90，表明 Langmuir 和 Freundlich 方程均可以较好地描述供试粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附行为。通过 Langmuir 方程表明，粉煤灰对 Cu 的最大吸附量为 9.90 mg/g，略高于粉煤灰对 Cd 的最大吸附量

9.43 mg/g。 Freundlich 方程中粉煤灰对 Cu 吸附的 K_F 值为 3.61，显著高于粉煤灰对 Cd 吸附的 K_F 值 1.53，这表明粉煤灰对 Cu 的吸附结合能高于其对 Cd 的吸附结合能。

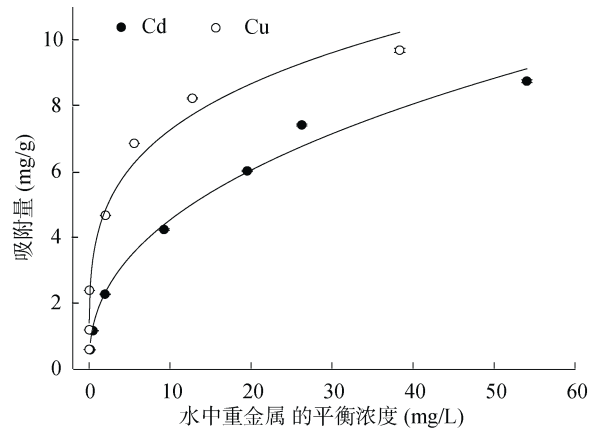


图 1 粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附等温线
Fig. 1 Sorption isotherms of Cu and Cd by fly ash

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附拟合参数
Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich equations

| 重金属 | Langmuir 常数 | | | Freundlich 常数 | | |
|-----|-------------|-------|-------|---------------|------|-------|
| | X_m | K_L | R^2 | K_F | n | R^2 |
| Cu | 9.90 | 0.83 | 0.99 | 3.61 | 0.32 | 0.91 |
| Cd | 9.43 | 0.16 | 0.97 | 1.53 | 0.46 | 0.99 |

2.2 粉煤灰对土壤 pH 和有效态 Cu、Cd 的影响

如图 2A 所示，与对照相比，随着粉煤灰用量的增加，土壤 pH 显著增加。培养 7 天时，2% 添加用量的粉煤灰处理土壤 pH 较对照增加了 0.37 个单位。另外，随着培养时间的延长，各处理土壤 pH 均表现为逐渐增加的趋势，如培养 60 天时，1% 和 2% 用量的粉煤灰处理土壤 pH 较培养 7 天时分别增加了 0.56 和 0.54 个单位。

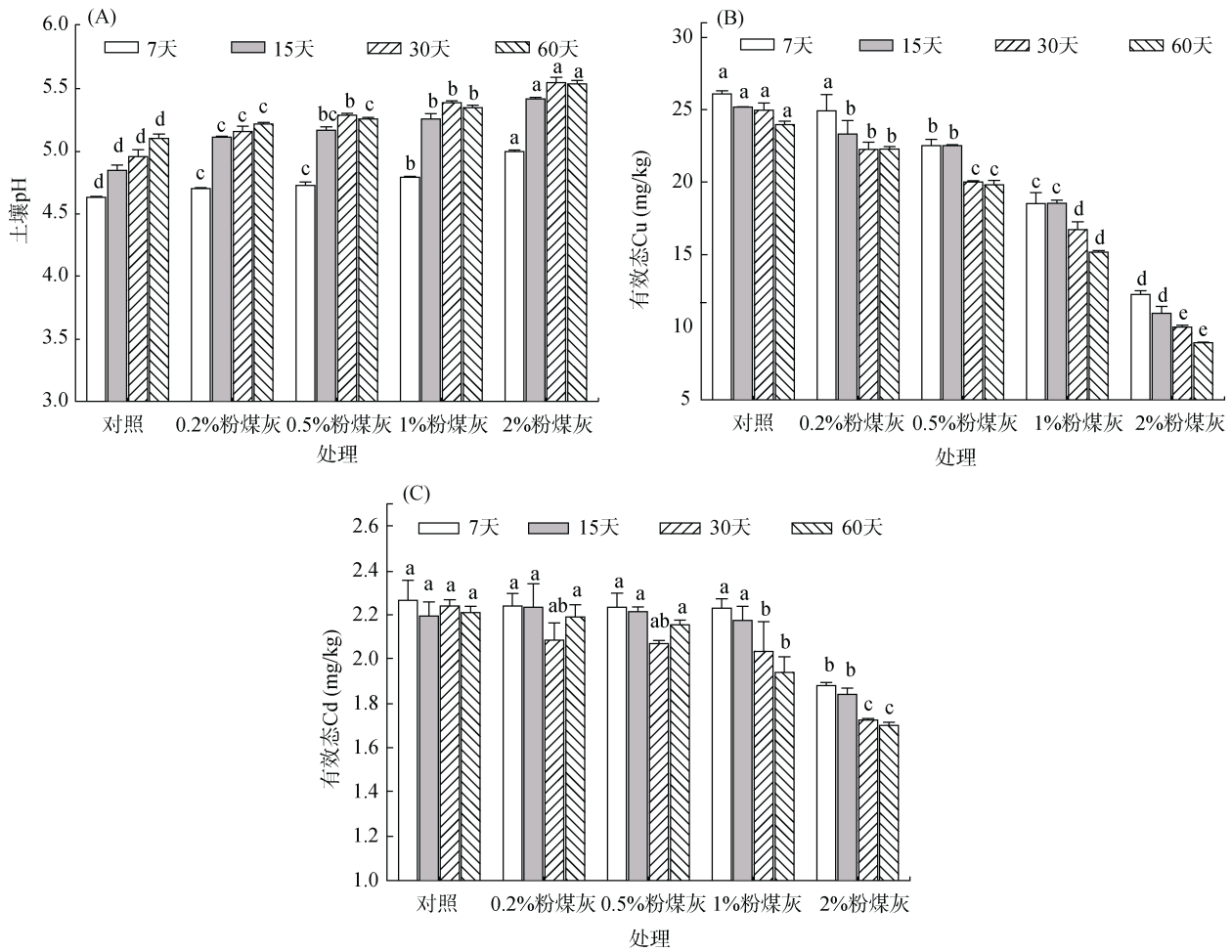
图 2B 和图 2C 为不同用量粉煤灰处理土壤 7、15、30 和 60 天有效态 Cu 和 Cd 含量的变化。结果表明，随着粉煤灰用量的增加，土壤有效态 Cu 含量显著降低，如培养 7 天时，2% 添加用量的粉煤灰处理土壤有效态 Cu 含量为 11.3 mg/kg，较对照(27.1 mg/kg)减少了 58.3%。随着培养时间的延长，各处理土壤有效态 Cu 均表现为逐渐降低的趋势，如培养 60 天时，2% 用量的粉煤灰处理土壤有效态 Cu 较对照降低了 62.8%，但较培养 7 天时减少了 3.35 mg/kg(27.3%)。与有效态 Cu 不同，粉煤灰的应用对土壤有效态 Cd 含量的影响较小，仅 30 天和 60 天时 1% 与 2% 粉煤灰处理与对照相比显著降低了土壤有效态 Cd 的含量。同时，随着时间的推移，不同用量粉煤灰处理土壤有效态 Cd 含量均出现下降趋势，如培养 60 天时，

2% 用量的粉煤灰处理土壤有效态 Cd 较对照降低了 23.1%，但较培养 7 天时减少了 0.18 mg/kg(9.57%)。

2.3 粉煤灰对土壤 Cu 和 Cd 化学形态分布的影响

添加不同剂量粉煤灰处理 60 天后土壤 Cu 和 Cd 化学形态变化如表 3 所示。由于粉煤灰本身的 Cu 和 Cd 含量较低，随着粉煤灰用量的增加，土壤 Cu 和 Cd 总量并未表现出显著性差异。对照处理中，Cu 主要聚集于残渣态(499 mg/kg, 35.6%)，且 5 种形态 Cu 的分布规律为：RES(残渣态) > OM(有机结合态) > EXC(离子交换态) > Fe-Mn(铁锰氧化物结合态) > CA(碳酸盐结合态)。随着粉煤灰用量的增加，离子交换态 Cu 含量逐渐降低，铁锰氧化物结合态 Cu 含量逐渐增加。其中 1% 和 2% 用量的粉煤灰处理分别较对照处理离子交换态 Cu 降低了 84 和 102 mg/kg，降幅达 29.4% 和 35.7%；铁锰氧化物结合态 Cu 含量分别增加了 20 和 33 mg/kg，增幅达 11.9% 和 19.6%。对于碳酸盐结合态、有机结合态和残渣态 Cu，各处理间未有显著性差异。

对于 Cd，对照处理中 5 种形态 Cd 的分布规律为：RES(残渣态) > EXC(离子交换态) > CA(碳酸盐结合态) > Fe-Mn(铁锰氧化物结合态) > OM(有机结合态)。与 Cu 的化学形态变化相似，粉煤灰的用量的



(柱图上方不同小写字母表示同一时间各处理间差异在 $P < 0.05$ 水平显著)

图 2 粉煤灰对土壤 pH、有效态 Cu 和 Cd 含量的影响
Fig. 2 Soil pH, available Cu and Cd affected by coal fly ash

表 3 粉煤灰对土壤 Cu 和 Cd 化学形态的影响
Table 3 Effects of fly ash on fractions of soil Cu and Cd

| 重金属 | 处理 | 全量 | EXC | CA | Fe-Mn | OM | RES |
|---------------|---------|--------------|----------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| Cu (mg/kg) | 对照 | 1 402 ± 31 a | 286 ± 12 a | 143 ± 13 b | 168 ± 17 d | 305 ± 12 a | 499 ± 24 a |
| | 0.2%粉煤灰 | 1 412 ± 49 a | 261 ± 6 ab | 152 ± 9 ab | 165 ± 8 d | 323 ± 3 a | 510 ± 22 a |
| | 0.5%粉煤灰 | 1 420 ± 52 a | 240 ± 16 bc | 162 ± 5 ab | 179 ± 13 c | 312 ± 9 a | 527 ± 30 a |
| | 1%粉煤灰 | 1 416 ± 65 a | 202 ± 11 cd | 171 ± 8 ab | 188 ± 14 b | 317 ± 15 a | 537 ± 17 a |
| | 2%粉煤灰 | 1 423 ± 33 a | 184 ± 15 d | 179 ± 12 a | 201 ± 15 a | 314 ± 15 a | 545 ± 11 a |
| Cd (mg/kg) | 对照 | 15.9 ± 0.3 a | 6.30 ± 0.30 a | 1.46 ± 0.12 c | 1.11 ± 0.29 b | 0.65 ± 0.06 a | 6.38 ± 0.80 b |
| | 0.2%粉煤灰 | 16.0 ± 0.4 a | 6.03 ± 0.12 ab | 1.50 ± 0.08 bc | 1.28 ± 0.13 b | 0.69 ± 0.05 a | 6.50 ± 0.53 ab |
| | 0.5%粉煤灰 | 15.8 ± 0.7 a | 5.58 ± 0.24 bc | 1.63 ± 0.07 bc | 1.42 ± 0.14 b | 0.66 ± 0.06 a | 6.51 ± 0.65 ab |
| | 1%粉煤灰 | 16.1 ± 0.7 a | 4.91 ± 0.23 c | 1.93 ± 0.20 ab | 1.93 ± 0.17 a | 0.68 ± 0.05 a | 6.65 ± 0.69 ab |
| | 2%粉煤灰 | 16.1 ± 0.4 a | 4.04 ± 0.20 d | 2.30 ± 0.18 a | 2.33 ± 0.15 a | 0.71 ± 0.06 a | 6.71 ± 0.75 a |

注：同列不同小写字母表示处理间差异在 $P < 0.05$ 水平显著。EXC、CA、Fe-Mn、OM、RES 分别表示离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。

增加显著降低了离子交换态 Cd 的含量，增加了铁锰氧化物结合态 Cd 的含量。其中 1% 和 2% 用量的粉煤灰处理分别较对照处理离子交换态 Cd 降低了 1.39 和 2.26 mg/kg，降幅达 22.1% 和 35.9%；铁锰氧化物

结合态 Cd 含量分别增加了 0.82 和 1.22 mg/kg，增幅达 73.9% 和 110%。另外，1% 和 2% 粉煤灰处理显著增加了碳酸盐结合态 Cd 含量，但是粉煤灰处理对有机结合态和残渣态 Cd 含量影响较小。

3 讨论

本研究中粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附均随着 Cu 和 Cd 浓度的增加而增加,且均可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合。Freundlich 方程常用于描述具有非均一表面固体的吸附行为^[23],其中 K_F 表示吸附剂对污染物的吸附结合能的大小,由表 2 可知,粉煤灰对 Cu 的吸附结合能高于其对 Cd 的吸附结合能。但是, Freundlich 方程无法预测粉煤灰对污染物的最大吸附量。根据 Dai 等^[24]可知, Langmuir 方程中的参数 C_m 是粉煤灰对污染物的单层最大吸附量,可以用来比较粉煤灰对污染物的潜在吸附量。表 2 显示,粉煤灰对 Cu 的最大吸附量高于对 Cd 的最大吸附量,表明粉煤灰对 Cu 的固定能力强于对 Cd 的固定能力。供试粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附量低于磷灰石(77.9 和 51.7 mg/g)^[25]、海泡石(22.1 和 11.5 mg/g)^[26]以及污泥基生物炭等对 Cu 和 Cd 的最大吸附量(41.3 和 37.2 mg/g)^[27],但是均高于蒙脱石(2.12 和 2.13 mg/g)、高岭石(0.20 和 0.37 mg/g)和伊利石(0.02 和 0.03 mg/g)对 Cu 和 Cd 的吸附量^[28]。

粉煤灰能够对重金属具有较好的吸附能力,主要是由于其零等电点通常在 3 左右^[29],在 pH>3 的条件下显负电,因此,可以通过静电作用吸附金属阳离子。同时,粉煤灰具有较大的比表面积,且具有碱性,可以提高体系 pH,有助于重金属沉淀的形成^[29]。如 Abat 等^[30]和 Wu 等^[31]也发现粉煤灰 pH 的增加能够降低 H^+ 对吸附位点的竞争,使得更多的重金属离子能与吸附位点结合。另外,粉煤灰含有丰富的 CaO 和 SiO_2 , Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , 有利于其对 Cu 和 Cd 的吸附^[32-33]。

粉煤灰处理后土壤 pH 和有效态 Cu 和 Cd 相关性分析表明,土壤 pH 与有效态 Cu ($R^2=0.713$)和 Cd ($R^2=0.733$)含量呈现极显著($P<0.01$)负相关关系。这主要是由于粉煤灰是一种碱性物质,其 pH 通常在 10~13^[29],含有一定的 CaO 和 SiO_2 等。因此,随着粉煤灰用量的增加,有利于土壤 pH 的提高,并增加对重金属的固定作用。与此相同,崔红标等^[34]研究发现增加磷灰石和石灰的用量提高了土壤 pH,降低了有效态 Cu 和 Cd 的含量。另外,随着时间的推移,土壤 pH 略有增加,有效态 Cu 和 Cd 进一步降低,表明粉煤灰在一定时期内具有较好的稳定化效果,考虑到实际的田间应用效果需要多年的验证,因此有必要进一步开展基于粉煤灰的重金属污染土壤长期田间验证研究。

培养 60 天后土壤 Cu 和 Cd 化学形态分布结果表明,离子交换态 Cu 和 Cd 含量随着粉煤灰添加量的

增加而显著降低,同时增加了铁锰氧化物结合态 Cu 和 Cd 的含量,使活性态 Cu 和 Cd 逐渐向潜在活性和非活性态转化。这可能是由于粉煤灰提高了土壤 pH,增加了黏土矿物、有机质和铁铝氧化物等可变带电胶体的表面负电荷,进而增加对重金属离子吸附,降低可溶性重金属离子的活性^[35];促进重金属离子形成难溶性沉淀(如碳酸盐、磷酸盐和氢氧化物等)^[36]。另外,供试粉煤灰中含有一定数量的铁氧化物(Fe_2O_3 , 8.92%),因此导致铁锰氧化物结合态 Cu 和 Cd 含量的增加。

根据 Kabala 和 Singh^[37],离子交换态和碳酸盐结合态重金属含量之和占总量的比例(即“迁移指数”)决定了重金属的活性。本研究中培养 60 天后对照土壤 Cu 和 Cd 的迁移指数分别为 30.6% 和 48.8%;2% 粉煤灰处理土壤 Cu 和 Cd 的迁移指数分别降低到 25.5% 和 39.4%。且 Cd 的迁移指数大于 Cu,这表明 Cd 的迁移能力强于 Cu。相类似,Janos 等^[38]也发现土壤中 Cd 的迁移指数高于 Cu 的迁移指数。Kabala 和 Singh^[37]指出,土壤中重金属的迁移指数低于 10% 是土壤中重金属活性比较稳定的一个标志。但是,本实验中, Cu 和 Cd 的迁移指数分别大于 20% 和 30%,表明该区域污染土壤仍具有很大的潜在风险,有必要采取新的强化措施,进一步加强对该污染土壤的风险管控。如增加粉煤灰的用量、联合粉煤灰和其他钝化剂联合修复等方法,降低污染土壤对周边农田、人群和地下水污染的风险。综合来看,由于粉煤灰在我国来源广泛,价格低廉,在用于重金属吸附材料和土壤改良方面具有较好的应用前景。

4 结论

粉煤灰对 Cu 和 Cd 的吸附均可以用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合,其对 Cu 和 Cd 的最大吸附量分别为 9.90 mg/g 和 9.43 mg/g。随着粉煤灰用量的增加,土壤 pH 逐渐增加,土壤 Cu 和 Cd 的有效态含量显著降低。随着粉煤灰投加量的增加,离子交换态 Cu 和 Cd 含量显著降低,铁锰氧化物结合态 Cu 和 Cd 含量逐渐增加,降低了 Cu 和 Cd 活性,使活性态 Cu 和 Cd 逐渐向潜在活性和非活性态转化。由于粉煤灰来源广泛、存量、价格低廉,因此,在作为重金属吸附材料和重金属污染土壤稳定化修复方面具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 张桃林. 增强责任感提高执行力努力开创农业资源环境保护工作新局面——在全国农业资源环境工作会议上的讲话[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(6): 487-494

- [2] 陶雪, 杨璇, 季荣, 等. 固定剂及其在重金属污染土壤修复中的应用[J]. 土壤, 2016, 48(1): 1–11
- [3] Lu Y L, Song S, Wang R, et al. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China[J]. *Environment International*, 2015, 77: 5–15
- [4] 赵其国, 骆永明. 论我国土壤保护宏观战略[J]. 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 21–27
- [5] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 1–31
- [6] Marques A P G C, Rangel A O S S, Castro P M L. Remediation of heavy metal contaminated soils: an overview of site remediation techniques[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(10): 879–914
- [7] Khan F I, Husain T, Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2004, 71(2): 95–122
- [8] Mahar A, Ping W, Ronghua L, et al. Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(4): 555–568
- [9] 骆永明, 章海波, 涂晨, 等. 中国土壤环境与污染修复发展现状与展望[J], 中国科学院院刊, 2015, 30(4): 115–124
- [10] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考[J]. 土壤学报, 2013, 50(1): 186–194
- [11] Yao Z T, Xia M S, Sarker P K, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China[J]. *Fuel*, 2014, 120: 74–85
- [12] 高祥伟, 胡振琪, 费鲜芸, 等. 粉煤灰改良复垦土壤重金属污染的可拓评价[J]. 煤炭工程, 2006, (5): 71–72
- [13] Blissett R S, Rowson N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash[J]. *Fuel*, 2012, 97: 1–23
- [14] 胡友彪, 张慰, 王世超. 粉煤灰对重金属废水的吸附能研究[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(7): 92–94
- [15] 邹晓锦, 仇荣亮, 黄穗虹, 等. 广东大宝山复合污染土壤的改良及植物复垦[J]. 中国环境科学, 2008, 28(9): 775–780
- [16] 周静, 崔红标, 梁家妮, 等. 重金属污染土壤修复技术的选择和面临的问题——以江铜贵冶九牛岗土壤修复示范工程项目为例[J]. 土壤, 2015, 47(2): 283–288
- [17] 周静, 崔红标. 规模化治理土壤重金属污染技术工程应用与展望——以江铜贵冶周边区域九牛岗土壤修复示范工程为例[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 336–343
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [19] Olsen S R, Cole C V, Watnabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate [M]. United States Department of Agriculture, Circular 939. Washington, DC, USA: United States Government Printing Office, 1954
- [20] Walkley A, Black I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method[J]. *Soil Science*, 1934, 37(1): 29–38
- [21] Tessier A, Campell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851
- [22] Cui H B, Zhou J, Zhao Q G, et al. Fractions of Cu, Cd, and enzyme activities in a contaminated soil as affected by applications of micro- and nanohydroxyapatite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(4): 742–752
- [23] Arias M, Perez-Novo C, Osorio F, et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288 (1): 21–29
- [24] Dai J L, Zhang M, Hu Q H, et al. Adsorption and desorption of iodine by various Chinese soils: II. Iodide and iodate[J]. *Geoderma*, 2009, 153 (1/2): 130–135
- [25] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Removal of lead, copper, zinc and cadmium from water using phosphate rock[J]. *ActaGeologicaSinica (English Edition)*, 2008, 82(6): 1 223–1 228
- [26] 徐应明, 梁学峰, 孙国红, 等. 海泡石表面化学特性及其对重金属 Pb^{2+} Cd^{2+} Cu^{2+} 吸附机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(10): 2 057–2 063
- [27] 陈坦, 韩融, 王洪涛, 等. 污泥基生物炭对重金属的吸附作用[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2014 (8): 1 062–1 067
- [28] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石, 高岭石, 伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 573–578
- [29] Cho H, Oh D, Kim K. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 127(1): 187–195
- [30] Abat M, McLaughlin M J, Kirby J K, et al. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia[J]. *Geoderma*, 2012, 175(3): 58–63
- [31] Wu Z H, Gu Z M, Wang X R, et al. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 121(3): 469–475
- [32] Itskos G, Koukouzas N, Vasilatos C, et al. Comparative uptake study of toxic elements from aqueous media by the different particle-size-fractions of fly ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1): 787–792
- [33] Wang S, Wu H. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 482–501
- [34] 崔红标, 周静, 杜志敏, 等. 磷灰石等改良剂对重金属铜镉污染土壤的田间修复研究[J]. 土壤, 2010, 42(4): 611–617
- [35] Gray C W, McLaren R G, Roberts A H C, et al. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact time[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1998, 36(2): 199–216
- [36] Garau G, Castaldi P, Santona L, et al. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities

- in a contaminated soil[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1/2): 47–57
- [37] Kabala C, Singh R R. Fractionation and mobility of Copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30 (2): 485–492
- [38] Janos P, Vavrova J, Herzogova L, et al. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study[J]. *Geoderma*, 2010, 159 (3/4): 335–341

Immobilization of Cu and Cd in Contaminated Soil by Coal Fly Ash

CUI Hongbiao¹, WU Qiugang¹, ZHANG Xue¹, SU Binbin¹, YI Qitao¹, ZHANG Shiwen¹, ZHOU Jing^{2*}

(1 *School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China;*

2 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract: Adsorption isotherms of Cu and Cd by coal fly ash were studied through a batch equilibrium experiment and an incubation experiment. Soil pH, available and five chemical speciation of Cu and Cd were also investigated to study the immobilization of Cu and Cd by coal fly ash with application rates of 0.2%, 0.5%, 1% and 2%. The results showed that both the Langmuir and Freundlich equations can be used to describe the sorption of Cu and Cd by the coal fly ash, and maximum sorption amounts of Cu (9.90 mg/g) was higher than that of Cd (9.43 mg/g). Soil pH was significantly increased and available Cu and Cd were decreased with the increasing of application rates of coal fly ash. Meanwhile, the application of coal fly ash significantly decreased the concentrations of exchangeable Cu and Cd and increased the concentrations of Cu and Cd bound to Fe-Mn oxides, which decreased the mobility factors of Cu and Cd, and promoted to the transformation of Cu and Cd from active to inactive fractions. In the soils treated by 2% coal fly ash, soil pH increased 0.44 unit and the concentrations of exchangeable Cu and Cd decreased 35.7% and 35.9% than those in the control after 60 days incubation, respectively. This study indicated that coal fly ash can effectively adsorb Cu and Cd, and reduce available and exchangeable Cu and Cd, which can be applied to immobilize heavy metals in contaminated soils.

Key words: Coal fly ash; Cu and Cd contaminated Soil; Immobilization; Chemical speciation; Adsorption