



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105670636 A

(43) 申请公布日 2016.06.15

(21) 申请号 201610116901.6

C09K 109/00(2006.01)

(22) 申请日 2016.03.01

(71) 申请人 中国科学院南京土壤研究所
地址 210008 江苏省南京市玄武区北京东路
71号

(72) 发明人 周静 崔键 张娜 陶志慧
刘冰冰 梁家妮

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限
公司 32200

代理人 唐循文

(51) Int. Cl.

C09K 17/06(2006.01)

B09C 1/08(2006.01)

C09K 101/00(2006.01)

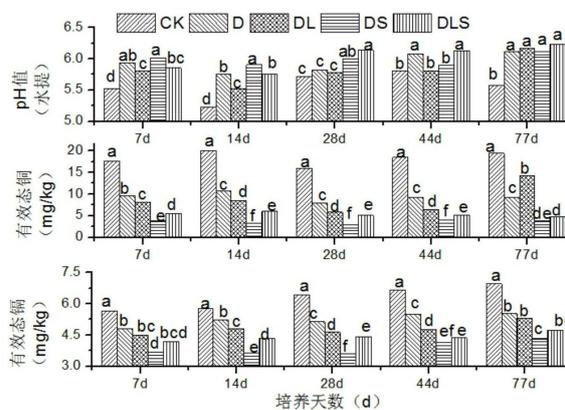
权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料及其
制备方法和应用

(57) 摘要

一种修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料及其
制备方法和应用,钝化材料的 pH 10 ~ 13,
各原材料的质量百分比为:60% ≤ 生物质电厂
灰 ≤ 85%、10% ≤ 石灰 ≤ 25%、5% ≤ 磷石灰
≤ 15%。该钝化材料以绿色廉价的生物质电厂
灰为主要原材料,与石灰和磷石灰混合,不添加任
何粘合剂或胶体辅料制成圆球状颗粒,其利用原
材料成粒率为 95% 以上,返料率低。既能避免粘
合剂等辅料的负面影响,也不存在原材料浪费现
象;钝化材料施用量较少,仅占耕层土壤质量的
0.2% ~ 0.6%,重金属钝化效果显著、稳定,并促
进植物生长,从而达到廉价、高效、持久的原位修
复重金属镉铜污染酸性土壤的目的,集经济效益、
生态效益和修复作用于一体。



1. 一种修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料,其特征在于pH 10~13,各原材料的质量百分比为:60% ≤ 生物质电厂灰 ≤ 85%、10% ≤ 石灰 ≤ 25%、5% ≤ 磷石灰 ≤ 15%。

2. 根据权利要求1所述修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料,其特征在于生物质电厂灰、石灰和磷灰石三种原材料分别富含均含Si、Ca和P元素,钝化材料富含磷和硅,其质量百分比分别为P₂O₅不低于7%和SiO₂不低于19%,pH 10~13,粒径 ≤ 3mm。

3. 根据权利要求1所述修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料,其特征在于质量百分比优选为:70% ≤ 生物质电厂灰 ≤ 80%、10% ≤ 石灰 ≤ 15%、10% ≤ 磷石灰 ≤ 15%,粒径 ≤ 3mm。

4. 根据权利要求1所述修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料,其特征在于质量百分比优选为:70% ≤ 生物质电厂灰 ≤ 80%、15% < 石灰 ≤ 20%、5% ≤ 磷石灰 < 10%,粒径 ≤ 3mm。

5. 根据权利要求1所述修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料,其特征在于质量百分比优选为:60% ≤ 生物质电厂灰 < 70%、20% ≤ 石灰 ≤ 25%、10% ≤ 磷石灰 ≤ 15%,粒径 ≤ 3mm。

6. 权利要求1~5任一所述钝化材料的制备方法,其特征包括如下步骤:

1) 配料:将各组份原材料干燥至其含水率不高于1wt.%,以保持各组份原材料的固有活性;过40目筛分别称取各材料,放置于搅拌器中,搅拌2min~3min混合均匀;

2) 造粒:利用离心造粒机和抛圆机,控制温度50℃~60℃、转速20r/min、水分40%,制成粒径 ≤ 3mm,其原材料成粒率为95%以上;

3) 干燥:造粒完成后在温度70℃~150℃的条件下烘干至含水量6wt.%~8wt.%后包装。

7. 根据权利要求6所述钝化材料的制备方法,其特征在于所述步骤2)中造粒时不添加任何粘合剂或胶体。

8. 权利要求1~5任一所述钝化材料在修复镉铜污染酸性土壤中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征为:整地撒施,钝化材料施用量占20cm表层土壤质量百分比的0.2%~0.6%,然后翻耕、搅拌、整平或起垄,栽种植物。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征为:每667m²污染土壤质量按表层20cm的土壤计算,土壤容重为1.31g/cm³,在轻、中和重度污染土壤的用量分别为0.2wt.%、0.4wt.%和0.6wt.%,植物种植方式为平作或垄作。

一种修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于重金属污染土壤修复技术领域,具体涉及一种用于治理镉铜污染土壤的以生物质电厂灰为主要原材料的复合钝化材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近几十年来,伴随着社会经济的快速发展,我国农田土壤环境面临前所未有的挑战,尤以重金属镉污染日益凸显,部分区域重金属铜污染严重超标而引起作物绝收。2014年国家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》,指出耕地土壤环境质量堪忧,镉成为首要污染物(点位超标率7.0%),铜则位于镍和砷之后而位居第四(点位超标率2.1%)。酸性土壤多分布在我国南方,且其养分元素(磷、钾、钙和镁等)的保蓄能力差导致土壤肥力较低。此外,南方农田土壤镉铜含量及增幅较高,存在相当面积的镉铜高风险土壤(镉铜含量临近但未超过土壤环境质量的二级标准)或污染土壤,这不但威胁18亿亩耕地红线,而且影响人体健康和社会稳定。

[0003] 稳定固定化技术,即通过化学钝化或改良材料固定土壤重金属,实现边修复边生产的综合效果,成为重金属污染农田修复的重要途径。重金属污染土壤的改良材料主要包括石灰性物质、磷酸盐类、无机矿物质和有机物料。传统的酸性土壤改良的方法是运用石灰或石灰石粉,增加土壤pH值,降低有效态重金属的含量。然而,大量或长期施用石灰不但会造成土壤板结,也会使土壤复酸化程度加强,引起土壤钙、钾、镁3种元素的平衡失调。有学者(易杰祥)建议在施用石灰改良的同时,应与其他碱性肥料(草木灰、火烧土等)配合使用。生物质电厂灰(指农业生产中产生的秸秆、谷壳等废弃物,通过燃烧将化学能转化为热能后残留的灰烬)pH 8-12,是一种较理想的碱性材料。随着国家对生物质能发电的提倡,生物质电厂灰的积压和资源化问题也日益凸显。当前,生物质电厂灰的一条有效的资源化过程中需用酸度调节剂,不但耗费酸资源和能量,而且使其失去对了酸性土壤改良的作用,这无疑是一种资源浪费。此外,部分专利也将生物质电厂灰制成土壤调理剂,如专利CN103497771A和CN102424639B仅涉及以生物质电厂灰为主要原材料的土壤调理剂,但未涉及重金属污染土壤修复问题;专利CN 10242 4639 B虽然对调理剂进行造粒(0.1mm~5mm),但并未证明为何选择造粒粒径为0.1mm~5mm。到目前为止,有关土壤改良和修复材料粒径选择的研究还未见报道;专利CN 102329620 B将生物质电厂灰用于重金属污染酸性土壤的修复,但生物质电厂灰的比例仅占10~20%,而且仅将不同材料过筛混合制得,能否达到克服粉状材料难以撒施的困难值得令人怀疑;专利CN 104690087 A也存在相似问题。此外,一般酸性土壤还存在有机质缺乏,氮、磷、钾供应不足,有效态钙、镁含量较少等问题。相反,生物质电厂灰富含Si、K、Ca、Mg、Fe、Mn、P等元素。生物质电厂灰价格低廉(60/吨)仅为石灰和磷灰石(500元/吨)的12.5%,但单一生物质电厂灰固定重金属的效果相对小于石灰和磷灰石。因此,以生物质电厂灰为主要原材料与一定比例的石灰和磷灰石混合,并按照一定的生产工艺制成颗粒材料,能有效克服粉状材料难以撒施问题,同时达到快速提高重金属污染酸性土壤pH,改善土壤营养,有效固定土壤重金属并达到持久稳定,成为解决以上问题的关键。同时,三

种原材料的比例如何才能达到最佳效果也是解决问题的关键技术。此外,当前关于钝化剂的批量生产设备和工艺尚不完善,仍缺乏切实有效的生产钝化剂的成套设备。

[0004] 江西省是我国有色金属资源开采及冶炼大省,矿山开采、选矿与冶炼等产生的废渣、废水、废气造成环境特别是周边土壤重金属严重污染。江西贵溪冶炼厂周边农田以重金属铜(Cu)和镉(Cd)污染为主,土壤表层Cu含量高达 $102\text{mg kg}^{-1}\sim 2300\text{mg kg}^{-1}$,Cd含量为 $0.39\text{mg kg}^{-1}\sim 6.87\text{mg kg}^{-1}$,导致植物无法生长、农田被迫废弃,已经成为该区域社会不稳定的因素之一,引起中央和江西省委省政府高度重视。因此,本专利以该区镉铜污染酸性土壤为对象,进行土壤钝化剂的研发。

发明内容

[0005] 解决的技术问题:鉴于以上技术和研究存在的缺点和问题,本发明提供一种修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料及其制备方法和应用。该钝化材料以绿色廉价的生物质电厂灰为主要原材料,与石灰和磷石灰混合,不添加任何粘合剂或胶体辅料制成粒径 $\leq 3\text{mm}$ 的圆球状颗粒,其利用原材料成粒率为95%以上,返料率低。既能避免粘合剂等辅料的负面影响,也不存在原材料浪费现象;钝化材料施用量较少,仅占耕层土壤质量的0.2%~0.6%,重金属钝化效果显著、稳定,并促进植物生长,从而达到廉价、高效、持久的原位修复重金属镉铜污染酸性土壤的目的,集经济效益、生态效益和修复作用于一体。

[0006] 技术方案:一种修复镉铜污染酸性土壤的钝化材料,pH 10~13,各原材料的质量百分比为: $60\% \leq$ 生物质电厂灰 $\leq 85\%$ 、 $10\% \leq$ 石灰 $\leq 25\%$ 、 $5\% \leq$ 磷石灰 $\leq 15\%$ 。三种原材料的镉含量分别为 1.96mg/kg 、 1.92mg/kg 、 1.18mg/kg ,铜含量分别为 35.29mg/kg 、 10.11mg/kg 和 9.54mg/kg 。

[0007] 生物质电厂灰、石灰和磷灰石三种原材料均含有P、Si、O、K、Ca、Na、Mg、Fe元素,钝化材料富含磷和硅,其质量百分比分别为 P_2O_5 不低于7%和 SiO_2 不低于19%,pH 10~13,粒径 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0008] 质量百分比优选方案一为: $70\% \leq$ 生物质电厂灰 $\leq 80\%$ 、 $10\% \leq$ 石灰 $\leq 15\%$ 、 $10\% \leq$ 磷石灰 $\leq 15\%$,粒径 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0009] 质量百分比优选方案二为: $70\% \leq$ 生物质电厂灰 $\leq 80\%$ 、 $15\% <$ 石灰 $\leq 20\%$ 、 $5\% \leq$ 磷石灰 $< 10\%$,粒径 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0010] 质量百分比优选方案三为: $60\% \leq$ 生物质电厂灰 $< 70\%$ 、 $20\% \leq$ 石灰 $\leq 25\%$ 、 $10\% \leq$ 磷石灰 $\leq 15\%$,粒径 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0011] 上述钝化材料的制备方法,包括如下步骤:

[0012] 1)配料:将各组份原材料干燥至其含水率不高于1wt.%,以保持各组份原材料的固有活性;过40目筛分别称取各材料,放置于搅拌器中,搅拌2min~3min混合均匀;

[0013] 2)造粒:利用离心造粒机和抛圆机,控制温度 $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 、转速20r/min、水分40%,制成粒径 $\leq 3\text{mm}$,其原材料成粒率为95%以上;

[0014] 3)干燥:造粒完成后在温度 $70^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 的条件下烘干至含水量6wt.%~8wt.%后包装。

[0015] 上述步骤2)中造粒时不添加任何粘合剂或胶体。

[0016] 上述钝化材料在修复镉铜污染酸性土壤中的应用。经过6个月时间,测定修复土壤

的pH值,不同化学形态镉铜含量,包括可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态,验证修复和稳定效果。

[0017] 上述应用的具体方法为:整地撒施,钝化材料施用量占20cm表层土壤质量百分比的0.2%~0.6%,然后翻耕、搅拌、整平或起垄,栽种植物。

[0018] 优选的,每667m²污染土壤质量按表层20cm的土壤计算,土壤容重为1.31g/cm³,在轻、中和重度污染土壤的用量分别为0.2wt.%、0.4wt.%和0.6wt.%,植物种植方式为平作或垄作。

[0019] 实验结果表明,粒径≤3mm的钝化材料释放养分主要包括K₂O 3.2wt.%、P₂O₅ 7wt.%和SiO₂ 19wt.%,提高土壤pH 0.5~1个单位。该钝化材料促进土壤重金属镉和铜从可利用态向潜在可利用态和不可利用态转化,即由可交换态向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态转化,起到稳定/固化重金属Cd、Cu作用,有效修复重镉铜污染酸性土壤,促进植物生长。

[0020] 三种原材料配比为70wt.%≤生物质电厂灰≤80wt.%、10wt.%≤石灰≤15wt.%、10wt.%≤磷石灰≤15wt.%时其钝化Cd、Cu效果最佳。

[0021] 综上,将生物质电厂灰、石灰和磷灰石按一定比例制成用于修复重金属镉铜污染酸性土壤的复合钝化材料,既能解决重金属镉铜污染酸性土壤的长久稳定性修复和营养改良问题,又能缓解工业废弃物后处置难题,减少天然矿物开发及其带来的负面环境效应,克服当前市场多数钝化材料因粉状所产生的撒施困难而造成的不易推广的难题。

[0022] 本发明所述重金属镉铜污染酸性土壤钝化材料的修复和改良机理在于:碱性生物质电厂灰具有补充酸性土壤钾和硅等元素的作用,提高土壤pH,其主要成分碳酸钙与镉铜离子交换,有效钝化酸性土壤重金属;石灰能有效提高酸性土壤pH,活化Ca²⁺通过共沉淀反应形成金属氢氧化物沉淀;磷灰石可提供土壤有效磷含量,提高土壤pH,具有表面吸附和络合重金属的作用。将生物质电厂灰、石灰和磷灰石按照一定比例制成圆状颗粒材料,施用方便,能有效提高土壤pH,补充酸性土壤养分,促进镉铜向潜在可利用态和不可利用态转化,稳定固化重金属降低其毒性,利于产品质量改善及其安全利用。

[0023] 有益效果:1)本发明原材料来源广泛,易于获取,价格低廉,将工业固体废弃物资源化利用制成生态、经济、多功能的绿色材料,有效利用废弃资源。既能缓解工业废弃物后处置难题,减少天然矿物开发及其带来的负面环境效应,又能解决重金属污染酸性土壤的修复和改良问题;2)生产工艺简单,造粒时不添加任何粘合剂或胶体直接利用离心造粒机和抛圆机制得,容易实施,可批量生长;3)本发明的原材料成粒率95%以上,返料率低,并用实验验证了修复材料的粒径选择;4)本发明适用于轻、中和重度镉铜污染酸性土壤的原位修复和改良,修复措施简便易行,修复效果显著并长久稳定,能显著提高土壤pH、增加土壤养分,从而提高土壤生产力。因此,本发明利用工业废弃物生物质修复被重金属镉铜污染的酸性土壤,既能持久稳定土壤重金属镉铜,改良酸性土壤,又能解决生物质电厂灰资源化利用问题,集生态效益、经济效益、修复作用和社会推广价值于一体。步骤3)造粒后钝化材料含水质量比为6%~8%使颗粒状钝化材料可较长时间保存,减少颗粒返粉现象。

附图说明

[0024] 图1为不同钝化材料对镉铜污染酸性土壤pH、有效态镉和铜的影响图;

- [0025] 图2为不同粒径钝化材料的pH变化图；
- [0026] 图3为不同粒径钝化材料随时间变化释放 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 量图；
- [0027] 图4为不同配比钝化材料对不同化学形态Cd含量的影响图；
- [0028] 图5为不同配比钝化材料对不同化学形态Cu含量的影响图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明所述内容作进一步的详细说明。

[0030] 实施例1钝化材料的配方筛选实验

[0031] 在典型镉铜污染酸性土壤农田采集土壤。农田土壤作为对照(CK),钝化材料处理包括施加生物质电厂灰(D),生物质电厂灰分别与石灰(DS)、磷灰石(DL)按3:1的质量比例,生物质电厂灰与石灰和磷石灰三者按6:1:1的质量比例(DLS),共5个处理,每个处理3次重复。将风干的污染土壤过10目筛,每1kg土壤加入处理材料2g,即各处理材料均占土壤质量的0.2%,混合均匀。连续77天的恒温恒湿(温度25℃,湿度40%)培养,每7天取样化验分析,结果发现:第14天,土壤pH以DS处理提升幅度最大,DLS处理次之;第14~77天,DLS处理的pH提升最大,达到6.24,但与单一材料处理的无显著差异(图1)。所有材料均能显著降低土壤有效态Cd、Cu含量。DS处理降低土壤有效态Cd、Cu含量的幅度最大,分别达到81%和38%,DLS处理的降幅次之;第77天,DS、DLS处理的土壤有效态Cd、Cu含量无显著差异(图1)。此外,就材料成本而言,按石灰500元/吨、磷灰石500元/吨和电厂灰60元/吨计算,DS、DLS成本价均为170元/吨,但DLS材料还富含元素钙、钾、磷和硅,可以补充酸性土壤中的缺失元素,特别是磷。就环境效益而言,DLS充分利用了工业废弃物,减少了天然矿物的开采及开采过程造成的生态环境破坏。可见,DLS钝化材料能够有效修复和改良典型镉、铜污染酸性土壤,兼土壤修复、改良和经济、生态效益于一体。

[0032] 实施例2粒径选择实验

[0033] 将筛选出的钝化材料利用离心造粒机和抛圆机,控制温度50℃~60℃、转速20r/min、水分40%,无粘合剂和任何胶体添加,造成0mm~1mm、1mm~2mm、2mm~3mm、3mm~4mm、4mm~5mm、>5mm六种粒径的钝化材料。分别称取6种粒径的钝化材料5g,置于100mL去离子水,25℃恒温培养,在第3h、6h、9h、12h、1d、3d、5d、7d、14d、28d、42d、56d和77d分别测定溶液pH(图2),而且在第3d、7d、21d、35d和77d分别测定溶液中的盐基离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})含量(图3)。

[0034] 结果表明,随时间延长pH值逐渐升高,粒径越大pH值越小,所有粒径的pH值始终维持在11.1~11.9。第3h时,4mm~5mm和>5mm粒径的pH无显著差异,与其他粒径的差异显著;从第7天开始,所有粒径的pH值均无显著性差异,但均随时间延长而升高。随着粒径增大和时间延长,钝化材料养分释放量逐渐减小。前3天, K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 释放总量最多,分别占总量的70%~90%。第3和7天,各粒径钝化材料释放 Ca^{2+} 量间没有差异,随着时间延长较大两个粒径(4mm~5mm和>5mm)释放的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均显著小于前三个粒径的。第77天,前三个粒径的钝化材料释放 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 量均无显著差异,只有粒径≥2mm~3mm钝化材料释放的 Mg^{2+} 显著减小。此外,粒径≤3mm钝化材料制成率占原材料的95%以上。因此,粒径≤3mm的钝化材料能有效释放盐基离子营养元素,也能节约成本。

[0035] 实施例3钝化材料的制备

[0036] 1. 钝化材料配方:由生物质电厂灰、石灰和磷灰石配制而成,不添加任何粘合剂,其中各材料的质量百分比为:70wt.% ≤ 生物质电厂灰 ≤ 80wt.%、10wt.% ≤ 石灰 ≤ 15wt.%、10wt.% ≤ 磷石灰 ≤ 15wt.%, pH 12.0, 粒径 ≤ 3mm。

[0037] 2. 钝化材料制备包括如下步骤:

[0038] 1) 干燥原料:将各组份原材料干燥至其含水率不高于1%,以保持各组分原材料的固有活性;

[0039] 2) 过筛:所有材料分别过60目筛以便材料均匀混合;

[0040] 3) 配料:按所述质量配比分别称出各材料,放置搅拌器中,搅拌2min~3min混合均匀;

[0041] 4) 造粒:利用离心造粒机和抛圆机,控制温度50℃~60℃、转速20r/min、水分40wt.%,造成粒径 ≤ 3mm,形状圆球状;

[0042] 5) 干燥钝化材料:造粒完成后在温度70℃~150℃的条件下烘干至含水量为6wt.%~8wt.%,然后装袋封存。

[0043] 实施例4钝化材料平衡时间的盆栽实验

[0044] 将1.2g钝化材料(粒径 ≤ 3mm,生物质电厂灰、石灰和磷灰石的质量百分比为75.0%、12.5%和12.5%)与200g污染农田土壤(风干,镉铜全量分别为1120mg/kg和19.56mg/kg)混合均匀,即钝化剂与土壤的比例为0.6%,装入塑料盆(10cm×10cm),未施加钝化材料的农田土壤为对照(CK)。钝化材料平衡时间设置0、3、7天,种植两种植物(玉米和空心菜),共6个处理,每个处理3个重复。待植物露出土壤表面5天后进行间苗,每个塑料盆中保留幼苗3株。在播种第70天取样,测定土壤pH、有效态Cd和Cu含量以及空心菜和玉米生物量,见表1。结果表明,钝化材料显著提高土壤pH,降低有效态Cd和Cu含量,而平衡时间对钝化材料稳定重金属和提高土壤pH没有影响。对照处理的玉米和空心菜虽能发芽露出地面,但却无法生长并慢慢死亡。钝化材料促进空心菜生长和生物量积累,而平衡0和3天处理的显著大于平衡7天的。钝化材料平衡0、3和7天种植的玉米株高和生物量均显著大于对照,呈先增加后减小的趋势。因此,该钝化材料能有效钝化土壤镉、铜,提高土壤pH,促进植物生长。同时,在钝化材料施入土壤第0~3天内种植植物更有利于植物生长。考虑到农业生产实际,建议施用钝化剂与耕层土壤混匀后,即可种植植物/作物。

[0045] 表1 平衡时间对土壤pH、有效态Cd和Cu含量以及植物生长的影响

[0046]

植物	参数	CK(田间污染土)	平衡时间		
			0 天	3 天	7 天
空心菜					
	株高(cm)	5.33 ± 0.44c	15.67 ± 0.88a	17.33 ± 0.33a	14.67 ± 1.36b
	生物量(g/株)	0.03 ± 0.00c	0.10 ± 0.01a	0.11 ± 0.02a	0.07 ± 0.01b
	pH 值	4.91 ± 0.01b	6.00 ± 0.06a	6.06 ± 0.07a	5.99 ± 0.04a
	有效态 Cu (mg/kg)	37.31 ± 2.85a	5.40 ± 0.16b	5.07 ± 1.04b	5.22 ± 0.79b
	有效态 Cd (mg/kg)	8.85 ± 0.32a	4.42 ± 0.08b	4.31 ± 0.29b	4.37 ± 0.23b
玉米					
	株高(cm)	14.33 ± 1.20b	32.00 ± 2.31a	32.00 ± 1.73a	28.00 ± 2.31a
	生物量(g/株)	0.05 ± 0.00b	0.17 ± 0.02a	0.19 ± 0.02 a	0.17 ± 0.02a
	pH 值	4.93 ± 0.02c	6.10 ± 0.05a	5.97 ± 0.12ab	5.74 ± 0.11b
	有效态 Cu (mg/kg)	37.76 ± 1.89a	3.62 ± 0.57b	5.13 ± 1.02b	6.29 ± 0.43b
	有效态 Cd (mg/kg)	8.72 ± 0.18a	3.83 ± 0.29c	4.34 ± 0.31bc	4.78 ± 0.08b

[0047] 实施例5钝化材料原位修复效果的田间试验

[0048] 将粒径 ≤ 3mm 的三种不同配比的钝化材料分别与镉铜污染土壤(土壤镉铜全量分别为 601.26mg/kg 和 3.30mg/kg) 混合均匀, 施用钝化材料占土壤表层 20cm 土壤的 0.4wt.%。三种不同配比的钝化材料分别是 DLS₁: 70wt.% ≤ 生物质电厂灰 ≤ 80wt.%、10wt.% ≤ 石灰 ≤ 15wt.%、10wt.% ≤ 磷石灰 ≤ 15wt.%; DLS₂: 70wt.% ≤ 生物质电厂灰 ≤ 80wt.%、15wt.% < 石灰 ≤ 20wt.%、5wt.% ≤ 磷石灰 < 10wt.%; DLS₃: 60wt.% ≤ 生物质电厂灰 < 70wt.%、20wt.% ≤ 石灰 ≤ 25wt.%、10wt.% ≤ 磷石灰 ≤ 15wt.%; 不施加钝化材料的作为对照(CK)。共四个处理(CK、DLS₁、DLS₂、DLS₃), 每个处理 3 个重复小区, 每个小区 3 × 5m²。施用钝化材料后立即种植巨菌草, 行距 × 株距 = 80cm × 90cm。待种植巨菌草 6 个月收获后取样, 测定土壤 pH、不同化学形态 Cd、Cu 含量以及巨菌草株高和分蘖数。测定结果见表 2 和图 4 和 5。

[0049] 表 2 不同配比钝化材料对土壤 pH、有效态 Cd、Cu 含量和巨菌草生长的影响

[0050]

	钝化材料处理			
	CK	DLS ₁	DLS ₂	DLS ₃
土壤 pH	5.56 ± 0.05b	6.50 ± 0.09a	6.34 ± 0.18a	6.22 ± 0.26a
土壤有效态 Cu	37.25 ± 0.14a	2.07 ± 0.03b	2.50 ± 0.02b	2.45 ± 0.02b
土壤有效态 Cd	2.25 ± 2.17a	0.10 ± 0.42b	0.13 ± 0.49b	0.12 ± 0.42b
株高 (cm)	80.00 ± 2.89b	115.00 ± 2.80a	105.00 ± 2.90a	110.00 ± 2.78a
分蘖数 (个/株)	1.70 ± 0.06b	3.50 ± 0.29a	3.25 ± 0.14a	3.00 ± 0.20a

[0051] 结果表明, DLS₁、DLS₂、DLS₃ 三个配比的钝化材料均显著提高土壤 pH 值, 促进巨菌草生长和分蘖数增加, 显著降低土壤中有效态 Cd、Cu 含量, 但不同配比钝化材料间的差异不显著(表 2)。三个配比的钝化材料均显著降低土壤可交换态 Cd、Cu 含量, 而碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态 Cd、Cu 含量显著增加; DLS₁ 钝化材料降低可交换态 Cd、Cu 含量和提高碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态 Cd、Cu 含量的幅度最大(图 4-图 5)。此外, DLS₁、DLS₂、DLS₃ 三个配比钝化材料的成本分别为 160、170 和 200 元/吨左右, 与石灰相比价格均很低廉。因此, 该钝化材料以生物质电厂灰为主要原材料, 适当添加少量石灰和磷灰石即可促进土壤重金属 Cd、Cu 从可利用态向潜在可利用态或不可利用态转化, 起到稳定/固化重金属 Cd、Cu 作用, 显著降低重金属毒性, 从而有利于植物生长。

[0052] 综上,本发明利用工业废弃物修复被重金属镉铜污染的酸性土壤,既能持久稳定土壤重金属镉铜,改良酸性土壤,又能解决生物质电厂灰资源化利用问题,集生态效益、经济效益、修复作用和社会推广价值于一体。

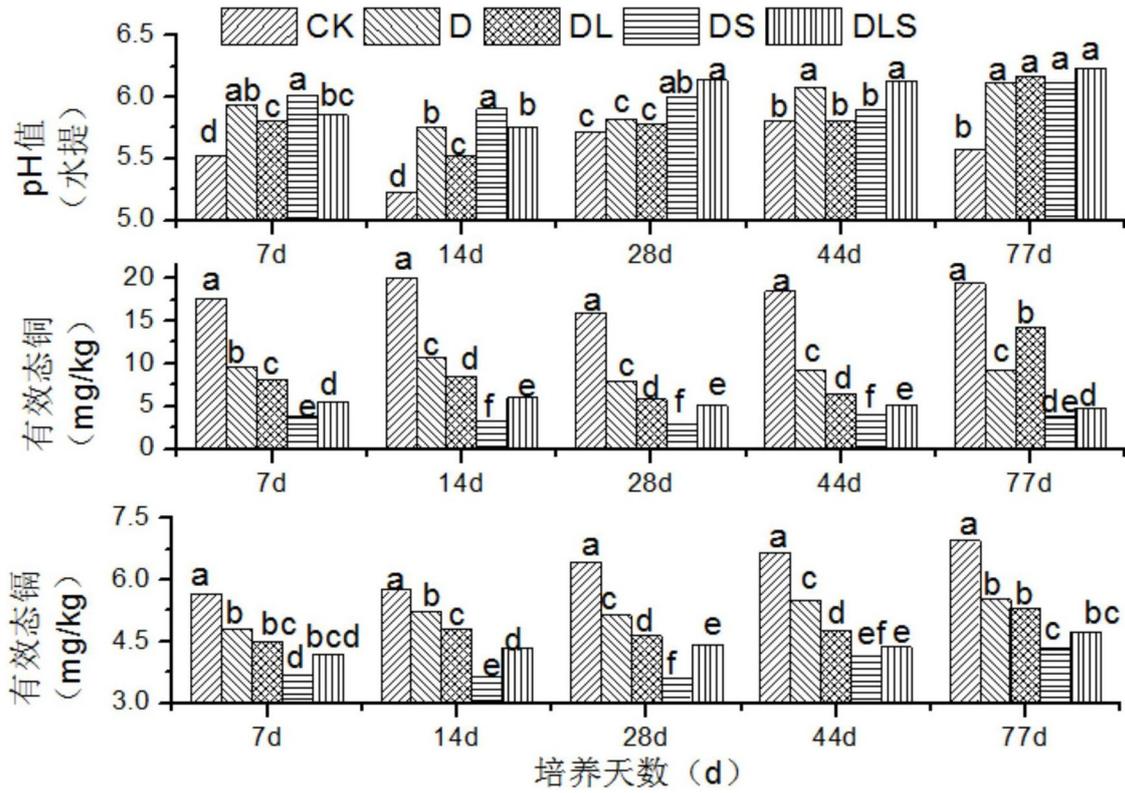


图1

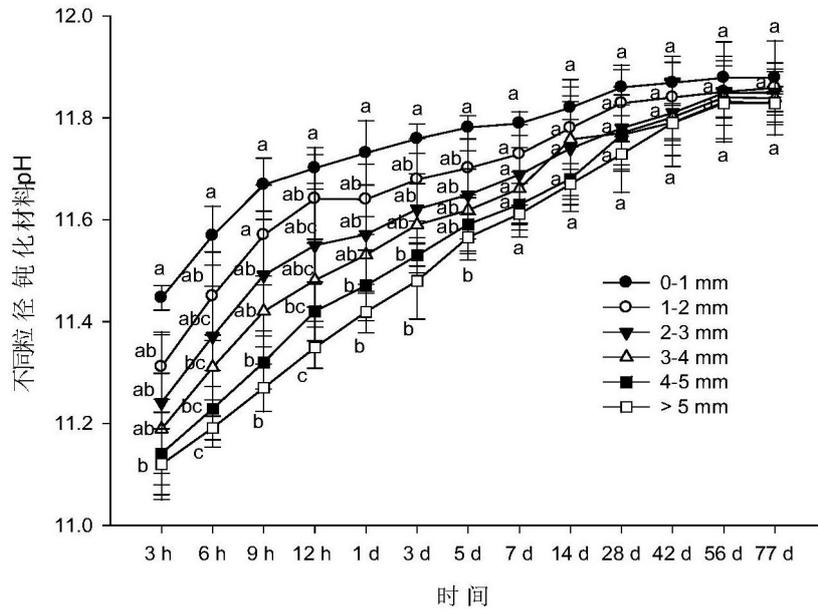


图2

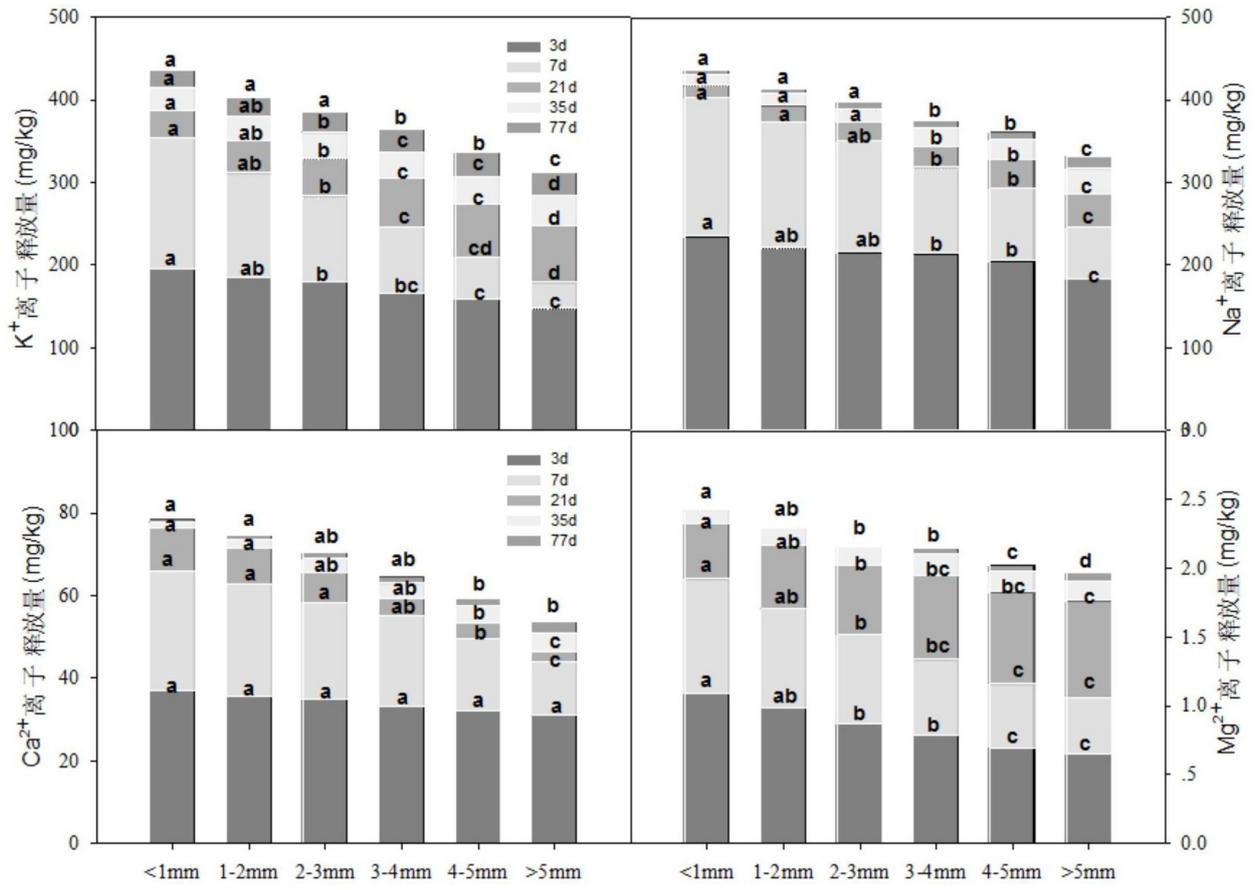


图3

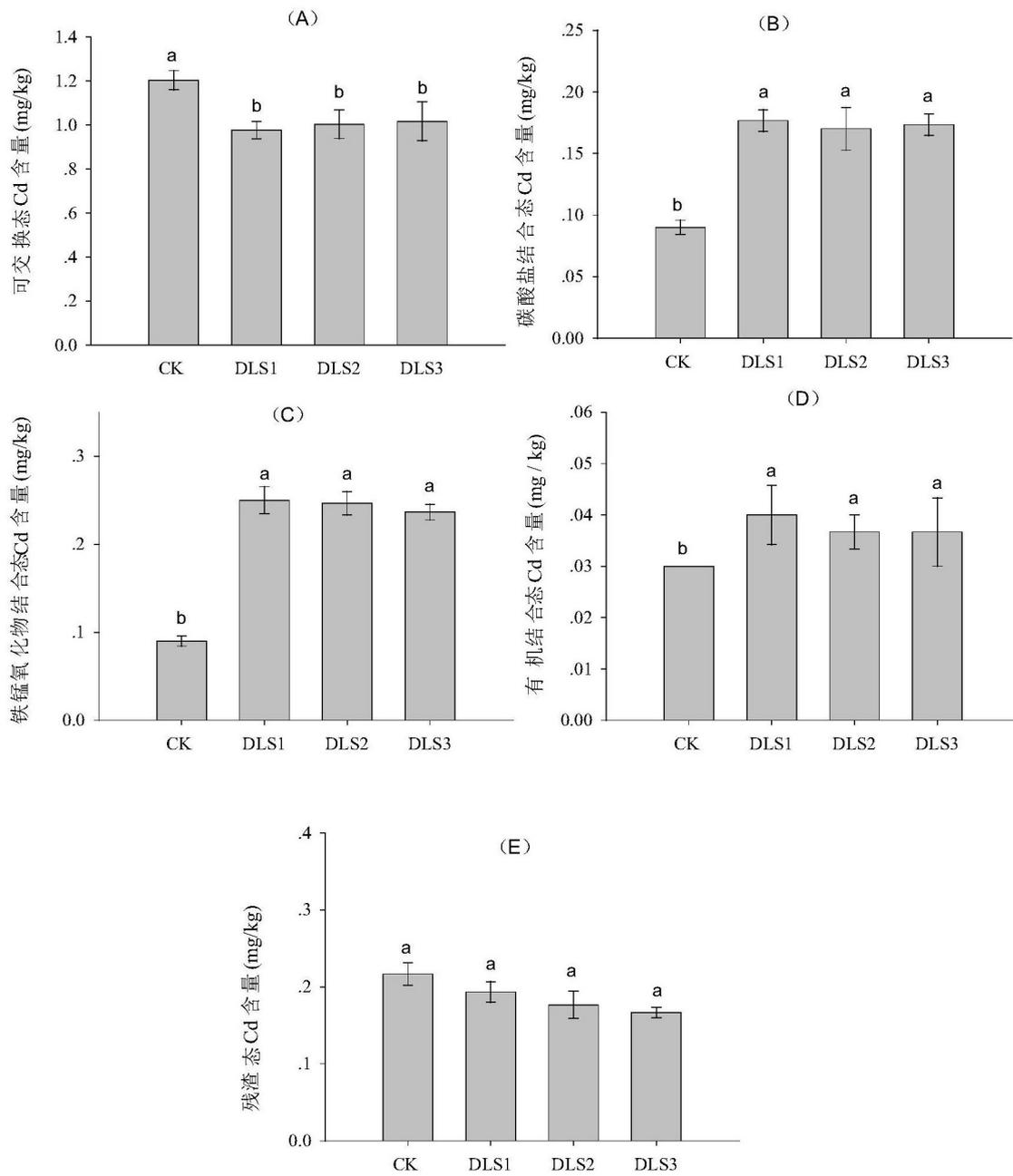


图4

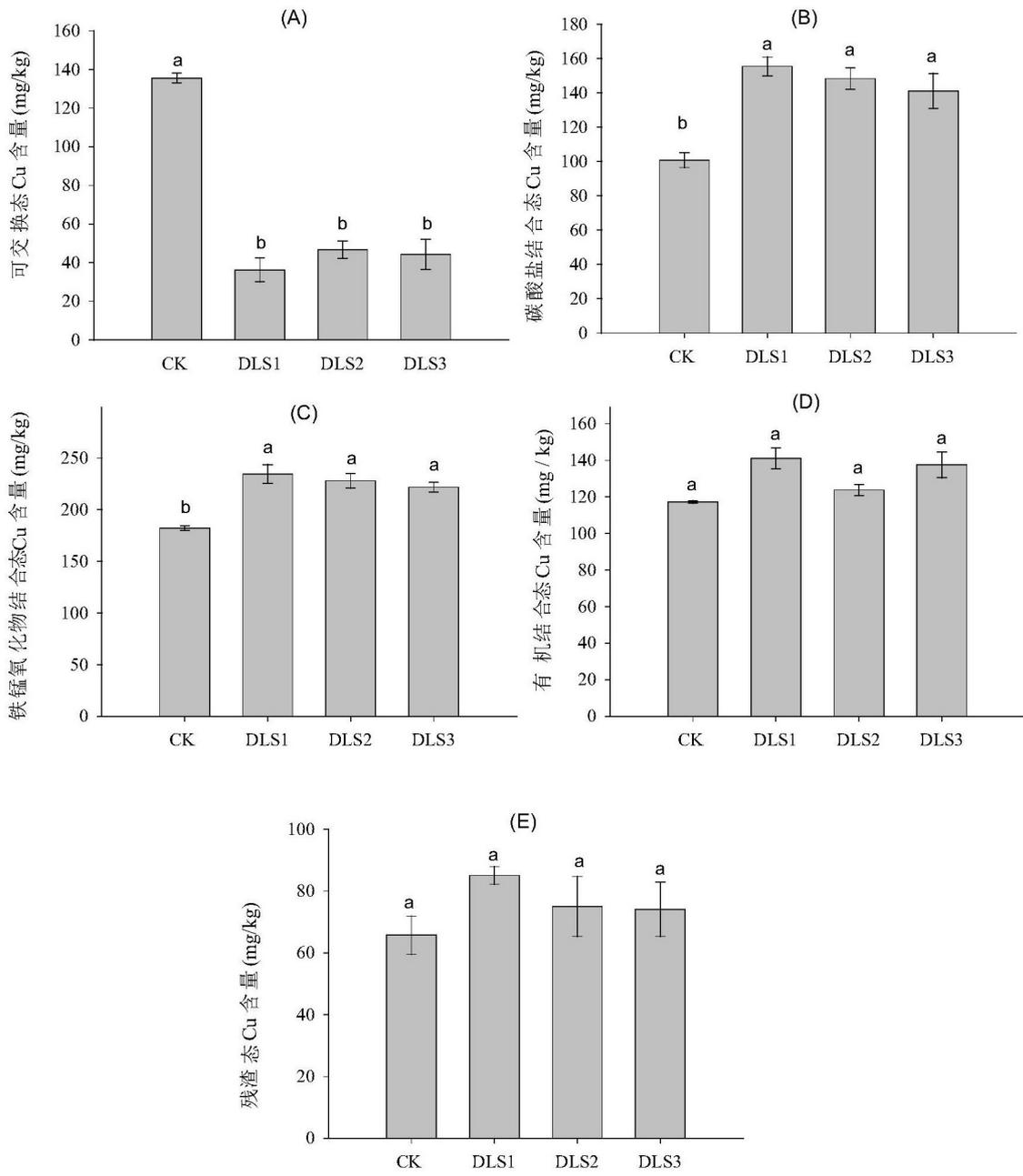


图5