

ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

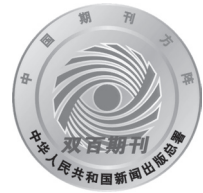
第 52 卷 第 4 期

Vol.52 No.4



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 4 期 2015 年 7 月

目 次

综述与评论

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物生态学研究进展····· 沈李东 (713)

土壤科学与现代农业

近30年江西省耕地土壤全氮含量时空变化特征····· 赵小敏 邵 华 石庆华等 (723)

北京市土壤重金属潜在风险预警管理研究····· 蒋红群 王彬武 刘晓娜等 (731)

秸秆深还对土壤团聚体中胡敏酸结构特征的影响····· 朱 姝 窦 森 陈丽珍 (747)

生物炭添加对酸化土壤中小白菜氮素利用的影响····· 俞映惊 薛利红 杨林章等 (759)

水肥对高产无性系油茶果实产量的影响····· 张文元 郭晓敏 涂淑萍等 (768)

研究论文

基于VRML的土壤电导率三维空间变异性虚拟现实建模研究····· 李洪义 顾呈剑 但承龙等 (776)

不同样点数量对土壤有机质空间变异表达的影响····· 海 南 赵永存 田 康等 (783)

基于稳定同位素的土壤水分运动特征····· 靳宇蓉 鲁克新 李 鹏等 (792)

中国玉米区域氮磷钾肥推荐用量及肥料配方研究····· 吴良泉 武 良 崔振岭等 (802)

不同施肥方式下滩涂围垦农田土壤有机碳及团聚体有机碳的分布····· 候晓静 杨劲松 王相平等 (818)

长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响····· 毛霞丽 陆扣萍 何丽芝等 (828)

不同时期施用生物炭对稻田N₂O和CH₄排放的影响····· 李 露 周自强 潘晓健等 (839)

秸秆生物炭对潮土作物产量和土壤性状的影响····· 刘 园 M. Jamal Khan 靳海洋等 (849)

单一电解质体系下恒电荷土壤胶体扩散双电层中滑动层厚度的计算····· 丁武泉 朱启红 王 磊等 (859)

化工厂遗留地铬污染土壤化学淋洗修复研究····· 李世业 成杰民 (869)

离子型稀土矿尾砂地植被恢复障碍因子研究····· 刘文深 刘 畅 王志威等 (879)

辽东与山东半岛土壤中有机氯农药残留特征研究····· 朱英月 刘全永 李 贺等 (888)

长期冬种绿肥改变红壤稻田土壤微生物生物量特性····· 高嵩涓 曹卫东 白金顺等 (902)

豆科间作对番茄产量、土壤养分及酶活性的影响····· 代会会 胡雪峰 曹明阳等 (911)

研究简报

蚕豆根系分泌物中氨基酸含量与枯萎病的关系····· 董 艳 董 坤 汤 利等 (919)

小麦与蚕豆间作对根际真菌代谢功能多样性的影响····· 胡国彬 董 坤 董 艳等 (926)

不同年限毛竹林土壤固氮菌群落结构和丰度的演变····· 何冬华 沈秋兰 徐秋芳等 (934)

长期不同施肥模式下砂姜黑土的固碳效应分析····· 李 玮 孔令聪 张存岭等 (943)

果园生草对¹⁵N利用及土壤累积的影响····· 彭 玲 文 昭 安 欣等 (950)

封面图片: 离子型稀土矿废弃地全景 (由汤叶涛、刘文深提供)

DOI: 10.11766/trxb201410080507

化工厂遗留地铬污染土壤化学淋洗修复研究*

李世业 成杰民[†]

(山东师范大学人口资源与环境学院, 济南 250014)

摘要 选取了济南市某铬渣堆放场地表土壤为实验目标, 采用振荡淋洗法研究了水、EDTA、柠檬酸、盐酸、CaCl₂、NaOH和磷酸等淋洗剂对铬污染场地铬污染物的淋洗效果, 并从中筛选出最佳淋洗剂, 探讨了淋洗剂浓度、土液质量比、振荡淋洗时间、淋洗液pH等对淋洗条件的影响。结果显示, 选取的土壤样品均超过国家土壤标准, 钛白生产车间土样污染程度最轻, 北部厂区污染最重, 最高铬污染物含量达到7 149 mg kg⁻¹; 土壤活性指数I显示, 万吨铬盐生产车间土壤的活性指数最高达到0.291 8, 铬盐生产车间活性指数最低; 水、盐酸、柠檬酸、CaCl₂、NaOH、磷酸等对总铬的去除率比较低, EDTA的淋洗效果最佳; EDTA的最佳淋洗浓度为0.1 mol L⁻¹; 最适土液质量比为1:10; 最适振荡淋洗时间为1 h; 最适淋洗液pH为5; 所有淋洗试验最高去除率为pH 10时, 北部厂区样品在0.1 mol L⁻¹EDTA淋洗液, 土液质量比为1:10, 振荡淋洗时间1 h取得, 总铬的去除率可达到22%, Cr⁶⁺去除率可达到98.5%。

关键词 铬; 化学淋洗; 土壤; 修复

中图分类号 X53 **文献标识码** A

铬盐和金属铬作为重要的工业原料广泛应用于合金材料、电镀、皮革、染料、印染、催化、医药等各个行业。因此, 在很多遗留场地中存在着严重的铬污染问题, 使得大片土地难以重新利用, 不得不长期闲置^[1]。工业废弃地铬污染场地修复问题迫在眉睫。目前报道的铬污染土壤的修复方法主要有, 化学固定、化学还原^[2]、化学淋洗修复、电化学修复、植物修复、微生物修复^[3]等方法。但是这些方法大多还处在理论研究和实验室模拟阶段, 真正经济、有效、实用的铬污染土壤修复技术甚少。

进入土壤环境的铬元素主要以三价和六价两种价态存在^[4]。土壤中Cr(Ⅲ)常以离子形式吸附在固体的表面, 或以形成离散的金属化合物沉淀, Cr(Ⅵ)常以CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻的形式游离在土壤溶液中。所以Cr(Ⅵ)更容易经过土壤进入农作物而危害居民健康。可以利用化学淋洗剂将绝大部分Cr(Ⅵ)从土壤中除去, 将部分Cr(Ⅲ)置换出来,

从土壤中除去。因此, 铬污染土壤化学淋洗修复技术, 正以其普遍的适应性和快速性而被广泛地在实验室进行研究并且应用于野外实际治理中。

铬污染土壤化学淋洗修复技术成功与否的关键是筛选出高效、经济、实用、环境友好的淋洗剂。目前常用的淋洗剂有无机酸^[5]、天然有机酸^[6]、人工合成螯合剂^[7]、表面活性剂^[8]等。但是由于淋洗剂的特性, 土壤性质, 铬污染途径、程度、时间、存在形态等的差异, 每种淋洗剂均有其应用的局限性。

本文以济南市某化工厂遗留地污染土壤为研究对象, 采用实验室模拟法, 研究水、EDTA(乙二胺四乙酸二钠盐)、CTA(柠檬酸)、HCl(盐酸)、CaCl₂(氯化钙)、NaOH(氢氧化钠)和H₃PO₄(磷酸)等淋洗剂对化工厂遗留地中铬的淋洗效果, 探讨了淋洗剂浓度、土水比、振荡时间、淋洗剂pH等对淋洗效果的影响, 以为化工厂铬污染土壤化学修复提供依据。

* 国家自然科学基金项目(41171251, 41471255)资助

[†] 通讯作者, E-mail: jmcheng2002@hotmail.com

作者简介: 李世业(1989—), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 主要从事土壤污染修复研究。E-mail: lishiye1011@126.com

收稿日期: 2014-10-08; 收到修改稿日期: 2015-03-16

1 材料与方 法

1.1 试验材料

供试土壤来自济南某化工厂铬污染场地

表层(0~50 cm)土壤。采集的5个土样过20目筛供淋洗振荡实验用,过100目筛的土样用于铬全量分析。供试土壤基本理化性质见表1。

表1 土壤的基本理化性质

场地 Site	pH	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	全铬量 Total-Cr (mg kg ⁻¹)	六价铬 Hexavalent chromium (mg kg ⁻¹)
钛白生产车间 Titanium white workshop	7.41	9.7	457.1	1.58
铬盐生产车间 Chromic salt workshop	6.77	9.9	3 198	2.15
万吨铬盐生产车间 Ten thousand ton chromic salt workshop	7.93	12.3	3 325	737.7
东铬渣堆场 East chromium slag dump site	2.29	6.0	1 968	5.43
北部场区 North section of the plant	8.86	11.3	7 149	866.2

1.2 试验方法

淋洗剂的筛选:称取过20目筛的土样各12.5 g置于一系列100 ml塑料瓶中,分别加入25 ml去离子水或0.1 mol L⁻¹不同种类的淋洗剂:HCl、H₃PO₄、柠檬酸(CTA)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、CaCl₂、NaOH。每个处理3次重复,室温25℃条件下使用金坛市医疗仪器厂的HA-C水浴恒温振荡器中速振荡0.5 h,过滤后测定滤液总铬和Cr⁶⁺浓度,筛选最佳淋洗剂。

最佳淋洗剂浓度的筛选:称取上述土样12.5 g置于一系列100 ml塑料离心管中,分别加入25 ml浓度为0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.15 mol L⁻¹的最佳淋洗剂浓度,其他操作步骤同淋洗剂筛选,选择最佳浓度。

最适土液质量比的筛选:称取上述土样5.00 g置于100 ml塑料离心管中,在所选淋洗剂最佳浓度下设置土液质量比分别1:5、1:10、1:15和1:20,其他操作步骤同淋洗剂筛选,选择最适土液质量比。

最适振荡时间的筛选:称取上述土样5.00 g置于100 ml塑料离心管中,在以上条件最佳情况下,

设置振荡时间分别为0.5 h、1 h、2 h、4 h、8 h,其他操作步骤同淋洗剂筛选,选择最适振荡时间。

最佳淋洗液pH的筛选:称取上述土样5.00 g置于100 ml塑料离心管中,设定EDTA浓度为0.1 mol L⁻¹,土液比1:10,振荡时间分别为1 h,使用0.1 mol L⁻¹HCl和NaOH调节淋洗液pH为4.5、5、7、9、11、13,淋洗步骤同淋洗剂筛选,分析淋洗液pH对铬去除率的影响。

1.3 分析方法

土壤中铬全量:采用火焰原子吸收法(WFX-IE2原子吸收分光光度计美国PE公司)。

土壤中Cr⁶⁺含量:二苯碳酰二肼-分光光度法(UV-1601型紫外分光光度计北京瑞利分析仪器公司)。

1.4 数据处理

数据主要使用Excel软件进行分析,并使用SPSS进行单因素方差分析。

(1) 铬污染单因子评价方法:

$$P_i = C_i / S$$

式中, P_i 为污染物单因子指数; C_i 为实测浓度,mg kg⁻¹; S 为土壤环境质量标准,mg kg⁻¹; (注:

$P_i < 1$ 表明未受污染, $P_i > 1$ 则表示已经受到污染, P_i 数值越大, 表示污染越严重)。

(2) 土壤铬活性指数计算方法:

$$I = C_H / C_T$$

式中, I 为铬活性指数, 表示土壤中活性较高的 Cr^{6+} 浓度占土壤全量的比重; C_H 为土壤中六价铬实测浓度, mg kg^{-1} ; C_T 为土壤铬全量的实测浓度, mg kg^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 化工厂遗留地铬污染现状分析

如表 1 结果显示: 5 个采样点土壤 pH 在 2.29 ~ 8.86 之间, pH 最低点出现在东铬渣堆场采样点, 最高点出现在北部厂区采样点。由于采样点 pH 跨度范围较大, 可能用统一的淋洗剂去除其中的铬, 处理效果会有差异。各采样点全铬含量为 457.1 ~ 7 149 mg kg^{-1} , 各采样点均超过国家土壤

环境质量二级标准 (铬全量 $\leq 250 \text{ mg kg}^{-1}$), 采用国内通用单因子指数法评价此厂地铬污染状况进行评价发现 (表 2), P_i 值在 1.83 ~ 28.6 范围内。所有采样点均超过国家土壤环境质量三级标准 (铬全量 $\leq 300 \text{ mg kg}^{-1}$), P_i 值在 1.52 ~ 23.83 范围内。说明济南某化工厂遗留地污染十分严重, 急需采取有效措施, 对污染场地进行修复。

5 个采样点土壤中 Cr^{6+} 含量为 1.58 ~ 866.2 mg kg^{-1} , 5 个采样点的活性指数 (I) 均小于 1, 在 0.000 7 ~ 0.221 8 范围内 (表 2)。 I 最高值在万吨铬盐生产车间采样点, 最低值在铬盐生产车间采样点。土壤中 Cr^{6+} 是最易通过淋洗法除去的形态, 而 5 个采样点土壤中铬总量高, Cr^{6+} 含量低, 难以通过一般淋洗法去除。因此, 必须筛选出合适的淋洗剂, 必要时还需增加其他步骤, 以确保淋洗去除效果。各采样点所得 P_i 值和 I 值见表 2。

表 2 土壤重金属污染评价指数

Table 2 Heavy metal pollution assessment indices of the soil

	钛白生产车间 Titanium white workshop	铬盐生产车间 Chromic salt workshop	万吨铬盐生产车间 Ten thousand ton chromic salt workshop	东铬渣堆场 East chromium slag dump site	北部场区 North section of the plant
$P_i (S_i=250 \text{ mg kg}^{-1})$	1.83	12.79	13.3	7.87	28.6
$P_i (S_i=300 \text{ mg kg}^{-1})$	1.52	10.66	11.08	6.56	23.83
I	0.003 4	0.000 7	0.221 8	0.002 9	0.121 2

2.2 淋洗剂的影响

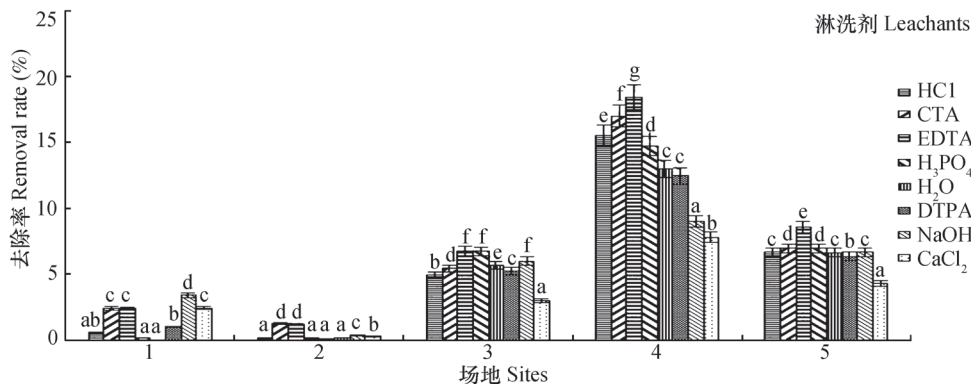
淋洗土壤铬时, 设置相同浓度不同种类的淋洗剂进行淋洗: HCl 、CTA、EDTA、 H_3PO_4 、 CaCl_2 、 NaOH 各 0.1 mol L^{-1} 、去离子水, 得出不同种类的淋洗剂对铬全量和 Cr^{6+} 去除率的影响如图 1 和图 2 所示。分析发现, 淋洗去除率显著性差异主要表现在土壤样本之间 ($p < 0.05$), 不同的土样淋洗去除率不同; CaCl_2 在所有淋洗剂中的淋洗效果最差, 柠檬酸 (CTA) 在个别样品中淋洗效果较好, 总体而言, EDTA 对土样总铬的去除效果最好, 在东铬渣堆场的最高去除率可达 18%。即使在 $I=0.002 9$ 低活性的土壤上仍有 18% 的去除率, 主要是因为 EDTA 是良好的螯合剂, 对土壤中的 Cr^{3+} 有很强的螯合能力, 而且东铬渣堆场的土壤 pH 低, 在酸性条件下对各价态的铬化合物的去除转化有

促进作用^[9]。图 2 是不同种类的淋洗剂对 Cr^{6+} 去除率的影响, 可以看出: 在 $I=0.000 7 \sim 0.002 9$ 低活性的土壤上, 柠檬酸去除效果最佳, 去除率在 19.7% ~ 34.7%, 在 I 较高的土壤上用 EDTA 淋洗的去除率最高, 因为 Cr^{6+} 淋洗过程中主要以离子形态溶解释放出来, Cr^{3+} 主要以螯合物的形态被 EDTA 螯合释放^[10]。

由于 EDTA 对土壤的理化性质影响较小^[11], EDTA 具有低生物可降解性^[12], 可以回收并重复利用^[13], 而且 EDTA 对于土壤总铬的去除效果最好, 综合考虑各种因素, 选定 EDTA 作为最佳淋洗剂, 进行后续试验。

2.3 不同淋洗剂浓度对铬去除率的影响

对于最佳淋洗剂 EDTA 设置浓度梯度: 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.15 mol L^{-1} , 得出总铬去



1—钛白生产车间, 2—铬盐生产车间, 3—万吨铬盐生产车间, 4—东铬渣堆场, 5—北部厂区。下同

1-Titanium white workshop, 2-Chromic salt workshop, 3-Ten thousand ton chromic salt workshop, 4-East chromium slag dump site,

5-North section of the plant, The same below

注: 图中同一柱形不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$) 下同

Note: Different letters in the same column represent significant difference ($p < 0.05$). The same below

图1 不同种类的淋洗剂对铬(总量)去除率的影响

Fig. 1 Effects of different leachants on Cr (total) removal rate

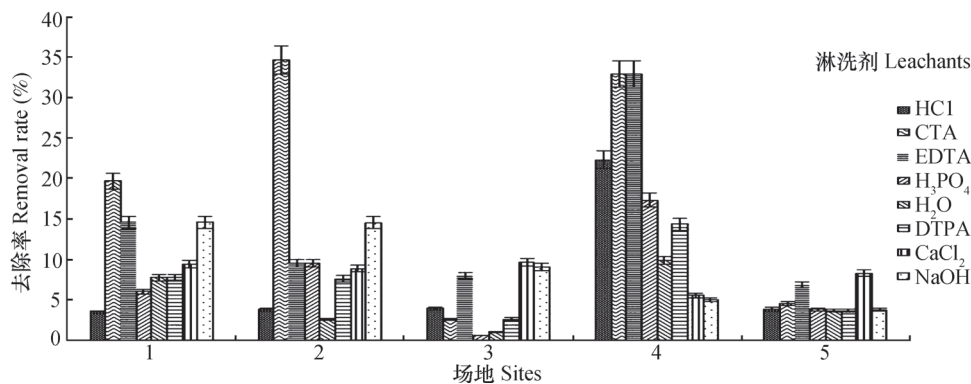


图2 不同种类的淋洗剂对 Cr^{6+} 去除率的影响

Fig. 2 Effects of different leachants on Cr^{6+} removal rate

除率与EDTA浓度的关系如图3所示: EDTA对土壤中铬全量的去除率随着淋洗剂浓度升高而升高, 在EDTA浓度为 0.1 mol L^{-1} 时, 各土壤样品中铬全量的去除率基本达到最大值, 继续增加淋洗剂浓度, 去除率增加不明显 ($p < 0.05$); 这是由于一定浓度范围内, EDTA浓度增加, 螯合作用加强, 淋洗液pH降低, 酸溶作用增强, 总铬去除率增加。当达到一定浓度时, 继续增加EDTA浓度, 由于pH继续降低, 酸效应会影响EDTA的螯合作用, 常温下EDTA的溶解度有限 (约 0.25 mol L^{-1})。所以, 浓度继续增加淋洗去除量不变或者略有降低^[14]。 Cr^{6+} 去除率与淋洗剂浓度的关系如图4所示: 淋洗剂对土壤中 Cr^{6+} 的淋洗效果随着淋洗液的浓度从 0.005 mol L^{-1} 至 0.15 mol L^{-1} 使土壤中 Cr^{6+} 的去除率

总体呈现上升趋势; 在 $I=0.0004 \sim -0.0029$ 的低活性的钛白生产车间、铬盐生产车间和东铬渣堆场土壤中, Cr^{6+} 去除率最高可达到33.3%; 在活性较高的万吨铬盐生产车间和北部厂区土壤中, 去除量较大, 受淋洗剂浓度的影响较小, 这是由于 Cr^{6+} 主要是以酸根离子 (CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 的方式存在, 受EDTA的螯合作用小, 主要以溶解的方式进入淋洗剂^[15]。综上所述, 选定 0.1 mol L^{-1} EDTA作为最佳淋洗剂浓度进行后续试验。

2.4 不同土液质量比对铬去除率的影响

根据以上筛选的 0.1 mol L^{-1} EDTA作淋洗液, 设置不同的土液质量比: 1:2、1:5、1:10、1:15、1:20, 得出不同土液质量比对铬总量去除率的影响如图5所示: 对铬全量的去除率总体上

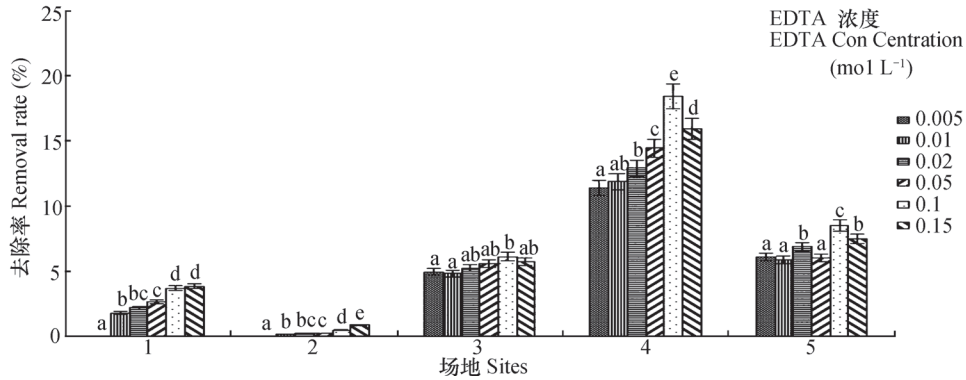


图3 不同浓度EDTA对铬（全量）去除率的影响

Fig. 3 Effect of concentration of EDTA on Cr (total) removal rate

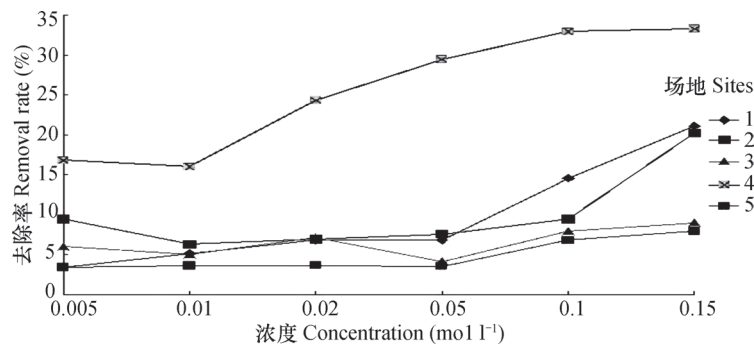


图4 不同浓度EDTA对Cr⁶⁺去除率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of EDTA on Cr⁶⁺ removal rate

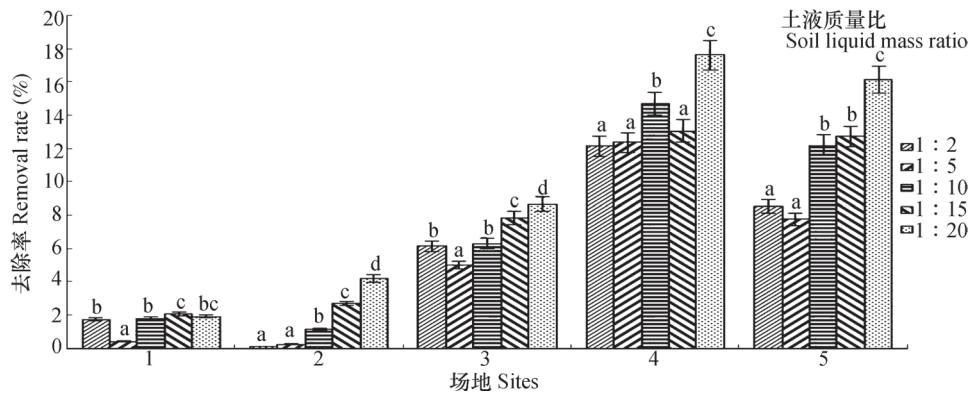
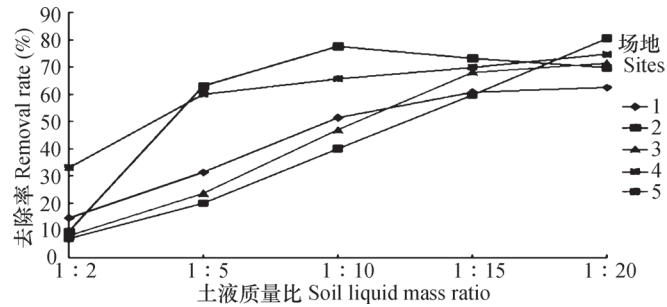


图5 不同土液质量比对铬（全量）去除率的影响

Fig. 5 Effect of soil liquid mass ratio on Cr (total) removal rate

随土液质量比的减小而增大，不同采样点随土液质量比变化趋势有所差异（万吨铬盐生产车间土壤和北部厂区土壤土液比1：5时出现明显下降）。随着土液质量比的减小，去除率增加明显。对于Cr⁶⁺去除率与土液比的关系如图6所示：I>0.1的样本（万吨铬盐生产车间和北部厂区），Cr⁶⁺去除率随液土

比的减小而增加，增长呈线性。I<0.1的样本（钛白生产车间、铬盐生产车间和东铬渣堆场），去除率先升高后平缓，受土液质量比影响较小。综合考虑经济实用性、总铬去除率和Cr⁶⁺的去除效果，土液质量比越小，产生更多淋洗液需要后续处理，药品使用量增加，因此，选取1：10为提取最适土液

图6 不同土液质量比对Cr⁶⁺去除率的影响Fig. 6 Effect of soil liquid mass ratio on Cr⁶⁺ removal rate

质量比进行后续试验。

2.5 不同振荡时间对铬去除率的影响

在0.1 mol L⁻¹EDTA, 土液质量比1:10的条件下, 得出不同振荡淋洗时间对铬总量去除率的影响如图7所示: 总铬去除率随淋洗时间的增加变化不明显, 而且随淋洗时间的增加, 个别样品(东铬渣堆场和北部厂区)去除率略有下降, 振荡淋洗1 h, 固液基本达到解吸平衡, 从平均值

来看, 0.5~1 h之间的增长幅度较大, 变化明显($p < 0.05$)。对于Cr⁶⁺去除率与淋洗时间的关系如图8所示: Cr⁶⁺去除率变化无明显规律性, Cr⁶⁺平均去除率在50%以上, 土壤中Cr⁶⁺短时间内就可以达到与淋洗剂之间的吸附溶解平衡。考虑到淋洗时间太长影响土壤的清洗速度, 1 h振荡淋洗后土样总铬去除率基本达到最优, 因此, 选择1 h振荡时间作为最适条件进行后续试验。

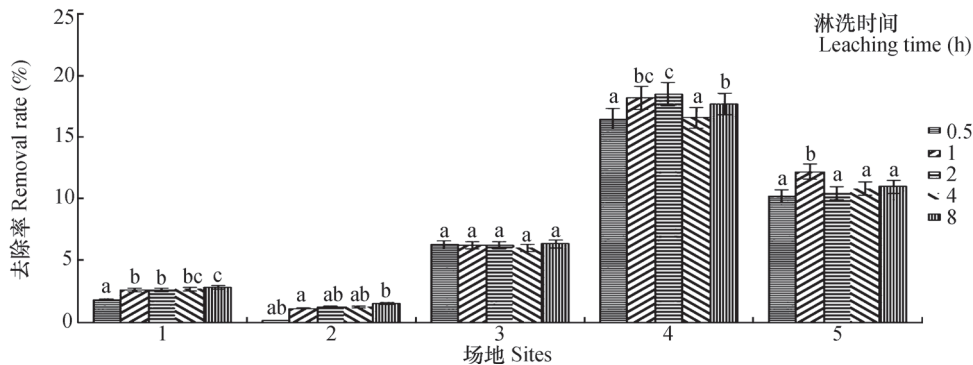
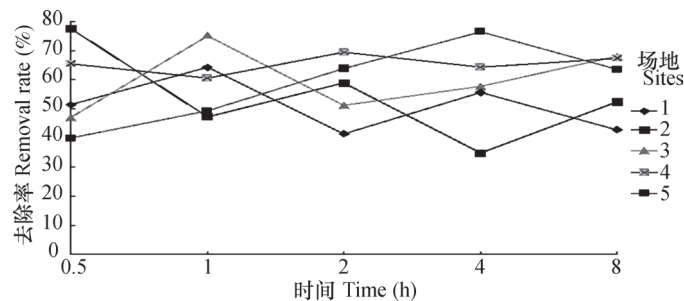


图7 不同振荡淋洗时间对铬(全量)去除率的影响

Fig. 7 Effect of duration of leaching oscillation on Cr removal rate (total)

图8 不同淋洗时间对Cr⁶⁺去除率的影响Fig. 8 Effect of duration of leaching oscillation on Cr⁶⁺ removal rate

2.6 淋洗液不同pH对铬去除率的影响

在0.1 mol L⁻¹EDTA, 土液质量比1:10, 振荡时间1 h的条件下, 调节淋洗液pH: 4.5 (0.1 mol L⁻¹

EDTA自身pH)、5、6、7、8、9、10, 得出不同淋洗液pH的淋洗剂对铬(全量)去除率的影响如图9所示: 不外加酸碱时, 0.1 mol L⁻¹EDTA的淋洗

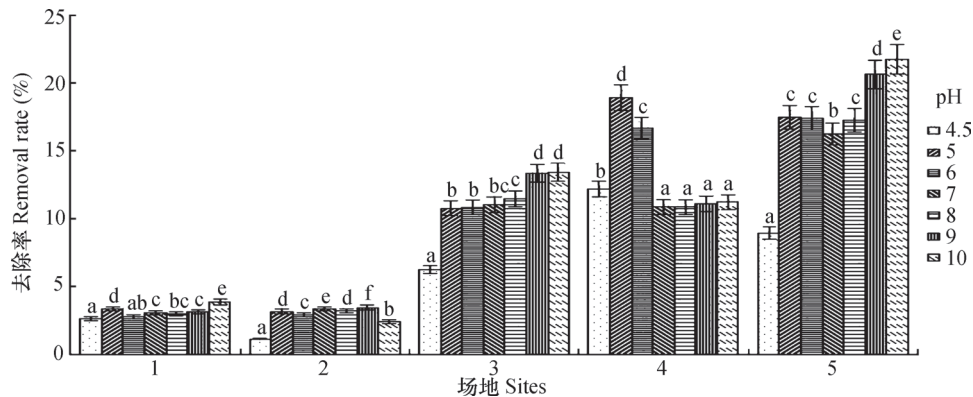


图9 不同pH对铬(全量)去除率的影响

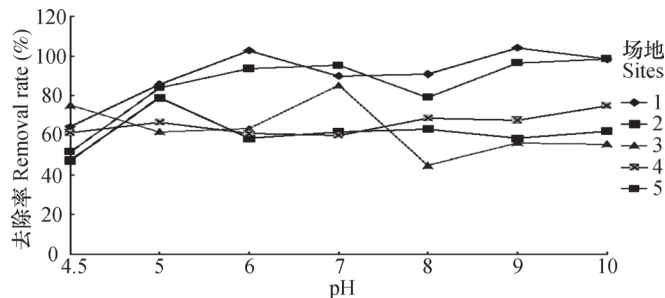
Fig. 9 Effect of pH on Cr (total) removal rate

效果较差,随着pH逐渐增加,EDTA的酸效应减小,螯合作用增强,淋洗效果增加。在近中性的淋洗剂条件下去除效果略有下降,酸溶作用的降低超过螯合作用的增加。pH继续增加,螯合作用继续增强,去除率继续增加。 $I < 0.1$ 的土样 Cr^{3+} 比重大,pH升高后, Cr^{3+} 会形成沉淀,影响去除率的提高。 $I > 0.1$ 的土样,铬污染物迁移活性高,更容易被淋洗下。pH 5时淋洗的去除效果与pH 4.5时相比,有明显的增加($p < 0.05$),且当淋洗液的pH越高,调节淋洗液pH所需的酸碱溶液的量越大,治理成本较高。最佳淋洗效果是北部厂区土样,pH 10

时,去除率为22%。

对于 Cr^{6+} 去除率与pH的关系如图10所示: $I > 0.1$ 的土样,万吨铬盐生产车间的 Cr^{6+} 去除率随pH的增加去除率总体有下降,北部厂区去除率先升高后下降再升高,平均去除率在85%以上; $I < 0.1$ 的土样(钛白生产车间、铬盐生产车间和东铬渣堆场),去除率变化不大,而且由于土样本身所含 Cr^{6+} 的量较少, Cr^{6+} 的活性较大,容易溶解在溶剂中被除去。

因此,pH为5时的淋洗液可以选作最佳淋洗液进行后续土壤淋洗修复。

图10 不同pH对 Cr^{6+} 去除率的影响Fig. 10 Effect of pH on Cr^{6+} removal rate

3 结论

试验分析可以得到:在25℃的室温条件下,EDTA在所选择的淋洗剂中,对总铬的去除效果最理想;0.1 mol L⁻¹的EDTA溶液最合适;土液质量比的试验发现,去除率随土液质量比的减小而增加,为避免处理大量废液带来的经济成本,选取1:10最合理;振荡淋洗时间1 h最合适,此时土壤与溶

液之间铬污染物的吸附解析基本达到平衡;淋洗液的pH在5时,适合所用全部土样。淋洗液的pH在10时,北部厂区总铬的去除率在所有淋洗实验中达到最高,可达22%, Cr^{6+} 的最高去除率可达98.5%。总体而言,淋洗去除率随着条件的优化不断提高,但尚未达到国家标准,需要进一步进行优化,可以考虑加入氧化剂活化铬离子,促进其迁移活性,提高淋洗去除率。

参考文献

- [1] 李兆业. 铬盐行业的现状及发展建议. 无机盐工业, 2006, 4 (4) : 1—5. Li Z Y. The current status and development suggestion of chromium salts industry (In Chinese) . Inorganic Chemicals Industry, 2006, 4 (4) : 1—5.
- [2] Meegoda JN, Ezeldin AS, Fang HY, et al. Waste immobilization technologies. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2002, 7 (1) : 46—58
- [3] 高月. 铬污染土壤植物稳定化技术研究. 环境科学科技创新导报, 2013, 4 (4) : 166—169. Gao Y. Study on stable technology of polluted soil chromium plant (In Chinese) . Science and Technology Innovation Herald, 2013, 4 (4) : 166—169
- [4] 胡勇, 全学军, 王万能. 铬渣污染治理及其利用现状. 重庆工学院学报, 2004, 18 (5) : 42—44. Hu Y, Quan X J, Wang W N. The treatment of pollution of chromium dregs and the present situation of its use (In Chinese) . Journal of Chongqing Institute of Technology, 2004, 18 (5) : 42—44
- [5] Yang Z H, Chai L Y, Wang Y Y. Selective leaching of chromium-containing slag by HCl. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15 (2) : 824—829
- [6] Qin F, Shan X Q, Wei B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. Chemosphere, 2004, 57 (4) : 253—263
- [7] Lukas H, Susan T, Rainer S, et al. Column extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agent EDDS. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (17) : 6819—6824
- [8] Wang S L, Mulligan C N. Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings. Process Biochemistry, 2009, 44: 296—301
- [9] 刘磊, 胡少平, 陈英旭, 等. 淋洗法修复化工厂遗留地重金属污染土壤的可行性. 应用生态学报, 2010, 21 (6) : 1537—1541. Liu L, Hu S P, Chen Y X, et al. Feasibility of washing as a remediation technology for the heavy metals-polluted soils left by chemical plant (In Chinese) . Chinese Journal of Applied Ecology, 2010, 21 (6) : 1537—1541
- [10] 王显海, 刘云国, 曾光明, 等. EDTA溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征. 环境科学, 2006, 27 (5) : 1008—1012. Wang X H, Liu Y G, Zeng G M, et al. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions (In Chinese) . Environmental Science, 2006, 27 (5) : 1008—1012
- [11] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学. 应用生态学报, 2007, 18 (3) : 601—606. Ke X, Li P J, Zhang Y, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing (In Chinese) . Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, 18 (3) : 601—606
- [12] 周井刚, 蔡信德, 王永强, 等. 利用EDTA溶液淋洗修复重金属污染土壤. 广州环境科学, 2009, 24 (2) : 32—36. Zhou J G, Cai X D, Wang Y Q, et al. Heavy metal removal in contaminated soil with EDTA leaching (In Chinese) . Guangzhou Environmental Sciences, 2009, 24 (2) : 32—36
- [13] Hong P K A, Li C, Wei M J, et al. Agents for extraction of heavy metals from soil. New York: Academic/Plenum Publishers, 2000: 1015—1031
- [14] 易龙生, 陶冶, 刘阳, 等. 重金属污染土壤修复淋洗剂研究进展. 安全与环境学报, 2012, 8 (4) : 42—46. Yi L S, Tao Y, Liu Y, et al. Research advances of rinsing reagents favorable for remediating heavy metal soil-contaminants (In Chinese) . Journal of Safety and Environment, 2012, 8 (4) : 42—46
- [15] 梁丽丽, 郭书海, 李刚, 等. 柠檬酸/柠檬酸钠淋洗铬污染土壤效果及弱酸可提取态铬含量的变化. 农业环境科学学报, 2011, 30 (5) : 881—885. Liang L L, Guo S H, Li G, et al. The effects of Cr removal from contaminated soil and the content changes of acid extractable fraction by citric/ sodium citrate leaching (In Chinese) . Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30 (5) : 881—885

EFFECT OF CHEMICAL LEACHING REMEDYING CHROMIUM CONTAMINATED SOIL IN DESERTED CHEMICAL PIANT SITE

Li Shiye Cheng Jiemin^{1†}

(College of Population, Resources and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract Chromium and its salts are widely used in alloys, electroplating, leather, dyes, printing and dyeing, catalysis, medicine and other industries as an important industrial raw material. Therefore, there is a serious chromium contamination problem in many legacy chemical plants, making it difficult to re-use. Chromium contaminated site remediation problem of the industrial wastelands is imminent. Currently, the repair of chromium contaminated sites are mainly chemical leaching repair technology, electrochemical remediation, bioremediation, chemical fixation, and chemical reduction methods.

The surface soil was selected from a deserted chemical plant in Jinan as the experiment samples, including the following five samples, the titanium white workshop sample, chromic salt workshop sample, the ten thousand ton chromic salt workshop, the east chromium slag dump site sample and the north section of the plant sample. Chemical oscillation leaching experiments was used to repair the contaminated soil samples. The vast majority of Cr (VI) was removed from the soil samples by using the eluent. The majority of the use of chemical eluent Cr (VI) is removed from the soil. While the Cr (III) was stable in soil, part of Cr (III) was displaced, the chromium contaminated soil at the site get repaired in some degree to provide the basis for the chemical plants chromium chemical remediation of contaminated soil.

Laboratory simulation tests were conducted to examine effects of different leaching reagents (water, 0.1 mol L⁻¹ EDTA, 0.1 mol L⁻¹ CTA, 0.1 mol L⁻¹ HCl, 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂, 0.1 mol L⁻¹ NaOH and 0.1 mol L⁻¹ H₃PO₄) extracting Cr from the soils sampled from the plant with a view to screening out one that is the most effective in remedying Cr contaminated soil. By measuring total chromium and Cr (VI) of the filtrate, the best eluent was selected from the eluents we have chose by leaching experiment. According to the selected best eluent, we explored the conditions of eluent concentration, soil liquid mass ratio, oscillation time, the eluent pH on leaching effect. Setting the eluent concentration gradient, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.15 mol L⁻¹, different soil liquid mass ratio, 1 : 2, 1 : 5, 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20, different oscillation time, 0.5, 1, 2, 4, 8 h, the eluent pH, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, we found the leaching removal different under the different conditions. We proposed “*I*”, the chromium contaminated soil activity index, to indicate the proportion of Cr (VI) in total chromium of the soil sample.

The results showed that all the soil samples exceeded the national standard for soil environment in Cr contamination; the soil samples from the Titanium white production workshop were the lowest in pollution degree, while those from the north section of the plant were the highest, reaching as high as 7 149 mg kg⁻¹; in terms of soil activity index “*I*”, the soil samples from the ten thousand ton chromic salt workshop were the highest, reaching up to 0.291 8, whereas those from the ordinary chromic salt workshop the lowest; the reagents, Water, HCl, CTA, CaCl₂, NaOH and H₃PO₄, were all quite low in total chromium removal rate; EDTA was the most effective one, when it was 0.1 mol L⁻¹ in concentration, 1 : 10 in soil liquid mass ratio and 5 in pH for 1 h of leaching oscillation. On the whole, the removal of Cr (VI) was low, the removal of Cr (VI) was ideal. In treating the soil samples from the north section of the plant, its total Cr removal rate

reached as high as 22% and Cr⁶⁺ removal rate 98.5%.

With the continuous optimization of elution conditions, oscillation leaching removal is constantly improved. But the chromium content is still more than the national standard after soil leaching process, we need further processing of contaminated soil. we can consider adding an oxidant to activate the chromium ions, promoting the activity of migration, then improve the leaching removal.

Key words Chromium; Chemical Washing; Soil; Remediation

(责任编辑: 汪枫生)

CONTENTS

Reviews and Comments

A review of study on microbial ecology of nitrite-dependent anaerobic methane oxidation Shen Lidong (721)

Soil Science and Modern Agriculture

- Spatio-temporal variation of total N content in farmland soil of Jiangxi Province in the past 30 years Zhao Xiaomin, Shao Hua, Shi Qinghua, et al. (730)
- Early warning of heavy metals potential risk governance in Beijing Jiang Hongqun, Wang Binwu, Liu Xiaona, et al. (745)
- Effect of deep application of straw on composition of humic acid in soil aggregates Zhu Shu, Dou Sen, Chen Lizhen (758)
- Effect of biochar application on pakchoi (*Brassica chinensis* L.) utilizing nitrogen in acid soil Yu Yingliang, Xue Lihong, Yang Linzhang, et al. (766)
- Effects of water and fertilizer on fruit yield of high-yielding clonal *Camellia oleifera* Abel Zhang Wenyuan, Guo Xiaomin, Tu Shuping, et al. (774)

Research Articles

- VRML-based virtual reality modeling of three dimensional variation of soil electrical conductivity Li Hongyi, Gu Chengjian, Dan Chenglong, et al. (781)
- Effect of number of sampling sites on characterization of spatial variability of soil organic matter Hai Nan, Zhao Yongcun, Tian Kang, et al. (790)
- Research on soil water movement based on stable isotopes Jin Yurong, Lu Kexin, Li Peng, et al. (800)
- Basic NPK fertilizer recommendation and fertilizer formula for maize production regions in China Wu Liangquan, Wu Liang, Cui Zhenling, et al. (816)
- Effects of fertilization on soil organic carbon and distribution of SOC in aggregates in tidal flat polders Hou Xiaojing, Yang Jingsong, Wang Xiangping, et al. (827)
- Effect of long-term fertilizer application on distribution of aggregates and aggregate-associated organic carbon in paddy soil Mao Xiali, Lu Kouping, He Lizhi, et al. (837)
- Effects of biochar on N₂O and CH₄ emissions from paddy field under rice-wheat rotation during rice and wheat growing seasons relative to timing of amendment Li Lu, Zhou Ziqiang, Pan Xiaojian, et al. (847)
- Effects of successive application of crop-straw biochar on crop yield and soil properties in cambosols Liu Yuan, M. Jamal Khan, Jin Haiyang, et al. (857)
- Calculation of thickness of shear plane in diffuse double layer of constant charge soil colloid in single electrolyte system Ding Wuqun, Zhu Qihong, Wang Lei, et al. (867)
- Effect of chemical leaching remedying chromium contaminated soil in deserted chemical plant site Li Shiye, Cheng Jiemin (877)
- Limiting factors for restoration of dumping sites of ionic rare earth mine tailings Liu Wenshen, Liu Chang, Wang Zhiwei, et al. (887)
- Residues of organochlorine pesticides in soils of Liaodong and Shandong Peninsulas Zhu Yingyue, Liu Quanyong, Li He, et al. (900)
- Long-term application of winter green manures changed the soil microbial biomass properties in red paddy soil Gao Songjuan, Cao Weidong, Bai Jinshun, et al. (909)
- Effects of intercropping with leguminous crops on tomato yield, soil nutrients and enzyme activity Dai Huihui, Hu Xuefeng, Cao Mingyang, et al. (917)

Research Notes

- Relationship of free amino acids in root exudates with wilt disease (*Fusarium oxysporum*) of faba bean Dong yan, Dong Kun, Tang Li, et al. (924)
- Effects of intercropping of wheat and faba bean on diversity of metabolic function of rhizosphere fungal community Hu Guobin, Dong Kun, Dong Yan, et al. (933)
- Evolvement of structure and abundance of soil nitrogen-fixing bacterial community in *Phyllostachys edulis* plantations with age of time He Donghua, Shen Qiulan, Xu Qiufang, et al. (941)
- Effect of long-term fertilization on carbon sequestration in lime concretion black soil relative to fertilization pattern Li Wei, Kong Lingcong, Zhang Cunling, et al. (949)
- Effects of interplanting grass on utilization, loss and accumulation of ¹⁵N in apple orchard Peng Ling, Wen Zhao, An Xin, et al. (955)

Cover Picture: Full view of ionic rare earth mine desert (by Tang Yetao, Liu Wenshen)

《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：汪枳生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 4 期 2015 年 7 月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 4 July, 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址：南京市北京东路 71 号 邮政编码：210008
电话：025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正
主 管 中 国 科 学 院
主 办 中 国 土 壤 学 会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址：北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总发行 科 学 出 版 社
地址：北京东黄城根北街 16 号 邮政编码：100717
电话：010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址：北京 399 信箱 邮政编码：100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929

