

淋洗法修复铬渣污染场地实验研究

李丹丹^{1,2}, 郝秀珍², 周东美^{2*}, 占新华¹

(1.南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095; 2.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:铬渣污染场地已经列为我国土壤污染重点治理对象,急需修复铬渣污染土壤的关键技术。本文通过室内模拟实验,采用振荡淋洗的方法研究了水、EDTA、EDDS、柠檬酸、草酸、盐酸、磷酸、环糊精和十二烷基苯磺酸钠等淋洗剂对铬渣污染场地 Cr 的淋洗效果,探讨了淋洗剂浓度、淋洗时间、土水比、淋洗次数等对淋洗效果的影响,并研究了不同淋洗剂复合对 Cr 的淋洗效果以及不同浓度柠檬酸淋洗前后重金属形态的变化。结果表明:水、EDTA、EDDS、环糊精和十二烷基苯磺酸钠对 Cr 的去除率较低,柠檬酸在浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、土水比 1:20、反应时间为 24 h、淋洗次数为 2 次的条件下可以达到最佳淋洗效果,Cr 的去除率可达到 82.8%;SDBS、EDTA 与柠檬酸单独组合顺序或者混合淋洗,都没有增加柠檬酸对 Cr 的去除率。重金属形态分析表明,柠檬酸淋洗有效地改变了 Cr 的形态从而达到较高的修复效果。当柠檬酸浓度小于 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对铬的去除主要以 Cr(VI) 为主;当柠檬酸浓度大于 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对铬的去除主要以 Cr(III) 为主。本文的研究结果为异位淋洗修复铬渣污染土壤提供理论依据。

关键词:淋洗;Cr;污染土壤;修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)12-2451-07

Remediation of Chromium Residue Contaminated Soil Using a Washing Technology

LI Dan-dan^{1,2}, HAO Xiu-zhen², ZHOU Dong-mei^{2*}, ZHAN Xin-hua¹

(1.College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Key Laboratory of Soil and Pollution Remediation, Chinese Academy of Science, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract:Soil was contaminated by surrounding chromium residue, and quick and effective remediation technology is urgently required for remediation of metal contaminated soil. Laboratory simulation tests were conducted to examine the effects of different washing reagents(water, EDTA, EDDS, CTA, OA, HCl, H_3PO_4 , HPCD and SDBS) on extracting Cr from contaminated soils by surrounding chromium residue discarded from chemical plant. The effects of reagent concentration, reaction time, washing time, soil and liquid ratio, and washing number on the efficiency were investigated. This paper also studied the effects of complex reagents on the efficiency and the form distribution of Cr in soil before and after CTA treated. Water, EDTA, EDDS, HPCD and SDBS had a low removal rate of Cr; while $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTA obtained the highest removal rate under the optimal conditions, i. e., soil and liquid ratio was 1:20, reaction time was 24 hours, and the soils were washed twice by CTA solution, the highest removal rate was 82.8%. The removal rate of Cr by compounding of SDBS-CTA and EDTA-CTA did not increase, no matter it was treating in order or common treating. CTA could effectively change the forms of Cr and achieved the purpose of remediation. When the concentration of CTA was below $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the mainly form of removed Cr was Cr(VI), When the concentration of CTA was above $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the mainly form of removed Cr was Cr(III). The results provided the theoretical basis for the remediation of chromium contaminated soil.

Keywords:washing; Cr; polluted soil; remediation

铬盐和金属铬作为重要的工业原料,广泛应用于高级合金材料、电镀、皮革、颜料、印染、香料、陶瓷、防

腐、催化、医药等诸多行业,涉及国民经济 15 % 的商品品种^[1]。截至 2003 年,我国直接生产重铬酸盐的企业有 25 家,分布在 16 个省市,年生产能力约为 30 万 t,总产量约 23 万 t^[2]。我国铬盐生产企业普遍采用比较落后的钙焙烧工艺,生产过程中会产生致癌物铬酸钙。铬渣是铬盐生产中排出的废渣,因含有 1%~2% 的铬酸钙和 0.5%~1% 的水溶性 Cr(VI)(剧毒物)而成为

收稿日期:2011-04-22

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA063101);环保公益性行业科研专项经费(201009009)

作者简介:李丹丹(1987—),女,黑龙江鹤岗人,硕士研究生,主要从事污染土壤化学与控制研究。E-mail:lidandan6966@126.com

* 通讯作者:周东美 E-mail:dmzhou@issas.ac.cn

有毒废物。据《铬渣污染综合治理方案》(发改环资[2005]2113号)中统计,自1958年以来生产和停产企业合计产渣量约为630万t,其中已利用渣量约为270万t,解毒堆存12万t,去向待查31万t,目前堆存铬渣量约为320万t。这些任意排放和堆存的铬渣,不仅占用大量土地,而且经雨水淋洗,含铬污水四处渗滤,容易对土壤、地下水、河流造成污染^[3]。铬渣中的有害成分主要是可溶性铬酸钠、酸溶性铬酸钙等Cr(VI)化合物,对植物以及人体的危害很大。当水中Cr(VI)的浓度大于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,水稻种子的萌发就开始受到抑制;当水中Cr(VI)为 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,小麦种子的生长便会表现出受害症状^[4]。Cr(VI)通过口腔进入人体后,可以引起一系列的病变,如贫血、心肌病变、肝肾病变、循环衰竭,甚至死亡。Cr(VI)以蒸汽或粉尘方式通过呼吸道进入人体后,会引起鼻中膈穿孔、白血球下降、肠胃病患及类似哮喘的肺部病变。Cr(VI)还有致癌作用,致癌的部位主要是肺,已确认其为致癌物,并能在人体内积蓄^[5]。因此,对铬渣污染场地的修复已经成为我国土壤污染治理的重点。

土壤淋洗技术作为一种工艺简单、修复效率高的土壤修复技术,在国外已有成功的工程应用^[6],有学者也做了不少研究^[6-7],但很多关于土壤淋洗方面的研究较多集中在几种常见的重金属,如Cu、Zn、Pb和Cd等的研究较多,而对Cr的淋洗研究较少。在土壤淋洗技术方面,选择或开发具有针对性的淋洗剂是土壤淋洗技术的关键^[7]。常用的淋洗剂有水^[8]、酸^[9-10]、螯合剂^[11]和表面活性剂^[12]等,传统的淋洗液如EDTA在环境中不易降解,或产生二次污染的问题^[13]。开发在环境中能快速降解,无环境毒性和二次污染的淋洗剂和淋洗方法,制定经济有效的修复工艺程序是淋洗的关键技术。本文旨在通过室内振荡淋洗实验,以典型铬渣污染场地土壤为研究对象,考察不同淋洗剂对Cr的去除效率以及不同淋洗条件对淋洗效果的影响,筛选出去除效果较好的淋洗剂并优化淋洗条件,为异位淋洗修复铬渣污染土壤提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自浙江某化工厂,该厂占地面积约2万 m^2 ,曾生产铬盐十余年,堆存铬渣1万余t。采集的土样过20目筛供淋洗振荡实验用,过100目筛的土样用于重金属全量分析。供试土壤基本理化性质见表1。

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical characteristics of the contaminated soil

pH	总 Cr/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cr(VI)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有机质/%	全氮/ %	全磷/ %	全钾 (K_2O)/%
11.9	11 864	2 206	2.52	0.035	0.11	0.88

1.2 实验方法

1.2.1 淋洗剂的筛选

称取过20目筛的土样1.000g置于一系列50mL塑料离心管中,分别加入20mL不同种类的淋洗剂: $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸(OA)、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸(CTA)、 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙二胺二琥珀酸(EDDS)、7%环糊精(HPCD)和7%十二烷基磺酸钠(SDBS)。每个处理3次重复。室温条件下振荡24h($180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$), $5\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心6min,上清液过滤后用Hitachi(日立)Z-2000型原子吸收分光光度计(AAS)测定总Cr浓度。

1.2.2 不同有机酸浓度对Cr去除率的影响

称取上述土样1.000g置于一系列50mL塑料离心管中,分别加入20mL浓度为0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸(CTA)、苹果酸(MA)、草酸(OA)、酒石酸(TA),其他操作步骤同1.2.1。

1.2.3 振荡淋洗时间对Cr去除率的影响

称取上述土样1.000g置于50mL塑料离心管中,加入20mL浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸,室温条件下振荡($180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),并于5、15、30min和1、2、6、12、24、48h取样,其他操作步骤同1.2.1。

1.2.4 不同土水比对Cr去除率的影响

称取上述土样1.000g置于50mL塑料离心管中,设定柠檬酸浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,土水比分别1:5、1:10、1:15和1:20,其他操作步骤同1.2.1。

1.2.5 淋洗次数对Cr去除率的影响

称取上述土样1.000g置于50mL塑料离心管中,加入 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸,淋洗步骤同1.2.1,离心去除上清液后,继续加入 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸,总共淋洗3次,每次淋洗时间为8h。

1.2.6 淋洗剂复合对重金属去除率的影响

称取上述土样1.000g置于50mL塑料离心管中,试验分A、B、C、D4组进行。A组柠檬酸浓度设为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,SDBS浓度设为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,每隔8h淋洗1次,第一次和第二次淋洗用柠檬酸,第三次用SDBS,土水比为1:20;B组柠檬酸浓度设为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,SDBS浓度设为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,每隔8h淋洗1次,第一次和第二次淋洗用SDBS,第三次用柠檬酸,土水比为1:20;C组柠檬酸浓度设为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,SDBS浓度设为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,每隔8h淋洗1次,第一次和第二次淋洗用柠檬酸,第三次用SDBS,土水比为1:20;D组柠檬酸浓度设为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,SDBS浓度设为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,每隔8h淋洗1次,第一次和第二次淋洗用SDBS,第三次用柠檬酸,土水比为1:20。

L^{-1} , EDTA 浓度设为 $0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 每隔 8 h 淋洗 1 次, 第一次和第二次淋洗用柠檬酸, 第三次用 EDTA, 土水比为 1:20; C 组柠檬酸浓度设为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, SDBS 浓度设为 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 将 10 mL 柠檬酸和 10 mL SDBS 混合, 每隔 8 h 淋洗 1 次, 土水比为 1:20; D 组柠檬酸浓度设为 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, EDTA 浓度设为 $0.005 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 将 10 mL 柠檬酸和 10 mL EDTA 混合, 每隔 8 h 淋洗 1 次, 土水比为 1:20。各组其他操作步骤同 1.2.1。

1.3 土壤重金属形态分析

将浓度为 0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、1 $\text{mol} \cdot L^{-1}$ 的柠檬酸振荡处理 24 h 后的土壤样品分别同未处理的过 20 目筛的土壤样品一起进行 Cr(VI)、总 Cr 及各形态 Cr 含量的测定。重金属形态测定采用 BCR 法, 土壤中 Cr(VI) 含量的测定参照美国 EPA METHOD 3060A, 采用碱消解法 (Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium)。

BCR 形态分级法将重金属分为酸可提取态、氧化物结合态、有机结合态和残余态 4 种形态, 其提取过程为:

(1) 酸可提取态: 1.000 g 土样中加入 40 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HOAc, 25°C 恒温振荡 24 h。

(2) 氧化物结合态: 上述残渣中加入 40 mL 的 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}-\text{HCl}$ (用 HNO_3 调节 $\text{pH}=2$), 25°C 恒温振荡 24 h。

(3) 有机结合态: 上步残渣加入 10 mL H_2O_2 , 搅拌均匀后室温下静置 1 h 后用水浴加热至 $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 1 h, 加入 50 mL 的 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ NH_4OAc , 25°C 恒温振荡 24 h。

(4) 上步残渣移至聚四氟乙烯坩埚内, 蒸干, 用 $\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ 消解。

1.4 测定方法

重金属总量的分析采用 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消化, 原子吸收测定法。总铬的测定采用原子吸收测定法, 土壤基本理化性质的分析采用常规方法^[14]。

2 结果与分析

2.1 淋洗剂的筛选

实验选用的淋洗剂包括水、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)、乙二胺二琥珀酸 (EDDS)、柠檬酸 (CTA)、草酸 (OA)、盐酸 (HCl)、磷酸 (H_3PO_4)、环糊精 (HPCD)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)。不同淋洗剂浓度对土壤中 Cr 的去除率列于表 2。酸对土壤中 Cr 的淋洗效果比较好, 其中盐酸和磷酸这两种无机酸对 Cr 的淋洗

效率较高, 分别为 71.9% 和 69.9%, 柠檬酸和草酸这两种有机酸对 Cr 也有较高的淋洗效率, 分别为 35.1% 和 21.3%。

表 2 不同物质对 Cr 的去除率 (%)

Table 2 Effect of different washing chemicals on removal rate of Cr from soil (%)

淋洗剂 (Washing agent)	去除率 (Removal rate)
水 water	12.0
EDTA	14.6
EDDS	16.3
柠檬酸 CTA	35.1
草酸 OA	21.3
磷酸 H_3PO_4	69.9
盐酸 HCl	71.9
环糊精 HPCD	11.5
十二烷基苯磺酸钠 SDBS	17.6

2.2 不同有机酸对 Cr 去除率的影响

不同有机酸对 Cr 的淋洗结果见图 1。随着有机酸浓度的增加, Cr 的淋洗效率也在增加, 但是呈现的增加趋势有所不同。其中柠檬酸在浓度为 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, 达到最大的淋洗效率 71.7%, 柠檬酸浓度从 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 增加到 $0.25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, 去除率有明显增加, 当浓度大于 $0.25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, 去除率的增加较小。随着浓度的增加, 草酸对 Cr 的淋洗也有同柠檬酸相同的趋势。苹果酸对 Cr 的去除率随浓度的增加而增加, 浓度大于 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 时, 达到最大去除率。在相同浓度下, 几种有机酸对 Cr 的淋洗效率也不同, 表现为柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸 > 酒石酸。

2.3 淋洗时间和不同土水比对 Cr 去除率的影响

淋洗时间是淋洗修复的一个重要工艺参数, 不同的淋洗剂对土壤的反应平衡时间存在较大差异。图 2 是 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 柠檬酸一次振荡淋洗时间对重金属去

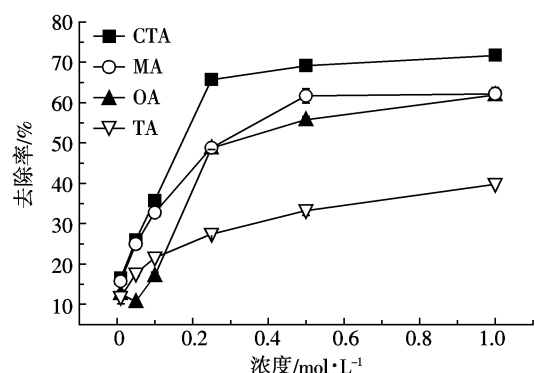


图 1 有机酸浓度对 Cr 去除效率的影响

Figure 1 Effect of organic acid concentration on removal rate of Cr from soil

除率的影响。柠檬酸对污染土壤中 Cr 的去除率随着淋洗时间的延长而不断增加,但去除率增幅随着时间的延长而趋于减小。

对筛选出的 0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸在不同土水比条件下进行淋洗,其结果如表 3 所示。0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸对 Cr 的去除率随土水比的增加而增大,在土水比为 1:20 时达到最大值,去除率为 78.5%。

2.4 淋洗次数对 Cr 去除率的影响

对筛选出的 0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸进行 2 次淋洗和 3 次淋洗,其结果如表 4 所示。0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸前 2 次淋洗的效果较好,经 2 次淋洗后,土壤中 Cr 的去除率达到了 82.8%,第 3 次淋洗对去除率的提高不显著,这是由于土壤中绝大部分重金属都在前 2 次淋洗中去除了。

2.5 淋洗剂复合对 Cr 去除率的影响

SDBS、EDTA 单独作用对 Cr 去除效果不明显,将 SDBS、EDTA 与柠檬酸复合考察对 Cr 去除率的影响,结果如表 5 所示。SDBS、EDTA 与柠檬酸组合顺序淋洗,没有增加柠檬酸对 Cr 的去除率;SDBS 和 EDTA 分别与 CTA 混合淋洗也没有增加柠檬酸对 Cr 的去除率,并且减少了柠檬酸对 Cr 的去除率。陈玉成等^[15]研究了柠檬酸与 SDBS、EDTA 与 SDBS 复合去除城市污

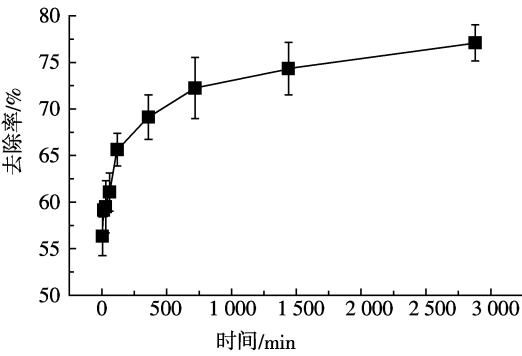


图 2 0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸淋洗土壤中 Cr 去除率随时间变化
Figure 2 Dynamics of removal rate of Cr by 0.5 mol·L⁻¹ CTA with time

表 3 0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸淋洗时不同土水比
对土壤中 Cr 去除效率的影响(%)
Table 3 Effect of different soil/liquid ratio on removal rate of Cr in soil by 0.5mol·L⁻¹ CTA(%)

土水比(Soil/Liquid)	去除率(Removal rate)
1:5	37.5
1:10	68.7
1:15	76.4
1:20	78.5

表 4 0.5 mol·L⁻¹ 柠檬酸淋洗次数对 Cr 去除效率的影响(%)
Table 4 Effect of washing number of 0.5 mol·L⁻¹ CTA on removal rate of Cr from soil(%)

淋洗次数(Wash number)	去除率(Removal rate)
第 1 次 First	73.2
第 2 次 Second	9.6
第 3 次 Third	1.9

表 5 复合条件对 Cr 去除效率的影响(%)
Table 5 Effect of compound condition on removal rate of Cr from soil(%)

淋洗次数 (Wash number)	CTA-SDBS	CTA-EDTA	CTA+SDBS	CTA+EDTA
第 1 次 First	66.5	66.2	57.6	62.3
第 2 次 Second	9.3	8.4	8.9	8.9
第 3 次 Third	2.9	2.7	4.9	4.6

注:“-”表示顺序处理;“+”表示混合处理。

泥中的重金属 Cd 和 Cr,发现无论是顺序处理还是共同处理,对去除污泥中 Cr 都表现为拮抗效应或独立效应,与本文的结果相同。

2.6 淋洗前后重金属形态的变化

将 0.01、0.05、0.1、0.25、0.5、1 mol·L⁻¹ 的柠檬酸淋洗后的土壤与未处理的土壤进行 BCR 形态分级,研究不同柠檬酸浓度对不同形态 Cr 提取的影响,结果如图 3 所示。在未处理的土壤中,Cr 主要以有机结合态和残余态存在,分别占总量的 41.8%和 28.1%。当用柠檬酸处理后,Cr 的形态发生了改变。经过柠檬酸淋洗后,酸可提取态和有机结合态 Cr 的比例减少,残渣态 Cr 的比例明显升高。

从图 4 可以看出,不同浓度柠檬酸处理后,总铬的量明显减少,当柠檬酸浓度小于 0.25 mol·L⁻¹ 时,对铬的去除主要以 Cr(VI)为主,当柠檬酸浓度大于 0.25 mol·L⁻¹ 时,对铬的去除主要以 Cr(III)为主。

3 讨论

由表 2 不同淋洗剂对 Cr 的去除效率可以看出,两种表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和环糊精以及两种螯合剂 EDTA 和 EDDS 对 Cr 的淋洗效率都不高。虽然 EDTA 对大多数金属都具有较高的去除效率,如 EDTA 浓度在 0.1 mol·L⁻¹ 时,对 Cd、Zn、Pb 和 Cu 的去除率分别为 89.14%、45.14%、34.78%和 14.96%^[16]。但本实验中 EDTA 对 Cr 淋洗去除效率却相对较低。周井刚等^[17]有类似研究结果,原因可能是铬渣场地土壤中六价铬主要以阴离子形式存在,不会与 EDTA 等

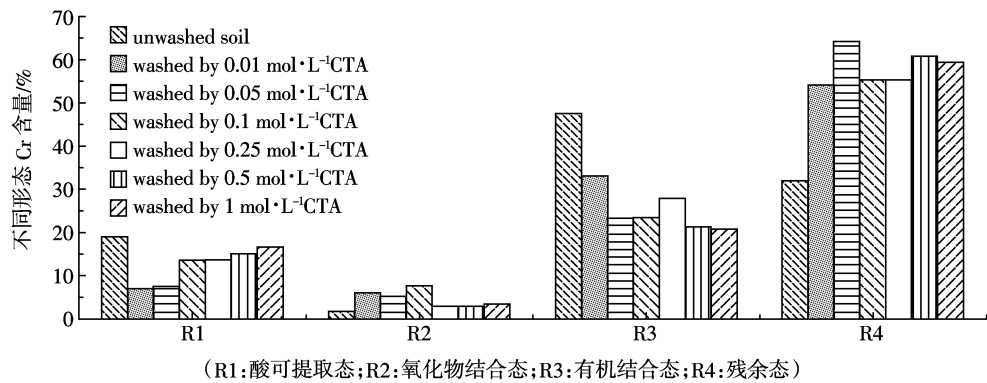


图 3 处理前后 Cr 形态的变化

Figure 3 Chemical form distribution of Cr in soil before and after treatment

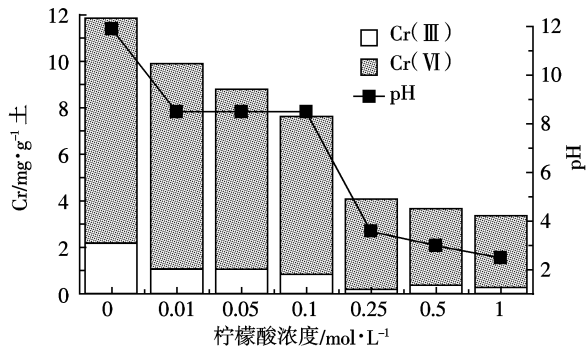


图 4 不同浓度柠檬酸处理后 1 g 土壤中 Cr(VI)、Cr(III) 的量及土壤 pH 的比较

Figure 4 The contents of Cr(VI), Cr(III) and pH values in 1 g soil after washing by different concentrations of CTA

螯合剂形成螯合物溶出。HCl 对 Cr 的淋洗效率最高，HCl 对土壤中重金属的去除机理主要在于低 pH 条件下金属的解吸，金属化合物的溶解以及包含金属的土壤成分的溶解（如铁锰氧化物）^[18]。考虑到无机淋洗剂严重破坏土壤的理化性质，并且由于自身性质不易再生利用，所以选择生物降解性较好的有机酸作为淋洗剂。

柠檬酸(CTA)、苹果酸(MA)、酒石酸(TA)和草酸(OA)的 pKa、配位体和功能团不同(如表 6 所示)，这些性质的不同导致有机酸对 Cr 淋洗效率的不同。有机酸的配体对土壤中重金属的解吸有很大的作用，主

要有两个方面：首先，有机酸的加入使得溶液中 Na⁺ 释放的金属离子浓度的减少，从而导致化学平衡式向右边进行：吸附⇌解吸；其次，有机酸的加入会导致土壤表面性质、金属离子在土壤表面和有机配体上竞争分配发生改变，以及土壤中部分矿物的溶解等^[9]。由图 1 可知，柠檬酸和苹果酸对 Cr 的淋洗效率较高，这主要是由于柠檬酸与苹果酸有 2 至 3 个-COOH 基团，可以形成较稳定的五环或六环结构，并且具有较高的解离常数，尤其是较高的一级解离常数(表 6)。草酸和酒石酸的淋洗效率较低，原因可能是由于解离常数较小，较其他两种有机酸提供的阴离子的量少，所以对 Cr 的解离效果较弱。考虑到实际工程中的淋洗液用量和修复成本，同时能够达到对重金属的理想去除效率，选择柠檬酸作为淋洗剂，最佳浓度为 0.5 mol·L⁻¹。

在土壤淋洗工艺中，淋洗次数反映了土水比的变化。通过淋洗次数对重金属去除率的研究可以更好地反映不同淋洗批次对重金属的去除效果，从而最大发挥淋洗剂的淋洗效果。Makino 等^[19]研究了用 CaCl₂ 作为淋洗剂时，不同土水比和淋洗次数对水稻土中 Cd 的去除率的影响，较高的土水比(1:1.5)虽然去除效果不如较低的土水比(1:10)，但淋洗次数的增加可以增加去除效果，达到修复目的，同时还减少了反应时间。因此在实际工程应用中为减少淋洗修复成本，可以通过选择较高的土水比，增加淋洗次数来达到修复的目的。

表 6 试验用不同有机酸化学性质

Table 6 Characteristic of different organic acid used in this study

有机酸(Organic acid)	分子式(Formula)	配体形式(Ligand form)	pKa
草 酸(O A)	(COOH) ₂	H ₂ L	1.27, 4.27
酒石酸(T A)	HOCOCH(OH)CH(OH)COOH	H ₂ L	2.98, 4.34
苹果酸(M A)	HO ₂ CCH ₂ CH(OH)CO ₂ H	H ₂ L	3.46, 5.10
柠檬酸(CTA)	HOCOCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	H ₃ L	3.13, 4.76, 6.40

由图3处理前后Cr形态的变化可知,淋洗过后酸可提取态与有机结合态的比例减少了。酸可提取态的减少主要是由于这部分Cr的活性较高,在淋洗过程中比较容易被去除;有机结合态的减少可能是由于这部分Cr以可氧化态Cr(Ⅲ)存在,Cr(Ⅲ)与柠檬酸形成了络合物或是螯合物,从而增加了Cr(Ⅲ)的淋洗效率。Stewart等^[20]研究表明土壤pH值越高,土壤对Cr(Ⅲ)的吸附能力越强。当柠檬酸浓度小于 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,处理后土壤中氧化物结合态占总量的比例增加较大,原因可能是由于柠檬酸浓度小于 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 淋洗后的土壤仍然为碱性(pH值在8左右),此时土壤对Cr(Ⅲ)还有较高的吸附能力。淋洗下来的Cr(Ⅲ)重新被土壤吸附,形成稳定的 $\alpha(\text{Fe,Cr})\text{OOH}^{[21]}$ 。柠檬酸淋洗后土壤中有机结合态所占的比例减小,残渣态所占的比例增大,这说明淋洗过后土壤中Cr主要以不易迁移的形态存在,活性降低,从而达到修复的目的。

从图4可以看出,当柠檬酸的浓度小于 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,总铬的去除主要以Cr(VI)的去除为主。Cr(VI)在土壤中主要以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等易溶于水的阴离子形态存在^[22],淋洗剂的作用原因主要是Cr(VI)以及部分可溶态Cr(Ⅲ)的溶解。当柠檬酸的浓度大于 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,此时土壤的pH降至酸性(4以下)。由于酸性条件下Cr(VI)被还原为Cr(Ⅲ)的氧化还原电位增大^[23],反应更易进行,高浓度的柠檬酸作为淋洗剂同时具有淋洗去除和还原去除双重作用,不仅Cr(VI)去除效果更好,同时对Cr(Ⅲ)也达到了较高的去除效率。

4 结论

对水、EDTA、EDDS、柠檬酸、草酸、盐酸、磷酸、环糊精和十二烷基苯磺酸钠等不同淋洗剂的筛选结果表明,对于铬渣污染场地中Cr的去除,考虑到经济和效率因素,柠檬酸是较为理想的淋洗剂。柠檬酸在浓度为 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,土水比1:20,反应时间为24 h,淋洗次数为2次的条件下可以达到最佳淋洗效果,总Cr的去除率可达到82.8%。

通过柠檬酸分别与SDBS和EDTA复合,顺序淋洗和混合淋洗土壤中Cr,结果表明SDBS、EDTA与柠檬酸组合顺序淋洗,没有增加柠檬酸对Cr的去除率;SDBS、EDTA与CTA混合淋洗,同样也没有增加柠檬酸对Cr的去除率,并且减少了柠檬酸对Cr的去除率。

重金属形态分析表明,未处理的土壤中Cr主要以有机结合态和残余态存在,柠檬酸淋洗后土壤中有有机结合态Cr的比例减少,残渣态Cr的比例增加,说明柠檬酸可以有效地降低Cr的活性。从淋洗后的Cr价态分布可以发现,高浓度的柠檬酸淋洗后,毒性较大的Cr(VI)的量明显减少,同时Cr(Ⅲ)也被较多去除,说明柠檬酸可以达到较好的修复效果。

参考文献:

- [1] 李兆业. 我国铬盐现状与展望[J]. 铬盐工业, 2004, 2:40-50.
LI Zhao-ye. Current situation and prospect of chromium salts [J]. *Chromium*, 2004, 2:40-50.
- [2] 师潇雅. 铬盐工业革命:解决600万吨定时炸弹的技术革新[J]. 中国科技奖励, 2006, 7:41-44.
SHI Xiao-ya. Revolution of chromium industrial: Technological innovation to solve the 6 million tons of the time bombs [J]. *China Awards for Science and Technology*, 2006, 7:41-44.
- [3] 胡勇, 全学军, 王万能. 铬渣污染治理及其利用现状 [J]. 重庆工学院学报, 2004, 18(5):42-44.
HU Yong, QUAN Xue-jun, WANG Wan-neng. The treatment of pollution of chromium dregs and the present situation of its use [J]. *Journal of Chongqing Institute of Technology*, 2004, 18(5):42-44.
- [4] 陈维新. 农业环境保护[M]. 北京:中国农业出版社, 1993, 141-145.
CHEN Wei-xin. Agriculture environmental protection [M]. Beijing: China Agricultural Press, 1993: 141-145.
- [5] Mann J M. Full scale and pilot-scale soil washing [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66:119-136.
- [6] 可欣, 李培军, 巩宗强, 等. 重金属污染土壤修复技术中有关淋洗剂的研究进展[J]. 生态杂志, 2004, 23(5):145-149.
KE Xin, LI Pei-jun, GONG Zong-qiang, et al. Advances in flushing agents used for remediation heavy metal-contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2004, 23(5):145-149.
- [7] 李海波, 李培军, 孙铁珩, 等. 用淋洗法修复张士灌区Cd、Pb污染沉积物的研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2):328-332.
LI Hai-bo, LI Pei-jun, SUN Tie-heng, et al. Remediation of sediment contaminated by Cd and Pb in Zhangshi Irrigation area using a washing technology [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(2): 328-332.
- [8] 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, 152:1-31.
- [9] QIN Fei, SHAN Xiao-quan, WEI Bei. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils [J]. *Chemosphere*, 2004, 57:253-263.
- [10] YANG Zhi-hui, CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan. Selective leaching of chromium-containing slag by HCl [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, 15:824-829.
- [11] Hauser Lukas, Tandy Susan, Schulin Rainer, et al. Column extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agent EDDS

- [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39:6819–6824.
- [12] WANG Sui–ling, Catherine N Mulligan. Rhamnolipid biosurfactant–enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings[J]. *Process Biochemistry*, 2009, 44:296–301.
- [13] 丁竹红, 胡 忻, 尹大强. 螯合剂在重金属污染土壤修复中应用研究进展[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(2):777–782.
- DING Zhu–hong, HU Xin, YIN Da–qiang. Application of chelants in remediation of heavy metals–contaminated soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(2):777–782.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- LU Ru–kun. Methods of soil agricultural chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [15] 陈玉成, 郭 颖, 魏沙平. 螯合剂与表面活性剂复合去除城市污泥中 Cd、Cr[J]. *中国环境科学*, 2003, 24(1):100–104.
- CHEN Yu–cheng, GUO Ying, WEI Sha–ping. Removal of Cd and Cr from municipal sludge by complexing of chelators and surfactants[J]. *China Environmental Science*, 2003, 24(1):100–104.
- [16] 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[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(3):601–606.
- KE Xin, LI Pei–jun, ZHANG Yun, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3):601–606.
- [17] 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[J]. *广州环境科学*, 2009, 24(2):32–36.
- ZHOU Jing–gang, CAI Xin–de, WANG Yong–qiang, et al. Heavy metal removal in contaminated soil with EDTA leaching[J]. *Guangzhou Environmental Sciences*, 2009, 24(2):32–36.
- [18] Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D, et al. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities[J]. *Chemosphere*, 2006, 63:1632–1640.
- [19] Makino T, Sugahara K, Sakurai Y, et al. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144:2–10.
- [20] Stewart M A, Jardine P M, Barnett M O, et al. Influence of soil geo–chemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium(Ⅲ)[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32:129–137.
- [21] ZHANG Wei–hua, HUANG Hao, TAN Fen–fang, et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173:369–376.
- [22] Rai D, Sass B M, Moore D A. Chromium(Ⅲ) hydrolysis constants and solubility of Chromium(Ⅲ) hydroxide[J]. *Inorganic Chemistry*, 1987, 26(3):345–349.
- [23] 宋天佑. 无机化学(上)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:338–349.
- SONG Tian–you. Inorganic chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004:338–349.