

柠檬酸淋洗修复河南某冶炼厂周边 Pb 污染土壤

黄业豪^{1,2}, 孙景敏^{1,2}, 徐靖^{1,2}, 豆金辉^{1,2}, 李志伟^{1,2}, 方栩沂^{1,2}

1. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;
2. 河南省矿物加工与生物选矿工程技术研究中心, 河南 郑州 450012

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0035-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.005

摘要 以河南某冶炼厂周边 Pb 污染土壤为研究对象, 采用震荡淋洗技术对其进行修复试验研究, 探讨了柠檬酸浓度、液固比、淋洗温度、淋洗时间对土壤中 Pb 去除率的影响, 并对土壤修复前后的理化性质进行了对比分析。在柠檬酸浓度为 0.4 mol/L、液固比为 10:1、淋洗温度为 25 °C、淋洗时间为 24 h 时的淋洗条件下, 此时 Pb 的去除率达到 72.73%。土壤修复前后理化性质分析结果表明: 修复前后土壤的矿物组成基本没有变化, 但土壤的粒度组成略有变细, 并且土壤中部分养分的存在一定的流失。本研究为今后铅污染土壤规模化修复提供了参考。

关键词 Pb 污染土壤; 柠檬酸; 震荡淋洗; 土壤修复; 冶炼厂

引言

随着全球工业化的快速发展, 人们对各种金属的需求也越来越大, 由于重金属在工业发展中具有重要意义, 因此人类开始对重金属资源进行肆无忌惮的开发利用^[1]。近几十年, 人类活动不仅改变了表层土壤的性质, 而且土壤重金属污染问题已蔓延到世界各地^[2-4]。土壤中的重金属对土壤的 pH、导电性、阳离子交换能力、土壤矿物学等理化性质具有很大的影响, 同时也会对人体健康构成极大的威胁, 因此重金属污染土壤修复问题刻不容缓^[5-9]。近年来, 电动修复技术、固化/稳定化修复技术、淋洗修复技术、生物修复技术等修复技术得到了迅速发展, 在众多土壤修复方法中, 淋洗修复因其具有修复周期短、完全消除重金属、成本较低等特点而得到广泛关注^[10-11]。柠檬酸是一种容易生物降解的小分子有机酸, 具有普遍较好的淋洗效果^[12-13]。

本研究以柠檬酸为淋洗剂, 通过震荡淋洗试验分析其对 Pb 污染土壤的淋洗修复效果, 并对淋洗前后的土壤样品进行对比分析, 以为 Pb 污染土壤修复提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试剂及材料

试验试剂及材料见表 1。

表 1 试验试剂材料一览表

Table 1 List of test reagent and materials

| 仪器试剂名称 | 型号规格 | 生产厂家 |
|---------|--------------------|----------------|
| 电子天平 | LT3002E | 常熟市天量仪器有限责任公司 |
| 恒温摇床 | QYC-211 | 上海富马检测设备有限公司 |
| X 射线衍射仪 | D/max-2500PC | 日本理学 |
| 激光粒度分析仪 | MS3000 | 马尔文仪器 |
| 光谱仪 | iCAP 6300 | 美国热电 |
| 能谱仪 | BRUKER XFlash 6/60 | 日本理学 |
| 柠檬酸 | 分析纯 | 天津恒兴化学试剂制造有限公司 |

1.2 试验方法

首先用去离子水配置不同浓度的柠檬酸溶液, 然后准确称量污染土壤 5.00 g 于 25 mL 锥形瓶中, 按照不同液固比添加柠檬酸溶液, 将上述锥形瓶封口后放

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 河南省地质矿产勘查开发局 2018-2020 年度局财政规划项目(豫地矿科研[2018]10 号); 河南省岩石矿物测试中心 2019 年度科技创新基金项目(201903)

作者简介: 黄业豪(1990-), 男, 河南商丘人, 硕士, 助理工程师, 主要从事矿产资源综合利用研究工作。

入恒温震荡摇床中,设置转速为 120 r/min,保证淋洗液与污染土壤充分接触,振荡一定时间后取出锥形瓶,过 0.45 μm 过滤膜,测定上清夜中 Pb 的浓度,计算污染土壤中 Pb 的去除率,每个实验平行重复 3 次,求平均值。将最佳条件下得到的修复后的土壤进行分析测试,分析土壤修复前后 XRD 图谱、粒度组成及主要元素的变化。

2 试验土壤性质

2.1 主要重金属元素分析

取样点位于河南某冶炼厂东南部林地内,取样方式为土壤取样器钻取,取样深度为 20 cm。对样品进行了八种主要重金属的分析(分析方法参照 GB/T 17135—1997、GB/T 17136—1997、GB/T 17138—1997、GB/T 17141—1997),分析结果见表 2,样品中 Pb、Cd 含量分别为 $2290 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $9.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,已经超过《GB/T 15618—1995》的三级标准,其它重金属含量均未超标。

表 2 土壤样品重金属成分分析结果

Table 2 Heavy metal analysis results of the sample

| 元素 | Cu | Pb | Zn | Cd | Hg | As | Cr | Ni |
|--|-----|------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 105 | 2290 | 199 | 8.30 | 0.902 | 10.50 | 67.90 | 38.80 |

2.2 重金属 Pb 物相分析

本研究主要针对 Pb 的去除效果进行考察分析,因此对土壤样品进行了铅的物相分析,分析结果见表 3。铅主要以 PbCO_3 的形式存在,占 53.82%,其次是 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$ 和 PbSO_4 ,分别占 20.55% 和 15.66%,另外还含有少量的 PbS ,占 6.36%。

表 3 铅物相分析结果

Table 3 Chemical phase analysis results of lead element

| 物相类别 | PbSO_4 | PbCO_3 | PbS | $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}_2$ | Others | Total |
|--|-----------------|-----------------|--------------|---|--------|--------|
| 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 320 | 1100 | 130 | 420 | 74 | 2044 |
| 分布率/% | 15.66 | 53.82 | 6.36 | 20.55 | 3.62 | 100.00 |

2.3 土壤样品粒度分析

将土壤样品配制质量浓度为 20% 的泥浆,对其进行超声分散,然后选择标准筛进行湿式筛析,筛析结果见表 4。由表 4 可知,Pb 在各级别含量基本相当、变化不大,没有明显的富集,说明铅粒度分布较为均匀,主要原因可能是细颗粒、微细粒级含铅污染物均匀分

散的吸附在土壤颗粒表面。

2.4 EDS 面扫描分析

为了进一步分析 Pb 元素的分布特征,对土壤原样品不同界面的 EDS 面扫描,EDS 面扫描结果见图 1。由图 1 中 a、b 可知,在面扫描背景曝光较强的条件下才能偶见球形、方形含铅物质;由 c、d 可知,选择淘洗盘对土壤样品进行淘洗,经淘洗后,重部分样品中 Pb 元素分布非常集中,主要以球形、方形、不规则形等零散分布,说明淘洗可以去除灰尘状等细粒级、微细粒级含铅污染物。

表 4 样品粒度筛析

Table 4 Analysis results of particle size of the sample

| 粒级/mm | 产率/% | Pb 含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 分布率/% | 累积/% |
|---------------|--------|---|--------|--------|
| +0.125 | 8.49 | 2193 | 9.56 | 9.56 |
| -0.125+0.075 | 16.26 | 2105 | 17.57 | 27.13 |
| -0.075+0.045 | 13.10 | 1777 | 11.95 | 39.08 |
| -0.045+0.0385 | 12.66 | 1561 | 10.15 | 49.22 |
| -0.0385 | 49.49 | 1999 | 50.78 | 100.00 |
| 合计 | 100.00 | 1948 | 100.00 | — |

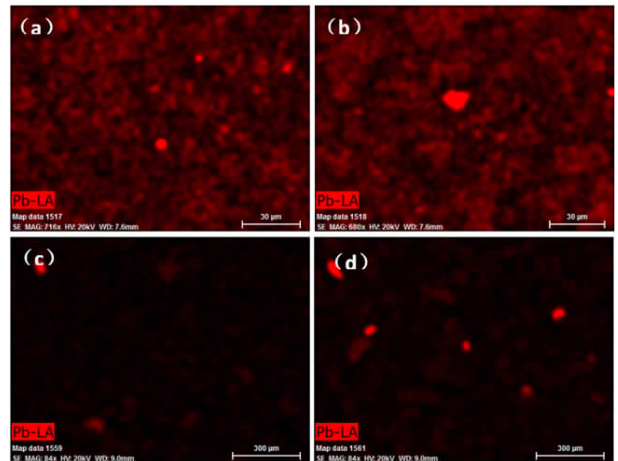


图 1 土壤样品 EDS 面扫描能谱图(a&b:土壤原始样品;c&d:淘洗重砂样品)

Fig. 1 EDS surface scan of the soil sample(a&b: the original sample; c&d: the heavy parts after washing)

结合以上 EDS 面扫描分析、粒度筛析及铅物相分析,Pb 污染物主要为烟气粉尘^[14-15],由于其粒度小、比表面积大,因此活性极高,并吸附在土壤颗粒表面,促使土壤颗粒表面表现污浊,另外,面扫描可见方形晶型,说明含有方铅矿,面扫描可见球形,说明含有铅单质,面扫描可见其它形状晶型,说明有 PbCO_3 和 PbSO_4 存在,这与物相分析结果也是一致的。

3 结果与讨论

3.1 柠檬酸浓度对 Pb 去除率的影响

固定液固比为 20 : 1、淋洗温度为 25 ℃、淋洗时间为 20 h,改变柠檬酸浓度进行试验,柠檬酸浓度对 Pb 去除率的影响规律见图 2。由图 2 可知,试验范围内,随着柠檬酸浓度的增加,污染土壤中 Pb 的脱除率逐渐增加,当柠檬酸浓度为 0.1 mol/L 时,Pb 的脱除率为 54.55%,当柠檬酸浓度为 0.4 mol/L 时,Pb 的脱除率为 77.27%,继续增加柠檬酸浓度,Pb 的脱除率基本不再增加,说明 0.4 mol/L 是柠檬酸的饱和浓度。柠檬酸是一种低分子有机酸,也属于天然的螯合剂,一方面通过酸溶作用,提取了大部分可酸溶形态的铅,另一方面也能够通过其螯合作用,吸附一些其他形态的铅。柠檬酸对重金属污染土壤淋洗时,主要是去除可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化物结合态等形态。

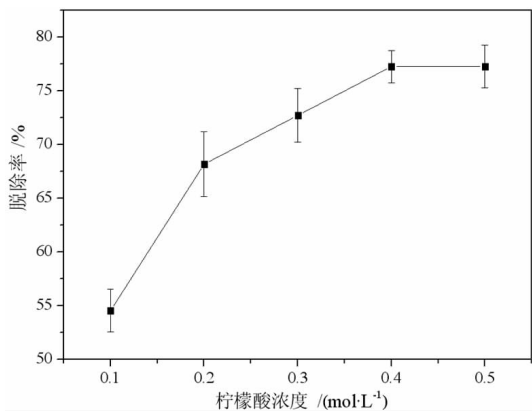


图 2 柠檬酸浓度对污染土壤中 Pb 的脱除率的影响
Fig. 2 Effect of citric acid concentrations on removal rate of lead in soils

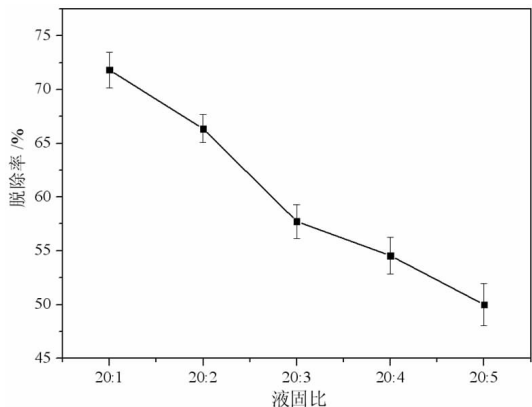


图 3 液固比对污染土壤中 Pb 的脱除率的影响
Fig. 3 Effect of liquid - solid ratio on removal rate of lead in soils

3.2 液固比对 Pb 去除率的影响

固定柠檬酸浓度为 0.4 mol/L、淋洗温度为 25 ℃、淋洗时间为 20 h,改变液固比进行试验,液固比对 Pb 去除率的影响规律见图 3。由图 3 可知,随着液固比的降低,污染土壤中 Pb 的脱除率逐渐降低,说明降低液固比不利于提高 Pb 的脱除率,但是较高的液固比不利于增加处理量,因此小型试验暂定液固比为 20 : 1 进行详细的试验。

3.3 淋洗温度对 Pb 去除率的影响

固定柠檬酸浓度为 0.4 mol/L、液固比为 20 : 1、淋洗时间为 20 h,改变淋洗温度进行试验,淋洗温度对 Pb 去除率的影响规律见图 4。由图 4 可知,随着淋洗温度的增加,污染土壤中 Pb 的脱除率呈逐渐增加趋势,但是增加幅度较小,说明适当增加淋洗温度有利于提高 Pb 的脱除率,但是一定程度上会增加处理成本,因此后续仅考虑在常温(25 ℃)下进行淋洗试验。

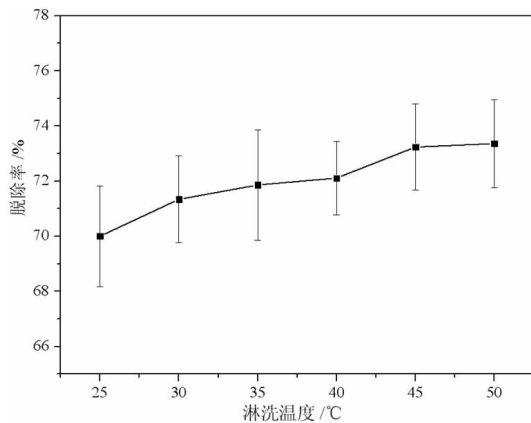


图 4 淋洗温度对污染土壤中 Pb 的脱除率的影响
Fig. 4 Effect of temperature on removal rate of lead in soils

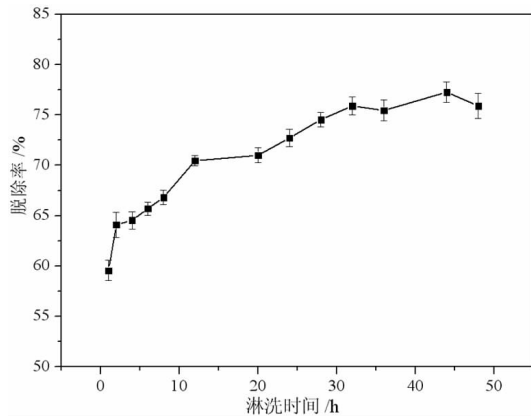


图 5 淋洗温度对污染土壤中 Pb 的脱除率的影响
Fig. 5 Effect of temperature on removal rate of lead in soils

3.4 淋洗时间对 Pb 去除率的影响

固定柠檬酸浓度为 0.4 mol/L、液固比为 20 : 1、淋洗温度为 25 ℃, 改变淋洗时间进行试验, 淋洗时间对 Pb 去除率的影响规律见图 5。由图 5 中可知, 污染土壤中 Pb 的脱除率与淋洗时间呈正相关关系, 但是前 12 h 反应速率相对较快, Pb 的脱除率可以达到 70.45%, 当淋洗时间达到 24 h 时, Pb 的脱除率基本达到平衡, 平衡时 Pb 的去除率为 72.73%, 再增加淋洗时间, Pb 的去除率增加幅度不大。

3.5 淋洗修复前后分析

最终确定淋洗修复的条件为: 在柠檬酸浓度为 0.4 mol/L、液固比为 20 : 1、淋洗温度为 25 ℃、淋洗时间为 24 h。土壤淋洗修复前后样品的粒度特性变化见图 6, 由图 6 可知, 淋洗修复后, 粒度特性曲线向左下方略有偏移, 说明粒度组成略有变细, 淋洗修复前后样品的 d_{50} 分别为 21.90 μm 和 18.90 μm 。粒度分析结果表明, 淋洗修复对土壤粒度组成影响不大, 即对土壤渗透性影响较小。图 7 为淋洗修复前后土样的 XRD 图谱, 由图 7 可以看出, 淋洗修复前后土壤样品的峰值没有明显的偏移和改变, 说明淋洗修复对土壤样品的矿物组成没有显著影响。表 5 显示了土壤淋洗修复前后部分主要元素的变化, 由表 5 可知, 淋洗修复后, C、Na、K 含量有所增加, 这是由于淋洗剂为碳链结构, 因此直接导致 C 含量有所增加; 淋洗修复后, N、Fe、Mg、P、Ca 等含量有所降低, 并且 P、Ca 的降低幅度较大, 可达 21.21% 和 48.39%, 这是由于在淋洗修复过程中, N 元素随水分进行流失, Fe、Mg、P、Ca 等与柠檬酸发生了化学反应, 导致含量有所降低, 这说明淋洗修复可能会造成部分土壤养分的流失。

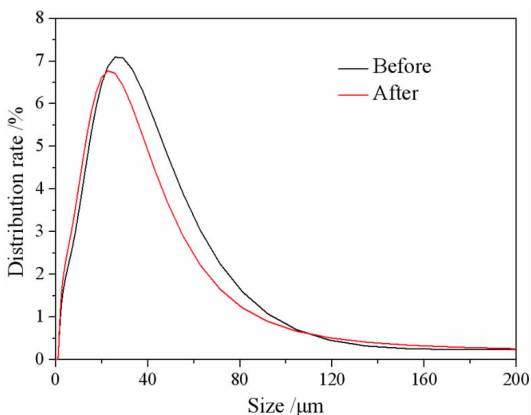


图 6 土壤样品淋洗修复前后粒度特性变化
Fig. 6 The size characteristic curve of the soil sample before or after washing treatment

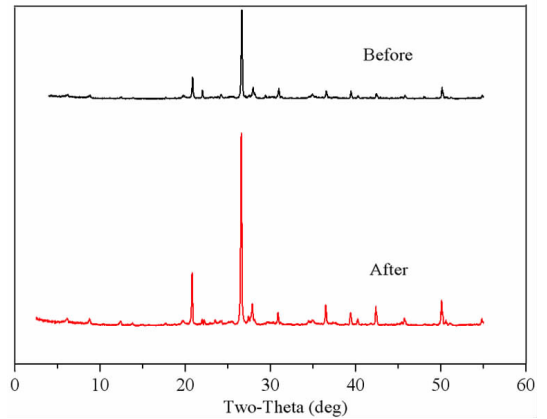


图 7 土壤淋洗前后 XRD 图谱
Fig. 7 XRD of the soil sample before or after washing treatment

表 5 土壤淋洗前后主要化学元素变化

Table 5 Chemical characteristics of soil sample before or after washing treatment

| 元素 | 淋洗前含量/% | 淋洗后含量/% | 变化率/% |
|----|---------|---------|--------|
| Pb | 2 290 | 624.48 | -72.73 |
| C | 1.86 | 2.08 | +11.83 |
| N | 0.0941 | 0.0883 | -6.12 |
| Fe | 3.38 | 3.28 | -2.96 |
| Mg | 1.37 | 1.22 | -10.95 |
| P | 0.066 | 0.052 | -21.21 |
| Ca | 2.17 | 1.12 | -48.39 |
| Na | 0.99 | 1.11 | +12.12 |
| K | 1.93 | 1.96 | +1.55 |

4 结论

(1) 污染土壤样品中的铅主要以 PbCO_3 的形式存在, 有利于淋洗修复。

(2) 试验范围内, 在柠檬酸浓度为 0.4 mol/L、液固比为 20 : 1、淋洗温度为 25 ℃、淋洗时间为 24 h 的条件下, Pb 的脱除率为 72.73%。

(3) 土壤淋洗修复后, 样品粒度组成略有变细, 样品的矿物组成基本没有变化, 土壤中部分养分的存在一定的流失。

参考文献:

- [1] Shahid, M., Khalid, S., etc. Heavy metal stress and crop productivity. In: Hakeem, K. R. (Ed.), Crop Production and Global Environmental Issues [J]. Springer International Publishing, 2015, 10. 1007/978-3-319-23162-4 (Chapter 1): 1-25.
- [2] Hsu, M. J., Selvaraj, etc. Taiwan's industrial heavy metal pollution threatens terrestrial biotas [J]. Environ. Pollut. 2006, 143, 327-334.
- [3] Ikenaka, Y., Nakayama, etc. Heavy metal contamination of soil and

- sediment Zambia [J]. Afr. J. Environ. Sci. Technol, 2010, 4, 729 - 739.
- [4] Sana Khalid, Muhammad Shahid, Nabeel Khan Niazi, etc. . A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils [J]. Journal of Geochemical Exploration. 2017, 182, 247 - 268.
- [5] Shahid, M., Arshad, M., Kaemmerer, M., etc. . Long - term field metal extraction by pelargonium: phytoextraction efficiency in relation to plant maturity [J]. Int. J. Phytoremediation, 2012b, 14, 493 - 505.
- [6] Shahid M., Dumat C., Aslam, M., etc Assessment of lead speciation by organic ligands using speciation models [J]. Chem. Speciat. Bioavailab. . 2012d, 24, 248 - 252.
- [7] Wu Y. J., Zhou H., Zou Z. J., etc. A three - year in - situ study on the persistence of a combined amendment (limestonesepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals [J]. Ecotoxicol. Environ. Saf, 2016, 130, 163 - 170.
- [8] Adelekan B. A., Abegunde K. D., Heavy metals contamination of soil and groundwater at automobile mechanic villages in Ibadan [J]. Nigeria. Int. J. Phys. Sci, 2011, 6, 1045 - 1058.
- [9] Sun Y., Xu Y., Xu Y., etc. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials [J]. Environ. Pollut. 2016, 208, 739 - 746.
- [10] Guo X., Wei Z., Wu Q., etc. Effect of soil washing with only chelators or combining with ferric chloride on soil heavy metal removal and phytoavailability: field experiments [J]. Chemosphere, 2016, 147, 412 - 419.
- [11] Beonguk Park, Younggyu Son. Ultrasonic and mechanical soil washing processes for the removal of heavy metals from soils [J]. Ultrasonics - Sonochemistry, 2017, 35, 640 - 645.
- [12] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 整合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染填土的淋洗修复 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1590 - 1597.
- [13] 李丹丹, 郝秀珍, 周东美. 柠檬酸土柱淋洗法去除污染土壤中 Cr 的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(10): 1999 - 2004.
- [14] 曹雪莹, 张莎娜, 谭长银, 等. 中南大型有色金属冶炼厂周边农田土壤重金属污染特征研究 [J]. 土壤, 2015, 47(01): 94 - 99.
- [15] 成永霞, 赵宗生, 王亚洲, 等. 河南省某铅冶炼厂附近农田土壤重金属污染特征 [J]. 土壤通报, 2014, 45(06): 1505 - 1510.

Remediation of Pb - polluted Soils around a Smelter in Henan Province by Oscillating Washing with Citric Acid

HUANG Yehao^{1,2}, SUN Jingmin^{1,2}, XU Jing^{1,2}, DOU Jinhui^{1,2}, LI Zhiwei^{1,2}, FANG Xuluo^{1,2}

1. Henan Province Rock & Minerals Testing Center, Zhengzhou 450012, Henan, China;

2. Mineral Processing and Bioengineering Technology Research Center of Henan Province, Zhengzhou 450012, Henan, China

Abstract: In this work, intermittent oscillating washing tests were conducted to remediate Pb - contaminated soils, which was collected from around a metallurgical industry in Henan province. The concentration of CA, liquid - solid ratio, leaching time and temperature were chosen to research the optimal conditions. The results indicated that the Pb removal rate was 72.73% with CA concentration of 0.4 mol/L, L/S = 10 : 1, washing temperature of 25 °C, washing time of 24 h. The results of physical and chemical properties analysis before and after soil remediation showed that the mineral composition of soil was basically unchanged, but the size composition of soil was slightly finer, and some nutrients in the soil were lost. This study provides reference for large - scale remediation of contaminated soils in the future.

Key words: Pb polluted soil; citric acid; intermittent oscillating washing; soil remedy; metallurgical industry

引用格式: 黄业豪, 孙景敏, 徐靖, 豆金辉, 李志伟. 柠檬酸淋洗修复河南某冶炼厂周边 Pb 污染土壤 [J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(4): 35 - 39.

Huang YH, Sun JM, Xu J, Dou JH, Li ZW and Fang XL. Remediation of Pb - polluted soils around a smelter in Henan province by oscillating washing with citric acid [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 35 - 39.