

Removal of Cadmium Ions from the Citric Acid Solution Using Garlic Waste

Lipu Yin, Kai Huang*

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing
Email: khuang@metall.ustb.edu.cn

Received: Nov. 15th, 2016; accepted: Dec. 3rd, 2016; published: Dec. 6th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Citric acid, as an ecofriendly reagent, can be used to wash the soil polluted by heavy metal ions effectively, and it is also concerned in the field of soil remediation. But how to remove heavy metal ions effectively in the leachate and make the citric acid solution be recycled and reused for soil washing, is rather critical in the soil washing process. The present study proposed a method of biosorption, which is used to remove Cd²⁺ in the soil washed wastewater. It uses saponified garlic peel (GP) gel as the adsorbent to remove Cd²⁺ in the artificial citric solution. The parameters were evaluated systematically including pH, reaction time, adsorbent dosage, citric concentration, coexisting ions, temperature and shaking speed, etc. Results show that adsorption reaches equilibrium within 60 minutes, and when pH is 4, adsorption efficiency is highest. With the increase of adsorbent dosage, adsorption efficiency was improved significantly, and the parameters including coexisting ions temperature and shaking speed have no significant effect. In addition, after several operations of adsorption and desorption, garlic peel gel still can remove Cd²⁺ effectively.

Keywords

Soil Washing, Citric Acid, Biosorption, Garlic Peel Gel, Recycling of Washing Effluent

大蒜废弃物吸附柠檬酸淋洗液中镉离子的研究

尹立普, 黄 凯*

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京
Email: khuang@metall.ustb.edu.cn

*通讯作者。

摘要

柠檬酸试剂对复合重金属污染土壤具有良好的洗脱效果, 兼之对环境友好等优点而在土壤修复领域备受关注。如何高效经济地脱除淋洗液中的重金属离子, 实现柠檬酸淋洗液的循环使用, 是土壤淋洗技术实用化过程中非常关键的问题。本文提出生物吸附的方法, 来实现对柠檬酸溶液介质中镉离子的脱除。具体采用了大蒜皮生物吸附剂, 对人工配制的柠檬酸溶液中镉离子的吸附脱除进行了实验考察, 包括溶液 pH、吸附时间、吸附剂用量、柠檬酸浓度、共存离子、搅拌速度、反应温度等实验参数对脱除效果的影响。实验结果表明60分钟内吸附可达平衡; pH为4时吸附效率最佳; 吸附剂用量增加, 吸附效率迅速升高; 反应温度、搅拌速度和共存干扰离子对吸附效果的影响不显著。吸附剂经过多次的吸附/解吸操作后, 还可以对镉离子具有良好的吸附效果。

关键词

土壤淋洗, 柠檬酸, 生物吸附剂, 大蒜废弃物, 洗水循环

1. 引言

过去 50 多年里, 全球大约有 2.2 万 t 的镉、93.9 万 t 的铜、78.3 万 t 的铅和 135.0 万 t 的锌被排放到环境中, 其中部分进入土壤, 使某些地区的土壤遭致污染[1]。中国农业部对污灌区的调查显示, 在约 140 万公顷的污灌区中, 有 64.8% 的土地遭受重金属污染, 其中轻度污染面积占 46.7%, 中度污染面积占 9.7%, 严重污染面积占 8.4% [2]。环保部与国土资源联合发布的《全国土壤污染调查公报》显示部分地区土壤污染严重, 就污染物超标而言, 镉、铅、汞、砷、铜、铬、锌、镍等重金属的超标率分别为 7.0%、1.5%、1.6%、2.7%、2.1%、1.1%、0.9%、4.8% [3]。目前, 全国每年受到重金属污染导致的粮食减产及污染相关损失至少 200 亿元[4]。重金属污染不仅污染土壤致使农作物减产甚至绝收, 还可以通过食物链迁移到动物、人体内, 严重危害动物、人体健康[5] [6] [7]。镉米、血铅、砷毒等重金属污染危害事件近年来常见诸报道[8] [9]。土壤重金属污染已经成为土壤污染中倍受关注的公共问题之一。

土壤淋洗法是能够实现土壤中重金属彻底脱除的技术之一, 即用淋洗液清洗污染土壤, 将土壤固相中的重金属污染物转移到液相中, 达到去除污染物的目的[10]。一般地, 淋洗剂多采用盐酸、氯化钙等无机化合物, 或 EDTA、DTPA 等人工螯合剂, 此外还有采用柠檬酸等天然有机酸[11] [12] [13] [14]。其中, 无机酸淋洗剂容易导致土壤的酸化、板结、盐碱化; 人工螯合剂具有一定毒害作用, 难以生物降解, 残留在土壤中容易造成持久性的二次污染[15] [16]。为此, 考虑与重金属离子配合作用稍弱的小分子有机酸作为重金属污染土壤的淋洗剂, 应该是较为合适的选择[17]。柠檬酸作为典型的小分子有机酸淋洗剂, 对复合重金属的污染土壤具有较好的洗脱效果, 且可生物降解, 即使少量残留也不会造成严重污染, 是一种环境友好型的土壤淋洗剂[18]。然而, 采用淋洗法治理会消耗大量的柠檬酸试剂和水溶液, 淋洗液的高效、经济再生循环的可行性, 直接决定了土壤淋洗修复方法的经济性和实用性。为此, 我们提出采用生物吸附技术来直接脱除淋洗液中的重金属离子, 生物吸附是一种利用廉价的活性或灭活生物细胞吸附重金属离子的方法, 具有高效、便捷、经济、易操作等多方面优势[19] [20] [21] [22]。生物吸附较传统处理方法有很多优点, 如投资小, 效率好, 可重复使用, 无二次污染[23]。采用生物吸附的方法来实现淋洗液中重金属离子的快速脱除, 使柠檬酸淋洗剂能在重金属污染治理中的高效、经济的再生循环应用, 从而

可望显著降低土壤淋洗法的成本, 使淋洗法成为真正可工程化操作实施的好技术。本论文工作将对人工配制的含镉柠檬酸溶液进行生物吸附脱镉实验考察。

2. 实验方法

2.1. 试剂与仪器

主要的试验试剂与仪器如表 1、表 2 所示。

2.2. 金属离子浓度分析及吸附脱除效果评价方法

采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP)来检测溶液中金属离子的浓度。其检测原理: 利用等离子体激发出光源, 使试样汽化, 然后分解或离解成原子状态, 从而进一步电解成离子状态。在光源中离子受到激发发光, 光谱仪将光源发射的光按波长排列成光谱, 然后检测发射光的强度, 从而得到元素的含量。

吸附效率 A% 和吸附容量 Q 的计算公式

$$A\% = (C_i - C_e) / C_i \times 100$$

$$Q = (C_i - C_e) \times V / W$$

式中 C_i 和 C_e 分别是溶液中 Cd^{2+} 起始浓度和吸附达平衡后的浓度, 单位为 mg/L, W 为吸附剂的质量, 单位为 mg; V 为目标溶液的体积, 单位为 ml。

2.3. 生物吸附剂颗粒的制备

经粉碎后的大蒜皮废弃物先后用自来水和去离子水清洗, 除去杂质后, 加入一定量的去离子水(固液比为 1:2), 得到大蒜废弃物悬浮液。用某混合化学溶液对其进行改性, 室温搅拌反应 24 h, 随后用蒸馏水反复洗涤抽滤至滤出液 pH 为中性, 于 60℃ 鼓风干燥箱中烘干, 烘干时间为 24 h 以上, 得到化学改性大蒜皮生物吸附剂。

2.4. 重金属离子摇床吸附实验

用蒸馏水配置一定浓度的柠檬酸和硝酸镉混合溶液, 作为模拟的土壤淋洗溶液。将筛分好的大蒜废弃物生物吸附剂(40~50 目)与模拟溶液混合置于锥形瓶中, 放置在恒温震荡箱里进行反应。通过控制吸附时间、溶液的 pH、柠檬酸浓度、吸附剂质量、搅拌速度等实验条件, 并经过结果分析得出最佳的吸附条件。

3. 结果与讨论

3.1. 反应时间对吸附效果的影响

研究吸附时间对大蒜废弃物对吸附重金属离子的影响, 从而找出达到吸附平衡的时间点。配置一定条件的模拟溶液, 量取 30 ml 的溶液置于锥形瓶中(规格为 50 ml)并加入一定量的生物吸附剂。将锥形瓶置于振荡箱中进行反应, 并于不同的吸附时间间隔内取出锥形瓶。反应完毕, 取滤液用来测量吸附后溶液中重金属镉的浓度, 并计算出不同吸附时间的吸附效率, 其结果如图 1 所示。

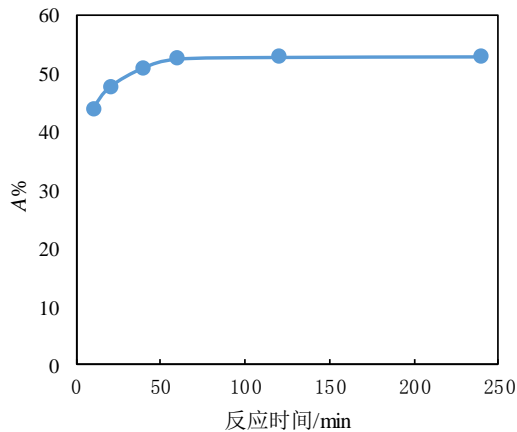
从图 1 中可以得出随着时间的延长, 吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附效率不断增加, 在约 60 min 时, 随着吸附时间的进一步延长, 吸附效率保持在一个固定值, 表明此时吸附达到平衡。实际上, 只需 10 分钟, 即可达到平衡吸附率的 85%, 为此, 为了显著提高淋洗液的再生循环速度, 可以采取 10 分钟的吸附操作时间。该吸附时间, 对于现实的土壤淋洗液中镉离子的吸附脱除具有较好的可操作性, 时间短, 利于快速实现土壤淋洗液的再生循环, 以提高大面积淋洗农田土壤的效率和缩短治理周期。

Table 1. Laboratory apparatus**表 1.** 实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电感耦合等离子体光谱仪	ICPE-9000	日本岛津公司
恒温振荡箱	BS-1E	常州国华电器有限公司
实验室 pH 计	PHSJ-3F	上海精科
磁力加热搅拌器	78-1	金坛市医疗器械厂
电子天平	AUY220	日本岛津公司
移液枪	GP18910	Dragon Laboratory Instruments Limited

Table 2. Reagents**表 2.** 试剂

试剂名称	化学式	纯度级别	生产厂家
四水合硝酸镉	$\text{CdNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
一水合柠檬酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
纯净水	H_2O	分析纯	自制
大蒜废弃物			山东莱芜
硝酸	HNO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司



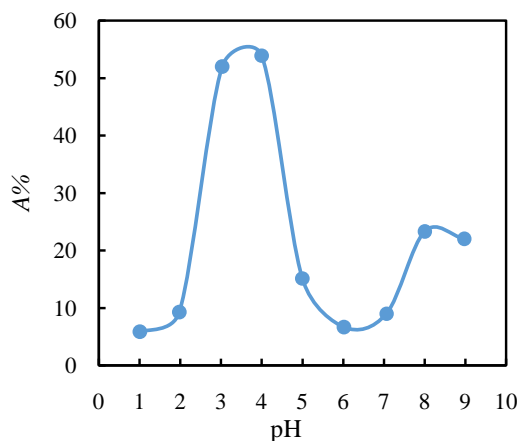
反应条件: 100 mg GP-gel, Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH = 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$

Figure 1. Effect of shaking time on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 1. 时间对吸附效果的影响

3.2. pH 的影响

pH 值是溶液反应的重要参数, 为了研究 pH 对吸附过程的影响, 在室温下, 将一定质量的吸附剂加入到含 Cd^{2+} 柠檬酸溶液中, 溶液体积为 30 ml, 调节 pH 值在 1~9 之间, 在恒温摇床里进行反应。待反应完毕, 测量吸附前后溶液中 Cd^{2+} 浓度, 整理数据如图 2 所示。



反应条件: 100 mg GP-gel, Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25, 反应时间 60 min

Figure 2. Effect of pH on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 2. pH 对吸附效果的影响

由图可见, 溶液 pH 值对吸附过程有着显著影响, 随着 pH 值的升高, 吸附效率也越高, 当 $\text{pH} = 3\sim 4$ 时, 吸附效率达到最大, 之后吸附效果随着 pH 的变化下降明显。在 pH 小于 3 时, 酸性较强, 吸附率偏低, 则可归结于溶液中较高的 H^+ 浓度竞争吸附的缘故; 而在 pH 大于 4 以后, 随着溶液 pH 值升高, 吸附率迅猛下降, 则可归结于柠檬酸根与镉离子之间的络合阴离子作用力加强, 大蒜废弃物要实现对络合阴离子的吸附, 则吸附剂颗粒表面的阴离子功能团 $-\text{COO}^-$ 与络合阴离子之间强烈的静电相斥, 致使络合阴离子难以靠近吸附剂颗粒表面, 自然难以被有效吸附, 而使得吸附效率显著受抑。

3.3. 溶液柠檬酸浓度对吸附效果的影响

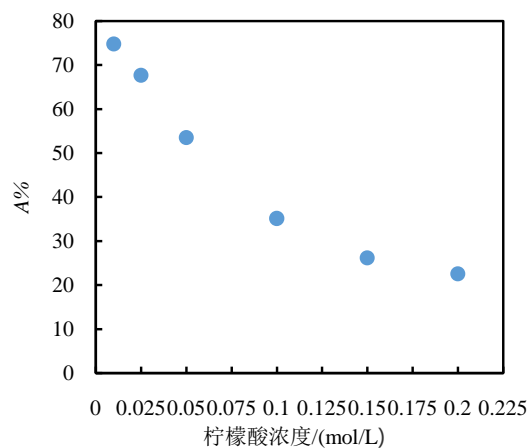
柠檬酸浓度不仅对重金属污染土壤的淋洗效果有着直接影响, 同时对生物吸附效果有着明显的作用。本组实验通过调节柠檬酸的浓度来研究吸附效果的作用, 调整好反应条件, 将配置好的模拟溶液放置在恒温箱里进行反应。检测分析结果如图 3 所示。可见, 随着柠檬酸浓度的升高, 吸附剂对镉离子的吸附效率迅速下降。文献报道了柠檬酸淋洗土壤中重金属效果, 考虑到淋洗效果以及柠檬酸试剂的消耗, 所确定的柠檬酸浓度在 0.01 mol/L 到 0.10 mol/L 之间[24], 结合本研究测定的吸附效果, 如果综合考虑化学淋洗和生物吸附两个方面的效率, 柠檬酸浓度可选取为 0.05 mol/L, 则能同时满足淋洗和吸附脱除效果。

3.4. 吸附容量测定

为探讨大蒜废弃物生物废弃物的吸附容量问题, 将对不同镉离子浓度的柠檬酸溶液放置在恒温振荡箱里进行吸附实验, 检测并整理结果如图 4 所示。由图可以看出, 随着 Cd^{2+} 浓度的增加, 吸附容量明显升高, 吸附容量达到 50 mg/g 的时候趋于平衡。

3.5. 温度对吸附效率的影响

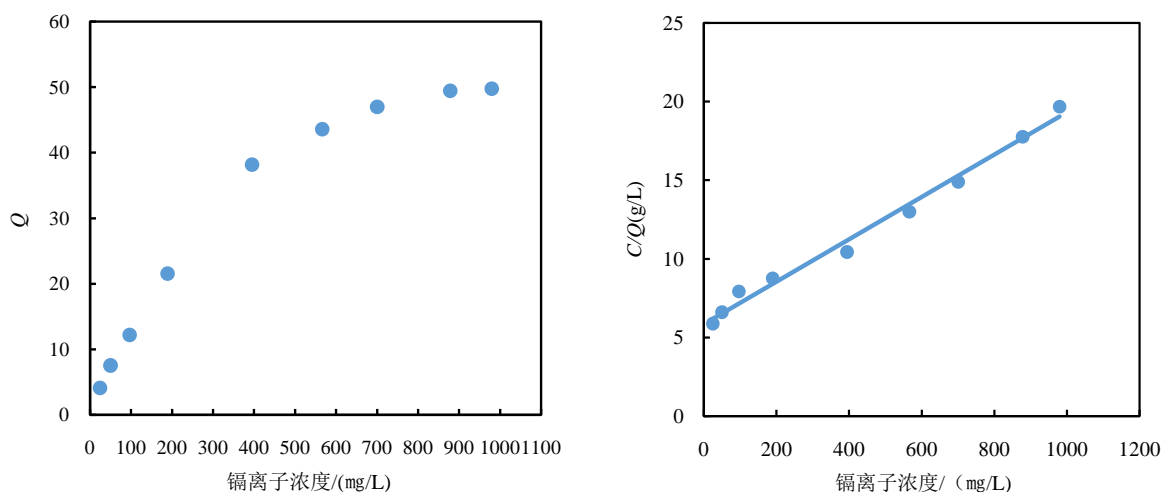
为研究反应温度对吸附过程的影响, 本组实验将 30 mL 的混合模拟溶液置于恒温振荡箱中, 分别调节恒温箱的温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 进行反应, 检测并整理实验结果。如图 5 所示可以得出, 温度对反应过程的影响不明显, 吸附效率几乎不变, 也就是说该吸附过程对温度的变化并不敏感, 吸附过程的表现活化能很小, 由此可推定该吸附反应过程主要受到物理扩散步骤限制。



反应条件: 100 mg GP-gel, Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

Figure 3. Effect of citric concentration on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 3. 柠檬酸浓度对吸附效果的影响



反应条件: 100 mg GP-gel, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, 溶液体积 30 ml, pH 为 4, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

Figure 4. Discussion of concentration on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

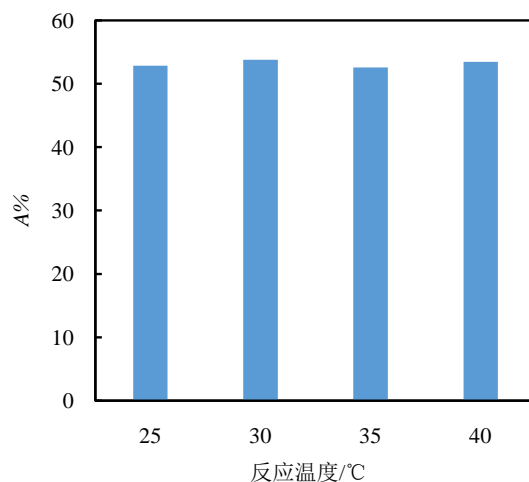
图 4. 大蒜废弃物吸附剂对柠檬酸共存条件下镉离子吸附容量问题的讨论(左图)

3.6. 摇床速度对吸附效率的影响

本组实验将讨论摇床速度对吸附过程的影响, 将加入吸附剂的重金属模拟溶液置于恒温振荡箱中, 调节摇床的速度分别为 50、100、150、200、250 r/min, 让其进行充分反应, 得出不同实验结果, 如图 6 所示。从图中可以看出随着摇晃速度的变大, 吸附剂在溶液中的吸附效率逐渐增高, 当转速达到 150 r/min 时, 随着转速继续增大, 吸附效率变化不再明显。显然, 这个结果跟前述之温度的影响是一致的, 反映出了吸附过程受扩散步骤限制, 因此在一定范围内加快振荡速度有利于扩散吸附过程。

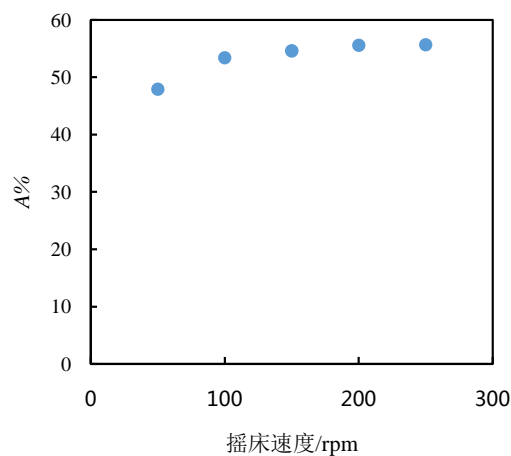
3.7. 吸附剂添加量对吸附效果的影响

为研究大蒜废弃物吸附剂用量对吸附 Cd^{2+} 影响, 分别称取已知不同质量的吸附剂对重金属溶液进行



反应条件: 100 mg GP-gel, Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, pH = 4, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25°C, 反应时间 60 min

Figure 5. Effect of shaking temperature on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel
图 5. 温度对吸附效率的影响



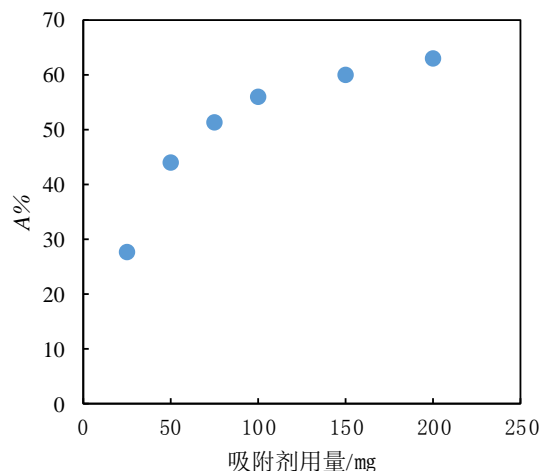
反应条件: 100 mg GP-gel, Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 反应温度 25°C, 反应时间 60 min

Figure 6. Effect of shaking speed on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel
图 6. 摇床速度对吸附效率的影响

吸附实验, 检测并整理结果如图 7 所示。由图可知, 随着吸附剂用量的增加, 吸附效率不断增加, 当吸附剂用量增大到 100 mg 时, 吸附剂用量的增加对吸附效果的影响变化不再显著。由吸附曲线的趋势可见, 即使增加吸附剂的用量到很高的程度, 也不能实现镉离子的 100% 吸附脱除, 这意味着大蒜废弃物吸附剂对镉离子的吸附是有一定限度的。一味地通过增加吸附剂用量意图达到更高效率的镉离子脱除, 并不能够很好的实现, 应该寻找别的途径和方案, 比如优化吸附剂的活性、增加吸附次数等方式。

3.8. 吸附材料尺寸大小对吸附效果的影响

为研究不同颗粒尺寸的吸附剂对重金属溶液的吸附规律, 现用筛分出七种不同粒径的吸附材料在相



反应条件: Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 摇床速度为 150 r/min, 反应时间 60 min

Figure 7. Effect of gel mass on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 7. 吸附剂添加量对吸附效率的影响

同条件下进行吸附反应, 其结果如图 8 所示, 随着吸附剂颗粒尺寸变大, 吸附效率逐渐降低。但是下降的程度并不大, 800 μm 粗颗粒的大蒜废弃物吸附剂比 80 μm 细颗粒的吸附剂粒度大 10 倍, 可是对镉离子的吸附效率仅仅下降了 10% 而已。这个结果意味着, 大蒜废弃物吸附剂颗粒很可能是多空状的微观结构, 对镉离子在其表面积内部微孔中的扩散、渗透、吸附并不造成严重障碍, 才会呈现出以上吸附规律。

3.9. 溶液共存阳离子对吸附效率的影响

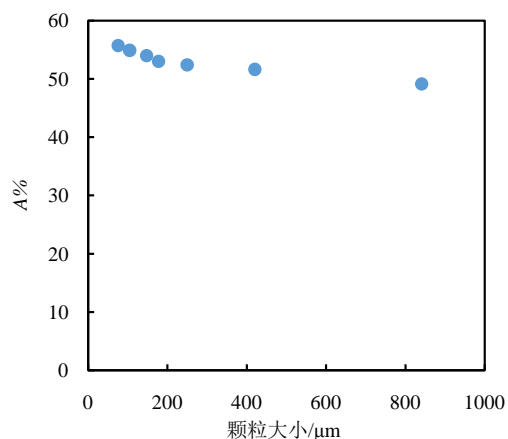
土壤淋洗液往往是多离子的复杂体系, 典型土壤成分构成的金属元素有 Mg、Ca、Fe、Al; 常见的污染也往往是多元重金属元素的复合参与, 如 Ni、Pb、Cu 和 Zn 等同时都有。研究溶液中共存阳离子对大蒜废弃物生物材料对溶液中重金属 Cd^{2+} 的吸附效果, 将很有意义。具体地, 依次将土壤金属元素和重金属元素所对应的硝酸盐加入到模拟混合溶液中, 其中调节土壤构成金属元素的浓度为 0.01 mol/L, 复合重金属元素的浓度为 20 mg/L, 而后用生物吸附剂对其进行吸附实验, 检测整理得出如图 9 实验结果。由图表可看出, 土壤金属元素和重金属元素对吸附铅离子不显示出任何优先的吸附竞争性, 对铅离子的吸附行为几乎没有影响, 大蒜皮生物吸附剂仍可保留对铅离子较高的吸附效率。

3.10. 溶液共存阴离子对吸附效率的影响

土壤淋洗液中往往含有多种阴离子, 其中典型的阴离子有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} , 现将其所对应的钠盐依次加入到模拟的混合溶液中, 调节其浓度为 0.01 mol/L, 然后置于恒温振荡箱里进行反应。检测整理得出如图 10 实验结果。由图可以看出, 所加 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的溶液结果和空白对照结果相近, 对吸附效果基本不影响。 SiO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的溶液吸附效率有一定程度的下降, 原因是阴离子在反应过程中使溶液 pH 改变, 溶液 pH 的改变势必会影响吸附剂的吸附性能, 从而降低了吸附效果, 具体情况请参考 3.2。

3.11. 吸附剂的反复使用对吸附效果的影响

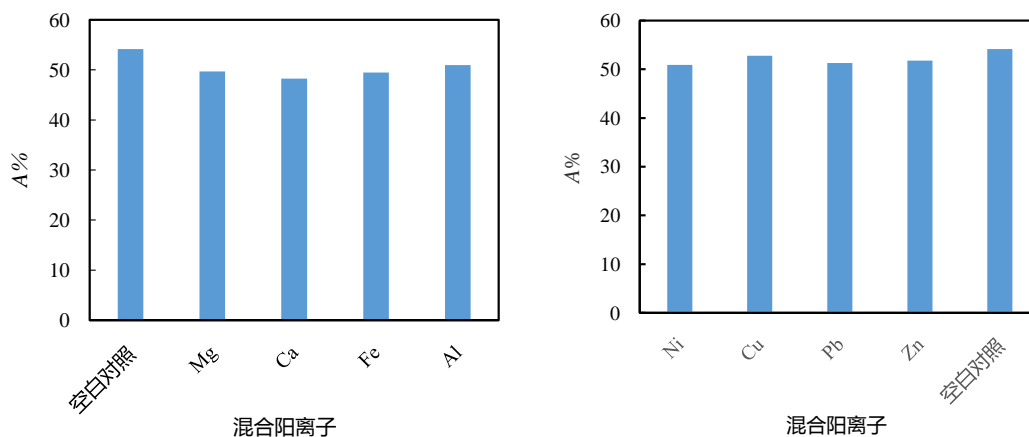
为了验证吸附剂反复使用时吸附重金属的效果, 将对吸附模拟溶液中重金属的吸附剂过滤后放在 30



反应条件: Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

Figure 8. Effect of size of GP on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 8. 大蒜废弃物吸附剂颗粒大小对吸附效率的影响



反应条件: Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

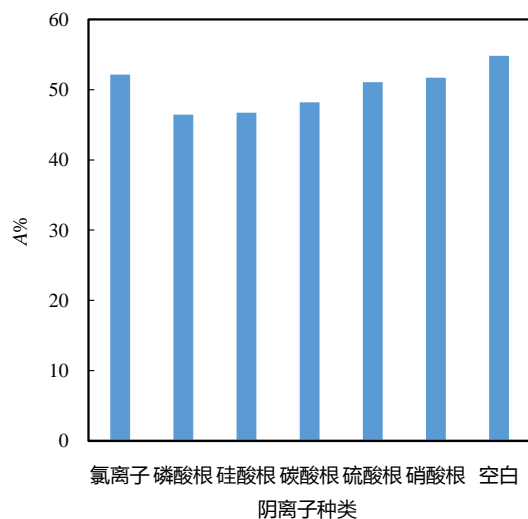
Figure 9. Effect of coexisting cations on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 9. 共存金属阳离子对吸附效率的影响

ml 的硝酸溶液里进行酸浸 1 h, 设定酸洗溶液的 pH = 0.5, 酸洗完毕后, 将过滤清洗所得的吸附剂重新对重金属溶液进行吸附, 如此反复进行实验, 测试得出如图结果。从图 11 中可以看出吸附剂反复使用仍然有良好地吸附效果。

3.12. 真实土壤淋洗液中重金属 Cd^{2+} 吸附验证

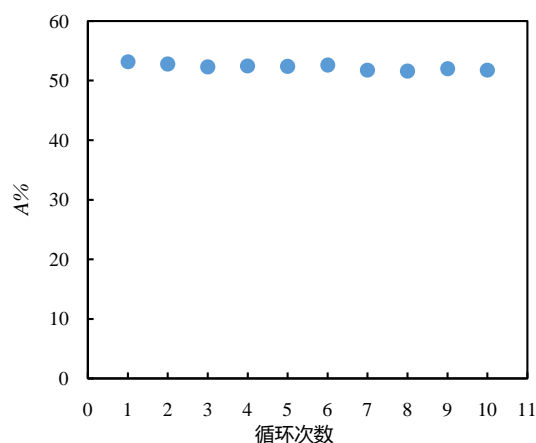
为验证吸附剂对真实土壤淋洗液中重金属的淋洗效果, 现称取 100 mg 土壤, 用 1000 ml 浓度为 0.05 mol/L 的柠檬酸溶液对其进行淋洗 2 小时, 沉淀过滤, 用所得清液配置成 20 mg/L 的含铅离子溶液, 如图 12 所示。选取不同质量的吸附剂为变量, 置于振荡箱中进行反应一小时, 其结果如图 13。可见, 由于土壤成分复杂, 所含离子种类繁多, 这都可能影响吸附剂最终吸附效果, 使得吸附效率有所降低。然而适当增加吸附剂用量, 可以使其脱除淋洗液中镉的效率在 60% 以上。



反应条件: Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

Figure 10. Effect of coexisting anionic on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

图 10. 共存阴离子对吸附效率的影响



反应条件: Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

Figure 11. Effect of times of adsorption on the adsorption percentage of cadmium ions onto garlic peel gel

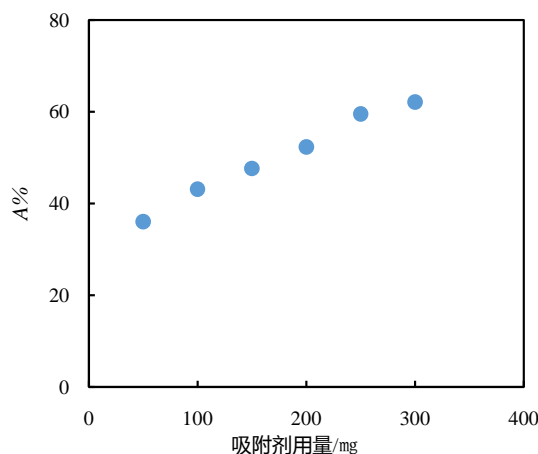
图 11. 大蒜废弃物吸附剂的反复使用次数对吸附效果的影响

3.13. 生物吸附治理土壤重金属污染流程图

基于以上的吸附结果, 我们拟定了一条针对重金属污染土壤的淋洗法治理修复工艺路线, 如图 14 所示。在该工艺路线当中, 用大约 0.05 mol/L 的柠檬酸水溶液对土壤中的重金属进行淋浸处理(该操作既可以在田间原位开展, 也可以将污染土壤挖掘转移到浸槽中的方式开展), 将土壤中的重金属(如镉)转移到水溶液中; 然后再将大蒜废弃物吸附剂颗粒物与含镉淋洗液进行接触、吸附(该操作既可以采用抛洒混合搅拌吸附方式, 也可以采用构筑吸附墙或吸附网的方式), 当然为了保证吸附脱除效果, 也可以多次、多



Figure 12. The soil eluent with cadmium
图 12. 含镉土壤淋洗液



反应条件: Cd^{2+} 浓度为 20 mg/L, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, pH 为 4, 溶液体积 30 ml, 吸附剂颗粒大小为 100 μm , 摇床速度为 150 r/min, 反应温度 25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 60 min

Figure 13. Effect of gel mass on the adsorption percentage of cadmium ions from the real soil washing water onto garlic peel gel

图 13. 大蒜废弃物吸附剂用量对真实土壤淋洗液中镉离子吸附效率的影响

级实施以上吸附方案; 吸附了重金属的大蒜废弃物吸附剂可以用稀酸将其中的重金属镉解吸回收浓集, 而吸附剂颗粒则可以用作下一次的吸附重金属操作使用; 而吸附净化处理过的柠檬酸淋洗液又恢复了淋洗能力(除了吸附损失微量柠檬酸, 其量几乎和镉离子浓度相上下, 还有少量残留在淋洗后的土壤中的柠檬酸损失量外), 可以用到下一块污染农田土壤的淋洗、脱除重金属。这样即可实现淋洗液的循环使用、大蒜废弃物吸附剂的循环使用从理论上讲, 这个过程中土壤被淋洗干净了, 而重金属被转移、浓缩、富集起来了, 淋洗液和吸附剂仅仅分别扮演了出色的“土壤中重金属搬运工”和“淋洗液中重金属搬运工”的角色, 两者搭配, 实现了全流程很好的衔接和顺行, 大大节约了土壤淋洗液的药剂成本、再生使用成本, 从而使得土壤淋洗技术的工程化大规模实施。

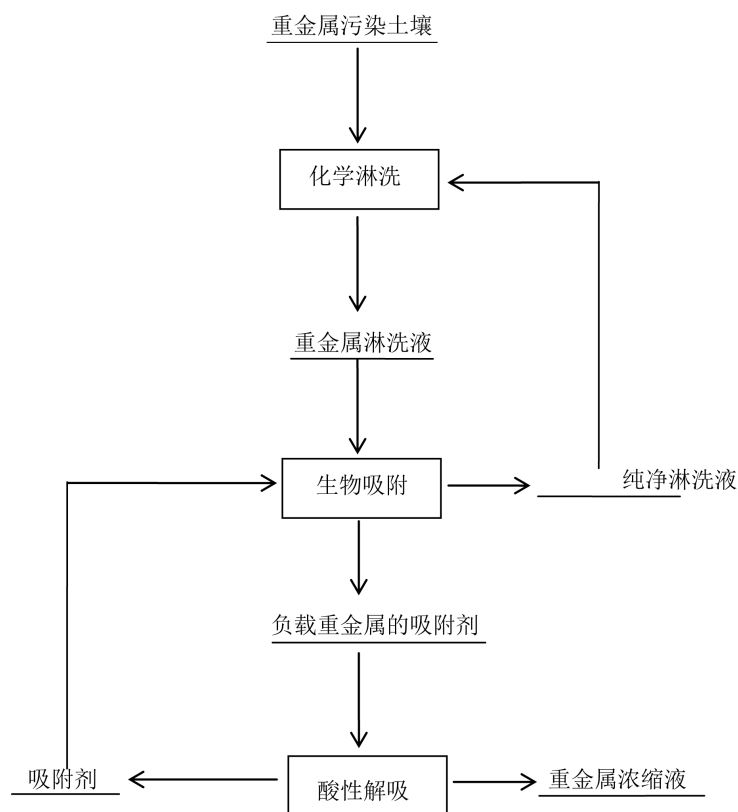


Figure 14. Remediation flowsheet of heavy metal contaminated soil by leaching coupled with adsorption process

图 14. 土壤中重金属淋洗-吸附循环再生-淋洗工艺技术路线图

4. 结论

柠檬酸作为淋洗剂对土壤重金属有着良好的洗脱效果, 大蒜废弃物生物吸附剂能够良好地吸附出化学淋洗剂柠檬酸中的重金属 Cd^{2+} , 整个过程可以良好的实现柠檬酸淋洗剂在土壤重金属污染治理中的循环使用, 高效且不存在二次污染。通过系统的实验研究, 推荐较优化的吸附过程的基本实验条件为: pH = 4, 柠檬酸浓度为 0.05 mol/L, 温度为 25°C, 搅拌速度 150 r/min, 吸附剂尺寸为 200 μm , 反应时间为 60 min。其中共存离子对吸附过程影响很小, 吸附容量可以达到 50 mg/g, 吸附效率随着吸附剂质量的增加逐渐升高, 但综合考虑吸附效率和吸附容量, 每 30 ml 反应溶液添加 100 mg 吸附剂。

基金项目

本课题受到北京市科委项目基金支持(题目: 大蒜废弃物生物质吸附材料治理重金属污染技术中试及产业化研究)。

参考文献 (References)

- [1] Singh, O.V., Labana, S., Pandey, G., *et al.* (2003) Phytoremediation: An Overview of Metallic Ion Decontamination from Soil. *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, **61**, 405-412.
<https://doi.org/10.1007/s00253-003-1244-4>
- [2] 高晓宁. 土壤重金属污染现状及修复技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2013(9): 229-231.
- [3] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014.

- [4] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染退化状况及防治对策[J]. 土壤, 2006, 38(5): 505-508.
- [5] 王秀丽, 徐建民, 谢正苗, 等. 重金属铜和锌污染对土壤环境质量生物学指标的影响[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2002, 28(2): 192-193.
- [6] 王存龙, 庞绪贵, 杨丽原, 等. 土壤重金属生态危害评价: 以典型金矿区为例[J]. 地球化学, 2013(6): 557-566.
- [7] 周明冬, 秦晓辉, 候洪, 苏海英. 农田土壤重金属的危害及防控措施[J]. 环境与可持续发展, 2014(2): 57-58.
- [8] 陈晓杰, 何政伟. 基于模糊综合评价的土壤环境质量研究: 以九龙县里伍铜矿区为例[J]. 水土保持研究, 2012, 19(1): 130-133.
- [9] 杨军, 陈同斌, 雷梅, 等. 北京市再生水灌溉对土壤、农作物的重金属污染风险[J]. 自然资源学报, 2011, 26(2): 209-217.
- [10] Dermont, G., Bergeron, M. and Mercier, G. (2008) Soil Washing for Metal Removal: A Review of Physical/Chemical Technologies and Field Applications. *Journal of Hazardous Materials*, **15**, 1-31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.043>
- [11] Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D. and Protonotarios, V. (2006) Washing as a Remediation Technology Applicable in Soils Heavily Polluted by Mining-Metallurgical Activities. *Chemosphere*, **63**, 1632-1640. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.015>
- [12] 赵娜, 崔岩山, 付彘, 等. 乙二胺四乙酸(EDTA)和乙二胺二琥珀酸(EDDS)对污染土壤中 Cd, Pb 的浸提效果及其风险评估[J]. 环境化学, 2011, 30(05): 958-963.
- [13] Jelusic, M. and Lestan, D. (2014) Effect of EDTA Washing of Metal Polluted Garden Soils. *Science of the Total Environment*, **457**, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.049>
- [14] Zou, Z.L., Qiu, R.L., Zhang, W.H., et al. (2008) The Study of Operating Variables in Soil Washing with EDTA. *Environmental Pollution*, **157**, 229-236. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.07.009>
- [15] 罗冰, 张清东. 柠檬酸浸出土壤中铜, 锌的优化设计[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3629-3634.
- [16] 雷鸣, 田中干也, 廖柏寒, 等. 硫化物沉淀法处理含 EDTA 的重金属废水[J]. 环境科学研究, 2008, 21(01): 150-154.
- [17] 李玉双, 胡晓钧, 宋雪英, 等. 柠檬酸对重金属污染土壤的淋洗修复效果与机理[J]. 沈阳大学学报, 2012, 24(2): 6-9.
- [18] Zeng, Q.R., Sauve, S., Allen, H.E. and Hendershot, W.H. (2005) Recycling EDTA Solutions Used to Remediate Metal-Polluted Soils. *Environmental Pollution*, **133**, 225-231. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.06.006>
- [19] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. 环境科学学报, 2010, 30(4): 673-701.
- [20] 梁莎, 冯宁川, 郭学益. 生物吸附法处理重金属废水研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 13-17.
- [21] Ahluwalia, S.S. and Goyal, D. (2007) Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater. *Bioresour. Technology*, **98**, 2243-2257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>
- [22] 李思, 章宇飞, 张金辉, 等. 改性材料吸附处理重金属废水的研究进展[J]. 当代化工, 2013(8): 1093-1096.
- [23] 严素定. 废水重金属的生物吸附研究进展[J]. 上海化工, 2007, 32(6): 1-5.
- [24] 许超, 夏北城, 林颖. 柠檬酸对中低污染土壤中重金属的淋洗动力学[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 507-510.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org