

Study on the Repair of Heavy Metal Pollution in Clay by Citric Acid Leaching

Jiajia Xiang

Shanghai Municipal Engineering Design & Research Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai
Email: xiangjiajia@smedi.com

Received: Mar. 9th, 2020; accepted: Mar. 27th, 2020; published: Apr. 3rd, 2020

Abstract

Soil heavy metal pollution is becoming more and more serious and leaching repair technology has become a hot topic. Heavy metal pollutants in clay were washed with citric acid. The effects of leaching agent concentration, solid-liquid ratio and leaching time on the removal efficiency of Cu, Zn, Ni, Pb and As were studied by shock leaching. The results showed that citric acid had a certain leaching effect on heavy metals in clay, and the removal capacity of complex heavy metals was $Cu > Zn > Ni > Pb > As$. Cu and Ni were greatly affected by the concentration of leaching agent. The solid-liquid ratio affects the leaching effect by affecting the dispersion of clay particles. The rapid reaction stage of citric acid to heavy metals was all within 40 min and the elution equilibrium was reached at 180 min. The increase of porosity and organic matter content after citric acid leaching was beneficial to the growth and reproduction of microorganisms in the process of soil reuse.

Keywords

Citric Acid, Clay, Leaching, Soil Remediation

柠檬酸淋洗修复黏性土壤重金属污染研究

向甲甲

上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海
Email: xiangjiajia@smedi.com

收稿日期: 2020年3月9日; 录用日期: 2020年3月27日; 发布日期: 2020年4月3日

摘要

土壤重金属污染日益严重, 淋洗修复技术成为研究的热点。以柠檬酸淋洗黏性土壤重金属污染物, 采用

震荡淋洗法研究淋洗剂浓度、固液比、淋洗时间对Cu、Zn、Ni、Pb、As去除效果的影响,分析淋洗前后土壤基本理化性质的变化。结果表明:柠檬酸对黏性土壤重金属具有一定的淋洗效果,对复合重金属的去除能力依次为Cu > Zn > Ni > Pb > As; Cu和Ni受淋洗剂浓度影响较大;固液比通过影响黏土颗粒分散而影响淋洗效果;柠檬酸对重金属的快速反应阶段均在40 min内,在180 min达到淋洗平衡;柠檬酸淋洗后的黏性土壤孔隙率、有机质含量升高有利于土壤再利用过程中微生物的生长及繁衍。

关键词

柠檬酸,黏性土,淋洗,土壤修复

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

2014年环境保护部和国土资源部发布的《全国土壤污染状况调查公报》[1]显示,我国土壤污染类型以镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍等重金属污染为主。重金属污染土壤的治理刻不容缓,其治理技术也成为当前环境领域关注的焦点问题之一。常用的重金属污染土壤修复技术主要有固化稳定化、土壤淋洗等。固化稳定化技术虽是国内目前重金属污染场地治理中最常用的技术,但其仍有一定局限性,根本原因在于:1) 重金属污染物风险未彻底清除,需对固化稳定化后土壤的长期稳定性及环境安全性进行评估;2) 随着我国需要固化稳定化修复的土方量增加,可以利用的填埋场地越来越少,限制了固化稳定化技术的应用。土壤淋洗修复技术是采用物理分离或化学浸提等手段,通过添加水或合适的增效剂,分离重污染土壤组分或使污染物从土壤相转移到液相的技术。土壤淋洗修复技术可以有效地减少污染土壤的处理量,实现减量化;同时可快速将重金属污染物从土壤中移除,短时间内完成高浓度污染土壤的治理,修复后土壤可再利用,成为重金属污染土壤修复技术研究的热点。选择合适的化学淋洗剂是土壤淋洗技术的关键步骤,目前常用淋洗剂有人工螯合剂、自然螯合剂、无机淋洗剂和表面活性剂4大类[2]。柠檬酸是一种绿色自然螯合剂,对重金属有较好的清除能力,酸性温和,生物降解性好,对环境没有污染,可用于对土壤中重金属活化,促进植物对重金属的富集[3]。

国内外学者已经开展大量关于某类淋洗剂或复合淋洗剂对单一重金属污染土壤的淋洗特征及优化条件研究[4] [5] [6],而对于渗透性差的黏性土壤复合重金属污染淋洗修复研究还比较困乏。因此,本研究选取柠檬酸绿色淋洗剂从浓度影响、固液配比、淋洗时间和土壤理化性质4个方面探究其对黏性土壤铜、镍、锌、铅、砷5种重金属淋洗效果,为重金属污染土壤修复工程提供科学依据。

2. 材料与方方法

2.1. 实验材料

供试土样选用上海市某重金属污染地块土壤,基本理化性质见表1,分析方法为《土工试验方法标准》(GB/T50123-2019),其中黏性土壤含量高于85%,取样深度为30~50 cm (0~20 cm多为建筑垃圾),自然风干后剔除石子水泥块等杂物,过100目筛(0.15 mm),密封干燥保持。

供试试剂为分析纯柠檬酸一水合物,实验用水为去离子水。

Table 1. Basic physical and chemical parameters of soil samples**表 1.** 供试土样基本理化参数

理化参数	值	
粒径分布	0.15~0.075 mm	12.3%
	0.075~0.005 mm	62.7%
	<0.005 mm	25.0%
pH	8.2	
密度	1.96 g/cm ³	
容重	19.2 kN/m ³	
颗粒密度	2.73 g/cm ³	
孔隙率	44.1%	
渗透系数(K _v)	4.59 × 10 ⁻⁶ cm/s	
渗透系数(K _H)	5.91 × 10 ⁻⁶ cm/s	
有机质含量	5.55%	

2.2. 土壤污染特征

实验土样重金属污染物为铜、镍、锌、铅、砷，最大污染浓度为 30,660 mg/kg (铜)，黏土(粒径<0.075)中重金属污染物约占 80%，重金属污染浓度及分布见表 2。重金属的形态分布分析采用 Tessier 等[7]的五步分析方法(见表 3)。

Table 2. Contamination concentration of heavy metals in soil samples**表 2.** 供试土样重金属污染浓度

	重金属污染物				
	铜	镍	锌	铅	砷
污染浓度(mg/kg)	30,660	293	36,840	3015	312.2
黏土中重金属占比(%)	80.41	80.63	80.85	88.30	83.57

Table 3. Distribution and extraction methods of heavy metal morphology**表 3.** 重金属形态分布及提取方法

重金属形态	提取条件
可交换态	1 mol/L Mg(NO ₃) ₂ (pH 7.0)
碳酸盐结合态	1 mol/L NH ₄ Ac (pH 5.0)
铁-锰氧化物结合态	0.04 mol/L NH ₂ OH·HCl (pH 2.0)
有机质及硫化物结合态	30% H ₂ O ₂ ; 0.02 mol/L HNO ₃
残渣态	浓硝酸和高氯酸

土样重金属污染物主要形态分布情况：铜(铁锰氧化结合态 41%)、镍(残渣态 35%)、锌(残渣态 37%)、铅(铁锰氧化结合态 45%)、砷(铁锰氧化结合态 30%)，形态分布情况见图 1。

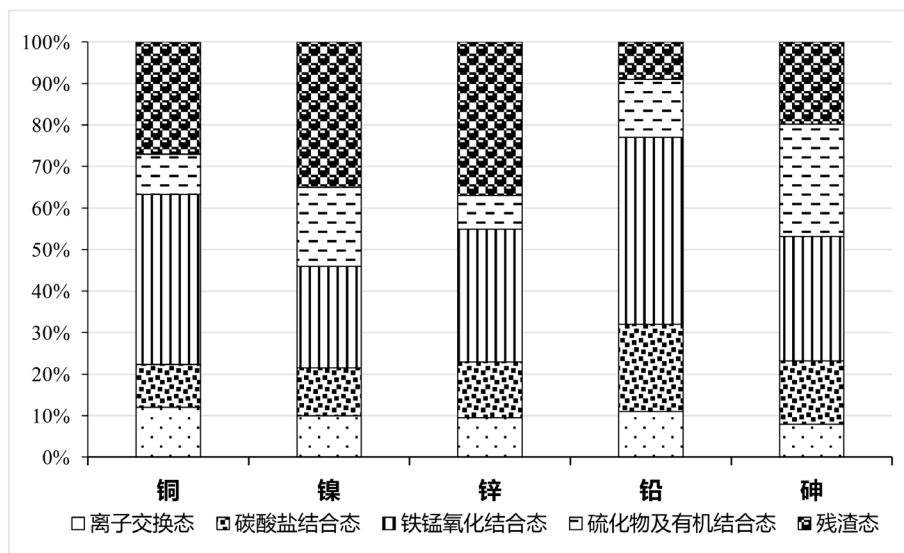


Figure 1. Morphological distribution of heavy metal pollutants

图 1. 重金属污染物形态分布

2.3. 淋洗剂浓度对复合重金属的去除效果影响

分别取 4 g 土壤于若干 50 mL 塑料离心管中。配制摩尔浓度为 0.5 mol/L、1.0 mol/L 和 2.0 mol/L 的柠檬酸水溶液。将淋洗剂以液固比 10:1 (v/w) 分别添加至离心管中，将离心管置于恒温培养振荡器中，室温下(20℃)以 200 r/min 水平振荡 24 h。振荡完毕后，将样品置于离心机中，以 4000 r/min 离心 10 min，取上清液，过 0.45 μm 微孔滤膜后，测定重金属质量浓度。

2.4. 固液比对淋洗效果的影响

分别取 4 g 土壤于若干 50 mL 塑料离心管中。根据实验 1.3 实验结果，采用 1.0 mol/L 的柠檬酸作为淋洗剂。将淋洗剂分别以液固比 3:1 (v/w)、5:1 (v/w)、10:1 (v/w) 加入到离心管中，将离心管置于恒温培养振荡器中，室温下(20℃)以 200 r/min 水平振荡 24 h。振荡完毕后，将样品置于离心机中，以 4000 r/min 离心 10 min，取上清液，过 0.45 μm 微孔滤膜后，测定重金属质量浓度。

2.5. 淋洗时间对淋洗效果的影响

分别取 4 g 土壤于若干 50 mL 塑料离心管中。根据实验 1.4 实验结果，采用 1.0 mol/L 的柠檬酸作为淋洗剂，将混合液以液固比 5:1 (v/w) 加入到离心管中，将离心管置于恒温培养振荡器中，室温下(20℃)以 200 r/min 分别水平振荡 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min、120 min、180 min、240 min。振荡完毕后，将样品置于离心机中，以 4000 r/min 离心 10 min，取上清液，过 0.45 μm 微孔滤膜后，测定重金属质量浓度。

3. 结果与讨论

3.1. 淋洗剂浓度对复合重金属的去除效果影响

重金属去除效率受淋洗剂浓度的影响如图 2 所示，铜、镍两种重金属去除效果受淋洗剂浓度影响比较大，柠檬酸浓度从 0.5 mol/L 升高到 2 mol/L，铜的去除率由 60% 提高到 87%，镍的去除率从 43% 提高到 70%。锌、铅、砷去除效果受柠檬酸浓度的影响较小，其中柠檬酸浓度从 0.5 mol/L 升高到 1 mol/L 砷的去除率反

而降低。总体来看,随着柠檬酸浓度升高,重金属的去除率增大,当浓度由 1 mol/L 升高到 2 mol/L,淋洗去除率增加趋于平缓。1 mol 柠檬酸对铜、镍、锌具有较好的淋洗效果(去除率>65%),对铅和砷的去除效果不佳,去除率分布为 57%和 46%,可能由于柠檬酸对铅的络合作用较弱[8]以及在酸性条件下砷趋向于稳定形态转化[9]。淋洗机理主要为:柠檬酸进入土壤后释放 H^+ , 占据土壤颗粒表面活性吸附位点,与重金属竞争位点,从而导致其从土壤颗粒表面解吸[10];柠檬酸进入土壤后会通过羧基和羟基等官能团与重金属形成有机金属络合物,抑制了重金属在土壤颗粒表面的吸附[11]。因此,随着柠檬酸浓度的增大,输入土壤中的 H^+ 和有机配体数量增多,土壤中重金属的淋洗效率明显提高,淋洗效率与酸性呈正相关。从淋洗前土壤重金属形态分布(Cu, 残渣态 28%)可以得到一定浓度的柠檬酸对残渣态的铜等重金也具有一定的淋洗效果(Cu, 去除率 87%),可能由于柠檬酸对土壤中重金属形态转化的具有一定影响[12]。

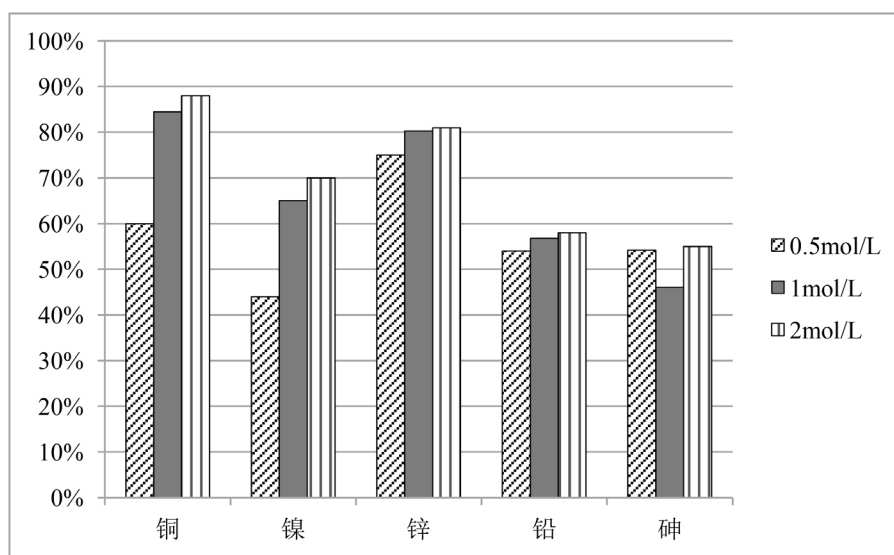


Figure 2. The influence of the concentration of leaching agent on the removal rate of heavy metals
图 2. 淋洗剂浓度对重金属去除率的影响

3.2. 固液比对淋洗效果的影响

黏性土壤粒径小、渗透性低、重金属吸附作用强,淋洗过程黏土容易结块、粉团、黏块等,淋洗液不足影响黏土颗粒的分散[13],容易造成淋洗效果不佳。固液比对重金属去除效果的影响见图 3。铜、镍、锌、铅、砷五种重金属随淋洗剂的增加去除效果均呈上升趋势,铜、镍、锌、铅去除率较砷变化更加明显,可能由于铜、镍、锌、铅在酸性条件下更易溶出,且柠檬酸对四种重金属的络合作用更强。

3.3. 淋洗时间对淋洗效果的影响

淋洗时间对淋洗效果的影响见图 4。重金属在 40 min 左右到达最高淋洗去除率,之后出现去除率下降的趋势,60 min 至 180 min 去除率略微提升,240 min 淋洗去除率趋于稳定。根据叙端平等研究有机酸对铅和铬的淋洗动力学特征,柠檬酸淋洗前 40 min, Elovich 和双常数模型对重金属的淋洗过程拟合效果较好[14], Elovich 模型代表非均相扩散模型,双常数模型可描述扩散过程,表明柠檬酸淋洗铜、镍、锌、铅、砷等重金属前期主要是黏土颗粒吸附的重金属解吸扩散作用。40 min 以后出现去除率下降可能由于黏土颗粒对重金属再吸附作用,60 min 至 180 min 去除率略微提升并趋于平稳,可能是在搅拌等水力作用及柠檬酸络合作用下部分重金属解吸出来直到络合平衡。

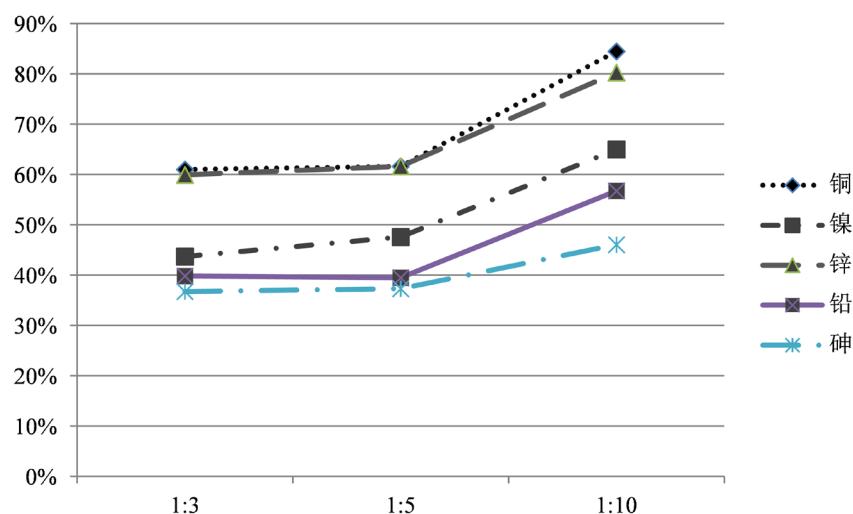


Figure 3. Effect of solid-liquid ratio on leaching effect

图 3. 固液比对淋洗效果的影响

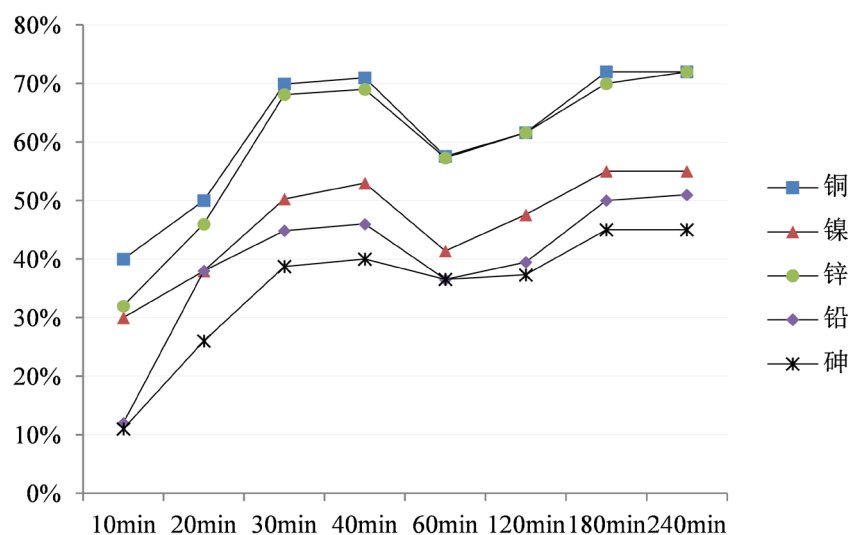


Figure 4. The effect of leaching time on the effect of leaching

图 4. 淋洗时间对淋洗效果的影响

3.4. 柠檬酸淋洗土壤基本理化性质变化

土壤淋洗修复技术使重金属污染物从土壤相转移到液相,能够永久移除重金属,修复后的土壤可再利用,土壤再利用时需要评价对修复后的土壤理化性质进行评价。柠檬酸淋洗土壤基本理化性质变化如表 4 所示。

Table 4. Changes of basic physical and chemical properties of soil before and after leaching

表 4. 淋洗前后土壤基本理化性质变化

土样	pH	孔隙率	有机质	粒径分布(%)		
				砂粒(0.15~0.075 mm)	粉粒(0.075~0.005 mm)	黏粒(<0.005 mm)
淋洗前	8.2	44.1	5.55%	12.3%	62.7%	25.0%
淋洗后	5.1	46.6	7.34%	21.9%	59.9%	18.2%

柠檬酸进入土壤后主要是通过-COOH 释放 H^+ , 土壤 pH 由 8.2 变为 5.1, 产生了一定的酸性环境。黏性土淋洗后孔隙率略有提高, 相应的粒径分布也有所变化, 黏粒及粉粒含量减少, 砂粒含量增大, 可能由于黏粒/粉粒中碳酸盐结合态矿物质在柠檬酸作用下溶解(实验过程中气泡产生)。土壤有机质含量由 5.55% 变为 7.34%, 可能由于柠檬酸为有机酸, 淋洗结束后土壤颗粒表面吸附有一定量的柠檬酸。柠檬酸淋洗之后, 土壤孔隙率、有机质含量升高有利于土壤再利用过程中微生物的生长及繁衍[15]。

4. 结论

- 1) 柠檬酸对黏性土壤重金属具有一定的淋洗效果, 对复合重金属的去除能力依次为 $Cu > Zn > Ni > Pb > As$ 。
- 2) 随着淋洗浓度的增加, 柠檬酸对重金属的淋洗效率明显增加, Cu 、 Ni 受淋洗剂浓度影响较大, Zn 、 Pb 、 As 受影响较小。
- 3) 固液比对黏性土壤重金属淋洗去除效果的影响较大, 足量的淋洗剂能够保证黏土颗粒的分散, 解决淋洗液与土壤颗粒接触不充分的问题, 实际修复工程中大量的淋洗剂可能造成用水量及废水处理量增加, 增大成本。
- 4) 柠檬酸对重金属的快速反应阶段均在 40 min 左右, 随后出现再吸附现象, 在 180 min 达到平衡, 柠檬酸淋洗重金属前期主要是黏土颗粒吸附的重金属解吸扩散作用。
- 5) 柠檬酸淋洗之后, 土壤孔隙率、有机质含量升高有利于土壤再利用过程中微生物的生长及繁衍。

参考文献

- [1] 生态环境部. 2017 中国生态环境状况公报[EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/hjzl/zghjzkgb/1_nzghjzkgb/201805/P02018053153464_5032372.pdf, 2018-04-25.
- [2] 串丽敏, 赵同科, 郑怀国, 等. 土壤重金属污染修复技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 213-222.
- [3] 于兵, 门明新, 刘霏珈, 等. 有机酸对重金属污染土壤的淋洗效果[J]. 江苏农业科学, 2018(13): 67.
- [4] Yang, X., Mao, X., Shao, X., et al. (2018) Enhanced Techniques of Soil Washing for the Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils. *Agricultural Research*, 7, 99-104. <https://doi.org/10.1007/s40003-018-0302-1>
- [5] 黄川, 李柳, 黄珊, 等. 重金属污染土壤的草酸和 EDTA 混合淋洗研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3480-3486.
- [6] Gao, R., Zhu, P., Guo, G., et al. (2016) Efficiency of Several Leaching Reagents on Removal of Cu, Pb, Cd, and Zn from Highly Contaminated Paddy Soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 23271-23280. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7560-x>
- [7] Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [8] 李玉双, 胡晓钧, 宋雪英, 等. 柠檬酸对重金属复合污染土壤的淋洗修复效果与机理[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2012, 24(2): 6-9.
- [9] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2629-2638.
- [10] 向玥皎, 刘阳生. 柠檬酸、草酸对污染土壤中铅锌的静态浸提实验研究[J]. 环境工程, 2015, 33(9): 153-157.
- [11] 许端平, 李晓波, 孙璐. 有机酸对土壤中 Pb 和 Cd 淋洗动力学特征及去除机理[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(3): 261-266.
- [12] 刘志强, 陈廷廷, 张晓霞. 柠檬酸对土壤中重金属形态转化的影响[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39(14): 108-109.
- [13] 芮大虎, 武迎飞, 陈雪, 杨健辉, 伊藤. 复合冻融与淋洗方法修复重金属污染黏性土的研究[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(2): 286-293.
- [14] 陈欣园, 仵彦卿. 不同化学淋洗剂对复合重金属污染土壤的修复机理[J]. 环境工程学报, 2018, 12(10): 2845-2854.

-
- [15] Bento, F.M., Camargo, F.A.O., Okeke, B.C., *et al.* (2005) Comparative Bioremediation of Soils Contaminated with Diesel Oil by Natural Attenuation, Biostimulation and Bioaugmentation. *Bioresource Technology*, **96**, 1049-1055.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.09.008>