

淋洗法去除土壤重金属研究*

陈玉娟, 符海文, 温琰茂
(中山大学 环境科学系, 广州 510275)

摘 要: 利用去离子水或盐酸、EDTA 等与土壤中的重金属发生作用, 形成溶解性金属离子或金属-EDTA 络合物, 再通过淋洗使重金属从土壤中排出。实验结果表明, 此法可去除土壤中大量的重金属, 土壤 1 (赤红壤) 中重金属的去除率: $\text{HCl} + \text{EDTA} > \text{HCl} > \text{EDTA} > \text{去离子水}$; 土壤 2 (土壤 1 + 污泥) 中重金属的去除率随着 EDTA 浓度的增大而增大 (Zn、Cu) 除外。

关键词: 淋洗法; 重金属; 土壤

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S2-0111-03

重金属污染及其治理是当前环境科学研究中的一个重点。用含重金属的污水灌溉农田、污泥的农业利用、肥料的土壤施用以及矿区飘尘的沉降, 使地球上的许多土壤已经或即将被重金属污染。随着我国人口的不断增加和对粮食需求量的持续上升以及土地资源的日趋匮乏, 改良并恢复 Pb、Zn、Cd、Ni、Cu 等重金属污染土壤的生产力, 已经成为我国农业可持续发展和环境质量改善等多学科共同关心的课题。

从文献 [1, 2] 可知: 其治理途径大都是采用生物、化学或物理方法, 如固化、热处理、土壤淋洗、植物修复等。主要从下面 2 方面考虑: ① 改变重金属存在形态, 降低其活性; ② 从土壤去除重金属。

淋洗法就是用清水或含有能增加重金属水溶性的某些化学物质把污染物冲至根外层, 再用含有一定配位体的化合物或阴离子与重金属形成较稳定的络合物或生成沉淀^[1,2]。

目前, 国内关于淋洗法去除土壤重金属的研究报导较少, 特别是对华南赤红壤仍未见此方面的有关报导, 广州近郊农田已普遍受到重金属的污染, 蔬菜中重金属的含量也很高, 因此本文尝试用此方法去除土壤中的重金属。

1 实验材料与测定方法

1.1 实验材料

1.1.1 供试土壤 土壤 1 是广州市郊铁铝土纲的赤红壤, 采自土壤表层 0~25 cm 处, 土壤 2 为土壤 1 加入污水处理厂污泥后混合均匀的样品 (每 1 kg 土壤加入 60 g 污泥), 污泥为广州市大坦沙污水处理厂的城市污泥, 供试土壤中重金属含量及土壤理化性质见表 1 和 2。

1.1.2 淋溶柱 将直径 3 cm, 高 25 cm 的硬质聚氯乙烯管的一端用带有玻璃导管的橡皮塞塞住, 并在管底铺上一层玻璃纤维及慢速定量滤纸, 称取过 2 mm 筛的土壤样品 100 g, 装入管柱

表 1 供试土壤中重金属全量 mg/kg

土样	Cr	Pb	Cu	Cd	Ni	Zn
土壤 1	25.37	36.29	22.04	2.14	28.43	77.13
土壤 2	46.45	34.280	74.47	5.84	27.86	108.9

表 2 供试土样的基本理化性质

土样	pH	有机质 (g/kg)	阳离子交换量 (cmol/kg)	各粒径 (mm) 所占比例 (g/kg)			
				< 0.05	0.01 ~ 0.005	0.005 ~ 0.001	< 0.001
土壤 1	5.3	1.44	5.11	17.0	13.0	11.0	7.0
土壤 2	6.5	6.14	15.03	16.5	11.6	10.4	8.6

基金项目: 广东省环保局科技开发项目

收稿日期: 2001-01-05; 作者简介: 陈玉娟 (1966-), 女, 高级工程师。

中, 在土样上层铺一层玻璃纤维以防土粒溅出, 每个样品做 3 个重复. 将淋溶柱固定在铁架上, 于玻璃导管下放一玻璃瓶收集渗滤液. 淋洗前用去离子水浸润饱和淋溶柱.

1.1.3 淋洗液 采用去离子水、酸或 EDTA 溶液淋洗去土壤中重金属.

在淋洗土壤 1 时, 淋洗液为去离子水 (pH 6.5)、去离子水 + EDTA (0.05 mol/L)、盐酸 (pH 1.3)、盐酸 (pH 1.3) + EDTA (0.05 mol/L)、EDTA 溶液 (0.05 mol/L) 各 1 000 mL.

在淋洗土壤 2 时, 淋洗液为 0.01、0.025、0.05、0.10、0.15 mol/L 的 EDTA 溶液各 500 mL.

1.2 测定方法

淋洗柱放置室内, 利用自制的自动装置 (医用输液管, 可控制液体流量) 使淋洗液自动滴入土柱内, 在整个淋洗过程中保持柱内淋洗液的高度为 3–5 cm, 淋洗的速度因土壤不同而不同. 淋洗土壤 1 时, 去离子水 + EDTA (体积比 1:1) 淋洗液先淋去离子水 500 mL, 后淋 EDTA 500 mL;

HCl + EDTA 是先淋盐酸 500 mL, 后淋 EDTA 500 mL, 累积淋溶量为 1 000 mL; 淋洗土壤 2 时, 累积淋溶量为 500 mL. 收集完淋出液后即进行 pH 值、重金属的测定.

土壤样品中的 Cd、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr 的全量, 用 HCl–HNO₃–HClO₄ 消解, 原子吸收分光光度法测定; 土壤 pH 值在水土比为 3:1 条件下用 pH 计测定.

2 结果与讨论

2.1 供试土壤中金属的去除效果

本文研究表明, 用酸或络合剂对重金属污染的土壤进行处理, 通过离子交换作用、酸化作用、螯合剂和表面活性剂的络合作用, 均可使难溶态的金属化合物形成可溶解的金属离子或金属络合物而大量溶出, 该结果与文 [3, 4] 一致.

在淋洗土壤 1 时发现, 用去离子水淋洗基本上不能把土壤重金属洗出来 (Zn 除外). 淋洗效果最好的是 HCl + EDTA 组合淋洗液 (表 3).

表 3 土壤 1 中重金属的去除率 (%)

重金属	去离子水	去离子水 + EDTA	HCl	HCl + EDTA	EDTA
Cu	0	10.2	12.0	13.8	11.1
Zn	11.3	25.0	25.8	29.4	20.7
Cr	3.4	4.4	14.4	14.9	11.8
Cd	0	9.0	13.2	18.2	10.7
Ni	0	5.7	6.5	8.2	6.1
Pb	0	7.0	8.1	8.6	7.7

在淋洗土壤 2 时发现, 用去离子水同样洗不掉土壤中的重金属 (Zn 外), 对于大部分的重金属, 随着 EDTA 浓度的增大, 它们的去除率也增大. 对 Cu 来说, EDTA 浓度为 0.05 mol/L 时去除率最大, 而对 Zn 来说, 比较容易淋洗出来 (去离子水去除率 24.4%), 但 EDTA 浓度增大, 其去除率变化不大 (42.04% ~ 44.5%).

2.2 影响重金属淋出的因素

2.2.1 重金属的形态特征 在研究土壤重金属去除方法之前, 不仅要研究土壤中重金属的总量, 还必须研究土壤中重金属的形态特征. 如重金属以交换态与水溶态居多, 则通过淋洗, 重金属去除率较高. 本实验土壤样品中 Zn 的有效态. 较高 (有效态/全量: 土壤 1 为 6.9%, 土壤 2 为 10.2%) 所以用去离子水淋洗就可淋出大量的

Zn.

2.2.2 重金属的种类 在相同处理条件下, 由于不同的重金属元素在土壤中的存在状态不同, 与土壤或有机物的结合力也不尽相同, 故其淋洗去除的效果也会不同, 如表 3、4 所示. 在本实验中, 淋洗土壤 1 时, 重金属去除率: Zn > Cr、Cu、Cd > Ni、Pb; 淋洗土壤 2 时, 重金属去除率: Cu > Pb > Ni、Zn > Cd、Cr.

2.2.3 土壤的种类及其性质 由于不同类型土壤中金属的存在状态不同, 因此土壤的种类和特性会影响金属的去除效果. 用盐酸和 EDTA 处理不同类型的土壤, 其中含消化污泥的土壤经消化作用后, 重金属更易溶解和淋溶出来. Hayes (1979)^[5]研究发现, 加入好氧污泥的土壤中的金属溶出率最大. 本实验所采用的土壤 1 属于粘性

表4 土壤2中重金属的去除率¹⁾

重金属	去离子水	EDTA (0.01)	EDTA (0.025)	EDTA (0.05)	EDTA (0.1)	EDTA (0.15)
Cu	0.9	54.1	56.1	70.2	66.0	68.2
Pb	0.3	26.5	42.1	42.1	47.3	58.6
Cr	0	0	3.3	15.3	25.0	35.2
Ni	0	21.6	28.9	15.3	44.3	49.8
Cd	0	8.4	16.5	18.2	23.1	37.5
Zn	24.4	42.4	43.0	42.6	41.5	44.5

1) 表中 EDTA 的单位为 mol/L

土, 其土壤性状会影响重金属的溶出, 故淋溶速率较慢, 土壤2由于加入了一定量的污泥改变了土壤的理化性质, 因此淋溶速率较快, 效果较好。

2.2.4 土壤和淋洗液的 pH 值 土壤中重金属的溶解主要受 pH 值控制。被酸化土壤的 pH 值只有达到一定程度 (通常 <3 或 <4 时, 大部分金属才以离子态存在, 金属的淋出率较高。由本实验可知, 强酸性的淋洗效果较好。

2.2.5 化学试剂种类、处理方式及处理时间 用硫酸、硝酸、盐酸等对重金属污染的土壤进行处理, 均能淋洗出大部分的重金属。在重金属污染的土壤中加入有机溶剂可促进土壤中重金属的溶解、增加植物对重金属的吸收。处理方式对金属的去处效果也有影响。先用盐酸或水淋洗, 再用 EDTA 络合剂淋洗土壤中的重金属的效果也较好, 反之则较差。因为前者把土壤 pH 值降得更低。蔡全英等^[6]对城市污泥的中重金属的研究也有类似的结果。

在一定 pH 值条件下, 酸化时间的长短直接影响重金属的去除率。通常在 3~6 h 内, 重金属的溶解接近最大, 之后溶解趋缓^[4,7]。不同的金属达到最大淋溶效果所需的时间不同, 易溶解的 Zn、Cd 在相对短的时间内淋溶率就可以达到最大值。Wozniak^[4]研究发现, 加酸后溶解率达 50% 以上的是 Cr 和 Ni。其他金属的溶解率小于 10%。

3 结 语

本实验结果表明, 利用化学试剂即各种酸或有机络合剂对土壤进行酸化或络合处理, 在一定条件下可以去除大部分的重金属。从本实验所用的盐酸及 EDTA 之间比较来看, 用盐酸 + EDTA 去除重金属的效果较单独使用酸或 EDTA 好, 盐

酸可降低土壤的酸性, EDTA 又可提高金属离子的移动性, 使之易于被洗出, 而去离子水则基本上淋不出重金属。尽管用酸或有机络合剂去除土壤中重金属的效果良好, 而且淋洗过程所花的时间也较短, 然而酸化处理一定程度上会溶解土壤中的氮、磷和有机质, 降低土壤的肥料价值, 在淋洗重金属的同时, 大量盐基离子也同时流失。所以 Riyad (1999) 建议采用 EDTA + Na₂S₂O₃, 这样可降低单纯用 EDTA 的成本, 淋洗法去除土壤重金属要注意的一个问题是, 淋洗出的重金属会对地下水造成污染, 其中的解决办法仍需进一步研究和完善, 对于不同重金属污染的土壤应采用不同的方法或结合其他的方法去治理。

参考文献:

- [1] 李永涛, 吴启堂. 土壤污染治理方法研究[J]. 农业环境保护, 1997, 16(3): 115 - 122.
- [2] 余贵芬, 青长乐. 重金属污染土壤治理研究现状[J]. 农业环境发展, 1998, 4(4).
- [3] WU Q T, NYIRANDEGE P, MO CEHUI. Removal of heavy metal from sewage sludge by low costing chemical method and recycling in agriculture[J]. J of Environ Science, 1998, 10(1): 122 - 128.
- [4] WOZNIAK D J, HUANG J Y C. Variables affecting metals removal from sludge [J]. J Water Pollution Control Fed, 1982, 54(12): 1574 - 1580.
- [5] HAYES T D, JEWELL W J, KABRICK L S. Heavy metals removal from sludge using combined biological/chemical treatment [A] Proc 34th Ind Waste Conf [C]. West Lafayette, Purdue University Press 1980. 529 - 543.
- [6] 蔡全英等. 化学方法降低城市污泥的重金属含量及其前景分析[J]. 土壤与环境, 1999, 8(4): 309 - 313.
- [7] TYAGI R D, COUILLARD F D. Tran heavy metals removal from an aerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. Environmental Pollution 1988, (50): 295 - 316.