



文章栏目：土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201911073

中图分类号 X53

文献标识码 A

蒋越, 李广辉, 王东辉, 等. 天然有机酸和 DTPA 组合工艺对 Cr(VI) 污染土壤的淋洗修复[J]. 环境工程学报, 2020, 14(7): 1903-1914.

JIANG Yue, LI Guanghui, WANG Donghui, et al. Washing remediation of Cr(VI) contaminated soil by the combination process of natural organic acids and DTPA[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(7): 1903-1914.

天然有机酸和 DTPA 组合工艺对 Cr(VI) 污染土壤的淋洗修复

蒋越¹, 李广辉², 王东辉², 秦仕强², 张成¹, 陈宏^{1,*}

1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715

2. 招商局生态环保科技有限公司, 重庆 400060

第一作者: 蒋越(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 土壤修复等。E-mail: 624105775@qq.com

*通信作者: 陈宏(1971—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 土壤污染修复工程等。E-mail: chen hong@swu.edu.cn

摘要 针对重庆市某工业废弃地 Cr(VI) 污染土壤, 分别采用不同浓度草酸、柠檬酸、乙酸组合二乙基三胺五乙酸(DTPA) 对其进行淋洗处理, 结合 XRD 和 SEM-EDS 电镜扫描分析, 探究组合淋洗剂对土壤 Cr(VI) 残留量和淋洗机理的影响。结果表明: 有机酸单一淋洗优劣顺序为草酸>柠檬酸>乙酸 ($P<0.05$), DTPA 在 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大淋洗量; 组合淋洗顺序对 Cr(VI) 去除率具有显著影响 ($P<0.05$), $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA 与 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸顺序淋洗在液固比 10:1、淋洗 60 min 时效果最佳, 粒径 $>2\text{ mm}$ 和粒径 $<2\text{ mm}$ 土壤 Cr(VI) 残留含量分别为 35.42 和 $45.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 去除率达到 89.20% 和 86.99%。ExpDec1、Elovich 和双常数模型均适用于 Cr(VI) 淋洗动力学过程 ($R^2>0.98$)。经组合淋洗后, 土壤表面 Cr 元素含量减少, 且未检出 Cr(VI) 化合物, 矿物学形态变化明显。草酸和 DTPA 组合顺序淋洗可作为较好的复配淋洗剂, 该研究结果可为异位淋洗修复 Cr(VI) 污染土壤的实际应用提供参考。

关键词 六价铬污染土壤; 土壤淋洗; 天然有机酸; 二乙基三胺五乙酸; 微观表征

土壤重金属污染已成为我国亟需解决的环境问题。而重金属污染场地是我国污染场地数量最多、污染最严重的一类。在我国西南和中南地区, 重金属污染场地具有污染浓度高、污染分布不均等特点^[1]。2014 年, 据《全国土壤污染状况调查公报》^[2] 和《土地整治蓝皮书》^[3] 统计, 全国土壤污染物超标率总数达到了 16.1%, 其中铬污染点位超标率为 1.1%。

铬在土壤中主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 2 种价态存在^[4], Cr(VI) 是国际公认的 3 大致癌金属物之一^[5-6]。目前, 我国每年新增铬渣及副产物量达数十万 t^[7], 受处理成本和技术条件限制, 大部分铬渣露天堆放, 污染物随风扩散或经雨水淋溶和浸滤, 造成严重的土壤铬污染。

土壤淋洗技术工艺简单、修复效率高、处理方量大, 已逐渐成为许多规模较大的现场修复示范项目首选技术, 可用于高浓度 Cr(VI) 污染土壤, 具有永久去除 Cr(VI)^[8] 和经济高效等特点^[9], 常用草酸、柠檬酸、乙酸、二乙基三胺五乙酸(DTPA)、乙二胺四乙酸(EDTA) 和乙二胺二琥珀酸

收稿日期: 2019-11-14; 录用日期: 2020-03-01

基金项目: 重庆市技术创新与应用示范专项产业类重点研发项目(cstc2018jszx-cyzdX0019); 重庆市技术创新与应用示范专项产业类重点研发项目(cstc2018jszx-zdyfxmX0017)

(EDDS) 等作为淋洗剂^[9-13]。目前, 关于土壤淋洗修复 Cr(VI) 污染土壤的研究主要集中于淋洗剂的比选和优化淋洗参数等方面, 且基本处于实验室层面。由于未考虑修复粒径>2 mm 的土壤, 因此, 在实际修复工程中, 不能全面评价 Cr(VI) 污染土壤的修复效果^[14]。目前评价修复效果大多局限于去除率的研究, 有关修复后土壤残留 Cr(VI) 含量和 Cr(VI) 的淋洗机理研究还鲜有报道。本研究根据土壤淋洗应用的可行性, 针对重庆市某工业废弃地 Cr(VI) 污染土壤, 将土壤粒径分为>2 mm 和<2 mm, 探究组合淋洗对 Cr(VI) 污染土壤的修复能力, 同时采用 SEM-EDS 和 XRD 分析对淋洗前后土壤进行表征, 分析组合淋洗剂对土壤中 Cr(VI) 的去除机制, 为该类污染土壤的修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自重庆市某工业废弃地铬污染土壤, 采样深度为 0~40 cm。样品取回后自然风干, 采用四分法^[15]处理, 样品充分混匀, 除去>50 mm 大石块与动植物残体, 取充分混匀的土壤置于聚乙烯薄膜封口袋储存, 将土壤粒径分为>2 mm 和<2 mm, 经破碎研磨后, 过 0.15 mm 用于测定土壤基本理化性质、总 Cr 和 Cr(VI) 含量。供试土壤理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimental soil

| 土壤样品 | 土壤质地 | 颗粒百分比/% | | | pH | 含水率/% | 有机质/% | CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 总Cr/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Cr(VI)/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) |
|---------|------|---------|-------|-------|------|-------|-------|--|--|---|
| | | 砂粒 | 粉粒 | 黏粒 | | | | | | |
| 原土 | 壤质砂土 | 68.73 | 16.02 | 15.25 | 8.30 | 22.51 | 12.09 | 13.93 | 5 288.00 | 337.10 |
| 粒径>2 mm | 砂砾 | 100 | — | — | 8.02 | 18.73 | 11.29 | 13.49 | 3 259.50 | 328.12 |
| 粒径<2 mm | 砂质粉土 | 53.28 | 29.14 | 17.18 | 8.68 | 26.43 | 9.77 | 13.93 | 5 665.00 | 350.24 |

1.2 实验试剂与仪器

实验试剂: 二水合草酸、一水合柠檬酸、冰乙酸、DTPA 和二苯碳酰二肼, 均为分析纯。

实验仪器: DR2800 型可见光分光光度计(上海哈希水质分析仪器有限公司); AA-6680 型原子吸收分光光度计(日本岛津仪器公司); Regulus8100 型冷场发射扫描电镜(日本 Hitachi 公司); X'Pert PRO MPD 型 X 射线粉末衍射仪(荷兰 Panalytical 公司)。

1.3 天然有机酸与 DTPA 组合淋洗实验

在进行不同浓度天然有机酸和 DTPA 对 Cr(VI) 污染土壤的淋洗实验时, 准确称取 ($1\ 000\pm 1.0$) g Cr(VI) 污染土壤置于自制搅拌反应器内(见图 1), 将草酸、柠檬酸、乙酸的浓度设置为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 和 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 将 DTPA 浓度设置为 0.5、1、2、5、10 和 $20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别加入 10 L 不同浓度淋洗剂, 液固比为 10:1, 以 $800\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌淋洗 60 min, 淋洗后, 将土壤筛分为粒径>2 mm 和粒径<2 mm, 粒径<2 mm 土壤在真空过滤机中抽滤, 抽滤后烘干称质量, 采用碱消解-二苯碳酰二肼分光光度法^[16-17]测定土壤中残留 Cr(VI) 含量, 每个处理设置 3 个平行。

在进行天然有机酸与 DTPA 组合淋洗最优

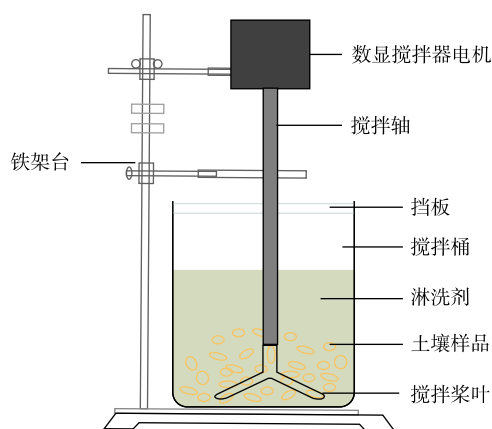


图 1 淋洗试验装置图

Fig. 1 Diagram of soil washing device

比实验时,准确称取(1 000±1.0) g Cr(VI)污染土壤于自制搅拌反应器内,根据筛选适宜浓度的天然有机酸(草酸、柠檬酸和乙酸)与DTPA进行组合淋洗实验,设置液固比为10:1,以800 r·min⁻¹转速搅拌淋洗,组合淋洗实验参数条件如表2和表3所示,分为顺序淋洗(S1~S12处理)和混合淋洗(H1~H6处理),S1~S6处理为先进行草酸、柠檬酸和乙酸淋洗30 min,后DTPA淋洗30 min,S7~S12处理为先进行DTPA淋洗30 min,后草酸、柠檬酸和乙酸淋洗30 min,H1~H6处理为草酸、柠檬酸和乙酸分别与DTPA混合淋洗60 min。

表2 顺序淋洗实验参数条件
Table 2 Conditions for combined washing parameters

| 编号 | 先加有机酸,后加DTPA(顺序淋洗) | | | | | 编号 | 先加DTPA,后加有机酸(顺序淋洗) | | | | |
|----|--------------------|---------------------------|--------|-------------------------|--------|-----|-------------------------|--------|-----|---------------------------|--------|
| | 有机酸 | | | DTPA | | | DTPA | | 有机酸 | | |
| | 类型 | 浓度/(mol·L ⁻¹) | 时间/min | 浓度/(g·L ⁻¹) | 时间/min | | 浓度/(g·L ⁻¹) | 时间/min | 类型 | 浓度/(mol·L ⁻¹) | 时间/min |
| S1 | 草酸 | 0.1 | 30 | 5 | 30 | S7 | 5 | 30 | 草酸 | 0.1 | 30 |
| S2 | 柠檬酸 | 0.1 | 30 | 5 | 30 | S8 | 5 | 30 | 柠檬酸 | 0.1 | 30 |
| S3 | 乙酸 | 0.1 | 30 | 5 | 30 | S9 | 5 | 30 | 乙酸 | 0.1 | 30 |
| S4 | 草酸 | 0.2 | 30 | 5 | 30 | S10 | 5 | 30 | 草酸 | 0.2 | 30 |
| S5 | 柠檬酸 | 0.2 | 30 | 5 | 30 | S11 | 5 | 30 | 柠檬酸 | 0.2 | 30 |
| S6 | 乙酸 | 0.2 | 30 | 5 | 30 | S12 | 5 | 30 | 乙酸 | 0.2 | 30 |

1.4 组合淋洗的单因素实验

在进行液固比对Cr(VI)去除效果实验时,准确称取(1 000±1.0) g Cr(VI)污染土壤于自制搅拌反应器内,选取确定的最佳组合淋洗剂,体积分别设为1、2、5、8、10、15、20和30 L,以800 r·min⁻¹转速搅拌淋洗60 min,实验方法同1.3。

在进行淋洗时间对Cr(VI)去除效果实验时,准确称取(1 000±1.0) g Cr(VI)污染土壤于自制搅拌反应器内,选取最佳液固比的组合淋洗剂,淋洗时间设置为10、20、30、40、60、90、120、150、180和240 min,实验方法同1.3。

1.5 土壤样品测定与分析

土壤pH、含水率、质量分数、有机质和阳离子交换量的测定参照《土壤农化分析方法》^[15];土壤中Cr(VI)含量采用USEPA Method 3060A碱消解法^[16]进行前处理,使用USEPA 7196A比色法^[17]测定;土壤总Cr含量采用《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度计》(HJ 491-2019)^[18]进行测定;土壤SEM-EDS分析采用Regulus8100型冷场发射扫描电镜检测,分辨率:0.8 nm@15 kV,1.1 nm@1 kV,加速电压0.5~30 kV,减速电压0.1~2 kV,倍率20~10⁶倍,电流80 pA~300 nA;土壤XRD分析采用X'Pert PRO MPD型X射线粉末衍射仪进行土壤矿物学成分表征,使用Cu K α 辐射在60 kV和55 mA下进行连续扫描,2 θ 的角度为5°~90°,扫描速度2(°)·min⁻¹,使用软件MDI Jade 6.5进行分析。

表3 混合淋洗实验参数条件

Table 3 Conditions for mixed washing parameters

| 编号 | 有机酸 | | DTPA浓度/(g·L ⁻¹) | 时间/min |
|----|-----|---------------------------|-----------------------------|--------|
| | 类型 | 浓度/(mol·L ⁻¹) | | |
| H1 | 草酸 | 0.1 | 5 | 60 |
| H2 | 柠檬酸 | 0.1 | 5 | 60 |
| H3 | 乙酸 | 0.1 | 5 | 60 |
| H4 | 草酸 | 0.2 | 5 | 60 |
| H5 | 柠檬酸 | 0.2 | 5 | 60 |
| H6 | 乙酸 | 0.2 | 5 | 60 |

2 结果与讨论

2.1 不同浓度天然有机酸和 DTPA 对 Cr(VI) 污染土壤的淋洗效果

不同浓度天然有机酸对 Cr(VI) 污染土壤的淋洗效果见图 2。可以看出, Cr(VI) 土壤残留 Cr(VI) 含量均随有机酸浓度的升高而减少, 逐渐趋于平缓, 对不同粒级土壤的淋洗效果高低为草酸>柠檬酸>乙酸 ($P<0.05$)。粒级>2 mm 土壤在低浓度条件 Cr(VI) 下降幅度较大, 当浓度为 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 土壤残留 Cr(VI) 含量为 $86.92\sim 118.54 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 粒级<2 mm 土壤残留 Cr(VI) 含量在 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为 $79.22\sim 150.51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。草酸的淋洗效果最佳, 去除率为 76.50%, 这与王海豹等^[9]的研究结果一致。但有机酸浓度过高会导致土壤酸化, 破坏土壤微团聚体结构。因此, 选取 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸、柠檬酸和乙酸作为适宜浓度的淋洗剂进行组合淋洗实验。

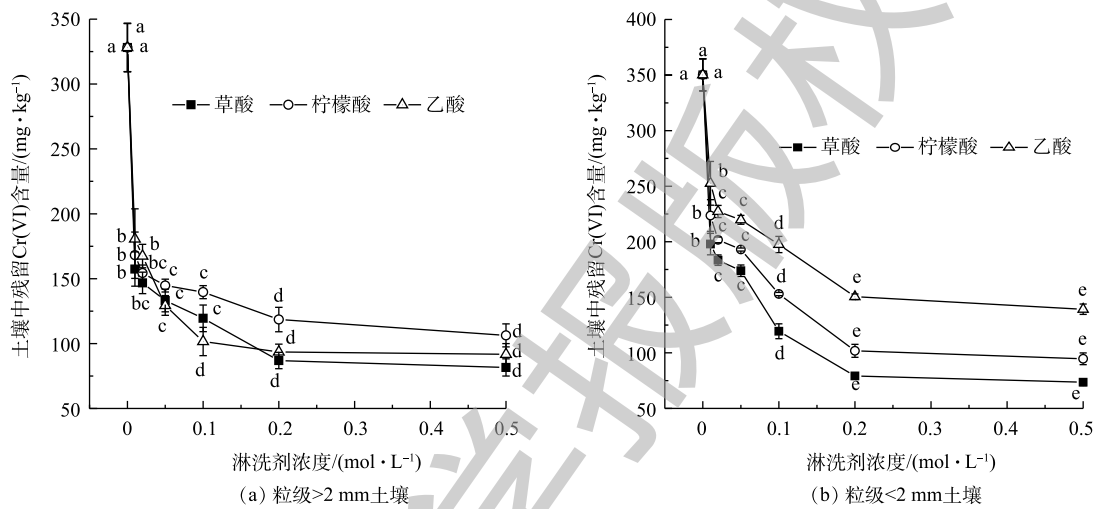


图 2 不同浓度有机酸对土壤残留 Cr(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of different concentrations of organic acids on residual Cr(VI) in soil

不同浓度 DTPA 对 Cr(VI) 污染土壤的淋洗效果如图 3 所示。粒级>2 mm 土壤残留 Cr(VI) 含量随 DTPA 浓度的增加而先降低后增高, 在浓度 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最低 ($66.75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 去除率为 79.66%; 粒

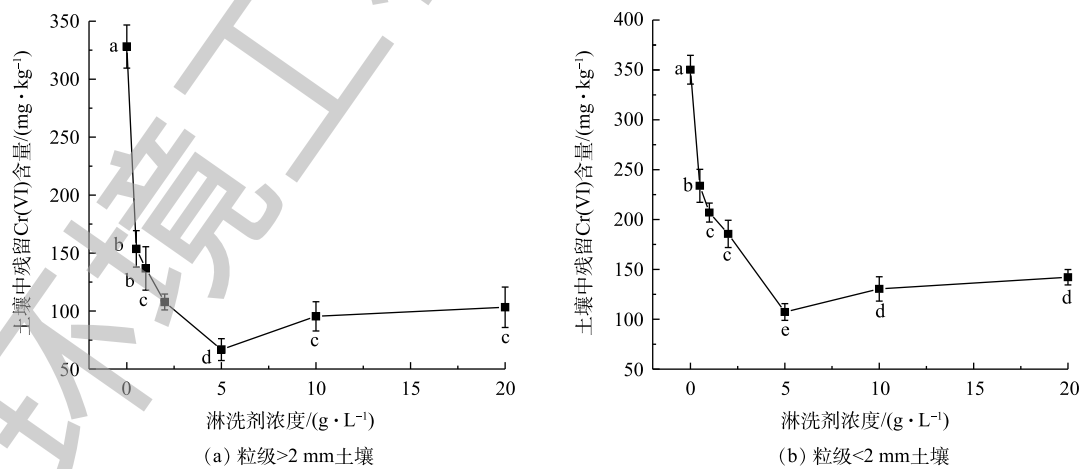


图 3 不同浓度 DTPA 对土壤残留 Cr(VI) 的影响

Fig. 3 Effect of different concentrations of DTPA on residual Cr(VI) in soil

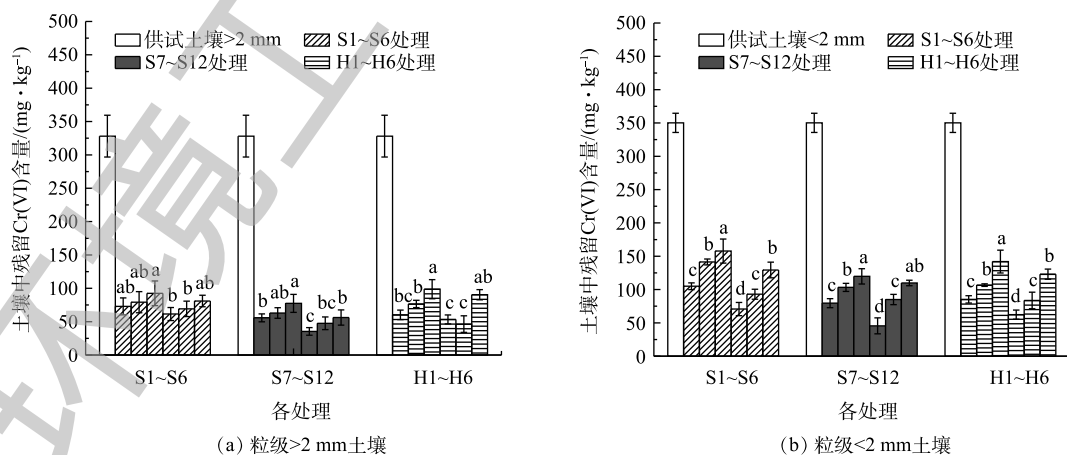
级 $<2\text{ mm}$ 土壤在 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时残留Cr(VI)含量为 $107.29\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,去除率为 69.36% 。继续增加浓度,DTPA会被大量 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 以及矿物成分消耗,不会增加Cr(VI)的提取,可能会促进Cr(VI)的再吸附,抑制重金属的解吸^[20]。因此,选取 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA作为最适浓度的淋洗剂进行组合淋洗实验。

2.2 天然有机酸与DTPA组合淋洗最优比选实验

上述结果表明,单一的天然有机酸和DTPA对Cr(VI)的淋洗效率明显,但土壤残留Cr(VI)含量仍较高。同时,由于土壤性质,Cr(VI)污染途径、程度和时间等差异,土壤中共存的金属阳离子和阴离子增大了淋洗难度。因此,将草酸、柠檬酸、乙酸分别与DTPA进行组合淋洗,探究不同组合淋洗剂对Cr(VI)土壤的淋洗效果。

由图4(a)可知,粒级 $>2\text{ mm}$ 土壤经淋洗后残留Cr(VI)含量为 $35.42\sim 92.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,各处理淋洗能力为S7~S12处理 $>$ S1~S6处理 $>$ H1~H6处理($80.80\%\sim 89.20\%$) $>$ ($75.32\%\sim 81.27\%$) $>$ ($69.91\%\sim 85.85\%$)。在S10处理后,土壤残留Cr(VI)含量仅为 $35.42\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,去除率达到 89.20% 。多步淋洗提高了大颗粒土壤相互碰撞,附着于土壤表面的Cr(VI)极易迁移至液相而被淋洗剂去除,提高了淋洗剂进入大颗粒内部的效率,从而有效地去除稳定态Cr(VI)。混合淋洗的效果低于顺序淋洗($P<0.05$)。这可能是由于天然有机酸使反应环境pH降低,DTPA在酸性条件下容易质子化,两者发生拮抗作用^[21],从而对Cr(VI)的去除率较低。

由图4(b)可知,粒级 $<2\text{ mm}$ 土壤淋洗后残留Cr(VI)含量为 $45.57\sim 142.02\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸与DTPA顺序淋洗的去除率仅为 $54.95\%\sim 63.06\%$,低于乙酸单独淋洗效果,乙酸很难打破重金属与土壤矿物组分间的化学键结合;同时,Cr(VI)与DTPA形成的不稳定态金属络合物容易析出,并在土壤中再吸收(固定化),导致土壤残留Cr(VI)含量较高^[22-23]。S4、S10和H4处理后土壤残留Cr(VI)分别为 70.74 、 45.57 和 $62.30\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,淋洗效果均高于同类各处理($P<0.05$),草酸对土壤重金属的增溶作用是DTPA与Cr(VI)螯合反应的关键^[9]。吸附(溶解)是所有与配体有关的表面化学反应的基础,并可能通过配体交换、静电吸引或氢键发生^[24]。S10处理先利用DTPA与Cr(VI)发生络合反应活化重金属,溶解吸附在土壤表面的Cr(VI)。由于Cr(VI)极易溶于水,迁移能力强,如 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等离子与土壤的吸附为非专性吸附,因此土壤表面的Cr(VI)在浸湿过程中更易解吸暴露出来,这部分易溶于水的阴离子进入液相而被淋洗剂去除。随着以非专性吸附的Cr(VI)去除,草酸淋洗能够打破土壤团聚体结构,溶解土壤基质,使其与难溶的矿物结晶充分接触,渗入颗粒深层,去除包裹或嵌附在矿物结晶的Cr(VI)^[25]。同时,草酸具有较强的还原性,



注:同组中不同字母差异显著($P<0.05$)。

图4 不同组合淋洗对土壤残留Cr(VI)的影响

Fig. 4 Effects of combined washing on residual Cr(VI) in soil

能将生物毒性较大的 Cr(VI) 还原为毒性相对较低的 Cr(III)。

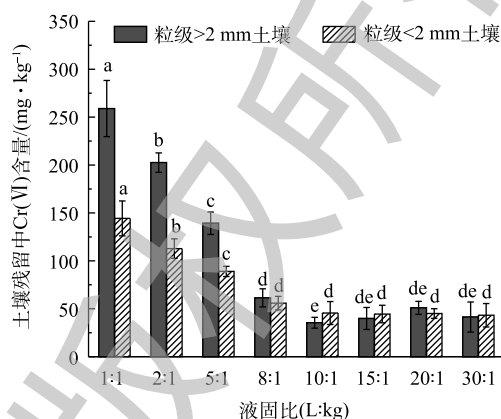
可见, 采用适宜浓度的天然有机酸与 DTPA 组合淋洗, 不仅能弥补单一淋洗剂的不足, 还能较大程度地提高粒径 $>2\text{ mm}$ 和粒径 $<2\text{ mm}$ 土壤中 Cr(VI) 的去除效果。因此, 选取 S10 处理 ($5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA+ $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸) 作为最优组合淋洗剂进行组合淋洗的单因素实验。

2.3 液固比对土壤残留 Cr(VI) 含量的影响

液固比是土壤淋洗技术中重要的技术参数, 合适的液固比不仅能提高土壤中 Cr(VI) 的整体去除率, 而且对淋洗后废液的处理有至关重要的作用。由图 5 可知: 当液固比从 1:1 增加至 10:1 时, 土壤残留 Cr(VI) 含量逐渐减少 ($P<0.05$); 当液固比为 10:1 时, 粒径 $>2\text{ mm}$ 和 $<2\text{ mm}$ 土壤残留 Cr(VI) 含量分别为 $35.42\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $45.57\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 随着液固比的继续增加, Cr(VI) 含量几乎保持不变 ($P>0.05$)。液固比的增加使淋洗剂与 Cr 交换和络合能力增强, 附着于土壤表面以非专性吸附存在的 Cr(VI) 与淋洗剂充分接触更易进入液相。但当液固比从 10:1 增加至 30:1 时, 土壤中的 Cr(VI) 达到解吸平衡 ($P>0.05$), 淋洗剂只是不断地被稀释, 并没有淋出更多的 Cr(VI)。因此, $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA 与 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸顺序淋洗在液固比为 10:1 时淋洗效果最好。

2.4 淋洗时间对土壤残留 Cr(VI) 含量的影响

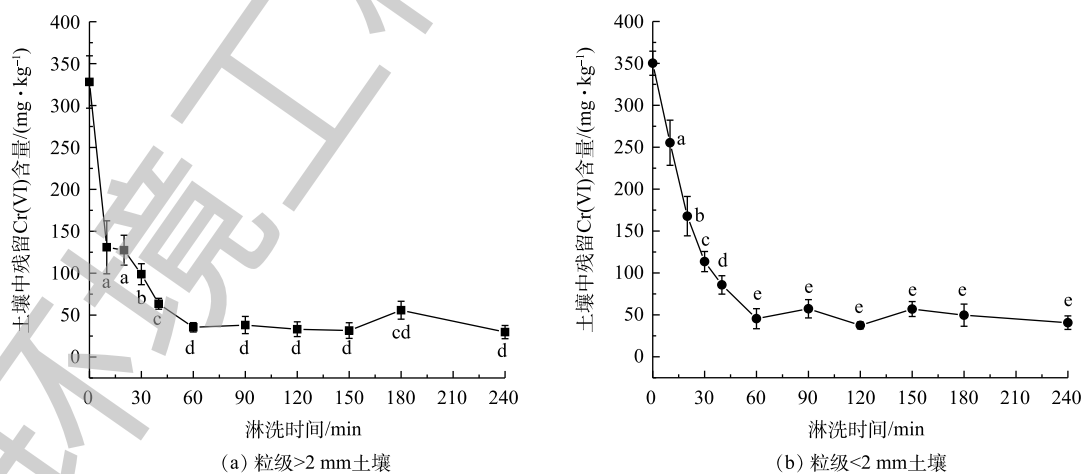
由图 6 可知, 在淋洗初期, 组合淋洗剂对 Cr(VI) 淋洗速率较快, 土壤残留 Cr(VI) 含量降幅较大。随着淋洗时间的延长, 淋洗速率在 60 min 逐渐变缓, 在 60~240 min 之间达到吸附解吸平衡, 这与黄川等^[11]、陈欣园等^[12]的研究一致。粒径 $>2\text{ mm}$ 和 $<2\text{ mm}$ 土壤快速反应阶段均在 0~40 min ($P<0.05$)。粒径 $>2\text{ mm}$ 土壤在 10 min 时土壤残留 Cr(VI) 含量为 $130.92\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 去除率达到 60.10%; 而粒径 $<2\text{ mm}$ 土壤在 10 min 时土壤残留 Cr(VI) 含量为 $255.37\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 去除率仅为 27.08%。40~60 min



注: 不同字母表示不同液固比下差异显著 ($P<0.05$)。

图 5 液固比对土壤残留 Cr(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of liquid-solid ratio on residual Cr (VI) in soil



注: 不同字母表示在不同时间点差异显著 ($P<0.05$)。

图 6 淋洗时间对土壤残留 Cr(VI) 的影响

Fig. 6 Effect of washing time on residual Cr (VI) in soil

为缓慢淋洗阶段, 粒径 <2 mm 土壤残留 Cr(VI) 含量在 60 min 时仅为 $45.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。继续增加淋洗时间, 土壤残留 Cr(VI) 含量基本保持不变或少量增加 ($P>0.05$), 淋洗速率变化不大。因此, 60 min 是土壤 Cr(VI) 吸附解吸平衡的时间点, 同时也是最佳淋洗时间。

Cr(VI) 污染土壤的淋洗动力学可通过双常数、Elovich 和 ExpDec1 模型进行拟合, 结果如表 4 和图 7 所示。整个淋洗过程分为快速反应、慢速反应和淋洗平衡阶段^[26], 快速反应阶段主要是静电吸附态重金属的解吸, 慢速反应阶段一般为专性吸附态重金属的解吸^[27]。粒径 >2 mm 土壤和粒径 <2 mm 土壤 3 种模型的 R^2 分别为 0.984 7~0.995 9 和 0.985 4~0.997 8, 均适用于 Cr(VI) 淋洗动力学过程。土壤中 Cr(VI) 淋洗过程主要受扩散因子控制, 而不是反应速率控制, 按照土壤重金属经典扩散理论, 分析 Cr(VI) 的解吸为非均相扩散。粒径 <2 mm 土壤对 Cr(VI) 的初始淋洗速率较慢, 这是因为细粒土壤具有更大的比表面积和吸附位点^[28], Cr(VI) 与土壤表面形成稳定的共价键不易断裂, 使其 Cr(VI) 初始淋洗速率较慢。

表 4 土壤 Cr(VI) 淋洗动力学拟合参数
Table 4 Fitting parameters of washing kinetics of soil Cr(VI)

| 土壤粒径/mm | 双常数模型 $\ln S=A\ln t+B$ | | Elovich模型 $S=A\ln t+B$ | | ExpDec1模型 $S=A_1e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}+y_0$ | |
|---------|------------------------|---------|------------------------|---------|---|---------|
| | R^2 | 标准误差 | R^2 | 标准误差 | R^2 | 标准误差 |
| >2 | 0.984 7 | 2.054 5 | 0.985 3 | 4.461 8 | 0.995 9 | 1.253 5 |
| <2 | 0.985 4 | 6.806 1 | 0.987 1 | 6.003 9 | 0.997 8 | 1.046 1 |

注: 模型拟合用 R^2 和标准误差来衡量, R^2 越大, 标准误差越小, 该模型越优。

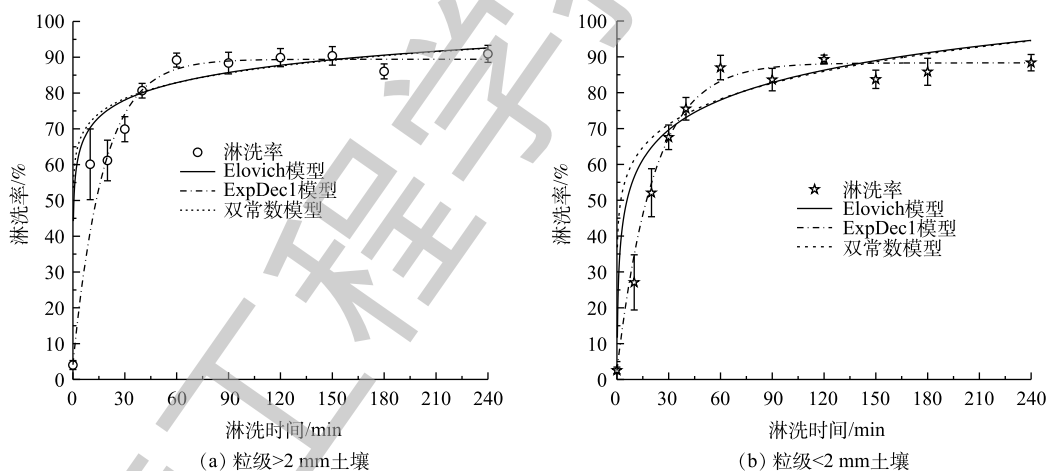


图 7 土壤 Cr(VI) 淋洗动力学拟合曲线

Fig. 7 Fitting curve of washing kinetics of soil Cr(VI)

综合考虑, 选取 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA 与 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸作为最佳组合淋洗剂, 液固比为 10:1, 顺序淋洗时间为 60 min, 此时, 粒径 >2 mm 和 <2 mm 土壤残留 Cr(VI) 含量分别为 $35.42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $45.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 去除率分别为 89.20% 和 86.99%。

2.5 最佳组合淋洗修复 Cr(VI) 土壤机理

由表 5 可知, 以 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA 与 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸顺序淋洗, 液固比为 10:1, 淋洗 60 min 后, 能明显地降低土壤中总 Cr、Cr(III) 和 Cr(VI) 含量 ($P<0.05$), 且淋洗液中均未检测出 Cr(VI)。粒径 >2 mm 土壤总 Cr、Cr(III) 和 Cr(VI) 去除率分别为 45.99%、41.15% 和 89.20%; 粒径 <2 mm 土壤为 60.62%、60.37% 和 86.99%。虽土壤残留总 Cr、Cr(III) 含量仍较高, 但其对环境的危害和生物毒性明显降

低。淋洗后粒径 >2 mm 和 <2 mm 土壤 pH 分别为 3.91 和 4.54, 土壤 pH 对土壤吸持 Cr(III) 和 Cr(VI) 能力的影响较大, 通过影响液相中离子浓度、吸附解吸和离子交换行为等机制, 从而影响淋洗剂提取重金属的能力^[29]。DI PALMA 等^[9] 和 LIAO 等^[30] 的研究表明, 当土壤 pH 在 3~4 左右时, Cr(VI) 解吸率较高。土壤在该环境下对 Cr(VI) 的吸附能力较弱, H^+ 能够破坏土

壤颗粒表面的官能团与 Cr 离子形成的络合物, 从而使吸附于土壤表面的 Cr(VI) 解吸, 淋洗剂的效果能发挥到最大。草酸和 DTPA 对土壤 Cr(VI) 的淋洗机制主要有 3 个方面: 1) H^+ 的酸化作用溶解了土壤表面部分矿物质, 使得 Cr(VI) 竞争表面活性位点得到释放^[31]; 2) 阴离子草酸根能促进 Cr(VI) 在土壤颗粒表面的离子交换, 将迁移性较强的 Cr(VI) 还原为稳定的 Cr(III); 3) $-COOH$ 能与 Cr(III) 形成高溶解性的配位络合物进入液相, 同时阻碍已被释放的 Cr(III) 被土壤再吸附^[32-33]。

2.6 土壤微观表征分析

图 8(a) 和图 8(b) 为最佳组合淋洗剂淋洗前后土壤 SEM 电镜扫描图像。未淋洗 Cr(VI) 污染土壤表面较粗糙, CERQUEIRA 等^[34] 研究表明, 外来污染物与土壤颗粒表面组分会形成不规则的结晶体。Cr 作为外来污染物, 主要与土壤中钙镁氧化物和钒氧化物结合, 判断该原生矿物结合的 Cr 聚合物在土壤表面呈不规则晶体分布。淋洗后, Cr(VI) 污染土壤颗粒表面结构形貌发生了较大变化, 表面较光滑, 并形成一层比较致密的结晶矿物。这是由于组合淋洗剂对 Cr 具有配位、络合作用, 与 Cr 形成的螯合物从土壤颗粒表面解吸。

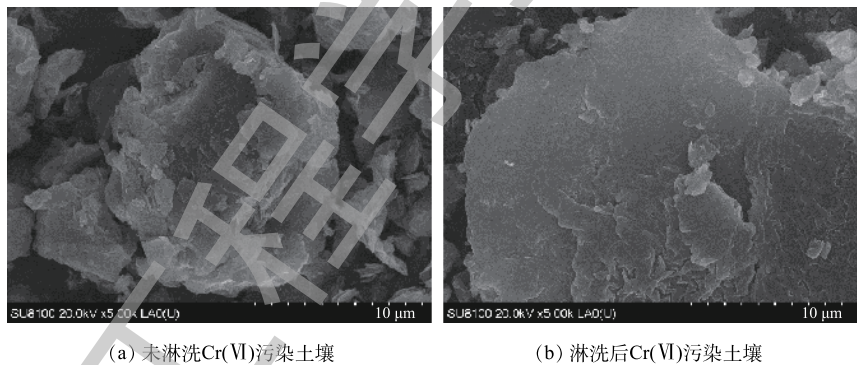


图 8 淋洗前后土壤 SEM 表征

Fig. 8. Scanning electron microscope (SEM) images of soil before and after washing

EDS 能谱分析如图 9 所示。图 9(a) 和图 9(b) 分别为淋洗前后 Cr(VI) 污染土壤。未淋洗 Cr(VI) 污染土壤中 O、Al、Si、Fe 存在较大峰值, 淋洗后 Cr(VI) 污染土壤中元素分布呈现较大变化, O、Al、Si 存在较大峰值。Fe 元素经淋洗后从 47.78% 降至 6.36%, 大量 Fe 元素矿物被消耗。淋洗前后土壤中 Cr 的百分比分别为 7.08%、5.94%, 组合淋洗后的土壤表面含铬矿物降低, 残余的 Cr 均为稳定的 Cr(III), 大多位于土壤矿物晶格内部。由于 Cr 峰受其他金属元素的干扰, 使得它们在 EDS 图谱中的衍射峰彼此重叠。

XRD 能谱分析如图 10 所示。图 10(a) 和图 10(b) 能谱线上均检出 SiO_2 , 未淋洗 Cr(VI) 污染土壤以伊利石、石英、钠长石和方解石为主要相, 次生黏土矿物则主要由沸石以及由结晶态或非结晶态的硅酸盐组成。GALAN 等^[35] 研究发现, 层状硅酸盐和方解石可在极酸环境下大量溶解并消失。DTPA 和草酸顺序淋洗使土壤处于低 pH 环境下, 小分子有机酸的酸溶作用对 Cr(VI) 阴离子的去除

表 5 淋洗前后土壤 Cr 含量变化

Table 5 Comparison of soil Cr before and after washing

| 土壤样品 | 土壤粒径/ mm | 总Cr/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | Cr(III)/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | Cr(VI)/ ($mg \cdot kg^{-1}$) | pH |
|-------|-------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------|
| 未淋洗土壤 | >2 | 3 259.50 | 2 931.38 | 328.12 | 8.02 |
| | <2 | 5 665.00 | 5 314.76 | 350.24 | 8.68 |
| 淋洗后土壤 | >2 | 1 760.50 | 1 725.08 | 35.42 | 3.91 |
| | <2 | 2 230.75 | 2 185.18 | 45.57 | 4.54 |

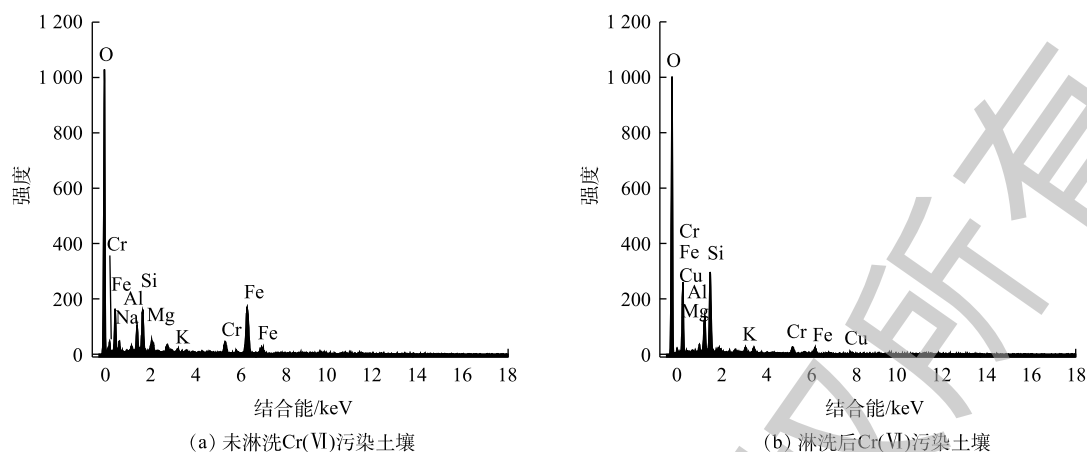


图 9 淋洗前后土壤 SEM-EDS 元素分析

Fig. 9 SEM-EDS electron microscope analysis of soil before and after washing

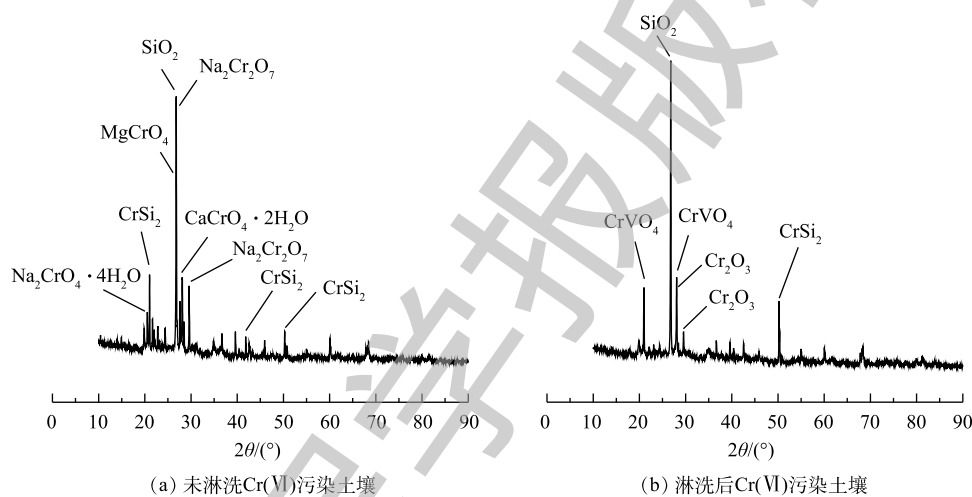


图 10 淋洗前后土壤 X 射线衍射光谱

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of soil before and after washing

效果较好。图 10(a) 能谱在 2θ 为 $20^\circ\sim 25^\circ$ 、 26.7° 和 $27^\circ\sim 29^\circ$ 附近表现出强烈的衍射峰，XRD 检索出 Cr(VI) 的化合物，分别为四水合铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{CrO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、二水合铬酸钙 ($\text{CaCrO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、铬酸镁 (MgCrO_4) 和重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)^[36]。图 10(b) 能谱未检索出 Cr(VI) 化合物，但能检索出 Cr(III) 的钒氧化物 (CrVO_4) 和氧化铬 (Cr_2O_3)^[37]。这部分的 Cr(III) 存在于土壤矿物内部晶格中难以析出，其他易溶的矿物在淋洗剂的作用下溶解并进入液相。Cr(VI) 污染土壤经淋洗后，Cr 的矿物学形态变化明显，土壤表面的活性 Cr(VI) 阴离子较易被淋洗和还原^[38]，但包裹在土壤中的含铬矿物有待进一步研究。

3 结论

1) 天然有机酸和 DTPA 均能有效降低土壤中 Cr(VI) 含量，有机酸单一淋洗的优劣顺序为草酸>柠檬酸>乙酸 ($P<0.05$)， $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸和 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA 去除效果较好。

2) 天然有机酸与 DTPA 组合淋洗对 Cr(VI) 污染土壤的去除率高于单一淋洗。淋洗方式、液固比和时间对 Cr(VI) 淋洗效果影响较大， $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ DTPA 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸组合顺序淋洗在液固比为 10:1、淋洗时间为 60 min 时效果最佳，粒径 $>2\text{ mm}$ 和 $<2\text{ mm}$ 土壤淋洗效果显著 ($P<0.05$)，组合淋洗能有效地降低 Cr(VI) 污染土壤的生物毒性和环境风险。

3) 双常数、Elovich 和 ExpDec1 模型均适用于 Cr(VI) 的淋洗动力学过程 ($R^2>0.98$)，按照经典扩

散理论,判断土壤 Cr(VI) 的解吸为非均相扩散。结合 SEM-EDS 和 XRD 表征分析,土壤表面 Cr 的矿物学形态变化明显,经组合淋洗后 Cr 元素含量减少,且土壤表面未检出 Cr(VI) 化合物,但残留在土壤矿物晶格的含铬矿物有待进一步研究。

参考文献

- [1] 王艳伟,李书鹏,康绍果,等.中国工业污染场地修复发展状况分析[J].环境工程,2017,35(10):175-178.
- [2] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[EB/OL].[2019-11-01].http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm,2014.
- [3] 国土资源部土地整治中心.土地整治蓝皮书[M].北京:社会科学文献出版社,2014.
- [4] HU L G, CAI Y, JIANG G B. Occurrence and speciation of polymeric chromium (III), monomeric chromium (III) and chromium (VI) in environmental samples[J]. *Chemosphere*, 2016, 156: 14-20.
- [5] HOPKINS J. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Volume 49. Chromium, nickel and welding[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 1991, 29(9): 647-648.
- [6] ADAM V, QUARANTA G, LOYLAUX-LAWNICZAK S. Terrestrial and aquatic ecotoxicity assessment of Cr(VI) by the ReCiPe method calculation (LCIA): Application on an old industrial contaminated site[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(5): 3312-3321.
- [7] 环境保护部,发展改革委,工业和信息化部,等.“十二五”危险废物污染防治规划[EB/OL].[2019-11-01].http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201210/t20121023_240228.htm,2012.
- [8] 刘仕业,岳昌盛,彭彝,等.铬污染毒性土壤清洁修复研究进展与综合评价[J].工程科学学报,2018,40(11):1275-1287.
- [9] DI PALMA L, MANCINI D, PETRUCCI E. Experimental assessment of chromium mobilization from polluted soil by washing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 28: 145-50.
- [10] JEAN L, BORDAS F, GAUTIER-MOUSSARD C, et al. Effect of citric acid and EDTA on chromium and nickel uptake and translocation by *Datura innoxia*[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 153(3): 555-563.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] DARKO H, TATJANA D, RUZICA S, et al. Leaching of chromium from chromium contaminated soil: Speciation study and geochemical modeling[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2012, 77(1): 119-129.
- [14] 朱文会,王夏晖,何军,等.基于粒径分布的不同异位修复工艺除Cr特性[J].环境工程学报,2018,12(6):1783-1790.
- [15] 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,2000.
- [16] USEPA. Method 3060A alkaline digestion for hexavalent chromium[S]. Washington DC: United States Environmental Protection Agency, 1996.
- [17] USEPA. Method 7196A chromium, hexavalent(colorimetric)[S]. Washington DC: United States Environmental Protection

- Agency, 1992.
- [18] 生态环境部. 土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定火焰原子吸收分光光度计: HJ 491-2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [19] 王海豹, 李曼, 戴利, 等. 铬渣污染土壤的淋洗法修复[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2014, 28(4): 59-63.
- [20] 陶冶. 镉铬污染土壤淋洗剂筛选研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [21] 陈杰. 有机酸淋洗法和固化稳定化法修复重金属污染土壤研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [22] 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.
- [23] TANDY S, BOSSART K, MUELLER R, et al. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(3): 937-944.
- [24] GÜÇLÜ K, APAK R. Modeling the adsorption of free and heavy metal complex-bound EDTA onto red mud by a nonelectrostatic surface complexation model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 260(2): 280-290.
- [25] 胡静. 铬污染土壤电化学淋洗还原修复实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [26] 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.
- [27] 王曲漪, 丁竹红, 胡忻, 等. EDTA对污染土壤水稳团聚体Cu、Zn、Pb的解吸作用[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7): 1324-1329.
- [28] ZHANG T T, XUE Q, WEI M L. Leach ability and stability of hexavalent-chromium-contaminated soil stabilized by ferrous sulfate and calcium polysulfide[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(9): 1431.
- [29] BEGUM Z A, RAHMAN I M M, SAWAI H, et al. Effect of extraction variables on the biodegradable chelant-assisted removal of toxic metals from artificially contaminated European reference soils[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2013, 224(3): 1381.
- [30] LIAO Y P, MIN X B, YANG Z H, et al. Physicochemical and biological quality of soil in hexavalent chromium-contaminated soils as affected by chemical and microbial remediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(1): 379-388.
- [31] 李玉姣, 温雅, 郭倩楠, 等. 有机酸和FeCl₃复合浸提修复Cd、Pb污染农田土壤的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(12): 2335-2342.
- [32] 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): 1-31.
- [33] GUO X F, WEI Z B, WU Q T, et al. 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.
- [34] CERQUEIRA B, ARENAS-LAGO D, ANDRADE M L, et al. Using time of flight secondary ion mass spectrometry and field emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy to determine the role of soil components in

- competitive copper and cadmium migration and fixation in soils[J]. *Geoderma*, 2015, 251: 65-77.
- [35] GALAN E, CARRETERO M I, FERNANDEZ-CALIANI J C. Effects of acid mine drainage on clay minerals suspended in the Tinto River (Rio Tinto, Spain). An experimental approach[J]. *Clay Minerals*, 1999, 34(1): 99-108.
- [36] SREERAM K J, TIWARI M K, RAMASAMI T. Some studies on recovery of chromium from chromite ore processing residues[J]. *Indian Journal of Chemistry*, 2003, 42A: 2447-2454.
- [37] HILLIER S, LUMSDON D G, BRYDSON R, et al. Hydrogarnet: A host phase for Cr (VI) in chromite ore processing residue (COPR) and other high pH wastes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(6): 1921-1927.
- [38] ZHOU X, ZHOU M, WU X, et al. Reductive solidification/stabilization of chromate in municipal solid waste incineration fly ash by ascorbic acid and blast furnace slag[J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 76-84.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Washing remediation of Cr(VI) contaminated soil by the combination process of natural organic acids and DTPA

JIANG Yue¹, LI Guanghui², WANG Donghui², QIN Shiqiang², ZHANG Cheng¹, CHEN Hong^{1,*}

1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

2. China Merchants Eco-Technology Co. Ltd., Chongqing 400060, China

*Corresponding author, E-mail: chenhong@swu.edu.cn

Abstract Different concentrations of oxalic acid, citric acid and acetic acid combined with diethylene triamine pentacetate acid (DTPA) were used as eluents to wash the hexavalent chromium (Cr(VI)) contaminated soil in the derelict industrial land of Chongqing, respectively. Being combined with the analysis of diffraction of X-rays(XRD) and scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), the effects of different eluents on the residual amounts of Cr(VI) and washing mechanisms were studied. The results showed that the order of organic acid alone washing was oxalic acid > citric acid > acetic acid ($P < 0.05$), and the highest washing amount of Cr(VI) occurred at $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA. The sequence of combined eluents had a significant effect on removal rate for Cr(VI) ($P < 0.05$), the best effect occurred for a 60 min-sequential washing by $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA and $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid combination at a liquid to solid ratio of 10:1. The residual amounts of Cr(VI) in soils with particle size larger than 2 mm and with particle size lower than 2 mm were $35.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $45.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the corresponding removal rates were 89.20% and 86.99%, respectively. The kinetic of washing can be fitted by ExpDec1, Elovich and Double constant models ($R^2 > 0.98$). After combined washing, the content of Cr element in the soil surface decreased, Cr(VI) compound was not detected, while significant change occurred in the mineralogical morphology of surface soil. Accordingly, the sequential washing of oxalic acid and DTPA combination is an optimal combined eluent, this result can provide reference for practical application of ex-situ washing and remediation of Cr(VI)-contaminated soil.

Keywords Cr(VI) contaminated soil; soil washing; natural organic acid; diethylene triamine pentacetate acid; microscopic characterization