

利用化学浸提剂去除拟疏浚物中的重金属 Cu 和 Zn^{*}

黎晓霞^{1**} 张珞平²

(1. 佛山大学资源环境系, 佛山, 528000; 2. 厦门大学环境科学研究中心, 厦门, 316000)

摘要 采用搅拌、曝气试验研究了草酸、EDTA 等试剂对厦门西海域马銮湾外湾拟疏浚物中重金属 Cu、Zn 的去除效果. 并通过分批提取实验研究了草酸浸提拟疏浚物中 Cu 和 Zn 的影响因素如浓度、pH、固液比、提取时间等的影响. 结果表明, Cu、Zn 的螯合提取率随草酸溶液浓度的增加而增大, 草酸溶液浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 为较适宜浓度; 随反应时间增加而增大, 反应时间 24h 可达到较好的处理效果; 随 pH 降低而增大. 结合实际处理 pH 值可选择 3 左右; 随固液比降低而增大, 固液比 1:50 处理效果更佳.

关键词 疏浚物, Cu, Zn, 草酸, 去除.

疏浚物是港口建设或日常航道维护整治及湖泊河流治理过程中所产生的疏浚废弃物, 其产生量大^[1], 目前的处置方式主要是利用海洋倾倒区进行海上倾倒, 但疏浚物中含有重金属及持久性有机物等污染物, 倾倒不仅引起疏浚物处理区内生态环境的变化, 而且随着海洋水体及海洋生物的运动, 这些影响会逐渐波及邻近海域^[2].

为了减少疏浚物的环境公害, 充分利用这种潜在资源, 如其经无害化后可替代黏土作为建筑材料或土工填方材料等. 世界上许多国家都在进行疏浚物去污染处理及其综合利用技术的研究, 目前国外对疏浚物中污染物的去除方法主要有物理分离法、稳定固化法、化学提取法、电渗析法、热解法、生物降解法等^[3-9]. 其中化学提取法以其高效、治理彻底等优点得到频繁的应用^[10], 如美国 Biogenesis 公司就采用此方法处理美国纽约及新泽西港口的疏浚物^[4, 11]. 在国内, 关于疏浚物处理方法的研究甚少.

本文以厦门西海域污染较严重的马銮湾外湾拟疏浚物为研究对象, 采用化学提取法对重金属 Cu、Zn 开展试验研究, 并探讨螯合剂、pH、固液比、提取时间等因素对拟疏浚物中重金属 Cu、Zn 去除效率的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料

供试样品采自厦门西海域的马銮湾外湾(东经 $118^{\circ}02'$ 、北纬 $24^{\circ}32'$). 供试拟疏浚物 pH 为 7.98, 砂含量 0.8%, 粉砂含量 70.7%, 粘土含量 28.5%, 有机质含量 9.67%, Cu 含量 $78.85 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, Zn 含量 $128.70 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 疏浚物烘干研磨过 80 目筛备用.

1.2 实验方法

不同去除方法试验 分别称取 5 g 样品并加入下述溶液 250 ml 于 500 ml 容器中. 加入去离子水采用曝气、搅拌两种方法进行试验, 静置做对照试验; 加入浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 草酸溶液采用固体废弃物浸出毒性浸出设备(TCLP) 翻转、曝气、搅拌三种方法进行试验, 静置做对照试验. 反应时间为 16 h.

不同试剂的去除试验 分别称取 5 g 样品并加入下述溶液 250 ml 于 500 ml 容器中. 试剂为草酸、EDTA、草酸铵及去离子水 + 沸石, 其中草酸、草酸铵溶液浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 、EDTA 浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 沸石加入量为 3 g. 采用搅拌法和曝气法, 反应时间为 36 h.

草酸浓度效应试验 分别称取 5 g 样品并加入 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.4 、 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 草酸溶液 250 ml 于 500 ml 容器中. 采用搅拌法和曝气法, 反应时间为 36 h.

2009 年 12 月 1 日收稿.

* 福建省科技重点资助项目(2004I001); 佛山大学校级课题资助.

** 通讯联系人, E-mail: Lxx5111@126.com

反应时间效应试验 分别称取 5 g 的样品并加入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 草酸溶液 250 ml 于 500 ml 容器中. 反应时间选取 1、4、8、16、24、36 h, 采用搅拌和曝气两种方法.

pH 效应试验 分别称取 5 g 的样品并加入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 草酸溶液 250 ml 于 500 ml 容器中. 采用搅拌法进行不同 pH 试验, pH 值为 1、3、5、7, 搅拌时间为 24h.

固液比效应试验 称取 25g、12.5g、8.3g 和 5 g 样品并加入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 草酸溶液 250 ml 于 500 ml 容器中. 采用曝气法进行不同固液比试验, 固液比分别为 1:10、1:20、1:30、1:50, 曝气时间 24 h.

混凝搅拌速度为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 除固液比试验外其余试验固液比均为 1:50. 沸石采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的盐酸和 5% 的 NaCl 浸泡 24 h, 后用去离子水清洗三遍, 清洗后放入 105°C 的烘箱烘干备用^[12].

1.3 分析方法

样品预处理采用 EPA Method 3052 进行全量消解. 称取 0.2 g 样品反应后烘干研磨过 80 目筛, 置于消解罐中, 分别加入 10 ml HNO_3 、5 ml H_2O_2 、3 ml HF 及 0.5 ml 内标 (为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 Ge、In、Bi) 微波消解 35 min (温度先经 5 min 升至 180°C , 在 180°C 上停留 10 min, 后经 10 min 降至 100°C , 再在 100°C 上停留 10 min), 冷却后加 Milli-Q 水定容至 50 ml, 定容后的样品置于冷藏柜待测. 采用美国 Agilent-7500ce 型 ICP-MS 进行分析测试, 分析方法参照 EPA200.8 方法, 对所有样品以内标法进行分析.

2 结果与讨论

2.1 不同处理方法对 Cu、Zn 去除效率的影响

如图 1(a) 所示, 加入去离子水, 采用静置、曝气、搅拌的方法溶出泥样中的 Cu、Zn, 其溶出效果均较差, Cu 最大溶出率为 12.42%, Zn 最大溶出率为 18.39%. 说明单一采用物理方法去除拟疏浚物中的重金属 Cu、Zn 是不可行的, 其原因可能为 Cu、Zn 的可交换态所占比例低, 均在 5% 以下^[13]. 单一采用化学试剂草酸, Cu、Zn 的去除率分别为 15.48% 和 23.88%, 去除率较物理法有一定提高, 但去除效果也较差. 采用天然有机酸草酸试剂配以曝气、搅拌、TCLP 翻转去除效果均有显著提高, Cu、Zn 的去除率均高于 45%, 其中 Cu、Zn 的最大去除率分别为 55.72% 和 51.03%. 三种方法中 Cu、Zn 去除率大小顺序依次为: 搅拌法 > 曝气法 > TCLP 翻转 (图 1(b)). 上述方法中 TCLP 翻转最不适合较大规模的处理, 搅拌和曝气方法简单, 效果较好. 因此, 本实验选取搅拌和曝气两种方法.

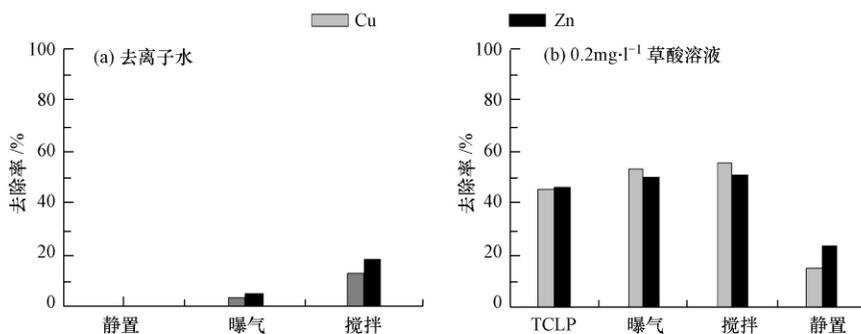


图 1 不同方法对 Cu、Zn 去除效果的比较

Fig. 1 Comparison of heavy metal Cu, Zn removal efficiency by different methods

2.2 不同试剂对 Cu、Zn 的去除效率的影响

由图 2 所示, 天然有机酸草酸、人工螯合剂 EDTA 和有机酸盐类草酸铵三种不同类型试剂以及去离子水 + 沸石相比较, 草酸和 EDTA 去除效果较好, 其中草酸对重金属 Cu、Zn 去除率最高, 均达到 50% 以上. 其次为 EDTA, 对 Cu、Zn 去除率最高为 40.08% 和 32.30%. 草酸铵和去离子水 + 沸石去除效果均相对较低, 对 Cu、Zn 去除率最高为 27.15% 和 29.63%, 均小于 30%, 其中效果最差的是去离子水 + 沸石曝气法试验, Cu、Zn 去除率仅为 2.94% 和 5.93%.

无论曝气、搅拌, 草酸对重金属 Cu、Zn 去除均明显高于其它三者, 且草酸是天然有机酸, 较 EDTA 价格低廉、易降解. 因此, 本研究选用草酸对拟疏浚物中 Cu、Zn 的去除效果作进一步分析.

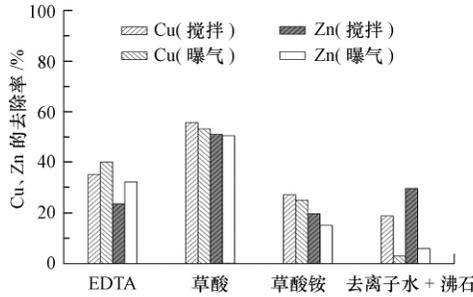


图2 不同试剂对 Cu、Zn 去除率的影响

Fig.2 Cu, Zn removal efficiency by selected extraction agents

2.3 溶液浓度对 Cu、Zn 去除效率的影响

由图3可知,搅拌和曝气两种方法对 Cu、Zn 的去除率,随着草酸浓度的增加而不断提高.增加草酸浓度可以增加 Cu、Zn 的扩散速率,加速 Cu、Zn 溶解^[14],因此去除率均提高.草酸浓度从 0.05—0.7 mol·l⁻¹,Cu 和 Zn 的去除率变化均较大,且 Zn 相对 Cu 的去除率增加更大,其中曝气法 Cu 的去除率为 37.59%—62.59%,Zn 的去除率为 23.05%—56.74%,增加百分比分别为 25% 和 33.69%,搅拌法 Cu 的去除率为 38.16%—66.36%,Zn 的去除率为 14.70%—55.58%,增加百分比分别为 28.2% 和 40.88%.Cu 和 Zn 去除率均呈现先显著增加,后增值平缓的趋势,在浓度增加到 0.4 mol·l⁻¹时,去除率几乎达到了最高,之后再提高浓度,去除率增加不明显.浓度 0.2 mol·l⁻¹的草酸对 Cu、Zn 去除率均高于 41.59%,表现出较好的去除效果,从经济角度考虑,选择草酸溶液浓度为 0.2 mol·l⁻¹.

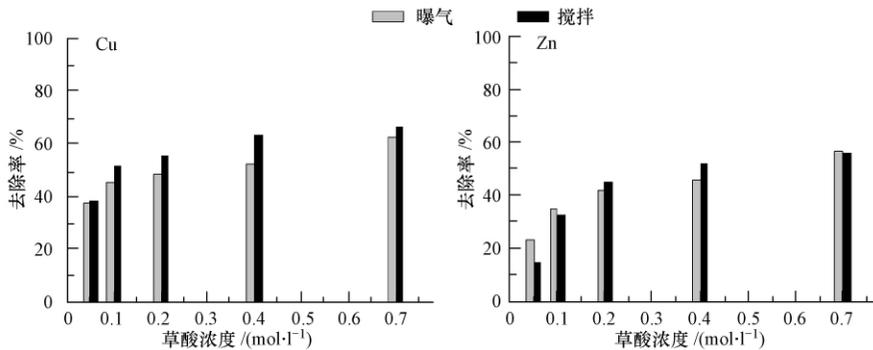


图3 不同浓度草酸对 Cu、Zn 去除率的影响

Fig.3 Removal efficiency of Cu, Zn with different concentrations of oxalate acid

表1显示,Cu、Zn 在草酸浓度 0.05—0.7 mol·l⁻¹之间,去除率均符合公式 $y = a + b \ln x$,相关系数分别为 0.959 和 0.961,说明随着草酸浓度的增加,去除率增加越来越小,最终趋于零.

表1 草酸浓度与去除率之间的拟合方程

Table 1 Fitting equations between oxalate acid concentration and removal efficiency

方程式	$y = a + bx$			$y = a + b \ln x$		
	a	b	R ²	a	b	R ²
Cu	44.15	36.66	0.765	71.69	10.33	0.959
Zn	23.65	53.55	0.749	64.18	15.28	0.961

2.4 反应时间对 Cu、Zn 去除效率的影响

从图4可以看出,经过 1h 的搅拌(曝气)反应,草酸对 Cu、Zn 的去除率分别为 43.96% (34.15%) 和 29.51% (38.77%).随着时间的延长,重金属 Cu、Zn 的去除率也随之增大.当反应时间为 36h,Cu、Zn 的去除率分别为 55.15% (55.60%) 和 45.09% (50.14%).反应时间从 1h 到 36h,Cu、Zn 的去除率最大增值分别为 21.45% 和 15.58%.表明在反应 1h 内重金属 Cu、Zn 去除率增加较快,而 1h 后去除率增速较缓慢.Cu、Zn 去除率在反应时间 24h 后均变化不大,因此建议 24h 为最佳反应时间.

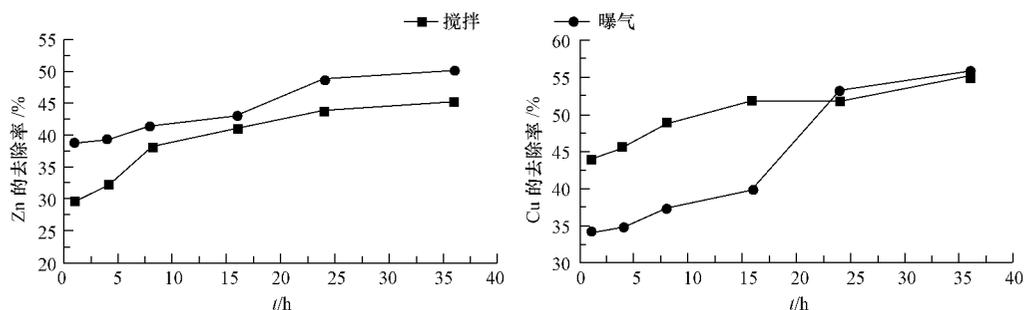


图4 不同反应时间草酸对 Cu、Zn 的去除率

Fig. 4 Time dependence of Cu, Zn removal efficiency by oxalate acid

2.5 溶液酸度对 Cu、Zn 去除效率的影响

图5给出了 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 草酸溶液在不同pH下对Cu、Zn的去除效果。Cu、Zn的去除率随草酸溶液pH值的增大而降低,低pH时去除效果主要取决于质子运动,随着pH的升高,溶液中的质子数减少,此时,去除效果取决于酸根对重金属的络合能力^[15]。当pH值=1—3范围内,草酸能和重金属Cu、Zn形成稳定的螯合物,当pH=7时,Cu、Zn的去除率非常低,分别为13.29%和12.69%。考虑到实际处理过程中污染影响问题,草酸溶液pH值选择在中等酸性条件下比较合理,本实验选用pH3为最适宜。

2.6 固液比对重金属去除效率的影响

4种固液比的条件下草酸对拟疏浚物中Cu、Zn的提取效率如图6所示。由图6可以看出Cu、Zn的提取效率随固液比的降低而逐渐提高。当固液比为1:10和1:20时,Cu、Zn的去除率均不高,当固液比为1:30时,Cu的去除率为42.13%,Zn的去除率仍较低,仅为28.43%,当固液比为1:50时,Cu的去除率为52.11%,Zn的去除率为47.26%。固液比从1:10到1:50,Cu的去除率增加23.93%,与固液比基本上呈线性关系;Zn的去除率增加28.23%,特别是固液比从1:30降低至1:50,去除率增加显著,增值约18.83%。分析表明,固液比1:50为草酸去除拟疏浚物中Cu、Zn的最适宜固液比。

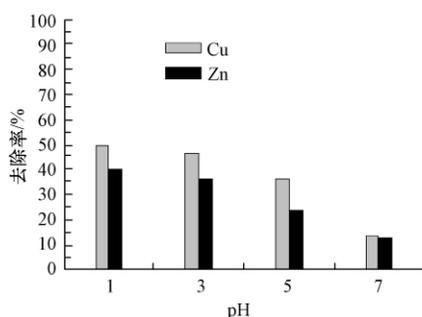


图5 不同pH值草酸对Cu、Zn去除率的影响

Fig. 5 Removal efficiency of Cu, Zn with oxalate acid at different pH values

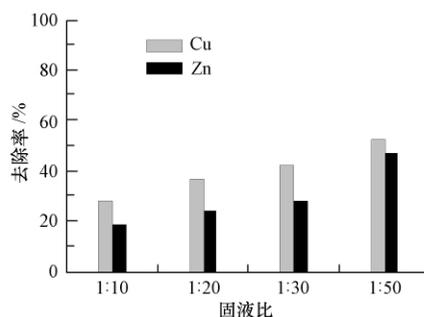


图6 不同固液比草酸对Cu、Zn去除率的影响

Fig. 6 Removal efficiency of Cu, Zn with oxalate acid at different solid to liquid ratios

3 结论

(1) 化学浸提剂配合搅拌、曝气方法对供试泥样中Cu、Zn的去除效果较好。3种试剂及沸石+去离子水对Cu和Zn都具有去除作用,其中草酸对Cu和Zn去除率最佳。

(2) 草酸浓度与Cu、Zn的解吸量存在对数关系。随着浓度的增加,草酸对Cu、Zn的去除率呈现显著增加,后增值平缓的趋势。浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的草酸对Cu、Zn去除率即可达到满意效果。

(3) 草酸对拟疏浚物中Cu、Zn最大去除率的反应时间因元素特性及赋存形态有些差异,但24h即可取得较好的去除效果。

(4) 随草酸溶液pH的降低,拟疏浚物中Cu、Zn的去除率增加,在pH值为3左右的中等酸性条件

下,草酸对 Cu、Zn 的去除作用就已达到较好效果;固液比对 Cu、Zn 去除效果有较显著的影响,随固液比的降低而增加,适宜固液比为 1:50。

参 考 文 献

- [1] 李磊,朱伟,赵建,等. 西五里湖疏浚底泥资源化处理的二次污染问题研究[J]. 河海大学学报(自然科学版),2005,33(2):127-130
- [2] 何桂芳,谢健,田海涛,等. 海洋疏浚泥综合利用产业化道路的探索[J]. 海洋开发与管理,2008(9):60-62
- [3] Rienks J. Comparison of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediments[J]. Wat Sci Tech, 1998, 37(6/7):355-362
- [4] Jones K, Feng H, Stern E, et al. Dredged material decontamination demonstration for the port of New York/New Jersey[J]. J Hazard Mater, 2001, 85(1/2):127-143
- [5] Mulligan C, Yong R, Gibbs B. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments[J]. J Hazard Mater, 2001, 85(1/2):145-163
- [6] Muller I, Pluquet E. Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing materials[J]. Wat Sci Technol, 1998, 37(6/7):379-386
- [7] 洪祖喜,何晶晶. 受污染底泥易地处理处置技术[J]. 上海环境科学,2002,21(4):233-236
- [8] 黎晓霞,张珞平,叶歆,等. 疏浚物去污染技术的研究进展[J]. 海洋开发与管理,2006,23(6):125-128
- [9] Nystrom G, Ottosen L, Villumsen A. Test of experimental set-ups for electro-dialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments[J]. Eng Geol, 2005, 77(3/4):349-357
- [10] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等. 3种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4):979-982
- [11] United States Environmental Protection Agency Region 2, United States Army Corps of Engineers New York District, United States Department of Energy Brookhaven National Laboratory. Fast track dredged material decontamination demonstration for the port of New York and New Jersey[R]. EPA 000-0-99000, 1999
- [12] 景有海,王新红,卢涛. 利用沸石去除电镀废水中重金属离子的试验研究[J]. 给水排水,2005,5(31):54-57
- [13] 杨春霖,欧阳通,张珞平,等. 厦门西海域表层沉积物中重金属的赋存形态[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2007,46(1):89-93
- [14] Nowack B, Schulin R, Robinson B. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(17):5225-5232
- [15] 黄翠红,孙道华,李清彪,等. 利用柠檬酸去除污泥中镉、铅的研究[J]. 环境污染与防治,2005,27(1):73-75

STUDY ON THE REMOVAL OF Cu AND Zn FROM DREDGED MATERIALS WITH CHEMICAL EXTRACTANTS

LI Xiaoxia¹ ZHANG Luoping²

(1. Department of Resource and Environment, Foshan University, Foshan, 528000, China;

2. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen, 316000, China)

ABSTRACT

The agitation and aeration experiment were adopted to study the influence of chemical complexation reagents (e. g., $H_2C_2O_4$, EDTA, etc.) on the removal of copper and zinc from dredged materials. Factors affecting the extraction of heavy metals in dredged materials using oxalate acid were studied through a series of laboratory-based experiments. A high oxalate acid concentration condition (e. g., oxalate acid concentration $> 0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) and a long reaction time (e. g., extraction time $> 24\text{h}$) could improve metal removal efficiency. A low pH condition (e. g., $\text{pH} < 3$) and a low solid to liquid ratio (e. g., S:L = 1:50) could increase metal removal efficiency.

Keywords: dredged materials, Cu, Zn, oxalate acid, removal.