

EDTA 淋洗修复砷污染土壤效果研究

朱瑞利 阳 杰 (上海兴东环保科技有限公司, 上海 200042)

摘 要: EDTA 溶液淋洗对土壤中砷有着较好的修复效果。本实验使用控制变量法把淋洗液的停留时间、淋洗次数及水土固液比设置为固定值 1h、1 次和 4:1, 研究在添加不同比例的 EDTA 溶液对砷的去除率, 添加 0.2mmol/L EDTA 溶液能满足修复效果, 对砷的去除率随着淋洗剂比例的增加而增加, 在添加较高浓度的 EDTA 溶液时, 去除率趋于稳定。EDTA 对于各粒径都有着较高的去除率, 淋洗效果与土壤粒径呈反比。

关键词: EDTA; 淋洗; 修复; 砷

1 引言

土壤中重金属污染元素常见有汞, 镉, 砷, 铬, 锌, 铜和镍以及类金属, 其中砷位列环境污染的五大毒物之一, 在环境保护标准中被列为第一类污染物^[1-3]。土壤重金属污染的治理主要有 2 种策略: 一是将重金属从土壤中去除; 二是改变重金属在土壤中的存在形态, 使其固定从而降低其活性和在环境中的迁移性^[4]。土壤淋洗修复技术被认为是一种修复砷污染场地中较好的方法, 常见淋洗剂主要有螯合剂、无机淋洗剂、有机酸以及表面活性剂四大类^[5]。其中, 乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 等人工合成螯合剂能溶解难溶性重金属化合物, 同时也可解吸被土壤吸附的重金属, 与重金属形成稳定的复合物^[6]。本文研究了 EDTA 淋洗修复砷污染土壤的效果。

2 材料与方法

2.1 供试土壤

本试样土壤取自上海市杨浦区某污染地块, 土壤含水率为 23.7%, 密度 1.87g/cm³, 比重 2.89。土壤中砷的浓度为 21.7mg/kg, 超过了修复目标值 20.0mg/kg。

2.2 实验目的

本试验使用控制变量法, 控制水土固液比、淋洗时间及淋洗次数, 分析不同药剂浓度下 EDTA 淋洗对砷污染土壤的去除效果。淋洗实验设备采用四级电动振动筛, 通过振动和不同孔径的筛网筛分不同粒径土壤颗粒, 经淋洗后, 检测不同粒径土壤中砷的含量, 振动筛筛网粒径包括: 4.75mm, 0.075mm, 0.005mm; 筛上土壤和筛下液体组成四级筛。

2.3 实验步骤

①土壤剔除石块和杂草, 为使后续实验用土浓度均匀, 将土壤研磨混匀后, 各称取三组 250g 污染土壤进行淋洗实验; ②每组污染土壤分别加入 500mL 浓度为 0.1、0.2、0.3mmol/L 的 EDTA 淋洗药剂, 用搅拌机搅 1h, 利用振动筛分机筛出不同粒径的污染土壤; ③分别用不同浓度的 EDTA 淋洗剂充分冲洗, 收集各级筛上土壤及第四级筛中的泥浆状液体, 最终淋洗剂和土的比例为 4:1; ④筛下泥浆状液体缓慢倒入真空抽滤装置进行抽滤, 滤纸上的污泥抽滤完毕对其后进行收集, 将其称为筛下土壤; ⑤将抽滤瓶中液体转移至无污染的 1L 玻璃烧杯中, 加入适量 PAC、PAM 对悬浮物进行絮凝沉淀, 收集体积约为 1L 上清液。由于絮凝沉淀的污泥体量较小, 无法送检, 可由总量减去

筛上土壤、筛下土壤、絮凝沉淀后的上清液中的重金属含量得出相应含量; ⑥将各级筛上土壤及筛下土壤取样并检测砷的含量。

3 实验结果与分析

A 组筛上土壤干重为 210g, 筛下土壤为 29g, 收集淋洗液 1L, 淋洗后土壤回收率为 95.6%。筛上、筛下土壤和淋洗液中砷总量为 3.03mg, 可知大部分砷经过 EDTA 的络合作用, 富集于絮凝沉淀的污泥中, 总量为 2.4mg, 去除率为 44.2%。结果显示, 经淋洗后, 重金属污染物从土壤中迁移至经絮凝沉淀后的污泥当中, 但在 0.005~0.075mm 这个粒径阶段, 砷的浓度为 21.7mg/kg, 小于 0.005mm 这个粒径的砷浓度为 20.8mg/kg, 未达到修复目标 20mg/kg。

B 组筛上土壤干重为 209g, 筛下土壤为 26g, 收集淋洗液 1L, 淋洗后土壤回收率为 94%。筛上、筛下土壤和淋洗液中砷总量为 1.86mg, 可知大部分砷经过 EDTA 的络合作用, 富集于絮凝沉淀的污泥中, 总量为 3.57mg, 去除率为 65.7%。结果显示, 重金属污染物从土壤中迁移至絮凝沉淀的污泥中, 筛上物、筛下物各粒径土壤中砷的含量均低于修复目标值。

C 组筛上土壤干重为 207g, 筛下土壤为 24g, 收集淋洗液 1L, 淋洗后土壤回收率为 92.4%。筛上、筛下土壤和淋洗液中砷总量为 1.26mg, 可知大部分砷经过 EDTA 的络合作用, 富集于絮凝沉淀的污泥中, 总量为 4.17mg, 去除率为 76.8%。结果显示, 经淋洗后, 重金属污染物从土壤中迁移至絮凝沉淀的污泥中, 筛上物、筛下物各粒径土壤中砷的含量均低于修复目标值。

3.1 不同药剂浓度对砷淋洗效果的影响

结果显示, 随着 EDTA 浓度的增加, 对土壤中砷的去除率增大, 但增幅随着 EDTA 浓度的升高而下降, 如 C 组比 B 组浓度高 50%, 去除效果高了 16.9%。可欣等^[7]研究表明, 当 EDTA 浓度大于 100mmol/L 以后, 重金属的去除率基本保持不变。根据董汉英等^[8]的研究结果, 过高的浓度降低了 EDTA 对金属的淋洗效果。使用不同浓度的 EDTA 对砷的去除率为 44.2%~76.8%, 与陈灿^[9]等、陈寻峰^[10]等得出的 EDTA 去除效率 63% 结果相似。

3.2 不同粒径对淋洗效果的影响

结果显示, 砷的浓度主要富集于细颗粒。土壤颗粒越细其淋洗强度越大, 可能是由于土壤黏土矿物表面含有大量的吸附点位, 能吸附大量的砷^[11]; 另有 (下转第 232 页)

积,可调节硅铝比和适宜酸性的 ZSM-5 沸石。合成的分子筛具有甲醇转换率高, C_5^+ 选择性高 ($> 60\%$), 在 MTG 过程中寿命长 (350h)。甲醇制汽油 (MTG 技术) 依赖于非石油资源, 已被认为是平衡日益减少的石油储量的重要途径。既可以缓解甲醇产量过剩的局面, 又可以增加汽油的供应。

4 结论

可持续和环境友好的合成沸石技术的发展引起了广泛的关注, 因为在沸石的水热合成中使用有机模板和溶剂是实现绿色和可持续合成方式的主要障碍。与 ZSM-5 分子筛的经典水热晶化合成路线相比, 这种新颖, 简便的无机溶剂制备多级孔 ZSM-5 的方法, 通过使用简单的机械混合固体原料, 然后进行加热晶化, 合成的沸石分子筛具有高结晶度, 高比表面积, 可调节硅铝比和适宜酸性。此外, 无溶剂法可以显著提高沸石的产率, 避免大量的废水污染, 在多级孔沸石分子筛的制备和工业化应用中具有很大的吸引力。因此, 它将为沸石分子筛的大规模生产开辟了一种绿色经济环保的技术路线。

参考文献:

- [1] 历阳, 孙洪满, 王有和, 等. 沸石分子筛的绿色合成路线[J]. 化学进展, 27,(2015):503-510.
- [2] Xiangju Meng, Qinming Wu, Fang Chen, et al. Solvent-free synthesis of zeolite catalysts[J]. Sci China Chem

January,58,(2015):6-13.

- [3] Peng Zhang, Suqin Li, Penghui Guo et al. Seed Assisted, OSDA Free, Solvent Free Synthesis of ZSM5 Zeolite from Iron Ore Tailings[J]. Waste and Biomass Valorization 11 (2020):4381-4391.
- [4] Qinming Wu, Xiong Wang, Guodong Qi et al. Sustainable Synthesis of Zeolites without Addition of Both Organotemplates and Solvents[J]. J. Am. Chem. Soc. 136(2014):4019-4025.
- [5] Wei Luo, Xuanyu Yang, Zhengren Wang et al. Synthesis of ZSM-5 aggregates made of zeolite nanocrystals through a simple solvent-free method. Microporous and Mesoporous Materials 243 (2017): 112-118.
- [6] 张培青, 刘思成, 郑淑琴, 等. 高岭土原位无溶剂法合成小粒径 ZSM-5 分子筛[J]. 无机化学学报, 36(2020):289-294.
- [7] Yuxin Wang, Jianjun Song, Nathan C. Baxter et al. Synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolites by solid-state crystallization and their catalytic properties[J]. Journal of Catalysis, 349(2017):53-65.

致谢: 感谢沈阳师范大学 2020 年大学生创新创业训练计划“沸石分子筛的绿色合成及其催化性能的研究”校级重点项目的资助 (项目编号: x20201016606)

(上接第 230 页) 研究认为, 土壤粘粒比表面积比较大, 对 As 的吸持能力较大^[12]。可见土壤不同粒径含量也是影响淋洗效率重要因素。

4 实验结论

本试验研究了相同淋洗药剂不同浓度对土壤中 As 的淋洗效果: ① EDTA 对土壤中砷有着较好的淋洗效果; ② EDTA 浓度处于 0.2~0.3mmol/L 时, 随着 EDTA 浓度的增加, 对土壤中砷的去除率增大, 但增幅随着 EDTA 浓度升高而下降; ③ 土壤颗粒越细, EDTA 对砷的去除难度越大, 淋洗效果与土壤粒径呈反比。

参考文献:

- [1] 郑喜坤, 鲁安怀, 高翔, 等. 土壤中重金属污染现状及防治方法[J]. 土壤与环境, 2002, 11(1):79-84.
- [2] Atlanta GA. Agency for Toxic Substances and Disease Registry[J]. Asian American & Pacific Islander Journal of Health, 1997, 5(2):121.
- [3] 梁成华, 刘学, 杜立宇, 等. 砷在棕壤中的吸附解吸行为及赋存形态研究[J]. 河南农业科学, 2009, 000(004):64-68.
- [4] 马铁铮, 马友华, 徐露露, 等. 农田土壤重金属污染的农业生态修复技术[J]. 农业资源与环境学报, 2013(5):39-43.
- [5] 陈靖宇. 淋洗法修复砷污染土壤技术研究进展[J]. 化工

管理, 2019, 12(2):128-129.

- [6] 杨冰凡, 胡鹏杰, 李柱, 等. 重金属高污染农田土壤 EDTA 淋洗条件初探[J]. 土壤, 2013, 45(005):928-932.
- [7] 可欣, 李培军, 张昀, 等. 利用乙二胺四乙酸淋洗修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(003):601-606.
- [8] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. 工业废弃地多金属污染土壤组合淋洗修复技术研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(6):1126-1133.
- [9] 陈灿, 陈寻峰, 李小明, 等. 砷污染土壤磷酸盐淋洗修复技术研究[J]. 环境科学学报, 2015(8):2582-2588.
- [10] 陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝. 砷污染土壤复合淋洗修复技术研究[J]. 环境科学 (3 期):1147-1155.
- [11] 江建斌, 宁银中, 宋刚练. 不同淋洗剂对 As 污染土壤淋洗效果研究[J]. 安徽农业通报, 2019(15):115-118.
- [12] 张乃明等. 重金属污染土壤修复理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.

作者简介:

朱瑞利 (1990-), 男, 汉族, 山东菏泽人, 硕士, 工程师, 环境监测和污染防治。