

河道底泥中重金属的 EDTA 淋洗研究

王伟亚, 陈维芳, 张敬会, 黄思思, 李玉祥

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要:以城市河道底泥为研究对象,用 EDTA 淋洗进行底泥无害化处理研究。分别探讨了 EDTA 浓度、淋洗时间、液固比等因素对底泥淋洗效果的影响。目的是为了底泥中重金属的淋洗实际应用提供技术参数。实验结果表明:淋洗条件如 EDTA 浓度、淋洗时间和液固比都对淋洗效果有显著影响。本实验中所用底泥 0.1 mol/L 的 EDTA 在液固比 10:1 的条件下,淋洗效果最好,淋洗 30 min 就能去除掉 70%~80% 的 Cu 和 Cd。研究中还比较了淋洗前后底泥中重金属形态分布的变化,详细探讨了底泥与重金属的结合方式对淋洗效果的影响。从形态分析可以得出,原底泥中重金属的分布形态可以用来预测淋洗效果。EDTA 淋洗主要针对的是离子态和碳酸盐结合态的重金属,对结合力较强的铁锰氧化物、有机物结合态和残渣态重金属效果较差。因此,可预先进行重金属形态分析来确定底泥是否可用 EDTA 进行淋洗。

关键词:河道底泥; 乙二胺四乙酸(EDTA); 重金属; 重金属淋洗

中图分类号:X52

文献标识码:A

文章编号:1672-643X(2016)01-0123-05

Study on EDTA washing of heavy metal in river sediment

WANG Weiya, CHEN Weifang, ZHANG Jinghui, HUANG Sisi, LI Yuxiang

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The paper took sediment from city river as the target and used EDTA washing to study the decontamination of sediment. It probed the influence of the factors such as EDTA concentration, washing time and liquid/solid ratio on washing efficiency for the purpose of providing parameters for real application. The result indicated that washing conditions such as EDTA concentration, washing time and liquid/solid ratio all have significant impact on washing effect. EDTA of 0.1 mol/L, liquid/solid ratio of 10:1 can achieve the best result. 70%~80% of Cu and Cd could be removed after 30 min of washing. In addition, the form distribution of heavy metal in sediment before and after washing was compared. It investigated the combination way of sediment and heavy metal to affect washing efficiency. Washing by EDTA was more effective to heavy metal in exchangeable and carbonate-bound forms while relatively ineffective to Fe-Mn oxides, organics-bound species and residuals. Therefore, it is advisable to conduct the form analysis of heavy metal so as to decide whether EDTA is used for washing.

Key words: river sediment; EDTA; heavy metal; washing; heavy metal

1 研究背景

底泥是水体环境的重要组成部分,底泥可以吸附水体的污染物,降低上覆水体的污染程度。但如果环境发生改变,底泥中的污染物又会释放到水体中造成二次污染。因此,污染的底泥是影响河水水质的一个主要内污染源^[1]。河道底泥的污染物种

类繁多,主要分为有机污染物、重金属、N、P 等营养物质及微生物等。周怀东等^[2]对全国十大水资源一级区(水源地)的 906 个监测断面的底泥重金属和营养物质进行了检测和质量评价。调查结果显示,我国水系底泥重金属普遍较环境背景更为富集,底泥重金属含量超环境背景值是全国性的普遍现象。上海河道底泥的主要污染物也主要为重金属,

收稿日期:2015-06-25; 修回日期:2015-08-16

基金项目:上海市自然科学基金项目(14ZR1428900);上海市科委能力建设项目(13230502300);教育部留学回国科研启动基金(SEM2013);上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1402)

作者简介:王伟亚(1991-),女,安徽阜阳人,在读硕士研究生,研究方向为水污染控制。

通讯作者:陈维芳(1972-),女,浙江诸暨人,博士,副教授,主要从事水和废水方面的研究。

如:黄浦江沿岸沉积物及苏州河底泥中重金属普遍较环境背景更为富集,其中锌、砷、汞、铜、铅、镉、铬超背景率最高。各元素潜在生态危害系数的高低顺序依次为: Cd > Cu > Pb > Zn > Cr^[3]。

底泥处理技术按处理地点可分为现场处理和异地处理两大类。现场底泥处理一般为物化处理技术,具体可分为掩蔽技术、隔离屏障技术、化学封闭技术和限制处置设施^[4]。异地底泥处理一般为生物处理、物化处理和热处理^[5]。生物处理分为生物泥浆反应器、隔离土地处理技术和堆肥处理。物化处理分为螯合法、氧化法、脱氯处理、固化/稳定化技术、溶剂萃取技术、污泥淋洗技术和隔离屏障技术等^[6]。

本研究主要针对底泥淋洗技术。底泥淋洗技术与土壤淋洗技术类似,在洗涤药剂的辅助下,利用水力洗涤将污染物从底泥转移到废水中,再通过废水处理过程将污染物最终处理^[7]。底泥淋洗技术可用于具有处理污染物种类多,操作灵活,工艺参数便于调整的特点,处理效率高,时间短等特点。常用的淋洗剂包括 pH 调节剂(酸或碱)和盐类,重金属螯合剂,表面活性剂和氧化剂等^[8]。重金属螯合剂利用其在很宽的 pH 范围内与重金属结合的特点,通过螯合作用将重金属从污染土壤或底泥中脱除,在

底泥重金属处理中应用广泛。淋洗处理中常用的螯合剂包括人工合成螯合剂,如乙二胺四乙酸(EDTA)、S,S-乙二胺二琥珀酸(S,S-EDDS)等;天然有机螯合剂,如柠檬酸、草酸、乙酸等^[9]。Nukoon^[10]等研究发现,用 EDTA 作为螯合剂,n(Pb):n(EDTA)为 1:2 时,Pb 的去除率达 85%~89%。Bassi 等^[11]用柠檬酸淋洗处理污染土壤中的重金属,Cu、Pb、Cd、Zn 的去除率分别为 40%、84%、100%、50%。

本研究以 EDTA 作为淋洗剂,研究 EDTA 浓度、淋洗时间、液固比等对重金属淋洗效果、底泥中重金属的形态分布等的影响。研究的主要目的是要探讨 EDTA 用于底泥重金属污染处理的可行性及效果,优化淋洗处理操作参数,为实际底泥淋洗操作提供技术参数。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

本研究所使用的底泥来自上海黄浦江复兴岛支流,将底泥捡除树叶、塑料等杂物后,实验室自然风干,过 100 目筛(<0.15 mm)并检测器重金属含量等理化性质。底泥的基本性质见表 1。

表 1 底泥干重的基本性质

pH	含水 率/%	有机物 含量/%	Cu/ (g·kg ⁻¹)	Pb/ (g·kg ⁻¹)	Cd/ (g·kg ⁻¹)	Sb/ (g·kg ⁻¹)	Zn/ (g·kg ⁻¹)	Mn/ (g·kg ⁻¹)	Cr/ (g·kg ⁻¹)	Ni/ (g·kg ⁻¹)
7.75	81.30	4.42	0.57	0.60	0.36	0.10	0.08	0.11	1.66	0.02

实验中其它化学试剂乙二胺四乙酸钠(EDTA)、硝酸、醋酸铵、六水氯化镁、盐酸羟胺、醋酸和醋酸钠等均来自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 EDTA 浓度对淋洗效果的影响 分别称取 5 g 底泥加入 7 个装有 50 mL 的 EDTA 溶液中(液固比 10:1),EDTA 的浓度分别为 0,0.01,0.05,0.1,0.2,0.5 和 1 mol/L。混合液于室温下振荡 120 min。

2.2.2 淋洗时间对淋洗效果的影响 称取 5 g 底泥分别加入 9 个装有 50 mL 的 EDTA 溶液的锥形瓶中,EDTA 的浓度为 0.1 mol/L。混合液分别振荡 0,10,30,60,90,120,240,420 和 720 min。

2.2.3 液固比对淋洗效果的影响 分别称取 5 g 底泥于 7 个锥形瓶中,并加入 25,40,50,75 和 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 EDTA 溶液,液固比分别为 5:1,8:1,10:1,15:1 和 20:1。混合液分别于室

温下振荡 120 min。

上述振荡后混合液先经 5000 rpm 离心机离心进行固液分离,上清液用浓 HNO₃ 将 pH 调至 <2 后用原子吸收分光光度计(TAS-990,北京普析通用仪器责任有限公司)进行重金属浓度分析。淋洗效果按公式(1)计算。

淋洗效果(%) =
$$\frac{\text{上清液中重金属浓度}(\mu\text{g/L}) \cdot \text{上清液体积(L)} / \text{底泥质量(g)}}{\text{淋洗前底泥中重金属含量}(\mu\text{g/g})}$$
 (1)

离心分离后的固体经 60℃ 烘箱烘干后,用 Tessier 序批浸出实验进行重金属形态分析。

2.2.4 Tessier 序批浸出实验 根据 Tessier 等提出的原理,底泥中重金属的可分为 5 种形态^[12-13]。具体实验步骤如下。

称取 2g 底泥样品,装入 100mL 硬质塑料圆底离心管中进行分步提取操作:

(1) 可交换态:加入 16 mL 1mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液,pH 保持在中性 7.0,25℃ 下振荡 1h 后离心分离,上清液定容至 25 mL 容量瓶中测定重金属浓度。去离子水洗涤残渣后离心,弃去上清液。

(2) 碳酸盐结合态:将(1)的残渣中加入 16 mL 1 mol/L NaAc 溶液,pH 保持在 5.0 ,(25 ± 1)℃ 下连续振荡 8 h,离心 10 min,吸出上清液,定容至 25 mL 容量瓶中,测定重金属,去离子水洗涤残渣后离心,弃去上层清液。

(3) 铁锰氧化物结合态:将(2)的残渣中加入 16 mL 0.04 mol/L $NH_2OH \cdot HCl$ 的 25% HAc 溶液,(96 ± 3)℃ 恒温断续震荡 4 h,离心 10 min,上清液定容至 25 mL 容量瓶后检测重金属。去离子水洗涤残余物后离心,弃去上清液。

(4) 有机物结合态:将(3)的残渣中加入 3 mL 0.01 mol/L HNO_3 和 5 mL 30 % H_2O_2 ,然后用 HNO_3 调节至 pH =2,混合物水浴加热到(85 ± 2) °C 后间断振荡 2 h,再加入 5 mL H_2O_2 并调节 pH 至 2,再将混合物置于(85 ± 2) °C 水浴加热 2 h,并间断震荡,冷却到(25 ± 1)℃,加入 5 mL 3.2 mol/L NH_4Ac 的 20% HNO_3 溶液,稀释到 20 mL,并连续震荡 30 min,离心 10 min,上清液定容至 25 mL 容量瓶中,检测重金属。去离子水洗涤残渣,离心分离后弃去上清液。

(5) 残渣态:将(4)的残渣在 60℃ 烘箱中烘干后,取烘干的样品 0.1 g,分别添加 3mL HNO_3 (65%),1 mL H_2O_2 (30%) 和 1 mL HF(40%),利用微波消解系统消解后加热至 150℃ 赶酸后离心分离,上清液定容至 25 mL 后测定重金属含量。

5 种形态的百分比分布率计算式如下:

$$q = CV/m \tag{2}$$

式中: q 为每一步提取时上清液中重金属的提取量, $\mu g/g$; C 为每一步提取时溶液中重金属的浓度, $\mu g/L$; V 为 溶液体积,L; m 的底泥质量,g。

重金属的分布百分率计算式如下:

分布百分率=(提取量/5 种形态的总提取量) × 100% (3)

3 结果和讨论

3.1 淋洗前底泥的重金属形态分析

对淋洗前底泥的重金属分析(表 1)结果可以看出,本研究底泥中 Cu, Cd, Pb, Cr 的含量较高。因此,将重点针对这 4 种金属的淋洗效果进行研究。图 1 为淋洗前底泥的重金属形态分布。从图中可以看出,4 种重金属在底泥中形态分布各不相同。大部分 Cu 和 Cd 属于交换态或碳酸盐态,这两种形态

分别占总金属量的 67.49% 和 72.19%。而 Pb 和 Cr 则以铁锰氧化物结合态、有机物结合态或残渣态的形式存在,交换态和碳酸盐态的总和占总金属量分别为 23.98% 和 11.71%。Tsang 等^[14]认为,交换态和碳酸盐态属于弱结合态,而其余 3 种形态为强结合态。通过重金属形态分析可知,底泥中 Cu 和 Cd 与底泥结合力较弱,而 Pb 和 Cr 以结合力较强的形态为主。

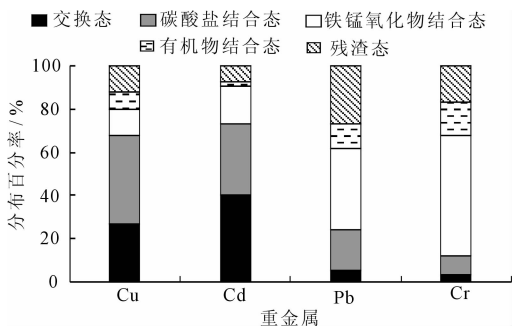


图 1 淋洗前底泥中重金属的形态分布

3.2 EDTA 浓度对淋洗效果的影响

图 2 为不同 EDTA 浓度下的重金属淋洗效果。EDTA 的 Cu 和 Cd 的淋洗效果最好,经 0.1 mol/L 的 EDTA 淋洗 2 h 后,重金属的去除率分别达到 72% 和 80% 以上,铅的淋洗效果次之,为 40% 左右,而 Cr 仅为 23% 左右。这可能与这些重金属在底泥中的原始形态分布有关。交换态和碳酸盐结合态含量高的重金属 Cu 和 Cd 容易被淋洗,而铁锰结合态、有机物结合态、残渣态结合为主的重金属则不易被淋洗。这与 Mulligan 等研究结果相符^[15]。Mulligan 等用生物活性剂对底泥中重金属淋洗研究发现,重金属淋洗去除顺序与结合形态有关,结合力低的形态(如交换态和碳酸盐态)最易被淋洗出来。

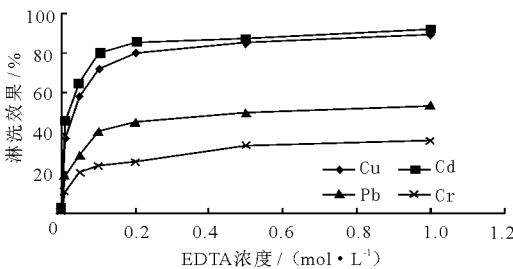


图 2 不同 EDTA 浓度下重金属的淋洗效果

另外,EDTA 浓度对淋洗效果有显著影响。在 EDTA 浓度 0 ~ 0.1 mol/L 的范围内,淋洗效果随着淋洗浓度的增加而增加,但浓度超过 0.1 mol/L 后,淋洗效果增加逐渐变缓。淋洗浓度增加,淋洗剂成本增加,超过 0.1 mol/L 后淋洗效果增加不显著,因

此,对本研究底泥来说,选择 0.1 mol/L 的 EDTA 作为淋洗剂可能是最佳的。

3.3 淋洗时间对淋洗效果的影响

图 3 为淋洗时间对淋洗效果的影响。重金属的淋洗速度较快,在前 30 min,大部分的淋洗已经完成,而后时间再增加,淋洗效果增加不明显。由于 EDTA 对重金属的淋洗主要依靠 EDTA 与重金属之间的螯合作用,螯合反应速度很快。因此,淋洗时间不需要太长,30 ~ 60 min 内即可。

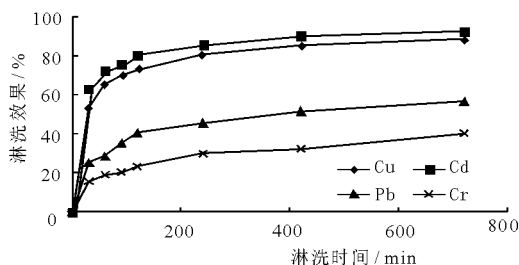


图 3 不同淋洗时间下重金属的淋洗效果

3.4 液固比对淋洗效果的影响

研究中还同时探讨了液固比对淋洗效果的影响。EDTA 浓度相同,溶液体积不同,也就是 EDTA 的总量不同。从图 4 可以看出,液固比对淋洗效果有一定影响,随着液固比的增加,淋洗效果增加。虽然 EDTA 浓度相同,但液固比增加,EDTA 的总量增加,能够参与螯合的淋洗剂量增加,因而淋洗效果增加。但液固比增加,EDTA 消耗量增加。从本研究的结果来看,液固比在 10:1 左右,Cu 和 Cd 的淋洗效果分别达到 70% 和 80% 以上。液固比再增加至 20:1,两种重金属的淋洗分别增加了不到 5%。说明去除效率并不随液固比增加而等比例增加。从本研究结果,液固比应该在 10:1 左右。同时,液固比也不能太小,在实际工程实践中,为保证淋洗效果,需要对混合液进行搅拌,保证一定的液固比也能使搅拌顺利进行。

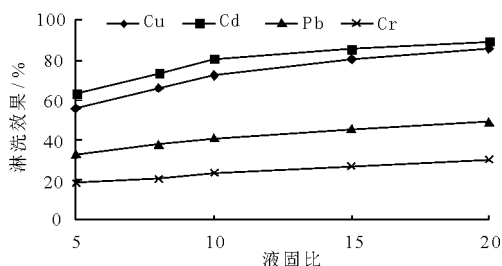


图 4 不同液固比条件下重金属的淋洗效果

3.5 淋洗后底泥重金属的形态分布

以上结果可以得出,对本研究底泥来说,最佳的淋洗条件大致为 EDTA 0.1 mol/L,淋洗时间 30 min 左右和液固比 10:1。在淋洗结束后,对底泥中残余

重金属进行了形态分析。图 5 为形态分析结果。

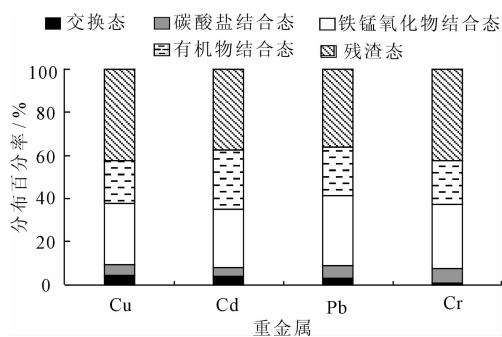


图 5 淋洗后底泥中重金属的形态分布

从图 5 可以看出,经过淋洗后,4 种重金属的交换态和碳酸盐态之和的百分率均降至 10% 以下,说明淋洗能去除大部分的这两种形态的重金属。因而导致其余 3 种形态的重金属所占比例大大增加。由于这 3 种重金属结合力强,在一般环境条件下也很难释放,使得底泥产生二次污染的可能性明显降低。说明淋洗对底泥污染释放的控制还是有效的。

4 结 论

本研究中采用 EDTA 作为淋洗剂对被重金属 Cu, Cd, Pb, Cr 污染严重的河道底泥进行淋洗,主要探讨淋洗条件如 EDTA 浓度、淋洗时间、液固比等对淋洗效果的影响。4 种重金属的去除效果均随着 EDTA 浓度、淋洗时间以及液固比的增加而增加。但综合淋洗效果和淋洗剂成本等考虑,EDTA 浓度为 0.1 mol/L,淋洗时间为 30 min,液固比为 10:1 时,淋洗效果已基本达到最优。重金属种类不同,淋洗效果也不同。相同淋洗条件下,Cu 和 Cd 的淋洗效果最好,最高分别达到 72% 及 80% 以上。Pb 和 Cr 则分别只有 40% 和 23% 左右。淋洗效果的不同可能和底泥中重金属的原始分布形态有关。EDTA 淋洗比较适合于以交换态和碳酸盐态为主的 Cu 和 Cd。而对 Pb 和 Cr 等主要以底泥以铁锰化合物、有机物结合态以及残渣态等形态结合的重金属则去除效果一般。因此,在进行淋洗剂选择的时候,可以通过对重金属形态分析来进行淋洗效果预测。EDTA 可用于主要以交换态和碳酸盐态与底泥结合的重金属的淋洗。

参考文献:

- [1] Islam M D, Ahmed M K, Raknuzzaman M, et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country

- [J]. *Ecological Indicators*, 2015, 48: 282–291.
- [2] 周怀东, 郝红, 王雨春, 等. 全国河流湖泊水库底泥污染状况调查评价. 全国水资源综合规划专项报告[R]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2011.
- [3] 周立旻, 郑祥民, 殷效玲. 苏州河上海段底泥重金属的污染特征[J]. *城市环境与城市生态*, 2008, 21(2): 1–5.
- [4] Clément B, Vaille G, Moretto R, et al. Abdelghafour M. Effects of a physico-chemical treatment of a dredged sediment on its ecotoxicity after discharge in laboratory gravel pit microcosms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1–3): 205–215.
- [5] Roeters P B. Large scale treatment of contaminated sediments in the Netherlands, the feasibility study [J]. *Water Science and Technology*, 1998, 37(6–7): 291–298.
- [6] 王美清, 郁鸿凌, 陈梦洁, 等. 城市污水污泥热解和燃烧的实验研究[J]. *上海理工大学学报*, 2014, 36(2): 185–188+193.
- [7] Abumaizar R J, Smith E H. Heavy metal contaminants removal by soil washing[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 70(1–2): 71–86.
- [8] 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.
- [9] 蒋煜峰, 展惠英, 张德懿, 等. 皂角苷络合洗脱污灌土壤中重金属的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(8): 1315–1319.
- [10] Nukoon T, Preeda P, Delaune R D, et al. Jugsujinda A. Evaluation of extraction procedures for removing lead from contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2005, 40(2): 385–407.
- [11] Bassi R, Prasher S O, Simpson B K. Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid [J]. *Environmental Progress*, 2000, 19(4): 275–282.
- [12] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [13] 冯素萍, 梁亮, 朱英, 等. 河流底泥沉积物的形态分析(II) – Tessier 形态分类法[J]. *山东大学学报(理学报)*, 2004, 39(6): 101–104+107.
- [14] Tsang D C W, Lo I M C. Competitive Cu and Cd sorption and transport in soils: a combined batch kinetics, column, and sequential extraction study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6655–6661.
- [15] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 85(1–2): 111–125.

(上接第 122 页)

- [4] 刘革非, 于澎涛, 王彦辉, 等. 黄土高原泾河流域 1960–2000 年的年输沙量时空变化[J]. *中国水土保持科学*, 2011, 9(6): 1–7.
- [5] 朱红艳, 韩彩波, 贾志锋, 等. 泾河张家山水文站水沙特性分析及工程实例[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(19): 48–55.
- [6] 徐万玲, 朱卫红, 张健, 等. 基于洛伦兹曲线的图们江干流区间径流分布不均匀性分析[J]. *水土保持通报*, 2015, 35(1): 128–132.
- [7] 刘新有, 史正涛, 彭海英, 等. 基于“基尼系数”的降水时间分布均匀度变化研究[J]. *气象研究与应用*, 2007, 28(2): 46–48+65.
- [8] 王波雷, 马孝义, 范严伟. 基于洛伦兹曲线的乌兰木伦河径流变化分析[J]. *水文*, 2008, 28(5): 40–42.
- [9] Damgaard C, Weiner J. Describing inequality in plant size or fecundity[J]. *Ecology*, 2000, 81(4): 1139–1142.
- [10] 姜宁, 付强. 基于基尼系数的黑龙江省水资源空间匹配分析[J]. *东北农业大学学报*, 2010, 41(5): 56–60.
- [11] 叶春燕, 谷晋川. 基尼系数法在水污染物总量分配中的应用[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2010, 29(6): 87–91.
- [12] 李建芳, 粟晓玲, 王素芬. 基于基尼系数的内陆河流域用水公平性评价——以石羊河流域为例[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(8): 217–222.
- [13] 牛富霞, 任东. 祖厉河流域径流的年内分布变化研究[J]. *甘肃科技*, 2009, 25(21): 43–44.
- [14] 史婉丽, 杨勤科, 李小芳, 等. 基于洛伦兹曲线的陕北黄土高原降雨分布不均匀性分析[J]. *干旱区农业研究*, 2012, 30(4): 172–177.
- [15] 徐万坪. 基尼系数的算法[J]. *统计与决策*, 2004, (9): 121–122.
- [16] 罗颖, 张钰, 路阳, 等. 近 50 年洮河干流径流量分布特征及变化趋势分析[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(2): 153–158.
- [17] 王毅荣. 黄土高原土壤干旱异常阶段特征[J]. *干旱地区农业研究*, 2005, 23(2): 209–214+229.
- [18] 张淑兰, 王彦辉, 于澎涛, 等. 人类活动对泾河流域径流时空变化的影响[J]. *干旱区资源与环境*, 2011, 25(6): 66–72.