农业环境科学学报 2005,24(2):328 – 332
Journal of Agro-Environment Science

用淋洗法修复张士灌区 Cd Pb 污染沉积物的研究

李海波[1], 李培军[1], 孙铁珩[1], 尹 炜[1], 可 欣[1], 王 磊[2], 余仁焕[2]

(1. 中科院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110016;2. 东北大学环境工程系, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要:采用淋洗法,以组成为 0.5 mol·$L^{-1}$$CaCl_2$ 和 0.1 mol·L^{-1}HCl 的复合药剂作为淋洗剂处理沈阳张士灌区 Cd、Pb 污染沉积物(Cd 39 mg·kg^{-1}, Pb 1 250 mg·kg^{-1}),在 pH = 1.0、反应时间 30 min、淋洗剂液固比 3∶1、搅拌速度 500 r·min^{-1}、温度 25 ℃的条件下,复合淋洗剂对 Cd 和 Pb 的去除率分别达到 70.8% 和 29.3%。粒级分析表明,沉积物中 Cd 和 Pb 主要存在于细粒部分,因此,分级处理能够减少处理量,降低成本。一定酸度下 Cl^-的络合作用可能是复合淋洗剂的主要强化淋洗机制。

关键词:Cd、Pb 污染; 沉积物; 淋洗技术; 修复

中图分类号:X131.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1672 – 2043(2005)02 – 0328 – 05

Remediation of Sediment Contaminated by Cd and Pb in Zhangshi Irrigation Area Using a Washing Technology

LI Hai-bo[1], LI Pei-jun[1], SUN Tie-heng[1], YIN Wei[1], KE Xin[1], WANG Lei[2], YU Ren-huan[2]

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. College of Environment and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A washing technology was applied to treat the sediment contaminated by Cd and Pb in Shenyang Zhangshi irrigation area (Cd 39 mg·kg^{-1}, Pb 1 250 mg·kg^{-1}) using a solution containing 0.5 mol·L^{-1} $CaCl_2$ and 0.1mol·L^{-1} HCl. The optimized prescription was obtained through systemic washing experiments in this study. Several related factors were optimized in the experiment, including reaction temperature, washing time and shaking rate in our laboratory. The results indicated that the suitable ratio of liquid and solid was 3∶1, the removal rates of Cd and Pb in the contaminated sediment were 70.8% and 29.3%, under the condition of pH = 1.0, reaction time with 30 min, shaking rate at 500 r·min^{-1} and temperature at 25℃, respectively. The sediment granularity analysis showed that the heavy metals of Cd and Pb mainly existed in fine particles, therefore, classification pretreatment may reduce the treating load and decreased the cost greatly. In addition, the heavy metal contents in the leaching liquor were detected and a method of lime treatment was carried out to purify the leaching liquor to be regenerated easily. Meanwhile, the heavy metal contents, 0.1 mg·kg^{-1} of Cd and 0.51 mg·kg^{-1} of Pb, respectively, in the washed sediment were found to be in accordance with the standard of waste solid lixiviating liquid. The results indicated that the concentrations of Pb and Cd in the washed sediment were in allowable range. The main washing mechanism of $CaCl_2$ and HCl solution might be the complex function of Cl^- ion under 0.1 mol·L^{-1} H^+ ion concentration, which was testified by the experiments through adding extra NaCl and $Ca(NO_3)_2$, respectively. As a conclusion, this kind of washing technology may be practiced in situ remediation of heavy metal contaminated sediment.

Keywords: Cd and Pb; contamination; sediment; washing technology; remediation

随着工农业生产的发展,大量污染物(包括各类重金属化合物)直接或间接进入水体,在迁移过程中,有相当比例的重金属化合物沉淀在沉积物或污灌土壤中。重金属是最难迁移的污染物种类之一,具有残留时间长、隐蔽性强、毒性大等特点,不能为微生物降解,一旦进入环境即开始积累,若进入食物链,可直接威胁人类健康。

19 世纪 60—80 年代,我国很多地区先后开展了污水灌溉,水体中重金属及其他化学物质使大面积土壤及河床沉积物受到严重污染。沈阳张士灌区利用沈阳西部工业区排放的污水灌溉农田已有近 40 a 的历史,灌溉面积 2 800 hm^2,污灌用水主要污染物是 Cd、

收稿日期:2004 – 07 – 19
基金项目:国家重点基础研究发展计划 973 项目(2004CB418506);国家重点基金项目(20337010)
作者简介:李海波(1974—),男,博士后,研究方向为污染修复。E – mail: neu_lhb@ yahoo. com. cn

Pb 及酸、碱、油、酚、氰、硫化物等，灌区内细河河床 Pb 沉积约 143.2 t，Cd 沉积约 22.7 t，污染状况严重，修复治理迫在眉睫[1]。

重金属污染土壤和沉积物的修复方法主要有 2 种[2~5]：①改变重金属赋存形态，将重金属由可溶态转化到固定态；②通过挖掘填埋、动电修复、淋洗、生物修复等方法将重金属从土壤中去除。诸多修复技术中，淋洗法因工艺简单、修复效率高、成本较低，成为近年来环境修复领域研究的热点。淋洗修复的关键技术是选择或开发具有针对性的淋洗剂，以及制定适宜的修复工艺程序。淋洗修复重金属污染沉积物的机理是：通过逆转沉积物固持重金属的反应机制，把沉积物固相中的重金属转移到液相中，达到清洁沉积物的目的。淋洗法可灵活地采取原位或异位操作方式，具有光明的应用前景。

1　材料和方法

1.1　供试沉积物样品

供试泥样取自沈阳市张士污染灌区干渠（细河），取样深度为表土下 0~20 cm，取样时间为春季枯水期，泥样呈黑褐色，松软，密度轻于耕种土壤。用四分法混匀后，密封存贮备用。沉积物样品重金属污染分析见表 1。

表 1　沉积物样品污染指标

Table 1 Contaminant index of the sediment samples tested in the study

项目	Pb/mg·kg^{-1}	Cd/mg·kg^{-1}	pH
指标值	1250.0	39.0	4.9

注：pH 值的测定采用电位法；沉积物中重金属最高允许含量：Cd 为 5 mg·kg^{-1}，Pb 为 300 mg·kg^{-1}。

1.2　供试淋洗剂

经过淋洗效果和淋洗剂成本的比对，选用 $CaCl_2$ 和 HCl 复合药剂作为淋洗剂（分析纯，沈阳化学试剂五厂）。

1.3　试验方法

1.3.1 淋洗试验

称取 30 g 沉积物放入 250 mL 烧杯中，按一定液固比加入淋洗液，在一定温度下搅拌一定时间，过滤，取滤液 30 mL，检测 Pb、Cd 含量，并计算 Cd、Pb 的去除率。

1.3.2 淋洗废液处理试验

取 50 mL 淋洗废液，加入一定量生石灰，振荡 2 min，取 30 mL 滤液分析 Pb、Cd 含量。

1.3.3 淋洗后沉积物浸出毒性检验

淋洗后沉积物能否自然堆放处置，取决于 Cd、Pb 的残留量。为此，按照《固体废物浸出毒性测定方法》对淋洗后沉积物进行浸出毒性检验。处理方法：取 150 g 淋洗后沉积物，加入 450 mL 去离子水，搅拌 5 min，过滤水分，烘干；取 100 g 干泥，置于 2 L 带密封塞的高密聚乙烯瓶中，加入 1 L 去离子水，密封，在振荡频率为 110±10 次、振幅为 40 mm 的条件下，室温振荡 8 h，静置 16 h 浸取；固液分离，取 50 mL 滤液检测 Pb、Cd 含量。检验结果参照《沈阳危险废物浸出毒性鉴别标准》。

2　结果与讨论

2.1　淋洗剂配方确定

为确定复合淋洗剂配方，首先考察 HCl 淋洗效果，然后与 $CaCl_2$ 按一定比例混合，考察复合淋洗效果，结果见图 1、图 2。

图 1 表明，Cd 的去除率随 HCl 浓度从 0 mol·L^{-1} 到 0.2 mol·L^{-1} 而显著提高，最大去除率可达 75% 左右，HCl 浓度超过 0.2 mol·L^{-1} 后，Cd 的去除率增加趋势平缓；Pb 的去除率随 HCl 浓度变化不明显，最大去除率在 15% 左右。Kabata－Pendias 等研究表明，土壤中 Cd 以有机态、可交换态和水溶态为主；Pb 的移动性比较差，主要存在于残渣态中[6]。可见 HCl 溶液对有机态、交换态、可溶态部分的 Cd 有很强的溶解能力，但对残渣态的 Cd 和 Pb 作用效果一般。上述试验结果的成因可能是：由于溶液中 HCl 浓度的不断提高，溶液 H^+ 和 Cl^- 的浓度也不断增加，这 2 种离子可以通过酸解、络合或离子交换作用来破坏土壤表面官能团与重金属形成的络合物，从而将重金属交换解吸下来，进而从土壤溶液中溶出。

图 2 表明，Cd、Pb 的去除率随 $CaCl_2$ 浓度从 0 到 0.5 mol·L^{-1} 迅速提高，$CaCl_2$ 浓度为 0.5 mol·L^{-1} 时，Cd 和 Pb 的去除率分别达到 70.8% 和 30%，继续提高 $CaCl_2$ 浓度，Cd 去除率几乎不再增加，Pb 去除率的最大值约 45%，稳定于 $CaCl_2$ 浓度为 1.0 mol·L^{-1}

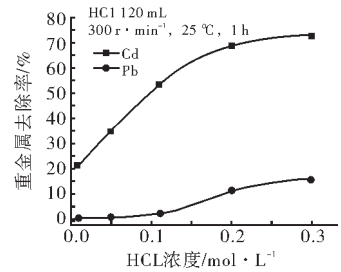

图 1　HCl 浓度对淋洗效果的影响

Figure 1 The effects of HCl concentrations on the washing efficacy

时的结果。

上述试验结果可能是因为 Cl^-是一种无机配位体,在一定酸度下,它具有较强的络合能力,可将沉积物中有机态、交换态、可溶态部分的 Cd、Pb 解吸而形成各级可溶络合物, 如: $CdCl^-$、$CdCl_2$、$(CdCl_3)^-$、$(CdCl_4)^{2-}$、$PbCl^+$、$PbCl_2$、$(PbCl_3)^-$、$(PbCl_4)^{2-}$等。

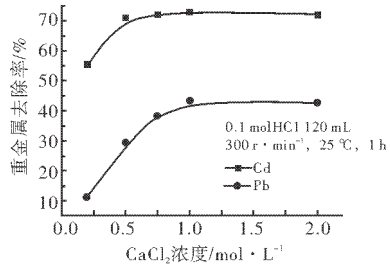

图 2 HCl – $CaCl_2$ 复合淋洗效果

Figure 2 The compound effects of HCl – $CaCl_2$ on washing efficacy

考虑到 Cd 和 Pb 的综合去除效果以及淋洗液的酸度太高带来的一系列问题, 如设备腐蚀、增加废液后续处理成本等, 应考虑 HCl 和 $CaCl_2$ 用量之间的配比(淋洗剂液固比),并同时考察复合淋洗液的合理酸度,试验结果如图 3、图 4 所示。

图 3 表明,随着淋洗剂液固比增大,Cd 去除率开始变化很小,当液固比增至 5∶1 后,Cd 去除率呈现下降趋势;Pb 去除率则一直不断下降。造成上述结果的原因在于, 增加液固比降低了 $CaCl_2$ 的相对浓度, 反应后 pH 值亦升高,可能不利于淋洗反应进行。

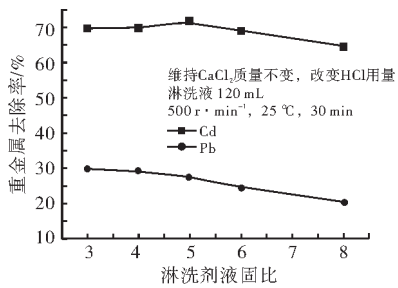

图 3 淋洗剂液固比对淋洗效果的影响

Figure 3 The effects of liquid and solid ratios on washing efficacy

图 4 表明,Cd、Pb 的去除率随 HCl 浓度增加而急剧上升, 当 HCl 浓度达到 0.1 mol·L^{-1} 时, Cd、Pb 去除率升高趋于平缓。造成这种现象的原因是,H^+浓度达到一定值时,能够破坏沉积物表面官能团与重金属形成络合物, 使大部分吸附态的 Cd、Pb 被交换解吸下来,而对于以强螯合作用吸附的或者被置换到矿物颗粒晶格中的 Cd、Pb 离子,H^+很难将其置换出来。

因此, 确定复合淋洗配方为: 0.1 mol·L^{-1}HCl + 0.5 mol·L $CaCl_2$,淋洗剂液固比为 3∶1。

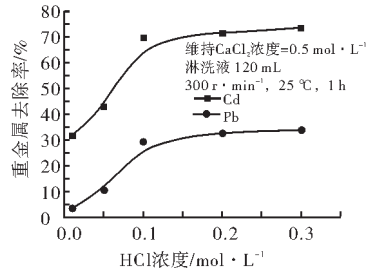

图 4 酸度对淋洗效果的影响

Figure 4 The effects of acidity on washing efficacy

2.2 淋洗工艺条件优化

2.2.1 反应时间、搅拌速度对 Cd、Pb 去除率的影响

改变淋洗时间和搅拌转速,结果如图 5、图 6 示。

图 5 表明, Cd、Pb 的去除率随反应时间先迅速提高,然后逐渐趋于平缓,反应 30 min 后,沉积物中接近 70% 的 Cd、30% 的 Pb 已被去除, 这说明该淋洗方法具有高效、高速的优点。

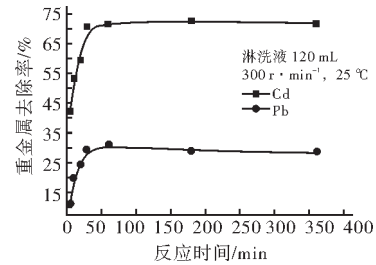

图 5 反应时间对淋洗效果的影响

Figure 5 The effects of reaction times on washing efficacy

图 6 表明,Cd、Pb 去除率随搅拌速度的增加而提高,原因在于沉积物经过一定强度的搅拌、剪切、摩擦作用,能与淋洗剂充分接触。当搅拌速度超过 500 r·min^{-1} 后,Cd、Pb 的去除率提高并不明显。

2.2.2 温度对 Cd、Pb 去除率的影响

淋洗温度对效果的影响试验结果如图 7 示。

图 7 表明, 提高反应温度能够促进 Cd、Pb 从沉积物中溶出,在 20 ℃ ~ 50 ℃范围内,Cd、Pb 的去除率随着温度升高而缓慢增长, 增长幅度不大, 25℃的修复

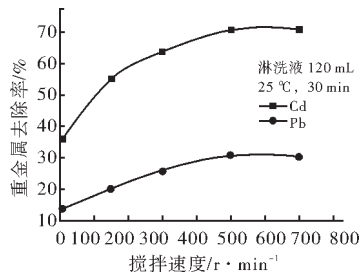

图 6 搅拌速度对淋洗效果的影响

Figure 6 The effects of stirring velocity on washing efficacy

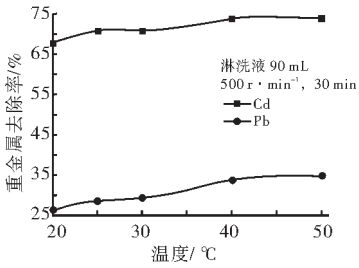

图 7　温度对淋洗效果的影响

Figure 7　The effects of temperatures on washing efficacy

效果和更高温度下的修复效果差异不大，因此，本复合淋洗剂在常温下就能发挥较好的淋洗效果。

综上结果，利用确定的复合淋洗剂配方优化得到的淋洗条件为：反应时间为 30 min，搅拌速度为 500 r · min，反应温度 25 ℃。

在上述优化淋洗条件的淋洗效果为：Cd 去除率 70.8%，Pb 去除率 29.3%。

2.3　淋洗废液石灰沉淀法处理

淋洗后产生的大量废液，酸性大，内含高浓度的 Cd、Pb 等重金属，因此必须经过处理后才能排放。取 30 g 沉积物，在上述 2.2 中确定的优化淋洗条件下处理，取 100 mL 滤液，加入一定量石灰，搅拌 5 min，检测 Cd、Pb 残留量，结果如表 3。

表 3　石灰浓度对滤液中 Cd、Pb 去除效果的影响

Table 3　The effects of lime concentration on Cd and Pb removal rates

石灰浓度	/mol · L^{-1}	0.1	0.15
淋洗液中 Cd 含量	/mg · kg^{-1}	0.1	0.06
淋洗液中 Pb 含量	/mg · kg^{-1}	0.5	0.3
洗后溶液 pH 值		11.2	12.5

试验结果表明，淋洗废液经石灰处理后，废液 pH 可恢复到碱性条件，进一步处理后可达标排放；处理后的废液含一定浓度 Ca^{2+}、Cl^-，经酸化后可以用作淋洗剂循环使用。

2.4　淋洗后沉积物浸出毒性检测

在优化淋洗条件下处理后的沉积物中仍残留 11.4 mg Cd · kg^{-1} 及 883.8 mg Pb · kg^{-1}，超过《农用污泥中污染物控制标准》中规定的标准值 5 mg · kg^{-1} 和 300 mg · kg^{-1}。为考察能否对其采取自然堆放的方式进行最终处置，按照《固体废物浸出毒性测定方法》对淋洗后沉积物作浸出毒性检测，检测结果如表 4 所示。

表 4　浸出液中重金属含量

Table 4　Heavy metal contents in leaching liquor

重金属种类	Cd	Pb
含量/mg · kg^{-1}	0.10	0.51

参照《沈阳危险废物浸出毒性鉴别标准》中关于浸出液中 Cd、Pb 浓度的有关规定，淋洗后的沉积物符合二级标准，不属于危险废物，可以采取自然堆放的方式进行处置。

2.5　沉积物的分级处理

沉积物中不同粒径颗粒 Cd、Pb 含量差异很大，其中细颗粒比表面积大，吸附能力强，Cd、Pb 含量高，较难处理，而粗颗粒则相反。因此，修复沉积物的重点在于清除细粒径颗粒包含的重金属 Pb、Cd。对修复对象预先分级处理，针对不同粒级采取不同浓度的淋洗剂和不同的淋洗方式，可以减少淋洗工作量，降低整个工艺成本，获得最优的修复效果。沉积物样品粒度分析见表 5。

从表 5 可见，沉积物中细粒含量高。对不同粒级沉积物分级处理结果见表 6。

3　HCl – $CaCl_2$ 复合淋洗剂强化淋洗机制初探

复合淋洗剂可同时提高对沉积物中 Cd 和 Pb 的

表 5　沉积物样品粒度分析

Table 5　Granularity distribution of the sediment sample tested

粒级/μm		百分比/%	筛下累积百分比/%
粗粒径	> 5 000	5.42	100
	+5 000 ~ 1 981	3.51	94.58
	+1 981 ~ 833	5.12	91.07
中粒径	+833 ~ 124	19.56	85.95
	+124 ~ 74	23.03	66.39
细粒径	+0 ~ 74	43.36	43.36
合计			100

表 6　沉积物分级处理结果

Table 6　The treating result of sediment classification

颗粒级别	毒性浸出检测	处理方式	处理结果
粗颗粒	Cd: 0.05/mg · kg^{-1}	不处理	直接堆放
	Pb: 0.12/mg · kg^{-1}		
中颗粒	Cd: 0.41/mg · kg^{-1}	加入去离子水，搅拌速度 500 r · min^{-1}，	Cd: 0.12/mg · kg^{-1}
	Pb: 1.12/mg · kg^{-1}	搅拌 30 min 后，离心分离	Pb: 0.26/mg · kg^{-1}
	不达标	加入去离子水，搅拌速度 500 r · min^{-1}，	Cd: 017/mg · kg^{-1}
		搅拌 30 min 后，过滤	Pb: 0.41/mg · kg^{-1}
细颗粒	不达标	淋洗处理	达标

淋洗效果,尤其是较大幅度提高了 Pb 的去除率。为查明作用机理,分别在确定的复合淋洗剂中添加 Ca^{2+}和 Cl^-, 以考察 2 种离子浓度对淋洗效果的影响。以 NaCl 调整淋洗液 Cl^-浓度; 以 $Ca(NO_3)_2$ 调整淋洗液 Ca^{2+}浓度。结果如图 8、图 9 示。

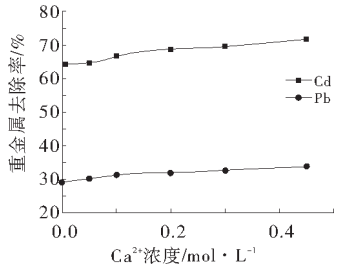

图 8 Ca^{2+}浓度对淋洗效果的影响

Figure 8 The effects of Ca^{2+} concentrations on washing efficacy

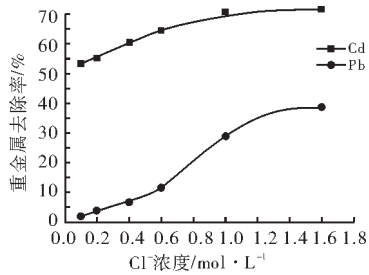

图 9 Cl^-浓度对淋洗效果的影响

Figure 9 The effects of Cl^- concentrations on washing efficacy

结果表明, 随着 Ca^{2+}浓度增加, 沉积物中 Cd 和 Pb 的去除率都略有增长,但增加幅度不大。可见 Ca^{2+}对沉积物中各形态的 Cd 和 Pb 均无明显影响。但随着 Cl^-浓度增加, 沉积物中 Cd 和 Pb 的去除率呈现不断增长的趋势。当 Cl^-浓度达到 1.0 mol · L^{-1} 后,Cd 和 Pb 去除率增长趋于平缓。原因在于, Cl^-具有一定的络合作用, 在一定浓度下, 能够与一些重金属离子形成可溶的络合物或络合离子。当浓度较低时,这种络合作用表现的不明显, 而在达到一定浓度以后, 络合反应达到平衡,溶液中重金属离子的浓度也不再发生改变。具体强化淋洗机制有待进一步研究。

4 结论

$HCl - CaCl_2$ 是一种可以高效去除沉积物中 Cd、Pb 等重金属污染的淋洗剂, 其淋洗机理是, Cl^-在一定浓度和 pH 条件下具有较强的络合重金属离子的能力, 这种络合能力在一定的 Cl^-浓度范围内效果显著。

利用 0.5 mol · $L^{-1}CaCl_2$ 和 0.1 mol · $L^{-1}HCl$ 浓度配比的复合淋洗剂处理沈阳张士灌区 Cd、Pb 污染沉积物(Cd 39 mg · kg^{-1}, Pb 1 250 mg · kg^{-1}),洗后沉积物中 Cd、Pb 含量分别为 11.7、883.75 mg · kg^{-1},去除率分别达到 70.8% 和 29.3% , 淋洗后沉积物经浸出毒性检测符合危险废物无害化堆放标准; 同时, 采用石灰再生处理后, 复合淋洗剂经酸化即可回用; 颗粒粒度影响对重金属的吸附, 对污染沉积物分级处理, 可使大于 50% 的沉积物不经或经过简单淋洗剂可达到无害化堆放标准,大大降低了修复成本。因此,采用 $HCl + CaCl_2$ 复合淋洗剂修复受 Cd、Pb 污染沉积物,工艺简单,技术可行,是一种具有较高应用价值的污染修复技术。

参考文献:

[1] X Xiong, G Allinson, F Stagnitti, et al. Cadmium contamination of sediments of the Shenyang Zhangshi Irrigation area, China: An historial perspective[J], *Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 73(2): 270 – 275.

[2] 严健汉, 等 . 环境土壤学[M]. 武汉: 华中师范大学出版社, 1985. 42 – 47.

[3] 夏立江, 等 . 土壤污染及其防治[M]. 上海: 理工大学出版社, 2001. 135 – 150.

[4] K. 西莫查, 等 . 净化污染土壤的新的有效技术[J]. 国外金属矿选矿, 2001, (2): 43 – 45.

[5] 戴树桂 . 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 118 – 142.

[6] Kabata – Pendias. Trace metals in sediment in Poland – occurrence and behaviour[J]. *Trace Subst Environ Health*, 1992(25): 53 – 70.