

乙酸对再生铅厂区土壤中铅锌浸出和铝铁活化的影响规律研究

张 伟^{1,2,3}, 李亚鑫¹, 尤章超¹, 左其亭^{1,2,3*}, 王慧亮¹, 唐 港¹

(1. 郑州大学水利与环境学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州市水资源与水环境重点实验室, 河南 郑州 450001;

3. 河南省地下水污染防治与修复重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:为预测酸雨沉降对重金属含量较大的再生铅厂区土壤重金属浸出规律的影响,以湖北省某大型再生铅企业厂区的土壤样品为研究对象,考察了土壤中 Pb、Zn 浸出和 Al、Fe 活化规律。试验结果表明,Pb、Zn 的浸出率随乙酸浓度、液固比以及浸出时间的增加而上升。随着浸出 pH 的增大,浸出率呈先增加后减小的趋势;在乙酸浓度为 2.4 mol/L、液固比为 10、pH 为 3.5、浸出时间为 12 h 时,Pb 的最高浸出率达 76.4%,Zn 仅为 23%,表明用乙酸作浸出剂时,Pb 比 Zn 更易从土壤中释放,乙酸对 Al 和 Fe 的最高浸出率分别为 1.41% 和 0.61%,所占土壤矿物组分比重极小,基本不影响土壤的正常生态功能。基于 Medusa 热力学软件研究乙酸浸出土壤过程中重金属的迁移规律,为揭示铅锌浸出和铝铁活化规律提供理论支撑。

关键词:再生铅;土壤;铅锌浸出;铝铁活化;热力学分析

中图分类号:X131.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0104-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.11.022

Study on influences of acetic acid on leaching of lead/zinc and activation of aluminum/iron from soil in secondary lead plant

ZHANG Wei^{1,2,3}, LI Ya-xin¹, YOU Zhang-chao¹, ZUO Qi-ting^{1,2,3*}, WANG Hui-liang¹, TANG Gang¹

(1. School of Water Conservancy and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Key Laboratory of Water Resource and Water Environment, Zhengzhou 450001, China;

3. Henan Key Laboratory of Groundwater Pollution Prevention and Rehabilitation, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To forecast impact of acid precipitation on leaching of heavy metals from the soil nearby secondary lead plant, the leaching efficiency of Pb and Zn, and the activation degree of Al and Fe from soil are studied, while the soil samples are collected from a large-scale secondary lead plant in Hubei province. The results are indicating that the leaching ratios of Pb and Zn increase with the increases of acetic acid concentration, liquid-solid ratio and leaching time. With the increase of pH of leaching solution, the leaching ratios increase firstly and decrease then. The highest leaching ratios of Pb and Zn can reach 76.4% and 23%, respectively when the concentration of acetic acid is 2.4 mol·L⁻¹, the ratio of liquid to solid is 10, pH 3.5 and leaching time 12 h. It is indicated that Pb is easier to be leached from soil compared with Zn when using acetic acid as leaching agent. The highest leaching ratios of Al and Fe by acetic acid reach 1.41% and 0.61%, respectively. Al and Fe account for smaller part of the total mineral composition, which will not affect the normal ecological function of the soil. Medusa thermodynamic analysis software can be applied to investigate the migration law of main heavy metals from soil during acetic acid precipitation procedure, supplying a theoretical support for disclosing the rules in leaching of Pb and Zn, and activation of Al and Fe.

Key words: secondary lead; soil; leaching of lead and zinc; activation of aluminum-iron; thermodynamic analysis

土壤污染因关系到人们日常生活的安全而成为研究热点^[1-2],因含重金属尘土降落而使再生铅厂区内土壤中主要重金属铅、锌、铝、铁含量较高^[3-4],在酸雨沉降过程中,土壤中重金属与酸接触、反应,部分重金属转化为离子态,并进行迁移^[5-7],对周围土壤、水体、动植物以及居民均会产生不利影响^[8-9]。

对土壤中重金属进行浸出试验,主要研究试剂

种类、温度、pH、固液比和时间等因素对铅、锌浸出过程的影响规律^[10-11]。Al、Fe 是土壤中除氧、硅外最丰富的元素,若其活化作用增强会导致其流失,对于保持土壤结构产生不利影响^[12-14]。低分子质量有机酸可促进土壤中 Al 的溶解,且溶解程度与有机酸的浓度成正相关^[15];土壤呈酸性时,一部分固相 Fe 转化为 Fe²⁺,当其质量浓度超过 100 mg/L 时,植物可能受到“铁毒胁迫”的影响^[16]。基于此,笔者

收稿日期:2019-01-17;修回日期:2019-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51779230,51509223);河南省高等学校重点科研项目(18B610008;19A610010);河南省重点研发与推广专项(182102311033);国家博士后基金面上项目(19A610010)

作者简介:张伟(1988-),男,博士,副教授,主要从事固体资源化回收、纳米材料修复土壤和水体方向研究,zhangwei88@zzu.edu.cn;左其亭(1967-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为水资源优化配置与管理,通讯联系人,zuoqt@zzu.edu.cn。

选取湖北某大型再生铅企业厂区周边的土壤,采用单因素变量法开展乙酸浸出试验,揭示酸雨沉降对再生铅厂区土壤的重金属浸出以及对土壤生态结构的影响。

1 试验方案

1.1 试验原材料

试验样品为湖北某大型再生铅企业厂区周围的土壤,采样深度为地表以下 30 cm。对通过 100 目筛的土壤进行 X 射线荧光光谱(XRF)分析,得到土壤主要元素的质量分数如表 1 所示。由表 1 可以看出,土壤样品中主要矿物成分为二氧化硅,占 65.82%; Al_2O_3 及 Fe_2O_3 等氧化物也大量存在于土壤固相中,分别占总质量的 19.62%和 6.71%,是次生矿物的主要成分;而 Pb 和 Zn 的质量分数也较高。测得土壤的基本性质如表 2 所示。由表 2 可以看出,采集的土壤为中性偏微碱性的粉沙质土壤,Pb 元素的质量分数较高,为 3920 mg/kg,Zn、Al、Fe 元素的质量分数也较高。

表 1 土壤样品 XRF 分析结果

主要组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	PbO	ZnO
质量分数/%	65.82	19.62	6.71	2.97	1.19	0.44	0.018

表 2 土壤基本性质参数

指标	有机物		粒径组成/%			重金属质量分数/ ($mg \cdot kg^{-1}$)			
	pH	质量分 数/%	黏粒	粉粒	沙粒	Al	Fe	Pb	Zn
数值	7.11 ± 0.3	6.80 ± 0.1	4.83	58.35	36.82	38600	33000	3920	100

1.2 试验内容

取质量为 w 的过筛土壤样品于三角瓶中,加入乙酸,将三角瓶瓶口用聚乙烯薄膜密封,置于水平振荡器上,在一定的振速下振荡 12 h,然后将溶液转移至 15 mL 的离心管中进行离心操作,将上清液用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,并用 3% 稀硝酸定容至 50 mL 比色管,利用 ICP-OES 测定溶液中 Pb、Al、Zn、Fe 元素的浓度。为扣除土壤自身的影响,同时进行空白试验、平行对照试验,确保试验结果的准确性,并计算主要金属元素的浸出率 α (%) :

$$\alpha(\%) = 1 - [(V_2 \times c_2) / (w \times c_1)] \times 100\% \quad (1)$$

其中: w 为土壤样品质量,g; c_1 为土壤样品中金属元素的质量分数,%; V_2 为定容后待测溶液体积,L; c_2 为定容后溶液中金属元素的质量浓度,g/L。

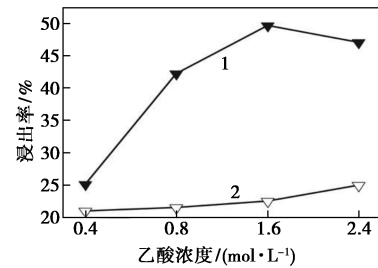
选取对土壤重金属浸出影响较大的 4 个因素乙

酸浓度、固液比、pH 和浸出时间,分别分析其对土壤浸出过程的影响。

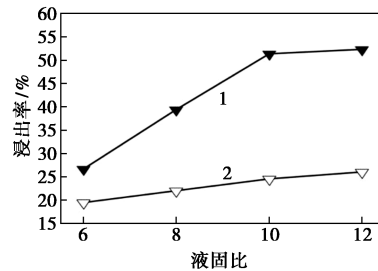
2 分析与讨论

2.1 铅、锌浸出结果与分析

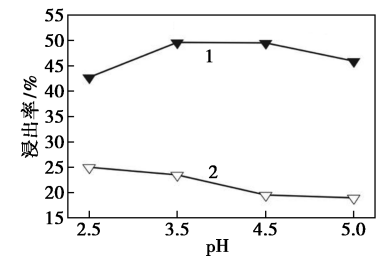
乙酸浓度、固液比、pH 和浸出时间对 Pb、Zn 浸出率的影响如图 1 所示。



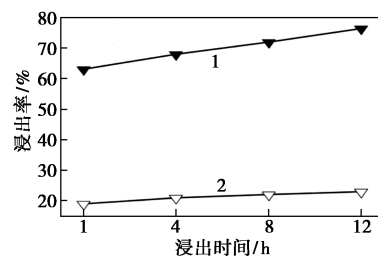
(a) 乙酸浓度对铅、锌浸出率的影响



(b) 液固比对铅、锌浸出率的影响



(c) pH 对铅、锌浸出率的影响



(d) 浸出时间对铅、锌浸出率的影响

1—Pb;2—Zn

图 1 不同浸出条件对铅、锌浸出率的影响

由图 1(a)可知,随着乙酸浓度的增加,Pb、Zn 的浸出率整体呈上升趋势。当乙酸浓度为 0.4 mol/L 时,Pb 的浸出率为 25.12%;乙酸浓度为 2.4 mol/L 时,Zn 的浸出率仅为 25%,因此 Pb 更易被浸出。当

浸出剂乙酸的浓度为 1.6 mol/L 时,土壤中 Pb 的浸出率最大,为 49.64%。

由图 1(b)可知,Pb、Zn 的浸出率随液固比的增加而逐渐增加,在液固比(乙酸溶液与土壤样品质量比)为 10 时,浸出过程几乎达到平衡状态,此时 Pb 和 Zn 的浸出率分别可达 51.38% 和 24.5%,与参考文献[17]的研究结果类似。液固比主要影响重金属在液相及土壤固相中的形态,随着液固比的增加,吸附在土壤孔隙中的重金属与土壤的作用力减弱,乙酸与重金属产生络合物并逐渐从土壤中分离^[18],重金属在液相中的质量分数增加。

由图 1(c)可知,Pb 的浸出率随着 pH 的增大先升高后降低,在 pH 为 3.5 时,浸出率达最高值 49.6%。低 pH 环境可促进土壤中 Zn 和 Pb 元素的浸出过程,当浸出液的 pH 为 2.5 时,25% 的 Zn 转移到液相中,pH 增加降低了 Zn 的浸出率。在强酸性条件下,Pb、Zn 的浸出效果主要由乙酸质子化的程度决定,质子的释放作用越强,对浸出越有利,随 pH 的增加,体系中可释放的氢离子数目减少。

由图 1(d)可知,Pb 的浸出率随着浸出时间的延长明显提高,浸出时间仅 1 h 时,溶液中的 Pb 的浸出率已经达 63.14%,且随着浸出时间的延长,液相中 Pb 的浸出率继续增加。用乙酸浸出土壤 12 h 后,Pb 的浸出率达 76.4%,为 4 组试验中的最大值,说明优化试验条件能显著改善 Pb 的浸出效果。浸出时间对 Zn 的浸出效果影响不大,浸出时间由 1 h 提高到 12 h 的过程中,Zn 的浸出率变化范围为 19% 到 23%,没有大幅度的增加。原因是乙酸与土壤中 Pb、Zn 的反应需要一定的时间,大部分 Pb、Zn 与土壤的结合较弱,短时间就被浸出到溶液中,随浸出时间的增加,与土壤内部结合紧密的重金属先后被释放出来,增大了 Pb、Zn 的浸出量。

2.2 铝、铁活化结果与分析

乙酸浓度、固液比、pH 和浸出时间对 Al、Fe 的活化结果的影响如图 2 所示。

由图 2(a)可知,随着乙酸浓度的增加,Al、Fe 的浸出率均逐渐升高,Al 元素的浸出率高于 Fe,0.4 mol/L 的乙酸浸出剂对 Fe 元素的浸出率很低,对 Al 的浸出率略高,约为 0.44%,表明乙酸对 Al 的活化作用略强于 Fe。原因是随着乙酸浓度的升高,体系的 pH 降低,固相的 Al 部分溶解,乙酸的羧基也与土壤胶体表面的 Al 发生络合吸附作用,使其以可溶状态进入液相,进一步增加溶液中 Al 元素的质量分数^[19]。

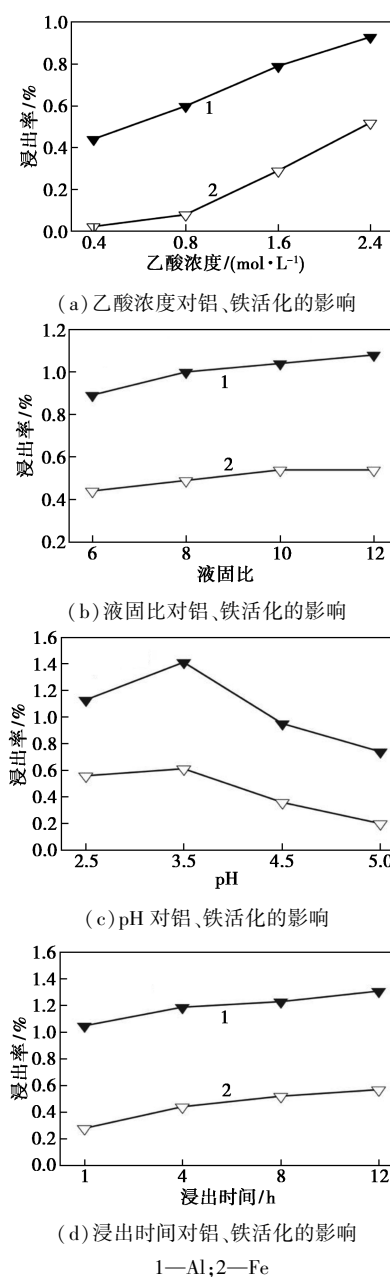


图 2 不同浸出条件对铝、铁活化过程的影响

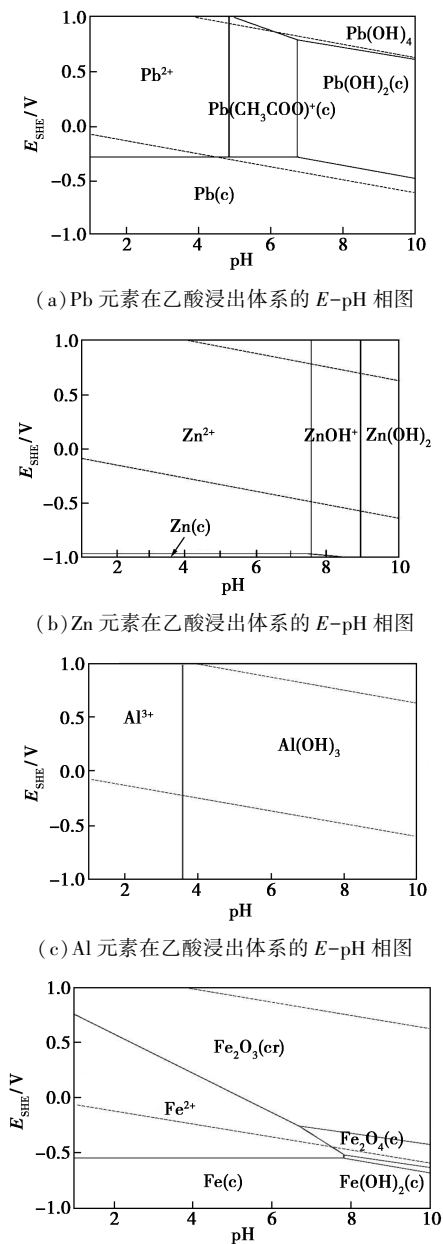
由图 2(b)可知,Al、Fe 浸出率随液固比的提高而略有增加,在液固比为 10 时基本达到最大值,分别为 1.04% 和 0.54%。通过提高液固比,土壤固相组分与液相的接触明显增加,从而促进了土壤重金属的浸出。

由图 2(c)可知,随着 pH 的增加,Al、Fe 浸出率均呈现先增加后减小的趋势。在浸出液 pH 为 3.5 时,Al 的浸出率达到最大值 1.41%。相比乙酸浓度及液固比,pH 对 Al、Fe 的浸出率影响更加明显,说明 pH 对土壤中 Al、Fe 的活化影响相对较大,但被活化的组分所占比例很低,大部分仍然被固定在土壤晶体结构中。

由图2(d)可知,Al、Fe的浸出率随浸出时间的延长略有增加,Al的浸出率由1.05%提高至1.31%,Fe的最高浸出率为0.57%,Al的浸出过程较容易,而Fe需要充分的浸出时间才会大量转移到液相。其溶解在浸出液中的含量远未达到危害土壤正常生态功能的程度。

2.3 热力学分析

将以上4种重金属元素的浸出试验分析结果与Medusa绘图软件绘制的E-pH相图进行综合分析,Pb、Zn、Al、Fe 4种金属元素在乙酸体系的E-pH相图如图3所示。



(a) Pb元素在乙酸浸出体系的E-pH相图

(b) Zn元素在乙酸浸出体系的E-pH相图

(c) Al元素在乙酸浸出体系的E-pH相图

(d) Fe元素在乙酸浸出体系的E-pH相图

图3 土壤中Pb、Zn、Al、Fe元素在乙酸浸出体系的E-pH相图

由图3可知,随着浸出体系pH的增加,主要金属元素的稳定存在物相由离子态(主要为 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+})向固相形态转化。在 $pH < 4.8$ 、电位 > -0.25 V时,Pb主要以 Pb^{2+} 存在,随着pH的增加,在浸出体系中以 $Pb(CH_3COO)^+$ 形式稳定存在,体系中多余的 CH_3COO^- 进一步与 $Pb(CH_3COO)^+$ 结合生成固相 $Pb(CH_3COO)_2$ 。在本实验所研究的pH范围内,Zn主要以 Zn^{2+} 为稳定存在物相。Al和Fe在浸出体系的分布规律与Pb、Zn类似。该热力学分析结果与前面实验得出的浸出和活化结果基本吻合。

乙酸对4种重金属的浸出机理如图4所示。

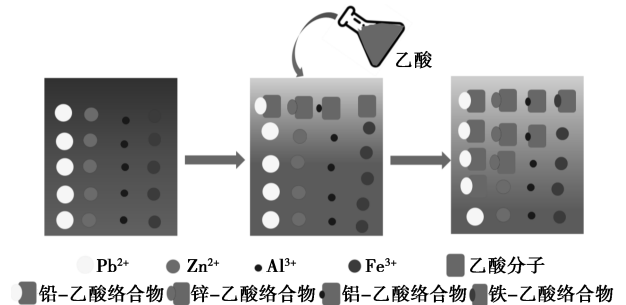


图4 乙酸浸出重金属原理

3 结论

Pb、Zn浸出率随着乙酸浓度、液固比及浸出时间的增加而提高,Pb比Zn更易从土壤中浸出。乙酸对Al的活化作用强于Fe,两者的最高浸出率分别为1.41%和0.61%,基本不影响土壤的正常生态功能。

目前的研究主要是将土壤取样后进行异位浸出,与实际酸雨沉降进入土壤的方式有差异,后续可针对酸进入土壤的过程进行原位研究和分析。

参考文献

[1] 张浩嘉,刘汉湖,肖昕,等.徐州北郊煤矿区优势植物调查及重金属富集特征研究[J].郑州大学学报(工学版),2017,38(2):92-96.
 [2] 李顺义,张从良,李保莹,等.土壤类型、温度和pH值对诺氟沙星吸附的影响[J].郑州大学学报(工学版),2009,30(4):76-78.
 [3] 包丹丹,李恋卿,潘根兴,等.苏南某冶炼厂周边农田土壤重金属分布及风险评价[J].农业环境科学学报,2011,30(8):1546-1552.
 [4] Zhang X, Yang L, Li Y, et al. Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(4): 2261-2273.

(下转第112页)

为 $A > B > C$; 具有最高 PAN 相对黏均分子质量的共聚合工艺组合是 $A3B1C3$, 3 个因素对 PAN 相对黏均分子质量的影响均不显著。

(2) 影响 PAN 聚合收率的因素依次为 $C > B > A$; PAN 收率最大的共聚合工艺组合是 $A1B1C1$, 因素 C 、 B 的显著性分别为 97.5%、90%, 因素 A 的影响不显著。

(3) 影响 PAN 环化放热大小的因素依次为 $B > A > C$; 环化放热量最小的 PAN 聚合工艺组合是 $A2B3C2$, 因素 A 、 C 对放热量的影响不大, 因素 B 对放热量影响的显著性为 75%。

(4) PAN 中空碳纳米纤维的横截面具有明显的中空结构。

(5) BET 分析表明, PAN 中空碳纳米纤维的孔容积为 $0.069\ 69\ \text{cm}^3/\text{g}$, 总比表面积为 $55.719\ \text{m}^2/\text{g}$, 介孔比表面积为 $55.261\ \text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 $3.408\ 0\ \text{nm}$ 。

参考文献

- [1] Patil S A, Chigome S, Hägerhäll C, *et al.* Electrospun carbon nanofibers from polyacrylonitrile blended with activated or graphitized carbonaceous materials for improving anodic bioelectrocatalysis [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 132(3): 121–126.
- [2] Liu H, Bai J, Wang S, *et al.* The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2014, 448(448): 154–159.
- [3] Park S H, Jung H R, Lee W J. Hollow activated carbon nanofibers prepared by electrospinning as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 102(21): 423–428.
- [4] An G H, Ahn H J. Activated porous carbon nanofibers using Sn segregation for high-performance electrochemical Capacitors [J]. *Carbon*, 2013, 65(6): 87–96.
- [5] Hsu Y H, Lai C C, Ho C L, *et al.* Preparation of interconnected carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127(5): 369–376.
- [6] Feng C, Khulbe K C, Matsuura T, *et al.* Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 102: 118–135.
- [7] Teng M, Qiao J L, Li F T, *et al.* Electrospun mesoporous carbon nanofibers produced from phenolic resin and their use in the adsorption of large dye molecules [J]. *Carbon*, 2012, 50(8): 2877–2886.
- [8] Singh S, Ashfaq M, Singh R K, *et al.* Preparation of surfactant-mediated silver and copper nanoparticles dispersed in hierarchical carbon micro-nanofibers for antibacterial applications [J]. *New Biotechnology*, 2013, 30(6): 656–665.
- [9] Gu S Y, Ren J, Vancso G J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(11): 2559–2568.
- [10] Nataraj S K, Yang K S, Aminabhavi T M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(3): 487–513.
- [11] 海溟, 李树锋, 丁晓, 等. 高分子量聚丙烯腈基碳纳米纤维的制备 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(3): 1–5.
- [12] 刘凤岐, 汤心颐. 高分子物理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 174.
- [13] 冯闻, 肖士洁, 昌智龙, 等. PAN 大分子预氧化结构形成及演变机理 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2011, 38(4): 58–63. ■
- [5] 成永霞, 赵宗生, 王亚洲, 等. 河南省某铅冶炼厂附近农田土壤重金属污染特征 [J]. *土壤通报*, 2014, 45(6): 1505–1510.
- [6] 彭怀银, 胡彦, 司友斌, 等. 某再生铅工业园周边土壤重金属的空间分布及来源分析 [J]. *土壤*, 2014, 46(5): 869–874.
- [7] 石占飞, 王力. 神木矿区土壤重金属含量特征及潜在风险评价 [J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(6): 1150–1158.
- [8] 吴春宇. 某铅锌矿区矿渣和土壤中重金属浸出特性及生物毒性 [D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [9] 陈璐. 铅锌尾矿及其周边土壤重金属形态分布与浸出特征研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2016.
- [10] 孙涛, 陆扣萍, 王海龙. 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展 [J]. *浙江农林大学学报*, 2015, 32(1): 140–149.
- [11] 曾嘉强, 吴文成, 戴军, 等. 有机酸-氯化物复合浸提去除土壤重金属的效应及对土壤理化性质的影响 [J]. *生态环境学报*, 2015, 24(11): 1898–1903.
- [12] 袁大刚, 吴金权, 翟鸿凯, 等. 氮、磷、钾肥与酚对漂洗水稻土硅、铝、铁的活化效应 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(3): 771–776.
- [13] 石锦芹, 丁瑞兴. 尿素和茶树落叶对荒地土壤元素迁移的影响 [J]. *茶叶科学*, 1999, 2: 125–130.
- [14] 薛南冬, 廖柏寒, 周细红. 施氮对长沙地区两种水稻土铝及盐基离子溶出的影响 [J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)*, 2001, 27(2): 134–138.
- [15] 李九玉, 徐仁扣. 低分子量有机酸对土壤中铝的化学行为的影响 [J]. *土壤*, 2007, 39(2): 196–203.
- [16] 章艺. 过量 Fe^{2+} 对大豆生理特性和叶肉细胞超微结构的影响 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [17] 罗冰, 张清东. 柠檬酸浸出土壤中铜、锌的优化设计. *环境工程学报*, 2013, 7(9): 3629–3634.
- [18] 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.
- [19] 平安, 南绘. 有机酸对土壤重金属的浸提效果研究 [J]. *农业科技与装备*, 2011, (6): 24–25, 28. ■

(上接第 107 页)