

硫代硫酸钠溶液修复重金属污染土壤的两种回收技术对比^{*}

何 昶 曾清如^{**} 唐忠波 王 华 廖柏寒
(湖南农业大学资源环境学院, 长沙, 410128)

摘 要 研究了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对污染土壤中 Cu、Cd 和 Pb 的去除能力, 以及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取这三种金属分离技术的对比. 结果表明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 能有效地从土壤中萃取这三种金属, 其萃取效率依次为: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$. Na_2S 沉淀分离法和阳离子交换树脂交换法均能分离出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取液中的 Cu 和 Cd, 去除率均达 99%. 但用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液萃取碱性土壤中的重金属时, 阳离子交换树脂交换法分离重金属的效果较好, 萃取酸性土壤中的重金属则用 Na_2S 沉淀分离法效果较好.

关键词 重金属, 萃取, 土壤.

络合-螯合-解离反应对土壤中污染元素的迁移与分布有着重要的作用^[1], 而溶液萃取方法是较为适宜的永久去除重金属的技术之一. 研究表明^[2-4], EDTA 和 NAT 能高效萃取污染土壤中的重金属, 其萃取量与重金属含量呈线性关系. 刘玉荣等^[5]证实 EDTA 萃取各种重金属的能力远远大于其它萃取剂, 是比较理想的萃取剂. 离子交换树脂能有效地去除工业和生活废水中的重金属. Hendershot 等^[6]用阳离子交换树脂分离 Me-EDTA 螯合物中的重金属离子, 得到很好的结果.

本研究以三种不同类型的土壤为研究对象, 旨在了解 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取土壤中 Cu、Cd 和 Pb 的能力, 探讨 Na_2S 沉淀分离法和阳离子树脂交换法分离 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取液中的重金属及回收 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的可行性.

1 实验方法

1[#]土样采自湖南农业大学资源环境学院试验基地, 2[#]土样采自湖南省长沙市郊区菜园地, 3[#]土样采自山西省晋城. 土样的部分理化性质见表 1. 土样风干后, 粉碎, 过 2mm 筛, 混匀, 保存待测. 污染土样为人工配制, 加入 Cu、Cd 和 Pb 使其充分吸附 7d 以上, 进行萃取实验.

表 1 供试土样的部分金属含量及部分理化性质						
Table 1 The content of some metals in the tested soils and some physicochemical properties						
土样	Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	总有机碳 /%	pH (25℃)	CEC / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$
1 [#]	156.03	11.23	399.67	1.51	4.90	9.91
2 [#]	233.49	21.88	501.32	1.90	4.40	6.40
3 [#]	220.34	20.85	499.65	1.79	7.69	7.59

在 20℃ 下, 分别用 $200\text{mL } 0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液处理 50g 土样, 振荡 3h, 离心过滤, 溶液中加入 0.12g 的固态 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 用注射器缓慢加入 $5\text{mL } 0.5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液, 磁力搅拌器搅拌, pH 值保持在 10.5 以上. 混合样品放置一段时间后, 离心分离沉淀, 得到上清液, 用 10% 的 HNO_3 溶液将其 pH 值调至 5, 磁力搅拌 1h, 驱赶 H_2S 气体, 再用该溶液萃取残留土样中的重金属, 如此反复 5 次. 对各次抽提产生的沉淀物质和萃取溶液进行重金属物质检测.

在每次萃取后的残留土样中, 取适量土样残渣, 放入 65℃ 的烘箱内, 干燥 3d. 土样用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化, 用火焰原子吸收光谱仪 (AAS) 测定重金属.

用注射器将上述滤液缓慢注入装有 001×7 (732) 强酸性阳离子树脂型阳离子交换树脂的层析柱 (层析柱内径为 15mm, 填有树脂高度为 18cm) 中, 保持流速为 $8.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 每次层析后用 5% HCl

2007 年 9 月 19 日收稿.
^{*} 湖南省科技计划项目 (2006SK4026) 资助. ^{**} 通讯联系人.

溶液清洗树脂两次, 调节层析液 pH 值至 5, 再用该溶液萃取残留土样中的重金属, 如此反复 5 次. 对各次萃取后的残留土样、萃取溶液进行重金属物质检测.

2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对土样中重金属的萃取效果

不同浓度 ($2\text{--}50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对三种土样中重金属的萃取效果有明显的影响 (图 1). 随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度的增高, 其对污染土样中重金属的萃取能力有不同程度的增强. 在 1[#], 2[#]和 3[#]土样中, 浓度为 $50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对 Cu 的萃取效率分别为 99.5%, 84.2%和 76.4%, 对 Cd 的萃取效率分别为 98.5%, 96.3%和 47.1%. 对 Pb 的萃取效率分别为 45.7%, 23.5%和 1.9%.

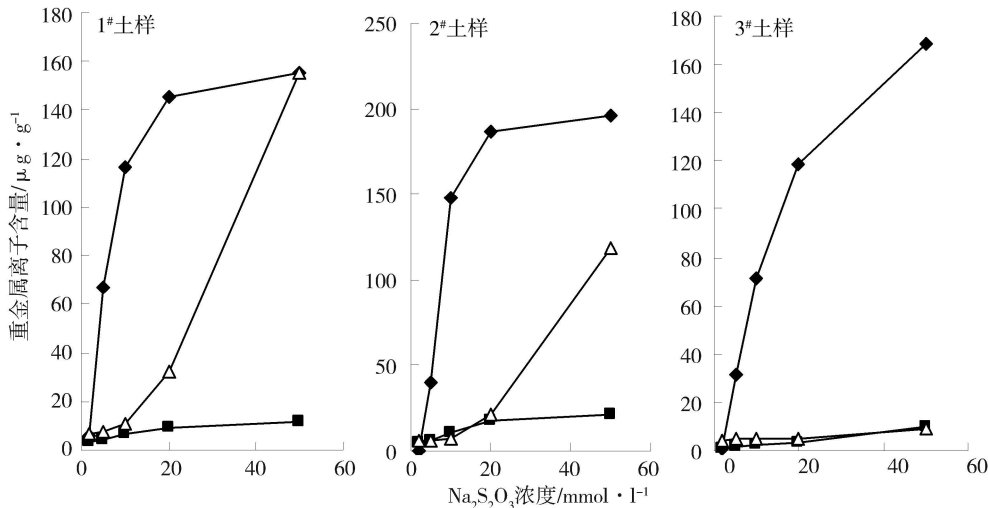


图 1 不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 对土壤中重金属的萃取效果

◆—Cu ■—Cd ▲—Pb

Fig. 1 Extraction of metals from the tested soils using different concentration $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

由表 1 可以看出, 1[#]土样中三种重金属的含量低于 3[#]土样, 但由图 1 可见, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对 1[#]土样中重金属的总萃取量高于 3[#]土样 50%. 这可能与 3[#]土样呈碱性, 部分重金属与 HO^- 或 CO_3^{2-} 结合生成沉淀有关. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对三种重金属的萃取效率的顺序为 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$, 这是因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 能与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 发生强烈的络合. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 Cu^{2+} 配合反应, 其配合反应常数分别为 $10^{7.85}$, $10^{8.7}$ 和 $10^{9.4}$; Cd^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的配合反应, 其配合反应常数为 $10^{4.2}$; 而 Pb^{2+} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的配合反应常数为 $10^{3.1}$. 配合反应常数愈大其萃取效率越高. 对 1[#]土样而言, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度低于 $20\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, Pb 的溶出量随浓度的增加不明显, 但当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度达到 $50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 时, Pb 的溶出量迅速增加, 这是因为能优先与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 发生配合的 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 大部分以配合物的形式溶出, 而剩余的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 开始与 Pb^{2+} 发生配合作用. 考虑到三种重金属的最大萃取效率, 采用 $50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行连续萃取实验.

3 Na_2S 沉淀法、阳离子树脂交换法的对比

用 $50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行萃取实验, 并分别以 Na_2S 沉淀法和阳离子树脂交换法分离萃取液中的重金属, 两种方法回收的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分别连续提取 2[#]土样中重金属的效果见图 2 连续萃取中, 每一次萃取重金属的萃取量都随着土壤中可萃取量的减少而逐渐减少, 萃取溶液中重金属的浓度逐级降低. 经第一次萃取后, 大部分可萃取的重金属被去除. 1[#]和 2[#]土样的萃取液中加入 Na_2S 溶液后, 3 种重金属中, Cd 最先沉淀完全, Pb 和 Cu 次之. 而萃取液通过阳离子树脂后, Cd 最先被沉淀完全, Cu 沉淀的速度快于 Pb

两种方法去除 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取液中重金属的残余浓度和去除率见表 2 从表 2 可以看出, Na_2S 沉淀法分离 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取液中 Pb 的能力明显强于阳离子树脂交换法, 而在 3[#]土样中, 阳离子树脂交换法

分离 Cu 和 Cd 的效率高于 Na_2S 沉淀法，回收 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 效率高。

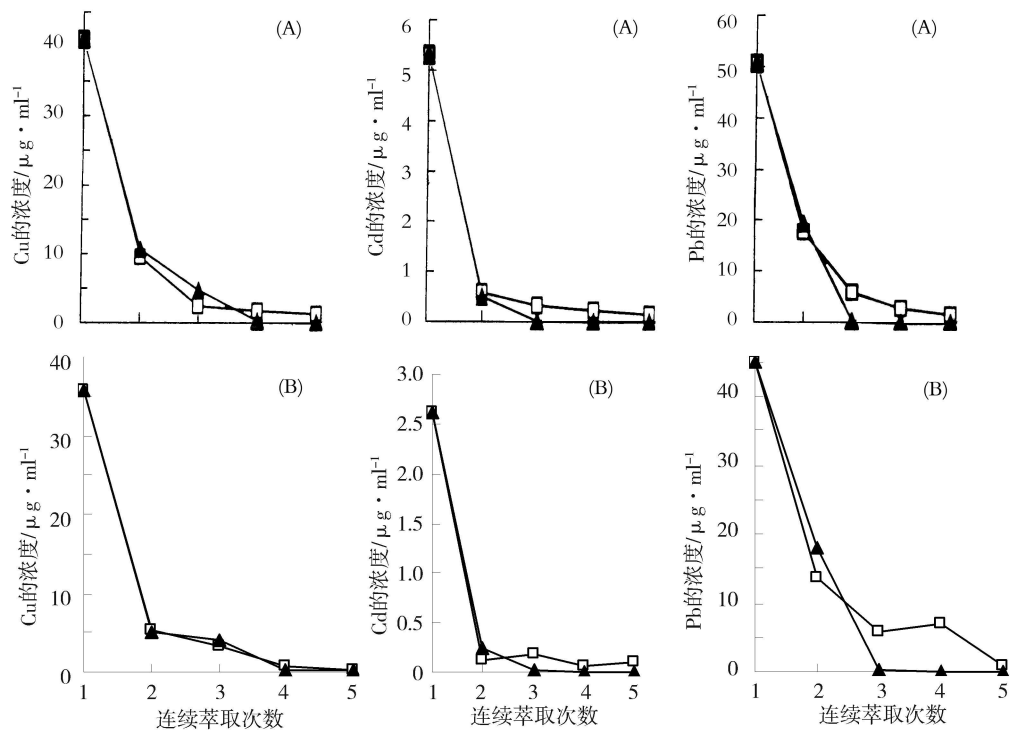


图 2 两种回收方法连续萃取土样中重金属的对比

(A) 1[#]土样, (B) 2[#]土样; —□— 阳离子树脂交换法 —▲— Na_2S 沉淀法; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度: $50\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig 2 Extraction of metals from soil during consecutive washings with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution using different recovered techniques

表 2 还显示，经 5 次连续处理后，Cu 和 Cd 的累积去除率较高，Pb 的去除率较低。这是由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 发生的配合反应常数大于 Pb^{2+} 。碱性土壤中 3 种重金属的累积去除率均低于酸性土壤。对于呈酸性的 1[#]和 2[#]土样而言，结合 Na_2S 沉淀分离法回收的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对 Cu、Cd 和 Pb 的萃取效率均高于阳离子树脂交换法。而对于呈碱性的 3[#]土样，结合 Na_2S 沉淀分离法回收的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液对 Cd 和 Pb 的萃取效率高于 Na_2S 沉淀分离法。经统计学分析， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 结合此两种回收方法连续萃取三种土样中的重金属其显著性差异均小于 5%（1[#]土样 $P = 0.068$ ，2[#]土样 $P = 0.098$ ，3[#]土样 $P = 0.033$ ）。综合评价两种回收方法对 3 种重金属的去除效率，得出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 修复酸性土壤中重金属时， Na_2S 沉淀法分离重金属的修复效果较好，修复碱性土壤时，用阳离子树脂交换法分离重金属的修复效果较好。

表 2 Na_2S 沉淀法和阳离子树脂交换法去除 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 萃取液中重金属的残余浓度和去除率

Table 2 Na_2S precipitation parting method cation resin exchange method removes in the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution the heavy metal																		
	1#土样						2#土样						3#土样					
	Cu		Cd		Pb		Cu		Cd		Pb		Cu		Cd		Pb	
	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率	浓度	回收率
	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)	($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(%)
Na_2S 沉淀法	0.50	87.15	0.025	76.72	1.50	46.28	2.77	68.67	0.05	79.34	2.02	40.86	0.475	46.92	1.875	29.59	1.625	5.20
阳离子树脂 交换法	2.18	77.75	n d	76.48	7.84	18.50	1.56	65.50	0.025	37.49	33.41	15.87	n d	43.79	n d	37.07	n d	10.28

注：n.d 为未检出。

综上所述， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液萃取土壤中的 Cu、Cd 和 Pb，其萃取效率依次为：Cu > Cd > Pb。 Na_2S 沉淀法和阳离子树脂交换法均能有效地分离出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中的 Cu 和 Cd。用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 修复酸性土壤中

的重金属时， Na_2S 沉淀法分离重金属的修复效果较好，修复碱性土壤时，阳离子树脂交换法分离重金属的修复效果较好。

参 考 文 献

[1] 周启星, 土壤环境污染化学与化学修复研究最新进展. 环境化学, 2006, **25** (3): 257—265
[2] Wassay S A, Barrington S F, Tokunaga S. Organic Acids for the in Situ Remediation of Soils Polluted by Metals. Soil Flushing in Columns [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, **127**: 301—314
[3] Elliott H A, Brown G A. Comparative Evaluating of NTA and EDTA for Extractive Decontamination of Pb-Polluted Soils [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1989, **45**: 361—369
[4] Papassopi N, Tambouris S, Kontopoulos A. Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA leaching [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1999, **109**: 1—15
[5] 刘玉荣, 党志, 尚爱安, 几种萃取剂对土壤中重金属生物有效部分的萃取效果. 土壤与环境, 2002, **11** (3): 245—247
[6] Tejwulan R S, Hendershot W H, Removal of Trace Metals from Contaminated Soils Using EDTA Incorporating Resin Trapping Techniques [J]. *J. Environmental Pollution*, 1998, **103**: 135—142

EXTRACTING OF HEAVY METALS FROM CONTAMINATED SOIL
WITH $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ SOLUTION AND COMPARISON OF THEIR
RECOVERY TECHNIQUE

HE Chang ZENG Qing-tu TANG Zhong-bo WANG Hua LIAO Bo-han
(College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

ABSTRACT

The removal efficiency of Cu, Cd and Pb from contaminated soils by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and the technique of heavy metals separating in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution were studied. The results indicated that $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution could effectively extract the heavy metals in soil and the extractable percentage of metals followed the sequence of $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$. Both Na_2S and cation exchange resin could separate Cu, Cd in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution with efficiency up to 99%. However, separation heavy metals from $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ extraction of the alkali soil incorporating the exchange resin technique was better than that by the Na_2S precipitation method.

Keywords heavy metal, extraction, soil