

污水处理

草酸作用下海洋疏浚物中 Cr 的释放动力学研究*

黎晓霞¹ 张珞平² 蔡河山¹

(1. 佛山大学资源环境系 广东佛山 528000; 2. 厦门大学环境科学研究中心 福建厦门 316000)

摘要 采用恒温振荡实验装置,系统研究了有机酸草酸降解海洋疏浚物中重金属 Cr 的动力学过程。结果表明,恒温振荡 6 h 后,浓度为 0.05~0.4 mol/L 的草酸可使 Cr 的释放百分率达到 24%~44%。Cr 的释放总体上可分为快速反应和慢速反应 2 个阶段,0~2 h 为快反应阶段,解吸速率快,2~6 h 后为慢反应阶段。草酸对 Cr 的释放动力学数据可用双常数方程很好的拟合,说明在草酸的存在下,疏浚物颗粒表面对 Cr 的释放可能更多表现出能量的不均匀性。温度升高时 Cr 的解吸量增加,反应速度加快,根据阿累尼乌斯公式估算出的活化能为 26.53 kJ/mol。

关键词 疏浚物 Cr 草酸 解吸 动力学

Study on the Release Kinetics of Cr From Marine Dredged Materials With Oxalate Acid

LI Xiaoxia¹ ZHANG Luoping² CAI Heshan¹

(1. Department of Resource and Environment, Foshan University Foshan, Guangdong 528000)

Abstract The kinetic release behavior of heavy metal Cr from marine dredged material with oxalate acid solution is investigated by isotherm shaking device. The results show that the release percentage of Cr from dredged material with 0.05~0.4 mol/L oxalate acid in six hours reaches 24%~44%. The kinetic characteristics of heavy metal Cr is divided into two stage reactions of rapid and low desorption. When using oxalate acid as extracting solution, the data of release kinetics of Cr from dredged material conforms to the double constant equation, it implies that organic acid induced the energy uniformity of the release of Cr from dredged material. The amount of desorption increases and velocity of desorption speeds up with the increase of temperature. The activation energy calculated according to Arrhenius equation should be 26.53 kJ/mol.

Key Words dredged material Cr oxalate acid desorption kinetics

0 引言

海洋、河流以及湖泊的建设、航道的清淤过程中都要产生大量的疏浚物,而疏浚物产生地一般多为污染严重的水域,因此,受污染的疏浚物若处置不当容易产生二次污染,将对环境造成极为不利的影响^[1-2]。国际上于 20 世纪 90 年代中后期开始进行疏浚物去污染处理及其综合利用研究,其中美国、日本、加拿大等已取得了一定的研究成果,国内学者多数集中在研究疏浚物倾倒对海洋环境的影响^[3-9]。然而,利用动力学方法对海洋疏浚物中重金属解吸特征的深入研究甚少。本文系统研究了草酸降解海洋疏浚物中重金属 Cr 的动力学行为,并分析反应时间和温度对处理效率的影响,以奠定疏浚物去污染处理技术的理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

供试疏浚物采自北纬 24°32′、东经 118°02′ 厦门西海域的马銮湾外湾。疏浚物 pH 值为 7.98,砂质量分数 0.8%,粉砂质量分数 70.7%,黏土质量分数 28.5%,Cr 质量分数 121.6×10^{-6} 。疏浚物烘干研磨过 80 目筛备用。

1.2 实验方法

采取间歇式反应实验,准确称取若干份过 80 目筛的样品 5 g 分别加入至 500 mL 塑料瓶中,再加入草酸试剂 250 mL,置于振荡器上恒温振荡,振速为 200 r/min。实验时间分别为 5, 15, 30, 45 min 以及 1, 2, 4, 6 h,草酸浓度分别为 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4 mol/L,每个浓度均设计以上 8 个不同的反应时间,反应在恒温 20 °C 下进行;此外,草酸浓度为 0.2 mol/L 时,反应温度分别为 21, 27, 40 °C,时间分别为 15, 30, 45 min 以及 1, 2, 4 h,每个温度均设计以上 6 个不同时间。

* 基金项目:福建省科技重点资助项目(2004I001)。

1.3 预处理及测试仪器

样品预处理采用 EPA Method 3052 进行全量消解。称取 0.2 g 反应后烘干研磨过 80 目筛样品置于消解罐中, 分别加入 10 mL HNO₃、5 mL H₂O₂、3 mL HF 及 0.5 mL 内标(为 0.1 mol/L 的 Ge、In、Bi) 微波消解 35 min(温度先经 5 min 升至 180 °C, 在 180 °C 上停留 10 min, 后经 10 min 降至 100 °C, 再在 100 °C 上停留 10 min), 冷却后加 Milli-Q 水定容至 50 mL, 定容后的样品置于冷藏柜待测。Cr 采用美国 Agilent-7500ce 型 ICP-MS 进行分析测试, 分析方法参照 EPA200.8 方法, 对所有样品以内标法进行分析。

2 结果与讨论

2.1 疏浚物中 Cr 释放的动力学特征

低分子量有机酸草酸的活性功能团为 2 个羧基, 它的引入使得重金属离子 Cr 从疏浚物表面的释放速率加快, 而且释放动力学过程更加复杂化, 引进了更多的释放竞争机制, 除了水释放动力学涉及的简单的颗粒表面扩散机制外, 还涉及到了颗粒表面的活化与去活化作用^[10], 从胶体表面化学来看, 形成了稳定的表面螯合物, 螯合物的形成加速了重金属离子的释放。

图 1 为不同浓度草酸对疏浚物中 Cr 的解吸动力学曲线。由图 1 可知, 6 种不同浓度的草酸降解 Cr 的动力学曲线形状基本相同, 且草酸浓度越大, Cr 的解吸量越大。在振荡 0~2 h 内, Cr 的解吸率增加较快, 最高达 36% 的 Cr 从疏浚物中解吸出来; 而在 2~6 h 内, Cr 的解吸率增加缓慢, 仅 15% 左右。因此, Cr 的解吸总体上可分为快速反应和慢反应 2 个阶段, 0~2 h 为快反应阶段, 解吸速率快; 2~6 h 为慢反应阶段, 解吸速率也随之变慢, 且解吸速率随时间的变化也变小。在 6 h 内 Cr 的解吸率约为 24%~44%。

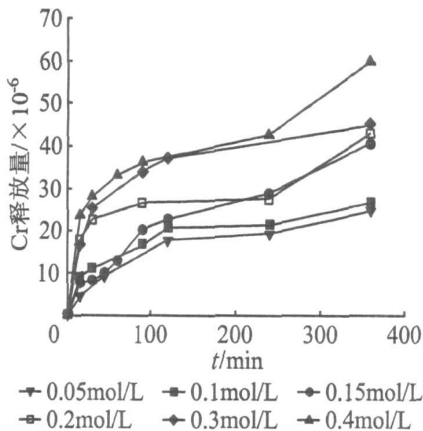


图 1 草酸对疏浚物中 Cr 的释放动力学曲线

2.2 不同动力学方程的拟合情况

为了定量比较重金属离子解吸的动力学行为, 分别用一级动力学方程、Elovich 方程、抛物线扩散方程和双常数方程拟合动力学实验数据^[11-12], 以模型线性化的相关系数 R^2 大小判断模型优劣, 从而判断其解吸过程最符合哪个动力学方程。一级动力学方程善于描述扩散机制较单一的过程; 抛物线扩散方程适合描述由多个扩散机制控制过程^[13]; Elovich 方程为一经验式, 经过大量研究与实际应用表明, 它描述的是包括一系列反应机制的过程, 如溶质在溶液体相或界面处的扩散、表面的活化与去活化作用等; 双常数速率方程(又称为 Freundlich 修正式)也是一经验式, 经实验应用表明, 它同样适合于反应过程较复杂的动力学方程, 可较好的描述能量分布不均匀过程^[14]。

采用 Sigmaplot 软件对图 1 的动力学曲线进行拟合, 拟合值结果见表 1。由表 1 中的相关系数 R^2 可知, 双常数速率方程对 Cr 的释放动力学拟合效果最好, 其拟合曲线如图 2 所示, 其次是抛物线扩散方程, 而一级反应方程和 Elovich 方程拟合效果均不理想。双常数速率方程拟合结果除了草酸浓度 0.2 mol/L 和 0.3 mol/L 相关系数 R^2 较低外, 其余均可达到 0.9 以上, 最高的为 0.974。这说明在草酸存在下, 疏浚物颗粒表面对 Cr 的释放可能更多表现出能量的不均匀性。此外, 双常数方程中 b 值有显著差异, 表明草酸浓度对 Cr 的解吸量影响明显。

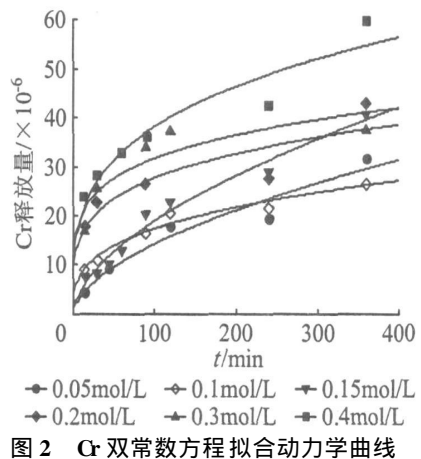


图 2 Cr 双常数方程拟合动力学曲线

2.3 温度的影响

离子的解吸均受温度的影响, 研究解吸反应与温度的依赖关系可提供反应过程中焓变及活化能等重要信息^[15]。本研究通过改变反应温度, 分析温度对 Cr 的解吸量和解吸速度的影响。研究中以拟合效果最好的双常数方程对不同温度下 Cr 的解吸过程进行拟合, 结果见表 2。

图 3 为温度对 Cr 解吸动力学的影响。由图 3

表 1 重金属离子 Cr 不同动力学方程中参数的拟合值

草酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	一级反应方程 $M = a(1 - e^{-bt})$			抛物线扩散方程 $M = a + bt^{1/2}$			Elovich 方程 $M = a + b \ln t$			双常数方程 $M = a \times t^b$		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
0.05	33.05	5.60E-3	0.897	-1.80	1.63	0.939	-17.97	7.60	0.885	0.10	0.58	0.941
0.1	23.42	1.92E-2	0.868	5.54	1.12	0.941	-6.45	5.38	0.960	3.88	0.32	0.958
0.15	42.00	6.44E-3	0.953	-2.90	2.21	0.973	-26.17	10.40	0.903	1.30	0.58	0.974
0.2				13.28	1.32	0.82	0.58	6.10	0.757	9.09	0.24	0.791
0.3	36.70	3.95E-2	0.986	18.03	1.24	0.689	1.58	6.72	0.882	12.43	0.20	0.808
0.4	48.70	2.39E-2	0.620	15.68	2.11	0.937	-5.99	9.93	0.872	10.30	0.28	0.917

注: M 为 t 时间内重金属离子 Cr 解吸量, $\times 10^{-6}$; t 为反应时间, min; a 为常数; b 为与反应速率有关的常数(不同方程具有不同单位); R^2 为相关系数。

表 2 不同温度时 Cr 解吸的动力学方程参数

$t / ^\circ\text{C}$	双常数方程 $M = a \times t^k$		
	R^2	a	k
21	0.752	18.28	0.112
27	0.892	20.48	0.116
40	0.964	19.09	0.148

可知, 提高反应温度能够促进重金属离子 Cr 从疏浚物中溶出, 在温度 21~ 40 °C 范围内, 随着温度的升高, Cr 的去除率呈递增趋势, 增加了约 7.94%。但在不同温度范围内, Cr 的解吸程度有所不同。在解吸开始的 15 min, 3 个不同温度下的解吸量差距较小, 而在解吸 45 min 后, 其解吸差距变大。

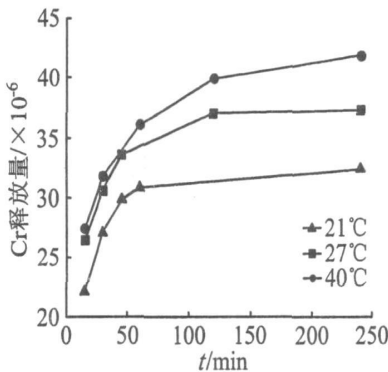


图 3 温度对 Cr 解吸动力学的影响

通常, 与反应速率有关的常数 K 值愈大, 表示反应速度愈快。从表 2 中可以看出随着温度的增高, K 值不断增大, 从而可知反应速率在不断增大。Arrhenius 观察到反应速率常数与温度之间有如下关系^[15]。

$$\ln K = -E/RT + B$$

式中, K 为与反应速率有关的常数, R 为通用气体常数, T 为绝对温度, E 为活化能, B 为常数。Arrhenius 对活化能的解释只有对基元反应才有明确的物理意义, 而绝大多数反应都是非基元反应, 因此直接由实验数据按 Arrhenius 得到的活化能只是表观活化能, 实际上是组成该非基元反应各基元反应活

化能的代数和。用表 2 所得速率常数 K 的自然对数 ($\ln K$) 对绝对温度的倒数 ($1/T$) 作图, 可得一近似的直线, 如图 4 所示。由图 4 可知直线的斜率为 -1.386, 所以该反应的活化能为 26.53 kJ/mol, 数值很小。

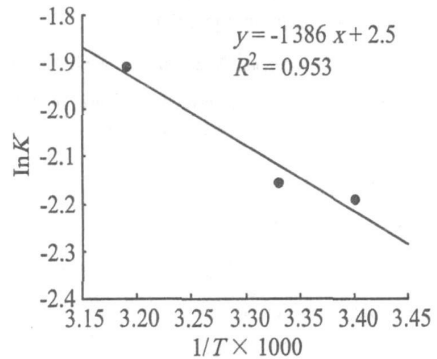


图 4 Cr 解吸时速率常数 K 与温度 T 的关系

3 结论

(1) 草酸对疏浚物中的 Cr 具有较好的提取效果, 在恒温 20 °C 下释放率约为 24%~ 44%。

(2) 草酸浓度越大, Cr 的解吸量也随之越大。Cr 解吸的过程可分为快速反应阶段和慢速解吸 2 个阶段。

(3) 双常数方程能很好地反映和预测 Cr 的解吸过程, 说明在草酸存在下, 疏浚物颗粒表面对 Cr 的释放可能更多表现出能量的不均匀性。

(4) 提高反应温度能够促进 Cr 从疏浚物中溶出。速率常数 K 的自然对数 ($\ln K$) 对绝对温度的倒数 ($1/T$) 作图的线性相关系数很高, 说明可以通过 Arrhenius 公式计算各个温度下的与反应速率有关的常数 K 。

参考文献

- [1] 朱伟, 张春雷, 刘汉龙, 等. 疏浚泥处理再生资源技术的现状[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(4): 39- 43.
- [2] 张和庆, 谢健, 朱伟, 等. 疏浚物倾倒现状与转化为再生资源的研究—中国海洋倾废面临的困难和对策[J]. 海洋通报, 2004, 23(6): 54- 60.

[3] Detzner H D, Schramm W, Döring U, et al. New technology of mechanical treatment of dredged material from Hamburg harbour [J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 37(6-7): 337-343.

[4] Johan R. Comparison of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediments [J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 37(6-7): 355-362.

[5] Müller I, Pluquet E. Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing materials [J]. *Wat Sci Tech*, 1998, 37(6-7): 379-386.

[6] Gunvor M N, Lisbeth M O, Arne V. Test of experimental set-ups for electro-dialytic removal of Cu, Zn, Pb and Cd from different contaminated harbour sediments [J]. *Eng Geo*, 2005, 77: 349-357.

[7] Meegoda J N, Perera R. Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments [J]. *J Haz Mat*, 2001, 85: 73-89.

[8] Jones K W, Feng H, Stern E A, et al. Dredged material decontamination demonstration for the port of New York/New Jersey [J]. *J Haz Mat*, 2001, 85: 127-143.

[9] Catherine N M, Raymond N Y, Bernard F G. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sedi-

ments [J]. *J Haz Mat*, 2001, 85: 145-163.

[10] He J Z, Cristofaro A D, Violante A. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate, and oxalate on hydroxy aluminum montmorillonite complexes [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1999, 47(2): 226-233.

[11] Gasser U G, Dahlgren R A, Ludwig C, et al. Release kinetics of surface-associated Mn and Ni in serpentine soils: pH effects [J]. *Soil Sci*, 1995, 160(4): 273-280.

[12] 胡国松. 可变电荷土壤和矿物表面 Cu^{2+} 吸附过程中 H 释放动力学 [J]. *环境化学*, 1995, 14(4): 293-299.

[13] 赵振华, 蒋新, 郎印海, 等. 几种低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质释放动力学的影响 [J]. *环境科学*, 2006, 27(8): 1666-1670.

[14] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用 [J]. *热带亚热带土壤科学*, 1994, 3(3): 175-182.

[15] 章钢娅. 红壤中 SO_4^{2-} 解吸动力学研究 [J]. *土壤学报*, 2001, 38(2): 235-240.

作者简介 黎晓霞, 女, 1979 年生, 广东台山人, 硕士, 实验师, 主要研究方向为水污染控制。

(收稿日期: 2011-01-31)

(上接第 36 页)

5.3 完善园区层面应急管理

企业自身要有完善的应急预案, 另外在园区层面也应制定区域层面的应急预案, 做好一个企业发生事故而连带发生二次、三次事故的应急处理对策及安全逃生路线, 特别是针对化工园区内及其附近的居民, 应定期对制定的应急预案进行全方位的演习, 并且建议演习采取不提前通知的形式, 充分检验应急方案及各部分的协调水平及周围居民对于突发事件的应急逃生能力, 针对暴露的问题, 实时更新应急措施并及时与居民协调沟通, 综合利用电视、广播、报纸等方式对大众进行宣传教育, 提高非员工人员的安全意识及自救本领, 将风险水平降到最低。

5.4 与周围居民建立良好关系

由于化工园区附近势必会排放废气、废渣、废水等污染物, 即使在不发生事故的情形下, 化工园区内和周围的居民也承受了较大的健康风险, 长期下去, 居民就可能对化工园区产生敌对情绪, 轻则相关工作不配合, 重则可能出现故意破坏化工园区相关设施, 所以化工园区或地方政府监管部门应对周围居民进行现金补偿或者采取其他安抚手段缓解这种敌对情绪, 使其从内心把化工园区及相关部分看成好邻居、好朋友, 从而积极配合执行化工园区的各种安全管理及应急措施, 减少自身受损害的风险, 同时也减少化工园区及其内部企业的外部消极因素。

与控制虽然还存在很多的问题, 周围居民对于风险的感知也存在很大的差异, 但通过上述措施以及化工园区内部企业的相关措施的配合执行, 相信会取得较好的效果, 能够最大限度的保护化工园区内部及周围居民的人身及财产安全。

参考文献

[1] 陈晓董, 师立晨, 刘骥, 等. 化工园区安全风险容量探讨 [J]. *中国安全科学学报*, 2009, 19(3): 132-137.

[2] 中国化工园区的发展与问题 [J]. *化工文摘*, 2004 (6): 7.

[3] 魏利军, 多英全, 于立见, 等. 化工园区安全规划主要内容探讨 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2007, 10(5): 16-19.

[4] 顾宗勤. 我国化工园区建设和发展简述 [J]. *中国石油和化工经济分析*, 2004, 10: 24-27.

[5] 李传贵, 刘艳军, 刘建, 等. 基于化工园区整体风险量分析的安全规划研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2009, 19(6): 116-121.

[6] 国家安全生产监督管理总局. 安全评价 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2005: 1072-1097.

[7] 郑玉钱. 基于风险的化工园区安全评价方法及应用研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2008.

[8] Starr C. Societal benefits vs. technological risk [J]. *Science*, 1969, 168: 1232-1238.

[9] Slovic P. Perception of risk [J]. *Science*, 1987, 236: 280-285.

作者简介 李保良, 男, 1984 年生, 硕士研究生, 主要研究方向为化工园区区域风险评价。

(收稿日期: 2011-03-28)