



超声强化有机酸联合去除制革污泥中典型重金属

李自然¹, 吴永贵^{1,2,3,✉}, 鲁鸿霈¹, 梁婉⁴, 马幸⁴

1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省劣境生态修复技术工程研究中心, 贵阳 550025; 3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025; 4. 上海国惠环境科技股份有限公司, 上海 201100

摘 要 快速发展的制革业使得制革污泥产量剧增, 处置不当则将会导致制革污泥中大量含有重金属和氮磷元素的渗滤液进入周边环境而危害生态环境及人类健康。因此, 制革污泥的合理处置问题已成为制约行业发展的严重障碍。在固废处置方法中, 化学淋洗是去除固废中重金属的一种常用方法, 但其对制革污泥中多种重金属复合污染的去除效果往往不佳。针对制革污泥中的特征重金属 (Cr、Zn、Pb) 及主要植物营养物 (碱解氮、速效钾、有机质) 的种类和含量, 使用两类典型有机酸如聚羧酸 (柠檬酸)、二羧酸 (草酸和酒石酸) 作为淋洗剂, 并结合超声强化对制革污泥中的多种特征重金属 (Cr、Zn 和 Pb) 进行针对性的淋洗, 探究化学-物理联合淋洗过程对制革污泥中重金属去除效果的主要影响因素 (淋洗剂浓度、pH 值、固液比、超声强化) 及制革污泥中植物养分的流失情况。实验结果表明: 超声强化条件下, 不同类型的有机酸对制革污泥中不同种类重金属的去除效果存在显著差异, 其中, 柠檬酸 (CA) 对制革污泥中 Cr、Zn 和 Pb 的最佳去除率分别为 49.11%、63.74% 和 31.88%, 草酸 (OA) 为 76.25%、65.24% 和 9.98%, 酒石酸 (TA) 为 32.79%、67.53% 和 18.34%。同时, 与传统重金属淋洗方法相比, 使用超声强化去除制革污泥可显著提高重金属去除效率 (提高 8.75%~22.67%) 和极显著地降低反应平衡时间 (从 720 min 缩短至 90 min)。经 3 种有机酸淋洗后, 残余在制革污泥的重金属化学形态仍处于较为稳定的形态 (残渣态和氧化态)。傅里叶变换红外光谱分析结果表明, 制革污泥中的重金属可通过添加含有羧基和羰基的有机酸以离子交换、螯合和静电吸附等机制从制革污泥中去除。有机酸淋洗后仍保留了制革污泥中绝大部分的植物养分。其中, 淋洗后的 pH 值、碱解氮 (AN) 和速效钾 (AK) 含量虽有所降低, 但有机质 (OM) 和速效磷 (AP) 含量或比例则相对有所增加。实验证实, 通过优化的化学-物理联合淋洗可达到重金属去除率高、养分流失率低、不易产生二次污染的目的, 相关研究结果可为制革污泥中重金属的高效去除及淋洗后作为植物基质利用提供参考。

关键词 制革污泥; 重金属; 植物营养物质; 超声强化; 有机酸; 淋洗

皮革是用各种动物的生皮经过物理和化学工艺处理加工而成, 是制造服装和鞋类的重要原料。在我国, 制革工艺每年产生约 10⁶ t 的制革污泥 (以含水率 70% 计), 且每年以约 10% 的速度增加^[1]。制革过程中, 皮革只能吸收 55% 至 75% 的鞣剂 (碱式硫酸铬), 这导致大量铬 (Cr) 进入污水, 最终形成富含 Cr 的污泥^[2]。Cr 一旦进入食物链中, 将会对生物体产生致癌、致畸和致突变等危害^[3]。同时, 制革污泥中含有的其他重金属 (如 Zn 和 Pb) 也会对生态系统构成威胁^[4]。迄今为止, 制革污泥的合理处理处置问题已成为制约行业发展的严重障碍。此外, 受国际局势和能源危机影响, 我国化肥供应短缺且价格大幅攀升^[5], 而制革污泥中含有大量可供植物利用的营养物质, 如有机质、氮和磷等^[6]。在降雨等环境因素影响下, 堆置的制革污泥中大量的 Cr、Zn、Pb 及氮磷元素会扩散和渗入到周边土壤和地下水中, 造成土壤和地下水污染^[7]。制革污泥若能在去除活性重金属、稳定残留的重金属的同时尽量多的减少其内部的植物养分流失后进行资源化利用, 这将极大的有助于制革污泥的规模化处置和保障制革产业的可持续发展。

多年来, 研究人员采取了化学淋洗、生物淋滤和电动修复等方法去除污泥中的重金属^[8-10]。其中, 化学

收稿日期: 2023-11-15; 录用日期: 2024-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52160015); 中央引导地方资金项目 (黔科中引地 [2022]4022); 贵州省高层次创新人才培养计划项目 (黔科合平台人才 [2020]6002-2); 贵州省发改委省级高新技术产业化示范工程项目 (黔发改高技 [2020]896 号); 国惠集团-贵州大学技术研发项目 (惠 [2018]0801)

第一作者: 李自然 (2000—), 男, 硕士研究生, zrli65@163.com ✉通信作者: 吴永贵 (1972—), 男, 博士, 教授, ygwu72@126.com

淋洗法具有操作简单、成本低、处理彻底等优点而广泛使用^[11]。在淋洗过程中,选择合适的淋洗剂尤为重要。用于去除污泥中重金属的淋洗剂主要有螯合剂、无机酸和有机酸^[12-14]。与无机酸和螯合剂相比,二羧酸有机酸(OA、TA)是一种低分子量有机酸,含有两个羧酸基团,不仅能通过酸溶解和螯合作用有效去除污泥中的重金属,而且自身可生物降解,不易对环境造成二次污染^[15]。聚羧酸有机酸(CA)是一种天然有机酸,含有 3 个及以上的羧酸基团,对某些重金属具有很强的络合作用,能通过螯合反应去除重金属,并且易于生物降解。根据污染程度的不同,1~4 d 内的降解率能达到 20%,20 d 内的降解率为 70%^[16]。但是,传统的化学淋洗过程耗时以及对复合重金属污染的去除效果差^[17]。研究表明,超声波的声物理效应(如冲击波、微电流和微射流)可以加强污泥中重金属的吸附/解吸能力,进一步提高去除污泥中重金属的效率^[18]。目前,对于制革污泥中多种典型重金属的有效去除及处理后污泥中营养物质的变化的研究较为少见。本文通过对河北省辛集市某制革企业产生的制革污泥进行采样,针对制革污泥中的特征重金属(Cr、Zn、Pb)及主要植物营养物(碱解氮、速效钾、有机质)的种类和含量,综合使用多种有机酸(柠檬酸 CA、草酸 OA 和酒石酸 TA)并结合超声强化对制革污泥中的多种特征重金属进行针对性的淋洗,研究化学-物理联合淋洗过程对制革污泥中重金属去除效果的主要影响因素(淋洗剂浓度、pH 值、固液比、超声强化);探讨淋洗前后制革污泥中重金属的化学形态变化;分析 CA、OA 和 TA 去除重金属的机理;探究淋洗后制革污泥中植物养分物质(碱解氮、速效钾、有机质)的流失情况,相关研究结果可为制革污泥减量化、稳定化、无害化处理处置和对其资源化利用提供理论和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 制革污泥和淋洗剂

本实验所使用的制革污泥取自河北省辛集市的露天制革污泥堆,样品经自然风干后研磨过筛至<0.15 mm 备用,其基本理化性质如表 1 所示。污泥样品在石墨炉消解仪(QYSM-24,上海乔跃电子科技有限公司)中用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 进行消解,消解完全后使用电感耦合等离子体光发射光谱仪(ICAP-7400,赛默飞世尔科技公司)测定重金属含量。污泥与水以 1.0:2.5 的比例混合,用 pH 计(DZB-712F,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定相关的 pH 值和氧化还原电位(ORP)。有机质(OM)含量采用重铬酸钾-氧化分光光度法测定。污泥中碱解氮(AN)、速效磷(AP)和速效钾(AK)的含量根据国家标准(NY/T 1849-2010,中国)测定。本研究中使用的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)和酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)等试剂均为分析级。

1.2 淋洗实验

在 50 mL 离心管中将 1.0 g 制革污泥样品与 25 mL 不同浓度的有机酸淋洗剂($0.1\sim 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)混合,以确定不同有机酸的最佳反应浓度。样品在室温下通过超声波清洗机以 40 kHz 的超声频率和 200 W 的超声功率^[19]反应 45 min,然后高速离心($4\ 000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,5 min)得到上清液,用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 酸化至 $\text{pH}<2.0$,过滤后得到的滤液用于后续测定重金属含量。确定有机酸的最佳浓度后,通过调节淋洗剂的 pH 值(1.0~7.0)以获得最佳反应 pH 值,然后在相同浓度和 pH 值条件下对固液比(1:10~1:30)进行优化。最后,根据前 3 个因素的最佳反应条件,在超声强化下(5~180 min)和无超声强化($220\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 机械振荡)下(5~1 500 min)淋洗,考察了反应时间对重金属的去除效率的影响。采用改进的 BCR 顺序提取^[20]来分析污泥淋洗前后重金属形态变化。称取适量的样品,采用 KBr 压片法(1:150)利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR-850,港东,中国)采集 $400\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的红外傅里叶变换光谱。

1) 重金属去除效率(E)的计算公式如(1)所示。

$$E(\%) = \frac{c \times v}{M \times m} \times 100\% \quad (1)$$

表 1 供试制革污泥的基本理化性质(干物质计)

Table 1 Physicochemical characteristics of the tannery sludge (Dry matter meter)

指标	单位	含量	指标	单位	含量
pH	—	7.23±0.19	速效钾	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	261.22±4.08
ORP	mV	-70.15±3.22	Cr	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	11 723.84±211.71
有机质	%	36.69±1.12	Zn	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	3 412.94±44.01
有效磷	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	51.33±4.36	Pb	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	40.21±1.87
碱解氮	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	2 597.32±24.75			

式中: E 为重金属的去除率, %; C 为滤液中重金属的含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; V 为淋洗液的体积, mL ; M 为加入的制革污泥的干重, g ; m 是未经处理的制革污泥中的重金属浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3 质量控制和数据分析

每组实验重复 3 次, 对比实验使用蒸馏水。所有玻璃器皿均使用 10% HNO_3 或 10% H_2SO_4 中浸泡过夜。在消解过程中, 标准物质中 Cr、Zn 和 Pb 的回收率范围为 93%~107%。使用 SPSS 20.0 对实验数据进行统计分析, 所有图均使用 Origin 2021 进行绘制。

2 结果与分析

2.1 不同因素对制革污泥中典型重金属去除率的影响

1) 不同类型淋洗剂在不同浓度下对制革污泥中典型重金属的去除率有显著差异。如图 1 所示, 当 OA 浓度从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Cr、Zn 和 Pb 的去除率分别从 16.86%、10.14% 和 4.06% 增加到 67.37%、58.67% 和 9.89%。CA 和 TA 在 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最佳去除效果。此时, CA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率分别为 43.60%、56.22%、20.42%, TA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率分别为 26.99%、69.61%、12.73%。随着淋洗剂浓度的增加, 制革污泥中典型重金属的去除率有所提高。但当 OA 浓度超过 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CA 和 TA 增加至 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, Cr、Zn 和 Pb 的去除率未明显增加。根据最佳去除率, 后续实验中使用了浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CA、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ OA 和 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TA 的淋洗剂。

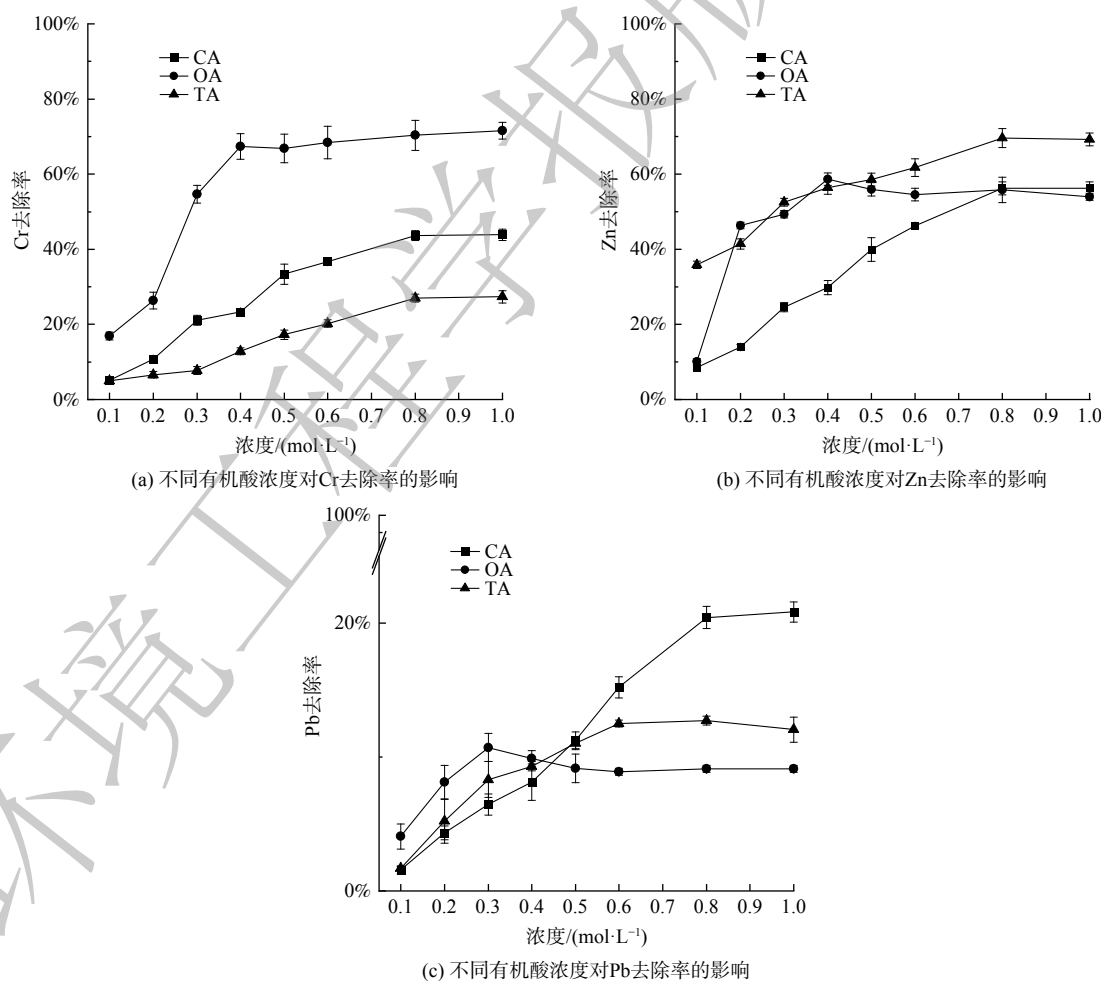


图 1 3 种淋洗剂不同浓度下重金属的去除率的变化趋势

Fig. 1 Trends in the removal rate of heavy metals at different concentrations of the three washing agents

2) 不同类型淋洗剂在不同 pH 下制革污泥中典型重金属的去除具有明显差异。由图 2 可知, 3 种淋洗剂的 pH 值为 1.0 时, 对污泥中重金属的去除率达到最高。当淋洗剂 pH 值为 2.0 时, CA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率为 47.36%、49.10% 和 24.43%, OA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率为 66.01%、60.65% 和 9.66%, TA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率为 26.58%、69.90% 和 16.69%。有机酸淋洗剂的 pH 值为 1.0 或 2.0 时, 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率之间的差异未达显著水平。淋洗剂 pH 值从 2.0 升至 7.0 时, 污泥中 Cr、Zn 和 Pb 的去除率急剧下降。pH=1.0 时淋洗剂的重金属去除效率略高于 pH=2.0 时的原因可能是通过添加 HCl 调节有机酸的 pH 时引入了新的 H^+ 。另外, 将 3 种有机酸 pH 调至 1.0 时需要消耗大量的 HCl, 并且 HCl 会加剧污泥中养分的流失。考虑到成本效益和去除率, 后续实验将有机酸淋洗剂的 pH 调至 2.0 参与反应。

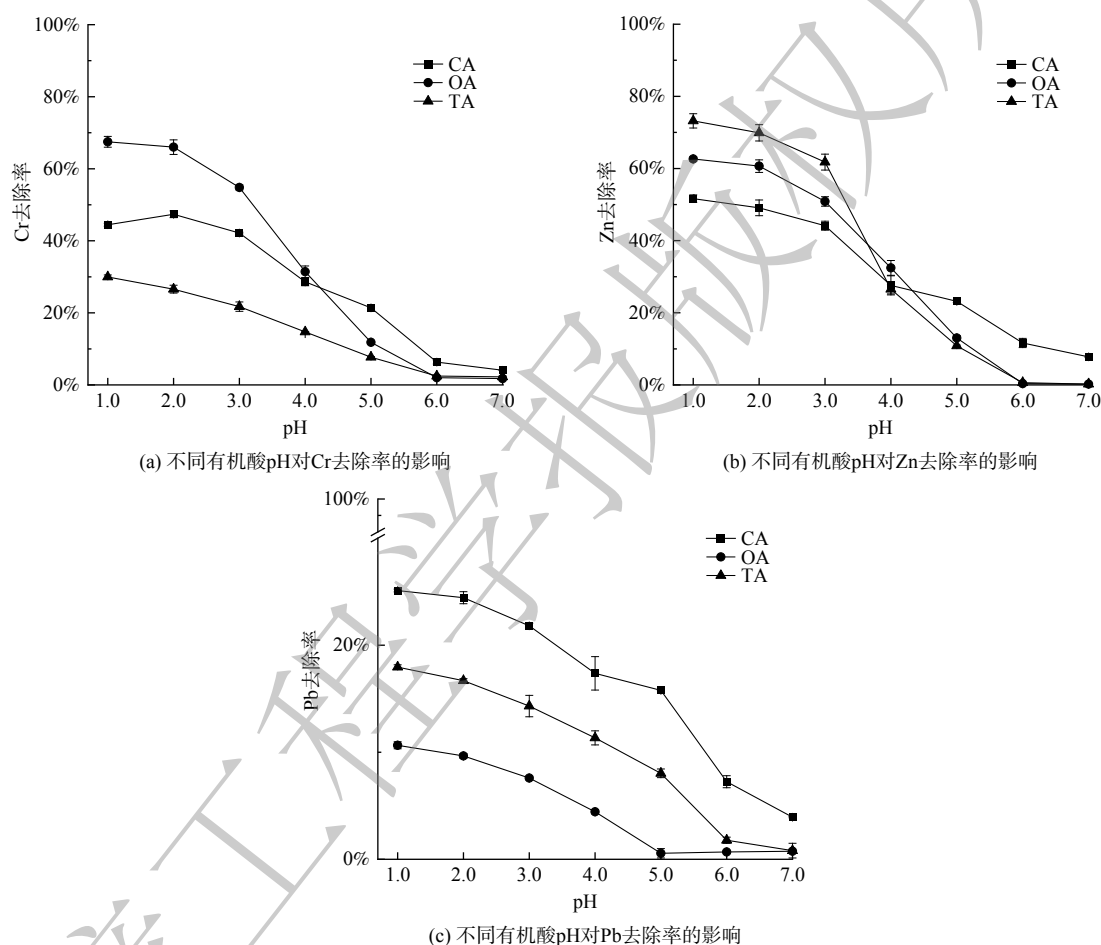


图 2 3 种淋洗剂不同 pH 下重金属的去除率的变化趋势

Fig. 2 Trends in the removal rate of heavy metals at different pH of the three washing agents

3) 不同类型淋洗剂在不同固液比下对制革污泥中典型重金属去除有显著差异。由图 3 可知, 随着固液比的降低, 3 种有机酸对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率都呈现先上升, 而后基本维持不变的趋势。在固液比为 1:25 时, 有机酸的淋洗效果最佳, CA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率为 45.63%、48.13% 和 25.06%, OA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率为 67.37%、58.67% 和 9.89%, TA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率 26.02%, 74.29% 和 13.31%。继续降低固液比并未显著增加重金属的去除率。另外, 1:30 的固液比还会增加淋洗过程的成本, 并导致运行压力增大, 对后续淋洗废液的处理条件要求更高。因此, 本研究选择了 1:25 固液比。

4) 不同类型淋洗剂在有无超声强化的反应时间下对制革污泥中典型重金属去除有显著差异。由图 4 可知, 当有机酸使用机械振荡方式淋洗时, 3 种重金属的去除率随着反应时间的增加而缓慢增加, 并在 720 min 内达到平衡。当使用超声强化有机酸去除污泥中的重金属时, 去除率明显提高, 在 30 min 时就能达

到振荡反应 720 min 类似的去除率。超声处理 90 min 时达到平衡, CA、OA 和 TA 对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率分别达到 49.11%、63.74% 和 31.88%; 76.25%、65.24% 和 9.98%; 32.79%、67.53% 和 18.34%。与使用机械振荡方式相比, 超声强化有机酸对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率最高增加了 22.67%、13.36% 和 8.75%, 达到平衡所需的时间缩短了 630 min。结果表明, 在超声强化的条件下, 缩短了反应平衡时间, 提高了反应效率。考虑到有机酸淋洗污泥的实际应用条件, 随后的实验选择 90 min 作为最佳反应时间。

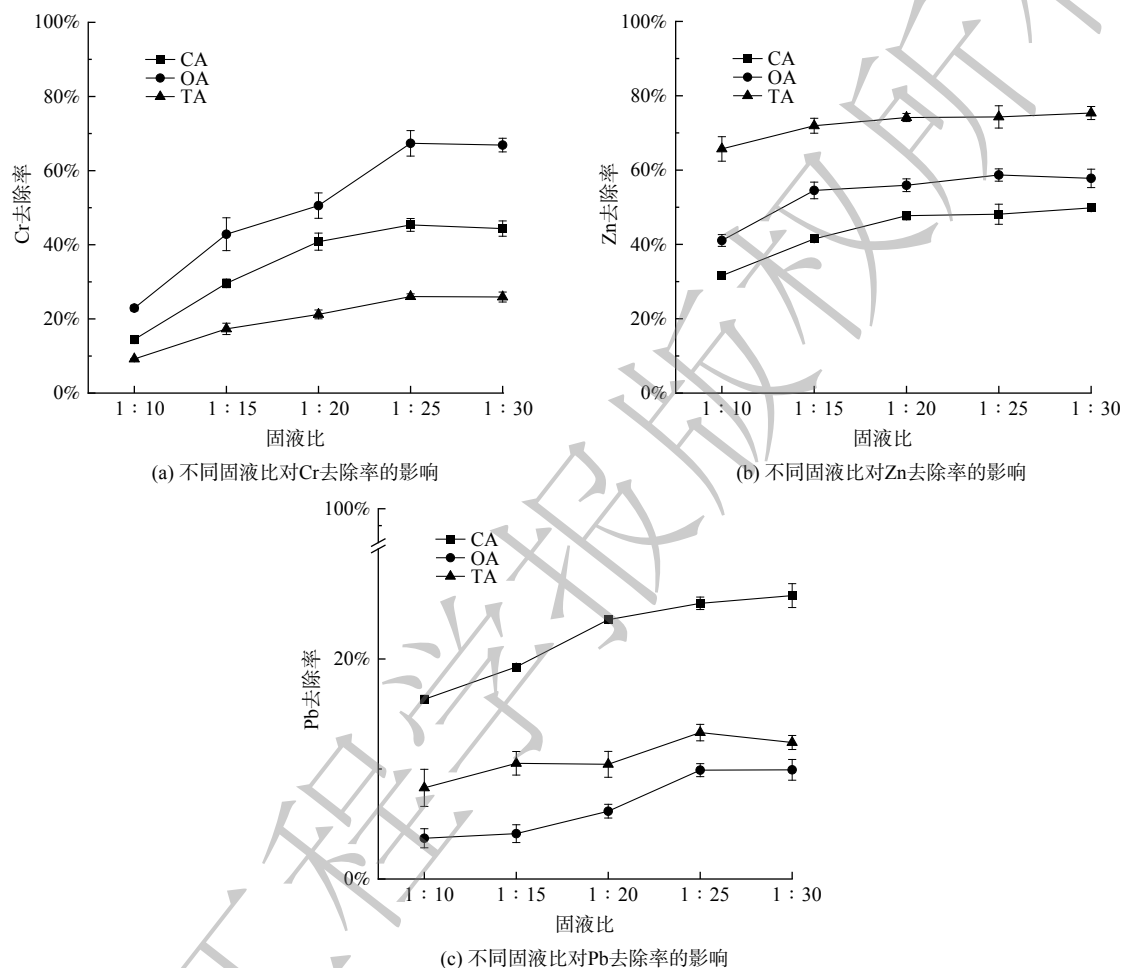
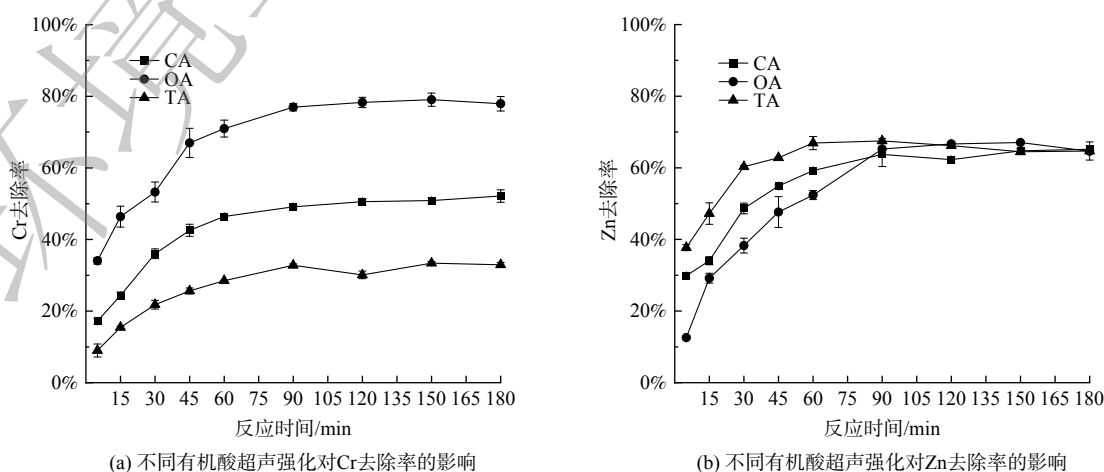


图3 3种淋洗剂不同固液比下重金属的去除率的变化趋势

Fig. 3 Trends in the removal of heavy metals with different solid-liquid ratios of three washing agents



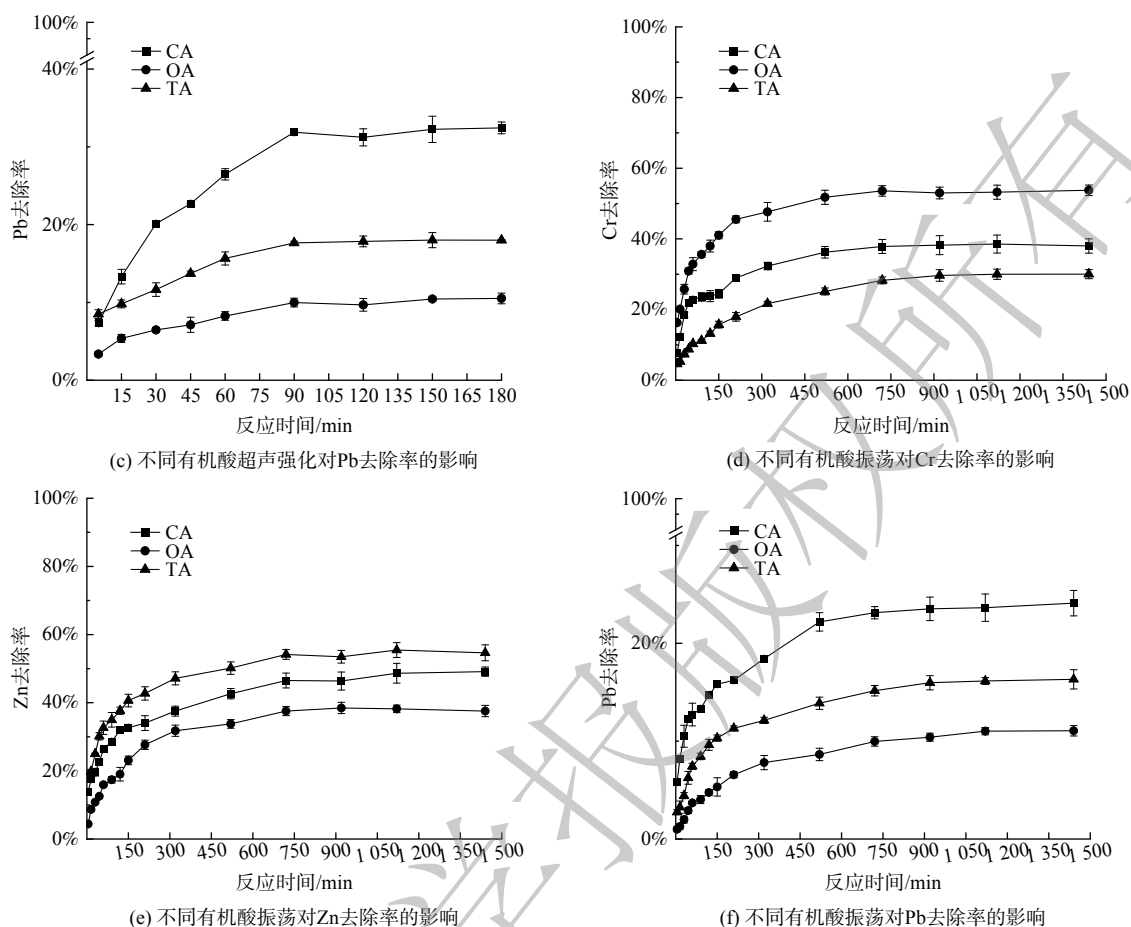
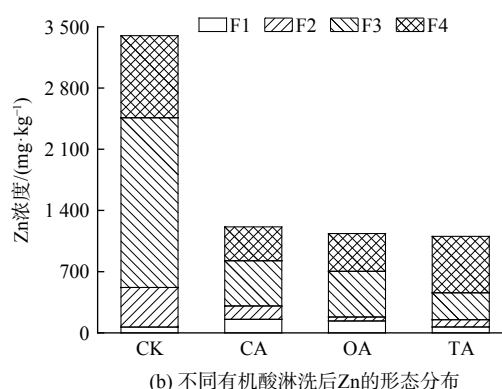
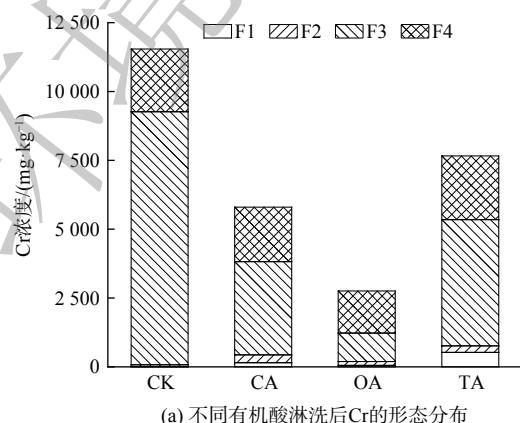


图4 3种淋洗剂在有无超声强化下重金属的去除率的变化趋势

Fig. 4 Trends in the removal of heavy metals with and without ultrasonic enhancement for three washing agents

2.2 超声强化淋洗对制革污泥中重金属的化学形态影响

对最佳淋洗条件下淋洗的污泥中的重金属进行BCR分级提取。如图5所示,CK中所含Cr和Zn主要以氧化态和残渣态存在,Pb主要以残渣态的形式存在。经有机酸淋洗后,Cr氧化态含量降低了50.13%~63.13%,残渣态所占比例增加了10.27%~35.34%;Zn氧化态含量降低了62.95%~84.14%,残渣态所占比例增加了4.02%~30.41%;Pb还原态和氧化态含量增加。残留在污泥中的Cr、Zn和Pb主要以稳定形式(氧化态和残渣态)存在,其中Cr、Zn和Pb稳定态含量占比分别为90.11%~93.84%、75.87%~86.23%和92.41%~94.54%,具有较好的稳定性。另外,虽然重金属的易迁移形态(弱酸提取态和还原态)占总量百分比增加,但是重金属总量有大幅降低。



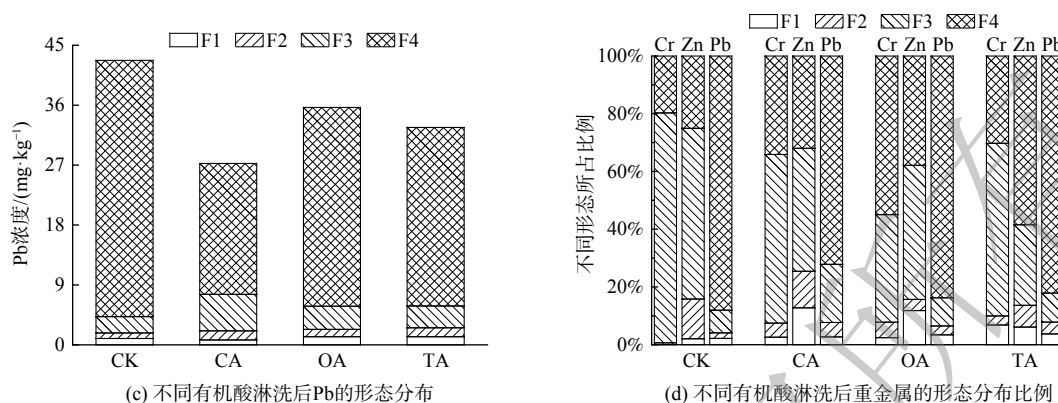
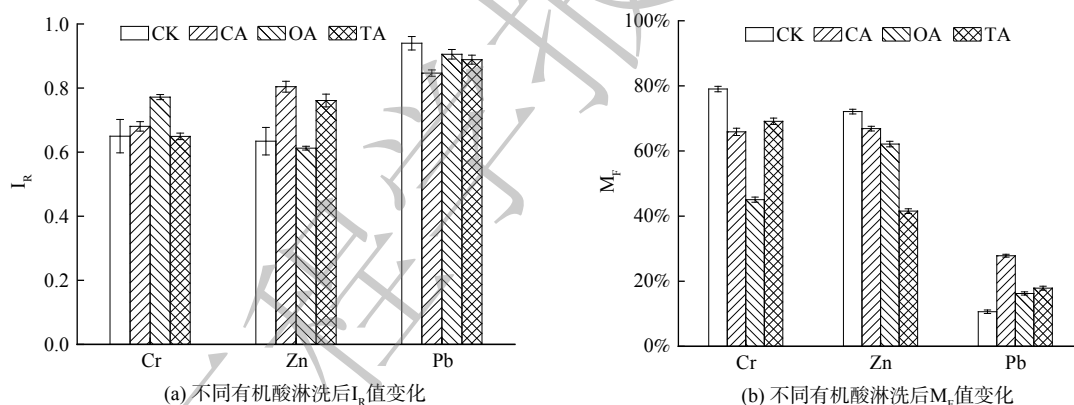


图5 3种有机酸淋洗前后制革污泥中的Cr、Zn和Pb形态的变化

Fig. 5 Changes in the fractions of Cr, Zn and Pb in tannery sludge before and after washing with three washing agents 用BCR分级提取的结果计算了 M_F 和 I_R ,该指标可用于评估淋洗后重金属的迁移性和稳定性(图6)。与CK相比,淋洗后污泥中Cr和Zn的 I_R 值有所增加,最高值分别为0.77(Cr)和0.80(Zn)。尽管CA、OA和TA淋洗后污泥中Pb的 I_R 值略有下降,但仍保持高度稳定(Pb的 I_R 值分别为0.85、0.91和0.89)。CA、OA和TA的淋洗略微提高了Pb的 M_F 值,但降低了Cr和Zn的 M_F 值。重金属的高 I_R 值和低 M_F 值表明金属的迁移性弱、生物可及性低、危害小^[21]。综上所述,Cr、Zn和Pb在经过有机酸淋洗后仍保持相对稳定,对环境和生物的风险较低。

图6 3种有机酸淋洗前后制革污泥中的 I_R 和 M_F 值的变化Fig. 6 I_R and M_F values before and after sludge washing with three washing agents

2.3 超声强化淋洗前后制革污泥红外光谱分析

淋洗剂中含有的官能团(如羟基、羧基、羰基等)可以通过离子交换、螯合和静电吸附等方式去除污泥中的重金属离子^[22]。对淋洗前后的污泥进行了傅立叶变换红外光谱分析,以确定淋洗前后污泥的官能团变化(图7)。在CK中,3 684 cm^{-1} 处观察到的峰对应O-H的伸缩振动^[23];在约2 946 cm^{-1} 处的峰代表 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动^[24];1 773和1 591 cm^{-1} 处的峰代表了C=O伸缩振动^[25];1 201 cm^{-1} 处的峰代表了C-O伸缩振动^[26]。这些峰表明污泥中含有大量的官能团,对重金属离子具有很高的亲和力。

用有机酸淋洗污泥后,O-H峰变化不大,表

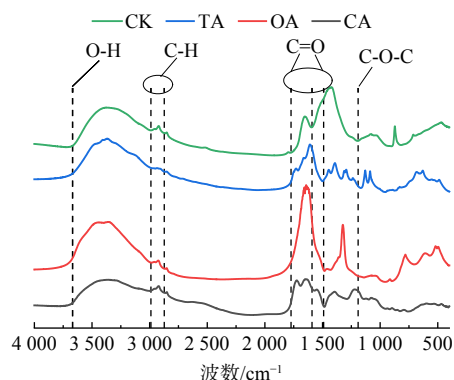


图7 超声强化下不同有机酸处理组中污泥的红外光谱分析

Fig. 7 Infrared spectral analysis of sludge in ultrasound-enhanced different organic acid treatment groups

明 O-H 并没有通过离子迁移或螯合参与了污泥淋洗过程。但是, 污泥淋洗后几个光谱峰发生了变化或转移到了其他位置(图 7)。在 CA 淋洗下, $1\,591\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=O 基团向 $1\,501\text{ cm}^{-1}$ 处移动, OA 淋洗下向 $1\,585\text{ cm}^{-1}$ 处移动, TA 淋洗下 C=O 峰变化不大。同时, CA 淋洗后在 $1\,254\sim 1\,425\text{ (C=O)}$ 和 $1\,104\text{ (C-O)}$ cm^{-1} 处出现新的峰; OA 淋洗后在 $1\,419\text{ (C=O)}$ 和 $1\,148\text{ (C-O)}$ cm^{-1} 出现了一些新的峰; TA 淋洗后在 $1\,280\sim 1\,491\text{ (C=O)}$ 和 $1\,098\text{ (C-O)}$ cm^{-1} 处出现新的峰; 这些现象表明重金属离子在淋洗过程中与 CA、OA 和 TA 发生了反应^[27]。此外, 新的 OA 峰的强度更高, 表明 OA 比 CA 和 TA 更有效地去除重金属。

2.4 超声强化淋洗前后制革污泥中营养物质变化

不同有机酸超声强化淋洗后污泥中营养物质含量发生显著变化。从表 2 可以看出, 淋洗后的制革污泥 pH 大幅降低, 这是由于 CA、OA 和 TA 淋洗剂呈酸性, 导致淋洗后污泥的 pH 分别降低了 4.99、5.58 和 5.04。淋洗前制革污泥中有机质含量为 36.69%, 用有机酸淋洗后污泥中的有机质增加了 5.04%~24.76%。除了污泥 pH 和有机质含量改变外, 植物生长所需的营养物质 (AK、AN、AP) 的含量也发生了较明显的变化。与淋洗前的污泥相比, 淋洗后污泥中的 AN 和 AK 含量分别降低了 10.86%~53.29% 和 57.68%~65.61%。然而, 淋洗后的 AP 含量却有所增加, 增长量为 CK 的 160%~310%。结果表明, 虽然有机酸淋洗会导致一定程度的污泥养分流失, 但淋洗后的污泥养分含量仍较高, 具有一定的资源化利用潜力。

表 2 不同类型有机酸处理组中制革污泥中植物养分的含量

Table 2 Plant nutrients in tannery sludge in different types of organic acid treatment groups

样品编号	pH	OM/%	AN/(mg·kg ⁻¹)	AP/(mg·kg ⁻¹)	AK/(mg·kg ⁻¹)
CK	7.23±0.19	36.69±1.12	2 597.32±24.75	51.33±4.36	261.22±4.08
CA	2.24±0.08	61.45±0.98	2 315.21±13.41	115.29±3.10	89.75±3.06
OA	1.65±0.04	41.73±2.05	2 242.81±18.92	159.34±5.09	110.45±1.25
TA	2.19±0.05	44.25±1.37	1 213.09±7.63	83.30±2.77	107.56±4.27

3 讨论

3.1 不同淋洗条件下淋洗效果的差异

淋洗剂的类型及浓度代表淋洗过程中不同类型物质的参与量, 对去除污泥中的重金属起着至关重要的作用。不同类型有机酸使用浓度的增加使得 Cr、Zn 和 Pb 的去除率显著提高。这可能是因为有机酸浓度的增加提供了更多的结合位点, 有利于金属离子与配体的络合, 从而提高了金属去除率^[28]。然而, 有机酸浓度的进一步增加并没有进一步提高重金属的去除效率, 这可能是因为制革污泥中的阳离子 (如 Fe^{3+} 和 Ca^{2+}) 与有机酸结合, 从而使有机酸与目标金属结合的能力降低, 导致污泥胶体表面解吸重金属的能力减弱^[29]。

淋洗剂的 pH 值的变化通过影响官能团的电离程度、重金属赋存的化学形态和吸附/解吸机制, 进而影响淋洗剂从污泥中去除重金属的效率^[30]。在 pH 值较低时, 淋洗剂中 H^{+} 的增加会加强污泥表面重金属的交换, 使污泥颗粒表面的质子化程度越来越高, 从而有利于金属离子的去除^[31]。随着 pH 值的升高, 重金属在高 pH 值下会形成氢氧化物沉淀, 使得去除率降低。

固液比与后续废水处理的难度和成本直接相关。因此, 有必要在减少淋洗剂用量的同时最大限度地提高重金属去除效率。固液比为 1:10 时, 反应体系呈粘稠状, 污泥颗粒不能完全分散, 难以与有机酸结合导致其去除率较低。随着固液比的逐渐降低, 一方面污泥可以充分与有机酸反应, 另一方面, 有机酸与重金属的摩尔比增大, 而摩尔比决定了重金属的去除效率, 从而导致重金属的去除率提高^[32]。然而, 1:30 的固液比并没有显著提高重金属的去除效率, 因为固定在污泥颗粒中的部分重金属很难释放到污泥胶体表面^[33]。

反应时间决定了重金属的解吸程度, 并影响了重金属的去除效果。在超声强化有机酸去除重金属的过程中, 频率为 40 kHz 的超声可产生瞬时局部高温、高压、快速放电和超高速射流, 从而使重金属与有机酸试剂结合, 破坏污泥结构, 促进重金属解吸^[34]。在这一过程中, 酸化和声空化对超声波的强化作用尤为关键。研究表明, 酸化在整个过程中起主导作用, 而声空化则起一个辅助作用, 它有助于有机酸溶解重金属^[35]。

3.2 淋洗后重金属去除机制及养分变化

有研究表明, 将重金属从污泥中淋洗去除为固液两相反应过程, 即有机酸先通过污泥颗粒表面形成流体

膜扩散,随后有机酸扩散至颗粒内部通过羧基和羰基等官能团与重金属发生螯合反应将其去除^[36]。超声波的介入增强了固液两相分子间的碰撞频率并可同时降低淋洗反应的活化能,因而可有效提高制革污泥中重金属的脱除效率^[37]。此外,声空化作用会在局部环境中产生巨大的剪切力使得污泥的粒度和微观形态发生改变,可加强有机酸在颗粒孔隙中的传质扩散,进而提高了重金属从固相中的去除效率^[38]。综上所述,超声强化有机酸对重金属去除作用主要在于淋洗剂的酸化作用和声空化带来的机械效应、声化学效应和热效应。

污泥中重金属的含量和化学形态将会影响有机酸对重金属离子的结合程度。一般来说,淋洗过程可能会导致重金属的弱酸提取态和还原态组分增加,这部分形态的重金属易迁移,对环境造成的风险大,而有机酸易去除这部分形态的重金属,所以重金属的去除率会随着有机酸浓度的增加而增大。但是,如果重金属中稳定态的比例较高,则表明其流动性较低,不利于有机酸的去除^[39]。这一结果表明,有机酸淋洗对 Pb 的去除效率较低是由于该污泥中 Pb 的残渣态比例为 90.25%,导致其在污泥晶格中的结合力较强难以通过有机酸淋洗去除^[40]。污泥中去除的 Cr 和 Zn 主要是氧化态和残渣态形式。但是在淋洗过程中,污泥含量较低的弱酸提取态和还原态重金属含量极易受到影响,可能会使得部分稳定态重金属向不稳定态转化。制革污泥的特点是有有机质和官能团较多,淋洗剂对重金属的去除与官能团的数量和类型密切相关^[41]。功能基团的去质子化产生了大量的 H⁺和带负电荷的离子,促进了污泥中重金属离子的解吸,增强了静电吸附和络合作用。在本研究中,尽管 3 种有机酸的官能团类型相似,但其重金属去除率却存在显著差异。

有机酸淋洗制革污泥后所含的植物营养物质有所变化。其中,OM 含量增加,这可能是由于污泥的结构变化和残留的有机酸作为有机质的来源而导致。有机酸可改变污泥的化学性质,破坏有机-无机化合物,当有机酸使污泥形成颗粒或黏状物质时(即改变污泥结构),OM 会相应增加^[42]。淋洗后,AN 和 AK 的含量降低,AP 的含量增加。这是由于有机酸是一种强螯合剂,通过与阴离子的吸附反应竞争,提高了磷的有效性,降低了磷的固化^[43]。影响污泥中 AN 和 AK 流失的因素很多(如 pH 值、氧化还原电位和污泥性质等),其中淋洗后污泥 pH 值的降低可能是本研究中导致污泥中 AN 和 AK 流失的最重要因素。

4 结论

1) 3 种有机酸均能显著去除制革污泥中的典型重金属。0.8 mol·L⁻¹CA、0.4 mol·L⁻¹OA 和 0.8 mol·L⁻¹TA 在固液比为 1:25、pH 值为 2.0、超声反应时间为 90 min 时去除效果最佳,对污泥中 Cr、Zn 和 Pb 的去除率为 49.11%~76.25%、63.74%~67.53% 和 9.98%~31.88%。

2) 超声强化可显著提高淋洗效率,显著缩短达到平衡所需的反应时间。与使用机械振荡方式相比,对 Cr、Zn 和 Pb 的去除率提高了 22.67%、13.36% 和 8.75%,在超声 30 min 时就得到传统振荡 720 min 时达到平衡的去除率。

3) 淋洗后污泥残留的重金属迁移性弱,危害小。BCR 和 FTIR 结果表明,有机酸含有的羧基和羰基有助于重金属的去除,淋洗处理显著降低了 Cr 和 Zn 的氧化态和残渣态以及 Pb 的残渣态含量,残留在污泥内的重金属 I_r 值高以及 M_f 值低。

4) 淋洗后制革污泥中的有机质及氮磷等植物所需的有效养分未产生大量流失,避免了环境污染的风险的同时,留下的大量有机质、AP、AN 和 AK 后续可更有利于其资源化利用。

参考文献

- [1] ZHAI S, LI M, XIONG Y, et al. Dual resource utilization for tannery sludge: Effects of sludge biochars (BCs) on volatile fatty acids (VFAs) production from sludge anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123903.
- [2] KUMAR V, SAHU P, SINGH R, et al. Statistical analysis and profiling of chromium leaching characteristics in Basic Chrome Sulphate (BCS) sludge dumping at Khanchandpur-Rania, district Kanpur Dehat, Uttar Pradesh (India)[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2023, 9: 100231.
- [3] MONGA A, FULKE A B, DASGUPTA D. Recent developments in essentiality of trivalent chromium and toxicity of hexavalent chromium: Implications on human health and remediation strategies[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, 7: 100113.
- [4] XIA Y, TANG Y, SHIH K, et al. Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121110.
- [5] 串丽敏,王爱玲,郑怀国,等. 国际市场化肥价格波动趋势研究[J]. *价格理论与实践*, 2018(12): 111-114.
- [6] RIGUEIRO-RODRÍGUEZ A, MOSQUERA-LOSADA M R, FERREIRO-DOMÍNGUEZ N. Pasture and soil zinc evolution in forest and agriculture soils of Northwest Spain three years after fertilisation with sewage sludge[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2012, 150: 111-120.
- [7] MALAIŠKIENĖ J, KIZINIEVIČ O, KIZINIEVIČ V. A Study on Tannery Sludge as a Raw Material for Cement Mortar[J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1562.

- [8] ZHANG L, ZHU Z, ZHANG R, et al. Extraction of copper from sewage sludge using biodegradable chelant EDDS[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(8): 970-974.
- [9] CHEN Y X, HUA Y M, ZHANG S H, et al. Transformation of heavy metal forms during sewage sludge bioleaching[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 123(1): 196-202.
- [10] GAO J, LUO Q S, ZHU J, et al. Effects of electrokinetic treatment of contaminated sludge on migration and transformation of Cd, Ni and Zn in various bonding states[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(11): 2869-2876.
- [11] GUO J, YUAN C, ZHAO Z, et al. Soil washing by biodegradable GLDA and PASP: Effects on metals removal efficiency, distribution, leachability, bioaccessibility, environmental risk and soil properties[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 158: 172-180.
- [12] MAO X, JIANG R, XIAO W, et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 419-435.
- [13] WANG S, MULLIGAN C N. Effects of three low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) and pH on the mobilization of arsenic and heavy metals (Cu, Pb, and Zn) from mine tailings[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2013, 35(1): 111-118.
- [14] ZHANG W, HUANG H, TAN F, et al. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173(1-3): 369-376.
- [15] WEI M, CHEN J, WANG X. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂ EDTA, oxalic and phosphoric acid: Optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks[J]. *Chemosphere*, 2016, 156: 252-261.
- [16] WEN J, STACEY S P, MCLAUGHLIN M J, et al. Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(10): 2214-2221.
- [17] KAZI T G, JAMALI M K, SIDDIQUI A, et al. An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(3): 411-420.
- [18] CHOI J, LEE D, SON Y. Ultrasound-assisted soil washing processes for the remediation of heavy metals contaminated soils: The mechanism of the ultrasonic desorption[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 74: 105574.
- [19] WANG J, JIANG J, LI D, et al. Removal of Pb and Zn from contaminated soil by different washing methods: the influence of reagents and ultrasound[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(24): 20084-20091.
- [20] NEMATI K, BAKAR N K A, ABAS MHD R, et al. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(1): 402-410.
- [21] GUSIATIN Z M, KLIMIUK E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 383-391.
- [22] SUN F, POLIZZOTTO M L, GUAN D, et al. Exploring the interactions and binding sites between Cd and functional groups in soil using two-dimensional correlation spectroscopy and synchrotron radiation based spectromicroscopies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 18-25.
- [23] SIENGCHUM T, ISENBERG M, CHUANG S S C. Fast pyrolysis of coconut biomass-An FTIR study[J]. *Fuel*, 2013, 105: 559-565.
- [24] FENG C, ZHANG S, LI L, et al. Feasibility of four wastes to remove heavy metals from contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 212: 258-265.
- [25] YUAN T, TAHMASEBI A, YU J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 333-341.
- [26] FENG W, ZHANG S, ZHONG Q, et al. Soil washing remediation of heavy metal from contaminated soil with EDTMP and PAA: Properties, optimization, and risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120997.
- [27] DÍAZ-MUÑOZ L L, BONILLA-PETRICIOLET A, REYNEL-ÁVILA H E, et al. Sorption of heavy metal ions from aqueous solution using acid-treated avocado kernel seeds and its FTIR spectroscopy characterization[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 555-564.
- [28] WANG G, ZHANG S, XU X, et al. Heavy metal removal by GLDA washing: Optimization, redistribution, recycling, and changes in soil fertility[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569-570: 557-568.
- [29] ONIRETI O O, LIN C, QIN J. Combined effects of low-molecular-weight organic acids on mobilization of arsenic and lead from multi-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 170: 161-168.
- [30] HASEGAWA H, MAMUN M A A, TSUKAGOSHI Y, et al. Chelator-assisted washing for the extraction of lead, copper, and zinc from contaminated soils: A remediation approach[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 109: 104397.
- [31] CHAUHAN G, PANT K K, NIGAM K D P. Chelation technology: a promising green approach for resource management and waste minimization[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, The Royal Society of Chemistry, 2014, 17(1): 12-40.
- [32] SUANON F, SUN Q, DIMON B, et al. Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 166: 341-347.
- [33] VERMA A, HAIT S. Chelating extraction of metals from e-waste using diethylene triamine pentaacetic acid[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121: 1-11.
- [34] SON Y, NAM S, ASHOKKUMAR M, et al. Comparison of energy consumptions between ultrasonic, mechanical, and combined soil washing processes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(3): 395-398.
- [35] FENG X, LEI H, DENG J, et al. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(1): 187-194.
- [36] HE H, CAO J, DUAN N. Synergistic effect between ultrasound and fierce mechanical activation towards mineral extraction: A case study of ZnO ore[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 163-170.
- [37] BAO S, CHEN B, ZHANG Y, et al. A comprehensive review on the ultrasound-enhanced leaching recovery of valuable metals: Applications, mechanisms and prospects[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 98: 106525.
- [38] CHEN B, BAO S, ZHANG Y. Synergetic strengthening mechanism of ultrasound combined with calcium fluoride towards vanadium extraction from low-grade vanadium-bearing shale[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2021, 31(6): 1095-1106.
- [39] GENG H, XU Y, ZHENG L, et al. An overview of removing heavy metals from sewage sludge: Achievements and perspectives[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115375.
- [40] HARTLEY N R, TSANG D C W, OLDS W E, et al. Soil washing enhanced by humic substances and biodegradable chelating agents[J]. *Soil and Sediment*

- Contamination: An International Journal, 2014, 23(6): 599-613.
- [41] XIAO Z, YUAN X, LI H, et al. Chemical speciation, mobility and phyto-accessibility of heavy metals in fly ash and slag from combustion of pelletized municipal sewage sludge[J]. *Science of The Total Environment*, 2015, 536: 774-783.
- [42] WANG X, CHEN J, YAN X, et al. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 27: 368-372.
- [43] REN X, YAN R, WANG H C, et al. Citric acid and ethylene diamine tetra-acetic acid as effective washing agents to treat sewage sludge for agricultural reuse[J]. *Waste Management*, 2015, 46: 440-448.

(责任编辑: 金曙光)

Ultrasound-enhanced combined removal of typical heavy metals from tannery sludge by organic acids

LI Ziran¹, WU Yonggui^{1,2,3,*}, LU Hongpei¹, LIANG Wan⁴, MA Xing⁴

1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Kast Environmental Ecosystem Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Hostile Environment Ecological Restoration Technology Engineering Research Centre, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4. Shanghai Guohui Environmental Technology Group Co., Ltd., Shanghai 201100, China

*Corresponding author, E-mail: ygwu72@126.com

Abstract The rapid development of the tanning industry has led to a dramatic increase in the production of tannery sludge, improper disposal will lead to a large number of heavy metals and nitrogen and phosphorus elements in the tannery sludge leachate into the surrounding environment and jeopardize the ecological environment and human health. Therefore, the problem of rational disposal of tannery sludge has become a serious obstacle to the development of the industry. Among the solid waste disposal methods, chemical washing is a commonly used method for removing heavy metals from solid waste, but it is often ineffective in removing the compound pollution of multiple heavy metals in tannery sludge. In this study, two typical organic acids such as polycarboxylic acid (citric acid) and dicarboxylic acid (oxalic acid and tartaric acid) were used as drenching agents combined with ultrasonic enhancement for the targeted drenching of various characteristic heavy metals (Cr, Zn and Pb) and major plant nutrients (ammonium nitrogen, rapidly available potassium, organic matter) in tannery sludge. To investigate the main factors influencing the effectiveness of the combined chemical-physical drenching process on the removal of heavy metals from tannery sludge (concentration of washing agent, pH, solid-liquid ratio, ultrasonic enhancement) and loss of plant nutrients from tannery sludge. The experimental results showed that there were significant differences in the removal of different types of heavy metals in tannery sludge by different types of organic acids under ultrasound-enhanced conditions, among which the optimal removal of Cr, Zn and Pb from tannery sludge was 49.11%, 63.74% and 31.88% for citric acid (CA), 76.25%, 65.24% and 9.98% for oxalic acid (OA) and tartaric acid (TA) was 32.79%, 67.53% and 18.34%. At the same time, the use of ultrasound-enhanced removal of tannery sludge resulted in a significant increase in heavy metal removal efficiency (increase 8.75%~22.67%) and a highly significant reduction in reaction equilibrium time (from 720 min to 90 min) compared to the conventional heavy metal washing method. The chemical forms of heavy metals (mainly in residual and oxidized states) remaining in the tannery sludge were still in a relatively stable form after washing with three organic acids. The results of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy showed that the carboxyl and carbonyl groups contained in the organic acids removed heavy metals from the tannery sludge by mechanisms such as ion exchange, chelation and electrostatic adsorption. Retention of most of the plant nutrients in tannery sludge after washing with organic acids. Among them, the pH, alkaline dissolved nitrogen (AN), and quick-acting potassium (AK) contents of the drenched sludge were decreased, whereas the organic matter (OM) and quick-acting phosphorus (AP) contents or ratios were increased in relative terms. The experiments confirmed that the optimized chemical-physical combined washing can achieve high heavy metal removal rate, low nutrient loss rate, and not easy to produce secondary pollution, and the related research results can provide a reference for the efficient removal of heavy metals in tannery sludge and the utilization of the washed sludge as a plant substrate.

Keywords tannery sludge; heavy metals; plant nutrient; ultrasonic enhancement; organic acid; washing