

铬污染建筑废物不同清洗剂的作用效果比较

王兴润¹, 张艳霞^{1,2}, 王 琪¹, 舒俭民¹

¹ 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

² 西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 以海北化工厂的铬污染建筑废物为研究对象, 采用改良的 BCR 顺序提取法研究了不同洗涤剂对水洗一次后的建筑废物样品总 Cr 和 Cr⁶⁺ 的清洗效果, 分析了 6 种洗涤剂对各形态铬的去除效果, 并最终筛选出最佳的清洗剂。结果表明: 柠檬酸和高浓度盐酸对总 Cr 和 Cr⁶⁺ 去除率最高, 总铬达到 90% 以上, Cr⁶⁺ 达到 99% 以上; 高浓度柠檬酸、高浓度盐酸和高浓度醋酸降低了建筑废物的 pH 值, 在酸性条件下 Cr⁶⁺ 被有机酸自发地还原成 Cr³⁺, 导致 Cr⁶⁺ 具有很好的去除效果; 6 种洗涤剂均对酸可提取态铬有很好的去除; 由于络合作用, 柠檬酸对可氧化态存在的 Cr³⁺ 的去除效果很好。综上, 柠檬酸是较合适的建筑废物二次洗涤药剂。

关键词: 铬污染建筑废物; 洗涤剂; 柠檬酸; 连续提取法

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.10.035

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2012) 10-3255-07

Comparison of different washing agents for disposal of chromium-contaminated construction waste

WANG Xingrun¹, ZHANG Yanxia^{1,2}, WANG Qi¹, SHU Jianmin¹

¹ State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

² College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi, China)

Abstract: The chromium-contaminated construction wastes of the Haibei Chemical Plant were selected as test sample. The removal efficiencies of the total Cr and Cr⁶⁺ of six different washing agents were investigated to find a suitable washing agent by using the modified BCR method [Bureau Communautaire de Référence (French: Community Bureau of Reference)]. The removal mechanisms of various forms of chromium by six kinds of washing agents were studied. The total Cr and Cr⁶⁺ removal rates were very high for citric acid and concentrated hydrochloric acid, more than 90% of total Cr, more than 99% of Cr⁶⁺. Concentrated citric acid, concentrated hydrochloric acid and concentrated acetic acid reduced the pH value of the construction waste, and in acidic conditions Cr⁶⁺ was reduced to Cr³⁺ by organic matter. Six kinds of washing agents were very efficient for acid extractable chromium removal. Due to complexation, citric acid was very good for oxidized state chromium removal. Citric acid was the best washing agent after careful consideration of economic and environmental factors.

Key words: chromium-contaminated construction waste; washing agent; citric acid; modified BCR method

2011-11-25 收到初稿, 2012-07-02 收到修改稿。

联系人及第一作者: 王兴润 (1981—), 男, 博士, 副研究员。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2009AA063101-

2)。

Received date: 2011-11-25.

Corresponding author: WANG Xingrun, xingrunwang@126.com

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2009AA063101-2).

引 言

至今我国关闭铬盐生产企业五十多家。由于我国的铬盐生产企业普遍规模小、生产工艺落后、环境污染大,导致这些关闭的铬盐厂不仅周边土壤受到严重污染,原有的生产厂房墙体和厂房内地基混凝土等建筑废物均存在很大的环境污染问题^[1-2]。以青海海北铬盐厂为例,被铬严重污染的烧结车间和浸出车间厂房建筑废物至少 7000 m³,厂房内地基混凝土中六价铬含量高达 6278 mg · kg⁻¹。这些建筑废物的特性与土壤很不相同,建筑废物中铬的存在形态与土壤中铬的存在形态也不同,污染土壤所适用的治理技术不适于建筑废物。“十二五”期间,随着各地铬污染土壤的修复治理工作的逐步推进,对遗留建筑废物的修复治理工作已经刻不容缓。

国内外对铬污染土壤的治理已经有一段时间,并已有多篇公开技术文献报道。异位洗涤修复^[3-4]技术由于适用性广,被广泛使用。选择或开发清洗剂是淋洗技术的关键^[5]。常用的清洗剂包括水^[6]、酸^[7]、盐溶液^[8]、螯合剂^[9]、表面活性剂^[10]等。用清水作为清洗药剂是最经济环保的。研究最多的清洗剂是 EDTA,它可以和大多数金属反应,生成稳定的螯合物^[11]。Tampouris^[12]研究表明 HCl + CaCl₂ 对污染土壤中 Zn、Cd 的去除率依次为 78%、70%。Lee 等^[13]研究发现含 As 的河流底砂经柠檬酸清洗后,As 去除率达 95%。Bhattacharya 等^[14]用草酸盐溶液清洗废旧木材场土壤中的 Cr,98% 的 Cr 被成功清洗。但目前针对铬污染建筑废物的处置应用鲜有报道。本试验选取去离子水、EDTA、柠檬酸、草酸、HCl 和醋酸作为清洗剂,研究这 6 种清洗剂对铬污染建筑废物中 Cr 的去除效果并探讨 6 种清洗剂去除各形态 Cr 的作用机理,为今后 Cr 污染建筑废物的治理寻找合适的治理药剂。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试样品:原青海海北化工厂铬盐生产车间厂房内地表铺设的被铬污染的混凝土块,以该混凝土块建筑废物为研究对象,将混凝土块粉碎到 0.9 mm,过筛,密封保存备用,供试样品理化性质见表 1。

清洗剂:柠檬酸、EDTA-Na₂、HCl、醋酸是重金属污染土壤常用的洗涤药剂。本研究中选取了去离子水,0.05 mol · L⁻¹和 0.1 mol · L⁻¹ EDTA-Na₂ (分析纯),0.1 mol · L⁻¹和 0.5 mol · L⁻¹柠檬酸 (优级纯),0.1 mol · L⁻¹和 0.5 mol · L⁻¹草酸 (优级纯),0.1 mol · L⁻¹、0.5 mol · L⁻¹和 1.0 mol · L⁻¹ HCl (优级纯),0.1 mol · L⁻¹和 0.5 mol · L⁻¹醋酸 (优级纯)为洗涤药剂。

1.2 试验方法

由于建筑废物中水溶态的 Cr 含量很高,所以首先采用去离子水洗涤,主要去除水溶态铬。准确称取 100 g 样品于塑料水桶中,用去离子水按照固液比 1:10 进行洗涤 40 min,固液分离后将样品风干、保存备用。洗涤后的建筑废物特性见表 1。

准确称取 5 g 一次洗涤后的样品于 250 ml 锥形瓶中,按固液比 1:10 加入 50 ml 清洗剂,电磁搅拌清洗 40 min,抽滤,收集滤液和固体样品。将清洗后样品风干、保存备用。

1.3 样品分析

用碱消解法^[15]将固体样品中的 Cr⁶⁺溶出,原子吸收分光光度法^[16]测定溶出液 ρ (Cr⁶⁺);用微波辅助酸消解法将固体样品中的总 Cr 溶出,原子吸收分光光度法测定溶出液 ρ (总 Cr)。

洗脱液 Cr⁶⁺采用共沉淀溶出,原子吸收分光光度法测定 ρ (Cr⁶⁺);洗脱液总 Cr 直接用原子吸收分光光度法测定。

用改良 BCR 顺序提取法^[17]提取固体样品水溶

表 1 铬污染建筑废物的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of sample

Sample	pH	$w(\text{total Cr})$ /mg · kg ⁻¹	$w(\text{Cr}^{6+})$ /mg · kg ⁻¹	$w(\text{Cr})/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				
				Soluble	Acid soluble	Reducible	Oxidizable	Residual
construction waste	11.91 ± 0.01	6714.67 ± 101.59	6387.96 ± 67.33	5164.80 ± 89.39	912.05 ± 5.71	250.02 ± 8.05	305.60 ± 8.45	126.06 ± 3.92
construction waste after water washing	10.84 ± 0.04	1662.25 ± 65.45	1431.40 ± 41.29	1072.85 ± 54.65	347.25 ± 11.26	187.24 ± 4.56	156.68 ± 8.69	34.01 ± 5.93

态、酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态 Cr, 原子吸收分光光度法测定各提取液 ρ (Cr)。

2 结果与讨论

2.1 不同清洗剂清洗效果比较

水洗 1 次主要去除的是水溶态的 Cr。但建筑物废物残留总 Cr 含量仍达到 $1662.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cr^{6+} 含量 $1431.40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 含量仍很高, 存在很大危害, 需进行第 2 次洗涤试验。选取不同清洗剂进行第 2 次清洗。测定清洗后样品总 Cr 和 Cr^{6+} 含量, 计算去除率, 结果见图 1。由图 1 可知, 经第 2 次清洗后, 样品总 Cr 和 Cr^{6+} 剩余量以及去除率有显著差异。其中柠檬酸、高浓度盐酸和高浓度醋酸对总 Cr 和 Cr^{6+} 的去除效果均很好, 总 Cr 去除率达到 90% 以上, 清洗后样品总 Cr 剩余量为 $41.50 \sim 136.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cr^{6+} 去除率达到 99% 以上, 清洗后样品 Cr^{6+} 剩余量为 $0.96 \sim 12.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

比较同一清洗剂不同浓度清洗效果, 对总 Cr 而言, 高浓度柠檬酸、盐酸和醋酸清洗效果优于低

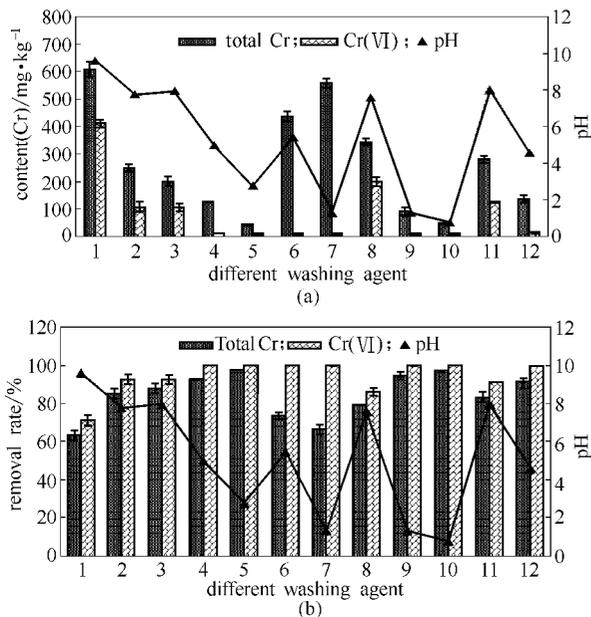


图 1 不同清洗剂清洗后固体样品总 Cr 和 Cr^{6+} 及 pH 比较

Fig. 1 Total Cr, Cr^{6+} and pH of solid sample after washing with different cleaning agents

cleaning agents type: 1—water; 2— $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-Na}_2$; 3— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-Na}_2$; 4— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 5— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 6— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 7— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 8— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 9— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 10— $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 11— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid; 12— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid

浓度; 草酸投加量越大, 总 Cr 清洗效果越低。对 Cr^{6+} 而言, 高浓度盐酸和醋酸清洗效果优于低浓度; 柠檬酸、草酸和 EDTA-Na_2 不同浓度清洗效果差异不显著。综合比较, 柠檬酸和高浓度盐酸对总 Cr 和 Cr^{6+} 的去除效果最好。EDTA- Na_2 可与绝大部分重金属离子按 1:1 比例螯合形成有机螯合物^[18], 它对 Cr 有螯合作用, 试验得出不同浓度 EDTA- Na_2 对 Cr 去除率差异不显著, 同周井刚等^[19-20]的研究结果一致。

2.2 总 Cr 和 Cr^{6+} 含量的变化

测定清洗后固体样品、洗脱液总 Cr 和 Cr^{6+} 含量, 将清洗后固体样品总 Cr 和 Cr^{6+} 与洗脱液总 Cr 和 Cr^{6+} 的值相加, 分别得出总 Cr 和 Cr^{6+} 总量, 结果见图 2。由图可知, 总 Cr 含量基本保持不变, 均在 $6300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右。 Cr^{6+} 含量均减少, 证明 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 。主要因为柠檬酸、草酸和高浓度盐酸洗脱液的 pH 值 < 6 , 酸性条件下 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 的氧化还原反应自发进行^[21], 见图 3, 柠檬酸、草酸、高浓度盐酸和醋酸通过还原作用去除 Cr^{6+} 。

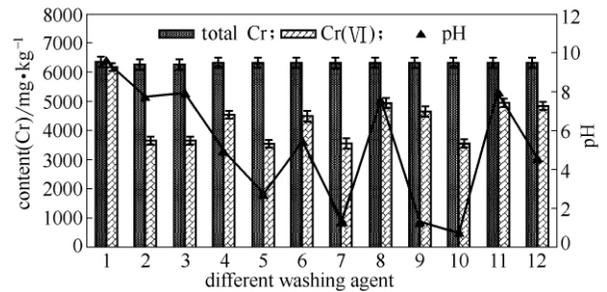


图 2 清洗前后总 Cr 和 Cr^{6+} 总量变化

Fig. 2 Change in total Cr and Cr^{6+} before and after cleaning

cleaning agents type: 1—water; 2— $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-Na}_2$; 3— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA-Na}_2$; 4— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 5— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 6— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 7— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 8— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 9— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 10— $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 11— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid; 12— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid

2.3 水溶态 Cr 的去除

不同清洗剂清洗后建筑物中水溶态铬的残留量和建筑物水溶态铬的去除率结果见图 4。结果显示, 去离子水二次洗涤能够将水溶态 Cr 从 $1072.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $193.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 去除率 83%。水溶态铬去除效果较好的有高浓度的柠檬酸、高浓度的盐酸和高浓度的醋酸。上述药剂洗涤

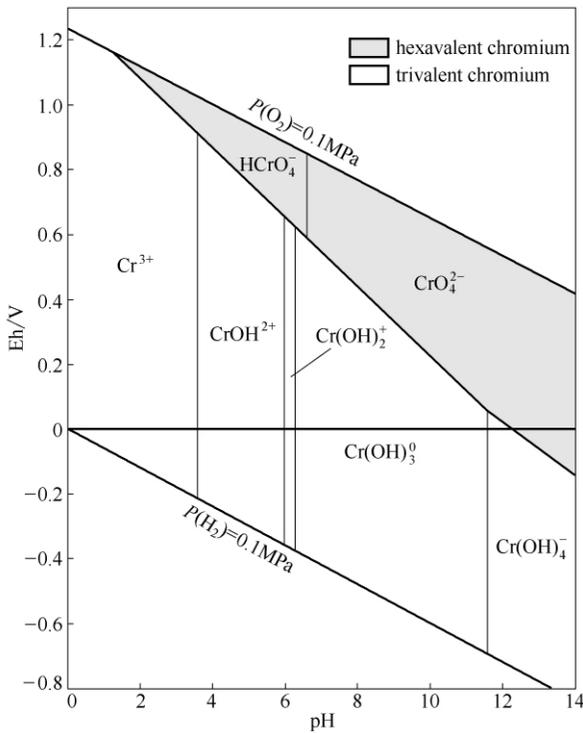
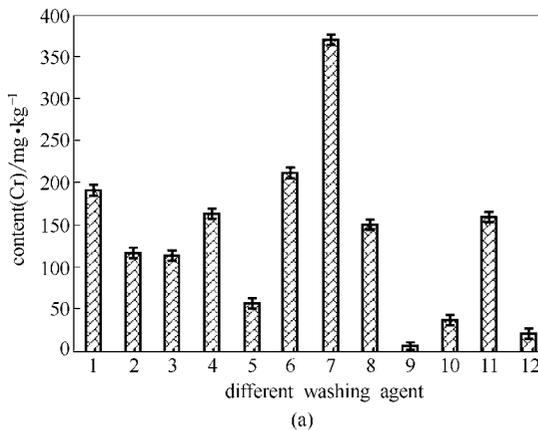


图 3 铬离子形式的 Eh-pH 图 (25°C)
Fig 3 Eh-pH for Cr (25°C)

后建筑废物中残留的水溶态铬降至 $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下。去除率在 95% 以上。

建筑废物中六价铬主要以水溶态为主，高浓度柠檬酸、高浓度盐酸和高浓度醋酸的处置效果好，主要因为上述药剂不仅将建筑废物中水溶态的 Cr^{6+} 洗涤溶于水，还兼具有还原为其他形态存在的 Cr^{3+} ，降低了水溶态 Cr 的存在形态。



2.4 酸可提取态 Cr 的去除

不同清洗剂洗涤后建筑废物中残留酸可提取态 Cr 的结果如图 5 所示。其中去离子水洗涤能将建筑废物中酸可提取态 Cr 从 $347.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $227.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，去除率为 34.5%。EDTA 对酸可提取态 Cr 去除率为 93.36%~95.35%；柠檬酸对酸可提取态 Cr 去除率为 94.86%~99.00%；草酸对酸可提取态 Cr 去除率为 83.76%~87.70%；盐酸对酸可提取态 Cr 去除率为 71.75%~98.72%；醋酸对酸可提取态 Cr 去除率为 82.56%~96.67%。

由图 1 可知，上述药剂的添加降低了建筑废物的 pH 值，在酸性条件下，上述药剂对酸可提取态 Cr 的去除效果均很好。

2.5 可还原态 Cr 的去除

不同清洗剂洗涤后建筑废物中残留的可还原态 Cr 见图 6。去离子水能将可还原态 Cr 从 $187.24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $176.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，去除率为 5.91%。柠檬酸的去除效果最好，低浓度柠檬酸和高浓度柠檬酸对可还原态 Cr 的去除率分别为 93.33% 和 95.71%，柠檬酸洗涤后建筑废物中残留可还原态 Cr 为 $12.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $8.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

可还原态 Cr 主要为 Cr^{6+} 。柠檬酸和高浓度盐酸降低了建筑废物的 pH 值，在低 pH 值下， Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} 的氧化还原反应自发进行，导致上述药剂对可还原态 Cr 的去除均有较好的效果。柠

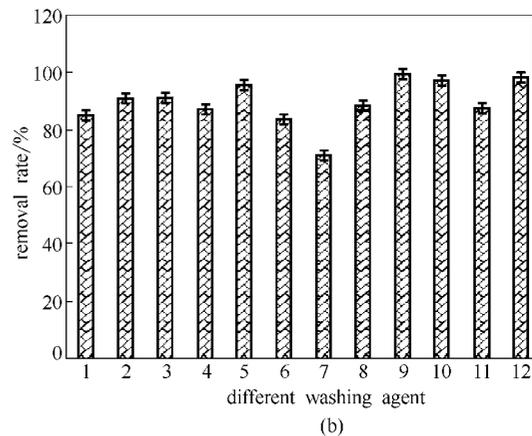


图 4 不同清洗药剂清洗后水溶态铬的去除效果比较

Fig 4 Removal of water soluble Cr for different cleaning agents

cleaning agents type: 1—water; 2— $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA- Na_2 ; 3— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA- Na_2 ; 4— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 5— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 6— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 7— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 8— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 9— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 10— $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 11— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid; 12— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid

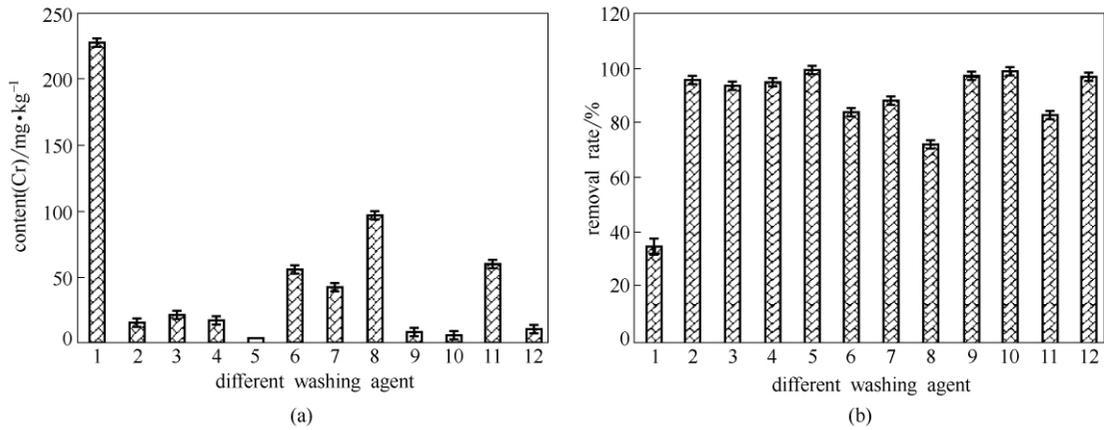


图 5 不同清洗药剂清洗后酸可提取态铬的去除效果比较

Fig 5 Removal of acid soluble Cr for different cleaning agents

cleaning agents type: 1—water; 2— $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA-Na}_2$; 3— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA-Na}_2$; 4— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 5— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 6— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 7— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 8— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 9— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 10— $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 11— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid; 12— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid

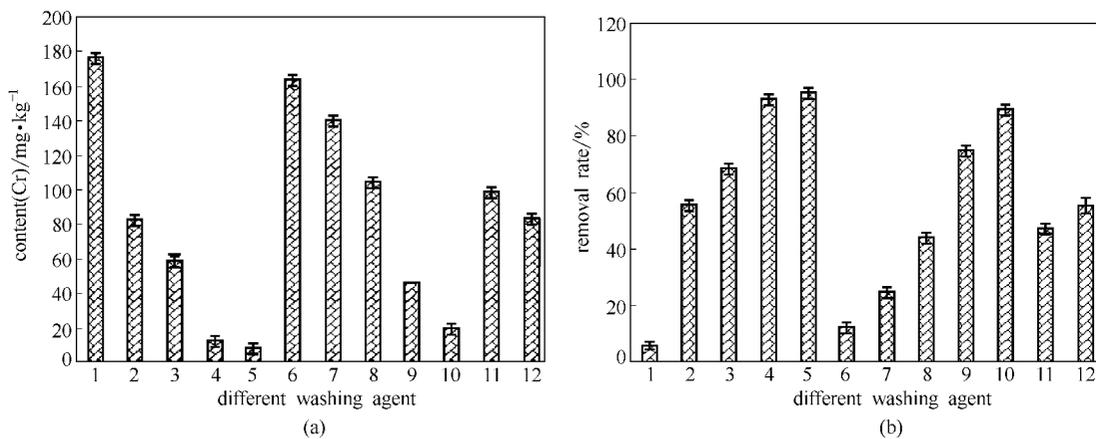


图 6 不同清洗药剂清洗后可还原态铬的去除效果比较

Fig 6 Removal of reducible Cr for different cleaning agents

cleaning agents type: 1—water; 2— $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA-Na}_2$; 3— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA-Na}_2$; 4— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 5— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ citric acid; 6— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 7— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid; 8— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 9— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 10— $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; 11— $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid; 12— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetic acid

柠檬酸的投加增大了建筑废物中有机酸含量，更激发了 Cr^{6+} 被有机物还原为 Cr^{3+} 的反应。

2.6 可氧化态 Cr 的去除

不同清洗剂对可氧化态 Cr 的去除效果如图 7 所示。柠檬酸的处置效果最好，能将可氧化态 Cr 从 $156.68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下。去除率达到 95% 以上。此外，高浓度盐酸（浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）处理后的建筑废物可氧化态 Cr 降至 $10.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，去除率为 91.22%。

可氧化态 Cr 主要为 Cr^{3+} 。EDTA、柠檬酸、草酸和醋酸对 Cr^{3+} 有络合作用，导致可氧化态 Cr

有较好的去除效果，尤以柠檬酸效果最佳。高浓度 HCl 的处置效果好的原因是，HCl 加入降低了体系的 pH 值，酸性条件下 HCl 与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 发生酸碱反应，导致 Cr^{3+} 的溶出，因此可氧化态 Cr 的去除效果很好。

2.7 残渣态 Cr 的去除

不同清洗剂清洗后建筑废物中残渣态 Cr 的残留量结果如图 8 所示。结果显示，各种药剂对残渣态 Cr 的去除效果差异不大，处置效果均不好，处置后残留的残渣态 Cr 为 $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。去除率在 30%~50%。

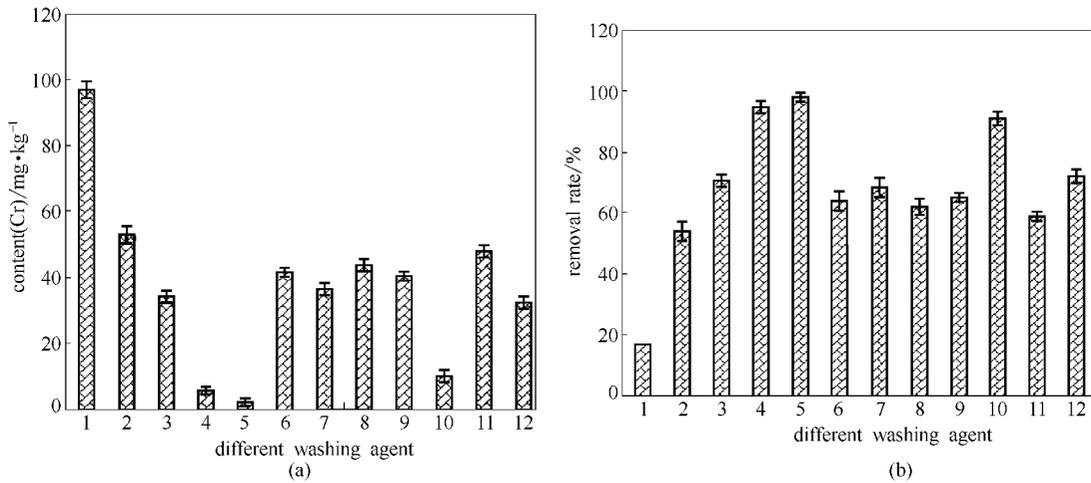


图 7 不同清洗药剂清洗后可氧化态铬的去除效果比较

Fig. 7 Removal of oxidizable of Cr for different cleaning agents

cleaning agents type: 1—water; 2—0.05 mol·L⁻¹ EDTA-Na₂; 3—0.1 mol·L⁻¹ EDTA-Na₂; 4—0.1 mol·L⁻¹ citric acid; 5—0.5 mol·L⁻¹ citric acid; 6—0.1 mol·L⁻¹ oxalic acid; 7—0.5 mol·L⁻¹ oxalic acid; 8—0.1 mol·L⁻¹ HCl; 9—0.5 mol·L⁻¹ HCl; 10—1 mol·L⁻¹ HCl; 11—0.1 mol·L⁻¹ acetic acid; 12—0.5 mol·L⁻¹ acetic acid

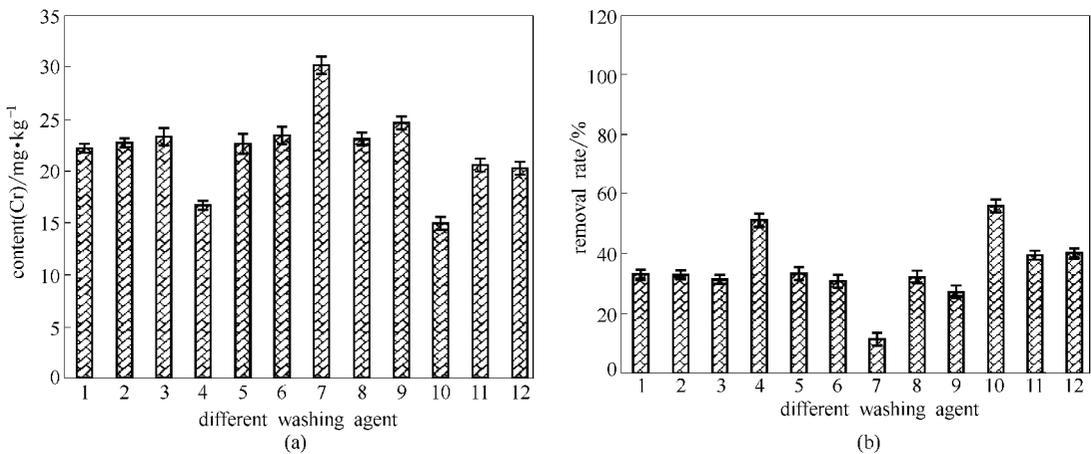


图 8 不同清洗药剂清洗后残渣态铬的去除效果比较

Fig. 8 Removal of residual Cr for different cleaning agents

cleaning agents type: 1—water; 2—0.05 mol·L⁻¹ EDTA-Na₂; 3—0.1 mol·L⁻¹ EDTA-Na₂; 4—0.1 mol·L⁻¹ citric acid; 5—0.5 mol·L⁻¹ citric acid; 6—0.1 mol·L⁻¹ oxalic acid; 7—0.5 mol·L⁻¹ oxalic acid; 8—0.1 mol·L⁻¹ HCl; 9—0.5 mol·L⁻¹ HCl; 10—1 mol·L⁻¹ HCl; 11—0.1 mol·L⁻¹ acetic acid; 12—0.5 mol·L⁻¹ acetic acid

3 结 论

(1) 样品水洗 1 次后, 总 Cr 和 Cr⁶⁺ 去除率达到 75%, 但总铬仍达到 1662.25 mg·kg⁻¹, 六价铬 1431.40 mg·kg⁻¹, 仍具有很大的环境危害性, 需要进一步进行药剂洗涤处置。

(2) EDTA、柠檬酸、草酸、盐酸和醋酸二次洗涤处置后, 建筑废物呈酸性, 建筑废物中的 Cr⁶⁺ 被有机酸还原成 Cr³⁺, 导致洗涤液中 Cr⁶⁺ 含

量与建筑废物残留 Cr⁶⁺ 含量的总和降低明显。

(3) 建筑废物中的水溶态 Cr 和可还原态 Cr 主要为 Cr⁶⁺, 高浓度柠檬酸、高浓度盐酸和高浓度醋酸的处置效果好, 主要因为上述药剂不仅将建筑废物中水溶态的 Cr⁶⁺ 洗涤溶于水, 还兼具有还原为其他形态存在的 Cr³⁺, 导致水溶态 Cr 和可还原态 Cr 降低显著, 尤以有机分子量更大的柠檬酸效果更佳。

(4) EDTA、柠檬酸、草酸、盐酸和醋酸的添

加降低了建筑废物的 pH 值, 在酸性条件下, 上述药剂对酸可提取态 Cr 的去除效果均很好。

(5) 建筑废物中可氧化态 Cr 主要为 Cr^{3+} , EDTA 和柠檬酸的络合作用导致可氧化态的 Cr^{3+} 去除效果明显, 高浓度 HCl 的加入导致酸碱反应, 溶出 Cr^{3+} 。

(6) 柠檬酸对水溶态 Cr、酸可提取态 Cr、可还原态 Cr、可氧化态 Cr 的去除效果均很好, 是良好的建筑废物二次洗涤药剂。

References

- [1] Liu Xue (刘雪), Wang Xingrun (王兴润), Zhang Zengqiang (张增强). Potential influences of pH and organic matter on the occurrence forms of chromium in chromium-contaminated soils [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* (环境工程学报), 2010, 4 (6): 1436-1440
- [2] Wang Xingrun (王兴润), Liu Xue (刘雪), Yan Xianghua (颜湘华), Wang Qi (王琪), Shu Jianmin (舒俭民). Selection of washing agents for remediation of chromium slag-contaminated soil [J]. *Research of Environmental Sciences* (环境科学研究), 2010, 23 (11): 1405-1409
- [3] Khan F, Husain T, Hejazi R. An overview and analysis of site remediation technologies [J]. *Environ. Manage.*, 2004, 71 (2): 95-122
- [4] Elgh D K, Arwidsson Z, Camdzija A. Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: changes in concentration and toxicity [J]. *J. Hazard. Materi.*, 2009, 172 (2/3): 1033-1040
- [5] Li Haibo (李海波), Li Peijun (李培军), Sun Tieshan (孙铁衍). Remediation of sediment contaminated by Cd and Pb in Zhangshi irrigation area using a washing technology [J]. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2005, 24 (2): 328-332
- [6] Dermont G, Bergeron M, Mercier G. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications [J]. *J. Hazard. Materi.*, 2008, 152 (1): 1-31
- [7] Makino T, Sugahara K, Sakurai Y. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: selection of washing chemicals [J]. *Environ. Pollut.*, 2006, 144: 2-10
- [8] Elliott H A, Shastri N L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, 110: 335-346
- [9] Kuo S, Lai M S, Lin C W. Influence of solution acidity and CaCl_2 concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils [J]. *Environ. Pollut.*, 2006, 144 (3): 918-925
- [10] Mulligan C, Wang S. Environmental application for biosurfactants [J]. *Environ. Pollut.*, 2005, 133: 183-198
- [11] Zeng Q R, Sauv' e S, Allen H E. Recycling EDTA solutions used to remediate metal polluted soils [J]. *Environ. Pollut.*, 2005, 133 (2): 225-231
- [12] Tampouris P N. Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques [J]. *J. Hazard. Materi.*, 2001, B84: 297-319
- [13] Lee M, Paik I S, DO W H. Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea [J]. *Environ. Geochem. Health*, 2007, 29 (4): 319-329
- [14] Bhattacharya P, Jacks G, Nordqvist S M. Metal contamination at a wood preservation site characterisation and experimental studies on remediation [J]. *Sci. Total Environ.*, 2002, 290 (1/2/3): 165-180
- [15] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China (环境保护部). GB 5085.3—2007 [S]
- [16] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China (环境保护部). GB/T 15555.6—1995 [S]
- [17] Quevauviller P, Rauret G, Muntau H. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents sediments [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 349 (12): 808-814
- [18] Rober W P. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *J. Hazard. Materi.*, 1999, 66: 151-210
- [19] Zhou Jinggang (周井刚), Cai Xinde (蔡信德), Wang Yongqiang (王永强), Li Bowei (李伯威), Guo Zhengyuan (郭正元). Heavy metal removal in contaminated soil with EDTA leaching [J]. *Guangzhou Environmental Sciences* (广州环境科学), 2009, 24 (2): 32-36
- [20] Zhang Yanxia (张艳霞), Wang Xingrun (王兴润), Meng Zhaofu (孟召福), Shu Jianmin (舒俭民), Liu Feng (刘锋), He Jie (何洁). Screening of washing agents for the removal of chromium from contaminated construction waste [J]. *Research of Environmental Sciences* (环境科学研究), 2012, 25 (6): 706-711
- [21] Song Tianyou (宋天佑). Inorganic Chemistry (无机化学, 上)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004: 33-348