

生态水泥胶砂块中重金属的动态浸出行为研究

李橙¹, 刘建国^{1*}, 张俊丽¹, 岳东北¹, 聂永丰¹, 王长海²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 广西电力工业勘察设计研究院, 南宁 530023)

摘要: 采取酸性浸取剂更新条件下的动态浸出实验方法, 研究了生态水泥胶砂块所制 3 种样品(细粒样、粗粒样、块状样)中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等 7 种重金属的浸出行为。结果表明, 除 Cd 始终未检出外其他重金属均有浸出, 同种样品中以 Cr 的浸出率为最高, 同种重金属的浸出率均表现出细粒样 > 粗粒样 > 块状样的趋势。根据 Fick 定律做出各重金属的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线, 其在浸出进行段线性良好, 表明浸出过程受扩散控制; 对同种金属, 有效扩散系数 D_{eff} 体现出块状样 > 粗粒样 > 细粒样的趋势, 说明较大尺寸块体的浸出过程完成得相对较快。各种重金属的 D_{eff} 值普遍很低, 均在 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级左右, 说明水泥固化体中重金属的浸出是缓慢而长期的过程。

关键词: 生态水泥; 胶砂块; 重金属; 动态浸出

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)03-0831-06

Dynamic Leaching Behavior of Heavy Metals in Eco-cement Mortar Block

LI Cheng¹, LIU Jian-guo¹, ZHANG Jun-li¹, YUE Dong-bei¹, NIE Yong-feng¹, WANG Chang-hai²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Guangxi Electric Power Industry Investigation Design and Research Institute, Nanning 530023, China)

Abstract: A dynamic leaching test with the renewal of acidic leaching medium was designed to study the leaching behavior of the seven heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in three solidified eco-cement mortar samples with different particle size (fine granule, coarse granule, block) under a long-term leaching condition. It was demonstrated that all the heavy metals were detected in the leachate except Cd. The leaching ratio of Cr was the highest when compared with other metals in the same sample, and the leaching ratio of every metal showed an identical tendency: fine granule > coarse granule > block. The on-going leaching part of the relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of each metal presented a fairly good linearity, which indicated that the leaching process was under the control of diffusion mechanism by the Fick Law. To each metal, the effective diffusion coefficient (D_{eff}) showed a tendency of fine granule < coarse granule < block, which was opposite to the tendency of leaching ratio. It could be concluded that the solidified eco-cement mortar with a bigger size would have a lower leaching ratio and a shorter period to finish the leaching test. To all the metals, the D_{eff} was very low, with the magnitude around $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, which meant the leaching process would take a relatively long time.

Key words: eco-cement; mortar block; heavy metal; dynamic leaching

水泥回转窑是发达国家危险废物的重要处理处置设施^[1], 大量的工业副产品、固体废物替代原/燃料应用到水泥生产中, 减轻环境压力的同时实现了废物资源化利用, 相应的产品也因此被称为生态水泥^[2]。

由于废物中所含重金属等无机组分大部分会最终存在于生态水泥中, 其使用过程中重金属是否会因浸出释放对环境造成不利影响, 已成为一个热点课题^[3,4]。

目前各国研究生态水泥制品如胶砂、混凝土的使用中, 重金属对环境影响的主要方法是通过浸出试验来考察浸出液中各种重金属离子的浸出浓度。报道中提及的浸出试验方法达上百种^[5,6]。我国应用较多的如 GB 5086、TCLP、SPLP 等都属于典型实验室条件下的快速浸出试验方法, 浸出时间不超过 24 h, 浸出过程一次性完成, 没有浸取剂更新, 浸出液呈高

碱性体系。这些都与实际条件下如构筑堤坝、沟渠等时水泥制品的浸出环境相差甚远, 故由这些试验方法得到的结果能否有效反映或预测现场重金属的实际浸出行为, 目前争议较多^[7]。

为此, 本研究在参考土壤中重金属浸出柱实验方法的基础上^[8], 设计了具有浸取剂更新特点的动态浸出实验。考虑到在水泥制品的实际应用中, 雨水尤其是酸雨的反复浸润淋滤是浸出条件较为苛刻且较易造成环境影响的场景, 有必要对其进行研究。通过模拟水泥在实际使用中较苛刻条件下与水体的浸泡接触情况, 研究了 7 种重金属 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的浸出行为。

收稿日期: 2007-03-08; 修订日期: 2007-05-17

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAC02A18)

作者简介: 李橙(1984-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物的处理处置技术, E-mail: cheng-li04@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jgliu@tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

水泥原料为某水泥厂混烧危险废物水泥生产线上所得商品水泥, 标号 42.5; 按配比水泥: 砂: 水 = 1: 3: 0.5 制作规格为 160 mm × 40 mm × 40 mm 的标准胶砂块. 用砂为标准砂, 直径 0.5 ~ 1.0 mm, 用水为自来水, 标准温度、湿度条件下养护 28 d.

养护完毕的胶砂块取出晾干后由颚式破碎机破碎, 筛选出 3 种尺寸分布的样品: 细粒样(粒径 1 mm 左右)、粗粒样(粒径 5 mm 左右)、块状样(尺寸约 40 mm × 40 mm × 10 mm).

浸取剂为质量比 2: 1 的硫酸与硝酸混合液经去离子水稀释配成的 pH 为 3.2 的酸溶液. 硫酸、硝酸均为优级纯试剂.

1.2 实验方法

胶砂块体中重金属总量的测定方法为改进的 ASTM 酸消解法: 称取 0.200 0 ~ 0.500 0 g 粉末状(粒径 0.125 mm 以下)的样品, 置于 100 mL 聚四氟烧杯中, 加入 20 mL 王水和 20 mL 浓 HF, 将烧杯置于预热至 130 ~ 150℃ 的电热板上蒸干; 用适量去离子水冲洗烧杯壁, 再次蒸干后移下冷却至室温; 加入 1 mL 浓硝酸和 20 mL 去离子水, 在预热至 90 ~ 100℃ 的电热板上持续加热直至样品全部溶解; 完成后将烧杯移下冷却至室温, 过滤后加 1 ~ 2 mL 硝酸定容至 100 mL 容量瓶, 取 50 mL 置于 HDPE 瓶中 4℃ 冷藏保存. 采用 ICP-AES 方法测定溶液中重金属离子的浓度, 并计算总量.

实验中发现固化体颗粒层的渗透系数过大, 浸取剂穿过浸出柱的速度过快, 浸出效果不稳定, 故设计连续动态浸出的“类柱”实验方法进行替代, 将连续动态浸出“微分”为 8 段进行, 浸出流程的具体描述见图 1.

实验系统由 3 批每批 8 个浸取瓶组成, 每批对应一种粒度的样品. 以细粒样为例, 实验步骤为: ① 每个浸取瓶中放入等量样品, 按液固比 10: 1 在瓶 1 中加入新鲜浸取剂; ② 每日检测瓶 1 浸出液的 pH 和电导率, 当相邻 2 d 内其变化幅度在 5% 以内时, 将其中浸出液全部转移到瓶 2 中, 在瓶 1 中再次按液固比 10: 1 加入新鲜浸取剂, 每日检测各瓶中浸出液的 pH 和电导率变化情况; ③ 2 瓶均达到转移条件时, 依次将瓶 2 中浸出液转移入瓶 3, 瓶 1 中浸出液转移入瓶 2, 在瓶 1 中按液固比 10: 1 加入新鲜浸取剂; 重复以上步骤, 直到引入瓶 8; ④ 当各瓶浸出液

达到转移条件时, 取瓶 8 中浸出液过滤后置于 HDPE 瓶中 4℃ 冷藏保存; 再进行前述转移步骤, 每日检测各瓶中浸出液是否达到转移条件; ⑤ 当各瓶中浸出均达到转移条件时, 重复 4 中操作.

实验在室温约 25℃ 下进行近 3 个月时间, 第 59 d 时 3 种样品的所有浸取液均已达到浸出平衡, 开始取样, 每种样品取样批次 8 次, 依次为浸出开始后第 59、62、65、68、71、74、77、80 d 所取得的样品. 每次取得的样品实际经过 8 段浸出, 浸出液的成分持续变化, 旨在模拟一个逐步淋滤的动态过程. 第 8 次取样后分析数据显示浸出液中大多数重金属的浓度已未检出或接近检出限, 实验基本结束. 至此本次实验的总液固比达到 20: 1.

采取 ICP-AES 方法测定浸出液样品中的重金属浓度.

使用到的主要设备为全谱直读等离子发射光谱仪(ICP-AES), 仪器型号为 IRIS intrepid, 美国热电(Thermo Electron)生产.

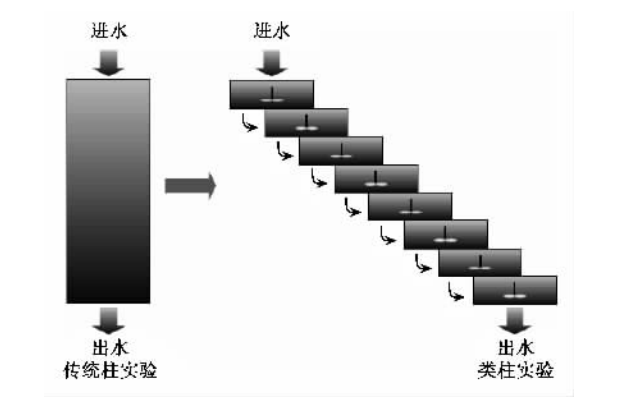


图 1 模拟酸雨连续浸出时固化体中重金属浸出情况的类柱实验系统
Fig.1 Imitational column system for simulating the leaching behavior of heavy metals in cement production under acid rain sequence leaching condition

2 结果与分析

2.1 重金属的浸出机理与模式

水泥熟料与水、砂以及石子等混合转化为胶砂块、混凝土等固化体的过程是一个复杂的物理化学变化过程, 通常称之为水化过程^[9]. 兰明章等^[10]认为, 水泥熟料中绝大部分的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 都是以固溶体的形式存在于熟料矿物的晶体结构中, 在水化过程中可以进入水化产物的晶格内, 产生化学性结合, 或吸附在水化产物上, 以及与相应的反应对象反应生成难溶的化合物沉淀下来被包裹在混凝土基体

中,仅有少量的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 能够在水化过程中释放出来,存留在混凝土孔隙的溶液中,在扩散作用下最终到达混凝土的表面. Roy 等^[11] 也认为水泥固化体中的重金属元素的浸出一般是由扩散作用控制的.

长期浸出实验的结果以累积浸出分数 P_t 表示^[12], P_t 与浸出时间 t 的关系如下式:

$$P_t = \frac{\sum A_n/A_0}{F/V}$$

(1)

式中, P_t 为时间 t 时重金属的累积浸出分数(cm), 本实验中 t 从第 8 批样品中加入浸出剂即开始发生浸出时计; A_n 为在第 n 浸出周期中浸出的重金属的质量(g); A_0 为在浸出试验样品中重金属的初始质量(g); F 为样品的外表面积(cm^2); V 为样品的体积(cm^3).

根据浸出的实验条件,可假设重金属是进入半无限介质中,即认为在扩散方向上液体的尺寸是无限大的^[13].

根据 Fick 第二定律:

$$\sum A_n = 2c_L F p \sqrt{\frac{D_0 \sum t_n}{\pi}}$$

(2)

式中, c_L 为胶砂块体孔溶液中重金属的浓度(mg/L); p 为胶砂块体孔隙率(%); D_0 为重金属在水中的扩散系数(cm^2/s); t_n 为第 n 个浸出周期持续的时间(d).

将式(2)代入式(1),合并常数项简化可得:

$$P_t = 2\sqrt{\frac{D_{\text{eff}} t}{\pi}}$$

(3)

式中, $t = \sum t_n$, 为累积浸出时间; $D_{\text{eff}} = \left(\frac{c_L V p}{A_0}\right)^2 D_0$, 定义为有效扩散系数.

由式(3)知,可以根据 P_t 与 $t^{1/2}$ 所作出直线的斜率 K 计算出重金属在浸出过程中的有效扩散系数 D_{eff} . 且

$$D_{\text{eff}} = \frac{\pi}{4} K^2$$

(4)

鉴于实验所使用细粒样及粗粒样分别为直径 1 mm 和 5 mm 的不规则近似球形颗粒,且结构致密,根据孙南屏^[14]关于球粒状建材颗粒比表面积(直径 0.15~5 mm)的计算方法,可将其作为球体近似处理,从而有:

$$S = \frac{6\,000}{d \cdot \rho}$$

(5)

式中, S 为颗粒的质量比表面积(m^2/kg); d 为颗粒

直径(cm); ρ 为颗粒单体密度(g/cm^3).

又由:

$$F = mS = \rho V \frac{6\,000}{d \cdot \rho} = V \frac{6\,000}{d}$$

(6)

从而算出细粒样和粗粒样的 F/V 值分别可取为: 60 cm^{-1} 和 12 cm^{-1} ; 块状样直接按几何尺寸计算可得其 F/V 值为 3 cm^{-1} .

2.2 重金属总量

由消解方法结合 ICP-AES 检测得到胶砂块中 7 种重金属的总量情况分别见表 1 所示.

表 1 样品中各种重金属的总量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 1 Gross content of heavy metals in cement mortar block/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
2.64	0.02	44.76	93.78	29.54	17.96	200.60

样品中各重金属的含量差异较大, Cr 、 Cu 和 Zn 的含量数据较其他重金属要明显高出,这与各重金属在窑内高温下的迁移转化特性及当时水泥生产线上混烧的固体废物性质有关.

2.3 浸出率

所研究 7 种重金属中,除 Cd 在各样品浸出液中始终未有检出外,其他 6 种重金属均有检出,且浸出性能差异较大,表 2 给出了 3 种样品中各种重金属的总浸出率,即浸出总量与样品中原有总量之比.

表 2 各重金属在 3 种样品中的总浸出率/%

Table 2 Total leaching ratio of every heavy metal in the three samples/%

样品	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
细粒样平均值	44.09	0.00	44.58	3.52	3.48	4.78	3.27
粗粒样平均值	33.07	0.00	40.49	1.94	2.09	2.95	2.54
块状样平均值	29.66	0.00	15.95	1.78	0.00	3.23	1.99

对同种样品, As 、 Cr 的总浸出率大大高于其它重金属,集中分布在 30%~45%, Cu 、 Ni 、 Pb 、 Zn 的总浸出率集中分布在 2%~5%; As 、 Cr 的总浸出率高出后述 4 种重金属约一个数量级; Cd 因始终未检出,故浸出率为 0.

对同种重金属,则其总浸出率都表现出细粒样 > 粗粒样 > 块状样的趋势.

2.4 累积浸出分数曲线及有效扩散系数

由 2.2 中式(1),计算各种重金属在浸出过程中的累积浸出分数 P_t ,并分别作曲线如图 2~7 所示,其中 K_1 、 K_2 、 K_3 依次为细粒样、粗粒样、块状样浸出曲线拟合所得直线的斜率;直线所拟合的曲线部分代表的是处于进行中的浸出过程,当 P_t 保持不变时认为浸出完成.拟合结果良好,证明所采用浸出模式是可行的,并可得出斜率 K 值;根据各图中直线斜

率,由 2.2 中式(4)计算出 3 种样品中各种重金属的有效扩散系数 D_{eff} ,见表 3 所示.

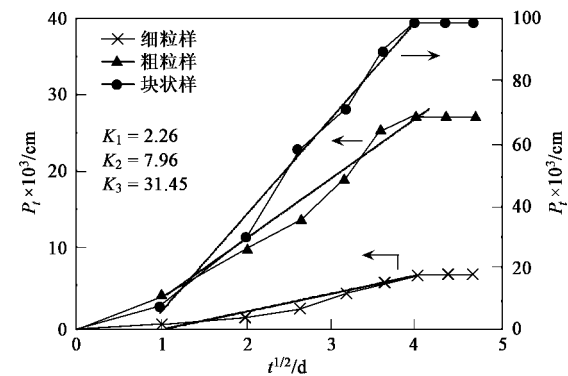


图 2 As 的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.2 Relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of As

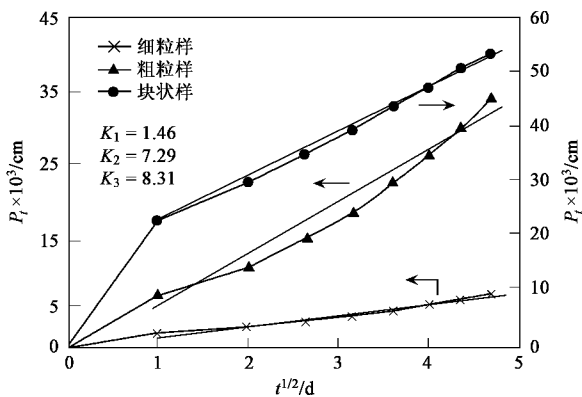


图 3 Cr 的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.3 Relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of Cr

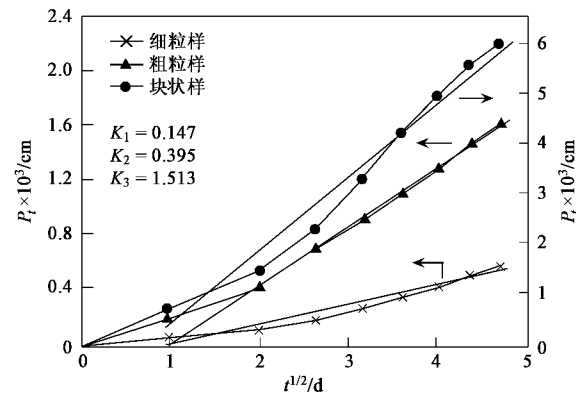


图 4 Cu 的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.4 Relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of Cu

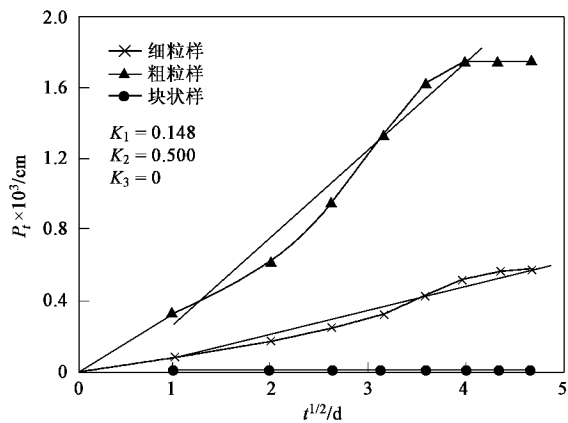


图 5 Ni 的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.5 Relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of Ni

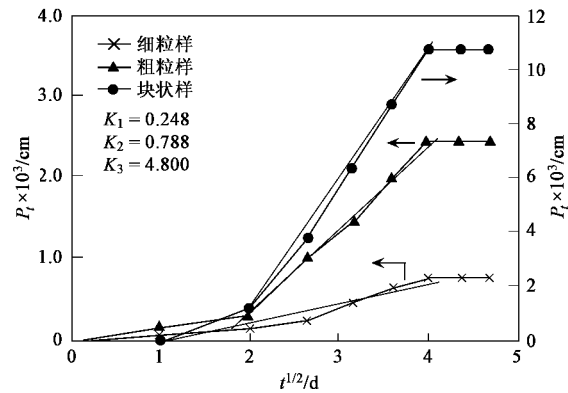


图 6 Pb 的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.6 Relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of Pb

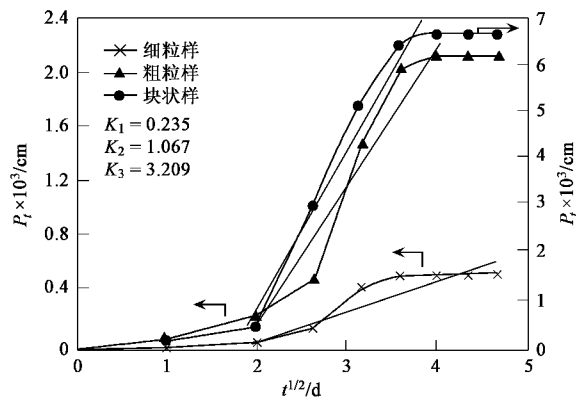


图 7 Zn 的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线
Fig.7 Relationship curve of accumulative leaching point (P_t) and $t^{1/2}$ of Zn

表3 各重金属在3种样品中的有效扩散系数 $D_{\text{eff}}/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

Table 3 Effective diffusion coefficient (D_{eff}) of every heavy metal in the three samples/ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

样品	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
细粒样	4.6×10^{-11}	1.9×10^{-11}	2.0×10^{-13}	2.0×10^{-13}	5.6×10^{-13}	5.0×10^{-13}
粗粒样	5.8×10^{-10}	4.8×10^{-10}	1.4×10^{-12}	2.3×10^{-12}	5.6×10^{-12}	1.0×10^{-11}
块状样	9.0×10^{-9}	6.3×10^{-10}	2.1×10^{-11}	0	2.1×10^{-10}	9.4×10^{-11}

各重金属在3种样品中的累积浸出分数与 $t^{1/2}$ 的关系曲线均表现出明显的上升趋势;As、Ni、Pb、Zn 的曲线到后期(集中在第70 d前后时)开始呈水平,说明浸出已基本完成;Cr、Cu 的曲线到后期仍保持上升趋势,说明浸出仍处于进行当中,后续实验中还对第100 d和130 d的浸出液中Cr、Cu进行了检测,发现到第130 d时浓度基本已降至ICP-AES检出限以下,认为浸出过程已经完成。

大部分重金属在3种样品中的 K 值均体现出块状样>粗粒样>细粒样的趋势,除Ni由于在块状样中无浸出,仅体现出粗粒样>细粒样的趋势,仍与其他重金属一致。

各种重金属在3种样品中的有效扩散系数均普遍很低,均在 $10^{-10}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 数量级左右,说明该条件下的浸出是一个较为长期的过程;As和Cr的有效扩散系数高出同类样品中其他重金属如Cu、Ni、Pb、Zn约1~2个数量级。

对同种金属, D_{eff} 体现出块状样>粗粒样>细粒样的趋势,与总浸出率相反.说明随着样品体积的增大,体积比表面积的减小,重金属浸出量有所下降;但由于其 F/V 值较小,有效扩散系数反而略有增高,浸出过程完成的更快。

3 讨论

由于胶砂块、混凝土等水泥固化体是一种多孔介质^[15],含有大量的连通孔和封闭孔.当固化体浸泡在浸出液中时,固相表面与周围溶液产生固-液扩散,同时表层的连通孔中很快被溶液充满,孔内溶液与孔壁发生固-液扩散,之后孔内溶液与外界溶液之间发生液-液扩散,从而完成重金属从固相到液相的传质过程^[16].过程示意如图8所示.在酸性浸取剂的作用下,固-液界面处部分固相发生溶解,一些封闭孔会变成连通孔,重复上述传质过程。

在这一过程中,随着溶液的pH不断上升和其中重金属浓度的逐渐增大,固-液间的传质推动力减弱;而随着传质作用不断深入到固化体内部,孔内溶液与外界溶液间的液-液扩散速度也会发生下降.同时,由于在浸泡期间水泥固化体本身的水化作用仍

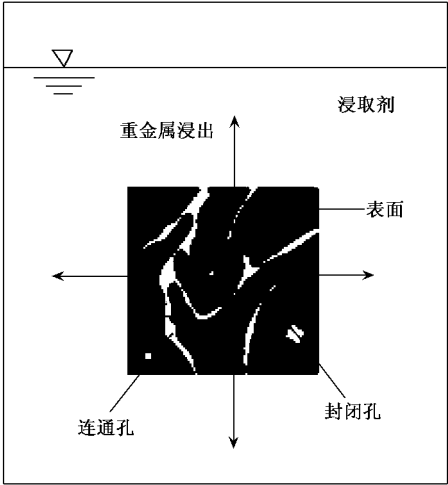


图8 水泥固化体浸出示意

Fig.8 Sketch of the leaching behavior of heavy metals in cement solidified mortar

在继续,新的水化产物会使固化体的内部结构趋于致密而导致扩散阻力的增加;在这些因素的共同作用下浸出作用渐渐被削弱,当达到一定程度时浸取剂又进行了更新,体系又重复一次上述过程.重复若干次后,即使再更新浸取剂,固化体中的重金属也不会浸出到液相中,从而可以认为浸出过程已基本完成。

可见,水泥胶砂块等固化体中重金属的浸出过程是一个复杂缓慢的过程,通过浸取剂的更新并进行较长期的传质作用方可完成。

4 结论

(1)3种样品中的7种重金属,除Cd始终未检出,其他均有浸出;同种重金属的总浸出率都表现出细粒样>粗粒样>块状样的趋势;同种样品中以Cr的总浸出率最高,在3种样品中依次为44.58%、40.49%和15.95%,其次为As、Cu、Ni、Pb、Zn较为一致,均低于前2种重金属约1个数量级。

(2)实验进行到70d前后时,除Cd始终未检出,As、Ni、Pb、Zn的浸出过程已基本完成,Cr和Cu的浸出直到实验结束仍在进行中,直到第130 d才基本完成。

(3)各重金属在 3 种样品中的累积浸出分数 P_t 与 $t^{1/2}$ 的关系曲线,在浸出进行段均可用直线进行效果良好地拟合,说明所采用分析模型是可行的,即浸出过程受扩散控制.

(4)样品中各种重金属的有效扩散系数普遍很低,均在 $10^{-10}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 数量级左右,说明水泥固化体中重金属的浸出需经历较长期的过程;As 和 Cr 的有效扩散系数高出同类样品中其他重金属如 Cu、Ni、Pb、Zn 约 1~2 个数量级.

(5)对同种金属, D_{eff} 体现出块状样 > 粗粒样 > 细粒样的趋势,与总浸出率相反.较大尺寸固化体的浸出过程完成得更快,浸出率也更低.

参考文献:

[1] 朱雪梅,刘建国,黄启飞,等. 固体废物水泥窑共处置技术应用及存在问题[J]. 中国水泥, 2006, **4**: 45-49.

[2] 王立久,赵湘慧. 生态水泥的研究进展[J]. 房材与应用, 2002, **30**(4): 19-22.

[3] 乔龄山. 水泥厂利用废弃物的有关问题五——水泥厂利用废弃物的基本准则[J]. 水泥, 2003, **5**: 1-9.

[4] Batchelor B. Overview of waste stabilization with cement[J]. Waste Management, 2006, **26**: 689-698.

[5] Heynen J J M, Comans R N J, Honders A, *et al.* Development of fast testing procedures for the leachability of soils contaminated by heavy metals[A]. In: Waste Materials in Construction. Putting

Theory into Practice[C]. Elsevier Science B V Press, 1997. 679-687.

[6] Dermatas D, Moon D H, Menounou N, *et al.* An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **B116**: 25-38.

[7] 万惠文,水中和,林宗寿,等. 再生混凝土的环境评价[J]. 武汉理工大学学报, 2003, **25**(4): 17-21.

[8] 蒋建国,聂永丰. 危险废物在填埋场中的浸出规律模拟实验方法研究[J]. 环境科学学报, 2000, **20**(2): 254 -258.

[9] Kuhlmann K. Environmental compatibility of cement and concrete [M]. Germany, Berlin: Verein Deutscher Eementwerke, E V Forschungsinstitut der Eementindustrie, 2002. 110-111.

[10] 兰明章,崔素萍,王彩云. Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 在水泥混凝土中的浸出性讨论[J]. 水泥, 2006, (1): 18-20.

[11] Roy D M. Cement Research Progress [M]. American, Florida: American Ceramic Society, 1988. 261-262.

[12] GB 7023-86, 放射性废物固化体长期浸出性能[S].

[13] 沈晓冬,严生,吴学权,等. 水泥固化体中铈的浸出行为[J]. 核科学与工程, 1994, **14**(2): 134-140.

[14] 孙南屏. 混凝土外加剂基准掺量的估算[J]. 建筑技术, 1999, **30**(12): 39-40.

[15] 王志明,姚来根,李书绅,等. 水泥固化体的非饱和浸出实验[J]. 辐射防护, 2003, **23**(3): 156-162.

[16] Malviya R, Chaudhary R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **B137**: 207-217.