

污泥屏障氧化缓冲容量与重金属再溶出关系研究

张虎元¹, 范志明², 王宝², 鞠圆圆²

(1. 兰州大学西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 兰州 730000; 2. 兰州大学资源环境学院, 兰州 730000)

摘要:借助微生物厌氧活动特别是硫酸盐还原反应, 污泥屏障可用来固定尾矿堆场重金属. 针对尾矿风化淋滤形成的酸性采矿废水 (AMD) 与污泥之间发生的氧化还原反应导致的重金属溶出问题, 通过氧化滴定实验研究了不同污泥悬液的氧化缓冲容量及其与重金属浓度的关系. 结果表明, 污泥悬液的氧化缓冲容量随着悬液固液比的增大略有减小, 但随着悬液厌氧培养时间的延长而增加. 污泥的氧化缓冲容量主要来自 $E_h \leq -150$ mV 的强烈还原区间, 可达氧化缓冲容量的 50% 以上. 氧化滴定过程中发现, 当 $E_h \geq -150$ mV 时, Zn 首先明显溶出; 当 $E_h \geq 150$ mV 时, Cu 和 Pb 明显溶出. 基于实验结果, 建立了污泥屏障在 AMD 渗流条件下氧化缓冲容量消耗的数学模型. 模拟计算结果表明, 当 AMD 水头高度为 10 m 时, 厚度 2 m 的污泥屏障经历 AMD 溶液 38 787 a 的渗透氧化, 仍可保持原有的强烈还原状态, 具备对重金属的固定效果.

关键词:酸性采矿废水; 污泥; 还原屏障; 重金属; 氧化缓冲容量

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2705-08

Oxidation Buffer Capacity of Sewage Sludge Barrier for Immobilization of Heavy Metals

ZHANG Hu-yuan¹, FAN Zhi-ming², WANG Bao², JU Yuan-yuan²

(1. Key Laboratory of Mechanics on Western Disaster and Environment in Western China, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. College of Resource and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Benefit from the microbial activities especially the anaerobic sulfate reduction processes, sewage sludge could be used as a barrier to immobilize the heavy metals leached from tailings. With respect to the redox reaction between sewage sludge and acid mine drainage (AMD), oxidation titration test was carried out to study the effect of oxidation buffer capacity (OBC) of sewage sludge on the immobilization of heavy metals. Test results showed that OBC of sludge suspensions was decreased slightly with the solid-liquid ratio of the suspensions, but increased with the anaerobic incubation time, and that more than 50% of OBC was contributed by the sludge existed in strongly-reduction conditions ($E_h \leq -150$ mV). During oxidation titration test, Zn was released obviously when $E_h \geq -150$ mV, while Cu and Pb released obviously when $E_h \geq 150$ mV. According to the test results, a mathematical model was established to predict the OBC consumption of the sludge barrier under AMD penetrating conditions. The simulation results showed that a sludge barrier with 2m thickness, even undergone 38 787-years oxidation by AMD under 10m water head, keep in a strongly-reduced condition and, therefore, promote an immobilization of heavy metals from AMD in the barrier.

Key words: acid mine drainage (AMD); sewage sludge; reducing barrier; heavy metal; oxidation buffer capacity

污泥屏障是作者提出的一种新构想, 即利用污水处理厂污泥制作尾矿堆场衬里, 控制尾矿淋滤液中的重金属迁移^[1, 2]. 尾矿堆暴露在自然条件下, 其中所含的硫化矿不断被氧化, 产生酸性极强且重金属含量极高的渗滤液, 即酸性采矿废水 (acid mine drainage, AMD), 对尾矿堆场周围的土壤和地下水环境造成严重污染. 尾矿堆场渗滤液污染控制, 一直是国内外采矿工业面临的突出环境问题之一^[3]. 从废弃物包封处置的原理出发, 在尾矿底部设计衬垫系统, 有可能降低尾矿库中的酸性废水进入地下水环境的风险. 表 1 所示, 除了传统的低渗透性水力屏障以外, 反应型屏障由于在特定环境下对污染物具有更好的固定作用, 正在得到广泛的应用. 一方面, 压实污泥具有很低的渗透性^[14], 可以通过减少

AMD 渗流量控制重金属污染物的迁移; 另一方面, 污泥含有丰富的有机质和微生物, 吸附作用、形成碳酸盐和氢氧化物沉淀等机制可以实现对重金属离子的固定^[1], 同时微生物的厌氧呼吸会导致一个还原环境, 在硫酸盐还原作用下, 重金属氢氧化物和碳酸盐沉淀会转化为更为稳定的硫化物沉淀^[15], 达到进一步固定重金属的目的. 因此利用污泥作为屏障材料控制尾矿废弃物引起的环境问题, 具有现实意义.

但是, 风化淋滤条件下形成的 AMD 溶液, 因为自由氧的溶入, 表现出比污泥更高的氧化性质. 渗入污泥屏障的 AMD 溶液与污泥发生氧化还原反应,

收稿日期: 2009-12-02; 修订日期: 2010-04-26

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50678075)

作者简介: 张虎元 (1963 ~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境岩土工程, E-mail: zhanghuyuan@lzu.edu.cn

表 1 固体废弃物处置场典型封装屏障
Table 1 Typical barriers for solid waste landfills

屏障类型	工作原理	实例	文献
水力屏障	利用衬里极低的渗透性	压实黏土衬里 (compacted clay liners, CCL)	[4,5]
	阻隔污染物随水份的迁移	土工复合黏土衬里 (geosynthetic clay liners, GCL)	[6,7]
反应屏障	通过衬里中发生的物理、化学及生物反应	反应型衬里屏障 (reactive liners and barriers)	[8,9]
	降低污染物的活动性	生物屏障 (biobarriers)	[10,11]
		化学稳定黏土衬里 (chemically stabilized clay liners)	[12,13]

必然会引起污泥向氧化的状态发展. 在氧化还原反应过程中,硫化物氧化、氢氧化物和碳酸盐的酸溶解以及解吸附作用,都可能导致重金属的二次释放. 着眼于污泥屏障与 AMD 溶液之间的氧化还原反应,本研究通过实验测定污泥的氧化缓冲容量,建立渗流条件下压实污泥屏障氧化缓冲容量消耗过程与重金属溶出之间的关系.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用生活污水污泥取自兰州大学榆中校区生活污水处理厂. 污泥取样后,立即测定其基本物理、化学性质,结果如表 2 所示.

表 2 实验用污泥基本物理和化学性质

Table 2 Physical & chemical properties of sewage sludge used			
性质指标	数值	测试方法	
含水量 $\omega/\%$	120.57	LY/T 1213-1999	
有机质含量/ $\%$	25.80	LY/T 1237-1999	
pH(蒸馏水)	7.36	LY/T 1239-1999	
总重金属浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn 706.2	GB/T 17138-1997	
	Pb 74.4	GB/T 17141-1997	
	Cu 120.6	GB/T 17138-1997	
浸出毒性/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Zn 0.67	GB 5086.2-1997	
	Pb 未检出	GB 5086.2-1997	
	Cu 未检出	GB 5086.2-1997	

1.2 实验方法

将污泥和蒸馏水混合以不同的固液比(即污泥干质量与蒸馏水的质量比)配置成悬液,其中分别加入 CH_3COONa 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 强化微生物生长所

需的营养物质,加入 ZnCl_2 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 强化目标重金属浓度,调节悬液初始 pH 值,具体数值见表 3. 首先将悬液曝氮气 30min,然后将悬液放于黑暗处,水浴 25°C 恒温厌氧培养.

如表 3 所列,将污泥悬液 1、2、3、4 置于封闭的反应器中,在同样条件下厌氧培养,到达 15、30 和 60 d 时分别取样 120 mL,依次编号为 Q_{i-15} 、 Q_{i-30} 和 Q_{i-60} (其中, i 为悬液编号,参见表 3),在厌氧培养箱 (885-AC Anaerobic Chambers, PLAS&LABS) 内,使用自动滴定仪 (702 SM Titrimo, Metrohm) 在氮气保护的条件下进行氧化滴定. 氧化滴定采用多终点分阶段依次滴定法,设置的 Eh 滴定终点分别为 -300 、 -150 、 0 、 150 和 300 mV . 氧化剂的滴加采用等时定量滴加法,每隔 3 min 滴加氧化剂 0.5 mL,并在每次滴加氧化剂前记录悬液的 pH 值和 Eh 值. 当悬液滴定到达设置的第 1 个 Eh 终点时,使用注射器抽取 10 mL 悬液,供化学分析使用,剩余的悬液继续进行下一阶段滴定,直至设置的第 2 个 Eh 终点. 不断重复该步骤,到达最后一个终点 $\text{Eh} = 300\text{ mV}$ 时,结束整个滴定过程. 每个滴定终点抽取的悬液使用离心机 (TDL-5A, 上海中科) 以 $4\,500\text{ r/min}$ 转速离心 20 min,取出上层清液经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的有机微孔过滤头过滤. 过滤后溶液分成 2 份,其中一份溶液使用原子吸收分光光度计 (180-80, Hitachi) 测定目标重金属 (Fe、Zn、Pb、Cu) 的浓度;另一份溶液使用离子色谱仪 (ICS-2500, Diones) 测定主要阴阳离子 (F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的浓度.

表 3 污泥悬液编号及厌氧培养条件

Table 3 Basic characteristics of sludge suspensions used in anaerobic cultivation tests										
污泥悬液	试样编号			固液比	营养物质浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		初始 pH	重金属强化浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
	培养 15 d	培养 30 d	培养 60 d		CH_3COONa	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$		ZnCl_2	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	CuCl_2
1	Q_{1-15}	Q_{1-30}	Q_{1-60}	1:20	1 000	100	7	—	—	—
2	Q_{2-15}	Q_{2-30}	Q_{2-60}	1:10	1 000	100	7	—	—	—
3	Q_{3-15}	Q_{3-30}	Q_{3-60}	1:5	1 000	100	7	—	—	—
4	Q_{4-15}	Q_{4-30}	Q_{4-60}	1:10	1 000	100	6	500	500	500

氧化滴定实验中选用的氧化剂为 NaClO 溶液. 由于 NaClO 溶液呈碱性且不稳定, 在滴定前将 NaClO 溶液调节至 $\text{pH} = (9.0 \pm 0.1)$, 暗室静置 12 h, 标定后开始滴定实验. 另有研究者还使用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^[16] 和 KMnO_4 ^[17] 作为氧化剂来测定土-水体系的氧化缓冲容量, 由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KMnO_4 的氧化性极强, 测得的氧化缓冲容量往往远大于研究对象在自然条件下所能体现的真实值^[18]. 本研究选用的 NaClO 为弱氧化剂, 可以氧化醇类、醛类等有机物和大部分无机还原性物质. NaClO 在污泥悬液中水解生成的 HClO 分子极不稳定, 进一步分解生成 OCl^- . OCl^- 极易获得电子, 引起快速的氧化还原反应. 此外, NaClO 在悬液中的最终反应产物是 Na^+ 和 Cl^- , 它们对污泥中土颗粒的表面性质和重金属的溶解度不会产生较大的影响^[19]. 因此, 本研究选用弱氧化剂 NaClO 进行污泥氧化滴定实验, 有利于重点探讨氧化还原反应对重金属浓度的影响.

2 结果与讨论

2.1 污泥悬液的氧化缓冲性能

主动利用氧化还原反应控制土-水体系中重金属的活动性或污染能力, 在环境保护领域正在日益受到重视^[17, 20]. 一般来说, 描述土-水体系氧化还原状态的主要指标是氧化还原电位 (Eh). Eh 是一个具有强度性质的指标, 可以综合反映土-水体系所处的氧化还原状态, 但并不能反映土-水体系抵抗外界氧化剂或还原剂作用下氧化还原状态的变化程度. 因此, 对土-水体系的氧化还原性质的研究还需要引入氧化还原容量的概念^[18]. 氧化缓冲容量 (oxidation buffer capacity, OBC) 可以定义为体系的 Eh 升高到某一限值时, 所需添加的氧化剂的量^[21].

一般认为, 天然土-水体系中氧化缓冲容量主要来源于含 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 S^- 、 S^{2-} 、还原型含氮物质、活性有机质等还原性物质^[17]. 有些研究者采用化学成分分析的方法, 通过测定还原性物质的浓度计算体系的氧化缓冲容量^[16]. 这种方法对于纯溶液体系误差较小. 相反, 在土-水体系中, 某些固体颗粒和液体污染物, 具有既可与氧化剂反应又可与还原剂反应的双重性质, 给计算氧化缓冲容量带来困难. 因此, 采用氧化剂直接滴定土-水体系, 实测到达某一 Eh 所需要的氧化剂用量, 据此表征土-水体系的氧化缓冲容量 (即 OBC), 在环境科学中更为常用.

已有研究结果表明, 在土-水体系中, $\text{Eh} = -150$ mV 时硫酸盐开始还原^[22]; $\text{Eh} = 100$ mV 是自由硫化

氢存在的上限, 同时也是自由氧存在的下限^[23]; $\text{Eh} = 300$ mV 标志着已进入了氧化状态^[23]. 据此, 本研究将土-水体系的氧化还原状态划分为氧化、弱还原、中等还原和强烈还原 4 个区间 (如表 4). 此外, 将污泥悬液从原始 Eh 值滴定至 $\text{Eh} = 300$ mV 时单位干质量污泥所消耗的氧化剂物质的量定义为污泥悬液的氧化缓冲容量 (单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$).

表 4 土-水体系氧化还原状态划分

Table 4 Classification of redox states for soil-water system				
Eh/mV	> 300	100 ~ 300	- 150 ~ 100	≤ -150
氧化还原状态	氧化状态	弱还原状态	中等还原状态	强烈还原状态

图 1 为不同固液比的污泥悬液 1、2、3 经历不同厌氧培养时间后的氧化滴定曲线, 表 5 列出了各悬液的氧化滴定实验特征值. 比较试样 Q_{1-15} 、 Q_{2-15} 、 Q_{3-15} 的氧化滴定曲线可以发现, 随着固液比的增大, 悬液达到相同 Eh 值所需氧化剂的量也随之增大. 这是因为固液比的增大意味着污泥含量的提高, 相应污泥悬液中还原性物质的总量增加. 但分析表 5 中单位干质量污泥消耗的氧化剂的物质量 (即 OBC), 可以看出 $Q_{1-15} > Q_{2-15} > Q_{3-15}$, 即随着固液比的增大, 污泥的 OBC 略有减小. 相似的, 厌氧培养 30d 和 60d 的悬液也存在类似现象, 即 OBC 存在 $Q_{1-30} > Q_{2-30} > Q_{3-30}$ 和 $Q_{1-60} > Q_{2-60} > Q_{3-60}$. 这是因为随着固液比的增大, 悬液中固体颗粒含量增加, 污泥颗粒表面难以充分暴露, 固体颗粒与氧化剂之间的反应不完全造成的.

对比相同固液比的试样可以看出, 随着培养时间的延长, 污泥悬液中的氧化成分逐渐转化为还原成分, 污泥悬液的 OBC 随之增大. 例如, 厌氧培养 15 d、30 d 和 60 d 的试样 Q_{1-15} 、 Q_{1-30} 和 Q_{1-60} , OBC 从 0.09 mol/g 分别增加到 0.21 和 0.75 mol/g . 与 Q_{1-15} 相比, Q_{1-30} 的初始 Eh 更低 (即还原程度加深), 但对于 Q_{1-30} 和 Q_{1-60} 而言, 两者的初始 Eh 几乎相等, 而 Q_{1-60} 比 Q_{1-30} 的 OBC 增加了 2.57 倍, 并且 OBC 的增加主要来自于 $\text{Eh} \leq -150\text{mV}$ 对应的强烈还原区间 [图 1 (a)]. 对比分析试样 Q_{2-15} 、 Q_{2-30} 、 Q_{2-60} 和试样 Q_{3-15} 、 Q_{3-30} 、 Q_{3-60} , OBC 也存在类似的趋势. 这说明微生物的厌氧呼吸使得悬液中还原成分逐步增加, 初始时 Eh 有很大变化, 当还原成分增加到一定程度后, Eh 变化缓慢, 而氧化缓冲容量还可继续提高. 很显然, 在描述土-水体系的还原性质动态特征方面, 指标 OBC 比 Eh 更加优越.

另外, 如表 5 所示, 试样 Q_{1-60} 、 Q_{2-60} 、 Q_{3-60} 的 OBC

表 5 污泥悬液氧化滴定实验特征值

Table 5 Characteristic values of oxidation titration tests on sludge suspensions

样号	固液比	厌氧培养时间 /d	初始 Eh /mV	OBC /mol·kg ⁻¹	OBC 的分布/%		
					强烈还原区间	中等还原区间	弱还原区间
Q ₁₋₁₅	1:20	15	-233	0.09	27.27	36.36	36.36
Q ₁₋₃₀	1:20	30	-351	0.21	40.00	44.00	16.00
Q ₁₋₆₀	1:20	60	-360	0.75	62.22	30.00	7.78
Q ₂₋₁₅	1:10	15	-260	0.08	33.33	38.89	27.78
Q ₂₋₃₀	1:10	30	-369	0.15	36.36	39.39	24.24
Q ₂₋₆₀	1:10	60	-385	0.60	50.34	39.16	10.49
Q ₃₋₁₅	1:5	15	-241	0.06	20.69	31.03	48.28
Q ₃₋₃₀	1:5	30	-386	0.15	36.00	37.33	26.67
Q ₃₋₆₀	1:5	60	-393	0.42	52.50	37.50	10.00

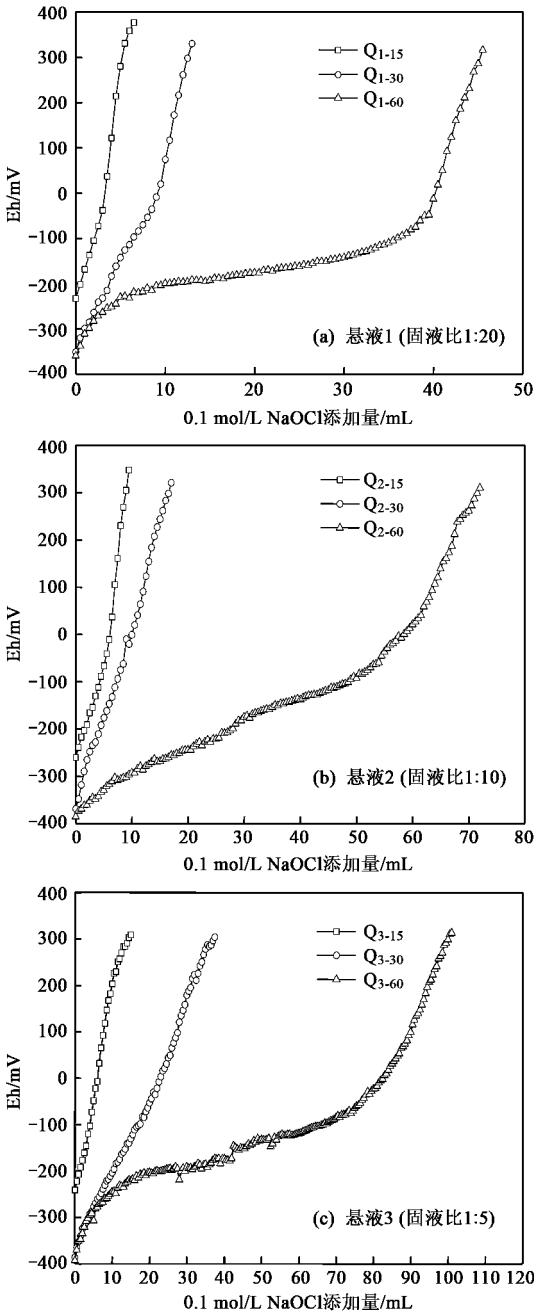


图 1 不同固液比的污泥悬液的氧化滴定曲线
Fig.1 Oxidation titration curves for sludge suspensions
with various solid-liquid ratios

在强烈还原区间所占份额分别达到 OBC 总量的 62.22%、50.34%、52.50%，说明强烈还原区间是污泥氧化缓冲容量的主要来源。

综合以上结果分析认为,污泥一旦进入强烈还原状态且维持较长时间之后,具有很强的还原能力来抵御外界环境变化引起的氧化进程. 这为污泥屏障有效稳定重金属,抑制重金属的氧化溶出奠定了良好的基础。

2.2 氧化滴定过程中重金属浓度的变化

污泥悬液 4 强化了重金属浓度(见表 3),采用与前述完全相同的方法进行厌氧培养及氧化滴定实验. 在氧化滴定过程中,对悬液中的目标重金属浓度进行了同步测定,以了解重金属溶出与 OBC 的关系. 为避免滴定搅拌过程中空气中的氧气溶入污泥悬液引起悬液的氧化,特别将滴定系统整体置于厌氧培养箱中进行氧化滴定实验. 厌氧培养箱事先通入氮气进行冲洗置换,利用惰性气体氮气对悬液滴定过程提供厌氧保护。

图 2 是经历不同培养时间的污泥悬液 4 在氧化

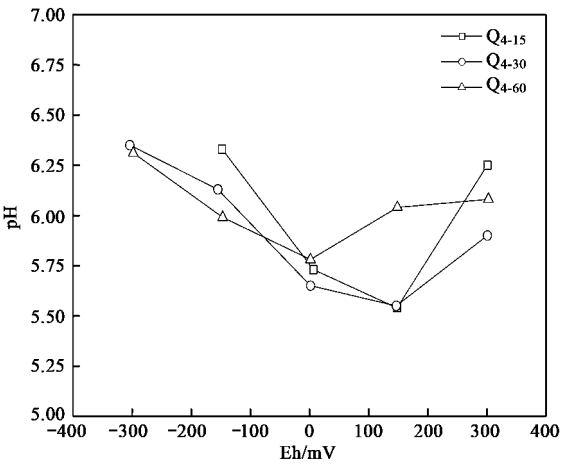


图 2 污泥悬液 4 在氧化滴定过程中 pH 的变化情况
Fig.2 pH change of sludge suspension 4 during
oxidation titration tests

滴定过程中 pH 随 Eh 的变化情况. 一般来说, 氧化过程往往伴随有 pH 的降低, 这是因为氧化组分相对于还原组分是酸性的^[24]. 实验中采用的氧化剂是弱碱性的, 这在一定程度上抑制了 pH 的降低. 图 2 结果显示, 3 个试样在氧化滴定过程中 pH 仅仅波动在 5.50~6.50 之间, 变化幅度极小. 此外, 随着厌氧培养时间的延长, 微生物的降解作用会消耗悬液中的有机酸, 产生的 CO₂ 溶解并在悬液中形成弱碱性的碳酸盐, 悬液的 pH 和碱度有提高的趋势^[24].

图 3 是经历不同厌氧培养时间的污泥悬液 4 在氧化滴定过程中 SO₄²⁻ 浓度的变化情况. 可以看出, 试样 Q₄₋₁₅ 的硫酸根初始浓度高达 405.93 mg·L⁻¹, 认为试样 Q₄₋₁₅ 在滴定开始前还没有进入硫酸盐还原阶段. 氧化滴定过程中硫酸根浓度变小可能是由于氧化剂的滴加引起稀释造成的. 对于试样 Q₄₋₃₀ 和 Q₄₋₆₀ 而言, 硫酸根初始浓度分别为 4.85 和 3.53 mg·L⁻¹, 说明在滴定之前试样已经进入硫酸盐还原阶段; 在氧化滴定过程中硫酸根浓度的升高, 正是硫化物氧化的结果.

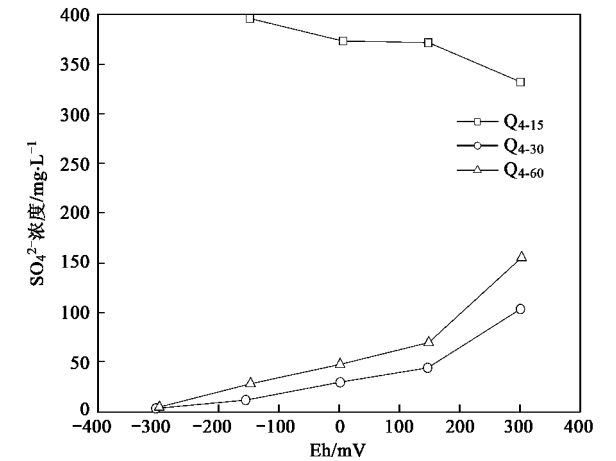


图 3 污泥悬液 4 在氧化滴定过程中 SO₄²⁻ 浓度的变化情况
Fig. 3 Changes in SO₄²⁻ concentration of sludge suspension 4 during oxidation titration tests

图 4 是经历不同厌氧培养时间的污泥悬液 4 在氧化滴定过程中可溶态 Fe 浓度的变化情况. 可以看出, 随着氧化剂的加入, 可溶态 Fe 的浓度不断减小. 这是由于还原条件下存在的可溶态 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺, 形成 Fe(OH)₃ 沉淀. 当然, Fe(OH)₃ 沉淀会吸附或共沉淀部分溶解的重金属, 一定程度上有利于降低溶解态重金属的浓度^[25].

图 5 是经历不同厌氧培养时间的污泥悬液 4 在氧化滴定过程中可溶态 Zn、Cu、Pb 浓度的变化情

况. 当 Eh ≥ -150 mV 时, Zn 明显溶出[图 5(a)]; 在 Eh ≥ 150 mV 时, Cu 和 Pb 明显溶出[图 5(b)和 5(c)]. 培养 15d 的污泥悬液, 没有进入硫酸盐还原阶段, 重金属主要是通过吸附作用、形成碳酸盐和氢氧化物沉淀等机制实现固定^[1], 氧化滴定过程引起的氧化还原反应会导致液相环境条件的变化, 如 pH 的降低, 这会使得氢氧化物和碳酸盐的酸溶解以及解吸附作用^[26] 导致重金属的释放. 而培养 30d 和 60d 的污泥悬液, 已经进入硫酸盐还原阶段, 重金属氢氧化物和碳酸盐沉淀会转化为更为稳定的硫化物沉淀^[15], 因此氧化滴定过程中重金属的释放主要是重金属硫化物的氧化和解吸附作用导致.

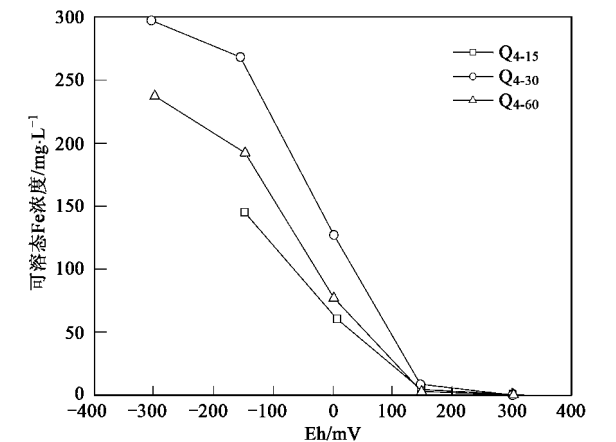


图 4 污泥悬液 4 在氧化滴定过程中 Fe 释放情况
Fig. 4 Release of Fe from sludge suspension 4 during oxidation titration tests

图 5 的结果表明, 还原环境中已固定的重金属, 在氧化剂侵入的情况下, 确实存有再次溶出的风险. 具体而言, 当 Eh ≥ -150 mV 时, Zn 开始溶出; Eh ≥ 150 mV 时, Cu 和 Pb 才开始溶出. 反过来讲, 对于目标重金属 Zn、Cu 和 Pb 而言, 在强烈还原区间 (Eh ≤ -150 mV) 不存在溶出的风险. 从重金属控制的角度, 据此将污泥在强烈还原区间拥有的氧化缓冲容量定义为污泥的有效氧化缓冲容量. 只有当污泥的有效氧化缓冲容量被消耗之后, 原本处于固定状态的重金属, 才会以可溶态的形态释放到土-水体系的溶液相中.

2.3 渗流条件下污泥屏障氧化缓冲模拟

上述的实验结果表明, 如果尾矿 AMD 溶液渗流通过污泥屏障, 在有效氧化缓冲容量消耗完之前, 污泥屏障担当“汇”的角色, 即污泥屏障会不断固定重金属; 在有效氧化缓冲容量消耗完之后, 污泥屏障担当“源”的角色, 即固定在污泥屏障中的重金属会

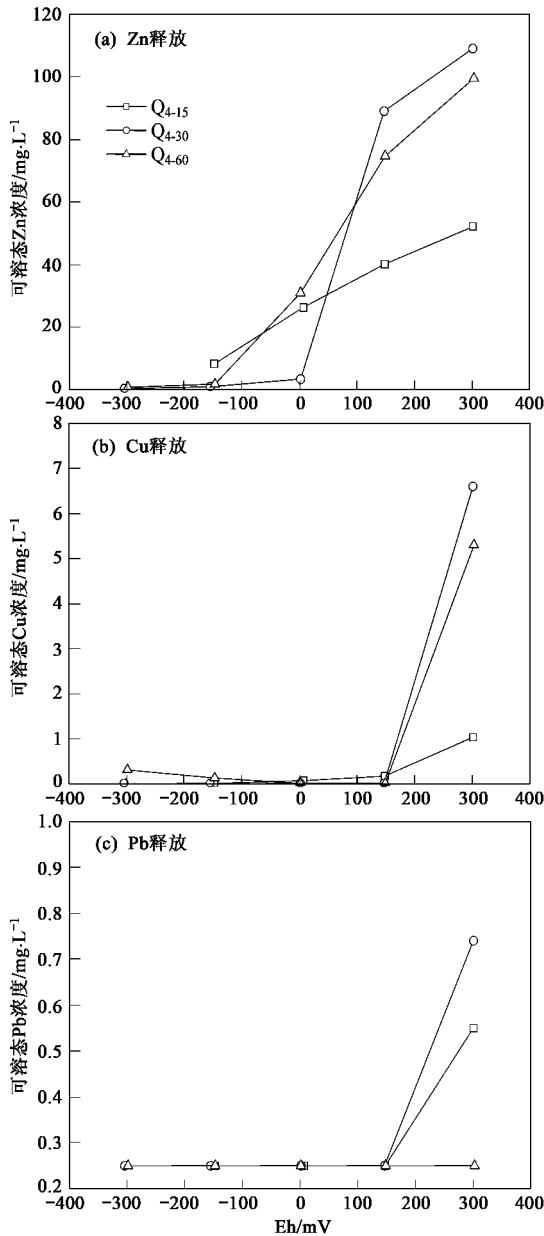


图5 污泥悬液4在氧化滴定过程中重金属释放情况

Fig.5 Release of heavy metals from sludge suspension 4 during oxidation titration tests

被释放出来。

尾矿风化淋滤形成的 AMD 溶液含有一定浓度的溶解氧,具有氧化性. AMD 溶液向下迁移与尾矿堆场底部的还原性污泥屏障发生氧化-还原反应,该反应模式可以简化成图 6 的形式. 只有当足够量的氧化剂进入污泥并消耗完污泥的有效氧化缓冲容量之后,重金属才会再次溶出. 忽略尾矿自身的氧化缓冲容量,仅考虑污泥屏障的氧化缓冲容量,满足的临界条件为:

$$\sum \text{Oxidants} = \sum (\text{OBC})_{\text{act}} \quad (1)$$

式中, $\sum (\text{OBC})_{\text{act}}$ 为厚度 h 的单位截面污泥屏障单元具有的有效氧化缓冲容量之和 (mol); $\sum \text{Oxidants}$ 为时间 t 内穿透单位截面污泥屏障单元的 AMD 中所含的氧化剂 (mol).

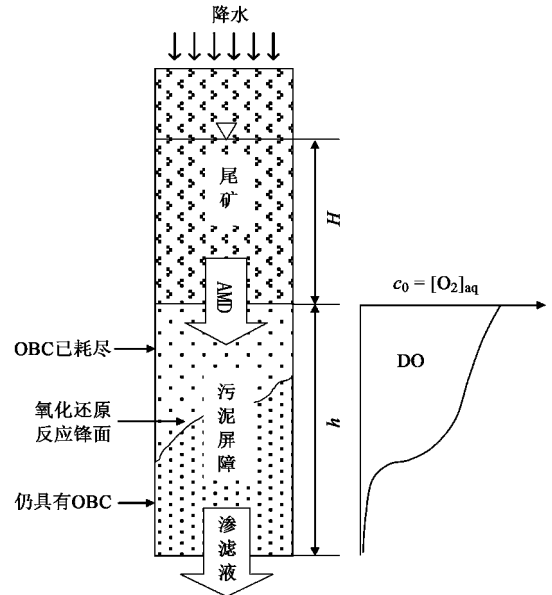


图6 污泥屏障中氧化还原反应锋面和氧气浓度的概念模型

Fig.6 Conceptual profile of the redox front and oxygen concentration in a sludge barrier

由于在压实污泥屏障中,只有暴露于渗流液体的孔隙表面才能显示出氧化缓冲能力. 因此,引入岩土工程中孔隙度(n)的概念,将实测的“污泥悬液”的氧化缓冲容量修正到“污泥屏障”的氧化缓冲容量,见式(2).

$$\sum (\text{OBC})_{\text{act}} = S\gamma_d h n (\text{OBC})_{\text{act}} \quad (2)$$

式中, γ_d 为污泥屏障的干密度 (kg/m^3); h 为污泥屏障的厚度 (m); n 为污泥屏障的孔隙度; $(\text{OBC})_{\text{act}}$ 为污泥的有效氧化缓冲容量 (mol/kg); S 为污泥屏障单位截面面积 (1 m^2).

关于渗流通过污泥屏障的 AMD 溶液所具有的氧化剂的量,根据定义,应为:

$$\sum \text{Oxidants} = qStc_0 \quad (3)$$

式中, q 为 AMD 的渗流量 ($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$); t 为污泥屏障有效氧化缓冲容量耗尽所需的时间 (s); c_0 为 AMD 中的氧化性物质的量浓度 (mol/m^3), 由于 AMD 中主要的氧化性物质为溶解氧, 设 AMD 中溶解氧的浓度 DO (mol/m^3), 根据电子守恒原理, $c_0 = 2(\text{DO})$.

假定 AMD 在污泥屏障中的渗透过程满足达西定律:

$$q = ik = kH/h$$

(4)

式中, i 为水力坡度; k 为渗透系数(m/s); H 为 AMD 的水头高度(m); h 为污泥屏障厚度(m).

结合式(1)~(4)可以得到:

$$t = \frac{\gamma_d n (OBC)_{act} h^2}{kc_0 H}$$

(5)

根据室内岩土力学试验结果,当固结压力为 300 kPa 时,污泥干密度 $\gamma_d = 1\,050\text{ kg/m}^3$,污泥屏障的孔隙度 $n = 0.47$,污泥渗透系数 $k = 6.34 \times 10^{-11}\text{ m/s}$; $(OBC)_{act}$ 取试样 Q_{1-60} 、 Q_{2-60} 和 Q_{3-60} 的有效氧化缓冲容量的最小值,即 $(OBC)_{act} = 0.22\text{ mol/kg}$;根据文献[26], $DO = 0.28\text{ mol/m}^3$, $c_0 = 2(DO) = 0.56\text{ mol/m}^3$,将以上数值代入公式(5)得到:

$$t = 9.70 \times 10^4 \times \frac{h^2}{H}$$

(6)

该式的意义是,在 AMD 渗流条件下污泥屏障中还原性物质被氧化,导致 Eh 值升高到 -150 mV 以上,重金属开始明显释放的时间界限,其中 t 的单位是 a.

图 7 为污泥屏障有效氧化缓冲容量耗尽所需时间与屏障厚度及 AMD 水头高度之间的关系.由图 7 可知,污泥屏障有效氧化缓冲容量耗尽所需时间 t ,随污泥屏障厚度 h 的增加而延长,随 AMD 水头高度 H 的增大而缩短.

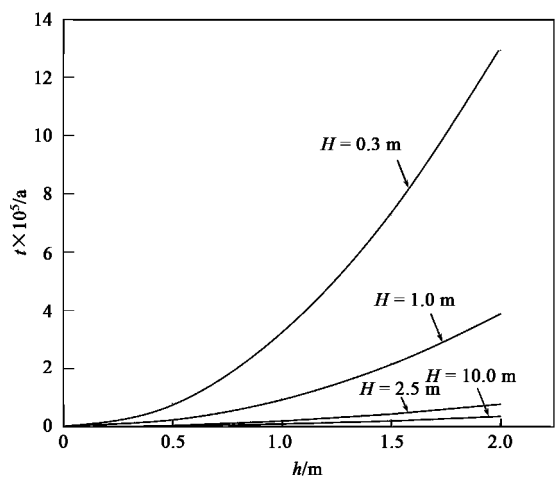


图 7 污泥屏障的有效氧化缓冲容量耗尽所需时间与屏障厚度及 AMD 水头的关系

Fig. 7 Effective oxidation buffer capacity depletion time vs sludge barrier thickness and AMD head

污泥屏障应用于尾矿堆场时,屏障厚度及 AMD

水头大小与处置工程设计方案有关.借鉴 MSW 填埋原则设计的尾矿堆(称为“严格包封尾矿堆”),不仅具有最终盖层,底部衬里的最小厚度 $h = 2.0\text{ m}$,而且作用在衬里之上的渗滤液最大饱和深度,按照美国 EPA 规范要求,应满足 $H = 0.3\text{ m}$.如果采用顶部无盖层处置库方案(称为“标准尾矿库”), $h = 2.0\text{ m}$ 维持不变,可假定 AMD 水头高度为 $H = 10.0\text{ m}$.假定处置库衬里厚度减少到 $h = 0.5\text{ m}$ (称为“简易尾矿库”),可假定 AMD 水头高度 $H = 10.0\text{ m}$ 维持不变.根据以上模拟计算结果,严格包封尾矿堆、标准尾矿库、简易尾矿库这 3 种情形中的污泥屏障,有效氧化缓冲容量耗尽所需的时间分别是 1 292 899、38 787 和 2 424 a.因此,污泥屏障应用于尾矿堆场,可参考氧化缓冲容量大小进行相应的设计,确保对 AMD 渗滤液中重金属的拦截效果.

3 结论

(1)在氧化滴定过程中,污泥悬液单位 Eh 值增长所需氧化剂的量与悬液固液比成正比,单位干质量污泥的 OBC 随着悬液固液比的增大略有减小.随着厌氧培养时间的延长,污泥悬液的 OBC 随之增加.处于强烈还原状态的污泥具有的氧化缓冲容量 50% 以上来自于 $Eh \leq -150\text{ mV}$ 的强烈还原区间.

(2)污泥氧化滴定过程中,当 $Eh \geq -150\text{ mV}$ 时,Zn 首先明显溶出;当 $Eh \geq 150\text{ mV}$ 时,Cu 和 Pb 明显溶出.污泥处于强烈还原状态($Eh \leq -150\text{ mV}$)时可以保证对重金属的固定效果,防止氧化造成重金属二次溶出的风险.

(3)建立了尾矿堆场污泥屏障的氧化缓冲容量消耗模型.模拟计算结果表明,对于 2.0 m 厚的污泥屏障,即使在 10.0 m 水头的 AMD 渗透氧化条件下,经历 38 787 a 有效氧化缓冲容量才能被耗尽,在此期间内污泥屏障可以保持对重金属的固定效果.

参考文献:

[1] 张虎元,王宝,董兴玲,等. 污泥用作渗透性反应壁填料的可行性 [J]. 环境科学,2010, 31(5): 1280-1286.

[2] Wang B, Zhang H, Fan Z, et al. Compacted sewage sludge as a barrier for tailing impoundment [J]. Environ Earth Sci, 2010, 61:931-937.

[3] Johnson D B, Hallberg K B. Acid mine drainage remediation options: a review [J]. Sci Total Environ, 2005, 338(1-2): 3-14.

[4] Jessberger H L, Heibroek G. Development of a safety concept for landfill liner systems [A]. In: August H, Holzohner U, Meggyes T. Advanced Landfill Liner Systems [C]. London: Thomas Telford, 1997. 101-109.

- [5] Benson C H, Daniel D E. Minimum Thickness of Compacted Soil Liners: I. Stochastic Models [J]. J Geotech Eng, 1994, **120** (1): 129-172.
- [6] Shackelford C D, Benson C H, Katsumi T, *et al.* Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standards liquids [J]. Geotext Geomembranes, 2000, **18**: 133-161.
- [7] Lake C B, Rowe R K. Diffusion of sodium and chloride through geosynthetic clay liners [J]. Geotext Geomembranes, 2000, **18** (2-4): 103-131.
- [8] Shackelford C D. Reactive nature of passive containment barriers [A]. In: 14th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering [C]. Hamburg, Germany: Balkema, 1999. 2535-2536.
- [9] Shackelford C D, Jefferis S A. Geoenvironmental engineering for in situ remediation [A]. In: International Conference on Geotechnical and Geoenvironmental Engineering [C]. Melbourne, Australia: Technomic Publ Co, Inc, Lancaster, PA, 2000. 121-185.
- [10] Dennis M L, Turner J P. Hydraulic conductivity of compacted soil treated with biofilm [J]. J Geotech Geoenviron Eng, 1998, **124**(2): 120-127.
- [11] Shackelford C D, Lee J. The destructive role of diffusion on clay membrane behavior [J]. Clays Clay Miner, 2003, **51**(2): 187-197.
- [12] Shackelford C D, Nelson J D. Geoenvironmental design considerations for tailings dams [A]. In: Proceedings, International Symposium on Seismic and Environmental Aspects of Dams Design: Earth, Concrete and Tailings Dams [C]. Santiago, Chile: Sociedad Chilena de Geotecnia, 1996. 131-187.
- [13] Palmer B G, Edil T B, Benson C H. Liners for waste containment constructed with class F and class C fly ashes [J]. J Hazard Mater, 2000, **76**(2-3): 193-216.
- [14] Quiroz J D, Zimmie T F, Rosenth B D. Field hydraulic conductivity of a paper mill sludge hydraulic barrier using two stage borehole tests [A]. In: Salminen R. International conference on practical applications in environmental geotechnology ecogeo 2000 [C]. Helsinki, Finland: Geological Survey of Finland, 2001. 39-45.
- [15] Zagury G J, Kulnieks V I, Neculita C M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment [J]. Chemosphere, 2006, **64**: 944-954.
- [16] Barcelona M J, Holm T R. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids [J]. Environ Sci Technol, 1991, **25**: 1565-1572.
- [17] Xu X, Thomson N R. Estimation of the maximum consumption of permanganate by aquifer solids using a modified chemical oxygen demand test [J]. J Environ Eng, 2008, **134**(5): 353-361.
- [18] Schüring J, Schulz H D, Fischer W R, *et al.* Redox: Fundamentals, Processes and Measuring Techniques [M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 189-202.
- [19] Madari B, Micheli E, Johnston C T, *et al.* Long term effects of tillage on the composition of soil organic matter: spectroscopic characterization [J]. Agrokemiaes Talajtan, 1997, **46**: 127-134.
- [20] Kamon M, Zhang H, Katsumi T. Redox effects on heavy metal attenuation in landfill clay liner [J]. Soils and Foundations, JGS, 2002, **42**(3): 115-127.
- [21] Allen H E. Metal Contaminated Aquatic Sediments [M]. Michigan: Ann Arbor Press, 1995. 149-167.
- [22] Connell W E, Patrick W H. Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and pH [J]. Science, 1968, **159**: 86-87.
- [23] Meyer-Reil L A. Benthic response to sedimentation events during autumn to spring at a shallow water station in the Western Kiel Bight. II. Analysis of benthic bacterial populations [J]. Mar Biol, 1983, **77**: 247-256.
- [24] Lazzaretti-Ulmer M A, Hanselmann K W. Seasonal variation of the microbially regulated buffering capacity at sediment-water interfaces in a freshwater lake [J]. Aquat Sci, 1999, **61**: 59-74.
- [25] Calmano W, Hong J, Forstner U. Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe River [A]. In: Alpers C N, Blowes D W. Environmental geochemistry of sulfide oxidation [C]. Washington DC: American Chemical Society, 1994. 298-321.
- [26] Sarmiento A M, Olías M, Nieto J M, *et al.* Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage [J]. Sci Total Environ, 2009, **407**: 2051-2062.