

酸缓冲容量对污泥屏障重金属再溶出控制研究

张虎元¹, 鞠圆圆², 范志明², 王宝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:借助污泥中的厌氧微生物活动, 污泥屏障可用来固定尾矿堆场的重金属. 针对尾矿风化淋滤形成的酸性采矿废水 (acid mine drainage, AMD) 与污泥屏障相互作用, 可能会引起已固定重金属再次溶出问题, 通过酸滴定实验, 研究了不同厌氧培养时间的污泥悬液的酸缓冲容量及其对重金属再溶出的影响. 结果表明, 污泥悬液酸缓冲容量与悬液固液比成正比, 并随着厌氧还原程度的加深而增加. 碳酸盐缓冲体系和有机质缓冲体系对污泥悬液酸缓冲有重要意义. 酸滴定实验发现, 随着 pH 降至 6.2 以下, 重金属 Zn、Pb 和 Cu 开始快速溶解释放, 且释放量符合 $Zn > Cu > Pb$. 基于实验结果, 建立了污泥屏障在 AMD 渗透条件下酸缓冲容量消耗的数学模型. 模拟计算结果表明, 对于厚度 2.0 m 的污泥屏障, 即使在 10.0 m 水头的 AMD 渗透酸化条件下, 有效酸缓冲容量经历 666 a 之后才能被耗尽, 在此时间内污泥屏障具备对重金属的生物化学固定能力.

关键词:酸性采矿废水; 污泥屏障; 酸缓冲容量; 重金属

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-2956-09

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

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

(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: Employing the anaerobic activities of microorganisms, sewage sludge can be used as a barrier to immobilize the heavy metals leached from tailings. Due to the interactions between sewage sludge barrier and acid mine drainage (AMD), it is possible that the heavy metals that have been immobilized previously might be released out. The acid buffering capacity (ABC) of sewage sludge suspensions with various anaerobic incubation time and the effect of ABC on the mobility of heavy metals were investigated by acid titration tests. Test results showed that ABC of sewage sludge suspensions was increased with the solid-liquid ratio of the suspensions and the anaerobic incubation time, and that carbonate and organics play an important role in acid buffer of sewage sludge suspensions. During the acid titration test, Zn, Pb and Cu were released out obviously following the order of $Zn > Cu > Pb$ as pH was decreased less than 6.2. A mathematical model was established to predict the ABC consumption of the sewage sludge barrier under AMD penetration condition. The simulation results showed that a sewage sludge barrier with 2.0 m thickness, even undergoing 666-years acidification by AMD under 10.0 m water head, can maintain a condition of $pH \geq 6.2$ and, therefore, keep immobilize the heavy metals of AMD in the barrier.

Key words: acid mine drainage (AMD); sewage sludge barrier; acid buffer capacity (ABC); heavy metals

我国堆积尾矿总量达 50 余亿 t, 且每年以 4~5 亿 t 的排放量递增, 仅选矿后的尾矿废弃物排放量就占工业固体废弃物的 40% 左右^[1]. 尾矿在露天堆放的过程中所含的硫化矿物不断地被氧化、淋滤, 产生大量的渗滤液, 即酸性采矿废水 (acid mine drainage, AMD). 酸性采矿废水的 pH 极低且含有大量的重金属, 如 Zn、Pb、Cu 等, 对尾矿堆场周边的土壤和地下水环境构成严重威胁.

为了有效控制尾矿堆场的重金属污染, 笔者等提出了污泥屏障的构想^[2]. 一方面, 位于尾矿下部的污泥经过固结之后, 渗透系数可以降低到 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ 以下, 担当底部屏障的角色, 通过减少 AMD 渗流量控制金属污染物的迁移. 另一方面, 污泥具有丰富的有机质和微生物, 强烈的吸附作用和

厌氧还原作用能够实现对重金属离子的固定. 在硫酸盐还原反应发生之前, 污泥可以通过吸附、碳酸盐和氢氧化物沉淀以及 Fe-Mn 氧化物共沉淀等机制实现对重金属离子的固定. 硫酸盐还原反应开始以后, 还可通过微生物厌氧呼吸导致的还原作用实现对金属离子的固定. 特别是在厌氧条件下, 硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacterial, SRB) 代谢氧化有机物, 通过电子传递体系将氧化有机物产生的电子传递给硫酸盐, 使硫酸盐还原产生 H_2S . 而 H_2S 可以与酸性采矿废水中的重金属离子反应生成金属硫化

收稿日期: 2009-12-07; 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

物沉淀,达到固定重金属的目的^[3].

图 1 是金属活动性与环境 Eh-pH 的关系. 可以看出,pH 值与氧化还原电位(Eh)同时影响金属的活动性. 一般来说,还原环境倾向于降低绝大多数重金属的活动性;而在相同的 Eh 条件下,pH 对金属活动性的影响更为显著^[4]. 图 1 同时还给出了典型酸性采矿废水和实验所用污泥的 Eh-pH 条件. 由于 AMD 具有很低的 pH 值,会反过来加速尾矿中重金属的溶出. 这已经被静态浸提实验^[5]、渗透柱动态溶滤实验^[6]和酸性中和容量实验^[7]所证实. 类似地,AMD 与污泥屏障相互作用时,必然会逐渐消耗污泥的碱度,导致污泥从中性向酸性转化. 而污泥屏障在原有还原条件下固定的重金属,可能会在酸化过程中二次溶出. 显而易见,污泥屏障应当具备足够的酸缓冲容量,才能够抑制 pH 降低引起的重金属二次溶出问题. 关于土-水体系的酸缓冲容量研究,主要见于天然或污染含水层^[8]、污染沉积物^[9]、垃圾焚烧灰^[10]、垃圾填埋场^[11]. 而关于污泥酸缓冲容量的研究很少^[12]. 本研究通过酸滴定实验实测了污泥的酸缓冲容量,并确定污泥中重金属溶出与 pH 之间的定量关系. 基于达西定律及酸碱中和反应原理,试图建立污泥屏障重金属溶出的数学模型,从酸缓冲容量消耗的角度预测污泥屏障对重金属的固定时效.

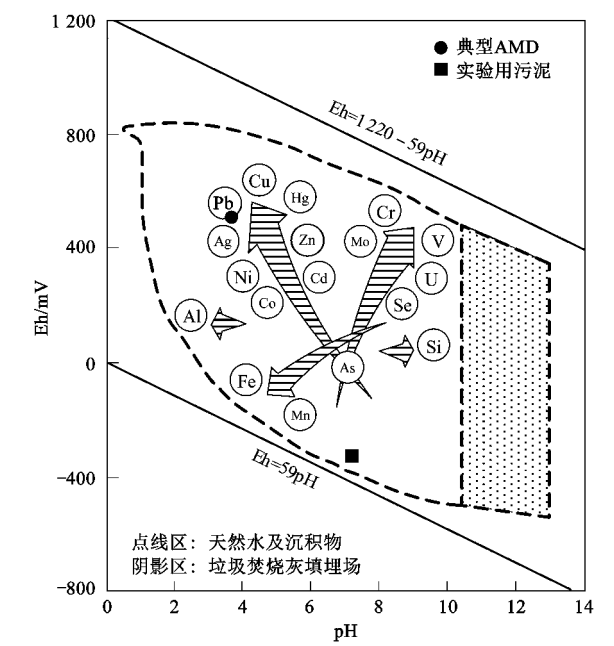


图 1 金属活动性增加趋势与环境 Eh-pH 的关系
Fig. 1 Relationship between increasing activities of heavy metals with Eh-pH conditions

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验中所用的污泥为兰州大学污水处理厂所产生的生活污水污泥. 污泥取样后立即测定其基本性质(表 1). 将污泥置于室内自然风干,并过筛,去除其中的树叶等杂物,配置成污泥悬液后进行厌氧培养,供酸滴定实验使用.

表 1 污泥的基本性质			
Table 1 Basic characteristics of sewage sludge used			
指标	数值	测试方法	
风干含水量 $\omega/\%$	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

将干化处理的污泥与蒸馏水按照 1:20、1:10 和 1:5 的质量比(称之为固液比)混合,并分别加入 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 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 CuCl_2 强化目标重金属浓度(见表 2). 将混合样曝氮气 30 min 后密封振荡 24 h,配置成污泥悬液,依次标记为 1、2 和 3. 在黑暗处 25℃ 恒温水浴静置,厌氧培养至不同的还原状态待用.

当厌氧培养时间到达 5、25、50 d 时,分别从污泥悬液 1、2 和 3 中提取 120 mL 悬液,依次编号为 Q_{i-5} 、 Q_{i-25} 和 Q_{i-50} (其中, i 为污泥悬液编号). 表 2 列出了用于滴定实验的悬液样本特征. 在厌氧培养箱内(885-AC Anaerobic Chambers, PLAS&LABS),以浓度为 0.2 mol/L 的 HCl 溶液作为滴定溶液,使用自动滴定仪(702 SM Titrino, Metrohm),在氮气保护的条件下对污泥悬液进行酸滴定实验. 酸滴定实验采用 pH 多终点分阶段连续滴定法. 依次设置 5 个不同的滴定终点,即 pH 为 7、6、5、4、3. 酸的滴加采用等时定量滴定法,每隔 1 min 滴加酸 0.3 mL. 到达特定的 pH 滴定终点时,测定污泥悬液的 pH、氧化还原电位(Eh)和电导率(EC),用注射器取出 10 mL 污泥悬液,供化学分析使用;剩余的污泥悬液继续进行下一阶段的滴定. 不断重复该步骤,直至到达 pH = 3,结束整个酸滴定过程. 在每个滴定终点处抽取

的污泥悬液使用离心机(TDL-5A, 上海中科生物医学高科技开发有限公司),以4 500 r/min的速度旋转离心 20 min,取上层清液用 0.45 μm 有机微孔过滤头过滤. 过滤后的溶液分成 2 份,一份使用原子吸收

分光光度计(日本日立,180-80, Hitachi)测量目标重金属(Zn、Pb 和 Cu)浓度,另一份溶液用离子色谱仪(ICS-2500, Diones)测定主要阴阳离子(F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)浓度.

表 2 污泥悬液的厌氧培养条件

污泥悬液	试样编号			固液比	营养物质浓度/ mg·L ⁻¹		初始 pH	初始 Eh/mV	重金属强化浓度/mg·L ⁻¹		
	培养 5 d	培养 25 d	培养 50 d		CH ₃ COONa	NH ₄ H ₂ PO ₄			ZnCl ₂	Pb(NO ₃) ₂	CuCl ₂
1	Q ₁₋₅	Q ₁₋₂₅	Q ₁₋₅₀	1:20	1 000	100	6.89	162	500	500	500
2	Q ₂₋₅	Q ₂₋₂₅	Q ₂₋₅₀	1:10	1 000	100	7.08	-12	500	500	500
3	Q ₃₋₅	Q ₃₋₂₅	Q ₃₋₅₀	1:5	1 000	100	7.17	-44	500	500	500

2 结果与讨论

2.1 污泥悬液的酸缓冲性能

溶液化学中,缓冲容量(buffer capacity)β是指溶液抑制强酸或强碱加入引起的 pH 变化的能力. 一般将 β 表述为溶液每改变一个单位 pH 值时,所需一定浓度的强碱 c_B(OH⁻¹),或强酸 c_A(H⁺)的量^[13]:

β = \frac{dc_B}{dpH} = - \frac{dc_A}{dpH} \tag{1}

酸缓冲容量(acid buffer capacity, ABC)是指溶液抑制酸化的能力,可以用降低到特定 pH 值所需要酸的量来描述^[11]. 习惯上,将 pH 降低到中性(即 pH = 7)所需要酸的量,称之为酸中和容量(acid neutralizing capacity, ANC). 考虑到 AMD 的 pH 很低,AMD 与污泥屏障作用时有可能使污泥的 pH 值降低到 7 以下,所以本研究采用更为宽泛的酸缓冲容量(ABC)一词.

在土-水体系中,存在着溶液和土颗粒两相物质. 溶液中含有两性有机质及强碱弱酸盐类物质,对酸具有缓冲能力. 土颗粒主要由黏土矿物、金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐等组成,也具有酸缓冲能力^[14]. 这些酸缓冲性物质具有不同的中性点. 土-水体系的酸缓冲性能可以简单地解释为:向土悬液体系滴加酸即增加 H⁺时,H⁺首先与中性点较高的碱性物质反应. 该反应过程中,酸的加入并没有降低体系的 pH,即土-水体系表现出酸缓冲能力. 当中性点较高的碱性物质被消耗之后,继续滴加的酸才会引起体系的 pH 降低. 当新滴加的酸与中性点较低的碱性物质反应时,体系的 pH 再次保持不变,从而表现出新的酸缓冲能力.

区别于土-水体系,污泥悬液体系中存在的蛋白质和挥发性脂肪酸等有机质,具有酸缓冲能力. 据

此,笔者提出污泥悬液体系理想的酸缓冲过程(图 2). 酸加入时首先与碳酸盐类物质发生溶解反应(pH > 6.2),体系的 pH 基本保持不变. 一旦碳酸盐耗尽,增加的质子(H⁺)将发生阳离子交换反应(5.5 ≤ pH < 6.2),取代交换点上的盐基阳离子(Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺). 随后增加的 H⁺会与体系中的蛋白质和挥发性脂肪酸等有机质发生反应,以抑制 pH 的降低(4.2 ≤ pH < 5.5)^[15,16]. 进一步增加的 H⁺会导致体系中铝氢氧化物的溶解反应(3.8 ≤ pH < 4.2),最后导致铁氢氧化物溶解反应(pH < 3.8)^[17]. 这些反应会缓冲系统的 pH 接近于 3. 据此 pH 特征,可以将污泥悬液体系的酸缓冲机制简单划分为碳酸盐溶解、阳离子交换、有机质缓冲、铝氢氧化物溶解和铁氢氧化物溶解 5 个阶段(如表 3). 此外,将污泥悬液滴定至 pH = 3 时单位质量污泥所消耗的酸物质的量,定义为污泥悬液的酸缓冲容量(单位为 mol/kg).

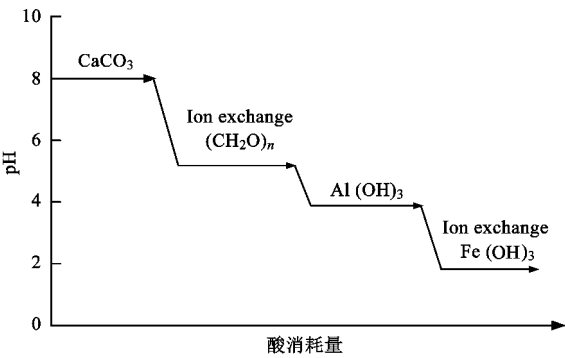


图 2 污泥悬液体系的理想酸缓冲过程示意

Fig.2 Schematic curve of acid buffer processes in sewage sludge suspensions system

图 3 是不同固液比的污泥悬液的酸滴定曲线,表 4 列出了各悬液的酸滴定实验特征值. 试样 Q₁₋₅、Q₂₋₅、Q₃₋₅具有相同的厌氧培养时间,但固液比依次

表 3 污泥-水体系酸缓冲机制分类

Table 3 Classification of acid buffer mechanism in sludge-water system					
pH 范围	$\text{pH} \geq 6.2$	$5.5 \leq \text{pH} < 6.2$	$4.2 \leq \text{pH} < 5.5$	$3.8 \leq \text{pH} < 4.2$	$\text{pH} < 3.8$
酸缓冲机制	碳酸盐溶解	阳离子交换	有机质缓冲	铝氢氧化物溶解	铁氢氧化物溶解

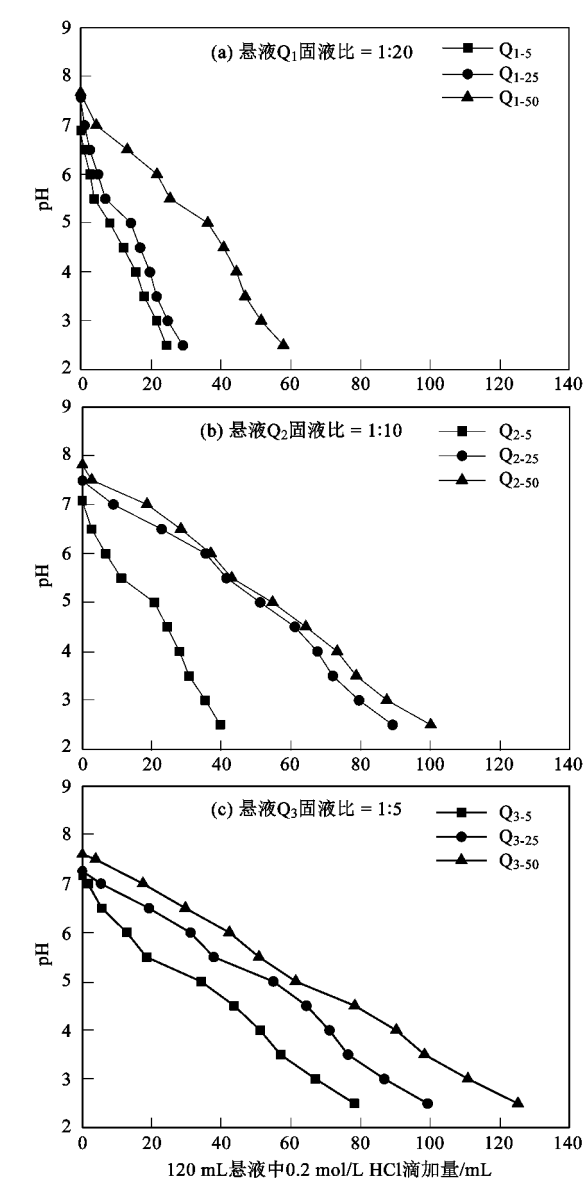


图 3 不同固液比悬液 Q₁、Q₂、Q₃ 酸滴定曲线

Fig. 3 Acid titration curves for sewage sludge suspensions Q₁, Q₂, Q₃ with various solid-liquid ratios

增大. 比较它们的酸滴定曲线可以发现,随着固液比的增大,污泥悬液降低到相同 pH 值所需酸的量也随之增大. 这是因为固液比的增大意味着污泥含量的提高,相应地,污泥中酸缓冲性物质的含量也在增加. 但分析表 4 中单位质量污泥消耗的酸用量(即 ABC)可以看出,随着固液比的增加,污泥试样 Q₁₋₅、Q₂₋₅ 和 Q₃₋₅ 的酸缓冲容量略有下降. 这是因为,随着

固液比的增加悬液中固体颗粒含量增大,土颗粒表面难以充分暴露,固体颗粒与滴加酸之间的反应不能达到完全状态. 对比 25 d 厌氧培养的试样 Q₁₋₂₅、Q₂₋₂₅、Q₃₋₂₅, 和 50 d 厌氧培养的试样 Q₁₋₅₀、Q₂₋₅₀、Q₃₋₅₀, 也存在与上述基本相同的规律. 这说明污泥中固体物质含量越高,酸缓冲能力越强,但单位干质量的酸缓冲容量略有下降.

比较固液比相同的同一组试样可以看到(表 4),随着培养时间的延长,污泥悬液的 ABC 随之增大. 例如,试样 Q₁₋₅、Q₁₋₂₅ 和 Q₁₋₅₀ 的厌氧培养时间分别是 5、25 和 50 d, ABC 分别是 0.73、0.83 和 1.73 mol/kg. 这是因为随着厌氧培养时间的延长,试样 Q₁₋₅、Q₁₋₂₅、Q₁₋₅₀ 的氧化还原电位(Eh)已由 162 mV 分别下降至 -57 mV 和 -289 mV,即污泥悬液的初始还原程度加深. 一般来说,还原过程往往伴随有 pH 的升高和碱度的增大,这是因为还原组分相对于氧化组分是碱性的^[18]. 此外,随着厌氧培养时间的延长,微生物对有机物的降解有提高碱度的趋势,在一定程度上也会提高污泥悬液的酸缓冲容量^[19]. 试样 Q₁₋₅、Q₁₋₂₅、Q₁₋₅₀ 的 ABC 增加主要来自碳酸盐溶解区间就证明了这一点. 表 4 的数据表明,其他 2 组固液比相同的试样 Q₂₋₅、Q₂₋₂₅、Q₂₋₅₀ 和试样 Q₃₋₅、Q₃₋₂₅、Q₃₋₅₀, 也表现出相似的规律,即污泥悬液初始还原程度越深,ABC 就越大,且 ABC 的增加主要来自碳酸盐含量的增加.

就污泥悬液体系而言,目前已知的酸缓冲机制主要有 5 种,即碳酸盐溶解($\text{pH} \geq 6.2$)、阳离子交换反应($5.5 \leq \text{pH} < 6.2$)、有机质缓冲($4.2 \leq \text{pH} < 5.5$)、铝氢氧化物溶解($3.8 \leq \text{pH} < 4.2$)和铁氢氧化物溶解($\text{pH} < 3.8$). 理想的酸缓冲过程应当具备图 2 所示的阶梯状特征. 本研究实测的酸缓冲曲线(图 3)较为平顺,并没有台阶状特征. 其实,Zhang 等^[11]对海相黏土衬里和 Cappuyns 等^[20]对疏浚底泥进行酸滴定实验,也得到与本研究相似的平顺曲线. 这可能是因为悬液滴定过程中,酸与固体颗粒之间的化学反应要比溶液相中离子之间的反应速度慢得多,造成了不同机制酸-碱反应区间的叠加. 为了简化分析,假定固-液酸碱反应发生在化学上所称的 pH 区间,据此将污泥悬液的酸缓冲容量依照滴定曲线分

表 4 污泥悬液酸滴定曲线的特征值
Table 4 Characteristic values of acid titration tests for sewage sludge suspensions

样号	固液比	厌氧培养时间 /d	初始 pH	初始 Eh /mV	ABC /mol·kg ⁻¹	不同酸缓冲机制所占 ABC 的百分比/%				
						碳酸盐 溶解 (pH≥6.2)	阳离子交换 (5.5≤pH<6.2)	有机质缓冲 (4.2≤pH<5.5)	铝氢氧化物溶解 (3.8≤pH<4.2)	铁氢氧化物溶解 (pH<3.8)
Q ₁₋₅	1:20	5	6.89	162	0.73	9.48	8.72	48.05	11.62	22.19
Q ₁₋₂₅	1:20	25	7.57	-57	0.83	16.41	13.57	45.02	7.85	17.17
Q ₁₋₅₀	1:20	50	7.68	-289	1.73	35.66	13.56	34.21	4.86	11.77
Q ₂₋₅	1:10	5	7.08	-12	0.59	14.50	16.95	44.04	6.88	17.54
Q ₂₋₂₅	1:10	25	7.49	-292	1.32	38.27	14.21	29.55	5.49	12.78
Q ₂₋₅₀	1:10	50	7.82	-425	1.46	38.28	12.24	29.14	6.72	13.53
Q ₃₋₅	1:5	5	7.17	-44	0.56	14.97	13.05	43.91	8.25	19.94
Q ₃₋₂₅	1:5	25	7.26	-295	0.72	30.29	12.96	35.37	5.82	15.56
Q ₃₋₅₀	1:5	50	7.61	-431	0.92	33.84	12.03	31.52	7.31	15.30

解到各自的区间(表4).从表4可知,还原性污泥悬液的ABC主要来源于碳酸盐溶解和有机质缓冲,其次来源于铁氢氧化物溶解、阳离子交换反应和铝氢氧化物溶解.

综合以上结果分析,随着厌氧培养时间的延长,污泥的酸缓冲容量持续增加,即具有更强的酸缓冲能力来抵御外界环境变化引起的酸化进程.显然,污泥屏障具有的强烈还原状态,对有效抑制重金属的再溶出是有益的.

2.2 污泥酸化过程中重金属释放特征

沉积物中的重金属元素,一般按照活性大小分为5种不同的化学形态:水溶及可交换态、碳酸盐结合态、有机物及硫化物结合态、Fe-Mn氧化物结合态和残留态^[21].沉积物中重金属的释放率与重金属在沉积物中的赋存状态有关.许多研究表明,重金属从沉积物中释放的机制主要为溶解作用、离子交换作用和解吸作用^[9].

在酸滴定过程中,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ABC的关系.为了避免滴定搅拌过程中空气引起污泥悬液的氧化及CO₂对悬液pH的影响,特别将滴定系统置于厌氧培养箱中,利用氮气进行保护.图4为试样Q₁₋₅、Q₁₋₂₅、Q₁₋₅₀在酸滴定中Zn、Pb和Cu的变化情况.污泥悬液制备过程中尽管将500 mg·L⁻¹的Zn²⁺、Pb²⁺和Cu²⁺加入到混合样中,但由于碳酸盐沉淀、氧化物及氢氧化物沉淀的形成,Fe-Mn氧化物的吸附与共沉淀,土壤颗粒、有机质颗粒等的吸附作用,金属硫化物沉淀的形成等机制,滴定初期(pH=7)实测的重金属浓度很低.也就是说,为强化而加入的重金属离子在厌氧培养阶段已经得到固定.这

与Kamon等^[22]的研究结果相似.

从图4可以看出,酸滴定实验过程中,随着酸的加入(即pH的降低),试样Q₁₋₅、Q₁₋₂₅和Q₁₋₅₀中Zn、Pb和Cu的释放量都呈增加趋势.重金属离子在酸性条件下的释放可以用图2和表3的反应机制给予解释.随着初始厌氧培养时间的延长,试样Q₁₋₅、Q₁₋₂₅、Q₁₋₅₀中Zn和Cu的释放量依次降低.这是因为随着还原程度的加深,重金属的赋存形态发生了变化.经过5 d、25 d和50 d的厌氧培养后,试样Q₁₋₅、Q₁₋₂₅、Q₁₋₅₀的Eh已分别下降到162 mV、-57 mV和-289 mV.Eh一旦低于-150 mV,硫酸盐还原过程将会发生^[23],进而会形成难溶的重金属硫化物.图5给出了初始厌氧培养50 d时,试样Q₁₋₅₀、Q₂₋₅₀和Q₃₋₅₀在酸滴定过程中重金属的释放情况.对比图5可以看出,酸化过程中,Zn的释放要比Pb和Cu明显;反过来,也可以认为悬液经历了更长时间的厌氧培养之后,Pb和Cu的固定效果比Zn明显.

土-水体系中重金属的释放,不仅与重金属的活动性有关,还与土颗粒的物理、化学及矿物特征有关.从图4可以看出,随着酸的加入,污泥悬液中不同重金属开始溶出的临界pH稍有差别.对于Zn而言[图4(a)],当酸度降低至pH=7时,Zn开始有少量溶出;当pH=6时,Zn的释放量开始快速增加.对于Pb而言[图4(b)],当酸度降低至pH=6时,Pb开始有少量溶出;当pH=5时Pb的释放量开始快速增加.对于Cu而言[图4(c)],当酸度降低至pH=7时,Cu开始有少量溶出;当pH=5时Cu的释放量开始快速增加.重金属在酸化过程中的释放量符合Zn>Cu>Pb.Co^z^[24]及Singh^[25]等的研究结果与本结论相似.

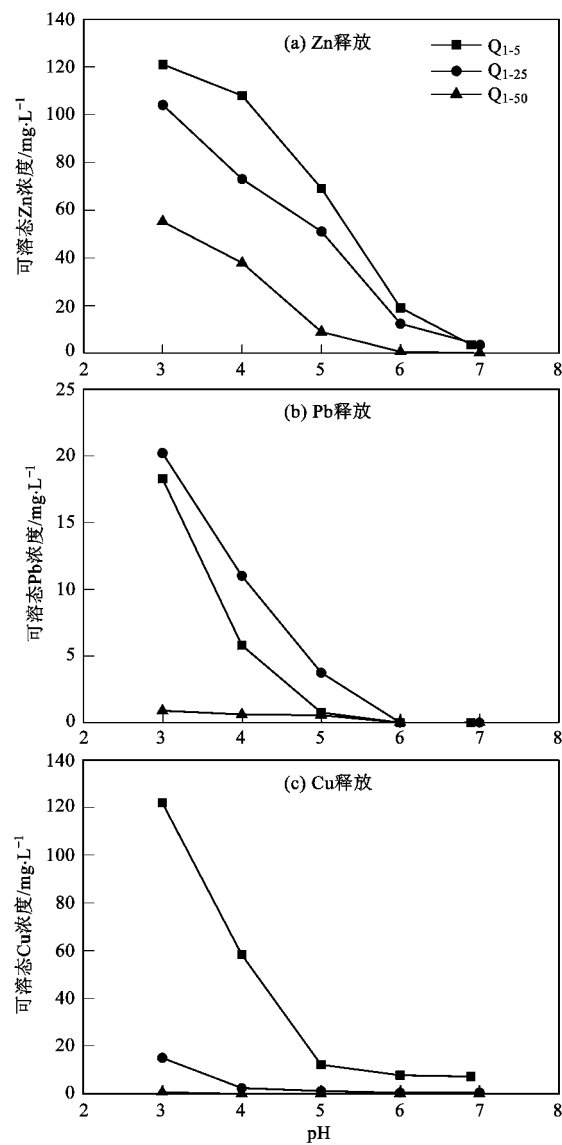


图4 试样Q₁在酸滴定过程中Zn、Pb和Cu的释放情况

Fig. 4 Release of Zn, Pb and Cu from sample Q₁ in acid titration tests

从污染控制的角度,为了安全,可以设定如下判断依据:当污泥酸化至 pH = 6.2 时,实验的 3 种重金属开始快速溶出. 据此可以把 pH = 6.2 之前单位质量污泥所消耗酸物质的量定义为污泥的有效酸缓冲容量(单位为 mol/kg). 换言之,只有当有效酸缓冲容量被消耗完之后,污泥中的重金属才会开始快速溶出. 由表 3 可知, pH ≥ 6.2 时污泥的有效酸缓冲容量主要来自碳酸盐溶解. 由表 4 可知, 试样 Q₁₋₅₀、Q₂₋₅₀ 和 Q₃₋₅₀ 当 pH ≥ 6.2 在碳酸盐溶解区间所具有的酸缓冲容量占总容量的 35.66%、38.28% 和 33.84%, 据此计算, 3 组试样的有效酸缓冲容量分别为 0.62、0.56 和 0.31 mol/kg.

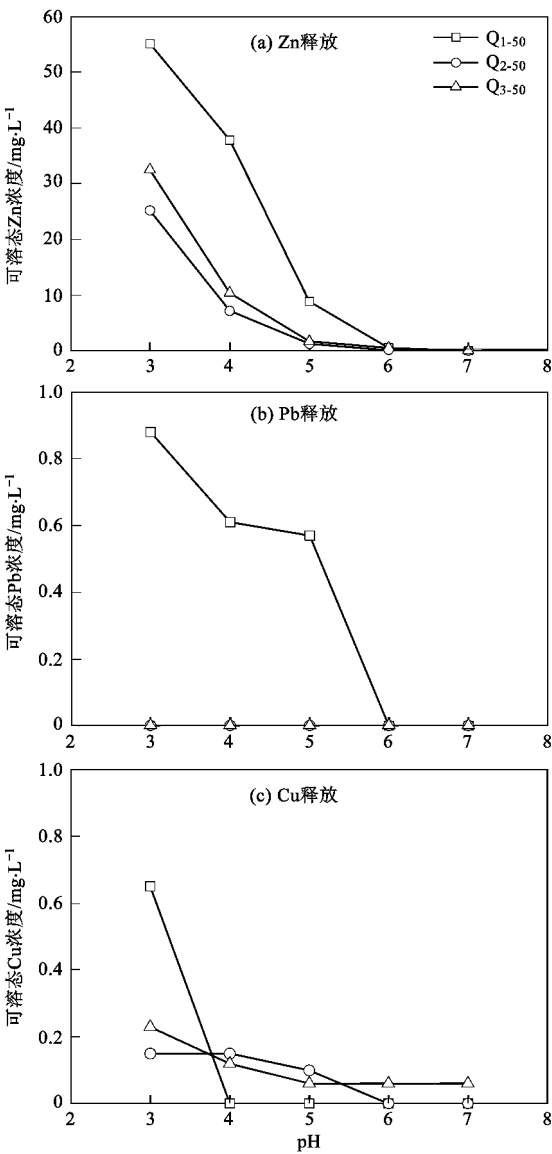


图5 试样Q₁、Q₂、Q₃在酸滴定过程中

Zn、Pb和Cu的释放情况

Fig. 5 Release of Zn, Pb and Cu from samples Q₁, Q₂ and Q₃ in acid titration tests

3 污泥屏障酸化过程中重金属的溶出模型

尾矿中硫化矿物氧化产生的 AMD 渗滤液, 具有较低的 pH 值. AMD 渗滤液向下迁移与尾矿堆场底部的污泥屏障发生酸碱反应, 会导致污泥酸化, 该反应模式可以简化成图 6 的形式. 污泥酸化, 会使污泥屏障在原有还原条件下固定的重金属再次溶出. 由此可见, 污泥屏障的酸缓冲容量是控制污泥屏障 pH 值变化, 继而决定重金属释放的关键因素. 酸滴定实验结果说明, 只有当污泥悬液的 pH < 6.2 时, 污泥中的重金属才开始明显溶出. 根据酸碱中和原

理,只有当足够的 AMD 渗滤液通过污泥屏障,消耗完污泥屏障有效酸缓冲容量之后,渗出液的 pH 才会降低到 6.2 以下,重金属才会溶出。

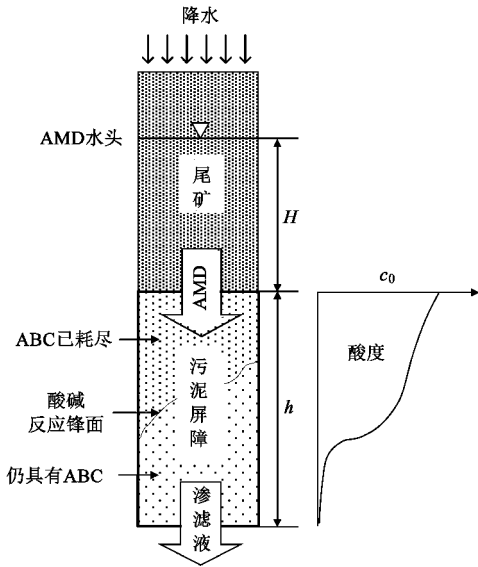


图 6 尾矿堆场污泥屏障中酸碱反应锋面和酸度剖面
Fig. 6 An acid-base front and acidity concentration profile in a sewage sludge liner at tailing impoundment

对于垂直流线方向的单位截面污泥屏障而言,此临界条件应满足:

$$\sum (ABC)_{act} = \sum Acidity \quad (2)$$

式中, $\sum (ABC)_{act}$: 厚度为 h 的单位截面污泥屏障所具有的有效酸缓冲容量之和 (mol); $\sum Acidity$: 时间 t 内穿透单位截面污泥屏障的 AMD 所含酸的总量 (mol)。

酸滴定实验测定有效缓冲容量,是在污泥悬液状态下完成的. 在污泥悬液中,固体物质充分分散,酸缓冲容量得到最大限度的发挥. 相反,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现出酸缓冲能力. 为了考虑这种差别,引入岩土工程孔隙度(n)的概念,对“污泥悬液”的有效酸缓冲容量进行修正,得到“污泥屏障”的有效酸缓冲容量,即:

$$\sum (ABC)_{act} = S\gamma_d hn(ABC)_{act} \quad (3)$$

式中, γ_d 为污泥屏障的干密度 (g/cm^3); h 为污泥屏障的厚度 (m); n 为污泥屏障的孔隙度; $(ABC)_{act}$ 为悬液法测定的单位质量污泥在 $\text{pH} \geq 6.2$ 之前具有的有效酸缓冲容量 (mol/kg); S 为污泥屏障单位截面面积,即 (1 m^2).

关于渗流通过污泥屏障的 AMD 溶液所具有的酸性物质的量,根据定义,应为:

$$\sum Acidity = qStc_0 \quad (4)$$

式中, q 为 AMD 的渗流流量 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]; c_0 为 AMD 中的酸性物质的含量 (mol/L), 由于 AMD 中主要的酸性物质为尾矿中硫化矿物氧化产生的酸, 因此 c_0 根据文献 [26], 取 AMD 中酸的浓度 (mol/L); t 为渗流时间 (s)。

假定 AMD 渗透液在污泥屏障中的渗流过程满足达西定律,则:

$$q = ik = kH/h \quad (5)$$

式中, i 为渗流水力坡度; k 为污泥屏障的渗透系数 (cm/s); H 为施加在污泥屏障上的 AMD 水头高度 (m); h 为污泥屏障的厚度 (m)。

根据式 (2) ~ (5) 可以得到:

$$t = \frac{\gamma_d n (ABC)_{act} h^2}{kc_0 H} \quad (6)$$

室内岩土力学试验表明,当固结压力为 300 kPa 时,污泥的干密度 $\gamma_d = 1.05 \text{ g}/\text{cm}^3$,污泥屏障的孔隙度 $n = 0.47$,污泥的渗透系数 $k = 6.34 \times 10^{-9} \text{ cm}/\text{s}$,参考文献 [26] 取 $c_0 = 4.6 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{L}$, $(ABC)_{act}$ 取试样 Q_{1-50} 、 Q_{2-50} 和 Q_{3-50} 的有效酸缓冲容量中的最小值,即 $(ABC)_{act} = 0.31 \text{ mol}/\text{kg}$. 将以上数值代入式 (6),得到:

$$t = 1.66 \times 10^3 \times h^2/H \quad (7)$$

该式的意义是,在 AMD 渗流条件下污泥屏障中碱性物质溶解,导致 pH 值降低到 6.2 以下,重金属开始明显释放的时间界线,其中 t 的单位是 a。

图 7 给出了污泥屏障有效酸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,污泥屏障有效酸缓冲容量耗尽所需时间

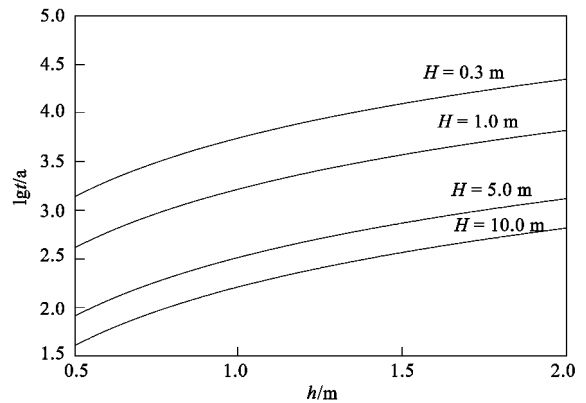


图 7 污泥屏障有效酸缓冲容量耗尽所需时间与屏障厚度及 AMD 水头的关系

Fig. 7 Effective acid buffer capacity depletion time vs sewage sludge thickness and AMD head

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。

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(暂称为“严格包封尾矿堆”), 不仅具有最终盖层, 底部衬里的最小厚度 $h = 2.0$ 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 $H = 0.3$ m。如果采用顶部无盖层处置库方案(暂称为“标准尾矿库”), $h = 2.0$ m 维持不变, 可假定 AMD 水头高度为 $H = 10.0$ m。假定处置库衬里厚度减少到 $h = 0.5$ m(暂称为“简易尾矿库”), 可假定 AMD 水头高度 $H = 10.0$ 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, 有效酸缓冲容量耗尽所需的时间分别是 22 184、666 和 42 a。因此, 污泥屏障应用于尾矿堆场, 可参考酸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。

4 结论

(1) 污泥悬液酸缓冲容量与悬液固液比成正比, 随着厌氧还原程度的加深而增加。碳酸盐和有机质体系对污泥悬液酸缓冲的贡献最大。

(2) 污泥悬液在酸滴定过程中, 随着 pH 降到 6.2 以下时, 重金属 Zn、Pb 和 Cu 开始快速溶解释放, 释放量次序是 $Zn > Cu > Pb$ 。

(3) 建立了尾矿堆场污泥屏障的酸缓冲容量消耗模型。模拟计算结果表明, 厚度 2.0 m 的污泥屏障, 即使在 10.0 m 水头的 AMD 渗透酸化条件下, 有效酸缓冲容量需要经历 666 a 才能被耗尽, 在此时间内污泥屏障可以保持对重金属的固定效果。

参考文献:

- [1] 何哲祥, 田守祥, 随利军. 矿山尾矿排放现状与处置的有效途径[J]. 采矿技术, 2008, **8**(3): 78-83.
- [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] Tuttle J H, Dugan P R, Randles C I. Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure [J]. Appl Environ Microb, 1969, **17**(2): 297-302.
- [4] Van der Sloot H A, Heasman L, Quevauviller P. Harmonization of leaching/extraction tests [M]. Amsterdam: Elsevier, 1997. 1-261.
- [5] Doye I, Duchesne J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests [J]. Appl Geochem, 2003, **18**(8): 1197-1213.
- [6] Al-Abed S R, Jegadeesan G, Purandare J, *et al.* Leaching behavior of mineral processing waste: Comparison of batch and column investigation [J]. J Hazard Mater, 2008, **153**(3): 1088-1092.
- [7] Saria L, Shimaoka T, Miyawaki K. Leaching of heavy metals in acid mine drainage [J]. Waste Manage Res, 2006, **24**(2): 134-140.
- [8] Hemond H F. Acid neutralizing capacity, alkalinity, and acid-base status of natural waters containing organic acids [J]. Environ Sci Technol, 1990, **24**(10): 1486-1489.
- [9] Calmano W, Hong J, Forstner U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential [J]. Water Sci Technol, 1993, **28**(8-9): 223-235.
- [10] Johnson C A, Brandenberger S, Baccini P. Acid neutralization capacity of municipal waste incinerator bottom ash [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**(1): 142-147.
- [11] Zhang H, Kamon M, Katsumi T. Effect of acid buffering capacity on the long-term mobility of heavy metals in clay liner [J]. Soils Found, 2004, **44**(6): 111-120.
- [12] Zhang H, Wang B, Dong X, *et al.* Leachability of heavy metals from solidified sludge [J]. Science in China (Series E): Technological Science, 2009, **7**(52): 1906-1912.
- [13] Stumm W, Morgan J J, Drever J I. Aquatic Chemistry [M]. New York: Wiley-Interscience Publication, 1996. 134-147.
- [14] Yong R N, Mohamed A M O, Warkentin B P. Principles of contaminant transport in soils [M]. Montreal: Elsevier Science Publishers, 1992. 32-162.
- [15] 王华, 卢培利, 艾海男, 等. 挥发性脂肪酸的滴定测量方法进展[J]. 环境科学与技术, 2008, **31**(2): 47-50.
- [16] 赵顺顺, 孟范平. 剩余污泥蛋白质作为动物饲料添加剂的营养性和安全性分析[J]. 中国饲料, 2008, **15**: 35-38.
- [17] Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits [J]. Sci Total Environ, 2000, **250**(1-3): 101-121.
- [18] Bourg A C M, Loch J P G. Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions [A]. In: Salomons W, Stigliani W M (eds). Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 87-102.
- [19] 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**(1): 59-74.
- [20] Cappuyns V, Swennen R, Verhulst J. Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilization of trace metals from land-disposed dredged sediments [J]. Sci Total Environ, 2004, **333**(1-3): 233-247.
- [21] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation particulate trace metals [J]. Anal Chem, 1979, **51**(7): 844-851.
- [22] Kamon M, Zhang H, Katsumi T. Redox effects on heavy metal attenuation in landfill clay liner [J]. Soils Found, 2002, **42**(3): 115-126.

- [23] Connell W E, Patrick W H. Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and pH [J]. *Science*, 1968, **159**(3810): 86-87.
- [24] Coz A, Andrés A, Sonia S, *et al.* Environmental behavior of stabilized foundry sludge [J]. *J Hazard Mater*, 2004, **109**(1-3): 95-104.
- [25] Singh S P, Ma L Q, Tack F M G, *et al.* Trace metal leachability of land-disposed dredged sediments [J]. *J Environ Qual*, 2000, **29**(4): 1124-1132.
- [26] Benner S G, Blowes D W, Ptacek C J. A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage [J]. *J Ground Water Moni Remed*, 1997, **17**(4): 99-107.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自即日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文◎ 作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部