

参 考 文 献

- [1] Greenberg, R. R. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **12** (5), 566 (1978).
 [2] Adams, F. et al., *Atmos. Environ.*, **17**(8), 1521 (1983).
 [3] 季延安等, *环境科学*, **8**(1), 24(1987).

- [4] 杨绍晋等, *环境科学学报*, **7**(4), 411(1987).
 [5] 汪安璞等, *环境科学学报*, **1**(3), 220(1981).
 [6] 汪安璞等, *环境化学*, **2**(6), 25(1983).
 [7] Muller, J., 大气中重金属的停留时间, 环境中的重金属, 第三届国际学术会议论文选译, 52—55 页, 中国科学院环境化学研究所 (1983 年 10 月).

(收稿日期: 1987 年 9 月 8 日)

铅锌冶炼弃渣有害特征及其浸出行为研究

杨景田 苏欣捷 武庆芬 云桂春

(清华大学核能所)

铅锌弃渣是有色金属工业排出的大宗固体废物之一。其中有铅冶炼系统排铅烟花炉渣, 锌系统排锌回转窑渣。铅锌弃渣一般含有多种超过排放标准而目前又尚无成熟工艺提取的有价值稀贵金属元素。这些废渣的堆存直接影响自然景观, 并有可能对环境如土壤、水体和作物等造成危害。因此, 考察铅锌渣的有害特征, 研究其水浸出行为与规律, 对解决铅锌弃渣对环境污染, 寻求同行业固体废物的治理途径具有重要的现实意义。

一、铅锌弃渣的基本性质

1. 物理性质 包括粒度分析、比重、容重及渗透系数等(见表 1、表 2)。

2. 力学性质 包括天然坡角和内摩擦角(α) (见表 3)。

3. 弃渣物相分析 经电镜和 X-射线衍射分析表明, 铅锌两种弃渣主要系玻璃体结构, 其中铅渣有少量磁铁矿呈骸晶状分布于玻璃相内, 未见其它物相。锌渣以玻璃相为主, 夹杂有微量其它结晶相(电镜与 X-射线

表 1 弃渣粒度分析

粒度 (mm)	>20	10—20	5.0—10	2.0—5.0	0.5—2.0	<0.5
铅烟花炉渣(%)	—	3.41	2.16	21.42	51.8	21.23
锌回转窑渣(%)	8.69	15.51	22.68	32.68	17.26	3.18

表 2 弃渣比重、容重和渗透系数

渣 型	项 目 数 值	容 重 (g/cm ³)			渗透系数 (cm/s)	
	比 重 (g/cm ³)	最 大	最 小	均 值	10℃	25℃
铅烟花炉渣	3.36	1.77	1.35	1.56	0.253	0.369
锌回转窑渣	3.25	1.19	0.92	1.06	0.19	0.277

表 3 弃渣的力学性质

渣 型	项 目	天然坡角(°)	内摩擦角 α (°)
铅烟化炉渣		40—43	34—42
锌迴转窑渣		45—48	42—50

表 4 弃渣的化学组成分析

渣 型	元 素											
	含量(%)											
	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Ag	In	Ga	Si	Mg	Ca	Fe
铅烟化炉渣	0.36~0.67	0.39~0.79	1.23~3.12	0.015~0.04	0.178~0.31	0.002~0.009	0.0006~0.002	0.02~0.022	6.9~13.3	0.64~0.91	10.19~15.3	24.8~29.0
锌迴转窑渣	0.5~0.76	0.77~0.96	0.09~1.3	0.009~0.017	0.22~0.35	0.011~0.028	0.014~0.031	0.0186~0.002	7.13~9.78	0.60~0.79	6.80~9.82	28.0~32.0

衍射不易定相)以及少量合金、磁黄铁矿、闪锌矿与焦炭。

4. 弃渣的化学组成(见表 4)

二、铅锌弃渣有害特征判定

固体废物中有害物质主要是通过向水体、土壤和(或)大气释放而进入环境的。与废水废气相比,固体废物的特殊性在于,它不直接以排出总量或所含污染物质浓度(放射性除外)衡量其危害程度和环境污染之大小,而是在限定条件下,首先使固体废物中有害元素向水和(或)大气中释放,再借助对水和(或)大气施加的浓度阈值等若干合理可达的甄别标准,判定其有害特征。我国目前施行的第一个固体废物标准,即《有色金属工业固体废物污染控制标准》^[3]中规定的判定标准包括:(水)浸出毒性、腐蚀性、急性毒性及易燃易爆性。鉴于铅锌弃渣系高温烧结体和具化学惰性的特点,贮存期间不存在燃爆性,本研究仅以它们的浸出毒性、腐蚀性和急性毒性作为评判内容,同时也测定了其放射水平。

1. 浸出毒性 参照《有色金属工业固体废物浸出毒性试验方法标准》^[2]执行。从表 5 数据看出,铅锌两种弃渣的浸出液中有毒成分浓度均低于标准中规定的限值,不属于有害固体废物。

2. 腐蚀性 参照《有色金属工业固体废物腐蚀性试验方法标准》^[3]执行。按照标准中第 2.2 条规定,废渣浸泡液的 $\text{pH} > 12.5$ 或 < 2.0 的固体废物,定义为有害固体废物。从表 6 结果看出,两种弃渣浸泡液的 pH 在 8.1—9.18 之间,均认为不具有腐蚀性。

3. 放射性 参照《放射性防护规定》^[4]有关条款执行。测定项目包括弃渣中铀、钍和镭-226 含量。从表 7 测量结果看,铅锌渣中放射性物质的总比强度介于 0.195×10^{-7} — $0.358 \times 10^{-7} \text{Ci/kg}$ 之间,低于《放射性防护标准》规定的 $1 \times 10^{-7} \text{Ci/kg}$,不属于放射性固体废物。

4. 急性毒性 参照《有色金属工业固体废物急性毒性初筛试验方法标准》^[5]执行。研究选用昆明种小白鼠,体重范围 24—28g,以

表 5 铅锌弃渣浸出液有害成分分析

鉴别项目	标准规定的允许 浓度限值 (mg/L)	弃渣浸出液中有害成分 分浓度 (mg/L)	
		铅烟化炉渣	锌回转窑渣
汞及其无机化合物	0.05(按 Hg 计)	0.0039	0.0008
镉及其化合物	0.3(按 Cd 计)	0.0013	0.001
砷及其无机化合物	1.5(按 As 计)	0.00045	0.0006
六价铬化合物	1.5(按 Cr ⁶⁺ 计)	0.0015	0.0017
铅及其无机化合物	3.0(按 Pb 计)	0.01	0.011
铜及其化合物	50(按 Cu 计)	0.002	0.004
锌及其化合物	50(按 Zn 计)	0.155	0.035
镍及其化合物	25(按 Ni 计)	<0.002	<0.002
铍及其化合物	0.1(按 Be 计)	0.0004	0.0002
氟化物	50(按 F 计)	0.239	0.025

表 6 铅锌弃渣腐蚀性

渣 型	浸泡液 pH 值	标准差 (S)	判 定
铅烟化炉渣	8.1	0.1	2.0<pH<12.5
锌回转窑渣	9.18	0.105	无腐蚀性

表 7 铅锌弃渣放射性分析

渣 型	放射性物质质量 (mg/kg)			总放射性强度 ($\times 10^{-7}$ Ci/kg)
	铀 (U)	钍 (Th)	镭(²²⁶ Ra)	
铅烟化炉渣	35.6 $\pm$ 1.4	16.1 $\pm$ 1.1	9.9 $\pm$ 0.6	0.358
锌回转窑渣	11.2 $\pm$ 2.1	12.2 $\pm$ 0.9	0	0.195

表 8 动物急性毒性检验

浸 泡 液	受试动物	灌胃量 (ml)	中毒症状	死亡
铅烟化炉渣浸泡液	昆明种小白鼠	0.9—1.0	未见明显	无
锌回转窑渣浸泡液	昆明种小白鼠	0.9—1.0	中毒症状	无
自来水对照	昆明种小白鼠	0.9—1.0		无

两种渣标准浸泡液作一次性灌胃, 每组小鼠各 10 只, 雌雄各半, 灌胃量为 0.9—1.0ml/只。同时以自来水作对照组灌胃。观察记录 48h 内实验动物的死亡中毒症状。表 8 检验结果表明, 受验小鼠未呈明显中毒症状, 亦未见死亡。从急性毒性看, 两种渣皆可判为一般固体废物。

5. 铅锌弃渣有害特征综合判定 根据以上四个单项毒性试验初步判断和依照《有色

金属工业固体废物污染控制标准》中关于“凡不具有第 1.2 节所规定特征的固体废物称为一般固体废物”的条款, 综合评定结果是, 铅烟化炉渣和锌回转窑渣均为一般固体废物。

三、铅锌弃渣的动态浸出行为

如上所述, 铅锌弃渣主要是玻璃体结构。玻璃是过冷液体, 结构致密, 对金属离子有很强的固定能力, 故所包容元素的水溶性差。但在一定的水热和压力等环境因素下, 导致玻璃局部析晶, 出现反玻璃化, 包容元素会释放出来。为深入了解铅锌弃渣在环境影响因素下有害元素的浸出行为, 估价它们对环境污染的贡献, 我们采用实验室柱式模拟系统进行浸出行为研究。

1. 实验装置

$\phi 45 \times 1000$ mm 玻璃管若干, 橡皮塞上下封口, 内装渣量约 2.5kg, 采用医用注射针头由高位瓶向柱系统内注入浸出液, 定期收集浸滤液。浸出柱外缠电热丝、包石棉布, 借柱内热敏电阻和外部可控硅恒温器对温度进行控制和模拟。

2. 参数选取与模拟

考察影响弃渣有害成分浸出的主要环境参数有水温(渣层上降水形成的浸滤液温度) pH(降水酸度)和过水速度(降水强度)。本研究选择 60℃ 为高温条件模拟, 25℃ 为常温模拟; 以 pH 4.0 为酸雨条件模拟, pH 6.0 为正常降水条件模拟; 选取两个过水速度, 即在 $\phi 45$ mm 浸出柱条件下, 快速为 1.0 ml/min (相当 0.063cm/min) 和慢速 0.2ml/min (相当于 0.013cm/min)。

3. 实验方法与检测项目

采用三因素两水平正交试验 ($L_8(2^7)$) 法, 每种渣作 8 个柱次不同条件的浸出试验。浸滤水检测项目包括: Cu、Pb、Zn、Cd、As、F、pH 和电导率。

4. 不同因素水平下弃渣污染成分的浸出谱图

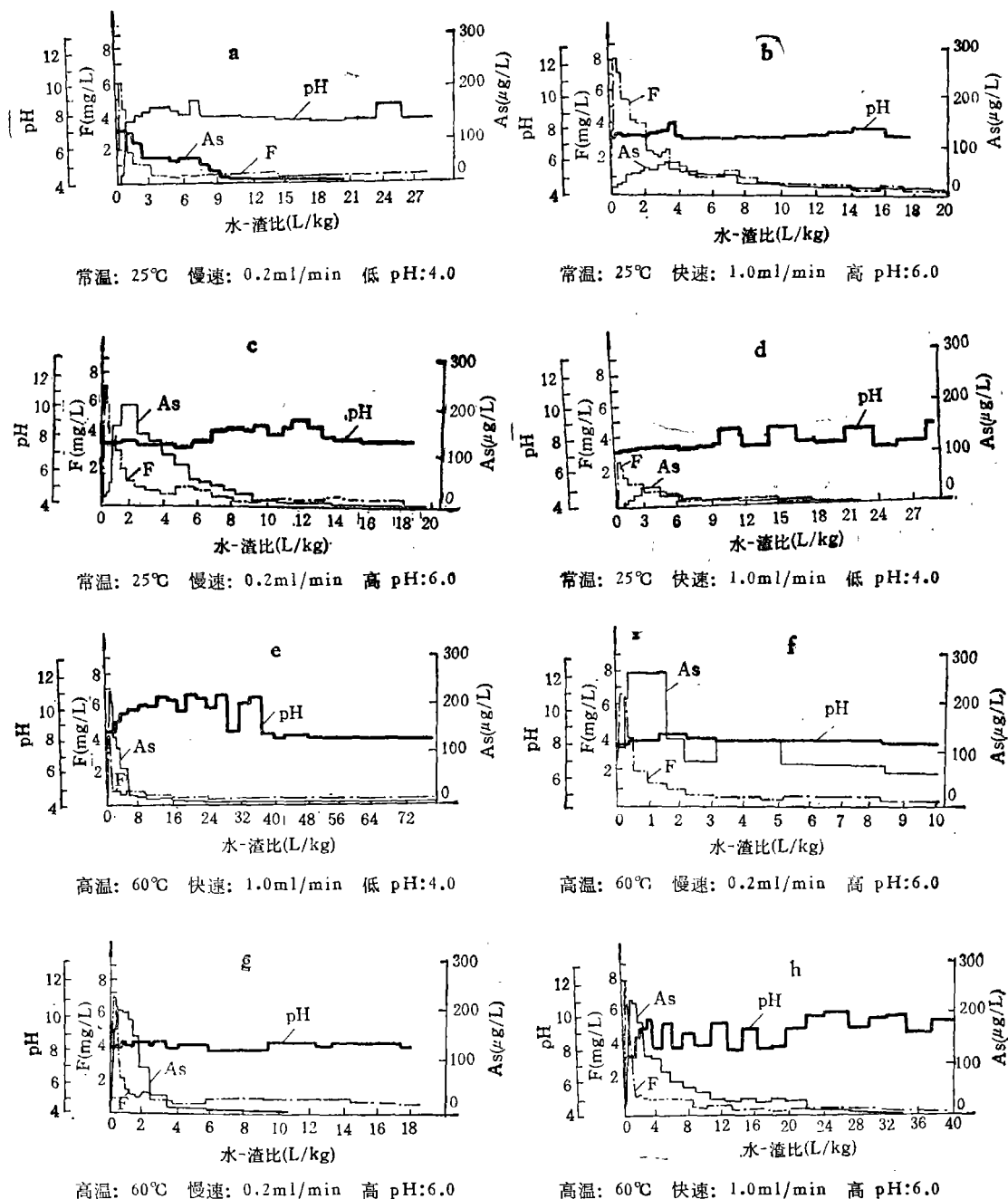


图1 铅渣有害成分的浸出与水-渣比关系

大气降水是非等速非连续性的, 而实验室采用的是连续恒速的浸滤条件, 为使它们之间具有可比性, 采用了过水量与渣重的比值, 即水-渣(重量)比来分析比较不同条件下弃渣的浸出行为。

实验共完成 9 个柱次, 铅渣 8 个, 锌渣 1

个。实验柱龄最长达 305 天, 最短 34 天。总过水量 0.755t, 获取实验数据 1700 个。由于弃渣中 Cu、Pb、Zn、Cd 浸出微量, 此处仅描述浸出量较高的元素(砷和氟)的浸出谱图及 pH 的变化(见图 1)。

5. 铅锌弃渣浸出行为分析与讨论

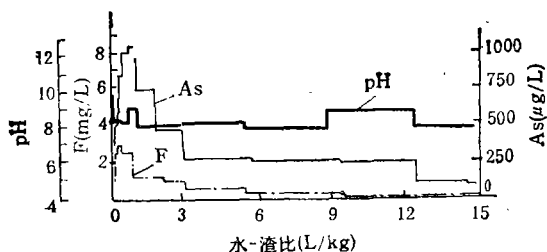


图2 锌渣有害成分的浸出与水-渣比关系
高温: 60℃ 慢速: 0.2ml/min 低 pH: 4.0

(1) 温度影响 在所考察的污染成分中, 温度对砷和重金属 (Cu、Pb、Zn、Cd, 图中未示出) 以及对渗滤液的 pH 值和电导率等都有影响。这些成分的浸出浓度或变化量随温度升高而升高。温度对砷的浸出影响尤为显著, 两者正相关性极好。例如在相同过水速度 (1.0ml/min) 和相同 pH(4.0) 条件下, 浸滤水温从 25℃ 提高到 60℃, 铅渣中砷的最大浸出浓度由 40 μg/L 上升到 235 μg/L。可见, 环境温度升高 (降水和浸滤水温也升高), 可加重对环境的污染。

(2) pH 影响 在所研究的 pH (4.0—

6.0) 范围内, pH 值对弃渣中砷、氟和锌的浸出以及对浸滤液的电导率均有影响。pH 与渣中锌的浸出及出水电导率呈负相关, 随着 pH 降低, 锌 (或许还包括其它重金属) 的浸出和出水电导率增大。例如在相同温度 (25℃) 与相同过水速率 (0.2ml/min) 条件下, pH 从 6.0 降至 4.0, 锌的最大浸出浓度由 95 μg/L 升至 380 μg/L, 后者为前者 4 倍。进水 pH 与砷和氟的浸出量呈正相关, 进水 pH 增高, 砷和氟的浸出量亦随之提高。例如在相同过水速率 (1.0ml/min) 和同温度 (25℃) 条件下, 浸出液 pH 由 4.0 升到 6.0, 弃渣中砷最大浸出浓度由 40 μg/L 增到 65 μg/L, 氟的最大浸出浓度由 2.96mg/L 增至 8.48mg/L。上述结果表明, 酸雨条件导致弃渣中重金属阳离子浸出量的增高, 相反, 低 pH 条件对渣中阴离子氟和砷 (浸出液中砷以砷酸形式存在) 的浸出起着某种抑制作用。

(3) 过水速率的影响 全部柱浸出试验表明, 随过水速率增大, 渣中有害成分和常量组分的浸出浓度与浸出量呈相反的变化。过

表9 弃渣中主要污染元素的最大浸出浓度

污染元素	条 件 pH 最大浸出浓度 (μg/L)	铅烟化炉渣				锌回转窑渣
		25℃		60℃		60℃
		0.2ml/min	1.0ml/min	0.2ml/min	1.0ml/min	0.2ml/min
砷	4.0	110	40	210	235	1075
	6.0	202	65	275	238	—
氟*	4.0	5.95	2.96	6.80	4.80	3.38
	6.0	7.05	8.48	7.09	8.50	—

* 氟的浓度单位 mg/L。

表10 弃渣中重金属最大浸出量以及 pH 和电导率的变化

项 目 渣 型 浸出 状况	Cu (μg/L)	Pb (μg/L)	Zn (μg/L)	Cd (μg/L)	pH (浸滤出水)	电导率 (μS/cm)
铅烟化炉渣	14.7	29.2	380	176	7.05—10.7	29.2—1370
锌回转窑渣	12.8	14.7	410	128	9.2	1280

水速率越快, 它们的浸出浓度与浸出总量越低。

(4) 最大浸出浓度(如表 9 和 10 示)

从表 9、10 看出, 铅锌弃渣中砷的最大浸出浓度为 $1075 \mu\text{g/L}$; 氟为 8.48mg/L ; 锌为 $410 \mu\text{g/L}$; 铜为 $14.7 \mu\text{g/L}$; 铅为 $29.2 \mu\text{g/L}$; 镉为 $176 \mu\text{g/L}$; 浸滤出水 pH 范围为 7.05—10.7; 电导率最大值为 $1370 \mu\text{S/cm}$ 。

由浸出谱图中主要污染元素的浸出状况看, 一般情况下, 当过水量达到 1—4 水/渣比时, 渣中多数污染成分都已达到最大浸出峰值, 过水量达到 8 水/渣比后, 这些污染物质浸出微量或低于检限。

6. 结论

在历时一年多的实验室研究中, 铅锌弃渣承受了不同模拟环境因素下的浸沥过程, 概括起来, 铅锌弃渣的水浸出行为大体有如下几点:

(1) 温度是影响弃渣中污染成分(氟除外)浸出的主要影响因素, 渣中多数污染成分的浸出浓度与浸出量随温度升高而升高。

(2) 在任何条件下, 砷都是弃渣中可能污染环境的重要有害元素之一, 其次是氟。实验过程中出现的最大砷浸出浓度值为 $1075 \mu\text{g/L}$, 氟为 8.48mg/L , 分别为有色冶金工业废水排放标准的 2.15 和 0.17 倍。

(3) 在所研究的 pH 范围(4—60)内, 浸出液 pH 与渣中重金属离子的浸出呈负相关, 而与 F^- 以及 As 的浸出呈正相关。

(4) 弃渣中所有污染成分的浸出均随过水速率的加快而减少。过水速率降低, 它们的浸出浓度或浸出量亦随之提高。

(5) 相同条件下, 锌回转窑渣中砷的最大浸出浓度比铅烟化炉渣中的为高, 铅渣中氟的最大水浸出浓度比锌渣中的高。

参 考 文 献

- [1] GB—5085.
- [2] GB—5086.
- [3] GB—5087.
- [4] GBJ8—74.
- [5] GB—5088.

(收稿日期: 1987 年 7 月 23 日)

低浓度 SO_2 长期暴露对小麦生长和产量的影响

舒俭民 曹洪法 高映新 刘燕云 刘连贵

(中国环境科学研究院生态研究所)

随着化石燃料, 特别是煤的燃烧量日益增加, 大气层 SO_2 的浓度越来越高, 成为当今世界对绿色植物危害最严重的大气污染物之一。 SO_2 对植物, 特别是对农作物的影响, 已受到普遍重视^[1-3]。近年来, 我国有关科研人员陆续开展了 SO_2 对农作物生长、发育和代谢等方面影响的研究^[4,5]。本文报道利用野外开顶式熏气装置^[6]研究低浓度 SO_2 对冬小麦生长和产量影响的试验结果。

一、材料和方法

材料: 为冬小麦“丰抗 7 号”。于 1986 年 9 月下旬播种于直径 25cm、深 18cm 的瓦质花盆之中。盆栽土壤为田园土: 草炭土: 马粪——8:4:2, 常规管理。每盆播种 15 粒, 苗齐后定苗 12 株, 花盆平埋地下越冬。

SO_2 熏气暴露: 越冬后于拔节前期(1987 年 4 月 13 日)开始熏气处理, 在野外开顶式

Studies on the Bio-treatment Possibility of LAS and the Toxicity of LAS toward *Daphnia magna*

Fan Fengshen and Zhang Zhongxiang (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection); Sun Xiaoran (Tianjin Municipal Research Institute of Environmental Protection, Tianjin)

The results of this work indicate that the removal of LAS (linear alkyl benzene sulfonate) in the municipal sewage plant is due to absorption of activated sludge and biodegradation. LAS in the wastewater will not have great effect on respiration of activated sludge and TOC as well as total nitrogen removal when its below 20 to 40 mg/L. The toxicity of wastewater containing LAS toward *Daphnia magna* will decrease greatly after the biological treatment. The 96h-LC₅₀ of LAS to *D. magna* is 6.2mg/L. Thus, when LAS concentration in fishery water is below 1.0mg/L, it may be considered safety. (See pp. 2—8)

Uptake and Depuration of Carbofuran by the Fish and Clam in Water

Chen Jian, Chen Hixin and Fan Defang (Department of Plant Protection, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)

There was no significant accumulation of carbofuran in the fish *Tilapia nilotica*, but a slight accumulation occurred in the clam *Anodonta woodiana*. Depuration of carbofuran in the fish and clam after being transferred to carbofuran-free water was rapid. Depuration of carbofuran from dead clam was much slower than living ones. This indicated that physiological and biochemical processes had a significant effect on the depuration of carbofuran from the clams. It was shown that clams could reduce the pH value in water. Because of biodegradation by the clams, the degradation of carbofuran in water was enhanced. In a simulation experiment, it was shown that absorption of carbofuran by bottom mud was not significant. (See pp. 8—12)

Heavy Metals in the Beijing Atmosphere

Wang Anpu, Huang Yanchu and Yan Shulan (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Variations in concentrations of some heavy metals have been observed in different seasons for four years in Beijing area. The results showed that in general the concentrations of heavy metals in particulates were higher in winter than in summer and autumn. The heavy metals Pb, Zn and Cr in fine particles (<2.3 μ m) were found to be high at all sampling sites. The enrichment factor (EF) of some heavy metals were calculated. The EF values of metal Fe and Mn at the district of steel industry were higher than those of other sites, but metals Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Co and Mo had high EF values in all sites. This

might be due to pollution of anthropogenic sources. The increasing coal combustion in winter and automobile exhaust would be one of important anthropogenic sources of air pollution in Beijing. (See pp. 12—17).

Hazardous Characteristics and Leaching Behaviour of Waste Lead and Zinc Slags

Yang Jinglian, Su Xinjie, Wu Tsingfen and Yun Guichun (Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing)

Basic emphasis of this work is to analyse and to measure the main physical, chemical and mechanical properties of waste slags from lead and zinc refining processes. Their hazardous characteristics are searched according to "The Pollution Control Standard of Solid Waste in Non-ferrous Metals Industry". The results show that both waste slags are harmless.

The factors affecting water-leachable behaviour of both slags are temperature, pH and precipitation strength. Leaching concentration and amount of most toxic pollutants in the waste slags are increasing as temperature is getting high. So temperature is a significant factor. Leaching of the heavy metals in the waste slags is negatively relative to pH of leach liquor, but positively relative to the anions of fluorine and arsenic. In addition, leaching amount of all pollutants in the waste slags is decreased as rainfall strength increased. In each case arsenic is one of the most hazardous element that pollutes the environment, the next is fluorine. The maximal leaching concentrations of arsenic and fluorine are 1075 μ g/L and 8.48 mg/L respectively in the experiment. (See pp. 17—22)

A Method for Establishing Urban Ecosystem Information Data Base

Wu Shishan, Li Da and Yu Renyuan (Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing)

In this paper, how to establish and use environmental information data base has been discussed. There has been a large number of precious data which were accumulated in the research of environmental problems in Beijing for past years. It is necessary for us to manage them scientifically with advanced techniques. We have established environmental information data base in microcomputer by applying DBASE-II data arrangement system for research of Beijing urban ecosystem and of Beijing district planning evaluation (DONGCHENG). The effect is satisfactory. The method is appropriate to DBASE-III too. (See pp. 27—29)

Background Values of Zinc in the Waters of Xiangjiang River and of the Rivers in Beijing-Tianjin Area

Chen Xibao and Zhang Shen (Institute of Geography,