

工业固体废弃物中污染物质重金属 淋溶释放模式研究

王海峰 薛纪渝

(北京师范大学环境科学研究所,北京 100875)

摘要 在工业固体废弃物动态柱状淋溶实验的基础上,建立了固体废弃物的比表面积、固体废弃物的透水率和填埋表层透水率与重金属淋溶的关系,提出了重金属淋溶释放的数学模型和模型分析处理的数学方法,为工业固体废弃物中重金属的释放、预测、评价、控制和管理提供了依据。

关键词 工业固体废弃物,重金属,淋溶释放模式。

工业固体废弃物和处置多以堆存和填埋为主,其内重金属元素的释放是在水溶剂(以降水为主)作用下在其表面进行的^[1,2],已有一些预测重金属元素淋溶释放模式^[3,4],但这些模型没有考虑实验时物料粉碎,比表面积增大对结果的影响,因而预测值与实际值相距较远。本文引入反映比表面积性质的参数 λ ,概括各种堆存、填埋情况建立了新的重金属淋溶释放模式,并参考有关比表面积的数学分析方法^[5],给出了参数 λ 的数学分析方法和简化了的估计推算法,使得模型预测结果与实际情况基本相近。

1 模型提出和分析

工业固体废弃物处置时常选远离地表径流和居民地、地下水埋藏较深的沟、谷和凹地作为其堆存场和填埋场。重金属的释放主要受降水淋溶的影响,淋溶释放强度与填埋层物料的透水率和固体废弃物本身的透水率有关。此外淋溶实验时物料的粒度与淋溶释放强度亦有一定的关系。

1.1 模型提出的基础

(1)重金属元素在淋溶释放进入水体前后,重金属元素在水体中的累积总是不饱和的。

(2)淋溶作用在工业固体废弃物颗粒表面上进行,相同种类,相同质量的工业固体废弃物,在相同的淋溶条件下,水体中淋溶污染物质浓度与其总表面积(或比表面积)成正比。

(3)堆存或填埋的工业固体废弃物量与有效降水累积量达到淋溶实验固液重量比时,实际淋溶重金属浓度与实验淋溶重金属浓度存在一定

的相关关系。

1.2 模型建立及参数选定

1.2.1 实验重金属元素释放系数

$$L = \int_0^V c(V) \cdot dV / W_0 \quad (1)$$

$c(V)$ 实验淋溶水量为 V 时重金属元素的淋溶释放浓度。

W_0 实验固体废弃物质量。

V_0 实验淋溶水量。

$c(V)$ 由工业固体废弃物的动态柱状淋溶实验来确定,实验装置如图1。实验时取堆存场或

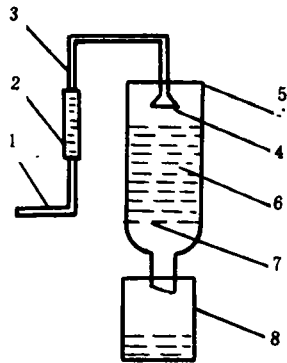


图1 动态柱状淋溶装置图

1. 上水 2. 流量计 3. 导管 4. 喷头
5. 玻璃管 6. 物料 7. 筛网 8. 烧杯

填埋场现场工业固体废弃物粉碎到一定粒度($d_0 < 0.5\text{mm}$)缩分取一定量(2—5kg)自然风干装入图1所示玻璃管中,物料填充高度大于2倍的管

内径,取排放区降水选一定的流速(10—20ml/min)喷淋,连续分批接取至少3份淋溶溶液,用ICP或其它分析手段对样品内重金属含量进行分析,以实验数据为依据绘制c-V曲线,得到淋溶曲线c(V)。实际分析中常以第一份样品的浓度来代替c(V),以便于得到释放系数L,同时数据在应用中也较可靠。因而(1)式又可写成:

$$L = c_{max} \cdot V_0 / W_0 \quad (2)$$

c_{max} : 几份样品中淋溶浓度最大值。

1.2.2 重金属元素实际释放系数

$$L_0 = L / \lambda$$

λ 反映的是实验物料的比表面积与实际物料比表面积之比, λ 的确定须有固体废弃物的粒度组成,即不同粒径所占固体废弃物总量的百分数。工业上物料的粒度组成常由筛分实验得出。在固体废弃物粒度组成确定的基础上,下面介绍两种确定 λ 的方法。

(1) 数学分析法

根据固体废弃物的粒度组成状况,绘制粒度特性曲线,选择合适的粒度方程:

$$R = f(x, K, B, \dots) \quad (3)$$

R : 粒径大于(或小于) x 的累积产率。

x : 固体废弃物的颗粒粒度。

B, K : 与固体废弃物粒度特性有关的待定参数。

自然状况下物料的粒度特性常满足下列两个粒度特性方程:

罗仁-拉姆方程:

$$R = e^{-Bx^K}$$

R : 粒度大于 x 的物料累积产率。

高登-安德烈也夫方程:

$$R = Bx^K$$

R : 粒度小于 x 的物料累积产率。

B, K, \dots 可根据筛分实验数据 R_i, x_i 由最小二乘法确定。

由(3)可得粒度分布的密度函数:

$$dR = f' dx$$

粒径为 x 的颗粒体积 $V = \varphi x^3$,表面积 $S^0 = \psi x^2$,其中 φ, ψ 为与固体废弃物颗粒形状有关的参数。同一物料,粒径不同颗粒的 φ, ψ 相同。则

颗粒粒径从 x 至 $x+dx$ 的物料颗粒数目:

$$dN = \frac{f' \cdot W^0}{\delta \varphi x^3} dx$$

W^0 : 筛分实验物料总质量。

δ : 物料密度。

微分表面积:

$$dS = \frac{f' \cdot W^0 \psi}{\delta \varphi x} dx \quad (4)$$

由(4)式得 x_1 到 x_2 粒级的物料表面积

$$S(x_1, x_2) = \frac{W^0 \psi}{\delta \varphi} \int_{x_1}^{x_2} \frac{f'}{x} dx \quad (5)$$

粒径为 $x_1 (x_1 > d_0)$ 到 $x_2 (x_2 > d_0)$ 的物料粉碎到粒径为 d_0 的颗粒时表面积 S_0 :

$$S_0 = [R(x_2) - R(x_1)] \cdot \frac{W^0 \psi}{\delta \varphi d_0} \quad (6)$$

那么物料粉碎到一定的粒度 d_0 时,比表面积变化的倍数:

$$\lambda = \frac{S(0, d_0) + S_0}{S(0, d_{max})} \quad (7)$$

d_{max} : 筛分实验物料最大粒径。

上述过程可编制程序由计算机处理。

(2) 估计推算法

数学分析法计算比较复杂,因而在此方法基础上提出估计推算法,见表1。表1中前两栏工业固体废弃物的粒径及对应的产率两组数据经筛分实验所得,比表面粒径 D_i 指一定质量的物料、具有一定的总表面积时,粒度单一的物料粒径。 d_0 为淋溶实验控制粒径,筛分实验取 $d_3 = d_0$ 。

表1 λ 估算表

粒径	产率	比表面粒径 D_i	表面积 S_i	实验表面积 S'_i
$+d_1$	R_1	$D_1 = d_1$	R_1	$R_1 \cdot D_1 / d_0$
$+d_2 - d_1$	R_2	$D_2 = (d_1 + 2d_2) / 3$	$R_2 \cdot D_1 / D_2$	$R_2 \cdot D_1 / d_0$
$+d_3 - d_2$	R_3	$D_3 = (d_2 + 2d_3) / 3$	$R_3 \cdot D_1 / D_3$	$R_3 \cdot D_1 / d_0$
$-d_2$	R_4	$D_4 = d_3 / 3$	$R_4 \cdot D_1 / D_4$	$R_4 \cdot D_1 / d_0$
合计	100%		$\sum S_i$	$\sum S'_i$

$$\text{参数 } \lambda = \sum S'_i / \sum S_i \quad (8)$$

1.2.3 工业固体废弃物与有效降水累积量达到淋溶实验固液重量比的时间

$$t = W / (A \cdot Q \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot R) \quad (9)$$

W : 堆存或填埋固体废弃物质量。

A: 固体废弃物占地面积。

Q: 排放区年均降水量。

K_1 : 固体废弃物透水率。

K_2 : 覆盖层或填埋层透水率。

R: 淋溶实验固液重量比。

工业固体废弃物透水率与固体废弃物的粒度、压实程度、总质量、孔隙率以及气候等因素有关,一般取 $K_1=0.7-1.0$ 。

覆盖层或填埋层透水率与覆盖层特性,厚度、粒度、孔隙率、压实程度、覆盖层植被以及气候等因素有关,一般取 $K_2=0.05-0.4$,对于非填埋堆存的固体废弃物取 $K_2=1$ 。

1.2.4 工业固体废弃物重金属释放总量

$$P = L_0 \cdot W \quad (10)$$

1.2.5 工业固体废弃物淋溶水中重金属元素预测浓度

$$c = P / (A \cdot Q \cdot t) \quad (11)$$

2 模型应用

利用该模型对某矿业开发区煤矸石在填埋状况下重金属元素的淋溶进行了预测。所研究的煤矸石填埋沟长 200m,深 20m,沟口宽 35m,沟底宽 15m,煤矸石堆比重(单位容积物料的重量) $1.65t/m^3$,由此可得填埋煤矸石总质量:

$$W = 200 \times 20 \times (15 + 35) \times 1.65 \div 2 = 165000t$$

占地面积: $A = 200 \times 35 = 7000m^2$ 。

研究地区年均降水量: $Q = 700mm$ 。

现场排放煤矸石的筛分实验结果见表 2,应用表 1 的估算公式计算 λ 。

表 2 λ 估算表

粒 径	产率	比表面 粒径 D_i	表面积 S_i	实验表面 积 $\sum S_i$
+50	0.00			
+13-50	31.62	25.33	0.3162	16.02
+3-13	40.48	6.33	1.6198	20.51
+0.5-3	27.90	1.33	5.3135	14.13
-0.5	0.00			
合 计	100.00		7.2495	50.66

$$\lambda = 50.66 / 7.2495 = 6.99.$$

研究煤矸石淋溶实验条件:煤矸石 粉碎到 $d_0=0.5mm$,煤矸石实验用量 2.665kg,降水用量 2000ml,实验用玻璃管内径 10cm,物料填充高度 25cm,淋溶速度(降水控制流量)20ml/min,依次接取 4 份淋溶溶液,应用 ICP 对其重金属元素 Cu、Cd、Mn、Ni Pb、Zn、Gr 进行分析,淋溶控制条件及分析结果见表 3。

表 3 分析结果表¹⁾

样品编号	1	2	3	4
接取淋溶				
溶液量(ml)	250	250	250	1000
时间(min)	24	38	51	124
Cu (10^{-6})	0.0646	0.0265	0.0259	0.0184
Cd (10^{-6})	0.0171	0.0155	0.0145	0.0145
Mn (10^{-6})	1.324	0.8907	0.7025	0.1789
Ni (10^{-6})	0.1965	0.1414	0.1119	0.0626
Pb (10^{-6})	0.1578	0.1527	0.1425	0.1251
Zn (10^{-6})	0.1993	0.0694	0.059	0.053
Gr (10^{-6})	0.0785	0.0729	0.0713	0.0539

1) As (10^{-6}), Hg (10^{-9}) 未检出

表 3 结果表明,重金属淋出浓度随淋溶溶液体积增加不断降低,说明淋溶曲线 $c(V)$ 是递减的,因而以第一份样品的浓度代替 $c(V)$ 是合理的。下面以 Cd 为例来进行进一步分析,选 Cd 的 $c_{max}=0.0171 \times 10^{-6}$,在以上条件下,取 $K_1:0.7, 0.8, 0.9, 1.0; K_2:1.0, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05$ 。应用前面所建模型对其淋溶浓度进行预测结果见表 4。

比较表 3 和表 4 数据可以看出,对于 Cd 元

表 4 Cd 的实际淋溶浓度预测表 (10^{-6})

透水率	$K_1=1.0$	$K_1=0.9$	$K_1=0.8$	$K_1=0.7$
$K_2=1.0$	0.0024	0.0022	0.0020	0.0017
$K_2=0.4$	0.0010	0.0009	0.0008	0.0007
$K_2=0.3$	0.0007	0.0007	0.0006	0.0005
$K_2=0.2$	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003
$K_2=0.1$	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
$K_2=0.05$	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001

素,表 3 分析值大于地面水环境质量标准 V 类^[6] 0.01×10^{-6} ;而表 4 预测值符合地面水环境质量标准 II 类 0.005×10^{-6} ,与实际对煤矸石淋溶溶液重金属监测值相符。对其它重金属元素的分析也得到同样的结果。(下转第 87 页)

0—0.3ng 四丁基,工作曲线的线性很好,由于沉积物对极微量丁基锡有部分吸附,曲线不过原点。

2.6 样品测定及回收率

世界上已有一些国家发现沉积物中 ppm 量的丁基锡污染,加拿大研制了标准参考物供进一步研究分析。笔者分析了几十个沉积物样品均未测得丁基锡,说明我国目前尚无丁基锡严重污

表 1 样品加入已知量丁基锡化合物的回收率

沉积物样品 ¹⁾	回收率(%)		
	DBT	TBT	TeBT
107 土	91.8	114.9	94.8
D ₄ 土	106.5	74	106.0
金山口土	90.2	98.6	103.5
小庙洪土	111.8	113.0	107.8
辽东湾土	101.2	100.5	111.4
大连湾土	92.3	103.1	

1)除大连湾未加 TBT 外,其它各样每克加 1.5 μ gDBT, 1.5 μ gTBT, 1 μ g 的 TBT

染。为了验证方法可行性,采用标准加入法测定不同沉积物加入已知含量丁基锡化合物的回收

(上接第 81 页)表 4 数据说明就重金属元素的淋溶释放浓度来看,固体废弃物的透水率 K_1 对浓度影响较小,而填埋层透水率 K_2 对浓度影响较大, K_2 主要与填埋层性质、厚度有关,一般情况下 $K_2 < 0.4$,这里所研究煤矸石填埋沟覆盖表土 1m,其 $K_2 < 0.3$,Cd 的淋溶释放浓度符合地面水环境质量标准 I 类,也与实地监测情况相符。

对重金属元素淋溶时间,淋溶期内释放总量模型预测结果: Cd 的淋溶时间 84.23 a ($K_1 = 1.0, K_2 = 0.3$, 淋溶强度 $c = 0.0007$), Cd 在淋溶期内释放总量 303kg。

3 结语

本文所建模型适用于大多数工业固体废弃物(煤矸石,炉渣,粉煤灰,尾矿,冶炼渣)重金属元素淋溶释放的预测,模型的预测结果更加接近于实际,准确度较高。利用本模型还可得到释放

率,结果列于表 1。可以看到,本法用于大多沉积物都有较好的回收率,方法是可靠的。

2.7 最低检出量

以 3 倍仪器噪声计算本法绝对检出限为 0.08—0.2ng。若加大样品量至 10g,将有机萃取液在 35—65 $^{\circ}$ C 水浴中减压回旋蒸发浓缩到 1ml,进样 2 μ l,各种沉积物中丁基锡化合物的检测限可达 4—10ng/g 土,可满足测定要求。

3 结论

使用纯醋酸对沉积物样预处理,以 2:1 苯-己烷作萃取剂,可满意地提出沉积物中丁基锡化合物,再用 NaBH_4 对萃取出的丁基锡化合物进行氢化反应,配以 FPD-气相色谱仪检测,建立分析沉积物中丁基锡的方法。与现有报道的方法比较,本法操作简单,测定周期短,适用范围广,重复性好,结果比较稳定。

参考文献

- 1 Muller M D. Anal. Chem. . 1987, 59: 617
- 2 Stephenson M D and Smith D R. Anal. chem. 1988, 60: 896
- 3 Siu, KWM. J. chromatogr. . 1989, 475: 373
- 4 Desauzirs, Appl. Organomet. chem. . 1989, 3: 469
- 5 Randall L. Environ. Technol. Lett. . 1986, 7: 571

浓度、释放总量随时间的变化规律。

从模型还可得到一些一般性的结论,比如分析表明细粒比粗粒 λ 大,释放浓度大,危害强;填埋比露天堆存 K_2 小,较为安全,因而在填埋能力不足时,可采取粗粒堆存,细粒填埋的不同处理手段以解决可能引起的环境问题。

参考文献

- 1 陈炎. 重庆环境科学. 1988, (5): 15
- 2 秦晋蜀. 煤矿环境保护. 1991, (1): 63
- 3 奚元福编. 环境保护计算手册. 四川: 四川科学技术出版社, 1991: 625—630
- 4 罗永德. 煤矿环境保护. 1991, (4): 116
- 5 陈炳辰. 选矿数学模型. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990: 116—129
- 6 刘天齐主编. 石油化工环境保护. 北京: 烃加工出版社, 1990: 832
- 7 亚当森 A. W. 著, 顾锡人译. 表面的物理化学. 北京: 科学出版社, 1985: 427—435

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on the Model for Leaching Heavy Metals from Industrial Solid Wastes. Wang Haifeng, Xue Jiyu (Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 79—81

Based on an analysis of many possible factors which affect eluviation of heavy metals from industrial solid wastes during or after stowing, a model for eluviation and release of heavy metals was presented. The model connected the specific surface area of solid waste, the pervious rate of solid waste and pervious rate of burial layer to the eluviation of heavy metals. The trial data were reasonably applied in practice. The model provided a help to predict, evaluate, control and manage the release of heavy metals.

Key words: industrial solid wastes, heavy metals, model of eluviation and release.

Effect of Acetate on Biological Removal of Phosphorus and Nitrogen. Zhou Yuexi. (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 82—84

In this paper, the effects of acetate on biological N and P removal rates and activated sludge settleability were studied. A sequential biological batch reactor (SBR) was used. Experimental results demonstrate that, Acetate has morde effects on PO_4^{3-} -P and NO_3^- -N removal than on NH_4^+ -N removal. The removal rates of PO_4^{3-} and NO_3^- -N became higher with increase in initial acetate concentrations. The least required initial concentration of acetate is 125×10^{-6} . As the initial acetate concentration reached 215×10^{-6} , the bulking of activated sludge ocured.

Key words: wastewater, biological, nitrogen, phosphorus, activated sludge settleability.

Determination of Butyltin Species in Sediments by

Gas Chromatography. Xu fuzheng et al. (Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 85—87

A method is described for determination of butyltin species in sediments. The butyltin species were extracted from sediments with a mixed benzene-hexane (2 : 1) solvent after a sonication in acetic acid, then converted into volatile butyltin hydrides by using a solution of sodium tetrahydroborate. Butyltin hydrides were measured by gas chromatography with flame photometric detector. The detection limits were 4—10ng tin per gram of sediment sample.

Key words: butyltins, gas chromatography, Sediment.

The Enrichment of Trace Cadmium by Liquid Membrane and It's Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Li Longquan et al. (Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 88—91

In this paper, the selective preconcentration of trace of cadmium by liquid membrane is studied and the best conditions for enriching trace cadmium reported. The liquid membrane composed of span80P204-kerosene-HCl is found to be more effective. The demulsification of the emulsion phase after extraction is carried out by a heat demulsification technique. The emulsion swelling is examined. Cd^{2+} at $\times 10^{-9}$ level can be enriched and determined by FAAS. A recovery of more than 97% and a enrichment of over 80-fold are obtained for Cd^{2+} . The results was satisfied.

Key words: cadmium, liquid membrane, enrichment, atomic absorption spectrometry.

(上接第 74 页)

亲结婚、孕期服药和孕期饮酒方面是有可比性的,但年龄、孕次和吸烟的分布有显著性差异农药品种数与其效应关系的规律非常明显,因而可以估计,这种误差对结果的影响是有限的。

(5)在暴露于 1 种、2 种或 3 种农药的队列中,有的不良结局的相对危险度小于 1,特别是死产和晚期新生儿死亡更明显、提示存在某种负混杂的影响而用本文的

(上接第 78 页)象不会产生明显影响^[2,3]。本次调查,发现中性白细胞增高和红细胞偏低,并且两组间有显著性差异。这种变化还有待今后进一步验证。

4 小结

本次调查结果表明,居民在 50dB(A)以上的环境中生活、工作和学习,神经系统和听力均会受到不良影响,其损伤情况与居住年限有密切关系。而煤矿的环境噪声污染是严重的,为确保居民的身心健康,每个职防工作者,特别是领导干部应重视环境噪声的治理工作。

方法未能加以发现和区别。这也可能提示死产和晚期新生儿死亡这两类结局易于受到医疗技术进步等因素的保护性影响,从而抵消了农药的不良作用。

参考文献

- 1 潘小琴等. 中国公共卫生学报. 1992, 11(4), 249
- 2 Jonathan M Sumet and William E Lambert. *Environ. Health Prosp* (EHP). 1991, 95, 71

致谢 参加此项工作的还有西山矿务局官地矿环保科和核工业部第七研究所一室一组的同志,在此一并感谢。

参考文献

- 1 戴国栋. 环境与健康杂志. 1985, (3), 38
- 2 严国兴. 北京市卫生防疫站编. 全国部分省市噪声普查资料汇编(上册). 北京:北京出版社, 1981: 192
- 3 善慕贞. 北京卫生防疫站编. 全国部分省市噪声普查资料汇编(上册). 北京:北京出版社, 1981: 263