

废物水泥窑共处置产品中重金属释放量研究

杨玉飞^{1,2}, 黄启飞^{1*}, 张霞¹, 杨昱¹, 王琪¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 浙江工业大学浙西分校, 浙江 衢州 324000)

摘要:通过模拟煅烧实验制取水水泥熟料, 并采用国标 GB/T 17671-1999 制取混凝土样品. 选用 EA NEN7371 和 EA NEN7375 浸出方法, 利用基于菲克扩散第二定律的一维扩散模型对废物水泥窑共处置产品(混凝土)中重金属长期累积释放量进行了研究. 结果表明, 混凝土中重金属的最大释放量低于总量; 各种重金属在混凝土中的扩散系数不同, 且 $Cr > As > Ni > Cd$; Cr 、 As 、 Ni 和 Cd 30a 的累积释放量分别为 4.43、0.46、1.50 和 0.02 mg/kg, 释放率(累积释放量/最大释放量)分别为 27.0%、18.0%、3.0% 和 0.2%; 扩散系数是影响重金属累积释放量的重要因素, 且两者表现出较好的相关性; Cr 和 As 的扩散系数较大(分别为 $1.15E-15$ m²/s 和 $6.42E-16$ m²/s), 应重点控制其进入水泥窑处置过程的总量.

关键词:水泥产品; 重金属; 释放模型; 累积释放量; 水泥窑共处置

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1539-06

Release Amount of Heavy Metals in Cement Product from Co-processing Waste in Cement Kiln

YANG Yu-fei^{1,2}, HUANG Qi-fei¹, ZHANG Xia¹, YANG Yu¹, WANG Qi¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China; 2. Zhejiang University of Technology Zhexi Branch, Zhejiang Quzhou 324000, China)

Abstract: Clinker was produced by Simulating cement calcination test, and concrete samples were also prepared according to national standard GB/T 17671-1999. Long-term cumulative release amount of heavy metals in cement product from co-processing waste in cement kiln was researched through leaching test which refers to EA NEN 7371 and EA NEN7375, and one-dimensional diffusion model which is on the base of Fick diffusion law. The results show that availabilities of heavy metals are lower than the total amounts in concrete. The diffusion coefficients of heavy metals are different($Cr > As > Ni > Cd$). During 30 years service, the cumulative release amounts of Cr , As , Ni and Cd are 4.43 mg/kg, 0.46 mg/kg, 1.50 mg/kg and 0.02 mg/kg, respectively, and the ratios of release which is the division of cumulative release amount and availability are 27.0%, 18.0%, 3.0% and 0.2%, respectively. The most important influence factor of cumulative release amount of heavy metal is the diffusion coefficient, and it is correlative to cumulative release amount. The diffusion coefficient of Cr and As should be controlled exactly in the processing of input the cement-kiln.

Key words: cement product; heavy metal; release model; cumulative release amount; cement kiln co-processing

废物水泥窑共处置技术在国外已得到较为广泛的应用, 也正日益成为我国废物处置及资源化技术的重要发展方向之一^[1~4]. 废物流引入水泥窑会增大重金属等有害物在水泥产品中的含量^[5]. 这类物质在水泥产品(主要是混凝土)长期使用中, 暴露于环境介质会被逐渐释放, 进而影响环境安全及人体健康^[6]. 因此, 对水泥窑共处置产品的环境安全性评价具有重要意义.

根据特定应用场景下水泥产品中重金属的释放机制, 对其释放量进行预测是安全性评价的前提和关键^[7~9]. 国外学者对水泥基材料, 如危险废物水泥固化块、常规生产的水泥等中的释放机制、释放模型及释放量预测等方面展开的研究表明, 水泥基材料中大部分无机组分被释放的机制主要是扩散控制^[9~15]. Crank^[16]最早提出了基于 Fick 扩散第二定律的一维扩散模型并被广泛应用于水泥基材料及以

扩散控制为释放机制的材料中无机组分的释放量预测^[6,9,11]. Kosson 等^[9]针对水泥基材料在浸泡初期若存在表面冲刷现象, 对一维扩散模型进行了修正. Sanchez 等^[17]提出了溶解-扩散控制联合释放模型. 还有更多的学者考虑了水泥基材料在使用过程中可能发生的物理、化学变化, 提出了有关更为复杂、专用性更强的释放模型^[13,18~20].

国外研究现状表明, 应用一维扩散模型能较好地描述水泥固化块中重金属的释放行为及对释放量进行预测. 但国外对废物水泥窑共处置产品中重金属的释放机制和释放量的研究尚未开展. 而废物在混凝土中的存在形态会与废物水泥固化中重金属的形

收稿日期: 2008-06-24; 修订日期: 2008-09-03

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAC16B03, 2006BAC02A19)

作者简介: 杨玉飞(1978~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化, E-mail: cqyf@163.com

* 通讯联系人, E-mail: huangqf@cares.org.cn

态有所不同^[21]. 课题组前期研究结果显示, 共处置水泥制成的混凝土块采用 EA NEN7375 进行的浸出试验, 混凝土中 Cr、Ni、As 和 Cd 的释放机制主要是扩散控制^[22]. 因此, 本研究通过向水泥生料中添加一定量的重金属化学试剂, 用电炉高温煅烧制取水泥熟料后制作混凝土块, 采用 EA NEN7371 和 EA NEN7375 浸出试验, 选用基于扩散控制机制的一维扩散模型对废物水泥窑共处置混凝土中重金属的长

期累积释放量进行预测, 以期为废物水泥窑共处置产品的环境安全性评价提供支撑.

1 材料与方法

1.1 水泥生料及重金属化学试剂

水泥生料取自某水泥厂生料均化库, 生料中各重金属含量、试验中掺烧的重金属种类及化学试剂、添加比例(以单种重金属元素质量计)见表 1.

表 1 掺烧试验材料及设计
Table 1 Design and materials in experiment

重金属种类	Cr	Pb	Cd	Ni	As
化学试剂	Cr ₂ O ₃	PbO ₂	CdO	Ni ₂ O ₃	Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O
生料重金属含量/mg·kg ⁻¹	177.0	51.1	1.4	106.4	81.6
添加比例/%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

1.2 水泥烧制及样品制备

将各种重金属化学试剂(以重金属元素质量计)以 0.02% 的添加比例与生料混合均匀后, 加适量蒸馏水搅拌至均匀制成 $\phi 80\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 小试饼, 105℃烘干后在高温电炉中于 1 450℃煅烧 1 h, 空气中急冷至室温. 最后将上述烧制合格的熟料加入质量分数为 5% 石膏, 磨制成比表面积为 310 m²/kg 的粉末, 制成水泥样品. 混凝土试块的制备及养护参照 GB/T 17671-1999. 养护好的混凝土试块部分破碎、碾磨至 95% 的粒径 < 125 μm 供重金属总量测试及 EA NEN7371^[23] 试验用, 部分完整的标准混凝土试块供 EA NEN7375^[24] 试验用.

1.3 浸出方法

本研究采用的浸出方法参照 EA NEN7371 和 EA NEN7375.

EA NEN7371 浸出标准是由欧盟标准化组织制定, 用于测定粒状材料及废物中的无机组分在极端环境条件下的最大浸出量. 用此方法可以更好地反映混凝土中无机组分在长期使用中可能被释放出的量, 欧盟各国采用此方法评价建材的环境安全性^[11, 12]. 该方法以去离子水为浸提液, 分别在 pH = 7 和 pH = 4 的条件下, 连续两阶段以 50:1 的液固比浸提各 3 h 后过滤浸出液, ICP-MS(inductively coupled plasma-mass spectrometry, 电感耦合等离子体-质谱)测定浸出液中的各元素浓度.

EA NEN7375 浸出标准又称水槽浸出测试, 由欧盟标准化组织制定, 用于评价块状材料在一般应用场景下无机组分的浸出特性, 通过该测试方法可以了解块状材料中无机组分的释放机制, 计算混凝土

块中重金属的扩散系数, 已有研究表明该浸出方法比较适合用于评价混凝土块在很多暴露场景中组分的释放行为^[6, 12]. 该方法以去离子水为浸取液, 分 8 个阶段更换浸取液连续浸泡混凝土试块, 浸取液更换周期见表 2, 各阶段完成后分别测定浸取液中各无机组分的浓度. EA NEN7375 水槽试验的装置示意图见图 1.

表 2 EA NEN7375 浸出试验设计
Table 2 Experimental design of the EA NEN7375 leaching test

阶段	浸提液更新时间	
	累积时间/d	间隔时间/h
1	0.25	6
2	1	18
3	2.25	30
4	4	42
5	9	120
6	16	168
7	36	480
8	64	672

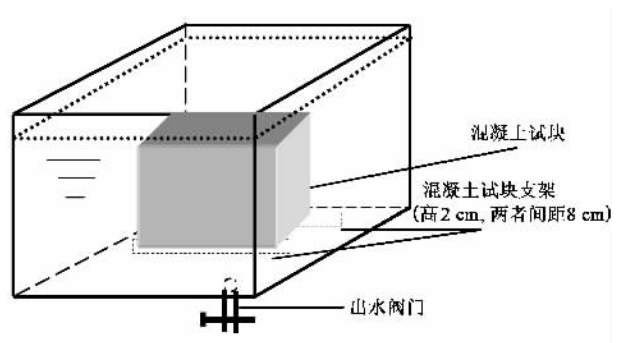


图 1 EA NEN7375 水槽浸出试验的装置示意
Fig. 1 Schematic of tank test device in EA NEN7375

1.4 分析方法

浸取液中的重金属离子浓度采用电感耦合等离子-质谱法(ICP-MS, 安捷伦 7500CS)测定, 固体样品消解及水样保存、测定参照 EPA200.8 标准.

1.5 释放模型

本研究选用 Crank 提出的基于 Fick 扩散第二定律的一维扩散模型[式(1)或式(2)]来估算共处置混凝土中重金属的长期累积释放量, 该扩散模型已被广泛应用于扩散控制过程释放量的预测^[6,9,11]. 应用该模型的假设为: 浸出的重金属量相对于总量来说是可以忽略不计的(重金属的浸出量低于总的最大释放量的 20%); 重金属在混凝土中的分布均一; 固液界面液相中重金属的浓度为 0; 重金属在混凝土表面边界发生稀释, 距表面一定距离的混凝土内部, 量没有发生变化, 即不发生损耗.

$$M'_{\text{area}} = 2 \cdot \rho \cdot C_0 \left(\frac{D^{\text{obs}} \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \tag{1}$$

式中, M'_{area} 为 t 时刻混凝土块单位表面积的重金属累积释放量(mg/m^2); C_0 为混凝土中最大释放量(mg/kg); D^{obs} 为扩散系数(m^2/s); ρ 为样品的密度(kg/m^3); t 为浸出时间(s).

式(1)计算出的是混凝土单位表面积重金属的

累积释放量, 更多情况下需了解单位质量混凝土中重金属的累积释放量 M'_{mass} (mg/kg), 需将式(1)转化为式(2).

$$M'_{\text{mass}} = 2 \cdot C_0 \cdot \frac{S}{V} \left(\frac{D^{\text{obs}} \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} \tag{2}$$

式中, S 为混凝土表面积; V 为混凝土体积.

1.6 扩散系数(D^{obs})

扩散系数由式(1)转化而得, 见式(3).

$$D^{\text{obs}}_i = \pi \left[\frac{M_{t_i}}{2\rho C_0 (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right]^2 \tag{3}$$

式中, D^{obs}_i 为重金属在浸出阶段 i 的扩散系数(m^2/s); M_{t_i} 为重金属在浸出阶段 i 的浸出量(mg/m^2); ρ 为样品的密度(kg/m^3); t_i 为浸出阶段 i 结束时的时间(s); t_{i-1} 为浸出阶段 $i-1$ 结束时的时间(s).

整个浸出周期重金属扩散系数(D^{obs})为各浸出阶段的扩散系数的算术平均值.

$$D^{\text{obs}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D^{\text{obs}}_i \quad n = 1, 2 \cdots N \tag{4}$$

各阶段的扩散系数(D^{obs}_i)由 EA NEN7375 浸出试验获得, 各重金属扩散系数(D^{obs})见表 3.

表 3 重金属累积释放量预测

Table 3 Cumulative release amount of heavy metals prediction				
重金属种类	Cr	Ni	As	Cd
$C_0/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	16.6 ± 0.436	46.1 ± 0.200	2.53 ± 0.099	10.4 ± 0.173
$D^{\text{obs}}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1.15\text{E-}15$	$1.45\text{E-}17$	$6.42\text{E-}16$	$3.65\text{E-}20$
时间 t/a	30	30	30	30
$M'_{\text{mass}}/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	4.43	1.50	0.46	0.02
$M'_{\text{mass}}/C_0/\%$	27.0	3.0	18.0	0.2

2 结果与分析

2.1 重金属最大释放量

重金属在水泥生料煅烧及水泥水化过程中, 会因同硅酸盐合成钙的盐类或取代 Ca 进入水泥硬化浆体的 C-S-H 凝胶而被牢牢固定^[25,26]. 这部分重金属在混凝土使用过程中, 即便是极端的暴露环境(如

强酸性环境、破碎损坏等)也很难被释放出来. 因此, 用重金属总量不太适用于评价混凝土中重金属的释放潜能^[10]. 用 EA NEN7371 浸出方法测定的最大释放量则更能客观反映混凝土中重金属在极端暴露环境中的释放潜能^[9,11]. 因此, 释放模型中以最大释放量作为混凝土中重金属所能释放出的初始量(C_0). 混凝土中重金属的最大释放量和总量见表 4.

表 4 混凝土中重金属总量和最大释放量

Table 4 Total amount and availability of heavy metals in the concrete				
重金属种类	Cr	Ni	As	Cd
总量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	77.2 ± 0.794	71.4 ± 0.721	22.5 ± 0.458	30.5 ± 0.200
最大释放量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	16.6 ± 0.436	46.1 ± 0.200	$2.53 \pm 0.098\ 5$	10.4 ± 0.173
总量/最大释放量/%	21.5	64.6	11.2	34.1

由表 4 可知, 不同重金属的总量均大于有效量, 但不同重金属之间有效量与总量的比值不同, 其中

Ni 最大, 可达 64.6%, 这是由于较低的 pH 破坏了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶解平衡, 大部分的 Ni 会被释放出来^[26].

2.2 重金属累积释放量预测

我国混凝土路面使用的年限一般为 20~30 a^[27], 故将 t 设定为 30 a. 将浸出试验获得的重金属有效量 (C_0) 和扩散系数 (D^{obs}) 代入式(1)和式(2), 可预测混凝土经使用 30 a 各重金属累积释放量(表 3).

由表 3 可知, Cr 的累积释放量及与最大释放量的比值最大, 达到 27%, Cd 最小. 比较 C_0 、 D^{obs} 和 M'_{mass} 可发现, 虽然 Ni 的 C_0 最大, 但 M'_{mass}/C_0 并不大. 而 As 的 C_0 最小, 但 M'_{mass}/C_0 却仅次于 Cr. 反观各重金属的 D^{obs} 和 M'_{mass} 可以发现, 各种重金属的 D^{obs} 和 M'_{mass} 呈现出较好的相关性, D^{obs} 、 M'_{mass} 与 M'_{mass}/C_0 均以 Cr、As、Ni 和 Cd 递减. 可见, 扩散系数是决定重金属在混凝土中释放量的关键因素, 而最大释放量的影响则不太明显.

扩散系数能很好地反映重金属在混凝土中的扩

散速率及迁移性, 因此, 在废物水泥窑共处置产品环境安全性评价中, 重金属在混凝土中的扩散系数是应重点考虑的参数. 表 3 还反映了这 4 种重金属中, Cd 的扩散速率最小, 表明 Cd 在混凝土中较为稳定, 而 Cr 和 As 扩散速率较大, 迁移性较强. 可见, 为确保水泥产品的环境安全性, 在废物水泥窑共处置中应重点控制入窑废物中 Cr 和 As 的量. 但导致这几种重金属扩散系数差异性的原因有待进一步深入研究.

2.3 预测结果拟合度检验

各重金属元素累积释放量的实测值和预测值拟合程度见图 2, Cr、Ni、Cd 的拟合效果较好, As 由于前期释放出现延滞现象, 拟合效果较差, 但在后期的释放受扩散控制, 拟合效果很好. 用 Spss 软件检验实测修正累积释放量与预测释放量间的显著差异性, 结果显示, 单样本 K-S 检验量 sig 值(p 值, 即显著性指标)均大于 0.05, 样本均呈正态分布. 独立样本 t 检验所有的 p 值均大于 0.05, 说明两者之间不存在显著性差异, 预测值与实测值拟合度很好.

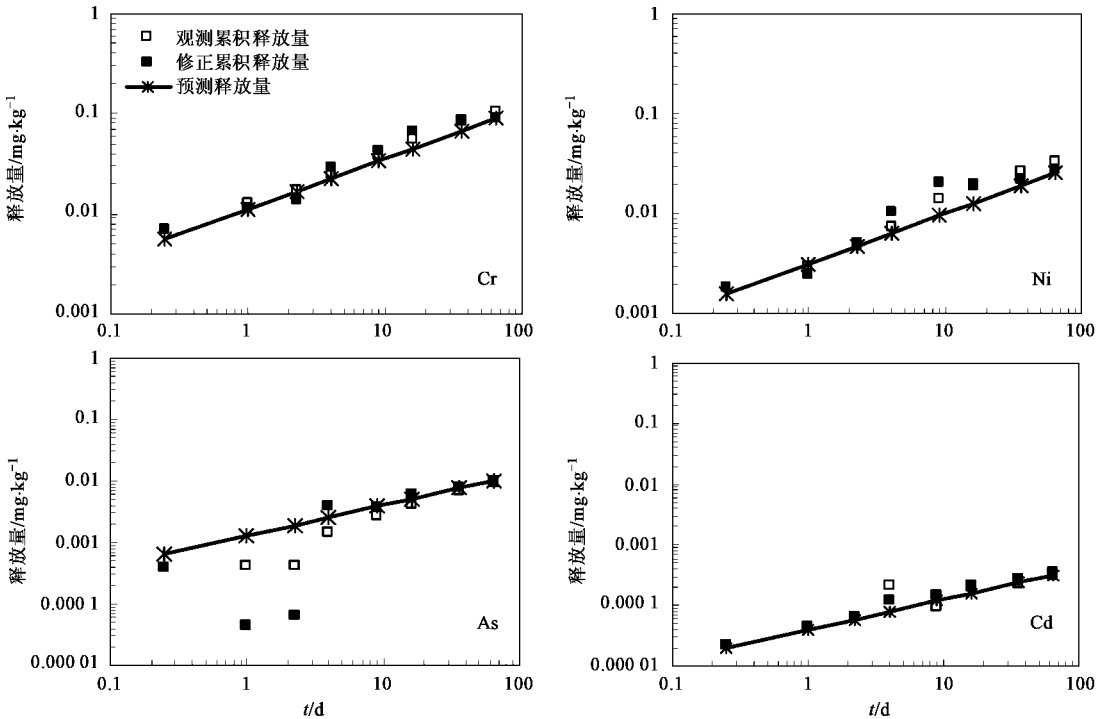


图 2 预测值与实测值拟合程度
Fig.2 Fitting degree of prediction values and measure dates

3 讨论

本研究的释放模型参数是通过长期浸出试验获得, 反映的是中性浸取液长期浸泡条件下混凝土中

重金属的释放. 但在实际应用场景中, 混凝土可能处于不同的暴露场景中, 浸取液的 pH 值和浸泡方式(如混凝土路面为干湿交替)会有差异, 这均会对重金属的释放有影响. 有学者提出可结合暴露场景, 通

过对扩散系数做简单修正(如引入浸取液的浸泡时间系数)来对释放量做近似估计. Garrabrants 等^[14,28]认为凭经验简单对一维扩散模型进行参数修正后估算的释放量不足以反映真实应用场景中重金属的释放,而应了解间歇浸泡对水泥基材料无机组分的影响,进而建立长期累积释放模型. 因此,本课题组拟在后续的工作中通过场景模拟,结合重金属在混凝土中的微观形态分析,对共处置混凝土在特定应用场景中重金属释放做进一步研究.

一维扩散模型描述混凝土中无机组分释放的前提假设之一是重金属的浸出量低于总的可浸出量的 20%. 而本研究中 Cr 在 30 a 的释放量达到 27%(释放量达最大释放量的 20% 所需时间为 16.8 a),可见应用一维扩散模型除了要考虑混凝土的暴露条件,对释放量预测也存在着适用年限. 因此,应用一维扩散模型只能对 16.8 a 内混凝土中 Cr 的累积释放量进行预测,在此之后,需要对模型参数进行修正或选用其它模型.

混凝土中重金属的理论扩散系数(D_0)是只与温度有关的常数^[16],但在实际应用场景中,观测扩散系数[简称扩散系数(D^{obs})]除了受温度的影响以外,还与混凝土暴露的环境介质及暴露方式有关,如环境介质的 pH 值、雨水浸泡方式、时间等对重金属的扩散系数均有影响^[28]. 本研究以 Ni 为例,通过设定不同的扩散系数,讨论了重金属在混凝土块中扩散系数对累积释放量的影响(图 3). 为了便于表述,将扩散系数表示为 pD^{obs} ($pD^{obs} = -\log D^{obs}$). 其中, $pD^{obs} = 14$ 和 $pD^{obs} = 15$ 为设定值, $pD^{obs} = 15.6$ 为试验测定值.

小,累积释放量越大. $pD^{obs} = 14$ 情况下,累积释放量达到最大释放量的 20% 只需近 30 a,而在 $pD^{obs} = 15$ 时及 $pD^{obs} = 15.6$ 时,累积释放量在 100 a 仍达到有效量的 20%. 从图 3 还可以看出,随着时间的增长,扩散系数对释放量的影响越来越明显,表现为不同 pD^{obs} 释放曲线偏离程度随着时间的增长越来越大.

4 结论

(1)基于 Fick 扩散第二定律的简化一维扩散模型能较好地预测废物水泥窑共处置混凝土中重金属的累积释放量.

(2)扩散系数是水泥窑共处置混凝土中重金属累积释放量的主要影响因素,扩散系数越大,同一时间内的累积释放量也越大,反之则越小.

(3)在本研究的 4 种重金属中,Cr 和 As 的扩散系数较大,应成为控制废物水泥窑共处置中入窑量重点关注的重金属种类.

参考文献:

[1] 张霞,花明,黄启飞,等. 固体废物水泥窑共处置技术的现状及发展[J]. 再生资源研究,2007,(4):37-40.

[2] 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.

[3] Mokrzycki E, Uliasz-Boche czyk A, Sama M. Use of alternative fuels in the Polish cement industry[J]. Applied Energy, 2003, 74(1): 101-111.

[4] 王琪. 危险废物鉴别与处置工程技术规范研究[R]. 北京: 中国环境科学研究院,2000.

[5] Trezza M A, Scian A N. Waste with chrome in Portland cement clinker production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1-2): 188-196.

[6] Petkovic G, Engelsens C J, Breedveld G, et al. Environmental impact from the use of recycled materials in road construction: method for decision-making in Norway [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 42(3): 249-264.

[7] Aubert J E, Husson B, Sarramone N. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement Part 2. Mechanical strength of mortars and environmental impact[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1-2): 12-19.

[8] Peter N D, Lorne A G. Scenario analysis in environmental impact assessment: Improving explorations of the future[J]. Environmental impact Assessment Review, 2007, 27(3): 206-219.

[9] Kosson D S, van der Sloot H A, Sanchez F, et al. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials[J]. Environmental Engineering Science, 2002, 19(3): 159-204.

[10] Van der Sloot H A. Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction

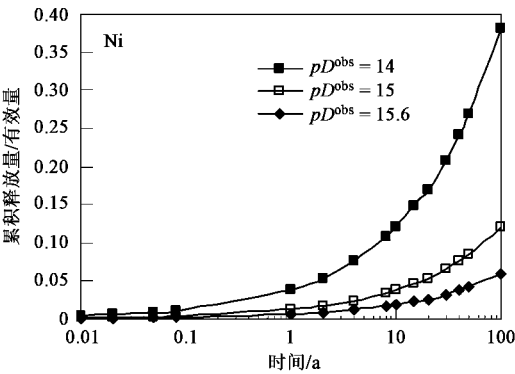


图 3 扩散系数对重金属释放量的影响

Fig.3 Influence of diffusion coefficient on release of heavy metal

图 3 反映了混凝土中 Ni 在不同扩散系数(D^{obs})条件下累积释放量的变化,扩散系数越大或 pD^{obs} 越

- products during service life and recycling[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**(7): 1079-1096.
- [11] Kossor D S, van der Sloot H A, Eighmy T T. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, **47**(1-3): 43-75.
- [12] Van der Sloot H A. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment [J]. *Waste Management*, 2002, **22**(2): 181-186.
- [13] Sanchez F, Gervaisb C, Garrabrants A C, *et al.* Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting[J]. *Waste Management*, 2002, **22**(2): 249-260.
- [14] Garrabrants A C, Sanchez F, Kosson D S. Changes in constituent equilibrium leaching and pore water characteristics of a Portland cement mortar as a result of carbonation[J]. *Waste Management*, 2004, **24**(1): 19-36.
- [15] Sanchez F, Barna A, Garrabrants R, *et al.* Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead [J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, **55**(1): 113-128.
- [16] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*[M]. London, U K: Oxford University Press, 1975. 223-245.
- [17] Sanchez F, Garrabrants A C, Vandecasteele C, *et al.* Environmental assessment of waste matrices contaminated with arsenic[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **96**(2-3): 229-257.
- [18] Barna B, Sanchez F, Moszkowicz P, *et al.* Leaching behavior of pollutants in stabilized/solidified wastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, **52**(2-3): 287-310.
- [19] Moszkowicz P, Pousin J, Sanchez F. Diffusion and dissolution in a reactive porous medium: mathematical modeling and numerical simulations[J]. *Journal of Computer*, 1996, **66**(5): 377-389.
- [20] Tiruta-Barna L R, Barna R, Moszkowicz P. Modeling of solid/liquid/gas mass transfer for environmental evaluation of cement-based solidified waste [J]. *Environmental Science&Technology*, 2001, **35**(6): 149-156.
- [21] Serclerat I, Moszkowicz P, Pollet B. Retention mechanisms in mortars of the trace metals contained in Portland cement clinkers[J]. *Waste Management*, 2000, **20**(2-3): 259-264.
- [22] 杨玉飞, 杨昱, 张霞, 等. 废物水泥窑共处置产品中重金属释放特性研究[J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(2): 175-180.
- [23] EA NEN7371: 2004, Leaching characteristics-Determination of the availability of inorganic components for leaching - Solid earthy and stony materials[S].
- [24] EA NEN7375: 2004, Leaching characteristics-determination of leaching of inorganic components with the diffusion test[S].
- [25] Yousuf M, Mallh A. An infrared spectroscopic examination of cement-based solidification/stabilization systems-portland types V and IP with zinc[J]. *Environmental Science health*, 1992, **A27**(6): 1503-1519.
- [26] Lin C F, Lin T T, Huang T H. Leaching processes of the dicalcium and copper oxider solidification/stabilization system[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1994, **44**(1): 88-99.
- [27] 张霞. 水泥窑共处置危险废物的产品中重金属浸出及环境影响研究[D]. 江西抚州: 东华理工大学, 2008. 46-53.
- [28] Garrabrants A C, Sanchez F, Kosson D S, *et al.* The effect of storage in an inert atmosphere on the release of inorganic constituents during intermittent wetting of a cement-based material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **91**(1-3): 159-185.