

DOI: 10.11779/CJGE201704015

酸雨环境下磷酸镁水泥固化锌污染土溶出特性研究

王 哲, 丁耀堃, 许四法*, 熊 壮, 周红利, 吴雪辉

(浙江工业大学岩土工程研究所, 浙江 杭州 310032)

摘 要: 通过对磷酸镁水泥 (简称 MPC) 固化锌污染土进行半动态淋滤试验, 以研究酸雨作用下重金属的溶出特性, 通过更新淋滤液试验组的浸出液电导率和 pH 的测试来再次印证 Zn^{2+} 在半动态淋滤试验中的淋滤特性, 并添加普通硅酸盐水泥 (简称 CEMI) 固化土试验组进行对比。通过对 MPC 固化锌污染土半动态淋滤后浸出液中锌离子浓度的测试, 分析淋滤液初始 pH 值、固化剂类型对 MPC 固化污染土累积锌溶出特性的影响规律。试验结果表明, CEMI 组试样累积锌溶出质量大于 MPC 组试样; 初始淋滤液 pH=2 时的试样表面溶出锌总量普遍高于 pH 为 4 和 7, 而 pH=4 和 7 时的试样表面溶出锌总量比较接近; 采用更新淋滤液方式的 3 组试样溶出的 Zn^{2+} 量均大于不更新淋滤组; 氧化镁与磷酸盐的比值 (M/P) 为 6:1 的试样固化效果优于 M/P 为 3:1 的试样。通过试验数据计算分析, 得到了有效扩散系数 D_e ; 锌的 D_e 会随酸雨初始 pH 的下降而增大, 淋滤液初始 pH=2 时的锌的 D_e 普遍大于 pH=4, 7 时的 D_e 几个数量级。研究表明, 酸雨作用下影响磷酸镁水泥固化锌污染土溶出特性的主要因素为水泥固化剂的种类以及酸雨的 pH 值。

关键词: 酸雨; 磷酸镁水泥; 固化/稳定化; 锌污染土; 半动态淋滤; 有效扩散系数

中图分类号: TU44; X820.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2017)04-0697-08

作者简介: 王 哲 (1978-), 男, 博士, 教授, 主要从事基础工程和环境岩土工程等方面的研究与教学工作。E-mail: wangzsd@zjut.edu.cn。

Semi-dynamic leaching tests on leaching properties of MPC-solidified zinc-contaminated soil under acid rain environment

WANG Zhe, DING Yao-kun, XU Si-fa, XIONG Zhuang, ZHOU Hong-li, WU Xue-hui

(Institute of Geotechnical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The semi-dynamic leaching tests are conducted to investigate the leaching characteristics of MPC-solidified/stabilized Zn-contaminated soil under the effect of acid rain, and the CEMI groups are added to compare with the MPC ones. The concentrations of Zn^{2+} in leachant and pH of leachant are measured. Thus the effects of the initial pH of leachant and the type of curing agent on the cumulative mass of leached Zn are determined. The results show that the effects of acid rain on the CEMI groups are much greater than on the MPC groups. The accumulated leached Zn mass at leachant pH of 2 is much larger than that at leachant pH of 4 and 7. Nevertheless, the difference of the accumulated leached Zn mass between leachant pH of 4 and 7 is marginal. The amount of Zn^{2+} release by samples updating the leachant is greater than that of the samples that have no updating leachant. The sample with M/P of 6:1 is better than that of 3:1 in the curing effect. The diffusion coefficient (D_e) of Zn is back-calculated by conducting theoretical analysis of the relationship between the leaching time and the leached mass ratio. The D_e at leachant pH of 2 is larger than that at leachant pH of 4 and 7. It is found that the values of D_e of Zn at leachant pH of 4 and 7 are very close. According to the above data, it can be known that the types of cement and pH values of acid rain have significant influence on the leaching properties of MPC-solidified zinc-contaminated soil under acid rain environment.

Key words: acid rain; magnesium phosphate cement; solidification/stabilization; zinc-contaminated soil; semi-dynamic leaching test; effective diffusion coefficient

0 引 言

近年来, 大量高能耗、高污染企业由于“三废”排放技术不完善, 导致大量有毒有害重金属等污染物进入了地基土和地下水, 致使企业原址场地成为工业

污染场地, 给人体健康和生态环境造成了严重威胁^[1-5]。

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (Y14E080049); 浙江省博士后择优资助课题项目 (BSH13020)

收稿日期: 2016-01-05

***通讯作者** (E-mail: xusifa@zjut.edu.cn)

固化/稳定化技术(solidification/ stabilization, 简称 S/S 技术) 由于其诸多优点而被而应用到重金属污染土的处理中, 通常所说的 S/S 法主要是指水泥 S/S 法^[6]。普通硅酸盐水泥对重金属污染土固化稳定化技术存在一些缺点, 例如低 pH 值的污染物、锌、锡等重金属对水泥水化反应和后期强度的发展有显著的影响, 常规硅酸盐水泥固化是碱性高 pH 值产物, 酸雨入渗下会固化失效^[7-8]。在中国, 酸雨已成为一种常态问题。西南酸雨区、华中酸雨区、华东沿海酸雨区成为中国 3 大酸雨区。如华中酸雨区成为全国酸雨污染最严重的地区, 其中心区降水 pH 值低于 4.0, 酸雨的频率高达 90% 以上。年均 pH 值低于 5.6 的区域面积已占中国国土面积的 40% 左右。

磷酸镁水泥(MPC) 作为一种快硬性早强胶凝材料, 凝结速度快, 黏结性强, 密实度高, 具有良好的耐久性与环境适应性等众多优点^[9-10]。磷酸镁水泥在类似酸雨侵蚀作用等低 pH 值环境下来固化重金属污染土是一种可以尝试的选择^[11-12]。磷酸镁水泥主要水化产物是 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ^[13-16] (简称 MKP, K 型鸟粪石)。Josep 等^[17]通过半动态淋滤试验对磷酸镁水泥固化的含镍废弃物的 Mg^{2+} , K^+ 等离子的浸出机理做了研究。

如何提高酸雨环境下固化污染土的强度和淋滤性状还需进一步开展系统的研究, 开展酸雨环境下重金属污染土的固化机理研究具有重要的科学意义和实用价值。本文通过半动态淋滤试验, 研究酸雨作用下磷酸镁水泥固化锌污染土中锌溶出特性和扩散特性; 比较了普通硅酸盐水泥和磷酸镁水泥固化重金属的效果, 对两种水泥固化土中 Zn^{2+} 浓度随淋滤液初始 pH 值和淋滤时间的变化特征进行了分析; 通过更新淋滤液试验组的浸出液 pH 和电导率的测试来再次印证 Zn^{2+} 在半动态淋滤试验中的淋滤特性; 并讨论了两种水泥对固化土中锌扩散系数的变化规律。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料

试验所用的土为国际 ISO9001 质量认证的标准砂 (GB/T 17671—1999), 产于中国的标准砂源地: 福建省诏安县、漳浦县和东山县等地, 由厦门艾斯欧标准砂有限公司生产。标准砂的粒径分为 3 个等级: 粗砂处于 1.0~2.0 mm, 中砂处于 0.5~1.0 mm, 细砂处于 0.08~0.50 mm, 分别占 1/3, 级配比较良好, 根据土 pH 测定规范 (ISO 10390: 2005), 测得土样 pH 值约为 7.15, 偏于中性。标准砂主要矿物组成如表 1。砂对重金属的吸附性很差^[17], 从而在固化剂-土-重金

属固化体系中降低土体对重金属的吸附影响, 可以不考虑其吸附机理, 为后期试验污染土的固化机理分析减少干扰性, 提高针对性。

本文采用两种水泥作为固化剂。第一种水泥为磷酸镁水泥(MPC), 由比表面积为 $235\text{ m}^2/\text{kg}$ 的过烧氧化镁 (MgO , 简称 M)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 简称 P) 和硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 简称 B), 等按一定比例加适量水在试验室配制得到。其中过烧 MgO (M) 由菱镁矿 (主要含有 $MgCO_3$) 经工业窑炉于 1700°C 煅烧后破碎磨细而成, 产于盐城市城区永翔矿粉厂。磷酸二氢钾(P), 分析纯, 由湖州湖试化学试剂有限公司生产; 缓凝剂硼砂 (B), 分析纯, 产于太仓美达试剂有限公司。对于 MPC 的制备, B 的掺加量为 M 的 5%。本试验采用不同组分磷酸二氢钾与过烧镁粉, 以产生自酸到碱性 pH 值的固化环境。本文 MPC 组分采用两种配比为 M:P (物质的量比) = 3:1 与 6:1, 简称 M3 和 M6, MPC 分别呈酸性和弱碱性, pH 分别为 6.49 与 8.52, 属于低 pH 水泥范畴。第二种水泥为硅酸盐 42.5 水泥 (GB175—2007), 产于浙江钱潮控股集团股份有限公司。

本文根据杭州本地与全国的重金属污染程度, 拟进行单一重金属因素影响研究, 选定锌 (Zn) 为单一污染物研究对象, 作为试剂级化学分析纯化合物 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 加入, 硝酸根对普通水泥水化反应干扰较小^[18], 排除不同重金属盐对水泥强度的影响。本文考虑酸雨中的主要阴离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 组成, 酸雨用 H_2SO_4 、 HNO_3 和去离子水采用逐步稀释法来配制 H_2SO_4 和 HNO_3 的质量浓度比采用 1:1, 即分别采用 SO_4^{2-}/NO_3^- 摩尔浓度比为 1:1.56 的混合液, 用去离子水分别稀释至 pH 值为 2.0, 4.0, 7.0 制成模拟酸雨不同初始 pH 值条件下。阴离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^-) 对固化体系的影响将在另外文章中详述。针对杭州地区的酸雨状况, 2011 年—2013 年全市大部分地区处在重酸雨区, 降水 pH 值范围分别为 3.71~6.33, 2.54~7.18, 3.28~7.4。本试验模拟酸雨 pH 分别取 2, 4。

表 1 标准砂主要矿物组成

Table 1 Main mineral composition of standard sand

成分	SiO ₂	烧失量	湿含量	泥含量	Cl ⁻
含量/%	98.0	0.40	0.18	0.18	0.007

1.2 试样制备

试验制样首先将过筛的干砂、固化剂粉末及晶体按配比充分搅拌均匀。然后将与设计含水率相同的重金属硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 溶液加入拌匀的干料中, 再用机械搅拌机拌至均匀。随后称取一定量的土样 (据击实曲线所得的最大干密度估算出混合土质量), 搅拌均匀后按土工试验规范的要求分 3~5 层装入直径 39

mm, 高度 80 mm 的模具中。试样静置 1 h 后, 脱模, 称取质量, 用塑料薄膜包装好, 放入恒温恒湿养护箱中养护 (温度 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 $95 \pm 3\%$), 养护 28 d, 每组分别做 3 个平行试样。磷酸镁水泥 (MPC) 组与普通硅酸盐水泥 42.5 (CEMI) 组具体试验配比如表 2 所示。表中 MPC 水泥组分为 M/P=3:1 和 M/P=6:1 两种配比, 简称 M3 和 M6, 普通水泥组简称 C15。

重金属的掺加量是根据文献[19], 表层土壤 Zn 平均浓度在 1189~16478 mg/kg 之间, 本文试验设计 Zn 浓度为 5000 mg/kg。两组均以砂干基为准, 记为 100%, CEMI 与 MPC 的掺量皆为 15% (相对于干土来说), 重金属浓度 0.5%亦相对于干土的质量。试验所用水为去离子水, 而含水率均为 10% (相对于干土+水泥掺量)。

表 2 MPC 组与 CEMI 组试验配比
Table 2 Ratios of MPC group and CEMI group

组号	试验条件	MgO /%	KH ₂ PO ₄ /%	重金属/%	缓凝剂 (B) /%
M3	标准	7.031	7.969	0.5	0.352
M6	标准	9.574	5.426	0.5	0.479
C15	标准	—	—	0.5	—

1.3 试验方法

本试验是根据 ASTM C1308—08^[20], 浸提剂在原先标准规定 pH=7 的去离子水基础上, 又添加了浸提剂为 pH=2, 4 的模拟酸雨溶液。不同初始 pH 值条件下, 分别进行 3 组平行试验。试验采用土样表面积与浸提剂体积比 1:9 (cm²/mL) 即 0.11 cm⁻¹, 单个试样的表面积约 122 cm², 浸提剂体积为 1100 mL。

具体步骤为: ①先用酸液漂洗玻璃烧杯, 然后再用去离子水冲去杂物, 测量烧杯中初始浸提剂 pH 及温度; 将养护 28 d 固化锌污染土试样放在烧杯底部的一块透水石 (Φ80 mm) 上; 计时开始并将烧杯密封防止空气的 CO₂ 对浸提剂的酸化。②更新浸提剂, 按 2 h, 5 h, 17 h, 24 h, 24 h, 24 h, 48 h, 96 h 的间隔时间更新浸提剂, 试验共取样 8 次, 持续 10 d。取 3 种固化类型试样 M3Zn0/0.5, M6Zn0/0.5, C15Zn0/0.5 按正常半动态淋滤更新试验, 其中取试样 M3 第二组进行不更新淋滤试验, 以作对比试验研究, 两组同期收集试样浸出液待测。

2 结果与分析

根据每个淋滤间隔测得 Zn²⁺浓度的数据, 结合下式来推算试样表面累积溶出 Zn²⁺质量:

$$C_{Zn,i} = \frac{c_{Zn,i} \cdot V_{L,i}}{A_s} \quad (1)$$

式中 $C_{Zn,i}$ 代表第 i 次试样表面 Zn²⁺溶出量 (mg/cm²); $c_{Zn,i}$ 代表第 i 次淋滤后浸出液中 Zn²⁺浓度 (mg/L); $V_{L,i}$ 为第 i 次的淋滤液总量 (L); A_s 为试样与淋滤液的接触面积 (cm²)。

对于不更新淋滤组, 可按式 (1) 直接算出每个淋滤阶段的溶出 Zn²⁺总量, 而对于更新淋滤组, 第 N 次的溶出 Zn²⁺质量需要叠加前几次的溶出质量算得, 可通过式 (2) 计算获得。

$$C_{Zn} = \sum_{i=1}^N C_{Zn,i} \quad (2)$$

由上述公式计算获得的试样表面累积溶出 Zn²⁺量如图 1 所示图 2 为试样表面溶出 Zn²⁺总量与模拟酸雨初始 pH 的关系。图中更新表示更新淋滤组, 可得出下列结论:

(1) 在模拟酸雨初始 pH=2 时, 在淋滤 96 h 之前, M3 试样溶出的 Zn²⁺浓度明显高于 M6 试样, 随后两者较接近; M3 试样和 M6 试样两组浸出液 Zn²⁺浓度分别在 0.18~2.39 mg/L, 0.15~0.82 mg/L 之间。而模拟酸雨初始 pH=4, 7 时, 只在淋滤 48 h 前 M3 试样溶出的 Zn²⁺浓度比 M6 试样大, 后期两者基本一致。

(2) C15 试样在初始 pH=2 时的浸出液 Zn²⁺浓度在整个淋滤周期明显高于 M3 和 M6 试样。在初始 pH=4, 7 时, 在淋滤前期 (72 h) 时, C15 试样的 Zn²⁺浸出浓度低于 M3 和 M6 组试样, 后期有明显的提高并大幅度超过 M3 和 M6 组。

(3) 当模拟酸雨初始 pH=2 时的试样表面溶出 Zn²⁺总量普遍高于 pH 为 4 和 7, 其中对于 M3 试样, pH=2 时的试样表面溶出 Zn²⁺总量相对 pH 为 4 和 7 而言, 分别高出 3.04, 3.78 倍; 对于 M6 试样, pH=2 时的试样表面溶出 Zn²⁺总量相对 pH 为 4 和 7 而言, 分别高出 1.61, 1.69 倍; 而 C15 样在 pH=2 时的表面溶出 Zn²⁺总量相比 pH 为 4 和 7 时高出 23.45, 23.55 倍。此外, pH=4 和 7 时的试样表面溶出 Zn²⁺总量比较接近。根据上述数据可知, 对于 Zn²⁺的固化效果的水泥组分排序为: M6> M3> C15。

导致上述现象的原因可以从固化机理的角度解释:

(1) 对于 MPC 组, MPC 水泥作为固化剂是通过水化反应生成 MKP 等水化产物。使重金属形成 Zn₃(PO₄)₂·4H₂O, Zn(OH)₂, CaZn₂(PO₄)₂·2H₂O 等难溶盐沉淀吸附或化学结合于 MKP 等水化产物上, 或者被包裹固化体系内^[21]。但是固化体在酸雨等低 pH 环境中, MKP 会发生逆转反应, 逐渐向 Mg₃(PO₄)₂·22H₂O, Mg₃(PO₄)₂·8H₂O 等更稳定相转变, 从而导致吸附或沉

淀其上的 Zn 化合物溶解。由于淋滤液初始 pH=2 时, 淋滤液中大量的 H^+ 导致 MKP, Zn-M-K-P, Zn-K-P 的溶解, 导致水化凝胶的溶解以及降低土颗粒与凝胶间的胶结作用, 进而使固化体系出现大量孔隙, 接着 H^+ 进入体系内部继续侵蚀, 而初始 pH=4 或 7 时, H^+ 的量相对较少。因此, 初始 pH=2 时的试样表面溶出 Zn^{2+} 总量与浓度均高于 pH 为 4 和 7。其中 M6 组溶出的 Zn^{2+} 总量低于 M3, 是由于 M6Zn0.5 试样由于组分中存在大量的 MgO 水解会电离出大量的 OH^- , 可以中和模拟酸雨的 H^+ , 其酸缓冲能力强于 M3 试样, 让淋滤环境处于一个较高 pH 的水平有利于阻止 MKP 等水化产物的溶解, 故试样 Zn^{2+} 溶出浓度较低。

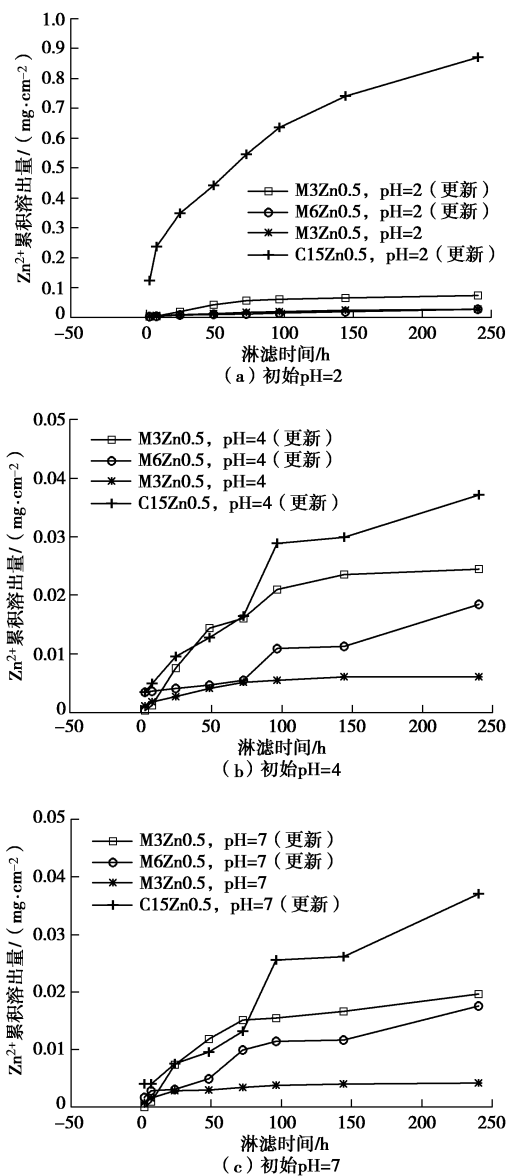


图1 固化锌污染土试样表面溶出 Zn^{2+} 总量

Fig. 1 Total amounts of Zn^{2+} leaching from surface of solidified zinc-contaminated soil samples

(2) 对于 CEMI 组, 由于 Zn^{2+} 会抑制水泥的正常水化反应, 导致 C-S-H, $Ca(OH)_2$, Aft, C_3AH_6 等

水化产物生成量不足, 试样的密实度也较低, 存在大量孔隙, 所以 C-S-H 等水化产物对 $Zn(OH)_2$, $CaZn_2(OH)_6 \cdot H_2O$, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ [22] 等难溶物的吸附、结合、包裹作用有限。

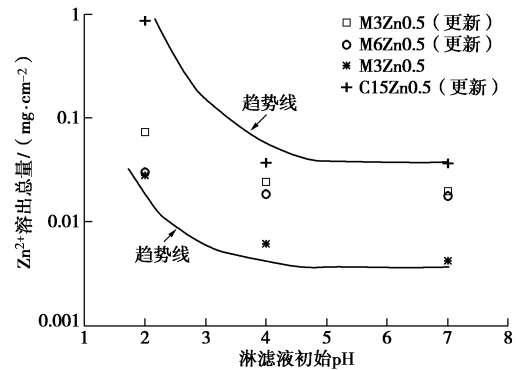


图2 试样表面溶出 Zn^{2+} 总量与模拟酸雨初始 pH 的关系

Fig. 2 Relationship between cumulative mass of leached Zn^{2+} and initial pH of leachant

3 讨论分析

3.1 Zn^{2+} 有效扩散系数

不同淋滤时间时锌累积溶出率 CFL 可表达为 [21]

$$CFL = \frac{\sum a_n}{A_0} = \frac{\sum c_i \times V_{L,i}}{A_0} = \frac{A_t}{A_0}, \quad (3)$$

式中, a_n 代表半动态淋滤期间在间隔 n 中溶出的污染物 (mg); c_i 代表在第 i 次淋滤间隔中浸出重金属的浓度 (mg/L); $V_{L,i}$ 代表浸提剂的体积; A_0 为试样前土样中所含物质总量 (mg); A_t 为经过时间 (t) 时介质表面的金属污染物浸出的累积质量 (mg)。

D_e 可以表达为

$$D_e = \frac{\pi}{4} \left[\frac{CFL}{t^{1/2}} \cdot \frac{V}{S} \right]^2, \quad (4)$$

式中, S 为试样表面积 (cm^2), V 为试样体积 (cm^3)。

图3所示 Zn 累积溶出率 CFL 随 $t^{1/2}$ 的变化规律。从图3可见, 当模拟酸雨为强酸 (初始 pH=2) 时, 除了 M3 试样, 对其他3组试样在整个淋滤周期内的 CFL- $t^{1/2}$ 关系进行拟合后是良好的线性关系, 说明 Zn 溶出的行为主要以扩散现象为主导; 而当酸雨为弱酸 (初始 pH=4) 或中性酸 (初始 pH=7) 时, 除了 C15 组试样在初始 pH=4 时的 CFL- $t^{1/2}$ 拟合关系成线性关系外, 其他试样的 CFL- $t^{1/2}$ 的曲线关系可以按时间节点明显地分成两组线性片段, 其中锌的有效扩散系数 D_e 需要通过公式 (4) 计算获得。从图3亦可知, 影响 CFL- $t^{1/2}$ 的斜率的因素主要是固化剂类型和模拟酸雨初始 pH 值, 所有试样 CFL- $t^{1/2}$ 的斜率均随着初始 pH 的升高而降低, 随着淋滤龄期的增长而降低,

表 3 各土样 Zn 的有效扩散系数的影响

Table 3 Effective diffusion coefficients of lead

(SAR) pH	M3Zn0.5(更新)		M6Zn0.5(更新)		M3Zn0.5		C15Zn0.5(更新)	
	$D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	t/h	$D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	t/h	$D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	t/h	$D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	t/h
2	6.63×10^{-11}	0~72	7.03×10^{-12}	0~240	6.12×10^{-12}	0~240	5.77×10^{-9}	0~240
	9.04×10^{-12}	72~240						
4	1.34×10^{-11}	0~96	1.69×10^{-12}	0~96	6.35×10^{-13}	0~72	1.29×10^{-11}	0~240
	6.45×10^{-13}	96~240						
7	1.02×10^{-11}	0~72	2.78×10^{-12}	0~96	2.18×10^{-13}	0~96	1.16×10^{-11}	0~96
	3.56×10^{-13}	72~240						

其中 C15 试样的 CFL - $t^{1/2}$ 斜率在各 pH 情况下均大于其他组。

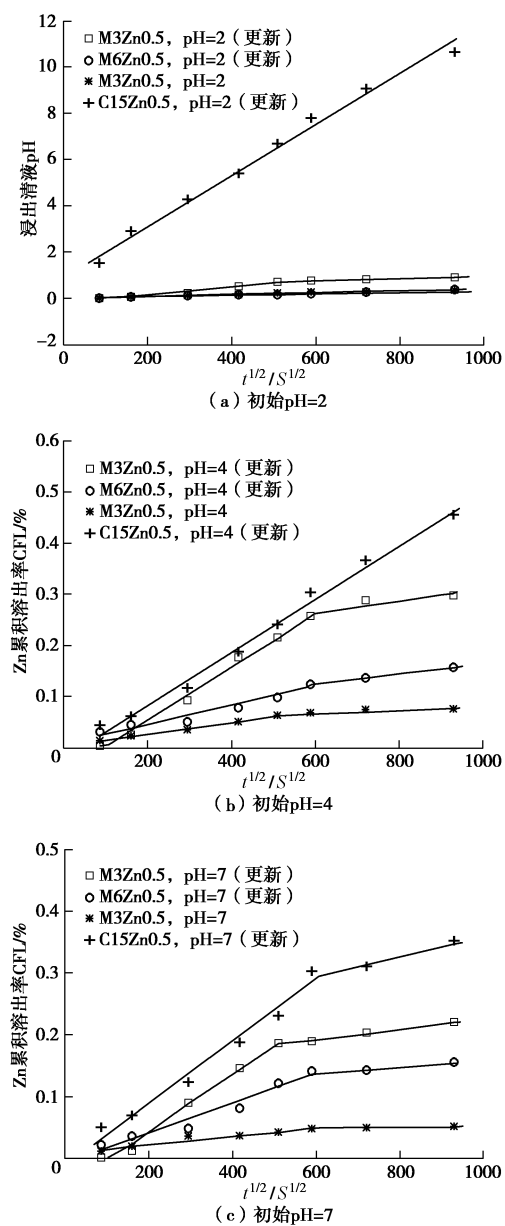


图 3 Zn 累积溶出率 CFL 与 $t^{1/2}$ 的关系

Fig. 3 Relationship between CFL of Zn and $t^{1/2}$

3.2 影响 Zn^{2+} 有效扩散系数的因素分析

表 3 展示了本淋滤试验重金属 Zn 有效扩散系数

受模拟酸雨 (SAR) pH 值的影响。对于不更新淋滤组 (M3) 试样, 锌的 D_e 变化范围在 $5.33\times 10^{-15}\sim 6.12\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$, 同时其他 3 组更新淋滤组 M3Zn0.5, M6Zn0.5, C15Zn0.5 试样, 锌的 D_e 变化范围 $5.77\times 10^{-9}\sim 3.56\times 10^{-13}\text{ m}^2/\text{s}$, 说明更新浸提剂有助于试样中 Zn^{2+} 向淋滤液中扩散。由当 SAR 的初始 pH 为 2 时, 试样 M3 (更新), M6 (更新), C15 (更新) 的 D_e 分别为 $9.04\times 10^{-12}\sim 6.63\times 10^{-11}$, 7.03×10^{-12} , 6.12×10^{-12} , 5.77×10^{-9} , 其中除了试样 M3 (更新) 前半段以及 C15 (更新) 试样的 D_e 处于 $10^{-9}\sim 10^{-12}$ 范围, 所以上述两个固化土试样的锌的迁移性一般, 从而也说明固化效果一般。而其他试样 D_e 处于 $10^{-12}\sim 10^{-15}$, Zn 的迁移性比较低, 说明水泥固化锌的效果比较好; 当 SAR 的初始 pH 为 4 和 7 时, 除了试样 M3 (更新) 的前半段, C15 (更新) 在 pH 为 7 的前半段 D_e 处于 $10^{-9}\sim 10^{-12}$ 范围, 可见固化效果一般, 而其他试样 D_e 处于 $10^{-12}\sim 10^{-15}$, 说明对 Zn 的 S/S 化程度高 (Zn 迁移性较低)。

为了更深入地探究浸提剂的 pH 对 Zn 的有效扩散系数 D_e 的影响, 本试验结合其他学者相关研究成果以及本文数据, 进行半对数拟合整合, 形成的趋势区域如图 4 所示, 是描述 D_e 与 SAR 初始 pH 值的关系图。其中在图中虚线范围内, 覆盖了大量的参考及实测数据, 代表了锌的 D_e 随 SAR 初始 pH 值变化的趋势。SAR 初始 pH=2 时的锌的 D_e 普遍大于 pH=4, 7 时的 D_e , 其中试样 M3 (更新) 中高出 1~2 个数量级, 试样 M3 中高出 2~3 个数量级, 试样 C15 中高出 2~3 个数量级, 然而试样 M6 对于 pH 的变化对 D_e 的影响很小。其中各组试样锌在整段或分段的 D_e 在 pH=4, 7 时均比较接近。

由图 4 可知, 当 SAR 初始的 pH 从 2~4 的变化过程中, 试样中锌的 D_e 有个迅速下降的趋势, 但当 SAR 初始的 pH 在 4~10 范围内时, D_e 随初始 pH 值污染土中重金属扩散系数 D_e 的增大, 在弱酸、中性、偏碱性的环境中, 对扩散系数 D_e 的影响较小。

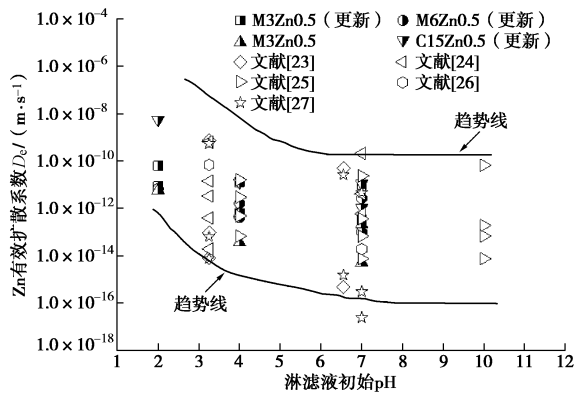
图4 锌 D_e 与淋滤液初始 pH 的关系

Fig. 4 Relationship between D_e of Zn and initial lead concentration

3.3 浸出清液的 pH 和电导率

图5是半动态淋滤试验固化锌污染土浸出清液的pH值随淋滤时间变化的规律。由图5可见其中在SAR初始pH=2时的试样浸出清液pH值低于初始pH=4或7时的情况,同时,更新组在SAR初始pH=2时浸出清液pH变化范围在2.1~3.6之间,不更新组的pH随淋滤时间持续上升;更新组在SAR弱酸(初始pH=4)和中性(初始pH=7)时浸出清液pH变化范围在4.5~11.3之间,不更新组的pH反而低于所有更新组,这由于淋滤液中的碱性介质溶出达到了饱和。上述pH的变化是前者由于强酸(初始pH=2)中存在大量的 H^+ 多于固化体系中电离出的 OH^- 所致,同时后者在SAR弱酸(初始pH=4)和中性(初始pH=7)时固化体系中 OH^- 对酸液中的 H^+ 中和足够充分甚至还有多余,从而使浸出液呈碱性。上述pH的变化规律与图1,2浸出液中 Zn^{2+} 浓度规律分析结果是基本符合的,所

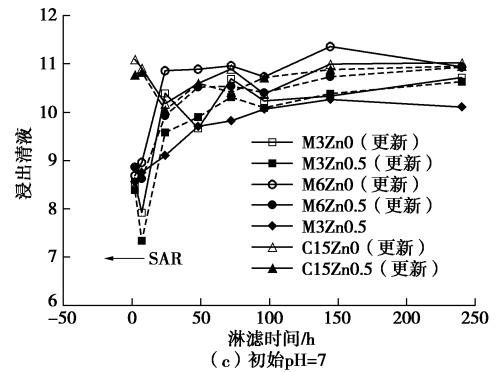
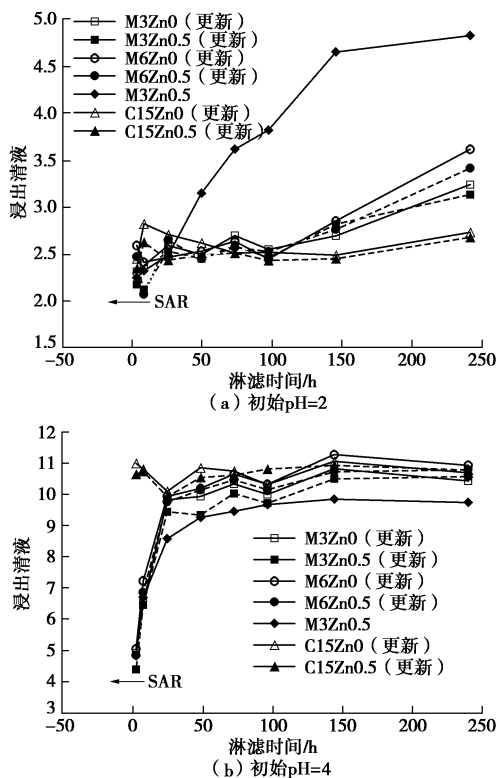


图5 浸出清液 pH 与淋滤时间关系

Fig. 5 Relationship between pH of leaching liquid and time

以可以通过 pH 的变化来再次印证 Zn^{2+} 在半动态淋滤试验中的淋滤特性。

化学工程中,常以电导率大小表示溶液中离子的电离活跃程度。一般认为电导率越大,可检测到的离子浓度越高。本淋滤试验又对每次更新淋滤阶段试样浸出液的电导率进行了测试,并对更新淋滤液组试样的电导率进行了累加对比,如图6所示浸出清液电导

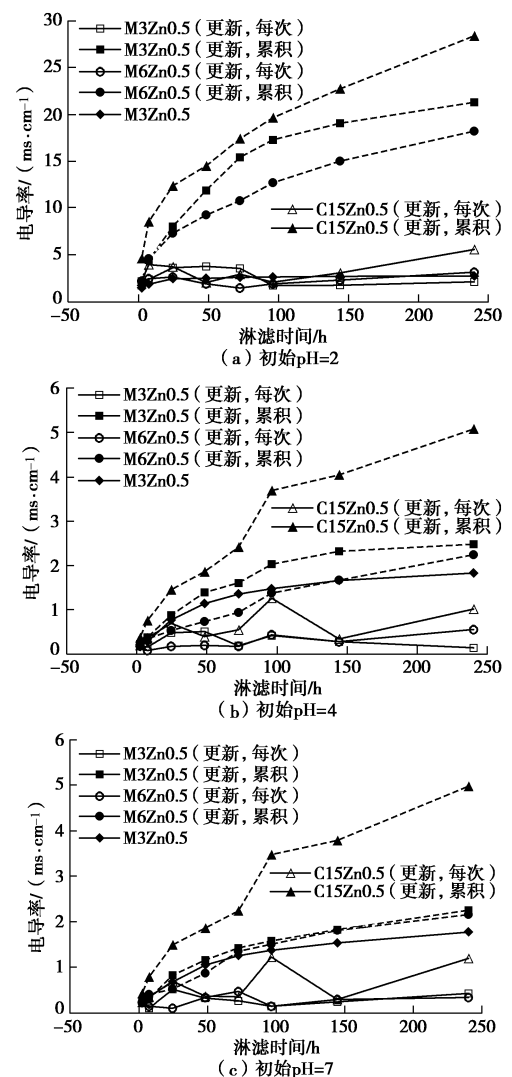


图6 浸出清液电导率与淋滤时间的关系

Fig. 6 Relationship between conductivity of leaching liquid and time

率随淋滤时间的变化规律, 图中(更新, 每次)表示更新淋滤液试验组每次更新淋滤液后浸出液的电导率; (更新, 累积)表示更新淋滤液试验组的累积浸出液电导率。由图6可见, 当SAR初始pH=2时, 试样浸出液电导率最高, 而SAR初始pH=4与7时两者的电导率差别不大, 这与图2的 Zn^{2+} 浓度随pH变化规律一致。其中更新淋滤液试验组的累积浸出液电导率高于淋滤液不更新试验组。浸出清液电导率的规律又进一步验证了 Zn^{2+} 的淋滤特性。鉴于电导率测试的简易, 安全, 让它作为一种验证离子浓度溶出规律的手段是可行的。

4 结 论

为研究磷酸镁水泥固化锌污染土在酸雨作用下的性质, 通过半动态淋滤试验, 研究酸雨作用下固化土的溶出特性, 在酸雨侵蚀下, 水泥固化锌污染土中锌溶出特性和扩散特性受到显著的影响, 其中磷酸镁水泥对于重金属锌的固化效果优于普通硅酸盐水泥; 为实际工程中磷酸镁水泥固化重金属污染土提供了理论依据。主要结论如下:

(1) 氧化镁与磷酸盐的比值(M/P)为6:1的试样固化效果优于M/P为3:1的试样; CEMI组试样受酸雨pH值的影响远大于MPC组。淋滤液初始pH=2时的试样表面溶出 Zn^{2+} 总量普遍高于pH为4和7, 对于 Zn^{2+} 的固化效果的水泥组分排序为: M6>M3>C15。

(2) 整个淋滤周期浸出液 Zn^{2+} 浓度随着模拟酸雨初始pH的降低显著增加, 特别在初始pH=2时C15试样浸出液的 Zn^{2+} 浓度明显高于M3和M6试样。采用更新淋滤液方式的3组试样溶出的 Zn^{2+} 量均大于不更新淋滤组。

(3) 半动态淋滤中有效扩散系数 D_e 是反映 Zn^{2+} 扩散规律的重要指标, 对于不更新淋滤组试样, 锌的 D_e 变化范围在 $5.33 \times 10^{-15} \sim 6.12 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 同时其他3组更新淋滤组试样, 锌的 D_e 变化范围 $5.77 \times 10^{-9} \sim 3.56 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 锌的 D_e 会随酸雨初始pH的下降而增大, 淋滤液初始pH=2时的锌的 D_e 普遍大于pH=4, 7时的 D_e , 其中试样M3中高出1~2个数量级, 试样M3中高出2~3个数量级, 试样C15中高出2~3个数量级, 然而pH的变化对于试样M6的 D_e 影响很小。其中各组试样锌在整段或分段的 D_e 在pH=4, 7时均比较接近。

(4) 试样浸出液中电导率、pH值变化规律与 Zn^{2+} 浓度变化规律一致。因此实际应用中让它作为一种验证离子浓度溶出规律的手段是可行的。

参考文献:

- [1] 杜延军, 金 飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化稳定化处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116 - 124. (DU Yan-jun, JIN Fei, LIU Song-yu. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(1): 116 - 124. (in Chinese))
- [2] 陈 蕾. 水泥固化稳定重金属污染土机理与工程特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2010. (CHEN Lei. Research of mechanism and properties of cement stabilized/solidified heavy metal contaminated soils[D]. Nanjing: Southeast University, 2010. (in Chinese))
- [3] 许 龙. 重金属污染土的固化修复及长期稳定性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012. (XU Long. Research on remediation and long-term stability of solidified/ stabilized heavy metal contaminated soil[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012. (in Chinese))
- [4] 查甫生, 刘晶晶, 许 龙, 等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(7): 1246 - 1252. (ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, XU Long, et al. Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(7): 1246 - 1252. in Chinese))
- [5] 朱 伟, 吉顺健, 李 磊, 等. 污泥固化/稳定化技术现场试验研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(5): 132 - 137. (ZHU Wei, JI Shun-jian, LI Lei, et al. Field experiment on solidification/stabilization of sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(5): 132 - 137. (in Chinese))
- [6] YUKSELEN M A, ALPASLAN B. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 87(1/2/3): 289 - 300.
- [7] DU Y J, JIANG N J, SHEN S L, et al. Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012(225/226): 195 - 201.
- [8] 刘兆鹏, 杜延军, 蒋宁俊, 等. 基于半动态淋滤试验的水泥固化铅污染黏土溶出特性研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(12): 2212 - 2218. (LIU Zhao-peng, DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, et al. Leaching properties of cement-solidified lead-contaminated clay via semi-dynamic leaching tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(12): 2212 - 2218. (in Chinese))
- [9] 赖振宇, 钱觉时, 卢忠远, 等. 不同温度对磷酸镁水泥性能的影响[J]. 功能材料, 2012, 42(15): 2065 - 2070. (LAI Zhen-yu, QIAN Jue-shi, LU Zhong-yuan, et al. Effects of different temperature treatment to properties of magnesium phosphate cement[J]. Journal of Functional Materials, 2012,

- 43(15): 2065 – 2070. (in Chinese))
- [10] 蒋江波, 薛明, 汪宏涛, 等. 海工磷酸镁水泥基材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(7): 828 – 830. (JIANG Jiang-bo, XUE Ming, WANG Hong-tao, et al. Research on preparation and properties of marine magnesium phosphate cement based materials[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(7): 828 – 830. (in Chinese))
- [11] 王景然, 马保国, 李相国, 等. 磷酸镁水泥固化 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 及其水化产物研究[J]. 功能材料, 2014(5): 5060 – 5064. (WANG Jing-ran, MA Bao-guo, LI Xiang-guo, et al. The solidification and hydration products of magnesium phosphate cement with Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} [J]. Journal of Functional Materials, 2014(5): 5060 – 5064. (in Chinese))
- [12] 丁耀堃. 酸雨环境下磷酸镁水泥对重金属污染土的固化机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015. (DING Yao-kun. Research of mechanism of magnesium phosphate cement stabilized heavy metal contaminated soils under the acid rain environment[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015. (in Chinese))
- [13] LAI Zhen-yu, QIAN Jue-shi. Simulated radioactive incineration ash solidification by magnesium phosphate cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(2): 221 – 225.
- [14] 梁波. 超早强磷酸镁水泥的实验研究[J]. 河北理工大学学报(自然科学版), 2010, 32(3): 75 – 78. (LIANG Bo. Investigation of MPC with super early strength[J]. Journal of Hebei Polytechnic University Natural Science Edition, 2010, 32(3): 75 – 78. (in Chinese))
- [15] 林玮, 孙伟, 李宗津. 磷酸镁水泥砂浆的干燥收缩性能[J]. 工业建筑, 2011, 41(4): 75 – 78, 84. (LIN Wei, SUN Wei, LI Zong-jin. Study on the drying shrinkage of magnesium phosphate cement mortar[J]. Industrial Construction, 2011, 41(4): 75 – 78, 84. (in Chinese))
- [16] 陈兵, 雅亚莉, 王菁. 磷酸镁水泥性能试验研究[J]. 水泥, 2010, 7: 14 – 18. (CHEN Bing, LUO Ya-li, WANG Jing. Experimental study on properties of magnesium phosphate cement[J]. Cement, 2010, 7: 14 – 18. (in Chinese))
- [17] JOSEP T, IRENE B, ROVIRA M, et al. Semi-dynamic leaching tests of nickel containing wastes stabilized/solidified with magnesium potassium phosphate cements[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2/3): 1954 – 1960.
- [18] LIN S L, CROSS W H, CHIAN E S K. Stabilization and solidification of lead in contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 48: 95 – 110.
- [19] 杨建明, 钱春香, 张青行, 等. 原料粒度对磷酸镁水泥水硬化特性的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2010, 40(2): 373 – 379. (YANG Jian-ming, QIAN Chun-xiang, ZHANG Qing-xing, et al. Effects of particle size of starting materials on hydration and hardening process of magnesia-phosphate cement[J]. Journal of Southeast University Natural Science Edition, 2010, 40(2): 373 – 379. (in Chinese))
- [20] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 784 – 794. (LIAO Xiao-yong, CHONG Zhong-yi, YAN Xiu-lan, et al. Urban industrial contaminated sites: a new issue in The field of environmental remediation in China[J]. Environmental Science, 2011, 32(2): 784 – 794. (in Chinese))
- [21] ASTM C1308—08 Standard method for accelerated leach test for diffusive release from solidified waste and a computer program to model diffusive, fractional leaching from cylindrical waste forms[S]. 2009.
- [22] BUJ J T, ROVIRA M, et al. Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1/2/3): 789 – 794.
- [23] CHENG K Y, BISHOP P L. Leaching boundary movement in solidified/stabilized waste forms[J]. J Air Waste Manag, 1992, 42: 164 – 168.
- [24] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 4: 131 – 140.
- [25] ZHEN S C, DONG X H, GLORIA A S, et al. Analysis of changes in hydration products during solidification/stabilization process of heavy metals in the presence of magnesium potassium phosphate cement[J]. Journal of Applied Science and Engineering, 2014, 17(4): 413 – 421.
- [26] 李鹏晓, 杜亮波, 李东旭. 新型早强磷酸镁水泥的制备和性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 20 – 25. (LI Xiao-peng, DU liang-bo, LI Dong-xu. The preparation and study on the new high early strength magnesium phosphate cement[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2008, 27(1): 20 – 25. (in Chinese))
- [27] 蒋洪义, 张联盟. 磷酸镁水泥的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(4): 31 – 34. (JIANG Hong-yi, ZHANG Lian-meng. Research of magnesium phosphate cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2001, 23(4): 31 – 34. (in Chinese))
- [28] WANG A J, FAN X J, LI J M, et al. Curing behavior and structure of magnesium phosphate chemically bonded cermics with different MgO to KH_2PO_4 ratios[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2014, 10: 1 – 7.