

DOI: 10.11779/CJGE201706011

酸雨作用下含磷固化剂处理铅锌镉复合污染土的半动态浸出试验研究

伍浩良^{1, 2}, 刘兆鹏^{4, 1}, 杜延军^{*1, 2}, 薛强³, 魏明俐^{1, 2}, 李春萍⁵

(1. 东南大学江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学交通学院岩土工程研究所, 江苏 南京 210096;
3. 中国科学院武汉岩土力学研究所岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071; 4. 中国民航机场建设集团公司, 北京 100101;
5. 北京建筑材料科学研究总院固废资源化利用与节能建材国家重点实验室, 北京 100041)

摘 要: 酸雨 pH 可显著影响固化重金属污染土的浸出量。定量评价固化污染土在暴露条件下(例如酸雨)对周边水土体环境的影响, 需要明确固化污染土的有效扩散系数和阻滞因子这两个关键参数。现有研究多集中在固化污染土的浸出特性和表观扩散系数, 有关有效扩散系数和阻滞因子的研究很少。本次研究旨在研究改进的 KMP 固化剂固化重金属 Pb、Zn、Cd 复合污染土在酸雨作用下的有效扩散系数和阻滞因子。解吸附试验表明, 随着污染土中重金属 Pb、Zn、Cd 浓度增加, 固化污染土的解吸附量增大, 且解吸附曲线满足 Freundlich 平衡吸附/解吸附方程。半动态浸出试验结果表明, 污染土中重金属 Pb、Zn、Cd 浸出机制主要由扩散控制, 且拟合曲线斜率分别为 0.60, 0.56 和 0.61, 表观扩散系数 D^{obs} 为 1.05×10^{-16} , 7.84×10^{-13} 和 $2.11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。结合解吸附试验和半动态浸出试验结果可知, Pb、Zn、Cd 的阻滞因子 R_d 分别为 17165.6, 254.6 和 109.3, 有效扩散系数 D_e 分别为 1.82×10^{-12} , 1.96×10^{-10} , $2.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。与其他学者结果相比, 固化污染土中 Pb 的有效扩散系数低于其他学者的两个数量级, 而 Zn 和 Cd 的求算结果与其他学者一致。
关键词: 固化/稳定化; 重金属污染土; 半动态浸出; 酸雨

中图分类号: TU449

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2017)06-1058-07

作者简介: 伍浩良(1990-), 男, 博士研究生, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: wuhaoliang90@163.com。

Effect of acid rain on leaching characteristics of lead, zinc and cadmium-contaminated soils stabilized by phosphate-based binder: semi-dynamic leaching tests

WU Hao-liang^{1, 2}, LIU Zhao-peng^{1, 4}, DU Yan-jun^{1, 2}, XUE Qiang³, WEI Ming-li^{1, 2}, LI Chun-ping⁵

(1. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground Engineering & Environmental Safety, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 4. China Airport Construction Group Corporation of CAAC, Beijing 100101, China; 5. Beijing Research Academy of Building Materials Science and State

Key Lab of Solid Waste Resources Utilization and Energy-Saving Building Materials, Beijing 100041, China)

Abstract: The previous studies show that acid rain pH significantly affects the leachability of stabilized heavy metals-contaminated soils. The parameters of diffusion coefficient (D_e) and retardation factor (R_d) are critical for quantitative assessment of impact of stabilized contaminated soils on the surrounding environment. However, the effective diffusion coefficient and the retardation factor of the stabilized soils have not been well addressed in the previous studies. This study investigates the diffusion of heavy metals leached from a new binder, namely modified KMP, stabilized Pb, Zn and Cd-contaminated soils. A series of tests including desorption tests and semi-dynamic leaching tests are conducted to determine the obvious diffusion coefficient (D^{obs}) and the retardation factor (R_d), respectively. The desorption test results show that the leached concentrations of Pb, Zn and Cd increase with the increase in their initial concentrations. It is also found that the desorption curves can be fitted using the Freundlich desorption/adsorption model. The semi-dynamic leaching test results show that the leaching of heavy metals released from the stabilized soils is controlled by diffusion process. The obvious

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41330641); 国家自然科学基金项目(51278100, 41472258); 国家高新技术研究发展计划(“863”计划)项目(2013AA06A206); 江苏省自然科学基金杰出青年基金项目(BK2012022)

收稿日期: 2016-01-20

*通讯作者(E-mail: duyanyun@seu.edu.cn)

diffusion coefficients (D^{obs}) of Pb, Zn and Cd are estimated as 1.05×10^{-16} , 7.84×10^{-13} and 2.11×10^{-12} m²/s. Combined with the desorption and semi-dynamic leaching tests, the retardant factors of Pb, Zn and Cd are estimated as 17155.6, 251.6, and 109.7. The effective diffusion coefficients are therefore determined as 1.80×10^{-12} , 1.97×10^{-10} and 2.32×10^{-10} m²/s for Pb, Zn and Cd, respectively. Compared with those of the previous studies, the effective diffusion coefficients of Pb presented in this study is 2 orders of magnitude lower, whereas the effective diffusion coefficients of Zn and Cd are consistent with those reported in the previous studies.

Key words: solidification/stabilization; heavy metal-contaminated soil; semi-dynamic leaching; acid rain

0 引 言

近年来, 中国城市化发展加速和工业企业搬迁, 大量遗留重金属物污染物 (Pb、Zn、Cd 等) 对周边土壤和地下水造成严重污染^[1-3]。污染土及地下水中的重金属严重威胁着人体及动植物健康, 如 Pb 影响儿童骨骼及智力发育, Zn 可导致顽固性贫血, Cd 直接造成内脏器官及神经系统异常^[4]。固化/稳定化(S/S)技术作为修复重金属物污染场地最有效的手段之一, 已广受各国学者关注和研究^[5-6]。S/S 将重金属污染土与固化剂均匀混合, 通过其物理和化学反应, 达到固定污染物、防止其向周围环境进一步扩散的目的^[5]。

常用的固化/稳定化原料主要为水泥、生石灰、粉煤灰等高碱性的水泥硬化材料^[7]。已有研究表明, 酸雨入渗影响固化重金属污染土的耐久特性, 抑制水泥固化污染土中的水化反应, 导致固化土体表面剥落、矿物溶解, 进而导致重金属浸出量增大^[8-9]。

酸雨直接改变土体环境, 促使土壤中铅、锌、镉、锰等重金属溶出, 对农作物和人体均有较大危害^[11]。因此, 研发适用于高浓度复合重金属污染土的新型高效、低成本、环境友好的固化剂显得尤为迫切和重要。磷酸盐材料通常单做作为土壤的稳定剂使用, 无法提供强度^[10]。Du 等^[11]研制了一种基于酸化磷矿粉与氧化镁和磷酸二氢钾配比的新型固化剂(KMP), 该材料与水泥基材料相比, 固化后的污染土体重金属溶出量少, 耐酸侵效果好, 且强度高。然而, KMP 固化剂所使用的含磷材料需要酸化处理, 才能达到提高固化效果。本文针对 KMP 固化剂进一步优化, 直接使用过磷酸钙替代 KMP 固化剂中酸化磷矿粉和磷酸二氢钾, 形成新型固化剂。半动态浸出试验(semi-dynamic leaching test)可模拟固化/稳定化重金属扩散过程, 明确其溶出机理, 并获取固化重金属污染土中重金属元素的有效扩散系数(D_e), 此法已被众多学者用以评估

固化污染土长期浸出特性^[12-13]。

研究改进的 KMP 固化剂固化重金属 Pb、Zn、Cd 复合污染土在酸雨作用下的溶出特性。通过解吸附试验试验研究 Pb、Zn、Cd 在模拟酸雨作用下的解吸附特性; 通过半动态浸出试验, 明确在模拟酸雨作用下, 固化污染土中重金属 Pb、Zn、Cd 的浸出控制机制; 联合解吸附试验和半动态浸出试验求算模拟酸雨作用下 Pb、Zn、Cd 的有效扩散系数 D_e 。

1 材料和试验方法

1.1 试验材料

本文研究采用湖南株洲某镀锌厂重金属污染土土作为试验用土。株洲土为低液限粉土, 经过风干磨碎, 并过 1 mm 标准筛, 其主要物理化学特性天然含水率 w_n 为 27.1%, 塑限 w_p 为 24.9%, 液限 w_L 为 36.3%, 颗粒相对密度 G_s 为 2.72, pH 为 7.43, 比表面积 S 为 48.59 (m²·g⁻¹)。试验所用含磷材料固化剂由过磷酸钙和活性氧化镁按 9:1 混合得到。过磷酸钙(分析纯)和活性氧化镁各元素含量通过 X 射线荧光光谱仪测得, 结果见表 1。参照国家标准四酸消解法 (GB/T 17141—1997) 土中重金属 Pb、Zn、Cd 的浓度, 污染土壤重金属 Pb、Zn、Cd 本底值分别为 60.27, 136.2, 0.52 mg/kg, 人工外添污染物之后总量分别为 6200, 14246, 325 mg/kg, 人工外添污染物后的土壤浸出值分别为 6.14, 103.3, 9.82 mg/L。

预备试验表明, 株洲污染土中需外掺重金属, 采用硝酸锌、硝酸铅及硝酸镉, 以此提高试验用土的浸出量, 使其达到高浓度污染土的浸出量。重金属盐采用硝酸盐, 原因是它具有较高溶解度 (较强的阳离子活动性), 并且研究表明, 硝酸根对水泥水化反应干扰很小^[14]。

表 1 过磷酸钙及氧化镁的化学成分

Table 1 Chemical compositions of calcium superphosphate and MgO

成分/%	SO ₃	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	烧失量	其他
过磷酸钙	37.5	25.5	19.1	8.26	4.02	1.38	0.85	2.6	0.79
氧化镁	0.45	0.23	—	0.23	88.0	0.28	—	10.24	0.57

*其他: 为 K₂O、MnO、SrO、ZnO、PbO、Y₂O、NiO、ZrO₂、TiO₂ 等微量氧化物。

表 2 解吸附试验相关结果及参数

初始总质量 $M_0/(\text{m}\cdot\text{g}^{-1})$			重金属浓度 $C_e/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			浸出液体积	试样总质量
Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	V_L/L	M_s/kg
235.72	218.14	4.72	3.47	219.72	10.95	0.004	0.01
193.41	198.39	4.33	0.773	45.31	3.16	0.004	
149.90	178.08	3.93	0.186	20.46	1.24	0.004	
127.67	167.71	3.73	0.0253	9.12	0.691	0.004	
105.13	157.18	3.52	0.0124	3.55	0.305	0.004	
77.64	144.35	3.27	ND	0.716	0.0905	0.004	

1.2 试样制备

在原株洲土的基础上添加不同浓度的重金属 Pb、Zn、Cd 来模拟不同初始土壤重金属预设浓度下，用以研究固化土中重金属的解吸附特性。将污染土钝化 10 d 后，使重金属污染物与株洲土充分作用至重金属化学活性稳定^[15]。并添加 5% 固化剂（占干土的质量百分比）搅拌均匀后，按湿密度为 1.65 g/cm³ 制样并标准养护（温度 20±3℃，相对湿度≥95%）7 d。

预制作半动态浸出试样时，需人工制备重金属污染土，在标准养护条件下（温度 20±3℃，相对湿度 95%）钝化 7 d，使重金属污染物与株洲土充分作用，以达到重金属化学活性稳定^[14]。取 5%（占干土重）掺量的固化剂加入钝化后的试验用土中，并充分混合后填筑至 PVC 试验模具（Φ= 50 mm，H=100 mm）中。最后将试样密封，标准养护 7 d 进行试验，固化污染土的物理指标为含水率 w_n 为 27.5%，干密度 ρ_d 为 1.30（g·cm⁻³），颗粒相对密度 G_s 为 2.64，孔隙率 n 为 0.51，体积含水率 θ 为 35.6%。

根据株洲市 2007-2012 年的降水资料统计，酸雨 pH 均值为 4.9，其中阴离子主要为 SO₄²⁻和 NO₃⁻，二者离子当量的比值约为 4：1。本文试验用酸雨采用 H₂SO₄ 和 HNO₃ 按照摩尔比为 4：1，通过添加蒸馏水稀释配制而成 pH 值为 5.0 的硫酸硝酸溶液。

1.3 试验方法

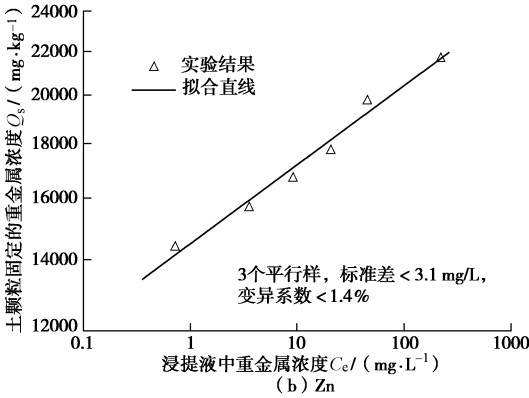
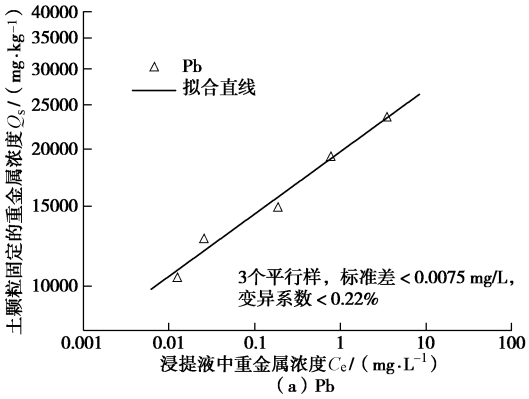
解吸附试验参照 USEPA 的合成沉淀浸出法（Method 1312, Synthetic precipitation leaching procedure），即 SPLP 法，试验过程中采用模拟酸雨替代规范中的浸提液进行 SPLP 法解吸附试验。模拟酸雨采用 pH 值为 5 的硫酸硝酸溶液，在液固比（L：S）为 20：1 条件下翻转振荡（转速为 30±2 转/min，振荡时间为 18±2 h）。试验结束后，浸出液用 0.45 μm 的滤膜过滤酸化后测定重金属 Pb、Zn、Cd 的浓度。半动态浸出试验参照 USEPA1315^[16]法进行。由于本试验试样强度较小，脱模后试样容易变形，因此采用不脱模试样直接进行一维半动态浸出试验。试验步骤参考文献[8]进行。试验中重金属 Pb、Zn、Cd 浓度均采

用 Thermo Scientific ICE 3000 Series Atomic Absorption Spectrometers 进行测试。测定前，采用 0.45μm 滤膜过滤浸出液，并用浓硝酸酸化至其 pH 小于 2，结果取 3 组平行样的均值。

2 试验结果与分析

2.1 解吸附试验结果

解吸附试验的结果如表 2 和图 1 所示。结果表明，随着初始 Pb、Zn、Cd 添加浓度的增加，土壤对重金属的解吸附浓度（ C_e ，mg/L）均逐渐增加。其中，土壤 Pb、Zn、Cd 解吸附浓度的最大值分别为 23570.8，21726.3，467.9 mg/L。发生解吸附的主要原因为，固化剂与重金属发生沉淀、离子交换及物理包裹等作用^[10]；在酸雨中的 H⁺ 离子作用下，随着污染土壤中的可交换态重金属量逐渐增加，Pb、Zn、Cd 将发生不同程度的解吸附作用。



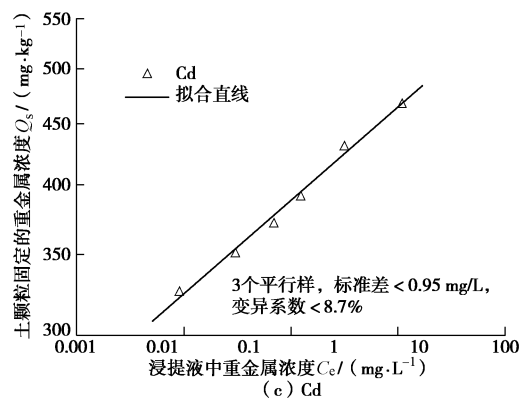


图 1 固化土污染土解吸附试验结果

Fig. 1 Results of desorption tests on stabilized soils

在双对数坐标系下对 Pb、Zn、Cd 的解吸附平衡结果采用 Freundlich 平衡吸附/解吸附模式进行拟合^[27]:

$$\lg Q_s = \lg k_f + N \lg C_e \quad (1)$$

$$Q_s = \frac{M_0 - C_e \cdot V_L}{M_t} \quad (2)$$

式中, Q_s 为解吸附试验后固定在土颗粒表面的重金属浓度 (mg/kg), C_e 为解吸附试验浸出液中重金属浓度 (mg/L), k_f 和 N 为 Freundlich 吸附/解吸附参数 (无量纲), M_0 试验污染土的重金属总质量 (mg), V_L 为浸出液体积 (L), M_t 为解吸附试验中使用固化污染土的干质量 (kg), Freundlich 吸附/解吸附参数结果如表 3 所示。

表 3 固化污染土 Freundlich 解吸附参数

Table 3 Freundlich parameters of desorption tests on stabilized soils

参数	k_f	N	决定系数 R^2
Pb	19778.3	0.136	0.98
Zn	14496.7	0.074	0.98
Cd	388.8	0.078	0.99

2.2 浸出机理判别及表观扩散系数 (D_i^{obs}) 计算

根据 USEPA 1315, 半动态浸出试验中, 相邻浸出时间的 $\lg M_t$ 与 $\lg t$ 的斜率在 0.35~0.65 之间, 则此段时间间隔内中浸出机理为扩散, 且可用方程式 (3)、(4) 计算其表观扩散系数 D_i^{obs} 。每个浸出浸出时间段内 D_i^{obs} 计算方程如式 (5)。

$$M_i = \frac{c_i \times V_i}{A} \quad (3)$$

$$\lg M_t = \lg \left[2\rho_d Q_0 \left(\frac{D_i^{obs}}{\pi} \right)^{0.5} \right] + \frac{1}{2} \lg t \quad (4)$$

$$D_i^{obs} = \pi \left[\frac{M_i}{2\rho_d Q_0 (\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}})} \right]^2 \quad (5)$$

式中, M_i 为某浸出时间间隔内单位面积重金属浸出质量

(mg), C_i 为浸出液中重金属浓度 (mg/L), V_i 为浸出液体积 (L), A 为固液接触面积 (m^2), D_i^{obs} 为某浸出时间间隔内重金属元素的表观扩散系数 (m^2/s), M_i 为某浸出时间间隔内单位面积重金属浸出质量 (mg), ρ_d 为试样干密度 (g/cm^3), 本文中为 $1.3 g/cm^3$, Q_0 为土样中初始重金属浓度 (mg/Kg), 也即试验前试样中重金属含量, 本文中 Pb、Zn、Cd 的浓度分别为 6200, 14246, 325 mg/kg, t_i 为此次浸出结束时的累积浸出时间 (s), t_{i-1} 为前一次浸出结束时的累积浸出时间 (s)。

图 2 为单位面积累积重金属浸出质量 M_t 与累积浸出时间 t 的关系。由图 2 可知, Pb、Zn、Cd 浸出质量 M_t 与浸出时间 t 在双对数坐标系下具有良好线性关系。Pb、Zn、Cd 拟合曲线斜率分别为 0.60, 0.56, 0.61, 表明固化污染土的浸出机理主要由扩散控制。对每一段浸出时间间隔的重金属浸出控制机理进行计算, 计算结果如图 3 所示, 可用于求算半动态浸出阶段的重金属的表观扩散系数均值, 通过方程式 (5) 可得 Pb、Zn、Cd 表观扩散系数分别为 1.05×10^{-16} , 7.84×10^{-13} , $2.11 \times 10^{-12} m^2/s$ 。

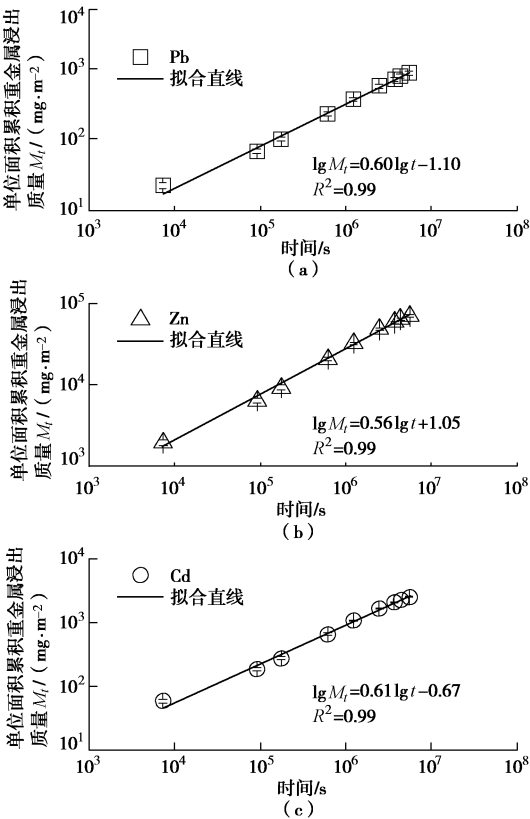


图 2 累积重金属浸出质量与累积浸出时间的关系

Fig. 2 Variation of M_t with leaching time for stabilized soils

2.3 有效扩散系数求算

已有学者研究表明^[15], 阻滞因子 (R_d) 能延缓可交换态重金属离子的运移时间。因此计算土体重金属

有效扩散系数 D_e 需要考虑阻滞因子 R_d 。阻滞因子 R_d ^[17]，计算公式如下：

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d \cdot k_p}{\theta} \quad , \quad (6)$$

$$k_p = k_f \cdot C_0^{N-1} \quad , \quad (7)$$

式中， ρ_d 为土体干密度，本文中为 1.3 g/cm^3 ， θ 为土体含水率，本文中为 0.356 ， k_p 为分配系数 (mL/g)， C_0 为土体孔隙水中重金属的浓度 (mg/L)。

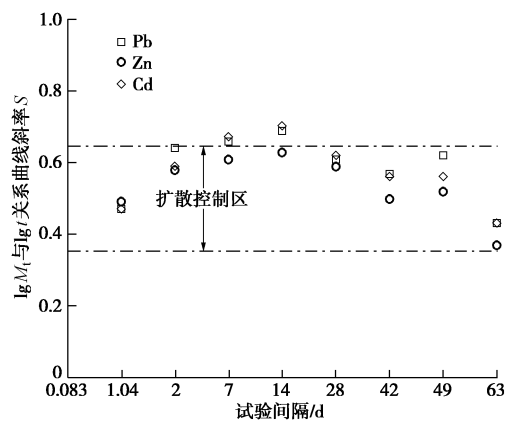


图 3 固化污染土重金属浸出斜率与浸出时间间隔的关系

Fig. 3 Variation of slope with interval time for stabilized soils

对于 C_0 的选取，国际学者常采用以下两种方法：①于含水率较高的黏土试样，可通过直接抽取或者高压下（约 12 MPa ）榨取孔隙水的方法直接提取土体中的孔隙水溶液，并通过测量孔隙水溶液中的重金属浓度得到 C_0 值^[17]。但是对于本次试验，由于固化稳定化土体含水率较低（为 27.5% ），且试样的重量较小（约

219.8 g ）难以通过这种方法直接得到孔隙水溶液。②据日本岩土工程学会的相关标准，可采用蒸馏水提取的方法获得黏土试样中孔隙水溶液中离子的浓度。该方法按照土水比为 $1:10$ ，从过离心得到上清液，测试上清液中离子的浓度^[18]。然而，这一方法是采用蒸馏水进行的浸出试验，与本文对应的酸雨条件不符合。本次试验中采取近似于日本岩土工程学会的方法，即是采用酸溶液代替蒸馏水求取 C_0 。

在图 1 中的 Y 纵坐标，选取半动态试样重金属预设浓度（Pb、Zn、Cd 的浓度分别为 $6200, 14246, 325 \text{ mg/kg}$ ），并获取 Pb、Zn、Cd 相对应的 X 横坐标，即 C_e 。此时平衡状态解吸附试验的 C_e 与 C_0 相等。有效扩散系数（ D_e ）定义为表观扩散系数 D^{obs} 与阻滞因子 R_d 的乘积^[19]，结果如表 4 所示。

表 4 固化污染土重金属有效扩散系数

Table 4 Results of coefficient diffusion for stabilized soils

重金属 类型	$C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_p/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	阻滞因 子 R_d	$D_e/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
Pb	3.47	6748.8	17165.6	1.82×10^{-12}
Zn	219.7	98.6	254.6	1.96×10^{-10}
Cd	11.0	42.7	109.3	2.34×10^{-10}

为使 R_d 的计算结果更适用于本文半动态浸出试验扩散系数的求算。将其他学者^[17, 19-26]室内试验获取的有效扩散系数结果进行对比分析，结果如表 5 所示。由表 5 可知，本文求取 Pb 的有效扩散系数低于其他学者的两个数量级，而 Zn 和 Cd 的求算结果与其他学者相近。

表 5 重金属 Pb、Zn、Cd 在黏土和工程屏障土中的有效扩散系数 D_e 一览表

Table 5 Summary of coefficient diffusion (D_e) for various heavy metals in clay and barrier system

参考文献	测试方法	土体类型	体积含 水率 n	有效扩散系数/ $(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$			
				Pb	Zn	Cd	其他
李振泽等 ^[21]	扩散试验	高岭土	0.419	1.00×10^{-10} -1.22×10^{-10}	—	—	—
钟孝乐 ^[22]	扩散试验	高岭土	0.594 -0.606	3.08×10^{-10} -3.17×10^{-10}	—	2.39×10^{-10} -2.45×10^{-10}	—
Du 等 ^[23]	扩散试验	有明黏土	0.71	4×10^{-10}	—	4×10^{-10}	—
Shackelford 等 ^[24]	扩散试验和 Batch 吸附试 验	高岭土和 Lufkin 黏土	0.45 -0.60	—	1.5×10^{-10} -4.5×10^{-10}	3.0×10^{-10} -4.2×10^{-10}	—
Shackelford 等 ^[25]	扩散试验	砂-凹凸棒 黏土混合	—	—	0.54×10^{-10} -6.5×10^{-10}	—	—
Camur 等 ^[26]	Batch 吸附试 验	安卡拉黏土	0.48	3.2×10^{-10}	2.5×10^{-10}	2.5×10^{-10}	—
Rowe 等 ^[19]	Batch 吸附试 验	击实黏土	0.40	$13\text{-}60\times 10^{-10}$	—	—	—
Goreham 等 ^[27]	扩散试验	水泥固化土	0.26 -0.28	—	—	—	氟 (2.5×10^{-10} -3.0×10^{-10}) Na ⁺
Tits 等 ^[28]	扩散试验	水泥浆体	—	—	—	—	(1.8×10^{-10} -4.4×10^{-10})

3 讨 论

改进的 KMP 固定重金属机理与 KMP 相同,与重金属 Pb、Zn 和 Cd 形成的磷酸盐沉淀是最主要的固定方式^[11]。Pb 的 D^{obs} 较 Zn 和 Cd 的有效扩散系数小 3, 4 个数量级。Saxena 等^[27]的研究表明,磷矿石对重金属 Pb 的吸附性要好于 Zn; Raicevic 等^[28]的研究表明: Cd-磷酸盐沉淀与 Zn-磷酸盐沉淀远不如 Pb-磷酸盐沉淀稳定;因 Pb、Zn、Cd 部分沉淀物的溶度积差异, Pb 沉淀物的溶度积 ($\lg K_{\text{sp}}$) 较 Zn 和 Cd 的更小,如 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的 $\lg K_{\text{sp}}$ 为 -76.8 而 $\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的 $\lg K_{\text{sp}}$ 为 -63.1。重金属溶解度小,导致以沉淀形式滞留于固化污染土颗粒表面上难以向溶液中释放,从而重金属有效扩散系数减小^[15, 27-28]。

上述分析表明,新型含磷固化剂对 Pb 固定效果显著,形成磷酸铅、磷酸锌等难溶沉淀,降低 Pb 的活性和迁移性;从而 Pb 的有效扩散系数低于其他学者。然而, Zn、Cd 与其他学者结果接近,这可能是由于磷酸盐降低 Pb 活性和迁移性的效果远高于 Zn 和 Cd,因此, Zn 和 Cd 的有效扩散系数与已有研究结果相比,变化幅度相对不显著。另外,其他学者均采用的是天然未污染的黏土,而本文选用的是固化污染土,经固化之后,土体中孔隙通道被凝胶物质充填,从而延长或阻塞重金属离子扩散路径,因此重金属的有效扩散系数较低。然而,这样改变似乎对 Zn 和 Cd 有效扩散系数影响不显著,此结果有待进一步研究证明。

4 结 论

为定量评价改进的 KMP 固化剂固化重金属污染土的扩散过程,通过半动态浸出实验,研究了模拟酸雨入渗条件下固化污染土的解吸附和溶出特性,得到以下 3 点结论。

(1) 模拟酸雨条件下的解吸附试验可知:随着初始 Pb、Zn、Cd 添加浓度的增加,土壤对重金属的解吸附量均呈直线上升趋势,且满足 Freundlich 平衡吸附/解吸附方程。

(2) Pb、Zn、Cd 浸出质量 M_t 与浸出时间 t 在双对数坐标系下具有良好线性关系,拟合曲线斜率分别为 0.60, 0.56, 0.61, 浸出机理由扩散控制,表观扩散系数 D^{obs} 为 1.05×10^{-16} , 7.84×10^{-13} , $2.11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

(3) 结合解吸附试验及半动态浸出试验结果,求出 Pb、Zn、Cd 的阻滞因子 R_d 分别为 17165.6, 254.6, 109.3, 有效扩散系数 D_e 分别为 1.82×10^{-12} , 1.96×10^{-10} , $2.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。Pb 的有效扩散系数低

于其他学者的两个数量级,而 Zn 和 Cd 的求算结果与其他学者相近。建议进一步结合微观试验测试技术,明确酸雨作用下固化污染土浸出特性控制的微观机理。

参考文献:

- [1] 张孝飞, 林玉锁, 俞 飞, 等. 城市典型工业区土壤重金属污染状况研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(4): 512 - 515. (ZHANG Xiao-fei, LIN Yu-suo, YU Fei, et al. Pollution of heavy metals in urban soils of typical industrial and surrounding residential area in Nanjing city[J]. Resources & Environment in the Yangtze Basin, 2005, 14(4): 512 - 515. (in Chinese))
- [2] 卢 瑛, 龚子同, 张甘霖, 等. 南京城市土壤重金属含量及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2004, 15(1): 123 - 126. (LU Ying, GONG Zi-tong, ZHANG Gan-lin, et al. Heavy metal concentration in Nanjing urban soils and their affecting factors[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004, 15(1): 123 - 126. (in Chinese))
- [3] 李 胤, 毛义伟, 周立晨, 等. 上海世博会规划区域城市土壤重金属调查及评价研究[J]. 土壤通报, 2009(4): 926 - 931. (LI Yin, MAO Yi-wei, ZHOU Li-chen, et al. An investigation and assessment on the soil heavy metal in Shanghai EXPO Planning Area[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2009(4): 926 - 931. (in Chinese))
- [4] 李小虎, 汤中立, 初凤友. 大型金属矿山不同环境介质中重金属元素化学形态分布特征——以甘肃金昌市和白银市为例[J]. 地质科技情报, 2008, 27(4): 95 - 100. (LI Xiao-hu, TANG Zhong-li, CHU Feng-you. Chemical forms of heavy metals in soil and sediments around Jinchuan and Baiyin Mines, Gansu Province[J]. Geological Science & Technology Information, 2008, 27(4): 95 - 100. (in Chinese))
- [5] EPA U S. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report[R]. 11th ed. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2004.
- [6] 李 磊, 朱 伟, 吉顺健, 等. 微生物对固化/稳定化污泥长期强度的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 29(12): 1778 - 1782. (LI Lei, ZHU Wei, JI Shun-Ji, et al. Influence of micro-organism on long-term strength of solidified/ stabilized sludge[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2008, 29(12): 1778 - 1782. (in Chinese))
- [7] PEREIRA C F, LUNA Y, QUEROL X, et al. Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geo-polymers[J]. Fuel, 2009, 88(7): 1185 - 1193.

- [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] 钟汉珍, 袁 泉. 长江流域酸雨危害及对策分析[J]. 华中农业大学学报(社会科学版), 2002(3): 18 - 21. (ZHONG Han-zhen, YUAN Quan. The harmfulness of acid rain in yangtze river valley and its counter measures[J]. Journal of Huazhong Agricultural University (Social Science Edition), 2002(3): 18 - 21. (in Chinese))
- [10] CAO X, MA L Q, RHUE D R et al. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. Environmental Pollution, 2004, **131**(3): 435 - 444.
- [11] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: leaching, strength and microstructure characterization[J]. Journal of Environmental Management, 2014, **146**: 179 - 188.
- [12] MOON D H, DERMATAS D. An Evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. Engineering Geology, 2006, **85**: 67 - 74.
- [13] MALVIYA R, CHAUDHARY R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(1): 207 - 217.
- [14] CUISINIER O, BORGNE T L, DENELEE D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement[J]. Engineering Geology, 2011, **117**(3/4): 229 - 235.
- [15] 王洪涛. 多孔介质污染物迁移动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2008. (WANG Hong-tao. Dynamic of fluid flow and contaminant transport in porous media[M]. Beijing: Higher Education Press, 2008. (in Chinese))
- [16] USEPA. Method 1315. Mass transfer rates of constituents in monolithic or compacted granular materials using a semi-dynamic tank leaching procedure[S]. Washington DC, 2013.
- [17] ROWE R K, QUIGLEY R M, BRACHMAN R W I, et al. Barrier systems for waste disposal facilities[M]. London: Spon Press, 2004.
- [18] Japanese Geotechnical Society. Test method for water-solid component of soils[S]. Tokyo, 2000.
- [19] 李振泽, 陈云敏, 唐晓武, 等. 污染物在黏土中的非线性扩散特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2010, **44**(12): 2337 - 2341. (LI Zhen-ze, CHEN Yun-min, TANG Xiao-wu, et al. Nonlinear diffusion behavior of pollutant in clay column[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2010, **44**(12): 2337 - 2341. (in Chinese))
- [20] 钟孝乐. 重金属在高岭土中对流-弥散参数的测试研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. (ZHONG Xiao-le. A study of testing advection and dispersion parameter of heavy metals in kaoli[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013. (in Chinese))
- [21] DU Y J, LIU S Y, HAYASH S. Geoenviromental assessment of Ariake clay for its potential use as a landfill barrier material[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2005, **27**(10): 1215 - 1221.
- [22] SHACKELFORD C D, DANIEL D E. Diffusion in saturated soil: II results for compacted clay[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1991, **117**(3): 485 - 506.
- [23] SHACKELFORD C D, COTTEN T E, ROHAL K M, et al. Acid buffering a high pH soil for zinc diffusion[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1997, **123**(3): 260 - 271.
- [24] CAMUR M Z, YAZICIGIL H. Laboratory determination of multicomponent effective diffusion coefficients for heavy metals in a compacted clay[J]. Turkish Journal of Earth Sciences, 2005, **14**(1): 91 - 103.
- [25] GOREHAM V, LAKE C, YUET P. Characterizing porosity and diffusive properties of monolithic cement-based solidified/stabilized materials[J]. Geotechnical Testing Journal, 2012, **35**(35): 1 - 10.
- [26] TITS J, JAKOB A, WIELAND E, et al. Diffusion of tritiated water and $^{22}\text{Na}^+$ through non-degraded hardened cement pastes[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, **61**(1/2/3/4): 45 - 62.
- [27] SAXENA S, DSOUZA S F. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral[J]. Environment International, 2006, **32**(2): 199 - 202.
- [28] RAICEVIC S, KALUDJEROVIC T, ZOUBOULIS A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **B117**(1): 41 - 53.