

DOI: 10.11779/CJGE2017S1027

酸溶液淋溶作用下重金属污染土固化体浸出特性及机理

李江山, 王 平, 张亭亭, 黄 茜, 薛 强

(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)

摘 要: 采用 KH_2PO_4 -水泥复合材料对铅污染土进行固化/稳定化处理, 为了研究酸雨淋溶对铅污染土固化体浸出特性的影响规律及其机理, 开展了不同 KH_2PO_4 添加量、浸出时间和淋溶液 pH 对 Pb 浸出行为的影响规律试验研究。探讨了铅污染土固化体浸出机理。结果表明, KH_2PO_4 对铅污染土有良好的稳定作用。酸溶液淋溶作用下固化体中 Pb 的释放行为与 pH 直接相关, 强酸作用下 Pb 的溶出量大。固化体中 Pb 的浸出也与浸出液 pH 相关, 强碱性有利于 Pb 的迁移。浸出液 pH 与固化体中的碱性水化产物释放量有关。对于 pH=2 和 5 溶液, Pb 的累积浸出率随时间呈线性变化, 而对于 pH=3 溶液, Pb 的累积浸出率随时间呈两阶段线性变化。固化体在 pH=2 溶液浸泡下, Pb 的释放机理为溶解控制; 对于 pH=3 溶液浸泡, 机理则为先溶解控制再表面冲刷; 而对于 pH=5 溶液浸泡, Pb 的释放机理为扩散控制。

关键词: 铅污染土; 固化/稳定化; 酸雨; 浸出机理

中图分类号: TU449

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 4548(2017)S1 - 0135 - 05

作者简介: 李江山(1987 -), 男, 博士, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术研究。E-mail: ljs_cersm@163.com。

Leaching characteristics and mechanism of heavy metal in solidified/stabilized contaminated soil under acid solution soaking

LI Jiang-shan, WANG Ping, ZHANG Ting-ting, HUANG Qian, XUE Qiang

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: KH_2PO_4 -cement is used to solidify/stabilize the Pb contaminated soil. Leaching tests are conducted to study the leaching characteristics and mechanism of Pb in solidified bodies under acid rain soaking, and the effects of KH_2PO_4 addition, leaching time and leachate pH are taken into account. The results show that KH_2PO_4 is effective to stabilize the Pb-contaminated soil. The Pb leaching is related to pH of leachant directly, and the leaching amount of Pb increases with acidity. What's more, Pb leaching is also related to pH of leachate, and strong alkaline of leachate is conducive to the Pb mobility. For the acid solutions with pH of 2 and 5, the cumulative leaching ratio of Pb changes with time linearly, but the two-stage linear variation is founded for the acid solutions with pH of 3. pH of the leachate is in relation to the leaching amount of alkaline materials in S/S bodies. The controlling leaching mechanism of Pb changes with leachant pH, and it is presented that the leaching mechanism changes from dissolution to diffusion with the increasing leachant pH.

Key words: Pb-contaminated soil; stabilization/solidification; acid rain; leaching

0 引 言

随着中国经济社会的发展和城市化进程的加快, 大量的重金属污染场地遗留^[1]。重金属污染土能通过食物链或皮肤接触等危害人体健康^[2], 同时, 污染土的工程特性会发生改变, 从而导致工程安全隐患。因此, 污染场地在二次开发利用前须进行修复。目前, 国内外对重金属污染土的治理方法主要包括固化/稳定化(S/S)、化学淋洗、电动力学、植物提取和水泥窑协同处置等^[3]。S/S 技术由于处理效果好, 速度快, 造价低和二次污染小等特点被广泛采用^[4]。S/S 技术主要通过改变污染土结构性而实现污染物的钝化, S/S

处理机理主要包括胶凝固结、化学吸附和物理吸附^[5]。重金属污染土固化体由于具有较大的强度而广泛应用于工程的基础层、采空区充填层等。因此, 该技术实现了重金属污染土的资源化利用, 具有极大的应用和推广价值。

由于重金属污染土填埋处置费用低, 且重金属污

基金项目: 国家自然科学基金项目(51625903, 41602315, 51479194); 中国科学院学科交叉与合作创新团队项目(Y426011C01); 武汉市高新技术成果转化及产业化项目(2013060803010403); 岩土力学与工程国家重点实验室资助课题(Z015003)

收稿日期: 2016 - 11 - 28

表1 试验用土壤基本物理力学性质

Table 1 Parameters of soil in tests

含水率 /%	天然密度 /(g·cm ⁻³)	颗粒相对 密度	孔隙率	液限/%	塑限/%	最优含水率 /%	粒径分布/%			最大干密度 /(g·cm ⁻³)
							砂粒	粉粒	黏粒	
20.78	1.89	2.72	0.74	41.6	21.8	19.5	3.45	62.27	34.28	1.72

染土固化体的长期稳定性不明确,因此,固化/稳定化技术的应用受到了限制。研究重金属污染土固化体在长期环境侵蚀作用下污染物的释放行为,提高固化稳定化技术的可信度^[6],将非常有意义。目前,对于固化体效果的评价主要是对固化处理28 d后的固化体进行抗压强度和快速浸出试验^[7]。浸出方法包括水平振荡、翻转振荡、半动态和柱淋溶等,浸提液的种类也较多^[8-9]。半动态浸出试验可用于分析固化体中污染物的浸出机理。在现场,固化体中污染物的稳定性受变化的水化产物的影响,而物理、化学等环境因素将决定着污染物的释放行为。这些因素包括固化体 pH、Eh、孔隙率,污染物的形态、可溶性,以及酸雨、干湿循环等气候条件^[10]。许多学者已对固化体中重金属的浸出行为和机理进行了研究^[11],而固化体的长期有效性和化学兼容性依然不清楚。原因在于,大量的实验室数据仅能模拟固化体在极端环境条件下短期的浸出行为,而考虑实际环境条件下固化体长期浸出过程的研究较少。

本文开展了酸溶液淋溶作用下 KH₂PO₄-水泥固化/稳定化铅污染土浸出过程试验研究,分析了铅释放形为与机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验用土壤取自武汉市一地铁开挖处,为粉质黏土,其物理力学指标见表1。各指标均根据《土工试验方法标准》(GB/T50123—1999)测得。

试验用水泥为32.5级普通硅酸盐水泥,初凝时间约4 h。

试验用分析纯 Pb(NO₃)₂ 和 KH₂PO₄ 购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 铅污染土制备

将土壤烘干、破碎并过2 mm筛,取筛下土壤备用。考虑到 NO₃⁻ 离子的惰性^[12],不会对水泥水化反应造成影响,试验采用 Pb(NO₃)₂ 溶液对土壤进行污染。首先通过计算确定好 Pb(NO₃)₂ 和蒸馏水的质量,将 Pb(NO₃)₂ 溶于蒸馏水中,再将 Pb(NO₃)₂ 溶液分层均匀地喷洒在土壤中,使土壤中铅的浓度达到5000 mg/kg。此污染浓度值为中国工业污染场地铅污染典型浓度值^[4],再向土壤中加入去离子水使含水率达到19.5%。

均匀搅拌铅污染土,采用薄膜密封并于标准养护条件下(温度 23±2℃,湿度>90%)保存,使 Pb(NO₃)₂ 和土壤反应充分。

1.3 试样制备

将 KH₂PO₄ 溶于自来水中, KH₂PO₄ 添加量为铅污染土质量的0%,0.5%,1%,2%和5%,液固比(质量比,水:(水泥+污染土))为0.2:1,形成混合物。将水泥添加到铅污染土中,水泥和干土的质量比(C/S_d)为0.2,采用行星式搅拌机混合均匀后用于制样。制样采用一次压样法,即将混合物置于模具中,模具两端安放垫块,通过反力框架和千斤顶将混合物压制成型。固化体尺寸为3.91 cm×8 cm(直径×高),干密度为1.70 g/cm³,各试验均做3个平行样。通过脱模器将固化体脱模,再将固化体置于养护箱中在标准条件下(温度 25±2℃,湿度 > 90%)养护28 d。

1.4 试验方法

半动态淋溶试验方法参照美国标准 ANS 16.1^[13]。淋溶液为 pH=2.0, 3.0, 5.0 的稀硝酸溶液。固化土试样表面积约 125.6 cm²,按照液面比(淋溶液体积/试样表面积(mL/cm²))为10:1,淋溶液体积为1256 mL。试验前先用去离子水小心地清洗固化土,去除其表面的铅。淋溶试验步骤为:①将养护28 d的清洗后的固化体置于容器(塑料盒)底部的透水石上;向容器中加入1256 mL的淋溶液,将容器密封并计时。②1 d后,取另一杯盛有相同体积和初始pH的新淋溶液,将前一次淋溶液中的固化土样放入新淋溶液中,然后密封;对浸出液进行pH测定,取适量溶液过滤并用浓硝酸酸化至pH<2用于测量铅浓度,测三次取平均值。③在试验进行第2,3,4,5,19,47 d重复②操作;试验共持续47 d,取样7次。试验结果的分析方法和理论基本参照美国标准 ANS 16.1。

2 试验结果和分析

2.1 固化体中铅浸出规律

pH=2 淋溶液浸泡下固化体的浸出浓度如图1所示。Pb的浸出浓度较大,且随着时间的增加,Pb浸出浓度先逐渐增加(1~4 d),但都小于10 mg/L。Pb浓度增加的主要原因是淋溶液不断浸入,固化体内的Pb不断释放,由表及里。当浸出时间为5 d时,浸出液Pb浓度开始减小。此时,固化体已达到饱和,其

中的 Pb 已大量释放。浸出时间增加到 19, 47 d, 固化体 Pb 浸出浓度继续增加, 原因是浸泡时间较长, 固化体内余下的 Pb 不断地缓慢释放。同时, 在强酸的作用下, 固化体内水化产物不断溶蚀, 孔隙增大, 后期 Pb 的释放速率反而增大。因此, 在分析重金属污染土固化体环境效应时, 应重点关注其长期行为。随着 KH_2PO_4 添加量的增加, 浸出液中 Pb 浓度不断减小, 当 KH_2PO_4 添加量达到 5% 时, Pb 浸出浓度小于 2 mg/L, 且随浸出时间变化不大。因此, KH_2PO_4 对 Pb 有良好的稳定化效果。

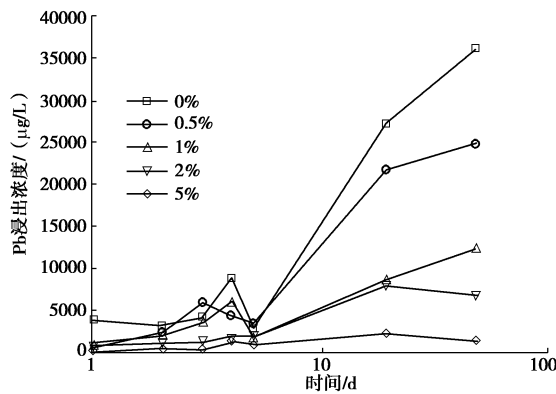


图 1 固化体中 Pb 浸出浓度 (pH=2)

Fig. 1 Pb leaching concentrations of solidified bodies (pH=2)

图 2 为 pH3 浸出液 Pb 浓度, 在浸出前期 1~5 d 内, 浸出液中 Pb 浓度不断增加, 但浸出浓度较小, 均小于 0.02 mg/L。当浸出时间延长至 19, 47 d 时, 浸出液 Pb 浓度减小, 原因与浸出液 pH 有关。随着 KH_2PO_4 添加量的增加, 浸出液中 Pb 浓度不断减小。

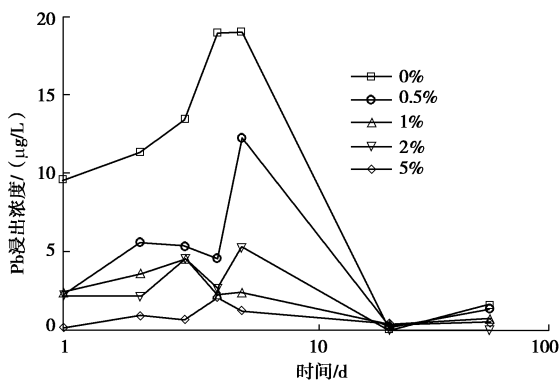


图 2 固化体中 Pb 浸出浓度 (pH=3)

Fig. 2 Pb leaching concentrations of solidified bodies (pH=3)

pH 为 5 浸出液中 Pb 浓度变化规律和图 1 一致, 即前期先增大后减小, 但浓度非常低, 均小于 0.0025 mg/L。原因是淋溶液 pH 为 5, 对固化体的溶蚀作用小。后期 Pb 浸出浓度不断增加, 且增长速率增大。原因是浸出液 pH 不断增加, 对 Pb 的溶解性增大。研

究表明^[8], Pb 为两性重金属, 在酸性条件下, 其溶解性大。在强碱条件下, Pb 的溶解性有增加趋势。随着 KH_2PO_4 添加量的增加, 浸出液中 Pb 浓度不断减小。

pH 为 2 淋溶液作用下固化体 Pb 累积浸出率随时间变化规律如图 3 所示。Pb 累积浸出率随时间平方根的增加而呈线性增加, 这与假设固化体中 Pb 的浸出为弥散控制有关。随着 KH_2PO_4 添加量的增加, Pb 累积浸出率直线斜率减小, Pb 累积浸出率减小。当 KH_2PO_4 添加量为 0 时, Pb 累积浸出率达到了 16%, 而随着 KH_2PO_4 添加量增加到 5%, Pb 累积浸出率减小到了 1%。

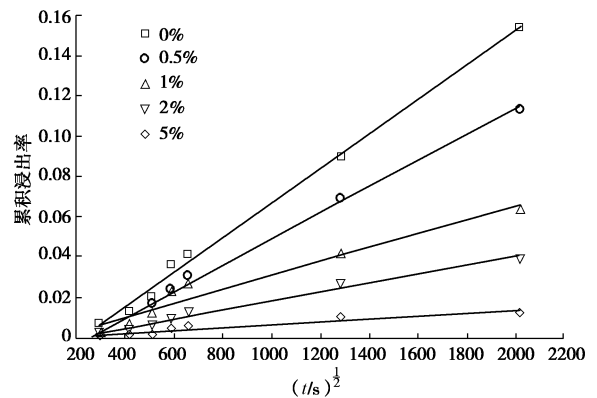


图 3 固化体中 Pb 累积浸出率随时间变化规律 (pH=2)

Fig. 3 Cumulative leaching rates of Pb (pH=2)

图 4 为 pH=3 固化体中 Pb 累积浸出率随时间变化规律。固化体中 Pb 浸出率较小。0% KH_2PO_4 添加量的固化体 Pb 累积浸出率为 0.013%, 且 Pb 浸出率随时间呈两阶段线性变化。在浸出前 5 d, Pb 浸出率随时间的延长而增大, 且随 KH_2PO_4 添加量的增加, Pb 累积浸出率直线斜率减小, 后期累积浸出率基本保持不变。

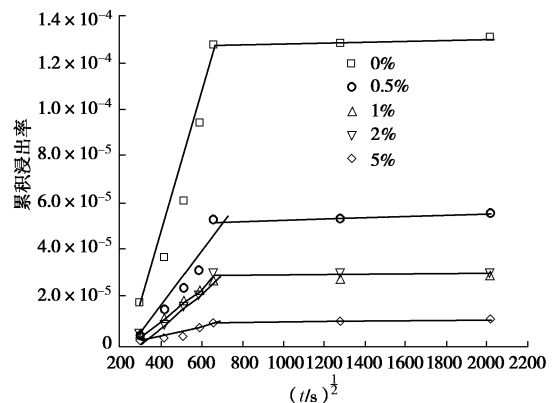


图 4 固化体中 Pb 累积浸出率随时间变化规律 (pH=3)

Fig. 4 Cumulative leaching rates of Pb (pH=3)

pH5 淋溶液作用下固化体 Pb 累积浸出率随时间变化规律如图 5 所示。固化体中 Pb 累积浸出率是 3 种浸出液中最小的。因此, 固化体 Pb 累积浸出率随

酸性浸出液 pH 的增大而减小。固化体 Pb 累积浸出率随时间呈线性变化，且随 KH_2PO_4 添加量的增加，Pb 累积浸出率直线斜率减小。

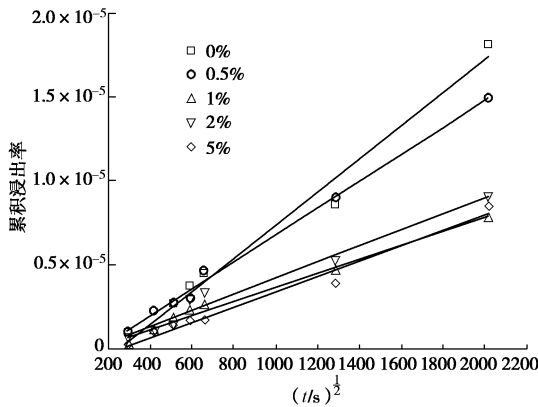


图5 固化体中 Pb 累积浸出率随时间变化规律 (pH=5)

Fig. 5 Cumulative leaching rates of Pb (pH=5)

2.2 浸出液 pH 变化规律

pH=2 浸出液 pH 随时间变化规律如图 6 所示。不同 KH_2PO_4 添加量固化体浸出液 pH 变化规律一致，浸出液 pH 变化范围为 3.2~4.4，主要是由于淋溶液中 H^+ 离子浓度远远大于固化体中释放的 OH^- 浓度。随着 KH_2PO_4 添加量的增加，固化体浸出液 pH 先增大再减小，主要是由于 P 的存在阻止了水泥水化反应，固化体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性水化产物减少。随着浸出时间的增加，在前 5 天，固化体浸出液 pH 先增大后减小，增大主要是固化体内 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性水化产物不断释放。随着浸出的进行，碱性水化产物的量不断减少。后期浸出液 pH 增大并趋于稳定，主要是由于浸出的时间较长。

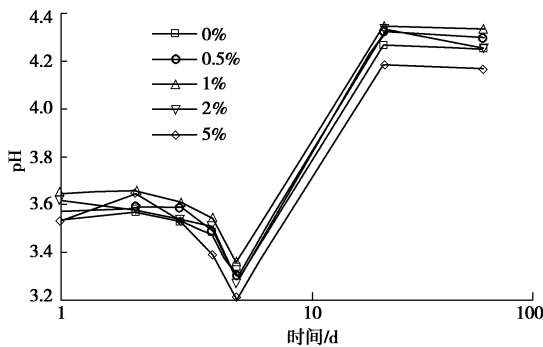


图6 pH=2 浸出液 pH 随时间变化规律

Fig. 6 Change of leachate pH of solidified bodies with time (pH=2)

pH=3 和 5 浸出液 pH 变化规律和 pH=2 浸出液一致，pH=3 浸出液 pH 变化范围为 6.2~7.3，而 pH=5 浸出液 pH 变化范围为 9.2~10.5。在强碱性作用下，Pb 的溶解性会增大^[8]，形成可溶性的 $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ 、

$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ ，这很好地解释了 pH 为 5 淋溶液中的 Pb 的浸出规律。

2.3 弥散系数变化规律

pH 为 2 淋溶液作用下固化体中 Pb 浸出弥散系数随时间变化规律如图 7 所示。不同 pH 淋溶液浸泡作用下 Pb 弥散系数变化规律相似，但数值相差较大。pH=2 溶液浸泡作用下固化体中 Pb 浸出弥散系数最大，较其余淋溶液大 5~6 个数量级。Pb 弥散系数随 pH 的增大而减小，但 pH=5 浸泡下后期 Pb 弥散系数较 pH=3 大。随着浸泡时间的增加，在前期 5 d 内，Pb 弥散系数变化较小，但后期呈减小趋势。这主要是由于固化体内 Pb 浓度梯度在不断变化。因此，在对固化体中污染物释放行为预测时，不应将弥散系数作为一个常数。随着 KH_2PO_4 添加量的增加，固化体中 Pb 弥散系数逐渐减小。

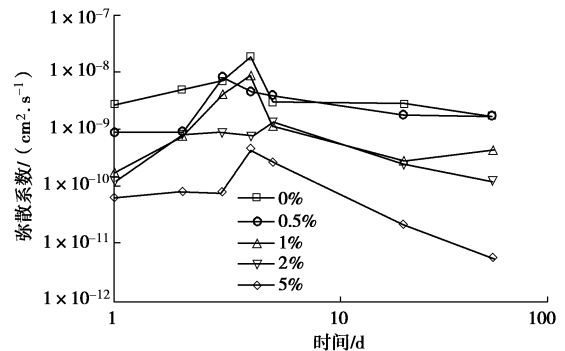


图7 pH=2 溶液浸泡作用下固化体中 Pb 浸出弥散系数

Fig. 7 Change of diffusion coefficient of Pb with time (pH=2)

2.4 浸出机理分析

淋溶液浸泡作用下固化体中 Pb 的浸出机理分析是基于 $\lg[\text{释放量}(\text{mg}/\text{m}^2)]/\lg[\text{时间长度}]$ 规律得到的。pH 为 2 淋溶液中 Pb 累积浸出量的对数值随时间对数值呈线性变化，且直线的斜率在 0.8~0.9 之间。因此，Pb 的释放以溶解控制机理为主。

pH=3 淋溶液浸泡作用下固化体中 Pb 累积浸出量的对数值随时间对数值呈两阶段线性变化。前期 5 d 内直线斜率较大，后期小于 0.35。因此，Pb 的释放前期以溶解控制机理为主，后期以表面冲刷为主，即 Pb 累积浸出量基本保持不变。

pH=5 淋溶液浸泡作用下固化体中 Pb 累积浸出量的对数值随时间对数值呈线性变化，但直线的斜率在 0.40~0.65 之间。因此，Pb 的释放以扩散控制机理为主。

3 结论与建议

本文开展了不同 pH 酸溶液淋溶作用下固化体中 Pb 浸出过程试验研究，分析了固化体中 KH_2PO_4 添加

量、浸出时间和淋溶液 pH 对 Pb 浸出行为的影响规律, 同时, 揭示了固化体中 Pb 浸出机理, 得到以下 4 点主要结论。

(1) KH_2PO_4 对 Pb 有良好的稳定化效果。随固化体中 KH_2PO_4 添加量增加, Pb 浸出浓度和累积浸出率减小, 弥散系数减小。酸雨淋溶作用下固化体中 Pb 的释放行为与 pH 直接相关, 强酸作用下 Pb 的溶出量大。同时, 固化体中 Pb 的浸出与浸出液 pH 相关, 强碱性有利于 Pb 的迁移。

(2) 对于 pH=2, 5 酸溶液, 固化体中 Pb 的累积浸出率随时间呈线性变化。而对于 pH=3 溶液, Pb 的累积浸出率随时间呈两阶段线性变化。不同酸溶液淋溶作用下浸出液 pH 随时间变化规律一致。随着 KH_2PO_4 添加量的增加, 固化体浸出液 pH 先增大再减小, 主要是由于 P 的存在阻止了水泥水化反应。Pb 弥散系数随浸出时间变化, 前期基本保持不变, 后期不断减小, 在对固化体中污染物释放行为预测时, 不应将弥散系数作为一个常数。

(3) 固化体在 pH=2 淋溶液浸泡下, Pb 的释放机理为溶解控制; 对于 pH=3 溶液浸泡, 机理则为先溶解控制再表面冲刷; 而对于 pH=5 溶液浸泡, Pb 的释放机理为扩散控制。

参考文献:

- [1] WEI B, YANG L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China[J]. *Microchemical Journal*, 2010, **94**: 99 - 107.
- [2] BOZKURT S, MORENO L, NERETNIEKS I. Long term processes in waste deposits[J]. *The Science of Total Environment*, 2000, **250**: 101 - 121.
- [3] US. EPA, 2004. Treatment technologies for site cleanup: annual status report[R]. 11 th ed. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response.
- [4] 杜延军, 金 飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. *岩土力学*, 2011, **32**(1): 116 - 124. (DU Yan-jun, JIN Fei, LIU Song-yu, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, **32**(1): 116 - 124. (in Chinese))
- [5] YANG Y, XUE J, HUANG Q. Studies on the solidification mechanisms of Ni and Cd in cement clinker during cement kiln co-processing of hazardous wastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, **57**: 138 - 143.
- [6] JOHN U E, JEFFERSON I, BOARDMAN D I, et al. Leaching evaluation of cement stabilisation/solidification treated kaolin clay[J]. *Engineering Geology*, 2011, **123**(4): 315 - 323.
- [7] FLERI M A, WHETSTONE G T. In situ stabilisation/solidification: project lifecycle[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**(2): 441 - 456.
- [8] LI X D, POON C S, SUN H, et al. Heavy metal speciation and leaching behaviour in cement based solidified/stabilized waste materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **82**(3): 215 - 230.
- [9] MOON D H, DEMATAS D. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. *Engineering geology*, 2006, **85**(1): 67 - 74.
- [10] 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**: 195 - 201.
- [11] XUE Q, LI J, LIU L. Effect of Compaction Degree on Solidification Characteristics of Pb-contaminated soil treated by cement [J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2014, **42**(8): 1126 - 1132.
- [12] 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, *Engineering Geology*[J]. 2011, **117**(3): 229 - 235.
- [13] ANS 161, 1986 American national standard for the measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes by a short-term tests procedure[S]. New York: American National Standards Institute.

(本文责编 孙振远)