



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201907179

中图分类号 X705

文献标识码 A

于冰冰, 颜湘华, 王兴润, 等. 不同稳定剂对 Zn、Cd 复合污染废渣的稳定化效果[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2973-2980.

YU Bingbing, YAN Xianghua, WANG Xingrun, et al. Stabilizing effect of different stabilizers on waste slag polluted by zinc and cadmium[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 2973-2980.

不同稳定剂对 Zn、Cd 复合污染废渣的稳定化效果

于冰冰^{1,2,3}, 颜湘华^{2,3,*}, 王兴润^{2,3}, 李磊^{2,3}, 张玉秀¹

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 污染场地安全修复技术国家工程实验室, 北京 100101

3. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

第一作者: 于冰冰(1986—), 男, 博士研究生。研究方向: 废渣及场地修复。E-mail: tbp150302028@student.cumtb.edu.cn

*通信作者: 颜湘华(1982—), 男, 硕士, 工程师。研究方向: 废渣及场地修复。E-mail: xhyan2008@gmail.com

摘要 针对含重金属废渣污染程度高且难处理问题, 采用典型硫化物、磷酸盐、CaO、MgO 以及配伍药剂对锌(Zn)、镉(Cd)复合污染强酸性废渣进行稳定化, 利用水浸提法(HJ 557-2010)评估稳定化效果, 以 GB 8978-1996 最高允许排放浓度为达标限值, 达到安全处置的目的。结果表明, 单一磷酸盐和硫化物中, 同摩尔添加比条件下, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对 Zn 和 Cd 的稳定效果最好, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对砷(As)稳定效果最好, Zn、Cd、As 和铜(Cu) 4 种金属元素同时达标时的综合稳定效应(η)依次为 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(96.36\%) > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(87.42\%) > \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(82.26\%)$ 。单一 MgO 或 CaO 与组合剂的综合稳定效应顺序依次为 $0.4\% \text{MgO} > 0.4\% \text{CaO} > (0.4\% \text{CaO} + 0.61\% \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) > (0.4\% \text{CaO} + 0.32\% (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) > 1.2\% (\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 2:1:3)$ 。MgO、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、硫钙组合为优选稳定剂。研究结果可为国内含重金属废渣的高效稳定化处理提供参考。

关键词 废渣; 重金属; 稳定剂; 浸出毒性; 稳定效率

我国铅锌工业总规模大, 常年位于世界第一, 仅 2018 年, 精 Zn 产量达 5.68×10^6 t, 约占全球总量的 40%, 我国 Zn 冶炼主流工艺为“焙烧—浸出—电积”, 其生产过程中产生大量含 Zn、Cd 和 As 等的冶炼废渣, 统计表明, 平均生产 1 t Zn, 产生 0.96 t 废渣^[1], 废渣历史积存量和年新增量大, 难以得到有效的消纳利用, 通常采用无害化填埋、堆置储存等方式进行处置。在长期的堆置过程中, 受风蚀、淋溶和浸蚀等作用影响, 废渣中的重金属释放, 对周边人群健康和土壤、地下水等生态环境造成严重威胁^[2]。

稳定化是废渣常见的无害化处理方式, 通过加入稳定剂降低重金属的迁移性, 而稳定剂的选择是关键。目前, 常用稳定剂一般包括有机、无机和生物质型 3 种^[3]。其中, 无机型药剂因对重金属稳定效果好而广被应用^[4-6], 其对重金属主要是通过化学键合、物理包容、吸附或形成惰性沉淀物等作用进行稳定^[7-8]。目前, 研究应用多以含硫、磷、铁、钙、镁等药剂为主^[7-11], 但多集中在

收稿日期: 2019-07-30; 录用日期: 2019-09-19

基金项目: 中国环境科学研究院污染场地安全修复技术国家工程实验室开放基金(NEL-SRT201705)

Zn、Pb 等个别污染指标, 而针对废渣中 As、Cd 等其他多污染物共存的系统化研究还较为欠缺, 特别是个别稳定剂对废渣中 As 反而存在活化作用则较少关注, 受介质类型、污染程度、稳定剂种类、投加量、配伍等因素的影响, 不同药剂实际稳定化效果还须进行综合比对和考证。

本研究以湖南某大型冶炼企业渣场堆存的铅锌冶炼废渣为研究对象, 采用 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 、 MgO 为稳定化药剂, 并进行了药剂配伍研究, 以水浸提法^[12]模拟废渣堆存过程的侵蚀淋溶影响, 考察了不同药剂对 Zn、Cd、Cu、As 的综合稳定化效果及其对环境的影响, 以期为国内铅锌冶炼废渣的无害化处置提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

本研究所用工业废渣取自湖南某大型冶炼企业典型渣堆场。将堆场上性状明显类似的废渣进行现场机械开挖和预混, 运至具防渗结构的预存场进行自然风干、人工除杂、混匀、磨碎后, 过 4 mm 筛, 取筛下物于小型卧式搅拌机中再次混匀后, 用于稳定化实验。

废渣污染特性如表 1 所示, 与《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[13]1 级最高允许排放浓度相比, 废渣 H_2O 浸出 Zn、Cd 和 Cu 超标, 分别超标 6.60、10.10、1.76 倍, 废渣 pH 为 2.40, 呈强酸性。

稳定化药剂包括 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 CaO 、 MgO , 均为分析纯。

1.2 实验方法与分析方法

称量 1 000.00 g(干质量)废渣置于敞口玻璃容器中, 将 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 分别配成 200 mL 的水剂, 按废渣 Zn、Cd、Cu、

As 等的理论水浸出量计算药剂添加量, 药剂与元素浸出摩尔比设计为 2:1、4:1、8:1、16:1, 对应药剂投加质量分数如表 2 所示, 边加药剂边充分混匀搅拌, 搅拌时间 20 min, CaO 和 MgO 按粉剂添加, 根据前期 Zn、Cd 稳定化实验结果, 3 种药剂复配配方按质量比 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}:(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}=2:1:3$ 进行药剂配伍, 设置空白对照(CK), 每处理设 3 次重复, 控制水:渣(质量比)=1:4 左右, 室温养护 7 d 后, 进行废渣 pH、毒性浸出测试。

使用酸度计(pHs-3C 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司)测定供试废渣的 pH, 测定方法采用《固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法》(GB/T 15555.12-1995)^[14]; 重金属总量测试的前处理采用石墨炉三酸(体积比为 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HClO}_4=3:2:2$)消解法; 毒性浸出采用水浸法^[12]; 消解液和水浸出液中重金属含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-MS 7500, 美国 Agilent 公司)测定。

修复效果评估根据式(1)~式(3)进行计算。

$$\eta(\text{M}) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta(\text{Zn, Cd}) = (\eta(\text{Zn}) + \eta(\text{Cd})) / 2 \quad (2)$$

$$\eta = (\eta(\text{Zn}) + \eta(\text{Cd}) + \eta(\text{Cu}) + \eta(\text{As})) / 4 \quad (3)$$

式中: $\eta(\text{M})$ 为 M 元素的稳定率; C_0 、 C_t 分别为废渣在稳定化前和稳定化后的元素水浸出浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $\eta(\text{Zn, Cd})$ 为 Zn 和 Cd 这 2 种重金属的稳定率均值; η 为 Zn、Cd、Cu、As 4 种元素的综合稳定率均值。

表 1 供试废渣污染特性

Table 1 Pollution characteristics of waste slag

供试废渣	总量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	H_2O 浸出/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	GB 8978-1996 I级/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Zn	4 631	38	5.0
Cd	2 188	1.11	0.1
Cu	1 572	5.51	2.0
As	1 442	0.25	0.5
Pd	4 752	0.02	1.0
Cr	106	0.05	1.5

2 结果与讨论

2.1 单一稳定剂

$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 均能明显降低 4 种金属元素的水浸出浓度 (图 1~图 3)。如图 1 所示, 随 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加, 各金属元素浸出均呈降低的趋势, Zn、Cd 和 Cu 的稳定率分别为 27.63%~88.97%、70.08%~98.05%、99.52%~99.85%。其中, 药剂与 4 种金属元素浸出总量的摩尔比为 8 (投加 1.21%) 时, Cd 的浸出浓度由 CK 的 $1.11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.02\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到 GB 8978-1996 中 Cd ($0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 限值; 摩尔比 16 (投加 2.42%) 时, Zn 浸出才达标, 由 CK 的 $38\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $4.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时 $\eta(\text{Zn})$ 为 88.97%、 $\eta(\text{Cd})$ 为 97.35%, $\eta(\text{Zn}, \text{Cd})$ 为 93.16%, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对 3 种重金属稳定效果突出, 总体稳定效应大小依次为 $\text{Cu}>\text{Cd}>\text{Zn}$, 这与其提供的 S^{2-} 与 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 形成金属硫化物沉淀有关^[15]。这种难溶物溶解度很低, 形成沉淀的先后顺序一般为 $\text{CuS}>\text{CdS}>\text{ZnS}$ ^[16], 随投加量的增加, 其水解过程中产生的 OH^- 也有利于重金属的稳定。此外, 各处理使 As 浸出降低了 90.24%~99.11%, 说明其与 As 形成的惰性沉淀物在应对水浸滤风险能力方面也很显著, 但在稳定化过程中有少许 H_2S 逸出。

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 可明显降低重金属的水浸出毒性。如图 2 所示, 随 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 投加量的增加, Zn、Cd 和 Cu 浸出浓度均呈不断降低的趋势, 稳定率分别为 59.52%~99.46%、57.97~99.23%、98.85~99.93%, 而 As 浸出则呈现先降低后回升的趋势, 药剂摩尔比 ≥ 8 后, As 浸出浓度开始升高并被活化, 药剂摩尔比升高至 16 时, As 浸出浓度被活化 1.74 倍, 浓度为 $0.68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超出 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 限值的 36%, 药剂摩尔比为 4 时, As 浸出降至最低 $0.016\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\eta(\text{As})$ 高达 93.52%, 但此时 Zn 和 Cd 浸出分别降至 $8.47\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 并未达标。直到药剂摩尔比为 8 (投加量为 0.64%) 时, 才使以上 4 种金属元素均达标, Zn 和 Cd 分别降至 $0.224\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\eta(\text{Zn})$ 和 $\eta(\text{Cd})$ 分别为 99.41% 和 99.08%, $\eta(\text{Zn}, \text{Cd})$ 为 99.25%, 4 种元素综合稳定率 η 达到最高值, 为 87.42%。因此, 0.64% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 投加量综合稳定效果最好, 但须控制投加剂量, 以免高量添加对 As 过度活化。

如图 3 所示, $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 稳定化效果突出, 最低药剂摩尔比为 2 (投加量为 0.46%) 时, 可使 4 种元素均能达标, Zn、Cd、Cu 和 As 浸出分别降至 0.446、0.014、0.004、 $0.169\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

表 2 稳定化实验设计
Table 2 Design of heavy metals
stabilization experiment %

实验处理	$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	CaO	MgO
1	0.30	—	—	—	—
2	0.60	—	—	—	—
3	1.21	—	—	—	—
4	2.42	—	—	—	—
5	—	0.16	—	—	—
6	—	0.32	—	—	—
7	—	0.64	—	—	—
8	—	1.28	—	—	—
9	—	—	0.46	—	—
10	—	—	0.92	—	—
11	—	—	1.84	—	—
12	—	—	3.68	—	—
13	—	—	—	0.40	—
14	—	—	—	0.60	—
15	—	—	—	1.00	—
16	—	—	—	—	0.40
17	—	—	—	—	0.60
18	—	—	—	—	1.00
19	0.60	—	—	0.40	—
20	1.21	—	—	0.40	—
21	2.42	—	—	0.40	—
22	—	0.32	—	0.40	—
23	—	0.64	—	0.40	—
24	—	1.28	—	0.40	—
25	0.40	0.20	0.60	—	—
26	0.80	0.40	1.20	—	—
27	1.60	0.80	2.40	—	—
空白对照	—	—	—	—	—

注：“—”表示未添加, 配伍药剂添加时先加 CaO。

稳定率分别为98.83%、98.70%、99.93%、31.58%，4元素综合稳定率 η 可达82.26%。其中， $\eta(\text{Zn})$ 和 $\eta(\text{Cd})$ 分别为98.83%和98.70%， $\eta(\text{Zn}, \text{Cd})$ 为98.76%，稳定率均高于同摩尔比条件下的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($\eta(\text{Zn})$ 59.52%， $\eta(\text{Cd})$ 57.97%， $\eta(\text{Zn}, \text{Cd})$ 58.94%)和 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\eta(\text{Zn})$ 27.63%， $\eta(\text{Cd})$ 70.08%， $\eta(\text{Zn}, \text{Cd})$ 48.85%)，在 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的各处理组中， $\eta(\text{As})$ 均可稳定在34.92%左右。磷酸盐对Cd、Cu等的固定主要是通过与金属发生表面络合吸附和共沉淀等作用所致^[8]，对Zn主要以诱导或直接吸附^[8]以及少量溶解性无定形沉淀反应^[17]为主，并可促进Zn的可氧化态向残渣态转变^[18]。而P与As化学性质相似，一般认为， PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 会与 AsO_4^{3-} 形成竞争吸附，使As的流动性增强，但本研究采用单一 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 处理强酸性废渣，并未对As产生明显的活化作用，其具体原因尚须进一步的深入研究。

由图1~图3可知，对Zn的稳定化效果顺序依次为 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O} > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，对Cd和Cu的稳定化效果依次为 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O} > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，对As的稳定化效果依次为 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O} > (0.16\sim 0.32)\%(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。其中， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 易对As产生活化作用，从药剂投加量角度来看，使4种金属元素同时达标的综合稳定效应依次为0.46% $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比为2， $\eta=82.26\%$) $>$ 0.64% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (摩尔比为8， $\eta=87.42\%$) $>$ 2.42% $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比为16， $\eta=96.36\%$)，因此， $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对Zn和Cd稳定效果均最为突出，对As活化效果不明显，且低剂量添加不易导致溶解P过量，因此，在3种药剂中， $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 最适合单独处理强酸性废渣。

如图4(a)所示，(0.4~1)% CaO处理后，废渣中Zn、Cd、Cu、As的浸出浓度分别降至 <10 、 <0.50 、 <25 、 $<220 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，远低于GB 8978-1996最高限值。其中，Zn、Cd、Cu稳定率均高于96%，这与CaO提高废渣pH、重金属氢氧化物沉淀增多、黏土物质等对重金属吸附性增强^[19]、提供的钙离子与金属离子发生同晶替代^[20]等作用有关。 $\eta(\text{As})$ 则为10.93%~74.09%，

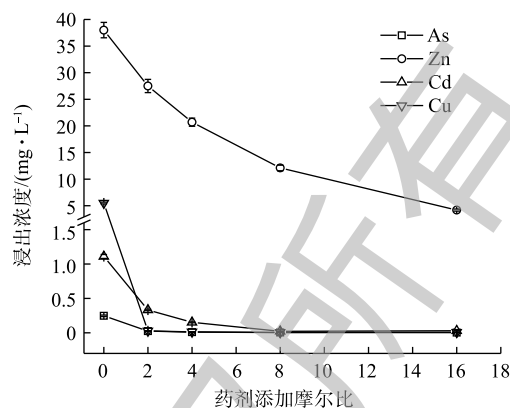


图1 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对废渣中Zn、Cd、Cu和As水浸出浓度的影响

Fig. 1 Effect of $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ on the H_2O leaching concentration of Zn, Cd, Cu and As in waste slag

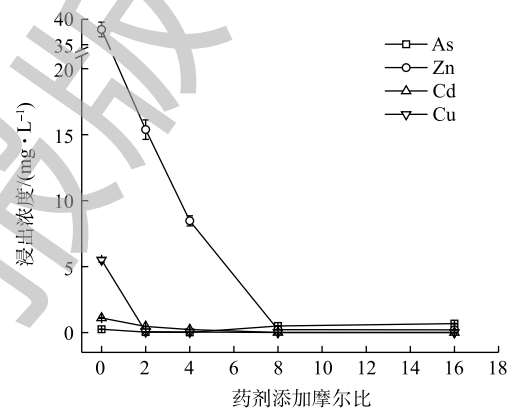


图2 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 对废渣中Zn、Cd、Cu和As水浸出浓度的影响

Fig. 2 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ on the H_2O leaching concentration of Zn, Cd, Cu and As in waste slag

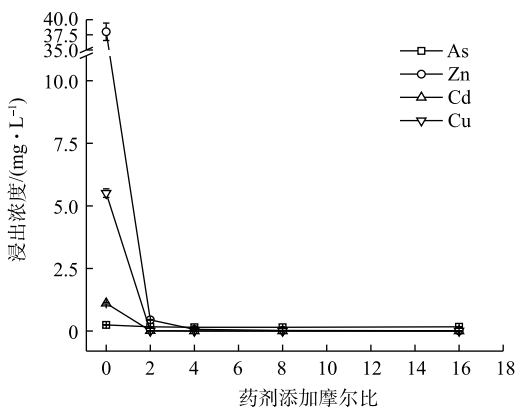


图3 $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 对废渣中Zn、Cd、Cu和As水浸出浓度的影响

Fig. 3 Effect of $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ on the H_2O leaching concentration of Zn, Cd, Cu and As in waste slag

低量 CaO 更有利于 As 的稳定, CaO 对 As 的稳定作用主要与强氧化性和适当 pH 条件下易形成 CaHAsO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 沉淀^[21] 有关。但本研究表明, 当 $\text{CaO} \leq 1\%$, 随 CaO 量的增加, As 浸出浓度逐渐升高, 这可能由于随着 OH 浓度增高, 负电荷对 As 的竞争吸附作用逐渐加强, 最终导致 As 的迁移性有所增强^[22]。

如图 4(b) 所示, MgO 使废渣中 Zn、Cd、Cu、As 的浸出浓度分别降至 ≤ 15 、 < 3 、 < 5 、 $\leq 10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, η 均高于 98%, 其中 $\eta(\text{As})$ 均高于 95%, 明显优于 CaO, 这可能与 MgO 比表面积大, 表面具有镁氧基 ($\text{Mg}-\text{O}$) 活泼反应基团, 对重金属的吸附、沉淀等作用更强有关^[23]。

由图 4 可知, CaO、MgO 均可作为高效稳定剂, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 虽均会与砷酸根离子形成复杂的络合沉淀物, 但 CaO 的添加会使 As 浸出反升, 4 种元素综合稳定效应为 $0.4\% \text{MgO}(\eta=98.90\%) > 0.4\% \text{CaO}(\eta=93.48\%)$ 。

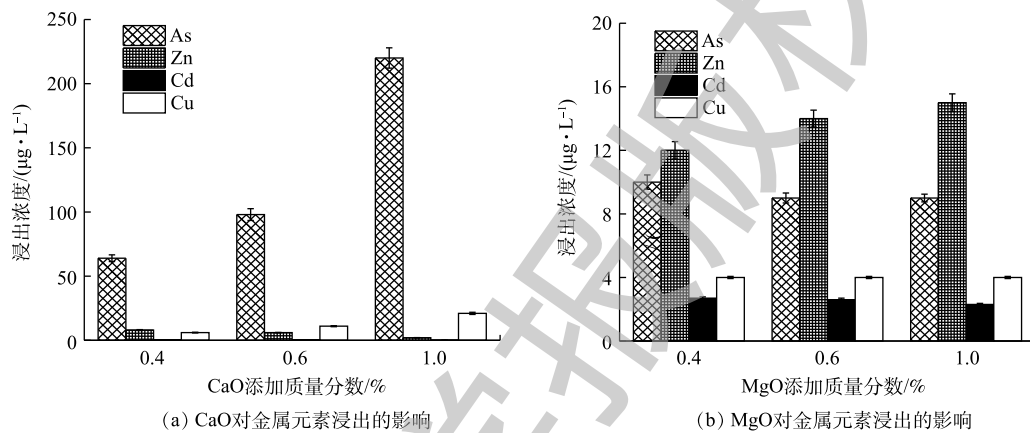


图 4 CaO 和 MgO 对废渣中 Zn、Cd、Cu 和 As 浸出浓度的影响

Fig. 4 Effect of CaO and MgO on the leaching concentration of Zn, Cd, Cu and As in waste slag

2.2 无机-无机组合处理

硫钙、磷钙和硫磷组合处理结果如图 5 所示。各类组合对废渣中的 Zn、Cd 和 Cu 的稳定化效果均较为明显, 稳定率均高于 95%, 硫化物的添加有助于 As 的稳定, 磷酸盐过量则对 As 的稳定化效果产生一定的拮抗作用。由图 5(a) 可知, 0.4% CaO 与 3 种不同投加比的 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组合处理后, 4 种元素浸出浓度均达标, Zn、Cd 和 Cu 的稳定率均高于 99%, Zn 浸出浓度均低于 $0.07 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cd 和 Cu 浸出浓度均低于 $0.01 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加, $\eta(\text{As})$ 明显增强。与单一 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 相比, 各处理的硫钙组合均提高了 Zn 和 Cd 的稳定效果, 其中, $\eta(\text{Zn})$ 从 45.53%~88.97% 升至 99.80% 以上, 说明 CaO 的加入有助于增强阳离子金属的稳定效果, 协同增效作用明显, 但同时一定程度上降低了 As 的稳定效果, $\eta(\text{As})$ 从 96.36%~99.11% 降至 41.70%~97.17%。在 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组合比为 0.61% 和 1.21% 时, As 的稳定化效果反而不如 2 种药剂单独使用时的效果, 不仅未达到协同稳定 As 的效应, 反而弱化了 As 的稳定效果, 这与王浩等^[3] 的研究结果类似。但 CaO 与最高投加比 (2.42%) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组合时, 稳定 As 的能力依次为 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O} > \text{硫钙组合} > \text{CaO}$, 组合处理对 4 种元素的综合稳定率 η 高达 99.08%, 这也说明硫钙组合稳定 As 的效果优于 CaO, 究其原因主要为 2 个方面: 一方面, 低量 CaO 利于降低 As 的浸出; 另一方面, 存在碱性条件使 As 流动性增强的风险^[24-25], 而硫钙组合对 As 的稳定化水平则随 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加而增强, 在控制低剂量 CaO 防止因过量而活化 As 的同时, 可使 As_2S_3 等更稳定的沉淀作用逐渐占优, As 的稳定性增强。综上所述, 硫钙组合有利于增强单一 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 对 Zn 的稳定效果, 高剂量时对 As 的稳定效果优于单一 CaO, 且对 4 种元素的综合稳定效果均强于单一处理时的效果, 组合处理中先加 CaO 也大大

减少了 H_2S 的逸出,有助于环境友好性,因此,与 CaO 和 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 单一处理相比,硫钙组合更占优势。

由图5(b)可知,低剂量的 $0.4\% CaO+0.32\% (NH_4)_2HPO_4$ 使4种金属元素的稳定率均高于 95% , η 高达 98.13% ,优于单一 $CaO(\eta 93.48\%)$ 和单一 $(NH_4)_2HPO_4(\eta 87.42\%)$,与单一 $(NH_4)_2HPO_4$ 相比,组合处理进一步降低了 Zn 和 As 的浸出浓度,但随着组合处理中 $(NH_4)_2HPO_4$ 投加量的增加, $\eta(As)$ 明显降低,甚至为负值, $0.4\% CaO+1.28\% (NH_4)_2HPO_4$ 处理组的 $\eta(As)$ 降为 -46.15% 。磷钙组合主要弱化了单一 $(NH_4)_2HPO_4$ 对 As 的活化作用, CaO 与低量 $(NH_4)_2HPO_4$ 组合更有助于4种金属元素的综合稳定。

考虑到 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 和磷酸盐分别对 As 和 Zn 稳定能力强的特点,硫磷复配后的稳定化效果如图5(c)所示。在投加 $1.2\% \sim 4.8\%$ 复配剂后, Zn 、 Cd 和 Cu 的稳定率均高于 96% ,但 As 均被活化, $\eta(As)$ 为 $-171.66\% \sim -23.08\%$,其中,控制药剂投加量为 1.2% ,4种金属元素均达标, η 仅为 68.07% , 2.4% 和 4.8% 处理后 As 浸出超标。硫磷组合剂对 As 活化性较强,须控制投加量 $\leq 1.2\%$ 。

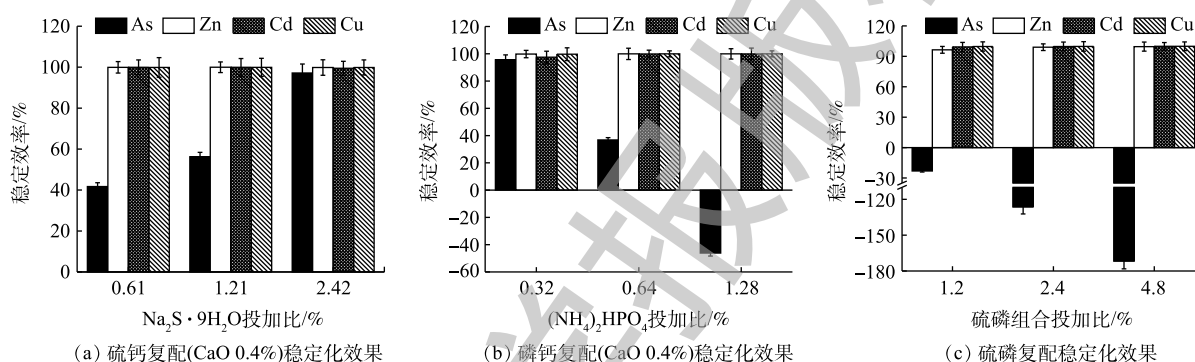


图5 组合药剂对废渣中 Zn 、 Cd 、 Cu 和 As 的稳定效果

Fig. 5 Stabilization effect of Zn , Cd , Cu and As in waste slag by complex stabilizers

3 结论

1) 单一硫化物和磷酸盐对重金属的稳定化结果表明,3种药剂中 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 对重金属的稳定效果最好, $Na_2S \cdot 9H_2O$ 对 As 的稳定效果最好, $(NH_4)_2HPO_4$ 易对 As 产生活化作用,从药剂投加量角度考虑,与 $GB 8978-1996$ 最高允许排放浓度相比,达标稳定4种金属元素综合稳定化效应依次为 $0.46\% Na_3PO_4 \cdot 12H_2O(\eta 82.26\%) > 0.64\% (NH_4)_2HPO_4(\eta 87.42\%) > 2.42\% Na_2S \cdot 9H_2O(\eta 96.36\%)$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 最优。

2) 单一钙基、镁基和无机配伍对重金属的稳定化结果表明,单一 MgO (投加比 0.4% 时, $\eta(Zn) 99.97\%$, $\eta(Cd) 99.76\%$)或 CaO 处理即可使之达标,硫钙组合提高了单一 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 对 Zn 、 Cd 的稳定化水平, $\eta(Zn)$ 从 $45.53\% \sim 88.97\%$ 升至 99.80% 以上, $0.4\% CaO$ 与 $2.42\% Na_2S \cdot 9H_2O$ 的组合对 As 稳定效果优于单一 CaO ,对4种金属元素 η 高达 99.08% ,优于单一处理;磷钙和磷硫配伍中磷酸盐过量易活化 As 。各处理满足4种金属元素均达标的综合稳定效应大小顺序依次为 $0.4\% MgO > 0.4\% CaO > (0.4\% CaO + 0.61\% Na_2S \cdot 9H_2O) > (0.4\% CaO + 0.32\% (NH_4)_2HPO_4) > 1.2\% (Na_2S \cdot 9H_2O : (NH_4)_2HPO_4 : Na_3PO_4 \cdot 12H_2O = 2 : 1 : 3)$ 。

3) MgO 、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 、硫钙组合为优选稳定剂, CaO 过量和组合剂中磷酸盐过量均不利于 As 的同时稳定。

参 考 文 献

- [1] 侯晓波. 铅锌冶炼渣处理的系统分析及研究[J]. *云南冶金*, 2011, 40(3): 42-46.
- [2] 陈桥, 胡克, 王建国, 等. 矿山土地污染危害及污染源探讨[J]. *国土资源科技管理*, 2004, 21(4): 50-53.
- [3] 王浩, 潘利祥, 张翔宇, 等. 复合稳定剂对砷污染土壤的稳定研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3587-3594.
- [4] THAWORNCHASIT U, POLPRASERT C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1): 1109-1113.
- [5] 黄鸽, 姜霞, 完颜华, 等. 不同稳定剂对污染沉积物中重金属的稳定效果[J]. *环境科学研究*, 2012, 25(5): 563-567.
- [6] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(1): 309-313.
- [7] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review[J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215-225.
- [8] 梁媛, 王晓春, 曹心德, 等. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 16-25.
- [9] FRIESL-HANL W, PLATZER K, HORAK O, et al. Immobilising of Cd, Pb and Zn contaminated arable soils close to a former Pb/Zn smelter: Field study in Austria over 5 years[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31(5): 581-594.
- [10] LEE S H, LEE J S, CHOI Y J, et al. In situ stabilization of cadmium-, lead- and zinc-contaminated soil using various amendments[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1069-1075.
- [11] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. *生态环境学报*, 2014, 23(4): 721-728.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法: HJ 557-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [13] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [14] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法: GB/T 15555.12-1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [15] 陈才丽, 张进, 成应向, 等. 骨炭和硫化钠联用修复镉-锌污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(8): 4069-4074.
- [16] 李静, 周斌, 易新建, 等. 垃圾焚烧飞灰重金属稳定化药剂处理效果[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(6): 3242-3248.
- [17] CAO X D, WAHBI A, MA L, et al. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 555-564.
- [18] 梁媛, 李飞跃, 杨帆, 等. 含磷材料及生物炭对复合重金属污染土壤修复效果与修复机理[J]. *农业环境科学学报*, 2013, 32(12): 2377-2383.
- [19] 刘晶晶, 唐晓武, 王艳, 等. Pb(II), Cu(II), Cd(II)在黄土上二元竞争吸附特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2014, 36(2): 327-333.
- [20] 曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 等. 无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3722-3726.
- [21] PORTER S K, SCHECKE K G, IMPELLITEER C A, et al. Toxic metals in the environment: Thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, 34(6): 495-604.

- [22] MENCH M, BUSSIERE S, BOISSON J, et al. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments[J]. *Plant and Soil*, 2003, 249(1): 187-202.
- [23] 赖胜强, 林亲铁, 项江欣, 等. 氧化镁基固化剂对铅离子的吸附作用及其影响因素[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3859-3865.
- [24] SEAMAN J C, HUTCHISON J M, JACKSON B P, et al. In situ treatment of metals in contaminated soils with phytate[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32: 153-161.
- [25] HARTLEY W, EDWARDS R, LEPP N W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131: 495-504.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Stabilizing effect of different stabilizers on waste slag polluted by zinc and cadmium

YU Bingbing^{1,2,3}, YAN Xianghua^{2,3,*}, WANG Xingrun^{2,3}, LI Lei^{2,3}, ZHANG Yuxiu¹

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

2. National Engineering Laboratory of Safety Remediation Technology for Polluted Sites, Beijing 100101, China

3. State Key Laboratory for Environmental Benchmarks and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

*Corresponding author, E-mail: xhyan2008@gmail.com

Abstract The heavy metal concentrations in waste slag are high and difficult to deal with. In order to solve the problem, typical sulfides, phosphates, CaO, MgO and composite reagents were used to stabilize the highly acidic waste slag polluted by zinc and cadmium. The stabilization effect was evaluated by the water extraction method (HJ 557-2010). The maximum allowable discharge concentration in the standard GB 8978-1996 was taken as the standard requirement. Waste slag can be disposed safely after stabilization. The results demonstrate that among the addition of single reagent such as phosphate and sulphide at the same molar ratio, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ showed the best stabilization effect on Zn and Cd, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ showed the best stabilization effect on As, and the comprehensive stabilizing effect (η) when Zn, Cd, As and Cu elements simultaneously met the standard followed the order: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\eta=96.36\%) > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\eta=87.42\%) > \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\eta=82.26\%)$. The comprehensive stabilizing effect (η) of single MgO, CaO and composite reagents followed the order: $0.4\% \text{MgO} > 0.4\% \text{CaO} > (0.4\% \text{CaO} + 0.61\% \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) > (0.4\% \text{CaO} + 0.32\% (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) > 1.2\% (\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 3)$. The combination of MgO, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and calcium-sulfide was the optimized stabilizer. These results can provide solid data for the treatment of heavy metal contaminated waste slag with high efficiency in China.

Keywords slag; heavy metal; stabilizer; leaching toxicity; stabilization efficiency