

王豪杰, 黄绪泉, 薛菲, 等. 铅锌尾矿固结体的重金属长期稳定性及机理[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(2): 50–59. Wang Haojie, Huang Xuquan, Xue Fei, et al. Long-term stability and mechanisms of heavy metals in lead–zinc tailings consolidation blocks[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(2): 50–59.

铅锌尾矿固结体的重金属长期稳定性及机理

王豪杰^{1,2,3*}, 黄绪泉^{1,2}, 薛菲^{1,2}, 侯浩波^{3*}

(1. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 湖北 宜昌 443002;

2. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002;

3. 武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 目前, 固化/稳定化技术仍是降低大宗重金属废物环境风险的有效途径之一, 但重金属在固化后离子总量不变, 并全部转存于固结体中, 极易引发有毒重金属二次释放的潜在环境风险。该文以 70%(w) 铅锌尾矿(LZTs) 占比制备的 LZTs 固结体(LZTCBs) 为研究对象, 通过半动态浸出试验, 模拟不同自然侵蚀条件下 LZTCBs 中重金属的释放特性, 探究固结体的重金属扩散模型并量化其长期环境稳定性能, 并揭示 LZTCBs 中重金属的长期稳定固化机理。结果表明: LZTCBs 在模拟地表/下水、酸性降雨和卫生填埋场渗滤液中 Pb、Zn、Cr 和 Cd 的释放机制为扩散控制, 扩散系数分布在 $5.38 \times 10^{-14} \sim 2.98 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 重金属污染离子流动性较低; 经过 100 a 的模拟扩散, LZTCBs 中 Pb、Zn、Cr 和 Cd 扩散面积分布在 $1.70 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \sim 1.83 \text{ m}^2$, 基本上在源头控制了重金属的释放; LZTCBs 中重金属 Pb、Zn、Cr 和 Cd 主要通过化学沉淀、固溶体形成与吸附和物理固封的协同作用实现稳定化。由 70% 掺比制备的 LZTCBs, 可用于道路基础、矿山充填和采石场修复等实际工程, 为实现有毒重金属废物的无害化和资源化利用提供了一条可行途径。

关键词: 铅锌尾矿; 固结体; 重金属; 模拟扩散; 长期稳定性

中图分类号: X757 **文献标志码:** A **doi:** 10.19672/j.cnki.1003-6504.1789.24.338 **文章编号:** 1003-6504(2025)02-0050-10

Long-term Stability and Mechanisms of Heavy Metals in Lead–Zinc Tailings Consolidation Blocks

WANG Haojie^{1,2,3*}, HUANG Xuquan^{1,2}, XUE Fei^{1,2}, HOU Haobo^{3*}

(1. Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region of Ministry of Education,
China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. College of Hydraulic and Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

3. School of Resource and Environment Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Presently, solidification/stabilization technology is still one of the effective ways to reduce the environmental risk of bulk heavy metal waste, but the total amount of heavy metal ions remains unchanged after solidification, and all of them are transferred to the consolidated body, which easily leads to the potential environmental risk of secondary release of toxic heavy metals. This article with LZTs consolidated body (LZTCBs) prepared from 70%(w) lead and zinc tailings (LZTs) was taken as the research object. Semi-dynamic leaching test was conducted to simulate the release characteristics of heavy metals in LZTCBs under different natural erosion conditions, explore the heavy metal diffusion model of the consolidated body and quantify its long-term stability performance, and reveal the long-term stability chemical mechanism of heavy metals in LZTCBs. The results show that the release mechanism of Pb, Zn, Cr and Cd from LZTCBs in simulated surface/water, acid rainfall and sanitary landfill leachate is diffusion control, with diffusion coefficients ranging from 5.38×10^{-14} to $2.98 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, and the fluidity of heavy metal ions is low. After 100 years of simulated diffusion, the diffusion area of Pb, Zn, Cr and Cd in LZTCBs is $1.70 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \sim 1.83 \text{ m}^2$, which basically controls the release of heavy metals at the source. The heavy metals Pb, Zn, Cr and Cd in LZTCBs are stabilized synchronously through the synergistic effects of chemical precipitation, solid solution formation, adsorption and physical solid sealing. LZTCBs with “critical particle size–low alkali excitation–normal temperature preparation” provides a feasible way to realize long-term harmless and full resource utilization of heavy metals in

LZTs simultaneously.

Key words: lead–zinc tailings; consolidation block; heavy metals; simulated diffusion; long–term stability

铅锌尾矿(lead–zinc tailing, LZTs)含多种有毒重金属矿物(约7%质量浓度),是潜在重金属释放源之一,其重金属环境风险高、累计堆存量达(8亿t),对生态环境安全和人类健康造成严重威胁^[1–4]。因此,降低LZTs的重金属环境风险(无害化处理),并提升资源化利用率,是解决LZTs污染难题,协同行业可持续发展的重要途径^[5]。LZTs重金属环境污染特征如图1。

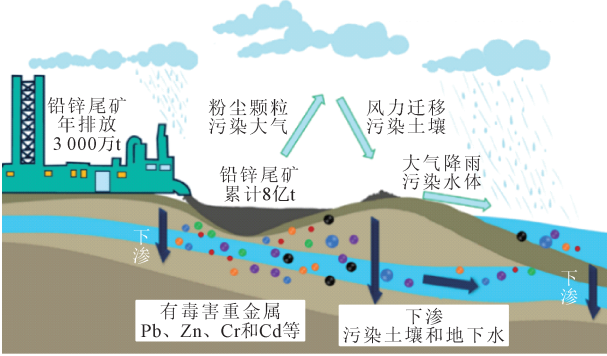


图1 铅锌尾矿重金属环境污染特征示意图
Fig.1 Schematic diagram of heavy metal environmental pollution characteristics of LZTs

铅锌尾矿固结体(lead zinc tailings consolidation blocks, LZTCBs)是以70%(w)的LZTs为原料,通过机械力–化学力联合激发后形成的无机胶凝材料^[6]。其在水化反应过程中产生的蜂窝状C–S–H凝胶和氢氧化钙,不仅能提供较高的力学强度,替代天然填充骨料;还有效固化了LZTs中的有毒重金属离子,降低99%以上环境浸出毒性,且联合激发过程^[7]可使用风光水等清洁能源,其碳排放量和环境负荷低。该法制备的LZTCBs既降低了重金属的环境风险,又有效提升了LZTs的资源化利用率,还具备简单、易操作的技术工艺,具有实际工程环境修复治理的巨大潜力。但是,LZTCBs重金属离子总量并没有降低,仍然存在重金属释放的潜在风险^[8,9]。因此,科学有效地量化LZTCBs中重金属的长期稳定性能并揭示其机理,是其能否工程应用的核心支撑依据。

目前,有关铅锌尾矿固结体的重金属释放主要是通过破坏固结体结构(变成粉末),再用相关标准进行浸出试验^[10,11],十分重视重金属浸出毒性,并不关注重金属释放过程的研究。此外,固结体的冻融循环、干湿循环和加速碳化(常用于土木工程领域),被使用作为固化/稳定化后强度长期稳定性的系统评估方法^[12,13]。这些方法主要通过加强风化作用,探究固结体的强度耐久性,其试验过程在土木领域建立了统一的标准,便于对比不同材料的性能。但是,在评估重

金属环境风险和长期稳定性方面,固结体的抗压性能并非关键指标,主要技术参数是重金属的释放能力,极强的风化作用也无法模拟在自然条件下,LZTCBs固结体中重金属的长期释放特点。而且在自然条件下,固结体几乎不被破坏,其环境风险主要是被流动的水体的侵蚀导致的重金属释放^[14,15]。

综上所述,本文以70%(w) LZTs占比的LZTCBs为研究对象,通过半动态浸出试验模拟自然环境地表/下水、酸性降雨和卫生填埋场渗滤液等流动水体对LZTCBs(完整固结体结构)的侵蚀过程,研究重金属污染因子Pb、Zn、Cr和Cd的释放特性、机制及长期稳定性能,并通过计算离子间扩散系数和释放关系,系统揭示LZTCBs重金属的无害化和长期稳定机理。

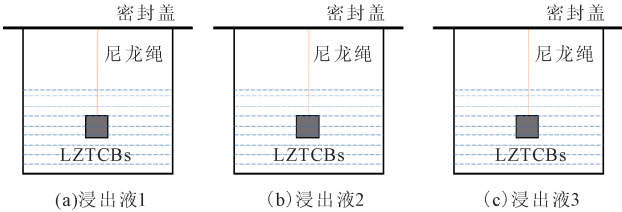
1 材料与方法

1.1 材料

经机械力–化学力激发制备的LZTCBs固结体中重金属Pb、Zn、Cr和Cd的浸出毒性下降超过99%(课题组前期试验结果),其环境风险评价为低风险或无风险^[2,6,7]。本文使用的浓硝酸、浓硫酸和冰乙酸试剂均购买自国药集团化学试剂有限公司,经超纯水稀释后备用。

1.2 仪器

pH计(PHS–3C,上海仪电科学仪器公司)检测浸出液的pH值。电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 8300, PerkinElmer 公司)分析浸出液离子Pb、Zn、Cr、Cd、Ca、Mg、Al、Si的浓度。自制半动态浸出试验装置如图2所示。



注：浸出液1、2、3分别为去离子水、模拟酸雨、乙酸溶液。

图2 半动态浸出试验装置
Fig.2 Semi-dynamic leaching test devices

1.3 方法

1.3.1 试验方法

3种浸淋剂模拟LZTCBs发生侵蚀的主要场景。(1)去离子水, pH=7.0, 用来模拟地表/下水的侵蚀;(2)模拟酸雨(稀硫酸/硝酸), pH=3.2, 用来模拟酸性降雨的侵蚀;(3)乙酸溶液, pH=2.88, 用来模拟卫生

填埋场渗滤液的侵蚀,这是 LZTCBs 存在侵蚀的主要场景。

通过半动态浸出试验模拟 LZTCBs 在不破坏结构的情况下重金属离子的释放条件,包括 LZTCBs 组分、浸出液 pH 和总酸度对浸出特性的影响,评估 LZTs 重金属稳定化的有效性和环境安全性。首先使用去离子水冲洗 LZTCBs 30 s,去除表面的松散颗粒;然后,使用尼龙网束来支撑试块,使 LZTCBs 悬浮在浸出液的质心。浸出液体积(240 mL)与 LZTCBs 试块外部表面积(24 cm²)的比值保持在 10:1,浸出试验在 20 ℃恒温条件下进行,按指定时间间隔 3 h、6 h、12 h、1 d、2 d、3 d、4 d、5 d、6 d、7 d、8 d、10 d、12 d、14 d 分别收集、更换 3 种浸出液,并测定待更换浸出液的 pH 值,用 0.45 μm 聚丙烯微滤膜过滤渗滤液,过滤后的浸出液用浓 HNO₃ 酸化至 pH=2 以下,置于 4 ℃ 条件下,暗处保存。酸化样品渗滤液分 3 次分析离子浓度,本研究给出了 3 次重复样本的平均结果(标准差小于 5%)和误差条。

1.3.2 浸出分析方法

离子浸出行为大致为化学反应(表面侵蚀、溶解)和扩散控制^[16],利用离子浸出率的相对方差 $V_R(\%)$ 对重金属浸出机理进行判断,其计算公式如式(1)和式(2)所示。

$$V_R = 100 \times \frac{IFL_{sd}}{IFL_{average}} \tag{1}$$

$$IFL_i = \frac{A_i}{A_0} \tag{2}$$

式(1)和(2)中,IFL_i表示某浸出时间段内离子的浸出率;A_i表示该时间段内离子的浸出质量,mg;A₀表示试块中某离子初始总质量,mg;IFL_{sd}表示 1 d 后各时间段 IFL_i 的标准差;IFL_{average}表示 1 d 后各时间段 IFL_i 的平均值。

1.3.3 扩散系数分析方法

基于 Fick 第二定律,首先要计算不同浸出时间内,重金属累计浸出率 CFL(式(3))^[17-19]。

$$CFL = \frac{A_t}{A_0} = \frac{1}{A_0} \sum_i (C_i \times V_i) \tag{3}$$

式(3)中,A_t代表介质表面浸出的污染物累计质量,mg;A₀代表分析前介质中所含污染物的总量,mg;C_i代表第 i 个测试间隔浸出液中污染物质的测量浓度,mg/L;V_i代表第 i 个测试间隔浸出液的体积,L。

然后分别拟合离子的 CFL 与 t^{1/2} 的关系曲线,按照式(4)计算离子的扩散系数 D_{obs}^[20]。

$$D_{obs} = \frac{\pi}{4} \times \left(\frac{V}{S} \right)^2 \times \frac{CFL^2}{t} \tag{4}$$

式(4)中,V代表试样的体积,cm³;S代表试样的表面积,cm²;t代表浸出时间。

2 结果与讨论

2.1 LZTCBs 浸出液 pH

在不破坏固结体结构的情况下,使用 3 种模拟浸淋剂对 LZTCBs 进行半动态浸出试验,LZTCBs 浸出液经过一段时间浸出后 pH 值变化如图 3 所示。

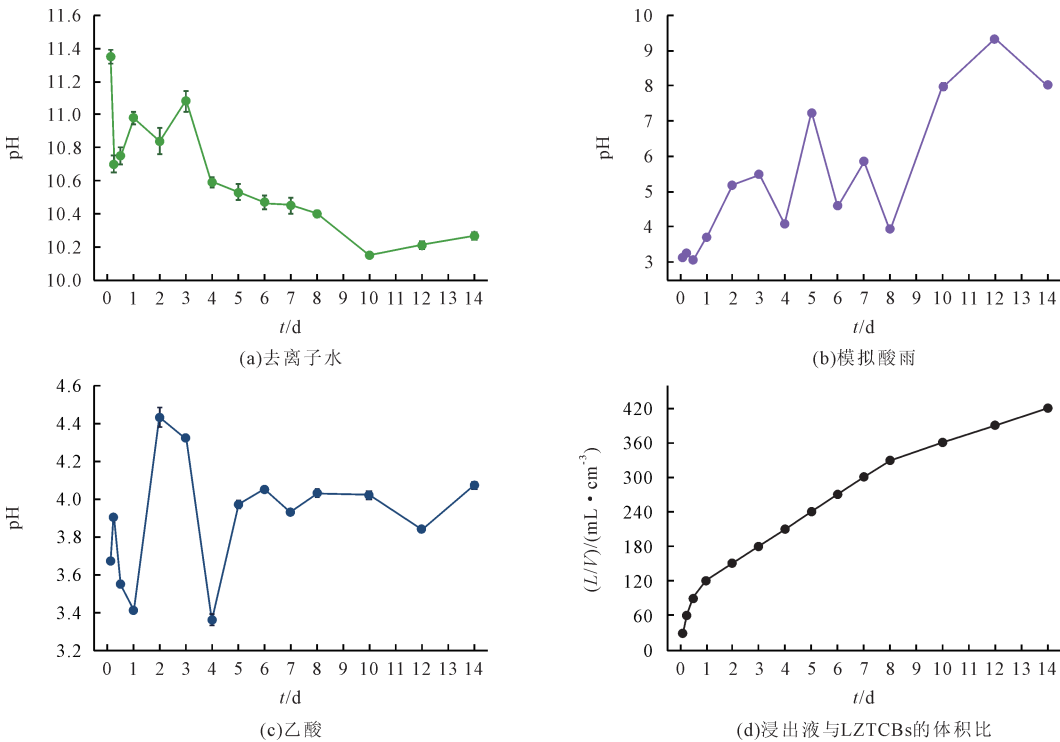


图3 pH和浸出液与LZTCBs的体积比随时间的变化
Fig.3 Variation in leachate pH and the volume ratio of leachate LZTCBs with time

浸出液1(去离子水)的初始pH为7.00,浸出3 h后,pH上升到11.35,随后pH逐步下降,最终稳定在10.20左右。浸出液2(模拟酸雨)的初始pH为3.20,浸出3 h后,pH几乎没有发生变化,随后pH逐渐上升,最终在7~9之间波动。浸出液3(乙酸溶液)的初始pH为2.88,浸出3 h后,pH上升到3.67,随后pH波动不大,最终稳定在4左右。浸出液pH变化可归于LZTCBs固结体中浸出的OH⁻比H⁺更多^[17],乙酸溶液的缓冲能力更高,其次是硫酸/硝酸溶液,最后是去离子水。虽然累计浸出液的体积与LZTCBs体

积比持续上升,如图3(d)所示,但是浸出液pH与初始pH依然存在变化,表明LZTCBs固结体中OH⁻在不断地释放到溶液中,结合矿物成分分析,这是由于LZTCBs中含有氢氧钙石^[6,21],导致浸出液pH持续变化。

2.2 Pb、Zn、Cr和Cd浸出浓度

在模拟侵蚀试验中,溶液pH变化主要是由于溶液中OH⁻和H⁺离子浓度的波动引起,为了深入分析离子浸出规律,测量重金属污染因子Pb、Zn、Cr、Cd的离子浸出浓度(图4)。

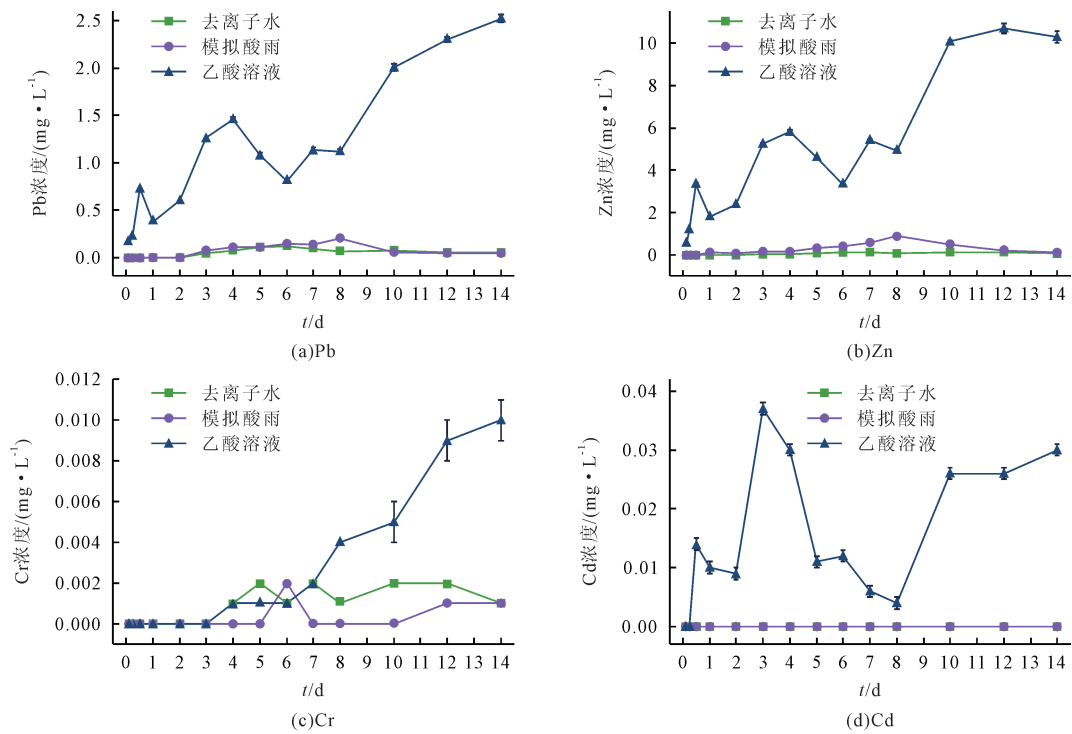


图4 Pb、Zn、Cr、Cd在浸出离子浓度随时间的变化
Fig.4 Changes of ion concentrations of Pb, Zn, Cr and Cd in different leaching solutions with time

由图4可知,重金属Pb、Zn、Cr、Cd的离子浓度在乙酸溶液中浸出水平最高,且随浸出时间增加而上升。浸出14 d后,Pb离子浓度达到最高(2.52 mg/L);浸出10 d后,Zn离子浓度为10 mg/L,随后一直稳定在10 mg/L左右。Cr和Cd的浸出浓度较低,这可能与重金属Cr和Cd赋存矿物在LZTs中质量占比低有关。重金属Pb、Zn、Cr和Cd离子在去离子水和模拟酸雨溶液中半动态浸出浓度低,这与浸出溶液中H⁺释放量高低规律吻合。

2.3 Ca、Mg、Al和Si浸出浓度

LZTCBs中除了重金属Pb、Zn、Cr、Cd,还有Ca、Mg、Al和Si元素含量占比较高,无毒元素离子的半动态释放特性与重金属污染因子释放息息相关。因此,测量了浸出液Ca、Mg、Al、Si的离子浓度,如图5所示。

Ca、Mg离子浸出浓度变化基本相同:在去离子水中,Ca、Mg浓度随时间上升,最高浓度分别为17.33 mg/L和0.16 mg/L,浸出水平相对较低;在模拟酸雨中,Ca、Mg浸出第10天达到最高浸出浓度(分别为47.61 mg/L和4.43 mg/L),随后浓度开始下降;在乙酸溶液中,Ca、Mg的离子浓度先上升,第5天开始下降,然后在第8天再上升,直至14天离子浓度分别稳定在270 mg/L和42 mg/L,此时溶液pH基本维持在4左右,这是由于乙酸溶液的酸度较高,H⁺释放量大。Al离子几乎不浸出(最高0.05mg/L)。Si离子的浸出浓度基本随时间上升,在去离子水中,最高浸出浓度为6.76 mg/L;在模拟酸雨中,在第10天浸出浓度达到最高15.84 mg/L,随后下降至7 mg/L左右;在乙酸溶液中,Si的浸出浓度变化与Ca、Mg基本相同,也是先上升,第4天下降,然后在

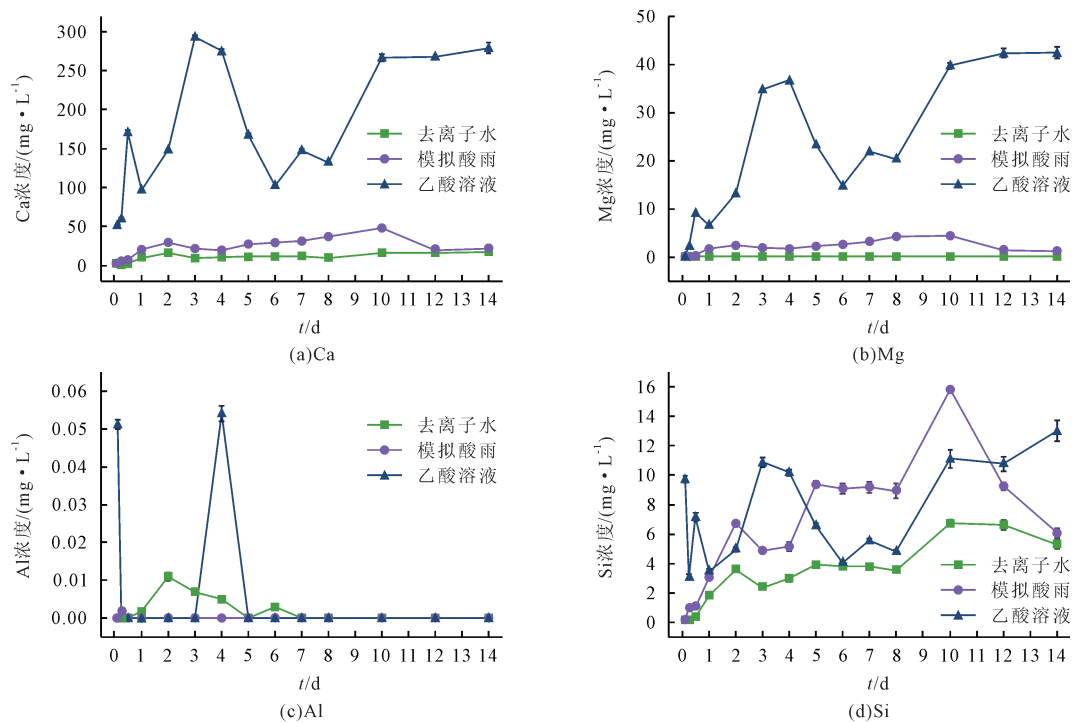


图5 Ca、Mg、Al、Si浸出离子浓度随时间的变化
Fig.5 Changes of ion concentrations of Ca, Mg, Al and Si in different leaching solutions with time

第8天开始上升,最高浸出浓度为12.99 mg/L。Ca、Mg、Si在乙酸溶液浸出浓度变化类似,其相互关联性高。

2.4 离子浸出行为

根据式(1)和(2),计算离子浸出率的相对方差 $V_R(\%)$,对重金属浸出机理进行判断,结果见表1。

由表1可知,重金属Pb、Zn、Cr、Cd和Ca、Mg、Al、Si的 $V_R(\%)$ 值均大于10%,表明本次半动态浸出试验重金属的浸出机理为ASTM-C1308所表述的扩散控制^[22]。其中Cd在去离子水和模拟酸雨中浓度未检出,因此 V_R 无计算值。

表1 离子浸出的 V_R 值
Table 1 V_R values of cations leaching

浸出液	Pb	Zn	Cr	Cd	Ca	Mg	Al	Si
1	89.1	96.0	100.9	/	48.9	56.7	170.9	66.3
2	102.5	99.3	213.9	/	52.6	68.0	374.2	66.9
3	65.6	66.9	144.7	79.0	48.8	68.3	254.3	44.1

2.5 离子扩散系数

由于LZTCBs的离子均为扩散控制,因此可根据式(3)和(4),计算离子Pb、Zn、Cr、Cd、Ca、Mg、Al、Si的累计浸出率CFL,并拟合CFL与 $t^{1/2}$ 的关系曲线,如图6和图7所示。

由图6可知,离子Pb、Zn、Cr、Cd的累计浸出率CFL与 $t^{1/2}$ 的线性拟合较好。其中重金属Cr的拟合从第3天Cr离子出现浸出数据开始计算,这是因为Cr在第3天才开始浸出;重金属Cd只拟合了在乙酸溶液中的CFL与 $t^{1/2}$,因Cd在去离子水和模拟酸雨中离子未检出。同理,由图7可知,离子Ca、Mg、Si的累计浸出率CFL与 $t^{1/2}$ 的线性拟合较好。其中离子Al的CFL与 $t^{1/2}$ 无法拟合,这是由于在2.3节可知Al离子基本未检出,在去离子水和模拟酸雨中浸出浓度最高

为0.01 mg/L;即使在乙酸溶液中,只在3 h和第4天分别检出0.05 mg/L,Al离子浸出浓度较低,几乎不浸出。

由图6和图7中CFL与 $t^{1/2}$ 的线性拟合可得出线性拟合斜率rc,其拟合斜率与拟合相关系数 R^2 汇总计算如表2所示。

通过拟合斜率rc和式(4)计算离子的扩散系数 D_{obs} 如表3。由表3可知,重金属Pb的扩散系数为 $2.54 \times 10^{-12} \sim 9.62 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$,重金属Zn的扩散系数在 $5.38 \times 10^{-14} \sim 2.98 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,重金属Cr的扩散系数分布在 $1.89 \times 10^{-13} \sim 1.25 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,重金属Cd的扩散系数为 $5.81 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。当 $D_{obs} < 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 时,污染物的流动性较低^[19],其固结体可用于道路基础、矿山充填和采石场修复等场景的控制利用,环境污染风险在可

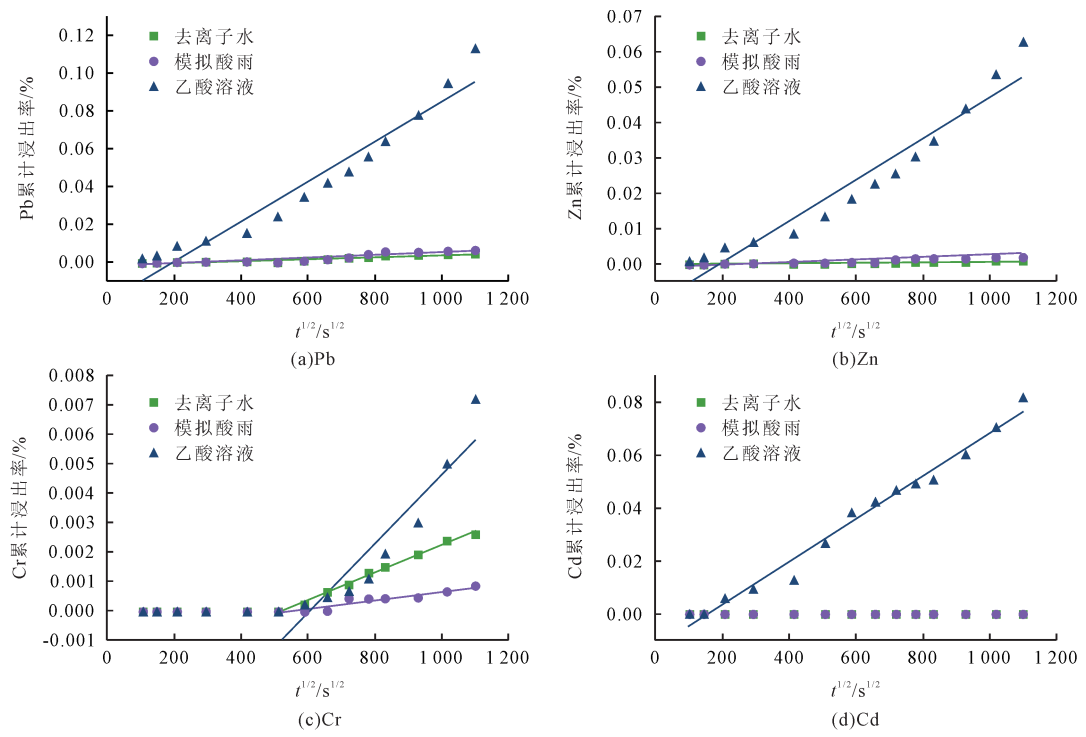


图6 Pb、Zn、Cr、Cd的累计浸出率与 $t^{1/2}$ 的变化
Fig.6 Variation of CFL of Pb, Zn, Cr, Cd with $t^{1/2}$ of leaching time

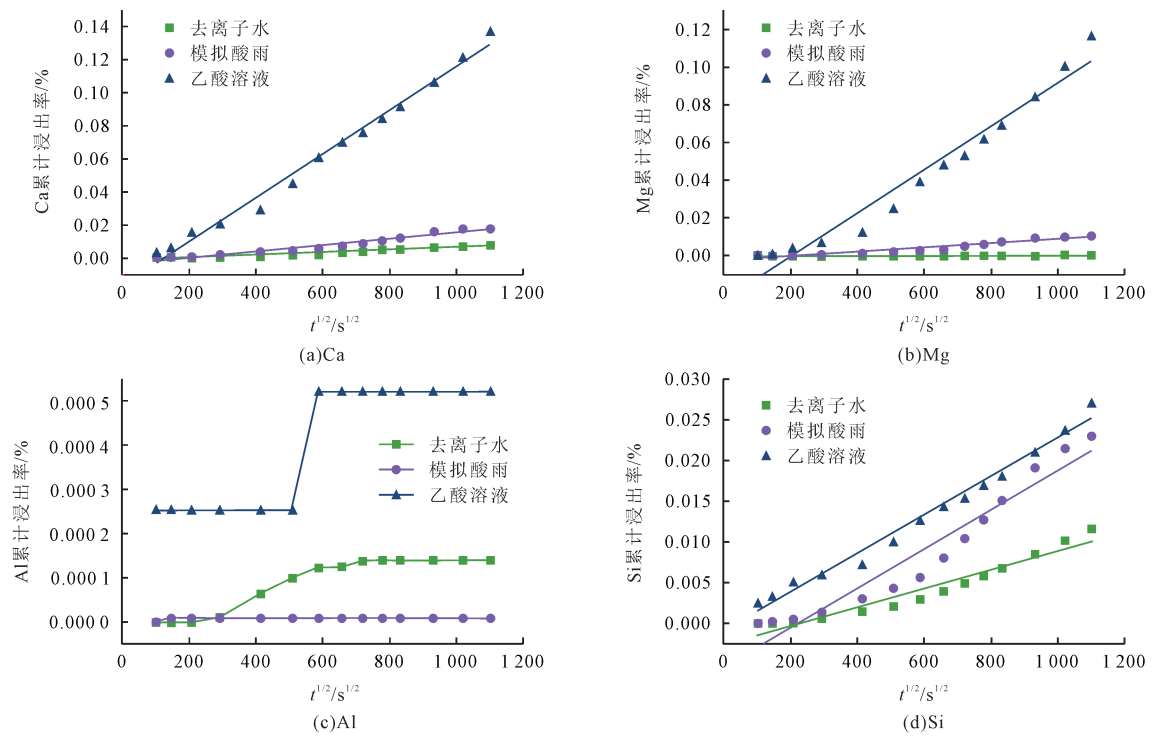


图7 Ca、Mg、Al、Si的累计浸出率与 $t^{1/2}$ 的变化
Fig.7 Variation of CFL of Ca, Mg, Al, Si with $t^{1/2}$ of leaching time

接受范围内,LZTCBs的应用场景多样^[14]。

重金属Cd的扩散系数高于 $3\times10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$,因此,含Cd废物在卫生填埋厂浸出环境是不合适的。这可能是因为Cd的CFL与 $t^{1/2}$ 的线性拟合从第3天开始计算,导致拟合斜率rc增大,进而导致Cd的扩散系数变大,实际Cd的半动态浸出浓度很低。同时,离子Ca、Mg和Si的扩散系数通过计算分别在 $5.63\times10^{-12}\sim1.52\times10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $2.20\times10^{-14}\sim1.17\times10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $1.17\times10^{-11}\sim5.11\times10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$,均低于 $3\times10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$,离子的流动性较低。

表 2 CFL 与 $t^{1/2}$ 的线性拟合斜率 rc 与拟合相关系数 R^2
Table 2 Linear fitting slope rc of CFL and $t^{1/2}$ and fitting correlation coefficient R^2

离子种类	去离子水		模拟酸雨		乙酸溶液	
	斜率	R^2	斜率	R^2	斜率	R^2
Pb	5.39×10^{-6}	0.891	7.43×10^{-6}	0.881	1.05×10^{-4}	0.943
Zn	7.85×10^{-7}	0.825	3.59×10^{-6}	0.867	5.84×10^{-4}	0.934
Cr	4.73×10^{-6}	0.993	1.47×10^{-6}	0.873	1.19×10^{-5}	0.881
Cd	/	/	/	/	8.16×10^{-4}	0.982
Ca	8.03×10^{-6}	0.981	1.87×10^{-5}	0.967	1.32×10^{-4}	0.989
Mg	5.02×10^{-7}	0.952	1.32×10^{-5}	0.951	1.16×10^{-4}	0.958
Si	1.16×10^{-5}	0.939	2.42×10^{-5}	0.936	2.36×10^{-5}	0.985

表 3 离子扩散系数
Table 3 Diffusion coefficients of ions

离子种类	去离子水	模拟酸雨	乙酸溶液
Pb	2.54×10^{-12}	4.82×10^{-12}	9.62×10^{-10}
Zn	5.38×10^{-14}	1.12×10^{-12}	2.98×10^{-8}
Cr	1.95×10^{-12}	1.89×10^{-13}	1.25×10^{-11}
Cd	/	/	5.81×10^{-8}
Ca	5.63×10^{-12}	3.05×10^{-11}	1.52×10^{-9}
Mg	2.20×10^{-14}	1.52×10^{-11}	1.17×10^{-9}
Si	1.17×10^{-11}	5.11×10^{-11}	4.86×10^{-11}

2.6 离子间相互关系

浸出离子间存在相似的检出规律,通过拟合各离子之间的相互关系,可以进一步明确 LZTs 重金属的扩散机理,进而探究 LZTCBs 的长期稳定性。因 Cr、Cd 和 Al 的离子浓度较低,且检出数据少,因此本文探究了重金属离子 Pb、Zn、Ca、Mg、Si 的离子间浸出关系,如图 8 所示。

由图 8 可知,Pb、Zn 浸出浓度上升,Ca、Mg 的浸出浓度随着上升,这是由于 Pb、Zn、Ca、Mg 同属于金属

阳离子,其在 LZTCBs 中存在相同的化学结合位点,进而导致在不同浸出溶液中有类似的浸出规律。Pb、Zn 与 Si 的拟合关系较差,Si 的浸出浓度变化不明显,基本维持在 10 mg/L,这是由于 Pb、Zn 与 Si 的化学结合位点不同,是 LZTCBs 中不同矿物的独立释放导致。除此之外,Pb、Zn、Ca、Mg 均是在乙酸溶液中浸出浓度相对较高,这可能是由于乙酸溶液总酸度(潜在 H^+ 释放量)较高,对含有 Zn、Ca、Mg 相同化学性质产物的影响更显著^[23]。

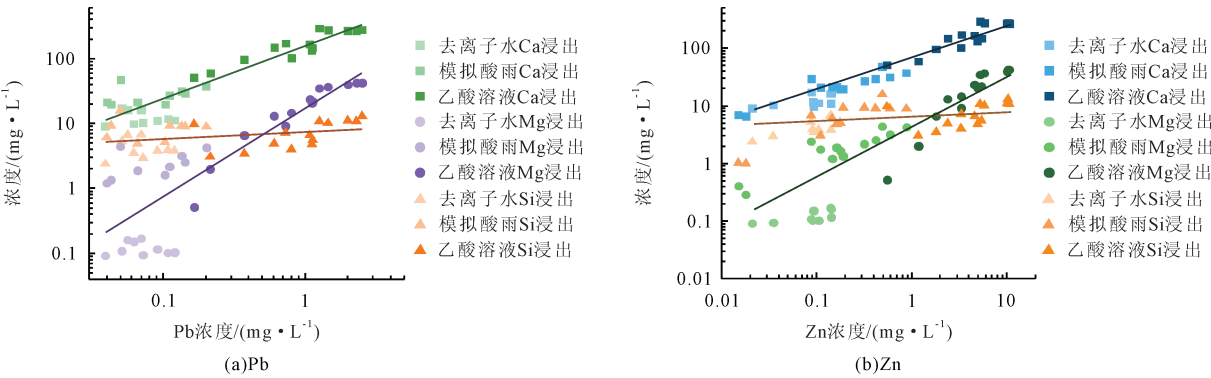


图8 离子间浸出关系
Fig.8 Leaching relationship between ions

2.7 重金属长期稳定化机理

根据扩散系数计算,LZTCBs 经过 100 a 模拟扩散,重金属 Pb、Zn、Cr 和 Cd 扩散面积分别在 $3.03 \times 10^{-3} \sim 8.01 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、 $1.70 \times 10^{-4} \sim 9.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、 $5.96 \times 10^{-4} \sim 3.94 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ 和 1.83 m^2 ,基本上在源头控制了重金属的释放,长期稳定性显著。根据 LZTCBs 的离子间相互浸出关系,微观形貌、环境风险分析和同源重金属

固化/稳定化机理,分析重金属长期稳定性机理。目前,研究关于无机胶凝材料对重金属 Pb、Zn、Cr、Cd 的固定机理主要概括为 3 种^[24,25],这同时影响 Pb、Zn、Cr、Cd 在 LZTCBs 中的浸出行为,总结 LZTCBs 长期重金属稳定化机制如图 9。

LZTs 经过机械力-化学力活化后,颗粒尺度降低到临界粒径,脉石矿物活性增强,Si 活性增强。在低

碱性条件下,LZTCBs中的Pb、Zn、Cr、Cd会自发成核(偏位沉淀效应),形成Pb、Zn、Cr、Cd低溶解度组分的化学沉淀,并沉积于硅酸钙矿物中^[24,26,27]。重金属Pb、Zn、Cd等可以通过置换C—S—H中部分Ca进入水化物晶格,形成Pb—S—H、Zn—S—H或者Cd—S—H等固溶体,减少这类重金属元素的释放^[27,28]。而且托贝莫来石(I型C—S—H)对Pb、Zn、Cr、Cd具有显著的吸附性能,在水化产物的沉淀过程中,重金属离子可能吸附在其表面,进入晶格形成固溶体^[12,29],改变其结构(结晶度、粒径)和溶解度,取代Ca后形成新的固溶体^[30,31]。最后是物理固封,水化产物降低固结体渗透性,对于低渗透性材料($<10^{-9}$ m/s),重金属组分释放率受到物种向表面扩散的限制。除此之外,由于去白云石化反应和超细颗粒的填充效应,LZTCBs致密性更高^[32],更抗侵蚀。

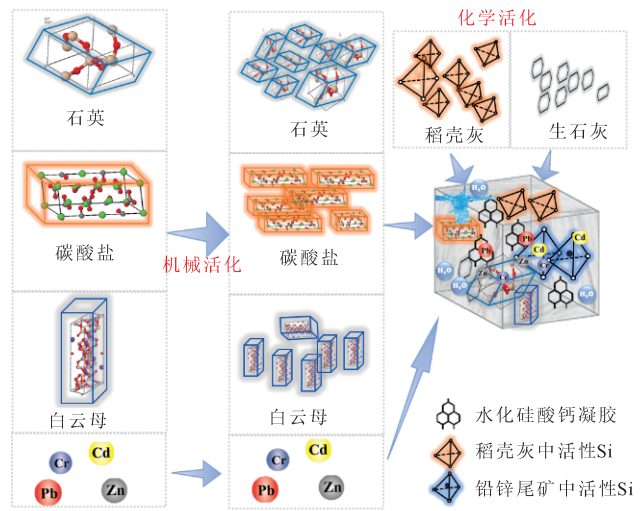


图9 LZTCBs长期重金属稳定化机理示意图
Fig.9 Schematic diagram of solidifying mechanism in LZTCBs homology

2.8 LZTCBs经济性分析及环境启示

LZTCBs是70%(w) LZTs经过机械力-化学力联合激发后,制备的一种抗压性能优良、微观形貌为蜂窝状的无机材料,其制备过程绿色低碳、重金属长期稳定性好,可广泛应用于道路基层、矿山充填和采石场修复等工程场景。因此,为评估实际应用潜力,特对LZTCBs进行经济性分析和环境启示研究。

LZTCBs制备成本核算主要包括原材料、联合激发、运输和人工等其他成本。原材料成本中固体废物物购买成本为零,只需氧化钙使用成本50元/t。机械力强化使用大型球磨机处理LZTs原料设备折旧费0.035元/t,原料消耗电费0.67元/t,人工费为0.84元/t,合计机械力活化成本约1.545元/t。化学力强化使用中型搅拌站处理原料设备折旧费0.014元/t,电费0.67元/t,人工费为0.84元/t,水费0.9元/t。合计化学

力活化成本约2.424元/t。运输成本控制在30元/t,生产线建设成本主要包括仪器设备费、厂房建设费、生产线调试费,其中仪器设备费已在活化成本中计算。厂房建设折旧费预估为0.5元/t。综上所述,LZTCBs的成本为84.469元/t,如果使用电石渣代替氧化钙,使用清洁能源,其成本将低于35元/t,具备优异的应用价值。

水泥作为固体废物固化中应用最早、使用时间最长、研究最多的固化材料,其生产成本约200元/t。而水泥在生产过程中需要消耗大量的能源和不可再生黏土资源,并排放大量气体污染物和温室气体,对全球气候变化造成严重的威胁,不利于双碳战略和可持续发展战略理念。除此之外,粉煤灰、钢渣、矿渣和偏高岭土类等以玻璃态为主要成分的固化材料,其生产成本中需要购买原材料,购买原材料费用的高低决定其成本高低。而且,此类固化材料属于强碱性,在实际应用中会引发碱液泄露的环境风险。综上所述,LZTCBs因制备简单、成本低、对环境负荷低、重金属长期稳定性高,是LZTs规模化无害化和资源化利用的关键。

3 结论

通过3种浸淋液模拟LZTCBs的自然侵蚀试验,计算了Pb、Zn、Cr、Cd、Ca、Mg、Al、Si离子的扩散系数,得出以下结论。

(1)在模拟地表/下水、酸性降雨和卫生填埋厂渗滤液条件下,LZTCBs中Pb、Zn、Cr和Cd的浸出机理为扩散控制。浸出液pH和总酸度对LZTCBs的浸出特性影响最大,乙酸溶液显著降低了浸出液pH值,与去离子水和硫酸/硝酸溶液相比,浸出液中Pb、Zn、Cr、Cd、Ca、Mg、Al、Si的浓度增加。浸出液pH值和LZTCBs组分对浸出离子浓度的影响可归因于水化产物的稳定性及其对基质缓冲能力和结构的影响。

(2)LZTCBs的Pb、Zn、Cr离子扩散系数低于 10^{-9} cm²/s,污染物流动性较低,可用于道路基础、矿山充填和采石场修复等工程,环境污染风险可控,应用场景多样。

(3)经过100年扩散模拟,扩散面积在 1.70×10^{-4} cm²~1.83 m²,基本上在源头控制了重金属的释放,长期环境稳定性显著。长期稳定化机理主要包括化学沉淀、固溶体形成与吸附和物理固封的协同作用。

(4)LZTCBs制备过程绿色低碳,环境负荷低,操作简单,应用潜力巨大,极易应用于实际环境修复工程中,可为我国生态环境建设提供切实的解决方案。

[参考文献]

- [1] Huang X Q, Sun Z H, Zhao Y H, et al. Zero-carbon inertization processes of hazardous mine tailings: mineral physico-chemical properties, transformation mechanism, and long-term stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024,469: 133882.
- [2] Wang H J, Ju C X, Zhou M, et al. Acid rain-dependent detailed leaching characteristics and simultaneous immobilization of Pb, Zn, Cr, and Cd from hazardous lead-zinc tailing [J]. *Environmental Pollution*, 2022,307:119529.
- [3] 中华人民共和国生态环境部. 排放源统计调查产排污核算方法和系数手册[Z]. 2021.
Ministry of Ecology and Environment, People's Republic of China. Manual of Pollutant Discharge Accounting Methods and Coefficients from Statistical Survey of Emission Sources [Z]. 2021.
- [4] 石振武,薛群虎. 国内铅锌尾矿建材化研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018,37(2):508-512.
Shi Zhenwu, Xue Qunhu. Progress on domestic investigation of building materials conversion from lead-zinc tailing [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(2): 508-512.
- [5] 李鑫,王锦荣,邓荣东,等. 我国铅锌尾矿综合利用研究现状及其开发利用意义[J]. 地质与勘探, 2024,60(4):724-734.
Li Xin, Wang Jinrong, Deng Rongdong, et al. Research status and significance of comprehensive utilization of lead-zinc tailings in China[J]. *Geology and Exploration*, 2024,60 (4):724-734.
- [6] Wang H J, Ju C X, Zhou M, et al. Sustainable and efficient stabilization/solidification of Pb, Cr, and Cd in lead-zinc tailings by using highly reactive pozzolanic solid waste[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,306:114473.
- [7] Wang H J, Ju C X, Zhou M, et al. Grinding kinetics of lead-zinc tailing powders and its optimal particle size as a pozzolanic admixture in cement mortar[J]. *Advanced Powder Technology*, 2022,3.
- [8] 刘泽勋,庄家尧,刘超,等. 大同铅锌尾矿不同污染程度土壤细菌群落分析及生态功能特征[J]. 环境科学, 2023,44(7): 4191-4200.
Liu Zexun, Zhuang Jiayao, Liu Chao, et al. Analysis of soil bacterial community structure and ecological function characteristics in different pollution levels of lead-zinc tailings in Datong[J]. *Environmental Science*, 2023, 44(7): 4191 - 4200.
- [9] 李晓艳,张青伟,洪松涛,等. 铅锌尾矿氧化过程中重金属释放迁移动态[J]. 矿产综合利用, 2022(4):6-11.
Li Xiaoyan, Zhang Qingwei, Hong Songtao, et al. Dynamic study on the release and migration of heavy metals during the oxidation of lead-zinc tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(4):6-11.
- [10] 吴盾,陆建伟,李书钦. 铅锌尾矿固废基胶凝材料固化土壤重金属试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2024,53(2):26-33.
Wu Dun, Lu Jianwei, Li Shuqin. Experimental study on solidification of heavy metals in soil by solid waste-based cementitious materials from lead-zinc tailings[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2024,53(2):26-33.
- [11] 居辰轩,王豪杰,侯浩波,等. 热活化铅锌尾矿基碱激发胶凝材料的制备及性能[J]. 硅酸盐通报, 2022,41(6):2071-2081.
Ju Chenxuan, Wang Haojie, Hou Haobo, et al. Preparation and properties of alkali activated cementitious materials based on thermally activated lead-zinc tailings[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022,41(6):2071-2081.
- [12] Juenger M C G, Snellings R, Bernal S A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 122:257-273.
- [13] Guo H, Shi C J, Guan X M, et al. Durability of recycled aggregate concrete: a review[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018,89:251-259.
- [14] Power I M, Paulo C, Long H, et al. Carbonation, cementation, and stabilization of ultramafic mine tailings[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(14): 10056-10066.
- [15] Li C W, Zhang P P, Li D W. Study on low-cost preparation of glass-ceramic from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash and lead-zinc tailings[J]. *Construction and Building Materials*, 2022,356:129231.
- [16] 孙胤涛,姚科,郑虞琪,等. 飞灰基碱激发胶凝材料中重金属的一维半动态浸出行为分析[J]. 环境科学与技术, 2021,44 (1):24-31.
Sun Yintao, Yao Ke, Zheng Yuqi, et al. Research on one-dimensional semi-dynamic leaching behavior of heavy metals in fly-ash based alkali-activated gelling materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,44(1):24-31.
- [17] Gao W, Ni W, Zhang Y Y, et al. Investigation into the semi-dynamic leaching characteristics of arsenic and antimony from solidified/stabilized tailings using metallurgical slag-based binders[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,381: 120992.
- [18] Tantemsapaya N, Meegoda J N. Estimation of diffusion coef-

- ficient of chromium in colloidal silica using digital photography[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(14):3950–3957.
- [19] 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.
- [20] Nguyen T C, Loganathan P, Nguyen T V, et al. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,270:393–404.
- [21] Ouhadi V R, Yong R N, Deiranlou M. Enhancement of cement-based solidification/stabilization of a lead-contaminated smectite clay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403:123969.
- [22] Shi C J, Qu B, Provis J L. Recent progress in low-carbon binders[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019,122:227–250.
- [23] Yang Z Y, Yang Z D, Yang S, et al. Life cycle assessment and cost analysis for copper hydrometallurgy industry in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,309: 114689.
- [24] Wang H J, He X Y, Zhang J X, et al. Green clinker-free binders:simultaneous immobilization and carbonation of ferrous metallurgical residues activated by sulfur wastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2022,346:128473.
- [25] de Poel W, Vaessen S L, Drnec J, et al. Metal ion-exchange on the muscovite mica surface[J]. *Surface Science*, 2017, 665:56–61.
- [26] Lima J Z, Ferreira da Silva E, Patinha C, et al. Sorption and post-sorption performances of Cd, Pb and Zn onto peat, compost and biochar[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022,321:115968.
- [27] Komarneni S, Breval E, Roy D M, et al. Reactions of some calcium silicates with metal cations[J]. *Cement and Concrete Research*, 1988,18(2):204–220.
- [28] Kossoff D, Dubbin W E, Alfredsson M, et al. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation[J]. *Applied Geochemistry*, 2014,51:229–245.
- [29] Omotoso O E, Ivey D G, Mikula R. Hexavalent chromium in tricalcium silicate: part II. Effects of Cr(VI) on the hydration of tricalcium silicate[J]. *Journal of Materials Science*, 1998,33(2):515–522.
- [30] Liu Z S, Li W K, Huang C Y. Synthesis of mesoporous silica materials from municipal solid waste incinerator bottom ash[J]. *Waste Management*, 2014,34(5):893–900.
- [31] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review [J]. *Waste Management*, 2009,29(1):390–403.
- [32] Wang Y S, Dai J G, Wang L, et al. Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary portland cement and magnesium phosphate cement[J]. *Chemosphere*, 2018, 190: 90–96.