

DOI:10.20035/j.issn.1671-2668.2022.05.014

# 磷石膏基灌浆材料中磷和氟污染物浸出特性试验研究\*

苏成湘, 王华, 李维, 罗传凤

(贵州省质安交通工程监控检测中心有限责任公司, 贵州 贵阳 550014)

**摘要:**为考察磷石膏基灌浆材料应用于公路路基对周边环境的影响及工程应用的可行性,通过浸出毒性特征试验、室内浸泡试验和抗压强度试验,研究磷石膏基灌浆材料中磷、氟 2 种特征污染物的浸出水平和释放规律,并对浸泡后材料的工程应用性能进行测试分析。结果表明,由于水泥、粉煤灰及石灰的加入,磷石膏基灌浆材料中磷石膏典型污染物磷和氟得到有效控制,但该材料在水环境中易发生膨胀变形和软化,不适用于公路路基填筑。

**关键词:**公路;磷石膏灌浆材料;路基;污染物浸出水平;污染物释放规律;磷酸根;氟化物

中图分类号:U416.1

文献标志码:A

文章编号:1671-2668(2022)05-0054-04

磷矿是贵州省的特色优势矿产,近年来因当地磷肥企业不断发展,产生越来越多的磷石膏,造成大量工业固体废弃物堆存,给自然环境带来严重污染。磷石膏中所含可溶性磷、氟是影响磷石膏开发利用、造成环境污染的主要因素。目前针对磷石膏的资源化利用和环境影响开展了大量研究。在资源化利用方面,刘佃勇通过压缩回弹、无侧限抗压强度等试验,研究了石灰、粉煤灰改性磷石膏混合料和水泥、粉煤灰改性磷石膏混合料的工程应用性能,结果表明选取合理的外加剂进行科学配合比设计,改性磷石膏混合料可满足公路应用要求,但磷石膏质量分数仅 12% 左右,达不到大量消耗利用磷石膏的目的;杨银银等针对磷石膏基复合胶凝材料早期强度低、膨胀开裂的缺点,添加适量活化剂改善其早期强度和体积稳定性;李志清等通过无侧限抗压强度和水稳定性试验,研究了硅酸钠在不同掺量和掺入方式下改良水泥基稳定磷石膏的物理力学特性。在环境影响方面,陈永松等从磷矿石、生产工艺等方面分析了磷石膏中残磷质量分数的影响因素,并针对磷石膏废渣中可溶性磷的淋溶、浸泡特性开展了试验研究;王萍等通过实地调查和采样分析,研究了磷石膏堆场周边耕地中重金属质量分数的变化、成因及污染风险;尹朝阳等研究了磷石膏中磷、氟污染物的释放规律,通过添加碱性螯合剂开展磷石膏的稳定化研究,以减少可溶性磷、氟和重金属元素的析出;

幸梅等分析了江水中总磷质量浓度超标的原因,指出其与水土流失、磷化工企业渣场关系密切;覃应机通过磷石膏堆场周边地下水、地表水和磷石膏渗滤液的采样分析,研究了堆场渗漏影响下岩溶区地下水的水质演化规律;闫晨宇运用 Visual Modflow 软件对磷石膏渣场地下水流场进行模拟,分析了总磷、氟化物 2 种特征污染物的运移规律。现有研究主要集中在材料的力学强度和稳定性方面,对磷石膏混合料的可溶性磷、氟 2 种特征污染物释放规律的研究很少。本文开展磷石膏基灌浆材料中可溶性磷、氟污染物的浸出特性试验,研究磷石膏典型污染物的浸出水平,并对浸泡后材料的工程应用性能进行测试分析,为磷石膏基灌浆材料在公路工程中的应用提供参考。

## 1 试验方法

### 1.1 材料制备

采取贵州开磷集团息烽县小寨坝磷石膏堆场中的磷石膏原料,按照“60%磷石膏+19%粉煤灰+15%水泥(标号为 42.5)+6%生石灰”的配比制备磷石膏基灌浆材料,磷石膏、粉煤灰、水泥、生石灰 4 种材料均作为胶凝材料,水胶比控制在 0.40~0.45,外加 1%高性能减水剂,浆液流动度为 18~25 s,成型为 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体试件(见图 1)。

所研发的磷石膏基灌浆材料养护龄期较长,在

\* 基金项目:贵州省交通运输厅科技项目(2018-121-039)



图1 磷石膏基灌浆材料试件的制备

常温干养护条件下 26 d 方可勉强脱模,其原因是磷石膏中结晶水质量分数较高。

### 1.2 浸出毒性特征试验

依据 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》制取磷石膏基灌浆材料浸出液,依据 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》和 NY/T 1377—2007《土壤 pH 的测定》进行浸出液中  $F^-$ 、 $PO_4^{3-}$  质量浓度及 pH 值测定。依据 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》进行危险废物判别,若氟化物质量浓度达到 100 mg/L,则判定该材料为具有浸出毒性特征的危险废物。参考 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准,对磷石膏基灌浆材料应用于公路路基开展环境影响评价。污水的二级排放标准限值如下:pH 值为 6~9,氟化物质量浓度为 10 mg/L,磷质量浓度为 1 mg/L。

### 1.3 室内浸泡试验

考虑到路基中雨水的渗入,磷石膏基灌浆材料会受到雨水的浸泡作用,采用水浸方式模拟雨水的浸泡,测定浸出液中  $F^-$ 、 $PO_4^{3-}$  质量浓度及 pH 值。参考文献[5]中浸泡试验方法,试验前制备 25 kg 左右磷石膏基灌浆材料试件,准确称量试件的质量后放入 200 L 聚乙烯塑料桶中,按浸泡水 pH 值 5.55~5.59、液固比 5:1 加入试验用水,对磷石膏基灌浆材料进行浸泡试验(见图 2)。



图2 磷石膏基灌浆材料试件浸泡试验

依据 HJ 84—2016《水质 无机阴离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ )的测定离子

色谱法》进行浸泡液中  $F^-$ 、 $PO_4^{3-}$  质量浓度测定,研究浸泡液中氟化物、磷酸盐质量浓度随浸泡时间的变化规律。在浸泡 7 h、1 d、2 d、3 d、5 d 等后各进行 1 次浸泡液采集送检,采集频率可根据测试分析结果进行适当调整,直至污染物质量浓度稳定,即质量浓度变化值小于 0.001 mg/(L·d)。

## 2 数据统计及分析

### 2.1 材料性质判别

浸出毒性特征试验结果如下:磷石膏基灌浆材料浸出液中氟化物质量浓度为 0.34 mg/L,磷酸根质量浓度为 0.02 mg/L,pH 值为 13.21。氟化物质量浓度远低于 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》中限值,判定研发的磷石膏基灌浆材料不属于危险废物范畴。浸出液的 pH 值超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准限值,将磷石膏基灌浆材料大规模应用于公路路基可能会对周边农业及一般工业用水区产生污染,应限制其使用。

### 2.2 磷石膏混合料中可溶性磷、氟释放行为研究

#### 2.2.1 磷石膏特征污染物浸泡试验

进行单纯磷石膏粉末浸泡试验,研究磷石膏中可溶性磷、氟 2 种特征污染物的浸出水平,考察磷石膏混合料在污染物释放方面的阻滞效果。

将 40 g 磷石膏粉末浸泡在 200 mL 水中,5 d 后检测浸泡液中  $F^-$  质量浓度达到 211.658 6 mg/L, $PO_4^{3-}$  质量浓度达到 794.688 8 mg/L,pH 值为 3.57,呈强酸性。试验结果与文献[5]中磷石膏浸泡试验结果基本一致。3 项指标均远超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准限值,这样的废水若排放到环境中,将对地下水及地表水造成严重污染。

#### 2.2.2 磷石膏混合料特征污染物浸泡试验

图 3 为磷石膏基灌浆材料浸泡试验结果。试验中未检出  $PO_4^{3-}$ 。

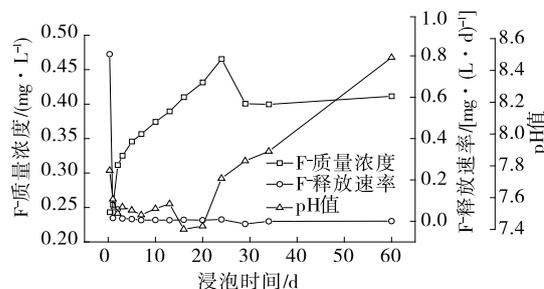


图3 磷石膏混合料污染物释放规律

从图3可看出:1)磷石膏混合料浸泡液的pH值随浸泡时间的延长呈先减小后增大的趋势。试验初期,磷石膏中磷酸、氢氟酸等强酸性物质的释放速率大于石灰的溶出速率,使浸泡液的pH值减小;随着混合料中石灰的不断溶出,15d后浸泡液的pH值逐渐增大。2)磷石膏混合料中氟的释放在试验初期较快,随后呈缓慢释放,1个月后 $F^-$ 质量浓度稳定在0.4 mg/L左右,远低于单纯磷石膏的浸泡试验结果。表明磷石膏基灌浆材料中水泥、粉煤灰等对磷石膏特征污染物具有很好的包裹阻滞作用。值得注意的是,浸泡25d后 $F^-$ 质量浓度突然下降,这是由浸泡液中 $F^-$ 与 $Ca(OH)_2$ 中 $Ca^{2+}$ 结合生成难溶性物质 $CaF_2$ 所致。

### 2.3 浸泡后材料的工程应用性能分析

#### 2.3.1 体积安定性

体积安定性是指材料硬化后体积变化的稳定性。鉴于磷石膏的微溶性,通过试验考察磷石膏基灌浆材料在雨水侵入软化下体积稳定性和力学强度。图4分别为材料浸泡3d和60d时的照片。对比浸泡当天(见图2)的情况可看出:浸泡3d时试件上表面开始溃烂,到60d时已出现明显的膨胀裂纹。浸泡60d试件形态见图5,试件溃烂部分体积膨胀,严重掉块,完全失去承载能力。



(a) 浸泡3d (b) 浸泡60d

图4 磷石膏基灌浆材料试件的浸泡情况



图5 磷石膏基灌浆材料试件浸泡60d时形态

#### 2.3.2 力学性能测试

为考察磷石膏基灌浆材料在遭受雨水浸泡后力学强度的变化,将浸泡60d的3个试件作为试验组、同批次常温干养护未浸泡的3个试件作为参照组,进行无侧限抗压强度测试,试验结果见表1。

表1 磷石膏基灌浆材料无侧限抗压强度测试结果

分组	试件编号	试件长度/mm	试件宽度/mm	破坏荷载/kN	抗压强度/MPa	
					试验值	平均值
试验组	1	99.10	53.24	44.15	8.4	
	2	100.66	58.20	56.97	9.7	9.1
	3	100.60	58.32	53.94	9.2	
参照组	4	100.00	83.54	94.92	11.4	
	5	100.00	82.72	90.97	11.0	10.4
	6	100.60	85.70	76.63	8.9	

注:试验组试件发生膨胀、溃烂部分完全失去承载能力,无侧限抗压强度测试时已发生明显膨胀的部分不计入试件尺寸。

从表1可看出:浸泡后磷石膏基灌浆材料试件尺寸减小,主要表现为试件上表面膨胀溃烂,导致试件宽度减小约33%。浸泡过程中试件底面和侧面部位基本完好,仅在试件上表面发生破坏。这是由于试件成型时上表面材料密度较低,强度较弱,浸泡过程中率先进行物质转移,发生浸蚀破坏。另外,试验组试件上表面的浸泡软化和膨胀使抗压试验时产生偏压,试件上表面端率先受力破坏,试验组试件整体承载能力(破坏荷载)下降近41%。但试验组试件的抗压强度值下降并不大,试件中未受破坏的部分基本保持原有抗压强度特性。

图6为无侧限抗压强度试验测试的应力—应变曲线。从图6可看出:参照组试件4~6未经浸泡破坏,其应力—应变曲线陡峭,材料弹性模量较大,抗压强度高达11 MPa;而试验组试件1~3经过浸泡软化,加载初期试件上表面膨胀部分率先受力,承载能力较弱,应力—应变曲线平缓,材料的弹性模量降低,抗压强度略低于参照组。

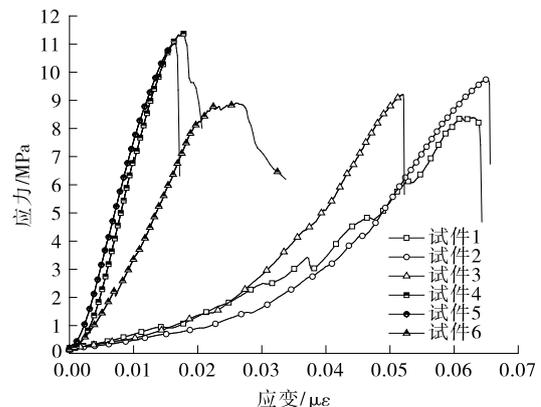


图6 磷石膏基灌浆材料应力—应变曲线

### 3 结论

(1) 磷石膏基灌浆材料不属于危险废物范畴,但磷石膏混合料浸出液 pH 值远超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级排放标准限值,大规模应用于公路路基可能会对周边农业及一般工业用水区产生污染,应限制其使用。

(2) 磷石膏混合料浸泡液 pH 值随浸泡时间呈先减小后增大的趋势,未检出  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{F}^-$  表现为试验初期释放较快,随后呈缓慢释放,1 个月后稳定在 0.4 mg/L 左右,远低于单纯磷石膏的浸泡试验结果。表明磷石膏基灌浆材料中水泥、粉煤灰等对磷石膏特征污染物具有很好的包裹阻滞作用,磷石膏典型污染物磷和氟均得到有效控制。

(3) 由于磷石膏的微溶性,磷石膏基灌浆材料长期在水环境条件下会产生膨胀变形,完全丧失承载能力。

(4) 公路路基是路面荷载的主要承载体,磷石膏基灌浆材料在水环境中易发生膨胀软化,不适用于公路路基填筑。

#### 参考文献:

- [1] 刘佃勇.磷石膏混合料作为公路路面基层的应用研究[D].南京:东南大学,2011.
- [2] 杨银银,华苏东,姚晓.磷石膏基复合胶凝材料早期强度和体积稳定性研究[J].硅酸盐通报,2014,33(4):791—795.
- [3] 李志清,沈鑫.硅酸钠改良水泥基稳定磷石膏在路面基层中的试验研究[J].工程地质学报,2019,27(1):

- 80—87.
- [4] 陈永松.影响磷石膏中残磷含量的主要因素分析[J].贵州化工,2003,28(5):15—18.
- [5] 陈永松,毛健全.磷石膏中污染物可溶磷的溶出特性实验研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2007,36(1):99—102.
- [6] 王萍,刘静,朱健,等.岩溶山区磷石膏堆场重金属迁移对耕地质量的影响及污染风险管控[J].水土保持通报,2019,39(4):294—299.
- [7] 尹朝阳,雍毅,吴怡,等.磷石膏污染特性及稳定化研究[J].四川环境,2019,38(1):18—22.
- [8] 幸梅,高煜歆,汪小艳.浅析乌江总磷负荷来源与水质超标的原因[J].低碳世界,2017(22):10—11.
- [9] 覃应机.磷石膏堆场渗漏对岩溶地下水环境影响研究[D].贵阳:贵州大学,2017.
- [10] 闫晨宇.磷石膏渣场地下水污染物迁移的数值模拟研究[D].重庆:重庆交通大学,2019.
- [11] 付建伟.贵州地区磷石膏基灌浆材料的试验开发研究[D].重庆:重庆交通大学,2018.
- [12] 袁鹏,谭建红,官洪霞,等.磷石膏中有害杂质对环境影响的监测与评价[J].广东化工,2013,40(22):124—125.
- [13] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所.固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法:HJ/T 299—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [14] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所,中国环境科学研究院环境标准研究所.危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别:GB 5085.3—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.

收稿日期:2021—11—24

\*\*\*\*\*

## 长沙理工大学简介

长沙理工大学(Changsha University of Science & Technology)是交通运输部和湖南省人民政府共建高校,属于湖南省“国内一流大学建设高校”(A类),入选“中西部高校基础能力建设工程”、教育部“卓越工程师教育培养计划”、教育部“大学生创新性实验计划”,是中国电力高校联盟、绿色交通联盟、中俄交通大学联盟成员之一,是全国毕业生就业典型经验高校、全国深化创新创业教育改革示范高校。

长沙理工大学由原长沙交通学院、长沙电力学院于2003年合并组建。原长沙交通学院的前身是交通部1956年创办的长沙航务工程学校,原长沙电力学院的前身是电力工业部1956年创办的长沙水力发电学校。创办于1956年的湖南省水利水电学校和创办于1958年的湖南省轻工业学校(后更名为湖南轻工业高等专科学校)相继于2001年和2002年并入原长沙电力学院。

截至2020年11月,长沙理工大学占地面积198.67余万 $\text{m}^2$ ,校舍总建筑面积140余万 $\text{m}^2$ ,图书馆纸本藏书360万册;有21个教学学院(系)、1个独立学院和1个继续教育学院,设有76个本科专业、6个一级学科博士学位授权点、27个一级学科硕士学位授权点;有全日制在校学生40 000余人,其中博士、硕士研究生6 500余人,独立学院学生6 900余人。