

Study on Heavy Metal Contaminated Soils Dealt with Cement Solidification/Stabilization

Funing Zhai, Tengyu Zhang, Yong Ding, Shuai Kang

School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai
Email: snszfn@163.com

Received: Nov. 30th, 2013; revised: Dec. 30th, 2013; accepted: Jan. 12th, 2014

Copyright © 2014 Funing Zhai et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Funing Zhai et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: With the sustainable development of economy in China, environmental pollution is aggravated constantly and the soil in city is polluted severely. Heavy metal ions in soil may lead to the change in soil engineering properties. Their leakage would also harm the surrounding environment. Currently the cement solidification technology is a useful method of solidifying and stabilizing heavy metal contaminated soils. Different heavy metal types and contents, cement contents and curing time will bring different influences on strength and deformation properties of solidified contaminated soils.

Keywords: Heavy Metal; Contaminated Soils; Cement; Solidification/Stabilization

水泥固化法处理重金属污染土的现状研究

翟福宁, 张腾瑜, 丁勇, 康帅

上海理工大学环境与建筑学院, 上海
Email: snszfn@163.com

收稿日期: 2013年11月30日; 修回日期: 2013年12月30日; 录用日期: 2014年1月12日

摘要: 随着我国经济的持续发展, 环境污染不断加剧, 城市土地被重金属污染亦屡见不鲜。土体受到重金属离子污染后, 会引起土的工程性质的改变, 重金属离子的渗出也会给周围环境带来严重的危害。目前水泥固化技术是固化/稳定重金属污染土的常用方法。不同重金属类型、不同重金属离子含量、水泥掺量以及养护龄期条件均会影响固化污染土的强度和变形特性。

关键词: 重金属; 污染土; 水泥; 固化法

1. 引言

近年来, 随着我国城市建设的发展以及产业布局的调整, 很多大城市中心区、郊区的大型企业, 例如化工厂、炼油厂、钢铁厂等都逐步实施了退城进园、关停并转措施。然而, 由于这些企业设备陈旧、工业“三废”排放技术不完善以及环保政策等原因, 大量有毒有害重金属、有机污染物渗入土壤和地下水并逐

年在地表以下积聚起来, 导致了地基土体遭受到严重的污染。土体被重金属离子污染后, 可能会导致地基破坏和失稳, 同时污染土中重金属离子的渗出也会给周围环境带来严重的危害。一直以来, 对于重金属污染土的危害及其防治技术的一系列问题得到国内外广大学者的高度重视^[1-5]。20世纪70年代以来, 欧美国家对污染土的处置方法进行了一系列的研究, 污染

土地基处理技术得到了发展。其中采用水泥固化/稳定技术由于具有成本相对较低、施工方便、处理后的地基土强度高以及对生物降解有良好阻碍的优点,被广泛地应用于污染场地及固体废弃物填埋处理中^[1,5-7]。采用水泥等固化材料处重金属污染土后,土体的抗剪强度、抗压强度、压缩特性等随时间得到显著增长,渗漏液的 pH 值随时间而降低,各类污染物的浓度都能达到相关规范标准的要求^[5,6]。表 1 总结了目前此项技术在各发达国家的应用现状。

到目前为止,我国的相关研究与发达国家相比,处理技术处于滞后状态。因此,积极开展固化/稳定技术的相关研究并加以推广,是我国现代化城市发展的一个重要课题,也是生态文明建设的必要要求。

2. 污染土的来源和外观特征

所谓污染土是指由于外来致污物质侵入土体后,原有性质发生了改变的土^[12]。通常是由于地基土受到生产及生活过程中产生的三废污染物(废气、废液、废渣)侵蚀,使土性发生化学变化。从污染源看,工业上主要是生产过程的原料泄露和在生产中产生的附带废弃物,如制造酸碱的工厂、造纸厂、冶炼厂等等;农业上主要是化肥和农药;生活中主要是垃圾和废弃物。从污染成分上看,主要分为有机物和无机物,有机物包括落地原油、农药、垃圾淋滤液和河流疏浚污泥;无机物包括放射性物质、金属离子和酸、碱、盐等。污染源是通过渗透作用侵入土中,引起土中不同矿物被污染腐蚀,导致土体结构发生改变,使土变成具有蜂窝状的结构,颗粒分散、表面粗糙,甚至出现

局部空穴。土体状态会变软,由硬塑或可塑变为软塑,甚至流塑。土的颜色也与污染前不同,有的呈黑色、灰色、棕色或杏红色等等。建筑物本身也因为不均匀沉降而发生开裂。地下水多呈黑色或其他不正常的颜色,并有特殊气味^[13]。

3. 污染土力学性质的研究

目前,国内发表的关于污染土的研究成果也大多数是有关环境保护工程和土壤学方面的,而纯岩土工程意义上的成果却很少,而且多以工程实例报道为主^[14]。因此,污染土的力学性质研究都是针对具体的工程,以岩土工程勘察评价为目的,对已污染的土做基本的力学性质的测试,如压缩、直剪试验等,通常都是取原状样,也有少数与未被污染的土进行了对比试验。

3.1. 污染土的抗剪性和压缩性

土的抗剪性和压缩性是其工程性质最基本,也是最重要的组成部分,测试方法通常都是以室内压缩和直剪试验为主。例如,李相然等^[15]对济南典型地区地基土污染腐蚀性质进行了研究,将原状黏土与在盐酸中浸泡 7 d 后的腐蚀土的压缩曲线相比较(见图 1),发现两条压缩曲线呈现不同的斜率,原状土压缩曲线要比受盐酸浸泡后的压缩曲线平缓,压缩系数增大。傅世法等^[4]对同一地区已被污染和未被污染的原状土样进行了压缩和直剪试验。实验结果表明,污染土的压缩性增加、凝聚力增加、摩擦角减小,但是对于污染的机制未进行详细说明。李琦等^[16]叫对造纸厂废碱液

Table 1. Application of S/S technique in waste management and contaminated soil remediation

表1. 固化/稳定技术在废弃物管理和污染土修复中的应用现状

国别	应用现状	文献来源
美国	确认为可有效处理 57 个资源保持与恢复法案(RCRA)中所罗列的有害废弃物的最佳处理技术。恢复法案(RCRA)中所罗列的有害废弃物的最佳技术。固化/稳定技术已成功应用到约 24% 的专项基金投资的污染场地的修复工程	[8]
法国	一般用来固化堆弃在固体废弃物填埋场中的工业废料,也是填埋场中工业废弃物的唯一处理方法	[9]
英国	被指定为工业废弃物和受污染淤泥的处理方法	[9,10]
日本	将固化/稳定技术处理污染土和固体废弃物作为 21 世纪环境岩土工程领域中优先和重点研究课题	[11]

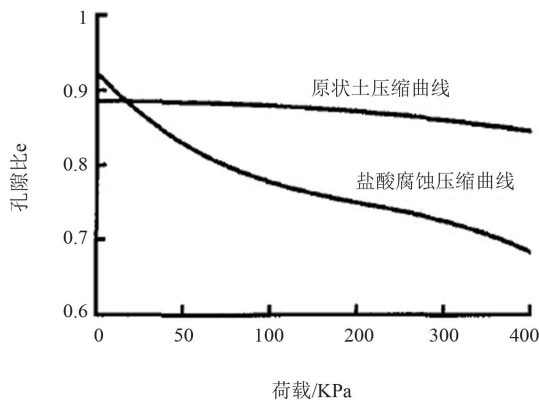


Figure 1. Void ratio change analysis of undisturbed soil and polluted soil

图1. 原状土与污染土孔隙比变化分析

污染土进行了室内试验, 研究表明, 经腐蚀后的土样孔隙比增加, 液、塑增大, 试样强度下降, 压缩性增加。黏土试样被腐蚀后, 压缩和强度变化幅度最高, 其次是粉质黏土, 粉土最小。在国外, 美国 Pennsylvania 州的 Lehigh 大学已经研究出一种用于危险和有毒物质渗透试验的三轴仪, 用以研究污染物在土中的渗透性, 并测定土的抗剪强度以及测定不同温度的影响。

3.2. 污染土的膨胀性

污染土在干燥的条件下结晶膨胀, 导致建筑物损坏, 因此, 对于干旱地区污染土的膨胀性研究也是必不可少的。如范青娟等^[17]对地基土浸碱膨胀做了膨胀率和膨胀力的室内和现场试验, 现场测试得到的最大膨胀力为 480 kPa, 采用平衡法测得的最大膨胀力为 522 kPa。室内试验在有限条件下, 浸碱 3 个月后, 测得的最大膨胀力为 500 kPa, 说明室内试验与现场试验是比较接近的。

关于有机污染物对土性质的影响, 主要是对腐植质进行了一些土壤化学的研究, 力学研究未见报道。国外为了研究孔隙内流体黏土压缩性的影响, 曾用四氯化碳进行试验, 得到土的压缩性要比水充满时小些^[18]。对于落地原油污染的土也未见有力学研究的报道。到目前为止, 还没有人对污染土进行回弹试验、蠕变试验及动力特性方面的试验。

4. 污染土的固化机制

固化/稳定化技术(Solidification/Stabilization, 简称

S/S)作为废物资源化利用技术及最终处置的预处理技术, 已得到广泛应用。该技术包含了固化和稳定化两个不可分割的技术方面: 固化是通过向污染土中添加固化剂, 使污染土转变为质地紧密、具有一定强度固体的过程; 稳定化是指将污染土中有毒有害污染物转变为低溶解性、低迁移性及低毒性物质的过程^[5]。

在污染土重金属离子固化中, 采用固化技术不仅要改善土体的工程性质, 也要满足使用过程中对污染物的控制。具体而言, 通过固化处理一方面降低固化污染土体的渗透性, 以减少重金属浸出的可能; 另一方面重金属能够被包裹于生成的水化产物当中或被吸附于水化产物表面, 这两方面作用称为物理封闭效应, 这种封闭作用可以减缓污染物的溶出速率。从化学条件来讲, 固化材料和污染土体中的水分发生水化反应能够提高污染土的pH值, 并降低其Eh值, 使重金属的形态由可溶态转化为不溶态, 这种作用称为化学稳定作用。

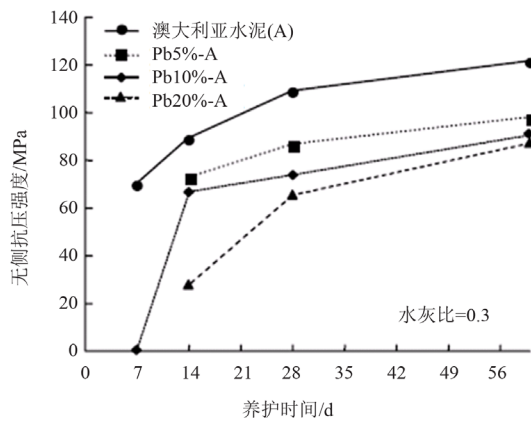
5. 水泥固化法处理重金属污染土的强度特性研究

5.1. 不同重金属离子固化土的强度影响

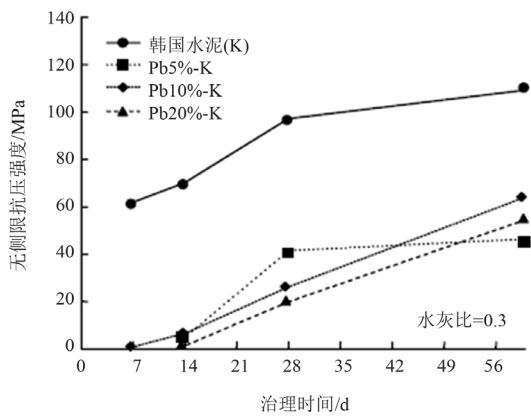
采用水泥作为固化剂处理重金属污染土是应用较广泛的一种方法。研究发现, 影响固化技术处理重金属污染土的无侧限抗压强度的因素有很多, 主要包括胶结物的成分、重金属的类型和养护条件(如时间, 养护温度)等^[19]。

LEE 等^[20,21]认为由于铅的水化物氢氧化铅会吸附于水泥水化后的颗粒表面, 阻碍了水分子向水泥颗粒内部的扩散, 进而抑制水泥的水化反应, 所以较长养护时间(56 d)后, 铅的存在会降低水泥固化/稳定法处理的污染土无侧限抗压强度; 且污染土的强度将随着铅含量增长而降低(见图 2)。

Minocha 等^[22]认为重金属离子的存在不利于胶结反应的发生, 阻碍了水化反应的程度和速率。所以低浓度 Zn 可增加水泥固化淤泥的抗剪强度, 高浓度时, 其无侧限抗压强度降低(见图 3); 对于水泥-粉煤灰-生石灰-粉煤灰固化的淤泥, Zn 可显著降低其抗剪强度; Pb 几乎不影响水泥固化淤泥的无侧限抗压强度(见图 4); 低浓度 Cu 可促进水泥固化后的淤泥强度, 而高浓度时, 其强度降低(见图 5)。对于固化/稳定技



(a) 澳大利亚水泥(A)



(b) 韩国水泥(K)

Figure 2. Compressive strength in the absence and presence of lead wastes^[20]

图2. 含铅废弃物固化后的强度特性^[20]

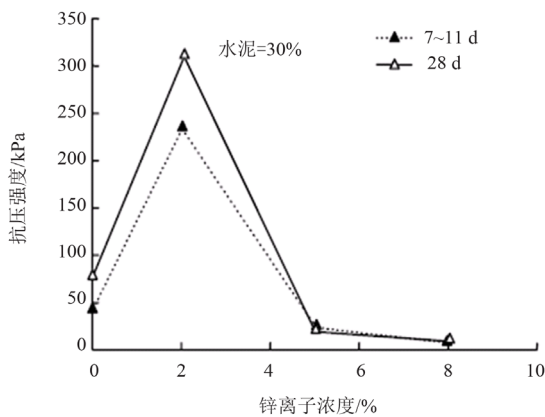


Figure 3. Compressive strength as a function of added zinc concentrations^[24]

图3. 锌离子浓度对水泥固化淤泥的强度影响^[24]

术处理后的废弃物(堆放至填埋场内时)的渗透系数, US EPA^[24]推荐其必须比周围物质小到至少2个数量级(见图6)。目前尚没有关于固化/稳定技术处理的重

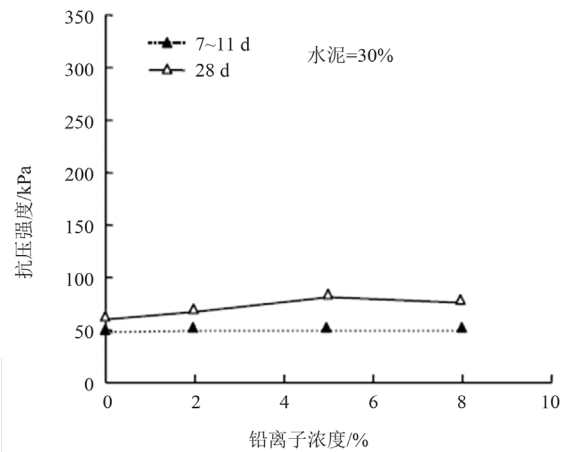


Figure 4. Compressive strength as a function of added lead concentrations^[22]

图4. 铅离子浓度对水泥固化淤泥的强度的影响^[22]

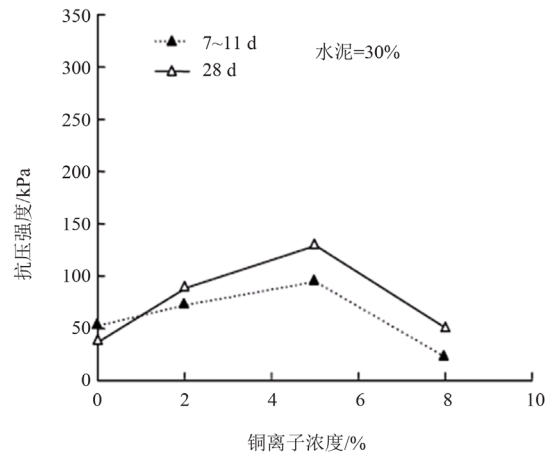


Figure 5. Compressive strength as a function of added copper concentrations^[22]

图5. 铜离子浓度对水泥固化淤泥的强度的影响^[22]

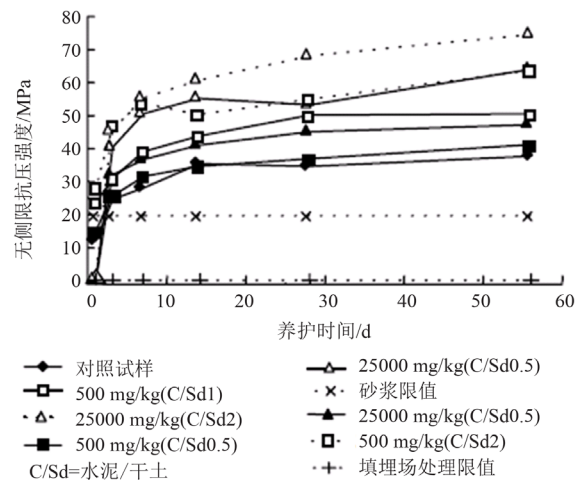


Figure 6. UCS development of stabilized/solidified lead (II) nitrate-spiked soils^[23]

图6. 固化/稳定化处理铅污染土的强度发展规律^[23]

金属污染土的渗透系数所要达到最小值或建议值。

5.2. 不同重金属离子固化土应力 - 应变关系的变化规律

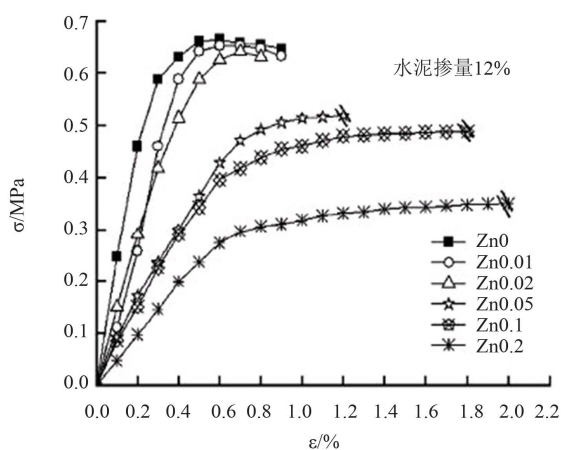
图7为7 d和90 d龄期时12%水泥掺量下含重金属的水泥固化土的应力 - 应变关系曲线^[20]。由图可见, 固化土的应力 - 应变特性与浓度密切相关, 当浓度较低时, 两个龄期的应力 - 应变关系曲线均具有明显的峰值, 属于软化型; 当浓度较高时, 应力应变关系曲线则属于硬化型, 亦随着应变增加, 其应力也不断增加, 且无明显的峰值。与水泥固化未污染土相比, 含固化土的应力 - 应变特性是由于对水泥水化作用的影响造成的。

图8为含固化土不同龄期的应力 - 应变关系曲线^[21]。从图中可以看出, 应变随应力的发展过程可分为

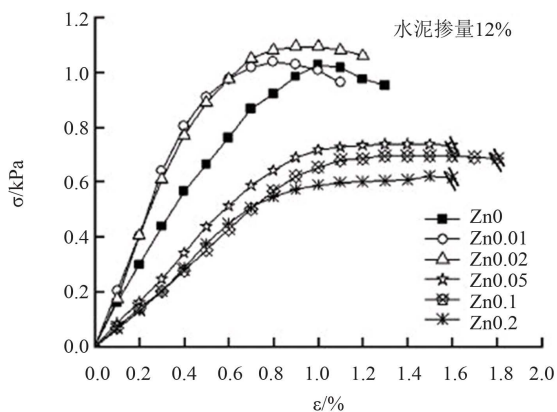
3个阶段: 第1阶段为加载初始阶段, 此时应力 - 应变关系曲线近似为一条直线; 第2阶段应力 - 应变关系曲线进入非线性上升段, 应力逐渐增大并达到峰值; 第3阶段为应力 - 应变关系曲线的陡降段, 即材料的破坏阶段。随着龄期的增长, 含铅固化土的应力 - 应变特性也在变化, 破坏应变呈逐渐减小的趋势, 应力 - 应变的非线性上升阶段和达到极限强度后的应力陡降阶段的变化更加显著。

5.3. 养护龄期的影响

图8为12%水泥掺量下 Zn-CHMS 的无侧限抗压强度随龄期的变化关系曲线^[27]。由图9可知: Zn-CHMS 强度发展规律与水泥固化未污染土相似, 都随着龄期的增长而提高, 当龄期小于28 d时, 各浓度试样无侧限抗压强度增加较为明显; 龄期超过28 d时,



(a) 7 d龄期



(b) 90 d龄期

Figure 7. Stress-strain curves of Zn-CHMS^[25]
图7. 水泥固化含锌污染土应力 - 应变曲线^[25]

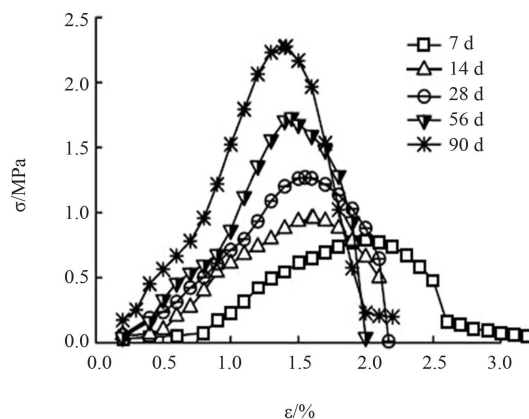


Figure 8. Stress-strain curves of Pb-CHMS at different curing times^[26]

图8. 不同龄期水泥固化铅污染土的应力 - 应变曲线^[26]

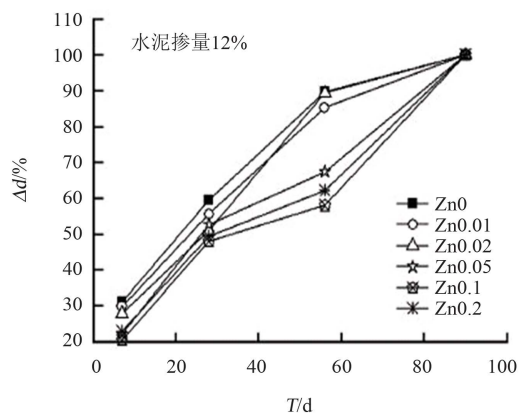


Figure 9. Comparison of the unconfined compressive strength at different curing times^[27]

图9. 不同龄期 Zn-CHMS 无侧限抗压强度比较^[27]

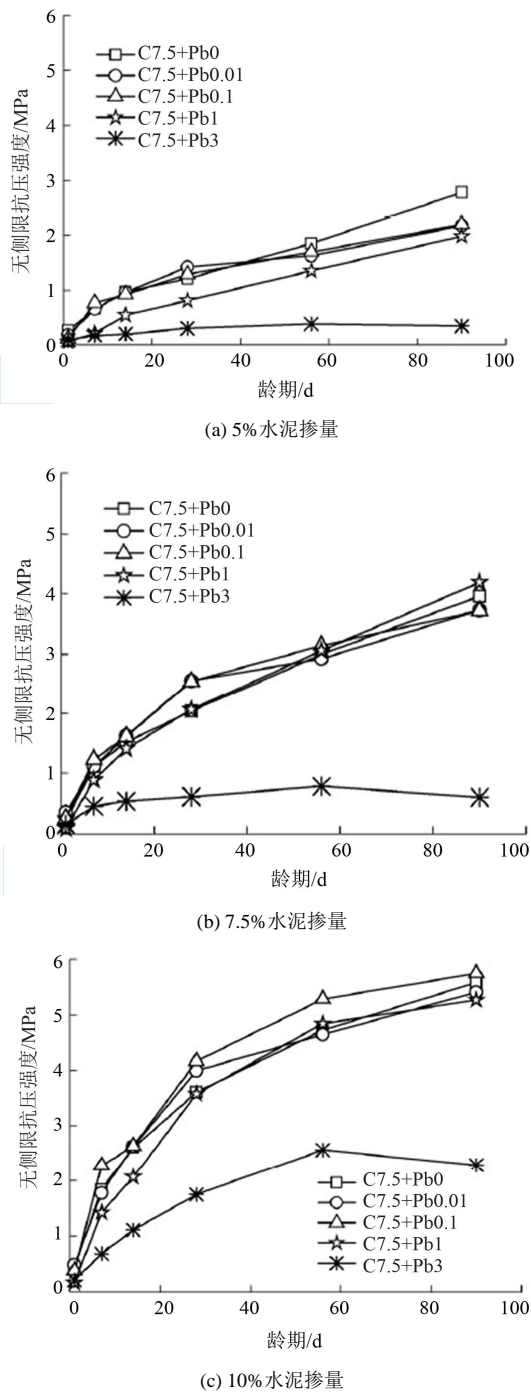


Figure 10. Variation of unconfined compressive strength of cemented soils with curing time^[28]
 图10. 含铅及不含铅水泥固化土无侧限抗压强度随龄期变化^[28]

样无侧限抗压强度增加较为明显；龄期超过 28 d 时，强度仍有较大的增长；90 d 龄期时，强度达到最大值。

图 10 为不同 Pb 离子浓度的污染土，采用 5%，7.5%，10% 水泥固化稳定后，无侧限抗压强度随养护龄期的变化曲线^[28]。Pb 离子浓度为 0.01%，0.1%，1%

的污染土经水泥固化处理后，其强度与未污染水泥土相似，都随着养护龄期的增长而提高，且在龄期超过 90 d 后，仍有明显的强度增长趋势。

6. 结论

1) 离子浓度对水泥固化土的强度影响存在一个临界值，当土中小于该临界值时，离子浓度的增加对水泥水化有促进作用，与未污染水泥固化土相比，无侧限抗压强度增加；当土中离子浓度超过该临界值时，离子浓度的增加对水泥水化有阻碍或延迟作用，强度降低。该临界值还与水泥掺量有关，随着水泥掺量的增加，该临界值有提高的趋势。

2) 污染水泥固化土养护龄期达到 90 d 后，仍有明显的强度增长趋势，且在同一水泥掺量下，这些试样的强度值有趋于一致的趋势。

3) Zn 在应变达到 1%~2% 后趋于平缓，Pb 在应变达到 1%~2% 后出现应力陡降阶段的变化。总体上随着龄期的增长，应力 - 应变的非线性上升阶段显著增加。

水泥掺量对水泥固化铅污染土的影响。相同的离子浓度，相同的养护龄期，随着水泥掺量的增加，水泥水化反应加剧，固化污染土的强度增加。

基金项目

上海市大学生创新基金(SH2011103)。

参考文献 (References)

- [1] 杜延军, 谭钟杨 (2008) 水泥固化处理重金属污染土的研究进展. In: 龚晓南, 刘松玉, Eds., 地基处理理论与技术进展, 东南大学出版社, 南京, 185-187.
- [2] 李磊 (2006) 污泥固化处理技术及重金属污染控制研究. 河海大学, 南京.
- [3] 朱春鹏, 刘汉龙 (2007) 污染土的工程性质研究进展. 岩土力学, 3, 625-630.
- [4] 傅世法, 林颂恩 (1989) 污染土的岩土工程问题. 工程勘察, 3, 14-16.
- [5] Yin, C.-Y., Shaaban, M.G. and Mahmud, H.B. (2007) Chemical stabilization of scrap metal yard contaminated soil using ordinary Portland cement: Strength and leachability aspects. *Building and Environment*, 42, 794-802.
- [6] Dermatas, D. and Meng, X.-G. (2003) Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70, 377-394.
- [7] Ma, X.-F., Zhang, H.-H., Zhu, W.-J., et al. (2009) Centrifuge model tests on deformation of ultra-deep foundation pits in soft ground. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 31, 1371-1377.
- [8] US EPA (2004) Treatment technologies for site cleanup: Annual

- status report. 11th Edition, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC.
- [9] United Kingdom Environment Agency (UK EA) (2004) Review of scientific literature on the use of stabilization/solidification for the treatment of contaminant soil, solid waste and sludges. Environment Agency, Bristol.
- [10] Al-Tabba, A.A. and Johnson, D. (2005) State of practice report-Stabilization/Solidification of contaminated materials with wet deep soil mixing. *Proc. Deep Soil Mixing* 2005, Sweden, 697-731.
- [11] 日本学術会議 - 地盤環境工学専門委員会 (2005) 地盤環境工学の展開と連携に向けて.
- [12] GB 50021-94 (1995) 岩土工程勘察规范. 广东省地图出版社, 广州.
- [13] 《工程地质手册》编写委员会 (1992) 工程地质手册. 第三版, 中国建筑工业出版社, 北京.
- [14] 饶为国 (1999) 污染土的机制、检测及整治. *建筑技术开发*, **1**, 20-21.
- [15] 李相然, 姚志祥, 曹振斌 (2004) 济南典型地区地基土污染腐蚀性性质变异研究. *岩土力学*, **8**, 1229-1233.
- [16] 李琦, 施斌, 王有诚 (1999) 造纸厂废碱液污染土的环境岩土工程研究. *环境污染与防治*, **5**, 16-18.
- [17] 范青娟, 马光锁 (1999) 浸碱膨胀对地基土的影响与处理. *轻金属*, **9**, 58-62.
- [18] 胡中雄 (1997) 土力学与环境土工学. 同济大学出版社, 上海.
- [19] Al-Tabbaa, A. and Stegemann, J.A. (2005) Stabilization/solidification treatment and remediation. In: *Proceedings of International Conference on Stabilization/Solidification Treatment and Remediation*, Balkema, London, 485.
- [20] Lee, D., Waite, T.D., Swarbrick, G., et al. (2005) Comparison of solidification/stabilization effects of calcite between Australian and South Korean cements. *Cement and Concrete Research*, **35**, 2143-2157.
- [21] Asavapisit, S., Boonjam, M. and Polprasert, C. (2000) Effects of lead and chromium hydroxides on cement-based solidified waste properties. *International Journal of Food Science & Technology*, **5**, 1-9.
- [22] Minocha, A.K., Jain, N. and Verma, C.L. (2003) Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge. *Cement and Concrete Research*, **33**, 1695-1701.
- [23] Center for Environmental Research Information and Risk Reduction Engineering Laboratory Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency (1989) Stabilization/solidification of CERCLA and RCRA wastes: Physical tests, chemical testing procedures. Technology Screening and Field Activities. US EPA, Cincinnati.
- [24] Yin, C.Y., Mahmud, H.B. and Shaaban, M.G. (2006) Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1758-1764.
- [25] 魏明俐, 杜延军, 张帆 (2011) 水泥固化/稳定锌污染土的强度和变形特性试验研究. *岩土力学*, **S2**, 306-312.
- [26] 陈蕾, 杜延军, 刘松玉, 金飞 (2011) 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究. *岩土力学*, **32**, 715-721.
- [27] 魏明俐, 杜延军, 张帆 (2011) 水泥固化/稳定锌污染土的强度和变形特性试验研究. *岩土力学*, **S2**, 306-312.
- [28] 陈蕾, 刘松玉, 杜延军, 金飞 (2010) 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究. *岩土工程学报*, **32**, 1898-1903.