

锌污染土固化处理实验研究

席永慧, 熊 浩

(同济大学 建筑工程系, 上海 200092)

摘要: 利用不同固化剂处理人工制备的锌污染土, 测定固化体的无侧限抗压强度, 以评估固化体回收再利用的可能性; 采用美国环保署毒性浸出程序(TCLP)进行毒性浸出实验, 以评价固化剂的锌污染土壤的固化效果。结果表明, 生石灰对于锌离子污染土的修复具有良好效果。加入生石灰后, 固化产物强度得到了很大的提升, 同时锌离子的浸出质量浓度也大幅下降, 其中利用生石灰掺量(质量分数)最大的 C5S5 (5%水泥+5%生石灰)固化剂修复的锌污染土得到的锌离子浸出质量浓度最小值仅为 $3.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验证明高吸附性粘土矿物的加入也可以改善固化剂的固化效果。

关键词: 锌; 污染土; 固化; 稳定化; 强度; 浸出液

中图分类号: X53

文献标识码: A

Experimental Study of Immobilization of Zn-Contaminated Soils

XI Yonghui, XIONG Hao

(Department of Building Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Different binders were used to immobilize artificial Zn-contaminated soil. The unconfined compressive strength of the solidified product was measured to estimate its possibility of recycling. And the efficiency of stabilization of Zn in soils was evaluated by the US EPA TCLP toxicity test. The experimental results suggest that quicklime was a good binder for immobilization of Zn-contaminated soils. When lime was added, the strength of solidified product was greatly improved, and the leaching concentration of zinc ion dropped significantly. Zn-contaminated soil could be successfully cured by the binder C5S5 (5% cement + 5% lime), whose incorporation of lime was largert. The addition of high adsorption clay can improve the efficiency of stabilization.

Key words: zinc; contaminated soil; solidification; stabilization; strength; leaching

近年来, 土壤中重金属污染对人体的危害逐渐被大家所重视, 当土壤中重金属含量超过土壤的自净能力就会引起土壤的组成、结构和功能发生变化, 微生物活动受到抑制, 重金属及其衍生物在土壤中逐渐累积, 通过“土壤—植物—人体”或“土壤—水—人体”方式间接被人体吸收, 最终在人体内积蓄而危害人体健康^[1-2]。如何修复重金属污染土壤成为当下研究的热点^[3]。目前处理的方法主要有电动修复、植物修复、固化/稳定等。电动修复对低渗性的粘土和淤泥比较适用, 但是由于土壤系统中组分的复杂性, 经常出现实际应用与实验结果相反的现象。植物修复技术主要用来处理污染物含量为低—中等的污染土, 但对污染物质的耐性是有限的, 超过其忍耐程度的污染土并不适合于植物修复, 而且修复植物生长周期一般较长, 难以满足快速修复污染土的需求^[3]。而固化/稳定化技术因其有处理效果好(尤其是处理重金属污染土时)、处理周期短、适用范围广、成本低等优点^[4]而得到广泛的研究及应用。

目前, 国内外常用的固化技术有水泥固化技术与石灰固化技术^[5-8]。F. Sanchez 等^[6]在污染土中加入质量分数为 24.6% 的波特兰水泥来修复高质量分数 ($49\ 935 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的铅污染土; Chuanyong Jing 等^[7]利用不同掺量的水泥或石灰来修复铬污染土壤; 薛永杰等^[8]利用粉煤灰+生石灰的组合修复铅、铬污染土壤, 抗压强度试验结果表明, 修复的土壤具有工程可用性。本文着重对锌污染土的固化修复进行了实验研究, 降低了固化剂的总掺量, 提高了固化剂的经济适用性, 并且研究了水泥固化、石灰固化和矿物吸附三种固化技术联合应用的有效性。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所涉及的主要分析仪器及设备见表 1.

表 1 主要试验仪器及设备

Tab.1 The main experimental apparatus and equipment

序号	仪器名称	主要功能	性能及精度
1	DY208-A20 全自动压力试验机	测强度	
2	全自动电化学分析仪	测 pH 值	±0.01
3	ZRS-8G 智能溶出试验仪	浸出	
4	H1650 高速台式离心机	提取纯净浸出液	
5	3510 型原子吸收光谱仪	重金属含量测定	灵敏度高,选择性好,重一性好,对不同金属元素测量精度有所不同
6	B2200ST 型超声波振荡仪	溶解、洗涤	
7	FA1104 型电子天平	称重	0.01 g

本次试验所用土样取自上海某工地的未受污染析结果见表 2. 土样和外加剂的 X 荧光成分分析结果见表 3. 天然原状土,为上海第 2①层粉质粘土,其颗粒分

表 2 试验用土的颗粒分析结果

Tab.2 Test results of soil particles

颗粒	砂	粉粒	粉粒	粉粒	粘粒
粒径/mm	0.25~0.075	0.075~0.05	0.05~0.01	0.01~0.005	<0.005
质量分数/%	11.4	10.7	61.8	4.7	11.4

表 3 土样及外加剂成分分析

Tab.3 Components analysis of soil samples and additives

样品名称	质量分数/%												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO
土样	2.05	1.91	10.00	66.80		2.09	3.92	0.64	0.03	0.06	3.44	0.02	
粉煤灰	0.48	6.35	17.20	35.30	1.75	0.41	33.70	0.61		0.26	2.27	0.11	0.18
海泡石		16.10	2.31	56.20		0.21	2.87	0.12		0.11	1.01		
蒙脱土	3.68	3.15	13.90	51.20		0.77	2.32	0.08		0.03	1.20	0.02	
425 水泥		1.60	6.19	22.00	2.29	0.86	60.60	0.33	0.03	0.10	3.16	0.14	

1.2 实验方案

1.2.1 试样制备

首先将土自然风干,敲碎并过 2.5 mm 筛备用.其次,配制一定质量浓度的锌离子溶液.最后,将过筛的土与溶液混合,制得污染物质量分数为 7 000

mg · kg⁻¹和 10 000 mg · kg⁻¹的人工锌污染土.人工污染土按一定比例加入固化剂,再加水至一定含水率后,搅拌均匀,并在 7.07 cm × 7.07 cm × 7.07 cm 模子中分层压实成型^[9-10],固化实验方案见表 4.

1.2.2 抗压强度测试

表 4 锌污染土固化实验方案

Tab.4 Experimental program of solidification of Zn-contaminated soil

实验编号	固化剂及掺量(质量分数)	Zn ²⁺ 质量分数/(mg · kg ⁻¹)
C0	无	10 000
C5	水泥 5%	10 000
C10	水泥 10%	10 000
C10(7000)	水泥 10%	7 000
C5M5	水泥 5%+蒙脱土 5%	10 000
C5S5	水泥 5%+生石灰 5%	10 000
C5F5	水泥 5%+粉煤灰 5%	10 000
C5H5	水泥 5%+海泡石 5%	10 000
C5S2.5	水泥 5%+生石灰 2.5%	10 000
C5S2.5F2.5	水泥 5%+生石灰 2.5%+粉煤灰 2.5%	10 000
C5S2.5M2.5	水泥 5%+生石灰 2.5%+蒙脱土 2.5%	10 000

将压实成型的试块养护 2 d 后脱模,并标准养护 28 d 测试其无侧限抗压强度。

1.2.3 浸出实验

利用美国环境保护署毒性浸出程序 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) 来测定固化实验的效果. 其过程如下, 取压碎后的试块磨细, 并过 9.5 mm 筛以备用. 取磨细的粉末 50 g 和 1 000 mL 浸提液混合 (固液质量比为 1:20), 利用溶出试验仪搅拌 18 h. 浸出试验完毕后, 利用离心机提取得纯净的浸出液. 最后, 利用原子分光光度计测得浸出液的质量浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 强度结果及分析

试块经 28 d 标准养护后, 测定其抗压强度, 结果见图 1. 从图中可以看出, 除了未添加外加剂的试样 C0 外, 其他试样的抗压强度均大于 100 kPa, 满足填埋处置的要求. 其中, 试样 C5S5, C5S2.5, C5S2.5F2.5 和 C5S2.5M2.5 的抗压强度都超过了 0.6 MPa, 是其他试样强度的 2~3 倍, 这 4 个试样的共同特点都是都添加了生石灰. 而生石灰的加入会使水泥水化后产生钙矾石, 针状钙矾石能够增加土样中水化结晶产物的嵌挤能力, 从而提升土样的抗压强度^[6]; 并且生石灰遇水后在污染土中形成了强碱环境, 加快了水泥的水化。

锌污染土固化产物的强度与水泥掺量两者的关系见图 2. 从图 2 可以看出, 两者基本上成线性关系, 即随着水泥掺量的增加, 固化产物的强度提高。

2.2 浸出实验结果与分析

2.2.1 不同浸出条件对浸出质量浓度的影响

浸出实验采用两种浸提剂, 分别是 TCLP 所规

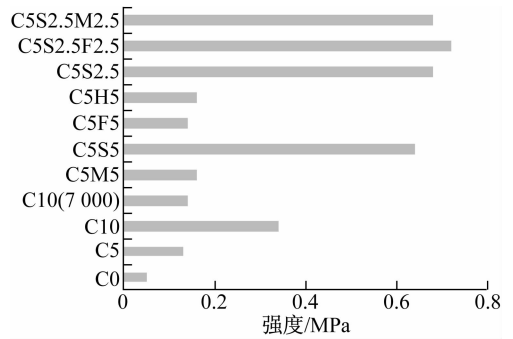


图 1 锌污染土固化产物强度

Fig.1 Strength results of the cured product of Zn-contaminated soil

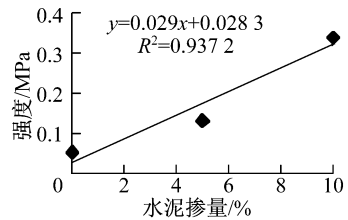


图 2 水泥掺量与强度的关系

Fig.2 The relationship between cement content and strength

定的浸提剂和去离子水. 浸出实验所得到的 pH 值和锌离子浸出质量浓度结果见表 5.

从表 5 可以看出, 用去离子水作为浸提剂得到的锌离子浸出质量浓度都非常低, 大部分低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与之相反, TCLP 浸出条件下锌离子的浸出质量浓度却相当高, 其主要原因是去离子水对于金属离子的浸出能力较弱, 而醋酸的浸出能力很强^[11].

2.2.2 不同固化剂的影响

在 TCLP 浸出条件下, 锌离子的浸出质量浓度见图 3. 我国《危险废物鉴别标准: 浸出毒性鉴别》

表 5 锌离子浸出实验结果

Tab.5 The results of Zn leaching test

实验编号	总锌质量分数/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH 值		Zn^{2+} 浸出质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
		TCLP	去离子水	TCLP	去离子水
C0	10 000	5.35	7.77	412.43	1.08
C5	10 000	5.94	9.10	346.34	0.85
C10	10 000	7.59	12.44	156.36	
C10(7000)	7 000	7.89	12.67	28.90	0.30
C5M5	10 000	6.19	11.34	323.39	0.64
C5S5	10 000	8.55	12.66	3.95	
C5F5	10 000	6.74	11.15	369.29	0.46
C5H5	10 000	6.82	11.26	296.91	8.53
C5S2.5	10 000	7.82	12.42	83.91	0.29
C5S2.5F2.5	10 000	7.78	12.36	103.42	
C5S2.5M2.5	10 000	7.67	12.47	134.45	

(GB5085.3—2007)中规定的锌的浸出上限是 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [12]。从图 3 中可以看出: ① 只有 C10(7000), C5S5, C5S2.5 这 3 个试样的浸出质量浓度满足要求, 其他试样均不满足要求。② 其中 C5 的浸出质量浓度为 $346.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而添加粉煤灰后 C5F5 的浸出质量浓度增大至 $369.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 另外添加粉煤灰的 C5S2.5F2.5 的浸出质量浓度也大于不添加粉煤灰的 C5S2.5, 可以说明粉煤灰加入并没有改善固化剂固定锌离子的能力。③ C5M5 和 C5H5 的浸出质量浓度都比 C5 低, 但是其浸出质量浓度远远高于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明水泥固化技术和矿物吸附技术的联合修复对于锌离子的固定有一定的效果, 但是很微弱。④ 在所有试样中表现最好的是 C5S5, 其浸出质量浓度仅有 $3.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 远小于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

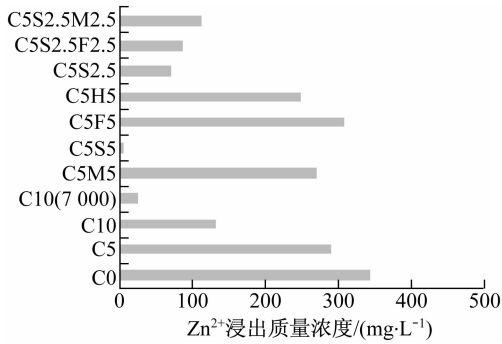


图 3 Zn²⁺ TCLP 浸出质量浓度结果

Fig.3 The leaching concentration results of Zn²⁺ with TCLP

2.2.3 污染物质量分数对浸出质量浓度的影响

C10(7000)的浸出浓度为 $28.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 完全满足要求, 而当锌污染质量浓度提高到 $10\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, 锌离子浸出质量浓度迅速升高至 $156.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 超过规定要求, 说明添加 10% 的水泥能修复的锌污染土壤的质量分数在 $7\,000 \sim 10\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。其主要原因是一定剂量的固化剂其固化能力有一定的限度, 这个固化能力包括吸附污染物的能力, 共同生成沉淀和包裹污染物的能力。

2.2.4 pH 值对浸出质量浓度的影响

通过表 5 对比可以看出, 在加入生石灰后, 固化产物的锌离子浸出质量浓度均大幅减小。图 4 是在保持水泥掺量 5% 的条件下, 生石灰的掺量与锌离子浸出质量浓度的关系。可以看出, 随着生石灰掺量的增加, 锌离子浸出质量浓度急剧下降, 说明生石灰对于锌离子有很好的固定作用。加入生石灰的目的是调节浸出液的 pH 值, 从图 5 可以看出, pH 值和浸

出质量浓度之间存在密切的联系, TCLP 的浸出液 pH 值大于 8 的只有 C5S5, 而与此相对应的是其浸出质量浓度最小为 $3.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 在 7~8 之间的 5 个试样, 其浸出质量浓度都在 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下; 而 pH 小于 7 的 5 个试样, 其浸出质量浓度都在 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。从图 5 中可以更加明显地看出 pH 值与浸出质量浓度的关系, pH 值越大, 浸出质量浓度越小; 当 pH 值在 5~9 的范围内, 浸出质量浓度与 pH 值基本成负比例关系。

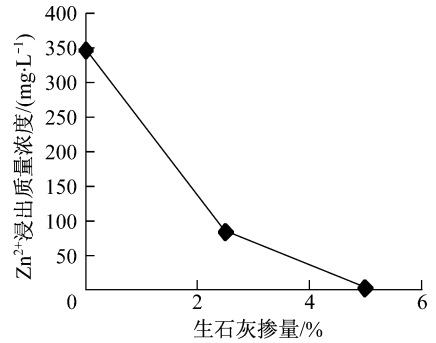


图 4 生石灰掺量与 Zn²⁺ 浸出质量浓度的关系

Fig.4 The relationship between lime content and Zn²⁺ leaching concentration

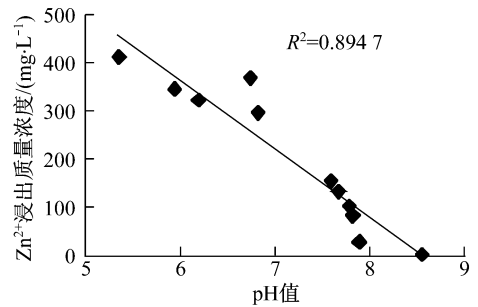


图 5 浸出液 pH 值与 Zn²⁺ 浸出质量浓度的关系

Fig.5 The relationship between leachate pH and Zn²⁺ leaching concentration

国内外很多研究也表明, pH 值对控制锌离子的浸出起关键作用。Belgin Bayat 等[13]研究了不同浸出条件对锌离子污染土等的处置效果, 结果表明: 当 pH 值在 7.0~7.5 时, 锌离子浸出质量浓度最小, 固化效果最好。这是因为当 $\text{pH} > 12.0$, 锌离子形成可溶性的水溶阴离子化合物并且浸出; pH 在 6.0~12.0 中性稳定阶段, 锌离子因为沉淀和吸附表现出了浸出相当少的特性; 在 $\text{pH} < 6.0$ 的酸性浸出阶段, 酸抵消了固化材料的作用, 所以锌离子自由溢出。这种现象也和其他具有与锌离子类似化学活性的金属离子的固化效果类似[14-15]。

水泥基固化剂固化 Zn²⁺ 的主要机理为形成氢

氧化物沉淀, 沉降或被吸附于高比表面积的水泥水化产物表面, 因此固化体的 pH 值在该过程中起到了很大的作用. 另外, 固化体的 pH 值也间接代表了水泥水化程度的强弱, 高 pH 值说明水泥水化更为充分, 这也是水泥发挥固化效果的前提条件. 添加粉煤灰后之所以没有起到预想的增加土壤固定锌离子能力的效果, 原因可能是粉煤灰的火山灰反应消耗了固化体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 同时因粉煤灰结构致密, 化学性质稳定, 活性发挥速度慢, 导致该固化体系的前期固化效果较差^[9]. C5S5 试样中生石灰掺量最大, 因此生石灰熟化后, 提供了大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 因此土中的锌离子能够和大量的 OH^- 形成氢氧化物沉淀而固定.

3 结论

(1) 固化产物强度的主要来源是水泥, 水泥水化速度越快其强度也越高; 生石灰可以显著改善固化产物的强度, 但粉煤灰的加入对强度基本没有影响; 当水泥和生石灰同时加入的情况下, 固化产物的强度得到了更大的提高.

(2) 对于锌污染土, 单独加入水泥的修复效果不是很好, 粉煤灰对于锌污染土的固化效果有限, 而生石灰对于锌离子污染土的修复效果非常明显.

(3) 水泥固化技术和矿物吸附技术的联合修复对于锌离子的固定有一定的效果, 但不明显.

(4) 污染物质量分数会显著影响固化产物的浸出浓度, 浸出浓度随着土壤中污染物含量的提高而上升.

(5) 固化剂对锌离子的固化效果主要以浸出质量浓度来衡量, 锌离子浸出质量浓度与浸出液的 pH 值有显著的关系, 当 pH 值在 5~9 的范围内时, pH 值越大, 锌离子的浸出质量浓度越小.

参考文献:

- [1] 夏立江, 王宏康. 土壤污染及其防治[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001.
XIA Lijiang, WANG Hongkang. Soil contamination and control [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2001.
- [2] 李法云, 曲向荣, 吴龙华, 等. 污染土壤生物修复理论基础与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
LI Fayun, QU Xiangrong, WU Ronghua, et al. Theoretical basis and technology for bioremediation of contaminated soils [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [3] 韩文君, 刘松玉, 严红霞, 等. 污染土的修复技术研究现状[C]//地基处理理论与技术进展, 第10届全国地基处理学术讨论会论文集. 南京: 东南大学出版社, 2008: 469-472.
HAN Wenjun, LIU Songyu, YAN Hongxia, et al. Studies on techniques for immobilization of contaminated soil [C]//Development of Ground Improvement Theory and Technology: Proceeding of the 10th China National Conference of Ground Improvement. Nanjing: Southeast University Press, 2008: 469-472.
- [4] 林云青, 章钢娅. 粘土矿物修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2009, 25(24): 422.
LING Yunqing, ZHANG Gangya. Research Advances on Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils Using Clay Minerals[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin. 2009, 25(24): 422.
- [5] Chen Q Y, Tyrer M, Hills C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solid? cation/stabilisation: a review [J]. Waste Management, 2009 (29): 390.
- [6] Sanchez F, Barna R, Garrabrants A, et al. Environmental assessment of a cement-based solidified soil contaminated with lead[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 113.
- [7] Jing Chuanyong, Liu Suqin, Korfiatis G P, et al. Leaching behavior of Cr (III) in stabilized/solidified soil [J]. Chemosphere, 2006, 64: 379.
- [8] 薛永杰, 朱书景, 侯浩波, 等. 石灰粉煤灰固化重金属污染土壤的试验研究[J]. 粉煤灰, 2007 (3): 10.
XUE Yongjie, ZHU Shujing, HOU Haobo, et al. Experiment study of quicklime-ash solidification of heavy metal contaminated soil[J]. Fly Ash, 2007(3): 10.
- [9] 关亮, 郭观林, 汪群慧. 不同胶结材料对重金属污染土壤的固化效果[J]. 环境科学研究, 2010, 23(1): 106.
GUANG Liang, GUO Guanlin, WANG Qunhui, et al. Immobilization of heavy metal contaminated soil by different cementation materials [J]. Research of Environmental Sciences. 2010, 23(1): 106.
- [10] 杨医博, 梁松, 莫海鸿, 等. 水泥土强度室内试验方法探讨[J]. 土工基础, 2007, 21(1): 65.
YANG Yibo, LIANG Song, MO Haihong, et al. The discussion on laboratory strength test method of cement stabilized soil[J]. Soil Engineering and Foundation, 2007, 21(1): 65.
- [11] 席永慧, 吴晓峰. 在不同浸出条件下铅离子污染土的固化试验研究[J]. 吉林农业科学, 2010, 35(1): 57.
XI Yonghui, WU Xiaofeng. Experimental study of solidification of Pb-contaminated soil in different leaching conditions [J]. Journal of Jilin Agricultural Sciences, 2010, 35(1): 57.
- [12] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB5085. 3—2007 危险废物鉴别标准: 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
Ministry of Environment Protection of P R China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the P R China. GB5085. 3—2007 Identification standard for hazardous wastes extraction procedure toxicity [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [13] Belgin Bayat. Combined removal of Zinc (II) and cadmium(II) from aqueous solutions by adsorption onto high-calcium Turkish fly ash [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 136: 69.
- [14] Halim F C, Amal R, Beydoun D, et al. Evaluating the applicability of a modified toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) for the classification of cementitious wastes containing lead and cadmium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, B103 (1-2): 125.
- [15] Cheryl E Halim, Jason A Scott, Helenal Natawardara, et al. Comparison between acetic acid and landfill leachates for the leaching of Pb (II), Cd (II), As (V), and Cr (VI) from Cementitious Wastes [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(14): 3977.