

多硫化钙固化高浓度铬污染软土的试验研究

倪家琪, 陈航, 王艳*

(宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为探究多硫化钙对高浓度铬污染软土的固化稳定效果, 进行了无侧限抗压强度和毒性浸出试验, 研究养护龄期、重金属浓度以及多硫化钙固化剂掺量对铬污染软土固化特性的影响. 研究表明: 固化土的无侧限抗压强度随着龄期的增加显著提高, 龄期 28 d 时的固化土体强度可为龄期 7 d 时强度的 2.4 倍; 污染土中铬浓度越高, 无侧限抗压强度越低; 掺加固化剂的污染土无侧限抗压强度有明显的提高, 当固化剂掺量为 0.1% 时, 强度可提高 28%, 最大强度可达 1.76 MPa. 掺入固化剂后, 铬的浸出浓度明显低于未掺固化剂时的浸出浓度, 固化剂掺量越高, 浸出浓度越小; 当铬的质量分数高达 $15\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 固化剂掺量为 0.3% 时, 铬浸出质量浓度仅 $1.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 提高固化剂的掺量对于固化稳定效果提升明显, 当固化剂掺量为 0.3% 时, 污染土的固化率在 80.1%~98.9% 之间.

关键词: 固化; 高浓度铬; 污染软土; 无侧限抗压强度; 毒性浸出

中图分类号: TU43

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2021) 02-0068-05

随着人类经济水平的不断提升和城市化的迅速发展, 土壤污染情况日趋严重. 据相关数据统计, 目前我国重金属污染土壤高达 $2\,000\text{ 万 hm}^2$, 使得我国部分地区生态环境与生态系统受到了较严重的破坏. 土壤重金属污染可改变土壤的组成、结构和功能, 进而影响植物的正常生长发育, 造成有害物质在植物体内累积, 并可通过食物链进入人体, 以至危害人体健康^[1]. 土壤是人类生产生活中不可或缺或不可再生资源, 因此, 研究重金属污染土壤修复技术, 合理地利用土壤对于人类未来的发展有着至关重要的作用^[2].

目前, 土壤重金属污染修复技术主要有物理化学修复技术、生物修复技术、联合修复技术等. 其中物理化学修复技术中的固化稳定技术是一种成本低、处理效果好、处理时间短、应用广泛的技术^[3], 其原理是固化剂与土壤中的重金属离子发生化学物理反应, 使之转化为不易溶解、迁移能力弱、毒性更小的形态^[4]. 同时, 固化物拥有较好的力学及结构特点, 可以作为路基等不敏感地区的

建筑材料, 达到污染土再利用的目的^[5].

Hwang 等^[6]通过混合 MgO 和多种胶凝材料制成新型固化剂, 通过逐级浸提试验得到该固化剂固化重金属效能超过水泥 2 倍且强度与水泥固化体相近的结果; Jin 等^[7]则利用活性 MgO 矿渣替代水泥固化稳定化 Pb、Zn, 试验发现该固化稳定化药剂具有较高的 pH 缓冲能力, 因而能更高效地固化稳定重金属; 魏明俐等^[8]研究了水泥固化稳定化污染土的强度变形特性; 杜延军等^[9]研究了水泥固化污染高岭土的微观特性; Alpaslan 等^[10]通过毒性浸出试验(TCLP)研究了不同固化剂和添加剂对铅污染土修复效果的影响; Gollmann 等^[11]通过无侧限抗压强度试验、浸出试验及热重分析、X 射线衍射等微观试验对水泥固化铅污染土的性质及重金属的固化机理进行了综合分析; 李洪伟等^[12]通过浸出试验优化了固化汞污染土的水泥和硫化钠的药剂配比; 朱剑锋等^[13-16]从固化剂掺量、初始含水量及龄期等方面对镁质水泥固化土进行了不同模型的研究.

收稿日期: 2020-08-17.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51678311); 浙江省自然科学基金(LY19E080011); 宁波市社发重大项目(2017C510002).

第一作者: 倪家琪(1996-), 女, 浙江宁波人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 环境岩土工程. E-mail: 460890493@qq.com

*通信作者: 王艳(1985-), 女, 湖北随州人, 博士/副教授, 主要研究方向: 环境岩土工程. E-mail: wangyan@nbu.edu.cn

本文研究的铬元素会与土壤发生吸附络合、氧化还原等一系列反应, 使其在土壤中的存在形态与输入形态有所不同^[17]. 铬通过食物链等形式进入人体, 影响人类健康. 依照化学价位, 可将土壤中的铬分为 Cr(III)和 Cr(VI), 而本文研究的 Cr(VI)毒性极大, 约为 Cr(III)毒性的 100 倍, 相关试验表明, Cr(VI)的口服致死量为 1.5 g. 基于重金属铬离子的危害性及现有的研究成果, 本文主要研究了多硫化钙(CaS_x)对高浓度铬污染软土的固化稳定效果, 对经过标准养护的试样进行无侧限抗压强度试验和毒性浸出试验, 研究了养护龄期、重金属浓度以及固化剂掺量对铬污染软土固化特性的影响.

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验采用宁波地区典型的未受污染的软黏土, 室内土工试验测得基本物理力学指标见表 1. 试验所用固化剂成分为多硫化钙, 其特性为处理能力高(少量加药即可发挥作用)、适用范围广(可以对应多种重金属污染物)、pH 中性范围内可以发挥作用、不增加污染物体积.

表 1 试样的基本物理力学指标

天然含水率/%	液限/%	塑限/%	塑性指数
41.1	44.5	23.0	21.5
颗粒比重	压缩指数	回弹指数	
2.76	0.405	0.052 6	

1.2 试验方法

1.2.1 试样配合比设计及制备

将软黏土用烘箱进行 12 h 烘干处理, 粉碎后过 2 mm 筛, 按重金属设计浓度称取相应质量的试剂重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)并加入 35%左右的水分, 将试剂和水分充分搅拌直至颗粒均匀, 静置 24 h 后加入烘干土样中制备铬质量分数分别为 5 000、10 000 和 15 000 mg·kg⁻¹ 的污染土, 其中铬占干土质量的 0.5%、1.0%和 1.5%. 固化剂掺量设计见表 2. 在污染土钝化 7 d 后, 按设计掺量添加固化剂, 将固化剂加入人工污染土, 再适当添加水分, 充分搅拌均匀. 根据土工试验方法标准^[18]进行制样, 将试样制成高 80 mm、直径 39.1 mm 的圆柱体试块. 成型 24 h 后脱模, 将试样在保湿皿内养护至设计龄期 7、14 和 28 d.

表 2 固化剂掺量设计

%							
序 号	编 号	铬质量 分数	固化剂 掺量	序 号	编 号	铬质量 分数	固化剂 掺量
1	Cr0.5M0	0.5	0	7	Cr0.5M0.2	0.5	0.2
2	Cr1.0M0	1.0	0	8	Cr1.0M0.2	1.0	0.2
3	Cr1.5M0	1.5	0	9	Cr1.5M0.2	1.5	0.2
4	Cr0.5M0.1	0.5	0.1	10	Cr0.5M0.3	0.5	0.3
5	Cr1.0M0.1	1.0	0.1	11	Cr1.0M0.3	1.0	0.3
6	Cr1.5M0.1	1.5	0.1	12	Cr1.5M0.3	1.5	0.3

1.2.2 无侧限抗压强度试验

在试样养护至相应龄期后, 根据土工试验方法标准^[18]进行无侧限抗压强度试验, 采用应变控制式无侧限压缩仪, 每组试块 3 个平行试样.

1.2.3 毒性浸出试验

经过 7、14 和 28 d 的标准养护后进行毒性浸出试验, 试验流程如图 1 所示.

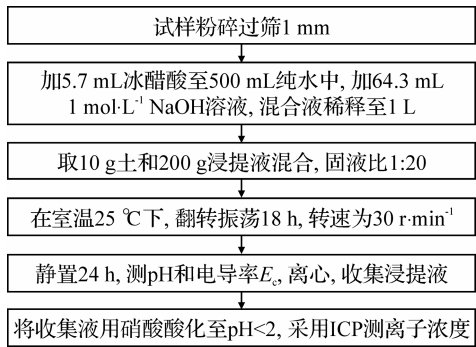


图 1 毒性浸出试验具体步骤

利用电感耦合等离子光谱仪(ICP)测得重金属浓度并计算固化率 p 以评价固化剂的固化稳定效果. $p = C / C_0$, C 为固化后土中铬的浓度; C_0 为污染土中铬的初始浓度.

2 结果与分析

2.1 无侧限抗压强度结果及分析

图 2 为不同铬浓度和固化剂掺量下强度随龄期的变化曲线. 由图 2 可知, 固化土和未固化污染土的强度都随着养护龄期的增加而升高. 当养护龄期从 7 d 延长到 14 d 时, 固化污染土的无侧限抗压强度显著提升, 但是龄期超过 14 d 后, 随着养护龄期的增加, 强度增长速度减缓. 龄期 28 d 时的最大固化土体强度可为龄期 7 d 时的 2.4 倍. 固化土的强度随固化剂掺量的变化如图 3 所示. 当固化剂掺量为 0.1%时, 相较于不掺固化剂的污染土, 无

侧限抗压强度有较明显的提高,最大可提高 28%,最大强度可达 1.76 MPa. 当固化剂掺量高于 0.1% 时,无侧限抗压强度又呈减小的趋势. 图 4 所示为无侧限抗压强度随铬质量分数变化的曲线. 分析图中同一固化剂掺量及龄期下无侧限抗压强度发现,对于同一固化剂掺量下的固化污染土,铬浓度越高,无侧限抗压强度越低,这是由于高浓度的重金属离子会与固化土中的成分发生反应,土体结构性发生变化导致固化土强度有所降低.

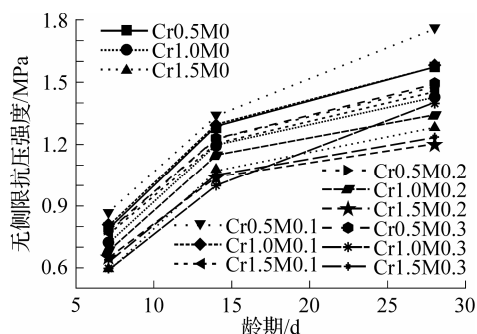


图 2 无侧限抗压强度随龄期的变化

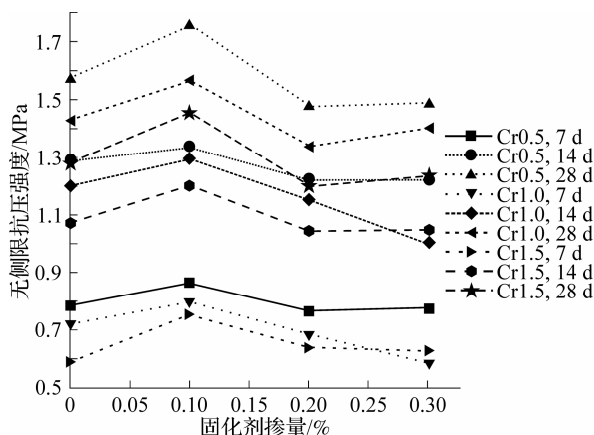


图 3 无侧限抗压强度随固化剂掺量的变化

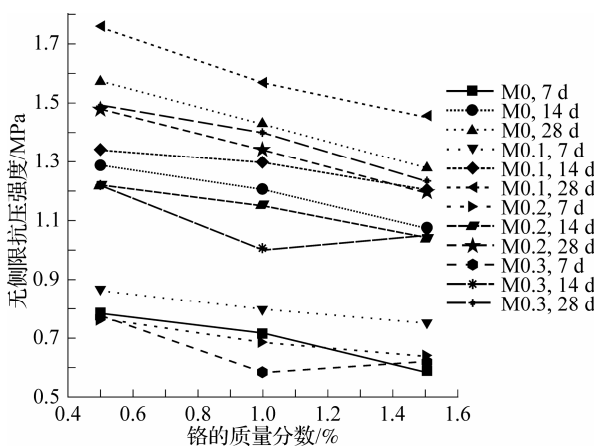


图 4 无侧限抗压强度随铬浓度的变化

2.2 毒性浸出试验结果及分析

图 5 所示为毒性浸出试验后,固化土的浸出质量浓度随龄期变化的曲线. 可以看出,掺入固化剂后的浸出质量浓度明显低于未掺固化剂时的值. 当铬质量分数一定时,固化剂掺量越高,浸出质量浓度越小. 随着龄期增加,各组铬的浸出质量浓度呈缓慢增加的趋势. 综合而言,浸出质量浓度较小,当固化污染土中铬的质量分数达 $15\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,龄期为 28 d,固化剂掺量分别为 0.1% 和 0.3% 时,浸出质量浓度分别为 12.13 和 $1.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

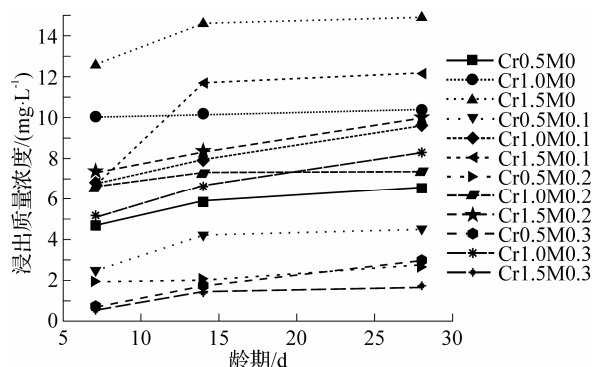


图 5 固化土的浸出浓度随龄期变化曲线

图 6~图 8 分别为固化污染土固化率随养护龄期、铬的质量分数、固化剂掺量变化的曲线. 随着龄期的增加,未掺固化剂的污染土和固化污染土的固化率都有所降低,添加固化剂的土样固化率明显高于未添加固化剂的土样,表明固化剂对铬污染土的固化效果较明显. 当铬的质量分数从 $5\,000$ 提高到 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,固化污染土的固化率增大,提高到 $15\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,固化率有减小的趋势,说明一定掺量的固化剂其固化能力有一

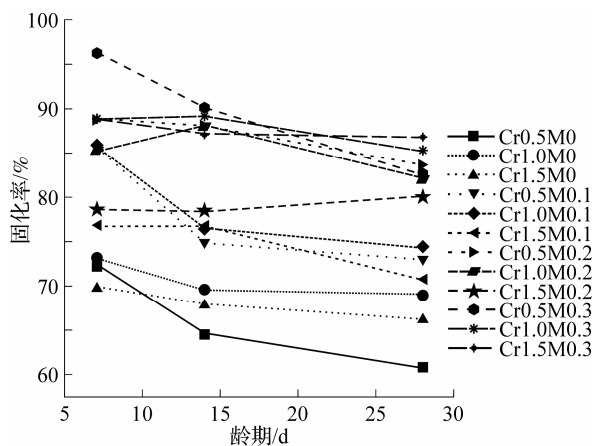


图 6 固化污染土固化率随龄期的变化

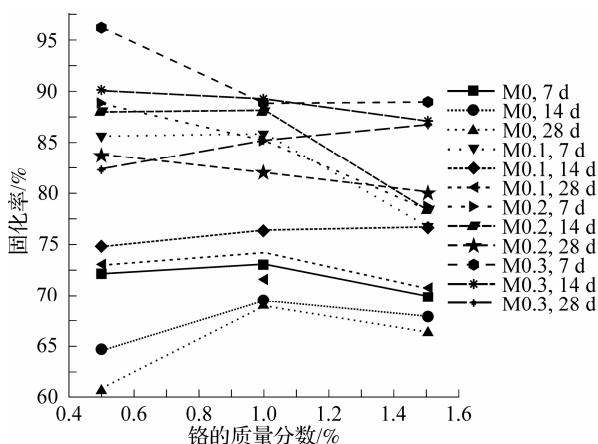


图7 固化污染土固化率随重金属浓度的变化

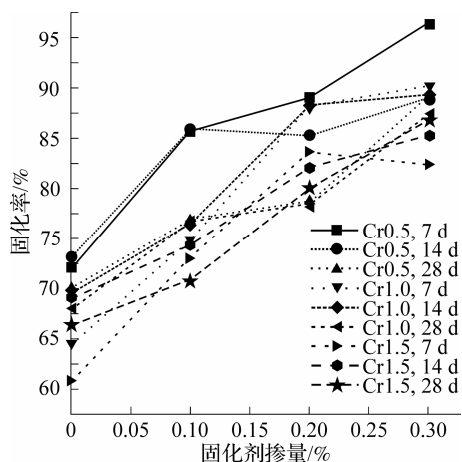


图8 固化污染土固化率随固化剂掺量的变化

定的限度,当铬的质量分数增大时可根据实际情况调整固化剂用量.结合图7也可以发现,固化污染土的固化率随固化剂掺量的增加而增大,因此,适当提高固化剂掺量对于固化污染土稳定性的提高效果较明显.当固化剂的掺量为0.3%时,污染土的固化率较高,在80.1%~98.9%之间.

2.3 多硫化钙固化铬污染土的机理分析

本试验所用固化剂的主要成分是多硫化钙,其将Cr(VI)还原成Cr(III),进而形成Cr(OH)₃沉淀.上述反应主要经过分解、还原、稳定3个阶段,其中一次还原后的产物为H₂S、S₂O₃²⁻等还原性物质,H₂S、S₂O₃²⁻与Cr(VI)反应将其还原为Cr(III),并进一步生成Cr(OH)₃或铬铁矿物沉淀.

为了便于分析多硫化钙固化高浓度铬污染土的微观机理,本文对添加多硫化钙的铬污染土与未添加固化剂的铬污染土进行扫描电子显微镜(SEM)试验对比,放大倍数为3000.由SEM图可

知,未添加固化剂的铬污染土颗粒表面有大量针状和球状产物胶结,但是产物并不能完全覆盖铬污染土颗粒(图9(a));而添加固化剂后的固化污染土,有大量块状及针状微颗粒态晶体生成并附着于土颗粒表面和颗粒缝隙,颗粒之间的连接更为紧密(图9(b)).

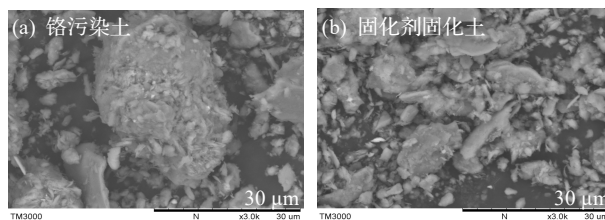


图9 铬污染土与固化剂固化土微观结构

无侧限抗压强度试验表明,加入多硫化钙后的铬污染土,其强度明显高于未添加固化剂的铬污染土;从毒性浸出试验可看出,多硫化钙在提高抗压强度的同时,提高了铬污染土的固化率,且固化稳定效果显著.两者试验结果都基于前述化学反应后,固化剂水化产物能使重金属铬与土颗粒之间更稳定紧密地结合.

3 结论

(1)固化污染土的无侧限抗压强度随着龄期的增加显著提高,龄期28d时的固化土体强度可为龄期7d时的2.4倍;重金属浓度越高,无侧限抗压强度越低.

(2)掺加固化剂的污染土无侧限抗压强度有明显的提高,当固化剂掺量为0.1%时,强度可提高28%,最大强度可达1.76 MPa.

(3)掺入固化剂后,浸出浓度明显低于未掺固化剂时的浸出浓度,固化剂掺量越高,浸出浓度越小.当铬的质量分数达15 000 mg·kg⁻¹,固化剂掺量为0.3%时,铬浸出质量浓度仅为1.67 mg·L⁻¹.

(4)添加固化剂的固化稳定效果明显,适当提高固化剂的掺量对于固化稳定效果提升明显,当固化剂掺量为0.3%时,污染土的固化率在80.1%~98.9%之间.

参考文献:

- [1] 冯永杰. 重金属污染土壤修复技术研究现状与展望[J]. 环境与发展, 2020, 32(4):77-78.
- [2] 靳建超, 任鑫, 马先慧, 等. 土壤重金属污染现状及修

- 复治理对策[J]. 环境与发展, 2020, 32(7):62-63.
- [3] 谷庆宝, 马福俊, 张倩, 等. 污染场地固化/稳定化修复的评价方法与标准[J]. 环境科学研究, 2017, 30(5): 755-764.
- [4] 章定文, 项莲, 曹智国. CaO对钙矾石固化/稳定化重金属铅污染土的影响[J]. 岩土力学, 2018, 39(1):29-35.
- [5] 熊路, 申向东, 薛慧君, 等. 水泥固化六价铬污染土力学性能及微观结构研究[J]. 生态与农村环境报, 2018, 34(10):946-954.
- [6] Hwang K Y, Seo J Y, Phan H Q H, et al. MgO-based binder for treating contaminated sediments: Characteristics of metal stabilization and mineral carbonation[J]. CLEAN - Soil, Air, Water, 2014, 42(3):355-363.
- [7] Jin F, Al-Tabbaa A. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc[J]. Chemosphere, 2014, 117:285-294.
- [8] 魏明俐, 杜延军, 张帆. 水泥固化/稳定锌污染土的强度和变形特性试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(增 2): 306-312.
- [9] 杜延军, 蒋宁俊, 王乐, 等. 水泥固化锌污染高岭土强度及微观特性研究[J]. 岩土工程学报, 2012, 34(11): 2114-2120.
- [10] Alpaslan B, Yukselen M A. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 133(1):253-263.
- [11] Gollmann M A C, da Silva M M, Masuero Â B, et al. Stabilization and solidification of Pb in cement matrices [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2/3): 507-514.
- [12] 李洪伟, 邓一荣, 肖荣波, 等. 固化稳定化技术修复汞污染土壤的中试试验研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(10):1156-1159.
- [13] Zhu J F, Xu R Q, Zhao H Y, et al. Fundamental mechanical behavior of CMMOSC-S-C composite stabilized marine soft clay[J]. Applied Clay Science, 2020, 192:105635.
- [14] 朱剑锋, 徐日庆, 罗战友, 等. 考虑固化剂掺量影响的镁质水泥固化土非线性本构模型[J]. 岩土力学, 2020, 41(7):2224-2232.
- [15] 朱剑锋, 徐日庆, 罗战友, 等. 考虑 3 种因素影响的硫氧镁水泥固化土修正邓肯-张模型[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(7):1989-2001.
- [16] 朱剑锋, 虞秋水, 邓温妮, 等. 镁质水泥复合固化剂固化有机质土的抗压强度模型[J]. 浙江大学学报(工学版), 2019, 53(11):2168-2174.
- [17] Iwegbue C M A, Emuh F N, Isirimah N O, et al. Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in composts and compost-amended soils[J]. African Journal of Biotechnology, 2007, 6(2):67-78.
- [18] GB/T 50123-2019. 土工试验方法标准[S].

Experimental study on highly concentrated chromium contaminated soft soil solidified with CaS_x

NI Jiaqi, CHEN Hang, WANG Yan*

(School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to investigate the solidification and stability effect of CaS_x on highly concentrated chromium contaminated soft soil, unconfined compressive strength and toxicity leaching test were carried out, and curing time, chromium concentration and dose of CaS_x were considered. The results show that the unconfined compressive strength of solidified contaminated soil increases remarkably with the increase of curing time, and the strength at curing time of 28 d can be 2.4 times of that at curing time of 7 d. The strength of solidified soil decreases with the increasing concentration of chromium. When the dosage of CaS_x is 0.1%, the strength of soft soil can increase 28% and reach 1.76 MPa. The chromium concentration in leachates becomes smaller after adding CaS_x , and the concentration decreases with the increasing dosage of CaS_x . Under the case of the chromium concentration as $15\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the chromium concentration in leachates is as small as $1.67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ when adding 0.3% CaS_x to contaminated soft soil. The solidification/stability effect of soils can be improved obviously, and the solidification efficiency can reach 80.1%–98.9% when adding 0.3% CaS_x to contaminated soft soil.

Key words: solidification; high concentrated chromium; contaminated soft soil; unconfined compressive strength; toxic leaching

(责任编辑 韩超)