

文章编号: 1000-7598 (2012) 03-0652-06

水泥固化重金属污染土的强度特性试验研究

查甫生, 许 龙, 崔可锐

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 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。在国外, 目前常采用水泥固化技术来处治重金属污染土; 而在我国, 这方面的研究成果还很少。主要通过系统的室内试验和理论分析, 研究了在不同污染物掺量、污染物类型、水泥掺量以及养护龄期条件下固化污染土的强度特性。试验结果表明, 金属污染物的存在会导致土体无侧限抗压强度较小幅度的降低, 但随着水泥掺入量及养护龄期的增加, 土体强度会有显著提高。试验结果还发现, 不同的污染物类型及掺入量对固化污染土强度存在不同的影响, NaCl 能促进水泥固化土早期强度的提高, 而 CuCl_2 和 AlCl_3 则会阻碍水泥与土的固化反应。

关键词: 重金属; 污染土; 水泥; 固化稳定法

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

Strength characteristics of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement

ZHA Fu-sheng, XU Long, CUI Ke-rui

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Heavy metal ions in soil may lead to the change in soil engineering properties. Their leakage would also harm the surrounding environment. The published literatures show that cement solidification technology can effectively improve the strength characteristics of heavy metal contaminated soils. Considering pollutant type and content, cement content and curing time, a series of experiment programs and theoretical analyses were performed to study the strength characteristics of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement. The test results show that the presence of metal contaminants will reduce soil strength; but as the increase of the cement content and the curing time, soil strength will be significantly enhanced. It is noticed that different pollutant types and contents will bring different influences; NaCl can promote the early strength of cement; but the CuCl_2 and AlCl_3 will hinder the cementation reaction during curing.

Key words: heavy metal; contaminated soils; cement; solidification/stabilization

1 引 言

由于工业的快速发展以及人类各项生产活动的影响, 地基土体遭受污染的情况越来越严重。土体遭到重金属离子污染后, 可能会导致地基破坏失稳, 而且污染土中重金属离子的渗出会给周围环境带来严重危害。围绕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 90 年代以来, 欧美发达国家以及日本开展了大量有关污染土的原位处理技术的研究, 其中成本低且施工快的利用水泥等固化剂来固化处

理污染土的方法受到了高度重视, 相关研究也取得了较大进展^[1, 5-7]。

文献研究表明^[5-6], 采用水泥等固化材料处理重金属污染土后, 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, 各类污染物如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度都能达到相关规范标准的要求。在国外, 污染土的固化技术研究已取得了较大的进展, 已有许多成功的工程实例报道。但在国内, 有关污染土的固化技术, 特别是水泥固化污染土的技术研究仍处于初步探索阶段, 还鲜见有系统研究成果的报道。

收稿日期: 200-05-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 41172273, 40802079); 合肥工业大学科研发展基金资助项目 (No. 2010HGXXJ052)。

第一作者简介: 查甫生, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 主要从事环境岩土工程、非饱和土等方面的教学与科研工作。E-mail: zhafusheng@163.com

本文主要通过室内试验进行水泥固化污染土的强度特性研究。考虑到 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 等重金属离子存在一定的毒性，本文所用污染土为人工配置的掺有 NaCl 、 CuCl_2 、 AlCl_3 的典型粉质黏土。主要通过系统的室内试验，着重研究了在水泥与重金属离子共同作用下，土体的无侧限抗压强度、抗剪强度与压缩性变化规律，并探讨了固化污染土强度的变化机制。

2 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^[2, 8]。

污染土中重金属离子主要为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 等形式，它们具有剧毒特性，随着地下水的流动会对周围环境以及人们的生活产生巨大影响。在加入大量水泥基固化材料后，混合土体的 pH 会达到比较高的值（通常为 12）。在这种碱性环境下，固化材料以及污染土体中的硅和铝的溶解性大大增加，有助于它们和固化材料中的钙离子发生反应，生成水化胶结物，如水化硅酸钙 (CSH) 和水化铝酸钙 (CAH)^[9]。这些水化硅或铝酸钙与表面吸附及物理截渗等反应一样，都能提高重金属污染土的强度，并降低其膨胀性。

3 试验方案和试验材料

3.1 试验方案

(1) 将土体烘干，粉碎过 2 mm 的筛，添加一定水量至最优含水率 16.6%，拌合均匀后焖土 12 h。采用静压法制样，分别进行直剪试验、固结试验与

无侧限抗压试验。

(2) 将金属污染物质 NaCl 、 CuCl_2 和 AlCl_3 分别以每千克干土 1 000 mg、10 000 mg 的含量先溶于水再加入土体中，搅拌均匀后焖土 12 h，采用静压法制样，分别进行直剪试验、固结试验与无侧限抗压试验。

(3) 选择不同水泥掺量 (10%、15%) 对配置的污染土进行固化，分别对采用静压法制备的试样进行不同龄期 (7、14、28 d) 的标准养护 (温度为 20 °C、湿度为 95%) 后，再进行直剪试验、固结试验与无侧限抗压试验。

需要指出的是，本文试验中所涉及到的无侧限抗压强度试验所用试样的干密度均为土样最大干密度 1.8 g/cm^3 的 95%，采用静压法制样。

3.2 试验材料

试验所用土样为合肥市包河区政府附近某施工现场取得的典型粉质黏土，对其进行常规土工试验，测得其物理力学性质如表 1 所示。

所用水泥为 325 号普通波特兰水泥。重金属污染物分别采用 NaCl 分析纯、 CuCl_2 分析纯与 AlCl_3 分析纯进行配置。

表 1 原状土的基本物理力学性质指标
Table 1 Basic physico-mechanical properties of tested soil

含水率/%	密度/(g/cm^3)	孔隙比	土粒的相对密度	饱和度/%	液限/%	塑限/%	最优含水率/%	最大干密度/(g/cm^3)
22.08	1.968	0.66	2.7	86.1	39.8	23.6	16.6	1.8

4 试验成果与分析

4.1 无侧限抗压强度

分析无侧限抗压强度在素土、污染土以及不同水泥掺量固化条件下的变化规律，试验结果如图 1 所示。

由试验结果可知，对于各种污染土，加入污染物使得素土的无侧限抗压强度略微降低，而加入固化材料水泥使得土体的强度得到明显增长，当水泥的掺量变大时，强度也明显增长。因此，水泥的固化效果明显。

综合分析上述试验成果可以发现，污染物所引起的土体无侧限抗压强度的变化相对较小。分析其原因，一是由于土体的无侧限抗压强度主要受土的基本物质组成、颗粒间的胶结作用以及土体的微结构特征所控制，污染物对土体强度的影响十分有限；二是由于本试验所用的土样为典型的粉质黏土，黏粒含量较低，土颗粒与污染离子间的物理化学反应程度不高，因而污染物的加入对土的强度影响不明显。

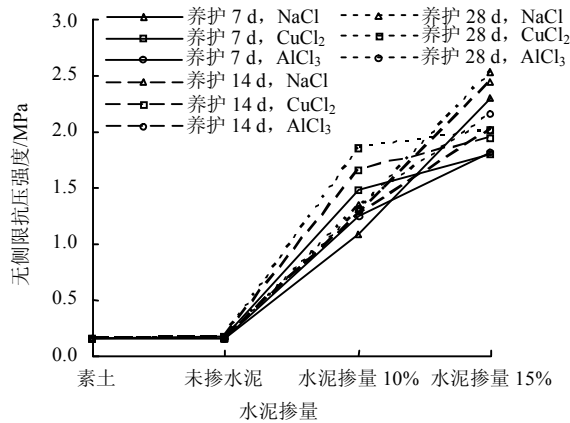


图1 无侧限抗压强度与水泥掺量的关系
(污染物含量为 1 000 mg/kg)

Fig.1 Relationships between unconfined compressive strength and cement content of stabilized soils with 1 000 mg/kg pollutant content

4.2 土体压缩特性

图 2、3 分别为素土和污染土的压缩系数与压缩模量的试验结果。

对比图 2、3 中素土与未掺水泥的污染土的试验结果可以看出，在掺入 NaCl、CuCl₂ 与 AlCl₃ 种污染物后，土的压缩系数均有所增加，压缩模量均有所降低。究其原因，一方面可能是随着金属离子的掺入，土粒之间的胶结盐类被溶蚀，胶结强度遭到破坏，从而导致强度损失；另一方面也可能是由于地基土本身性质（如酸碱性）的问题，加入的金属盐与土中的黏粒成分发生离子交换反应，从而改变土体的性质^[10]。但由于试验所用土体为粉质黏土，黏粒含量较低，因而土体的强度变化并不大。

加入水泥后，由于水泥的固化作用，压缩系数迅速降低，压缩模量迅速增大，土体强度增加；并且随着水泥掺量的增加，土体强度进一步提高。

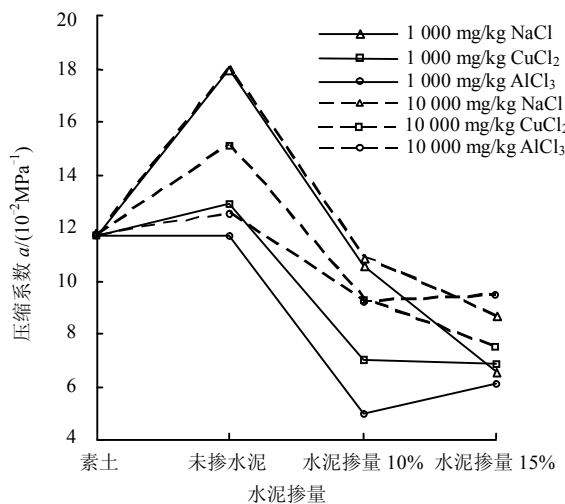


图2 压缩系数与水泥掺量的关系 (养护 7 d)

Fig.2 Relationships between coefficient of compressibility and cement content of stabilized soils with 7 d curing time

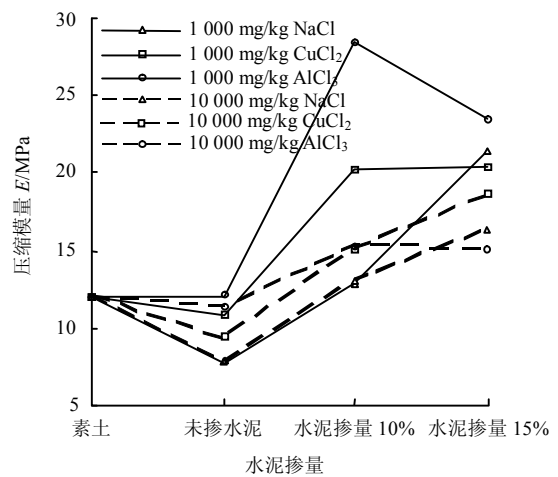


图3 压缩模量与水泥掺量的关系 (养护 7 d)

Fig.3 Relationships between compression modulus and cement content of stabilized soils with 7 d curing time

4.3 直剪试验

图 4、5 分别为由直剪试验所得出的土体的黏聚力和内摩擦角的变化规律。

分析试验结果可知，各类型污染物所引起的抗剪强度变化曲线的趋势是基本一致的。对比素土和污染土，污染物的加入会导致土体抗剪强度特别是黏聚力的小幅度降低。随着水泥的加入以及掺量的增加，土体的抗剪强度指标 c 、 φ 都得到显著增强，这表明水泥对污染土体的固化效果是极其显著的。其加固机制与压缩特性的变化机制是一致的，再次证明了土体-污染物-固化材料的反应机制。

4.4 养护龄期及污染物类型对固化效果的影响

分析掺加水泥后不同龄期时各强度指标 c 、 φ 及无侧限抗压强度的变化规律，试验结果如图 6~8 所示。

由试验结果可知，随着养护龄期的增加，固化污染土的黏聚力、内摩擦角以及无侧限抗压强度明显增加。这主要是由于随着龄期增长，水泥自身发生充分的水化水解反应，水化物、污染物离子以及土颗粒间的各类反应不断进行，从而污染土体的强度得以增长。

对比分析相同龄期、相同水泥掺入比条件下 3 种固化污染土的黏聚力、内摩擦角以及无侧限抗压强度的试验结果发现，固化 NaCl 污染土的黏聚力、内摩擦角以及无侧限抗压强度均最大，固化 CuCl₂ 污染土的次之，固化 AlCl₃ 污染土的最小，但降低的幅度不是很大。这说明土的抗剪强度指标与无侧限抗压强度随污染重金属离子价数的增加而减小。污染重金属离子价数越高，与土体之间的物理化学反应越剧烈，导致土体的微结构破坏程度也越高，因而固化污染土的强度降低。

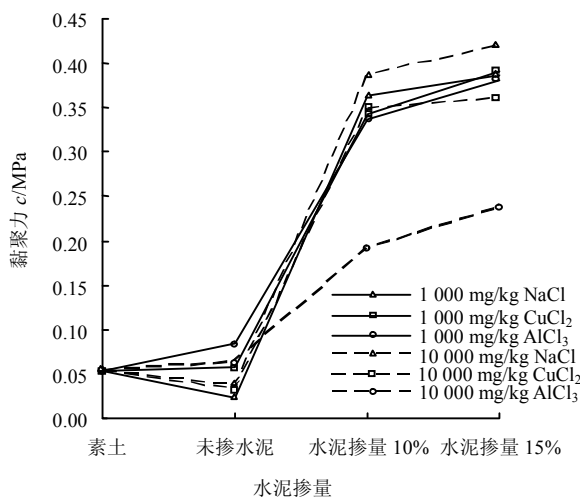


图4 黏聚力与水泥掺量的关系(养护7d)

Fig.4 Relationships between internal cohesion and cement content of stabilized soils with 7 d curing time

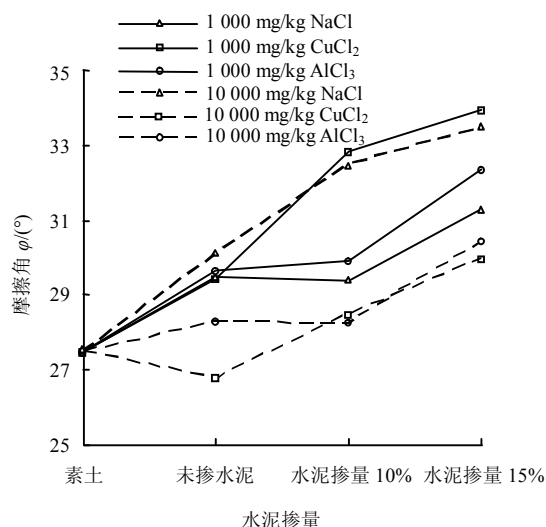


图5 内摩擦角与水泥掺量的关系(养护7d)

Fig.5 Relationships between internal friction angle and cement content of stabilized soils with 7 d curing time

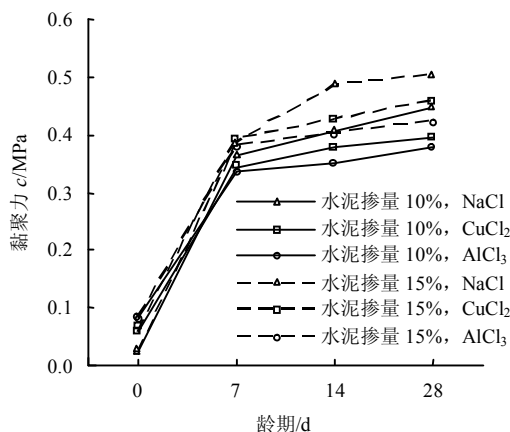


图6 黏聚力与龄期的关系(污染物含量为1000 mg/kg)

Fig.6 Relationships between internal cohesion and curing time of stabilized soils with 1000 mg/kg pollutant content

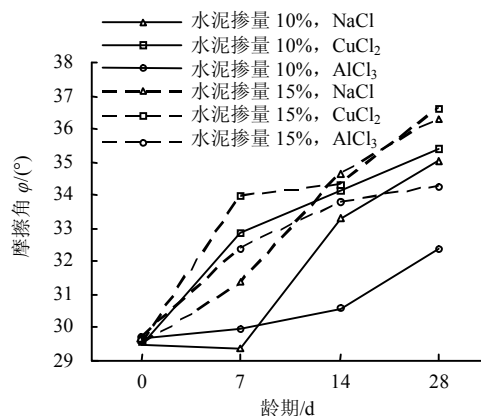


图7 内摩擦角与龄期的关系(污染物含量为1000 mg/kg)

Fig.7 Relationships between friction angle and curing time of stabilized soils with 1000 mg/kg pollutant content

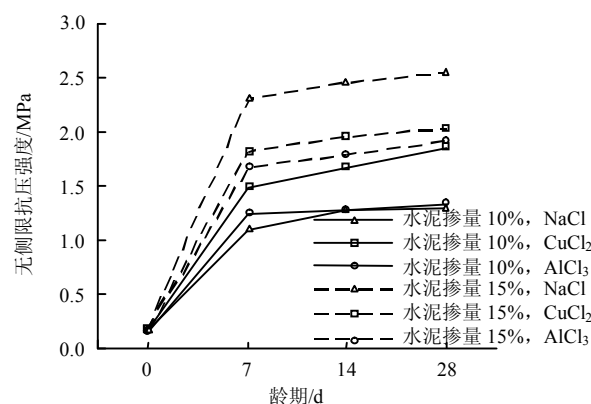


图8 无侧限抗压强度与龄期的关系

(污染物含量为1000 mg/kg)

Fig.8 Relationships between unconfined compressive strength and curing time of stabilized soils with 1000 mg/kg pollutant content

4.5 污染物掺量对固化作用的影响

整理两种不同掺量的固化污染土的直剪试验与无侧限抗压强度试验结果如图9~11所示。

从试验结果可以看出,对于掺入NaCl的固化土而言,随着NaCl掺入量的增加,固化土的强度得到一定程度的提高。相关研究表明,水泥中NaCl掺入量小于1%时,水泥土早期强度随NaCl掺加比例的增大而明显提高,说明NaCl对水泥存在一定的活性激发和早强作用^[11]。对于掺入CuCl₂与AlCl₃的固化土而言,其试验结果基本一致:CuCl₂和AlCl₃的存在对于水泥的固化作用产生了消极影响,随着它们掺量的增加,固化土的强度指标有所降低。Hill等^[12]、Komarneni等^[13]的研究表明,污染土中的铜离子会在水泥颗粒表面形成不溶性的沉积物,延缓水泥的水化。Yousuf等^[14]、Cock等^[15]的研究表明,金属元素(如Cu、Pb、Zn)会延缓水泥的水化、初凝以及终凝时间,形成不溶物或无定形物质如CaZn₂(OH)₆·2H₂O等,阻碍土体-固化材料-污染物

之间各反应的进行,并最终导致土体强度的降低。这与本文的研究成果是一致的。

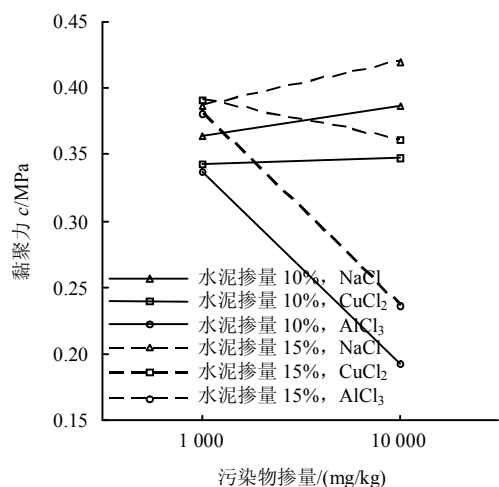


图9 黏聚力与污染物掺量的关系(养护7d)

Fig.9 Relationships between internal cohesion and pollutant content of stabilized soils with 7 d curing time

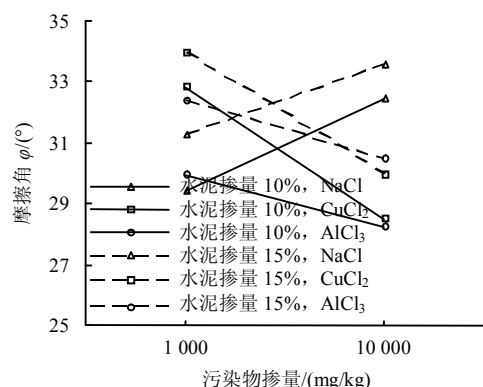


图10 内摩擦角与污染物掺量的关系(养护7d)

Fig.10 Relationships between internal friction angle and pollutant content of stabilized soils with 7 d curing time

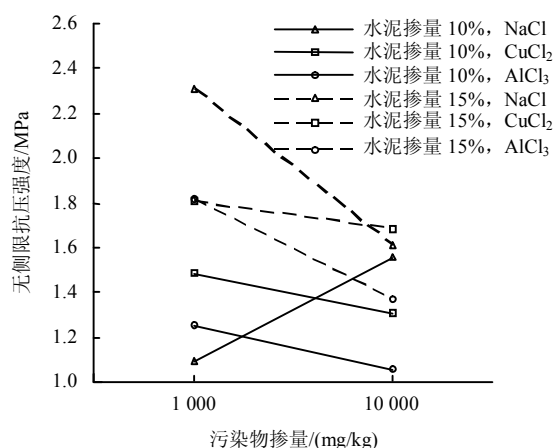


图11 无侧限抗压强度与污染物掺量的关系(养护7d)

Fig.11 Relationships between unconfined compressive strength and pollutant content of stabilized soils with 7 d curing time

5 结论

(1) 随着水泥、掺入量以及养护龄期的增加,污染土体的固化效果得到明显改善,污染土的强度得到明显提高。

(2) 在掺入 NaCl、CuCl₂ 与 AlCl₃ 3 种污染物后,土的压缩系数均有所增加,压缩模量则有所减小;掺入水泥后,由于水泥的固化作用,污染土的压缩系数迅速降低,压缩模量迅速增大。

(3) 随着养护龄期的增加,固化污染土的黏聚力、内摩擦角以及无侧限抗压强度明显增加。

(4) 相同龄期与相同水泥掺入比条件下,固化污染土的抗剪强度指标与无侧限抗压强度随污染重金属离子价的增加而减小。

(5) 不同类型的金属离子对水泥凝结过程的影响也存在差异,NaCl 对水泥有活性激发和早强作用;而 CuCl₂ 和 AlCl₃ 的存在会延缓水泥的水化、初凝以及终凝时间,形成不溶物或无定形物,并最终导致强度的降低。

参考文献

- [1] 杜延军, 谭钟杨. 水泥固化处理重金属污染土的研究进展[C]//龚晓南, 刘松玉. 地基处理理论与技术进展. 南京: 东南大学出版社, 2008: 185—187.
- [2] 李磊. 污泥固化处理技术及重金属污染控制研究[D]. 南京: 河海大学, 2006.
- [3] 朱春鹏, 刘汉龙. 污染土的工程性质研究进展[J]. 岩土力学, 2007, 28(3): 625—630.
ZHU Chun-peng, LIU Han-long. Study of engineering properties of polluted soil[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2007, 28(3): 625—630.
- [4] 傅世法, 林颂恩. 污染土的岩土工程问题[J]. 工程勘察, 1989, 3: 14—16.
FU Shi-fa, LIN Song-en. Geotechnical problem of pollution soil[J]. *Geotechnical Investigation and Surveying*, 1989, 3: 14—16.
- [5] YIN Chun-yang, SHAABAN M G, MAHMUD H B. Chemical stabilization of scrap metal yard contaminated soil using ordinary Portland cement: Strength and leachability aspects[J]. *Building and Environment*, 2007, 42(2): 794—802.
- [6] DERMATAS D, MENG Xiao-guang. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. *Engineering Geology*, 2003, 70 (3—4): 377—394.

- [7] 查甫生, 崔可锐, 席培胜. 污泥的处置及利用技术探讨[J]. 岩土力学, 2008, 29(增刊 1): 555—558.
ZHA Fu-sheng, CUI Ke-rui, XI Pei-sheng. Discussion on disposal and utilization technologies of sludge[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2008, 29(Supp. 1): 555—558.
- [8] US EPA. Solidification/Stabilization Resource Guide[M]. [S.l.]: EPA/542-B-99-002, 1991.
- [9] 熊厚金, 林天健, 李宁. 岩土工程化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [10] 饶为国. 污染土的机理、检测及整治[J]. 建筑技术开发, 1999, 26(1): 20—21.
RAO Wei-guo. Polluted soil and its pollution mechanism test and renovation measures[J]. **Building Technique Development**, 1999, 26(1): 20—21.
- [11] 王复生, 朱元娜, 张磊. 氯化钠对粉煤灰硅酸盐混合水泥活性激发能力和结合方式的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 31—37.
WANG Fu-sheng, ZHU Yuan-na, ZHANG Lei. Experimental research of sodium chloride on activity excited ability and binding mode of fly ash Portland blend cement[J]. **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 2009, 28(1): 31—37.
- [12] HILLS C D, SOLLARS C J, PERRY R. A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes—Part2: A model for poisoning of OPC hydration[J]. **Waste Management**, 1994, 14(7): 601—612.
- [13] KOMARNENI S, BREVAL E, ROY D M, et al. Reactions of some calcium silicates with metal cations[J]. **Cement Concrete Research**, 1988, 18(2): 204—220.
- [14] YOUSUF M, MOLLAH A, PARGA J R, et al. An infrared spectroscopic examination of cement-based solidification/stabilization systems—Portland types V and IP with zinc[J]. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 1992, 27(6): 1503—1519.
- [15] COCKE D L, MOLLAH M Y A. The chemistry and mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems[C]//Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms. Spence R D: Lewis Publishers, 1992: 187—242.