

DOI: 10.16285/j.rsm.2016.05.009

挥发性有机物污染泥浆固化稳定化试验研究

夏威夷^{1,2}, 杜延军^{1,2}, 魏明俐^{1,2}, 薄煜琳^{1,2}, 宋德君³

(1.东南大学 交通学院 岩土工程研究所, 江苏 南京 210096; 2.东南大学 江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096;
3.江苏圣泰环境科技股份有限公司, 江苏 南京 210007)

摘 要: 针对有机污染场地修复施工过程中出现的冒浆现象, 选取 2 种典型有机污染泥浆, 通过多组室内试验, 对比分析了 4 种固化剂的固化稳定效果。结果表明: 4 种固化剂均有较好的减水效果, 典型泥浆 I 的含水率 28 d 降幅可达 45%, 而典型泥浆 II 的 28 d 减水效果以固化剂 A (5%水泥) 最优, 其含水率降幅为 37%; 固化土样孔隙水电导率 EC 随龄期先升高后降低, 其峰值出现在 3 d 或 7 d; 固化土样 pH 值总体随龄期而增大, 且典型泥浆 II 的 pH 值明显高于典型泥浆 I; 泥浆固化后 q_u 值随龄期发展而快速增长, 且典型泥浆 I 强度远高于典型泥浆 II, 并以固化剂 A、C 固化增强效果最佳, 28 d 时固化剂 C 固化的典型泥浆 I、II 的 q_u 值分别达到 233、48 kPa; 添加固化剂尤其是含凹凸棒土的固化剂 B、D 能有效降低有机污染物的浸出, 其 28 d 龄期对典型泥浆 I、II 的稳定率超过 81%。固化泥浆 EC 、pH 值与 q_u 值关系具有明显规律, 可反映其强度生长状况。

关 键 词: 有机物污染; 泥浆; 固化稳定化; pH; 强度; 水泥; 凹凸棒土

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2016) 05-1281-10

Experimental study of solidification/stabilization of VOCs contaminated slurry

XIA Wei-yi^{1,2}, DU Yan-jun^{1,2}, WEI Ming-li^{1,2}, BO Yu-lin^{1,2}, SONG De-jun³

(1. Institute of Geotechnical Engineering, School of Transportation, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground Engineering & Environmental Safety, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

3. Jiangsu Sentay Environmental Science and Technology Co, Ltd., Nanjing, Jiangsu 210007, China)

Abstract: To study the mud spillover problem in remediating the VOCs (volatile organic compounds) contaminated site, a series of laboratory tests was carried out on two typical types of VOCs contaminated slurry. The treatment effects of solidification/stabilization of 4 kinds of binding agents are studied. The results indicate that all the binding agents have strong water-reducing capacity and agent A (5% cement) performs best in slurry II with a water reducing rate of 37% after 28-day curing, while slurry I possesses a higher water reducing rate of about 45% for all the agents. The electrical conductivities of pore water solutions increase firstly and reach the maximum on the third day or seventh day, then decrease with the increase of curing time, and the pH value of slurry II is clearly higher than that of slurry I. The unconfined compressive strength q_u of soil samples quickly increases with the curing time, and the q_u of slurry I is much higher than that of slurry II. It is also shown that agents A and C have a significantly better reinforcing effect, and the q_u values for slurry I and II treated by agent C can reach 233 and 48 kPa, respectively, after 28-day curing. Besides that, the addition of attapulgite-based agents B and D can reduce the total organic concentration of TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) leachate and improve the environmental safety dramatically. There is also good correlation among the values of EC , pH and q_u of stabilized soil, which can reflect the strength growth.

Keywords: organic contaminant; slurry; solidification/stabilization; pH; strength; cement; attapulgite

1 引 言

双向搅拌注入法是东南大学研发的新型污染场

地修复技术, 通过双向搅拌机械及两套输料管道将双组分修复药剂 (复合芬顿药剂) 独立地注入土壤中, 同时正反向全程原位复搅, 使药剂与土壤、地

收稿日期: 2014-07-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 41330641); 江苏省自然科学基金 (No. BK 2012022, BK 2010060); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (No. 2013AA06A206); 国家自然科学基金 (No. 51278100)。

This work was supported by the Key Program for the National Natural Science Foundation of China (41330641), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK 2012022, BK 2010060), the National High-tech R & D Program of China (863 Program) (2013AA06A206) and the National Natural Science Foundation of China (51278100).

第一作者简介: 夏威夷, 男, 1989 年生, 博士研究生, 主要从事环境岩土工程的研究工作。E-mail: diguosj@163.com

通讯作者: 魏明俐, 男, 1983 年生, 博士研究生, 主要从事环境岩土及城市地下空间工程的研究工作。E-mail: weimingli830716@sina.com

下水充分接触发生反应。药剂由 10% 以下浓度的双氧水以及一定比例缓冲药剂、催化药剂 (Fe^{2+}) 配制构成, 能将一般化学方法无法清除的有机物分解为无害的水和 CO_2 , 实现对深层地层有机污染物的高效去除, 尤其适用于点 (井) 注入法无法修复的弱透水土层^[1], 其药剂利用率高, 修复成本低。

2010 年 12 月, 江苏省某大型有机中间体和精细化工生产企业实现厂区整体搬迁。在开发前的污染调查表明, 该场地土壤及地下水中存有多种高浓度的有机污染物。采用双向搅拌注入法联合复合芬顿药剂进行修复, 施工中发现由于场地水位偏高, 注入的大量液体药剂与污染土混合后, 形成高流动性的泥浆并自钻孔溢出。冒浆泥浆中含有大量挥发性有机污染物, 具有强烈刺激性异味, 与表层土混合后更会导致其承载力降低, 使搅拌机械移动困难, 影响修复进度, 威胁作业人员和施工机械的安全。

固化稳定化 (简称 S/S) 技术能够将有害物质固定或密封在惰性固体基质中, 减小污染物质的淋滤特性。其成本低、处理土强度高、能阻碍生物降解, 被广泛用于修复污染尤其是重金属污染场地^[2]。U.S. EPA 的案例统计^[3]显示, 重金属污染占 S/S 法修复总案例数的 56%, 重金属及有机物复合污染情况亦有 31%, 但 S/S 法用于纯有机物修复案例极少, 其比率仅为 6.2%。有机污染特别是多种有机物复合污染的 S/S 修复研究多局限于模拟污染土的室内试验, 而对多种有机物复合污染场地现场土的修复更鲜有文献及案例报道^[4]。利用 S/S 法处理多种挥发性有机物复合污染泥浆, 提高其强度及环境安全性, 并对修复效果及机制进行研究, 有利于扩展 S/S 法的应用范围, 具有重要意义。本文针对该施工工况, 展开了利用 4 种固化剂固化稳定此类泥浆的室内试验研究, 对典型泥浆经固化剂改良后的环境安全性、强度及物化特性进行分析, 并探讨其固化作用机制。试验结果可为类似有机污染地层修复施工过程中的冒浆治理提供理论及参数支持。

2 污染场地概况

双向搅拌注入法拟修复的有机污染场地曾是江苏某化工企业的苯二酚生产车间, 二次开发前针对该场地污染情况展开了较全面调查。其中采用了 US EPA 8260C (Rev 3, 2006)^[5]、EPA 8270D (Rev 4, 2007)^[6]标准规定方法对土壤及地下水中有有机污染物的全量进行检测。结果显示, 场地土壤污染物成分较为复杂, 存在多达 16 种挥发及半挥发性有机污染物, 其主要成分为苯胺类、二氯苯异构体、三氯苯、硝基

氯化苯异构体、硝基苯、苯酚、多环芳烃 (萘)、氯苯以及苯、甲苯等单环芳烃类。其中氯苯、硝基氯苯异构体 (邻硝基氯化苯和对硝基氯化苯) 等浓度较高, 均超过《场地土壤环境风险评价筛选值》等标准对于住宅、绿地及工业用地土壤有机污染物浓度的规定限值。地下水有机污染物成分基本与土壤相同。

岩土工程勘察表明, 该有机污染场地修复深度内地层共有 4 层, 自上而下依次为: ①层为杂填土, 层厚 0.5~2.5 m, 夹杂较多碎石、砖块等建筑垃圾; ②层为粉质黏土, 层厚为 0.0~3.0 m, 含水率高, 微透水, 含少量粉土, 场地中局部缺失; ③层为粉砂, 层厚为 0.8~2.3 m, 透水性好, 含水率高, 局部夹杂粉、细砂; ④层为粉质黏土, 层厚>5 m, 为弱透水层, 含水率较低。

此外, 该场地水位较高, 浅层地下水位位于地表以下 0.5~0.8 m, 承压地下水水位在 1.5 m 左右。部分软弱地块在双向搅拌法施工前需要清除表层杂填土并回填黄砂, 以平整场地, 方便机械施工。

3 试验方案

3.1 试验材料

双向搅拌注入法施工中产生的泥浆为复合芬顿药剂与现场有机污染土、地下水的混合物, 成分较为复杂。采集现场施工中溢出的泥浆, 进行基本物理参数分析, 发现该流动性泥浆可大致分为典型泥浆 I (稠浆) 及典型泥浆 II (稀浆) 两种类型 (见图 1), 其具体理化参数见表 1。其中定义含水率为土样含水质量与烘干后干土质量之比, 其测试方法参照《土工试验方法标准》^[7], 在 105 °C 恒温烘箱中将土样烘干至恒重; 有机污染物全量检测采用 US EPA 8260C (Rev 3, 2006)^[5]、EPA 8270D (Rev 4, 2007)^[6]标准规定。为便于对比, 选取具有代表性的 5 种主要有机污染物作为检测目标, 即苯胺、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、萘、2-氯酚, 其含量超过有机污染物总含量的 91 %。

试验使用的泥浆固化剂由水泥、黄砂和凹凸棒土组成。水泥为 PC325 复合硅酸盐水泥, 购自南京海螺水泥有限公司, X 射线荧光光谱仪测定其主要化学成分如下: CaO 为 44.37%、 SiO_2 为 27.41%、 Al_2O_3 为 13.09%。凹凸棒土购自盱眙鑫源科技有限公司, BET 法测得比表面积为 $115.2 \text{ m}^2/\text{g}$, SiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量分别为 57.0%、8.6%、4.65%、8.58%。本文的黄砂产自徐州新沂市, SiO_2 含量大于 99%, Fe_2O_3 含量小于 0.01%, 粒径为 0.10~4.75 mm, 相对密度为 2.63, 其级配曲线见图 2。

表 1 冒浆浆液基本物理化学指标
Table 1 Main physico-chemical properties of two kinds of slurry

泥浆类型	颜色	密度 /(g/cm ³)	含水率 /%	pH	孔隙水的电导率 EC /(mS/cm)	有机污染物含量(占湿浆质量)/(mg/kg)					主要有机物总量
						苯胺	1,4-二氯苯	1,2-二氯苯	2-氯酚	萘	
典型泥浆 I	灰褐	1.79	37.75	7.84	2.47	84.43	166.50	256.36	239.75	129.55	876.59
典型泥浆 II	褐黄	1.61	62.97	8.01	3.21	64.15	125.81	129.39	142.24	78.32	539.91

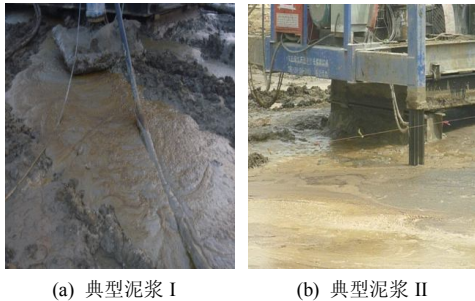


图 1 双向搅拌机作业区冒浆图

Fig.1 Schematic diagram of mud spillover of bidirectional bender at work site

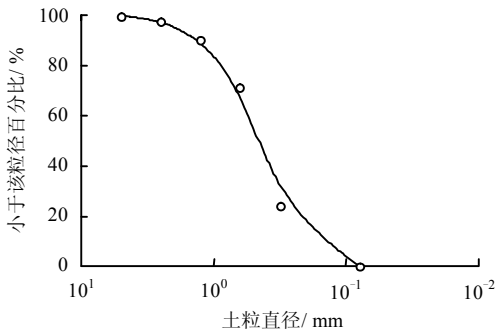


图 2 黄砂级配曲线

Fig.2 Gradation curve of sand

模拟现场有、无回填砂的状况，制定典型泥浆 I、II 的 4 种固化剂配比如表 2 所示。

表 2 试验固化剂配比方案
Table 2 Parameter design of binders

固化剂类型	固化组分（占湿浆质量）/%		
	水泥	砂	凹凸棒土
A	5.00		
B	4.17		0.83
C	5.00	10.00	
D	4.17	10.00	0.83

注：0.83%凹凸棒土即相当于 4.17%水泥的 1/5。

3.2 试验方法

现场采集双向搅拌施工过程中产生的典型泥浆 I、II 装入棕色密封玻璃桶中，在 4℃条件下储存待用，要求有效防止水分、有机污染物挥发。取回土样当天即按照设计配比，使用 NJ-160 水泥净浆搅拌机，将固化剂与待处理泥浆充分混合：首先以湿布擦拭搅拌锅及搅拌叶片，将称量好的 600 g 泥浆

完全倒入搅拌锅内，然后迅速加入准备好的固化剂，并小心防止泥浆溅出，接着启动搅拌机低速搅拌 120 s，然后停止 15 s，并以土工刀将叶片及锅壁上泥浆刮入锅中间，最后再高速搅拌 120 s。参照日本地盘工学会《改良土制样规范》JGS-0821^[8]规定，将搅拌均匀后的泥浆分 5 层填入外径为 50 mm、高度为 100 mm 的 PVC 管模具中，每层填完后即均匀振动，以充分排除试样中气泡。土样装填后，以 PVC 管盖将模具两端盖好，并用塑料薄膜将模具密封。最后将密封好的土样放入塑封袋中，置于标准养护室（温度为 20±3℃、相对湿度为 95%）中，养护至规定龄期（0.5、1、2、3、7、28 d）。取出土样，进行土样的无侧限抗压强度、含水率、pH 值、EC 值及毒性浸出（TCLP）试验。设置 3 组平行样，取平均值。

无侧限抗压强度试验参照 ASTM D4219-08^[9] 规范规定，采用 YYW-2 型应变控制式无侧限抗压强度仪进行，控制轴向应变速率为 1%/min。pH 测试参考 ASTM D4972-01^[10]标准，将过 1 mm 筛的 10 g 烘干固化土样，与 10 g 蒸馏水搅拌混合，静置 1 h；固化土孔隙水电导率测试参考日本地盘工会《土质试验基本手册》^[11]推荐方法，将干土与蒸馏水按 1:5 的质量比混合，搅拌 30 min 后静置 2 h；使用 Horiba D-54 PH 电导率仪测试溶液 pH 及 EC。毒性浸出试验参照美国 EPA Method 1311^[12]标准中对挥发性有机物的标准浸出程序，使用冷却过的陶瓷研棒，在 4℃冷藏箱中，将密封于多层塑料袋内土样碾碎以降低粒径，过程避免将样品暴露在空气中，同时用刻度尺测量粒径，使粒径≤5 mm。将称量（按含水率计算得到干基质量）的样品快速转入零顶空提取器（ZHE）中，按液固比 20:1(L/kg)加入 pH 为 4.93±0.05 的醋酸钠缓冲溶液作为浸提剂。将 ZHE 固定在翻转式振荡装置上，以 30 rpm/min 的转速振荡 18 h 后，使用玻璃注射器采集浸出液并密封冷藏待测。浸出液有机污染物浓度检测采用气相色谱质谱仪（Agilent GC6890/MSD5973）。

4 试验结果与讨论

4.1 含水率及干密度

含水率及干密度对土的强度性能有重要影响。

对一般黏性土而言,一定范围内含水率越低或干密度越大,则强度越高。图3为不同固化剂固化土样的含水率与养护龄期的关系。添加固化剂12 h后,典型泥浆 I、典型泥浆 II 的含水率有较大降幅。典型泥浆 I 的含水率从未固化前的 37.8%,减小到 29.1%~30.0%,平均降幅为 21.89%。由于初始含水率较高,典型泥浆 II 固化 12 h 后含水率仍高达 47.6%~60.9%,其中固化剂 A、C 的含水率降低了 24.4%以上,而固化剂 B、D 的降幅分别仅为 11.7%、3.3%。随着养护继续,各组固化土样含水率持续降低,且降低速率不断趋缓。固化剂类型对固化典型泥浆 I 含水率的影响较小,可以忽略,而对典型泥浆 II 的吸水效果具有显著影响。由图 3(b)可以看出,固化剂 A、C 的各龄期含水率均明显小于固化剂 B、D。28 d 时,固化典型泥浆 I 含水率约降低了 45%,而由于初始含水率较高,固化典型泥浆 II 含水率降幅稍低,其中固化剂 A、C 降幅分别达 37.3%、34.7%。可以看出,固化剂 A 对典型泥浆 II 的吸水效果最好,固化剂 C 略次之,而固化剂 D 最差。

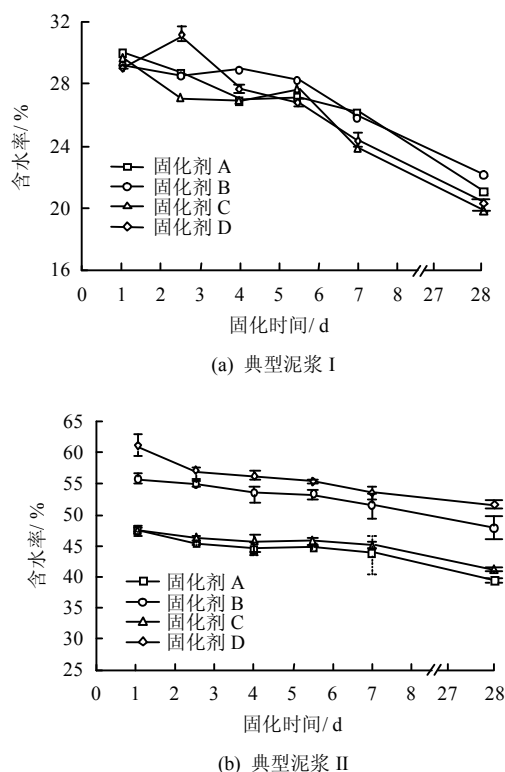


图3 固化土样含水率随养护龄期变化规律
Fig.3 Relationships between water content and curing time of solidified soil samples

固化初期含水率的高降幅主要有以下成因:

①固化材料的加入增大了干土质量;②硅酸盐水泥的熟料水化生成多种水化产物如 C-S-H、CH、AFt、

AFm,使含水率降低,文献[13]表明,硅酸盐水泥完全水化将消耗约其自身重量 1/3 的水;③泥浆高初始含水率、较低的水泥掺量、芬顿药剂中双氧水分解放热使其早期水化反应加剧。固化 12 h 后含水率的降速随龄期减小则是由于:①凹凸棒土为天然矿物,未经高温焙烧等活化改性,其对土中水的吸附为物理吸附为主,很短的时间内就已完成,后期几乎不吸水;②水泥水化反应主要发生在 0~12 h 间,12 h 后其水化反应较微弱。吕鹏等^[14]认为,硅酸盐水泥早期水化可分为预诱导期、诱导期、加速期、减速期和稳定期共 5 个阶段,作为主要水化反应的前 3 个阶段约在 0~10 h 间,其后随着熟料颗粒水化产物厚度增加,水化越来越困难,后期的水化吸水减少。

固化土样干密度与龄期关系如图 4 所示,其中固化典型泥浆 I 在 2 d、固化典型泥浆 II 在 3 d 龄期前的土样土质过软,无法自立(见图 5),故略去其干密度数据。同含水率变化规律一致,干密度随龄期发展逐渐增大,且典型泥浆 II 增速大于典型泥浆 I。得益于较低的初始含水率,固化典型泥浆 I 干密度远高于固化典型泥浆 II。固化剂类型对典型泥浆 I 密实效果无明显影响,而固化剂 A、C 则对典型泥

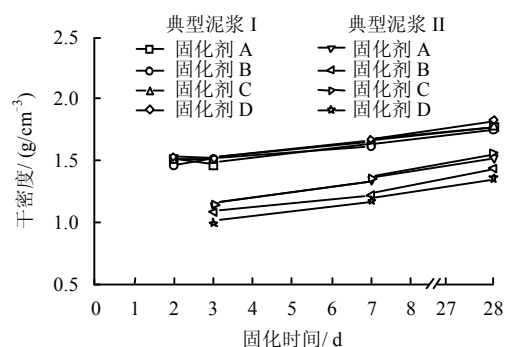
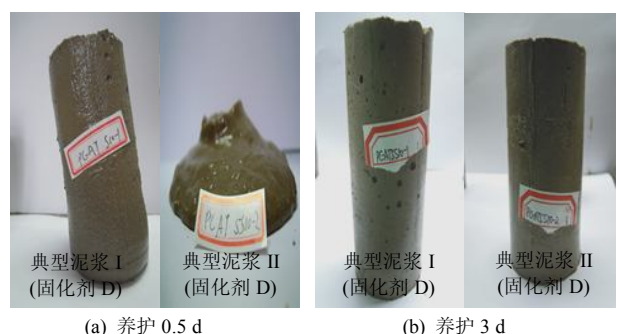


图4 固化土样干密度随养护龄期变化规律
Fig.4 Relationship between dry density and curing time of solidified soil samples



(a) 养护 0.5 d (b) 养护 3 d

图5 养护后的固化泥浆试样外观对比
Fig.5 Comparison of solidified sample appearance after curing

浆 II 具有相对较佳的密实效果, 这归因于其相对较高的水泥掺量产生较多水化产物, 并占据原有土壤孔隙, 使得泥浆固化后固相质量增大, 孔隙率减小。

4.2 EC 值特性

土壤孔隙水的电导率 EC 与电解质离子活动能、价位及浓度等密切相关, 是衡量土壤中可溶性盐含量的重要指标, 可以在很大程度上反映土的电阻率及三相结构等综合特性。

图 6 为固化土样 EC 与龄期关系图。泥浆添加固化剂处理后, 其 EC 变化规律明显: 先升高后降低, 并在 3 d 或 7 d 龄期达到峰值, 此结果与上海交通大学针对水泥固化高含水率软弱黏土的研究结论^[15]一致。典型泥浆 I 固化土样 EC 明显小于典型泥浆 II, 以 7 d 龄期为例, 典型泥浆 I 除固化剂 C 可达到 5.37 mS/cm 外, 其他固化剂 EC 均小于 4.9 mS/cm, 而典型泥浆 II 的 EC 除固化剂 B 外均超过 5.0 mS/cm, 且最大值为 5.68 mS/cm (固化剂 C)。泥浆固化后的 EC 除与龄期及泥浆类型有关外, 固化剂组分特别是水泥掺量也是重要的影响因素。固化剂 C 的 EC 最大, 且固化剂 A、D 大于固化剂 B, 表明以凹凸棒土取代部分水泥对泥浆进行固化会降低其 EC 。

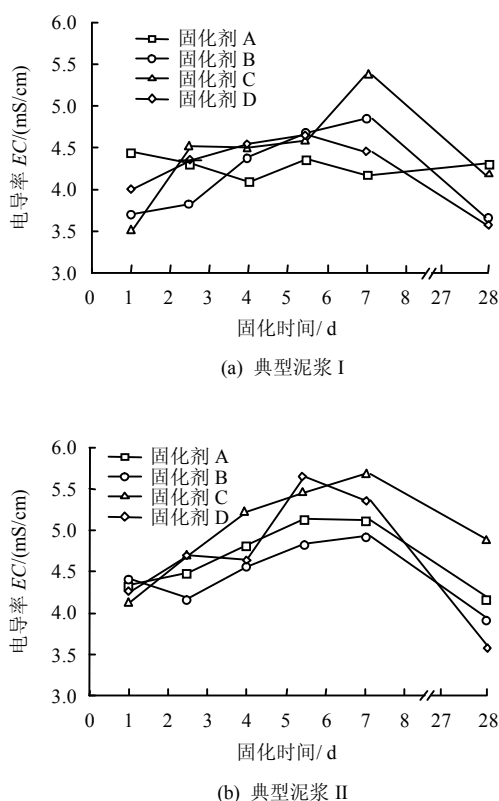


图 6 固化土样 EC 随养护龄期变化规律

Fig.6 Relationships between EC of solidified soil sample and curing time

泥浆固化过程中存有两种状态: 水泥中化合物的直接水解、溶解 (伴随大量离子, 如 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 及 Al^{3+} 等释放), 以及生成水化产物的析出、结晶和硬化。由于泥浆的初始含水率较高, 在水化反应的初期 (0~7 d) 以离子释放为主, 故电导率逐渐随时间升高; 水化后期 (7~28 d) 水化产物的生成和硬化占主导地位, 在生成 C-S-H 胶体、AFt 结晶体等的同时, $Ca(OH)_2$ 与土中 SiO_2 和 Al_2O_3 等活性物质持续反应, 离子被不断消耗, 因而 EC 开始持续减小。可以看出, EC 值能在一定程度上反映泥浆添加固化剂后的水化、硬化进程。

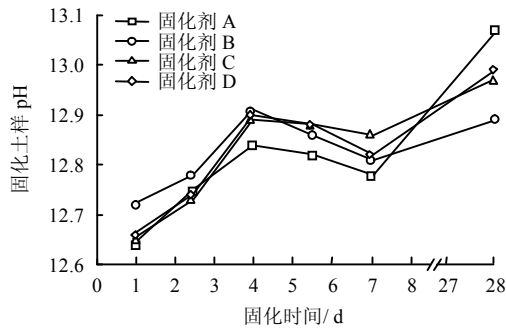
4.3 pH 值特性

pH 值是影响土壤耐酸腐蚀及肥力等的关键要素, 图 7 为固化土样 pH 值与养护龄期的关系。泥浆在固化后有较强的碱性, 其 pH 值基本随养护龄期的增长而呈升高趋势, 并在 28 d 达到峰值。典型泥浆 II 固化后 pH 值明显大于典型泥浆 I。以 28 d 龄期为例, 除剂 A 固化典型泥浆 I 的 pH 值达到 13.07 外, 其他固化剂均小于 13, 而固化典型泥浆 II 的 pH 值均大于 13。典型泥浆 II 添加固化剂 A、C 的 pH 值显著高于固化剂 B、D, 表明高水泥掺量可以提高 pH 值, 而固化典型泥浆 I 则无此明显特性。

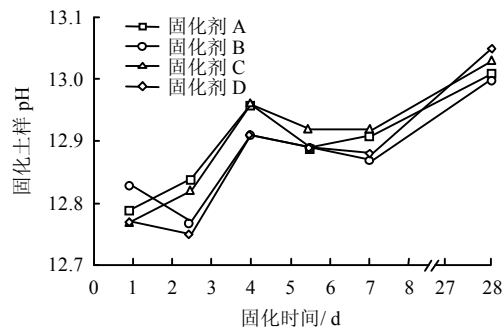
水泥固化土高碱性主要源自水泥矿物水解水化生成的 $Ca(OH)_2$, 时间越长, $Ca(OH)_2$ 自然越多, pH 值也越高; 随着反应的进行, OH^- 的生成趋缓, pH 值增速将稳步降低。有别于该研究结论, 本文泥浆固化后 2~7 d 养护龄期内, 土样 pH 出现小幅度降低, 且固化典型泥浆 I 的 pH 值降幅高于典型泥浆 II。该特殊现象是由于泥浆含有大量有机污染物, 固化初期在复合芬顿药剂氧化作用下分解出大量 CO_2 , 与水化产物 $Ca(OH)_2$ 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀和 H_2O , 导致 OH^- 消耗速度大于生成速度, 使得 pH 值短暂下降; 而典型泥浆 I 有机污染物总量明显高于典型泥浆 II, 其分解产生更多的 CO_2 , 因而其 pH 值降幅更高。养护后期随着有机物氧化分解完成后, 不再产生 CO_2 , 此时 OH^- 的生成重新占据主导地位, pH 在 7 d 后重新开始增长。总体上看, 泥浆在固化后均具有较高碱性, 且随龄期逐渐发展, 其较高的 pH 值能中和 TCLP 浸提液, 使其酸提取能力降低。

文献[16]指出, 水泥固化土对环境 pH 值的变化较为敏感, 酸雨等酸性溶液会侵蚀固化体, 改变水泥土的组成、结构, 显著降低其强度, 而强碱环境则有利于水泥土强度尤其是早期强度的增长。由于我国长江以南特别是长三角地区酸雨污染较为严重, 因而泥浆固化后的高碱性对于增强其耐酸侵蚀

能力, 提高并保持其固化强度具有重要意义。



(a) 典型泥浆 I



(b) 典型泥浆 II

图 7 固化土样 pH 值随养护龄期变化规律
Fig.7 Relationships between pH and curing time of solidified soil samples

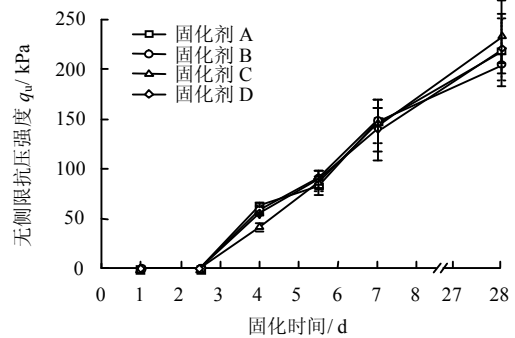
4.4 无侧限抗压强度

提高泥浆强度是对泥浆进行固化处理的最主要目的。图 8 为固化土样无侧限抗压强度 q_u 随龄期变化规律。典型泥浆 I 固化土样在 1 d 前、典型泥浆 II 在 2 d 前强度为 0, 此后固化土样的 q_u 值随养护龄期增长而增大, 且各龄期固化典型泥浆 I 的 q_u 值均远远大于固化典型泥浆 II; 养护初期, 固化土样强度增长最快, 此后随着龄期发展, q_u 增长速率逐渐放缓。对典型泥浆 I 而言, 各固化剂间 q_u 值差别较小; 而典型泥浆 II 在 3~28 d 龄期间固化剂 A、C 的强度始终显著高于固化剂 B、D。典型泥浆 I 添加 4 种固化剂后 2 d 的 q_u 值均超过 40 kPa, 而典型泥浆 II 在固化剂 A、C 固化 3 d 后也可达到 26 kPa 以上; 28 d 龄期时典型泥浆 I、典型泥浆 II 均以固化剂 C 的强度最高, 分别可达 233 kPa 和 74.7 kPa。

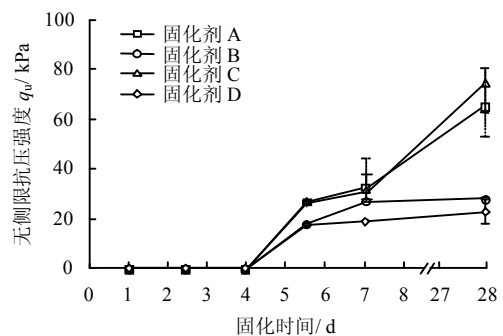
该强度增长规律是因为固化泥浆强度主要来源于水泥水化生成产物及其与土颗粒形成的水泥骨架, 其通过逐渐的胶结、填充作用, 使得土孔隙率减小, 固化泥浆的整体性和密实性提高, 进而导致 q_u 值随时间逐渐升高^[17], 其强度生长规律符合复合硅酸盐水泥早期强度低, 后期强度增长快的特性,

且较高水泥掺量将生成较多的水化产物, 对土的增强效果更显著, 因而典型泥浆 II 固化剂 A、C 强度高于固化剂 B、D。

此外, 初始含水率、砂掺量均对固化泥浆的 q_u 值有重要影响。一般而言, 当初始含水率高于水泥水化需水量时, 含水率越高, 固化土强度越低^[18]; 掺砂可有效提高水泥固化土强度尤其是早期强度, 这是因为适量的砂料可以填充土孔隙, 密实固化土并增强水泥骨架, 且其掺砂量存在一个最优值, 当掺砂量小于该值时固化土的强度增长最为显著^[19], 因而典型泥浆 II 强度远小于典型泥浆 I, 掺砂固化剂的强度高于不掺砂固化剂。此外, 较多的有机污染物在复合芬顿药剂催化氧化作用下生成更多的 CO_2 , 也对固化典型泥浆 I 早期更高的强度增长速率作出一定贡献。



(a) 典型泥浆 I



(b) 典型泥浆 II

图 8 固化土样无侧限抗压强度随养护龄期变化规律
Fig.8 Relationships between q_u and curing time of solidified soil samples

4.5 淋滤特性

定义评价固化剂对有机污染物的固化稳定化效果的稳定率 RE , 其计算公式如下:

$$RE = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为未固化原土的 TCLP 浸出液有机物浓度

值； C_n 为固定养护龄期下浸出液有机物浓度值。TCLP浸出液中5种主要有机物总浓度随龄期变化情况见图9，其中0d表示未添加固化剂情况。

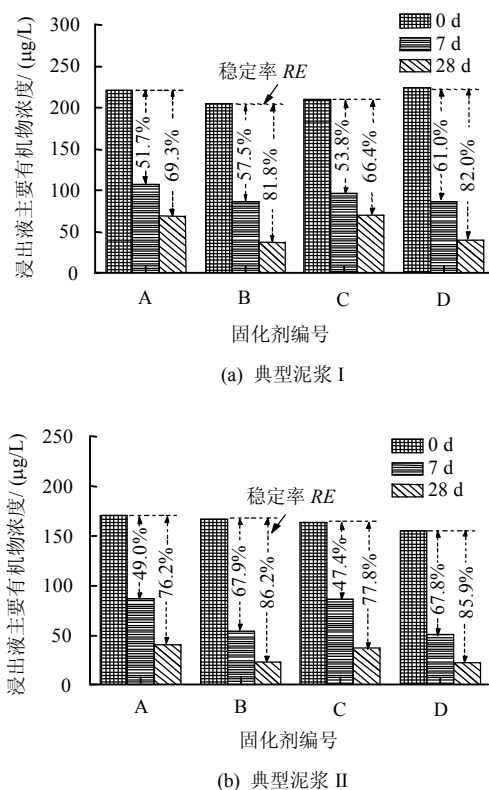


图9 浸出液主要有机物总浓度值

Fig.9 Total organic concentration of TCLP leachate

由于未固化原土的污染物浓度相对较低，典型泥浆 II 在未固化时及固化 7、28 d 的浸出浓度均显著小于典型泥浆 I。固化养护 7 d 时，典型泥浆 I 对有机物的稳定率均达到 50 % 以上，且以固化剂 B、D 稍高；典型泥浆 II 固化剂 B、D 的稳定率则明显大于固化剂 A、C，并能达到 67 % 以上。28 d 龄期时，固化泥浆的浸出液有机污染物浓度进一步降低，但仍以固化剂 B、D 的稳定效果更为显著，且其对典型泥浆 I 和 II 的有机物稳定率均超过 81%，其最

大值为 86.2 %（典型泥浆 II，固化剂 B）；而固化剂 A、C 的稳定率稍小，但其对两种典型泥浆的有机物稳定率也均能达到 66.4 % 以上。可以看出，固化后的污染泥浆在水浸甚至酸性淋滤的严苛工况下污染物转移并污染周边环境的可能性较低。

固化泥浆的浸出液有机物浓度在固化早期降幅大，后期降幅小，是由于泥浆中的有机物污染物在固化早期以氧化分解为主，即复合芬顿药剂催化作用下产生的大量羟自由基对泥浆中含有有机物分解和消除，这与固化泥浆在 2~7 d 龄期 pH 值下降现象的机制相吻合。此外，研究表明：硅酸盐水泥水化过程对有机物有重要影响，多种有机物因分子结构中含有—OH、—COOH 和—NH₂ 等基团能与水泥水化产物 Ca²⁺形成络合物^[20]或吸附在水化生成的 CH 和 C-S-H 表面^[21]，这也提高了固化初期的有机污染物稳定率。而在固化后期，复合芬顿药剂的氧化修复能力急剧下降，水泥水化及火山灰反应产物对有机污染物的包裹和吸附效应开始发挥主要作用，使得对有机污染物的稳定率下降。

泥浆固化处理后随龄期逐渐增强的高碱性对浸提液的中和作用也是其有机物溶出量在添加固化剂后大幅降低，且随龄期发展持续减小的原因之一。此外，由于凹凸棒土晶体具有独特层链状结构，晶体中含有不定量的 Ca²⁺等，呈针状、纤维状或纤维集合状，具有分散、抗盐碱等胶体性质和高吸附能力，其对有机污染物吸附稳定能力高于水泥，从而使得固化剂 B、D 对有机污染物的处理效果更好。

其中泥浆固化 28 d 后浸出液主要有机污染物浓度值见表 3。可以看出，苯胺、1, 4-二氯苯、1, 2-二氯苯、2-氯酚的浓度值远小于《地表水环境质量标准》^[22]中规定限值；萘浸出浓度也非常接近《城市供水水质标准》^[23]对 PAHs（总量）规定限值。可认为泥浆固化后满足环境安全性要求，不需要二次处理。

表3 泥浆固化 28 d 后浸出液主要有机污染物浓度值

Table 3 Main organic contaminants concentrations of solidified slurry leachate at 28 days of curing

固化剂类型	28 d 浸出液浓度值/(μg/L)								浓度限值 /(μg/L)
	典型泥浆 I				典型泥浆 II				
	A	B	C	D	A	B	C	D	
苯胺	6.54	7.16	4.49	5.17	2.05	5.35	2.31	3.95	100 ^a
1,4-二氯苯	19.90	10.95	20.33	9.23	12.80	8.50	18.45	6.47	300 ^a
1,2-二氯苯	27.13	13.96	27.35	14.74	15.76	9.10	13.62	8.58	1000 ^a
2-氯酚	10.85	1.16	14.70	4.00	6.70	0.00	1.14	0.03	100 ^b
萘	3.48	3.90	3.33	0.76	3.19	0.19	0.75	3.20	2 ^c

注：浓度限值中，上标“a”为《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[22]中集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值；“b”为《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)^[22]中地表水环境质量标准基本项目 V 类水域标准限值，由于 2-氯酚并无具体规定，这里取总挥发酚限值；“c”为《城市供水水质标准》(CJ/T 206-2005)^[23]的非常规检验项目限值，由于萘并无具体规定，这里取多环芳烃 PAHs（总量）的规定限值。

5 讨论

5.1 浅层冒浆体固化后承载力

浅层冒浆浆体总体厚度较薄 (<1 m), 可将其视为无重介质地基, 由极限平衡理论可得到地基土的极限承载力即普朗德-瑞斯纳课题解如下:

$$p_u = q \tan^2 \left(45^\circ + \frac{\varphi}{2} \right) e^{\pi \tan \varphi} + c \left[\tan^2 \left(45^\circ + \frac{\varphi}{2} \right) e^{\pi \tan \varphi} - 1 \right] \cot \varphi \quad (2)$$

式中: p_u 为地基极限承载力; q 为基础埋深内两侧土体作用的均布荷载; c 和 φ 分别为土黏聚力和内摩擦角。由于无侧限抗压强度试验等同于围压 $\sigma_3 = 0$ 的三轴不排水剪切试验, 可认为 $\varphi = 0$; 同时忽略基础埋深 ($q = 0$) 可得到用无侧限抗压强度表示的场地表层土极限承载力如下式所示:

$$p_u = q + 5.14c = 5.14 \frac{q_u}{2} = 2.57q_u \quad (3)$$

即可由图 8 得到场地浅层冒浆浆体固化后承载力随龄期的变化规律, 其中典型泥浆 I 在添加固化剂 2 d 后承载力均高于 105 kPa, 而典型泥浆 II 固化 3 d 后的承载力也在 45~69 kPa 之间。施工单位提供的资料显示, 用于修复工作的双向搅拌机械最高接地压强约 25 kPa, 表明典型泥浆 I 地块在 4 种固化剂处理 2 d 后, 典型泥浆 II 地块在 4 种固化剂处理 3 d 后, 即可将双向搅拌设备重新投入场地进行搅拌注入原位修复施工作业 (见图 10)。



(a) 挖机原位拌合固化剂 (b) 浅层浆体固化 3 d 后施工机械入场

图 10 搅拌注入法施工后的现场冒浆治理作业

Fig.10 Field operation of mud spillover treatment after using mixed injection method

5.2 固化土样 EC 与 q_u 关系

固化土样的 EC 与其无侧限抗压强度关系如图 11 所示。从图中可看出, 随着固化土样的 EC 逐渐减小, 其 q_u 值呈显著地上升趋势。该规律与主流的水泥土水化硬化机制相一致, 即水泥在初期水化过程

中释放出大量的 Ca^{2+} 、 OH^- 等离子进入孔隙水溶液中。这些导电离子, 尤其是 Ca^{2+} 构成了孔隙水电导率的最主要来源; 水泥固化土的强度则主要来自于水泥水化产生的 CH 、 Af_t 晶体、 $C-S-H$ 凝胶等及 CH 与土中活性物质硬凝反应水化物的胶结硬化作用构成的骨架; 进入固化后期, 水化反应减弱, 其可溶性导电离子产生速率不断降低, 而水化产物胶凝硬化消耗的 Ca^{2+} 等则快速增加, 使得固化土在出现强度增长的同时, 其电导率逐渐下降。可见, 固化土 EC 变化可在一定程度上反映其强度生长状况。

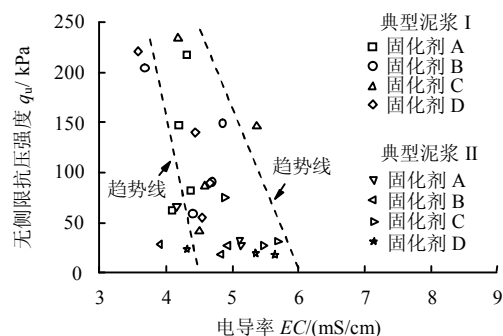


图 11 固化土样 EC 与 q_u 值关系

Fig.11 Relationship between EC and unconfined compressive strength q_u of the solidified soil samples

5.3 固化土样 pH 值与 q_u 关系

图 12 显示的是固化土样养护至多个龄期的 pH 值与其无侧限抗压强度关系。图中的虚线趋势表明, 采用水泥基材料固化剂固化的有机污染泥浆在产生强度后, 其 q_u 与 pH 值间的相互关系具有一定规律: 随着强度生成初期 q_u 值的增加, 固化土样 pH 首先呈下降趋势, 并在 150 kPa 附近达到最低, 其后开始逐渐上升, 此规律与水泥固化黏土的有关研究结果^[24]有所差别。Du 等^[24]通过对水泥固化 Zn 污染高岭土的相关室内研究, 得出固化土的 q_u 值与 pH 值 (>10.8) 同步增加, 即高 q_u 值往往伴随着高 pH 值, 并认为这是由于高碱性更有利于 $C-S-H$ 的热力学稳定性, 从而提高了固化土强度。而本文的固化泥浆则存有大量有机污染物, 其在修复药剂作用下分解出 CO_2 与 CH 反应生成的 $CaCO_3$, 对固化泥浆的早期强度发展有重要作用, 因而出现了固化初期强度不断生长的同时, 固化土样 pH 值反而呈现降低的现象。

综合上述室内试验可以看出, 固化剂 D 固化泥浆 3 d 强度满足搅拌机械施工要求, 其固化泥浆的 pH 值相对较高, 同时具有较佳的环境安全性, 能较

好地满足修复施工对泥浆体的要求。现场实际施工情况表明,以本研究优选得出的粉末状固化剂 D 为改良药剂,使用挖机原位搅拌混合流动性泥浆,有效地增加了浅层冒浆浆体的强度,并消除刺激性异味,减小有机污染物的溶出能力,保证了双向搅拌法施工的效率 and 固化表层浆体的环境安全性。

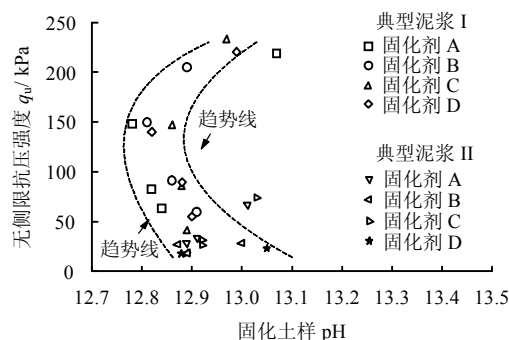


图 12 固化土样 pH 值与 q_u 值关系

Fig.12 Relationship between pH and unconfined compressive strength q_u of the solidified soil samples

6 结 论

(1) 4 种固化剂均可有效降低泥浆含水率,含水率随龄期逐渐减小,且以初期降幅最大。固化剂类型对典型泥浆 II 影响显著,并以固化剂 A、C 的吸水效果最好,其 12 h 含水率降幅可达 24.5%。

(2) 泥浆固化后孔隙水电导率受龄期、固化剂及泥浆类型的影响: EC 随时间先升高后降低;固化剂 C 固化后的 EC 高于其他固化剂;典型泥浆 I 固化后 EC 显著小于典型泥浆 II。

(3) 泥浆固化后具有较强碱性,其 pH 值基本随龄期增长而升高,且典型泥浆 II 的 pH 值高于典型泥浆 I,同时较高水泥掺量的固化剂 A、C 可显著提高固化典型泥浆 II 的 pH 值,进而改善固化体强度和酸缓冲能力。

(4) 龄期、固化剂类型、初始含水率均会影响固化泥浆 q_u 值: 泥浆固化初期无强度,其后 q_u 值随龄期增长而增大,且典型泥浆 I 的 q_u 值远大于典型泥浆 II; 添加固化剂处理后,典型泥浆 I 在 2 d、典型泥浆 II 在 3 d 时即可承受双向搅拌机械的接地压力。

(5) 固化剂能有效降低典型泥浆 I、II 的有机污染物溶出量,且添加凹凸棒土的固化剂 B、D 对有机物稳定能力相对较高。

(6) 固化泥浆 EC 、pH 值与其 q_u 值间具有良好的相关性: 较高的 EC 往往意味着较高的强度,而有机污染物的分解则使其 pH 值随强度生长进程先

降后增。

参 考 文 献

- [1] 刘松玉, 易耀林, 朱志铎. 双向搅拌桩加固高速公路软土地基现场试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2008, 27(11): 2272—2280.
LIU Song-yu, YI Yao-lin, ZHU Zhi-duo. Comparison tests on field bidirectional deep mixing column for soft ground improvement in expressway[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2008, 27(11): 2272—2280.
- [2] 杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116—124.
DU Yan-jun, JIN Fei, LIU Song-yu, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(1): 116—124.
- [3] United States Environmental Protection Agency. Solidification/stabilization use at superfund sites[R]. EPA-542-R-00-010. Cincinnati: National Service Center for Environmental Publications, 2000.
- [4] PARIA S, YUET P K. Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: A literature review[J]. *Environmental Reviews*, 2006, 14(4): 217—255.
- [5] United States Environmental Protection Agency. Method 8260C volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S]. Washington D. C.: United States Environmental Protection Agency, 2006.
- [6] United States Environmental Protection Agency. Method 8270D Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[S]. Washington D. C.: United States Environmental Protection Agency, 2007.
- [7] 中华人民共和国建设部. GB/T 50123-1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
Ministry of Construction P.R. China. GB/T 50123-99 Standard for soil test method[S]. Beijing: China Planning Press, 1999.
- [8] Japanese Geotechnical Society. JGS 0821-2000 Practice for making and curing stabilized soil specimens without compaction (Translated version)[S]. Tokyo: Japanese Geotechnical Society, 2000.
- [9] American Society for Testing and Materials. ASTM

- D4219-08 Standard test method for unconfined compressive strength Index of chemical-grouted soils[S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2008.
- [10] American Society for Testing and Materials. ASTM D4972-01 Standard test method for pH of soils [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2007.
- [11] Japanese Geotechnical Society. Geotechnical test - basic and companion - (second improved edition)[S]. Tokyo: Japanese Geotechnical Society, 2010.
- [12] United States Environmental Protection Agency. Method 1311 Toxicity characteristic leaching procedure[S]. Washington D. C.: United States Environmental Protection Agency, 1992.
- [13] MOUNANGA P, KHELIDJ A, LOUKILI A, et al. Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach[J]. **Cement and Concrete Research**, 2004, 34(2): 255—265.
- [14] 吕鹏, 翟建平, 聂荣, 等. 环境扫描电镜用于硅酸盐水泥早期水化的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 530—536.
- LÜ Peng, ZHAI Jian-ping, NIE Rong, et al. Investigation on the early stage hydration of Portland cement using environmental scanning electron microscopy[J]. **Journal of Chinese Ceramic Society**, 2004, 32(4): 530—536.
- [15] 车东日, 罗春泳, 沈水龙. 水泥混合上海黏土 pH 值和电导率与强度特性研究[J]. 岩土力学, 2012, 33(12): 3611—3615.
- CHE Dong-ri, LUO Chun-yong, SHEN Shui-long. Relationship between pH value and electrical conductivity and strength characteristics of cement treated Shanghai clayey soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2012, 33(12): 3611—3615.
- [16] DU Y J, JIANG N J, SHEN S L, et al. Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2012, 225—226(6): 195—201.
- [17] 董晓强, 苏楠楠, 黄新恩, 等. 污水浸泡对水泥土强度和电阻率特性影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(7): 1855—1862.
- DONG Xiao-qiang, SU Nan-nan, HUANG Xin-en, et al. Effect of sewage on electrical resistivity and strength of cemented soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2014, 35(7): 1855—1862.
- [18] 张春雷, 汪顺才, 朱伟, 等. 初始含水率对水泥固化淤泥效果的影响[J]. 岩土力学, 2008, 29(增刊): 567—570.
- ZHANG Chun-lei, WANG Shun-cai, ZHU Wei, et al. Influence of initial water content on cement solidification effect of dredged material[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2008, 29(Supp.): 567—570.
- [19] 范晓秋, 洪宝宁, 胡昕, 等. 水泥砂浆固化土物理力学特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(4): 605—610.
- FAN Xiao-qiu, HONG Bao-ning, HU Xin, et al. Physico-mechanical properties of soils stabilized by cement mortar[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2008, 30(4): 605—610.
- [20] 陈小亮, 楼紫阳, 谷麟, 等. 水化深度处理渗滤液尾水中的有机物[J]. 环境工程学报, 2013, 7(5): 1656—1660.
- CHEN Xiao-liang, LOU Zi-yang, GU Lin, et al. Removal of organic matters from landfill leachate effluent by hydration reaction[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2013, 7(5): 1656—1660.
- [21] 中华人民共和国环境保护总局. GB/T 3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration. GB/T 3838-2002 Environmental quality standards for surface water[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [22] 中华人民共和国建设部. CJ/T 206-2005 城市供水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Ministry of Construction P.R. China. CJ/T 206-2005 Water quality standards for urban water supply [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [23] GARCI JUENGER M C, JENNINGS H M. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes[J]. **Cement and Concrete Research**, 2002, 32(3): 393—399.
- [24] DU Y J, JIANG N J, LIU S Y. Engineering properties and microstructural characteristics of cement stabilized zinc-contaminated kaolin[J]. **Canadian Geotechnical Journal**, 2014, 51(3): 289—302.