

DOI: 10.11779/CJGE201603015

有机物污染场地浅层异位固化稳定化试验研究

夏威夷^{1, 2}, 魏明俐^{1, 2}, 杜延军^{1, 2}, 于博伟^{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. 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: 以某化工企业有机物污染浅层土为对象, 应用4种固化药剂进行固化稳定化修复对比研究。通过现场异位固化稳定化结合室内无侧限抗压强度、毒性浸出等试验, 讨论了固化剂组份、龄期对其物理力学性质和浸出特性影响, 并对比分析了其固化稳定化效果及机理。结果表明: 随着养护时间增长, 修复土pH值、毒性浸出溶液的有机物浓度降低, 其中pH值由0 d的12.76~13.11降至28 d时的12.11~12.69, 而有机物浸出浓度14 d降幅在65%~100%间; 干密度及无侧限抗压强度 q_u 则稳步提高, 其中干密度28 d增幅达14.4%~23.2%, 而强度最大增加到122 kPa。固化剂3和4修复污染土干密度较大, 28 d密度超过1.37 g/cm³, 密实作用明显; 添加固化剂会立即显著增大污染土pH值, 其中固化剂4(电石渣+凹凸棒土)各龄期pH值明显大于其他剂型; 各固化剂对不同有机污染物的稳定效果有所差别, 但均能有效固化稳定化苯胺、2-氯酚、萘、苯、甲苯、邻-二甲苯; 就污染物总体固化稳定化效果而言, 含活性炭组分的固化剂1效果最为突出, 其总稳定率接近100%; 含水泥组分的固化剂2, 3对土体的增强作用较好, 其28 d强度可达109 kPa以上。相较其他药剂, 固化剂4在成本、能耗及污染物排放方面表现最优, 且能较好满足场地修复对有机物稳定率及强度的要求, 综合效果最佳, 为优选的最佳剂型。

关键词: 有机物污染; 粉土质砂土; 固化稳定化; 毒性浸出; 强度

中图分类号: TU47; TU411 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2016)03-0510-08

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

Experimental study on ex-situ S/S for shallow soil of organically contaminated site

XIA Wei-yi^{1, 2}, WEI Ming-li^{1, 2}, DU Yan-jun^{1, 2}, YU Bo-wei^{1, 2}, SONG De-jun³

(1. Institute of Geotechnical Engineering, School of Transportation, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Jiangsu Key

Laboratory of Urban Underground Engineering & Environmental Safety (Southeast University), Nanjing 210096, China; 3. Jiangsu Sentay

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

Abstract: 4 kinds of binders are utilized to remedy the organically contaminated soil. The effects of curing age and binder type on physico-mechanical and environmental safety properties of the stabilized soils as well as the remediation efficiencies and mechanisms are studied by analyzing the results of ex-situ S/S and laboratory tests, such as unconfined compression strength tests and toxicity characteristic leaching procedure. The results show that with the increasing age, pH of soil and organic concentrations of leachate decrease while the dry densities and q_u increase steadily. The dry densities of soil remedied by binders No. 3 and No. 4 are higher than those by other binders and over 1.38 g/cm³ after 28 days. The pH values of soil greatly increase with the addition of binders and are the highest for binder No. 4 (calcium carbide residue + attapulgite). 4 kinds of binders have different remediation effects on organic contaminants owing to different organic types, and they all have high removal efficiencies for aniline, 2-chlorophenol, naphthalene, benzene, methylbenzene and o-Xylene. In point of the overall effectiveness, activated carbon-based binder No. 1 is the best because its total removal efficiency approaches 93%. The q_u of soils stabilized by cement-based binders No. 2 and No. 3 is higher than that of other binders and over 109 kPa after 28 days. Binder No. 4 is optimum for the re-use of organically contaminated soil because of its low cost, low energy consumption, low pollutant emission, high q_u and total removal efficiency.

Key words: organic contaminant; silty sand; solidification/stabilization; toxicity characteristic leaching procedure; strength

0 引言

随着中国城市化进程的加快, 区域产业布局的调

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41330641); 国家自然科学基金项目(51278100, 41472258); 江苏省自然科学基金项目(BK2012022); 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2013AA06A206)

收稿日期: 2014-12-21

*通讯作者

整以及对环境污染的着重治理, 以往建设于城市中心或近郊的大量工业企业陆续迁出, 如北京首钢、上海造船厂、南京化工园区、金陵化工等先后实现关停并转、退城进园工作, 留下大批珍贵土地资源有待再次开发利用^[1]。以长三角地区为例, 其作为国家重要化工生产、金属冶炼加工基地, 相关企业在生产运行过程中由于管理措施不当、三废排放等问题, 不可避免地造成大量有毒物质包括危险重金属如砷、铅、镉等, 有机污染物如苯系物、石油类、多氯联苯 (PCBs) 等进入其用地及周围土壤、地下水^[2]。其污染深度往往可深达数十米, 难以清除。

此类有毒化学物质能够通过食物、饮水等多种途径进入人体, 二次建设前如不加以处理或处理不当, 将对人民身心健康造成严重危害。如 2004 年北京市某涂料厂搬迁废弃用地对施工人员健康伤害事件; 武汉市多起工厂旧址未经环评便进行开发致使居民面临重金属和有机污染物潜在威胁事件, 武汉赫山地块开发时工人中毒晕倒突发事件等^[3]。

此外, 场地污染物还能够引起地基强度降低, 影响地下构筑物的稳定能力和耐久性, 对已建及在建建筑物造成安全威胁。如化工部南京勘察公司等单位在老厂房改造过程中因地基土被废液污染, 导致土质变化并造成建筑物破坏的事故^[4]。对工业搬迁遗留污染场地的调查、监测及修复治理, 使其满足城市建设的环境安全性、强度要求已成为当前环境岩土领域的重要课题。

国内外自 20 世纪 70 年代陆续提出了多种污染场地修复技术, 如固化稳定、原位隔离、淋洗、气相抽取等方法, 获得了大量研究成果。其中固化稳定化 (solidification/ stabilization, 简称 S/S) 技术与其他技术相比, 因其低成本、高效率、施工方便、处理土强度高及对生物降解的良好阻碍作用, 引起了人们广泛重视^[5]。目前 S/S 技术主要用于处理重金属或重金属与有机污染物复合致污地基土^[1], 对纯有机污染特别是多种有机物复合污染场地的修复研究则多局限于模拟污染土室内试验^[6], 而对有机污染场地土的现场修复更鲜有文献及案例报道。US EPA^[7]的统计表明, 纯有机物污染场地仅占 S/S 法修复案例总量的 6% 左右, 相关应用研究有待扩展。其中 Wiles^[8]通过对三类环烃化合物进行的试验研究表明, 水泥可通过其内部孔隙物理吸附 VOCs, 而 Charles^[9]则认为水泥基材料可以有效处理 SVOCs、PCBs、有机氰化物等有机污染物, 但高浓度的石油等有机物 (>20%) 则可能会抑制水泥的水化, 因此在应用时需考虑掺入额外的添加剂。

江苏省某化工企业始建于 20 世纪 50 年代初, 主要生产硝基氯苯、苯胺系列等产品, 在 2011 年前完成

了厂区整体搬迁。场地污染初步调查结果表明, 该土壤污染物主要为挥发及半挥发性的苯类、氯代苯类、硝基苯类和苯胺类有机物。参照 US EPA 8260C (Rev 3, 2006)、EPA 8270D (Rev 4, 2007) 标准方法规定, 分析了场地土壤有机污染物全量, 发现多种有机污染物总量超过《场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11/T 811—2011) 对住宅用地以及《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ 350—2007) 对 I 类土地污染浓度的规定限值, 对人体及建筑安全构成严重威胁, 二次开发利用前必须采取修复处理措施。本文即以该污染场地现场浅层土 (0~5 m) 为对象, 通过调查研究, 初选了 4 种自主研发的新型固化吸附剂, 以图修复该污染场地土。通过展开异位修复试验, 研究固化剂类型及固化龄期对有机污染土理化、强度的影响规律, 以及其对不同种类有机污染物的固定效果和修复机理。并以毒性浸出特性、pH 值和强度等指标优选出一种高效、经济的固化剂, 为类似污染场地的处理提供借鉴。

1 污染场地概况

拟修复污染场地为江苏省某化工企业搬迁遗址, 曾是其苯二酚生产车间, 有近 60 a 的化工生产历史。结合技术经济分析, 制定了浅层 0~5 m 采用现场异位 S/S 技术处理, 表层 5 m 以下采取双向搅拌注入法联合氧化药剂处理的修复方案。试验区块位于场地西北角, 涉及污染土地面积约 10 m²。该处浅层土 (0~5 m) 主要物理化学性质指标如表 1 所示, 级配曲线见图 1, 根据国家《土的工程分类标准》(GB/T 50145—2007), 划分为粉土质砂土。

表 1 修复场地浅层土主要物理化学性质

Table 1 Main physico-chemical properties of shallow soil

土层名称	w /%	pH	ρ_d (g·cm ⁻³)	C_u	C_c
粉土质砂土	35.5	9.27	1.12	92.75	0.41

有机污染物全量检测结果显示, 场地土壤中含有多达 16 种挥发性及半挥发性有机污染物, 组成较为复杂。为便于对比分析, 选取有代表性的 9 种主要半挥发性有机物作为毒性浸出试验重点检测目标, 即苯胺、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、2-氯酚、邻苯二甲酸二甲酯、萘、苯、甲苯和邻-二甲苯, 其含量超过总有机污染物的 98.3%。

2 试验方案

2.1 固化剂材料

按照预备试验结果, 选取固化剂及其配比方案见表 2。

表2 现场异位固化稳定化试验配比方案

Table 2 Design schemes of field S/S tests

固化剂 编号	固化剂组分		掺量/% (占干土质量)	
	固化组分	吸附组分	固化组分	吸附组分
1	水泥	活性炭	7	3
2	水泥	凹凸棒土	7	3
3	水泥	MgO	7	3
4	电石渣	凹凸棒土	7	3

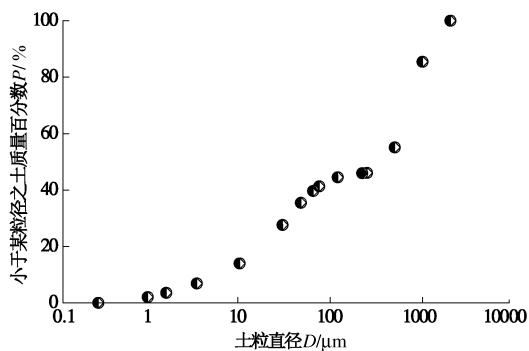


图1 浅层土的颗粒级配曲线

Fig. 1 Grading curves of untreated shallow soil

试验用水泥为海螺牌 PC32.5 复合硅酸盐水泥, X 射线荧光光谱仪测定其主要元素含量为: CaO 44.37%, SiO₂ 27.41%, Al₂O₃ 13.09%。电石渣购自江苏常飞乙炔制造公司, pH (土水比=1:1) 为 12.84, 氮吸附分析仪测得其比表面积 24.66 m²·g⁻¹, 主要化学成分为 CaO 68.99%, SiO₂ 2.84%, Al₂O₃ 2.16%, Fe₂O₃ 0.15%, 粒径小于 75 μm 的颗粒占 71.8%。使用工业轻烧 MgO, 活性 ACC 值为 89~117 s, 其比表面积 28.02 m²·g⁻¹, 平均粒径 17.128 nm, 活性氧化镁占总量的 81.3%, 其次为 0.45% 的 SO₃ 及 0.28% 的 Al₂O₃。凹凸棒土和活性炭则分别购自盱眙鑫源科技有限公司及郑州竹林活性炭开发有限公司, 其中活性炭为过 200 目筛的工业/生活污水脱色粉末活性炭, 含水分 10%, 灰份 5%, pH 值 6.3, 比表面积 1263.8 m²/g; 凹凸棒土以 BET 法测得比表面积 115.2 m²/g, SiO₂、MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 含量分别为 57.0%、8.6%、4.65%、8.58%, 其密度 2.41 g·cm⁻³, pH 值 7.9。

2.2 试验方法

现场异位密封箱固化稳定化处理污染土: 首先现场开挖并称量新鲜浅层污染土壤, 搅拌混合均匀后分别装填入 4 只加厚密封型整理箱 (45 cm×35 cm×25 cm) 内, 并按拟添加的固化剂类型分别编号; 同时采集相应适量未固化污染土装入棕色玻璃广口瓶密封, 以测试有机污染物全量值 (见表 3)、初始含水率及毒

性浸出特性、土样 pH; 接着按照表 2 设计的配比将固化剂加入污染土壤中, 以手持式搅拌机搅拌混合 10~15 min, 要求拌合物颜色无分层。最后将拌合土体依试验目的不同按以下步骤制样:

(1) 无侧限抗压强度试验

使用棕色玻璃广口瓶采集密封箱内拌合土样, 并在 4℃ 环境下密封运输、保存。室内称取 297.83 g 土样, 采用 20 kN 静压力压入模具, 压实制成Φ5 cm×H10 cm 的柱状试样, 脱模后放入密封的塑料袋中, 入标准养护室 (温度 22℃, 相对湿度>70%) 养护至设计龄期 (7, 14, 28 d)。取出土样, 参照 ASTM D4219-08 规范进行无侧限抗压强度试验, 控制轴向应变速率为 1%/min。设置三组平行样。

(2) 环境安全性及含水率试验

精确称量剩余拌合土体 35.85 kg, 用平直模板分 3 层压实至设计高度 (15 cm), 在土体上部覆盖保鲜膜, 以有效防止有机污染物挥发; 最后密封箱体, 现场养护至设计龄期 (7, 14, 28 d)。用环刀切取土样, 锡箔纸包裹密封, 进行室内的毒性浸出 (TCLP)、含水率、干密度及 pH 测试。

参照 GB/T 50123—1999 标准规定, 以环刀法测定土样湿密度并计算干密度, 其中含水率测试时应将样品在 105℃ 下烘干至两次称量值误差小于 1%。pH 测试参照美国 ASTM D4972-01 标准进行, 液固比 1:1, 测试仪器为 HORIBA pH METER D-54 测试仪。

毒性浸出试验参照美国 ASTM Method 1311 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≤2 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 18h 后, 使用玻璃注射器采集浸出液并密封冷藏待测。有机污染物全量测试则依据 US EPA 8260C (Rev 3, 2006)、EPA 8270D (Rev 4, 2007) 标准规定, 按照上述的研磨程序将土样粒径研磨至 0.45 mm 以下, 称量干基质量为 20 g 的土样, 进行超声萃取及旋转蒸发仪浓缩。浸出液有机污染物浓度检测采用气相色谱质谱仪 (Agilent GC6890/ MSD5973)。现场同时设置一组不经固化处理的污染土对照样, 其养护及密封条件同固化土样, 结果表明其浸出浓度在测试龄期内未发生变化, 显示本试验装置有效避免了有机物挥发对测试结果的影响。

表3 污染土壤有机物全量值

Table 3 Concentrations of organic contaminants in soil

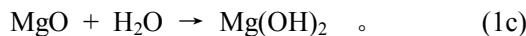
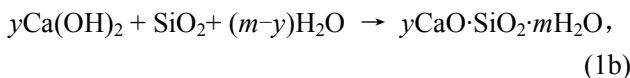
污染物 编号	污染物名称	污染物全量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
		试验土样编号(固化剂)			
		1	2	3	4
1	苯胺	832.1	901.7	791.0	761.0
2	1,4-二氯苯	1513.6	1520.6	1510.8	1576.3
3	1,2-二氯苯	1309.2	1414.0	1407.4	1304.0
4	2-氯酚	3214.5	3009.3	3506.4	3202.7
5	邻苯二甲酸二甲酯	8323.8	9105.4	7502.3	8001.0
6	萘	2515.5	2520.6	2514.1	2507.5
7	苯	311.3	313.9	311.0	311.0
8	甲苯	712.0	702.2	703.2	702.9
9	邻-二甲苯	1075.8	1095.4	1044.5	993.4
	总计	19807.8	20583.1	19290.7	19359.8

3 试验结果与分析

3.1 干密度

干密度可反映土骨架、土孔隙的密实程度, 同时也与土强度关系密切。图2为不同龄期下的固化土干密度。可看出干密度基本均随龄期而增大, 且龄期越长增长越缓慢。28 d时较未固化土增幅达14.4%~23.2%, 且以固化剂1干密度最低。而剂3和4的干密度相对较大, 其修复土的结构更致密, 膨胀性更小, 其养护28 d干密度均超过1.37 g/cm³, 增幅达到23.2%。

固化土干密度的增幅一部分来源于水泥及电石渣水化、火山灰反应过程中生成的产物, 而固化剂1中活性炭成分具有疏水特性, 其蜂窝状孔洞能够包裹水泥熟料, 阻止水化反应进行, 使其干密度增长缓慢。此外研究^[10]表明天然磨细材料MgO的颗粒化学活性及物理吸附能力较高, 与水泥或天然矿物混合后, 发生水化和酸碱反应, 对有机物及水具有较好吸附和包裹效果, 其吸水能力高于活性炭, 同时易水化生成密度达3.56~3.65 g/cm³的层状氢氧化镁晶体, 该晶体在低碱环境下较分散, 并在土中孔道中扩展生长。水泥水化、火山灰反应及MgO涉及主要反应方程式如下:



而固化剂4中的凹凸棒土虽然比表面积小于活性炭, 但多为层链状结构, 其大孔径孔道远较活性炭多, 水分及有机污染物能大量进入其孔道内进而被吸附, 其吸湿能力显著高于活性炭。因而导致了固化剂3和4相对较高的干密度。

3.2 土样pH值

由于江苏省地处于中国酸雨污染较为严重区域, 污染土处理后的pH值会极大程度上影响其抗酸雨侵蚀性能^[11], 必须加以深入研究。

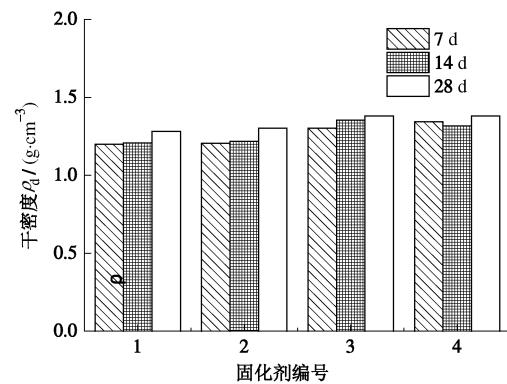


图2 干密度随龄期变化规律

Fig. 2 Relationship between dry density and curing age

固化土pH值随龄期变化如图3所示。其中0 d指添加固化剂后未经养护的pH值。有机污染原土pH=9.27, 较一般土稍高, 呈弱碱性。添加固化剂后(0 d), 土体pH值立即较未固化时大幅度升高, 有最大值13.11(固化剂4)及最小值12.76(固化剂3), 其增幅均大于38%。固化后土壤的高碱性主要来源于水泥、MgO水化生成的OH⁻离子以及电石渣自身富含的大量Ca(OH)₂。其后随龄期发展, 这些高碱性物质逐渐被火山灰反应消耗(见式(1b)), 土样pH值略为减小, 28 d时较刚固化时(0 d)减小0.27~0.73, 且有最大值12.69(固化剂4)及最小值12.11(固化剂1)。

环境pH值大小对于水泥等固化土体物理力学特性具有重要影响, 研究^[12]表明酸雨等酸性溶液对固化土体具有侵蚀作用, 且酸性越大侵蚀程度越高, 使得水泥固化土体的物理性质改变, 强度降低; 相反强碱性的介质环境具有较高的耐酸侵蚀能力, 并利于固化土体的强度尤其是早期强度的发展, 因而固化剂的高碱性将使其固化土体具有较好的耐久性。

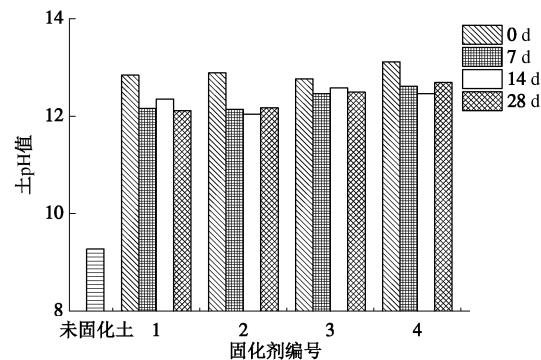


图3 固化土pH随龄期变化规律

Fig. 3 Relationship between pH and time of stabilized soil

3.3 无侧限抗压强度

由于操作简单快捷, 中国《建筑地基基础设计规

范》(GB5007—2002)规定无侧限抗压强度试验为土抗剪强度指标的重要测试手段之一,其是评价地基土强度及承载能力的重要指标。考虑到后续施工时大型机械的接地压力,修复要求固化土 q_u 值应大于9.7 kPa。图4为固化有机污染土 q_u 值随龄期变化规律,可看出其 q_u 值随龄期增大,且不同固化剂间增长情况差异较大。其中固化剂2和3的7 d强度均超过49 kPa,而28 d强度更达到109.9、122.5 kPa;固化剂4前期强度相对较低(7 d时小于28.0 kPa),但其随龄期增长较显著,28 d时 q_u 达到83 kPa;固化剂1则从7 d的38.0 kPa,增长到28 d的65.7 kPa,后期强度明显低于其他剂型。此外4种固化剂固化土强度均满足9.7 kPa的修复目标要求。

养护后期以固化剂3的 q_u 最高,有两方面成因:水泥水化产物及其水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与土中活性成分间的硬凝反应生成物的充填胶结作用(见式(1b))^[13],及 MgO 延迟微膨胀特性对固化土的密实作用。固化剂1的低强度则是由活性炭成分造成,其多孔蜂窝结构及疏水性易使水泥熟料被包裹在孔洞内部,阻碍了水泥与水充分接触,减小了对强度起到主要作用的水泥水化产物的生成;此外活性炭还能够破坏水化产物结构,妨碍水泥体内部的紧密粘结,这最终也对于固化处理土的强度产生负面影响。

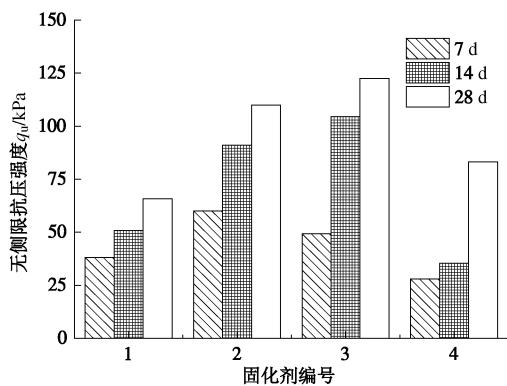


图4 无侧限抗压强度随龄期变化规律

Fig. 4 Relationship between q_u and curing age

3.4 毒性浸出特性

(1) 固化剂对单一有机污染物固化稳定效果

图5为4组固化剂修复土在0 d(未添加固化剂)、7和14 d养护龄期时的TCLP浸出液中监测有机物浓度值。定义某龄期下的稳定率 RE_n^m ,以评价固化剂对有机污染物的固化稳定化效果,其计算公式如下:

$$\text{RE}_n^m = \frac{C_0^m - C_n^m}{C_0^m} \times 100\% , \quad (2)$$

式中, n 为养护龄期(7, 14 d), m 表示有机污染物编号1~9, C_0^m 为未固化土TCLP浸出液有机物浓度值, C_n^m 为养护 m d下TCLP浸出液有机物溶出值。

可看出4种固化剂对有机污染物均有一定固定稳定化作用,其效果因有机污染物及固化剂不同而异,且养护时间越长,稳定率基本上也越高:

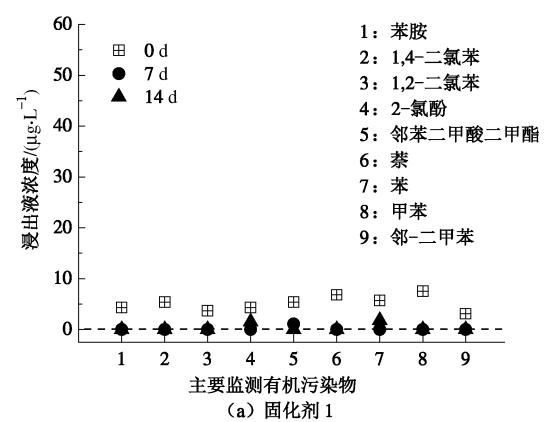
a) 固化剂1在7 d龄期时就具有极佳的固化稳定化效果,除对邻苯二甲酸二甲酯的稳定率为79.6%以外,其他8种有机物的稳定率均达到100%。

b) 固化剂2则对2-氯酚固化稳定化效果较好,其7、14 d龄期的稳定率均为100%,同时对其他有机物的14 d稳定率也能达到75%~86.5%。

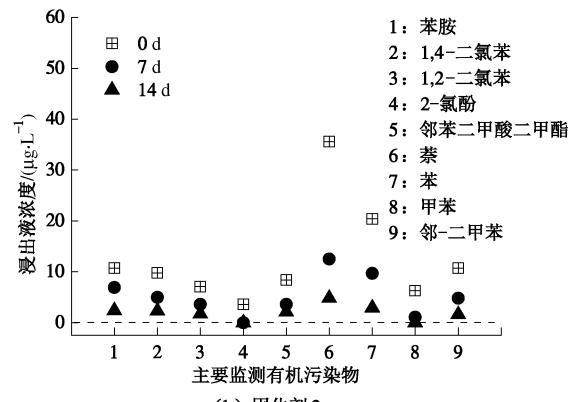
c) 14 d龄期时,固化剂3能完全固化稳定化2-氯酚及甲苯,而苯胺、萘、苯的稳定率也超过80%,其他5种有机物稳定率在67.1%~74.8%间。

d) 固化剂4对苯胺、2-氯酚、甲苯固化效果较显著,对苯、邻二甲苯稳定率也高达83.3%,83.4%。

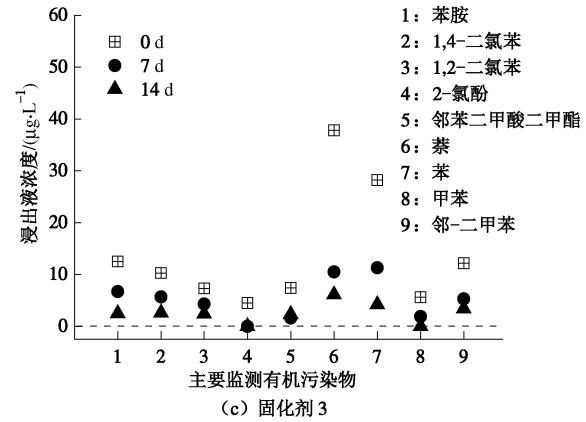
实际修复时,可根据污染场地有机物种类及相对污染浓度,有针对性选择适宜的固化剂类型。



(a) 固化剂1



(b) 固化剂2



(c) 固化剂3

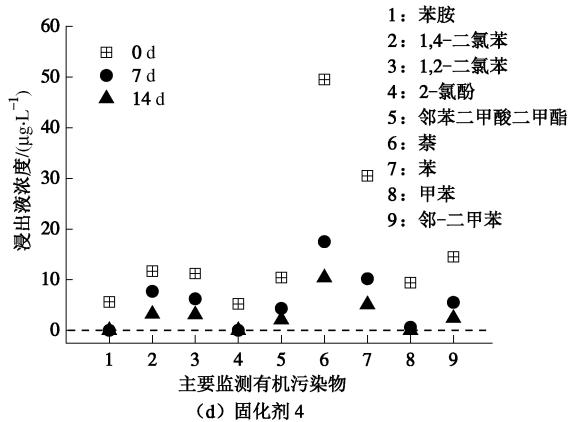


图 5 不同固化剂固化有机物效果

Fig. 5 Remediation effect of different binders and organic contaminants

以80%稳定率为达标线来对比固化修复效果, 可看出4种固化剂对苯胺、2-氯酚、萘、苯、甲苯、邻二甲苯固化效果较好, 而对1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、邻苯二甲酸二甲酯稳定率较低。

(2) 固化剂对有机污染物物总稳定率TRE_n

为显著降低污染土毒性, 设计要求修复后的总固定率大于60%。将7, 14 d龄期9种监测有机物稳定率按下式累加, 得到固化剂对有机物污染物总体稳定化效果如下:

$$TRE_n = \frac{\sum_{m=1}^9 (C_0^m - C_n^m)}{\sum_{m=1}^9 C_0^m} \times 100\% \quad (3)$$

式中。TRE_n为总稳定率, n表示为养护龄期7, 14 d, m表示有机污染物编号1~9; 得到不同龄期下4种固化剂对有机污染物总稳定率见图6。7 d龄期时固化剂1修复效果较好, 其总稳定率达97.6 %, 而其他固化剂稳定率相对较低, 介于58.1%~62.4%之间, 并以固化剂2的修复效果最不理想, 稳定率仅为58.08 %。随着龄期增长, 14 d时4种固化剂固化稳定化效果基本均有所提高, 其稳定率均高于80%, 但仍以固化剂1修复效果最显著, 其总稳定率接近93%。各固化剂均能满足60%总固定率的修复目标要求。

4种固化剂中, 固化剂1对有机污染物的固化修复能力最高。这是由于修复土淋滤特性主要受到吸附组分影响。剂1中的活性炭组份为高温煅烧而成, 含大量微孔结构, 半径在2 nm以下的孔隙超过95 %, 比表面积巨大, 能有效地吸附并去除土体中大多数有机污染物和某些无机物^[14]。而固化剂2, 4的能力次之, 也源于凹凸棒土相对较大的孔隙率及比表面积带来的高吸附性能: 其晶体具有独特层链状结构, 且含有不定量Na⁺、Ca²⁺、Fe³⁺、Al³⁺, 并呈针状, 纤维状或纤维集合状, 晶体内部多孔道且外表面凹凸相间, 因此对有

机污染物具备高吸附能力^[15]。

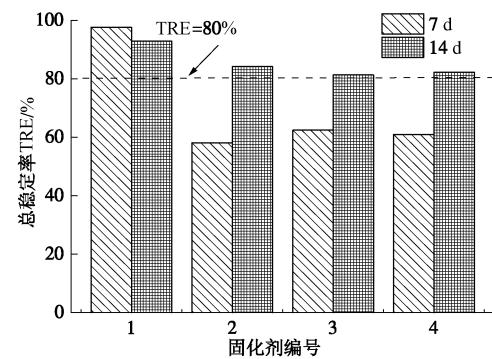


图 6 不同固化剂有机污染物总稳定率

Fig. 6 Total removal efficiency of different binders

4 层次分析法(AHP)优选固化剂

4.1 AHP 法优选固化剂的评价指标选择

污染场地土修复后作建筑等用土时要考虑修复土环境安全性、强度及酸碱度, 还需考虑固化剂的经济性、能耗程度及环境友好性指标。

4.2 AHP 法优选固化剂的评价指标权重分析

建筑等用土的1~9标度法重要性赋值见表4。

表 4 修复土做建筑等用土时指标两两比较重要性赋值

Table 4 Index weights for building use

环境 安全	酸碱度	经济性	环境 友好	能 耗	强度
1	7	5	4	4	3
1/7	1	1/3	1/4	1/4	1/5
1/5	3	1	1/2	1/2	1/3
1/4	4	2	1	1	1/2
1/4	4	2	1	1	1/2
1/3	5	3	2	2	1

可得建筑用土指标判断矩阵如下:

$$A_6 = \begin{pmatrix} 1 & 7 & 5 & 4 & 4 & 3 \\ 1/7 & 1 & 1/3 & 1/4 & 1/4 & 1/5 \\ 1/5 & 3 & 1 & 1/2 & 1/2 & 1/3 \\ 1/4 & 4 & 2 & 1 & 1 & 1/2 \\ 1/4 & 4 & 2 & 1 & 1 & 1/2 \\ 1/3 & 5 & 3 & 2 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

上述矩阵绝对值最大特征值及其特征向量如下:

$\lambda_{\max}(A_6)=6.1394$, $U_6=(0.8396, 0.0713, 0.1461, 0.2378, 0.2378, 0.3942)^T$ 。

将最大特征值及矩阵相应RI值^[16]带入下式:

$$CR = \frac{CI}{RI} = \frac{\lambda_{\max}(A) - n}{n - 1} \cdot \frac{1}{RI}, \quad (4)$$

其中 λ_{\max} 是矩阵A绝对值最大特征值, n为阶数, RI为平均随机一致性指标, CI为不一致程度指标。得到矩阵随机一致性比率CR值如下所示:

$$CR_6=0.0221 < 0.1.$$

矩阵不一致程度可接受, 上述特征向量即表征指标重要性权重, 将其标准化可得到权向量如下:

$$U_6=(0.436, 0.037, 0.076, 0.123, 0.123, 0.205)^T$$

4.3 固化剂优选的评价指标数值确定及其标准化

固化剂生产中会产生多种污染物, 尤以CO₂排放量占绝对多数: 以水泥为例, 生产每吨产品会产生近1000 kg CO₂, 同时只排放了2.4 kg NO_x, 0.6 kg SO₂和0.15 kg 颗粒物^[17]。本文以固化剂单位产品购买成本、生产过程能源消耗量及CO₂排放量表示其经济性、能耗、环境友好性指标。查阅文献和市场调研, 计算得到各固化剂相关指标数值见表5^[17-19]。

表5 各固化剂环境经济效益相关评价指标数值表

Table 5 Values of environmental and economic evaluation indexes for different binders

固化剂 类型	指标参数		
	经济性	环境友好性	能耗
	成本 /(\元·t ⁻¹)	CO ₂ 排放量 /(kg·t ⁻¹)	能耗 /(MJ·t ⁻¹)
固化剂1	1522.50	1337.00	40119.25
固化剂2	547.50	549.50	2800.00
固化剂3	475.50	876.50	77080.00
固化剂4	341.00	219.80	1776.32

作建筑等用土时, pH过低会降低C-S-H及CH等骨架稳定性, 影响强度生长^[20], 因此pH越高越有利。对建筑等用土而言, 总稳定率TRE_n、pH值、*q_u*值为正向指标(即数值越大越有利), 而成本、CO₂排放量、能耗则为逆向指标(即数值越小越有利)。

采用线性比例变换法标准化处理正、逆向指标, 其公式分别如下:

(1) 对于正向指标参数, 取数据标准化后值为

$$y_i = \frac{x_i}{\max_{1 \leq i \leq m} x_i} \quad (1 \leq i \leq m) \quad . \quad (5a)$$

(2) 对于逆向指标参数, 取数据标准化后值为

$$y_i = \frac{\min_{1 \leq i \leq m} x_i}{x_i} \quad (1 \leq i \leq m) \quad , \quad (5b)$$

式中, *m*为数据总数, *i*为数据从小到大的排序位数。

固化剂评价指标标准化数值(得分)如表6所示。计算其固化剂总得分*T*如下列公式所示:

$$T = \bar{X}^T U \quad , \quad (6)$$

式中, \bar{X} 为某一固化剂归一化后的指标参数向量, 而*U*为相应评价指标权(重)向量。

可看出对建筑等用土而言, 固化剂4总得分最高, 固化剂2稍次之, 固化剂1最低。固化剂4高得分主要来源于其电石渣组分, 电石渣属工业废物再利用, 其成本低、能耗及污染物排放极少。说明该污染场地浅层

土经S/S技术修复, 作为建筑等用土时, 以固化剂4为最优剂型, 其能最大程度上满足污染土修复再利用对于固化剂各项指标的要求。

表6 固化剂各指标参数原数值及标准化数值(得分)

Table 6 Actual values and corresponding standardized values of evaluation indexs for different binders

用途 剂 型	各评价指标标准化得分						总得分
	TRE _n	pH	成本	CO ₂ 量	能耗	<i>q_u</i> 值	
1 建筑用土	0.964	0.954	0.224	0.164	0.044	0.536	0.608
2 建筑用土	0.873	0.959	0.623	0.400	0.634	0.897	0.775
3 建筑用土	0.843	0.984	0.717	0.251	0.023	1.000	0.697
4 建筑用土	0.853	1.000	1.000	1.000	1.000	0.679	0.870

注: 为体现固化土体的长期耐久特性, 所有指标均取其最长养护龄期下参数值, 其中总稳定率为14 d, pH及*q_u*值为28 d值。

5 结 论

本文通过现场异位处理结合室内试验的方式, 对S/S方法修复有机污染场地浅层土进行了相关应用研究, 并对比4种自主研发固化剂的固化修复机理及效果, 得出主要结论如下:

(1) S/S法能较大程度提高污染土干密度, 有效降低污染土含水率; 尤以固化剂3和4的密实效果最为显著, 其28 d干密度超过1.37 g/cm³。

(2) 土pH值受固化剂组份及龄期影响, 固化后即有38%的高增幅, 此后随龄期增长而略为降低。

(3) 有机污染物修复效果因固化剂及污染物种类不同而异, 其对苯胺、2-氯酚、萘、苯、甲苯、邻二甲苯稳定率均超过80%, 并随龄期稳步提高。

(4) 总稳定率表明固化剂1对有机物的固化效果最好, 其7, 14 d总稳定率均接近100%, 而其他3种固化剂14 d时亦能超过81.3%。

(5) 不同固化剂处理土*q_u*值差异明显。28 d强度以固化剂2和3最高, 超过110 kPa, 固化剂4的强度稍低为83 kPa, 固化剂1最低, 仅为65.7 kPa。

(6) S/S技术修复有机污染土作建筑用土再利用时, 以固化剂4的综合效能最好。

参 考 文 献:

- [1] 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. (DU Yan-jun, JIANG Lin-jun, WANG Le, et al. Strength and microstructure characteristics of cement-based solidified/stabilized zinc-contaminated kaolin[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2012, 34(11): 2114-2120. (in Chinese))

- [2] 谢 剑, 李发生. 中国污染场地的修复与再开发的现状分析[R]. 华盛顿: 世界银行, 2010. (XIE Jian, LI Fa-sheng. Overview of the current situation on brownfield remediation and redevelopment in China[R]. Washington: International Bank for Reconstruction and Development, 2010. (in Chinese))
- [3] 陈先华, 唐辉明. 污染土的研究现状及展望[J]. 地质与勘探, 2003, 39(1): 77 - 80. (CHEN Xian-hua, TANG Hui-ming. The current situation and prospect of contaminated soil research[J]. Geology and Prospecting, 2003, 39(1): 77 - 80. (in Chinese))
- [4] 蓝俊康. 柳州市红黏土对 Zn²⁺的吸附平衡实验[J]. 桂林工学院学报, 1995, 15(3): 265 - 267. (LAN Jun-kang. An equilibrium adsorption experiment of Zn²⁺ cation by red clay in Liuzhou city[J]. Journal of Guilin University of Technology, 1995, 15(3): 265 - 267. (in Chinese))
- [5] CONNER, J.R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [6] 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.
- [7] Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G). Environmental protection agency, U. S. solidification/stabilization used at superfund sites[R]. EPA-542-R-00-010, 2000.
- [8] WILES C C. A review of solidification/stabilization technology[J]. Journal of hazardous materials, 1987, 14(1): 5 - 21.
- [9] WILK C M. Solidification/stabilization treatment and examples of use at port facilities[C]// Ports 2004: Port Development in the Changing World. ASCE Conference Proceedings. Houston, 2004: 10.
- [10] KASSELOURIS V, FTIKOS C. On the hydration of MgO in cement pastes hydrated up to eight years[J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(5): 758 - 764.
- [11] DU Yan-Jun, JIANG Nin-jun, SHEN Shui-long, JIN Fei. 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): 195 - 201.
- [11] 刘兆鹏, 杜延军, 蒋宁俊, 等. 基于半动态淋滤试验的水泥固化铅污染黏土溶出特性研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(12): 2212 - 2218. (LIU Zhao-peng, DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, et al. Leaching properties of cement-solidified lead-contaminated clay via semi-dynamic leaching tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(12): 2212 - 2218. (in Chinese))
- [12] 陈 蕾, 刘松玉, 杜延军, 等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. 岩土工程学报, 2010, 32(12): 1898 - 1903. (CHEN Lei, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2010, 32(12): 1898 - 1903. (in Chinese))
- [13] VIKRAM M, HASSAN A, HONG S, et al. Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: Leaching Studies[J]. J Hazard Mater, 1999, B70: 117 - 138.
- [14] SCRRATOSA J M. Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), developments in sedimentology 27[C]// International Clay Conference. Oxford, 1978: 99.
- [15] 许树伯. 层次分析原理[M]. 天津: 天津大学出版社, 1998. (XU Shu-bo. The principle of analytic hierarchy process[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1998. (in Chinese))
- [16] GB/T 4915—2004 水泥工业大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. (GBT4915—2004 Emission standard of air pollutants for cement industry[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2004. (in Chinese))
- [17] GB/T 2589—2008 综合能耗计算通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. (GB/T 2589—2008 General principles for calculation of the comprehensive energy consumption[S]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2008. (in Chinese))
- [18] GB 29994—2013 煤基活性炭单位产品能源消耗限额[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013. (GB 29994—2013 The norm of energy consumption per unit product of coal-based activated carbon[S]. Beijing: China Zhijian Publishing House, 2013. (in Chinese))
- [19] DU Yan-jun, JIANG Nin-jun, LIU Song-yu. Engineering properties and microstructural characteristics of cement stabilized Zinc-contaminated kaolin[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2014, 51(3): 289 - 302.