

DOI: 10.11779/CJGE2018S2023

活化钢渣在固化稳定化工业重金属污染土中的应用

冯亚松, 杜延军*, 周实际, 夏威夷

(东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

摘要: 针对钢渣基可持续型固化剂在工业重金属污染土固化稳定化的应用效果进行了试验研究, 以重金属固定效率为评价标准, 得到了磷酸盐活化钢渣的工艺参数。结果表明, 磷酸二氢钾活化可以明显改善钢渣对重金属铅锌镉的固定效果。磷酸二氢钾和钢渣质量比为 2%~4%时, 通过湿法拌合、20℃风干制得的活化钢渣对重金属铅锌镉的固定效果最佳。并进一步以非活化钢渣作为对比, 分析了活化钢渣固化铅锌镉污染土的环境安全及强度特性。结果表明, 活化钢渣添加可以显著降低重金属铅锌镉的浸出浓度, 提高污染土的 pH 值。活化钢渣的添加可以提高污染土的无侧限抗压强度, 并随着固化剂的掺量的增加而增长; 与未活化钢渣相比, 钢渣的活化过程会削弱固化土的强度增加, 而且固化剂掺加量越大削弱程度越大。

关键词: 重金属污染土; 固化稳定化; 活化钢渣; 活化工艺; 浸出特性; 强度特性

中图分类号: TU45

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2018)S2-0112-05

作者简介: 冯亚松(1987-), 男, 博士研究生, 主要从事工业污染场地修复技术与可持续型固化剂的研发应用等方面的研究。E-mail: fengyasongys@126.com。

Utilization of activated steel slag to solidify/stabilize industrially heavy-metal contaminated soils

FENG Ya-song, DU Yan-jun, ZHOU Shi-ji, XIA Wei-yi

(Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: A systematic investigation on the solidification/stabilization effectiveness of industrially heavy-metal contaminated soils by a sustainable steel-slag-based binder (BOFS) is introduced. The activation method of the BOFS is explored, and the heavy-metal immobilization effectiveness is used as an evaluation standard. The results demonstrate that the activation of BOFS with monopotassium phosphate (MKP) can significantly improve the heavy metal immobilization effectiveness. The activated-BOFS (PAB) with a MKP/BOFS ratio of 2%~4% obtained from wet mixing and 20 °C drying is found to possess superior performance. Furthermore, the leaching and strength properties of the PAB-stabilized soils are investigated, and the original BOFS is selected as a control binder for comparison purposes. It is also found that the addition of PAB increases the pH of soils, but reduces the toxicity leaching concentration of Pb, Zn and Cd. Also, the addition of both the original BOFS and PAB increases the unconfined compressive strength (q_u) of the stabilized soils, but the activation of BOFS induces a relatively weaker increase in q_u . Overall, this study demonstrates that the sustainable PAB binder has positive effects on the immobilization of the heavy metals and strength increase of the stabilized soils.

Key words: heavy-metal contaminated soil ; solidification/stabilization; steel slag; activation method; leaching characteristic; strength property

0 引言

近年中国范围内推进的工业化和城市化发展进程, 置换出了大量的工业污染场地。工业污染场地的污染深度大、污染物浓度高、环境风险高^[1], 不仅对人体健康和生态环境造成威胁, 而且改变了土的物理、力学等工程特性^[2], 对工业污染场地的二次开发利用极其不利, 亟需进行修复。固化稳定化技术具有修复成本低、工期短、固化体工程特性好等优点, 广泛应

用于重金属污染场地修复^[3]。

目前常用固化剂主要为水泥、石灰等胶凝材料, 但该类材料应用于中国工业污染场地修复领域中尚存在一些缺点, 例如, ①高浓度重金属污染土适用性差^[2];

基金项目: 江苏省环保科研课题 (2016031); 国家自然科学基金项目 (41330641, 41472258)

收稿日期: 2018-07-22

*通讯作者 (E-mail: duyuanjun@seu.edu.cn)

②固化剂生产消耗大量矿物和能源, 并且会释放大量的污染气体^[4]。为了克服水泥基材料在高浓度重金属污染土适用性差的缺点, Du 等^[5]、Xia 等^[6]相继研发了 KMP、SPC 等新型磷基固化剂, 并通过现场原位固化稳定化示范成功运用于某冶炼厂铅锌镉复合污染场地及某电镀工业污染场地中^[7]。然而, 为了克服固化剂生产对不可再生资源的依赖, 可持续型固化剂的研发仍然是目前固化稳定化技术推广应用的迫切需要。Jin 等^[8]、Dermatas 等^[9]研究了氧化镁激发矿渣、氧化钙激发粉煤灰等材料在固化重金属污染土中的应用, 推动了工业固体废弃物在污染土修复中的应用。值得注意的是, 钢渣是中国产生量最大的工业废弃物之一, 含有大量硅酸盐, 被用于地基处理、淤泥处置^[10]; 另外, 钢渣具有的吸附性和碱性, 使其在污水处理中得到应用^[11]。钢渣具有修复工业重金属污染土的潜能, 但目前对钢渣固化稳定化重金属污染土的效果及固化土的环境安全、工程特性的研究成果相对缺乏, 限制了其在重金属污染土修复领域的应用。

本文以某有色金属冶炼铅锌镉污染土为研究对象, 以固化土的重金属浸出浓度为评价标准, 探究钢渣的活化工艺, 确定磷酸盐和钢渣的质量比、活化条件(干拌和湿拌)等参数, 并进一步分析磷酸盐活化钢渣固化土的环境安全及物理力学特性, 为钢渣基可持续型固化剂的应用提供技术支撑。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

污染土取自某有色金属冶炼企业的排水沟, 主要污染重金属为铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)。将土样运回实验室后风干, 并用橡胶锤破碎、过孔径 2 mm 圆孔筛后混匀, 装入聚氯乙烯密封袋备用。对污染土

的基本物理化学特性进行测试, 其中界限含水率、比重、粒径分析及击实试验参照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—1999)进行, 污染土主要物理参数见表 1。重金属 Pb、Zn 和 Cd 的浸出浓度为 23.2, 327, 9.12 mg/L, 分别接近《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的 5 倍、3 倍和 9 倍。故将重金属 Pb、Zn 和 Cd 作为主要分析污染物。

本次试验所使用转炉钢渣(BOFS), 粒径为 0~8 mm, 在 100℃~105℃烘箱中烘干并经球磨机研磨, 其中 0.045 mm 方孔筛余量小于 10%, 碱度为 2.56; 磷酸二氢钾(MKP, KH₂PO₄)为分析级。通过 MKP 对 BOFS 进行活化, 得到活化钢渣(PAB)。

1.2 试验方案与试验方法

本研究主要探究钢渣的活化工艺及磷酸盐活化钢渣固化土的环境安全及物理力学特性, 故主要分析 MKP 和 BOFS 的质量比、活化条件(干拌和湿拌)对钢渣活化效果的影响, 并进一步分析活化钢渣掺量对固化土中重金属浸出浓度和固化土强度的影响。本文的研究内容及制样方案见表 2。

钢渣活化: 取适量钢渣与预定质量的磷酸二氢钾混合, 并采用搅拌机干法拌合至混合物成分均匀, 得到干拌型固化剂。然后以固液比 1:1 向干拌型固化剂中添加蒸馏水, 再次用搅拌机法拌合得到均匀的泥浆状混合物后转移至密封聚乙烯瓶中, 并置于标准养护室(温度 20±2℃)内; 静置 2 h 后从养护室取出, 分别在 60℃、100℃条件下烘干及 20℃条件下风干; 烘干后将活化钢渣进行研磨后装入密封袋备用。试验中将钢渣与预定质量的磷酸二氢钾干拌法混合后得到干拌型固化剂也进行密封备用。

污染土固化稳定化: 取适量风干过筛后的匀质污染土加去离子水至最优含水率后; 然后将设计掺量的

表 1 污染土主要理化参数

Table 1 Physical properties of contaminated soils								
塑限 $w_p/\%$	液限 $w_l/\%$	比重 G_s	最优含水率	最大干密度	pH	粒径分布/ $\%$		
			$w_{opt}/\%$	$\rho_d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		黏粒	粉粒	砂粒
18.1	37.2	2.69	18.7	1.77	5.82	7.6	70.3	22.1

表 2 试验方案

Table 2 Test plans for BOFS activation					
试验目的	MKP 掺量	PAB 掺量	拌合、烘干方法	龄期	测试内容
MKP 最佳掺量	0, 0.25%, 0.5%, 1%, 2%, 4%, 8%	15%	湿拌, 60℃烘干	14 d	重金属浸出浓度 固化土、固化剂 pH
活化条件	2%	15%	拌合: 湿拌、干拌 烘干: 20℃, 60℃, 100℃	14 d	重金属浸出浓度
PAB 掺量对重金属固定效率的影响	2%	5%, 10%, 15%	湿拌, 20℃烘干	28 d	重金属浸出浓度
PAB 掺量对固化土强度的影响	2%	5%, 10%, 15%	湿拌、干拌, 20℃烘干	28 d	无侧限抗压强度

固化剂与湿化污染土混合,再使用搅拌机将固化剂与污染土拌合均匀后得到固化土;然后按照相应的控制干密度称取一定质量的固化土样分压入直径 50 mm、高度 100 mm 的刚性模具中静压制样;其后脱模土样置于标准养护室中养护至设计龄期(14 d 或 28 d)。

达到设计养护龄期后,无侧限抗压强度参照 ASTM D4219—08 标准进行试验。强度试验结束后立即取破碎试样内部土块进行重金属浸出浓度和土的 pH 测试。其中活钢渣和固化土的 pH 值测试参考 ASTM D 4972—01 标准进行。毒性浸出试验则参照《固体废物 浸出毒性浸出方法醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)进行。为了减小试验误差,固化稳定化土的无侧限抗压强度、重金属浸出浓度及土的 pH 试验中每组配比制作 3 个平行样,试验结果取其均值后进行分析。各试验样的养护龄期及固化剂掺量见表 2。其中 MKP 掺量为 MKP 占钢渣质量的百分比。PAB 掺量为 PAB 占污染土干重的百分比。

2 结果分析与讨论

2.1 MKP 活化对 BOFS 固定重金属效果的影响

固化土中重金属 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度随 MKP 掺量变化如图 1 所示,其中 BOFS 掺量为 15% (占污染土干重)。由图 1 可知,①只加入 MKP 时,重金属的浸出浓度随着添加量的增加而降低,但重金属浸出浓度均高于危险废物鉴别标准中的限值。可知 MKP 虽然具有稳定重金属离子的作用^[12],但由于添加量很低,单独添加 MKP 远不能满足危险废物鉴别限值。②BOFS 的单独添加(MKP/BOFS=0)降低了重金属的浸出浓度,但远不能满足危险废物鉴别限值。③BOFS 和 MKP 的复合添加时,随着 MKP 的添加量的增加,重金属浸出浓度进一步降低,当 MKP 添加量为 8% 时,重金属 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度远低于危险废物鉴别限值,可知 MKP 能够有效实现对钢渣的活化。

为了进一步定量分析 MKP 对 BOFS 的活化效果并确定最佳 MKP 掺量,定义单位质量固化剂固稳量(R_{SS}),即污染土分别和 MKP 或 PAB 充分反应后,用醋酸缓冲溶液法对固化土中的重金属进行浸提,固化土中固定重金属质量与 MKP 或 PAB 的质量比;MKP 对 BOFS 的活化效率(R_a),即 MKP 的添加对 BOFS 的 R_{SS} 的提高量。 R_{SS} 和 R_a 按下式计算:

$$R_{SS} = \frac{(C_T - C_0) \times V_L}{m_S \times C_i} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_a = \frac{(C_{PAB} - C_{MKP}) \times V_L}{m_S \times C_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中 R_{SS} 为单位固稳量(mg 重金属/kg 固化剂); C_T 、 C_0 分别为污染土修复前后重金属浸出浓度(mg/L);

V_L 为浸提液体积(mL); m_S 为污染土的质量(kg); C_i 为固化剂掺量(占污染土干重)(%); R_a 为 MKP 对 BOFS 的活化率(mg 重金属/kg 固化剂); C_{PAB} 、 C_{MKP} 分别为 PAB, MKP 修复污染土的重金属浸出浓度(mg/L)。

由图 1 可知,①随着 MKP 掺量的提高,BOFS 对重金属 Pb、Zn 的 R_a 逐渐增大。当 MKP 掺量为 0.5%~4% 时,重金属 Pb、Zn 的 R_a 逐渐增加, MKP 掺量大于 4% 时, PAB 对重金属 Pb、Zn 的 R_a 逐渐趋于稳定。②对于重金属 Cd, MKP 掺量为 2% 时, R_a 最大。MKP 掺量过高会造成重金属 Cd 的固定率的降低。③MKP 掺量为 2% 时, PAB 固化土中重金属 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度可以满足危险废物鉴别限值。综合上述分析可知, MKP 的最优掺量为 2%~4%。

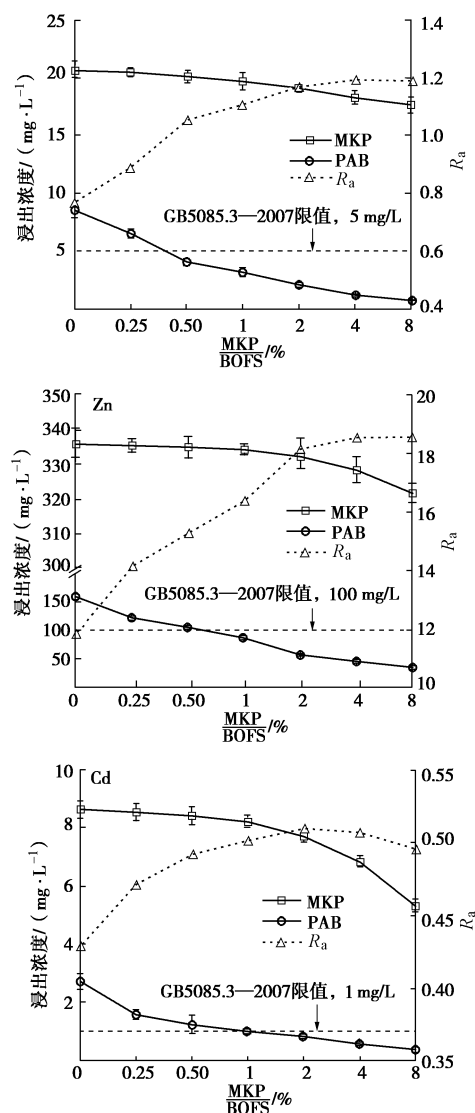


图 1 MKP/BOFS 对重金属浸出浓度的影响

Fig. 1 Concentrations of leached heavy metals of soils stabilized by MKP/BOFS with various ratios

2.2 MKP/BOFS 对活化钢渣和固化土 pH 的影响

MKP/BOFS 对固化剂及固化土酸碱度的影响如

图 2 所示。由图 2 可知：①随着 MKP 掺量的增加，PAB 和固化土的 pH 值逐渐降低。当 MKP/BOFS 为 0~8% 时，PAB 和固化土的 pH 分别为 9.76~11.62 和 9.11~10.36。PAB 的 pH 值的降低，是由于 MKP 在溶液中解离出的部分 H^+ 中和了 BOFS 中的碱性组分。② PAB 和固化土 pH 值的降低可能是造成重金属镉固定效率降低的原因，因为重金属 Cd 的氢氧化物沉淀生成最大的 pH 约为 11，比重金属 Pb 和 Zn 氢氧化物沉淀生成最大的 pH 约大 1 和 2 个单位^[13]，固化土的低 pH 值可能会带来 Cd 的氢氧化物沉淀的溶解。上述现象说明，钢渣的活化过程可以降低干钢渣及固化土的碱度，使固化土的环境可接受性更佳。

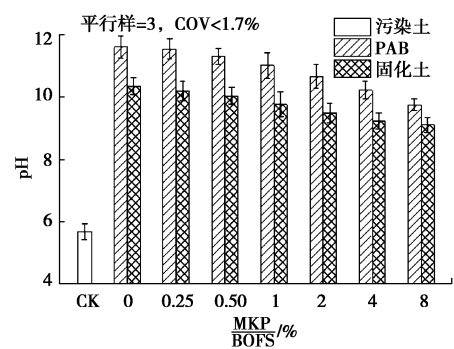


图 2 MKP/BOFS 对固化剂和固化土 pH 的影响

Fig. 2 pH change of binder and stabilized soils using MKP/BOFS with various ratios

2.3 钢渣活化方法对固化土重金属浸出浓度的影响

钢渣活化方法对固化土中重金属浸出浓度的影响如图 3 所示。由图 3 可知：①干法拌合和湿法拌合得到固化剂均能降低固化土中重金属的浸出浓度，但湿法拌合得到固化剂的固化土的重金属浸出浓度更低。②不同烘干温度下活化钢渣固化土中重金属浸出浓度基本相同，说明烘干温度对钢渣活化效果的影响不大，因此并结合固化剂的生产成本及对重金属的固化率等因素，活化工艺建议采用湿法拌合、20℃ 风干或者烘干。

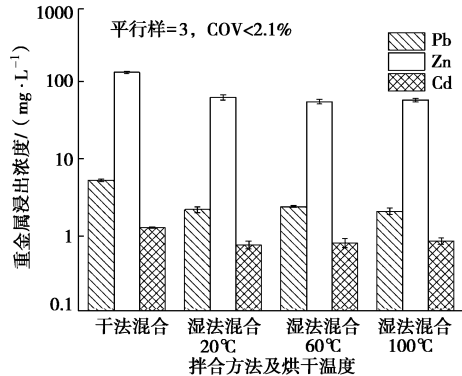


图 3 钢渣活化方法对重金属浸出浓度的影响

Fig. 3 Concentrations of leached heavy metals of soils stabilized by different mixed and dry methods

2.4 PAB 掺量对重金属浸出浓度的影响

PAB 掺量对固化土中重金属浸出浓度的影响如图 4 所示，其中 PAB 固化剂为湿法拌合、20℃ 条件下风干得到，并且 MKP/BOFS 为 2%。由图 4 可知：①随着 PAB 掺量的增加，固化土中重金属浸出浓度逐渐降低；当固化剂掺量为 5% 时，重金属 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度均超过危险废物鉴别限值。②PAB 掺量大于 10% 时，重金属 Pb、Zn、Cd 的浸出浓度低于危险废物鉴别限值。

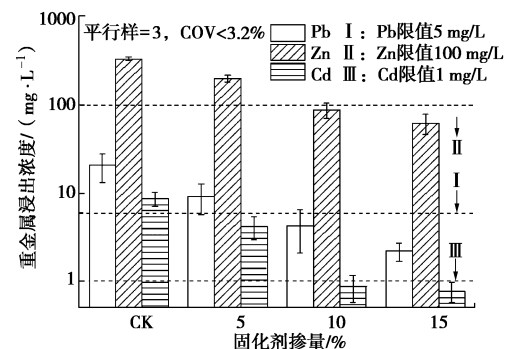


图 4 活化钢渣掺量对重金属浸出浓度的影响

Fig. 4 Concentrations of leached heavy metal of stabilized soils using various binder dosages

2.5 钢渣活化方法和掺量对固化土强度的影响

固化土的无侧限抗压强度 (q_u) 随 PAB 掺量的变化见图 5。由图 5 可知：①重塑污染土样的强度较低，其 q_u 为 83 kPa；BOFS 添加后污染土的 q_u 提高，并且随着固化剂掺量的增加污染土样 q_u 增加更加明显。②与 BOFS 固化土相比，PAB 固化土的 q_u 也随固化剂掺量的增加逐渐增加。③同等固化剂掺量条件下，2 种固化土 q_u 稍有区别。其中固化剂掺量为 5% 和 10% 时，2 种固化土 q_u 基本相同；固化剂掺量为 15% 时，PAB 固化土的 q_u 明显低于 BOFS 固化土。

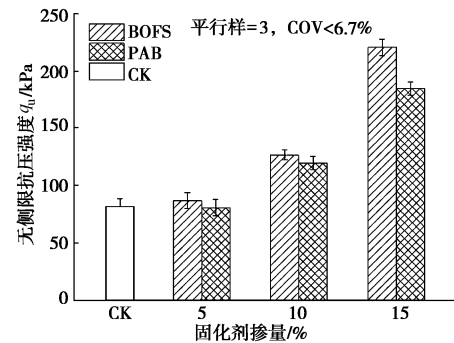


图 5 活化钢渣掺量对固化土强度的影响

Fig. 5 UCS of stabilized soils using various binder dosages

BOFS 和 PAB 固化土的强度差异说明：①BOFS 的磷酸盐活化过程中部分硅铝酸盐及碱性氧化物发生反应，降低了其与黏土矿物的反应活性，使得污染土

的强度增长相对于未活化钢渣较低。②较低固化剂掺量条件下,固化剂在污染土孔隙水中的主要生成产物用于和重金属离子反应,而参与和黏土颗粒的火山灰反应、颗粒胶结等反应过程的较少,故固化土强度较低;随着固化剂的掺量的增加,固化剂中更多的组分参与和黏土颗粒的火山灰反应、颗粒胶结等反应过程,使得 BOFS 和 PAB 固化土的强度差别逐渐增大。

3 结 论

(1)磷酸二氢钾活化可以明显改善钢渣对重金属铅锌镉的固定效果。磷酸二氢钾和钢渣质量比为2%~4%时,通过湿法拌合、20℃风干制得的活化钢渣对重金属铅锌镉的固定效果最佳。

(2)活化钢渣添加可以显著降低重金属铅锌镉浸出浓度。掺量为10%时,固化土中重金属铅锌镉浸出浓度满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的要求。

(3)活化钢渣可以提高污染土的 pH 值,增加固化土的环境可接受性。与相同掺量未活化钢渣相比,活化钢渣固化土的 pH 值低 0.8~1.5,为弱碱性土。

(4)活化钢渣的添加可以提高污染土的无侧限抗压强度,并随着固化剂的掺量的增加而增长。但与未活化钢渣相比,钢渣的活化过程会削弱固化土的强度增长,而且固化剂掺量越大削弱程度越大。

参考文献:

- [1] 刘松玉. 污染场地测试评价与处理技术[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(1): 1 - 37. (LIU Song-yu. Geotechnical investigation and remediation for industrial contaminated sites[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, **40**(1): 1 - 37. (in Chinese))
- [2] DU Y J, JIANG N J, LIU S Y, et al. Engineering properties and microstructural characteristics of cement-stabilized zinc-contaminated kaolin[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2013, **51**(3): 289 - 302.
- [3] SHARMA H D, REDDY K R. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies[M]. New York: Harper Collins Publishers, 2004.
- [4] SCRIVENER K L, KIRKPATRICK R J. Innovation in use and research on cementitious material[J]. Cement and Concrete Research, 2008, **38**(2): 128 - 136.
- [5] DU Y J, WEI M L, REDDY K R, et al. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure characterization[J]. Journal of Environmental Management, 2014, **146**: 179 - 188.
- [6] XIA W Y, FENG Y S, JIN F, et al. Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder[J]. Construction and Building Materials, 2017, **156**: 199 - 207.
- [7] 冯亚松, 夏威夷, 杜延军, 等. SPB 和 SPC 固化稳定化镍锌污染土的强度及环境特性研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, **36**(12): 3062 - 3074. (FENG Ya-song, XIA Wei-yi, DU Yan-jun, et al. Experimental study on the strength and environmental properties of Ni and Zn contaminated soil stabilized by SPB and SPC binders[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, **36**(12): 3062 - 3074. (in Chinese))
- [8] JIN F, AL-TABBAA A. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilization of lead and zinc[J]. Chemosphere, 2014, **117**: 285 - 294.
- [9] DERMATAS D, MENG X. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. Engineering Geology, 2003, **70**(3/4): 377 - 394.
- [10] SHI C J. Steel slag-its production, processing, characteristics and cementitious properties[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2004, **16**(3): 230 - 236.
- [11] SONG G, WU Y, CHEN X, et al. Adsorption performance of heavy metal ions between EAF steel slag and common mineral adsorbents[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, **52**(37-39): 7125 - 7132.
- [12] AKLIL A, MOUFLIH M, SEBTI S. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **112**(3): 183 - 190.
- [13] GLASSER F P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, **52**(2/3): 151 - 170.

(本文责编 胡海霞)