

DOI: 10.11779/CJGE2021S2050

# 干湿循环对新型钢渣基固化剂处理镍锌复合污染黏土的浸出和物理力学特性影响研究

万佳磊<sup>1</sup>, 冯亚松<sup>1,2</sup>, 李双杰<sup>1</sup>, 周实际<sup>1</sup>, 王水<sup>2</sup>, 杜延军<sup>\*1</sup>

(1. 东南大学岩土工程研究所, 江苏南京 210096; 2. 江苏省环境科学研究院, 江苏南京 210036)

**摘要:** 以新型钢渣基固化剂修复镍、锌复合污染黏土为研究对象, 通过改进干湿循环试验, 研究了干湿循环作用下固化土的浸出特性、质量损失率和无侧限抗压强度的变化规律。结果表明, 随着干湿循环次数增加, 固化土的重金属浸出浓度变化率和相对累积质量损失率均呈现先降低后增加的趋势, 最低值分别为-3.23%, -4.29%, -1.06%; 无侧限抗压强度变化率呈现先增加后降低的趋势, 最大值为27.25%; 固化土劣化的临界干湿循环次数随不同指标存在显著差别, 其中重金属浸出浓度变化率对应为6次, 而相对累积质量损失率和无侧限抗压强度变化率对应均为18次。

**关键词:** 重金属污染土; 钢渣基固化剂; 干湿循环; 浸出; 强度; 质量损失

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2021)S2-0213-04

作者简介: 万佳磊(1995—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: wanjialei@seu.edu.cn。

## Leaching, physical and mechanical characteristics of nickel-zinc-contaminated clay solidified/stabilized by a novel steel slag-based binder subjected to wetting-drying cycles

WAN Jia-lei<sup>1</sup>, FENG Ya-song<sup>1, 2</sup>, LI Shuang-jie<sup>1</sup>, ZHOU Shi-ji<sup>1</sup>, WANG Shui<sup>2</sup>, DU Yan-jun<sup>1</sup>

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China)

**Abstract:** A novel steel slag-based binder is used to solidify/stabilize the contaminated clay with nickel (Ni) and zinc (Zn). The effects of wetting-drying cycles on the mass loss rate, unconfined strength and leaching characteristics of the treated soil are studied by modified wetting-drying cycle tests. The results demonstrate that with the increase of wetting-drying cycles, the change rate of leaching concentration of heavy metals and the relative cumulative mass loss rate of the treated soil both decrease at first and then increase with the lowest values are -3.23%, -4.29% and -1.06%, respectively, while the change rate of unconfined compressive strength of the treated soil exhibits an opposite trend with the highest values is 27.25%. When the deterioration of the treated soil happens, the number of the critical wetting-drying cycles corresponding to the change rate of the leaching concentration of heavy metals is 6, while the number corresponding to the change rate of the relative cumulative mass loss and unconfined compressive strength is 18.

**Key words:** heavy metal-contaminated soil; steel slag-based binder; wetting-drying cycle; leaching; strength; mass loss

## 0 引言

随着中国环保政策的推进以及城市规划的再调整, 大量工业企业搬迁, 其遗留场地土壤中重金属严重超标, 包括镍(Ni)、锌(Zn)、铅(Pb)等。这使得土的工程特性发生变化<sup>[1]</sup>, 使其必须修复后才能用于二次开发利用。固化稳定化技术通过利用污染土和固化剂的反应, 使重金属封闭于土壤中。

常用固化剂为水泥、石灰等高碱性胶凝材料, 其制备简单、价格低廉、技术成熟, 但其仍然存在一些缺点<sup>[2]</sup>: ①不适用于高浓度重金属污染土; ②依赖于

不可再生能源。为了克服水泥基固化剂的弊端, 国内外学者研发了新型磷基固化剂和工业废渣基固化剂。Du等<sup>[3]</sup>陆续研发了KMP等新型磷基固化剂, 并成功运用于铅锌镉复合污染场地。但磷基固化剂生产也部分依赖于不可再生资源。为响应我国将在2030年前实现碳达峰、2060年实现碳中和的国策目标, 基于绿色

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1806000, 2019YFC1804000);

国家自然科学基金项目(41877248); 江苏省环保科研课题(2016031)

收稿日期: 2021-08-15

\*通信作者(E-mail: duyanjun@seu.edu.cn)

可持续修复理念,低碳型工业废渣基固化剂的研发及推广应用成为固化稳定化技术的热点。Feng 等<sup>[2]</sup>研发了一种全工业废渣固化剂(BCP),包含转炉钢渣(BOFS)、电石渣(CCR)和磷石膏(PG),其能有效修复镍锌复合污染黏土,且 BCP 固化土是一种性能优越的道路路基填料,但其在降雨-蒸发等过程引起的干湿循环作用下的长期稳定性仍需进一步评价。

国内外关于干湿循环对固化土的重金属浸出特性的评价方法,一般参考 ASTM 的干湿循环对水泥土或者固体废弃物的影响评价方法。查甫生等<sup>[4]</sup>和张雪芹<sup>[5]</sup>参考 ASTM D4843-88 研究了干湿循环对水泥和石灰固化 Pb, Zn 和 Cr 污染土长期性能的影响,发现随干湿循环次数的增加,固化土无侧限抗压强度先增大后减小,累计质量损失率增加,重金属的浸出浓度先减小后增大。冯亚松<sup>[6]</sup>提出改进措施,使重金属在土中分布更均质:①用乳胶膜、PVC 护筒和透水石将土样进行包裹,并用尼龙绳扎紧,减少重金属向浸泡液的运移量。②将干燥温度由 60℃降低至 30℃,避免水合硅酸钙的分解。

本文以新型钢渣基可持续固化剂修复南通某汽配厂搬迁遗留的电镀车间污染土为研究对象,探究干湿循环作用下其质量损失、无侧限抗压强度和重金属浸出浓度的变化规律,并分析其环境化学和工程力学特性,为该固化剂的应用及长期稳定性评价提供支撑。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

#### (1) 污染土

污染土为南通某汽配厂搬迁遗留的电镀车间原位土,主要污染重金属为 Ni、Zn,其基本物理参数测试参照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)进行,  $G_s=2.72$ ,  $w_L=37.2\%$ ,  $w_p=18.1\%$ ,  $w_{opt}=18.7\%$ ,  $\rho_{dmax}=1.68 \text{ g/cm}^3$ , pH=5.82。

Ni, Zn 全量(TC)和浸出浓度(LC)测试分别采用手持式 XRF 检测仪进行快速测试和参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)进行,结果为:镍全量  $5791\pm53 \text{ mg/L}$ , 浸出浓度  $9.03\pm0.15 \text{ mg/L}$ ; 锌全量  $4677\pm27 \text{ mg/L}$ , 浸出浓度  $8.91\pm0.21 \text{ mg/L}$ 。

#### (2) 固化剂

试验采用的 BCP 固化剂 BOFS、CCR、PG 的质量比为 6:3:1。参照《波长色散型 X 射线荧光光谱方法通则》(JY/T 016—1996)测得污染土和固化剂各组分的化学成分及含量,如表 1 所示。

### 1.2 试验方案

本文通过改进的干湿循环试验得到土样质量损失

率、无侧限抗压强度、重金属浸出浓度和重金属全量随干湿循环次数的变化规律,从而分析干湿循环对 BCP 固化土的环境土工特性的影响机理。

表 1 污染土和固化剂各组分的主要氧化物及含量

Table 1 Oxide contents of contaminated soil and binder (%)

氧化物	污染土	转炉钢渣	电石渣	磷石膏
CaO	1.93	39.59	68.02	26.13
SiO <sub>2</sub>	63.51	13.78	1.73	6.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.13	4.67	1.97	2.73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	1.67	0.43	3.34
SO <sub>3</sub>	0.57	0.72	1.79	33.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.82	15.97	0.37	—
MgO	2.17	9.53	0.22	3.57
K <sub>2</sub> O	2.43	0.29	—	1.51
烧失量, 950℃	4.89	5.03	22.56	19.32

### 1.3 试样制备

预备试验表明,BCP 固化剂掺量为 8%, 固化土干密度为  $1.596 \text{ g/cm}^3$ , 含水率为 18.7%, 养护 28 d 后, 可以满足修复目标,因此将其作为改进干湿循环试验的 BCP 固化土样, 试样直径 50 mm, 高度 100 mm。

### 1.4 测试方法

#### (1) 改进干湿循环试验

试验步骤如下:①试样准备。将养护 28 d 的固化土样用乳胶膜、PVC 护筒和透水石对土样进行包裹。②浸泡液准备。采用去离子水, pH 值为  $7.3\pm0.2$ 。③土样干燥。试验样烘干温度为 30 ℃。对照样则置于标准养护室内养护 24 h, 温度为 20 ℃, 相对湿度为 95%。④土样润湿。⑤重复②~④, 当土样累积质量损失率超过 30%或试样出现明显的裂隙、损坏时, 试验结束。⑥数据分析。试验结束后计算第  $i$  次干湿循环后土样质量损失率( $ML_i$ )、累积质量损失率( $CML_i$ )和相对质量损失率( $RCML_i$ ),

$$ML_i = \left( \frac{M_{Di} - M_0}{M_0} + \frac{M_{wi} - M_0}{M_0} \right) \times 100\% , \quad (1)$$

$$CML_i = \sum_{i=1}^n ML_i , \quad (2)$$

$$RCML_i = \sum_{i=1}^n ML_i(\text{试验}) - \sum_{i=1}^n ML_i(\text{对照}) , \quad (3)$$

式中,  $M_{Di}$ ,  $M_{wi}$  分别为干燥和润湿过程中土样干质量损失(g),  $M_0$  为土样干质量, 单位为 g。

为了进一步分析其在干湿循环作用下的环境土工参数的发展规律, 增加土样无侧限抗压强度、重金属 TC 和 LC 等参数, 并计算参数变化率,

$$RICV_{\text{参数}} = \frac{V_{\text{参数}}(\text{试验}) - V_{\text{参数}}(\text{对照})}{V_{\text{参数}}(\text{对照})} \times 100\% , \quad (4)$$

式中,  $RICV_{\text{参数}}$  为参数变化率,  $V_{\text{参数}}(\text{试验})$  和  $V_{\text{参数}}(\text{对照})$  分别为试验样和对照样对应参数值。

#### (2) 无侧限抗压强度及浸出试验

无侧限抗压强度试验参照 ASTM D4219-08 进行。

固化土重金属的 TC 和 LC, 测定方法同污染土一致。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 固化土重金属浸出浓度

由图 1, 2 可知, 随着干湿循环次数的增加: ①固化土对照样和试验样的重金属 Ni, Zn 全量变化不大, 变化率最大仅分别为 0.39% 和 0.23%。②对照样重金属 LC 逐渐降低。③试验样重金属 LC 先降低后增加。在干湿循环次数分别为 9 次和 15 次时,  $Ni_{LC}$  和  $Zn_{LC}$  最低。④重金属 LC 变化率先减小后增大。在土样经历 6 次干湿循环次数时, 重金属 Ni 和 Zn 的 LC 变化率分别达到最小值 -3.23% 和 -4.29%, 此时, 固化效果最好。因此, 以重金属 LC 变化率为固化土劣化判断依据时, 对应的干湿循环次数为 6 次。

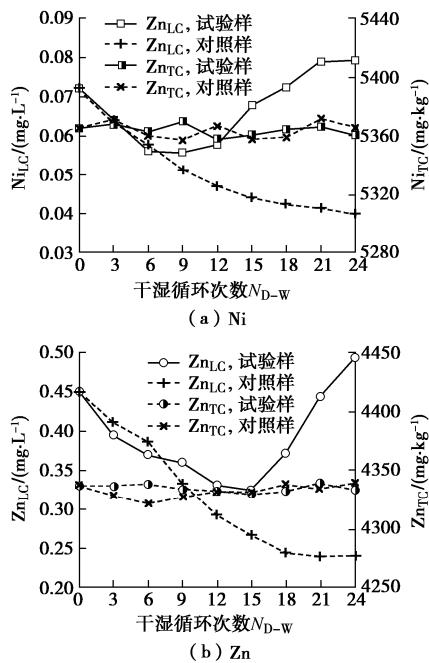
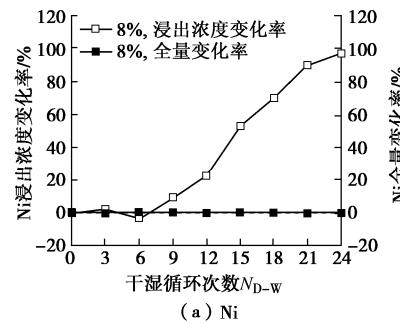


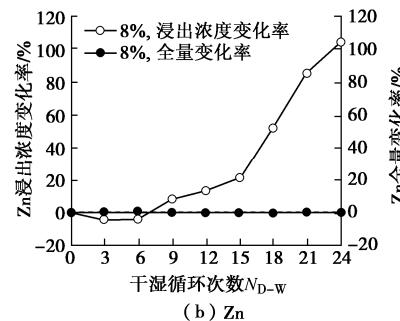
图 1 重金属浸出浓度和全量随干湿循环次数变化规律

Fig. 1 LC and TC of heavy metals under different wetting-drying cycles

干湿循环对固化土重金属浸出浓度的影响主要包括: ①干湿循环中的高温干燥条件和高含水率润湿条件促进固化土中水化硅酸钙、钙矾石及含重金属氢氧化物沉淀系列反应的进行, 进而促进重金属的稳定。②高温条件能促进  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  向镍铁双层状氢氧化物的转化, 从而稳定重金属 Ni<sup>[7]</sup>。③干湿循环引起黏粒矿物团聚体的解体, 使土体宏观裂隙增加, 导致重金属浸出浓度增加。④干湿循环引起黏土矿物的表面胶凝化, 促进黏土矿物表面吸附重金属解吸附, 导致重金属浸出浓度增加<sup>[8]</sup>。故推断在试验初期(9 次或 15 次), ①和②占主导地位, 导致重金属 LC 降低; 但随着试验继续进行, 主要影响因素为③和④, 导致重金属 LC 增加。



(a) Ni



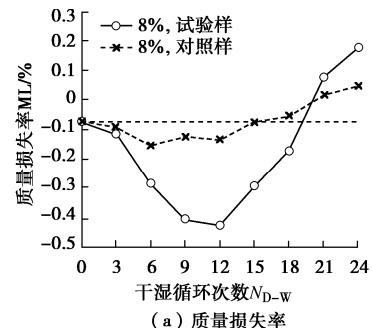
(b) Zn

图 2 重金属浸出浓度和全量变化率随干湿循环次数变化规律

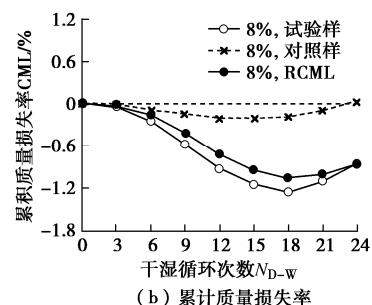
Fig. 2 Change rates of LC and TC of heavy metals under different wetting-drying cycles

### 2.2 固化土质量和无侧限抗压强度变化情况

由图 3, 4 可知, 随着干湿循环次数增加: ①固化土对照样和试验样的 ML 均先降低后增加, 且试验样 CML 和 RCML 在 18 级干湿循环时, 分别达到最低值 -1.25% 和 -1.06%。②固化土对照样  $q_u$  增加。③固化土试验样  $q_u$  先增加后降低, 变化率先增加后降低, 18 次干湿循环后, 变化率最大。因此, 以 RCML 和  $q_u$  变化率为固化土劣化判断依据, 对应的干湿循环次数为 18 次。



(a) 质量损失率



(b) 累积质量损失率

图 3 质量损失率和累积质量损失率随干湿循环次数变化规律

Fig. 3 ML and CML under different wetting-drying cycles

该现象表明: ①在试验初期, 系列反应得到加强, 生成产物包裹胶结土颗粒作用增强<sup>[1]</sup>, 土体强度提升,

对土样整体性以积极作用为主;而黏土颗粒干缩湿涨、重金属解吸附造成的结合水膜厚度增加而降低土样整体性的消极作用忽略,故在前12级循环内,固化土质量增加;在18级干湿循环内,固化土 $q_u$ 增加。②在试验后期,系列反应完全,消极作用占主导,裂隙发育,土样表层土轻微脱落,强度降低,故在12级循环后,固化土试验样的ML增加;在18级循环后,固化土试验样的 $q_u$ 降低。

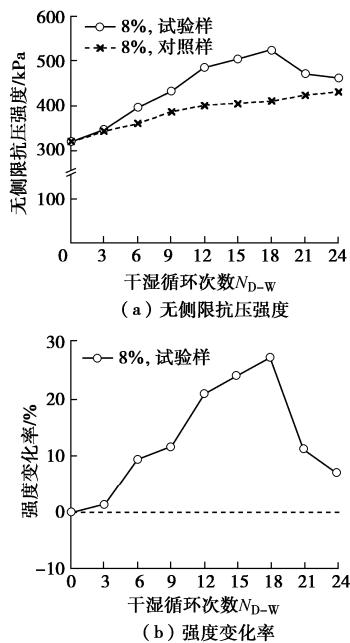


图4 无侧限抗压强度和强度变化率随干湿循环次数变化规律

Fig. 4 Change rates of  $q_u$  and strength under different wetting-drying cycles

### 3 结 论

本文研究了改进干湿循环试验下BCP固化土的重金属浸出浓度、无侧限抗压强度和相对质量损失率的响应过程,揭示了干湿循环作用下固化土的环境化学和工程力学参数变化的规律。

(1) 随着干湿循环次数的增加,其重金属Ni, Zn的浸出浓度变化率和相对累积质量损失率呈现先降低后增加的趋势,最低值分别为-3.23%, -4.29%和-1.06%;而无侧限抗压强度变化率呈现先增加后降低的趋势,最大值为27.25%。

(2) BCP固化土劣化的临界干湿循环次数随不同指标变化:重金属浸出浓度变化率对应的干湿循环次数为6次;相对累积质量损失率和无侧限抗压强度变化率对应则均为18次。

### 参考文献:

[1] 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, 2014, 51(3): 289-302.

- [2] FENG Y S, DU Y J, ZHOU A N, et al. Geoenvironmental properties of industrially contaminated site soil solidified/stabilized with a sustainable by-product-based binder[J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142778.
- [3] 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.
- [4] 查甫生, 刘晶晶, 许龙, 等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(7): 1246-1252. (ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, XU Long, et al. Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, 35(7): 1246-1252. (in Chinese))
- [5] 张雪芹. 干湿循环作用下碱渣固化重金属污染土的稳定性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017. (ZHANG Xue-qin. Research on Stability of Soda Residue Solidified/Stabilized Heavy Mental Contaminated Soils under Wetting-Drying Cycles[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. (in Chinese))
- [6] 冯亚松. 镍锌复合重金属污染黏土的固化稳定化研究——可持续固化剂研发与性能测评[D]. 南京: 东南大学, 2021. (FENG Ya-song. Solidification/Stabilization of Clay Soil Contaminated with Nickel and Zinc: Sustainable Binder Development and Performance Evaluation[D]. Nanjing: Southeast University, 2021. (in Chinese))
- [7] BASTAKOTI B P, HUANG H S, CHEN L C, et al. Block copolymer assisted synthesis of porous  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> microflowers with high surface areas as electrochemical pseudocapacitor materials[J]. Chemical Communications, 2012, 48(73): 9150.
- [8] MOHANTY S K, SAIERS J E, RYAN J N. Colloid mobilization in a fractured soil during dry-wet cycles: role of drying duration and flow path permeability[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(15): 9100-9106.

(编校: 胡海霞)