

DOI: 10.11779/CJGE2022S2033

低碳固化剂修复重金属污染黏土的水动力参数测评

冯亚松¹, 周实际², 万佳磊², 王 水¹, 杜延军^{*2}

(1. 江苏省环境科学研究院江苏省土壤与地下水污染防治工程研究中心, 江苏 南京 210036; 2. 东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 211189)

摘 要: 低碳修复剂研发与修复污染土的安全利用是推行污染场地绿色可持续修复的有效途径。以新型低碳钢渣基固化剂修复重金属镍(Ni)、锌(Zn)污染土为研究对象, 通过柱状柔性壁渗透试验, 采用溶质浸出质量比法测评了污染土修复前后的土水动力弥散系数。结果表明: 固化土样渗透液重金属浓度显著低于污染土样, 满足IV类地下水环境质量要求; 与污染土相比, 固化土的水动力弥散系数降低约2个数量级。研究成果为新型低碳钢渣基固化剂的固化稳定化效果评价及固化土作为土工材料安全性评估提供指导。

关键词: 重金属; 低碳固化剂; 固化稳定化; 水动力弥散系数; 安全再利用

中图分类号: X53; TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2022)S2-0151-04

作者简介: 冯亚松(1987—), 男, 博士, 工程师, 主要从事建设用土壤与地下水污染防治方面的科研工作。E-mail: fengyasongys@126.com。

Evaluation of hydrodynamic dispersion coefficients of nickel and zinc released from a contaminated clay solidified/stabilized by a low-carbon binder

FENG Ya-song¹, ZHOU Shi-ji², WAN Jia-lei², WANG Shui¹, DU Yan-jun²

(1. Jiangsu Province Engineering Research Center of Soil and Groundwater Pollution Prevention and Control, Jiangsu Provincial Academy of Environmental Science, Nanjing 210036, China; 2. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: A low-carbon by-products-based binder-solidified/stabilized soil was subjected to the flexible wall permeability tests to obtain the hydrodynamic dispersion parameters by periodically measuring the concentrations of nickel and zinc of the effluent. The results demonstrate that the addition of the by-products-based binder decreases the concentrations of nickel and zinc in the effluent liquid. The concentrations of heavy metals are lower than that of the original contaminated soil, and meet the requirements of IV-Grade underground water regulated by China's standard GB/T14848—2017. The hydrodynamic dispersion coefficients of nickel and zinc in the treated soil decrease by 2 order of magnitudes as compared to those of the untreated contaminated soil.

Key words: heavy metal; low-carbon binder; solidification/stabilization; hydrodynamic dispersion parameter; safe reuse

0 引 言

建设用土壤污染治理已经成为一个全球性的生态环境提升任务^[1]。固化稳定化技术具有施工成本低、工期短, 固化土体化学稳定性、工程特性优良等诸多优点, 能够更好满足场地再利用时的工程要求, 在污染土壤修复中广泛应用^[2]。固化稳定化技术普遍采用的固化剂为水泥、石灰等胶凝材料, 但该类材料存在原材料为不可再生资源、生产过程碳排放高及复杂环境下长期稳定性差等缺点^[3-4]。此外, 目前修复土壤大部分进行填埋处置, 不仅占用了大量填埋场空间, 还产生高额后期维护成本^[4]。因此, 新型修复材料、修复土壤多途径再利用方式的探索是固化稳定化技术改进的着力点。

近年, 学术界、工业界及管理部门都提出了污染

场地绿色可持续修复的理念并逐步付诸实践。东南大学岩土工程研究所杜延军教授团队成功研制了全废渣基固化剂(BCP 固化剂), 并成功应用于镍锌污染土壤修复, 彻底摆脱了固化稳定化技术对水泥的依赖, 实现了固化剂原材料零碳排放的跨越^[4]。此外, 该团队还开展了将修复污染土作为道路路基材料安全再利用的工程示范, 结果表明, 无论是在物理力学还是环境指标方面, 修复后污染土均能满足道路路基设计要求^[5-6]。然而, 固化稳定化技术不是污染物的削减技术, 所以精确评估修复土安全再利用的长期稳定性是实现

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1806000, 2019YFC1804000); 国家自然科学基金项目(41877248, 42177133); 中国博士后科学基金项目(2022M711397)

收稿日期: 2022-12-06

***通信作者** (E-mail: duyanyun@seu.edu.cn)

污染场地绿色可持续修复的重要内容。目前国际上环境部门推行的固化稳定化长期稳定性评价方法主要是基于地下水保护的评估方法。这些方法操作简便、重复性好,但试验模拟的条件与修复污染土再利用的多样暴露场景相差甚远,远不能满足修复污染土再利用长期稳定性评价需求。例如,将修复污染土作为道路路基材料安全再利用时,固化体内污染物的水动力弥散系数是精准刻画污染物的源-径-汇过程的必需参数,而目前尚无较为成熟的测评方法。

本研究以 BCP 固化剂修复重金属镍(Ni)、锌(Zn)污染土为研究对象,通过柱状柔性壁渗透试验装置,采用 Shackelford 等^[7]提出的溶质浸出质量比法获取污染土和固化土水动力弥散系数,为 BCP 固化稳定化技术的修复效果评价与固化土作为土工材料的安全利用的评估提供指导。

1 试验材料与方法

1.1 试验用污染土和固化剂

(1) 污染土

污染土取自某汽配厂搬迁遗留的电镀车间,其土性参数参照《土工试验方法标准:GB/T 50123—2019》进行测试,主要参数见表 1。

污染土的主要污染物为重金属镍(Ni)和锌(Zn),浸出浓度分别为 8.50 mg/L 和 9.27 mg/L。基于保护地下水的目的,将重金属浸出浓度与《地下水质量标准:GB/T 14848—2017》(以下简称地下水标准)中规定的 III 类、IV 类标准值进行比较。结果表明,污染土中重金属 Ni、Zn 浸出浓度分别超出 IV 类地下水标准值约 85 倍、2 倍,超出 V 类标准值约 425 倍、9 倍。

表 1 污染土主要土性参数

Table 1 Geotechnical properties of contaminated soil

G_s	$w_p/\%$	$w_L/\%$	$w_{opt}/\%$	$\rho_{dmax}/(g \cdot cm^{-3})$	粒组含量/%		
					黏粒	粉粒	砂粒
2.72	18.1	37.2	18.7	1.68	22.1	70.3	7.6

(2) 固化剂

使用的低碳固化剂由我国大量积存的工业废渣组成,包括转炉钢渣、电石渣和磷石膏,3种原材料质量比为6:3:1。固化剂原材料的物理化学特性详见文献[4]。预备试验表明,固化剂掺量为8%的固化土在养护28 d后浸出毒性满足IV地下水限值,故本研究将固化剂掺量设定为8%。同时,设置未固化污染土作为对照组。

1.2 试验方法

采用美国测试与材料协会推荐的 ASTM D5084 方法进行渗透试验,测试渗透液中重金属浓度。渗透试验渗透压、围压分别设置为 50, 55 kPa,水力梯度为 100。圆柱土样的高度和直径均为 5 cm。固化土养

护龄期为 60 d。试验设置 2 个平行样。

试验过程中定期收集出水口处渗出液,测试各个采样时间间隔内获取渗透液中污染物浓度值。采用 Shackelford 等^[7]提出的基于溶质浸出质量比(LMR_M)方法,计算土中重金属的水动力弥散系数(D_H)和阻滞因子(R_d)。LMR_M计算如下:

$$LMR_M = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta m}{M_0} = \frac{T}{R_d} - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{T}{R_d} - 1 \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d - T}{2 \sqrt{\frac{TR_d}{P_L}}} \right) + \left(\frac{T}{R_d} + 1 \right) \exp(P_L) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_d + T}{2 \sqrt{\frac{TR_d}{P_L}}} \right) \right] \quad (1)$$

式中 Δm 为 Δt 时间内,通过有限长度土柱出水口端的污染物质量(g); M_0 为土柱试样中可溶出重金属总量(g); T 和 P_L 分别为渗出液体积数和 Peclet 数,均无量纲。式(1)推导过程详见参考文献[7, 8]。由柔性壁试验中获取的渗出液体积及与之对应的重金属质量,得到 LMR_M- T 曲线,用式(1)进行拟合,得到土中重金属的水动力弥散系数(D_H)和阻滞因子(R_d)。

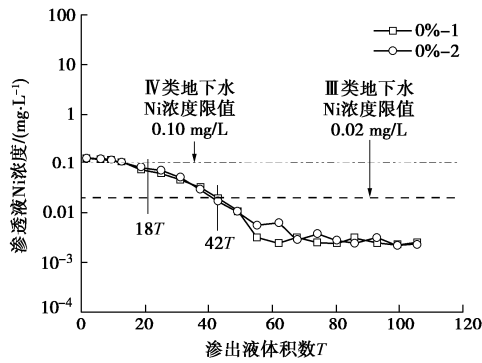
2 结果分析

2.1 渗透液重金属浓度

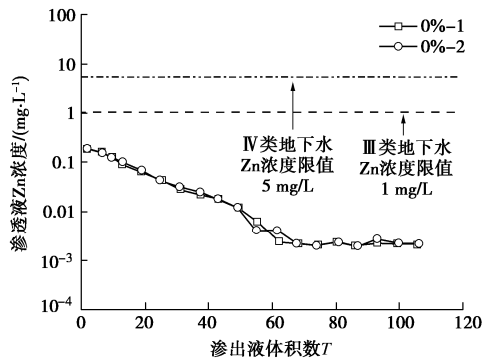
图 1 和图 2 分别为污染土和固化土样渗出液 Ni 和 Zn 浓度。图中符号“x%-y”中 x 代表固化剂掺量, y 代表平行样编号。由图 1 可知:随着 T 逐渐增大,污染土样渗透液中重金属浓度先降低,直至 T 值大于 60 后趋于稳定。当 T 分别大于 18 和 42 时,孔隙水中重金属 Ni 的浓度分别小于 IV 地下水标准(0.10 mg/L)和 III 类地下水标准(0.02 mg/L)。在整个试验过程中,孔隙水中重金属 Zn 的浓度均低于 III 类地下水标准(1 mg/L)。

由图 2 可知:与污染土样不同,由于试验时间的限制,固化土样渗透液中重金属浓度未达到化学平衡状态,故随着 T 逐渐增大,固化土样渗透液重金属 Ni 和 Zn 浓度变化轻微。但仍可发现,与污染土样渗透液中重金属浓度相比,固化土样渗透液中重金属浓度显著降低。在整个试验过程中,渗透液中重金属 Ni 和 Zn 的浓度均低于 III 类地下水标准。试验现象表明,固化土中重金属在渗透作用下向周围环境运移达到稳定状态的时间显著提高;污染土中重金属化学稳定性显著提升、运移性明显降低。究其原因:①重金属在固化土中通过系列水化反应、火山灰反应、离子交换反应及氢氧化物沉淀反应的形式被稳定于土基质中,从而土样孔隙水中的重金属浓度显著降低;②固化土中重金属的分配系数显著增加,显著减弱固相重金属向液相环境转化,因此在渗透试验中渗透液重金属数

量明显降低。



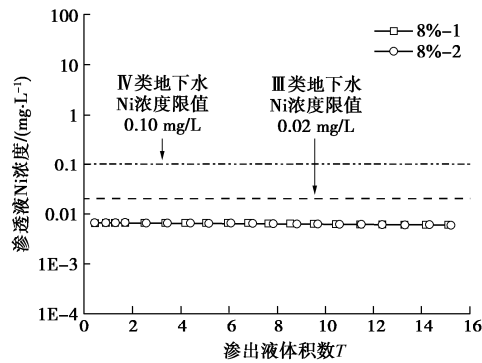
(a) 镍



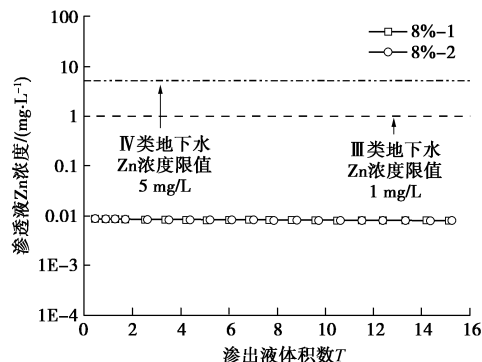
(b) 锌

图 1 污染土渗出液重金属浓度

Fig. 1 Concentrations of heavy metals of effluent leached from contaminated soil



(a) 镍



(b) 锌

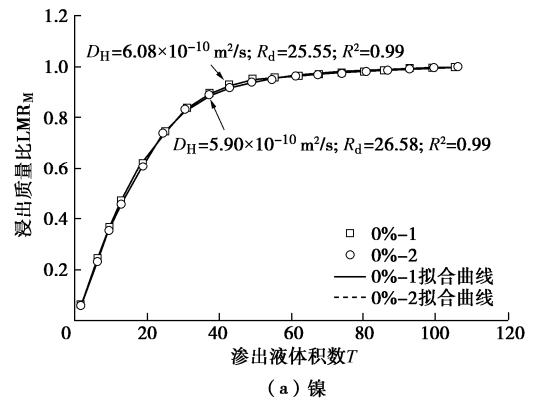
图 2 固化土渗出液重金属浓度

Fig. 2 Concentrations of heavy metals of effluent leached from solidified/stabilized soil

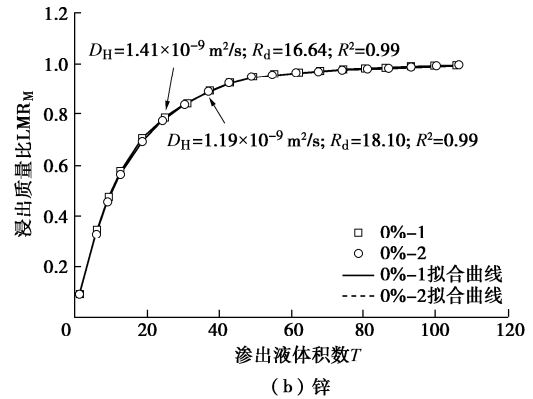
2.2 污染物水动力弥散系数和阻滞因子

根据式 (1), 利用 Origin 8.5 软件的曲线拟合功能对测试得到污染土和固化土渗透液重金属 Ni 和 Zn 浸出质量比 (LMR_M) - 渗出液体积数 (T) 关系曲线进行回归分析, 得到相应的水动力弥散系数 (D_H) 和阻滞因子 (R_d), 结果如图 3 和图 4 所示。图中符号 “x%-y” 中 x 代表固化剂掺量, y 代表平行样编号。

图 3 (a), (b) 分别为污染土渗透液重金属 Ni 和 Zn 拟合结果。由图 3 (a) 可知: 重金属 Ni 水动力弥散系数分别为 $6.08 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $5.90 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 阻滞因子分别为 25.55 和 26.58, 拟合度 (R^2) 均为 0.99。由图 3 (b) 可知: 重金属 Zn 水动力弥散系数分别为 $1.41 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 阻滞因子分别为 16.64 和 18.10, 拟合度 (R^2) 均为 0.99。



(a) 镍



(b) 锌

图 3 污染土重金属浸出质量比

Fig. 3 LMR_M of contaminated soil

图 4 (a), (b) 分别为固化土渗透液重金属 Ni 和 Zn 拟合结果。需要说明的是, 由于试验时间限制, 本试验固化土的渗出液体积数约为 15, 未能达到化学平衡, 即固化土中可浸出重金属未完全浸出 ($LMR_M < 1$)。故在对重金属 Ni 和 Zn 浸出质量比 (LMR_M) - 渗出液体积数 (T) 关系曲线进行拟合时, 将重金属的阻滞因子固定, 其值参考文献[8]中一维扩散试验获得的分配系数, 并代入式 (2):

$$R_d = 1 + \frac{\rho_d \cdot k_p}{n}, \quad (2)$$

式中, ρ_d 为土样干密度 (g/cm^3), n 为土样孔隙率, 无量纲。重金属 Ni 和 Zn 阻滞因子分别为 17703 和 16305。由拟合结果可知, 两个平行样的重金属 Ni 水动力弥散系数分别为 $5.72 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $5.20 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 拟合度 (R^2) 均为 0.99。由图 4 (b) 可知: 两个平行样重金属 Zn 对应的水动力弥散系数分别为 $9.52 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $8.02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 拟合度 (R^2) 也均为 0.99。

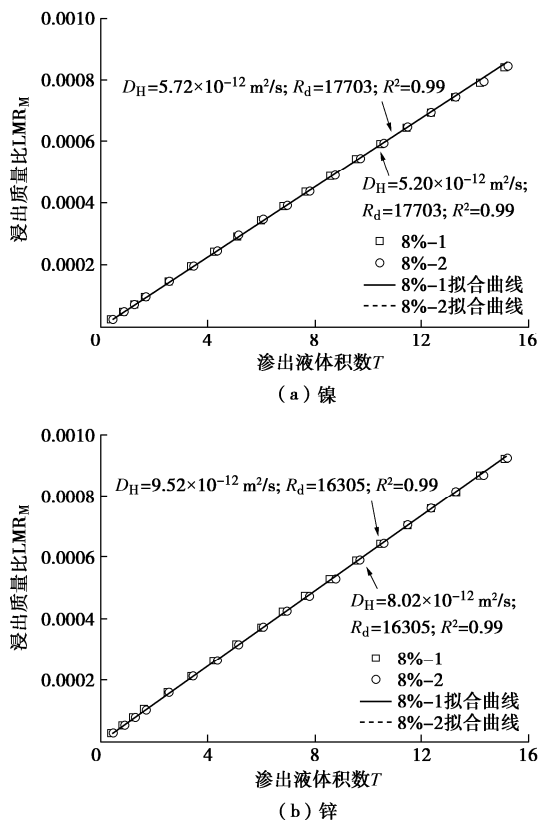


图 4 固化土中重金属运移参数拟合结果

Fig. 4 LMR_M of solidified/stabilized soil

由图 3 和图 4 中获得的水动力弥散系数对比可知, 污染土经固化剂处理后, 重金属污染物的水动力弥散系数均出现显著降低, 固化土中重金属 Ni 和 Zn 的水动力弥散系数较未固化污染土降低约 2 个数量级。

3 结 论

结合室内柔性壁试验与溶质浸出质量比法, 对比了低碳固化剂修复污染土中镍和锌的水动力弥散系数, 主要得到以下 3 点结论。

(1) 固化土渗透液重金属浓度显著低于污染土。

(2) 随着渗透时间的增加, 渗透液中重金属浓度逐渐降低。整个试验过程中固化土渗透液中重金属浓度满足 IV 类地下水标准。

(3) 经过 BCP 处理后, 污染土的水动力弥散系数降低约 2 个数量级。

参考文献:

- [1] ZHOU Y, LIU Y. China's fight against soil pollution[J]. Science, 2018, **362**(6412): 298.
- [2] SPENCE R D, SHI C J. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes[M]. Washington D C: CRC Press, 2005.
- [3] 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.
- [4] FENG Y S, DU Y J. 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.
- [5] FENG Y S, ZHOU S J, ZHOU A, et al. Reuse of a contaminated soil stabilized by a low-carbon binder as roadway subgrade material and mechanical performance evaluation[J]. Engineering Geology, 2022, **303**: 106656.
- [6] FENG Y S, ZHOU S J, ZHOU A, et al. Environmental performance of reusing a contaminated soil solidified/stabilized by a low-carbon binder as roadway subgrade material[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **375**: 134125.
- [7] SHACKELFORD C D, GLADE M J. Analytical mass leaching model for contaminated soil and soil stabilized waste[J]. Ground Water, 1997, **35**(2): 233 - 242.
- [8] 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 by Nickel and Zinc: Sustainable Binder Development and Performance Evaluation[D]. Nanjing: Southeast University, 2021. (in Chinese))

(编校: 明经平)