

固化重金属铜镉污染底泥渗透特性试验研究

邵 俐, 施倩芸, 蒙 强

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 采用固化剂对含复合重金属铜镉污染底泥进行固化处理, 对其渗透特性进行了研究。结果表明: 在渗透液 pH 相同的条件下, 重金属渗出量随着养护龄期的增加而减少; 在相同的养护龄期条件下, Cu^{2+} 在酸性条件下的渗出量大于在中性条件下的渗出量; Cd^{2+} 在 C—S—H 凝胶固化中与 HCO_3^- 作用生成难溶于酸的 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ 化合物, 使其渗出量较少。研究了不同污染物掺量对渗透系数 k 与污染物渗出总量的影响, 得到 Cu^{2+} 掺量的质量分数小于等于 0.75%, Cd^{2+} 掺量的质量分数小于等于 0.225% 时, 试样渗透系数 k 与污染物渗出总量同污染物掺量呈正相关; Cu^{2+} 掺量的质量分数大于 0.75%, Cd^{2+} 掺量的质量分数大于 0.225% 时, 其渗透系数 k 随着污染物掺量的增加反而减小。并通过扫描电镜分析了不同的污染物浓度对试样微观结构的影响, 随着重金属浓度的提高, 结构表面形成蜂窝状的重金属水化产物。

关键词: 渗透性; 重金属; 污染底泥; 固化

中图分类号: X 53 **文献标志码:** A

Experimental Study on the Permeability Property of Solidified Sludge Contaminated by Heavy Metal Cu and Cd

SHAO Li, SHI Qianyun, MENG Qiang

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The curing agent was used to solidify the sludge contaminated by heavy metal Cu^{2+} and Cd^{2+} , and its permeability property was studied. The testing results show that the amount of heavy metal in exudation fluid decreases with the increase of curing time under penetrant with the same pH value. The exudation of Cu^{2+} in acidic conditions is greater than that of neutral conditions under the same curing age. Based on the process of C—S—H gelation, $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$ which is difficultly dissolved in acidic fluid is produced by Cd^{2+} and HCO_3^- , which leads to the few exudation amount of Cd^{2+} . The effects of different amounts of heavy metals on the permeability coefficient k and the total exudation quantity of contaminants were investigated, which illustrates that the k and the total exudation concentration are positively related to the increased amount of pollutants when the mass fraction of Cu^{2+} is equal or less than 0.75% and the mass fraction of Cd^{2+} is equal or less than 0.225%. However, the k decreases with the increase of pollutant content when the mass fraction of Cu^{2+} is more than 0.75% and the mass fraction of Cd^{2+} is more than 0.225%. Besides, a scanning electron microscopy was used to analyze the

effect of different pollutant concentration on the microstructure of the sample. With the increase of heavy metal concentration, on the structure surface form honeycomb heavy metal hydration products.

Keywords: permeability; heavy metal; sludge; solidification

在工业化和城市化快速发展的背景下，工业废水、废弃物的排放，矿物质的过度利用，化学农药大量喷洒以及化肥的过度使用，导致土壤重金属污染严重。土体在污水渗流作用下，土与重金属发生物理-化学反应，使得土体结构破坏而产生变形，对土的强度、固结变形及渗透特性等都会有重要影响^[1-3]。

目前，国内外学者对重金属污染土的修复处理作了一定的研究。王志新等^[4]以上海市污水污泥为原料，加入一定比例的固化剂和矿物掺合料使之固结，测得固结体重金属离子浸出质量浓度满足国家固体废弃物排放标准。Wang等^[5]对含铜、铅、镉等重金属的污染土进行水泥固化处理，对固化后的试样进行淋滤试验，得出水泥固化污染土具有良好的抗渗性，固化后污染土的环境安全性较高。张亚灿等^[6]对水泥固化淤泥土采用柔性壁渗透仪测定渗透系数。蒋宁俊等^[7]通过淋滤试验和柔性壁土柱酸雨入渗试验研究固化铅污染土的渗透特性，结果表明，渗透系数和重金属的渗出量都与渗透时间成反比，酸雨入渗导致渗透系数的减幅发生变化。刘兆鹏等^[8]对水泥固化铅污染土在酸性条件下进行淋滤试验，确定最佳水泥掺量为18%，并对铅的有效扩散系数进行研究。查甫生等^[9]以经水泥固化后的铅和锌污染土为研究对象，着重研究固化污染土中锌、铅两种重金属离子的淋滤特性。

本文利用水泥-矿渣-生石灰作为固化剂(其中水泥、矿渣、生石灰比例选取为干土的24%，16%，6%)，固化铜、镉两种重金属污染土，研究不同养护龄期、渗透液pH以及不同污染物浓度下的固化土体的渗透特性变化规律，分析水泥、矿渣、生石灰固化重金属污染土的效果。通过扫描电镜从微观的角度对比分析了不同的污染物掺量对试样微观结构的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用污染土由室内人工配制而成。土样

取自黄浦江支流某河道中，该河道周边建有大量工厂，工业废水长期排放。土样的主要黏土成分^[10]为：二氧化硅(SiO_2)62.55%，三氧化二铝(Al_2O_3)16.24%，氧化钙(CaO)5.45%，氧化铁(Fe_2O_3)5.46%，氧化镁(MgO)3.67%，氧化钾(K_2O)2.78%，氧化钠(Na_2O)1.25%。其基本物理特性如表1所示。 w_0 为含水量， w_p 为塑限， w_L 为液限， I_p 为塑性指数， ρ_{dmax} 为最大干密度。

表 1 土的基本物理性质指标
Tab.1 Basic physical properties of soil

$w_0/\%$	$w_p/\%$	$w_L/\%$	I_p	$\rho_{dmax}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	pH
65.8	23.6	47.2	23.6	1.72	8.62

试验采用强度等级为42.5的普通硅酸盐水泥、粒化高炉矿渣微粉以及分析纯氧化钙。重金属污染物采用国药集团化学试剂有限公司生产的硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，原因是其具有较高溶解度(较强的阳离子活性)，并且有研究表明，硝酸根对水泥水化反应干扰较小^[11]。试验所采用的渗透液由质量分数为65%~68%的浓硝酸试配而成。

1.2 试验方法

1.2.1 渗透试验

首先将污染底泥进行固化处理，将湿底泥放入105℃恒温箱烘烤8h，冷却2h后取出，成为干土。再用人工锤击法将干土敲碎，用0.5mm筛子筛选出来，作为最终试验用土。取200g干土按照设计值添加固化剂，其中，水泥、矿渣、生石灰比例选取为干土的24%，16%，6%，含水率为60%。根据设计掺水量，取一定量去离子水，加入三水硝酸铜3.78g，四水硝酸镉0.82g，待充分溶解后，加入到混合均匀的固化土材料中。充分搅拌后，将试样分3层装入试模，试件尺寸为直径50mm，高100mm。试模内壁涂刷一层凡士林，放置振动台上振动至没有气泡排出为止，用土工刀刮平表面。用塑料薄膜将试样密封，并分组放入温度为20±3℃、相对湿度大于等于90%的标准养护箱中养护。养护3d后，取出脱模，再将试样

送回养护箱继续养护至指定龄期。

试验前对试样进行饱和, 饱和采用浸泡抽真空的方法, 真空状态饱和 24 h。本次渗透试验参照 ASTM-D5084-10 标准试验方法, 渗透室的围压设定为 30 kPa, 渗透压设置为 15 kPa。

本文通过渗透系数和重金属渗出量来考察固化重金属污染土的渗透特性。渗透液的 pH、养护龄期和污染物的掺量改变都会影响到固化污染土的渗透特性, 所以, 本试验将这些变量都考虑在内作了研究。试验方案中土样的 Cu^{2+} , Cd^{2+} 掺量、养护龄期和渗透液 pH 如表 2 所示。

表 2 各组试验试样参数
Tab.2 Test sample parameters of each group

分组	养护龄期/d	Cu^{2+} 掺量/%	Cd^{2+} 掺量/%	渗透液 pH
第一组	7	0.5	0.15	2.5
	7	0.5	0.15	4.5
	7	0.5	0.15	7.5
第二组	7	0.5	0.15	4.5
	14	0.5	0.15	4.5
	28	0.5	0.15	4.5
第三组	7	0.25	0.075	4.5
	7	0.50	0.150	4.5
	7	0.75	0.225	4.5
	7	0.100	0.300	4.5

1.2.2 扫描电镜试验

将养护后的固化土切割成 5 mm×5 mm×10 mm 左右的长条状, 在切割过程中尽量不破坏土的原 始结构。用手小心掰断, 将其断面作为试验研究 对象, 随后放入冷冻干燥机对其冻干并抽真空 48 h。采用 QUANTA FEG 450 扫描电子显微镜进行 SEM (scanning electron microscope) 试验。为使 SEM 图 像较为清晰, 试验前对土样进行喷金处理。

2 试验结果

2.1 渗透液 pH 对重金属渗出量的影响

由图 1 可知, 重金属 Cu^{2+} , Cd^{2+} 的渗出量随着 渗透时间的增长而减小, 在渗透时间到达 20 d 时, 渗出量趋于稳定。渗透初期(渗透第一周), Cu^{2+} 的渗出量在渗透液 pH=2.5 时大于 pH=4.5 和 pH=7.5 时。这是由于在酸性条件下, 中和反应使 更多水泥水化产物(CSH 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$)溶解, 使得

重金属 Cu^{2+} 以非稳态的状态渗出土体^[12]。此 外, 水泥水化产物本身对重金属有胶结作用, 但 在酸性条件下, 发生中和反应, 其胶结物减少, 导致重金属离子渗出量增多。渗透后期(渗透 15 d 以后), Cu^{2+} 的渗出量在渗透液 pH=4.5 时大于 pH=2.5 和 pH=7.5 时。说明在 pH=4.5 时, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 这种两氢 化合物的溶解度最高。 Cd^{2+} 电负性与 Ca^{2+} 相近, 因 此, 在 C—S—H 凝胶固化中取代 Ca^{2+} 形成相应含 镉硅酸盐结晶相和凝胶相。 Cd^{2+} 与 HCO_3^{3-} 作用生 成 $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$, 减少可交换态 Cd^{2+} 的含量, 形成 水化硅酸镉沉淀, 故 Cd^{2+} 渗出量极其细微。

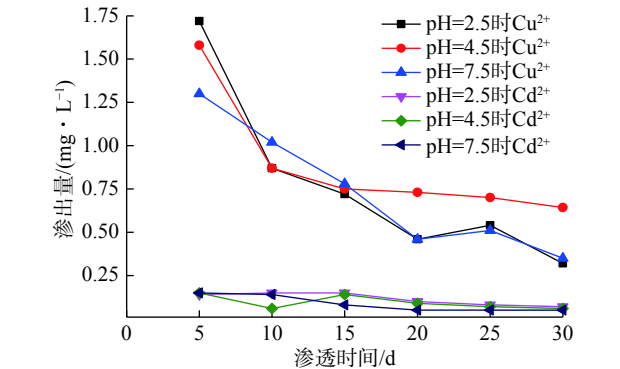


图 1 重金属渗出量与渗透时间的关系 (1)
Fig.1 Relationship between heavy metal exudates and osmotic time (1)

2.2 养护龄期对渗出量与渗透系数的影响

由图 2(见下页)可知, 在渗透初期, 重金属 Cu^{2+} 的渗出量随着渗透时间的延长而迅速减少; 随着渗透时间的延长, 滤出液中的重金属 Cu^{2+} 含量 进一步降低, 但渗透后期的降低幅度较小, 并逐 渐趋于稳定。固化重金属离子的滤出特性显著改 善, 这表明固化剂与重金属形成了难溶于酸的金 属化合物, 以及水泥水化反应产生的凝胶体对重 金属离子产生吸附作用。对比不同养护龄期下重 金属 Cu^{2+} 的渗出量可知, 在渗透初期, 龄期为 28 d 的试样中 Cu^{2+} 渗出量要低于龄期为 7 d 和 14 d 的渗 出量。随着渗透时间的延长, 在渗透 10 d 以后龄 期为 7 d 的 Cu^{2+} 的渗出量远高于养护 14 d, 28 d 的渗出量, 这是因为随着养护龄期的增长, 水泥 带来的水化、硬凝反应不断发展, 水化产物不断 形成, 进而带来的胶结包裹作用、吸附作用以及 沉淀作用等使得重金属离子被有效固化稳定下 来。重金属 Cd^{2+} 的渗出量在不同龄期下都极其微 少, 这是由于固化剂与重金属 Cd^{2+} 形成了难溶于 酸的水化硅酸镉沉淀。

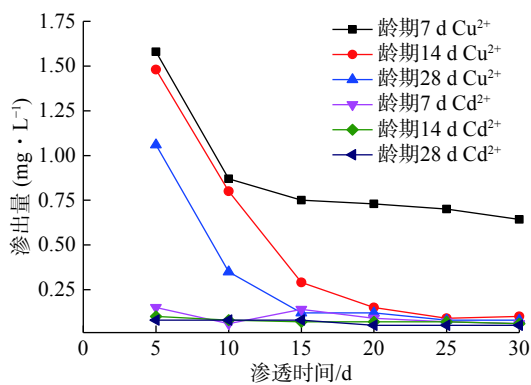


图2 重金属渗出量与渗透时间的关系(2)
Fig.2 Relationship between heavy metal exudates and osmotic time (2)

由图3可知,试样的渗透系数 k 随着养护龄期的增长而减小,这不仅说明试样的强度会随着水泥水化反应的进行而提高,而且水泥土的抗渗性能也会随着水泥水化的持续进行而提高,即随着水泥水化的进行,水泥土材料内部骨架体系会变得更加稳定和牢固,其内部的微观体系也会变得更加致密和充实^[13]。从图3可知,无论龄期为多久,试样的渗透系数都是在渗透前期下降幅度较大,渗透后期逐渐减小,经渗透15 d后趋于稳定。已知水泥凝结硬化前期水化反应快速进行,凝结硬化后期由于水泥已经完成了大部分的水化作用,所以,水化作用还会继续进行,但水化反应较为缓慢,水泥水化作用的过程很好地说明了试样渗透系数 k 随龄期增长先快速减小后缓慢减小的规律。

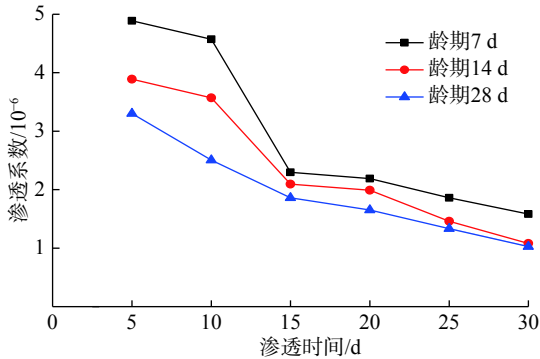


图3 渗透系数与渗透时间的关系(1)
Fig.3 Relationship between the permeability coefficient and osmotic time (1)

2.3 污染物掺量对渗出量和渗透系数的影响

由图4可知,在 Cu^{2+} 掺量为0.25%~0.75%, Cd^{2+} 掺量为0.075%~0.225%时试样渗透系数 k 随着污染物掺量的增加而增大,在 Cu^{2+} 掺量超过

0.75%, Cd^{2+} 掺量超过0.225%时,试样渗透系数 k 反而有所下降。已有专家研究得出,重金属离子的存在不利于胶结反应的发生,阻碍了水化反应的程度和速率。所以,当重金属掺量增大时,用以填充土样孔隙的水化产物、胶结物会随之减少,在渗透压作用下,试样的渗透系数固然增大。但是,过高掺量的 Cu^{2+} 这种阻碍效果就会减小,因此,在 Cu^{2+} 掺量为1%时,随着水泥的水化反应的加快,水泥土内部形成了更为稳定致密的结构体系,结果导致其渗透系数 k 反而减小。

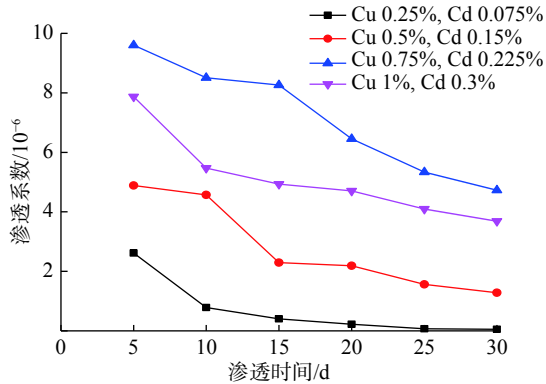


图4 渗透系数与渗透时间的关系(2)
Fig.4 Relationship between the permeability coefficient and osmotic time (2)

从图5中的曲线变化规律可知,渗滤液中 Cu^{2+} 含量同固化污染土受污染程度呈正相关,土体受 Cu^{2+} , Cd^{2+} 污染越严重,其渗滤液中 Cu^{2+} 含量越多,滤出毒性越强。在15 d时,试样的污染物渗出量基本达到稳定。另外,从滤出毒性增长幅度来看(图6), Cu^{2+} 掺量从0.25%增多至1%,每增加0.25%,滤出液中 Cu^{2+} 含量增加为原含量的100%,20%,20%。浸出液中 Cu^{2+} 含量随着污染土中 Cu^{2+} 含量的增加呈先快速后缓慢的增长规律。而重金属 Cd^{2+} 的渗出量远低于 Cu^{2+} ,固化效果明显。

本试验选用水泥、生石灰和矿渣做复合固化剂,在酸性和中性渗透条件下,对 Cu^{2+} , Cd^{2+} 这2种有毒重金属的最大渗出量采用GB 5085.3-2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》^[14]进行评价。结果表明, Cu^{2+} 最大渗出量为2.466 mg/L,低于浸出限值100 mg/L, Cd^{2+} 最大渗出量为0.15 mg/L,低于浸出限值1 mg/L,固化起到了无害化处理的效果。

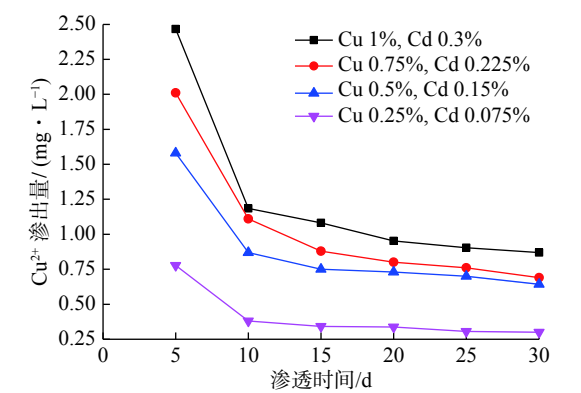


图5 渗出量与渗透时间的关系
Fig.5 Relationship between the exudation and osmotic time

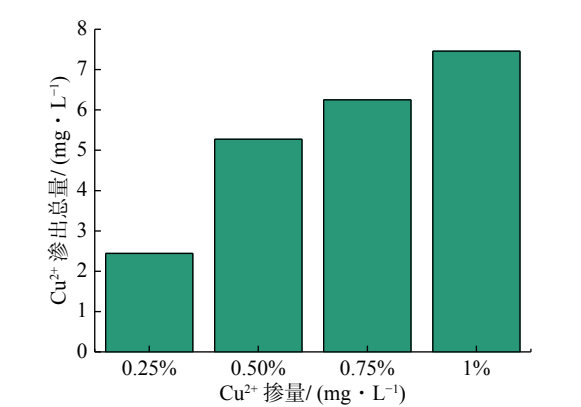


图6 Cu²⁺渗出总量与掺量的关系
Fig.6 Relationship between the total exudation of Cu²⁺ and amount of Cu²⁺

2.4 重金属掺量对固化土微观结构的影响

从图7(a)中可以看到, 养护7 d后, 未添加Cu²⁺, Cd²⁺的试样表面产生了絮状和针状物质, 参照文献[15]中水泥主要水化产物微观形态照片以及理论反应的可能产物可知是CSH和钙矾石AFt。由于CSH和AFt是水泥中活性火山灰质水化反应的产物, 故可说明在不含Cu²⁺, Cd²⁺的情况下, 水泥-矿渣-生石灰固化土的水化反应和火山灰反应均可充分进行。随着Cu²⁺, Cd²⁺的加入(图7(b)), 试样表面出现各种大大小小的孔洞, 形成了蜂窝状的结构, 使得试样的整体结构发生了改变, 这说明污染物的加入影响了水泥的水化反应和试样的内部结构, 降低了固化土的强度。当Cu²⁺, Cd²⁺的掺量为Cu 0.75%, Cd 0.225%时, 如图7(c)所示, 试样表面重新出现絮状物质, 说明被抑制的水化反应重新开始进行。另外, 试样表面附着了颗粒状物质, 与图7(b)相比, 该物质未粘结成大片。

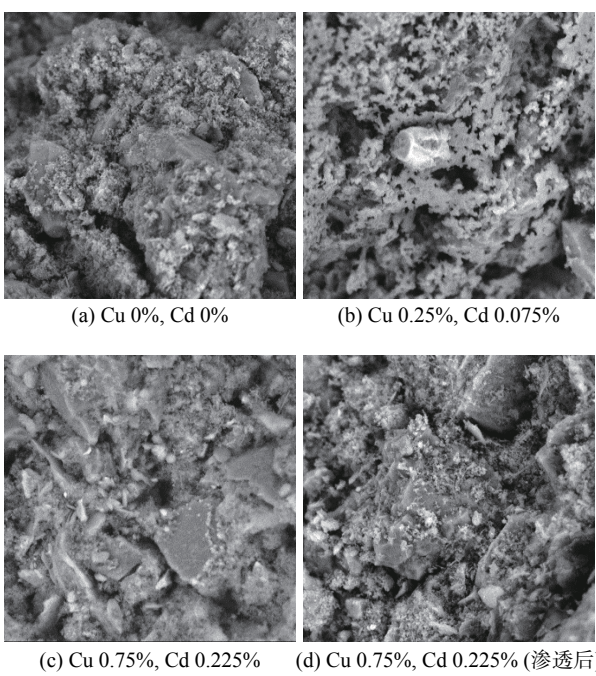


图7 不同掺量铜-镉试样扫描电镜图
Fig.7 SEM diagram of samples with different amount of copper-cadmium

对比渗透前后试样的微观结构图7(c)和图7(d)可以发现, 渗透后试样表面只出现了少量的絮状和针状物质, 并未出现颗粒状的复合重金属水化产物, 这说明在酸性条件下重金属与固化剂之间发生的物理化学反应得到了抑制, 重金属离子随着渗透液以游离态的形式渗出, 试样中存在的碱性物质与渗透液发生中和反应后, 剩余的水泥继续发生水化反应。

3 结 论

- a. 污染物的渗出量有以下规律: 在相同的渗透液pH情况下, 污染物的渗出量随着养护时间的增长而减小。在相同的养护龄期下, 重金属Cu²⁺在酸性条件下的渗出量大于在中性条件下的渗出量。对比不同的污染物掺量, 随着污染物浓度的提高, 渗出液中Cu²⁺的渗出量也相应增加。重金属Cd²⁺与固化剂形成了难溶于酸的水化硅酸镉沉淀, 渗出液中含量极其微少。
- b. 试样的渗透系数有以下规律: 试样的渗透系数k随着养护龄期的增长而减小, 随着渗透的进行先快速减小后缓慢减小, 于15 d后趋于稳定。污染物掺量越少时, 固化重金属污染土的渗透系数越小。而当Cu²⁺的掺量最高达1%, Cd²⁺的

掺量达 0.3% 时, 其渗透系数反而减小。

c. 通过微观结构分析可知, 重金属 Cu^{2+} , Cd^{2+} 与固化剂发生物理化学反应, 在试样表面形成蜂窝状的重金属水化产物。从试样表面附着少量的絮状物可知, 渗透后的试样中仍存在未发生水化反应的活性物质。

参考文献:

- [1] 张志红, 李红艳, 师玉敏. 重金属 Cu^{2+} 污染土渗透特性试验及微观结构分析[J]. 土木工程学报, 2014, 47(12): 122–129.
- [2] 高宜涛. 重金属对水泥固化污染土工程性质影响的试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [3] MALLIOU O, KATSIOTI M, GEORGIADIS A, et al. Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(1): 55–61.
- [4] 王志新, 孙家瑛. 城市污水污泥固结体重金属浸出毒性及路用性能研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(12): 86–89.
- [5] WANG F, WANG H L, AL-TABBAA A. Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 144–151.
- [6] 张亚灿, 赵仲辉, 胡孝彭, 等. 固化淤泥渗透性的微观分析[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(7): 243–247.
- [7] 蒋宁俊, 杜延军, 刘松玉, 等. 酸雨入渗对水泥固化铅污染土淋滤特性的影响研究[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(4): 739–744.
- [8] 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.
- [9] 查甫生, 郝爱玲, 许龙, 等. 水泥固化重金属污染土的淋滤特性试验研究[J]. 工业建筑, 2014, 44(1): 65–70.
- [10] 雄厚金, 林天健, 李宁. 岩土工程化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [11] CUISINIER O, LE BORGNE T, DENELEE D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement[J]. Engineering Geology, 2011, 117(3/4): 229–235.
- [12] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review[J]. Waste Management, 2007, 28(1): 215–225.
- [13] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C R. Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(2): 238–243.
- [14] 国家环境保护总局. GB 5085.3-2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- [15] BENSTED J, BARNES P. Structure and performance of cements[M]. 2nd ed. London, U K: Taylor & Francis, 2008.

(编辑: 石 瑛)