

污染土壤的固化/稳定化处理技术研究进展^①

张长波, 罗启仕*, 付融冰, 李小平, 李青青, 刘 芳

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘 要: 固化/稳定化技术具有快速、有效、经济等特点, 广泛应用于各类危险废物的处理, 但土壤方面的应用还比较匮乏。本文介绍了近年来污染土壤固化/稳定化研究和应用的现状, 概括了从实验室研究、现场试验到处理工程的流程, 重点对常见固化系统、主要影响因素、处理效果评价、固化机理研究和修复工程的实施等方面的研究进展加以总结, 并对其发展趋势加以展望。

关键词: 固化/稳定化; 污染土壤; 影响因素; 效果评价; 修复工程

中图分类号: X53

固化/稳定化 (solidification/stabilization, S/S) 是比较成熟的废物处置技术, 经过几十年的研究, 已成功应用于放射性废物、底泥和工业污泥的无害化和资源化。与其他技术相比, 该技术具有处理时间短、适用范围较广等优势^[1], 因此美国环保局曾将固化/稳定化技术称为处理有毒有害废物的最佳技术^[2]。

美英等国家率先开展了污染土壤的固化/稳定化研究, 并制订了相应的技术导则^[3]。在美国, 已有 180 个超级基金项目涉及污染土壤的固化/稳定化研究^[4]。与发达国家相比, 我国的污染土壤固化/稳定化研究比较滞后, 大型的处置工程相对缺乏。

1 污染土壤固化/稳定化的概念

固化/稳定化技术是将污染土壤与能聚结成固体的黏结剂混合, 从而将污染物捕获或固定在固体结构中的技术。虽然固化和稳定化这两个专业术语常结合使用, 但是它们具有不同的含义。固化技术中污染土壤与黏结剂之间可以不发生化学反应, 只是机械地将污染物固封在结构完整的固态产物 (固化体) 中, 隔离污染土壤与外界环境的联系, 从而达到控制污染物迁移的目的; 稳定化是指将污染物转化为不易溶解、迁移能力或毒性更小的形式来实现其无害化降低对生态系统危害性的风险^[5-6]。固化产物可以方便地进行运输, 而无需任何辅助容器; 而稳定化不一定改变污染土壤的物理性状。对重金属污染土壤而言, 固化/稳定化技术并没有减少污染物的总量, 因此, 在环境条件

变化时, 污染物可能被重新活化。为了达到更好的处理效果, 通常把两种技术联合使用, 例如在固化技术实施之前常要进行污染物的稳定化^[7]。本文中的固化/稳定化技术主要是指以化学或物理稳定化为基础的固化技术。

在固化/稳定化技术中, 常用到几个相互关联而有所区别的概念。能在物理、化学作用下, 从具有流动性的浆体变成坚固的石状体, 并能胶结其它物料的物料统称为胶凝材料。胶凝材料分为无机和有机两大类。按照硬化条件无机胶凝材料可分为水硬性和非水硬性两种, 其中水泥是最常用的无机水硬性胶凝材料。添加剂与水混合不发生硬化, 主要通过吸附或改变污染物的化学性质起到稳定污染物的作用。黏结剂由一种或几种胶凝材料组成, 也可以含有添加剂, 因此黏结剂可以理解为胶凝材料和添加剂的组合物^[8]。由于常用于废物的固化处理, 黏结剂也常被称作固化剂。

2 常用的固化/稳定化系统

常用的胶凝材料可以分为以下 4 类: ①无机粘结物质, 如水泥、石灰等; ②有机粘结剂, 如沥青等热塑性材料; ③热硬化有机聚合物, 如尿素、酚醛塑料和环氧化物等; ④玻璃质物质。由于技术和费用等方面的原因, 水泥和石灰等无机材料为基料的固化/稳定化应用最为广泛。

水泥或石灰为基础的固化/稳定化技术可以通过以下几种机制稳定污染物: 在添加剂表面发生物理吸

^①基金项目: 上海市科委世博科技专项课题 (06dz05810) 资助。

* 通讯作者 (qsluo99@yahoo.com.cn)

作者简介: 张长波 (1979—), 男, 山东聊城人, 硕士, 助理工程师, 主要从事污染土壤修复方面的研究。E-mail: cbzhang2007@yahoo.com.cn

附;与添加剂中的离子形成沉淀或络合物;污染物被新形成的晶体或聚合物所包被,减小了与周围环境的接触界面^[9]。

2.1 以水泥为基料的固化/稳定化系统

水泥是由石灰石和黏土在水泥窖中高温加热而成的,其主要成分为硅酸三钙和硅酸二钙。水泥是水硬性胶凝材料,加水后能发生水化反应,逐渐凝结和硬化^[10]。水泥中的硅酸盐阴离子是以孤立的四面体存在,水化时逐渐连接成二聚物以及多聚物——水化硅酸钙(CSH),同时产生氢氧化钙。CSH是一种由不同聚合度的水化物所组成的固体凝胶,是水泥凝结作用的最主要物质,也可以对污染物进行物理包封、吸附或化学键合等作用,是污染物稳定化的根本保证。另外,水化反应能够显著提高系统的pH,有利于重金属转化为溶解度较低的氢氧化物或碳酸盐。

水泥固化有着独特的优势:固化体的组织比较紧实,耐压性好;材料易得、成本低;技术成熟,操作处理比较简单;可以处理多种污染物,处理过程所需时间较短。但这种方法也有一定的局限性:水泥的加入通常会导致固化体体积的增加,尤其是水泥/飞灰共同使用时,体积膨胀效应更加明显^[11],导致填埋处理占用更多宝贵的土地,增加填埋费用;有些污染物影响水泥的水化过程,通常要加入相应的物质来屏蔽这种作用。

2.2 以石灰为基料的固化/稳定化系统

石灰是一种非水硬性胶凝材料,其中的Ca能够与土壤中的硅酸盐形成水化硅酸钙,起到固定/稳定污染物的作用。与水泥相似,以石灰为基料的固化/稳定化系统也能够提供较高的pH,但是石灰的强碱性并不利于两性元素的固化和稳定^[12]。另外,该系统的固化产品具有多孔性,有利于污染物质的浸出,且抗压强度和抗浸泡性能不佳,因而较少单独使用。石灰可以激活火山灰类物质中的活性成分产生粘结性物质,对污染物进行物理和化学稳定,因此石灰通常与火山灰类物质共用。

3 土壤固化/稳定化的影响因素

水泥和石灰的水化作用是其凝固和硬化的必要条件,因此影响水化反应的因素都会影响污染土壤固化/稳定化的效果。主要可以分为以下几类:

3.1 污染土壤的理化性质

3.1.1 土壤pH特征 水泥或石灰为基料的系统在凝结及硬化阶段都需要碱性环境($\text{pH}>10$)^[13]。另外,介质的碱性特征有利于重金属的沉淀反应,对重金属固化的长期稳定性起到了十分重要的作用^[14]。为了保

证碱性环境,固化前需要添加相应的碱性物质(如石灰、粉煤灰等),而土壤pH特征将关系到碱性物质的用量。

3.1.2 土壤物质组成 与其它污染介质相似,土壤中的Mn、Zn、Cu和Pb的可溶性盐类会延长水泥的凝固时间并大大降低其物理强度^[15-16]。6价Cr能够与水泥中的Ca发生反应形成 CaCrO_4 ,从而抑制水泥的水化过程^[17]。硫酸盐可以与水泥反应生成“水泥杆菌”,这种晶体较强的体积膨胀会使混凝土受到破坏^[18];硝酸盐、硫酸盐也会强烈地影响水泥固化体的水化和硬化^[19]。

有机污染物会抑制水泥的凝固和硬化,影响固化体中晶体结构的形成;由于极性的差异,有机污染物不易与无机固化剂发生反应,因此在无机材料固化体中的稳定性不高,通常需要添加有机改性石灰和黏土等物质来屏蔽这些影响^[20-21]。

3.2 固化/稳定化工艺

胶凝材料和添加剂品种与用量、水分含量、混合工艺和养护条件等因素均对固化体的性能有很大的影响。

3.2.1 胶凝材料和添加剂品种与用量 不同的污染物需要选择不同的胶凝材料,如对As而言,石灰比水泥更加有效^[22]。添加剂是实现污染物稳定化的重要保证,根据作用不同分为金属稳定剂、有机污染物吸附剂和过程辅助剂等3类。金属稳定剂可以通过物理吸附、控制介质的pH和氧化还原电位、与污染物形成沉淀或络合物等方式实现污染物稳定化,常用的有可溶性碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫化物、氧化还原剂、络合剂、黏土矿物以及火山灰类物质;有机吸附剂主要通过物理吸附作用限制污染物的迁移,屏蔽它们对胶凝材料水化的不利影响,如活性碳、有机改性石灰和黏土、表面活性剂^[23];促凝剂、减水剂和膨松剂等过程辅助剂可以改善胶凝材料的水化和凝硬过程,优化固化体的物理特性。

氧化剂和还原剂多用于处理变价金属。在As污染土壤固化之前常先用 H_2O_2 等进行氧化处理,使其从3价转化为5价,水泥和石灰固化,产生Ca或Fe的砷酸盐及亚砷酸盐^[24-26]。而Cr在固化前常加入还原物质使其从6价转化成3价^[27-28]。在氧化或还原条件下,非毒性有机物可能变为有毒物质,因此要针对不同的污染物类型科学设置处理过程。

火山灰物质本身不能发生凝硬反应,但有水时可被碱性物质激活^[29-30]。水泥和火山灰物质联合使用是一种理想的固化模式。水泥水化产生的氢氧化钙激活火山灰类物质的活性氧化硅生成CSH,CSH不仅能够堵塞水泥固化遗留的空隙增加固化体的致密度,还

能对污染物起到稳定作用。与水泥单独使用不同的是 CSH 生成反应不易受到其它物质的影响^[31]。固化技术发展起来以后,火山灰类物质通常作为水泥或石灰的添加剂,实现了废物的资源化利用。高炉渣能够还原 6 价 Cr, 广泛应用于 Cr 污染介质的固化/稳定化^[32]。

固化剂用量对重金属污染土壤的固化效果是十分重要的。氢氧化物是固化体中重金属的重要存在形式,它们的溶解度受到介质 pH 的影响,即在碱性的某个 pH 值具有最小的溶解度,当 pH 升高或降低时其溶解度就增大。固化剂常具有较强碱性,会强烈影响固化体的 pH, 因此加入量太大会对重金属的稳定效果产生负面影响^[33]。

3.2.2 水分含量 水是水化反应的物质基础,但过量的水会阻碍固化过程^[29]。另外,水化反应后剩余水分会逐渐蒸发造成固化体毛细孔道增多,增加固化体的渗透性以及污染物的移动性,不利于污染物的稳定,且固化体密度和强度会有所降低。为保证水泥进行正常的水化反应,水与水泥的比值一般维持在 0.25^[34]。

3.2.3 混合均匀程度 混匀是固化/稳定化过程中至关重要的步骤,目的是保证固化剂和污染物之间的紧密接触,有时要借助相应的仪器设备。在大多数情况下,混合程度是用肉眼判断的,因此试验结果在一定程度上受到主观经验的影响。

3.2.4 养护条件 混合处理后的两周时间是硬化和结构形成的重要阶段,该阶段的养护条件直接关系到固化体的结构孔隙和密实程度,影响到污染物的浸出效应,因此对固化/稳定化效果至关重要。

随着温度升高水泥的水化反应加速。Janusa 等^[35]发现养护温度对水泥固化体硝酸铅的浸出效应具有显著的影响。较低的养护温度不利于污染物的固化/稳定,表现为污染物的浸出效应明显升高。水泥在发生水化反应时会产生热量,影响到固化系统的温度,在大批量现场处理时,这一特征必须要引起足够的重视。在养护初期,冻融交替会对固化系统产生很大的影响^[12], 应该尽量避免。

水化反应也具有动力学特征,甚至能够持续很多年。随着水化反应的进行,固化体强度和其它性能也呈现时间依赖性^[15], 因此较长的养护时间是十分必要的。为了保证固化体的结构完整性增加污染物固定的程度,一般应该采取 28 天以上的养护时间。

如前文所述,固化/稳定化技术可以处理重金属、有机污染物和放射性废物,但在添加剂种类和前处理措施等方面略有不同。多种重金属都会抑制水泥的水化过程,因此固化前往往需要添加稳定剂或进行氧化还原处理,使污染物以毒性更小、稳定性更高的状态

存在,有时也可添加吸附剂来增加污染物与基质之间的物理和化学吸附。若土壤同时受到 As 和 Cr 的污染,要合理设计氧化还原流程,分步实施,使 As 得到氧化 Cr 得到还原,解决两者之间的矛盾。有机污染物也会抑制水泥的水化反应,但通常能通过添加活性炭或改性石灰等措施来掩蔽这种作用,同时实现物理吸附。水泥固化通常只用于处理低放或中放废物,且处理过程中还需要采取相应措施来防止工作人员受到放射性危害。

4 固化/稳定化处理流程

在对污染土壤进行修复工程前首先要进行可行性评价。可处理性研究是可行性评价的核心部分,是固化/稳定化修复技术中的一个重要阶段,该过程能确定固化特定污染土壤的最佳固化剂。它通常包括两个阶段:实验室研究和污染场地现场试验。

4.1 实验室研究

实验室研究是在恒定的温度和湿度环境条件下进行前处理和固化剂选择的小批量试验,用以指导现场试验和处置工程的实施。

4.1.1 污染样品采集 为了全面了解研究区的土壤污染状况和机械特性等性质,需要采集足够数量的土壤样本。场地历年的使用状况资料对掌握其污染类型和范围是十分重要的。值得注意的是,当采集挥发性有机物污染土壤样品时,要尽量减少这些物质的损失或变化。也有研究者根据污染土壤的特征,利用模拟土壤进行实验室固化试验^[36], 这种方法可能会导致模拟土壤与现场土壤的差异,给污染场地土壤修复工程带来困难。

4.1.2 土壤物理化学性质的分析 一般而言,土壤酸碱度、含水量、机械组成、污染物质种类和含量是主要指标。在分析结果的基础上确定主要关注的土壤污染物质种类,为后续处理确立目标污染物。

4.1.3 修复工艺 根据目标污染物性质,确定样品前处理过程。设置多种胶凝材料和添加剂的批量试验,根据评价指标来确定最佳组合。由于影响因素太多,为了抓住最主要因素简化试验过程,目前的大多数实验研究通常采用恒定的水分添加量,固定的混合手段、养护温度和养护时间。

4.1.4 固化/稳定化效果的评价 判断一种固化/稳定化方法对污染土壤是否有效,主要可以从固化体的物理性质和对污染物质浸出的阻力两个方面加以评价^[37]。

为了进行资源化利用,通常把固化体作为路基或要求不高的建筑材料,因此要关注固化体的抗压强度、

抗冲击性、抗浸泡性和抗冻融性等物理性质^[38]。研究人员发现固化体抗压强度与其它指标具有良好的相关性^[30], 可以作为污染物固化程度的主要指标。

为了评价固化体对污染物的固定/稳定效果, 通常要考察污染物释放的能力, 即污染物的浸出效应^[39-40]。固化体性质、颗粒物大小、溶液性质和接触时间等因素都会影响浸提效果^[41]。按照不同的浸提液更新体制(连续投加或间歇投加)、实验样品的体量(整块样品或细碎样品)和实验液的化学性质(酸、碱性或中性)可以对浸出效应试验进行分类。TCLP方法是美国环保局指定的重金属释放效应评价方法, 应用最为广泛。我国在1997年颁布了《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》和《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》, 后来逐渐加以完善, 于2007年颁布了醋酸缓冲溶液法和硫酸硝酸法。TCLP及其相关方法需要将样品破碎成小颗粒, 这与实际的处置环境条件不能吻合。为了更加符合实际的填埋场景, 施惠生等^[40]设计了固化体表面浸出毒性试验。为了适应多变的环境条件, 固化体必须具有较强的酸碱耐受能力, 因此, 十分有必要考察固化体在多种pH下的浸出效应, 即pH值相关性试验^[42]。各个国家都对浸出液中各种污染物浓度加以限定, 该限值可以作为划分危险废物的标准, 也可以作为判定固化/稳定化处理是否有效的尺度。我国于1996年颁布了《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》, 在之后的几年内对其进行了修改, 并于2007年颁布了新的标准。

有些水泥的水化反应可以持续相当长的时间, 因此只养护很短一段时间就评价其稳定性未免有失偏颇, 因此十分有必要对固化体的长期稳定性进行评价, 遗憾的是这方面的研究还不是十分丰富^[43-45]。有些研究者利用高温老化和加速碳酸化等加速老化技术对固化体的长期稳定效应加以预测^[46]。为了科学说明实验室加速老化的可行性, 有必要把模拟数据与现场老化状况加以对比。

研究人员的目的是得到抗压强度更大、抗冲击性和抗浸泡性及抗冻融性能更优良、污染物浸出浓度更低、pH适宜范围更宽且能保持长期稳定性的固化体。在目前的研究中, 抗压强度和污染物的浸出效应是两类最为重要、应用最为广泛的评价指标。

4.1.5 固化机理研究 固化体重金属的形态分级可以与化学键理论相结合用以推断固化剂与重金属污染物之间的结合机制^[47]; 扫描电镜(SEM)可以对固化体进行形貌观察, 配以能谱就可以对元素种类加以鉴定^[43]; X射线衍射(XRD)可以分析固化体矿物组成^[48-49]。以上几种技术可以互相补充, 用于固化机理

的研究。

4.2 污染现场小型试验

与室内试验不同, 污染现场的土壤温度和湿度会随着深度的不同而发生变化。土壤表层温度、湿度与气候的关系密切, 而深层土壤温度湿度相对恒定。固化剂一般呈碱性, 发生水化反应时会产生热量。由于固化剂加入量较少, 室内试验的放热现象并不明显, 但处理大量土壤时这种放热效应就会被放大, 因此现场试验的温度控制更加困难。另外, 在室内试验进行的过程中, 现场土壤的物理化学性质可能发生了一定的变化, 因此在进行大型修复工程之前需要对实验室结果进行验证。

污染现场小型试验的流程与实验室研究内容大致相同。但现场试验的土壤混合技术更加复杂, 需要借助大型机械, 因此要求具有较大的空间, 且要保证电力设施的正常运行。现场养护也容易受到周围环境变化的影响, 需要进行保温保湿处理, 防止干湿交替和冻融现象的发生。

4.3 处理工程操作

现场小型试验对实验室研究结果加以修正后, 就可以在污染现场开展大型处置工程。这个过程中污染土壤与固化剂的充分混合是至关重要的步骤。按处置位置的不同, 可以将固化/稳定化技术分为原位和异位处置。

4.3.1 异位固化/稳定化技术 该技术是将土壤从最初污染位置挖掘出来, 运输至一个处理系统中实现与固化剂的混合和后续养护。挖掘污染土壤增加了运输成本, 并且增大了污染物向周围扩散的可能性, 但是异位处置能够很好控制试剂加入量, 能够保证污染土壤与固化剂的充分混合, 比较适合于污染深度较浅的场地。

异位处置系统主要包括挖掘装置、混合装置、输送装置、化学药品存储场地和其它辅助设备。土壤与固化剂的混合方式主要有3种: 混合机、混合池和喷雾方式。混合机方式是将土壤送至混合机中与固化剂混匀^[50]; 混合池方式是将污染土壤和固化剂倾倒在钢材或混凝土做成的混合池中, 通过挖掘铲混匀, 操作简单, 但混合过程中容易产生死角, 在广阔平整场地上利用挖掘装置混合也可以归为此类^[51]; 喷雾方式是借助传送带运输污染土壤, 当经过喷雾头下方时, 固化剂的溶液或粉末就被喷洒到土壤上, 该方法要求土壤颗粒细小且均一, 传送带上土壤铺层要尽量薄。

4.3.2 原位固化/稳定化技术 原位技术不需要对污染土壤进行搬运, 节省了运输费用, 减小了有机污染物挥发的可能性^[1]。为了实现土壤和固化剂的混匀,

通常要利用各种挖掘、钻探和耕作设备,现场条件下需要根据不同的土壤深度选择合适的混合方式。

改良的中空螺旋钻可以实现深层土壤与固化剂的混合。中空螺旋钻首先向下钻探,利用叶片打破土层,到达指定深度后反向旋转,通过中空管或加压注射装置将固化剂粉末或浆液加入到土壤中,同时充分混合^[52]。这种方式处理的深度有时可达 100 英尺^[33]。Evans 等^[53]曾采用这种方法对都柏林某场地污染土壤进行原位固化/稳定化处理,取得了很好的效果。

如果污染土壤在挖掘铲能够达到的深度时,就可以采用这种方法。首先把固化剂均匀铺设在土壤表面,利用挖掘铲翻转土壤实现混合过程。也可以对挖掘铲进行改装,在其臂上安装加压注射器,以改善反应剂的加入效果和加入量控制^[54]。

当土壤污染深度相对较浅且面积较大时,可以利用改造的旋耕机或其它土壤通气装置实现土壤与固化剂混合^[50]。

由于现场环境条件的多变性,场地的前期建设和管理就显得十分必要。在土壤异位固化/稳定化处理过程前,要选择合适的地块,并对其运输便利性进行评估。确定地块后,要对表面进行平整,使其具有一定的坡度,便于雨水的排泄,必要时需进行防渗处理,铺设防渗膜或保护层。为了保证设备和机械的正常运行,需要保证电力的供应。必要时需要对固化体进行保温保湿处理,尽量防止固化体发生龟裂。

为了评估固化/稳定化的效果,在一定的阶段需要对固化体进行代表性采样(如钻芯取样)。不同的固化深度需要不同的采样工具,可以借鉴地质勘探中广泛应用的动力机械钻机。钻芯取样设备大多采用柱式结构,配有驱动器、取样钻头和固定装置。为了保证能够达到理想的深度,有时需要金刚石薄壁钻头,这在一定程度上增加了测试成本。

5 展望

虽然固化/稳定化是一种快速、经济的处理技术,但是关于固化体长期稳定性的研究还十分缺乏,因此有必要定期对固化/稳定化处理的污染土壤进行取样和监测,追踪污染物的环境归趋,但是目前的法规并没有对上述过程加以要求^[55],这一现状需要得到改善。

近年来,固化/稳定化技术也趋向与其它修复技术进行联合。在处理有机污染以及有机无机复合污染土壤时,微生物降解已经成为固化技术的有力辅助手段^[56]。在处理 Cr 污染物时,已有研究人员利用还原酶还原 6 价 Cr^[57],这种技术也可以用作固化技术的前处理手段。

虽然我国的固化剂专利已有 20 余项,但是针对污染土壤的固化/稳定化工程实践还没有足够的经验,因此有必要借鉴国外相关技术。新型添加剂和固化剂的研发也成为这一领域的重要方面^[58-59],这将为固化/稳定化技术的应用奠定坚实的基础。

参考文献:

- [1] Suman Raj DS, Aparna C, Rekha P, Bindhu VH, Anjaneyulu Y. Stabilization and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: An overview. *Land Contamination and Reclamation*, 2005, 13(1): 23-48
- [2] Gougar MLD, Scheetz BE, Roy DM. Ettringite and c-s-h portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management*, 1996, 16(4): 295-303
- [3] Bone BD, Barnard LH, Hills CD. Guidance on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil. Bristol: UK Environment Agency, 2004: 1-103
- [4] 周启星,宋玉芳.污染土壤修复原理与方法.北京:科学出版社,2004: 356-365
- [5] Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. *Engineering Geology*, 2001, 60(1/4): 193-207
- [6] 周启星,魏树和,张倩茹.生态修复.北京:中国环境科学出版社,2005: 80-84
- [7] Mulder E, Feenstra L, Brouwer JP. Stabilisation/solidification of dredging sludge containing polycyclic aromatic hydrocarbons // Al-Tabbaa A, Stegemann J. Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land. London: Taylor and Francis, 2005: 241-247
- [8] Akhter H, Butler LG, Branz S, Cartledge FK, Tittlebaum ME. Immobilization of As, Cd, Cr and Pb-containing soils by using cement or pozzolanic fixing agents. *Journal of Hazardous Materials*, 1990, 24(2/3): 145-155
- [9] Dermatas D, Xu X, Cao X, Shen G, Menounou N, Arienti P, Delaney JS. An evaluation of pozzolanic lead immobilization mechanisms in firing range soils // Al-Tabbaa A, Stegemann J. Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land. London: Taylor and Francis, 2005: 45-56
- [10] 刘巽伯,魏金照,孙丽玲.胶凝材料——水泥、石灰、石膏的生产和性能.上海:同济大学出版社,1990: 1-4
- [11] Poon CS, Qiao XC, Cheeseman CR. Applications of rejected fly ash in stabilization and solidification processes // Al-Tabbaa A, Stegemann J. Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land. London: Taylor and Francis, 2005: 63-68

- [12] Johnson D. A review of scale-up factors potentially affecting the long-term performance of s/s-treated materials // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 117-124
- [13] 马鸿昌. 世界银行第93号技术报告-有害废物的安全处置发展中国家的特殊需要和问题. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 181-193
- [14] Stegemann JA, Shi C, Caldwell RJ. Response of various solidification systems to acid addition. *Studies in Environmental Science*, 1997, 71(1): 803-814
- [15] van Eijk RJ, Brouwers HJH. Modelling the effects of waste components on cement hydration. *Waste Management*, 2001, 21(3): 279-284
- [16] 谷万成. 低中水平放射性废液的水泥固化研究. *湿法冶金*, 2005, 24(1): 33-39
- [17] Wang S, Vipulanandan C. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement: Leachability and XRD analyses. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(3): 385-389
- [18] 王锡林. 放射性废物的水泥固化. 北京: 原子能出版社, 1982: 1-24
- [19] 沈晓冬, 严生. 放射性废物水泥固化的理论基础, 研究现状及对水泥化学研究的思考. *硅酸盐学报*, 1994, 22(2): 181-187
- [20] Schifano V, MacLeod CL, Dudeney AWL, Dudeney R. Remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons using quicklime mixing // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 69-78
- [21] Vipulanandan C, Krishnan S. Solidification/stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials*, 1990, 24(2/3): 123-136
- [22] Dutre V, Vandecasteele C. Solidification/stabilisation of arsenic-containing waste: Leach tests and behaviour of arsenic in the leachate. *Waste Management*, 1995, 15(1): 55-62
- [23] Rho H, Arafat HA, Kountz B, Buchanan RC, Pinto NG, Bishop PL. Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon. *Waste Management*, 2001, 21(4): 343-356
- [24] Akhter H, Cartledge FK, Roy A, Tittlebaum ME. Solidification/stabilization of arsenic salts: Effects of long cure times. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 52(2/3): 247-264
- [25] Vandecasteele C, Dutre V, Geysen D, Wauters G. Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry: Immobilisation mechanism of arsenic. *Waste Management*, 2002, 22(2): 143-146
- [26] Dutre V, Kestens C, Schaep J, Vandecasteele C. Study of the remediation of a site contaminated with arsenic. *Science of the Total Environment*, 1998, 220(2/3): 185-194
- [27] Bajt S, Clark SB, Sutton SR, Rivers ML, Smith JV. Synchrotron X-ray microprobe determination of chromate content using X-ray absorption. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(13): 1800-1804
- [28] Cheeseman CR, Fowler GD, Zhou X. Effect of different binder systems on the stabilisation/solidification of metal finishing wastes // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 31-37
- [29] Biernacki JJ, Williams PJ, Stutzman PE. Kinetics of reaction of calcium hydroxide and fly ash. *American Concrete Institute Material Journal*, 2001, 98(4): 340-349
- [30] Poon CS, Qiao XC, Lin ZS. Pozzolanic properties of reject fly ash in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(11): 1857-1865
- [31] Shi C, Day RL. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(5): 813-818
- [32] 韩怀芬, 黄玉柱, 金漫彤. 铬渣的固化/稳定化研究. *环境污染与防治*, 2002, 24(4): 199-200
- [33] Conner JR, Hoeffner SL. A critical review of stabilization/solidification technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1998, 28(4): 397-462
- [34] Glasser FP. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, 52(2/3): 151-170
- [35] Janusa MA, Heard GE, Bourgeois JC, Kliebert NM, Landry AA. Effects of curing temperature on the leachability of lead undergoing solidification/stabilization with cement. *Microchemical Journal*, 1998, 60(2): 193-197
- [36] Al-Ansary MS, Al-Tabbaa A. Stabilisation/solidification of synthetic drill cuttings representing ras shukier oil field in egypt // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/ Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 19-29
- [37] Perera ASR, Al-Tabbaa A, Reid JM, Stegemann JA. State of practice reports- UK stabilisation/solidification treatment and remediation part IV: Testing and performance criteria // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 415-435
- [38] 李全伟, 王成端, 李帆, 陆文, 陈晓林, 徐晓佳. 低水平放射性废物水泥固化体的测试与评价. *西南科技大学学报*, 2004, 19(3): 64-66, 74

- [39] 陈祖奇, 安丽. 国外关于稳定化/固化的有毒有害污染物的渗漏实验方法的研究进展. 城市环境与城市生态, 2000, 13(4): 48-51
- [40] 施惠生, 袁玲. 焚烧飞灰水泥固化体的安全性评价. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(3): 326-329
- [41] Janusa MA, Bourgeois JC, Heard GE, Kliebert NM, Landry AA. Effects of particle size and contact time on the reliability of toxicity characteristic leaching procedure for solidified/stabilized waste. *Microchemical Journal*, 1998, 59(2): 326-332
- [42] 蒋建国, 赵振振, 王军, 张妍, 杜雪娟. 焚烧飞灰水泥固化技术研究. 环境科学学报, 2006, 26(2): 230-235
- [43] Catalan LJJ, Merliere E, Chezick C. Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(1): 63-88
- [44] Fleri MA, Whetstone GT. In situ stabilisation/solidification: Project lifecycle. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(2): 441-456
- [45] Hockley DE, van der Sloot HA. Long-term processes in stabilized coal-waste block exposure to seawater. *Environmental Science and Technology*, 1991, 25(8): 1408-1413
- [46] Chitambira B, Al-Tabbaa A, Perera ASR, Yu XD. Accelerated ageing of a stabilised/solidified contaminated soil at elevated temperatures // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 149-158
- [47] Li XD, Poon CS, Sun H, Lo IMC, Kirk DW. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82(3): 215-230
- [48] 贺杏华, 侯浩波, 张大捷. 水泥对垃圾焚烧飞灰的固化处理试验研究. 环境污染与防治, 2006, 28(6): 425-428
- [49] Dermatas D, Chrysochoou M. The rietveld method as a tool for assessing heavy-metal immobilization in s/s treatment investigations // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 97-106
- [50] Pensaert S. La floridienne: The first large scale immobilization project in Belgium // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 249-254
- [51] Wright J, Conca JL, Slater AF. Pims with apatite II: A field scale demonstration on a lead contaminated soil // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 261-266
- [52] Al-Tabbaa A, Evans C. Deep soil mixing in the UK: Geoenvironmental research and recent applications. *Land Contamination and Reclamation*, 2003, 11(1): 1-14
- [53] Evans CW. In-situ soil mixing treatment of contaminated soils at Sir John Rogerson's Quay, Dublin // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 199-204
- [54] Al-Tabbaa A, Perera ASR. State of practice reports — UK stabilisation/solidification treatment and remediation part I: Binders and technologies-basic principles // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 367-385
- [55] Perera ASR, Al-Tabbaa A, Johnson D. State of practice reports-UK stabilisation/solidification treatment and remediation part VI: Quality assurance and quality control // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 459-468
- [56] Duru UE, Al-Tabbaa A. Effect of microbial activities on the mobility of copper in stabilised contaminated soil // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 323-333
- [57] Rahman KSM, Murthy MAV. Stabilization of chromium by reductase enzyme treatment // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 347-355
- [58] Weigand H, Gemeinhardt C, Marb C. Stabilising inorganic contaminants in soils: Considerations for the use of smart additives // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 357-363
- [59] Zhou Q, Milestone NB, Hayes M. A new cement system for waste immobilisation-calcium sulfoaluminate cement system // Al-Tabbaa A, Stegemann J. *Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land*. London: Taylor and Francis, 2005: 79-85

Advances in Solidification/Stabilization of Contaminated Soils

ZHANG Chang-bo, LUO Qi-shi, FU Rong-bing, LI Xiao-ping, LI Qing-qing, LIU Fang

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Solidification/stabilization has been widely used to treat a variety of hazardous wastes due to its quickness, high-efficiency and cost-effectiveness, but its applications in soils are relatively rare. The research and application of solidification/stabilization in contaminated soils was reviewed in this paper, and the implementation processes from laboratory study, site trial to in-situ treatment projects were summarized. Frequently employed binder systems, influential factors and evaluation methods for treatment performance, solidification/stabilization mechanisms, and typical engineering application cases were emphasized. The technical trends of soil solidification/stabilization were then prospected in the last part of the paper.

Key words: Solidification/stabilization, Contaminated soils, Influential factors, Performance evaluation, Remediation engineering