

DOI: 10.11779/CJGE201403018

淋滤条件下水泥固化铅污染高岭土的强度及微观特性的研究

刘兆鹏, 杜延军*, 刘松玉, 蒋宁俊, 朱晶晶

(东南大学交通学院岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

摘要: 通过半动态淋滤试验, 研究淋滤液初始 pH=2, 4, 7 时水泥固化铅污染土的强度、微观和钙溶出特性。无侧限抗压强度试验及钙溶出率 (CFR_{Ca}) 结果表明: 半动态淋滤试验使试样无侧限抗压强度 (q_u) 较标准养护 39 d 试样降低了 1%~42%; 淋滤液初始 pH=2 时, CFR_{Ca} 为 pH=4 或 7 时的 2~7 倍, 而 pH=4 与 7 时 q_u 及 CFR_{Ca} 差别均不明显; 水泥掺量由 12% 提高到 18% 时, q_u 增大了 35%~98%, CFR_{Ca} 降低了 40%~58%; 固化铅污染土较固化未污染土, 其 q_u 小 50%~68%, 而 CFR_{Ca} 大 29%~175%。试样无侧限抗压强度比 q_r (淋滤后试样 q_u /标准养护 39 d 试样 q_u) 与 CFR_{Ca} 在双对数坐标下呈现良好线性关系: 随 CFR_{Ca} 增大, q_r 减小, 说明钙的溶出是控制固化污染土/未污染土强度的主要因素之一。X 射线衍射、扫描电镜及压汞试验结果表明, 高浓度铅抑制水泥水化/火山灰反应, 固化铅污染土与固化未污染土孔隙分布分别呈单峰和双峰特征, 固化铅污染土中铅形成 Si-O-Pb 结合体、PbAl₂O₄、CaPbO₃ 等沉淀是铅固化稳定化的主要机理之一。

关键词: 固化/稳定; 铅; 半动态淋滤; 无侧限抗压强度; 微观特性; 溶出率

中图分类号: TU47 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2014)03-0547-08

作者简介: 刘兆鹏(1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事环境岩土工程研究。E-mail: liuzhp90@163.com。

Strength and microstructural characteristics of cement solidified lead-contaminated kaolin exposed to leaching circumstances

LIU Zhao-peng, DU Yan-jun, LIU Song-yu, JIANG Ning-jun, ZHU Jing-jing

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

Abstract: The strength and microstructural characteristics of cement stabilized/solidified lead-contaminated kaolin clay are investigated. The leaching of calcium (Ca) is studied under the targeted leachant pH of 2, 4, and 7 via a series of semi-dynamic leaching tests. The results reveal that the unconfined compressive strength (q_u) of the stabilized/solidified soils experiencing the semi-dynamic leaching tests is 1% to 42% lower than that of the soils cured for 39 days under standard conditions (SC). The cumulative leaching fraction of Ca (CFR_{Ca}) at the leachant pH of 2 is 2 to 7 times greater than that at the leachant pH of 4 or 7. The difference in q_u or CFR_{Ca} of the soils experiencing the semi-dynamic leaching tests at the leachant pH of 4 and 7 is marginal. When the cement content increases from 12% to 18%, q_u increases by 35% to 98%; whereas CFR_{Ca} decreases by 40% to 58%. Furthermore, q_u of the stabilized/solidified lead-contaminated soils is 50% to 68% lower, and CFR_{Ca} is 29% to 175% higher than that of the stabilized/solidified clean soils. An empirical equation is proposed for predicting the loss of unconfined compressive strength (i.e., ratio of q_u obtained after leaching tests to that obtained at curing time of 39 days under standard conditions) using CFR_{Ca}. It is shown that the proposed method has high accuracy. The results of X-ray diffraction, scanning electron microscope, and mercury intrusion porosimetry analysis show that the relatively high concentration of Pb has remarkably retarded hydration/pozzolanic reactions in the stabilized/solidified lead-contaminated soils. Therefore, the strength development, leaching of Ca, and microstructural characteristics of the stabilized/solidified lead-contaminated soils differ from those of the stabilized/solidified clean soils in a notable manner.

Key words: solidification/stabilization; lead; semi-dynamic leaching test; unconfined compressive strength; microstructural characteristic; cumulative leaching fraction

0 引言

固化/稳定化 (S/S) 技术是将有害物质固定或密

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278100, 41330641); 江苏省自然科学基金项目 (BK2012022, BK2010060); 国家 863 计划项目 (2013AA06A206)

收稿日期: 2013-07-05

*通讯作者

封在惰性固体基质中，以降低污染物流动性的一种处理方法。水泥由于其经济性而成为最常用的固化剂^[1]。作为一种经济有效的方法，它被越来越多地应用于重金属污染场地修复^[2]。但是中国关于 S/S 技术的研究才起步，处理技术较发达国家明显滞后^[3]。其中酸雨对固化重金属污染土耐久特性的影响不容忽视^[4]。半动态淋滤试验可以模拟固化/稳定化污染土中重金属扩散过程和溶出机理。国内外学者利用半动态淋滤试验对固化污染土中重金属的溶出特性进行了研究^[5-8]。然而除溶出特性外，US EPA 亦将固化土无侧限抗压强度 (q_u) 作为评价 S/S 法处理效果的重要指标^[9]。许多学者已对固化土 q_u 进行了研究，如陈蕾等^[10]研究水泥固化铅污染土的 q_u ，结果表明，与水泥固化未污染土相比，铅浓度较低时，固化土 q_u 略有提高；铅浓度较高时，固化土 q_u 显著降低。Lee 等^[11]研究亦发现水泥固化废弃物中高浓度铅抑制水泥水化反应，且随铅浓度增加，水泥固化废弃物 q_u 降低。国内外学者亦研究了固化/稳定化污染土的微观特性。Moulin 等^[12]研究表明水泥材料中铅可形成 Si-O-Pb 结合体而被固定。杜延军等^[13]研究水泥固化锌污染高岭土微观特性发现，AFt 和 C-S-H 在黏土颗粒间形成致密胶结体，有效填充了土颗粒间的孔隙，改变了固化土的孔隙分布特性。但是关于固化铅污染土在半动态淋滤试验前后物理力学及微观特性的变化鲜有研究。

通过半动态淋滤试验，在文献 [14] 中，已对水泥固化重金属铅污染土中铅的溶出特性进行了讨论。本文主要研究淋滤液 pH、水泥掺量及铅浓度对水泥固化土强度特性的影响规律；通过 X 射线衍射试验 (XRD)、扫描电镜试验 (SEM)、压汞试验 (MIP) 分析其微观特性；并讨论了钙溶出率随淋滤液 pH、水泥掺量及铅浓度的变化特性；亦对钙溶出率与水泥固化土强度特性的关系进行了讨论。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用土为高岭土（325 目以上颗粒含量 $\leq 0.5\%$ ，矿物成分中高岭石含量大于 96%）。其主要物理化学性质为：比重 2.66，液限 34.5%，塑限 23.0%（分类为低液限黏土 CL），pH（水土比 1:1）8.77。通过 X 射线荧光光谱仪测定各元素含量为：CaO 0.41%、SiO₂ 42.73%、Al₂O₃ 33.76%。

试验所用水泥为海螺牌 PC32.5 复合硅酸盐水泥。X 射线荧光光谱仪测定其主要元素含量为：CaO 44.37%、SiO₂ 27.41%、Al₂O₃ 13.09%。由于硝酸根对水泥水化反应干扰较小^[15]，故重金属污染物采用硝酸

铅 (Pb(NO₃)₂) 配制。淋滤液均由分析纯浓硝酸 (HNO₃) 稀释配制而成。

1.2 试验方法

根据文献[13, 16]，本试验设计铅浓度为 20000 mg/kg；水泥掺量为 12% 和 18%。试验制备 4 种试样：C12Pb0（水泥掺量 12%，铅浓度 0%）、C12Pb2、C18Pb0、C18Pb2。其中，水泥掺量和铅浓度均相对于干土质量，试样含水率均为 45%（相对于干土与水泥质量之和）。

试验制样首先将高岭土、水泥、Pb(NO₃)₂ 溶液及蒸馏水混合搅拌均匀的土样分五层填入外径 50 mm，高度 100 mm 的 PVC 管模具。每层填完后都均匀振动。土样填完后，用 PVC 管盖将土样盖好，外面再用塑料薄膜密封。最后将土样分组装入塑封带，在标准养护室（温度 20℃、相对湿度 95%）中养护。

取养护 28 d 土样脱模，将两端仔细削平，进行半动态淋滤试验。半动态淋滤试验参照 ASTM C1308-08^[17]，初始淋滤液为 pH=2、pH=4 的稀释硝酸溶液和 pH=7 的去离子水。不同初始 pH 条件下，分别进行 4 组平行试验。试验液面比（淋滤液体积/试样表面积，mL/cm²）为 9.5:1。固化土试样表面积约 175 cm²，淋滤液体积为 1660 mL。每次淋滤结束后，测量滤出液 pH，取滤出液（约 10 mL）用 0.45 μm 滤膜过滤，并用浓 HNO₃ 酸化至其 pH<2^[4]，用于钙浓度 ([Ca]) 测试。经过 11 d 试验结束后，测淋滤样及对照样（标准养护 39 d 试样）三相指标（如图 1, 2 所示）。半动态淋滤试验结束后所进行的各类试验如表 1 所示。试样含水率定义为固化土中水质量与烘干后固化土质量之比，采用微波炉烘干方法（高火加热湿土 30 min）测试。由图 1 和图 2 可见，pH=2 淋滤条件下，试样含水率最大，而干密度最小。

试验中 pH 测试采用 HORIBA pH/COND METER D-54pH 计。[Ca] 测试采用 Thermo Scientific ICE 3000 Series Atomic Absorption Spectrometers。此外，为进行溶出率分析，固化土试样中钙浓度测试根据 US EPA 微波辅助消解法 Method 3051A 进行^[18]。试样无侧限抗压强度试验按规范 ASTM D4219-08，控制轴向应变速率为 1%/min，测试 3 个平行试样。

XRD、SEM 和 MIP 试验所用试样未进行 q_u 测试。XRD 试验试样制备：取圆柱形试样的中间部分用乙醇浸泡 24 h 后风干磨碎，并过 0.1 mm 筛，取 10 g 左右进行 XRD 试验。采用日本理学公司 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 试验。检测条件为：Cu-K α 辐射 $\lambda=1.540538 \text{ \AA}$ ，射线强度 40 kV/200 mA，扫描范围 $2.5^\circ \sim 65^\circ$ ，扫描类型为连续扫描，

采样步宽为 0.02° , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。SEM、MIP 试验试样制备: 将试样小心掰开, 在距试样外表面 1 cm 处取约 1 cm^3 的小试块, 在乙醇中常温下浸泡 96 h , 随后对其冻干并抽真空 12 h ^[13]。分别采用 ISM.6300 Scanning Microscope 和 AutoPoreIV 9510 型全自动压汞仪进行 SEM 和 MIP 试验。

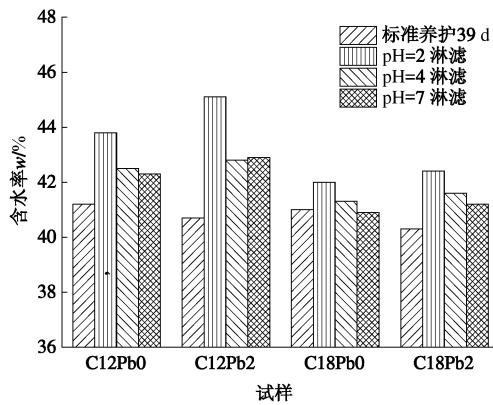


图 1 试样含水率

Fig. 1 Water content of specimens

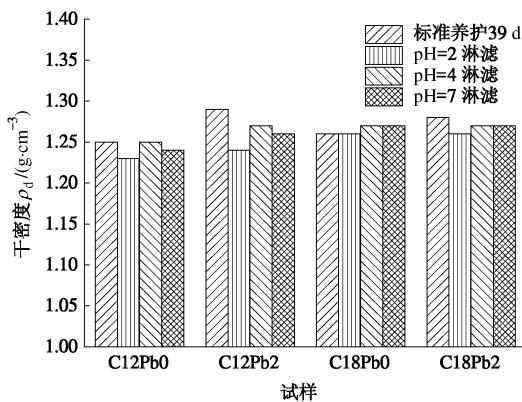


图 2 试样干密度

Fig. 2 Dry density of specimens

表 1 半动态淋滤试验结束后各试样测试内容

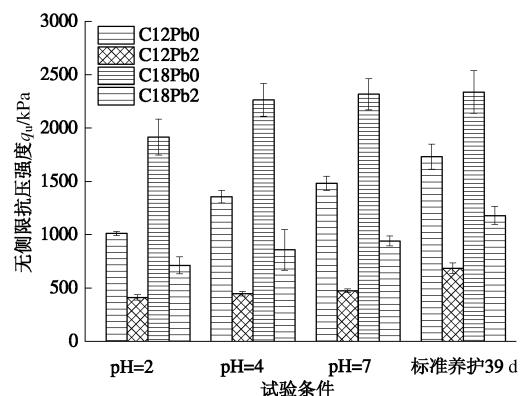
试样	试验条件	测试内容
C12Pb0	标准养护 39 d	q_u , XRD, SEM, MIP
	pH=2 淋滤	q_u , XRD, SEM, MIP, 滤出液[Ca]
	pH=4 淋滤	q_u , XRD, MIP, 滤出液[Ca]
	pH=7 淋滤	q_u , XRD, SEM, MIP, 滤出液[Ca]
C12Pb2	标准养护 39 d	q_u , XRD, SEM, MIP
	pH=2 淋滤	q_u , XRD, SEM, MIP, 滤出液[Ca]
	pH=4 淋滤	q_u , XRD, MIP, 滤出液[Ca]
	pH=7 淋滤	q_u , XRD, SEM, MIP, 滤出液[Ca]
C18Pb0	标准养护 39 d	q_u
	pH=2 淋滤	q_u , 滤出液[Ca]
	pH=4 淋滤	q_u , 滤出液[Ca]
	pH=7 淋滤	q_u , 滤出液[Ca]
C18Pb2	标准养护 39 d	q_u
	pH=2 淋滤	q_u , 滤出液[Ca]
	pH=4 淋滤	q_u , 滤出液[Ca]
	pH=7 淋滤	q_u , 滤出液[Ca]

2 试验结果

2.1 无侧限抗压强度特性

记 $CiPbj$ 为水泥掺量 $i\%$ 、铅浓度 $j\%$ 的试样。图 3 反映了各类试样无侧限抗压强度 (q_u) 的变化。图中 q_u 值为 3 个平行样的平均值, 并标示出误差线。

由图 3 可见, 试样 C12Pb0 q_u 在淋滤液初始 pH 为 2, 4 和 7 时较标准养护 (39 d) 时分别小 42%, 22% 和 14%; 试样 C12Pb2 q_u 在淋滤液初始 pH 为 2, 4 和 7 时较标准养护 (39 d) 时分别小 40%, 35% 和 31%; 试样 C18Pb0 q_u 在淋滤液初始 pH=2, 4 和 7 时较标准养护 (39 d) 时分别小 18%, 3% 和 1%; 试样 C18Pb2 q_u 在淋滤液初始 pH=2, 4 和 7 时较标准养护 (39 d) 时分别小 40%, 27% 和 20%。由此可见, 对所有配比试样, 淋滤液初始 pH=2 时试样 q_u 最小, 而 pH=4 时试样 q_u 较 pH=7 时略大, 但不明显; 同时, 试样在标准养护 39 d 时其 q_u 最大, 并且对于试样 C18Pb0, 初始 pH=4 或 7 的淋滤液对试样 q_u 影响很小。

图 3 试样无侧限抗压强度 (q_u)Fig. 3 Unconfined compressive strength (q_u) of specimens

由图 3 亦可见, 对于固化铅污染土, 水泥掺量由 12% 提高到 18%, 在 pH=2, 4, 7 及标准养护 (39 d) 时, 试样 q_u 分别增大了 73%, 92%, 98% 及 72%; 对于固化未污染土, 其 q_u 分别增大了 89%, 67%, 56% 及 35%。由此可见, 增加水泥掺量使试样 q_u 增大。由图 3 还可见, 固化铅污染土 q_u 均较固化未污染土 q_u 小。例如对于水泥掺量 12% 固化铅污染试样, 在 pH=2, 4, 7 及标准养护 (39 d) 时, 其 q_u 较固化未污染试样分别减小了 59%, 67%, 68% 及 60%; 对于水泥掺量 18% 试样, 其 q_u 分别减小了 63%, 62%, 59% 及 50%。

由于水泥固化土 q_u 一方面由水泥水化产物自身形成的水泥石骨架提供, 另一方面由 C-S-H 等水泥水化产物与土颗粒之间的胶结产生^[19], 故上述现象可以解释为: ①当淋滤液初始 pH 较小时 (如 pH=2), H⁺

数量较多, 水泥水化产物易被溶解而数量严重减少, 继而导致水化产物与土颗粒间的胶结作用变弱; 而当 pH=4 和 7 时, 在半动态淋滤试验有限时间内 (11 d) 其对水泥水化产物的消耗较少且差别不明显。因此淋滤液初始 pH=2 时试样 q_u 最小, 而 pH=4 与 7 时试样 q_u 差别不大; ②增加水泥掺量有利于水泥水化产物的生成, 水化产物与土颗粒间的胶结作用更强, 从而使试样 q_u 增大; ③水泥固化土试样中, 铅抑制了水泥水化反应, 使水化产物减少 (参考下述图 6 中 SEM 照片), 不利于试样强度的发展, 故水泥固化铅污染土试样 q_u 均较水泥固化未污染土试样小。

2.2 微观特性

(1) XRD 试验

通过 XRD 试验并利用 Jade 软件和 JCPDS1995 数据库, 鉴别了试样中主要化合物如表 2。图 4、5 分别为试样 C12Pb0、C12Pb2 的 XRD 图谱。

由图 4、5 可见, 对所有试样, 均有 C-S-H、C-A-H、AFt、AFm 等水泥水化产物生成; 而对试样 C12Pb2, 亦检测到 PbO、PbSiO₃、PbAl₂O₄、CaPbO₃、PbSiO₃·xH₂O 等含铅产物, 这是由于 PbO 是两性氧化物 (既可与酸反应生成盐和水, 又可与碱反应生成盐和水), 它可与 SiO₂ 形成硅酸盐, 与 Al₂O₃ 结合形成铝酸盐, 也可与 CaO 结合形成铅酸盐 (如 PbO₂+CaO=CaPbO₃)^[20]。诸多学者^[12, 21-22]研究结果表明, 固化铅污染土中铅可形成 Si-O-Pb 结合体沉淀而被固定。PbAl₂O₄、CaPbO₃ 对铅也起到类似固定作用。与此同时, 铅的固定作用消耗了部分水泥熟料或黏土中 SiO₂、Al₂O₃、CaO 等成分, 使发生水化反应和火山灰反应的物质减少, 宏观表现为水泥水化/火山灰反应受到抑制, 强度减小^[13]。

表 2 XRD 检测出的化合物

Table 2 Compounds in solidified/stabilized lead-contaminated and clean soils identified by XRD analysis

名称	化学式	标记
高岭石	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	K
钙矾石	3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O	AFt
低硫型水化硫酸铝钙	3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaSO ₄ ·12H ₂ O	AFm
石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	G
石英	SiO ₂	Q
硅酸铅	PbSiO ₃	PS
水合硅酸铅	PbSiO ₃ ·xH ₂ O	PSH
氧化铅	PbO	P
水化硅酸钙	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	C-S-H
铝酸铅	PbAl ₂ O ₄	PA
铅酸钙	CaPbO ₃	CP
水化铝酸钙	4CaO·Al ₂ O ₃ ·19H ₂ O	C-A-H
硅酸二钙	Ca ₂ SiO ₄	C2S

(2) SEM 试验

图 6 为试样放大 3000 倍 SEM 照片。参照文献[23]中主要水泥水化产物微观形态及理论反应的可能产物

可知, 图 6 中 I 为网状成熟 C-S-H, II 为絮状结晶程度差的 C-S-H 凝胶, III 为针状 AFt, IV 可能为含铅化合物 (可在后期试验中通过能谱分析试验进一步验证确定)。比较试样 C12Pb2 与 C12Pb0 SEM 照片可见: ①试样 C12Pb2 中 AFt 显著减少, 且结晶程度较试样 C12Pb0 中的差; ②试样 C12Pb2 中 C-S-H 多以絮状凝胶赋存, 网状成熟的 C-S-H 几乎没有; ③试样 C12Pb2 中 IV 推测可能为含铅化合物。

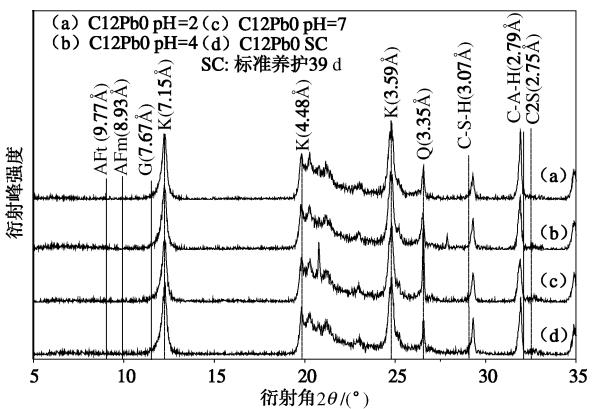


图 4 试样 C12Pb0 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray diffractograms of specimen C12Pb0

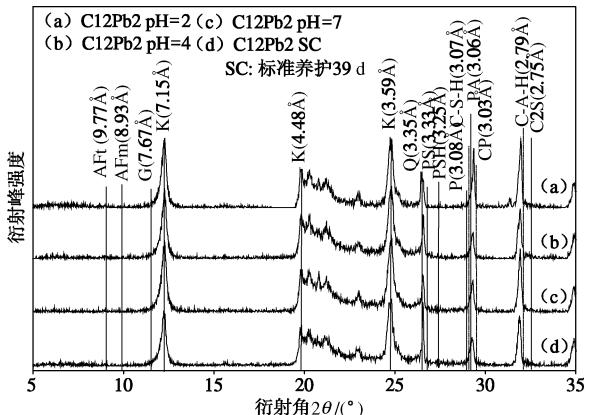


图 5 试样 C12Pb2 XRD 图谱

Fig. 5 X-ray diffractograms of specimen C12Pb2

由图 3、6 可见, 虽然淋滤液初始 pH 对试样强度有影响, 但从 SEM 照片中不能明显反映 pH 对试样微观结构及物质组分的影响。这可能是由于在本次有限淋滤时间内 (11 d), 半动态淋滤试验仅仅导致试样表面微观结构和物质组分的变化, 而对试样内部的影响很小。本次 SEM 试验于试样内部取样, 因此淋滤液初始 pH 对试样微观结构影响不显著。后续的试验可在试样表面与内部均取样进行 SEM 及其他微观特性测试。

(3) MIP 试验

根据 MIP 试验结果, 可以得到试样 C12Pb0 和 C12Pb2 的累积进汞量与孔隙直径的关系, 如图 7、8

所示。由两图可见, 在淋滤液初始 pH=2, 4, 7 及标准养护(39 d)时, 试样 C12Pb2 最大累积进汞量较试样 C12Pb0 分别高 8%, 15%, 18% 及 9%。但不同淋滤液初始 pH 及标准养护(39 d)条件下试样最大累积进汞量差别并不显著, 这与不同淋滤液初始 pH 及标准养护(39 d)下 SEM 照片没有明显差别相一致, 其原因也在于进行 MIP 试验所取试样在内部。

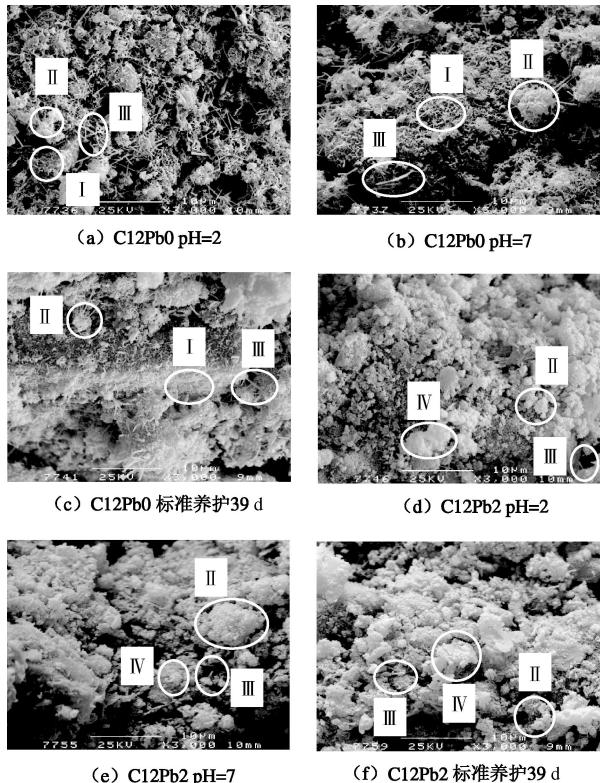


图 6 试样 3000 倍扫描电镜照片(I 为网状 C-S-H, II 为絮状 C-S-H 凝胶, III 为 AFt, IV 为推测含铅化合物)

Fig. 6 SEM photos of specimens magnified at 3000 times (I : reticular C-S-H, II : flocculent C-S-H gel, III: AFt, IV: lead compound)

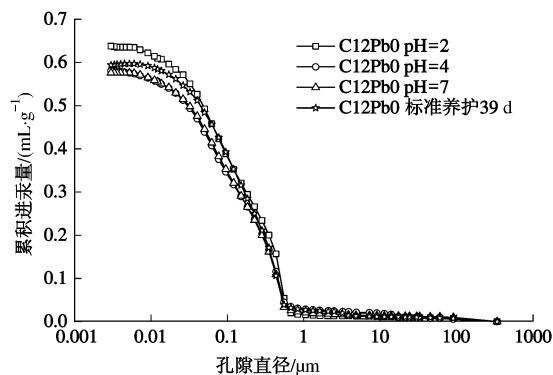


图 7 试样 C12Pb0 累积进汞量与孔隙直径关系曲线

Fig. 7 Variation in cumulated volume of intrusive mercury with diameter of specimen C12Pb0 subjected to various test conditions

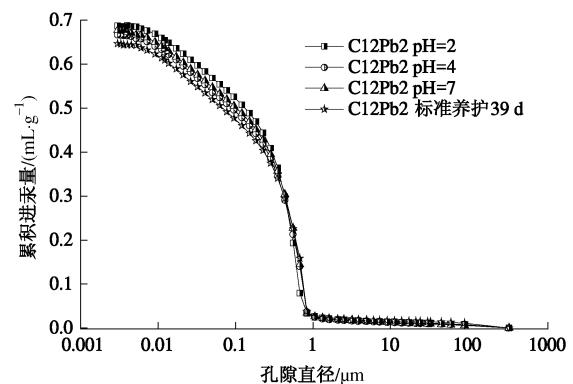


图 8 试样 C12Pb2 累积进汞量与孔隙直径关系曲线

Fig. 8 Variation in cumulated volume of intrusive mercury with pore diameter of specimen C12Pb2 subjected to various test conditions

根据 MIP 试验结果作试样 C12Pb0 和 C12Pb2 在标准养护(39 d)条件下的孔隙体积分布图, 如图 9, 10 所示。由图可见, C12Pb0 试样孔隙体积分布呈双峰特征, 而 C12Pb2 试样则只存在单峰。研究表明^[24-25], 击实土和饱和固结黏土的孔隙体积分布可采用高斯函数(对数正态分布函数或者两对数正态分布函数之和)进行拟合, 且拟合结果可定量表征土体团聚体内部(intra-aggregate)孔隙体积和平均孔径, 以及团聚体间(inter-aggregate)孔隙体积和平均孔径。为定量评价水泥固化铅污染土和未污染土试样的孔隙分布特征, 本文亦采用高斯函数进行拟合, 如式(1)~(3), 拟合结果见表 3。

由图 9, 10 及表 3 可见, C12Pb0 试样孔隙体积分布最高峰在孔径 $\mu_2 = 0.368 \mu\text{m}$ 附近, 另一峰值出现在孔径 $\mu_1 = 0.109 \mu\text{m}$ 附近; C12Pb2 试样孔隙体积分布单峰值出现在孔径 $\mu_2 = 0.570 \mu\text{m}$ 附近。由此可见, 标准养护(39 d)条件下 C12Pb2 试样较 C12Pb0 试样团聚体间平均孔径 μ_2 大 55%, 且团聚体间孔隙体积 A_2 高 188%。

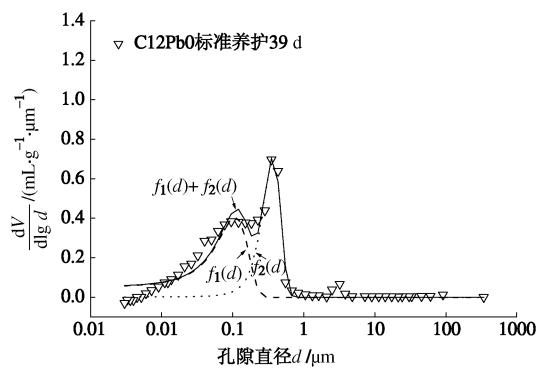


图 9 标准养护 39 d 试样 C12Pb0 孔隙体积分布图

Fig. 9 Distribution of pore size of specimen C12Pb0 cured under standard conditions for 39 days

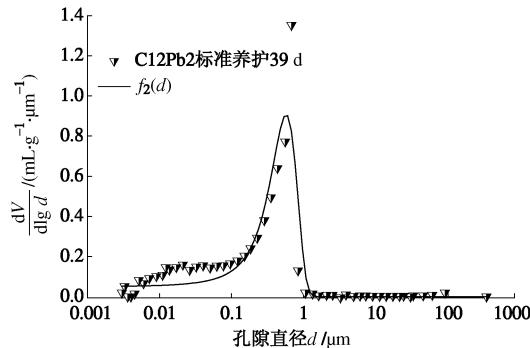


图 10 标准养护 39 d 试样 C12Pb2 孔隙体积分布图

Fig. 10 Distribution of pore size of specimen C12Pb2 cured under standard conditions for 39 days

$$f_1(d) = \frac{A_1}{w_1 \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-\frac{2(\lg d - \mu_1)^2}{w_1^2}}, \quad (1)$$

$$f_2(d) = \frac{A_2}{w_2 \sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-\frac{2(\lg d - \mu_2)^2}{w_2^2}}, \quad (2)$$

$$f(d) = f_1(d) + f_2(d), \quad (3)$$

式中, A_1 , μ_1 物理意义表示团聚体内部孔隙体积 (mL/g) 和平均孔径 (μm), A_2 , μ_2 物理意义表示团聚体间孔隙体积 (mL/g) 和平均孔径 (μm) [24]。

表 3 孔隙体积分布曲线高斯函数拟合结果

Table 3 Fitting results of distribution curves of pore size based on peak analysis using Gaussian functions

试样	μ_1 / μm	w_1 / μm	A_1 /($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	μ_2 / μm	w_2 / μm	A_2 /($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
C12Pb0	0.109	0.107	0.055	0.368	0.210	0.188
C12Pb2	—	—	—	0.570	0.475	0.541

3 讨论分析

3.1 微观特性讨论

SEM 试验结果(图 6)表明,与试样 C12Pb2 相比,试样 C12Pb0 中 Aft、C-S-H 等水泥水化反应产物数量更多,结晶程度更好,因此水泥水化反应更加充分,而铅抑制了水泥固化土中水泥水化反应^[13]。

MIP 试验结果(图 7, 8)表明,相同养护及淋滤条件下,试样 C12Pb2 最大累积进汞量较试样 C12Pb0 高 8%~18%。这是由于铅使水泥水化反应/火山灰反应受到抑制,导致 Aft、C-S-H 等水化产物减少,从而影响了固化土颗粒间的孔隙填充程度^[13]。

标准养护 39 d 试样(C12Pb0、C12Pb2)的孔隙体积分布图(图 9, 10)及高斯函数拟合结果(表 3)表明:试样 C12Pb0 孔隙体积分布呈双峰特征,而试样 C12Pb2 则只存在单峰,且试样 C12Pb2 较试样 C12Pb0 团聚体间平均孔径 μ_2 大 55%、团聚体间孔隙体积 A_2 也高 188%。这主要是由于试样 C12Pb2 中铅

抑制了水泥水化反应,而填充于土颗粒间的 Aft、C-S-H 等水化产物^[13]减少,因此团聚体间孔隙平均孔径及体积较大;同时水泥水化产物之间的连接导致一定数量的团聚体内部孔隙产生,使 C12Pb0 试样孔隙体积分布呈双峰特征。

总之,SEM 及 MIP 试验结果均表明,浓度为 2% 的铅抑制了水泥水化反应。

3.2 钙溶出率讨论

表 4 中列出各配比试样中钙含量(mg/kg ,相对于试验用干土重量比)及其在不同淋滤液初始 pH 下钙溶出率(CFR_{Ca})。 CFR_{Ca} 定义如下:

$$\text{CFR}_{\text{Ca}} = \frac{A_{\max}}{\text{试样中Ca总质量}} , \quad (4)$$

$$A_{\max} = \sum c_i \cdot V_{L,i} . \quad (5)$$

式中 A_{\max} 为试验结束时累积钙溶出质量(mg); c_i 为第 i 次淋滤后滤出液[Ca] (mg/L); $V_{L,i}$ 为淋滤液体积(L, 本次研究为 1.66 L)。

表 4 钙溶出率汇总

Table 4 Cumulative leaching fractions of calcium of soil specimens

试样类型	钙含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	钙溶出率/%		
		pH=2	pH=4	pH=7
C12Pb0	31814	9.1	2.0	1.9
C12Pb2	31200	12.5	5.2	4.5
C18Pb0	47722	5.5	1.0	0.8
C18Pb2	46801	7.1	2.5	2.2

由表 4 可见,当淋滤液初始 pH 为 2 时试样 CFR_{Ca} 显著大于 pH=4 或 7: 对 C12Pb0, pH=2 时 CFR_{Ca} 为 pH=4, 7 的 4 倍左右; 对 C12Pb2, pH=2 时 CFR_{Ca} 分别为 pH=4, 7 的 2 倍、3 倍; 对 C18Pb0, pH=2 时 CFR_{Ca} 分别为 pH=4, 7 的 6 倍、7 倍; 对 C18Pb2, pH=2 时 CFR_{Ca} 为 pH=4, 7 的 3 倍左右。而 pH=4 时试样 CFR_{Ca} 较 pH=7 时略大,但不明显。此外,当水泥掺量由 12% 提高到 18% 时,在 pH=2, 4 和 7 时,对固化铅污染土试样 CFR_{Ca} 分别降低了 43%, 52% 和 51%;对固化未污染土试样 CFR_{Ca} 分别降低了 40%, 50% 和 58%。

由表 4 亦可见,固化铅污染土试样与固化未污染土试样相比 CFR_{Ca} 更大;对水泥掺量 12% 试样,在 pH=2, 4 和 7 时分别增大了 37%, 160% 和 137%;对水泥掺量 18% 试样,在 pH=2, 4 和 7 时分别增大了 29%, 150% 和 175%。

上述现象可以解释为:①在淋滤液初始 pH=2 时,试样中有较多水泥水化产物被溶解,试样的缓冲能力明显变弱^[26];同样地,在 pH=4 或 7 时,试样中水泥水化产物被溶解较少,试样缓冲能力变化较小且幅度相近。因此, pH=2 时, CFR_{Ca} 明显高于 pH=4 或 7;而 pH=4 和 7 时,二者差别不明显。②随水泥掺量增大,固化土缓冲能力提高^[27],因此 CFR_{Ca} 减小。③铅

抑制水泥水化反应, 水化产物数量减少, 使固化土缓冲能力下降^[26], 因此 CFR_{Ca} 增大。

3.3 钙溶出率与试样无侧限抗压强度比的关系

为研究试样无侧限抗压强度变化与钙溶出率的相互关系, 定义 q_r 为试样无侧限抗压强度比

$$q_r = \frac{q_{u,\text{leaching}}}{q_{u,\text{sc}}} , \quad (6)$$

式中, $q_{u,\text{leaching}}$ 为淋滤后试样的 q_u (kPa), $q_{u,\text{sc}}$ 为标准养护 39 d 试样的 q_u (kPa)。

图 11 表示试样 q_r 与 CFR_{Ca} 的关系。由图可见, 随 CFR_{Ca} 增大, 试样 q_r 减小; 二者相关性如下拟合方程所示: 相关系数 R 为 0.97。

$$\lg q_r = 1.97 - 0.21 \lg(\text{CFR}_{\text{Ca}}) . \quad (7)$$

由此可见, q_r 与 CFR_{Ca} 对数线性相关性很好。这是由于水泥固化土中水化产物自身形成的水泥石骨架以及水化产物与土颗粒之间的胶结共同提供了试样的强度^[19], CFR_{Ca} 的增大表明了在半动态淋滤试验时, 固化土中水泥水化产物由于溶解而使其数量减少, 并导致水化产物与土颗粒间的胶结作用变弱, 因此试样 q_r 随 CFR_{Ca} 增大而减小。

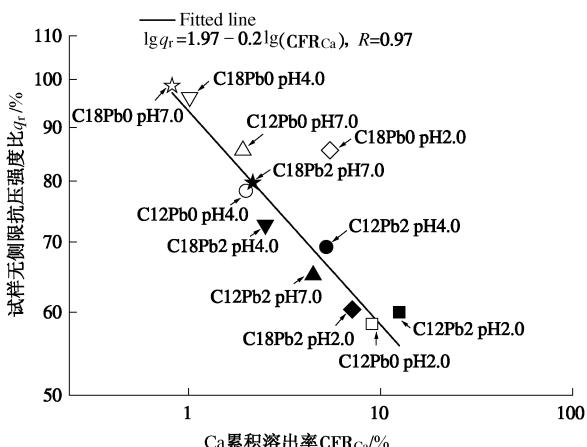


图 11 试样 q_r 与钙溶出率关系图

Fig. 11 Relationship between q_r and CFR_{Ca} of the soil specimen

4 结 论

(1) 对试样无侧限抗压强度 q_u 研究发现: 半动态淋滤试验使试样 q_u 较标准养护 39 d 试样 q_u 降低了 1%~42%, 同时, pH=4 与 7 时试样 q_u 差别不明显; 水泥掺量由 12% 提高到 18% 时, 试样 q_u 增大了 35%~98%, 同时, 水泥固化铅污染土试样的 q_u 较水泥固化未污染土试样小 50%~68%。

(2) 微观试验研究发现: 试样 X 射线衍射及扫描电镜试验结果表明, 水泥固化铅污染土试样中铅形成 Si-O-Pb 结合体、 PbAl_2O_4 、 CaPbO_3 等沉淀是铅固化稳定化的主要机理之一; 同时, 水泥固化铅污染/未污染土试样均有 AFt、C-S-H 等水化产物生成, 但

固化铅污染土试样中水化产物结晶程度较差。压汞试验结果表明, 固化铅污染土试样最大累积进汞量较固化未污染土试样高 8%~18%; 试样 C12Pb0 孔隙分布呈双峰特征, 而试样 C12Pb2 为单峰。微观试验表明铅抑制了水泥水化反应/火山灰反应。

(3) 钙溶出率 (CFR_{Ca}) 结果表明: 淋滤液初始 pH=2 时试样 CFR_{Ca} 为 pH=4 或 7 时的 2~7 倍, 而 pH=4 和 7 时试样 CFR_{Ca} 差别不明显; 当水泥掺量由 12% 提高到 18% 时, 试样 CFR_{Ca} 降低了 40%~58%; 水泥固化铅污染土试样较水泥固化未污染土试样, 其 CFR_{Ca} 增大了 29%~175%。

(4) 通过分析试样无侧限抗压强度比 q_r 与 CFR_{Ca} 关系发现: 随 CFR_{Ca} 增大, 试样 q_r 减小, 且两者具有良好的双对数线性相关关系。说明钙的溶出是控制固化污染土/未污染土强度的主要因素之一。

参考文献:

- [1] HEKAL E E, HEGAZI W S, KISHAR E A, et al. Solidification/stabilization of Ni(II) by various cement pastes[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(1): 109~114.
- [2] ALPASLAN B, YUKSELEN M A. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 133(1/2/3/4): 253~263.
- [3] 杜延军, 金飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, 32(1): 116~124.
(DU Yan-jun, JIN Fei, LIU Song-yu, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands [J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(1): 116~124. (in Chinese))
- [4] DU Y J, JIANG N J, SHEN S L, et al. Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 225/226: 195~201.
- [5] MOON D H, DERMATAS D. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. Engineering Geology, 2006, 85(1/2): 67~74.
- [6] MOON D H, DERMATAS D, GRUBB D G. Release of arsenic (As) and lead (Pb) from quicklime-sulfate stabilized/solidified soils under diffusion-controlled conditions [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010, 169(1/2/3/4): 259~265.
- [7] MALVIYA R, CHAUDHRY R. Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized

- products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **B137**(1): 207 - 217.
- [8] SONG F Y, GU L, ZHU N W, et al. Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders[J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(4): 344 - 350.
- [9] EPA U S. Solidification/stabilization use at superfund sites[R]. Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, 2000.
- [10] 陈 蕾, 刘松玉, 杜延军, 等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2010, **32**(12): 1898 - 1903. (CHEN Lei, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2010, **32**(12): 1898 - 1903. (in Chinese))
- [11] LEE D, WAITE T D, SWARBRICK G, et al. Comparison of solidification/stabilization effects of calcite between Australian and South Korean cements[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**(11): 2143 - 2157.
- [12] MOULIN I, STONE W E E, SANZ J, et al. Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate: a study by sorption isotherms and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Langmuir*, 1999, **15**(8): 2829 - 2835.
- [13] 杜延军, 蒋宁俊, 王 乐, 等. 水泥固化锌污染高岭土强度及微观特性研究[J]. *岩土工程学报*, 2012, **34**(11): 2114 - 2120. (DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, WANG Le, et al. Strength and microstructure characteristics of cement-based solidified/stabilized zinc-contaminated kaolin[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, **34**(11): 2114 - 2120. (in Chinese))
- [14] 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. (LIU Zhao-peng, DU Yan-jun, JIANG Ning-jun, et al. Leaching properties of cement solidified lead-contaminated clay via semi-dynamic leaching testing[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, **35**(12): 2212 - 2218. (in Chinese))
- [15] CUISINIER O, BORGNE T L, DENEELE D, et al. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization[J]. *Engineering Geology*, 2011, **117**(3/4): 229 - 235.
- [16] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地:中国环境修复领域的新兴课题[J]. *环境科学*, 2011, **32**(2): 784 - 794. (LIAO Xiao-yong, CHONG Zhong-yi, YAN Xiu-lan, et al. Urban industrial contaminated sites: a new issue in the field of environmental remediation in China[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(2): 784 - 794. (in Chinese))
- [17] ASTM C1308-08 Standard method for accelerated leach test for diffusive release from solidified waste and a computer program to model diffusive, fractional leaching from cylindrical waste forms[S]. 2009.
- [18] SW846 EPA Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils[S]. 2007.
- [19] 刘松玉. 公路地基处理[M]. 南京: 东南大学出版社, 2009. (LIU Song-yu. *Ground improvement in highway engineering*[M]. Nanjing: Southeast University Press, 2009. (in Chinese))
- [20] 彭容秋. 铅冶金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004. (PENG Rong-qiu. *Lead metallurgy*[M]. Changsha: Central South University Press, 2004. (in Chinese))
- [21] MOON D H, DERMATAS D. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. *Engineering Geology*, 2006, **85**(1/2): 67 - 74.
- [22] GRUBB D G, MOON D H, REILLY T, et al. Stabilization/solidification (S/S) of Pb and W contaminated soils using Type I II Portland cement, silica fume cement and cement kiln dust[J]. *Global NEST Journal*, 2009, **11**(3): 267 - 282.
- [23] BENSTED J, BARNES P. Structure and performance of cements[M]. 2nd ed. U K: Taylor & Francis, 2002.
- [24] LI X, ZHANG L M. Characterization of dual-structure pore-size distribution of soil[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2009, **46**(2): 129 - 141.
- [25] 李 旭, 张利民, 敖国栋. 失水过程孔隙结构、孔隙比、含水率变化规律[J]. *岩土力学*, 2011, **32**(增刊 1): 100 - 105. (LI Xu, ZHANG Li-min, AO Guo-dong. Variations of pore structure, void ratio, and water content in soil drying process[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, **32**(S1): 100 - 105. (in Chinese))
- [26] LI X D, POON C S, SUN H, et al. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **82**(3): 215 - 230.
- [27] KNOP A, VANGULCK J, HEINECK K S, et al. Compacted artificially cemented soil-acid leachate contaminant interactions: Breakthrough curves and transport parameters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(1/2): 269 - 276.