

DOI: 10.11779/CJGE2019S2030

碳化作用对水泥固化/稳定化铅污染土渗透特性的影响

李 凯, 章定文, 曹智国

(东南大学交通学院, 江苏 南京 211189)

摘要:采用人工配制铅污染土的方法制备不同水泥掺量和不同铅浓度的土样,开展碳化前后水泥固化/稳定化铅污染土的渗透试验,并分析试样的宏观渗透系数和微观孔隙结构之间的内在联系。研究结果表明,水泥掺量增加会降低试样的渗透系数;水泥掺量为7.5%时,碳化作用下渗透系数提高;水泥掺量为15%时,碳化作用下渗透系数降低。铅浓度越高,试样的渗透系数越高,而碳化作用又会增大试样的渗透系数。水泥掺量增加会显著降低试样的孔隙率;碳化作用使得试样中孔径小于0.1 μm的孔隙增多,大于0.1 μm的孔隙减少。

关键词: 固化/稳定化; 碳化作用; 渗透特性; 孔隙结构; 铅污染土

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2019)S2-0117-04

作者简介: 李 凯(1995—),男,博士研究生,主要从事特殊地基处理和环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: xiancai@outlook.com。

Effects of carbonation on permeability characteristics of cement-stabilized/solidified lead-contaminated soil

LI Kai, ZHANG Ding-wen, CAO Zhi-guo

(School of Transportation, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The method for artificially prepared lead-contaminated soil is used to prepare soil samples with different cement contents and lead concentrations. The effects of carbonation on the permeability of cement-solidified/stabilized lead-contaminated soil are studied. The relationship between the pore structures under the microscopic and the coefficient of permeability are compared. The results show that when the cement content is 7.5%, the carbonization increases the coefficient of permeability. When the cement content is 15%, the coefficient of permeability decreases under carbonation. The higher the lead concentration, the higher the coefficient of permeability of the sample, and the carbonization increases the permeability coefficient of the sample. The increase in the cement content significantly reduces the porosity of the sample. The porosity and coefficient of permeability of the sample increase under carbonation. The increase of the cement content significantly reduces the porosity of the sample. The carbonization increases the pore size of the sample with a pore diameter of less than 0.1 μm, and decreases the pore size of more than 0.1 μm.

Key words: stabilization/solidification; carbonation; permeability characteristic; pore structure; lead-contaminated soil

0 引言

固化/稳定化技术具有技术成熟、成本相对较低、操作简单和处理后的土体强度高等优点^[1],因此是重金属污染土修复最常用的方法之一^[2]。污染场地经固化/稳定化处理后,仍需要对处理后的场地进行长期监测。天然环境下,水泥固化/稳定化后的重金属污染土会与周围环境发生冻融循环、干湿循环和二氧化碳碳化等作用,使得固化土体削弱对重金属的封闭^[3]。水泥土的碳化是指空气中的二氧化碳会不断地通过水泥土中的毛细孔、气泡或缺陷,与溶解于孔隙溶液中的碱性物质进行反应,生成碳酸钙等的过程^[3]。目前国内外对二氧化碳碳化作用的研究主要集中在混凝土领

域,对碳化作用下水泥固化/稳定化重金属污染土的相关研究较少。

渗透特性是土的基本参数之一,也是评价污染土中重金属溶出特性的一个重要指标。张亭亭等^[4]研究磷酸镁水泥固化铅污染土的渗透特性,结果表明固化土的渗透性会随着固化剂掺量的增加而显著减小。王亮等^[5]研究发现活性氧化镁碳化粉土和粉质黏土试样的渗透系数随着固化剂掺量增加而减小。Gerven 等^[6]研究指出,水泥固化废弃物中碳化作用产生的生成物

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(515178148)

收稿日期: 2019-04-29

体积通常大于反应物，当生成物生成过多时固化体体积膨胀，引起水泥土内部开裂，固化体内部形成微裂隙，进而导致其渗透系数增大。

水泥固化体的总孔隙率和孔径尺寸分布会影响重金属向周围环境中扩散^[7]。而碳化作用会通过改变水泥石的矿物成分来改变其孔隙率。碳化作用使得水泥石中生成方解石，这一矿物体积的变化会改变水泥石的孔隙体积，持续碳化过程会导致水泥石的孔隙率变化^[8-10]。Bishop 等^[11]研究指出，碳化反应会使得水泥石内的凝胶孔隙数量减少，而毛细孔数量增多。

目前，碳化作用对水泥土渗透特性的影响研究甚少，对碳化作用下水泥固化铅污染土的宏观渗透特性与微观孔隙特征的内在关联也鲜有报道。本研究通过渗透试验及压汞试验，研究加速碳化作用对水泥固化/稳定化铅污染土的渗透特性及孔隙结构的影响规律。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用土取自南京某工地，土的基本物理性质指标如表 1 所示，击实曲线如图 1。土的液塑限、颗粒相对密度、颗粒分试验及击实试验均参照《土工试验方法标准》(GB/T 20123—1999)，pH 值参照《ASTM D4972—01》测定。

表 1 土的主要物理性质指标

Table 1 Main physical properties of soil

塑限/%	液限/%	塑性指数	pH 值	颗粒相对密度
21.1	43.6	22.5	6.9	2.73
砂粒/% (0.075~ 2 mm)	粉粒/% (0.005~0.075 mm)	黏粒/% (<0.005 mm)	最大干密度/ 度/(g·cm ⁻³)	最佳含水率/%
9.0	40.3	50.7	1.64	20.8

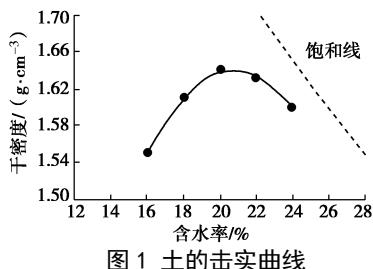


图 1 土的击实曲线

Fig. 1 Compaction curves of soil

根据《土的工程分类标准》(GB/T 50145—2007)，试验用土是低液限黏土。

试验所用固化剂为硅酸盐水泥。

根据调研中国工业污染场地表层土壤的铅浓度可达 10605 mg/kg^[12]，因此本试验中铅浓度取值为 0, 5000, 20000 mg/kg。本次试验选用硝酸铅作为铅污染源^[13]。

1.2 试验方案

本次试验采用人工配置铅污染土，试样的含水率为

20.8%，具体试验方案如表 2 所示。

表 2 水泥固化/稳定化铅污染土的渗透试验方案

Table 2 Seepage test schemes for cement-solidified/stabilized lead-contaminated soil

研究因素	水泥掺量/%	铅浓度/(mg·kg ⁻¹)	养护方式
重金属浓度	7.5	0	
浓度	7.5	5000	标准养护 28 d 后，碳化养护
水泥掺量	15	20000	
	7.5	5000	养护 0, 16 d
	7.5	5000	

试样制备时取干密度为 1.48 g/cm³ (压实度为 90%) 来称取相应质量的土。水泥掺量是水泥与干土的质量比。

本次试验标准养护的条件为：温度 20±2℃，相对湿度 95% 以上。加速碳化养护条件为：CO₂ 浓度 20±2%，温度 20±2℃，相对湿度 75±2%。

按表 2 试验方案制备试样并养护后，采用南京土壤仪器厂生产的 TSS-1A 三轴柔性壁渗透仪测试试样渗透系数。试验中渗透压为 70 kPa，围压为 100 kPa。

2 试验结果与分析

2.1 渗透系数随水泥掺量的变化规律

图 2 为试样渗透系数与水泥掺量的关系，可知：①水泥掺量的增加会大幅减小试样的渗透系数，这是由于水泥水化产物随水泥掺量增加而增加，水化产物填充土体孔隙增加土体密实度，使得土体孔隙减少，从而降低试样的渗透系数。②水泥掺量为 7.5% 的试样碳化后渗透系数较未碳化时大。这是因为水泥掺量较低时，水泥和土的黏结性并不足够强，试样碳化产生碳酸钙的膨胀力会导致试样内部产生微裂缝，从而导致试样的渗透系数增大。Antemir^[14]通过透射光显微照片证明固化/稳定化后的试样碳化后，在水化产物周围有微裂隙的存在。水泥掺量 15% 的试样碳化后的渗透系数会减小，这是由于水泥掺量较高时，水泥水化产物胶结作用强，碳化产物不足以使土体由于膨胀产生裂缝，且碳化产物可有效填充孔隙，从而减小试样的渗透系数。

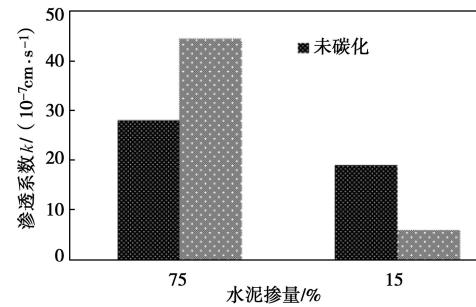


图 2 渗透系数与水泥掺量关系 (铅浓度为 5000 mg/kg)

Fig. 2 Coefficient of permeability versus cement content (Lead concentration: 5000 mg/kg)

2.2 渗透系数随铅浓度的变化规律

图 3 给出了碳化作用试样渗透系数随铅浓度变化规律。由图 3 可知, 随着铅浓度的增加, 土体渗透系数会逐渐增加。经过碳化作用后, 试样渗透系数会明显升高, 且铅浓度越大, 碳化试样与非碳化试样渗透系数的差值也越大。这是由于铅离子存在会抑制水泥水化反应^[15], 在碳化作用下, 随着铅离子浓度的提高, 碳酸钙等碳化产物的生成量也会降低, 导致碳化产物对水泥土孔隙的填充作用变弱, 从而使得碳化试样的渗透系数增加更为明显。

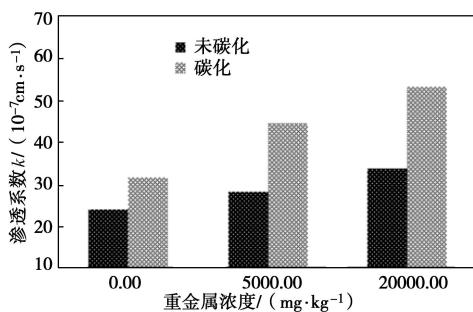


图 3 渗透系数与铅浓度的关系 (水泥掺量 7.5%)

Fig. 3 Coefficient of permeability versus lead concentration
(Cement content: 7.5%)

2.3 试样微观孔隙结构

采用压汞试验得到的水泥固化/稳定化铅污染土累计进汞量与孔隙直径的关系如图 4 所示。由图可知, 水泥掺量增大会使得试样的累计进汞量减小, 表明水化产物的增加能有效填充孔隙; 而在 7.5% 水泥掺量时, 碳化作用会使得土样累计进汞量提高, 而 15% 水泥掺量则会使得土样的累计进汞量降低。

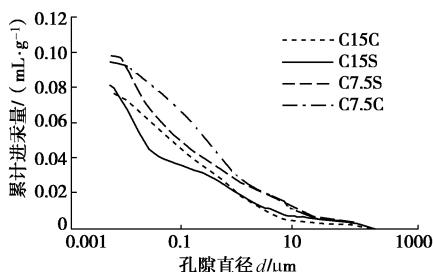


图 4 累计进汞量与孔隙直径关系

Fig. 4 Relationship between cumulative mercury influx and pore diameter

图 5 为 7.5% 水泥掺量的试样的孔隙分布密度曲线图。由图可知, 碳化试样和非碳化试样的孔隙分布密度均为单峰分布, 碳化试样的峰值位于 $0.2 \mu\text{m}$ 处, 而非碳化试样的峰值位于 $0.02 \mu\text{m}$ 处。孔径小于 $0.1 \mu\text{m}$ 时, 碳化试样的孔径分布密度低于非碳化试样, 孔径介于 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 时, 碳化试样的孔径分布密度高于非碳化试样。

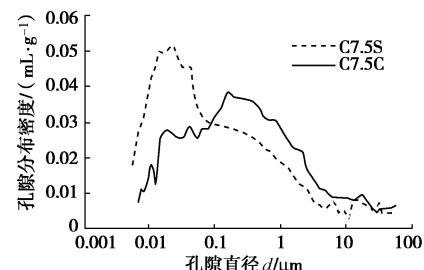


图 5 水泥掺量为 7.5% 的试样碳化前后的孔隙分布密度

Fig. 5 Pore distribution densities before and after carbonization of a sample with cement content of 7.5%

15% 水泥掺量下试样的孔隙分布密度分布曲线如图 6 所示。由图 6 可知, 非碳化试样与碳化试样的孔隙分布密度均呈双峰分布, 但碳化试样的主峰值相对更低。碳化试样的主峰则位于 $0.04 \mu\text{m}$ 处, 非碳化试样的主峰位于 $0.01 \mu\text{m}$ 处。当孔隙直径小于 $0.02 \mu\text{m}$ 时, 非碳化试样的孔隙分布密度要高于碳化试样, 而孔隙直径位于 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 时, 碳化试样的孔隙分布密度会高于非碳化试样。这表明碳化作用会显著降低水泥土中的凝胶孔数量。

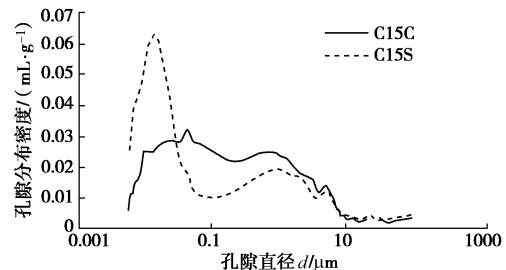


图 6 水泥掺量为 15% 的试样碳化前后的孔隙分布密度

Fig. 6 Pore distribution densities before and after carbonization of a sample with cement content of 15%

根据孔径大小的差异, 对试样中的孔隙分布进行统计, 结果见图 7 所示。由图可知, 水泥掺量的增加会使得土体中小于 $0.1 \mu\text{m}$ 孔径的孔隙所占百分比增多, 而 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 孔径的孔隙所占百分比降低。这是由于水泥掺量增加使得水泥水化产物增加, 土体中的大孔隙被填充, 小孔隙所占百分比上升。水泥掺量为 7.5% 时, 碳化会使得试样中大于 $0.1 \mu\text{m}$ 的孔径所占百分比均增长; 水泥掺量为 15% 时, 碳化作用会使

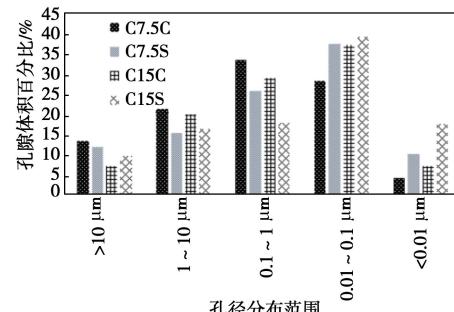


图 7 水泥固化重金属污染土的试样孔隙体积分布

Fig. 7 Distribution of pore volume of cement-solidified heavy metal contaminated soil

得试样中 $0.1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的孔隙体积所占百分比增长, 大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的孔隙体积所占百分比下降。

3 结 论

(1) 水泥掺量增加会降低试样的渗透系数; 碳化作用下, 7.5%水泥掺量的土样渗透系数会增大, 因为碳化作用使得试样产生微裂隙, 碳化产物不能有效填充孔隙; 15%水泥掺量的土样渗透系数会减小, 是由于试样的胶结能力较强, 碳化产物能够有效填充孔隙。

(2) 重金属浓度的提高会增大试样的渗透系数; 重金属浓度越高, 碳化前后试样渗透系数的差值越大。

(3) 水泥掺量提高会显著降低试样的孔隙率; 水泥掺量为 7.5%时, 以 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 为界, 碳化作用使得孔径小于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙减少, 而使得大于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 孔隙增多; 水泥掺量 15%时, 碳化作用使得孔径位于 $0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙增多, 而使得孔径大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙减少。

参考文献:

- [1] US EPA. Superfund remedy report fourteenth edition[M]. Charlestone: Create space Independent Publishing Platform, 2013: 18.
- [2] U.S. EPA. Treatment technologies for site cleanup: Annual status report[R]. (Eleventh Edition)Washington D C: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2004.
- [3] 张 涛. 水泥固化/稳定化重金属污染土碳化效应研究[D]. 南京: 东南大学, 2014. (ZHANG Tao. Carbonation effect on cement stabilization/ solidified heavy metal contaminated soils[D]. Nanjing: Southeast University, 2014. (in Chinese))
- [4] 张亭亭, 李江山, 王 平, 等. 磷酸镁水泥固化铅污染土的力学特性试验研究及微观机制[J]. 岩土力学, 2016, 37(增刊 2): 279 - 286. (ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG Ping, et al. State key laboratory of geomechanics and geotechnical engineering, institute of rock and soil mechanics[J]. Chinese Academy of Sciences, 2016, 37(S2): 279 - 286. (in Chinese))
- [5] 王 亮, 刘松玉, 蔡光华, 等. 活性 MgO 碳化固化土的渗透特性研究[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(5): 953 - 959. (WANG Liang, LIU Song-yu, CAI Guang-hua, et al. Permeability properties of carbonated reactive MgO-stabilized soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(5): 953 - 959. (in Chinese))
- [6] VAN GERVEN T, CORNELIS G. Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste[J]. Waste Management, 2007, 27(7): 977 - 985.
- [7] KUMAR R, BHATTACHARJEE B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 155 - 164.
- [8] MOLLAH M Y A, HESS, et al. An FTIR and XPS investigation of the effects of carbonation on the solidification/stabilization of cement based systems-Portland type V with zinc[J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23: 773 - 784.
- [9] 肖 婷, 方永浩, 章 凯. 碳化对粉煤灰水泥石比表面积和孔径的影响[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(4): 452 - 455. (XIAO Ting, FANG Li-hao, ZHANG Kai. Journal of Building Materials, 2005, 8(4): 452 - 455. (in Chinese))
- [10] 张 丰, 莫立武, 邓 敏, 等. 碳化对钢渣-水泥-CaO-MgO 砂浆强度和微观结构的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(6): 854 - 861. (ZHANG Feng, MO Li-wu, DENG Min, et al. Effect of carbonation curing on mechanical strength and microstructure of mortars prepared with steel slag-cement-MgO-CaO blends[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(6): 854 - 861. (in Chinese))
- [11] BISHOP P L, GONG R, KEENER T C. Effects of leaching on pore size distribution of solidified/stabilized wastes[J]. Journal of Hazardous Wastes, 1992, 31: 59 - 74.
- [12] CUISINIER O, BORGNE T L, DENEELE D. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization[J]. Engineering Geology, 2011, 117(3/4): 229 - 235.
- [13] 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课题[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 784 - 794. (LIAO Xiao-yong, CONG 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(3): 784 - 794. (in Chinese))
- [14] ANTEMIRA A, COLIN D, HILLS S, et al. Long-term performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181: 65 - 73.
- [15] 薄煜琳. 粒化高炉矿渣和氧化镁固化稳定化铅污染黏土的强度、溶出及微观特性的研究[D]. 南京: 东南大学, 2015. (BO Yu-lin. The strength, leaching and microscopic mechanism of ground granulated blast furnace slag and magnesium oxide stabilized lead-contaminated soils[D]. Nanjing: Southeast University, 2015. (in Chinese))

(责编: 孙振远)