

铅污染废弃黏土在水热条件下的固化/稳定化规律和机理探究

郁灵芝¹, 陈萍^{1,*}, 沈云扬^{1,2}, 万怡灵¹, 侯坤¹, 杨奕健¹

(1. 浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江省建工集团有限责任公司, 杭州 310030)

摘要: 铅是废弃黏土中常见的重金属污染物, 通过水热技术将铅污染废弃黏土固化/稳定化处理, 有望实现铅离子的高稳定化。本文开展了水热条件下(200℃、12h)不同铅含量废弃黏土固化/稳定化试验, 研究 Pb^{2+} 稳定化机理及对固化体强度、体积密度、吸水等性能的影响规律。结果表明: 经水热反应后各含量 Pb^{2+} 的稳定率均达到99%以上, 其稳定化主要通过生成 $CaPb(OH)_4$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 PbO 化合物实现。水热反应显著提高了固化体强度, 抗压强度较常温反应28天提高约3倍, 但 Pb^{2+} 小幅度降低了试件强度, 这可能与 Pb^{2+} 抑制了托勃莫来石、硬硅钙石的生成有关。

关键词: 铅含量; 水热条件; 废弃黏土; 固化/稳定化

作者简介: 郁灵芝(1999—), 女, 硕士, 主要从事建筑及工业固废资源化利用方面的研究工作。E-mail: 1269602360@qq.com。

Exploration of the Solidification/Stabilization Law and Mechanism of Lead-Contaminated Abandoned Clay under Hydrothermal Condition

YU Lingzhi¹, CHEN Ping^{1,*}, SHEN Yunyang^{1,2}, WAN Yiling¹, HOU Kun¹, YANG Yijian¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Construction Engineering Group Co., Ltd. Hangzhou 310030, China)

Abstract: Lead is a common heavy metal pollutant in abandoned clay. Stabilizing lead - contaminated waste clay through hydrothermal technology is expected to achieve high level stabilization of lead ions. This paper carried out experiments on the solidification / stabilization of waste clay with different lead contents under hydrothermal conditions (200℃, 12h), and studied the stabilization mechanism of Pb^{2+} and its influence on the compressive strength, bulk density, water absorption and other properties of the solidified specimens. The results show that the stability rate of Pb^{2+} over 99%, and its stabilization is mainly achieve through the generation of compounds such as $CaPb(OH)_4$, $Pb(OH)_2$, PbO . The hydrothermal reaction greatly improves the strength of the specimen, which is about three times higher than that of curing at room temperature for 28 days. But lead slightly reduces the strength of the specimen. This may be related to the inhibition of Pb^{2+} on the formation of tobermorite and xonotlite.

Keywords: lead content; hydrothermal conditions; abandoned clay; solidification/stabilization

0 引言

随着化工、电镀等工业领域的快速发展, 含有重金属 Pb、Cd、Zn 等的固体废弃物或废水大量产生^[1]。据研究报道^[2], 城市土体中铅的平均含量达到 $58.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 尤其在沿海经济发达地区和资源型城市地区, 重金属浓度更高。铅作为土体中常见的重金属污染物, 具有持久性、生物富集及神经毒性^[3]等特点,

对生态环境和人体健康造成严重威胁。

国内外众多学者采用化学固化、微生物诱导碳酸盐沉淀等技术手段, 开展了铅的固化/稳定化研究。赵三青^[4]采用水泥与水泥复合过磷酸钙固化铅污染土, 发现水泥固化 Pb^{2+} 主要通过物理封存作用得以稳定, 固化后 Pb^{2+} 浸出浓度仍超过我国危险废弃物鉴别标准, 而加入复合过磷酸钙后, Pb^{2+} 生成难溶性磷酸盐沉淀, 稳定化效果显著提升; 邱钰峰等^[5]采用微生物

收稿日期: 2025-04-21。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42377173)。

通信作者: 陈萍(1972—), 女, 硕士, 教授, 硕士研究生导师, chenp@zstu.edu.cn

的 MICP 技术处理焚烧飞灰，发现 Pb^{2+} 通过转化为碳酸盐晶体而被有效稳定。

水热固化技术是模拟地下水热系成岩机理，将自然界堆积岩千百万年的成岩周期缩短至实验室条件下的数小时^[6]。水热反应的最佳反应温度集中在 160~200℃，反应时间在 9 h~15 h 之间^[7-8]，其耗能仅为煅烧能耗的 1/6^[9]。在水热及碱性条件下，黏土矿物易与氢氧化钙等物质发生矿化反应，生成托勃莫来石，使软弱土体形成具有较高强度的固化体^[10-11]，同时对重金属起到稳定作用^[12]。Jing 等^[13]研究发现，焚烧底灰经过水热处理后，重金属浸出浓度显著降低，其原因是重金属离子置换了托勃莫来石中的 Ca^{2+} 而被有效稳定。

综上所述，将铅污染废弃黏土进行水热处理，提升土体强度的同时有望实现铅离子的高稳定化，但水热条件下 Pb^{2+} 的稳定化机理及不同铅含量下（代表不同铅污染程度）废弃黏土固化/稳定化规律尚未见研究报道。本文进行了不同含铅量废弃黏土的水热固化试验，研究 Pb^{2+} 的稳定化机理及铅含量对固化体强度、体积密度、吸水等性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用铅污染废弃黏土由不同浓度铅溶液与废弃黏土配置而成。废弃黏土取自温州某桥梁施工现场，产生于基础设施工程开挖过程。经检测，废弃黏土的比重、液限、塑限分别为 2.72%、49.92%、31.43%，塑性指数为 18.49，颗粒级配曲线见图 1(a)，黏粒、粉粒、砂粒占比分别为 15%、83%、2%。XRD 和 XRF 分析显示其主要矿物成分为白云母（51.4%）、石英（30%）与高岭石（7%），主要化学组成为

SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 ，结果如图 1(b)和表 1 所示。采用微波消解法对废弃黏土进行重金属离子含量检测，发现该废弃黏土无重金属污染。

为提供可溶性钙源以及足够的 OH^- ，以满足水热反应对原料化学组成的要求，选用氢氧化钙（分析纯）为水热反应辅料，来自西陇科学化工生产。实际应用中可以考虑碱性工业固废取代，如赤泥、生活垃圾焚烧飞灰等。

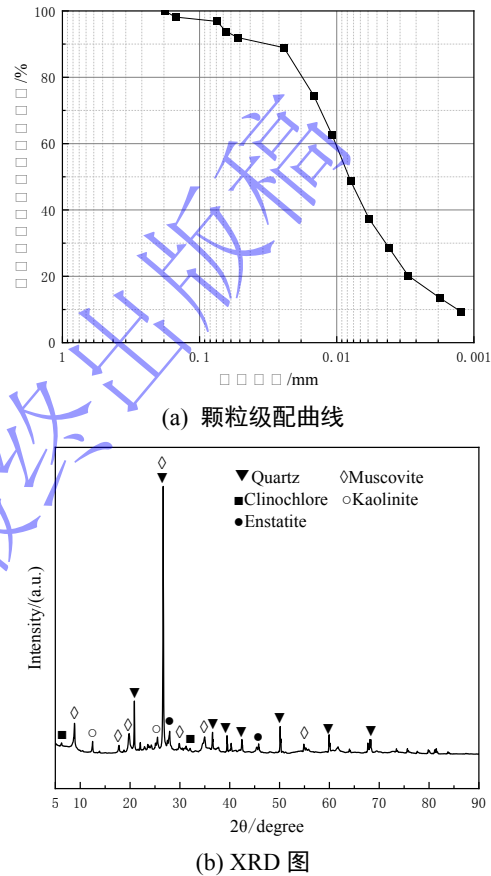


图 1 废弃黏土材料特性分析

Fig.1 Characteristics of abandoned clay

表 1 废弃黏土主要化学成分

Table 1 Main chemical components of abandoned clay

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	SO_3	MnO	P_2O	LOI
含量/%	56.1	18.6	6.50	3.57	2.60	1.16	1.01	0.787	0.491	0.184	0.116	8.882

试验所用铅溶液为自主配制。选用 1000 mg/L 的铅标准溶液，使用去离子水分别稀释配制成 Pb^{2+} 浓度为 6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L、12 mg/L、14 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 的溶液备用。

1.2 固化/稳定化试验方案及方法

原料混合、陈化及试件成型。将废弃黏土、氢氧化钙按质量比 1:0.46^[14]混合均匀，按最优含水率 39%

加入已稀释的不同浓度铅溶液，所配制的干物料中铅含量分别为 2.34 mg·kg⁻¹、3.12 mg·kg⁻¹、3.9 mg·kg⁻¹、4.68 mg·kg⁻¹、5.46 mg·kg⁻¹、7.8 mg·kg⁻¹、11.7 mg·kg⁻¹、15.6 mg·kg⁻¹、19.5 mg·kg⁻¹、23.4 mg·kg⁻¹、31.2 mg·kg⁻¹、39 mg·kg⁻¹，表 2 为铅含量与 Pb^{2+} 浓度对应表。原料搅拌均匀后密封放入养护箱（20±2℃）中陈化 5 天，后再次搅拌装入自制三联试模（图 2），采用压力机

压制成型至湿密度约为 1.75 g · cm³。试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。

水热固化试验。将试件放入容量为 15L 的微型反应釜中，温度设置为 200℃，12h 后取出，置于 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 48h。同时进行常温固化对比试验，温度为 20±2℃，反应时间为 12h 和 28d。

依照《水泥胶砂强度检验方法（ISO 法）》（GB/T 17671-2021）进行试件制备及抗折、抗压强度测试，每种铅含量配比制备 3 个平行试件；依据《混凝土砌块和砖试验方法》（GB/T 4111-2013）进行体积密度、吸水率测试。

强度试验后的破碎试样经粉碎后过 0.075 mm 筛，参照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》（HJ557-2010）制作浸出液，使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Pb²⁺浸出浓度，其稳定化效果通过计算稳定率 E 进行评定。计算公式见（1）式：

$$E = (1 - \frac{L_1}{L_0}) \times 100\%$$
 (1)

式中 E 为 Pb²⁺稳定率；L₀ 和 L₁ 分别表示固化前 Pb²⁺浸出浓度及固化后 Pb²⁺浸出浓度。



图 2 水热固化试件模具

Fig.2 Mold for hydrothermal curing test piece

表 2 铅含量与 Pb²⁺浓度对应表

Table 2 Lead content and Pb²⁺ concentration correspondence table

Pb ²⁺ 浓度 (mg/L)	0	6	8	10	12	14	20	30	40	50	60	80	100
干物料铅含量 (mg/kg)	0	2.34	3.12	3.9	4.68	5.46	7.8	11.7	15.6	19.5	23.4	31.2	39
废弃黏土铅含量 (mg/kg)	0	3.42	4.56	5.69	6.83	7.97	11.39	17.08	22.78	28.47	34.16	45.55	56.94

注：干物料为废弃黏土与氢氧化钙的混合物

2 结果与讨论

2.1 不同铅含量下固化试件中 Pb²⁺的浸出浓度和稳定率

图 3 显示了不同铅含量下固化试件中 Pb²⁺的浸出浓度和稳定率。由图 3(a)可见，无论常温固化还是水热固化，Pb²⁺浸出浓度均随着铅含量的增加而增加；

但水热固化试样的 Pb²⁺浸出浓度远低于常温反应后 Pb²⁺的浸出浓度，且低于《污水综合排放标准》限值（1mg · L⁻¹）和《绿色产品评价-墙体材料》限值（2mg · L⁻¹）；但常温反应下，Pb²⁺浸出浓度已超过上述两个标准所规定的限值。

分别对铅含量为 5.46 mg · kg⁻¹、15.6 mg · kg⁻¹、39 mg · kg⁻¹ 常温固化 28d 的试件进行毒性浸出实

验,如图3(a)所示。相较于常温固化12h的试件,经过28d的常温反应,试件 Pb^{2+} 浸出浓度出现小幅下降,但仍显著高于仅经过12h水热反应试件的 Pb^{2+} 浸出浓度,且高于《污水综合排放标准》和《绿色产品评价-墙体材料》规定的 Pb^{2+} 浸出含量限制。

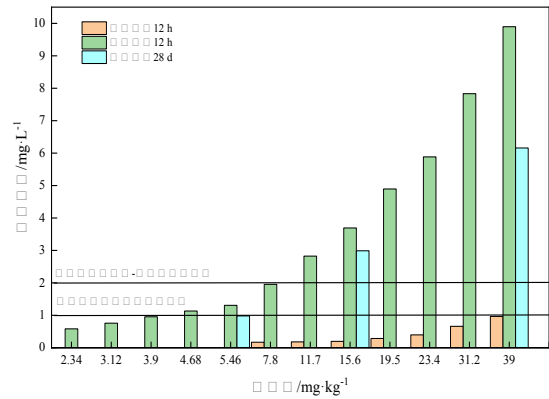
由图3(b)可见,水热反应提升了 Pb^{2+} 的稳定率。所有试件经过水热反应12h后 Pb^{2+} 的稳定率均达到99%左右,常温反应12h后 Pb^{2+} 的稳定率约为90%。常温反应28d后 Pb^{2+} 的稳定率有所提高,铅含量为 $39\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的试件稳定率最高为93.74%,仍未达到水热反应12h的水平。

2.2 铅含量对试件强度的影响

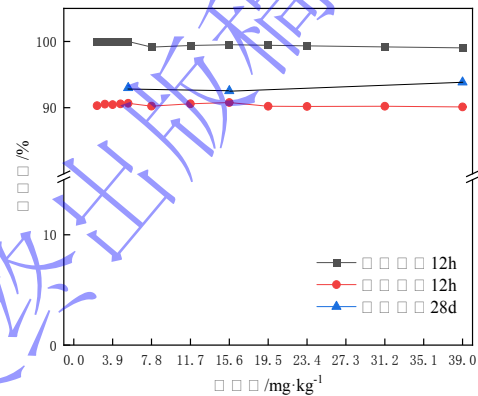
图4探讨了水热及常温养护下铅含量对试件抗压强度和抗折强度的影响。由图4(a)(b)可见,铅含量对水热固化试件的抗折、抗压强度影响显著,当铅含量在 $0\sim 5.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内时,试件的抗压强度和抗折强度随铅含量增加而下降,抗压强度由 20.90 MPa 降到 11.15 MPa ,下降幅度约47%,抗折强度由 4.13 MPa 降到 3.00 MPa ,下降幅度约27%;当铅含量介于 $5.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 至 $15.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,试件的抗折和抗压强度随铅含量的增加而快速上升,抗压强度由 11.15 MPa 上升至 18.55 MPa ,抗折强度由 3.00 MPa 上升至 4.03 MPa ,上升幅度分别为66%、34%;当铅含量超过 $15.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,试件的抗折和抗压强度缓慢下降。但不论铅含量的高低,含铅试件强度均低于不含铅试件强度。

从图4(a)可见,水热反应显著提高了试件的抗压强度。试件在常温下反应12h,其抗压强度仅为 $1.17\sim 1.43\text{ MPa}$,而试件经过12h水热反应后,抗压强度大幅度上升,增至 $11.15\sim 20.9\text{ MPa}$,提升约10倍。试件经过28d常温反应后抗压强度有所上升,达到 $3.84\sim 5.06\text{ MPa}$,较常温固化12h时提升约3.5倍,但仅为水热固化12h的抗压强度的1/3。常温固化12h试件抗折强度过小而未测得,常温固化28d的试件抗折强度为 $1.03\sim 1.55\text{ MPa}$,约为水热固化12h抗折强度的3/10。

将图4(a)纵坐标进行放大处理后得到拓展图4(c),4(c)揭示了常温条件下试件反应12h铅含量对试件抗压强度的影响。可见,常温条件下,试件抗压强度随着铅含量的增加变化规律与水热反应基本一致。



(a) Pb^{2+} 浸出浓度



(b) Pb^{2+} 稳定率

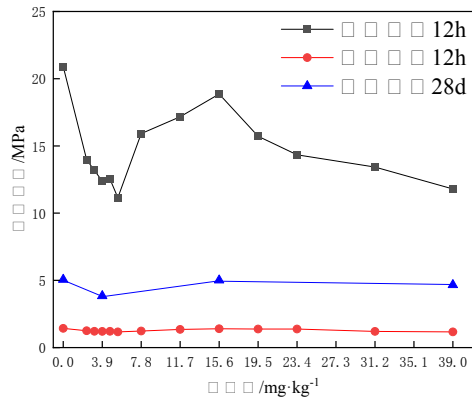
图3 不同铅含量下固化试件中 Pb^{2+} 的浸出浓度和稳定率

Fig.3 Leaching concentration and stability rate of Pb^{2+} in cured specimens under different lead contents

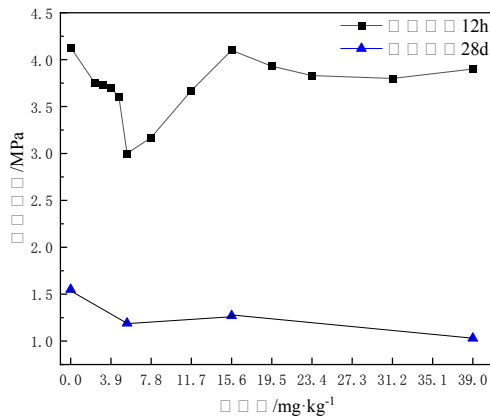
2.3 铅含量对试件体积密度的影响

图5为铅含量对试件体积密度的影响,可见铅含量对试件的体积密度影响规律与强度一致。在水热反应12h条件下,铅含量 $0\sim 5.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,试件的体积密度随铅含量的增加逐渐下降,由 $1145.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到 $1120.6\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;而当铅含量介于 $5.46\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 至 $15.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,试件体积密度逐渐上升,铅含量为 $15.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时达到峰值 $1143.1\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;之后体积密度随着铅含量增加而下降至 $1106.3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,但所有含铅试件的体积密度均低于不含铅试件的体积密度。

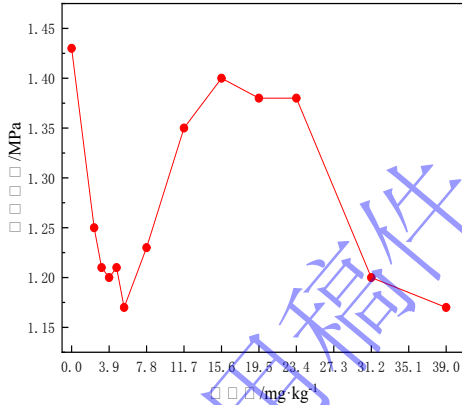
常温固化与水热固化对体积密度的影响具有相同的变化规律。相较于常温固化12h,水热固化试件下降幅度为1.7~2.0%,常温固化28d试件的体积密度下降幅度为0.7~1.3%。体积密度降低意味着试件孔隙率增加,吸水率增强。



(a)抗压强度



(b)抗折强度



(c)常温反应 12h 后抗压强度

图 4 铅含量对试件强度的影响

Fig. 4 Effect of lead content on the strength

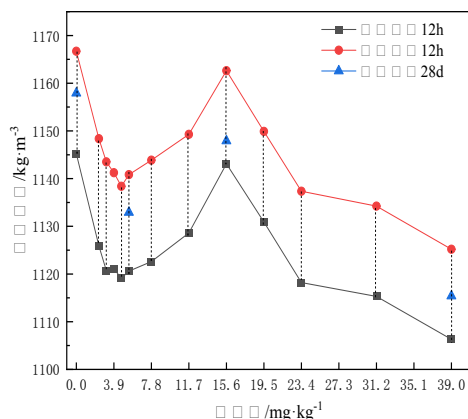
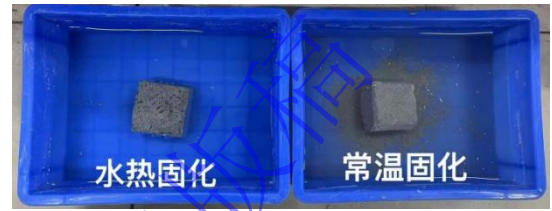


Fig.5 Effect of lead content on the bulk density

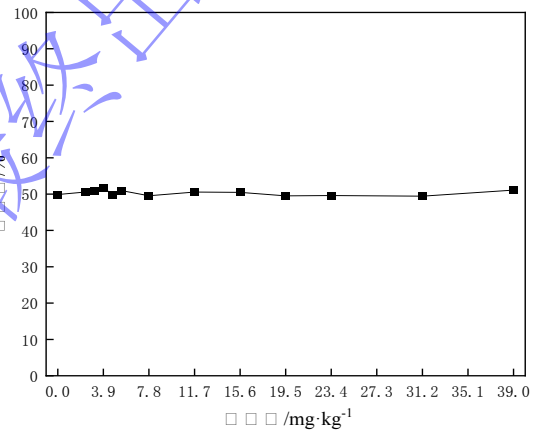
2.4 铅含量对试件耐水性及吸水率的影响

将水热固化试件与常温固化试件放入水中浸泡 24 h 后发现, 水热固化试件完好, 仍保持一定的强度; 常温固化试件强度丧失, 轻触后即可崩解, 耐水性能较差, 如图 6(a)所示。

不同铅含量下的水热固化试件吸水率如图 6(b)所示。可见铅含量对吸水率影响较小, 但所有试件吸水率均较高, 达 50%左右, 研究表明水热固化可以提高土体的耐水性及吸水性。



(a)吸水率实验图



(b) 水热反应下铅含量对试件吸水率的影响

图 6 不同铅含量试件吸水率实验结果分析

Fig.6 The analysis of water absorption test results with different lead contents

2.5 微观特性

据文献^[13], 水热固化提供强度的主要水化产物为片状托勃莫来石(Tobermorite)与针状硬硅钙石(Xonotlite)。水热反应初期首先形成了非晶态的水化硅(铝)酸钙, 随后转化为结晶相的托勃莫来石与硬硅钙石^[15], 从而提高了试件强度。

分别对 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水热固化试件与常温固化试件、不含铅的水热固化试件进行 XRD 检测。如图 7 所示, 铅含量为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及不含铅的水热固化试件在衍射范围 $5^\circ \sim 65^\circ$ 之间均出现托勃莫来石、硬硅钙石、水化硅(铝)酸钙等水化产物, 其中不含铅试件的托勃莫来石、硬硅钙石衍射峰强度均高于含铅试件, 而水化硅(铝)酸钙衍射峰较低。对照 2.2 的强度测试结果, 铅含量为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 试件强

度 (18.55 MPa) 低于不含铅的试件强度 (20.90 MPa), 这可能表明 Pb^{2+} 阻碍了托勃莫来石、硬硅钙石的生成, 因而导致含铅试件强度低于不含铅试件。

此外, 常温反应下试样在衍射范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 之间观察到微弱的水化硅 (铝) 酸钙衍射峰, 没有发现托勃莫来石、硬硅钙石衍射峰, 这与 2.2 的发现 (常温反应试件强度低于水热反应试件强度) 相符。

同时, 从图 7 可见, 常温条件下, Pb 主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 形式存在, 而在水热条件下, Pb 主要以 $\text{CaPb}(\text{OH})_4$ 、 PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 三种形式存在, 且 $\text{CaPb}(\text{OH})_4$ 化学稳定性最好, 这与 2.1 的结论 (水热固化试件的 Pb^{2+} 浸出浓度远低于常温养护, 稳定化效果较好) 相吻合。

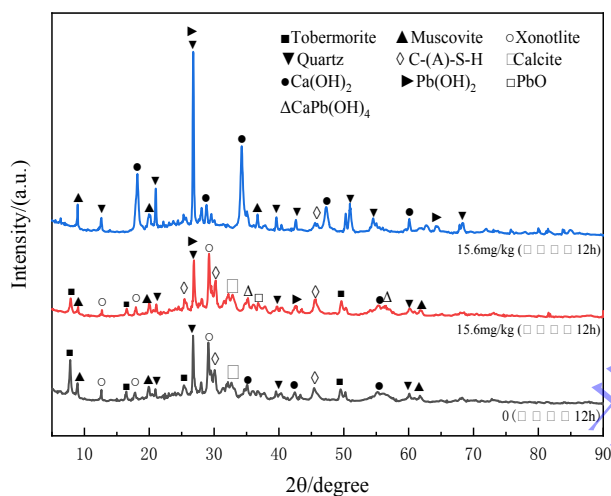


图 7 水热及常温条件下试件的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of specimens under hydrothermal and room temperature conditions

通过 SEM 与 EDS 能谱分析, 可测得水化产物的 Ca/Si 比值, 根据已知物质的理论 Ca/Si 值, 如托勃莫来石的理论 Ca/Si 值为 0.83, 硬硅钙石为 1.0, 结合水化产物形态与 XRD 分析结果, 可以判断水化产物种类^[14]。图 8 为不同铅含量试件镀金后在不同反应条件下的 SEM 照片及 EDS 分析结果。对比图 8(d)(e)(f) 可以看到, 铅含量 $5.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 试件中的水化产物形态主要为针状, 该针状水化产物 $\text{Ca}/\text{Si}=1.05$, 推测其为硬硅钙石。而铅含量 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水热固化试件中的产物呈絮状、针状与片状, 水化产物更为密集, 这意味着该试件具有较高的强度, 这与 2.2 所得结论 (试件在铅含量为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时强度达到峰值) 一致; 其中, 片状水化产物 Ca/Si 值为 0.83, 针状水化产物 Ca/Si 值为 1.06, 结合 XRD 测试结果与水化产物形态分析可推测该片状水化产物为托勃莫来石, 针状水化产物为硬硅钙石, 絮状产物为 C-(A)-

S-H。当铅含量上升到 $39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 如图 8(f) 所示, 水化产物形态以针状为主, 相较于铅含量为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的水化产物减少, 该针状水化产物 $\text{Ca}/\text{Si}=0.96$, 推测其为硬硅钙石。

图 8(c) 为图 8(b) 虚线部分进行放大所得图, 分别对片状产物与针状水化产物进行 EDS 分析, 得知其分别为托勃莫来石和硬硅钙石。同时从图 8(b) 中可以看到, 不含铅的水热固化试件生成大量的针状、片状、絮状水化产物, 这与 2.2 的研究结果 (含铅水热固化试件强度均低于不含铅试件的强度) 相符。

图 8(a)(e) 分别代表铅含量为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水热固化与常温固化试件, 图中可见常温下水化产物生成较少, 主要为 C-(A)-S-H, 且颗粒之间较为松散, 因而导致常温固化试件强度较低。

为了验证水热固化后含 Pb 化合物的稳定化情况, 对铅含量为 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的试样经毒性浸出实验后的粉末样镀金后进行 SEM-mapping 扫描鉴定, 见图 9。mapping 图的亮度表示元素含量高低, 亮度高即元素含量高。图中显示试样化学元素主要为 Ca、Si、Al、O、Pb。选取三个位置进行 EDS 分析发现, 确认试样中以上述五种元素为主, 见图 9(c)。这说明 Pb^{2+} 以化合物的形式被稳定下来。

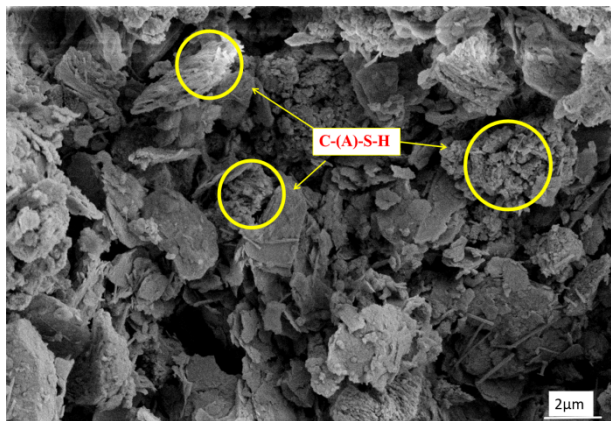
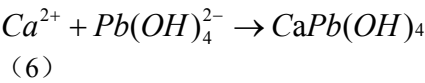
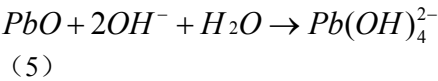
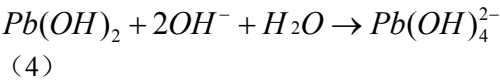
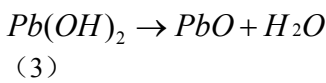
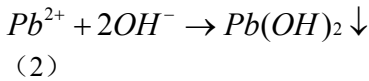
2.6 水热条件下含铅黏土固化/稳定化机理

水热固化技术对含铅废弃黏土的固化/稳定化机理可以从对土体的固化和对铅的稳定化两方面进行解释。

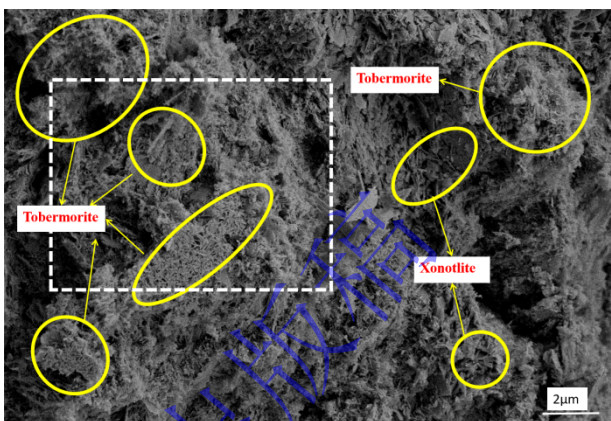
土体的固化: 水热条件下, 黏土中的硅铝矿物与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应, 生成水化硅 (铝) 酸钙、托勃莫来石及硬硅钙石^[15]; 而常温条件下, 活性较强的硅铝矿物与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应, 生成少量水化硅 (铝) 酸钙。由于托勃莫来石及硬硅钙石的强度高于水化硅 (铝) 酸钙^[13], 故水热固化试件强度较高。 Pb^{2+} 的存在可能对硬硅钙石及托勃莫来石的生成起到一定程度的抑制作用, 导致含铅试件强度降低; 但不同铅含量对上述水化产物的抑制作用不尽相同, 因而试件强度随铅含量不同而发生波动。

铅的稳定化: 在碱性环境下, Pb^{2+} 与 OH^- 易反应生成不溶于水的氢氧化铅沉淀^[16], 常温下即可有效实现 Pb^{2+} 的稳定化, 具体反应如式 (2), 而水热固化进一步促进了 Pb^{2+} 的稳定化, 原因如下: 水热环境下的高温高压条件会促使氢氧化铅分解成 PbO ^[17] 或溶解形成 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ^[18], 分别见式 (3)、式 (4); PbO 将进一步与 $(\text{OH})^-$ 结合成 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ^[18], 如式 (5); 接着 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 与 Ca^{2+} 反应生成 $\text{CaPb}(\text{OH})_4$, 如式 (6)。水热反应所生成的含铅化合物 $\text{CaPb}(\text{OH})_4$ 稳定性最

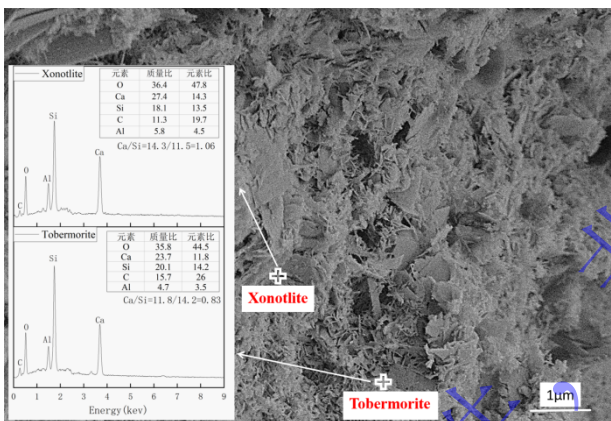
高^[19]，而常温反应下生成的 $Pb(OH)_2$ 与 PbO 稳定性较弱，故水热固化技术提高了 Pb 的稳定化效果。



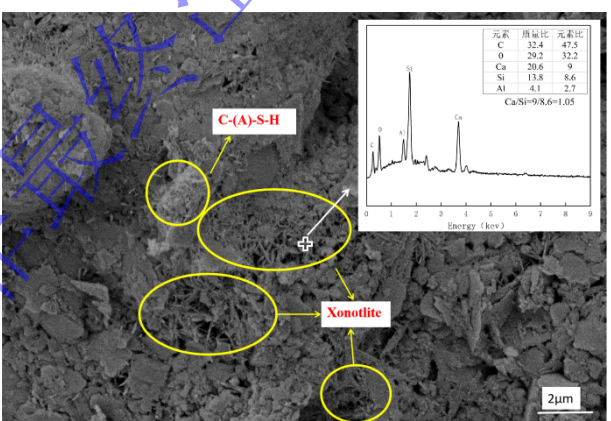
(a) 15.6 mg · kg⁻¹ (常温固化 12h)-5000x



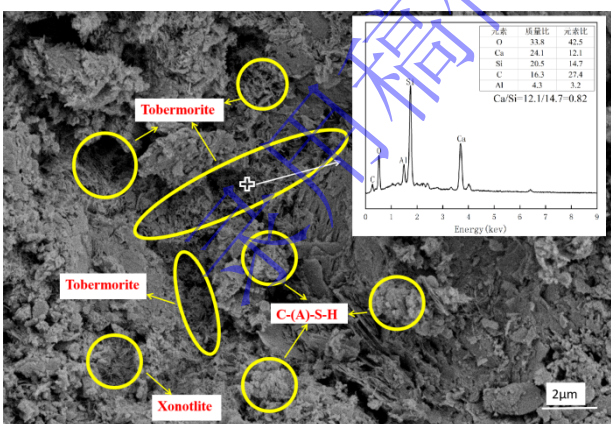
(b) 0 (水热固化 12h)-5000x



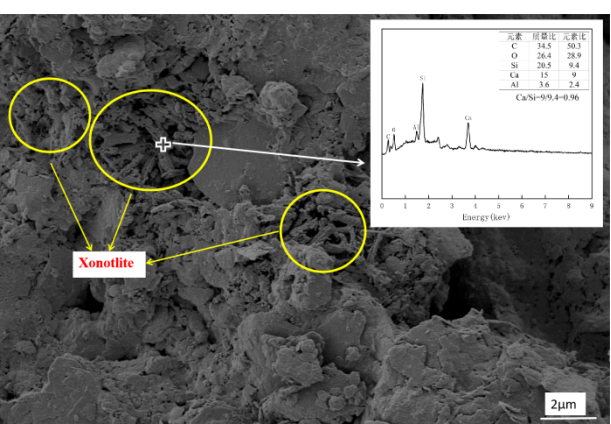
(c) 0 (水热固化 12h)-10000x



(d) 5.46 mg · kg⁻¹ (水热固化 12h)-5000x



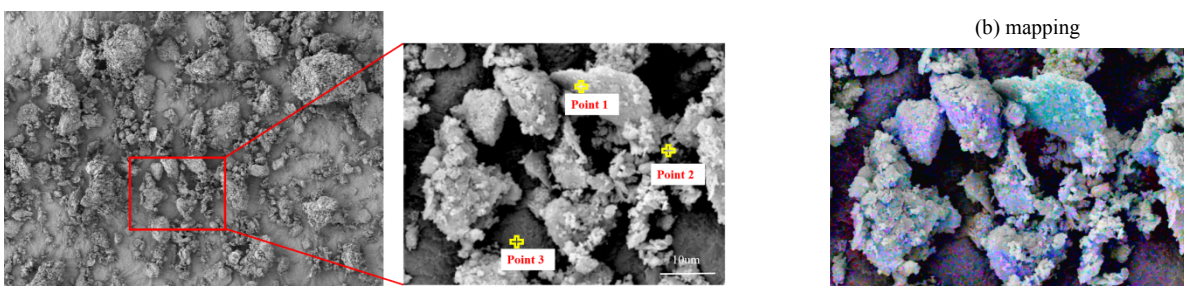
(e) 15.6 mg · kg⁻¹ (水热固化 12h)-5000x



(f) 39 mg · kg⁻¹ (水热固化 12h)-5000x

图 8 不同铅含量试件在不同固化方式下的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of specimens with different lead contents under different curing methods



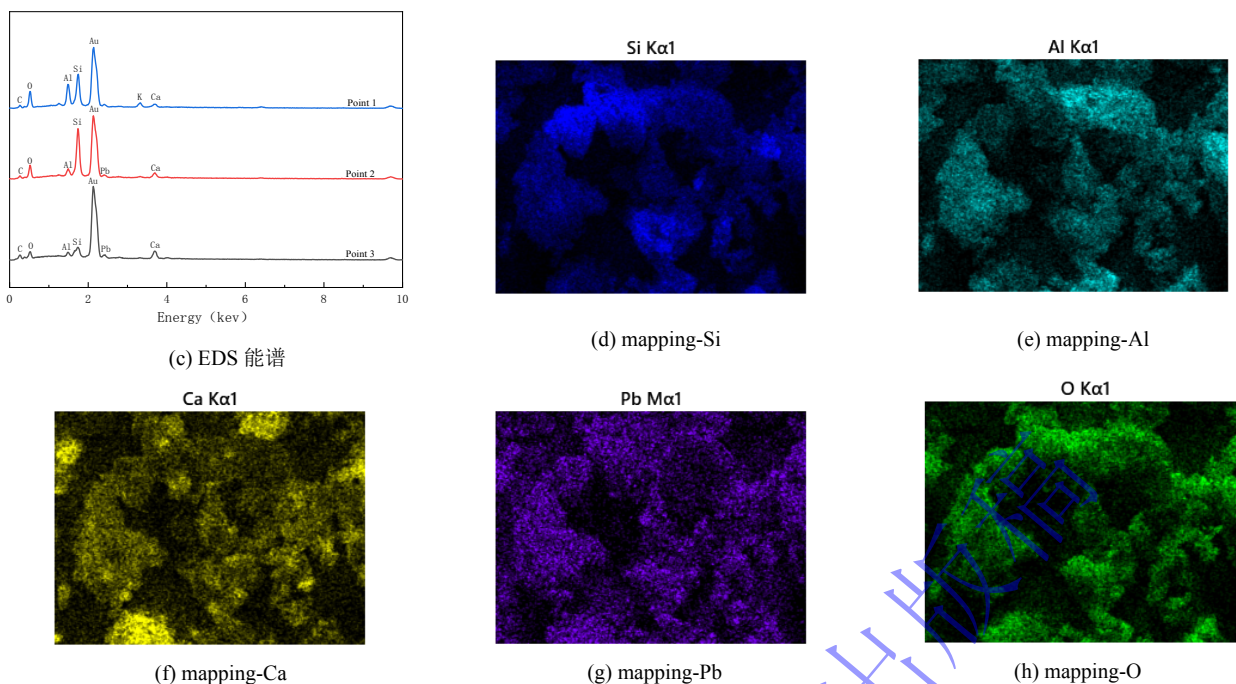


图9 水热反应下 $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的试样毒性浸出后 SEM-mapping 图

Fig.9 SEM-mapping of toxicity leaching of $15.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ specimen under hydrothermal reaction

3 结 论

(1) 在 200°C 、12h 水热条件下，含铅废弃黏土 [2] 中 Pb^{2+} 的稳定率高达 99% 以上，浸出浓度均低于《污水综合排放标准》和《绿色产品评价-墙体材料》规定的限值；但常温反应下试件浸出浓度较高，超过该限值。

(2) 水热条件下废弃黏土中的 Pb^{2+} 得以高效稳定，其赋存形态主要为 $\text{CaPb}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 以及 PbO ，其中 $\text{CaPb}(\text{OH})_4$ 的稳定性最好；而在常温反应下， Pb 主要以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 形式存在。

(3) 水热反应显著提升固化体强度，抗压强度较常温固化 12h 提升约 10 倍，较常温固化 28d 提高约 3 倍；抗折强度约为常温固化 28d 的 3.3 倍。 Pb^{2+} 存在可能抑制了托勃莫来石、硬硅钙石的生成，降低了试件强度。铅含量在 $0 \sim 39 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的范围内，试件强度随着铅含量的增加先降后升再降。

(4) 水热反应降低了固化体的体积密度，吸水率高达约 50%，同时耐水性增强。

参考文献

[1] 冯亚松, 杜延军, 周实际, 等. 活化钢渣在固化稳定化工业重金属污染土中的应用[J]. 岩土工程学报, 2018, 40(S2): 112-116. (FENG Yasong, DU Yanjun, ZHOU Shiji, et al. Utilization of activated steel slag to solidify/stabilize industrially heavy-metal

contaminated soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(S2): 112-116. (in Chinese))

[2] 彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 等. 中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价[J]. 环境科学, 2022, 43(01): 1-10. (PENG Chi, HE Yalei, Guo Zhaohui, et al. Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China[J]. Environmental Science, 2022, 43(01): 1-10. (in Chinese))

[3] 王璐瑶, 李健锋. 土壤中铅的危害迁移转化及修复技术概述[J]. 农业与技术, 2022, 42(05): 84-86. (WANG Luyao, LI Jianfeng. Overview of the hazards, migration, transformation and remediation techniques of lead in soil[J]. Agriculture and Technology, 2022, 42(5): 84-86. (in Chinese))

[4] 赵三青. 水泥-过磷酸钙复合材料固化铅污染土的浸出和力学特性[J]. 林业工程学报, 2019, 4(01): 135-140. (ZHAO Sanqing. Leaching and mechanical properties of cement-calcium superphosphate treated lead contaminated soils[J]. Journal of Forestry Engineering, 2019, 4(01): 135-140. (in Chinese))

[5] 邱钰峰, 陈萍, 郑康琪, 等. 利用土著微生物处理焚烧飞灰及资源化初探[J]. 中国环境科学, 2022, 42(5): 2220-2228. (QIU Yufeng, CHEN Ping, ZHENG Kangqi, et al. Treatment of MSWI fly ash by using indigenous microorganism and the investigation of its promising utilization[J]. China Environmental Science, 2022, 42(5): 2220-2228. (in Chinese))

[6] 孙光耀, 景镇子, 赵卫国, 等. 建筑垃圾黏土砖的水热固化再利用[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 4-7+42. (SUN Guangyao, JING

- Zhenzi, ZHAO Weiguo, et al. Utilization of Waste Clay Brick by Hydrothermal Solidification [J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(4): 4-7+42. (in Chinese))
- [7]景镇子, 成铭钊, 酆怡, 等.基于水热固化技术的海砂利用研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 019(004):613-618. (JING Zhenzi, CHEN Mingzhao, LI Yi, et al. Utilization of Sea Sand Based on a Hydrothermal Solidification Technology[J]. Journal of Building Materials, 2016, 019(004):613-618. (in Chinese))
- [8]裘鹏程, 景镇子, 刘子系, 等. 碳酸钙基建筑材料的水热法制备及硬化机理研究[J]. 建筑材料学报, 2018,21(02):241-246+313. (QIU Pengcheng, JING Zhenzi, Llu Zixi, et al. Wet Preparation and Hardening Mechanism of Calcium Carbonate Based Building Materials[J]. Journal of Building Materials, 2018,21(02):241-246+313. (in Chinese))
- [9]Ishida E H. Torestore potentialities of soil-development of hydrothermally solidified soil; earth ceramics[A]. proceedings of the 4th International Conference on Ecomaterials. Gifu, Japan[C]. 1999: 7–10.
- [10]王镇龙, 景镇子, 单成冲, 等. 水热固化海泡石基黏土的研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(1):6-10+43. (WANG Zhenlong, JING Zhenzi, SHAN Chengchong, et al. Research on Hydrothermal Synthesis of Sepiolite-based Clay[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(1):6-10+43. (in Chinese))
- [11]Jing Z, Maeda H, Ioku K, et al. Hydrothermal synthesis of mesoporous materials from diatomaceous earth[J]. AIChE Journal, 2007, 53(8): 2114–2122.
- [12]Caprai V, Schollbach K, Brouwers H J H. Influence of hydrothermal treatment on the mechanical and environmental performances of mortars including MSWI bottom ash[J]. Waste Management, 2018, 78: 639–648.
- [13]Jing Z, Fan X, Zhou L, et al. Hydrothermal solidification behavior of municipal solid waste incineration bottom ash without any additives[J]. Waste Management, 2013, 33(5):1182 – 1189.
- [14]Liangtong Zhan, Ziang Wang, Yongfeng Deng, et al. Hydrothermal solidification of siliceous and calcareous wastes into building materials: A generic mix design framework. Developments in the Built Environment,2024(19).
- [15]孔纲强, 虞杨, 陈永辉, 等.玄武岩粉末-电石渣-石膏水热固化机理分析[J/OL]. 建筑材料学报, 1-11[2024-12-16]. (KONG Gangqiang, YU Yang, CHEN Yonghui, et al.Hydrothermal Solidification Mechanism of Basalt Powder-Carbide Slag-Gypsum[J/OL]. Journal of Building Materials, 1-11[2024-12-16]. (in Chinese))
- [16]许龙. 重金属污染土的固化修复及长期稳定性研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2024. (XU Long.
- [17]李建新. 垃圾焚烧过程重金属污染物迁移机理及稳定化处理技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [18]李潇鼎, 田书磊, 吴宗儒, 等.焚烧飞灰水热合成托贝莫来石过程中重金属的固化特性 [J].环境工程技术学报, 2024, 14(1):164-173. (LI Xiao Ding, TIAN Shu Lei, WU Zong Ru, et al.Characterization of heavy metals solidification during hydrothermal synthesis of tobermorite from incineration fly ash[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2024, 14 (1) : 164-173. (in Chinese))
- [19]Doe J. The Relative Stabilities Of Reactants And Products[J]. Ciplav.com, 2023, 10(2): 123-135.