

DOI: 10.16285/j.rsm.2016.1844

养护龄期和铅含量对磷酸镁水泥固化/稳定化铅污染土的固稳性能影响规律及微观机制

张亭亭^{1,2}, 王 平^{1,2}, 李江山^{1,3}, 万 勇^{1,3}, 薛 强^{1,3}, 王士权^{1,2}

(1. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院武汉岩土力学研究所 污染泥土科学与工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430071)

摘 要: 采用磷酸镁水泥 (MPC) 对铅污染土进行固化/稳定化处理。基于无侧限抗压强度试验、渗透试验和浸出试验, 研究了养护龄期和铅含量对污染土固稳性能的影响规律。试验结果表明: 固化土的强度随养护龄期增加而增大, 渗透系数和浸出浓度减小, 7 d 龄期的固化土强度和浸出浓度分别为 0.36 MPa、1.75 mg/L, 均满足环境安全标准; 铅含量对固化土的强度及渗透特性的影响均存在临界值, 为 500 mg/kg。铅含量低于临界值时, 固化土的强度随着铅含量的增加而增加, 渗透系数随着铅含量的增加而减小。浸出浓度随铅含量的增加而增加, 但浸出浓度均低于浸出安全标准。压汞试验结果表明, 随养护龄期的增大, 固化土孔隙体积减小, 铅含量不超过临界值时, 固化土孔隙体积随着铅含量的增大而减小。扫描电镜试验结果表明: 随着养护龄期的增加, 土颗粒团聚化越明显, 胶结程度加强; 铅含量不超过临界值时, 土颗粒团聚体增多。镁钾磷酸盐晶体 (MKP) 主要通过减少孔径大于 0.1 μm 的孔隙体积来影响固化土的渗透特性。

关 键 词: 固化/稳定化; 铅污染土; 无侧限抗压强度; 渗透系数; 浸出浓度; 微观结构

中图分类号: TU 449

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2018) 06-2115-09

Effect of curing time and lead concentration on mechanical properties of lead-contaminated soils stabilized by magnesium phosphate cement

ZHANG Ting-ting^{1,2}, WANG Ping^{1,2}, LI Jiang-shan^{1,3}, WAN Yong^{1,3}, XUE Qiang^{1,3}, WANG Shi-quan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Hubei Key Laboratory of Contaminated Clay Science & Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: Magnesium phosphate cement (MPC) was used to stabilize or solidify lead-contaminated soils. Unconfined compressive strength test, permeability test and leaching test were conducted to investigate the variation of mechanical properties of lead-contaminated soils treated by MPC under different conditions of curing time and lead concentration. Results show that the unconfined compressive strength increases significantly with curing time, while the hydraulic conductivity and leaching concentration change oppositely. The unconfined compressive strength and leaching concentration under 7-day curing time are satisfied by the regulations. There is a threshold value 500 mg/kg for lead concentration in terms of its influence on unconfined compressive strength and hydraulic conductivity. The unconfined compressive strength and leaching concentration increase with the lead concentration before they reach the threshold value, while the hydraulic conductivity changed oppositely. MIP test results show that the total void volume reduces as the curing time, the total void volume of soil reduces as the lead concentration before they reach the threshold value. SEM test results show that a larger aggregation formation, with a smaller void space in soils as the curing time increases. More obvious aggregation and cementation occurs in soils space as the lead concentration less than the threshold value. $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MKP) decreases the pore volume of soil pores with the diameter larger than 0.1 μm , so as to affect the permeability of soil.

Keywords: solidification/stabilization (S/S); lead contaminated soil; unconfined compressive strength; hydraulic conductivity; leaching concentration; microstructure

收稿日期: 2016-11-21

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51625903, No.41602315, No.51479194); 中国科学院学科交叉与合作创新团队项目 (No.Y426011C01); 岩土力学与工程国家重点实验室资助课题 (No.Z015003, No.Z017019)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51625903, 41602315, 51479194), the Cross-disciplinary Collaborative Teams Program for Science, Technology and Innovation, Chinese Academy of Sciences (Y426011C01) and the Project Supported by the State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering (Z015003, Z017019).

第一作者简介: 张亭亭, 男, 1990 年生, 博士研究生, 主要从事污染土多相体作用效应与修复技术方面的研究工作。E-mail: ztt_cersm@163.com

1 引言

随着我国经济社会的发展和城市化进程的加快,土地重金属污染问题越来越受到人们的关注^[1]。根据 2014 年环保部公布的全国土壤污染状况调查公告显示,我国土地环境状况总体不容乐观,部分地区污染较重,其中,镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍等重金属污染特别严重,并呈现不断加剧的趋势,土壤重金属防治形势十分严峻^[2]。土地重金属污染具有长期性、隐匿性、不可逆性以及不能完全被分解等特点,治理难度大,环境风险突出^[1]。土地受重金属污染后不但影响环境安全和人民身体健康,其理化、工程特性也会恶化,导致道路、建筑物出现路面、墙体开裂、地基土软化以及建筑物不均匀沉降等问题^[3]。因此,重金属污染土的修复已刻不容缓。固化/稳定化法是重金属污染场地常用的修复技术之一,具有快速、高效、经济、适用范围广等优点。固化剂与污染土之间发生一系列物理化学反应,通过吸附、取代、共沉淀等作用使重金属钝化,失去迁移性^[4]。处理后的污染土在满足相应环境标准和工程要求的前提下,可作为地基、路基的充填材料循环利用。该技术不但解决了重金属污染土治理难题,而且实现了重金属污染土的资源化利用,具有较大的推广和应用价值。

目前,大量学者对普通硅酸盐水泥固稳后重金属污染土的工程性质及其资源化利用进行了较多研究。Li 等^[5]采用水泥固化含铅 1 000 mg/kg 的污染土,试验结果表明:当水泥的添加量为 10%、20%、30%时,7 d 龄期的固化土强度可达 1.8、4.6、5.7 MPa,但浸出浓度分别为 44、23、8 mg/L,均高于浸出安全标准限值;Yin 等^[6]采用水泥处理含铅 25 000 mg/kg 的污染土,试验结果表明:水泥添加量为 50%的固化土,7 d 龄期的强度可达 8.7 MPa,但浸出浓度为 8.2 mg/L,高于浸出安全标准限值;陈蕾等^[4]采用水泥固化含铅量 1 000 mg/kg 污染土,试验结果表明:水泥添加量为 5%、7.5%、10%时,其 90 d 龄期的固化土强度均可达到 2、4、5.5 MPa,且随着铅含量的增加,固化土的强度显著降低;魏明俐等^[7]采用水泥固化含锌量 2 000 mg/kg 污染土,试验结果表明:水泥添加量为 12%,其 7 d 龄期的固化土强度为 0.3 MPa。水泥固化后的污染土虽然具有很好的化学和物理长期稳定性、相对好的力学和结构特性,但水泥在处理重度重金属和复合重金属污染场地时,固化效果较差,处理后的污染土浸

出浓度常高于浸出安全标准限值^[5-6,8]。此外,水泥生产具有高能耗、高污染等缺点。因此,有必要研发一种经济、环保、高效的新型固化剂来替代水泥处理与日俱增的重金属污染场地。

以过烧氧化镁(MgO)和磷酸二氢钾(KH₂PO₄)为主要成分的磷酸镁水泥(MPC)具有早强性好、黏结力强、耐久性好及环境适应性广等优点。广泛应用在建筑材料、固封废料、深层油井固化等方面。MgO 和 KH₂PO₄主要发生以下水化反应^[8]:



生成的镁钾磷酸盐晶体(MgKPO₄·6H₂O)类似于天然的磷酸盐矿物,具有非常好的物理、化学稳定性^[8],且 MgKPO₄·6H₂O(MKP)极难溶于水,具有良好的隔离性^[9],可替代水泥处理含有铅、铬、镉等重金属污染土。目前,国内外对 MPC 固化重金属污染土的研究主要关注于重金属固化机制与浸出特性。Cho 等^[10]采用 MPC 固化汞含量为 10 663±562 μg/kg 的污染土,结果表明,28 d 养护龄期固化土浸出浓度在 0.1~4.4 μg/L。Zhang 等^[11]采用 MPC 固稳处理含 2 554 mg/kg 的铅污染土,X 射线衍射(XRD)试验结果表明,主要生成物为 MgKPO₄·6H₂O 和 Pb₅(PO₄)₃Cl,浸出试验表明,Pb 的浸出浓度小于 0.42 g/L。Du 等^[12]采用 MPC 处理含铅和锌分别为 1.3%和 2.4%的污染土,浸出试验表明,Pb 和 Zn 均低于 0.1 mg/L,XRD 试验结果表明,主要生成物为 MgKPO₄·6H₂O、Pb₅(PO₄)₃F、Zn₃(PO₄)₂·4H₂O。

固化土的固稳性能(强度特性、渗透特性及浸出特性)是评价固化后重金属污染土是否安全处置最主要的评价指标^[13],也是决定固化土处置方式(填埋、资源化利用)的关键参数。目前国内外对固化土的安全处置提出了相应的力学参数要求及环境安全标准^[14-16]。美国环保署^[14]和加拿大污水处理中心^[15]规定:固稳后污染土资源化利用时渗透系数小于 10⁻⁷ cm/s;采用填埋法处置固稳后污染土时,美国要求其填埋强度大于 0.35 MPa^[16];英国要求 28 d 强度大于 0.7 MPa^[17];在用做基层填料时,荷兰要求其强度需为 3~5 MPa^[18];英国要求 7 d 强度最低需达到 4.5 MPa^[19];我国环保部^[20]要求处理后的重金属污染土浸出浓度的限值分别为 Pb (5 mg/L)、Cd (1 mg/L)、Hg (0.1 mg/L)、As (5 mg/L)、总 Cr (15 mg/L)、六价 Cr (5 mg/L)。

目前,对 MPC 处理重金属污染土固稳性能和微观特性研究却鲜有报道,尤其是与工程建设相关

的强度、渗透和浸出方面的研究。然而固化土强度是其用做建筑材料的主要参数之一,固化土的渗透、浸出特性与重金属扩散和溶出特性密切相关,是评估固化土中重金属溶出风险的关键参数之一。因此,开展 MPC 固化/稳定化重金属污染土的固稳性能研究,对于固化/稳定化后的重金属污染土循环利用具有重要的工程意义。为了探明 MPC 固化/稳定化重金属污染土的固稳性能和微观机制的演化规律,本

文以 MPC 固化/稳定化后的重金属铅污染土为研究对象,采用无侧限抗压强度试验、渗透试验和浸出试验,揭示了养护龄期和铅含量对固化土的强度特性、渗透特性和浸出特性的影响规律,并通过压汞试验(MIP)和扫描电镜试验(SEM)分析了 MPC 固化土微观结构的演化规律,研究成果可为重金属铅污染土固化/稳定化修复及资源化利用提供关键的理论和参数支持。

表 1 试验用土的基本物理力学性质

Table 1 Physical and mechanical properties of soil in tests

含水率 / %	天然密度 /(g/cm ³)	最大干密度 /(g/cm ³)	土粒相对密度	孔隙率	液限 / %	塑限 / %	最优含水率 / %	粒径分布/ %		
								砂粒	粉粒	黏粒
20.78	1.85	1.72	2.72	0.74	41.6	21.8	19.5	3.45	62.27	34.28

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

2.1.1 土

试验用土取自武汉市某地铁开挖处,属于粉质黏土。试验前将土在 60 ℃下烘干 24 h 至恒重,粉碎过 2 mm 筛并取筛下土备用,该土的主要物理力学性质指标见表 1,土的物理力学试验方法依据《土工试验方法标准》^[21],击实试验采用轻型击实法。

2.1.2 MPC 制备

MPC 由磨细的过烧 MgO 与 KH₂PO₄ 按照质量比 1:1 混合均匀后获得^[22]。试验所用的过烧 MgO 由辽宁省海城市东旭耐火材料有限公司提供,烧结温度为 1 400 ℃,活性 MgO 含量大于 98%。将过烧 MgO 颗粒在 60 ℃下烘干 24 h 后磨细,过 0.074 mm 筛备用。分析纯 KH₂PO₄ 由国药集团化学试剂有限公司生产,使用前先在 60 ℃下烘干 24 h 后磨细。

2.1.3 Pb 污染土配制

将土烘干,粉碎过 2 mm 筛,取筛下的土备用。向土中添加 Pb(NO₃)₂,至土中铅含量为 5 000 mg/kg (干重比),用同样的方法分别配制含量为 0、500、1 000、10 000 mg/kg 的铅污染土。其中,500 mg/kg 为我国土地环境质量三级标准值(Pb≤500 mg/kg),5 000 mg/kg 为我国工业污染场地铅污染典型含量值^[23-24],选择 Pb(NO₃)₂ 作为污染介质是因为 Pb(NO₃)₂ 具有较高溶解度(较强的阳离子活动性),且硝酸根具有惰性,对水化反应干扰很小^[25]。再向污染土中添加蒸馏水使土含水率为 19.5%,拌合均匀后密封,于标准养护条件下(20±2 ℃、湿度 95%)焖土 10 d,使 Pb(NO₃)₂ 与土反应充分。

2.1.4 试样制备

将配好的铅污染土、MPC 固化剂、蒸馏水充分搅拌均匀。MPC 固化剂添加量为干土质量的 50%,采用 5 L 行星式搅拌机对混合物进行搅拌(10±0.1) min,向其中加蒸馏水,使液固比(质量比,水:(固化剂+污染土))为 0.45 形成泥浆。将泥浆分 3 层倒入直径×高度分别为 39.1 mm×80 mm、50 mm×50 mm 的圆柱体模具中,采用振动台对每层固化泥浆进化振实,振动台频率和振幅分别为 48 Hz 和 0.5 mm。将试样密封后在标准养护条件下(温度(20±2) ℃,湿度>90%)养护 1 d,然后脱模,将试样密封后在标准养护条件下(温度(20±2) ℃,湿度>90%)分别养护 3、7、15、28、56 d。

2.2 试验方法

2.2.1 无侧限抗压试验

无侧限抗压试验方法参照《土工试验方法标准》^[21],采用济南市中正试验机制造有限公司生产的 WDW-20 型万能试验机,试样尺寸为 39.1 mm×80 mm,试验过程中的压缩速率控制在 2 mm/min。每个试验重复 3 次,试验结果取平均值。

2.2.2 渗透试验

渗透试验方法参照美国试验标准 ASTM D5084-03^[26],试样尺寸为 50 mm×50 mm,采用美国 HUMBOLDT 公司生产的 HM-4160A 型环境土柔性壁渗透仪进行渗透试验。试样围压保持在 100 kPa,使膜紧贴试样,防止溶液侧漏。试样下部渗透压为 80 kPa,上部渗透压为 0,室温控制在 25 ℃。试样首先在真空饱和器中抽真空 30 min,再进水进行 24 h 预饱和,用蒸馏水进行渗透测试。试验过程中,每隔 1 h 记录试验数据,当连续 4 个时间段内,渗透系数的变化范围在 10%以内,就可认

为试验达到稳定, 渗透试验可以停止。

2.2.3 浸出试验

固化土中 Pb 的浸出试验采用参照美国试验标准 TCLP 方法^[27], 称取粒径小于 9.5 mm 的固化土颗粒 100 g, 置于 2 L 提取瓶中, 按液固比为 20:1 (L/kg) 计算出所需醋酸 (用试剂水定溶 5.7 mL 分析纯冰醋酸至 1 L) 的体积, 加入浸提剂, 将提取瓶固定在翻转式振荡器上, 调节转速为 30 r/min, 于 23 °C 下振荡 18 h。采用真空抽滤设备对混合液进行过滤。Pb 浓度采用美国 PerkinElmer 公司的 Optima 4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测得, 每个试验重复 3 次。

2.2.4 微观试验

MIP 试验: 为探究固化土的孔隙结构特性, 将养护后的固化土小心地掰开, 取有新鲜断面的约 1 cm³ 的小试块, 采用真空冷冻干燥技术对试样进行处理, 采用美国康塔公司生产的 PoreMaster-33 型全自动压汞仪进行压汞 (MIP) 试验。

SEM 试验: 为探究固化土微观显微结构, 将养护后的固化土小心掰开, 在距试样外表面 1 cm 处取约 1 cm³ 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。采用美国菲达康公司生产的 Quanta250 型扫描电子显微镜进行 SEM 试验。

3 试验结果与分析

3.1 强度特性

养护龄期对固化土抗压强度的影响规律如图 1 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、水土比为 0.45、铅含量为 5 000 mg/kg。从图 1 可以发现: 抗压强度随养护龄期的增加而增大, 7 d 龄期的固化土强度满足卫生填埋标准^[16], 实际工程修复中, 可根据实际工况合理选择处置方式 (如卫生填埋)。从图 1 可以得到, 在较短的养护龄期时 (<7 d), 抗压强度显著增加, 养护龄期从 3 d 增加到 7 d 时, 抗压强度从 0.21 MPa 增加到 0.36 MPa; 在较长养护龄期时 (>7 d), 抗压强度增加缓慢, 在 56 d 抗压强度达到最大值, 这是因为 MPC 的水化和水解反应需要一个过程^[28]。在较短的养护龄期内 (<7 d), MPC 反应不充分, 生成的 MKP 相对较少, 土颗粒之间黏结性较差, 大部分土颗粒仍以颗粒接触为主^[3], 故在 3 d 养护龄期时, 固化土抗压强度较小。随着养护龄期的增加, MPC 水解和水化反应不断进行, 产生了较多的 MKP。增大了土颗粒之间的黏结力, 形成了良好的骨架结构; 固化土整体的结构性较好, 故养护龄期从 3 d 增加到 7 d 时, 抗压强度增加显著。

在较长的养护龄期内 (>7 d), 由于 MPC 的水解和水化反应逐渐减缓直至停止, MKP 和土颗粒之间的结构趋于稳定, 故抗压强度呈缓慢增大趋势。因此, 在 MPC 固化铅污染土工程应用时, 应充分考虑养护龄期对 MPC 水化反应的影响, 合理选择养护龄期, 提高 MPC 的固化效果。

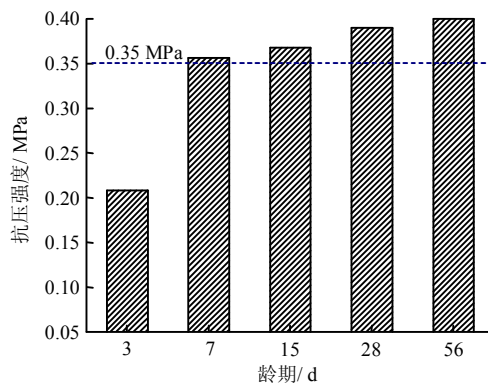


图1 养护龄期对抗压强度的影响
Fig.1 Effect of curing time on unconfined compressive strength

铅含量对 MPC 固化土抗压强度影响规律如图 2 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、养护龄期为 7 d、水土比为 0.45。从图 2 可以发现, 当铅含量不超过 500 mg/kg 时, 抗压强度随铅含量的增加而增加。当铅含量从 0 增加到 500 mg/kg, 抗压强度从 0.57 MPa 增加到 0.62 MPa; 当铅含量超过 500 mg/kg 时, 抗压强度随铅含量的增加而减小。当铅含量从 500 mg/kg 增加到 10 000 mg/kg 时, 抗压强度从 0.62 MPa 减小到 0.31 MPa。主要原因如下: Pb 对 MPC 的水化反应存在临界值, 当 Pb 含量较低时 (小于 500 mg/kg), Pb 一定程度上可促进 MPC 水化反应; Pb 在 MPC 水化反应提供的碱性环境下生成具有一定的胶结作用的无定形胶状沉淀物 $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 增强了土颗粒间的胶结作用, 此时, 固化土具有较高的强度; 而当 Pb 含量较高时, 一方面, Pb 阻碍了 MPC 水化反应, 降低了 MKP 的生成量, 降低了固化效果, 另一方面部分 Pb 与 OH^- 反应生成亚铅酸根 $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, 弱化了土颗粒间的胶结作用, 降低固化土的强度^[5]。MKP 和 Pb 间不同的作用形式将影响固化土微观结构, 从而在宏观上表现出力学特性的差异。这与 Tashiro 等^[29]和 Stepanova^[30]的研究结果是一致的。本文中铅对 MPC 水化反应的临界值为 500 mg/kg。但该临界值可能受 MPC 添加量和养护龄期的影响, Bricka 等^[31]的研究表明: 水泥的初凝和终凝时间随着铅含量的增加而增加, 因此, 该临界值随着 MPC 添加量的增

加可能会呈现增大趋势, 因此, 在 MPC 固化铅污染土工程应用时, 应充分考虑铅含量对 MPC 水化反应的影响, 合理确定 MPC 的添加量, 提高固化效果。

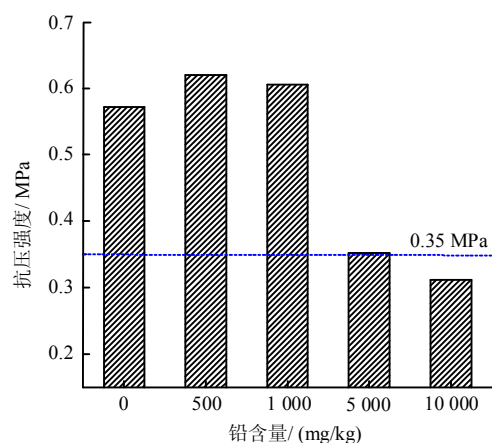


图 2 铅含量对抗压强度的影响
Fig.2 Effect of lead concentration on unconfined compressive strength

3.2 渗透特性

养护龄期对固化土渗透系数的影响规律如图 3 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、水土比为 0.45、铅含量为 5 000 mg/kg。从图 3 中可以得到, 固化土渗透系数随养护龄期的增加显著减小。当养护龄期从 3 d 增加到 56 d 时, 固化土渗透系数从 2.2×10^{-6} cm/s 减小到 8.3×10^{-8} cm/s。在养护前期 (<7 d), 固化土渗透系数显著减小, 而后期变化不大。在养护前期, MPC 水化产物快速产生, 逐渐填充了固化土内的小孔隙, 有效阻滞了孔隙的贯通性, 固化土渗透系数显著减小。随着 MPC 水化反应减缓, 固化土结构逐渐稳定, 固化土渗透系数变化不大。

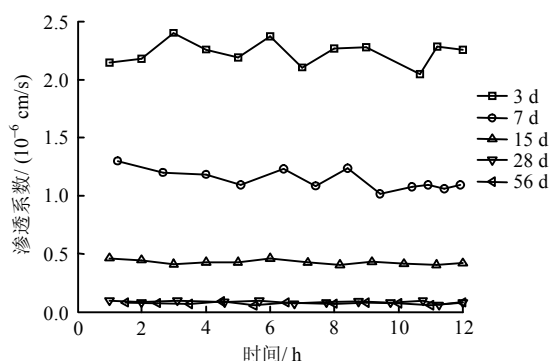


图 3 养护龄期对渗透系数的影响
Fig.3 Effect of curing time on hydraulic conductivity

铅含量对 MPC 固化土渗透系数影响规律如图 4 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、养护龄期为

7 d、水土比为 0.45。从图 4 发现, 随着铅含量的增加, 固化土渗透系数呈先减小后增大的趋势。铅含量从 0 增加到 500 mg/kg 时, 渗透系数从 5.0×10^{-7} cm/s 减小到 3.3×10^{-7} cm/s, 铅含量从 500 mg/kg 增加到 10 000 mg/kg 时, 渗透系数从 3.3×10^{-7} cm/s 增加到 3.4×10^{-6} cm/s。原因解释如下: 当铅含量较低时, Pb 可一定程度上促进 MPC 水化反应, 生成较多的 MKP 充填了固化土的孔隙, 降低了固化土的渗透特性; 而当 Pb 含量较高时, 一方面, Pb 阻碍了 MPC 水化反应, 降低了 MKP 生成量, 增加了土颗粒间孔隙, 另一方面, 未反应的 MPC 颗粒弱化了土颗粒间的胶结作用, 导致固化土结构疏松, 故固化土渗透系数增大。不同铅含量 MPC 固化土渗透系数的变化规律进一步证明了铅含量对 MPC 水化反应存在临界值, 即为 500 mg/kg。

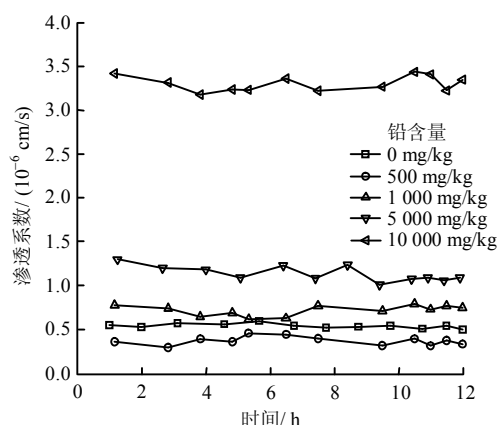


图 4 铅含量对渗透系数的影响
Fig.4 Effect of lead concentration on hydraulic conductivity

3.3 浸出特性

养护龄期对固化土浸出特性的影响规律如图 5 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、水土比为 0.45, 铅含量为 5 000 mg/kg。从图 5 可以发现, 浸出浓度随养护龄期增加而减小, 当养护龄期从 3 d 增加到 56 d 时, 固化土中铅的浸出浓度从 8.5 mg/L 减少到 0.8 mg/L。主要原因如下: 随着养护龄期的增加, 一方面, MKP 生成量逐渐增大, MKP 通过包裹作用将 Pb 固定在其致密网络结构中, 另一方面, Pb 与 PO_4^{3-} 和 OH^- 通过沉淀/共沉淀作用形成了低溶解度的磷酸铅和氢氧化铅类沉淀, 降低了 Pb 的迁移性^[8-10]; 此外, MKP 逐渐填充了固化土内的孔隙, 降低了固化土的孔隙体积, 降低了 Pb 的溶出风险。从图 5 还可以得到, 在养护前期 (<7 d), 固化土的浸出浓度降低较快, 而在养护后期 (>7 d) 变化不大, 且在 7 d 龄期的固化土浸出浓度仅为

1.75 mg/L, 低于浸出安全标准^[20], 在 MPC 固化铅污染土工程应用时, 需考虑养护时间对浸出特性的影响, 应根据工程的实际情况, 合理选择养护时间, 本文研究发现 7 d 龄期固化土浸出浓度即满足环境安全标准。

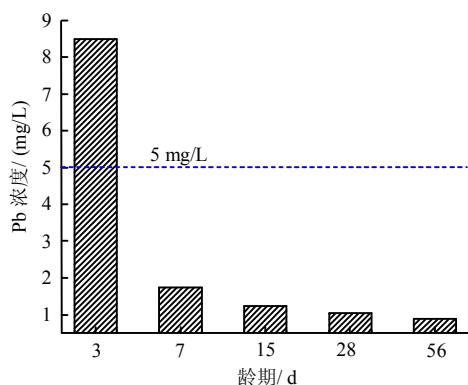


图5 养护龄期对浸出特性的影响

Fig.5 Effect of curing time on leaching characteristic

铅含量对固化土浸出浓度的影响规律如图 6 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、养护龄期为 7 d、水土比为 0.45。从图 6 可以发现, 浸出浓度随铅含量增加而增加, 当铅含量从 0 增加到 10 000 mg/kg 时, 固化土中铅的浸出浓度从 0 增加到 2.43 mg/L, 但浸出液浓度仍低于浸出安全标准^[20]。这是因为: 虽然较高的 Pb 阻碍了 MPC 水化反应, 降低了 MKP 生成量, 增大了固化土的孔隙, 恶化了固稳性能, 但由于 MKP 包裹作用和 PO_4^{3-} 、 OH^- 沉淀/共沉淀作用形成了低溶解度的磷酸铅和氢氧化铅类沉淀^[8-10], 使 Pb 钝化, 降低了 Pb 的迁移性。这表明, 与水泥、石灰等传统固化剂相比, MPC 对铅污染土具有更好固化效果及良好的耐酸雨侵蚀能力, 且本文研究发现 MPC 在处理重度铅污染土有极好的固化效果。

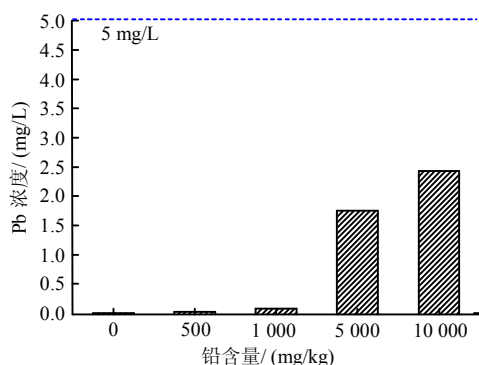


图6 铅含量对浸出浓度的影响

Fig.6 Effect of lead concentration on leaching characteristic

3.4 微观特性

3.4.1 孔隙结构分析

养护龄期对固化土孔隙分布影响规律如图 7 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、水土比为 0.45、铅含量为 5 000 mg/kg。图 7 中孔隙大小的划分参照 Horpibulsuk 等^[32]提出的固化土孔隙的分类: 孔径小于 0.01 μm 的孔隙 (团粒内孔隙); 0.01~0.1 μm 之间的孔隙 (团粒间孔隙); 0.1~1 μm 的孔隙; 1~10 μm 的孔隙; 孔径超过 10 μm 的孔隙。从图 7 可以看到, 随着养护龄期从 3 d 增加到 56 d, 固化土的孔隙体积从 0.256 cm^3/g 减小到 0.142 cm^3/g , 且孔径小于 0.1 μm 的孔隙体积变化不大, 而孔径大于 0.1 μm 的孔隙体积减小。这表明 MKP 主要充填在孔径大于 0.1 μm 的孔隙体积, 而对小于 0.1 μm 的孔隙体积影响较小, 上述试验结果在微观结构上验证了养护龄期对固化土的渗透特性的影响规律。

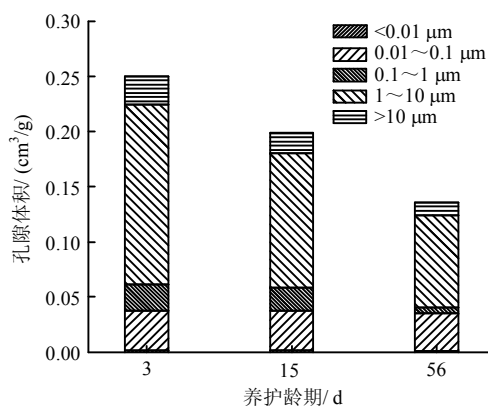


图7 养护龄期对孔隙分布的影响

Fig.7 Effect of curing time on pore volume distribution

铅含量对固化土孔隙分布影响规律如图 8 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、养护龄期为 7 d、水土比为 0.45。从图 8 可以看到, 当铅含量不超过 500 mg/kg 时, 固化土的孔隙体积随铅含量的增加而减小, 随着铅含量从 0 增加到 500 mg/kg 时, 固化土的孔隙体积从 0.281 cm^3/g 减少到 0.277 cm^3/g , 且孔径小于 0.1 μm 的孔隙体积变化不大, 而孔径大于 0.1 μm 的孔隙体积减小; 当铅含量超过 500 mg/kg 时, 固化土孔隙体积随铅含量的增加而增加, 随着铅含量从 500 mg/kg 增加到 10 000 mg/kg 时, 固化土的孔隙体积从 0.277 cm^3/g 增加到 0.032 m^3/g , 且孔径小于 0.1 μm 的孔隙体积变化不大, 而孔径大于 0.1 μm 的孔隙体积明显增加。这是因为铅含量对 MPC 水化反应存在临界值, 低于临界值时, Pb 促进 MPC 水化反应, MKP 的生成较多, MKP 充填了大于 0.1 μm 的孔隙; 但随着铅含量的增大, Pb 阻碍了 MPC 水化反应, 造成团聚体孔隙增大。上述

试验结果在微观结构上验证了铅含量对固化土的渗透特性的影响规律。

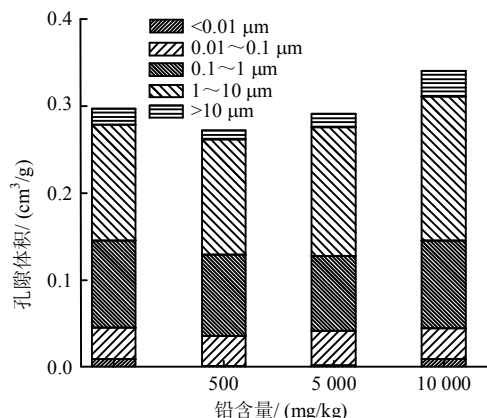


图 8 铅含量对孔隙分布的影响
Fig.8 Effect of lead concentration on pore volume distribution

3.4.2 SEM 分析

不同养护龄期固化土的微观显微结构如图 9 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、水土比为 0.45、铅含量为 5 000 mg/kg、放大倍数均为 2 000 倍。当养护龄期为 3 d 时, 如图 9(a)所示, 污染土颗粒间充填着少量的团状胶结物 (MKP), 土颗粒大部分以片状结构分布, 相互之间散乱搭接堆叠, 呈无序排列, 形成了大小不等连通的架空孔隙, 土颗粒间的孔隙较大, 且土颗粒表面附着有未反应的 MPC 颗粒, 这是因为 MPC 水化反应不充分, MKP 的生成量较少, MKP 与土颗粒的胶结程度较弱。从图 8(b)、8(c)发现, 养护龄期的增加, MKP 的生成量增多, MKP 包裹土颗粒并充填于颗粒孔隙, 当养

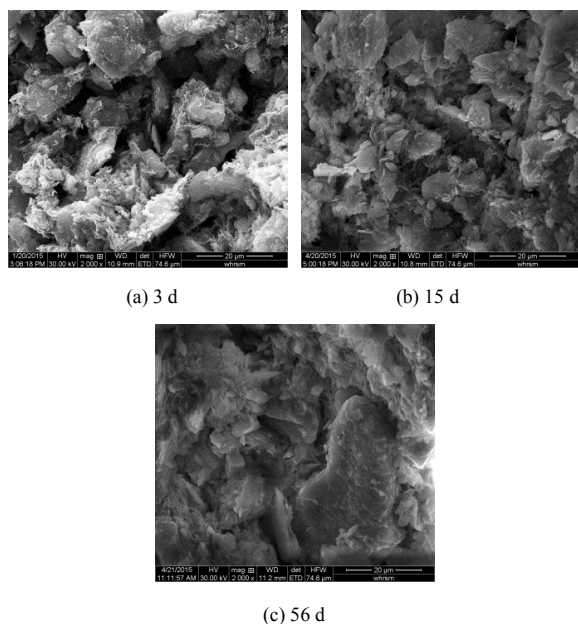


图 9 养护龄期对微观显微结构的影响
Fig.9 Effect of curing time on microstructure features

护龄期为 56 d, 土颗粒和 MKP 形成致密的团聚体, MKP 晶体结晶程度高, 团聚体互相紧密堆积, 整个断面基本没有孔隙。

不同铅含量固化土的微观显微结构如图 10 所示, 固化土的 MPC 添加量为 50%、养护龄期为 7 d、水土比为 0.45、放大倍数均为 2 000 倍。从图 10(a)中可以看出, 固化土内团状胶结物 (MKP) 生成量较多, MKP 包裹土颗粒并充填于颗粒孔隙, 使颗粒呈团聚状, 故说明在不含 Pb 情况下, MPC 固化土的水化反应可充分进行。当 Pb 含量为 500 mg/kg 时, 见图 10(b), 与铅含量分别为 5 000、10 000 mg/kg 相比时, MKP 生成量较多, MKP 在土颗粒间形成了致密的胶结体, 从而有效地填充了土颗粒间的孔隙结构, 固化土的孔隙降低。随着铅含量的增加, 如图 10(c)所示, MKP 生成量较少, 出现少量未反应的 MPC 颗粒, MKP 与土颗粒的胶结性较差, 颗粒大小差异明显, 孔隙较大。而当铅含量达到 10 000 mg/kg 时, 如图 10(d)所示, 团聚体生成量极少, 出现较多的未反应的 MPC 颗粒。这说明 MPC 的水化反应被严重抑制^[13]。有很多无定型的物质附着在土颗粒表面, 这些物质很可能是 MPC 水化反应早期产生的无定型包裹物质, 这与 Du 等^[12]的研究结果是相符的。

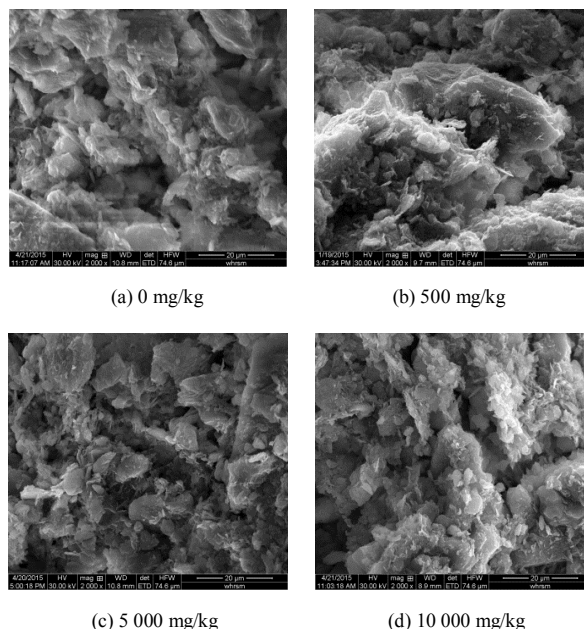


图 10 铅含量对微观显微结构的影响
Fig.10 Effect of lead concentration on microstructure features

5 结 论

本文以 MPC 固化/稳定化后的重金属铅污染土为研究对象, 采用无侧限抗压强度试验、渗透试验

和浸出试验系统的研究了养护龄期、铅含量对 MPC 固化土的强度特性、渗透特性和浸出特性的影响规律,并通过微观试验揭示了宏观行为的内在机制,得到以下结论:

(1) 随着养护龄期的增加,固化土抗压强度增加,渗透系数减小,浸出浓度减小。7 d 龄期的固化土强度和浸出浓度即满足环境安全标准。压汞试验结果表明:随着养护龄期的增大,固化土的孔隙体积减小, MKP 主要通过减少孔径大于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的孔隙体积来影响固化土的渗透特性,随着养护龄期的增加,土颗粒相互靠近紧密,团聚化越明显,土颗粒间的胶结程度加强。

(2) 铅含量对 MPC 固化土的影响存在临界值 $500\ \text{mg/kg}$ 。当铅含量小于临界值时,随着铅含量的增加,抗压强度增加,渗透系数而小;浸出浓度随铅含量增加而增加,但浸出液浓度仍低于环境安全标准,固化土的孔隙体积减小,土颗粒变得团聚和密实,结晶程度高,孔隙减少。铅含量超过临界值时,随着铅含量的增加,抗压强度减小,渗透系数增加,固化土的孔隙体积增加。团聚体松散度增加,部分团聚体边缘出现大的孔隙。

(3) 磷酸镁水泥对铅污染土(特别是重度铅污染土)有极好的固化效果,可显著降低固化土中铅的浸出浓度,降低了铅的溶出特性。但采用磷酸镁水泥固化重金属污染土时,应考虑养护龄期和铅含量对污染土固稳性能的影响。

参考文献

- [1] 张亭亭, 魏明俐, 熊欢. 多硫化钙对铬污染土的稳定性及铬赋存形态试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2017, 36(增刊 2): 4282—4289.
ZHANG Ting-ting, WEI Ming-li, XIONG Huan. Chromium speciation and leaching behaviors of chromium contaminated soil stabilized by calcium polysulfide[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2017, 36(Supp.2): 4282—4289.
- [2] 张亭亭, 何星星, 王平, 等. 粒径和 pH 值对铬污染土稳定性影响规律及机制分析[J]. 岩土力学, 2017, 38(增刊 2): 82—88.
ZHANG Ting-ting, HE Xing-xing, WANG Ping, et al. Influence of particle size and pH on stability of chromium contaminated soil and its mechanism analysis[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2017, 38(Supp.2): 82—88..
- [3] 张亭亭, 李江山, 王平. 磷酸镁水泥固化铅污染土的应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(增刊 1): 215—224.
ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG Ping. Experimental study of stress-strain properties of lead-contaminated soils treated by magnesium phosphate cement[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(Supp.1): 215—224.
- [4] 陈蕾, 刘松玉, 杜延军. 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. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2010, 32(12): 1898—1903.
- [5] LI J S, XUE Q, WANG P. Comparison of solidification/stabilization of lead contaminated soil between magnesia-phosphate cement and ordinary portland cement under the same dosage[J]. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 2016, 35(1): 88—94.
- [6] YIN C Y, MAHMUD H B, SHAABAN M G. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2006, 137(3): 1758—1764.
- [7] 魏明俐, 杜延军, 张帆. 水泥固化/稳定锌污染土的强度和变形特性试验研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(增刊 2): 306—312.
WEI Ming-li, DU Yan-jun, ZHANG Fan. Fundamental properties of strength and deformation of cement solidified/stabilized zinc contaminated soils[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2011, 32(Supp.2): 306—312.
- [8] SINGH D, MANDALIKA V R, PARULEKAR S J. Magnesium potassium phosphate ceramic for Tc-99 immobilization[J]. **Journal Nuclear Materials**, 2006, 348(3): 272—282.
- [9] NRIAGU J, MOORE P. In phoshate minerals[M]. New York: Springer Verlag, 1978.
- [10] CHO J H, EOM Y, LEE T. G. Stabilization/solidification of mercury-contaminated waste ash using calcium sodium phosphate (CNP) and magnesium potassium phosphate (MKP) processes[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2014, 278: 474—482.
- [11] ZHANG Z, GUO Q, TENG Y, et al. Screening and assessment of solidification/stabilization amendments suitable for soils of lead-acid battery contaminated site[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2015, 288: 140—146.
- [12] DU Y J, WEI M L, KRISHNA R. New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals: Leaching, strength and microstructure

- characterization[J]. **Journal of Environmental Management**, 2014, 146: 179—188.
- [13] LAGREGA M D, BUCKINGHAM P L, EVANS J C. Environmental resources management[M]//Hazardous Waste Management. 2nd ed. New York: McGraw Hill, 2001.
- [14] PERERA A S R, AL-TABBAA A, REID J M. Part IV: Testing and performance criteria[C]//Stabilisation/Solidification Treatment and Remediation: Advances in S/S for Waste and Contaminated Land. [S. l.]: [s. n.], 2005: 415—435.
- [15] Wastewater Technology Centre. Proposed evaluation protocol for cement-based solidified wastes[R]. [S. l.]: Environment Canada, 1991.
- [16] WILES C C. A review of solidification/stabilization technology[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 1987, 14(1): 5—21.
- [17] HILLS C D, POLLARD S J T. Influence of interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement solidified hazardous waste forms[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 1997, 52 (2—3): 171—191.
- [18] SHERWOOD P T. Soil stabilization with cement and lime[M]. London: Her Majesty Stationary Office, 1993.
- [19] GREAVES H M. An introduction to lime stabilisation[C]//Proceedings of a Seminar on Lime Stabilisation. Loughborough: Loughborough University, 1996: 5—10.
- [20] 中国环境科学研究院. GB/T5085.3—2007 危险废弃物鉴别标准浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- Chinese Research Academy of Environmental Sciences. GB/T5085.3—2007 Identification standards for hazardous wastes-Identification for extraction toxicity[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [21] 中华人民共和国水利部. GB/T50123—1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
- The Ministry of Water Resources of the People's Republic of China. GB/T50123—1999 Standard for soil test method[S]. Beijing: China Planning Press, 1999.
- [22] BUJ I, TORRAS J, ROVIRA M, et al. Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements[J]. **Journal of Hazardous Materials**[J]. 2009, 170(1): 345—350.
- [23] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰. 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, CHONG Zhong-yi, YAN Xiu-lan. Urban industrial contaminated sites: A new issue in the field of environmental remediation in China[J]. **Environmental Science**, 2011, 32(3): 784—794.
- [24] 朱岗辉, 孙璐, 廖晓勇. 郴州工业场地重金属和 PAHs 复合污染特征及风险评价[J]. **地理研究**, 2012, 31(5): 831—838.
- ZHU Gang-hui, SUN Lu, LIAO Xiao-yong. Combined pollution of Heavy metals and PAHs and its risk assessment in industrial sites of Chen zhou city **Geographical Research**[J]. 2012, 31(5): 831—838.
- [25] BOARDMAN D J. Lime stabilization: Clay-metallime in teractions[D]. Loughboroug: Loughboroug University, 1999.
- [26] American Society for Test and Materials. ASTM D 5084—03 Standard test method for measurement of hydraulic conductivity of saturated porous materials using a flexible wall permameter[S]. Philadelphia: ASTM, 2003.
- [27] Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency. Test methods for evaluation of solid wastes, physical chemical methods: Toxicity characteristic Leaching procedure (method 1311) [R]. Washington D C: U.S. EPA, 1992.
- [28] 宫必宁, 李淞泉. 软土地基水泥深层搅拌加固土物理力学特性研究[J]. **河海大学学报**, 2000, 28(2): 101—105.
- GONG Bi-ning, LI Song-quan. Study on physical and mechanical characteristics of deep jet mixing strengthening soil for soft foundations[J]. **Journal of Hohai University**, 2000, 28(2): 101—105.
- [29] TASHIRO C, OBA J, AKAWA K. The effects of several heavy metal oxides in formation of ettingite and the microstructure of hardened ettringite[J]. **Cement and Concrete Research**, 1979, 9: 303.
- [30] STEPANOVA I N. Hardening of cement pastes in presence of chloride of 3D elements[J]. **Journal of Applied Chemistry of the USSR**, 1981, 54: 885.
- [31] BRICKA R M, JONES N J. An evaluation of factors affecting stabilization/solidification of heavy metal sludge[R]. Vicksburg: U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, 1993.
- [32] HORPIBULSUK S, RACHAN R, RAKSACHON Y. Role of fly ash on strength and microstructure development in blended cement stabilized silty clay[J]. **Soils and Foundations**, 2009, 49(1): 85—98.