韩 超,申向东,薛慧君,等. 镉污染土在水泥-粉煤灰-石灰共同作用下固化效果及孔隙特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):686-693. HAN Chao, SHEN Xiang-dong, XUE Hui-jun, et al. Curing effect and pore characteristics of cadmium contaminated soil under the action of cement-fly ashlime[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(4): 686-693.

镉污染土在水泥-粉煤灰-石灰共同作用下 固化效果及孔隙特征

韩 超, 申向东*, 薛慧君, 樊浩伦, 王仁远, 刘 倩, 刘 政

(内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院,呼和浩特 010018)

摘 要:基于固化稳定法(S/S)在重金属污染场地处理方面的技术和研究,将硝酸镉(Cd²⁺)掺入土体模拟污染土,根据正交试验设计 掺入不同含量水泥、粉煤灰、石灰组成的固化剂,压实成型后分别养护7、28、60、90 d,通过测定无侧限抗压强度、淋滤浸出重金属浓 度和固化孔隙范围比例,探讨不同镉离子浓度、固化掺量配比和养护龄期对其影响。试验结果表明:随着固化剂掺量和养护龄期的 增加,其无侧限抗压强度显著增强,重金属浸出率降低,趋于稳定;水泥对无侧限抗压强度影响显著性最大,水泥-粉煤灰-石灰掺量 为8%-6%-6%时对抗压强度较为有利;28 d 固化土其孔径主要分布于0.01~1 μm,结构致密;10 μm 以上孔隙比例增加,导致强度 降低,淋滤浸出浓度偏高,不利于固化水化产物填充。

关键词:镉污染;水泥/粉煤灰/石灰;固化;无侧限抗压强度;淋滤;孔隙

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)04-0686-08 doi:10.11654/jaes.2016-1552

Curing effect and pore characteristics of cadmium contaminated soil under the action of cement-fly ash-lime

HAN Chao, SHEN Xiang-dong^{*}, XUE Hui-jun, FAN Hao-lun, WANG Ren-yuan, LIU Qian, LIU Zheng

(Water Conservancy and Civil Engineering College, Inner Mongolia Agricultural University, Huhhot 010018, China)

Abstract: The Stabilization and Solidification (S/S) method is one of the common methods currently applied in treatment of heavy metal contaminated sites. Application of S/S will not only improve the strength of the contaminated soil but also stabilize and solidify the heavy metal ions in the soil so that the same can be reused as fillings for shallow roadbed or foundation. Based on S/S-related technology and research, we added cadmium nitrate(Cd²⁺) into the soil to simulate the contaminated soil, and then, according to the design of the orthogonal test, the soil was mixed with curing agent composed of cement, fly ash, lime, each in different amounts, and then put under compaction molding for 7 d, 28 d, 60 d, 90 d. By studying the unconfined compressive strength, concentration of trickle-leaching heavy metals and the range and proportion of post-curing pore sizes, this paper explores how different cadmium ion concentration, mixing amount/ratio of curing agent and curing age affect the soil tested. The test results showed that with the increase of curing agent dosage and curing age, unconfined strength of the soil was significantly enhanced while heavy metal leaching rate were decreasing to a more stable state; the most influential factor on curing strength is cement content; best curing strength can be achieved with the mixing ratio of 8% (cement), 6% (fly ash), 6% (lime); in the case of 28 d solidification, the pore sizes were mainly in the range of 0.01~1 µm, indicating compact soil structure; higher proportion of pores

收稿日期:2016-12-05

作者简介:韩 超(1990—),男,内蒙古呼和浩特人,主要从事重金属污染土固化研究。E-mail:hanchaome@qq.com

^{*}通信作者:申向东 E-mail:ndsxd@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(51569021);内蒙古自治区博士研究生科研创新重点项目(B20161012908Z)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(51569021); The Key Project Supported by Program of Research and Innovation for Doctoral Camdidate of Inner Mongolia(B20161012908Z)

over 10 µm in diameter will result in lower strength and higher concentration of trickle-leaching heavy metals, both of which are not conducive to using curing-hydration products for filling purposes.

Keywords: cadmium pollution; cement / fly ash / lime; curing; unconfined compressive strength; leaching; porosity

随着我国工业化快速发展,环境污染问题日趋 严重,尤其是土壤重金属污染。据有关调查显示,影 响我国环境的重金属主要有镉、汞、砷、铜、铅、铬、 锌、镍^[1],其中镉点位超标率达到7.0%,在八种污染 重金属中超标率最高^[2]。中国作为镉的主要资源国, 镉矿或含镉伴生矿的开采以及电镀、印染、合成化 学品、制陶业、电子等工业中镉的使用^[3],均带来了 一系列环境和地质问题。尤其是工业和矿区中高浓 度重金属镉处理不当,随着废渣、废气排到大气、土 壤中,虽然一部分被土壤吸附,但由于其浓度过高 会随着环境和人为作用在土壤中进一步扩散迁移, 有的含镉废水甚至流入农田^[4],对人类生存健康带 来严重威胁。

如何有效缓解重金属引起的环境污染,解决土壤 结构受重金属破坏后其力学特性显著下降,以及如何 在工程中再利用污染土的研究显得尤为关键。现阶段 对于重金属污染常用的修复技术主要包括挖掘、稳 定/固化(Solidification/Stabilization,S/S)、化学淋洗、物 理电动修复、气提、热处理、生物修复等^[5],其中运用水 泥等无机结合料固化重金属污染土壤的方法从技术 以及经济效益上更有优势^[6]。

针对水泥或石灰固化土体的工程性质,许多研究 者做了大量工作。Dermatas 和 Meng^[7]探讨了将粉煤灰 和石灰混合对重金属污染土固化的效果,结果表明, 加入粉煤灰和石灰后,重金属污染土的浸出毒性有所 降低,且强度得到提高。钟学才等¹⁸认为通过水泥固 化,重金属的浸出量将大幅减少,当水泥掺量一定时, 镉污染物浸出含量与 pH 值关系较小,当水泥的掺量 不同时,镉污染物浸出量不同,并且运用水泥固化使 固化强度满足规范的要求,使水泥固化污染土可被当 作建筑材料运用到工程实践中。固化后的镉污染土的 孔隙特征对其强度、淋滤特性等均有影响。但关于水 泥、粉煤灰和石灰相互作用下多种固化剂对镉污染土 体的固化效果和强度鲜有研究,故本文通过一系列室 内试验研究,对不同掺量水泥、粉煤灰和石灰等固化 镉污染土体的强度开展正交试验研究,并通过其微观 孔隙和淋滤特性进一步分析和评价了多种无机固化 剂的固化效果。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试验采用的土体来自内蒙古呼和浩特市托县的粉质粘土,镉含量小于我国自然背景值 0.02 mg·kg⁻¹,通过光谱半定量分析其主要成分见表 1。试验用土的颗粒组成见图 1,物理性质分析见表 2。



Table 1 The main components of soil



图 1 土颗粒筛分分布

Figure 1 Distribution of soil particle size distribution

表 2 土体主要物理性质

Table 2 The main physical properties of soil

相对比重	液限/ %	塑限/ %	塑性指数	最大含 水率/%	最大干密度/ g·cm ⁻³	分类
2.59	31.26	14.92	16.38	19.98	1.951	粉质粘土

试验采用的水泥为冀东牌标号 PO42.5 水泥,其 主要组成成分见表 3。

表 3 水泥主要组成成分

Table 3 The main components of cement									
成分	SiO_2	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	$\mathrm{Fe_2O_3}$			
含量/%	22.12	5.11	63.98	1.06	2.23	5.50			

试验用粉煤灰取自呼和浩特热电厂,其等级为Ⅱ级,主要组成成分见表4。

688

表 4 粉煤灰主要组成成分 Table 4 The main components of fly ash

成分	${\rm SiO}_2$	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$\mathrm{Fe_2O_3}$	Na ₂ O	K_2O	烧失量
含量/%	51.40	28.20	5.80	1.30	1.10	3.40	0.90	0.70	7.20

试验用石灰取自呼和浩特南郊某石灰加工厂,其 主要化学成分见表5。

表 5 石灰主要组成成分

Table 5 The main components of lime

成分	CaO	NO3盐	Fe	MgO	乙酸不 溶物	硫酸盐	氨沉淀 物	烧失量
含量/%	97.6	0.011	0.018	0.72	0.06	0.1	0.33	1.153

1.2 试验方法

1.2.1 配合比设计

将自然风干的土通过 2 mm 筛,依据土工试验方 法标准(GB/T 50123—1999)击实试验确定土的最大 干密度为 1.951 g·cm⁻³,最佳含水率为 19.98%。本试 验采用四水硝酸镉外加入土体以模拟镉污染土,污染 物浓度将《土壤环境质量标准》(GB15618—1995)中 镉土壤环境质量标准值二级规定的最大值 1 mg·kg⁻¹ 分别扩大 100、500 倍和 1000 倍,考虑污染物浓度较 不利情况下的固化稳定效果。为比较污染物浓度和多 种无机固化剂不同掺量对固化污染土强度以及微观 孔隙的影响,设计四因素三水平正交试验,其中镉污 染物在干土中的添加量分别为 100、500、1000 mg·kg⁻¹, 其相应含量为 0.01%、0.05%和 0.1%。固化污染土中 水泥添加量分别为 6%、8%和 10%,粉煤灰添加量为 4%、6%和 8%,生石灰添加量为 2%、4%和 6%。具体 方案见表 6。

应 应41	因素						
头短组	A(水泥/%)	B(粉煤灰/%)	C(石灰/%)	$D(镉/mg \cdot kg^{-1})$			
1	6	4	2	100			
2	6	6	4	500			
3	6	8	6	1000			
4	8	4	4	1000			
5	8	6	6	100			
6	8	8	2	500			
7	10	4	6	500			
8	10	6	2	1000			
9	10	8	4	100			

表 6 四因素三水平正交试验表 Table 6 Four-factor three-level orthogonal test table

1.2.2 试块制备

四因素三水平试验每组按不同龄期各制备3个 平行试件,共9组。试件的制备依照《公路工程无机结 合稳定材料试验规程》(JTGE 51—2009)所要求的技 术方法成型。按击实试验得到土的最大干密度1.951 g·cm⁻³为标准,将水和无机固化剂按表6设计的添量 加入污染土中搅拌均匀放入模具中,通过静力压实制 成直径50 mm、高50 mm 的圆柱体试件,使用电动脱 模机脱模后放入温度(20±2)℃,湿度95%的养护箱 中,养护龄期设计为7、28、60、90 d。

1.2.3 抗压强度试验

在分别完成标准养护后,根据《公路土工试验规 程》(JTGE 40—2007)进行无侧限抗压强度试验,采用 WDW-100M 万能试验机,每组 3 个平行试块,测试结 果取每组平均值。重复试验数据的平均标准偏差为 0.098 MPa。

1.2.4 淋滤试验

将完成无侧限抗压 7、28 d 的试件取样保存,依据《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)进行振荡淋滤,运用 ZEEnit 700P 火焰-石墨炉原子吸收光谱仪测定其滤液污染物浓度。

1.2.5 微观孔隙低密度核磁共振试验

选取 28 d 试块真空水饱和后,运用纽迈 MesoMR 23-060V-I 低密度核磁共振仪对其微观孔隙进行检测分析。

2 结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度

2.1.1 强度分析

图 2 为按四因素三水平设计的将 Cd 的污染土 经水泥、粉煤灰和石灰固化,并按 7、28、60、90 d 养护



图 2 个问时期儿则限机压强度受化

Figure 2 Unconfined compressive strength of different ages

后,无侧限抗压强度变化柱状图。

图 2 中十组试件的无侧限抗压强度均随着养护 龄期的递增而增强,其中未掺固化剂的污染土强度较 低,龄期为 90 d 第 5 组的强度是未掺水泥强度的6 倍 以上,水泥等无机固化剂的加入明显增强了无侧限抗 压强度,水泥掺量 8%、10%污染固化土强度相较于 6%的强度有 1.2~1.3 倍的提升,随着水泥掺量的增 加,强度总体呈增长趋势,表明水泥的加入有助于固 化污染土强度的提高。固化污染土的强度主要由固化 物对土体颗粒间的胶结作用、土体组成成分和土体结 构特征控制。水泥的水化作用使土体中产生水解脱 水,水泥发生离子交换以及团粒化作用等物理化学反 应,反应产生的胶体填充于土体颗粒间孔隙,通过胶 结作用形成密实的固体,既有利于强度提高也有助于 固化污染物。

在水泥相同掺量的组别中,高浓度的镉污染固化 土7d无侧限抗压强度均高于低浓度的镉污染固化 土。这是由于水泥固化镉离子时,在早期会形成氢氧 化物或氧化物有助于强度的提高^[9]。第1~3组中在水 泥相同掺入比例下,其无侧限强度基本随着水泥、粉 煤灰和石灰添加量的增加而增大,尤其是28d以后。 九组试件的无侧限抗压强度在养护到60~90d时强 度增长幅度较小,其强度最高值出现在水泥掺量比例 为 8%时。

Uddin¹⁰指出随着水泥掺入量的增加,土体中水 泥水化生成物增多,对土体产生较强的粘结作用,其 强度也逐步增大,进入反应区。当水泥掺入量持续增 大,导致土体中水泥得不到充分利用,水泥对土体固 化强度贡献随水泥掺入量增加其增长速度减慢,进入 惰性区。对不同水泥掺量的抗压强度分析表明,6%掺 量的水泥固化土体抗压强度增长速率较慢,8%与 10%掺量的水泥固化土抗压强度速率增长基本一致, 养护 60 d 之后大掺量(10%)的水泥固化土抗压强度 增长速率有所下降。这主要是在一定含水率和压实度 的条件下,含量较低的水泥及其水化产物不能完全填 充土颗粒间的孔隙,致使强度出现下降,而大掺量的 水泥使其后期水化反应相对速率减缓,也不利于强度 增长。可以看出单就无侧限强度而言,水泥固化污染 土中水泥的掺量存在一个阈值,为整体混合物掺量的 8% 左右,这也同实际工程应用中水泥固化土掺入量 一般较小相符。

2.1.2 各因素方差分析

为了进一步分析多种无机固化剂和污染物对强度的影响,根据四因素三水平正交试验设计分别进行 不同龄期方差分析。养护7、28、60、90 d 强度分析结 果见表7。

龄期/d	差异源	SS	f	MS	F	纯平方和	贡献率/%	显著性
7	А	8.989	2	4.494	26.637	8.651	42.50	**
	В	0.294	2	0.147	0.870	-0.044	-0.22	
	С	5.397	2	2.698	15.992	5.059	24.85	**
	D	3.989	2	1.994	11.821	3.651	17.94	**
	误差	3.037	18	0.169		3.037	14.92	
	总和	21.705	26	9.503		20.355		
28	А	17.202	2	8.601	19.133	16.303	59.71	**
	В	0.615	2	0.308	0.684	-0.284	-1.04	
	С	3.799	2	1.900	4.225	2.900	10.62	*
	D	1.192	2	0.596	1.326	0.293	1.07	
	误差	8.092	18	0.450		8.092	29.64	
	总和	30.900	26	11.854		27.304		
60	А	37.136	2	18.568	13.545	34.394	49.56	**
	В	6.772	2	3.386	2.470	4.030	5.81	
	С	10.540	2	5.270	3.845	7.799	11.24	
	D	1.242	2	0.621	0.453	-1.500	-2.16	
	误差	24.675	18	1.371		24.675	35.56	
	总和	80.365	26	29.216		69.398		

表 7 不同龄期无侧限抗压强度方差分析

Table 7 Variance analysis of unconfined compressive strength at different age

注:** 表示在 0.01 水平差异显著;* 表示在 0.05 水平差异显著。

由表7可以看出,水泥、粉煤灰和石灰对镉污染 土固化的强度均有影响,水泥的影响最为显著,其在 养护周期内对强度增长贡献特别显著,并且对于强度 提升的影响比较稳定,贡献率始终处于40%~60%这 一固定区间,说明水泥对镉污染土固化强度的提升是 有利且相对稳定的,这主要是由于水泥的水化反应在 一直进行。添加粉煤灰对镉污染土固化强度的提升 不显著,并且在养护初期时其对固化强度贡献率为 负值,养护60d后对强度贡献率才有所增长,说明粉 煤灰在养护中后期其活性才逐步被激活,产生类似 水泥的胶凝特性。这主要是由于粉煤灰化学性质较 稳定,其致密的结构使激活其火山灰效应较慢,同时 粉煤灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 自身无法发生水化反应, 只有通过水泥和其他碱性激发剂的激发后才可以反 应^[1],导致前期固化强度的显著性较低而后期逐渐提 高。生石灰对强度增强的影响在初期特别显著,但随 着龄期增加显著性逐渐降低,最后趋于稳定。这是由 于生石灰作为碱性激发剂其水化反应产生的 OH-有 利于粉煤灰的激活,也有助于水泥的水化反应。其水 化反应生成物填充在土体孔隙之间,并且相互贯 通,形成空间网状结构,有利于土体整体强度提高。 污染物镉对于整体强度的影响表现为初期对强度增 加有一定贡献,主要是因为其在水泥等无机固化剂 形成的碱性环境中易生成氧化物或氢氧化物,随着 龄期增加,其对强度的贡献由有利影响逐渐变为不 利影响。

2.2 淋滤浸出

试件养护 7、28 d 后进行的淋滤浸出试验结果 如图 3 所示。通过试件中污染物在纯水的浸出过程, 模拟了污染固化土受地表水或地下水浸淋时的浸出 风险。



Figure 3 7 d and 28 d leaching results

农业环境科学学报 第36卷第4期

由图 3 看出,在未掺入水泥等固化剂的 S 组,重 金属浸出液浓度相对偏高。这主要是由于试验选用的 土壤为粉质粘土,相比于粘质土其对重金属离子的吸 附和持有作用较弱,且以自由态存在的 Cd²⁺多分布在 土壤中的孔隙和其颗粒表面, 故在水中浸出浓度偏 高。在镉污染土中掺入水泥等固化剂后,发现其固化 7d后在水中滤出含量较低,而通过28d固化后效 果更明显,浓度比7d均有明显下降,其中第4~9组 下降最明显,基本成倍数降低。同时通过对第4~9组 与第1~3组对比发现,随水泥固化剂添加量的增加, 固化效果也相对变好,说明水泥的加入有效固化了镉 污染土污染物的浸出,同时随着水泥掺量的增加,通 过水化反应固化 28 d 后的效果最明显。这是由于加 入水泥后,水泥水化反应会生成一定量的水和硅酸 钙(C-S-H)及钙矾石(AFt),这些材料主要通过物理 包裹和化学吸附的手段对重金属离子进行固化,同 时 C-S-H 的胶凝作用也有益于重金属的吸附固 化,而AFt在其晶柱、孔隙或表面均可对重金属产生 吸附作用,将其俘获到晶格内使其稳定^[12]。Cd²⁺被 C-S-H 捕获后会形成无定形的水和硅酸镉或钙,也可能 与 C-S-H 发生离子交换生成较为稳定的化学结构 [12],而且在相同 6%水泥掺量且污染物浓度增大下,重 金属镉的浸出随着粉煤灰和石灰掺量增加而降低。这 主要是粉煤灰中含有火山灰质材料A12O3和SiO2,加 入生石灰后激发了粉煤灰的活性使火山灰作用有所 增强,同时水泥水化产生的 Ca(OH)2 也有益于粉煤 灰的活性。通过图 2 中各组 28 d 无侧限抗压强度与 浸出结果对比,发现其28d后浸出的结果基本上同 强度走势一致,说明其固化强度在一定程度上也反映 了对污染物固化效果的评价。

2.3 微观孔隙

对养护 28 d 的九组试样进行基于低场核磁共振 的微观孔隙度分析,其核磁共振 T₂分布和孔径如图 4。低场核磁共振技术应用逐步从地球物理等领域扩 展到水泥基材料领域,可在不破坏样品的前提下,通 过对水分子中质子的弛豫特性的研究,了解材料中水 及孔隙分布规律^[13]。通过对完全饱和水的水泥基固化 土进行 CPMG 脉冲信号序列测试,将试件内部孔隙 中多种指数衰减过程反演拟合得到的衰减常数形成 核磁共振 T₂图谱,其纵轴为幅度比例,横轴为弛豫时 间。数学证明,与单孔隙有关的衰减曲线是一个单指 数函数,衰减常数与孔隙尺寸成正比,即孔隙小 T₂值 小,孔隙大 T₂值也大^[14]。为了更好地利用核磁共振技



图 4 四水平三因素九组试样核磁共振 T₂ 反演图谱及孔径分布图

Figure 4 Map of nuclear magnetic resonance T_2 inversion and pore size distribution of 9 samples in four levels of three factors

术对固化土孔隙进行分析,依据核磁共振总的驰豫速 率为几种机制叠加,对公式(1)进行一系列变换,将*T*。 图谱数据中的横纵轴值转换为固化土的孔径和各孔 径分布比例。

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho \frac{S}{V} + \frac{D(\gamma G T_E)^2}{12}$$
(1)

当试件孔隙中为单一流体时,体积驰豫要比表面 驰豫慢得多,故1/T₂₈可以忽略;当磁场均匀时,并且 回波间隔 T_E足够短时,公式(1)的第3项(扩散驰豫 项)也可以忽略。此时,公式(1)可以简化:

$$\frac{1}{T_2} = \rho \frac{S}{V} \tag{2}$$

式中: ρ为横向表面弛豫强度, μm·s⁻¹; S/V 为孔隙表

面与体积之比。

进一步可得到 T₂ 与孔径 r 的关系式如下(其中 球状孔隙 F=3):

$$\frac{1}{T_2} = F_s \frac{\rho}{r} \tag{3}$$

每一个驰豫时间 T₂值对应的幅度比例与 T₂图谱 面积的比值即为孔径分布比例,这样就可以由核磁共 振 T₂图谱计算推出试件孔隙分布和孔径。

由图 4 分析,九组正交试验试件 T₂ 驰豫时间谱 基本均为单峰分布,说明其孔径分布比较均匀、集中, 驰豫时间主要分布在 0.2~1000 ms 之间,主峰在 0.7~ 30 ms 之间。其中第 1 组孔径集中在 0.017~13.925

	表 8 各组试件扎限比									
Table 8 Sample 9 sample void ratio										
计样	_	孔	隙百分比/%			强度/				
风什	${<}0.01~\mu{\rm m}$	<0.01 μm 0.01~0.1 μm 0.1~1 μm 1~10 μm >10 μm								
1	0.430	31.462	66.769	1.208	0.132	2.947				
2	1.376	36.862	60.828	0.783	0.153	2.813				
3	4.312	40.361	54.504	0.789	0.036	4.063				
4	0.214	37.357	61.290	1.077	0.062	3.659				
5	2.222	39.402	57.718	0.638	0.023	4.819				
6	5.424	36.692	57.223	0.642	0.020	4.698				
7	0.422	37.011	61.209	1.333	0.027	5.146				
8	8.582	39.389	51.016	0.961	0.053	4.711				
9	4.927	38.560	56.007	0.442	0.063	3.921				

μm,第 2 组孔径集中在 0.014~13.924 μm,第 3 组孔 径集中在 0.011~10.533 μm,对比可以看出,随着污染 物浓度增加,其孔径范围在缩小,但其变化幅度较小。 根据 T₂ 值与孔隙成正比关系,粉煤灰和石灰掺量的 增加使孔隙变小,说明掺量的增加有助于促进其水化 作用,使水化产物嵌入孔隙中进一步缩小孔径范围。 根据多位学者的研究^[15-16],按孔径<0.01、0.01~0.1、 0.1~1、1~10、>10 μm,将孔隙划分为五类,通过核磁共 振 T₂ 反演数据图谱及孔径分布图谱,建立九组试样 各孔隙比例(表 8)。

由表8数据发现,水泥-粉煤灰-石灰固化体系 对镉污染土经压实固化后其孔径主要分布于 0.01~1 μm, 其中 0.01~0.1 μm 属于较小的团聚体间孔隙 (Small inter-aggregate pore), 而 0.1~1 µm 属于较大的 团聚体间孔隙(Large inter-aggregate pore)^[17],其他孔 隙较少,说明固化剂的胶结团化作用较好,形成较多 团聚物,有利于镉的固化,也有助于增强结构致密性。 随着水泥等固化剂掺量的增加,试样中 0.01~0.1 µm 范围内孔隙体积百分比有所增大,说明试样内部水化 反应较为充分,其产物增多,同时在早期水化过程中, Cd²⁺与OH⁻及C-S-H反应胶结程度增加,试样结构相 对更加致密。Hoshino 等^[18]发现水化产物增加会提高 抗压强度,与前文中固化剂掺量增加有助于提升抗压 强度的结论一致。结合 28 d 的抗压强度变化发现,大 于 10 μm 的孔径比例与抗压强度有一定关联性,抗 压强度较高的试件组大于 10 µm 的孔径比例相对较 低,可以判断大于 10 µm 的孔径对强度不利,对其强 度发展有害。结合淋滤浸出试验结果也发现,大于10 μm 的孔径比例与浸出浓度也有一定相关性,随着大 于 10 µm 的孔径比例增大,浸出浓度相对趋高,说明

农业环境科学学报 第36卷第4期

大于 10 μm 的孔径不能完全有效地对重金属进行固 化和吸附,同时也说明水泥等固化剂水化形成的产物 主要填充于小于 10 μm 的孔径中。

3 结论

(1)固化土无侧限抗压强度随水泥等固化剂掺量 增加而增大,正交试验分析固化剂中水泥对其强度影 响最显著,石灰对强度初期影响明显后期降低并趋于 稳定,粉煤灰对强度前期产生不利影响,随着其活性 逐步激活,对抗压强度起到有利作用。与未加固化剂 污染土相比,加入水泥、石灰、粉煤灰后污染土无侧限 抗压强度有6倍以上提高。

(2)固化土强度均随龄期增长而增大。8%、10% 水泥掺量的试件 28 d 后无侧限抗压强度增速较快, 60 d 后抗压强度增长放缓;10%水泥掺量试块 60 d 后 抗压强度增速小于 8%水泥掺量试块。重金属镉对固 化前期抗压强度产生有利影响,但随着龄期增长到 28 d 后开始产生不利影响。正交试验第5组水泥、粉 煤灰、石灰掺量为 8%、6%、6%的抗压强度优于其他 配比。

(3)污染土中的重金属离子镉可以有效地被水 泥-粉煤灰-石灰稳定固化,养护28d后重金属淋滤 浸出浓度相比于7d有所下降,水泥掺量增加有助于 降低重金属浸出浓度。其28d淋滤浸出浓度随石灰、 粉煤灰比例增大而降低,二者相互激活有利于重金属 浸出浓度降低。

(4)固化土养护 28 d 后其孔径主要分布于 0.01~ 1 μm,结构相对致密。10 μm 以上孔隙比例增加将导 致固化土抗压强度降低,淋滤浸出浓度偏高,不利于 固化水化产物填充。

参考文献:

 (1) 樊浩伦, 申向东, 周海龙, 等. 水泥固化锌污染红粘土强度与微观孔 隙特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6): 1064-1070.
 FAN Hao-lun, SHEN Xian-dong, ZHOU Hai-long, et al. Strength and micropore characteristics of cement-solidified/stabilized zinc-contaminated red clay[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6): 1064-1070

[2] 中华人民共和国环境保护部、中华人民共和国国土资源部. 全国土 壤污染状况调查公报[R]. 2014:1-2. Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources of

the People's Republic of China. National Soil Pollution Survey [R]. 2014:1–2.

[3] Sadegh S M, Bafchi M S, Moradkhai D, et al. A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(3):211-220.

2017 年 4 月

[4] 马彩云, 蔡定建, 严 宏. 土壤镉污染及其治理技术研究进展[J]. 河 南化工, 2013, 30(9):17-18.

MA Cai-yun, CAI Ding-jian, YAN Hong. Research progress on soil fouling and its control techniques[J]. *Henan Chemical Industry*, 2013, 30(9):17–18.

[5] 夏星辉,陈静生. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 环境科学, 1997, 18(3):72-76.

XIA Xing-hui, CHEN Jing-sheng. Advances in research on treatment methods of heavy metal contamination in soil[J]. *Environmental Science*, 1997, 18(3):72–76.

[6] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[C]//中国土木工 程学会第十二届土力学及岩土工程学术大会论文集, 2015:165-166.

LIU Song-yu, ZHAN Liang-tong, HU Li-ming, et al. Advances in environmental geotechnical engineering[C]//Proceedings of the 12th Chinese Society of Soil Engineering and Geotechnical Engineering Conference, 2015:165–166.

- [7] Dennatas D, Menq X G. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils[J]. *Engineering Geology*, 2003, 70(3):377-394.
- [8] 钟学才,何长顺,刘守龙,等. 株洲清水塘锡污染水塘污泥水泥固化 的浸出效果研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2009, 29(4):150–152. ZHONG Xue-cai, HE Chang-shun, LIU Shou-long, et al. Study on the leaching effect of sludge of tin-contaminated pond in Qingshuitang of Zhuzhou[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2009, 29(4):150–152.
- [9] Mc Whinney H G, Cocke D L. A surface study of the chemistry of zinc, cadmium and mercury in portland cement[J]. Waste Management, 1993, 13(2):117-123.
- [10] Uddin K. Strength and deformation behavior of cement treated Bangkok clay[D]. Bangkok : As-ian Institute of Technology, 1994.

- [11]关 亮,郭观林,汪群慧,等.不同胶结材料对重金属污染土壤的固 化效果[J]. 环境科学研究, 2010, 23(1):110-111. GUAN Liang, GUO Guan-lin, WANG Qun-hui, et al. Curing effect of different cements on heavy metal contaminated soil[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2010, 23(1):110-111.
- [12] 姚 燕,王 听,颜碧兰,等. 水泥水化产物结构及其对重金属离子固化研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5):1139–1143.
 YAO Yan, WANG Ting, YAN Bi-lan, et al. Studies on the structure of cement hydration products and their application to the solidification of heavy metal ions[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31 (5):1139–1143.
- [13] 姚 武, 佘安明, 杨培强. 水泥浆体中可蒸发水的 'H 核磁共振弛豫 特征及状态演变[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1602-1606.
 YAO Wu, SHE An-ming, YANG Pei-qiang. 'H-NMR relaxation and state evolvement of evaporable water in cement paste[J]. Chinese Journal of Ceramics, 2009, 37(10): 1602-1606.
- [14] Coates G R, Xiao L, Prammer M G. NMR logging: Principles and applications[M]. Gulf Professional Publishing, 1999.
- [15] 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 microscopic properties of cemented zinc-contaminated kaolin by cement[J]. *Geotechnical Engineering*, 2012, 34(11):2114-2120.
- [16] Horpibulsuk S, Rachan R, Chinkulkijniwat A, et al. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations[J]. *Construction and Building Materials*, 2010, 24 (10):2011–2021.
- [17] Li X, Zhang L M. Characterization of dual-structure pore-size distribution of soil[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2009, 46(2):129–141.
- [18] Hoshino S, Yamada K, Hirao H. XRD/rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, 4(3):357–367.