

DOI: 10.11779/CJGE2019S1035

# 碱激发高炉矿渣固化铅污染土酸缓能力、强度及微观特性研究

伍浩良<sup>1,2</sup>, 薄煜琳<sup>1,2</sup>, 杜延军<sup>\*1,2</sup>, 魏明俐<sup>3</sup>, 薛强<sup>3</sup>

(1. 东南大学江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学交通学院岩土工程研究所, 江苏 南京 210096;  
3. 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)

**摘要:** 采用碱激发高炉矿渣对铅污染土进行固化稳定处理, 并研究其固化稳定机理。结果表明: 随着固化剂掺量提高, GGBS-MgO 固化铅污染土酸缓能力的固化污染土酸缓冲系数  $\beta$  随之提高; 铅能够抑制 GGBS-MgO 进行水化反应, 致使 GGBS-MgO 固化铅污染土比表面积远低于同掺量的固化未污染土; GGBS-MgO 固化铅污染土  $q_u$  均低于相同掺量下固化未污染土, 且无侧限抗压强度与其比表面积间存在明显的线性关系; SEM 和 XRD 结果显示, GGBS-MgO 固化铅污染土和固化未污染土的试样, 主要水化产物都为 C-S-H 与 Ht; 累积进汞量和孔径直径结果显示, GGBS-MgO 固化未污染土累积进汞量高于固化铅污染土。

**关键词:** 固化/稳定技术; 碱激发高炉矿渣; 酸缓冲能力; 无侧限抗压强度; 微观特性

中图分类号: TU472.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2019)S1-0137-04

**作者简介:** 伍浩良(1990—), 男, 博士研究生, 主要从事环境岩土工程和高延性 ECC 研究。E-mail: wuhaoliang90@163.com。

## Acid neutralization capacity, strength properties and micro-mechanism of Pb-contaminated soils stabilized by alkali-activated GGBS

WU Hao-liang<sup>1,2</sup>, BO Yu-ling<sup>1,2</sup>, DU Yan-jun<sup>1,2</sup>, WEI Ming-li<sup>3</sup>, XUE Qiang<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground Engineering & Environmental Safety, Southeast University, Nanjing 210096, China;  
2. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

**Abstract:** The Pb-contaminated soils stabilized by alkali-activated GGBS and the mechanism are researched. The results show that the acid capacity value ascended with the binder dosage increases for the contaminated-soils stabilized by GGBS-MgO. The specific surface area of soils stabilized by GGBS-MgO is higher than that of uncontaminated soil as the Pb inhibites the hydration reaction of GGBS-MgO. The strength of stabilized soils with GGBS-MgO is higher than that of uncontaminated ones, which has a liner relationship with the specific surface area. The SEM and XRD results indicate that the main hydration products of stabilized contaminated and uncontaminated soil are C-S-H and Ht and can be analyzed using the XRD methods. The accumulative mercury and pore diameter results show that the accumulative mercury mass of the stabilized uncontaminated soils is higher than that of the contaminated soils stabilized by GGBS-MgO.

**Key words:** solidification/stabilization; alkali-activated GGBS; acid neutralization capacity; strength property; micro-mechanism

## 0 引言

目前, 频繁的工业污水排放、金属冶金等导致 Pb 为最常见的毒害性重金属污染土壤<sup>[1]</sup>。通常利用价格低廉的固化剂(水泥)进行原位固定稳定化修复。有必要寻找一种水泥的替代材料以解决环保问题。GGBS 即粒化高炉矿渣, 是一种绿色低碳的可持续发展材料, 常采用活性 MgO 作为 GGBS 的潜能碱性激

发剂<sup>[2-5]</sup>。国内外目前关于氧化镁激发高炉矿渣

**基金项目:** 国家自然科学基金重点项目(41330641); 国家自然科学基金项目(41472258); “863”计划项目(2013AA06A206); 江苏省自然科学基金杰出青年基金项目(BK2012022); 江苏省研究生创新项目(KYLX16\_0242); 东南大学优秀博士学位论文培育基金项目(YBJJ1735)

收稿日期: 2019-04-29

\*通讯作者(E-mail: duyanjun@sedu.edu.cn)

(GGBS-MgO) 固化土的研究主要集中在固化未污染土的力学特性上, 缺少针对 GGBS-MgO 固化铅污染土的力学及环境安全特性研究。研究表明, 重金属对矿渣水泥的水化物干扰明显小于对水泥水化物的影响<sup>[6]</sup>。酸缓冲能力(ANC)是反映固化土在浸提液 pH 连续改变情况下的耐酸侵蚀能力, 是表征土体长期稳定性能的重要指标<sup>[7]</sup>。

本文对标准养护条件下 GGBS-MgO 固化重金属铅污染土的酸缓冲能力、比表面积、强度特性以及微观特性进行研究。研究了 GGBS-MgO 固化铅污染土的酸缓冲能力; 分析了固化剂掺量及重金属铅对固化污染土的比表面积和无侧限抗压强度的影响规律; 并利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射试验(XRD)及压汞试验(MIP)等微观手段分析 GGBS-MgO 固化铅污染土的作用机理。

## 1 试验材料和试验方法

### 1.1 试验材料

试样为夹河高岭土厂生产的高岭土, 主要物理化学指标如表 1 所示。GGBS 为南京某化工厂生产的粒化高炉矿渣粉, 其碱度为 1.69, 比表面积为 0.29 m<sup>2</sup>/g。氧化镁采用工业活性氧化镁, 其中氧化镁占 77.6%, 比表面积为 28.02 m<sup>2</sup>/g。通过 X 射线荧光光谱仪分析, 高岭土和高炉矿渣主要元素含量如表 2 所示。

表 1 高岭土主要物理化学指标

Table 1 Properties of soils used in this study

$w_n$	$w_p$	$w_L$	$G_s$	pH(水土比 1:1)	黏粒含 量/%	粉粒含 量/%	砂粒含 量/%
<1.5	14.6	29.4	2.68	8.77	21.5	58.0	20.5

### 1.2 试样方法

试验选用 GGBS:MgO 的干重比为 9:1 的混合料作为固化剂。本试验设计铅浓度为 20000 mg/kg, 控制试样含水率为 45%。试验制样时, 分 5 层装入  $\Phi 50$  mm $\times$ 100 mm 的柱形 PVC 模具。将试样密封后放入标准养护室(温度 20℃、相对湿度 95%)中养护。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 酸缓冲能力试验结果

图1为GGBS-MgO固化铅污染土的酸缓冲能力滴定曲线。由图1可知, 随着加酸量的增加, 混合液中

H<sup>+</sup>逐渐增多导致pH逐渐降低, 且混合溶液在pH = 5.0 时缓冲曲线出现转折点。混合液pH高于5.0时, GGBS-MgO固化污染土混合液pH受加酸量影响显著; 而混合液pH在低于5.0时, 曲线变化幅度逐渐平缓。GGBS-MgO固化铅污染土的酸缓冲系数  $\beta$  如图2所示。结果表明, 随着固化剂掺量提高, 固化污染土酸缓冲系数  $\beta$  随之提高。如当pH为5.0时, GM18Pb2的酸缓冲系数  $\beta$  比GM12Pb2高57.7%。

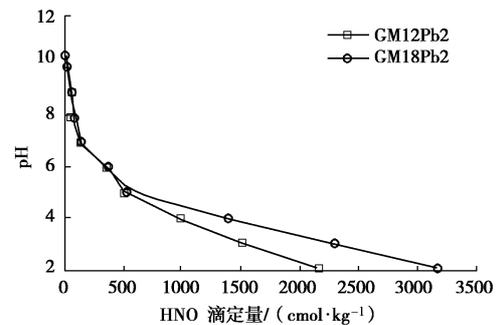


图 1 GGBS-MgO 固化铅污染土酸缓冲能力曲线

Fig. 1 Titration curves of soils stabilized by GGBS-MgO

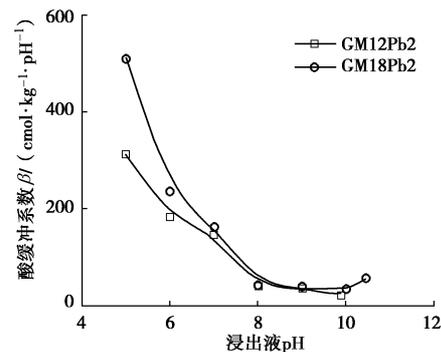


图 2 GGBS-MgO 固化铅污染土酸缓冲能力值  $\beta$

Fig. 2 Acid neutralization capacity ( $\beta$ ) of Pb-contaminated soil stabilized by GGBS-MgO

### 2.2 比表面积试验结果

从图 3 可知, 固化铅污染土比表面积远低于同掺量的固化未污染土。其原因可能是: ①GGBS-MgO 固化土水化反应的主要产物为 C-S-H 与 Ht<sup>[4-6]</sup>, 而 C-S-H 是一种无定型微孔隙材料, 具有极大的比表面积<sup>[8]</sup>; ②铅能够抑制 GGBS-MgO 进行水化反应, 致使 C-S-H 与 Ht 大大减少, 从而降低其比表面积, 而随着掺量增加, 水化反应进行加剧, 固化污染土比表面积增加。

### 2.3 无侧限抗压强度试验结果

图 4 表明, GGBS-MgO 固化铅污染土的  $q_u$  均低于相同掺量下固化未污染土。主要原因是铅污染致使

表 2 粒化高炉矿渣和高岭土主要化学成分组成

Table 2 Oxide chemistry of soils and GGBS used in this study

(%)

化学成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO
高岭土	52.1	0.36	39.3	19.1	0.005	0.005	1.12	3.38	0.21	0.053
GGBS	33.0	38.9	15.3	0.05	2.840	7.540	0.92	0.27	0.37	0.270

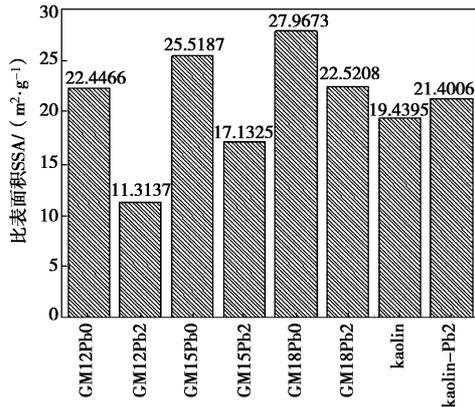


图 3 标准 28 d 养护 GGBS-MgO 固化土比表面积

Fig. 3 Specific surface areas of contaminated soils stabilized by GGBS-MgO

GGBS-MgO 水化反应受抑制, 水化产物生成量减少, 水化产物间胶结作用减弱<sup>[6]</sup>。随着 GGBS-MgO 掺量递增, 水化反应加剧, 水化产物增多, 铅污染对固化土的强度影响逐渐减小。从图 5 可知, 试样无侧限抗压强度与其比表面积间存在明显的线性关系, 其主要原因是, 较大的比表面积可提高水化程度, 而 Pb 抑制水化产物生成的同时, 降低比表面积。

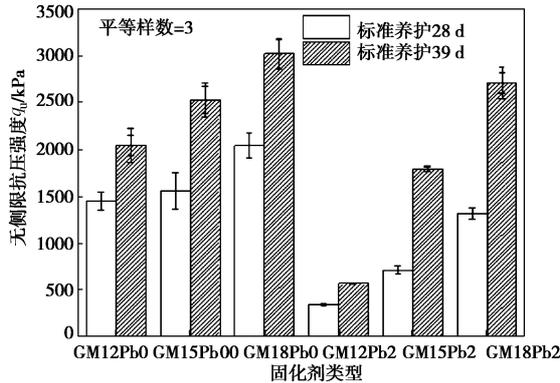


图 4 固化污染土标准养护强度

Fig. 4 Values of  $q_u$  of stabilized contaminated soil

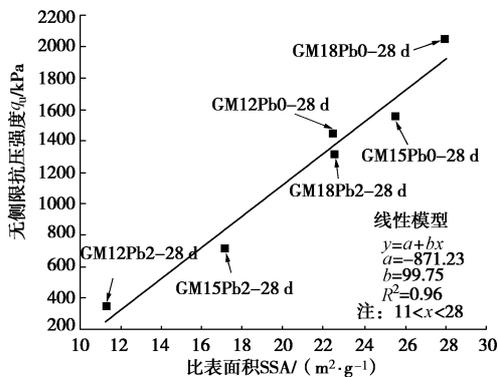


图 5 比表面积与无侧限抗压强度关系

Fig. 5 Relationship between  $q_u$  and specific surface area

### 2.4 固化污染土微观实验

#### (1) 扫描电镜试验

由图 6 可知, GGBS-MgO 固化铅污染土和固化未污染土的试样, 主要水化产物都为 C-S-H 与 Ht

( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) 和碳酸钙 (CaI)。由图 6 可发现, Ht 呈玫瑰片网状结构<sup>[4-5]</sup>。从微观结构上观察 GGBS-MgO 固化未污染土及铅污染土, 可发现加入铅污染的 GGBS-MgO 固化土结构更为松散, 形成分散独立的团聚状体, 而固化未污染土结构呈网状, 水化产物发育更为完整, 结构致密。

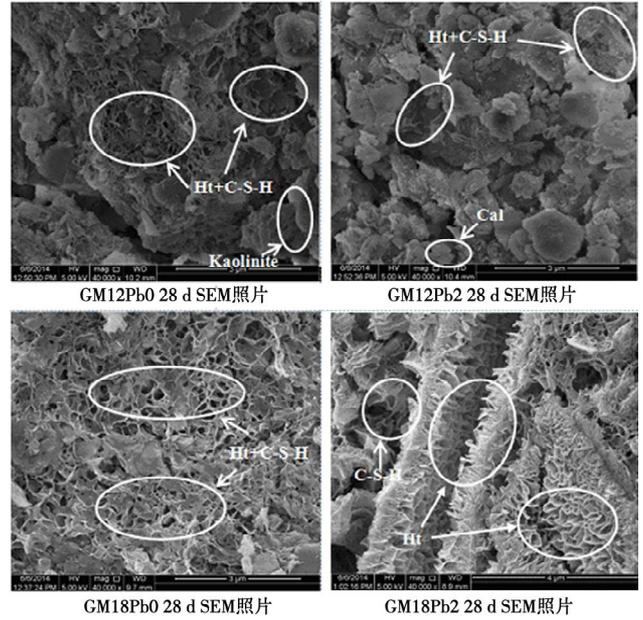


图 6 掺量 12%和 18% GGBS-MgO 试样 SEM 照片

Fig. 6 SEM images showing contaminated and clean soils stabilized by GGBS-MgO of 12% and 18%

#### (2) XRD 试验

选用 GGBS-MgO 净浆及铅污染净浆进行 XRD 分析测试, 结果如图 7 所示。

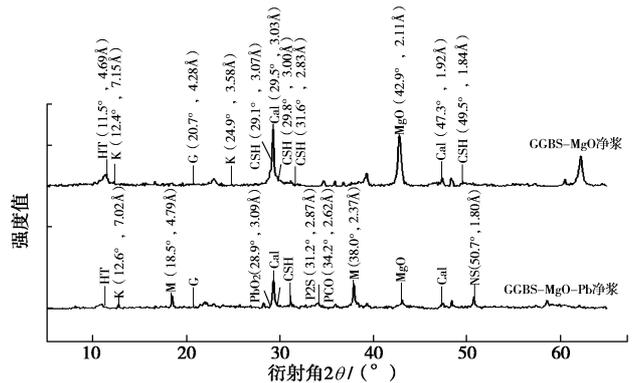


图 7 GGBS-MgO 固化土 XRD 衍射图

Fig. 7 X-ray diffractograms of GGBS-MgO paste

从图 7 可知, 反应产物为 C-S-H 与 Ht。C-S-H 主要峰值出现在 30° 附近<sup>[5,9]</sup>。在 11.5° 处可检测到 Ht 的存在, Jin 等<sup>[4]</sup>研究结果也表明 Ht 的特征峰出现在 11.5° 处。铅在 GGBS-MgO 净浆中以过氧化铅、硅酸铅以及碳酸铅水合氢氧化物形式存在。

#### (3) 压汞试验

从图 8 可知, GGBS-MgO 固化未污染土累积进汞

量高于固化铅污染土。结合 SEM 结果可看出, GGBS-MgO 固化未污染土试样内部由于水化反应较为完全, 形成大量 C-S-H 与 Ht, 而 Ht 孔隙结构为玫瑰片网状, 形成致密结构。随着养护龄期增长, 固化污染土的结构更加密实, 累计进汞量减小。铅污染的 GGBS-MgO 固化土试样, 微观结构多为分散团聚体, 大孔隙较多, 但中孔隙由于发育不完全且被包裹, 使其总孔隙体积减小。

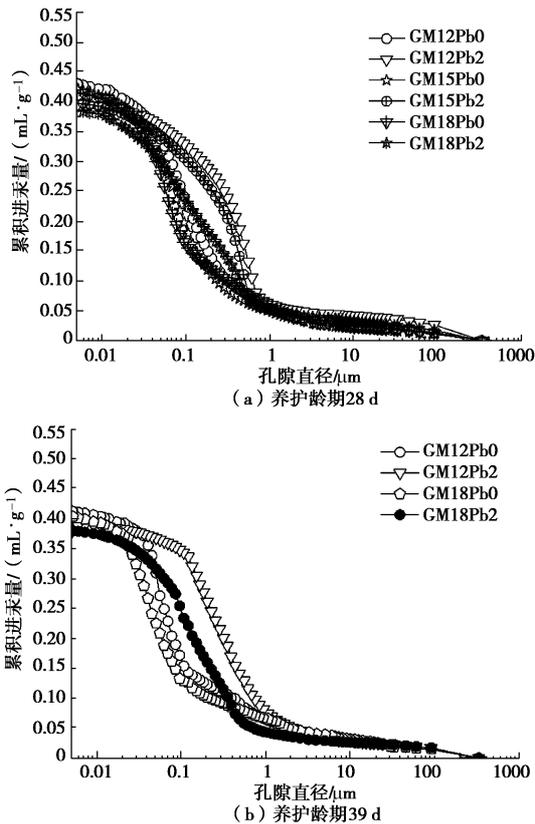


图8 标准养护 28 d 及 39 d 累积孔隙分布曲线

Fig. 8 Distribution curves of cumulated pore for stabilized soils

### 3 结 论

(1) 铅污染土经固化稳定之后, 提高碱激发高炉矿渣的掺量有利于提高高炉矿渣固化污染土酸缓冲能力。碱激发高炉矿渣固化铅污染土比表面积比固化未污染土大大降低, 且随着固化剂掺量增加比表面积增大。

(2) 碱激发高炉矿渣固化污染土无侧限抗压强度随固化剂掺量和龄期增长而递增; 铅污染土抑制固化剂水化产物导致强度低于同龄期下固化未污染土。

(3) SEM 结果显示, 碱激发高炉矿渣生成的主要产物为 C-S-H 与 Ht, 且铅会改变二者形态; XRD 结果表明, 二者主要峰值出现在  $30^\circ$  和  $11.5^\circ$  附近; 由 MIP 结果可知, 碱激发高炉矿渣固化污染土后试样

中孔隙大量增加, 造成压汞量增加。

### 参考文献:

- [1] 高文谦, 陈玉福. 铅污染土壤修复技术研究进展及发展趋势[J]. 有色金属工程, 2011, **63**(1): 131 - 136. (GAO Wen-qian, CHEN Yu-fu. Research progress and development trend of remediation of lead-contaminated soil[J]. Nonferrous Metals, 2011, **63**(1): 131 - 136. (in Chinese))
- [2] 伍浩良, 杜延军, 王 菲, 等. 碱激发矿渣膨润土系竖向隔离墙体材料施工和易性及强度特性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2016(增刊 1): 25 - 30. (WU Hao-liang, DU Yan-jun, WANG Fei, et al. Workability and strength characteristics of alkali-activated slag-bentonite backfills for vertical slurry cutoff wall[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2016(S1): 25 - 30. (in Chinese))
- [3] GLUKHOVSKY V, ROSTOVSKAJA G, RUMYNA G. High strength slag-alkaline cements[C]// 7th International Congress on the Chemistry of Cement. 1980: 164 - 168.
- [4] JIN F, AL-TABBAA A. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc[J]. Chemosphere, 2014, **117**: 285 - 294.
- [5] SHI C, FERNANDEZ Jimenez A. Stabilization/ solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(3): 1656 - 1663.
- [6] 张虎元, 王 宝, 董兴玲, 等. 固化污泥中重金属的溶出特性[J]. 中国科学, 2009, **39**(6): 1167 - 1173. (ZHANG Hu-yuan, WANG Bao, DONG Xing-ling, et al. Leachate characteristics of heavy metal in solidified sludge[J]. Science China Technological Sciences, 2009, **39**(6): 1167 - 1173. (in Chinese))
- [7] YONG R N, MOHAMED A M O, WARKENTIN B P. Principles of contaminant transport in soils[M]. CRC Press Taylor & Francis Group, 1992.
- [8] YILMAZ E, BELEM T, BUSSIÈRE B, et al. Relationships between microstructural properties and compressive strength of consolidated and unconsolidated cemented paste backfills[J]. Cement and Concrete Composites, 2011, **33**(6): 702 - 715.
- [9] WU H L, JIN F, BO Y L, et al. Leaching and microstructural properties of lead contaminated kaolin stabilized by GGBS-MgO in semi-dynamic leaching tests[J]. Construction and Building Materials, 2018, **172**: 626 - 634.