

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2022.114



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



磷石膏/木质素固化铅污染土的无侧限抗压强度

赵之^a, 杨秀娟^{a,b}, 石庆红^a, 樊恒辉^{a,b}, 刘翼飞^a

(西北农林科技大学 a. 水利与建筑工程学院; b. 岩土工程研究所/特殊岩土博物馆, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 采用工业固体废弃物磷石膏、木质素对人工配制铅污染土进行固化处理, 通过无侧限抗压强度(UCS)试验探究固化剂掺量、养护龄期对不同程度铅污染土固化后应力-应变曲线、破坏形态及无侧限抗压强度的影响规律, 对比分析两种固化剂的固化效果, 并采用扫描电镜(SEM)试验分析土样固化前后的微观特性。试验结果表明, 磷石膏、木质素均能增大固化土的无侧限抗压强度, 减小破坏应变; 固化土的无侧限抗压强度随磷石膏掺量增加呈持续上升趋势, 随木质素掺量增加呈先上升后下降趋势; 延长养护时间能有效提高固化土无侧限抗压强度。随固化剂掺量和养护龄期的增加, 土体内部胶结水平提高, 土样破坏形态从局部张裂逐渐转变为剪切破坏, 呈现脆性破坏特征。两种固化剂固化土效果各有优劣, 木质素对高浓度铅污染土的固化效果优于磷石膏, 抵抗变形能力更好, 而磷石膏短期内提升强度能力及对铅的固定效果更好。扫描电镜试验表明, 固化剂可起到填充孔隙、胶结土颗粒的作用, 水化产物在土体内形成致密结构, 宏观表现为强度增强。

关键词: 磷石膏; 木质素; 铅污染土; 无侧限抗压强度; 微观特性

中图分类号: TU411.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2025)01-0089-11

Unconfined compressive strength of phosphogypsum/lignin solidified lead contaminated soil

ZHAO Zhi^a, YANG Xiujuan^{a,b}, SHI Qinghong^a, FAN Henghui^{a,b}, LIU Yifei^a

(a. College of Water Resources and Architectural Engineering; b. Geotechnical Engineering Institute/Special Geotechnical Museum, Northwest A & F University, Yangling 712100, Shaanxi, P. R. China)

Abstract: Industrial solid waste phosphogypsum and lignin were used to solidify the artificially formulated lead contaminated soil. Through the unconfined compressive strength (UCS) test, the effect of curing agent dosage and curing age on the stress-strain curve, failure pattern and UCS of the soil with different levels of lead contamination after solidification were investigated, and the curing effects of the two curing agents were compared and analyzed. The microscopic characteristics of soil samples before and after curing were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) test. The results show that both phosphogypsum and lignin can increase the UCS of stabilized soil and reduce the failure strain. UCS of solidified soil increases continuously with the

收稿日期: 2022-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(52079116、51579215); 中央高校基本科研业务费(2452019062)

作者简介: 赵之(1999-), 女, 主要从事特殊土的工程性质及其改良技术研究, E-mail: zhaozhi19990123@163.com。

杨秀娟(通信作者), 女, 副教授, E-mail: yliny@163.com。

Received: 2022-07-04

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (Nos. 52079116, 51579215); Fundamental Research Funds for Central Universities (No. 2452019062)

Author brief: ZHAO Zhi (1999-), main research interests: engineering properties of special soil and its improvement technology, E-mail: zhaozhi19990123@163.com.

YANG Xiujuan (corresponding author), associate professor, E-mail: yliny@163.com.

increase of phosphogypsum content, and increases first and then decreases with the increase of lignin content. Extended curing time can effectively improve the UCS of stabilized soil. With the increase of dosage and curing age, the internal cementation level of soil increases, and the failure pattern of soil sample gradually changes from local tension cracking to shear failure, showing brittle failure characteristics. The two curing agents have their own advantages and disadvantages in curing soil. Lignin is more effective than phosphogypsum in curing high concentration lead contaminated soil and has better resistance to deformation, while phosphogypsum has better ability to improve strength and fix lead in a short time. SEM tests show that the curing agent can fill the pores and cement soil particles, and the hydration products form a dense structure in the soil, which is macroscopically expressed as strength enhancement.

Keywords: phosphogypsum; lignin; lead contaminated soil; unconfined compressive strength; microscopic properties

随着工业化和城市化发展进程的推进,部分工业生产活动及工业厂房关停或搬迁,在城市中置换出了大量重金属污染场地^[1]。铅是一种常见的重金属污染源,可通过物理化学反应改变土体的工程性质,亦可通过食物链进入人体,危害身体健康^[2],重金属污染土壤的治理已成为亟须解决的问题^[3]。固化/稳定化技术是常用的重金属污染场地修复技术之一,是当前环境岩土领域的研究热点^[4]。目前广泛使用的固化剂有水泥^[5]、石灰^[6]、粉煤灰^[7]等,这些传统固化剂存在用量大、环境不友好、生产能耗大、改良土形成强碱环境等问题^[8]。因此,亟需寻找绿色环保的固化材料来处理铅污染土。

国务院印发的《2030年前碳达峰行动方案》提出加强大宗固废综合利用。磷石膏和木质素均为产量巨大且利用率低的典型固废材料,在岩土工程中可用于改良特殊土的工程缺陷,替代传统环保欠缺型的改良剂^[9]。近年来,学者们对磷石膏和木质素资源化再利用开展大量的试验研究。Kumar等^[10]对不同养护龄期下石灰、粉煤灰、磷石膏混合料进行抗剪试验及无侧限试验,认为二灰-磷石膏混合料可应用于改良路基。Feng等^[11]将电石渣和磷石膏等材料用于重金属污染土的固化处理,发现其强度发展较好。丁建文等^[12]以工业废料磷石膏作为添加剂对高含水率疏浚淤泥进行固化,得出固化土的强度与固化材料的掺量近似呈线性递增关系,随龄期增加强度增长先快后慢的结论。索崇娴等^[13]、郭明帅等^[14]分别将磷石膏作为复合固化剂的一种对重金属污染土进行固化/稳定化,发现固化土强度随养护龄期的增加而增大,且掺加固废对其强度有明显

改善作用。这些研究表明,磷石膏对土壤的改良以及污染土的固化起到有效的作用,但磷石膏多作为添加剂或复合固化材料基的其中一种,对于磷石膏单独固化重金属污染土起到的效果尚未有定论。Tingle等^[15]使用木质素磺酸盐对粉砂和黏土进行改良,结果表明木质素对土体强度的提高效果明显。Chen等^[16]在使用木质素加固砂质粉土时,随着掺量从0.5%增加到4.0%,抗压强度先增大后减小,最优掺量为2.0%。张涛^[17]通过石灰和木质素的对比发现,在相同养护龄期下,12%掺量木质素改良土与8%掺量石灰改良土强度基本相当。以上研究表明木质素也具有固化土壤的作用。目前针对木质素加固黏性土、粉土、黄土、淤泥质土等有一定的研究,但针对重金属污染土加固方面尚在起步阶段,对固化重金属污染土的力学性能缺少系统的研究。

笔者分别选用磷石膏和木质素作为土体固化剂,以无侧限抗压强度为评价指标,研究固化剂掺量和养护龄期对不同程度铅污染土的强度影响规律,对比两种单一固化剂的固化效果,并分析其微观特性,为大宗固废修复重金属污染场地提供理论支持。

1 试验

1.1 试验材料

试验采用的土样是人工配制的铅污染土。素土取自陕西省杨凌示范区扶杨大道的路基,取土深度约2 m,土样为黄褐色,质感细腻。土样取回实验室后,风干,碾碎,剔除植物根系等杂质,过2 mm土壤筛,装袋备用。素土的基本性质如表1所示。

表1 杨凌黄土基本性质

Table 1 Basic properties of Yangling loess

颗粒相对密度	液限/%	塑限/%	塑性指数	最大干密度/ (g/cm ³)	最优 含水率/%	颗粒组成/%		
						2.000~0.075 mm	0.075~0.005 mm	<0.005 mm
2.71	31.7	16.6	15.1	1.72	17.0	0.5	69.4	30.1

《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)^[18]第一、第二类建设用地铅离子的管制值为800、2 500 mg/kg,因此,试验中 Pb^{2+} 浓度质量分数选取0.8%、2.5%,即1 kg干土中含有8 g Pb^{2+} 、25 g Pb^{2+} 。试验采用化学分析纯硝酸铅为铅污染源,产自广东光华科技股份有限公司,形态为白色立方或单斜晶体,易溶于水。

固化剂分别选用磷石膏和木质素。磷石膏为灰白色粉末,微溶于水,取自某建筑工地,主要成分见表2。木质素选用上海源叶生物科技有限公司生产的木质素磺酸钙,形态为浅黄色至深棕色粉末,略有芳香气味,易溶于水,木钙含量为96%。木质素粉末细腻无须过筛,为防止磷石膏在土体中发生团聚现象,将其过0.075 mm筛后使用。

表2 磷石膏主要成分表

Table 2 Main components of phosphogypsum

组分	质量分数/%
SO ₃	43.38
CaO	32.14
SiO ₂	9.45
P ₂ O ₅	1.18
MgO	0.40
Al ₂ O ₃	0.18
Fe ₂ O ₃	0.04

根据以往研究经验^[19-20],磷石膏掺量选取0、2.0%、3.5%、5.0%、6.5%,木质素掺量选取0、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%,掺量按固化剂占干土质量百分比计算。试样的控制含水率取18%(略大于土体最优含水率与固化剂完全水解反应所需水量理论值之和),干密度控制为1.72 g/cm³,养护龄期设定为1、7、28 d。

1.2 试样制备及测试方法

1.2.1 试样制备

根据土的最优含水率,量取一定量的去离子水,根据铅浓度不同分别称取一定质量的硝酸铅,用磁力搅拌机将硝酸铅充分溶解于去离子水中,得到硝酸铅溶液。将设计掺量的磷石膏、木质素与干土充分搅拌均匀,将硝酸铅溶液倒入土样中,再次搅拌10 min。直至搅拌均匀。未掺加固化剂的铅污染土样为空白样。采用静压压制成直径为4 cm、高为8 cm的柱状试样,脱模后放入密封袋中,置于标准养护室中养护(温度为22℃,相对湿度大于70%)至预定养护龄期。

1.2.2 测试方法

固化污染土试样养护后取出,参照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019)^[21]进行无侧限抗压

强度试验,试验设备采用YYW-2型应变控制式无侧限压力仪,上升速率为1 mm/min,每组试样测试3个平行样取平均值。

毒性浸出试验参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)^[22]进行,浸出液的铅离子浓度采用火焰原子吸收光谱法测试,试验设备为PinAAcle900型原子吸收分光光度计。

扫描电镜(SEM)试验采用日本日立S-4800型场发射扫描电子显微镜,选取养护龄期7 d空白组铅污染土样、固化强度最优土样,取截断面约为1 cm²大小的试块,采用真空冷冻干燥仪-50℃急冻真空干燥处理24 h,选取有代表性的新鲜断面,喷金后对样品进行扫描拍摄。

2 试验结果与分析

2.1 磷石膏对铅污染土无侧限抗压强度的影响

2.1.1 固化土应力-应变特征

不同掺量、养护龄期下磷石膏固化土应力-应变曲线如图1所示。试验结果表明,不同磷石膏掺量下固化土应力均随应变增大先增大后减小,曲线到达最高点后土样开始破坏,此时应力为峰值应力,即土样的无侧限抗压强度。未固化铅污染土应力应变曲线呈现塑性特征,峰值不明显,无侧限抗压强度较小,压缩过程缓慢,破坏应变较大。随着磷石膏掺量和养护龄期增加,土样应力-应变曲线呈现应变软化和脆性破坏特征。不同掺量下固化土在弹性阶段内的斜率均大于铅污染土,固化土在弹性阶段持续时间较短,且掺量越大斜率越大,强度提升越快,达到无侧限抗压强度最大值所需的时间越短。

当磷石膏掺量由0增至6.5%,0.8%铅污染固化土养护1 d时破坏应变由4.8%减小到4.2%,峰值应力由204 kPa增大到327.5 kPa;养护7 d时破坏应变由4.5%减小到3.6%,峰值应力由218.98 kPa增大到480.62 kPa;养护28 d时破坏应变由4.5%减小到3.2%,峰值应力由253.75 kPa增大到552.82 kPa。龄期越长,破坏应变越小,应变减少幅度越大,峰值应力及抵抗变形的能力越大。2.5%铅污染土及磷石膏固化土破坏应变均略大于0.8%铅污染土及固化土,抵抗变形能力略差,但固化后峰值应力相当。

值得注意的是,从图1(a)、(b)、(e)可以看出,磷石膏掺量为2.0%、3.5%、5.0%的固化土应力-应变曲线接近,掺量增大到6.5%时,应力-应变曲线变化较大,分析原因为:磷石膏中的CaSO₄·2H₂O水化后形成Ca²⁺和SO₄²⁻,与土样内部或固化剂组分

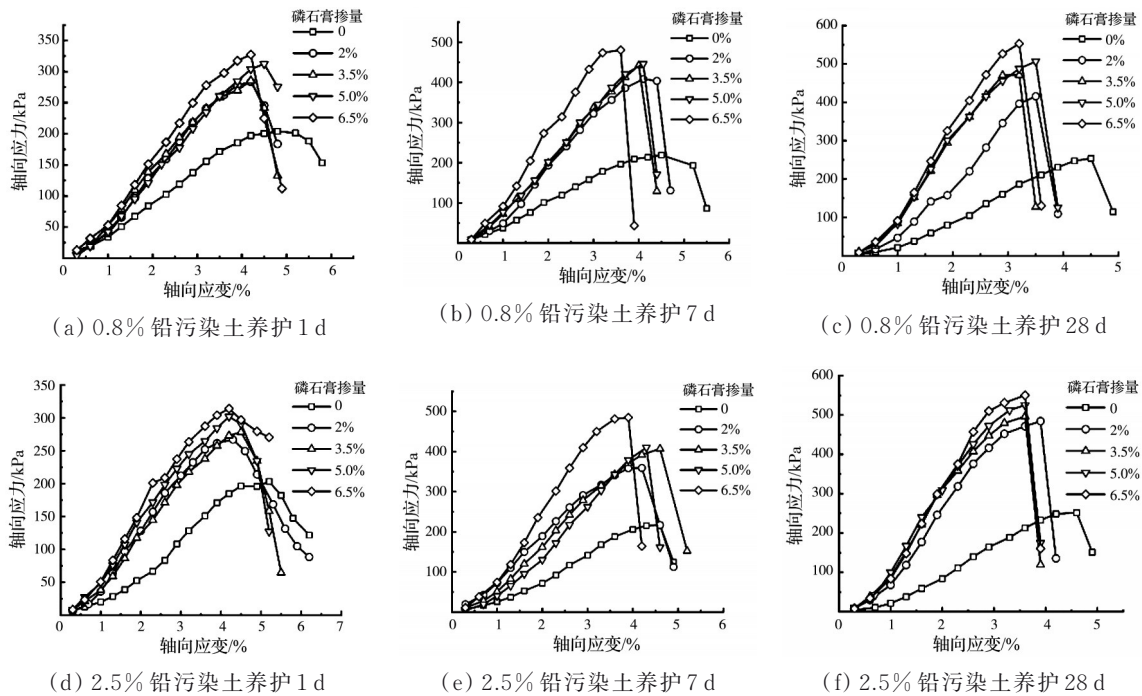


图 1 磷石膏固化土应力-应变曲线

Fig. 1 Stress-strain curve of phosphogypsum stabilized soil

的含铝相反应生成钙矾石。磷石膏呈酸性,掺入土体后,pH值降低,钙矾石晶体由小变大,由集结在颗粒表面的细小晶体变为单个晶体。当磷石膏掺量较少时,水化形成的 Ca^{2+} 一部分在土颗粒表面发生离子交换反应,孔隙液 Ca^{2+} 含量较低,而体系中存在足量 SO_4^{2-} ,单个的钙矾石晶体会向单硫型硫酸钙转化,钙矾石不稳定,故强度增长不明显。0.8%铅污染土在1、7 d龄期磷石膏掺量达到6.5%时钙矾石生成量及稳定性较高,强度有较大提升;2.5%铅污染土比0.8%铅污染土pH值更小,单个钙矾石晶体更不稳定,故需要更长的养护龄期和磷石膏掺量使强度大幅提升。

由以上结果分析可见,磷石膏可以有效提高铅污染土的力学性能,这是因为随着磷石膏掺量和养护龄期的增加,水化产物增加,可对土样内部孔隙起到填充作用,减小孔隙率,使胶结强度显著提升,较大的胶结强度增强了颗粒间的黏结力,提高了固化土抵抗应力的能力,同时,胶结水平越高,土样的脆性越显著。

2.1.2 固化土表面破坏形态分析

选取0、2.0%、6.5%磷石膏固化0.8%铅污染土(2.5%铅污染土破坏形态类似)的照片分析其破坏形态,如表3所示。由表3可知,低掺量下破坏形态表现为局部张裂破坏或鼓胀破坏,随着掺量的增加,纵向裂纹逐步发展,表现为贯通破坏至剪切破坏,破坏脆性逐渐增大,裂缝形态逐渐由劈裂裂缝转变为Y形裂缝,斜向裂纹逐渐发展贯通成剪切破

坏面;随着养护龄期的增长,裂缝明显增多,破坏范围更广,大裂隙更明显且破坏面更趋于不规则。

当掺量和龄期较小时,水化产物较少,土样破坏机制主要为颗粒间的滑动和错位,表现为塑性破坏。随着掺量和龄期增大,水化产物增加,胶结水平提高,破坏机制由颗粒间的滑动错位变为内部结构破坏,土样破坏模式从局部张裂或鼓胀逐渐转变为贯通破坏和剪切破坏,土样应力-应变曲线呈现应变软化特性,宏观表现为破坏脆性增大^[23]。

2.1.3 掺量和养护龄期对无侧限抗压强度的影响

图2为磷石膏固化土无侧限抗压强度试验结果。由图2可知,相同龄期下随着磷石膏掺量的增加,无侧限抗压强度增大,当磷石膏掺量为6.5%时,两种铅污染固化土的无侧限抗压强度分别取得最大值552.82、549.85 kPa(28 d);当磷石膏掺量一定时,随养护龄期延长,固化土的无侧限抗压强度提升。

由图2强度变化曲线可知,固化土前期强度提升较快,效果较明显,龄期延长,无侧限抗压强度提升速率变缓,且高浓度铅污染土放缓趋势更明显。0.8%铅污染土固化后强度增长幅度由1.61倍(1 d)提升至2.19倍(7 d),28 d时降为2.18倍;2.5%铅污染土固化强度增长幅度由1.55倍(1 d)提升至2.24倍(7 d),28 d时降为2.19倍。这说明磷石膏掺入土体后可以快速发生反应,有效胶结土颗粒,使土体强度快速增强,磷石膏对固化土的早强作用在工程上很有意义,可以加快施工进度。

表 3 磷石膏、木质素固化土典型破坏形态

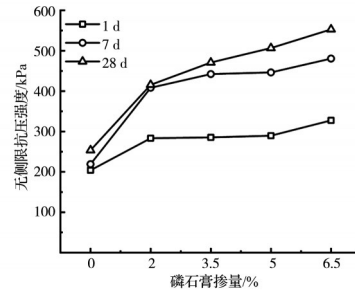
Table 3 Typical failure mode of phosphogypsum/ lignin stabilized soil

固化剂	固化剂掺量/%	1 d	7 d	28 d
磷石膏	0			
	2.0			
	6.5			
木质素	0			
	0.5			
	2.0			

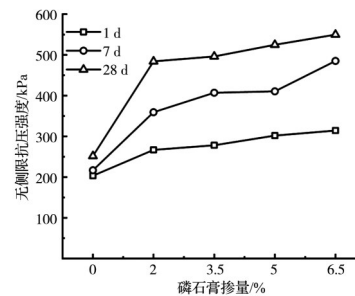
强度的变化与钙矾石的生成含量有关,随着掺量的增加,固化土中 Ca^{2+} 的含量也大大增加, Ca^{2+} 是钙矾石生成的先决条件, Ca^{2+} 的含量增加促进了钙矾石的生成^[24], 钙矾石在一定范围内可以强化内部结构,提高土样的强度。

但过多的钙矾石会产生膨胀作用,破坏已有的凝胶体,导致固化土强度降低。补充 10%、20% 磷石膏掺量固化 0.8% 铅污染土 7 d 无侧限抗压强度试验,结果如图 3 所示。图中曲线斜率逐段减小,即强度提升速率减慢,10% 磷石膏固化土 7 d 无侧限抗压强度为 559.26 kPa,较 6.5% 磷石膏固化土无侧限抗压强度 (480.62 kPa) 增长率为 $16.36\%/3.5=4.67\%$,而 6.5% 磷石膏固化土较 5.0% 磷石膏固化土强度 (446.19 kPa) 增长率为 $7.72\%/1.5=5.14\%$,随掺量增加强度增长率下降(增长率按照

掺量每增加 1% 计算);20% 磷石膏固化土出现无侧限抗压强度略降低现象,与丁建文等^[12]的试验结果相吻合。由此可知,磷石膏掺量和养护龄期对固化铅污染土的无侧限抗压强度具有一定影响,可通过适当延长养护龄期、控制磷石膏用量,达到适宜的固化效果。



(a) 0.8% 铅污染土无侧限抗压强度



(b) 2.5% 铅污染土无侧限抗压强度

图 2 磷石膏固化土无侧限抗压强度

Fig. 2 UCS of phosphogypsum stabilized soil

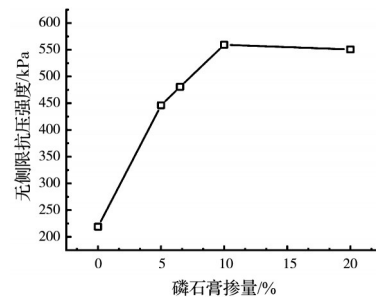


图 3 养护 7 d 磷石膏固化土无侧限抗压强度

Fig. 3 UCS of phosphogypsum stabilized soil cured for 7 days

2.2 木质素对铅污染土无侧限抗压强度的影响

2.2.1 固化土应力-应变特征

不同掺量、养护龄期下木质素固化土应力-应变曲线如图 4 所示。土样破坏应变随掺量增加表现出先降后升的规律,随养护龄期增加略有减小,固化土应力-应变曲线呈现应变软化和脆性破坏特征。0.8% 铅污染土固化样养护 1 d 时,仅 0.5% 木质素固化土在弹性阶段内的斜率小于空白铅污染土,其他掺量下均大于空白样,且固化土在弹性阶段持续

时间较短,2.0%木质素掺量下的斜率最大,强度提升最快。养护7 d时,除3.0%木质素固化土在弹性阶段内斜率略小于空白样外,其他掺量斜率均大于空白样;前期0.5%木质素固化土斜率最大,中后期斜率逐渐减小,2.0%木质素固化土斜率逐步增大,斜率及强度均达到最大值。养护28 d时,仍在

2.0%木质素掺量时取得轴向应力最大值,3.0%木质素固化土峰值应力仅大于空白样,强度迅速降低。2.5%铅污染土各个龄期不同掺量固化土在弹性阶段内斜率均大于空白铅污染土,固化土与未固化污染土斜率差距较大,说明木质素对高浓度污染土强度提升效果更好。

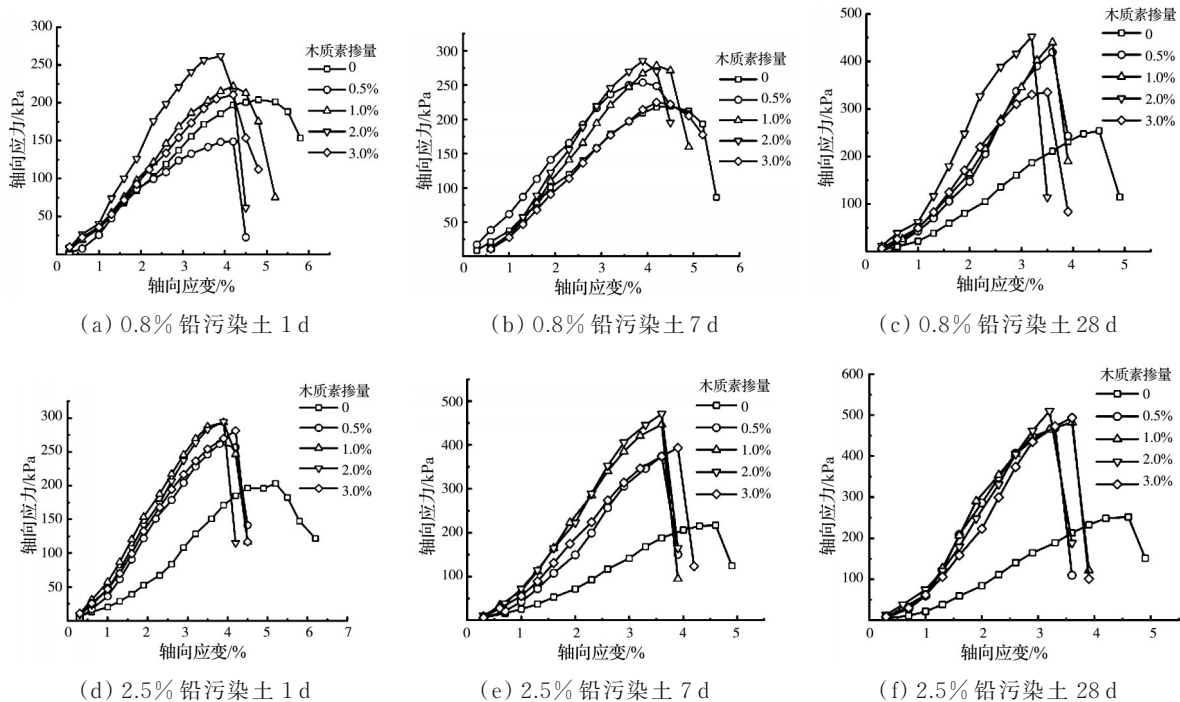


图 4 木质素固化土应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curve of lignin stabilized soil

对于0.8%铅污染固化土的应力应变大小随木质素掺量增加、养护龄期延长有以下变化规律:养护1 d时,0~2.0%掺量下破坏应变从4.8%减小到3.9%,峰值应力由204 kPa增大到261.71 kPa,当掺量增大到3.0%时,破坏应变略上升至4.2%,峰值应力减小到210.58 kPa;养护7 d时,0~2.0%掺量下破坏应变从4.5%减小到3.5%,峰值应力由218.98 kPa增大到285.38 kPa,掺量增大到3.0%时,破坏应变上升至3.8%,峰值应力减小到224.68 kPa;养护28 d时,0~2.0%掺量下破坏应变从4.5%减小到3.2%,峰值应力由253.75 kPa增大到452.3 kPa,木质素掺量增大到3.0%时,破坏应变上升至3.5%,峰值应力减小到334.98 kPa。

2.5%铅污染固化土的应力应变大小随掺量、养护龄期的变化趋势与0.8%铅污染土类似,但各个龄期峰值应力均大于0.8%铅污染固化土,且养护7 d时应力就有显著提升,而0.8%铅污染固化土应力需养护28 d才有明显增大。由上可知,在0~2.0%木质素掺量范围内,龄期越长,破坏应变越小,应变减少幅度、轴向应力、抵抗变形的能力越

大。但3.0%木质素掺量的破坏应变均有所回弹,轴向应力减小,这是因为一定掺量的木质素可以填充土体孔隙,提高应力,木质素掺量过多会优先与自身结合,削弱土颗粒间的联结,从而暴露出较多孔隙^[20],说明高木质素掺量会产生一定的不利影响。

综上所述,木质素可以在一定掺量范围内有效提高铅污染土的力学性能,最优掺量为2.0%,且木质素对高浓度污染土固化效果更好。短龄期木质素掺量较少时,土体孔隙不能被木质素填满,改良效果不显著^[25];长龄期时,过高的掺量会使木质素在土体中残留,代替土颗粒位置,形成较大孔隙,反而使应力降低。因此在短龄期条件下提高掺量以及在低掺量下延长龄期均可获得较好的固化效果。

2.2.2 固化土表面破坏形态分析

木质素固化土无侧限抗压强度试验中典型土样破坏形态见表3,仅选取0、0.5%、2.0%木质素固化0.8%铅污染土(2.5%铅污染土破坏形态类似)的照片。由表3可知,低木质素掺量下破坏形态表现为局部张裂破坏或鼓胀破坏,随掺量增加逐步演变为纵向裂纹,发展为贯通破坏至剪切破坏,脆性

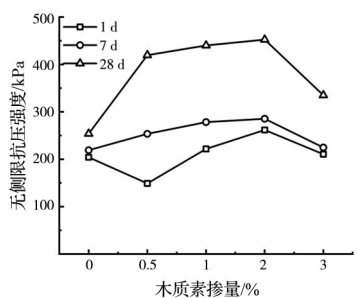
增大,裂缝形态逐渐由劈裂裂缝转变为Y形裂缝并贯穿整个土柱,斜向裂纹逐渐发展贯通成剪切破坏面;随着养护龄期的增长,局部张裂或鼓胀破坏范围更大,并逐渐发展成纵向裂纹,且龄期增长裂隙更长更显著,剪切破坏面角度增大,28 d剪切破坏面接近45°。

木质素会与土中矿物相互作用,形成具有胶结性质的正电荷聚合物,不同胶结水平土样的破坏模式存在差异,养护时间越长,胶结水平越高,试样的脆性越显著。

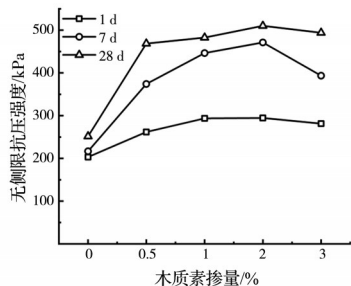
2.2.3 掺量和养护龄期对无侧限抗压强度的影响

图5为木质素固化土无侧限抗压强度试验结果。由图5可知,相同龄期下随着木质素掺量的增加,无侧限抗压强度呈先增大后减小的趋势,当木质素掺量为2.0%时,无侧限抗压强度最大,两种铅污染固化土的无侧限抗压强度分别取得最大值452.3、510.24 kPa(28 d);0.8%铅污染固化土强度提升为空白样的1.28~1.78倍,2.5%铅污染固化土提升为固化前的1.45~2.17倍。对比可知,木质素对不同程度铅污染土的固化效果略有不同。固化土的无侧限抗压强度均随养护龄期延长而增强,低浓度铅污染土在短龄期下(1、7 d)的强度增长缓慢,28 d养护龄期下的强度大幅提高;而高浓度污染土在7 d时强度提升幅度与28 d接近,前期强度快速增长,后期强度增幅减缓,该试验结果与Kong等^[26]使用木质素固化淤泥时结果一致。

短龄期低掺量下,无侧限抗压强度较空白样略



(a) 0.8% 铅污染土无侧限抗压强度



(b) 2.5% 铅污染土无侧限抗压强度

图5 木质素固化土无侧限抗压强度
Fig. 5 UCS of lignin stabilized soil

有减小,原因可能是木质素在土体中反应的时间不足,木质素发挥其胶结作用需要一定时间,但由于其本身占据了土体结构中的位置,且强度未达到极值,故导致该种条件下的无侧限抗压强度较小。这说明木质素与传统固化剂具有一定的差异性,在土体中完全反应是一个较缓慢的过程,掺入土体后需要一定的养护时间才可发挥作用。

3 磷石膏、木质素固化效果分析

3.1 固化土无侧限抗压强度对比分析

图6为两种固化剂不同掺量不同龄期条件下对两种铅污染土无侧限抗压强度固化效果对比图。由图6可知,两种固化剂的加固效果存在差异。磷石膏固化土各个龄期无侧限抗压强度随固化剂掺量增加始终呈上升趋势,上升速率随掺量增加略有变化;而木质素固化土各个龄期无侧限抗压强度随固化剂掺量增加均呈一个先上升后下降的趋势,0.8%铅污染固化土低龄期时甚至出现先降后升再降的波动规律,无侧限抗压强度-掺量变化曲线存在一个极大值,对应木质素最优掺量为2.0%。从曲线疏密程度可知,低浓度污染土采用磷石膏固化可以在短时间(7 d)内迅速发生反应提升强度,而木质素则需要较长时间(28 d)才能发挥作用;对于高浓度污染土,磷石膏固化强度随养护时间延长稳定提升,木质素前7 d对固化土强度提升较大,7~28 d增速放缓。

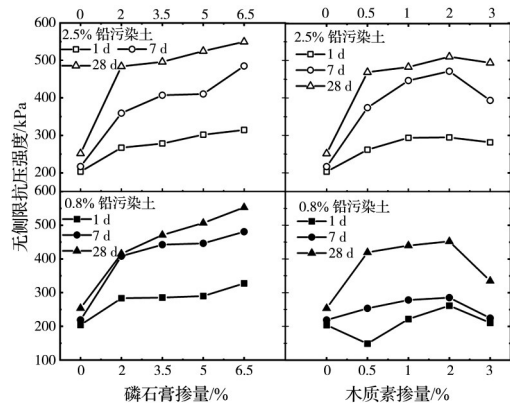


图6 磷石膏、木质素固化土无侧限抗压强度对比图

Fig. 6 Comparison of unconfined compressive strength of phosphogypsum and lignin stabilized soil

选取具有代表性的龄期(7 d)下两类固化土无侧限抗压强度进行对比分析,如图7。磷石膏对低浓度污染土的固化效果整体优于高浓度污染土,木质素则相反,其对高浓度污染土固化效果更优。相同掺量(2.0%)条件下,0.8%铅污染土磷石膏固化土强度大于木质素固化土,2.5%铅污染土木质素

固化土强度大于磷石膏固化土。磷石膏固化土的最大无侧限抗压强度(485.13 kPa)在 6.5% 掺量时取得,木质素固化土强度最大值(471.24 kPa)在掺量 2.0% 处取得,超过 2.0% 后强度下降,根据这种强度变化规律,木质素掺量为 6.5% 时固化土强度一定小于 6.5% 磷石膏固化土,即磷石膏固化土所能达到的无侧限抗压强度最大值明显大于木质素固化土。

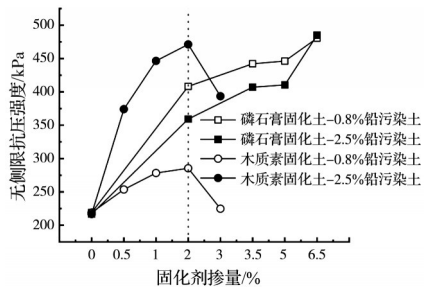


图 7 7 d 两类固化土无侧限抗压强度对比图

Fig. 7 Seven days comparison of unconfined compressive strength of two types of stabilized soil

从两种固化土应力-应变关系曲线分析可得,木质素固化土的破坏应变范围为 3.2%~4.6%,磷石膏固化土破坏应变范围为 3.2%~4.5%,各个龄期木质素固化土整体破坏应变均略小于磷石膏固化土,即木质素固化土抵抗变形能力优于磷石膏固化土。对比两种固化土破坏形态,破坏模式、裂缝种类基本一致,木质素固化土纵向贯通裂缝更多更深,但剪切破坏时剪切面角度较小。

综上,两种固化剂固化土效果各有优劣。磷石膏提升强度能力更好,高掺量下可以达到的强度最大值大于木质素固化土,且磷石膏在土体中的反应速度更快,7 d 内强度迅速提升;木质素对于高浓度污染土的固化强度优于磷石膏,破坏应变小,抵抗变形能力更强,但对于固化土强度提高有限,存在最优掺量,高掺量下的固化效果反而减弱。两类固化土养护 7 d 后均满足美国环境保护局(US EPA)所规定的固化后土样无侧限抗压强度需要到 350 kPa 的要求^[27]。

3.2 固化土溶出性能评价

为定量评价两种固化土所含重金属的环境安全性,开展 7、28 d 养护龄期时 6.5% 磷石膏、2.0% 木质素掺量下固化土及空白铅污染土的毒性浸出试验,探究两类不同铅浓度固化土的溶出性能。

图 8 为两种固化剂固化土浸出液铅离子浓度变化规律。由图 8 可知,两种固化剂均可有效固稳 Pb^{2+} ,减少 Pb^{2+} 溶出。2 组空白铅污染土浸出毒性浓度分别为 9.65、25.52 mg/L,均超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)^[28]规定

的危险废弃物标准(5 mg/L)。对于 0.8% 铅污染土,6.5% 磷石膏固化土养护 7 d 时满足标准,养护 28 d 时浸出铅离子浓度较 7 d 时增长近 1 倍,原因是钙矾石对 Pb^{2+} 固稳效果起主要作用,磷石膏固化土土体孔隙溶液 pH 值较低,钙矾石不能稳定存在,龄期增长,部分钙矾石快速生成又分解转化为其他形态,对铅离子的固化作用下降,表现为 28 d 时 Pb^{2+} 浸出浓度比 7 d 时成倍增长^[29],这也与前文磷石膏固化土 7 d 内强度迅速提升,7 d 后速率放缓的试验结果相对应。对于 2.5% 铅污染土,由于初始铅浓度较高,需加大磷石膏用量,才能使磷石膏固化土铅溶出量满足标准。

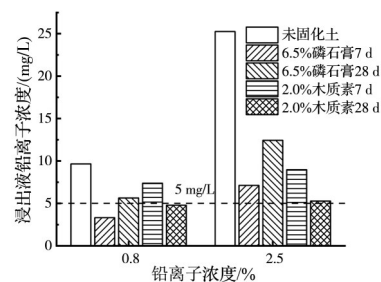


图 8 不同养护龄期下两类固化土的溶出特性

Fig. 8 Dissolution characteristics of two kinds of stabilized soils under different curing ages

养护龄期为木质素固化土溶出性能的重要影响因素。2.0% 木质素固化两种浓度铅污染土在 7 d 时浸出液铅离子浓度有所降低,但不满足标准,木质素本身具有对 Pb^{2+} 的吸附作用,另外木质素在土体中生成的胶凝物质包裹胶结 Pb^{2+} ,降低了 Pb^{2+} 浸出量, Pb^{2+} 溶出量越来越少,28 d 时两种浓度铅污染土 Pb^{2+} 浸出浓度分别为 4.78、5.27 mg/L,基本满足浸出液中 Pb^{2+} 浓度限值。

4 固化土微观特性分析

采用扫描电镜试验观察铅污染土固化前后微观变化,探究磷石膏、木质素固化机理。选取 0.8% 铅污染土和 6.5% 磷石膏、2.0% 木质素固化 0.8% 铅污染土 3 种代表性土样,养护 7 d 后分别放大 300 倍和 3 000 倍进行电镜扫描,试验结果如图 9 所示。300 倍下可观察污染土及固化土整体孔隙结构、颗粒排布的分布特征,3 000 倍下可观察土体颗粒间的胶结状态与土体单元体形态及连接变化情况。

放大 300 倍图像中可以清晰地看出,0.8% 铅污染土存在一条大的贯穿裂缝,且土颗粒之间存在较大的孔隙,颗粒之间的连接不紧密,土体结构整体性不好。加入磷石膏、木质素后,土颗粒之间的大孔隙被填充,仅有少量微裂缝和小孔隙,颗粒之间紧密连接形成一个整体,故无侧限抗压强度增大。

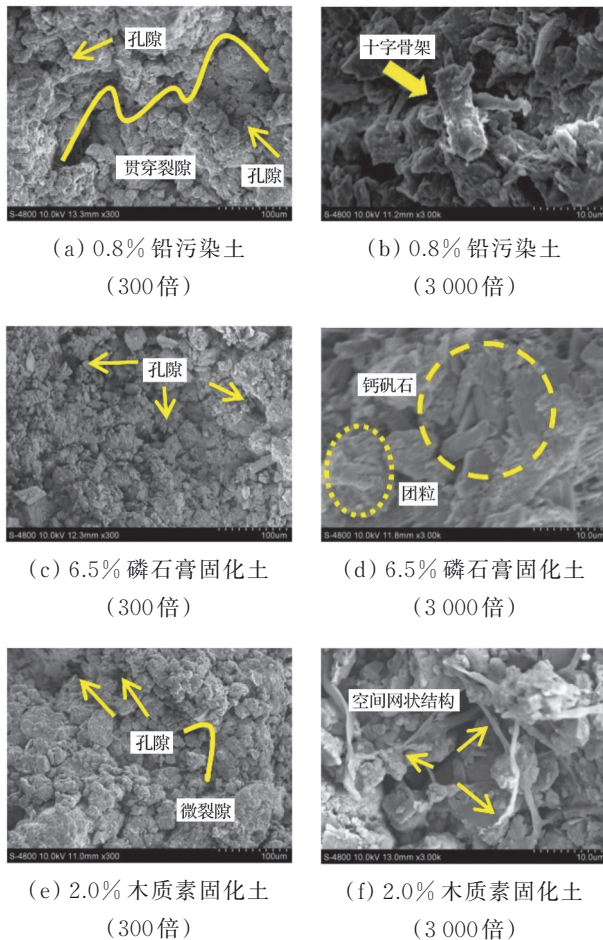


图 9 7 d 龄期 0.8% 铅固化土 SEM 图

Fig. 9 SEM photos of 0.8% Pb stabilized soil at 7 days age

观察放大 3 000 倍的图像发现,未固化铅污染土土颗粒之间的连接方式多为点-点接触,有较稀疏的十字骨架形成的空间结构,受力后易发生破坏。

对于磷石膏固化土, SO_4^{2-} 含量充足,钙矾石多以柱状形态存在。图 9(d) 右侧部分可以明显地看到大量的柱状钙矾石,体积较大、较均匀地填充在土颗粒之间的孔隙中,并起到连接作用^[29],右侧土体已经形成致密整体结构;磷石膏同时还可提供 Ca^{2+} ,与土颗粒表面 K^+ 、 Na^+ 发生离子交换,使土体双电层变薄,缩小矿物层间距,土颗粒间距减小、引力增强导致土颗粒更容易团聚成团粒,增强了土体的整体性。

图 9(f) 为木质素固化土,由于木质素中的磺酸基具有大分子集团特性,使木质素掺入土体后生成胶结物质,并与周围土颗粒形成“桥连”结构或空间网状结构^[30],加强了土颗粒之间的联结力,宏观上也表现为土样强度提高和抵抗变形能力增强,且木质素为最优掺量时,桥接作用最显著,镶嵌最密实,此时固化土力学性能最佳。

5 结论

采用工业固体废弃物磷石膏、木质素对铅污染土进行固化处理,通过无侧限抗压强度试验,探究了固化剂掺量、龄期对两种不同浓度铅污染固化土的无侧限抗压强度的影响规律:

1) 磷石膏、木质素均能增大铅污染土的无侧限抗压强度,减少破坏应变,增强抵抗变形的能力。磷石膏固化铅污染土无侧限抗压强度随掺量增加呈现上升趋势,木质素固化土无侧限抗压强度随掺量增加呈先上升后下降趋势,最优掺量为 2.0%。随养护龄期增长两类固化土无侧限抗压强度均增大。

2) 两种固化剂固化效果各有优劣,木质素对于高浓度污染土的固化效果优于磷石膏,抵抗变形能力更好,但对于固化土强度提高有限,磷石膏固化土所达无侧限抗压强度最大值大于木质素固化土,两者掺入土中磷石膏比木质素反应速度更快,两种固化剂均能有效固稳 Pb^{2+} ,减少 Pb^{2+} 浸出浓度。

3) 通过 SEM 试验分析可得,固化剂对土颗粒孔隙有一定的填充作用,磷石膏固化土生成的水化产物钙矾石在土体内形成致密的整体结构,木质素固化土可生成胶结物质并与周围土颗粒形成“桥连”结构,宏观上均表现为力学性能增强。

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(Sup2): 112-116.
FENG Y S, DU Y J, ZHOU S J, et al. Utilization of activated steel slag to solidify/stabilize industrially heavy-metal contaminated soils [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, 40(Sup2): 112-116. (in Chinese)
- [2] 刘小琼. 我国污染场地修复的法律制度研究[D]. 江苏徐州: 中国矿业大学, 2014.
LIU X Q. Legal system about contaminated sites remediation in China [D]. Xuzhou, Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2014. (in Chinese)
- [3] YANG Z P, WANG Y, LI X Y, et al. The effect of long-term freeze-thaw cycles on the stabilization of lead in compound solidified/stabilized lead-contaminated soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(28): 37413-37423.
- [4] MOUEDHEN I, COUDERT L, BLAIS J F, et al. Study of factors involved in the gravimetric separation process to treat soil contaminated by municipal solid waste [J]. Journal of Environmental Management, 2018,

- 209: 23-36.
- [5] WANG L, CHEN L, GUO B L, et al. Red mud-enhanced magnesium phosphate cement for remediation of Pb and As contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123317.
- [6] 李敏, 张然然, 田冰雪. 无机材料固化镉铅镍污染土的环境效应及失稳机制[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2024, 46(4): 202-210.
- LI M, ZHANG R R, TIAN B X. Environmental effects and instability mechanism of cadmium, lead and nickel contaminated soil solidified by inorganic materials [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2024, 46(4): 202-210. (in Chinese)
- [7] WANG Y G, HAN F L, MU J Q. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 160: 818-827.
- [8] 刘松玉, 夏威夷, 魏明俐, 等. MC 固化高浓度锌铅镉污染土的浸出和强度特性[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(Sup1): 51-56.
- LIU S Y, XIA W Y, WEI M L, et al. Leaching and strength properties of Zn, Pb and Cd contaminated soils stabilized by MC [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2016, 46(Sup1): 51-56. (in Chinese)
- [9] 陈学军, 丁翔, 徐科宇. 木质素及其衍生物对土性能和机理的研究进展综述[J]. *土工基础*, 2021, 35(2): 156-160.
- CHEN X J, DING X, XU K Y. State-of-the-art review of lignin and its derivatives on the soil properties modification [J]. *Soil Engineering and Foundation*, 2021, 35(2): 156-160. (in Chinese)
- [10] KUMAR S, DUTTA R K, MOHANTY B. Engineering properties of bentonite stabilized with lime and phosphogypsum [J]. *Slovak Journal of Civil Engineering*, 2014, 22(4): 35-44.
- [11] FENG Y S, DU Y J, ZHOU A N, et al. Geoenvironmental properties of industrially contaminated site soil solidified/stabilized with a sustainable by-product-based binder [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142778.
- [12] 丁建文, 刘铁平, 曹玉鹏, 等. 高含水率疏浚淤泥固化土的抗压试验与强度预测[J]. *岩土工程学报*, 2013, 35(Sup2): 55-60.
- DING J W, LIU T P, CAO Y P, et al. Unconfined compression tests and strength prediction method for solidified soils of dredged clays with high water content [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2013, 35(Sup2): 55-60. (in Chinese)
- [13] 索崇娟, 曹洪雨, 曹家玮, 等. 赤泥-电石渣-磷石膏固化铜污染土性能[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(11): 4686-4693.
- SUO C X, CAO H Y, CAO J W, et al. Performance of red mud-calcium carbide residue-phosphogypsum solidified copper contaminated soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(11): 4686-4693. (in Chinese)
- [14] 郭明帅, 潘浩, 王菲. 赤泥基固化剂固化/稳定铅锌镉污染土的强度及浸出特性研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2021, 40(Sup1): 2968-2975.
- GUO M S, PAN H, WANG F. Study on the strength and leaching characteristics of solidified/stabilized lead, zinc and cadmium contaminated soil with red mud-based curing agent [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2021, 40(Sup1): 2968-2975. (in Chinese)
- [15] TINGLE J S, NEWMAN J K, LARSON S L, et al. Stabilization mechanisms of nontraditional additives [J]. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2007(1): 59-67.
- [16] CHEN Q S, INDRARATNA B, CARTER J, et al. A theoretical and experimental study on the behaviour of lignosulfonate-treated sandy silt [J]. *Computers and Geotechnics*, 2014, 61: 316-327.
- [17] 张涛. 基于工业副产品木质素的粉土固化改良技术与工程应用研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.
- ZHANG T. Study on technology and engineering application of silt solidified by lignin [D]. Nanjing: Southeast University, 2015. (in Chinese)
- [18] 土壤环境质量 建设用土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- Soil environmental quality-Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. (in Chinese)
- [19] 刘欣. 工业废渣复合固化重金属污染土及路用性能研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2019.
- LIU X. Study on compound solidification of heavy metal contaminated soil with industrial waste and its road performance [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2019. (in Chinese)
- [20] 姬胜戈, 王宝仲, 杨秀娟, 等. 木质素磺酸钙改性分散性土的试验研究[J]. *岩土力学*, 2021, 42(9): 2405-2415.
- JI S G, WANG B Z, YANG X J, et al. Experimental study of dispersive clay modified by calcium lignosulfonate [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2021, 42(9): 2405-2415. (in Chinese)
- [21] 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
- Standard for geotechnical testing method: GB/T 50123—2019 [S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese)
- [22] 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法: HJ/T 299—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

- Solid waste-Extraction procedure for leaching toxicity-Sulphuric acid & nitric acid method: HJ/T 299—2007 [S]. Beijing: China Environment Science Press, 2007. (in Chinese)
- [23] 何俊,王小琦,石小康,等. 碱渣-矿渣固化淤泥的无侧限抗压强度与微观特征[J]. 应用基础与工程科学学报, 2021, 29(2): 376-386.
- HE J, WANG X Q, SHI X K, et al. Unconfined compressive strength and microscopic characteristics of soft soil solidified with soda residue and ground granulated blast furnace slag [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2021, 29(2): 376-386. (in Chinese)
- [24] 石云兴,王泽云,吴东,等. 钙矾石的形成条件与稳定性[J]. 混凝土, 2000(8): 52-54.
- SHI Y X, WANG Z Y, WU D, et al. Forming condition and stability of ettringite [J]. Concrete, 2000(8): 52-54. (in Chinese)
- [25] 张建伟,亢飞翔,边汉亮,等. 冻融循环下木质素改良黄泛区粉土无侧限抗压强度试验研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(Sup2): 1-6.
- ZHANG J W, KANG F X, BIAN H L, et al. Experiments on unconfined compressive strength of lignin modified silt in Yellow River flood area under freezing-thawing cycles [J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, 41(Sup2): 1-6. (in Chinese)
- [26] KONG X H, SONG S G, WANG M Y, et al. Experimental research of low liquid limit silt stabilized by lignin in the flooding area of Yellow River [J]. Geotechnical and Geological Engineering, 2019, 37(6): 5211-5217.
- [27] US EPA T. EPA method 9100: Saturated hydraulic conductivity, saturated leachate conductivity, and intrinsic permeability [R]. Bristol, United States, 1986.
- [28] 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别: GB/T 5085.3—2007 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- Identification standards for hazardous wastes-Identification for extraction toxicity: GB/T 5085.3—2007 [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007. (in Chinese)
- [29] 章定文, 项莲, 曹智国. CaO对钙矾石固化/稳定化重金属铅污染土的影响[J]. 岩土力学, 2018, 39(1): 29-35.
- ZHANG D W, XIANG L, CAO Z G. Effect of CaO on ettringite stabilization/solidification of lead-contaminated soil [J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(1): 29-35. (in Chinese)
- [30] 樊科伟, 严俊, 刘苓杰, 等. 木质素纤维改性季冻区膨胀土强度特性与微观结构研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2022, 53(1): 326-334.
- FAN K W, YAN J, LIU L J, et al. Study on strength characteristics and microstructure of expansive soil treated with lignin fibers in seasonal frozen area [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2022, 53(1): 326-334. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)