

石灰石煅烧煤矸石水泥固化镍污染土特性研究

侯世伟¹,张 飞¹,陈 昕¹,张 皓¹,丁兆洋²

(1. 沈阳建筑大学土木工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 沈阳建筑大学工程材料检测中心,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究新型低碳石灰石煅烧煤矸石水泥材料在重金属污染土壤中的固化性能,探究其在固化污染土壤方面的潜在用途。方法 通过无侧限抗压强度、电阻率、扫描电镜试验分析石灰石煅烧煤矸石水泥对重金属镍污染土的固化特性。结果 无侧限抗压强度随养护龄期的增长而增加,随镍离子污染质量比的增加而降低;电阻率随养护龄期的增长而降低,随镍离子质量比的增加而增大;不溶性絮状物与针状结晶物是水泥水化的主要产物。结论 石灰石煅烧煤矸石水泥的掺加提高了重金属镍污染土的强度性能,改善了水泥土的微观结构。

关键词 低碳;重金属;固化;无侧限抗压强度;电阻率;扫描电镜

中图分类号 TU398.1

文献标志码 A

Characteristics of Nickel-Contaminated Soil Solidified by Limestone Calcined Coal Gangue Cement

HOU Shiwei¹, ZHANG Fei¹, CHEN Xin¹, ZHANG Hao¹, DING Zhaoyang²

(1. School of Civil Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. Engineering Material Testing Center, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The solidification performance of a new type of low-carbon limestone calcined coal gangue cement in heavy metal contaminated soil is studied to explore its potential use in solidifying contaminated soil. The solidification characteristics of limestone calcined coal gangue cement on heavy metal nickel contaminated soil are determined by the unconfined compressive strength, electrical resistivity, and scanning electron microscope tests. The unconfined compressive strength increases with the increase of the curing age, and decreases with the increase of the mass ratio of nickel ion pollution in the soil; the resistivity decreases with the increase of the curing age, and increases with the increase of the nickel ion mass ratio; insoluble flocs and needle-like crystals are the main products of cement hydration. The addition of limestone calcined coal gangue cement improves the strength performance of heavy metal nickel contaminated soil and improves the microstructure of cement soil.

收稿日期:2020-10-12

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD1100404);辽宁省教育厅项目(LJKZ0564, LNQN201906)

作者简介:侯世伟(1982—),女,副教授,主要从事土体渐进破坏、污染土体的固化处理方面研究。

Key words: low-carbon; heavy metals; immobilization; unconfined compressive strength; resistivity; scanning electron microscope

土壤中重金属镍的主要来源是含镍固体废物、含镍大气颗粒物沉降、含镍废水排放或灌溉等^[1-2]。稳定/固化法因其具有简便、操作性强等优点,已被广泛应用于污染场地的固化修复^[3]。新型固化剂的开发最近引起了特别的关注^[4]。查甫生等^[5]发现,重金属污染物的存在会导致土体的无侧限抗压强度降低,不同污染物类型及掺入量对固化污染土的强度存在不同影响。张倩^[6]研究使用污泥废弃物用于修复被 Cu^{2+} 和 Ba^{2+} 污染土壤,掺污泥水泥基材料对其固化率均能达到 97% 以上。丁向群等^[7]发现超细矿粉的掺入有利于改善水泥土结构的密实性,80% 掺量的水泥土结构表面有絮状胶凝物和针状钙矾石生成。王连斌^[8]使用掺碱渣材料固化重金属,对铅、铜、镉污染土有显著的固化效果。张少华^[9]对普通硅酸盐水泥固化重金属污染土的工程特性进行研究,发现无侧限抗压强度和电阻率均随着龄期增长而增加。V. A. Reddy 等^[10-12]发现用 30% 煅烧黏土和 15% 石灰石替代 45% 普通硅酸盐水泥,三元石灰石煅烧黏土水泥(LC3)对重金属铅、锌污染土有更好的固化效果,固化后土壤的无侧限抗压强度会随着固化时间的增加而增加。Y. C. Gu 等^[13]使用 LC3 固化含有重金属的废镍铁渣,发现钙矾石和硅酸铝钙水合物的生成可确保 LC3 封存重金属的能力。I. Vegas 等^[14]发现掺加的活化煤矸石占 20% 时会明显改善普通硅酸盐水泥基体的力学性能。陈杰^[15]通过试验发现,使用活化煤矸石替代 LC3 水泥复合体系中的煅烧黏土部分,制成的水泥水化反应过程与硅酸盐水泥体系十分相似,表现性能良好。目前,国内外在石灰石煅烧煤矸石水泥固化重金属方面相关研究较少。笔者基于试验对石灰石煅烧煤矸石水泥固化重金属镍

污染土的强度、电阻率、微观结构等方面的固化性能展开研究。

1 试验

1.1 试验材料

试验用土为煅烧高岭土,pH 为 7.83,偏中性。试验所用固化剂为石灰石煅烧煤矸石水泥,将普通硅酸盐水泥熟料、煤矸石粉、石灰石粉和二水石膏按 50:30:15:5 的质量比进行配制,其中煤矸石粉是在工业窑炉 850 °C 下煅烧后过 200 目标标准筛制成。试验所用重金属污染物为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 试样制备及试验方法

重金属 Ni^{2+} 与煅烧高岭土的质量比为 0、5 000 mg/kg、10 000 mg/kg、20 000 mg/kg;石灰石煅烧煤矸石水泥掺量选为 5%、10%、15%、20%,试块制备过程使用去离子水。按照《水泥土配合比设计规程》(JGJ/T 233—2011)相关规定,试件长宽高为 70.7 mm × 70.7 mm × 70.7 mm 的立方体,含水率选为 38%。将按比例配制好的硝酸镍溶液加入按设计比例搅拌均匀的煅烧高岭土和石灰石煅烧煤矸石水泥混合物中,一次性加入设计量的去离子水;搅拌均匀后倒入立方体模具中,使用振动台振实。静置 48 h 后,对试块进行脱模,装入自封袋中,放入 (20 ± 1) °C 水中养护 7 d、14 d、28 d、60 d。

试验确定固化土的无侧限抗压强度、电阻率、微观结构(SEM)等特性。无侧限抗压强度试验控制加载速率为 0.03 ~ 0.15 kN/s。电阻率试验选用二极法,电阻率仪的频率选取 1 000 Hz,测得固化土的电阻率 ρ 。SEM 试验使用 S4800 扫描电镜设备,挑选长宽高为 5 mm × 5 mm × 3 mm 的新鲜断面,烘干后进行 SEM 试验。

2 结果与分析

2.1 无侧限抗压强度试验

2.1.1 水泥掺量对无侧限抗压强度的影响

基于不同重金属镍离子质量比和不同养护龄期的条件下,无侧限抗压强度随石灰石煅烧煤矸石水泥掺量变化规律如图1所示。不同镍离子质量比、不同养护龄期条件下的

固化土无侧限抗压强度均随着石灰石煅烧煤矸石水泥掺量的变化规律较为一致。在同一镍离子质量比下,固化土无侧限抗压强度随着水泥掺量增加而增大。石灰石煅烧煤矸石水泥材料发生水化反应,生成的产物构成了固化土体的骨架,随着水化反应的进行,不溶性絮状物与稳定结晶状化合物充斥在土体的空隙中,固化土强度随之提高。

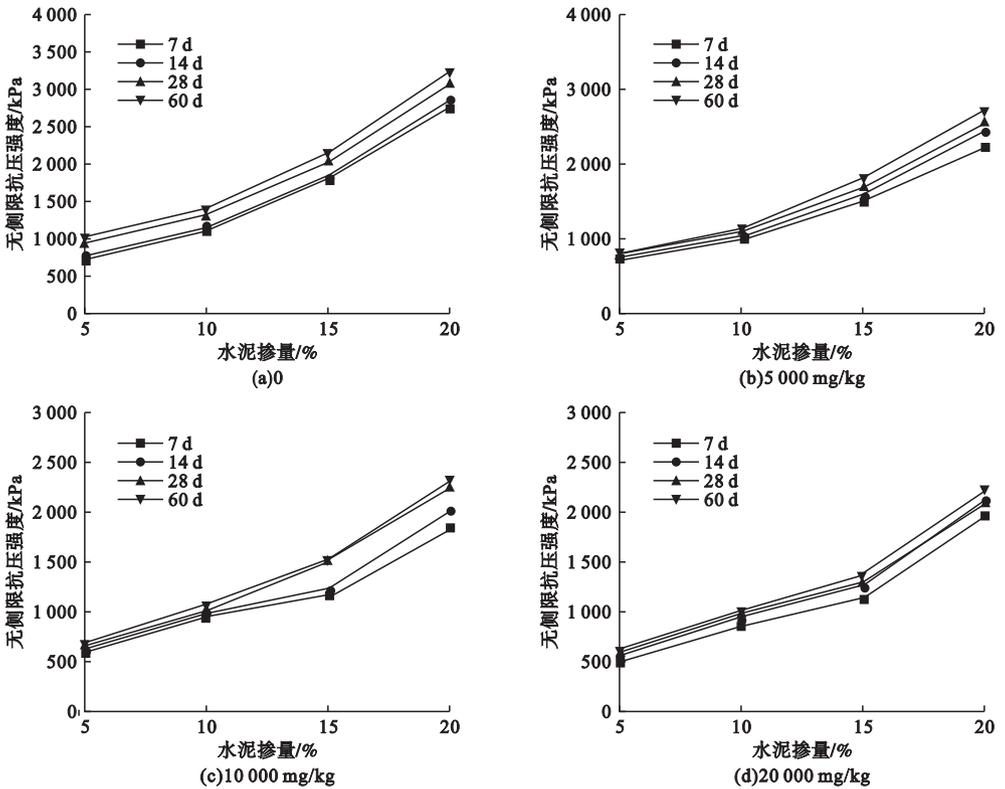


图1 无侧限抗压强度与水泥掺量的变化关系

Fig. 1 Relationship between the unconfined compressive strength and cement content

2.1.2 养护龄期对无侧限抗压强度的影响

基于不同水泥掺量、不同镍离子质量比条件下,固化土的无侧限抗压强度随养护龄期的变化规律如图2所示。不同水泥掺量、不同镍离子质量比的固化土无侧限抗压强度均随着养护龄期的增长呈现增大的趋势。石灰石煅烧煤矸石水泥是早强型水泥,固化土在7 d时,无侧限抗压强度达到了0.5 MPa,28 d后固化土无侧限抗压强度基本上已经达到了最大值,随着养护龄期的增长,固化土

的无侧限抗压强度超过60 d后强度仍有增长趋势,但增长缓慢。

固化土强度主要取决于孔隙结构和水化产物。石灰石煅烧煤矸石水泥材料成分与土中的矿物成分发生了复杂的物理化学反应,部分水化晶体产物交错形成网络结构,在水泥土中起重要的骨架作用。随着龄期的推移,水化反应不断进行,孔隙被进一步填充,孔隙结构逐渐密实,固化土强度变大。

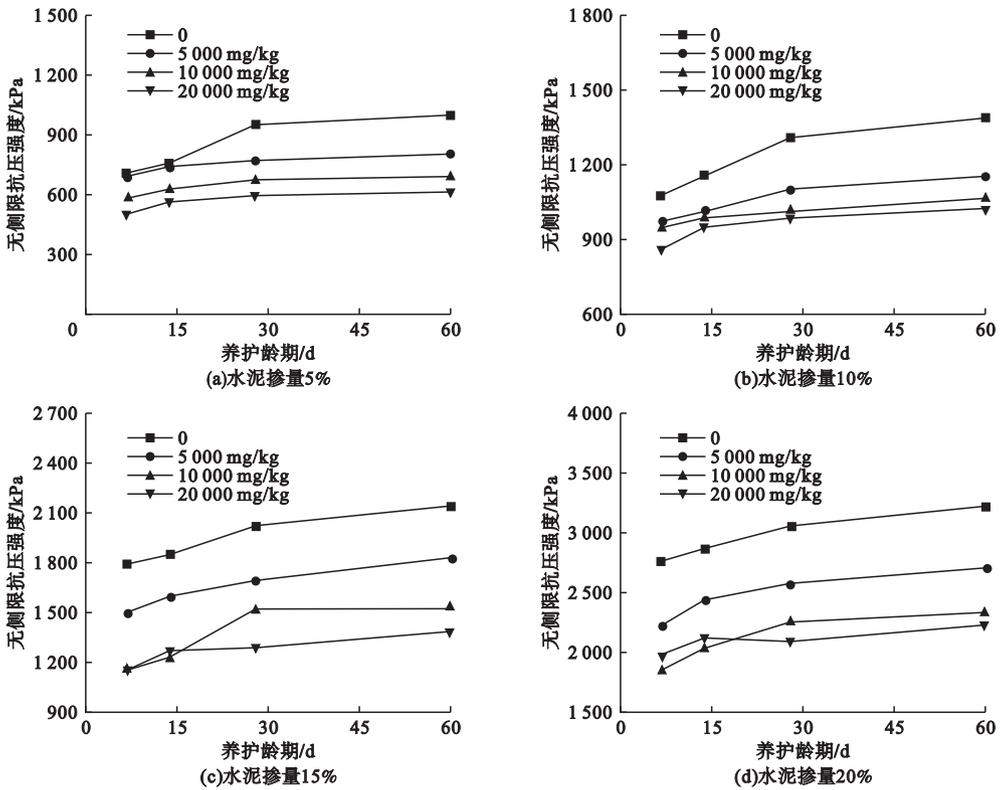


图2 无侧限抗压强度与养护龄期的变化关系

Fig. 2 Relationship between unconfined compressive strength and curing age

2.1.3 镍离子质量比对无侧限抗压强度的影响

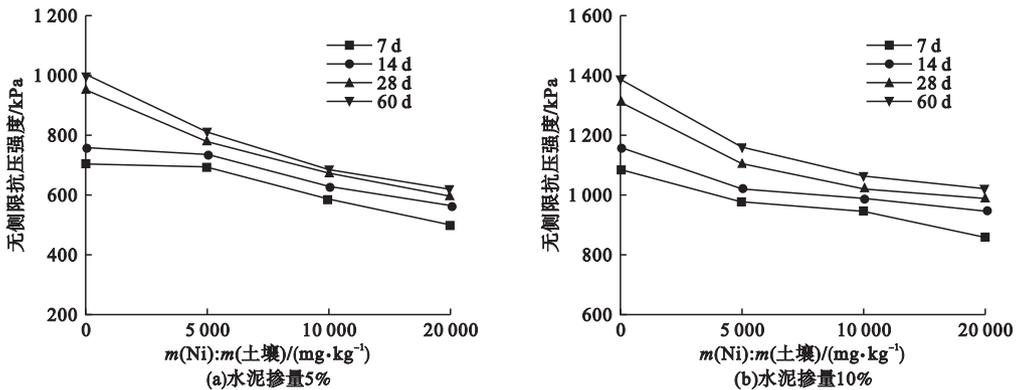
基于不同水泥掺量、不同镍离子质量比条件下,固化土的无侧限抗压强度随镍离子质量比的变化规律如图3所示。质量比5 000 mg/kg试块的强度接近未掺重金属试块的强度,10 000 mg/kg与20 000 mg/kg的强度彼此接近,但明显低于5 000 mg/kg的强度。这是因为重金属镍离子的加入对水泥

的水化反应起到阻碍作用,随着镍离子质量比的增加,镍离子部分会消耗孔隙水中的OH⁻,从而导致水泥土的胶结作用变弱,无侧限抗压强度降低。

2.2 电阻率试验

2.2.1 水泥掺量对电阻率的影响

在不同镍离子质量比下,固化污染土平均电阻率随水泥掺量的变化关系如图4所示。固化土的平均电阻率随着水泥掺量的增



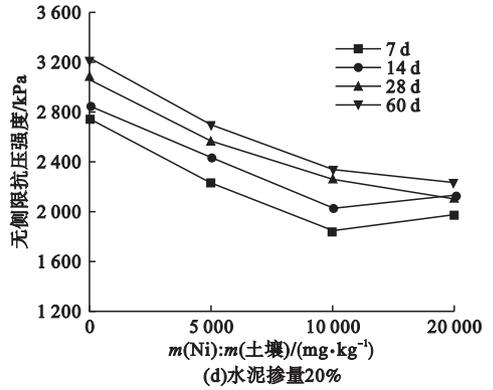
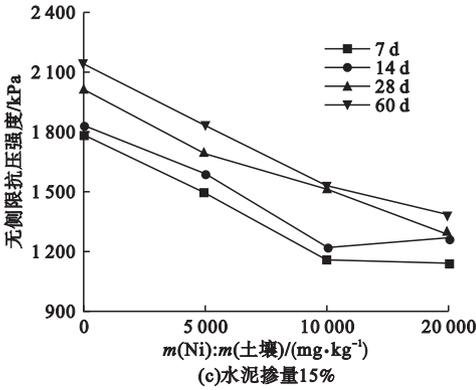


图3 无侧限抗压强度与镍离子质量比的变化关系

Fig. 3 Relationship between unconfined compressive strength and nickel ion mass ratio

多而呈现增大的趋势,未掺镍离子土样的平均电阻率远大于掺镍离子土样的平均电阻率,并且60 d后仍有继续增大的趋势。石灰石煅烧煤矸石水泥掺量对固化土的平均电阻率的影响比较显著。水泥土的电阻率主要取

决于土样孔隙水和孔隙结构,被镍离子污染后的孔隙水中,游离状态的镍离子增多,电阻率减小;试样的结构越致密,孔隙连通性越差,电阻率越大。

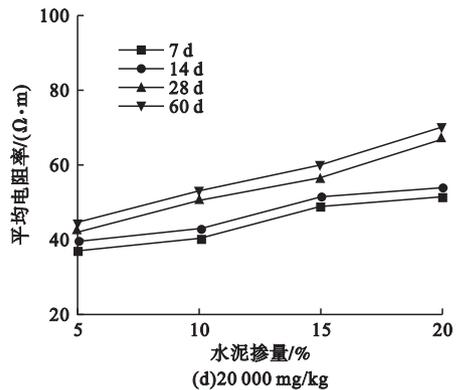
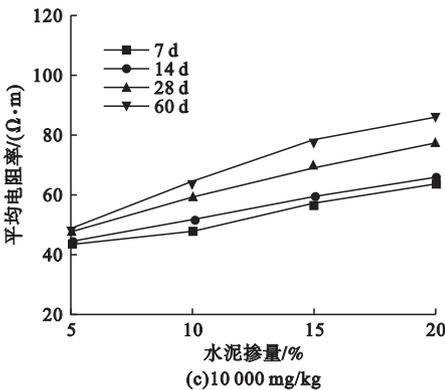
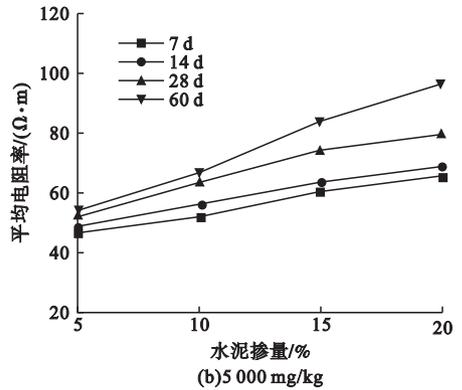
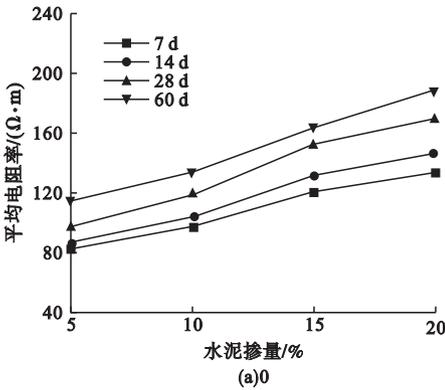


图4 平均电阻率与水泥掺量的变化关系

Fig. 4 Relationship between the average resistivity and the amount of cement

2.2.2 养护龄期对电阻率的影响

不同水泥掺量下重金属镍污染固化土的平均电阻率随养护龄期的变化规律如图5所

示。水泥掺量为15%时,未掺Ni²⁺试块的平均电阻率,与7 d相比较,14 d增长了6.9%,28 d增长了16.2%,60 d增长了34.8%。平

均电阻率增长趋势基本一致,均随养护龄期的增长而增大。随着养护龄期的增长,水化反应的持续进行,生成的水化产物填充在孔

隙中,形成致密的胶结物质,固化土孔隙结构随之变得更加密实,因而电阻率随之呈增大趋势。

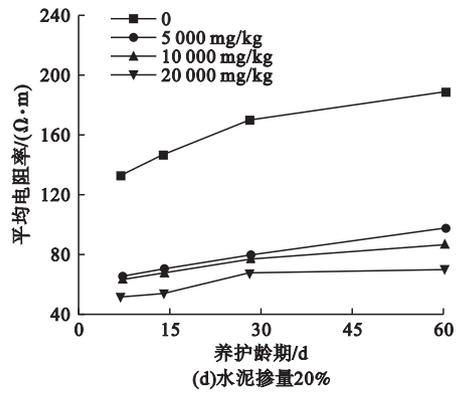
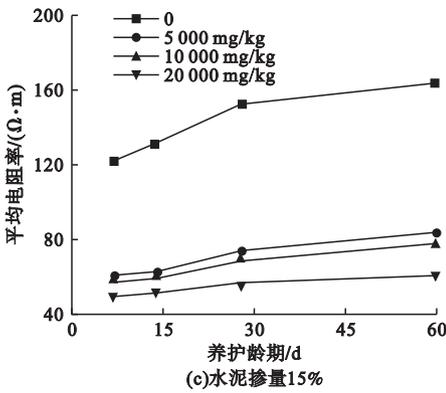
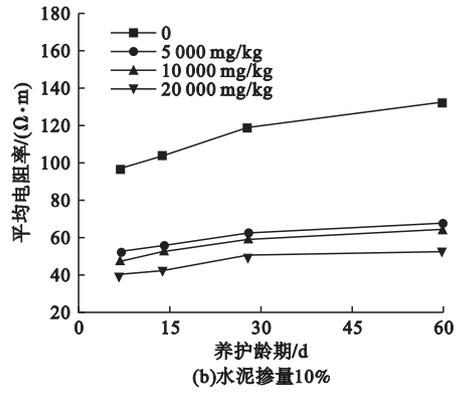
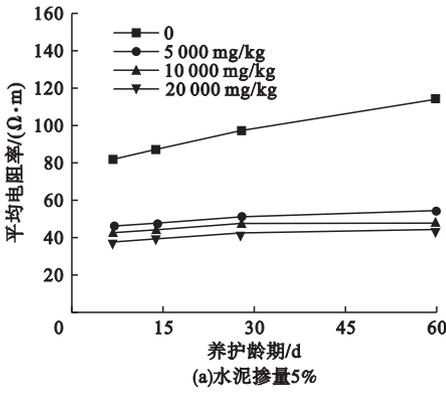


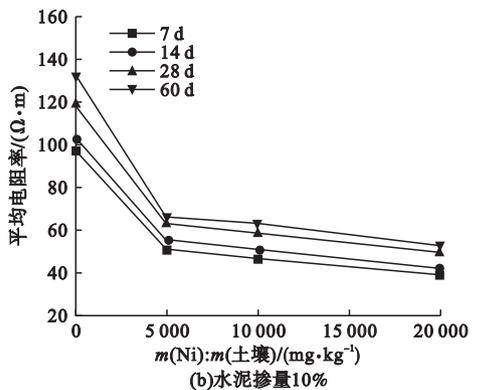
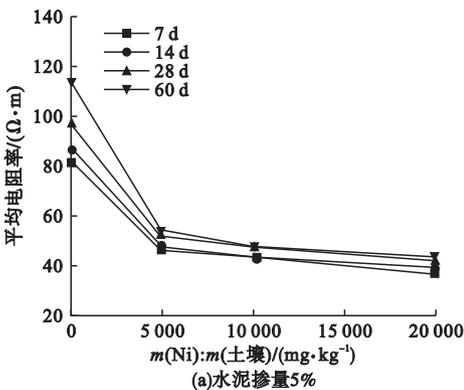
图5 平均电阻率与养护龄期的变化关系

Fig. 5 Relationship between the average resistivity and the curing age

2.2.3 镍离子质量比对电阻率的影响

不同水泥掺量下,固化土的平均电阻率随镍离子质量比的变化关系如图6所示。镍离子对土样的电阻率产生较大的影响,随镍离子掺量的增加,固化土的平均电阻率降低。质量比0~5000 mg/kg时,固化土的电阻率有明显减小趋势,固化土孔隙水中随着游离

状态的镍离子增多,造成平均电阻率减小。5000~10000 mg/kg时平均电阻率降低趋势减缓,游离的镍离子被石灰石煅烧煤矸石水泥水化产物所包裹。10000~20000 mg/kg时平均电阻率呈现明显降低趋势,高质量比的镍离子阻碍了石灰石煅烧煤矸石水泥的水化反应,水化产物的减少使得



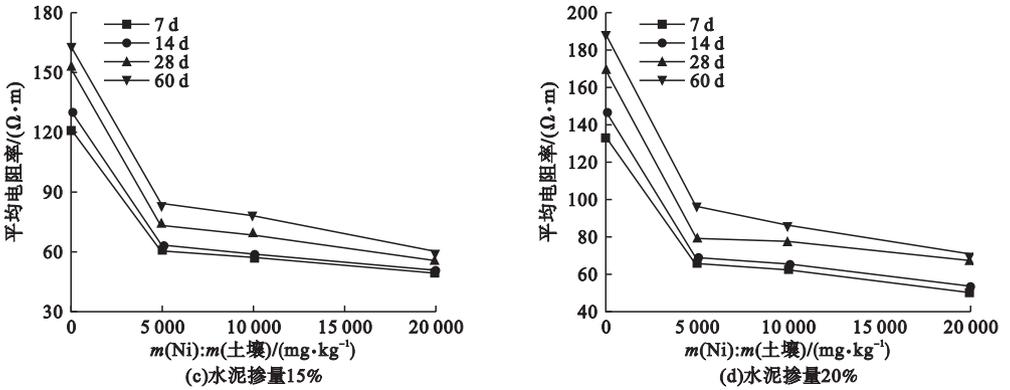


图6 平均电阻率与镍离子质量比的变化关系

Fig. 6 Relationship between the average resistivity and the mass ratio of nickel ions

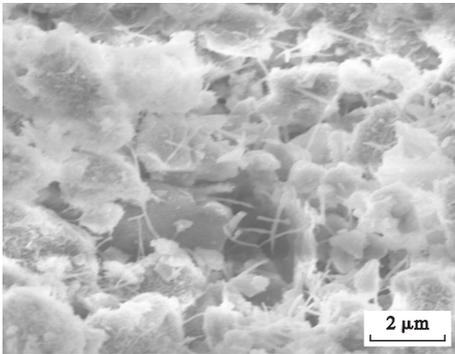
孔隙水中的 Ni^{2+} 不能被有效的固定, 表现为平均电阻率的持续下降。

2.3 SEM 试验

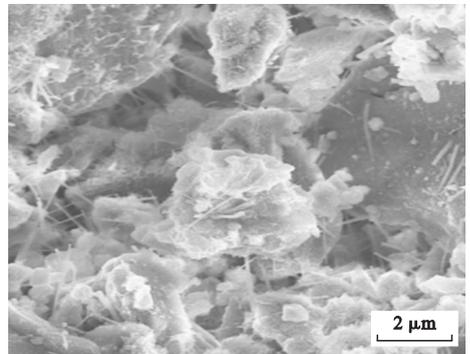
2.3.1 水泥掺量对微观结构的影响

在镍离子质量比 10 000 mg/kg、养护龄期 28 d 条件时, 在不同水泥掺量下固化重金属镍污染土的微观结构如图 7 所示。随着石灰石煅烧煤矸石水泥掺量的增多, 固化土中大孔隙逐渐减少。石灰石煅烧煤矸石水泥与

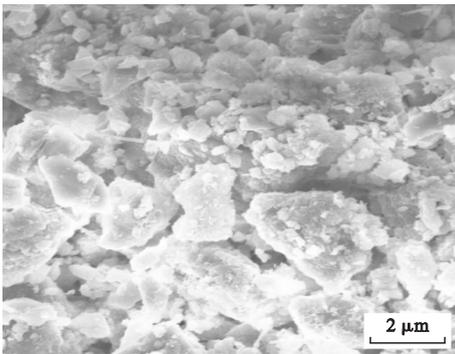
土颗粒发生多种物理化学反应, 生成的水化产物会吸附包裹镍离子, 形成的胶凝团会填充在土体孔隙中, 使土体孔隙率降低, 结构变得更加致密。随着水泥掺量的增多, 棒状结晶体在逐渐减少, 絮状物和鳞片状的水化产物逐渐增多, 这些填充在孔隙中的物质增强了土颗粒之间的粘结力, 表现为无侧限抗压强度在其他条件不变的情况下随水泥掺量的增多而增大。



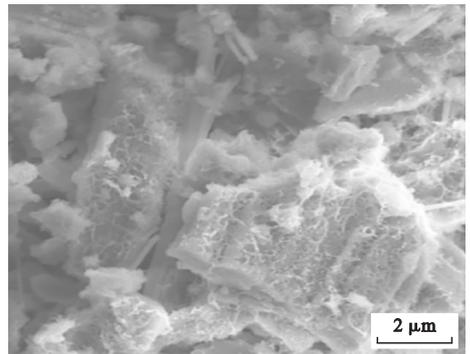
(a)水泥掺量5%



(b)水泥掺量10%



(c)水泥掺量15%



(d)水泥掺量20%

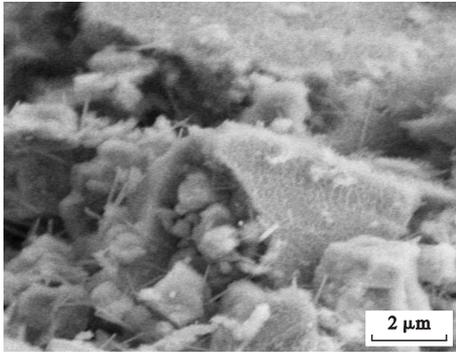
图7 不同水泥掺量下固化土的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of solidified soil with different cement content

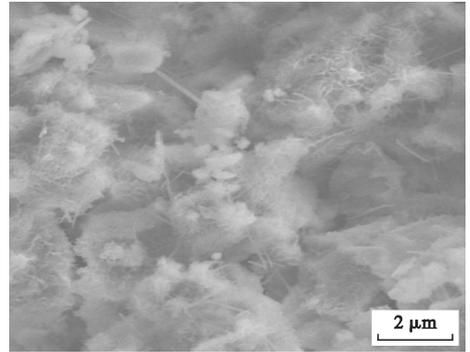
2.3.2 养护龄期对微观结构的影响

镍离子质量比 10 000 mg/kg、水泥掺量 20% 条件时,在不同养护龄期下固化镍污染土的微观结构如图 8 所示。经石灰石煅烧煤矸石水泥固化的镍污染土中,随着养护龄期的增大,固化土的孔隙数量以及大小都随之减小,结构明显逐渐变得更加致密。养护初

期,生成的水化产物较少,随着养护龄期的增大,石灰石煅烧煤矸石水泥水化反应的持续进行,土体中生成较多的水化产物,这些物质将土颗粒胶结在一起,形成凝聚物,填充在土体孔隙中,使结构变得致密,表现为无侧限抗压强度增大,且填充在孔隙中的水化产物能吸附或包裹镍离子。



(a)7 d



(b)60 d

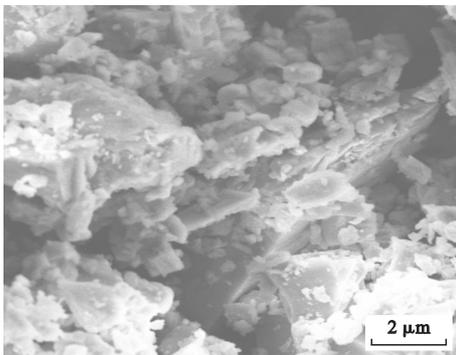
图 8 不同养护龄期下固化土的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of solidified soil under different curing ages

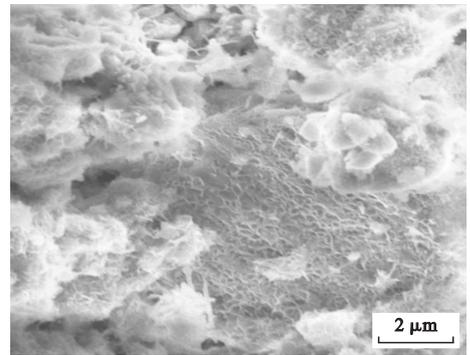
2.3.3 镍离子质量比对微观结构的影响

龄期 28 d、水泥掺量 20% 时,固化土的微观结构随不同镍离子质量比的变化如图 9 所示。与未被镍离子镍污染的固化土相比,经石灰石煅烧煤矸石水泥处理后的固化土体中大孔隙少且小。水泥固化镍污染土的水化

反应作用主要表现为生成大量的棒状结晶水化产物以及其他具有胶结作用的絮状物,这些水化产物吸附或将重金属离子包裹封闭在内部,形成胶结性强的物质,这些物质填充在土体中的孔隙中,表现为降低了土体的孔隙率并且提高了固化土强度。



(a)0



(b)20 000 mg/kg

图 9 不同镍离子质量比下固化土的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of solidified soil under different nickel ion concentration

3 结 论

(1) 固化土无侧限抗压强度随养护龄期、水泥掺量的增长而增加,随镍离子质量比

的增加而降低,较高镍离子质量比对固化过程产生抑制效果,最终会降低固化土的强度。

(2) 电阻率随着石灰石煅烧煤矸石水泥掺量、养护龄期的增大而变大,随着镍离子质

量比的增加而降低。

(3)整个固化过程中同时存在物理包裹和化学反应,生成不溶性絮状物与针状结晶物是水泥水化的主要产物。

参考文献

- [1] 雷停,孙传敏.重金属镍的土壤污染及迁移转化[J].地球科学进展,2012,27(增刊1):359-361.
(LEI Ting, SUN Chuanmin. Soil pollution and migration and transformation of heavy metal nickel [J]. Advances in earth science, 2012, 27 (S1): 359-361.)
- [2] 贾鹏里.利用磷酸镁水泥固化富集型重金属铜和镍研究[J].无机盐工业,2020,52(3):94-97.
(JIA Pengli. Study on solidification magnesium of MPC for enrichment heavy metals Cu and Ni [J]. Inorganic salt industry, 2020, 52 (3): 94-97.)
- [3] PANTAZOPOULOU E, NTINOUDI E, ZOUBOULIS A I, et al. Heavy metal stabilization of industrial solid wastes using low-grade magnesia, Portland and magnesia cements [J]. Journal of material cycles waste management, 2020, 22(4): 975-985.
- [4] 薛强,詹良通,胡黎明,等.环境岩土工程研究进展[J].土木工程学报,2020,53(3):80-94.
(XUE Qiang, ZHAN Liangtong, HU Liming, et al. Environmental geotechnics: state-of-the-art of theory, testing and application to practice [J]. China civil engineering journal, 2020, 53 (3): 80-94.)
- [5] 查甫生,许龙,崔可锐.水泥固化重金属污染土的强度特性试验研究[J].岩土力学,2012,33(3):652-656.
(ZHA Fusheng, XU Long, CUI Kerui. Strength characteristics of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement [J]. Rock and soil mechanics, 2012, 33(3): 652-656.)
- [6] 张倩.掺污泥水泥基材料的力学性能及重金属固化能力研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
(ZHANG Qian. Study on mechanical properties and heavy metal curing capacity of cement-based materials mixed with sludge [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.)
- [7] 丁向群,周向荣,罗超.超细矿粉对水泥土力学性能的影响[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2019,35(5):899-905.
(DING Xiangqun, ZHOU Xiangrong, LUO Chao. The influence of superfine mineral powder on mechanical properties of cement soil [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2019, 35(5): 899-905.)
- [8] 王连斌.碱渣固化重金属污染土的工程性质试验研究[D].合肥:合肥工业大学,2016.
(WANG Lianbin. Research on engineering properties of soda residue solidified/stabilized heavy metal contaminated soils [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.)
- [9] 张少华.水泥固化重金属污染土工程特性研究[D].太原:太原理工大学,2016.
(ZHANG Shaohua. Study on engineering characteristics of heavy metal contaminated soil solidified by cement [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.)
- [10] REDDY A V, SOLANKI C H, KUMAR S, et al. New ternary blend limestone calcined clay cement for solidification/stabilization of Pb^{2+} contaminated soil [J]. Sustainable environmental geotechnics, 2019, 28: 131-138.
- [11] REDDY V A, SOLANKI C H, KUMAR S, et al. New ternary blend limestone calcined clay cement for solidification/stabilization of zinc contaminated soil [J]. Chemosphere, 2019, 235: 308-315.
- [12] REDDY V A, SOLANKI C H, KUMAR S, et al. Stabilization/solidification of zinc-and lead-contaminated soil using limestone calcined clay cement (LC3): an environmentally friendly alternative [J]. Sustainability, 2020, 12 (9): 3725.
- [13] GU Y C, LI J L, PENG J K, et al. Immobilization of hazardous ferronickel slag treated using ternary limestone calcined clay cement [J]. Construction and building materials, 2020, 250(7): 118837.
- [14] VEGAS I, CANO M, ARRIBAS I, et al. Physical-mechanical behavior of binary cements blended with thermally activated coal mining waste [J]. Construction building materials, 2015, 99: 169-174.
- [15] 陈杰.新型煤矸石基低碳LC3胶凝材料的制备与水化机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2019.
(CHEN Jie. Research on preparation and hydration mechanism of new pattern coalganguebased LC3 cementitious material [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.)
(责任编辑:王国业 英文审校:唐玉兰)