

水泥基复合固化剂对镉和锌混合污染土的固化试验研究

席永慧¹, 任天琪¹, 殷乐^{1,2}, 杨帆¹, 郭丽南¹, 张敏¹

(1. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092; 2. 广西壮族自治区烟草公司柳州市公司, 广西 柳州 545006)

摘要: 为了研究水泥基复合固化剂对重金属混合污染土的固化稳定效果及其与单一重金属污染土的固化效果差别, 探究锌和镉离子之间是否有协同或拮抗作用, 采用水泥、石灰、粉煤灰和蒙脱石等作为复合固化剂, 通过开展无侧限抗压强度试验、毒性浸出试验、X射线衍射分析(XRD)以及电镜扫描分析(SEM), 研究锌镉混合污染土在不同固化剂掺量下的强度特性与浸出毒性, pH值与浸出毒性间的关系、重金属混合污染土与单一重金属污染土的固化效果差异, 并通过XRD和SEM分别对固化产物的成分和形貌进行微观分析, 进而分析固化机理。试验结果表明: 用生石灰、粉煤灰、海泡石、蒙脱土替代等量水泥可使固化产物的强度提高; Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 之间不存在拮抗作用, Cd^{2+} 的存在还会有助于 Zn^{2+} 的固定; 重金属离子的浸出浓度随浸出液pH值的增大而明显降低; 固化效果好的样品相较于固化效果差的样品有更多的针状、网状等较为致密的结构。

关键词: 固化; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; 污染土; 浸出; 微观分析

中图分类号: TU411.4; X53

文献标志码: A

Utilization of Cement-Based Composite Curing Agent for Solidification/Stabilization of Soil Contaminated by Dual Ionic Cd^{2+} and Zn^{2+}

XI Yonghui¹, REN Tianqi¹, YIN Le^{1,2}, YANG Fan¹, GUO Linan¹, ZHANG Min¹

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Liuzhou Branch of Guangxi Zhuang Autonomous Region Tobacco Company, Liuzhou 545006, Guangxi, China)

Abstract: This paper aims to study the solidification and stabilization effect of cement-based composite cement curing agent on mixed contaminated soil with a high level of Cd and Zn, to explore whether there is synergy or antagonism between Zn and Cd, and to Compare the difference of curing effect between mixed contaminated

soil and single contaminated soil. The cement-based composite cement curing agent includes cement, lime, fly ash, and montmorillonite. Four tests including the unconfined compressive strength test, the toxic leaching test, the X-ray diffraction (XRD) analysis, and scanning electron microscope (SEM) test were performed. These tests can study mixed contaminated soil strength characteristics and leaching toxicity at different curing agent contents. In addition, this paper also investigates the relationship between the pH value and leaching toxicity and the solidification difference between the mixed contaminated soil and the single contaminated soil. Moreover, it analyzes the composition and morphology of the solidified products by XRD and SEM, and then analyzes curing mechanism. The results prove that the strength of solidified products can be improved by using quicklime, fly ash, sepiolite, and montmorillonite instead of the same amount of cement. There is no antagonism between Zn^{2+} and Cd^{2+} , and the existence of Cd^{2+} can help the fixation of Zn^{2+} . The leaching concentration of heavy metal ions decreases significantly with the increase of leaching solution pH value. Compared with the samples with poor curing effect, the samples with good curing effect have more acicular, reticular, and other relatively dense structures.

Key words: solidification/stabilization; Cd^{2+} ; Zn^{2+} ; contaminated soil; leaching; microscopic analysis

从污染土中渗出的重金属离子对周围环境带来了严重的危害^[1]。因此,开展土壤重金属污染防治和治理修复具有重要的意义。固化被广泛地用于低水平放射性有害废弃物、混合废弃物和污染土的治理。相比其他治理技术,固化技术成本较低,所得固化产物具有长期稳定性、较好的力学和结构性能,对生物降解有较高抵抗力等优点。

收稿日期: 2021-08-16

基金项目: 上海市科学技术委员会重大项目(13231202300)

第一作者: 席永慧(1965—),女,工学博士,副教授,主要研究方向为环境岩土工程,土木工程施工及管理。

E-mail: xiyonghui@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

在一些欧美国家,固化/稳定化修复技术已被广泛应用于在重金属工业污染场地及固体废弃物填埋处理的修复工程中,其中绝大多数的工程采用基于水泥的固化技术^[2]。Kogbara 和 AL-Tabbaa 等^[3]根据水泥-粉煤灰固化污染土的研究结果制作了大量设计图表。Matos 和 Correia^[4]研究了用 CNT(碳纳米管)固定土中的重金属离子 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , 和 Zn^{2+} , 发现少量分散 CNTs 的加入能提高土壤的吸附能力。

由于我国经济条件的发展特殊性,国内的固化/稳定化修复技术研究起步较晚,但也逐渐开始了相关的研究。章定文等^[5]发现电阻率方法可用于水泥固化重金属污染土的性能评价,具有无损、经济和连续操作性等特点。程峰和王星华^[6]发现添加有机固化剂能显著提高重金属污染土的强度,有效改善重金属污染土的一些力学特性。查甫生^[7]和刘晶晶^[8]研究了 NaCl 侵蚀环境下铅和铬污染土的强度特性、微观特性及淋漓特性。席永慧等^[9-11]用水泥、粉煤灰、膨润土组成的复合固化剂来固化镉、铅离子污染土,取得了良好效果,并对水泥基固化机理进行了探讨和研究。

除了水泥基固化剂,为了寻找更有效的固化剂也有很多研究。Moon 等^[12]用钙化牡蛎壳和废抛牛骨粉混合物来固定陆军射击场土壤中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} , 使 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的浸出水平显著减小。冯亚松和杜延军等^[13]用钢渣基作为固化剂的试验研究表明,磷酸二氢钾活化可以明显改善钢渣对重金属铅、镉的固定效果。夏威夷等^[14]用新型固化剂 SPC 处理重金属复合污染土,结果显示 SPC 固化土浸出重金属浓度值显著低于未固化土。

上述研究对重金属污染土的固化实验都取得了成功,并得出了有效的结果。但是,在众多研究中,针对两种及其以上金属离子共同存在情况下的拮抗作用还鲜有报道。Du 等^[15]呈现了一种新的固化剂 KMP(由草酸活化磷矿、磷酸单钾和活性镁组成)固定 Zn 和 Pb 单离子和双离子污染的土,Michalkova^[16]研究了 Fe^{3+} 和 Mn-(纳米)氧化物对受 Cd, Cu 和 Pb 污染土的固定作用。Xi Yonghui 等^[17]用水泥、粉煤灰等复合固化剂固定 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 混合污染土,并和单离子污染土进行了对比研究。本文用水泥、粉煤灰、膨润土等组成的复合固化剂对 Cd 和 Zn 混合污染土固化,对固化样本进行了强度测试、浸出毒性试验、XRD 和 SEM 微观分析,将其结果与 Cd、Zn 单离子污染土固化样本进行了对比,对 Cd 和 Zn 之间是否存在拮抗机理进行了分析研究。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

本次试验所用土样取自上海某工地的未受污染的天然原状土,为上海 2①层粉质粘土,pH 值为 6.8,有机质含量为 4%,含水率为 35.1%。其粒度成分见表 1。

表 1 试验用 2①层粉质粘土的颗粒分析结果

Tab. 1 Particle analysis results of 2① layers of silty clay used in the test

土层名称	粘粒		粉粒		砂
	<0.005 mm	0.005~0.01 mm	0.01~0.05 mm	0.05~0.075 mm	0.075~0.25 mm
粉质粘土	11.4 %	4.7 %	61.8 %	10.7 %	11.4 %

试验所添加的外加剂主要有普通硅酸盐水泥、蒙脱土、海泡石、生石灰和粉煤灰,这些材料成本较低且易获取。波特兰水泥由安徽海螺水泥有限公司提供,生石灰由上海国药集团化学试剂有限公司提供,蒙脱土由浙江丰虹粘土化工有限公司提供,海泡石由湖南浏阳光大海泡石加工厂提供,粉煤灰由上海石洞口电厂提供。

本文主要针对上海地区重金属污染较重的元素镉、锌作为污染离子进行试验,所用药品主要为氯化镉和氯化锌。 $ZnCl_2$ 的纯度为 98%,仅含有微量的铁、铅、碱式盐、硝酸盐、硫酸盐、稀盐酸。 $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ 纯度为 99.0%,仅含有微量的铁、铅、锌、钙、铜、硫酸盐。

试验前对试验用的土样和固化外加剂进行 X 荧光成分分析,结果见表 2。表中, $w(\cdot)$ 表示质量分数。试验涉及的主要分析仪器及设备见表 3。

1.2 试验方案

(1) 试样制备

首先将土风干,敲碎并过 2.5 mm 筛备用。其次配制一定质量浓度的镉离子和锌离子溶液。将过筛的土与溶液混合,制得质量浓度分别为 $1\ 000\ mg \cdot kg^{-1}$ 和 $10\ 000\ mg \cdot kg^{-1}$ 的镉和锌双离子人工污染土。席永慧等^[9-11]对 Zn 和 Cd 单离子污染土的固化试验显示复合固化配方 C5F2.5S2.5(5% 水泥+2.5% 粉煤灰+2.5% 生石灰)和 C5S5(水泥+5% 生石灰)呈现出了比较好的固化效果。一定含水率的 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 双离子污染土按一定比例加入水泥、生石灰和粉煤灰等固化剂,再加水达到预先设定的含水率(本研究按照饱和含水率 40%)后,搅拌均匀。按照水泥土强度室内试验方法,在 $7.07\ cm \times 7.07$

表2 土样及外加剂成分分析

Tab. 2 Components analysis of soil samples and additives

样品名称	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{CrO}_3)$	$w(\text{MnO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SrO})$	$w(\text{BaO})$
土样	2.05	1.91	10.0	66.8	—	2.09	3.92	0.64	0.03	0.06	3.44	0.02	—
粉煤灰	0.48	6.35	17.2	35.3	1.75	0.41	33.7	0.61	—	0.26	2.27	0.11	0.18
海泡石	—	16.1	2.31	56.2	—	0.21	2.87	0.12	—	0.11	1.01	—	—
蒙脱土	3.68	3.15	13.9	51.2	—	0.77	2.32	0.08	—	0.03	1.20	0.02	—
425水泥	—	1.60	6.19	22.0	2.29	0.86	60.6	0.33	0.03	0.10	3.16	0.14	—

表3 主要试验仪器及设备

Tab. 3 Main experimental apparatuses and equipment

序号	仪器设备	主要功能	生产厂家
1	CMT6104 微机控制电子万能试验机	测强度	深圳市新三思计量技术有限公司
2	CT6023 笔式pH计	测pH	深圳市伟创杰检测仪器有限公司
3	ZRS-8G 智能溶出试验仪	浸出	天津天大天发科技有限公司
4	H1650 高速台式离心机	提取纯净浸出液	长沙湘仪离心机有限公司
5	电感耦合等离子发射光谱仪	重金属含量测定	安捷伦科技上海有限公司

其他设备:天平、烧杯、玻璃棒、容量瓶等

cm×7.07 cm 模子中分层压实成型^[18-19],每配方成型三个试样。本研究设计的镉和锌双离子污染土的固化试验方案见表4,旨在探索水泥、粉煤灰、海泡石和蒙脱土的固化效果以及和单离子效果的比较。

表4 镉和锌混合污染土的固化处理方案

Tab. 4 Protocol for additive design

序号	组配编号	质量分数/%				
		水泥	生石灰	粉煤灰	海泡石	蒙脱土
1	C0	0	0	0	0	0
2	C5	5				
3	C10	10				
4	C5S2.5	5	2.5	0	0	0
5	C5S3	5	4			
6	C5S5	5	5			
7	C5F5	5		5		
8	C5H5	5			5	
9	C5M5	5				5
10	C5S2.5F2.5	5	2.5	2.5		
11	C5S2.5H2.5	5	2.5		2.5	
12	C5S2.5M2.5	5	2.5			2.5

(2) 抗压强度测试

将压实成型厚的试块养护2 d后脱模,试件见图1,并恒温 $20^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 、恒湿($\geq 95\%$)标准养护28 d后测其无侧限抗压强度,加压试验照片见图2。

(3) 污染物浸出试验

采用美国环保总局(EPA)的毒性浸出实验(toxicity characteristic leaching procedure, TCLP)方法。

取压碎后的试块磨细,并过9.5 mm筛以备用。按液固比20:1取磨细的粉末50 g和1 000 mL浸提液混合,利用溶出试验仪转速 $(30\pm 2)\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,在



图1 脱模后的固化试块

Fig. 1 Solidified test block after demoulding

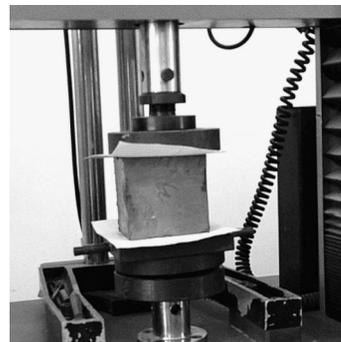


图2 无侧限抗压强度试验

Fig. 2 Unconfined compressive strength test

$(23\pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下搅拌 $(18\pm 2)\text{ h}$ (图3)。其中,浸提液是由5.7 mL醋酸和64.3 mL体积浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液混合后定容至1 000 mL得到的,其pH值为 4.93 ± 0.05 。浸出完毕后,利用H1650高速台式离心机(转速 $16\ 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)提取得浸出液。最后采用电感耦合等离子体仪(ICP-OES)测定溶液中多种重金属元素浓度。



图3 智能溶出仪搅拌

Fig. 3 Intelligent dissolution tester

2 结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度试验

从图4可以得出,12组配方在添加了不同的固化剂后,固化产物强度均有不同程度的提高。其次,C5S2.5、C5S3、C5S5、C5F5、C5H5五个固化试样的强度均大于0.3 MPa,其中C5S5的强度值最高,为0.97 MPa接近于1 MPa,明显大于C10的0.08 MPa,说明用其他固化添加剂替代等量水泥后的固化强度比单一使用水泥固化强度要高很多。另一方面,比较C5S2.5、C5S3、C5S5固化试块强度,C5S5的固化试块最高,说明石灰的加入能比较有效地提高固化产物的强度。原因可能是生石灰遇水后生成氢氧化钙,形成碱环境,使得重金属产生沉淀,并且使得水泥水化产生钙矾石,针状钙矾石能够增加土样中水化结晶产物的嵌挤能力,从而提高了土样的抗压强度^[20]。

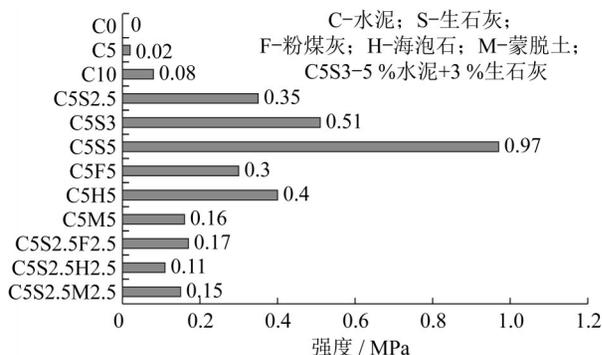


图4 镉和锌混合污染土固化产物强度结果

Fig. 4 Strength of cured cadmium and zinc double ion contaminated soil

本研究选择的是上海地区天然2①层粉质粘土,有机质含量为4%,显示还具备有一定的强度。李江山^[21]和赵迪^[22]研究发现富里酸能影响固化土的力学特性,随有机质含量的增加,固化土的渗透性增大,强度降低,当富里酸含量达5.89%左右时,固化

淤泥土几乎不再具有强度。

2.2 毒性浸出试验数据及分析

对表4中12组双离子(Zn²⁺和Cd²⁺)固化污染土试块进行了标准 TCLP 的浸出试验,并和单离子污染土的浸出结果进行了比较,见图5和图6。

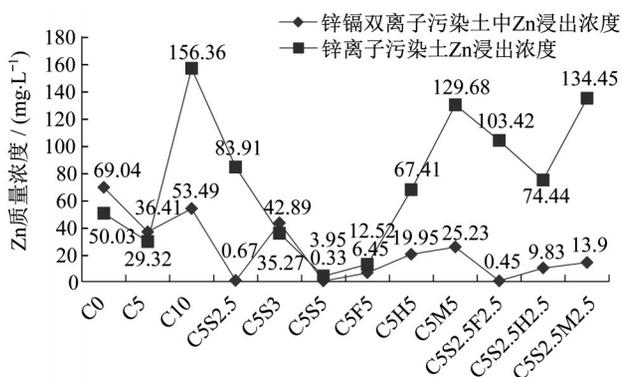


图5 双离子和单离子污染土固化样中Cd²⁺的浸出浓度

Fig. 5 Contrast of Cd²⁺ leaching concentration between dual and single ion

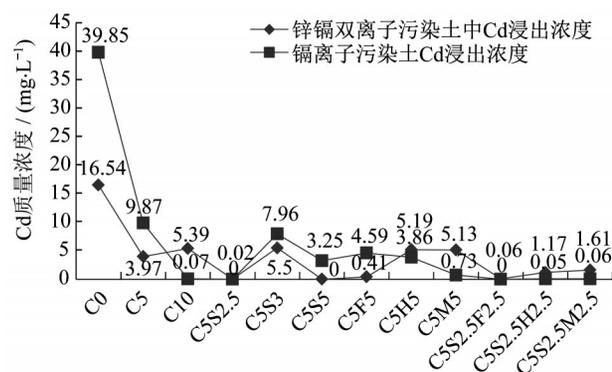


图6 双离子和单离子污染土固化样中Zn²⁺浸出浓度

Fig. 6 Contrast of Zn²⁺ leaching concentration between dual and single ion

对于镉离子的浸出浓度,TCLP所规定的浸出阈值仅为1 mg·L⁻¹。从图5中可以得出:双离子12个固化剂组配中仅有C5S2.5、C5S5、C5F5、C5S2.5F2.5四个配方满足要求,在C5F5固化剂作用下Cd²⁺的浸出质量浓度为0.41 mg·L⁻¹,其余三个配方质量浓度为0,可见C5F5的固化效果略弱于其他三组配方,从而得出:在对Cd²⁺的固化试验中,生石灰的固化效果(C5S5)优于粉煤灰,而生石灰和粉煤灰的固化效果要优于海泡石和蒙脱土。当水泥用量分别为0、50、100 g·kg⁻¹时,土壤中Cd²⁺的浸出质量浓度分别为16.54、3.97、5.39 mg·L⁻¹,可见在固化中加入一定的水泥有良好的固化作用。

对于锌离子的浸出浓度 TCLP 所规定的浸出阈值为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 6 中可知,在双离子 $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 和 $10\,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 混合污染的 12 个组配中,锌离子的浸出质量浓度全部满足低于 TCLP 规定阈值 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中 C0 配方的浸出值最大,说明 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的混合污染土固化仅依靠土壤的自净能力即可满足 TCLP 所规定的浸出阈值。C5S5、C5F5、C5H5、C5M5 是在基于水泥 5% 的基础上,分别加入 5% 的生石灰、粉煤灰、海泡石、蒙脱土,锌离子的浸出质量浓度依次为 0.33、6.45、19.95、25.23 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,可得出生石灰和粉煤灰能有效抑制 Zn^{2+} 的浸出,对土壤中 Zn^{2+} 有良好的固化作用,而海泡石和蒙脱土对 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的混合污染土中 Zn^{2+} 的固化无明显效果。

两种离子的拮抗作用分析:图 5 中双离子和单离子污染土固化物中 Cd^{2+} 的浸出浓度没有明显的变化,说明 Zn^{2+} 的存在对污染土 Cd^{2+} 的固化效果没有明显的影响,即不存在拮抗现象。而从图 6 发现当污染土中有 Cd^{2+} 存在时, Zn^{2+} 的浸出浓度要小,有助于对 Zn^{2+} 的固定,这与佟倩等学者^[23]试验研究结果相似:在镉锌复合污染条件下,加硅或镉,均能降低土壤中交换态锌含量。

2.3 浸出液 pH 值

图 7 和图 8 显示 $\text{pH} < 8$ 时,镉离子和锌离子的浸出浓度基本随着 pH 值的增加而减少(个别点可能有误差);当 $8 \leq \text{pH} < 12$ 时,镉离子和锌离子的浸出浓度随着 pH 值的增大而缓慢减小;当 $\text{pH} = 12$ 时,达到最小值,所以固化产物的浸出液 pH 值在 8~12 这一范围时,固化效果好。

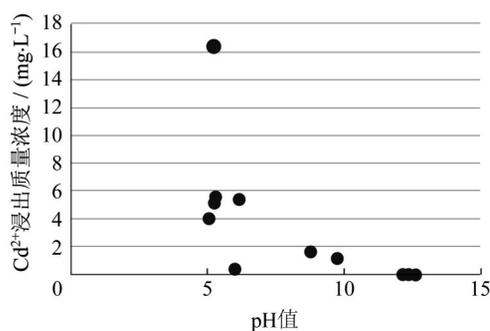


图 7 pH 值与 Cd^{2+} 浸出浓度(质量浓度)的关系

Fig. 7 Relationship between pH and leaching concentration(mass concentration) of Cd^{2+}

由此可以看出,不同种类和掺量的固化剂的施加能够引起 pH 值的变化,进而影响土壤中交换态镉和锌的含量。例如,石灰石在固定土壤重金属方面

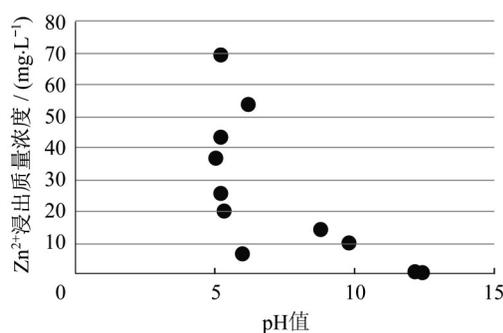


图 8 pH 值与 Zn^{2+} 浸出质量浓度的关系

Fig. 8 pH versus leaching concentration(mass concentration) of Zn^{2+}

有着良好的效果,石灰石的添加使得污染土壤的 pH 大幅度提升,土壤溶液中的氢氧根离子增加,使重金属形成氢氧化物沉淀,有机质、铁锰氧化物等作为土壤吸附重金属的重要载体,与重金属结合得更加牢固,因此土壤中生物可以利用的重金属形态降低,从而降低重金属污染的风险^[3,24]。

2.4 X 射线衍射分析

选取两组固化效果较好的试样 C5S2.5F2.5(5% 水泥+2.5% 生石灰+2.5% 粉煤灰)和 C5S5(5% 水泥+5% 生石灰)进行 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析。经 Jade6 物相分析的结果见图 9、图 10,显示两个样品中都含有大量的 SiO_2 (Silicon dioxide),主要原因是样品的主要组成是土壤,而土中的主要成分为 SiO_2 。同时,样品(C5S2.5F2.5 和 C5S5)都检测到了 C-S-H 凝胶,钙矾石(Ettringite);在样品 C5S2.5F2.5 中检测到了镉和锌的化合物(Cadmium silicate、Zinc catena-silicate);在样品 C5S5 中检测到镉的化合物(Cadmium phosphate、Cadmium silicate)和锌的化合物(Zinc silicate)。

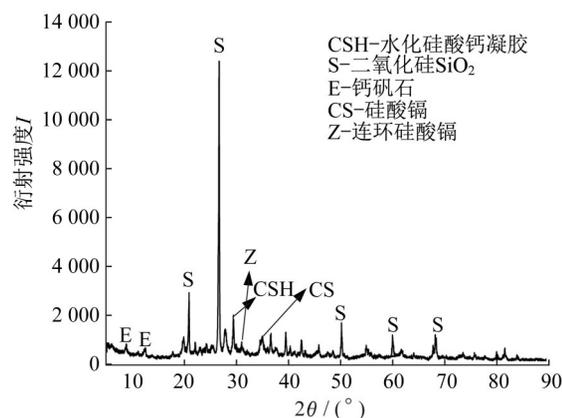


图 9 样品(C5S2.5F2.5) XRD 分析结果

Fig. 9 XRD analysis result of sample C5S2.5F2.5

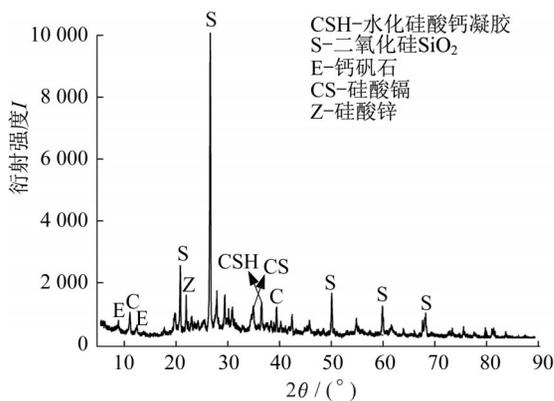


图 10 样品(C5S5)XRD分析结果
Fig. 10 XRD analysis result of sample C5S5

2.5 电镜扫描(SEM)分析

对样品 C5S2.5F2.5 (5 % 水泥 + 2.5 % 生石灰 + 2.5 % 粉煤灰) 和 C5S5 (5 % 水泥 + 5 % 生石灰)

进行电镜扫描 (scanning electron microscope, SEM) 分析。SEM 分析中呈现出了大量的针状、板状结构, 见图 11。

从图 11a 可以看出, 样品 C5S2.5F2.5 固化后的产物生成了大量的针状水化产物, 其形态像钙矾石^[20,25], 可以部分地固定住重金属离子; 另外, 固化产物中存在大量的板状多孔结构, 即微观孔隙, 表面非常不光滑, 板状表面有凝胶。在样品 C5S5 中同样发现大量的针状和板状结构 (图 11b), 且 CSH 凝胶明显存在于板状表面, 结构单元各种形状, 有些规则的, 但大多数是不规则的, 有明显的边缘和角。笔者曾对单离子重金属污染土用同样固化剂的的固化样品做过能谱分析, 微相元素分析结果表明: ①重金属在固化样品中是存在的; ②针状晶体中金属成分较少, 大部分存在于絮状和网状凝胶中; ③在凝胶中检测到金属元素的重量比较大^[11]。

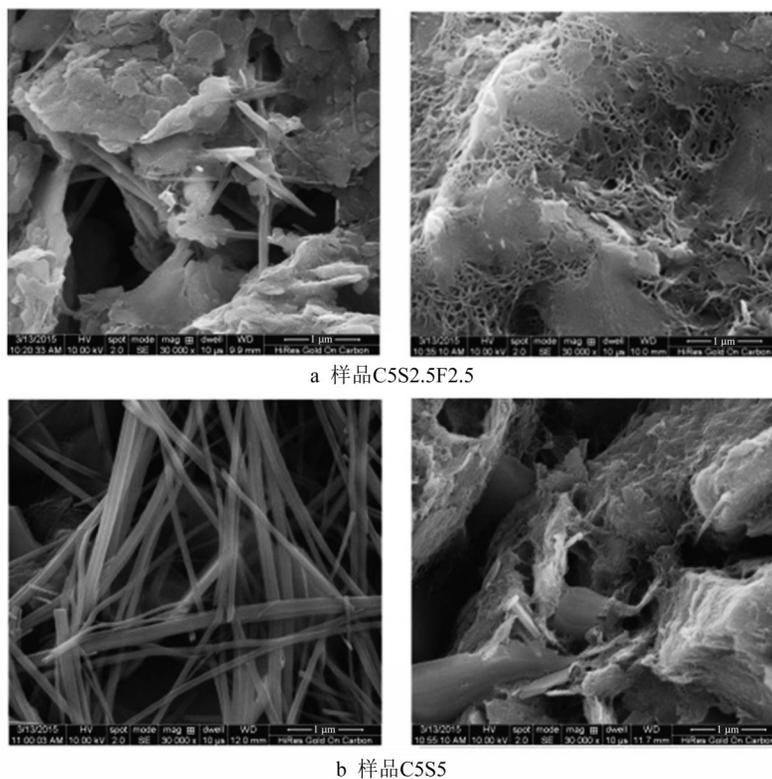


图 11 SEM 照片 (C5S2.5F2.5、C5S5)

Fig. 11 SEM analysis of Sample (C5S2.5F2.5 and C5S5)

试验中同时对固化效果较差的样品进行电镜扫描, 发现其中针状、网状等较为致密的结构几乎没有, 很难找到, 这说明固化后并未形成有效结构, 证明了其固化效果差。

3 结论

本文在试验的基础上, 对固化/稳定化技术修复镉和锌混合污染土进行了分析, 得到如下结论:

(1) 加入水泥基复合固化剂后, 得到的镉和锌污染土固化产物强度均有不同程度的提高。用生石

灰、粉煤灰、蒙脱土、海泡石等固化添加剂替代等量水泥后的固化强度相较于单一使用水泥的固化产物强度有显著提高。同时,生石灰对固化产物的提高效果明显优于粉煤灰、海泡石和蒙脱土。

(2)在 TCLP 浸出程序下,单一固化剂的固化效果明显弱于复合固化剂。

(3)重金属离子 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} 之间不存在拮抗作用。本次试验对比双离子混合污染土与单离子污染土的固化产物浸出数据得出:当污染土壤中有 Cd^{2+} 存在时, Zn^{2+} 的固化效果更好;而当污染土壤中有 Zn^{2+} 存在时,对 Cd^{2+} 的固化没有明显影响。

(4)基于水泥基及生石灰和粉煤灰等固化剂对镉和锌混合污染土壤的修复,镉和锌离子浸出质量浓度与浸出液的 pH 值之间存在反比关系:当 $\text{pH} < 8$ 时,镉离子和锌离子的浸出质量浓度基本随着 pH 值的增加而减少(个别点可能误差);当 $8 \leq \text{pH} < 12$ 时,镉离子和锌离子的浸出质量浓度随着 pH 值的增大而缓慢减小, $\text{pH} = 12$ 时,达到最小值。

(5)对固化效果较好的两组试样进行 XRD 测试,发现在固化产物中除含有大量的 SiO_2 外,还发现了钙矾石和 CSH 凝胶,和少量镉和锌重金属的化合物。SEM 分析发现两组试样中存在有大量的针状、板状结构,板状表面有絮状和网状凝胶,形成类似钙矾石或表面致密粗糙的胶结物团粒,对重金属离子有较强的包裹、囊化作用,以达到良好的固化效果,这也与所得到的浸出结果相一致。

作者贡献声明:

席永慧:学术指导。

任天琪:修改论文(包括补充试验)。

殷乐:修改论文。

杨帆:论文整理。

郭丽南:论文初稿。

张敏:试验。

参考文献:

- [1] KHAN M A, KHAN S, KHAN A. Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments [J]. *Science of the Total Environments*, 2017, 601/602:1591.
- [2] CASARI D, MIRIHANAGE W U, FALCH K V, *et al.* α -Mg primary phase formation and dendritic morphology transition in solidification of a Mg-Nd-Gd-Zn-Zr casting alloy [J]. *Acta Materialia*, 2016, 116:177.
- [3] KOGBARA R B, AL-TABBAA A, Yi Y, *et al.* Cement-fly ash stabilization/solidification of contaminated soil, performance properties and initiation of operating envelopes [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 33:64.
- [4] MATOS M P S R, CORREIA A A S, Rasteiro M G. Application of carbon nanotubes to immobilize heavy metals in contaminated soils [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19:126.
- [5] 章定文,曹智国,刘松玉,等.水泥固化铅污染土的电阻率特性与经验公式[J].*岩土工程学报*, 2015, 37(9):1685. ZHANG Dingwen, CAO Zhiguo, LIU Songyu, *et al.* Resistivity and empirical formula of cement solidified lead contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2015, 37(9):1685.
- [6] 程峰,王星华.有机固化剂作用下重金属污染土的力学体变特性[J].*华南理工大学学报(自然科学版)*, 2014, 42(12):141. CHENG Feng, WANG Xinhua. Mechanical properties of heavy metal contaminated soil under the action of organic curing agent [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science)*, 2014, 42(12):141.
- [7] 查甫生,刘晶晶,郝爱玲,等.NaCl 侵蚀环境下水泥固化铅污染土强度及微观特性试验研究[J].*岩石力学与工程学报*, 2015, 34(S2):4325. ZHA Fusheng, LIU Jingjing, HAO Ailing, *et al.* Experimental study on the strength and microstructure of cement solidified lead contaminated soil under NaCl erosion environment [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2015, 34(S2):4325.
- [8] 刘晶晶,查甫生,郝爱玲,等.NaCl 侵蚀环境下水泥固化铬污染土的强度及淋漓特性[J].*岩土力学*, 2015, 34(10):2856. LIU Jingjing, ZHA Fusheng, HAO Ailing, *et al.* Strength and leaching characteristics of chromium polluted soil solidified with cement in a NaCl erosion environment [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2015, 34(10):2856.
- [9] 席永慧,熊浩. 锌污染土固化处理实验研究[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(11): 1609. XI Yonghui, XIONG Hao. Experimental study of immobilization of Zn-contaminated soils [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2012, 40(11): 1609.
- [10] 席永慧,吴晓峰.在不同浸出条件下铅离子污染土的固化试验研究[J].*吉林农业科学*, 2010, 35(1): 57. XI Yonghui, WU Xiaofeng. An experimental study of solidification of Pb-contaminated soil in different leaching conditions [J]. *Journal of Jilin Agricultural Sciences*, 2010, 35(1): 57.
- [11] XI Y H, WU X F, XIONG H. Solidification/Stabilization of Pb-contaminated soils with cement and other additives [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2014, 23(8): 887.
- [12] MOON D H, CHEONG K H, KHIM J, *et al.* Stabilization of Pb^{2+} and Cu^{2+} contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(9): 1349.
- [13] 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(S2):112.

- FENG Yasong, DU Yanjun, ZHOU Shiji, *et al.* Utilization of activated steel slag to solidify/stabilize industrially heavy-metal contaminated soils [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2018, 40(S2):112.
- [14] 夏威夷,王栋,朱迟,等. 新型固化剂修复复合污染土壤室内试验研究[J]. *环境科技*, 2021, 34(1):1.
XIA Weiyi, WANG Dong, ZHU Chi, *et al.* A laboratory experiment on solidification and stabilization of aco-contaminated soil using a new remediation material [J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 34(1):1.
- [15] DU Y J, WEI M, REDDY K R, *et al.* 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.
- [16] MICHALKOVA Z, KOMAREK M, SILLEROVA H, *et al.* Evaluating the potential of three Fe- and Mn-(nano)oxides for the stabilization of Cd, Cu and Pb in contaminated soils [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146:226.
- [17] XI Y H, WANG H Q, GUO L N, *et al.* Utilization of cement and other additives for solidification/stabilization of soil contaminated simulataneously with Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions [J]. *Environment Protection Engineering*, 2018, 44(1):61.
- [18] 杨医博,梁松,莫海鸿. 水泥土强度室内试验方法探讨[J]. *土工基础*, 2007, 21(1):65.
YANG Yibo, LIANG Song, MO Haihong, *et al.* The discussion on laboratory strength test method of cement stabilized soil [J]. *Soil Engineering and Foundation*, 2007, 21(1):65.
- [19] 陕西省建筑科学研究院. 建筑砂浆性能试验方法标准:JGJ70—2009[S]. 北京:中国建筑工业出版社, 2009.
Shaanxi Academy of Building Science. Standard for test methods of performance of building mortar: JGJ70—2009[S]. Beijing: China Architecture Press, 2009.
- [20] 薛永杰,朱书景,侯浩波. 石灰粉煤灰固化重金属污染土壤的试验研究[J]. *粉煤灰*, 2007, 19(3):10.
XUE Yongjie, ZHU Shujing, HOU Haobo. Experimental study of lime and fly ash cured soil with heavy metal pollution [J]. *Fly Ash*, 2007, 19(3):10
- [21] 李江山,张亭亭,王平,等. 土壤有机质对铅污染土固稳特性的影响规律及微观机理[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(S1):57.
LI Jiangshan, ZHANG Tingting, WANG Ping, *et al.* Effects of organic matter on engineering characteristics and microstructures of lead contaminated soil S/S treated by cement [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2016, 43(S1):57.
- [22] 赵迪,朱先杰,候志强,等. 疏浚淤泥有机质含量及其对固化淤泥强度的影响[J]. *河南科学*, 2019, 37(10):1634.
ZHAO Di, ZHU Xianjie, HOU Zhiqiang, *et al.* The contents of organic matter in dredged silt and its effect on the strength of solidified silt [J]. *Henan Science*, 2019, 37(10):1634.
- [23] 佟倩,纪薇薇,沈洋,等. 硅对镉锌复合污染下玉米植株体内镉、锌含量及重金属形态的影响[J]. *西北农林大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(8):171.
TONG Qian, JI Weiwei, SHEN Yang, *et al.* Impacts of Si on concentrations of Cd and Zn in corn and their forms in soil [J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2016, 44(8):171.
- [24] 杜延军,金飞,刘松玉,等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. *岩土力学*, 2011, 32(1):116.
DU Yanjun, JIN Fei, LIU Songyu, *et al.* Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(1):116.
- [25] 吴宗道. 钙矾石的显微形貌[J]. *中国建材科技*, 1995, 4(4):9.
WU Zongdao. Micromorphology of ettringite [J]. *China Building Materials Science and Technology*, 1995, 4(4):9.