

DOI: 10.11779/CJGE20211326

稻壳灰-水泥固化镉污染土性能及影响机制

李丽华, 岳雨薇, 肖衡林*, 李文涛, 韩琦培, 曹毓

(湖北工业大学土木建筑与环境学院 湖北省生态道路工程技术研究中心, 湖北 武汉 430068)

摘要: 为实现污染土和稻壳灰资源化利用, 解决水泥固化材料高排放问题, 采用稻壳灰-水泥为固化剂对重金属镉污染土进行固化处理。开展不同养护龄期、固化剂类型及镉含量下固化镉污染土无侧限抗压强度、毒性浸出、X射线衍射及扫描电镜试验, 通过分析抗压强度、浸出质量浓度、破坏形态、微观形貌及矿物组成等宏微观特性, 揭示稻壳灰-水泥固化镉污染土微观作用机制。结果表明: 稻壳灰可以加速水泥水化过程, 提高固化土无侧限抗压强度, 低水泥掺量时加入5%~10%稻壳灰改善效果较优; 固化土强度随镉含量增加而先升后降, 存在临界值100~400 mg/kg; 稻壳灰掺入后, 土体脆性破坏特征减弱, 镉污染下土体裂纹较多且破坏面不规则; 固化土浸出质量浓度随龄期增加而降低, 在镉含量为100 mg/kg时满足标准限值, 稻壳灰部分替代水泥后浸出质量浓度相差不大; 稻壳灰-水泥主要以水化硅铝酸钙聚合物凝胶(C-A-S-H)和钙矾石(AFt)共同支撑土体孔隙, 不断团聚、胶结形成空间网状结构, 形成骨架结构并吸附镉离子。

关键词: 稻壳灰; 固化/稳定化; 镉污染土; 抗压强度; 浸出质量浓度; 微观机制

中图分类号: TU443 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2023)02-0252-10

作者简介: 李丽华(1980—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事路基、加筋土、环境岩土等方面研究工作。E-mail: researchmailbox@163.com。

Performance and influence mechanism of Cd-contaminated soil solidified by rice husk ash-cement

LI Lihua, YUE Yuwei, XIAO Henglin, LI Wentao, HAN Qipei, CAO Yu

(School of Civil Engineering, Architecture and Environment, Hubei University of Technology, Hubei Ecological Road Research and Engineering Center, Wuhan 430068, China)

Abstract: In order to realize resource utilization of contaminated soil and rice husk ash, and solve the problem of high emission of cement-solidified materials, the rice husk ash (RHA)-cement is used as the solidified agent to treat heavy metal cadmium (Cd)-contaminated soil. The unconfined compressive strength (UCS), toxicity leaching, XRD and SEM tests are carried out on the solidified Cd-contaminated soil with different curing ages, curing agent types and Cd contents. The UCS, leaching concentration, failure modes, micro-morphology and mineral composition are used to analyze the macro-micro characteristics. The micro-mechanism of the RHA-cement solidified Cd-contaminated soil is revealed. The results demonstrate that the RHA can accelerate the hydration process of cement and improve the UCS of solidified soil, while adding 5%~10% RHA at low cement content has better effect. The strength of solidified soil increases first and then decreases with the increase of Cd content, and there is a critical value of 100~400 mg/kg. When the RHA is added into the soil, the brittle failure characteristics of the soil are weakened. The soil cracks and irregular failure surfaces increase under Cd pollution. The leaching concentration of solidified soil decreases with the increase of age, and reaches the standard limit when the Cd content is 100 mg/kg. The leaching concentration of solidified soil after partial replacement by the RHA cement is similar. The RHA-cement mainly uses hydration calcium aluminosilicate polymer gel (C-A-S-H) and ettringite (AFt) to support soil pores, and continuously agglomerates and cements to form a spatial network structure, and finally to form the skeleton structure and to adsorb Cd²⁺.

Key words: rice husk ash; solidification/stabilization; cadmium-contaminated soil; compressive strength; leaching concentration; microscopic mechanism

0 引言

目前中国土体环境问题突出, 重金属镉作为首要

基金项目: 武汉市应用基础前沿专项项目(2020020601012278); 国家自然科学基金项目(52278347); 湖北省重点研发项目(2022BCA059); 湖北工业大学杰出人才基金项目(XJ2021000501)

收稿日期: 2021-11-09

*通信作者(E-mail: xiaohenglin_0909@163.com)

无机污染物, 污染范围广、强度大、危害大, 点位超标率高达 7.0%, 对人民身体健康和生态环境安全产生严重威胁^[1]。城市工业污染场地多重新开发为商用建筑和民用住宅, 修复污染场地使其达到管控标准显得尤为重要^[2]。近年来, 固化/稳定化修复技术被广泛应用于污染场地处理中。经处理后的污染土在满足相应环境安全标准和工程要求的前提下, 可作为地基、路基、建筑材料及矿山采空区的充填材料, 实现污染土资源化利用^[3]。研究人员多采用水泥等高排放固化材料, 存在生产成本较高、消耗资源量大、环境污染性强等问题^[4]。因此, 探索新型更为环保的替代品对绿色可持续发展具有重要意义。

稻壳灰 (RHA) 是火力发电厂采用无硫化物、温室气体排放的生态能源发电所得副产物, 类似水泥且具有高活性^[5], 已有研究表明稻壳灰可有效加固黏土并提高其承载力^[6]。李丽华等^[5]研究不同比例稻壳灰混合黏土应力-应变及强度特性, 得出稻壳灰最优掺量为 10%~15%。随着稻壳灰基本特性及其综合利用方面的广泛研究, 国内外学者已就稻壳灰混合材料固化土的击实特性、CBR、抗压和抗剪强度等物理力学性能^[7-10]以及微观结构^[11-12]等方面开展大量研究。在稻壳灰固化处理重金属污染土方面, Yin 等^[13]首次提出以稻壳灰作为水泥辅助固化剂处理铅污染土体, 结果表明铅含量高达十倍管制值, 即 25000 mg/kg 时, 稻壳灰-水泥复合固化体系与纯水泥固化体系相比, 更有利于降低土体中铅的浸出性。Oluwatuyi 等^[14]研究了石灰-稻壳灰固化铅或汞污染红土的环境性能, 研究表明浸出液中的铅质量浓度在允许标准限值 5 mg/L 以下。Yang 等^[15]基于炉渣-稻壳灰体系的复合胶凝材料固化 Pb、Cd 和 Cr 污染土, 研究结果发现固化后试样强度从 6.65 MPa 提高到 7.45 MPa, 重金属浸出质量浓度均低于标准限值。Zhou 等^[16]采用粉煤灰、硅灰和稻壳灰基胶凝材料处理人工制备铅污染土, 研究结果发现固化后浸出铅质量浓度接近 0.25 mg/L, 远低标准限值。以上研究表明稻壳灰体系材料可以有效提高土体强度、固定重金属。

目前对于稻壳灰体系固化重金属污染土工程建设方面的强度、浸出特性和作用机制研究鲜有报道。基于此, 本文对稻壳灰-水泥固化重金属镉污染土展开研究, 分析固化剂类型、养护龄期和镉含量影响下固化体抗压强度、镉浸出质量浓度及破坏形态变化规律;

利用微观结构分析(SEM)和物相分析(XRD)探究强度和浸出特性变化机理; 揭示稻壳灰-水泥对镉污染土的固化性能影响及其作用机制。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

试验用土取自武汉市某基坑, 取土深度 4~5 m, 土体呈黄褐色, 呈硬塑状态。试验前将土烘干破碎过 2 mm 筛, 制成土粉备用 (图 1 (a)), 其基本物理指标见图 2 和表 1。试验用固化剂包括: 稻壳灰 (图 1 (b)) 由武汉某生物质能发电厂 600℃~650℃ 内低温焚烧而成, 外观为黑色粉末状; 42.5 级普通硅酸盐水泥 (图 1 (c)), 外观为灰色粉末状。水泥和稻壳灰的主要化学组成见表 2。

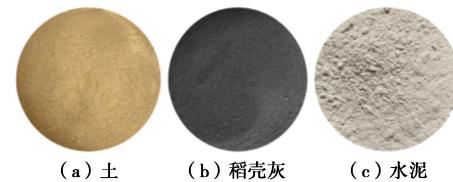


图 1 原材料

Fig. 1 Materials

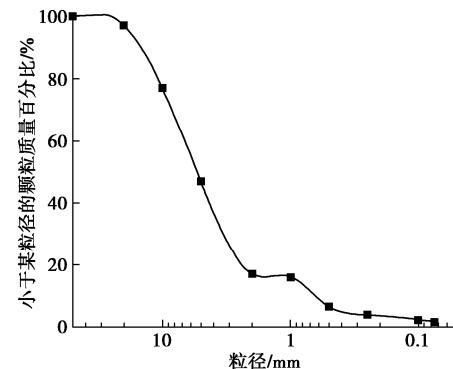


图 2 试验用土粒径级配分布曲线

Fig. 2 Grain-size distribution curve of soil

1.2 污染土及试样制备

根据击实试验所得最优含水率称取去离子水, 以设计重金属含量称取四水硝酸镉 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加到去离子水中, 在磁力搅拌器作用下使其充分溶解, 得到重金属溶液。将重金属溶液与土粉搅拌均匀并装入保鲜袋, 密封后静置 24 h 待用; 按设计配合比将固化剂与制备的污染土称重并混合, 拌和均匀后密封静置 4 h; 根据击实试验所得最大干密度的 95%, 采用静压

表 1 试验用土基本物理指标

Table 1 Basic physical property indexes of soil in tests

天然含水率/%	塑限/%	液限/%	塑性指数	最大干密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	最优含水率/%	分类符号
21.8	24.8	50.9	26.1	1.812	18.44	CH

表2 水泥、稻壳灰的化学成分及百分含量
Table 2 Compositions and relative percentages of oxides in cement and rice husk ash

单位: %

样品	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂	其余*	烧失量
水泥	59.27	23.15	3.23	6.13	2.24	0.87	3.91	0.32	0.26	0.6	0.02
稻壳灰	0.76	90.57	0.97	0.15	0.2	2.67	0.83	0.01	—	—	3.84

注: 其余*为 MnO、SrO、ZnO、PbO、Y₂O、NiO、ZrO₂等微量氧化物。

表3 试验方案
Table 3 Test schemes

影响因素	重金属含量/(mg·kg ⁻¹)	水泥掺量/%	稻壳灰掺量/%	养护龄期/d
因素值	0, 100, 400, 1000, 2000	5, 10, 15	0, 5, 10, 15, 20	7, 28
表示	M0, M0.01, M0.04, M0.1, M0.2	C5, C10, C15	R0, R5, R10, R15, R20	

成型法制备尺寸为 $\Phi 38 \text{ mm} \times H76 \text{ mm}$ 的柱状试样, 脱模后将试样包裹密封, 在标准养护室(养护温度为 $22 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 95%以上)中养护至对应龄期。

1.3 试验方案

根据镉污染现状及相关固化镉污染土试验研究^[4, 17], 参考《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018》, 设计重金属镉污染水平为管制值的应为 0 倍、0.5 倍、2 倍、5 倍、10 倍。为方便试验对比, 取 0(0%)、100(0.01%)、400(0.04%)、1000(0.1%)和 2000(0.2%) mg/kg; 设计水泥掺量为 5%, 10%, 15%, 稻壳灰掺量为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%; 试样养护龄期为 7, 28 d。固化剂和重金属掺量均为与干土质量的比值。

由于试验配比众多, 为表述方便, 将每种配比冠以一简单代号, 如配比 C5R10M0.1, 即表示水泥掺量为 5%, 稻壳灰掺量为 10%, 重金属镉含量为 0.1%, 其余配比以此类推。试验方案如表 3 所示。

1.4 试验方法

(1) 无侧限抗压强度试验

试验采用 WDW-10E 型微机控制电子万能试验机, 最大荷载为 10 kN, 装置加载速率为 1 mm/min, 强度到达峰值停止试验。试验数据取 3 个平行试样的平均值, 并取破坏形态相同的 3 个平行试样为典型试样进行外观分析。

(2) 毒性浸出试验

试验采用 FZ 系列翻转式振荡器。参照《固体废物-浸出毒性浸出方法-醋酸缓冲溶液法: HJ/T 300—2007》, 称取粒径小于 9.5 mm 的固化土 50 g, 按 20:1 (mL/g) 液固比将土样和浸提剂 (pH=2.64) 置于 2 L 聚丙烯瓶中, 盖紧后固定在翻转式振荡器上, 调节转速 $30 \pm 2 \text{ r/min}$ 于 $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡 18 h。振荡结束后静置并用 0.45 μm 的滤头过滤上清液, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存, 采用原子吸收分光光度计法测定浸出液中重金属质量浓度。

(3) 扫描电镜试验 (SEM)

抗压强度试验后, 选择观测面积大约为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 厚度小于 2 mm, 有平整面的土样, 将样品在温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干 12 h。处理完成后通过真空金属喷涂技术对样品表面进行预处理, 以减弱样品表面充放电产生的干扰。SEM 试验所用仪器为 Zeiss SIGMA 型场发射扫描电子显微镜。

(4) X 射线衍射试验 (XRD)

取土样中间部分, 磨碎后过 0.075 mm 筛, 采用 XPert Pro 型 X 射线衍射仪分析, 线性度 ≤ 0.030 , 分辨率 ≤ 0.130 , 重复性 ≤ 0.0020 。扫描角度 $10^{\circ} \sim 80^{\circ} (2\theta)$, 扫描步长 0.02, 扫描速度 $8^{\circ} / \text{min}$ 。

2 试验结果与分析

2.1 无侧限抗压强度

图 3 为无污染条件下不同固化剂类型及养护龄期时固化土无侧限抗压强度分布。

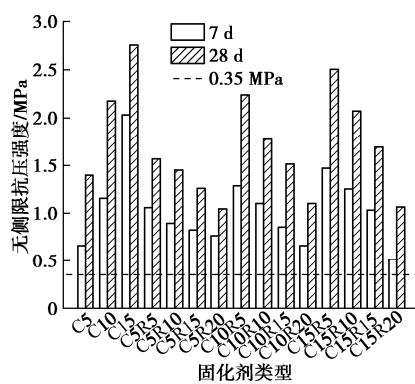


图 3 无污染条件下固化土无侧限抗压强度分布

Fig. 3 Distribution of unconfined compressive strength of solidified soil under uncontaminated conditions

从图 3 中可以发现, 随龄期增加, 固化土强度不断增大, 在 15 组固化剂中, 7~28 d 强度增幅为 35.8%~111.1%, 保持在一个稳定区间。C15 抗压强度为 15 组中最高值, 7, 28 d 强度分别为 2.03, 2.76 MPa。水泥单独作用时, 固化土强度随水泥掺量增加

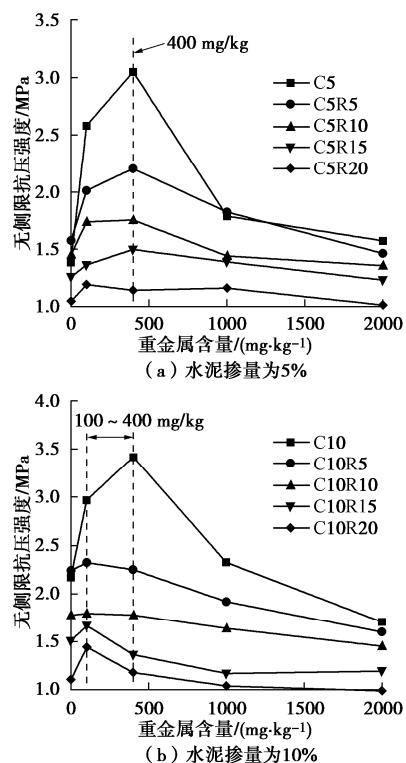
呈线性增长; 水泥固化土随着龄期增加, 强度增长率逐渐减小, 这与李丽华等^[18]使用水泥固化黏土时研究结果相一致。不同水泥掺量下固化土强度随稻壳灰掺量增加呈现不同程度变化, 水泥掺量为5%时, 固化土强度随稻壳灰掺量增加而先增后减, 养护28 d后水泥固化土在稻壳灰掺量为5%~10%时强度有所提高; 水泥掺量增加到10%时, 稻壳灰掺入对固化土强度的增强效果减弱, 稻壳灰最优掺量为5%; 而在高水泥掺量(15%)下, 随稻壳灰掺量增加, 固化土强度在不同龄期下均呈持续降低趋势, 降幅约为8.9%~74.5%。该试验结果与Basha等^[19]和Rahgozar等^[8]探究普通硅酸盐水泥和稻壳灰掺量对抗压强度影响规律基本一致。

分析其原因, 水泥固化土主要通过水化反应产物水化硅酸钙(C-S-H)产生黏结力。水泥反应早期, 大量胶凝物质生成并包裹土颗粒, 促进固化土强度增加, 随着反应进行, 水泥颗粒与土颗粒间结构趋于稳定, 水泥水化速率逐渐减缓^[20]。稻壳灰由于其高火山灰活性和微集料作用^[5], 存在潜在的胶凝性能, 一方面掺入一定量稻壳灰会改变固化土的水化产物, 提升骨架强度, 对早期水泥水化产生积极作用; 另一方面稻壳灰颗粒吸收水分后与外部形成湿度差, 随固化反应进行而释放水分, 参与水泥二次水化, 表现出内养护作用^[21]。此外, 根据余跃心等^[22]的研究, 稻壳灰无定形硅含量较高, 比表面积大且颗粒细度高, 掺入稻壳灰可以改善固化土的孔隙结构和密度, 提高固化剂活性, 因此土体强度提高。随着固化剂反应, 土颗粒被包裹完全, 此时再掺入稻壳灰, 过量稻壳灰颗粒会吸收水分, 对水化过程产生缓凝作用, 多余稻壳灰使得土颗粒间摩擦减小, 导致抗压强度降低。还观察到, 少量水泥单独作用时, 不同龄期下固化土强度差值较大; 水泥掺量较高时, 掺入稻壳灰后固化土强度持续降低。这一方面是因为水化产物总量的限制, 稻壳灰无法很好地体现促进作用, 且稻壳灰掺量较大会吸收更多水分, 抑制水泥水化; 另一方面由于水泥胶结能力远大于稻壳灰, 同样养护时间下强度提高率高, 这也是稻壳灰掺入导致强度有所降低的原因之一^[11]。

研究表明, 水泥材料固化修复高质量浓度重金属污染土效果较差, 重金属质量浓度较高会对水泥基固化体产生不利影响, 严重抑制水泥水化反应, 固化污染土强度增长受阻从而降低污染土固化稳定效果^[20]。为进一步研究镉含量对固化土强度的影响, 图4给出了养护28 d后固化土无侧限抗压强度值随镉含量的变化曲线。

从图4中可以看出, 固化土强度随镉含量增加呈

先增大后减小趋势, 镉含量较低时, 不同固化剂类型下固化土抗压强度均有一定程度增长, 当镉含量较高时, 抗压强度大幅降低。根据已有研究, 固化污染土强度存在质量浓度阈值, 即临界质量浓度^[23]。土体中含少量重金属镉时, 稻壳灰-水泥提供的碱性环境有助于孔隙水中Cd²⁺反应生成具有胶结作用的难溶沉淀^[24], 附着于固化剂及土颗粒表面, 使得土体中孔隙结构更为致密, 促进固化土强度提高; 低镉含量下水化产物包裹作用对抗压强度影响较小, 且随龄期增加, 水泥水化作用增强, 包裹作用减弱, 外部表现为28 d龄期时, 低镉含量固化土强度增高幅度较大^[20]。在镉含量到达2000 mg/kg时, 难溶沉淀吸附于水泥水化后颗粒表面, 阻碍孔隙水向水泥颗粒内部扩散, 进而抑制水泥水化反应, 固化土内部化学反应速率减缓, 土体颗粒和固化剂难以包裹形成C-S-H胶体, 外部表现为强度会有一定程度降低。本文镉对稻壳灰-水泥反应的临界值为100~400 mg/kg, 不同固化剂掺量和养护龄期下该值有一定差异, 因此, 应充分考虑镉含量对固化反应的影响, 合理确定稻壳灰-水泥的掺入量。此外, 镉污染下固化土强度随稻壳灰掺量增加不断减小, 与未污染时强度变化规律有所差异, 这可能是因为, 镉离子主要影响水泥水化反应, 产生促进或抑制作用, 稻壳灰作为辅助固化材料, 受镉离子影响程度较小, 在宏观强度方面起次要作用; 同时, 重金属镉离子形成的沉淀物包裹在稻壳灰和水泥颗粒表面阻碍其反应, 并且随固化剂掺量增加, 这种阻碍作用越明显^[20, 25]。



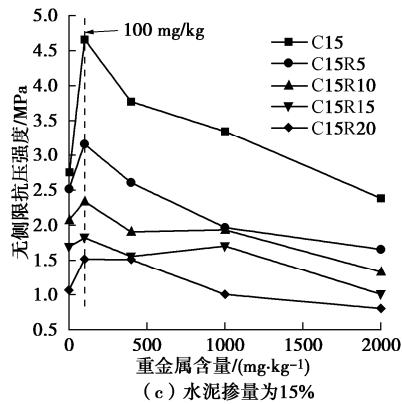


图4 镉含量对固化土无侧限抗压强度的影响

Fig. 4 Effects of Cd content on unconfined compressive strength of solidified soil

图5为对照组(未掺入稻壳灰、水泥固化剂,制备条件相同)养护7,28 d后无侧限抗压强度试验结果,可以看出,未固化污染土强度为130~400 kPa,M0.2下污染土强度劣化显著。中国目前对固化处理后污染土的无侧限抗压强度值尚无明确规定,强度指标普遍采用美国环境环保局(US EPA)规定值0.35 MPa^[26]。前述无侧限抗压强度试验得出,在稻壳灰-水泥作用下,固化镉污染土7,28 d时无侧限抗压强度最低分别为0.41, 0.80 MPa,显著高于未固化污染土,均满足强度规定值;28 d固化污染土达到英国要求强度0.7 MPa^[27]。且试验强度值均在镉含量2000 mg/kg情况下,远超实际重金属镉污染场地污染程度。此外,重金属镉污染土经稻壳灰-水泥固化后强度提高,高于二灰土等常规填筑材料的强度要求,较优稻壳灰-水泥掺量下固化土强度满足《公路路面基层施工技术细则:JTGT F20—2015》强度规定值,可用做中、轻交通的二级及二级以下公路底基层充填材料。

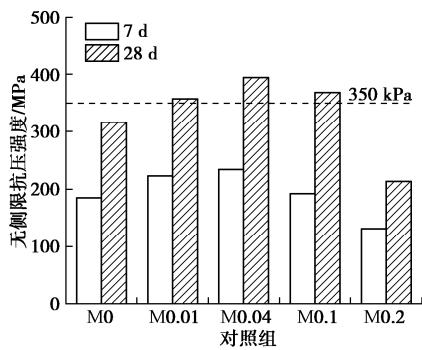


图5 对照组无侧限抗压强度

Fig. 5 Unconfined compressive strengths of control group

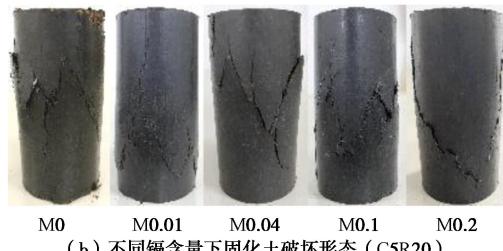
2.2 土体破坏形态分析

为分析稻壳灰-水泥固化镉污染土的破坏形态变化,从宏观上观察固化土破坏程度,在无侧限抗压强度试验后选取典型试样(3个平行试样的破坏形态相

同)记录试样表面的破坏形态,不同条件下稻壳灰-水泥固化镉污染土破坏形态对比如图6所示。其中图6(a)为未污染情况下不同固化剂掺量养护28 d后固化样破坏形态;图6(b)为C5R20固化样养护28 d后在不同镉含量下破坏形态对比。



(a) 不同固化剂掺量下固化土破坏形态 (M0)



(b) 不同镉含量下固化土破坏形态 (C5R20)

图6 固化镉污染土的破坏形态对比

Fig. 6 Comparison of failure modes of solidified Cd-contaminated soil

从图6(a)中可以看出,水泥掺量一定时,随稻壳灰掺量增加,固化土破坏形态表现出不同特征。试样在单轴压缩条件下裂纹起裂并开始扩展,当稻壳灰掺量为零或较小时(R0、R5),试样破坏时内部产生多条交叉裂缝,沿轴向发展至贯通,整体上结构破坏十分明显,为脆性张裂破坏。稻壳灰掺量增加至10%时,试样裂纹扩展几乎未产生分叉现象,裂缝宽度及破坏面的面积较小,主裂纹与试样轴向呈一定角度,且几乎贯穿试样整体,为脆性剪切破坏。稻壳灰掺量为15%的试样在破坏时,主裂纹上部被撑开,出现不贯通的细小裂纹,开始有碎片脱落,土体脆性破坏特征减弱。稻壳灰掺量为20%时,试样仅上半截被撑开,细小裂纹向纵深扩展,产生明显的横向变形,破坏面形状变得不规则。这是由于加入稻壳灰过多会抑制水泥水化反应,产生凝胶较少,试样无法胶结成一个整体,破坏应变较大而强度低。图6(b)为典型试样在不同镉含量下的破坏形态。可以看出,试样在低镉含量下破坏形态差异性较小,试样内部产生多条锯齿状裂纹,破坏面形状不规则,有碎片状土块剥落;M0.2时裂纹较整齐,与试样轴近似呈45°,主裂纹贯穿整个试样。

2.3 浸出特性

图7为镉含量为2000 mg/kg情况下,养护7,28 d后固化剂类型对镉浸出质量浓度的影响。从图7中

可以看出, 高镉含量下固化污染土镉浸出质量浓度总体偏高, 不同固化剂类型下镉浸出质量浓度随养护龄期增加而降低。养护龄期为 7 d 时, 不同固化剂类型下镉浸出质量浓度最高和最低分别为 4.84, 2.78 mg/L; 养护 28 d 后固化土镉浸出质量浓度与养护 7 d 相比均有所降低, 最大降幅为 46.3%。这说明随着养护龄期增加, 反应产物不断增加并填充孔隙, 固化反应逐渐充分使得镉浸出质量浓度降低。

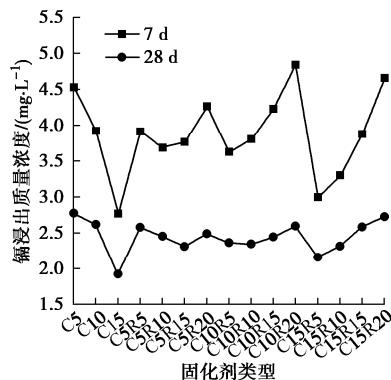


图 7 固化剂类型对浸出质量浓度的影响

Fig. 7 Effects of curing agent type on leaching concentration

对比不同固化剂类型发现, 相较于稻壳灰-水泥固化剂, 单水泥固化后镉浸出质量浓度变化较大, 高水泥掺量下固化效果显著, C15 的重金属浸出质量浓度最低为 1.92 mg/L。而相同固化剂掺入总量下, C5R10 与 C10R5 的镉浸出质量浓度相差不大, 分别为 3.68, 3.62 mg/L (7 d) 以及 2.46, 2.37 mg/L (28 d), 说明即使两者中 C5R10 固化后土体强度较低, 对重金属镉仍具有较优的固化效果。同时, 稻壳灰掺入使得镉浸出质量浓度总体上先降低后升高, 这与强度变化呈相反趋势, 这也表明掺入一定量稻壳灰可以降低镉浸出质量浓度, 提高固化效果。这是由于稻壳灰掺入促进固化体中水化产物 C-S-H 的生成, 水化产物表面的吸附作用能够有效吸附重金属镉; 稻壳灰因其较大的比表面积而具有良好的吸附性, 在水泥基固化材料中掺入稻壳灰可改善固化污染土孔隙结构和密度, 增强颗粒表面吸附性, 进一步促进土体中污染物固定。Yang 等^[15]研究发现炉渣-稻壳灰基体中稻壳灰含量增加导致稳定态强度降低, 但基体重金属的物理吸附作用增强, 与本研究结果相一致。此外, 观察到 C15 掺加稻壳灰后重金属固化作用减弱, 这是由于镉固定作用受固化剂胶结能力强弱的影响, 固化污染土中水泥掺量占比较高时, 以水泥水化反应为主, 对重金属镉固定起主要作用; 此时稻壳灰掺入, 一方面会吸收本应进行水化反应的自由水, 降低土体中自由水含量, 使得水泥水化反应受到抑制; 另一方面稻壳灰进行反应对镉的固定程度远小于水泥水化反应, 在养护时间较长

时差异愈加明显。因此, 以稻壳灰-水泥为固化剂进行镉污染土固化处理时, 应选择合适的水泥及稻壳灰掺量, 达到最优镉固化效果。

图 8 给出了养护 7, 28 d 后典型试样在不同镉含量下的重金属镉浸出质量浓度。从图 8 中可以看出, 镉浸出质量浓度随镉含量增加而增加, 当镉含量从 100 mg/kg 增加到 2000 mg/kg 时, 固化土中镉浸出质量浓度从最低 0.21 mg/L 增加至最高 3.69 mg/L, 其中初始镉含量为 100 mg/kg 时, 镉浸出液质量浓度为 0.21~0.71 mg/L, 均低于浸出安全标准 1 mg/L^[28]。这是由于稻壳灰的吸附作用和促进水泥水化作用, 在低镉含量下易形成低溶解度的碳酸盐和水化硅酸钙等难溶沉淀, 而高镉含量下稻壳灰-水泥的水化反应受阻, 固化土内部孔隙增大, 固化性能降低从而使浸出质量浓度增加^[11, 24]。数据显示, 处理低镉含量污染土时, 稻壳灰-水泥固化剂固化镉效果与水泥相比稳定, 不同养护龄期下, C5R10 固化后浸出质量浓度均低于 C10R5, 而高镉含量下不同固化剂固化后镉浸出质量浓度相差不大。这表明, 与水泥等传统固化剂相比, 稻壳灰-水泥固化剂有较好的固定重金属能力, 可以有效固化镉污染土。

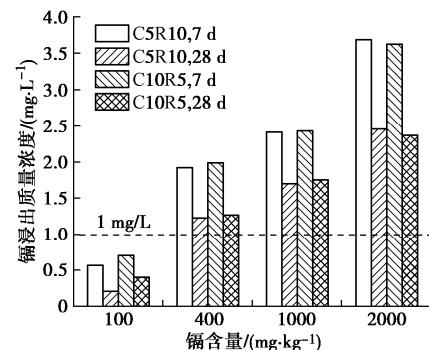


图 8 镉含量对浸出质量浓度的影响

Fig. 8 Effects of Cd content on leaching concentration

综上所述, 在稻壳灰-水泥固化镉污染土的工程应用时, 应根据工程实际情况进行固化处理。对于低镉污染地区(如农业、生活和交通运输污染), 选择合适稻壳灰-水泥掺量, 可满足环境安全标准; 对于高镉污染地区(如工矿企业污染), 固化处理后适当延长养护时间, 可以起到有效固定重金属镉的作用。

2.4 扫描电镜分析

利用扫描电镜(SEM)研究固化镉污染土的微观结构及固化反应对孔隙结构的影响。不同固化剂类型、不同养护龄期固化土的微观结构如图 9 所示, 固化土镉含量为 2000 mg/kg, 放大倍数均为 5000 倍。从图 9 中发现固化土存在类似于水泥浆体中的微观形貌特征, 如图 9 (a) 所示, 水泥单独作用时, 污染土颗粒

表面附着大量絮状凝胶物质 (C-(A)-S-H) 和纵横交错的针状物质 (钙矾石)^[29], 少量短柱状物质填充孔隙。从图 9 (b) 发现, 稻壳灰掺入后与水泥形成了大量短柱状物质, 局部有薄片物质生成, 部分针状物质被土颗粒包裹, 固化土水化产物丰富且遍布土体内部。这是由于在 Ca^{2+} 和碱激发下, 加入稻壳灰可生成较丰富的水泥基水化物^[30], 这些水化产物覆盖于颗粒表面或填补颗粒间空隙, 使结构更加致密。对比图 9 (c), (d) 发现, 随着龄期增加, 针状及短柱状物质生长迅速, 数量增多且分布密集, 逐渐发展为长杆状晶体, 这表明稻壳灰-水泥水化反应随龄期增加不断进行, 水化程度愈加充分。观察图 9 (d) 还发现, 土颗粒表面遍布针状物质且有大量凝胶物质堆叠, 部分团粒物质黏结在晶体端部和交叉处, 土颗粒间胶结程度增加并形成致密胶结体; 大量长杆状晶体呈堆积放射状, 密集无序且交叉、架空搭接于大孔隙中, 土颗粒间被水化产物很好地充填连接, 土体孔隙率因此降低。

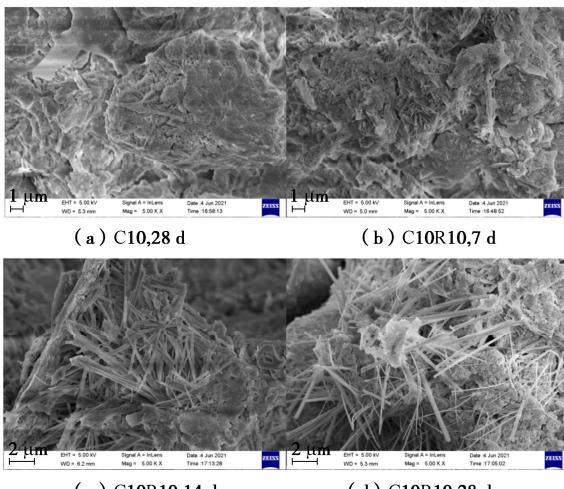


图 9 固化剂类型及养护龄期对微观结构的影响

Fig. 9 Effects of curing agent type and curing age on microstructural features

图 10 为不同镉含量下固化土的微观结构图, 固化剂为 C10R10, 养护龄期为 28 d、放大倍数均为 1000 倍。从图 10 (a) 中可以看出, 未污染土体内部生成大量相互交错连接的针状钙矾石, 少量平行排列块状凝胶团聚, 层层堆叠, 土体水化产物较多但仍存在较大孔隙, 且孔隙内部鲜有水化产物存在, 结构连接性较低。当镉含量较低时, 如图 10 (b) 所示, 土颗粒表面基本被大量凝胶堆积胶结, 形成明显团聚体, 并与针状钙矾石紧密连接, 两种物质共存并交叉分布, 形成致密的空间结构, 限制土颗粒错动; 整个断面基本没有孔隙, 土体密实程度和骨架结构明显提高, 宏观表现为固化土强度增强。随着镉含量增加, 如图 10 (c), (d), 水化产物较图 10 (b) 明显减少, 孔隙增大, 出现部分未反应的水泥颗粒和不规则卷片形态稻

壳灰^[12], 固化体水化程度降低, 胶结性减弱, 土体密实度降低, 这是因为孔隙水不足或重金属镉过多而导致水泥水化反应被抑制。当镉含量达到 2000 mg/kg 时, 如图 10 (e) 所示, 微观结构中晶体数量减少, 多为散粒细小型针状钙矾石, 结构错落分布且孔隙间几乎无连接物质生成; 土体中出现类似于“藕状”多孔结构, 这可能是由于稻壳灰在未完全燃烧及研磨下, 部分多孔结构崩溃, 其余更为稳定的多孔结构填充于孔隙中; 随着龄期增加, 孔隙水附近固化剂参与反应, 水化产物逐渐发育并包裹未完全反应多孔结构稻壳灰, 从细长状逐渐变厚并交叉延展, 最终聚集并支撑颗粒间孔隙^[12]。

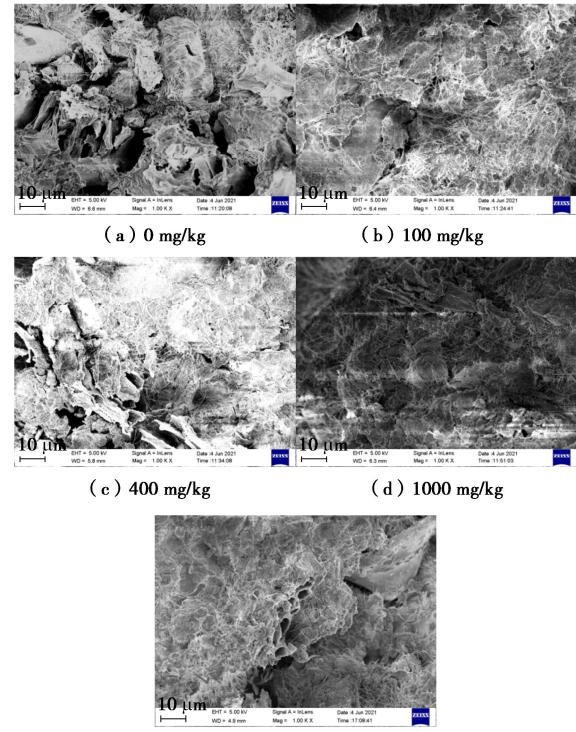


图 10 镉含量对微观结构的影响

Fig. 10 Effects of Cd content on microstructural features

2.5 X 射线衍射

为探明稻壳灰-水泥固化镉污染土的水化产物组成, 对养护 28 d 固化样进行 X 射线衍射试验, XRD 图谱如图 11 所示。可得出水泥组成主要包括硅酸二钙 C_2S 、硅酸三钙 C_3S 和石英, 稻壳灰主要组成为石英, 原状土矿物组成主要包括石英、钙长石和白云母。从图 11 中可以看出, 固化样峰形较原状土变化较小, 表明没有新矿物生成, 且相较于原状土, 固化土中的石英、钙长石峰值强度降低, 这说明原状土部分矿物也参与火山灰反应, 形成絮凝结构从而降低入射线的反射^[31]。

对比 M0 至 M0.2 下, 以 C10R10 固化剂固化土的石英、钙长石峰值强度随镉含量增加而先降低后增高, 说明低镉含量下固化土的石英反应较完全, 证实了低镉含量固化土抗压强度提高的结论。同时, 可明显观

察到水化硅铝酸钙聚合物凝胶 (C-A-S-H) 生成, 这是由于稻壳灰、水泥活性较高, 水泥水化提供的 OH⁻ 破坏稻壳灰中的 Si-O 聚合链, 同时 Ca-O 和 Al-O 键断裂, 游离钙离子促进硅、铝反应并逐渐形成 C-A-S-H 凝胶^[32], 即硅铝酸盐凝胶, 在养护 28 d 后大量存在。

值得注意的是，本研究中水泥水化产物水化铝酸钙 C-A-H 含量过低，未能在物相分析中检测出；主要产物钙矾石存在量较少，这可能是因为检测样水化产物分布不均匀，而宏观上是均匀分布的。同时，发现 Cd 沉淀物生成，这说明除了化学吸附，Cd 可以通过多种方式被有效固定在固化体中。

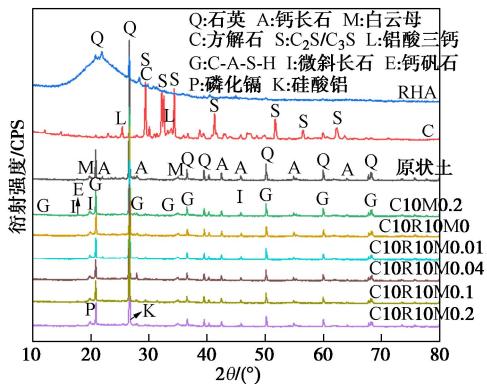


图 11 稻壳灰-水泥固化镉污染土 XRD 图谱

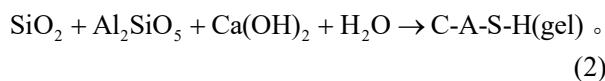
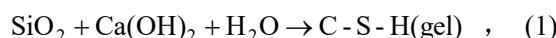
Fig. 11 X-ray diffractograms of Cd-contaminated soil solidified by RHA-cement

2.6 固化机制讨论

综合前述分析结果,提出稻壳灰-水泥固化镉污染土微观作用机制模型,如图 12 所示。稻壳灰-水泥固化剂表现为水化反应、火山灰反应及离子交换反应 3 个方面,对于镉污染土的固化机制主要为水化产物的物理包裹作用和化学吸附作用(沉淀、共沉淀,离子交换、置换),主要发生如下化学反应:

(1) 水化反应: 稻壳灰和水泥混合后, 水泥迅速发生水化反应, 产生 $\text{C-S-H}(\text{3CaO} \cdot \text{2SiO}_2 \cdot \text{3H}_2\text{O})$ 凝胶、钙矾石 $\text{AFt}(\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{3CaSO}_4 \cdot \text{32H}_2\text{O})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 生成极少数 $\text{C-A-H}(\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{6H}_2\text{O})$ 凝胶和 $\text{AFm}(\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{12H}_2\text{O})$, 并析出大量 OH^- 。

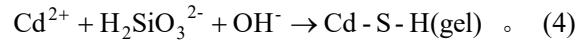
(2) 火山灰反应: 稻壳灰的主要成分无定型 SiO_2 与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步反应生成 C-S-H 凝胶, 随着 SiO_2 水解, 在养护后期逐渐形成 C-A-S-H 凝胶 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 加速水泥基胶凝材料的水化过程, 从而提高固化土抗压强度:



(3) 吸附作用: 稻壳灰、黏土颗粒、水泥水化产

物钙矾石通过表面负电性吸附镉，这种方式较化学吸附不稳定，镉易被解吸。

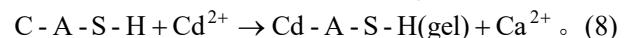
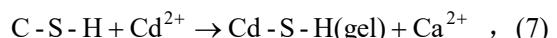
(4)解离反应:稻壳灰解离使得OH⁻浸出量减少,易与Cd²⁺生成可溶性配合物,降低土体游离镉比例,经过复杂化学反应生成镉类胶凝物质:



(5) 中和沉淀: 稻壳灰-水泥提供的碱性环境以及水化反应析出的 OH^- , 有助于 Cd^{2+} 生成难溶沉淀氢氧化镉和碳酸镉填充于固化土孔隙:



(6) 离子置换: 土体中部分 Cd^{2+} 会通过置换 Ca^{2+} 生成镉的硅酸盐(硅铝酸盐)物质, 产生难溶化合物以及形成某些含镉水化胶凝物质, 促进镉离子固定:



通过上述过程，固化体中水化产物逐渐发育，经过团聚、胶结、搭接作用发展为空间网状结构，使土颗粒间胶结程度得到不同程度提高，逐渐形成密实的骨架结构；同时固化体内孔隙自由水不断消耗，转化为吸附水和结合水，使得孔隙水压力增加，一部分向外流失、蒸发，土颗粒进一步聚集，接触度提高，结构连接力显著增强，形成较高的固化强度和较低的重金属浸出毒性。

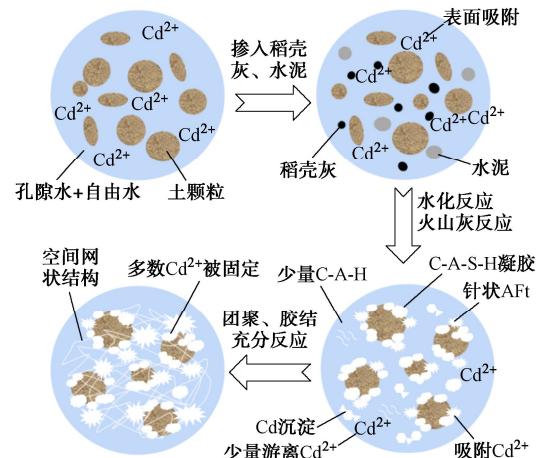


图 12 稻壳灰-水泥固化镉污染土微观作用机制模型

Fig. 12 Micro-mechanism model for RHA-cement curing Cd-contaminated soil

综上,稻壳灰-水泥体系能够通过物理及化学作用有效固化污染土中的重金属镉,但这需要结合实际污染场地的土体类型和污染程度,合理选择固化剂掺量及养护时间,并综合考虑其他影响因素,形成固化效果强、稳定性好、适用范围广、绿色可持续的污染土固化修复技术体系。

3 结 论

本文以稻壳灰-水泥固化/稳定化受重金属镉污染土体, 通过改变重金属镉含量、固化剂类型及掺量、养护龄期等因素, 探明稻壳灰-水泥对固化镉污染土强度特性、浸出特性和破坏形态的影响规律, 并通过微观试验揭示其内在固化机制, 得到以下 5 点结论。

(1) 低水泥掺量下, 固化土强度随稻壳灰掺量增加而先增后降, 稻壳灰较优掺量为 5%~10%; 高水泥掺量(15%)下, 固化土强度随稻壳灰掺量增加呈不断下降趋势, 随龄期增加差异性增大。镉污染土经固化后, 强度随镉含量增加而先升高后降低, 存在临界值 100~400 mg/kg, 高镉含量对固化土强度劣化明显。

(2) 稻壳灰掺入后, 土体脆性破坏特征减弱, 裂纹增多, 破坏面积增大; 镉污染下土体内部产生多条锯齿状裂纹, 破坏面形状不规则, 镉含量为 2000 mg/kg 时试样主裂纹贯穿整个试样。

(3) 固化剂总掺量一定, 稻壳灰替代水泥后镉浸出质量浓度相差不大, 固化效果较优; 固化土浸出质量浓度随镉含量增加而不断增大, 镉含量较低时能够满足浸出安全标准, 较高镉含量下固化土养护 28 d 后接近标准限值。

(4) 随龄期增加, 稻壳灰-水泥固化污染土中凝胶、晶体和沉淀物质逐渐发展、团聚、胶结, 形成致密的空间网状结构, 土体结构整体性更好, 宏观表现为强度提高。掺入少量稻壳灰可促进水泥水化反应, 颗粒团聚现象明显, 水化产物发育良好。镉含量较低时, 土体内部针棒状产物大幅增加, 土体密实度较高; 高镉污染下产物数量明显减少, 水化反应程度减弱。

(5) 固化 28 d 后土体生成物以水化硅铝酸钙聚合物凝胶(C-A-S-H)和钙矾石(AFt)为主, 两者共同支撑土体间孔隙, 形成骨架结构, 同时对镉离子具有吸附和离子置换作用。

参 考 文 献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5): 10-11. (Ministry of Environmental Protection, Ministry of Land and Resources. National bulletin of soil pollution survey China[J]. Environmental Protection Industry. 2014, 36(5): 10-11. (in Chinese))
- [2] 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): 116-124. (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): 116-124. (in Chinese))
- [3] 张亭亭, 李江山, 王 平, 等. 磷酸镁水泥固化铅污染土的应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(增刊 1): 215-225. (ZHANG Tingting, LI Jiangshan, WANG Ping, et al. Experimental study of stress-strain properties of lead-contaminated soils treated by magnesium phosphate cement[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(S1): 215-225. (in Chinese))
- [4] LI W T, QIN J D, YI Y L. Carbonating MgO for treatment of Manganese-and cadmium-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2021, 263: 128311.
- [5] 李丽华, 余肖婷, 肖衡林, 等. 稻壳灰加筋土力学性能研究[J]. 岩土力学, 2020, 41(7): 2168-2178. (LI Lihua, YU Xiaoting, XIAO Henglin, et al. Mechanical properties of reinforcement about rice husk ash mixed soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, 41(7): 2168-2178. (in Chinese))
- [6] MUHAMMAD A, MUNTOHAR A S. Uses of lime-rice husk ash and plastic fibers as mixtures-material in high-plasticity clayey subgrade: a preliminary study[J]. Semesta Teknika, 2007, 10(2): 145-154.
- [7] GUPTA D, KUMAR A. Performance evaluation of cement-stabilized pond ash-rice husk ash-clay mixture as a highway construction material[J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2017, 9(1): 159-169.
- [8] RAHGOZAR M A, SABERIAN M, LI J. Soil stabilization with non-conventional eco-friendly agricultural waste materials: an experimental study[J]. Transportation Geotechnics, 2018, 14: 52-60.
- [9] SANI J E, YOHANNA P, CHUKWUJAMA I A. Effect of rice husk ash admixed with treated sisal fibre on properties of lateritic soil as a road construction material[J]. Journal of King Saud University-Engineering Sciences, 2020, 32(1): 11-18.
- [10] JONGPRADIST P, HOMTRAGOON W, SUKKARAK R, et al. Efficiency of rice husk ash as cementitious material in high-strength cement-admixed clay[J]. Advances in Civil Engineering, 2018, 2018: 1-11.
- [11] CHEN R F, CONGRESS S S C, CAI G J, et al. Sustainable utilization of biomass waste-rice husk ash as a new solidified material of soil in geotechnical engineering: a review[J]. Construction and Building Materials, 2021, 292: 123219.
- [12] VIEIRA A P, TOLEDO F R D, TAVARES L M, et al. Effect of particle size, porous structure and content of rice husk ash on the hydration process and compressive strength evolution of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2020, 236: 117553.
- [13] YIN C Y, MAHMUD H B, SHAABAN M G. Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using

- cement and rice husk ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(3): 1758-1764.
- [14] OLUWATUYI O E, OJURI O O. Environmental performance of lime-rice husk ash stabilized lateritic soil contaminated with lead or naphthalene[J]. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2017, **35**(6): 2947-2964.
- [15] YANG W F, XUE Y J, WU S P, et al. Performance investigation and environmental application of basic oxygen furnace slag-Rice husk ash based composite cementitious materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, **123**: 493-500.
- [16] ZHOU M, WU S Y, LV Y, et al. Study on the stabilization/solidification of lead-contaminated soil using alkali-activated cementing materials with rich-silicon materials[J]. *Advanced Materials Research*, 2017, **1142**: 291-295.
- [17] 中华人民共和国环境保护部. 国家污染物环境健康风险名录—化学第一分册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009: 209-216. (Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. National Environmental Health Risk List of Pollutants[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009: 209-216. (in Chinese))
- [18] 李丽华, 万畅, 梅利芳, 等. 玻璃纤维水泥土无侧限抗压强度特性研究[J]. 武汉大学学报(工学版), 2018, **51**(3): 252-256. (LI Lihua, WAN Chang, MEI Lifang, et al. Unconfined compression strength characteristics of glass fiber-reinforced cemented clay[J]. *Engineering Journal of Wuhan University*, 2018, **51**(3): 252-256. (in Chinese))
- [19] BASHA E A, HASHIM R, MAHMUD H B, et al. Stabilization of residual soil with rice husk ash and cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2005, **19**(6): 448-453.
- [20] 魏明俐, 杜延军, 张帆. 水泥固化/稳定锌污染土的强度和变形特性试验研究[J]. 岩土力学, 2011, **32**(增刊2): 306-312. (WEI Mingli, DU Yanjun, ZHANG Fan. Fundamental properties of strength and deformation of cement solidified/stabilized zinc contaminated soils[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, **32**(S2): 306-312. (in Chinese))
- [21] VAN TUAN N, YE G, VAN BREUGEL K, et al. Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, **41**(11): 1104-1111.
- [22] 余跃心, 李锦柱, 曹茂柏, 等. 稻壳灰及掺稻壳灰混凝土应用研究进展述评[J]. 混凝土, 2016(6): 57-62. (SHE Yuixin, LI Jinzhu, CAO Maobai, et al. Research of rice husk ash and application of rice husk ash in concrete[J]. *Concrete*, 2016(6): 57-62. (in Chinese))
- [23] 陈蕾, 刘松玉, 杜延军, 等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. 岩土工程学报, 2010, **32**(12): 1898-1903. (CHEN Lei, LIU Songyu, DU Yanjun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2010, **32**(12): 1898-1903. (in Chinese))
- [24] KOGBARA R B, AL-TABBA A, YI Y L, et al. Cement-fly ash stabilisation/solidification of contaminated soil: performance properties and initiation of operating envelopes[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **33**: 64-75.
- [25] 周长林. 水泥固化镉(Cd)污染土工程特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016: 40-43. (ZHOU Changlin. Study on Cement Solidification of Cadmium(Cd) Contaminated Soil Engineering Characteristics[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016: 40-43. (in Chinese))
- [26] US EPA T. EPA method 9100: Saturated hydraulic conductivity, saturated leachate conductivity, and intrinsic permeability[R]. Bristol: U S EPA T, 1986.
- [27] HILLS C D, POLLARD S J T. The influence of interference effects on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement-solidified hazardous waste forms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1997, **52**(2/3): 171-191.
- [28] 危险废弃物鉴别标准浸出毒性鉴别: GB/T5085.3—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007. (Identification Standards for Hazardous Wastes-Identification for Extraction Toxicity: GB/T5085.3—2007[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007. (in Chinese))
- [29] 吴宗道. 钙矾石的显微形貌[J]. 中国建材科技, 1995, **4**(4): 9-14. (WU Zongdao. Micromorphology of ettringite[J]. *China Building Materials Science & Technology*, 1995, **4**(4): 9-14. (in Chinese))
- [30] RODRÍGUEZ DE S G, RODRÍGUEZ V I. A study on blended Portland cements containing residual rice husk ash and limestone filler[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, **166**: 873-888.
- [31] PHUMMIPHAN I, HORPIBULSUK S, RACHAN R, et al. High calcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil and granulated blast furnace slag blends as a pavement base material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **341**: 257-267.
- [32] 周恒宇, 王修山, 胡星星, 等. 地聚合物固化淤泥强度增长影响因素及机制分析[J]. 岩土力学, 2021, **42**(8): 2089-2098. (ZHOU Hengyu, WANG Xiushan, HU Xingxing, et al. Influencing factors and mechanism analysis of strength development of geopolymer stabilized sludge[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2021, **42**(8): 2089-2098. (in Chinese))