

DOI : 10.16285/j.rsm.2016.S1.028

磷酸镁水泥固化铅污染土的应力-应变特性研究

张亭亭, 李江山, 王 平, 李振泽

(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:采用磷酸镁水泥(MPC)对铅污染土进行固化/稳定化处理。基于无侧限抗压强度试验,系统地研究了MPC添加量、养护龄期、水土比和污染土铅含量对固化污染土应力-应变特性的影响规律。结果表明,固化污染土的应力-应变曲线呈现出3个阶段,即压密阶段、弹性阶段和破坏阶段;随着MPC添加量和养护龄期的增加,固化污染土的抗压强度 q_u 增大,变形模量 E_{50} 增大,破坏应变 ε_f 减小;水土比和铅含量对固化土的抗压强度 q_u 和 E_{50} 均存在临界值,分别为0.45和500 mg/kg,低于临界值时,固化土的 q_u 和 E_{50} 随着铅含量和水土比的增加而增加, ε_f 随着 q_u 增加呈幂函数规律减小, E_{50} 随着 q_u 的增加呈线性增加, E_{50} 随着 ε_f 的增加呈幂函数规律减小。

关键词:固化/稳定化;铅污染土;无侧限抗压强度;变形模量;破坏应变

中图分类号: TU 473.1

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 7598 (2016) 增 1 - 0215 - 11

Experimental study of stress-strain properties of lead-contaminated soils treated by magnesium phosphate cement

ZHANG Ting-ting, LI Jiang-shan, WANG Ping, LI Zhen-ze

(State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: Magnesium phosphate cement(MPC) is used to stabilize/solidify lead-contaminated soils. Unconfined compressive strength tests are conducted to investigate the variation of stress-strain properties of MPC treated lead-contaminated soils along with MPC dosage, curing time, water content and lead concentration. The results show that stress-strain curves of lead-contaminated soils can be divided into three stages: compaction stage, elastic stage and destruction stage. The q_u and E_{50} increase significantly with MPC dosage and curing time, while the ε_f change oppositely. There are threshold values for water content and lead concentration in terms of its influence on q_u and E_{50} , where q_u is the threshold value of 0.45 and E_{50} is the threshold value of 500 mg/kg. The q_u and E_{50} increase with the lead concentration and water content before they reach the threshold value. The q_u decreased as power function with the increase of ε_f . E_{50} increase linearly with q_u while decrease monomially with ε_f , where below the critical value.

Keywords: solidification/stabilization(S/S); lead contaminated soil; unconfined compressive strength; deformation modulus; failure strain

1 引 言

随着我国城市化进程和产业结构调整步伐的加快,特别是污染型企业的搬迁和升级改造,已造成大量重金属污染的工业场地遗留在城市地区,土壤受重金属污染后不但影响环境安全和人民身体健

康,其理化、工程特性也会发生变化。Peter等^[1]研究发现,土体被重金属污染后土体的孔隙比和压缩性增大,抗剪强度降低、承载力下降。Vatsala等^[2]研究发现,土体被重金属元素污染后会出现表面粗糙、颗粒变大、裂隙面扩延、颗粒分散、局部空穴等现象,且毒性较大的重金属元素可使土体由硬塑

收稿日期:2015-11-10

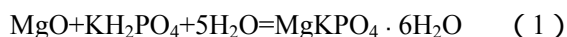
基金项目:国家自然科学基金(No. 51479194);中国科学院学科交叉与合作创新团队项目(No. Y426011C01);武汉市高新技术成果转化及产业化项目(No. 2013060803010403);岩土力学与工程国家重点实验室资助课题(No. Z015003)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51479194), the Cross-disciplinary Collaborative Teams Program for Science, Technology and Innovation, the Chinese Academy of Sciences (Y426011C01), the Wuhan High and New Technology Achievements Transformation and Industrialization Project (2013060803010403) and the State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering funding issues (Z015003).

第一作者简介:张亭亭,男,1990年生,硕士研究生,主要从事污染土多相体作用效应与修复技术方面的研究工作。E-mail: ztt_cersm@163.com

或可塑状态变为软塑状态,甚至变为流塑。Rowe等^[3]研究发现,铅污染土的变形主要是塑性变形,应变随着应力的增大而逐渐增大,直到出现塑性流动。在工程建设中重金属污染土被作为一般土进行处理,导致一些道路、建筑物出现路面、墙体开裂、地基土软化以及建筑物不均匀沉降等问题。20世纪中期南京勘察公司厂房地基土被重金属污染,导致土体性质改变,建筑物结构遭到破坏。20世纪末柳州市某公司生产的硫酸锌废液渗入地基中,导致土体强度降低,地基下沉,最终被迫停产^[4]。这些重金属污染场地在进行二次开发利用时必须进行修复,固化/稳定化法是重金属污染场地常用的修复技术之一,将污染土与水泥等胶结材料混合,通过物理和化学作用减小重金属的浸出特性,从而达到相应的环境要求^[5],处理后的污染土可作为地基、路基及矿山采空区的充填材料,实现污染土的资源化利用。水泥是广泛应用于重金属污染土的固化剂之一^[5-7],采用水泥固化重金属污染土具有操作方便、价格低廉、可处理的化学成分多等特点,且固化后的土壤具有很好的化学和物理长期稳定性、相对好的力学和结构特性^[5]。但是,水泥在处理重度重金属和复合重金属污染场地时固化效果较差^[8]。另外,生产水泥不仅需要消耗大量自然资源,如石灰石、黏土、铁矿粉及石膏等,而且会产生大量粉尘、氮氧化物、CaO₂等污染物^[9],造成环境污染。因此,有必要研发一种经济、环保、高效的新型固化剂或添加剂替代水泥处理与日俱增的重金属污染场地。

以过烧氧化镁(MgO)和磷酸二氢钾(KH₂PO₄)为主要成分的磷酸镁水泥(MPC)具有生产成本低、能耗小、CaO₂排放量少^[10]、固定重金属效果显著等优点,修复后土壤呈弱碱性,便于污染场地的二次开发利用^[11],且MPC具有较高的早期强度和良好的长期稳定性,在混凝土修复、钻孔密封、道路快速修复及处理低含量的核废料和危险废弃物等领域效果显著^[12-15],MgO和KH₂PO₄主要发生以下水化反应^[16]:



生成的镁钾磷酸盐晶体(MgKPO₄·6H₂O)类似于天然的磷酸盐矿物,具有非常好的物理、化学稳定性^[17],且MgKPO₄·6H₂O(MKP)极难溶于水,具有良好的隔离性^[18],可替代水泥处理含有铅、铬、镉等重金属污染土。国内外对MPC固化重金属污染土的研究主要关注重金属固化机制与浸出特性,

Buj等^[13]研究表明MPC在处理放射性元素时以包裹放射性元素为主要固化机制。Singh等^[19]研究表明MPC处理重金属时以生成氢氧化物沉淀为主要固化机制。Wagh等^[20]采用MPC固化/稳定化含1044~2457mg/kg的Pb、Cr和Cd等重金属的污染土,毒性浸出试验表明处理后的固化土重金属浸出浓度在0.03~0.20mg/L。Singh等^[21]采用MPC处理含有360~610mg/L的Pb、Cr和Ni等重金属的污染土,浸出试验表明处理后的固化土重金属浸出浓度为0.01~0.05mg/L。目前对MPC处理重金属污染土工程特性研究鲜有报道,尤其是与工程建设相关的强度及变形特性方面的研究,然而强度及变形特性等是固化后重金属污染土资源化利用的关键参数,开展MPC固化/稳定化重金属污染土的强度及变形特性研究,对于固化/稳定化处理重金属污染土的循环利用,具有重要的工程意义。

为了探明MPC固化/稳定化重金属污染土的强度及变形特性,本次以MPC固化/稳定化后的重金属铅污染土为研究对象,采用无侧限抗压强度试验,系统地研究了MPC添加量、养护龄期、水土比及铅含量对MPC固化土的应力-应变特性、抗压强度 q_u 、破坏应变 ε_f 和变形模量 E_{50} 的影响规律,建立了MPC固化土 E_{50} 和 q_u 间线性变化模型,分别提出了MPC固化土 ε_f 与 q_u 和 E_{50} 间的幂函数模型。本研究成果可为重金属铅污染土固化/稳定化修复及资源化利用提供关键的理论和参数支持。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 土壤

试验用的土壤取自武汉市某地铁开挖处,属于粉质黏土。试验前将土在105℃下烘干24h至恒重,粉碎过2mm筛并取筛下土备用,土壤主要物理力学性质指标见表1,土壤物理力学试验方法依据土工试验方法标准^[22]。击实试验采用轻型击实法,击实曲线如图1所示。

2.1.2 MPC制备

MPC由磨细的过烧MgO与KH₂PO₄按照质量比1:1混合均匀后获得^[23]。试验所用的过烧MgO由辽宁省海城市东旭耐火材料有限公司提供,烧结温度为1400℃,活性MgO含量大于95%。将过烧MgO颗粒在60℃下烘干24h后磨细,过200目筛备用。分析纯KH₂PO₄由国药集团化学试剂有限公司生产,使用前先在60℃下烘干24h后磨细。

表 1 试验土壤的物理性质指标
Table 1 Physical properties of tested clay

含水率 /%	密度 (g/cm ³)	土粒相 对密度	孔隙比	液限 /%	塑限 /%	最优含水率 /%	粒径分布/%			最大干密度 (g/cm ³)
							砂粒	粉粒	黏粒	
20.78	1.89	2.72	0.74	41.6	21.8	19.5	3.45	62.27	34.28	1.72

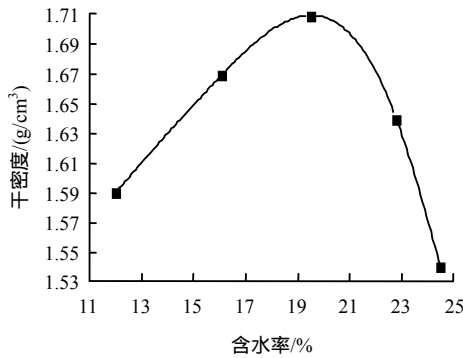


图 1 试验土壤的击实曲线
Fig.1 Compaction curve of tested clay

2.1.3 Pb 污染土壤配制

将土壤烘干，粉碎过 2 mm 筛，取筛下的土壤备用，往土壤中添加 Pb(NO₃)₂ 至土壤中铅含量为 5 000 mg/kg (干重比)，用同样的方法分别配制含量为 0、500、1 000、10 000 mg/kg 的铅污染土，即铅离子的含量分别为干土质量的 0、0.05%、0.1%、0.5%、1%，其中，500 mg/kg 为我国土壤环境质量三级标准值 (Pb 500 mg/kg)，5 000 mg/kg 为我国工业污染场地铅污染典型含量值^[24-28]，选择 Pb(NO₃)₂ 作为污染介质是因为 Pb(NO₃)₂ 具有较高溶解度 (较强的阳离子活动性)，且硝酸根具有惰性，对水化反应干扰很小^[29]。再向污染土壤中添加蒸馏水使土壤含水率为 20%，拌合均匀后密封，于标准养护条件下 (20±2)、湿度为 95%) 焖土 10 d，使 Pb(NO₃)₂ 与土壤反应充分。

2.1.4 试样制备

将配好铅污染土、MPC 固化剂、蒸馏水充分搅拌均匀。MPC 固化剂添加量依次为干土质量的 30% (C30)、40% (C40)、50% (C50)、60% (C60)、70% (C70)，采用 5 L 行星式搅拌机对混合物进行搅拌 (10±0.1) min，向其中加蒸馏水，使液固比 (质量比，水：(固化剂+污染土)) 分别为 40% (W40)、45% (W45)、50% (W50)、55% (W55)、60% (W60)，形成泥浆。将泥浆分 3 层倒入直径和高度分别为 39.1 mm、80 mm 的圆柱体磨具中，采用振动台对每层固化泥浆进化振实，振动台频率和振幅分别为 48 Hz 和 0.5 mm。将试样密封后在标准养护条件下 (温度 (20±2)，湿度 >90%) 养护 1 d，然后脱模，将试样密封后在标准养护条件下 (温度 (20±2)，湿度大于 90%)

分别养护 3、7、15、28、56 d。

2.2 试验方法

MPC 固化土的无侧限抗压强度试验采用济南市中正试验机制造有限公司生产的 WDW-20 型万能试验机，试验过程中的压缩速率控制在 2 mm/min。每个试验重复 3 次，试验结果取平均值。

3 试验结果与分析

3.1 MPC 添加量的影响

(1) 不同 MPC 添加量固化土的应力-应变曲线

不同 MPC 添加量固化土的应力-应变曲线变化规律如图 2 所示。试样养护龄期为 7 d，水土比为 0.5，铅含量为 5 000 mg/kg。从图中可以看出，应力-应变曲线大致分为 3 个阶段：第一阶段为压密阶段，应力-应变曲线呈上凹型，主要原因是固化土中的孔隙较多，在压力的作用下孔隙发生闭合，固化体变形较大；第二阶段为弹性变形阶段，应力-应变曲线近似为直线，应力随应变近似线性增大并达到峰值，主要原因是固化土孔隙减小，固化土逐渐成为密实的结构体；第三阶段为试样破坏阶段，应力-应变曲线出现陡降，固化土明显的表现出应力减小 (软化) 现象，主要原因是应力超过固化土的屈服应力，固化土发生破坏。比较不同 MPC 添加量固化土应力-应变曲线发现，随着 MPC 添加量的增大，应力-应变曲线下降段越陡峭，第一阶段与第二阶段之间的拐点越显著，即固化土的脆性增大，塑性减小。陈蕾等^[6]研究发现，水泥固化铅污

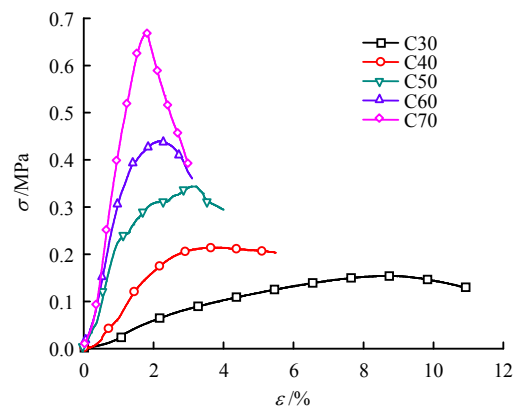


图 2 不同 MPC 添加量固化土的应力-应变曲线
Fig.2 Stress-strain curves of MPC treated lead contaminated soils at different addition amounts

染土的应力-应变曲线分为压密阶段、弹性变形阶段和试样破坏阶段3个阶段,可见水泥固化体与 MPC 固化体具有相似的应力-应变特性变化规律。

(2) 不同 MPC 添加量固化土的破坏应变与抗压强度

破坏应变 ε_f 为应力-应变关系曲线上与极限抗压强度对应的应变值,是衡量材料脆性或韧性的一个重要指标。不同 MPC 添加量固化土的破坏应变 ε_f 与抗压强度 q_u 变化规律如图 3 所示。从图中可以看出, q_u 随着 MPC 添加量的增加而增加, ε_f 随着 MPC 添加量的增加而减小。查甫生等^[30]研究水泥固化铅污染土发现,随着水泥掺量的增加,固化土强度增大,破坏应变减小,与 MPC 固化铅污染土强度随着添加量的变化规律相似。图 3 中,随着 MPC 添加量从 30% 增加到 70%, q_u 从 0.15 MPa 增加到 0.67 MPa, 而 ε_f 从 8.4% 减少到 1.8%。 q_u 增大的主要原因是随着 MPC 添加量的增大, MPC 与污染土之间的物理化学反应越剧烈, MPC 的水解和水化反应、硬凝反应、MPC 和污染土之间的离子交换和团粒化等作用加强,生成水化产物 MKP 增多,减小了固化体的孔隙比, MPC 的添加量越大,固化体的孔隙比越小,提高了固化体的强度,同时 MPC 水化减小了土样的含水率,有利于土样的固结,提高了固化体的强度,进一步提高了固化效果^[31-32],故随着 MPC 添加量的增大,固化土 q_u 增大, ε_f 减小,固化土的塑性减小脆性增大。

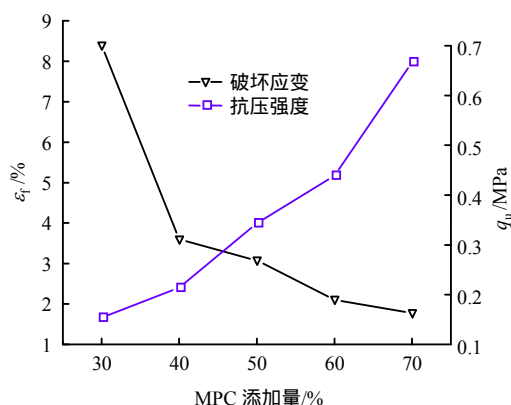


图 3 不同 MPC 添加量固化土破坏应变与抗压强度的关系
Fig.3 Failure strain and unconfined compressive strength of MPC treated lead contaminated soils changing with addition amount

(3) 变形模量 E_{50} 与 MPC 添加量的关系

变形模量是无侧限条件下压应力与相应压缩应变的比值,反映材料抵抗弹塑性变形的能力。由于 MPC 固化土材料为非线性变形,变形模量不是

一个常数,通常用变形模量 E_{50} (峰值应力的 50% 所对应的割线模量,也称变形系数)来表征材料的变形特性。

不同 MPC 添加量固化土 E_{50} 变化规律如图 4 所示。随着 MPC 添加量的增加, E_{50} 呈显著增大趋势。MPC 添加量从 30% 增加到 70% 时,固化土 E_{50} 从 2.89 MPa 增加到 40.78 MPa,分析其原因是:随着 MPC 添加量的增大, MPC 产生的大量的 MKP,提高了污染土颗粒之间的黏聚力,同时 MKP 填充了土颗粒间的孔隙,使固化土成为密实的结构体,提高了固化土抵抗变形的能力,故随着 MPC 添加量的增大, E_{50} 呈显著非线性增大趋势。

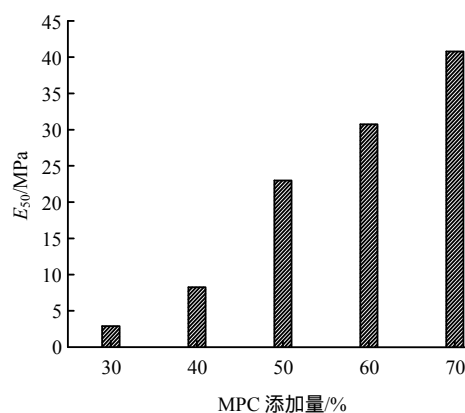


图 4 E_{50} 与 MPC 添加量的关系
Fig.4 Relationships between E_{50} and MPC addition

3.2 养护龄期的影响

(1) 不同养护龄期固化土的应力-应变曲线

不同养护龄期固化土应力-应变曲线变化规律如图 5 所示。试样 MPC 添加量为 50%, 水土比为 0.5, 铅含量为 5 000 mg/kg。从图中可以看出,不同养护龄期固化土应力-应变全过程也可分为 3 个阶段,即压密阶段、弹性变形阶段和试样破坏阶段。随着龄期的增长,应力-应变曲线的峰值呈增大趋势,应力-应变曲线的线性上升阶段和应力陡降阶段的变化越显著,且应力-应变曲线的变化主要集中在养护龄期 (< 7 d),在养护龄期 (> 7 d) 变化不明显,破坏应变 ε_f 呈逐渐减小的趋势。

(2) 养护龄期对固化土的破坏应变与强度的影响

不同养护龄期固化土的破坏应变 ε_f 与强度 q_u 变化规律如图 6 所示。随着养护龄期的增加, q_u 呈增大趋势, ε_f 呈减小趋势。高宜涛等^[33]研究发现,水泥固化铅污染土强度随着龄期的增加而增加,前期强度增加较快,后期增加速度放缓。这与 MPC 固化铅污染土强度随着龄期的变化规律是相似的,但与水泥固化土相比 MPC 固化土后期强度增加缓慢,

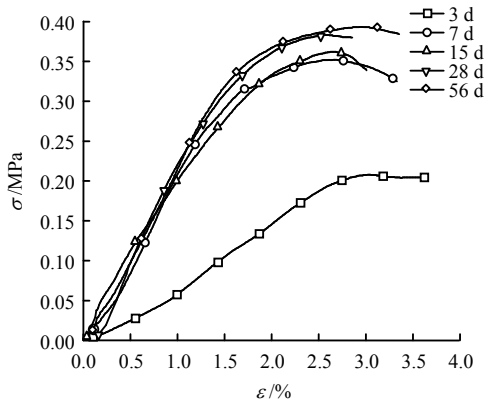


图 5 不同养护龄期固化土应力-应变曲线
Fig.5 Stress-strain curves of MPC treated lead contaminated soils at different curing time

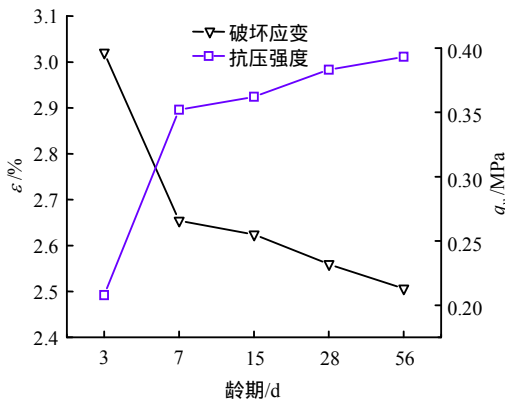


图 6 不同养护龄期固化土破坏应变与强度的关系
Fig.6 Failure strain and unconfined compressive strength of MPC treated lead contaminated soils changing with curing time

说明 MPC 固化土具有良好的早强性和快硬性。从图中可以看出，较短的养护龄期 (< 7 d) 时， q_u 显著增加， ε_f 明显减小；养护龄期从 3~7 d 时， q_u 从 0.21 MPa 增加到 0.35 MPa， ε_f 从 3.02% 减小到 2.65%；在较长养护龄期时 (> 7 d)， q_u 缓慢增大， ε_f 略微减小，在 56 d 养护龄期 q_u 达到最大值， ε_f 达到最小值。养护龄期从 7 d 增加到 56 d 时， q_u 从 0.35 MPa 增加到 0.39 MPa， ε_f 从 2.65% 减小到 2.51%。究其原因是 MPC 的水化和水解反应是在具有一定活性的介质土中进行的，MPC 和污染土颗粒之间的离子交换、团粒化作用及水化产物 MKP 硬凝和硬化反应需要一个过程^[34]。在较短的养护龄期内 (< 7 d)，由于 MPC 没有充分发生反应，生成的 MKP 相对较少，土颗粒之间黏结性较差，大部分土颗粒和土粒团仍以颗粒接触为主，且未反应的 MPC 颗粒也会降低土颗粒间的黏聚力^[30, 35]，故在 3 d 养护龄期时， q_u 较小， ε_f 较大。随着养护龄期的增加，MPC 水解和水化反应不断进行，产生了较多

的 MKP，MKP 将相邻土颗粒连接起来，使土粒团粒化，粒间的 MKP 将相邻的土颗粒相互连接，形成网格状结构，土颗粒之间的黏结力逐渐增大^[31]，故养护龄期从 3 d 增加到 7 d 时， q_u 增加显著， ε_f 明显减小。在较长的养护龄期内 (> 7 d)，由于 MPC 的水解和水化反应逐渐减缓直至停止，MKP 和土颗粒之间的结构趋于稳定，故 q_u 呈缓慢增大趋势， ε_f 的变化规律与 q_u 相反。

(3) 变形模量 E_{50} 与养护龄期的关系

不同养护龄期固化土 E_{50} 变化规律如图 7 所示。 E_{50} 随着养护龄期的增加而增加，且 E_{50} 在养护龄期 (< 7 d) 增加显著，在养护龄期 (> 7 d) 增加有限。养护龄期从 3 d 增到 7 d 时， E_{50} 从 6.97 MPa 增加到 20.71 MPa， E_{50} 显著增加；养护龄期从 7 d 增加到 56 d， E_{50} 从 20.71 MPa 增加到 22.30 MPa， E_{50} 增加有限。分析其原因是养护龄期 < 7 d 时，由于 MPC 没有充分发生反应，产生的 MKP 较少，固化土内的孔隙较大，黏结性较差，抵抗变形的能力较小，故此时 E_{50} 较小。随着养护龄期的增加，MPC 反应不断进行，产生了较多的 MKP，充填在污染土颗粒之间，提高了土颗粒间黏聚力，减小了土颗粒间的孔隙，提高了固化土的抵抗变形的能力，但后期 MPC 水解和水化反应逐渐停止，生成水化产物 MKP 产量增长慢，故 E_{50} 增加缓慢。

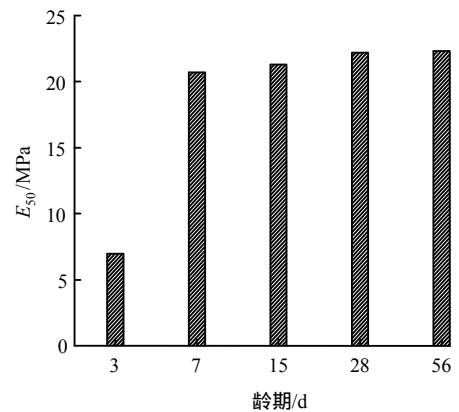


图 7 不同养护龄期固化土 E_{50}
Fig.7 E_{50} of solidified soil with curing times

3.3 水土比的影响

(1) 不同水土比固化土的应力-应变曲线

不同水土比固化土的应力-应变曲线变化规律如图 8 所示。试样 MPC 添加量为 50%，养护龄期为 7 d，铅含量为 5 000 mg/kg。从图中可以看出，不同水土比固化土的应力-应变曲线也可分为 3 个阶段，即压密阶段、弹性变形阶段和试样破坏阶段。当水土比不超过 0.5 时，应力-应变曲线变化规律相

似，应力随应变增加显著，固化土应力达到最大值时很快发生破坏；当水土比超过 0.5 时，应力随应变增加缓慢，固化土表现出延性，破坏形式为塑性破坏。

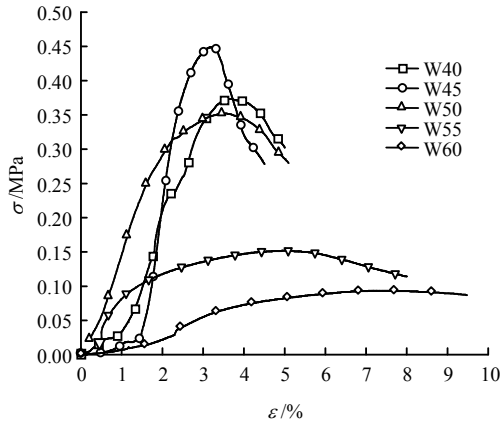


图 8 不同水土比固化土的应力-应变曲线
Fig.8 Stress-strain curves of MPC treated lead contaminated soils at different water content

(2) 水土比与破坏应变、抗压强度的关系

不同水土比含铅 MPC 固化土抗压强度 q_u 和破坏应变 ϵ_f 变化规律如图 9 所示。当水土比从 0.4 增加到 0.45, q_u 从 0.37 MPa 增加到 0.45 MPa, q_u 增大, ϵ_f 从 3.58% 减少到 3.21%, ϵ_f 减小；水土比从 0.45 增加到 0.6, q_u 从 0.45 MPa 减小到 0.09 MPa; ϵ_f 从 3.21% 增加到 7.12%, q_u 显著减小, ϵ_f 明显增大。原因是水土比对固化土的影响存在临界值, MPC 的水解和水化反应是在水作用下发生的, 水土比影响 MPC 水化反应的速度和 MKP 的质量, 当水土比不超过 0.45 时, 此时含水率较低, MPC 的水化反应不够充分, 生成的 MKP 相对较少, 但 MKP 的产量随水土比的增加而较快增加, 随着水土比增加, MPC 的水化反应加强, 生成大量的 MKP, MKP 与土颗粒团粒化作用加强, 提高了固化效果, 故 q_u 显著增加。当水土比继续增大, 一部分水与 MPC 充分发生水化反应, 另一部分多余的水填充了固化土中的空隙, 附着在土颗粒或团粒表面, 导致土颗粒或团粒表面的水膜增厚而产生解离作用, 使土颗粒间的黏聚力降低, 不利于土颗粒的凝聚固结, 且多余的水会导致 MPC 有效成分流失, 很难形成稳定、均匀的固化土, 导致 q_u 降低, 延性增强, ϵ_f 增大, 从而影响加固效果^[36-37]。故水土比对 MPC 水化反应的影响存在“临界值”, 本文中临界值为 45%, 即 0.45。不同水土比含铅 MPC 固化土抗压强度 q_u 和破坏应变 ϵ_f 变化规律与贾坚^[36]、朱龙芬等^[37]有关含水率对水泥土(不含铅)的影响规律是类似的,

但随着水土比的增加, MPC 固化土强度降低更明显, 说明超过临界值时, 水土比对 MPC 固化土的影响要大于水泥固化土。因此在 MPC 工程应用中, 要着重考虑水土比的影响。

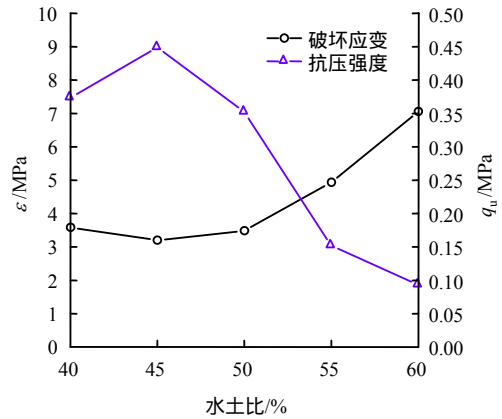


图 9 不同水土比固化土强度和破坏应变
Fig.9 Failure strain and unconfined compressive strength of MPC treated lead contaminated soils at different water content

(3) 水土比与 E_{50} 的关系

不同水土比固化土的 E_{50} 的变化规律如图 10 所示。当水土比小于 45% 时, E_{50} 明显增加；当水土比超过 45% 时, E_{50} 明显减小。这是因为随着水土比的增大, MPC 水解和水化反应加快, 增大了土颗粒间的黏结力, 降低了固化土的孔隙, 提高了固化土抵抗变形的能力, 故 E_{50} 呈增大的趋势；当含水率进一步增大固化土内出现多余水, 使固化土弱化, 延性增强, 降低了固化土抵抗变形的能力, 故 E_{50} 呈减小的趋势。只有当水土比适中时, 既保证 MPC 水化硬化充分, 又避免自由 MPC 颗粒和游离水分子的存在, 固化效果最好^[35]。水土比对 E_{50} 的影响规律, 进一步证明了水土比对 MPC 水化反应存在“临界值”, 即为 0.45。

3.4 污染土铅含量的影响

(1) 不同铅含量固化土的应力-应变曲线

不同铅含量固化土的应力-应变曲线变化规律如图 11 所示。试样 MPC 添加量为 50%, 养护龄期为 7 d, 水土为 0.45。从图中可以看出, 不同铅含量固化土的应力-应变曲线也可分为 3 个阶段, 即压密阶段、弹性变形阶段和试样破坏阶段。固化土的应力-应变特性与铅含量有关, 当铅含量不超过 0.1% 时, 应力随应变有明显增长趋势, 随着铅含量的增大, 应力-应变曲线下降段越陡, 第一、二阶段之间的拐点越显著, 固化土达到极限强度后很快出现脆性破坏；当铅含量超过 0.1% 时, 应力随应变增

长缓慢,应力-应变曲线峰值不明显^[6],固化土达到极限强度后,出现塑性破坏,这与 Terashi 等^[38]、汤怡新等^[39]关于常规水泥土(不含铅)的应力-应变研究结果是类似的。

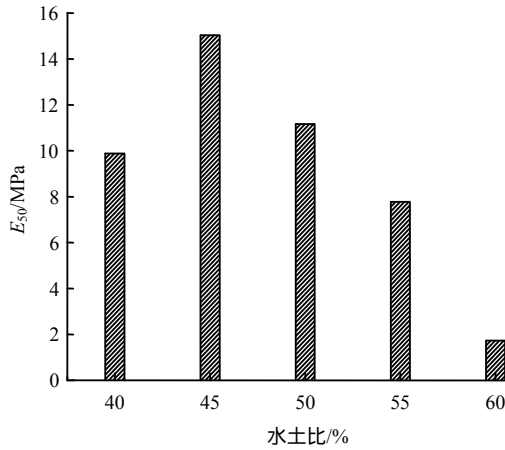


图10 E₅₀与水土比的关系
Fig.10 Relationships between E₅₀ and water content

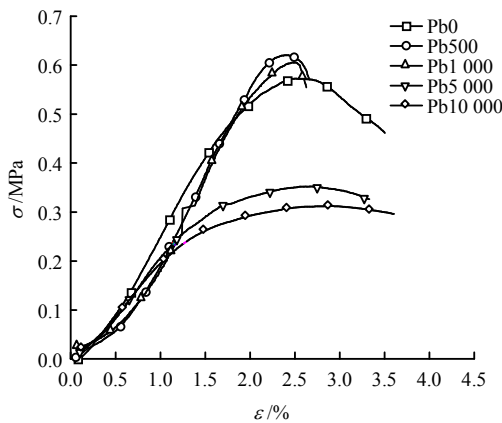


图11 不同铅含量固化土的应力-应变曲线
Fig.11 Stress-strain curves of MPC treated lead contaminated soils at different lead content

(2) 重金属含量与破坏应变、抗压强度的关系

不同铅含量的固化土破坏应变 ϵ_f 与抗压强度 q_u 的变化规律如图 12 所示。铅含量从 0 增加到 0.05%, q_u 从 0.57 MPa 增加到 0.62 MPa, q_u 增加有限, 而 ϵ_f 从 2.58% 减小到 2.38%, ϵ_f 略微减小; 当铅含量从 0.05% 增加到 1% 时, q_u 从 0.62 MPa 减小到 0.31 MPa, q_u 显著减小, ϵ_f 从 2.38% 增加到 2.94%。分析其原因是 Pb 对 MPC 的水化反应过程影响存在临界值, 当 Pb 含量较低时(小于 0.05%), 同不含铅的固化土相比, q_u 略有提高, 说明在该铅含量范围内, Pb 一定程度上对 MPC 水化有促进作用; 在较高含量时(大于 0.05%), q_u 显著降低, 说明在该铅含量范围内, Pb 阻碍或延迟了 MPC 的水化作用。不同的

Pb 含量表现出对 MPC 固化土强度不同的促进或阻碍作用, 这可能与 Pb 在 MPC 固化土中的存在形式有关。Pb 可通过物理包裹、物理吸附和化学吸附等方式固化进水化后的 MKP 基质材料中, 随着铅含量的增加, Pb 根据一定的优先次序选择以上一种或多种方式被固化, 不同的固化形式在微观上改变了 MKP 基质材料的化学组成和结构特性, 从而在宏观上表现出力学特性的差异。当铅含量较低时, 孔隙水中的 Pb 容易在 MPC 提供的碱性环境下生成具有一定的胶结作用的无定形胶状沉淀—氧化铅水合物, 从而具有较高的强度, 而 Pb 含量较高时, 部分 Pb 与孔隙水中的 OH^- 反应生成亚铅酸根 $[Pb(OH)_4]^{2-}$, 固化土的胶结作用减弱, q_u 降低^[40]。MKP 和重金属间不同的作用形式将影响固化土微观结构, 在宏观上表现出力学特性的差异。Lieber 等^[41]所得结果同样证明了重金属对 MPC 水化反应存在“临界值”, 本文中铅对 MPC 水化反应的临界值为 0.05%, 即 500 mg/kg。陈蕾等^[6]研究水泥固化铅污染土发现铅含量对水泥固化土存在临界值, 当 Pb 小于该临界值时, Pb 对水泥水化有促进作用, 强度增加。虽然 Pb 水泥和 MPC 的水化均存在临界值, 但超过临界值时, 与水泥相比, Pb 对 MPC 水化阻滞程度较弱, 表明 MPC 处理重金属污染土时在强度方面优于水泥固化土。

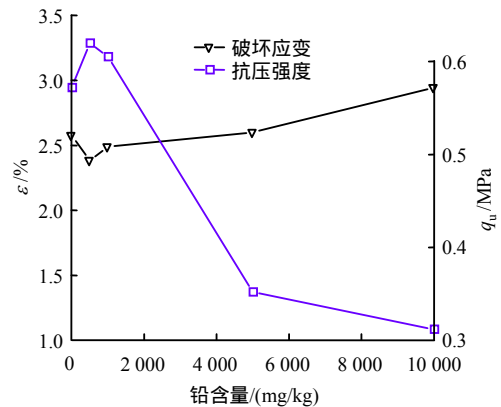


图12 不同铅含量的固化土破坏应变与强度的关系
Fig.12 Failure strain and unconfined compressive strength of MPC treated lead contaminated soils changing with lead content

(3) 铅含量与E₅₀的关系

不同铅含量固化土 E₅₀ 的变化规律如图 13 所示。当 Pb²⁺ 含量不超过 0.05% 时, E₅₀ 明显增大, 铅含量从 0 增加到 0.05% 时, E₅₀ 从 23.4 MPa 增加到 25.7 MPa; 当 Pb²⁺ 含量超过 0.05% 时, E₅₀ 显著减小, 铅含量从 0.05% 增加到 1%, E₅₀ 从 25.7 MPa 减小到

19.3 MPa。分析其原因是当 Pb^{2+} 含量低于 0.05% 时, Pb^{2+} 可促进 MPC 的水化作用, 提高污染土颗粒间的黏聚力, 降低了土颗粒间的孔隙, 提高固化效果, 使固化土抵抗变形的能力增大, 故 E_{50} 增大; 当 Pb^{2+} 含量大于 0.05% 时, Pb^{2+} 可阻碍 MPC 的水化作用, 降低了土颗粒间的黏聚力, 使固化土抵抗变形的能力降低, 故 E_{50} 呈非线性减小。 Pb^{2+} 含量对 E_{50} 的影响规律, 进一步证明了 Pb^{2+} 含量对 MPC 水化反应存在“临界值”。

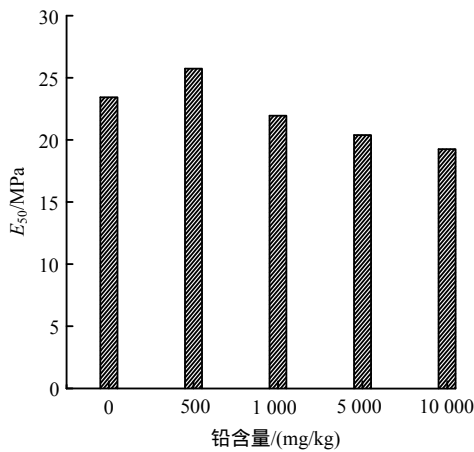


图13 不同铅含量与固化土 E_{50} 的关系

Fig.13 Relationships between E_{50} and different lead content

4 讨论

4.1 抗压强度和破坏应变的关系

图 14 为不同 MPC 掺量、不同养护龄期、不同水土比及不同铅含量固化土抗压强度 q_u 与破坏应变 ε_f 的关系。随着 q_u 的增大, ε_f 呈明显减小的趋势, q_u 与 ε_f 的关系可用公式:

$$\varepsilon_f = 1.47q_u^{-0.96} \quad (1)$$

拟合, 相关系数 $R^2 = 0.72$, 与汤怡新等^[39]有关水泥土的研究结果一致。 ε_f 的变化范围为 1.7% ~ 8.4%, 当 q_u 超过 0.45 MPa 时, ε_f 均小于 2.0%, 此时, 在工程中主要考虑固化土的强度问题; 当 q_u 大于 0.35 MPa 时, ε_f 均在 2.7% 以上, 此时在施工中须考虑变形的影响。对于固化土的变形一般都在 2% 以下, 可以满足一般填筑用土的变形要求。在 MPC 固化铅污染土资源化利用时, 根据此经验公式估算某一强度对应的应变值, 具有一定的工程应用价值。

4.2 E_{50} 与抗压强度的关系

图 15 为不同 MPC 掺量、不同养护龄期、不同水土比及不同铅含量固化土的变形模量 E_{50} 与抗压强度 q_u 的关系。随着的 q_u 增大, E_{50} 呈明显线性关

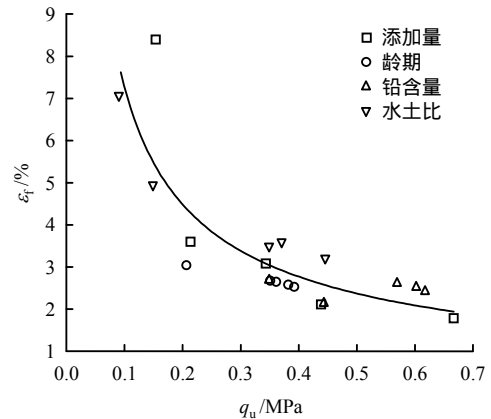


图14 抗压强度 q_u 与破坏应变 ε_f 的关系

Fig.14 Relationship between unconfined compressive strength and failure strain

系增大趋势。可用公式:

$$E_{50} = 50.4q_u + 1.0 \quad (2)$$

拟合 q_u 与 E_{50} 的关系, 相关系数 $R^2 = 0.66$, 与陈蕾等^[5]研究水泥固化铅污染土得到 $E_{50} = 57q_u$ 的研究结果是相符的。根据此公式估算固化土在某一强度对应的变形模量, 可为分析 MPC 固化铅污染土抗弹塑性变形的能力及资源化利用提供相应的参数指导。

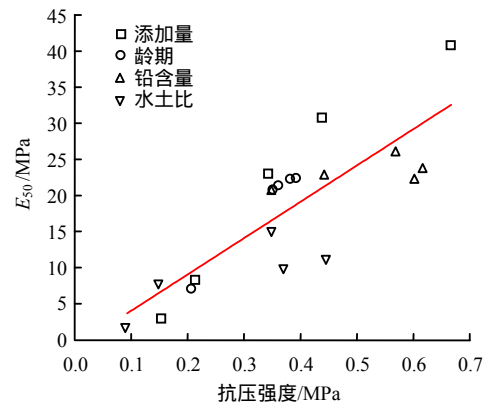


图15 E_{50} 与抗压强度 q_u 的关系

Fig.15 Relationship between E_{50} and unconfined compressive strength

4.3 E_{50} 与破坏应变 ε_f 的关系

不同 MPC 掺量、不同养护龄期、不同水土比及不同铅含量固化土的变形模量 E_{50} 与破坏应变 ε_f 的关系如图 16 所示。随着 ε_f 增大, E_{50} 大致呈指数规律减小, E_{50} 与 ε_f 的关系可用公式

$$E_{50} = 108\varepsilon_f^{-1.8} \quad (3)$$

拟合, 相关系数 $R^2 = 0.86$ 。 E_{50} 的变化范围为 1.7 ~ 40.8 MPa, 当 ε_f 超过 2.7% 时, E_{50} 均小于 20 MPa,

此时，在工程中主要考虑固化土的抵抗变形能力。当 $\varepsilon_f < 2\%$ 时， E_{50} 均大于 20 MPa，此时在施工中须考虑变形的影响。在 MPC 固化铅污染土用做路基、地基充填材料时，根据公式 $E_{50} = 108\varepsilon_f^{-1.8}$ 估算某一应变值对应的变形模量，可为合理利用 MPC 固化铅污染土提供相应参数指导，具有很好的工程应用价值。

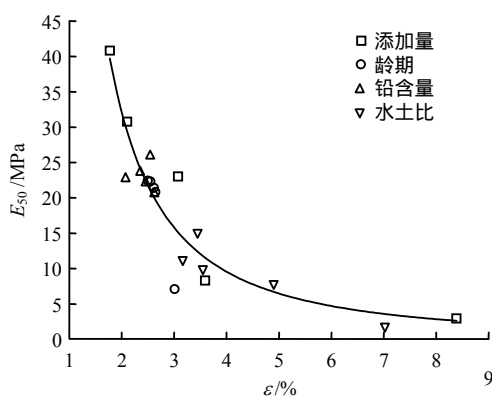


图16 E_{50} 与破坏应变 ε_f 的关系

Fig.16 Relationship between E_{50} and failure strain

5 结论

(1) MPC 添加量、养护龄期、水土比及铅含量对含铅的 MPC 固化土应力-应变曲线影响特性不同，但应力-应变曲线都可以分为 3 个阶段，即压实阶段，弹性变形阶段和破坏阶段。抗压强度 q_u 和变形模量 E_{50} 随着 MPC 添加量的增加而增大。

(2) 随着养护龄期的增加，固化土应力-应变特性变化显著，应力-应变曲线峰值呈明显增大的趋势；抗压强度 q_u 和变形模量 E_{50} 逐渐增大，破坏应变 ε_f 逐渐减小，且变化主要集中在前期（养护龄期 < 7 d），后期（养护龄期内 > 7 d）变化不明显。

(3) 水土比对 MPC 固化土影响存在“临界值”即，为 0.45。当水土比小于 0.45，固化土抗压强度 q_u 和变形模量 E_{50} 随着水土比的增加而增加，破坏应变 ε_f 呈减小趋势；当水土比大于 0.45，随着水土比的增加，抗压强度 q_u 和变形模量 E_{50} 降低。

(4) Pb 含量对 MPC 固化土的影响存在“临界值”，即为 500 mg/kg。铅含量小于 0.05% 时，抗压强度 q_u 和变形模量 E_{50} 随着铅含量的增加而增加；铅含量大于 0.05% 时，抗压强度 q_u 和变形模量 E_{50} 降低，低含量的 Pb 可在一定程度上促进 MPC 水化反应；高含量的 Pb 对 MPC 水化反应有阻滞作用。

(5) MPC 固化土的变形模量 E_{50} 与抗压强度 q_u 存在线性关系，可用式 (2) 表示。破坏应变 ε_f 随着

抗压强度 q_u 的增加大致呈幂函数规律减小，可用式 (1) 表示。变形模量 E_{50} 随着破坏应变 ε_f 的增加大致呈幂函数规律减小，可用式 (3) 表示。

参考文献

- [1] PETER P, JOHN A, GEORGE M, et al. Effect of dilution and contaminants on sand grouted with colloidal silica[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, ASCE*, 1999, 125(6): 461 - 469.
- [2] VATSALA A, NOVA R, S MURTHY B R. Elastoplastic model for cemented soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2001, 127(8): 679 - 687.
- [3] ROWE R K, SHANG J Q, XIE Y. Complex permittivity measurement system for detecting soil contamination[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2001, 38: 498 - 506.
- [4] 蓝俊康. 柳州市红黏土对 Zn^{2+} 的吸附平衡实验[J]. 桂林工学院学报, 1995, 15(3): 265 - 267.
LAN Jun-kang. An equilibrium adsorption experiment of Zn^{2+} Cation by red clay in Liuzhou city[J]. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 1995, 15(3): 265 - 267.
- [5] 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 Song-yu, DU Yan-jun, et al. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2010, 32(12): 1898 - 1903.
- [6] 陈蕾, 杜延军, 刘松玉, 等. 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(3): 715 - 721.
CHEN Lei, LIU Song-yu, DU Yan-jun, et al. Experimental study of stress-strain properties of cement treated lead-contaminated soils[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, 32(3): 715 - 721.
- [7] XUE Q, LI J S, LIU, L. Effect of Compaction Degree on Solidification Characteristics of Pb-Contaminated Soil Treated by Cement[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2013, 42(8): 1126 - 1132.
- [8] DU Y J, WEI M L, REDDY K R. Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J]. *Journal Hazardous Materials*, 2014, 271: 131 - 140.
- [9] SCRIVENER K L, KIRKPATRICK, R J. Innovation in

- use and research on cementitious material[J]. **Cement and Concrete Research**, 2008, 38(2): 128 - 136.
- [10] JUENGER M C, WINNEFELD F, PROVIS J L. Advances in alternative cementitious binders[J]. **Cement and Concrete Research**, 2011, 41(12): 1232 - 1243.
- [11] 魏明俐, 杜延军, 刘松玉, 等. 磷矿粉稳定铅污染土的溶出特性研究[J]. **岩土工程学报**, 2014, 36(4): 768 - 774.
- WEI Ming-li, DU Yan-jun, LIU Song-yu, et al. Leaching characteristics of lead contaminated clay stabilized by phosphate rock[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2014, 36(4): 768 - 774.
- [12] WAGH A S, Chemically bonded phosphate ceramics[C]// 21st Century Materials with Diverse Applications, London: Elsevier Science, 2004.
- [13] BUJ I, TORRAS J, ROVIRA M. Evaluation of nickel release from wastes treated by stabilization/solidification(S/S) techniques using a semidynamic leaching test in view of landfill disposal[C]//Proceedings of the 9th International FZK/TNO Conference. Bordeaux, France: [s.n.], 2005: 2006 - 2014.
- [14] YANG Q, WU X. Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete[J]. **Cement and Concrete Research**, 1999, 9: 389 - 396.
- [15] DING Z, LI Z. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement[J]. **Cement and Concrete Composites**, 2005, 27: 11 - 18.
- [16] WAGH A S. Chemically bonded phosphate ceramics-twenty-first century materials with diverse applications[M]. Oxford: Elsevier Limited, 2004.
- [17] MCCARTHY G, WHITE W, SMITH D. Mineral models for crystalline hosts for radionuclides in radioactive waste disposal[M]. New York: Pergamon Press, 1982.
- [18] NRIAGU J, MOORE P. Phosphate minerals[M]. New York: Springer Verlag, 1978.
- [19] SINGH D, MANDALIKA V R, PARULEKAR S J. Magnesium potassium phosphate ceramic for Tc-99 immobilization[J]. **Journal of Nuclear Materials**, 2006, 348(3): 272 - 282.
- [20] WAGH A S, JEONG S Y, SINGH D. Stabilization of contaminated soil and wastewater with chemically bonded phosphate ceramics[C]//Waste Management '97. Tucson, AZ: [s.n.], 1997: 1 - 10.
- [21] SINGH D. Modified phosphate ceramics for stabilization and solidification of salt mixed wastes[R]. U.S.A.: Argonne National Laboratory, 1998.
- [22] 南京水利科学研究所. GB T50123-1999 土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
- Nanjing Hydraulic Research Institute. GB T50123-1999 Standard for soil test method[S]. Beijing: China Planning Press, 1999.
- [23] BUJ I, TORRAS J, ROVIRA M. Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 170: 345 - 350.
- [24] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. **环境科学**, 2011, 32(3): 784 - 794.
- LIAO Xiao-yong, CHONG Zhong-yi, YAN Xiu-lan. Urban industrial contaminated sites: A new issue in the field of environmental remediation in China[J]. **Environmental Science**, 2011, 32(3): 784 - 794.
- [25] 朱岗辉, 孙璐, 廖晓勇. 郴州工业场地重金属和 PAHS 复合污染特征及风险评价[J]. **地理研究**, 2012, 31(5): 831 - 838.
- ZHU Gang-hui, SUN Lu, LIAO Xiao-yong. Combined pollution of Heavy metals and PAHS and its risk assessment in industrial sites of Chenzhou city[J]. **Geographical Research**, 2012, 31(5): 831 - 838.
- [26] 龚惠红, 邓泓, 邓丹. 城市工业遗留地土壤重金属污染及修复研究[J]. **城市环境与城市生态**, 2008, 21(2): 30 - 33.
- GONG Hui-hong, DENG Hong, DENG Dan. Metal contamination and remedy of urban soils in typical industrial area[J]. **Urbanenvironment & Urbanecology**, 2008, 21(2): 30 - 33.
- [27] 王磊. 工业城市污染土壤评估技术应用研究[J]. **污染防治技术**, 2008, 21(1): 26 - 28.
- WANG Lei. Application study on evaluation technology of industrial city contaminated soils[J]. **Pollution Control Technology**, 2008, 21(1): 26 - 28.
- [28] DU Y J, JIANG N J, SHEN S L. Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2012, 225: 195 - 201.
- [29] BOARDMAN D J. Lime stabilization: clay-metallime in teractions[D]. Leice Stershire, UK: Loughboroug University, 1999.

- [30] 查甫生, 刘晶晶, 崔可锐. 水泥固化稳定重金属污染土的工程性质试验研究[J]. 工业建筑, 2012, 42(11): 74 - 78.
ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, CUI Ke-rui. Engineering properties of solidified and stabilized heavy metal contaminated soils with cement[J]. **Industrial Construction**, 2012, 42(11): 74 - 78.
- [31] 王兵, 杨为民, 李占强. 击实水泥土强度随养护龄期增长的微观机制[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(3): 233 - 238.
WANG Bing, YANG Wei-min, LI Zhan-qiang. Micromechanism of strength increase with curing time for compacted cement-soil[J]. **Journal of University of Science and Technology Beijing**, 2008, 30(3): 233 - 238.
- [32] 赵程, 申向东, 贾尚华. 密实度对压实水泥土强度的影响[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(1): 360 - 365.
ZHAO Cheng, SHEN Xiang-dong, JIA Shang-hua. Influence of density on strength of cemented soil[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2013, 35(1): 360 - 365.
- [33] 高宜涛, 张少华, 寇晓辉. 重金属铅对水泥土强度影响规律的试验研究[J]. 广西大学学报, 2015, 40(4): 956 - 962.
GAO Yi-tao, ZHANG Shao-hua, KOU Xiao-hui. Influence of heavy metal lead on cemented soil strength[J]. **Journal of Guangxi University**, 2015, 40(4): 956 - 962.
- [34] 宫必宁, 李淞泉. 软土地基水泥深层搅拌加固土物理力学特性研究[J]. 河海大学学报, 2000, 28(2): 101 - 105.
GONG Bi-ning, LI Son-quan, Study on physical and mechanical characteristics of deep jet mixing strengthening soil for soft foundations[J]. **Journal of Hohai University**, 2000, 28(2): 101 - 105.
- [35] 池涌寿, 杨英瑜, 陈昆山. 高压喷注水泥土桩基的设计与计算[M]. 北京:中国铁道出版社, 1994.
CHI Yong-sou, YANG Ying-yu, CHEN Kun-shan. High pressure water jet design and calculation of soil pile[M]. Beijing: China Railway Press, 1994.
- [36] 贾坚. 影响水泥土强度的综合含水量研究[J]. 地下空间与工程学报, 2006, 2(1): 132 - 140.
JIA Jian. Research on comprehensive water content of cement treated soil[J]. **Chinese Journal of Under Ground Space and Engineering**, 2006, 2(1): 132 - 140.
- [37] 朱龙芬. 含水量变化对水泥土室内强度的影响[J]. 山西建筑, 2007, 33(25): 192 - 193.
ZHU Long-fen. Effect of water content changes to cement indoor intensity[J]. **Shanxi Architecture**, 2007, 33(25): 192 - 193.
- [38] TERASHI M H, TANAKA T, MITSUMOTO, et al. Fundamental properties of lime and cement treated soils[R]. Yokosuka: The Pore and Harbour Research Institute, 1980: 33 - 57.
- [39] 汤怡新, 刘汉龙, 朱伟. 水泥固化土工程特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2000, 22(5): 550 - 554.
TANG Yi-xin, LIU Han-long, ZHU Wei. Study on engineering properties of cement-stabilized soil[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2000, 22(5): 550 - 554.
- [40] COCKE D L, MOLLAH M Y A. The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 1990, 24(2): 231 - 253.
- [41] LIEBER W. Hydration of Portland cement with ZnO admixture[C]//Proceedings of the 5th International Congress on Chemistry of Cement. Tokyo: [s. n.],1968.