文章编号:1007-9629(2022)01-0061-07

OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂固化土壤的作用 效果研究

张国防^{1,2,*},王博^{1,2},张海旭^{1,2},张沈裔³,康明³

(1.同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 201804;2.同济大学材料科学与工程学院,上海 201804;3.上海宝钢新型建材科技有限公司,上海 200942)

摘要:研究了以普通硅酸盐水泥(OPC)-矿渣微粉(GBFS)-硫酸钠(NS)体系制备的土体硬化剂对 普通地表土壤和海滩淤泥这2种土壤的固化效果及其固化机理.研究表明,OPC-GBFS-NS土体硬 化剂对2种土壤均具有良好的固化效果,使得固化土具有较高的无侧限抗压强度,对土壤中重金属 离子Cd²⁺也有较好的固结作用,能显著降低Cd²⁺的溶出.该土体硬化剂对土壤的固化效果主要源于 其在土壤中能快速水化生成大量细长的水化产物钙矾石,并对土壤颗粒起到较紧密的胶结作用. 关键词:土体硬化剂;土壤固化;无侧限抗压强度;重金属离子固结;机理 中图分类号:TU528.01 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.01.009

Effects of OPC-GBFS-NS System Based Soil Stabilizer on Soil Stabilization

ZHANG Guofang^{1,2,*}, WANG Bo^{1,2}, ZHANG Haixu^{1,2}, ZHANG Shenyi³, KANG Ming³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China;
 201804, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;
 3. Shanghai Baosteel New Building Materials Technology Co., Ltd., Shanghai 200942, China)

Abstract: The stabilization effect and mechanism of the soil stabilizer based on the ternary system of ordinary Portland cement, granulated blast furnace slag and sodium sulfate (OPC-GBFS-NS) on two different soils were studied. The results show that the soil stabilizer has good stabilization effects on both common surface soil and seaside silt to bring high unconfined compressive strength of the stabilized soil, and assumes good consolidation effects on the heavy metal ion Cd²⁺ in the soil, accordingly to significantly reduce the dissolution of Cd²⁺. The stabilization effect of the soil stabilizer is mainly due to its rapid hydration in the soil to generate a large number of slender ettringite crystals, which tightly connect with soil particles.

Key words: soil stabilizer; soil stabilization; unconfined compressive strength; consolidation of heavy metal ions; mechanism

通过向土壤中添加土体硬化剂(也称土壤固化 剂),使得土壤固化后具备某些特殊工程性能,是土 壤固化处理常用技术之一.土体硬化剂可分为有机 类和无机类2种.无机类土体硬化剂由于可针对不同 类型土壤进行固化处理而被广泛应用于地下基础、 公路工程以及水利工程等领域^[1-2].近年来,随着土壤 污染修复,尤其是重金属离子污染土壤修复逐渐受 到重视,不同的无机类土体硬化剂对土壤中重金属 离子固结作用的研究成果已见诸一些文献^[3-6].

传统的无机类土体硬化剂常为水泥或石灰等材

收稿日期:2020-09-13;修订日期:2020-10-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0700905,2018YFD1101003);上海市住房与城乡建设委员会科研项目(2020-001-009);固废 资源化利用与节能建材国家重点实验室开放基金

第一作者(通讯作者):张国防(1977-),男,河南鹿邑人,同济大学副研究员,博士生导师,博士.E-mail: zgftj@sina.com

料.然而,为实现固体废弃物资源化利用及降低温室 气体排放,利用固体废弃物替代部分水泥来制备土 体硬化剂已成为新趋势^[78].用于制备土体硬化剂的 固体废弃物包括粉煤灰^[9]、水泥窑灰^[7,10]、城市垃圾焚 烧灰^[11]以及矿渣微粉等^[12-13].但已有研究中,这些固 体废弃物掺量均较小,只是替代少量水泥.基于此, 本文在已有研究成果^[14]基础上,以矿渣微粉为主要 组成材料,复配少量普通硅酸盐水泥和硫酸钠,制备 普通硅酸盐水泥-矿渣微粉-硫酸钠三元体系土体硬 化剂(OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂),研究该土 体硬化剂对普通地表土壤和海滩淤泥这2种土壤的 固化效果;并利用X射线衍射仪(XRD)、综合热分析 仪(TG-DSC)以及环境扫描电子显微镜(ESEM)分 析其固化作用机理.

1 试验

1.1 原材料

P·O 42.5 普通硅酸盐水泥(OPC),安徽海螺水 泥有限公司生产,其物理性能如表1所示;矿渣微粉 (GBFS),S95级,上海宝田新型建材有限公司生产, 密度为2.75 g/cm³,比表面积为423 m²/kg.水泥和矿 渣微粉的化学组成(质量分数,本文涉及的组成、含 水率、比值等均为质量分数或质量比)如表2所示.普 通地表土壤,由上海某建筑工地随机取得,含水率 18.2%,主要矿物成分为石英,含有少量钠长石和白 云母;海滩淤泥,厦门某海滩获取,含水率54.6%,主 要矿物成分为石英,含有少量高岭石.硫酸钠(NS), 分析纯;聚丙烯酰胺絮凝剂(PAM),市售.

表1 水泥的物理性能 Table 1 Physical properties of ordinary Portland cement

Density/(g•cm ⁻³)	Q			Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
	Speci	Specific surface area/(m·kg)			Final	3 d	28 d	3 d	28 d
3.10		345			221	4.2	10.0	18.4	44.1
			Table 2 Ch	表 2 原材料 emical comp	4化学组成 sitions of re	aw materials			
			Table 2 Ch	emical compo	55110113 01 11	iw materials			w/%
Material	Na ₂ O	MgO	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	SiO_2	CaO	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	SO_3	Cl	TiO_2
OPC	0.14	1.36	6.92	22.90	56.50	3.60	2.16	0.03	0.36
GBFS	0.27	6.28	15.28	30.94	43.26	0.38	2.25	0.01	0.73

1.2 试验配合比

OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂的配合比如表 3所示.其中,未掺入硫酸钠的PS0为基准组.土体硬 化剂固化2种土壤时的掺量均固定为20%(相对于烘 干土壤质量),用水量则控制为海滩淤泥土壤的含 水量.

表 3 土体硬化剂的配合比 Table 3 Mix proportion of soil stabilizer Mix proportion/g

Code						
Coue	OPC	GBFS	NS	PAM		
PS0	20	80	0	1		
PS8	20	80	8	1		

1.3 试验方法

1.3.1 固化土无侧限抗压强度

用万能试验机静压成型 φ50 mm×50 mm的圆 柱形固化土试件,脱模后放入(20±1)℃、相对湿度 95%的标准养护箱中分别养护6 d和27 d,再移入 (20±1)℃恒温水浴箱中养护1 d;参照JTG E512009《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》测试固化土的7、28 d无侧限抗压强度.

1.3.2 固化土浸出液的重金属离子含量

由于重金属离子含量高的土壤不易获取,故通 过向普通地表土壤中添加重金属离子来配制重金属 离子含量不同的土壤,以模拟重金属离子污染土壤. 重金属离子选用最为常见的Cd²⁺,Cd²⁺含量分别取 0.5、1.0、5.0g/kg.配制时,首先将土壤于105℃下烘 干至恒重,以烘干前后的质量差计算土壤中的含水 量,并称取相应质量的水;其次计算配制相应浓度 Cd²⁺所需化合物质量,并称取相应质量的重金属化 合物,将其溶解于上述水中;最后将溶解有Cd²⁺的 溶液加入土壤中混合均匀,得到3种Cd²⁺含量的 土壤.

参照 HJ/T 299—2007《固体废物 浸出毒性浸出 方法 硫酸硝酸法》对上述土壤进行 Cd²⁺浸出.先取固 化后的部分土壤测试其含水率;再按液固比 10:1 计算 原未烘干的固化土浸出时所需浸提剂(质量比为 2:1 的浓硫酸和浓硝酸混合液加入到去离子水中,使其 pH值为(2.20±0.05))的体积;加入所计算体积的浸 提剂,在转速为(30±2)r/min的翻转式振荡装置中, 于(23±2)℃下振荡(18±2)h;最后,用0.8μm微孔 滤膜过滤,得到固化土浸出液.在进行消解后,用 AGILENT生产的720ES电感耦合等离子原子发射光 谱仪(ICP-OES)测试固化土浸出液的重金属离子含量.

1.3.3 固化土 XRD 和 TG-DSC 分析

样品准备:将固化土置于无水乙醇中浸泡7d以 终止水泥水化,期间更换3次无水乙醇;浸泡7d后取 出,放到40℃真空烘箱中烘干48h;用研钵将其研磨 至80 µm以下.将所得样品放在1.0×10⁻²MPa真空 度的真空干燥箱中,备用.

采用日本 Rigaku 公司制造的 D/max 2 550 VB3+/PC型X射线粉末多晶衍射仪进行样品的 XRD 分析.工作电压设定为 40 kV,工作电流为 250 mA, DS为 0.5°,RS为 0.15 mm,铜靶 Ka射线.采用连续扫 描模式,2 θ 扫描范围为 5°~70°,扫描速率为 2 (°)/min.

采用德国NETZSCH公司制造的STA449C型 综合热分析仪进行样品的TG-DSC分析.№为保护 气氛,加热速率为10℃/min,温度范围为30~800℃. **1.3.4** 固化土ESEM观察

利用FEI公司生产的Quanta 200 FEG场发射

环境扫描电子显微镜(ESEM)进行样品新鲜断面形 貌观察.

2 结果与讨论

2.1 固化土无侧限抗压强度

2种土体硬化剂分别与普通地表土壤和海滩淤 泥进行复配,测试得到的固化土无侧限抗压强度如 图1所示.可以看出,无论用于哪种土壤,土体硬化剂 PS0和PS8均使得固化土具有较高的无侧限抗压强 度,固化土7d强度已大于1MPa,28d强度更是显著 增大.这表明,2种土体硬化剂对于普通地表土壤和 海滩淤泥均具有良好的固化效果.同种土壤情况下, 土体硬化剂 PS8 使得固化土的 7、28 d 无侧限抗压强 度均显著高于土体硬化剂 PS0(相对增幅均超过 130%).这表明无论是固化普通地表土壤还是海滩淤 泥,高硫酸钠掺量的OPC-GBFS-NS体系土体硬化 剂均使得固化土具有很高的无侧限抗压强度.采用 土体硬化剂PS0所得到的2种固化土无侧限抗压强度 差别不大;但采用土体硬化剂PS8所得到的海滩淤泥 固化土28d无侧限抗压强度明显高于普通地表土壤 固化土.这表明高硫酸钠掺量的OPC-GBFS-NS体系 土体硬化剂尤为适用于固化海滩淤泥.



Fig. 1 Unconfined compressive strength of solidified soils by soil stabilizer

2.2 固化土的重金属离子溶出

选用普通地表土壤配制3种Cd²⁺含量的土壤样品,利用土体硬化剂PS8对这3种土壤样品固化28d.3种土壤样品固化前后浸出液中的Cd²⁺浓度如表4所示.可以看出,未经土体硬化剂PS8固化前,3种土壤样品浸出液中的Cd²⁺浓度分别为1.717、8.407和102.307 mg/L,即随着土壤样品中Cd²⁺含量的增大而显著增大.GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准

浸出毒性鉴别》中规定,重金属浸出液中Cd²⁺的危害 成分浓度限值为1mg/L.由此可知,3种土壤样品浸 出液中的Cd²⁺浓度均超出该标准规定限值,Cd²⁺含 量为5.0g/kg时,土壤样品浸出液中的Cd²⁺浓度甚至 超出百倍以上.3种土壤样品经土体硬化剂PS8固化 处理后,固化土浸出液中的Cd²⁺浓度分别为0.001、 0.004和0.019mg/L,即随着土壤样品中Cd²⁺含量的 增大,固化土浸出液中的Cd²⁺浓度有所增大,但均远

表 4 固化前后土壤浸出液中的 Cd ⁻⁺ 浓度 Table 4 Cd ²⁺ concentration in soil leachates before and after solidification							
$C d^{2+}$ contact is $coil/(a loc^{-1})$	Cd ²⁺ concentration in	Cd^{2+} concentration in soil leachate/(mg·L ⁻¹)					
Cd content in son/(g·kg)	Before soil solidification	After soil solidification					
0.5	1.717	0.001					
1.0	8.407	0.004					
5.0	102.307	0.019					

低于 GB 5085.3—2007 的规定限值.这表明, OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂对土壤中的Cd²⁺有 着很好的固结效果.

2.3 XRD分析

图 2、3 为养护 28 d后, 土体硬化剂 PS8 浆体 (PS8)、普通地表土壤(CS)及其经 PS8 固化处理后 的固化土(SCS)、海滩淤泥(BS)及其经 PS8 固化处 理后的固化土(SBS)的 XRD 图谱.可以看出:普通地



图 2 土体硬化剂 PS8硬化浆体和普通地表土壤及其 固化土的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of PS8 hardened paste, common surface soil (CS) and stabilized common surface soil by PS8 (SCS)



图 3 土体硬化剂 PS8硬化浆体和海滩淤泥及其固化 土的 XRD 图谱



表土壤的主要物相为石英、钠长石和少量云母,海 滩淤泥的主要物相为石英和高岭石;土体硬化剂 PS8浆体硬化28d后的物相主要为水化生成的钙 矾石以及未发生水化反应的硅酸二钙和硅酸三钙; 相比于PS8硬化浆体和普通地表土壤的衍射峰,普 通地表土壤固化土的衍射峰基本上是这2种物质 衍射峰的叠加,未出现新的未知衍射峰.这表明,相 比于土体硬化剂PS8硬化浆体,普通地表土壤固化 土中未出现新的水化产物;海滩淤泥固化土的衍射 峰也是土体硬化剂PS8硬化浆体和海滩淤泥衍射 峰的叠加,未出现新的未知衍射峰.以上分析表明, OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂对普通地表土壤和 海滩淤泥的固化作用效果应该主要源于其自身水化 反应,生成了水化产物所致.

2.4 TG-DSC分析

养护28d后,土体硬化剂PS8硬化浆体、普通地 表土壤和海滩淤泥及其经PS8固化处理后的固化土 TG-DSC测试结果见图4、5.

由图4可见:普通地表土壤的TG-DSC曲线中并 无明显吸热峰和质量损失;土体硬化剂PS8硬化浆体 仅在100~200℃范围内出现了AFt分解吸热峰,并未 观察到Ca(OH)₂的分解峰,但实际上土体硬化剂中的 硅酸盐水泥会因水化而生成一定量的Ca(OH)₂.因此 可推断,土体硬化剂中由水泥水化生成的Ca(OH)₂ 已被完全消耗,这与XRD分析结果相一致.普通地



图4 土体硬化剂 PS8硬化浆体和普通地表土壤及其 固化土的 TG-DSC 曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of PS8 hardened paste, common surface soil (CS) and stabilized common surface soil by PS8 (SCS)



图5 土体硬化剂PS8硬化浆体和海滩淤泥及其固化 土的 TG-DSC 曲线

Fig. 5 TG-DSC curves of PS8 hardened paste, seaside silt (BS) and stabilized seaside silt by PS8 (SBS)

表土壤固化土DSC曲线上的吸热峰也基本为PS8硬 化浆体和普通地表土壤的吸热峰叠加,并未出现其 他新的吸热峰.这再次表明该固化土中并无新的水 化产物生成,这一结果也与XRD分析结果相符.

由图5可知:海滩淤泥在523℃左右出现一个明 显的吸热峰,并具有质量损失,结合XRD分析,这应 该是海滩淤泥中的高岭土在高温下向偏高岭土转变 所致.海滩淤泥固化土的DSC曲线与土体硬化剂 PS8硬化浆体相类似,也未见有新的水化产物热分解

峰,这与上述 XRD 分析结果同样相符.热分析结果 再次表明, OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂对普通 地表土壤和海滩淤泥的固化作用效果主要源于其自 身水化反应.

2.5 微观形貌

普通地表土壤和海滩淤泥的微观形貌见图6、7. 可以看出,这2种土壤内部都很松散,普通地表土壤 主要呈现为不规则块状,海滩淤泥则是不规则颗粒 状.利用土体硬化剂 PS8 对这2种土壤进行固化处 理,所得到的固化土微观形貌见图8、9.可以看出,2 种固化土中均有大量的水化产物.普通地表土壤固 化土中,大量细长的纤维状钙矾石和水化硅酸钙凝 胶(C-S-H)将土壤颗粒胶结在一起,为固化土提供了 坚实的骨架结构;海滩淤泥固化土中,很多针状或棒 状物质与淤泥颗粒紧密相接,且相比于普通地表土 壤固化土更为紧密,这可能是海滩淤泥固化土28 d 无侧限抗压强度更高的原因之一.固化土中观察到 的物质形貌明显不同于水泥水化生成的钙矾石形 貌,这些纤维状的物质更为细长.但 XRD 和 TG-DSC分析并没有发现新的水化产物.结合已有



(b) 8 000×

图6 普通地表土壤的微观形貌 Fig. 6 Morphologies of common surface soil



(a) 2 000×

(b) 8 000×

图7 海滩淤泥的微观形貌 Fig. 7 Morphologies of seaside silt



(a) 2 000×
 (b) 8 000×
 图 8 普通地表土壤固化土 SCS 的微观形貌
 Fig. 8 Morphologies of stabilized common surface soil by PS8 (SCS)





文献^[15-17]研究结论,固化土中这些细长的纤维状物质 应为钙矾石.钙矾石颗粒较细长的原因可能在于固 化土相对松散,钙矾石能够自由而快速生长.基于以 上分析可知,OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂对普 通地表土壤和海滩淤泥这2种土壤均具有良好的固 化效果,主要原因是该硬化剂在土壤中发生水化反 应,生成了大量细长的水化产物钙矾石,并与土壤颗 粒较为紧密地胶结在一起,从而使得固化土具有相 对较高的无侧限抗压强度.

3 结论

OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂对普通地表土 壤和海滩淤泥均具有良好的固化效果,使得这2种固 化土具有较高的无侧限抗压强度.OPC-GBFS-NS体 系土体硬化剂对土壤中重金属离子Cd²⁺也具有很好 的固结作用,能显著降低土壤中重金属离子Cd²⁺也具有很好 的固结作用,能显著降低土壤中重金属离子Cd²⁺的浓 度.OPC-GBFS-NS体系土体硬化剂的土壤固化效果 主要源于其在土壤中能发生快速水化反应,生成大量 细长的水化产物钙矾石,使呈松散状态的土壤颗粒在 水化产物胶结作用下形成较为致密的整体.

参考文献:

- [1] 周海龙,申向东.土壤固化剂的应用研究现状与展望[J].材料 导报,2014,28(9):134-138.
 ZHOU Hailong, SHEN Xiangdong. Application research situation and prospect of soil stabilizer [J]. Materials Reports, 2014,28(9):134-138.(in Chinese)
- [2] IKEAGWUANI C, NWONU D. Emerging trends in expansive soil stabilisation: A review [J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2019, 11(2):423-440.
- [3] PARK J, BATCHELOR B. General chemical equilibrium model for stabilized/solidified wastes [J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(7):653-661.
- [4] YIN C, SHAABAN M, MAHMUD H. Chemical stabilization of scrap metal yard contaminated soil using ordinary Portland cement: Strength and leachability aspects [J]. Building and Environment, 2007, 42(2):794-802.
- [5] MOON D, LEE J, GRUBB D, et al. An assessment of Portland cement, cement kiln dust and class C fly ash for the immobilization of Zn in contaminated soils [J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 61(8):1745-1750.
- [6] BAO J, WANG L, XIAO M. Changes in speciation and leaching behaviors of heavy metals in dredged sediment solidified/stabilized with various materials [J]. Environmental Science and Pollution

Research, 2016, 23(9):8294-8301.

- [7] PEETHAMPARAN S, OLEK J, LOVELL J. Influence of chemical and physical characteristics of cement kiln dusts (CKDs) on their hydration behavior and potential suitability for soil stabilization [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(6): 803-815.
- [8] WANG L, KWOK J, TSANG D, et al. Mixture design and treatment methods for recycling contaminated sediment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283:623-632.
- [9] ROSA M, CETIN B, EDIL T, et al. Freeze-thaw performance of fly ash-stabilized materials and recycled pavement materials
 [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(6): 04017015.
- [10] AL-HOMIDY A, DAHIM M, ABD E A A. Improvement of geotechnical properties of sabkha soil utilizing cement kiln dust
 [J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2017, 9(4):749-760.
- [11] CERBO A, BALLESTEROS F, CHEN T, et al. Solidification/ stabilization of fly ash from city refuse incinerator facility and heavy metal sludge with cement additives [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(2):1748-1756.
- SHARMA A, SIVAPULLAIAH P. Ground granulated blast furnace slag amended fly ash as an expansive soil stabilizer [J].
 Soils and Foundations, 2016, 56(2):205-212.
- [13] DINIZ D, DE CARVALHO J, MENDES J, et al. Blast oxygen

furnace slag as chemical soil stabilizer for use in roads [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(9):04017118.

- [14] 张海旭,张国防,王博,等.土壤固化用特种砂浆的物理力学性能研究[J].新型建筑材料,2020,47(7):1-3.
 ZHANG Haixu, ZHANG Guofang, WANG Bo, et al. Study on physical and mechanical properties of cement mortar special for soil solidification [J]. New Building Materials, 2020, 47(7):1-3. (in Chinese)
- [15] 刘世皎,樊恒辉,史祥,等.BCS土壤固化剂固化土的耐久性研究[J].西北农林科技大学学报(自然科学版),2014,42(12): 214-220.

LIU Shijiao, FAN Henghui, SHI Xiang, et al. Durability of stabilized soil by BCS [J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science), 2014, 42(12):214-220. (in Chinese)

- [16] 姜仁安, 郭梅.水泥类复合固结土中固化剂的固化机理分析[J]. 辽宁省交通高等专科学校学报, 2007, 9(4):17-18.
 JIANG Renan, GUO Mei. Analysis of the concretion mechanism of solidified agent on cementy composite concretion earth [J].
 Journal of Liaoning Provincial College of Communications, 2007, 9(4):17-18. (in Chinese)
- [17] 陈胜,王琦,岳云龙,等.新型土壤固化剂的研究[J].济南大学 学报(自然科学版),2006,20(1):15-18.
 CHEN Sheng, WANG Qi, YUE Yunlong, et al. A new kind of soil-solidified agent [J]. Journal of Jinan University (Science and Technology), 2006, 20(1):15-18. (in Chinese)