

DOI: 10.11779/CJGE202211009

工业废渣 - 水泥协同固化土抗硫酸盐侵蚀性能

王子帅^{1,2}, 王东星^{*1,2,3}

(1. 武汉大学土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉大学岩土与结构工程安全湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430072;
3. 武汉大学水工岩石力学教育部重点实验室, 湖北 武汉 430072)

摘要: 利用高炉矿渣、粉煤灰、硅灰、电石渣等工业废渣协同水泥固化方法, 通过标准养护试样、清水及硫酸盐溶液浸泡试样的表观形貌、无侧限抗压强度、X 射线衍射和扫描电镜等测试, 揭示工业废渣 - 水泥协同固化土的力学性能、微观结构和化学反应机制。结果表明: 硫酸镁对工业废渣 - 水泥协同固化土侵蚀效果大于硫酸钠; 较纯水泥土而言, 工业废渣的加入能够延缓硫酸盐侵蚀作用; 经硫酸镁溶液浸泡后, 固化土强度在 7 d 内有一定增长, 之后随龄期增加而持续降低, 强度保留系数高低依次为高炉矿渣>硅灰>粉煤灰>电石渣; 硫酸钠环境下固化土受 SO_4^{2-} 离子侵蚀作用, 硫酸镁环境下受 SO_4^{2-} 侵蚀和 Mg^{2+} 胶结弱化双重作用, 导致固化土孔隙增大, 侵蚀产物生成量与工业废渣中 CaO 含量有关。最后, 建立了硫酸盐环境下固化土微观反应机制模型, 可为工业废渣 - 水泥协同固化土抗硫酸盐侵蚀研究提供理论依据。

关键词: 工业废渣; 水泥土; 硫酸盐侵蚀; 强度; 微观结构

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 4548(2022)11 - 2035 - 08

作者简介: 王子帅(1995—), 男, 博士研究生, 从事淤泥固化与资源化利用等环境岩土工程研究工作。E-mail: wangzishuai2020@whu.edu.cn。

Performances of industrial residue-cement solidified soils in resisting sulfate erosion

WANG Zi-shuai^{1, 2}, WANG Dong-xing^{1, 2, 3}

(1. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Hubei Key Laboratory of Safety for Geotechnical and Structural Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 3. Key Laboratory of Rock Mechanics in Hydraulic Structural Engineering of the Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: To promote application of the industrial residue in coastal soil solidification, the performances of the industrial residue-cement solidified soils (IRCS) in resisting sulfate erosion are investigated. Based on the combination of the cement and the industrial residues (ground granulated blast-furnace slag, fly ash, silica fume and calcium carbide slag), the mechanical behavior, microstructure and intrinsic chemical reaction of the IRCS after standard curing, water soaking and sulfate solution soaking are identified by the appearance observation, unconfined compressive strength, X-ray diffraction and scanning electron microscope tests. The obtained results show that: (1) The erosion of magnesium sulfate to the IRCS is higher than that of sodium sulfate. (2) Compared with the cement-solidified soils, the addition of the industrial residue can significantly alleviate the sulfate erosion. (3) After magnesium sulfate solution soaking, the strength of the IRCS is improved within 7 days and then descends continuously with increasing curing age. (4) The strength retention coefficient of IRCS follows the sequential order as ground granulated blast-furnace slag > silica fume > fly ash > calcium carbide slag. The IRCS in sodium sulfate environment is mainly affected by erosion of SO_4^{2-} , while the combined effect of sulfate erosion and weakening cementation occurs in magnesium sulfate environment. It will result in the enlarged intergranular pores, and the reaction products are correlated with the CaO content contained in the industrial residues. Finally, the conceptual model for the microreaction mechanism of solidified soils in sulfate environment is established, which provides a theoretical basis for the researches on sulfate resistance of solidified soil.

Key words: industrial residue; cement-solidified soil; sulfate erosion; strength; microstructure

0 引言

近年来, 随着生态文明建设的持续深入推进, 工

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52079098, 51879202)

收稿日期: 2021 - 10 - 12

*通信作者 (E-mail: dongxing-wang@whu.edu.cn)

业废渣资源化利用已成为可持续发展战略的重要组成部分。目前,中国每年新增工业废渣堆存量超过 30×10^9 t, 累计堆存量高达 600×10^9 t, 综合利用率仅为 55%^[1], 由此引发一系列的安全处置和环境污染问题。在岩土工程领域, 工业废渣协同水泥联合处理技术是推动环保和废渣再生利用的重要途径, 不仅可发挥工业废渣潜在胶凝活性、提升处理效果, 同时解决水泥生产能耗高、污染大^[2-5]以及工业废渣堆放占用土地资源、存在环境污染隐患等问题, 具有显著的经济和环保效益。

工业废渣种类繁多且组分复杂, 包括高炉矿渣、粉煤灰、电石渣、钢渣等, 工业生产工艺的不同造成了工业废渣的组分差异。国内外学者针对工业废渣-水泥协同固化土开展了许多探索, 取得了突出成果。Horpibulsuk 等^[6]、Furlan 等^[7]研究了粉煤灰联合水泥固化黏土的强度及微观结构, 发现掺入粉煤灰能改善水泥土的强度和延性。程强强^[8]建立了粉煤灰水泥加固土初始屈服的经验模型。Zhang 等^[9]使用高炉矿渣联合水泥固化疏浚淤泥发现, 高炉矿渣能够有效提升水泥土无侧限抗压强度, 并对 Fe, Ni, Zn 具有出色的稳定效果。Lang 等^[10]通过研究钢渣对水泥固化淤泥的影响, 得到了钢渣有助于水泥土形成胶凝产物进而增强的结论。

在滨海地区工程建设中, 海水中硫酸盐侵蚀破坏是造成水泥土强度损失的主要因素之一^[11-12]。在 SO_4^{2-} 和金属阳离子作用下, 水泥土中生成具有膨胀作用的钙矾石、硅灰硫酸钙等晶体, 引起固化土内结晶压力增大、体积变形, 进而造成强度损失和耐久性降低^[13-14]。刘泉声等^[15]、闫楠等^[16]研究了海水侵蚀溶质、溶液和时间等对水泥土强度的影响规律, 建立了侵蚀浓度-侵蚀时间的等效关系。傅小茜等^[17]认为水泥土强度劣化受水介质侵蚀和硫酸根离子侵蚀双重作用, 作用效果与水泥掺入比和龄期有关。吴燕开等^[18]研究了不同离子浓度的海水对钢渣粉+水泥固化土的强度劣化规律, 发现钢渣粉能有效降低侵蚀作用。Li 等^[19]研究了海水环境下超细硅粉对水泥土的作用效果, 认为晶体生长是影响固化土强度和膨胀性的重要因素。目前, 对于工业废渣协同水泥固化土研究, 大多侧重强度和耐久性方面, 尚缺乏不同种类工业废渣对水泥土抵抗硫酸盐侵蚀性能影响的研究, 相关理论和机制还不成熟。

为此, 本文选取 4 种工业废渣协同水泥固化淤泥土, 利用无侧限抗压强度、X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 等多种测试, 研究标准养护、浸水和硫酸盐环境对固化土外观形貌、强度及微观结构的影

响, 进而建立工业废渣-水泥协同固化土抵抗硫酸盐侵蚀的微观机制演变模型。研究成果可为沿海地区工业废渣协同水泥固化技术提供参考。

1 试验方案

1.1 试验材料

试验所用淤泥土取自广州市某项目现场 (珠三角水资源配置工程), 基本物理指标: 含水率=40%, 相对质量密度=2.675, 塑限=15.8%, 液限=24.9%, 塑性指数=9.1, 最优含水率=15.1%, 最大干密度=1.84 g/cm³。

由图 1 中颗粒级配曲线可知, 黏粒、粉粒和砂粒各占 20.8%, 21.8%, 57.4%。所用水泥为#42.5 普通硅酸盐水泥, 工业废渣分别是高炉矿渣、粉煤灰、硅灰、电石渣, 均为市售材料。水泥和工业废渣的主要成分, 如表 1 所示。

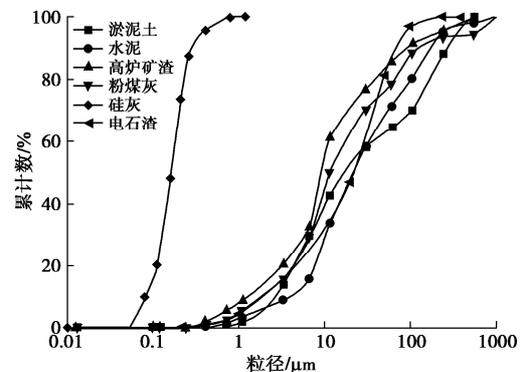


图 1 淤泥土粒径分布图

Fig. 1 Grain-size distribution curves of muddy soil

表 1 水泥和工业废渣组分

Table 1 Components of cement and industrial residues (%)

组分	水泥	高炉矿渣	粉煤灰	电石渣	硅灰
CaO	48.80	42.0	2.41	66.79	0.30
Al ₂ O ₃	11.50	12.0	26.86	2.36	4.70
MgO	1.16	6.0	4.24	0.10	0.70
SiO ₂	27.40	33.0	53.48	4.77	80.90
Fe ₂ O ₃	3.43	1.0	3.40	0.32	8.90
LOI	5.04	3.4	1.85	24.85	1.86

1.2 试验方案

为保证试样均匀性, 制样前先对现场取回淤泥进行统一均匀搅拌。淤泥含水率选定为现场测定值 40%。根据前期工作, 确定水泥掺量为 6%, 工业废渣掺量为 3%。试样模具为直径 50 mm、高度 50 mm 的 PVC 管, 装样时严格控制试样质量, 分 3 层装入并以静压法制样, 标准养护 7 d 后脱模, 并以保鲜膜包裹持续标准养护至 28 d, 随后分组放入预制溶液中浸泡。

本试验采用标准养护、清水浸泡、硫酸钠浸泡和硫酸镁浸泡 4 种养护环境。其中硫酸镁与硫酸钠溶液均为 5% 质量分数, 每 7 d 更换一次, 放置恒温恒湿箱

内控制溶液温度为 20℃。将养护至预定龄期试样取出, 擦干表面水分进行无侧限抗压强度测试。试验方案: 水泥 6%, 工业废渣为矿渣-G、电石渣-C、硅灰-S 和粉煤灰-F, 养护环境为标准-S、浸水-W、硫酸钠-N 和硫酸镁-M, 浸泡龄期为 1, 3, 7, 14, 28 d。以 C6-G3-N 为例, 表示 6%水泥+3%矿渣固化土浸泡硫酸钠溶液试样。

无侧限抗压强度试验采用 WDW-50kN 微机控制电子万能试验机, 加载速率为 1 mm/min, 每组试样采用 3 个平行样的强度平均值作为强度实测值。强度测试完成后, 选取试样中心块体进行冻干, 对待测新鲜断面喷金后进行扫描电镜测试, 仪器采用 Zeiss SIGMA 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM)。XRD 测试采用粉末样品, 仪器采用 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射分析仪。

2 试验结果及分析

2.1 表观变化

图 2 是不同环境下水泥土表观形貌的变化过程。观察可知, 硫酸镁溶液浸泡环境下水泥土侵蚀现象更为严重。随着浸泡时间增加, 固化土试样表面出现龟裂 (3~7 d), 裂纹逐渐扩展。在硫酸镁侵蚀 14 d 时, 水泥土表面颗粒开始脱落, 表观完整性遭到严重破坏, 至 28 d 时试样完全松散呈散沙状。在标准养护、浸水和硫酸钠环境下, 水泥土表观形貌未发现明显变化, 表明上述 3 种环境对水泥土破坏偏小。

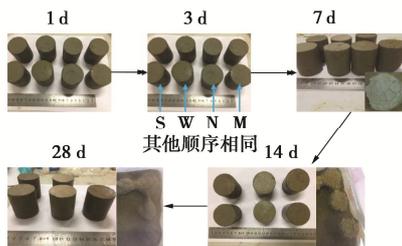


图 2 不同环境下水泥土表观变化

Fig. 2 Change in appearance of cement-solidified soil under different environments

观察工业废渣协同水泥固化土的表观形貌 (图 3) 发现, 不同养护环境引起显著的表观差异。在硫酸镁环境中, 工业废渣协同水泥固化土试样在 14 d 出现明显的龟裂现象, 较水泥土有所延缓, 这说明加入工业废渣能减缓硫酸镁侵蚀作用。同样的, 标准养护、浸水和硫酸钠环境下, 工业废渣加入后水泥土没有发生明显的表观破坏。然而, 在电石渣协同水泥固化样中, 硫酸盐侵蚀引起试样表面裂缝呈不断发育趋势, 顶部与底部以环绕型裂缝为主, 中部为贯穿裂缝, 膨胀破坏现象严重。

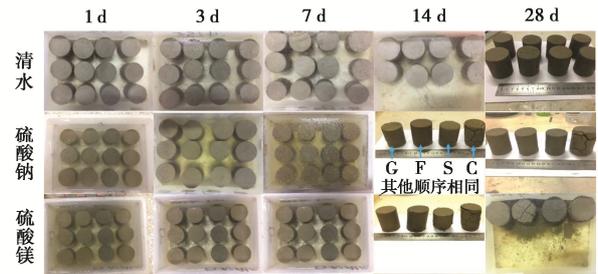


图 3 工业废渣 - 水泥协同固化土表观变化

Fig. 3 Change in appearance of industrial residue-cement solidified soil

2.2 无侧限抗压强度

图 4 展示了不同环境下水泥土抗压强度随养护龄期的变化过程。分析可知, 硫酸镁侵蚀下水泥土强度随龄期逐渐下降, 从 0 d 对应的 303.28 kPa 持续减小, 直至 14 d 时强度完全丧失。经硫酸钠溶液浸泡后, 水泥土强度整体表现出增加趋势 (1 d 时略有降低), 在 14 d 时强度达到 375.85 kPa, 约为同龄期标准养护试样强度的 96%, 表明水泥土具有优异的抗硫酸钠侵蚀性能。浸水条件下水泥土强度随龄期变化幅度不大、总体先增后减, 由 1 d 时的 289.53 kPa 增至 3 d 时的 306.34 kPa, 之后逐渐降至 28 d 时的 284.18 kPa。这说明: 浸水 1~3 d 时未水化水泥发生水化反应引起固化土强度略有增加, 之后浸水时间延长则限制了水泥土强度的发展。

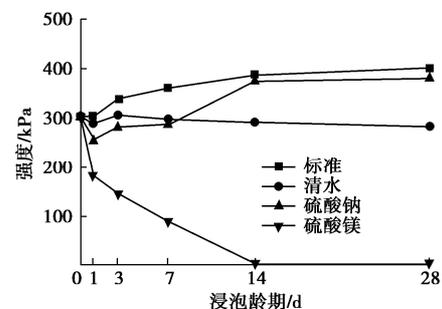


图 4 不同环境下水泥土强度变化

Fig. 4 Strength of cement-solidified soil under different environments

观察图 5 中工业废渣 - 水泥协同固化土强度变化, 可以发现: 标准环境下固化土强度均随龄期增长而提升; 浸水和硫酸钠环境下试样强度发展规律基本一致, 即试样在 1 d 时由于溶液弱化和润滑作用使土颗粒黏结力减小、强度略有下降, 随后在工业废渣 - 水泥固化体系物化作用下强度随龄期逐渐上升。固化土强度主要来源于水泥水化生成水化硅酸钙 (C-S-H) 和水化铝酸钙 (C-A-H) 凝胶, 以及水化副产物氢氧化钙激发工业废渣活性成分生成更多 C-S-H 凝胶, 还有碳化、火山灰效应等一系列复杂的物化反应。在浸水环境下, 固化土逐渐吸水饱和, 上述反应持续发生、促使强度缓慢提升; 在硫酸钠环境下, SO_4^{2-} 随毛细孔

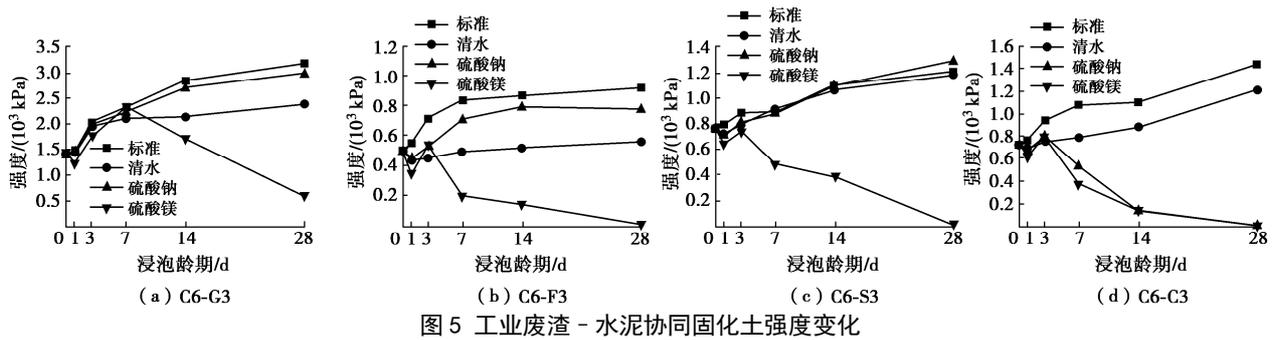


图 5 工业废渣 - 水泥协同固化土强度变化

Fig. 5 Strength of industrial residue-cement solidified soil under different environments

进入固化土内部发生侵蚀作用，即与 C-A-H 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成膨胀性晶体钙矾石 (AFt) 和硫酸钙 (CaSO_4)，进而填充土体孔隙，挤密土颗粒、促进固化土强度发展。值得注意的是，除电石渣 - 水泥协同固化土外，其余工业废渣 - 水泥固化土强度在硫酸钠环境下强度发展明显高于浸水环境，表明膨胀晶体生成是硫酸钠环境下固化土强度提升的主要原因。

在硫酸镁环境下，试样强度随浸泡龄期先降低 (1 d)、转而升高 (3 d) 后持续降低。以 C6-G3 为例，经硫酸镁溶液浸泡 1, 7 d 试样强度分别为 1215.94 kPa (降幅 14.06%)，2311.17 kPa (增幅 63.34%)，而浸泡 28 d 时试样强度下降至 588.74 kPa，比标准养护试样强度 (3175.45 kPa) 损失 81.45%。究其原因，在于工业废渣加入后生成更多 C-S-H 凝胶包裹土颗粒形成团聚体，试样内部孔隙减少 (胶结物和细粒填充)，外部溶液扩散速率变慢， Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 在外部的反应不足以影响内部持续的水化、火山灰效应。随着浸泡龄期增加， Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 不断渗入致使破坏作用凸显，造成水泥土强度劣化。此外，工业废渣种类不同，引起水泥固化土抗硫酸盐侵蚀性能的差异。加入高炉矿渣后，未受硫酸镁侵蚀试样强度达到 1414.89 kPa，浸泡 7 d 后表现出强度劣化；而加入电石渣和硅灰试样强度分别为 721.65, 775.35 kPa，浸泡 3 d 后便开始表现出强度劣化现象。这表明，试样前期完整性和强度越高，抗硫酸盐侵蚀效果越好。

由此可见，硫酸镁对工业废渣 - 水泥协同固化土的侵蚀作用大于硫酸钠。这是由于硫酸盐环境下，溶液中 SO_4^{2-} 的侵蚀作用一致，均与水化产物进一步反应生成 AFt 和 CaSO_4 。但与 Na^+ 相比， Mg^{2+} 具有胶结弱化作用，替换 C-A-H 和 C-S-H 凝胶中的 Ca^{2+} ，进而生成胶结能力偏弱的 M-S-H 和 M-A-H^[12, 18]。同时， Mg^{2+} 与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成溶解度更低的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，溶解产生的 OH^- 更少。因此，硫酸镁环境下 SO_4^{2-} 侵蚀和 Mg^{2+} 胶结弱化共同作用，致使固化体系碱度降低，凝胶包裹土颗粒效能减弱，固化土强度逐渐降低。

为更好地研究工业废渣 - 水泥协同固化土抵抗硫

酸盐侵蚀效果的影响，采用强度保留系数 (溶液浸泡试样强度与同龄期标准养护试样强度之比值) 定量评价其中差异^[20]，结果如图 6 所示。观察可知：①浸水条件下，强度保留系数在早期出现明显下降，后期则基本不变。C6-F3 试样系数值最小，C6-S3 试样系数值最大。这表明：掺入粉煤灰后水泥土水稳性下降，加入硅灰后水泥土的水稳性最高。②硫酸钠环境下，除电石渣 - 水泥固化土试样水稳性出现明显下降之外，其他试样水稳性变化幅度有限。其中，硅灰 - 水泥协同固化土表现最为优异，28 d 时强度保留系数达到 1.07，说明硫酸钠溶液反而有所促进试样强度发展。③硫酸镁环境下，强度保留系数均出现明显下降，掺矿渣后试样系数最高，纯水泥土试样系数最小，强度保留系数高低顺序为高炉矿渣 > 硅灰 > 粉煤灰 > 电石渣。分析表明，加入工业废渣能够延缓硫酸镁对水泥土侵蚀破坏，这也与前述表现形貌变化相一致。

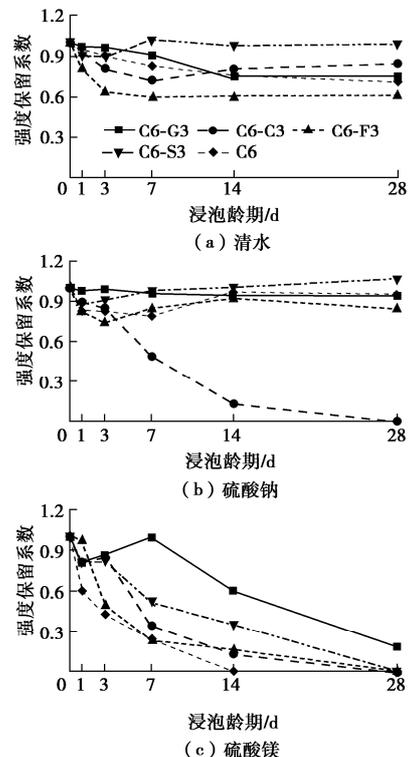


图 6 固化土强度保留系数变化

Fig. 6 Change in strength retention coefficient of solidified soil

2.3 物相组成

图 7 展示了不同养护环境下 C6-G3 试样的 XRD 图。从图中看出, 经硫酸盐溶液浸泡后, 工业废渣 - 水泥固化土试样中石英、伊利石等原生矿物基本不变, 这与其惰性性质有关。标准养护和浸水环境下固化土的基本特征峰不变, 表明浸水并不会引起试样内部水化产物发生变化。对比 C6-G3-N 和 C6-G3-M 试样的 XRD 谱图可以看出, 硫酸镁和硫酸钠溶液作用后工业废渣 - 水泥固化土生成产物存在明显差异。即, 硫酸钠溶液浸泡后, 固化土试样中出现 AFt 和 CaSO₄ 的衍射峰。硫酸镁环境下, 硫酸钙衍射峰明显增强, C-S-H 衍射峰强度则明显降低, 同时出现 M-S-H 衍射峰。这表明: 固化体系中 C-S-H 凝胶减少, M-S-H 凝胶增多, 这与试样强度变化规律相一致。

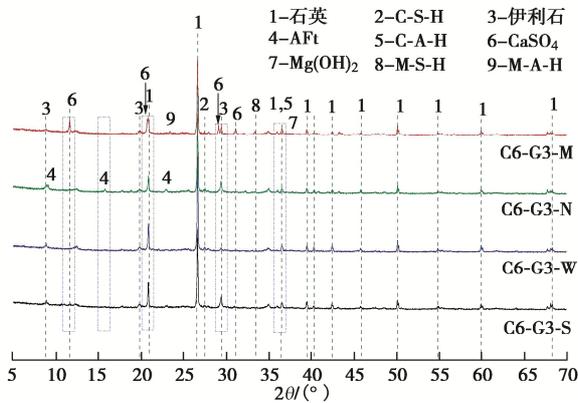


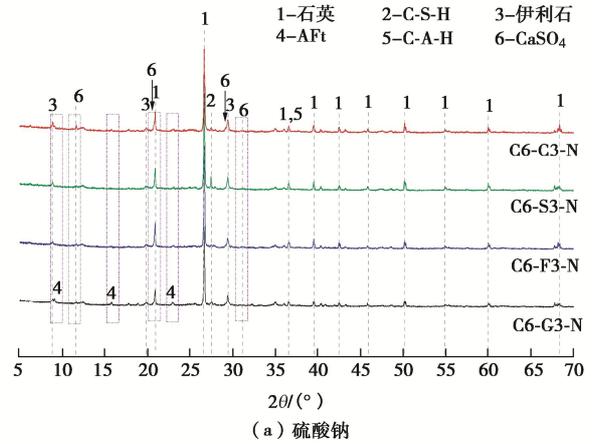
图 7 矿渣 - 水泥协同固化土 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of GGBS-cement solidified soil

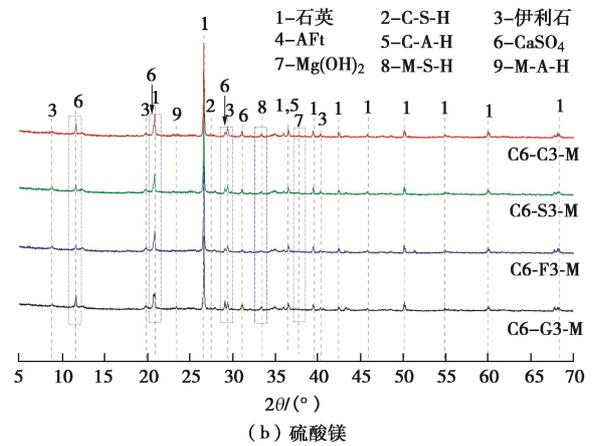
掺入不同类型工业废渣时水泥土硫酸盐侵蚀试样的 XRD 图, 如图 8 所示。硫酸钠环境下, 仅矿渣 - 水泥协同固化土试样中出现明显的 AFt 衍射峰, 电石渣 - 水泥固化试样中 CaSO₄ 衍射峰强度最高。联系工业废渣组分可知, 工业废渣组分不同会引起反应产物的差异。电石渣具有较高的 CaO 含量, 在富含 SO₄²⁻ 环境中更容易生成 CaSO₄, 但 Al₂O₃ 含量极低、仅为 2.36%, 因此难以生成 AFt。粉煤灰和硅灰中 CaO 含量较少, 因此 CaSO₄ 的衍射峰较弱, 同样没有出现 AFt 衍射峰, 原因在于缺少生成 AFt 所必须的碱度和离子浓度^[21]。

从图 8 (b) 中可以看出, 所有样品中均未发现明显的 AFt 衍射峰, 说明其并非硫酸镁侵蚀下工业废渣 - 水泥协同固化土的主要产物。固化土中 CaSO₄ 衍射峰强度与对应工业废渣中 CaO 含量存在联系, 即, 电石渣 - 水泥固化土中 CaSO₄ 衍射峰最强, 矿渣 - 水泥固化土次之, 而粉煤灰和硅灰协同水泥固化土中 CaSO₄ 衍射峰强度最低。这也再次证明, CaSO₄ 主要生成于高 CaO 含量工业废渣对应固化土中。电石渣含有大量 Ca(OH)₂, 与 MgSO₄ 反应生成 CaSO₄ 和弱胶结

Mg(OH)₂, 前者体积较 Ca(OH)₂ 会增大 1.24 倍^[22], 引起土体剧烈膨胀变形, 这与电石渣 - 水泥协同固化土膨胀破坏最严重的表现变化相符。



(a) 硫酸钠



(b) 硫酸镁

图 8 硫酸盐环境下固化土 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of solidified soil under sulfate environments

2.4 微观形貌

对比图 9 中 4 种不同环境下矿渣 - 水泥协同固化土的 SEM 图, 可以看出, 标准养护试样微观形貌最为完整, 表面覆盖丰富的凝胶物质, 颗粒胶结排列紧密。对比浸水和硫酸盐环境下试样的微观结构, 可以明显看出: 浸水环境下试样内部出现大孔隙, 硫酸钠环境下试样出现明显的针棒状钙矾石, 其填充于孔隙间, 提高了微观结构的完整性。但硫酸镁环境下试样表面凝胶物质明显减少, 出现明显的棒状硫酸钙, 土颗粒稀松排布, 单粒间和团聚体 - 粒间孔隙增多, 呈片状堆积结构。

分析可知, 固化土试样强度来源于水泥水化产生具有强胶结力的 C-S-H、C-A-H 凝胶和水化副产物 Ca(OH)₂ 引起与工业废渣的火山灰反应、与 CO₂ 的碳化作用等。在这些凝胶作用下, 土颗粒形成团聚体, 孔隙结构中部分大孔隙逐渐转变为小孔隙, 颗粒间胶结性能得以提高, 宏观表现为标准养护试样强度提升。硫酸钠环境下, SO₄²⁻ 离子发生侵蚀作用, 与 Ca(OH)₂ 和 C-A-H 发生反应生成 AFt 和 CaSO₄, 挤密土体微观

结构,促进试样强度随浸泡龄期逐渐提升。硫酸镁环境下,固化土受 Mg^{2+} 胶结弱化和 SO_4^{2-} 侵蚀的双重作用, C-S-H 和 C-A-H 凝胶被 Mg^{2+} 替换为弱胶结性 M-S-H 和 M-A-H 凝胶,颗粒胶结变差,致使强度发生损失。

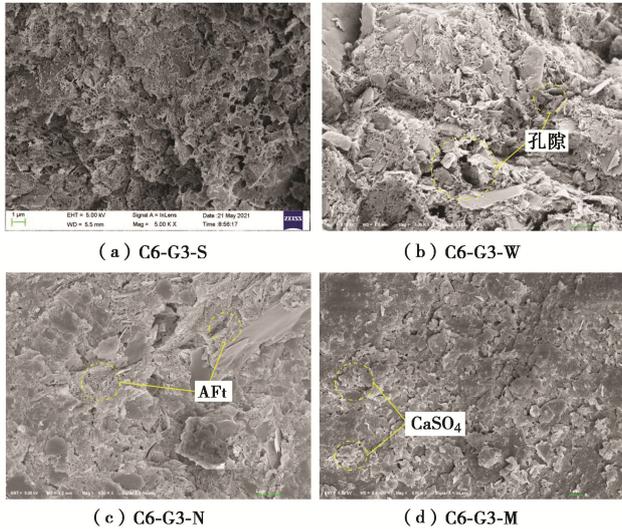


图9 矿渣-水泥协同固化土 SEM 图

Fig. 9 SEM images of GGBS-cement solidified soil

对比硅灰(低 CaO 含量)和电石渣(高 CaO 含量)-水泥协同固化土的 SEM 图(图 10)可知:硫酸钠环境下,硅灰-水泥协同固化土内部出现棒状 $CaSO_4$ 晶体,颗粒表面仍保留较多蜂窝状 C-S-H 和 C-A-H 凝胶。而硫酸镁环境下,颗粒表面凝胶基本消失,残留 $CaSO_4$ 晶体和未反应的球形硅灰颗粒,各组分乱序堆积形成架空结构,孔隙结构遭到破坏。对于电石渣-水泥协同固化土,硫酸钠环境下土颗粒表面生长大量的棒状 $CaSO_4$ 。这些晶体生长结晶膨胀致使局部土颗粒表面胶结丧失,促使颗粒间孔隙增大,这也与试样局部出现较大裂缝的表观现象一致。硫酸镁环境下试样表面出现大量弱胶结的络合物 $Mg(OH)_2$ 和具有膨胀作用的 $CaSO_4$ 晶体,孔隙结构更加疏松,微观结构遭到破坏。

由此可见,硫酸钠和硫酸镁对工业废渣-水泥协同固化土的作用机制和生成产物存在差异,但固化土均受到 SO_4^{2-} 的侵蚀作用。工业废渣中 CaO 含量高时,固化土试样更容易生成 $CaSO_4$ 导致膨胀破坏, CaO 含量低时则产生的 $CaSO_4$ 较少,试样体积膨胀量也较低,这与图 3 中试样表观变化和 XRD 结果基本一致。此外,对比图 9 中 C6-G3-N(M)和图 10 中 C6-C3-N(M)可知,硫酸盐环境下矿渣-水泥协同固化土微观结构完整度明显高于电石渣-水泥协同固化土,原因在于矿渣中 SiO_2 和 Al_2O_3 含量高于电石渣,促进固化土体系中生成 C-A-S-H 凝胶^[9],提高试样在硫酸盐侵蚀前的初始强度和结构完整度,延缓固化土内硫酸钙膨胀

破坏和 Mg^{2+} 胶结弱化作用。

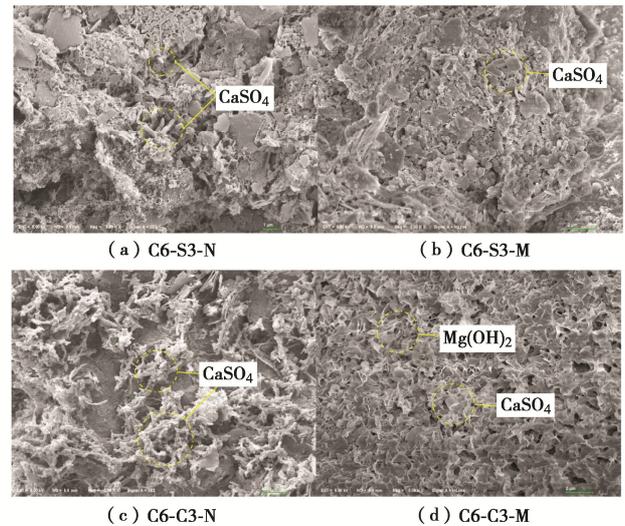


图10 硫酸盐环境下硅灰/电石渣-水泥协同固化土 SEM 图

Fig. 10 SEM images of silica fume/carbide slag-cement solidified soil subjected to sulfate erosion

3 微观机制探讨

基于上述表观、XRD 和 SEM 测试结果,并结合以往研究成果和发现^[13, 16-18, 23-26],提出工业废渣-水泥协同固化土抗硫酸盐侵蚀微观作用机制模型,如图 11 所示。硫酸钠环境下(图 11 (a)),工业废渣-水泥协同固化土试样中水泥水化产生 C-S-H、C-A-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 与孔隙中扩散的 SO_4^{2-} 发生反应生成具有膨胀性的 AFt 和 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。其中,AFt 化学结构结合大量结晶水,较原固相体积增大 94%。这些物质填充于土体孔隙内起到改善孔隙结构的作用。反应 I 中产生的 NaOH 提升体系中碱度,激发工业废渣中活性铝硅酸盐进行地聚合反应生成 C(N)-A-S-H 凝胶,提高颗粒间胶结强度。与此同时, $CaSO_4$ 在高碱度作用下与 C-A-H 凝胶发生反应 II 生成 AFt 和 $Ca(OH)_2$,并进一步促进反应 I 进行,致使试样体系中 C-A-H 凝胶减少, C-A-S-H 凝胶增多,较标准环境下宏观强度发展受到限制。值得注意的是, Al_2O_3 对 AFt 形成速率起主要作用,而反应 I 和反应 II 均在液相中发生,饱和 $Ca(OH)_2$ 条件下 AFt 析晶速率大于其组成离子,逐渐在含氧化铝相表面形成细小棒状晶体,较未饱和 $Ca(OH)_2$ 条件产生较大的膨胀压力。

硫酸镁环境下(图 11 (b)),由于 $Mg(OH)_2$ 溶度积远低于 $Ca(OH)_2$,导致反应 I 自发进行,生成更多的弱胶结络合物 $Mg(OH)_2$ 和引发体积膨胀的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$,进一步降低固化体系的碱度,破坏 C-S-H 凝胶的稳定性。同时,试样内 C-S-H 和 C-A-H 凝胶中 Ca^{2+} 被 Mg^{2+} 替代,形成弱胶结的 M-S-H 和 M-A-H 凝胶,削弱颗粒间胶结力。在 SO_4^{2-} 侵蚀和 Mg^{2+}

胶结弱化的双重作用下, 固化土内部出现较大的膨胀应力, 颗粒间胶结力减弱, 致使部分土颗粒发生位移形成贯穿大孔隙, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的扩散速率和作用程度进一步加剧, 导致颗粒更加松散, 试样表面出现龟裂并逐渐扩展, 最终导致强度完全丧失。

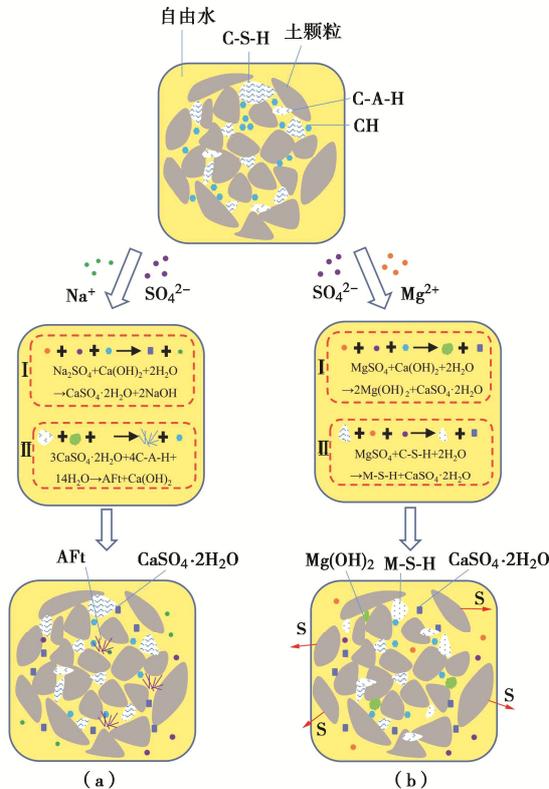


图 11 硫酸盐环境下工业废渣 - 水泥协同固化土微观机制模型
Fig. 11 Micro-mechanism model for industrial residue-cement solidified soil under sulfate environments

4 结 论

(1) 硫酸镁对工业废渣 - 水泥协同固化土的侵蚀作用强于硫酸钠, 且与工业废渣种类有关。电石渣 - 水泥协同固化土受硫酸镁和硫酸钠侵蚀破坏严重, 高炉矿渣、粉煤灰和硅灰等工业废渣协同水泥固化土在硫酸钠环境下影响较小, 硫酸镁环境下强度劣化严重。

(2) 工业废渣的加入能够明显延缓硫酸盐对水泥土的侵蚀作用。工业废渣 - 水泥协同固化土抗硫酸钠侵蚀性能的优劣次序为硅灰>高炉矿渣>粉煤灰>电石渣, 抗硫酸镁侵蚀性能的优劣依次为高炉矿渣>硅灰>粉煤灰>电石渣。

(3) 硫酸钠环境下, 工业废渣 - 水泥协同固化土中侵蚀产物主要为钙矾石和硫酸钙膨胀晶体, 能够挤密土颗粒、提高结构完整性, 促进试样强度发展。硫酸镁环境下, 试样受硫酸钙膨胀和胶结弱化作用, 颗粒表面凝胶物质减少, 粒间孔隙增大, 强度逐渐劣化直至完全丧失。

(4) 工业废渣组分差异导致其与水泥协同固化土反应机理有所不同, 建立了工业废渣 - 水泥协同固化土抗硫酸盐侵蚀的微观机理模型, 揭示了微观结构和化学反应对固化土宏观强度的影响机制。

参考文献:

- [1] 中国发改环资(2021)381号.关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见[EB/OL].[2021-03-18]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/tz/202103/t20210324_1270286.html. (China Development and Reform Commission [2021] No. 381. Guidance on the comprehensive utilization of bulk solid waste during the 14th Five-Year Plan[EB/OL]. [2021-03-18]. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/tz/202103/t20210324_1270286.html. (in Chinese))
- [2] WANG D X, BENZERZOUR M, HU X, et al. Strength, permeability, and micromechanisms of industrial residue magnesium oxychloride cement solidified slurry[J]. International Journal of Geomechanics, 2020, 20(7): 04020088.
- [3] CHU T, ZHENG J H, CHEN D, et al. Utilization of industrial waste in cement in a marine environment with a tropical climate[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2019, 7(8): 245.
- [4] 赵德强, 张昺榴, 沈卫国, 等. 磷石膏对微膨胀水泥孔隙液及水化产物的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1273 - 1281. (ZHAO De-qiang, ZHANG Bing-liu, SHEN Wei-guo, et al. Effect of phosphogypsum on pore solution and hydration products of slight-expansive cement[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(6): 1273 - 1281. (in Chinese))
- [5] WANG D X, ZHU J Y, WANG R H. Assessment of magnesium potassium phosphate cement for waste sludge solidification: Macro- and micro-analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 294: 126365.
- [6] HORPIBULSUK S, RACHAN R, RAKSACHON R, et al. Role of fly ash on strength and microstructure development in blended cement stabilized silty clay[J]. Soils and Foundations, 2009, 49(1): 85 - 98
- [7] FURLAN A P, RAZAKAMANANTSOA A, RANAIVOMANANA H, et al. Effect of fly ash on microstructural and resistance characteristics of dredged sediment stabilized with lime and cement[J]. Construction and Building Materials, 2021, 272: 121637.
- [8] 程强强. 粉煤灰水泥加固海相黏土的力学特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018. (CHENG Qiang-qiang. Study on Mechanical Properties of Fly Ash Cement Treated Marine Clay[D]. Xuzhou: China University of Mining and

- Technology, 2018. (in Chinese))
- [9] ZHANG W L, ZHAO L Y, MCCABE B A, et al. Dredged marine sediments stabilized/solidified with cement and GGBS: factors affecting mechanical behaviour and leachability[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **733**: 138551.
- [10] LANG L, SONG C Y, XUE L, et al. Effectiveness of waste steel slag powder on the strength development and associated micro-mechanisms of cement-stabilized dredged sludge[J]. *Construction and Building Materials*, **2020**, 240: 117975.
- [11] YANG Q, DU C X, ZHANG J L, et al. Influence of silica fume and additives on unconfined compressive strength of cement-stabilized marine soft clay[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, **32**(2): 04019346.
- [12] 杨俊杰, 孙涛, 张玥宸, 等. 腐蚀性场地形成的水泥土的劣化研究[J]. *岩土工程学报*, 2012, **34**(1): 130 - 138. (YANG Jun-jie, SUN Tao, ZHANG Yue-chen, et al. Deterioration of soil cement stabilized in corrosive site[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2012, **34**(1): 130 - 138. (in Chinese))
- [13] 万志辉, 戴国亮, 龚维明, 等. 海水侵蚀环境对钙质砂水泥土强度影响及微观结构研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, **42**(增刊 1): 65 - 69. (WAN Zhi-hui, DAI Guo-liang, GONG Wei-ming, et al. Strength and microstructure of calcareous sand-cemented soil under seawater erosion environment[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, **42**(S1): 65 - 69. (in Chinese))
- [14] KAMPALA A, JITSANGIAM P, PIMRAKSA K, et al. An investigation of sulfate effects on compaction characteristics and strength development of cement-treated sulfate bearing clay subgrade[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2021, **22**(10): 2396 - 2409.
- [15] 刘泉声, 柳志平, 程勇, 等. 水泥土在侵蚀环境中的试验研究和等效分析[J]. *岩土力学*, 2013, **34**(7): 1854 - 1860. (LIU Quan-sheng, LIU Zhi-ping, CHENG Yong, et al. Experimental study and equivalent analysis of cemented soil under corrosion environment[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2013, **34**(7): 1854 - 1860. (in Chinese))
- [16] 闫楠, 杨俊杰, 刘强, 等. 海水环境下水泥土强度衰减过程室内试验研究[J]. *土木工程学报*, 2017, **50**(11): 115 - 124. (YAN Nan, YANG Jun-jie, LIU Qiang, et al. Laboratory test on strength deterioration process of soil cement in seawater environment[J]. *China Civil Engineering Journal*, 2017, **50**(11): 115 - 124. (in Chinese))
- [17] 傅小茜, 冯俊德, 谢友均. 硫酸盐侵蚀环境下水泥土的力学行为研究[J]. *岩土力学*, 2008, **29**(增刊 1): 659 - 662. (FU Xiao-qian, FENG Jun-de, XIE You-jun. Mechanical behavior of soil cement under ambient with sulfate conditions[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2008, **29**(S1): 659 - 662. (in Chinese))
- [18] 吴燕开, 史可健, 胡晓士, 等. 海水侵蚀下钢渣粉+水泥固化土强度劣化试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2019, **41**(6): 1014 - 1022. (WU Yan-kai, SHI Ke-jian, HU Xiao-shi, et al. Experimental study on strength degradation of steel slag + cement-solidified soil under seawater erosion[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2019, **41**(6): 1014 - 1022. (in Chinese))
- [19] LI Q, CHEN J, SHI Q, et al. Macroscopic and microscopic mechanisms of cement-stabilized soft clay mixed with seawater by adding ultrafine silica fume[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, **2014**: 810652.
- [20] 王东星, 王宏伟, 邹维列, 等. 活性MgO-粉煤灰固化淤泥耐久性研究[J]. *岩土力学*, 2019, **40**(12): 4675 - 4684. (WANG Dong-xing, WANG Hong-wei, ZOU Wei-lie, et al. Study of durability of dredged sludge solidified with reactive MgO-fly ash[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2019, **40**(12): 4675 - 4684. (in Chinese))
- [21] HEIKAL M, ZAKI M E A, ALSHAMMARI A. Preparation and characterization of an eco-friendly binder from alkali-activated aluminosilicate solid industrial wastes containing CKD and GGBS[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2018, **30**(6): 04018093.
- [22] IRASSAR E F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler—A review[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, **39**(3): 241 - 254.
- [23] OGAWA S, NOZAKI T, YAMADA K, et al. Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, **42**(2): 244 - 251.
- [24] 吴凯, 施惠生, 徐玲琳, 等. 集料对含矿粉混凝土抗硫酸镁侵蚀性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2016, **19**(3): 442 - 448. (WU Kai, SHI Hui-sheng, XU Ling-lin, et al. Effect of aggregate on degradation of slag blended concrete under magnesium sulfate attack[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, **19**(3): 442 - 448. (in Chinese))
- [25] WU J, WEI J X, HUANG H L, et al. Effect of multiple ions on the degradation in concrete subjected to sulfate attack[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, **259**: 119846.
- [26] HELSON O, ESLAMI J, BEAUCOUR A L, et al. Durability of soil mix material subjected to wetting/drying cycles and external sulfate attacks[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, **192**(20): 416 - 428.