

DOI: 10.11779/CJGE201712006

烧碱激发钢渣粉在淤泥质土中的试验研究

吴燕开^{1,2}, 胡晓士², 胡锐², 石玉斌², 韩天², 于佳丽²

(1. 山东科技大学山东省土木工程防灾减灾重点实验室, 山东 青岛 266590; 2. 山东科技大学土木工程与建筑学院, 山东 青岛 266590)

摘 要: 钢渣粉是炼钢生产后排出的工业废渣经球磨后形成的一种粉末状产物, 与水泥有着相似的性质, 但活性较差, 需对其进行激发处理。将烧碱(NaOH)作为钢渣粉的激发剂, 研究在不同烧碱掺入量下, 钢渣粉与水泥混合后对淤泥质土的固化效果。试验结果表明: 未掺烧碱的钢渣-水泥固化土早期强度低, 后期固化效果较好; 掺入烧碱之后, 在其激发作用下, 钢渣粉的固化效果良好且可使固化土早强。钢渣-水泥固化土的无侧限抗压强度随着烧碱掺量的增加而出现先增大后减小的变化。对胶凝材料进行 X 射线衍射(XRD)分析, 发现材料中有单硫型硫铝酸钙(AFm)物质生成, 该物质可提高固化土的强度。

关键词: 钢渣粉; 淤泥土; 烧碱; 无侧限抗压强度; X 射线衍射

中图分类号: TU43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2017)12-2187-08

作者简介: 吴燕开(1976-), 男, 副教授, 博士, 主要从事地下工程支护、软基处理等方面的研究。E-mail: wuyankai2000@163.com。

Experimental study on caustic soda-activated steel slag powder in muddy soil

WU Yan-kai^{1,2}, HU Xiao-shi², HU Rui², SHI Yu-bin², HAN Tian², YU Jia-li²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Civil Engineering Disaster Prevention and Mitigation, Qingdao 266590, China; 2. Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The steel slag powder is a powdery product formed by ball milling after the industrial waste is discharged from steelmaking. It has similar properties to those of cement, but its activity is poor and it needs to be treated. Through the laboratory tests, caustic soda (NaOH) is used as the activator of the steel slag powder to study the effect of the slag powder and cement mixed on the silty soil under different caustic soda contents. The results show that the early strength of the steel slag-cement solidified soil is low, and the curing effect is better at the later stage. After the caustic soda is added, the curing effect of the steel slag powder is obvious. The unconfined compressive strength of the steel slag-cement solidified soil increases first and then decreases with the increase of activator dosage. The X-ray diffraction (XRD) analysis shows that there is a monosulfated calcium sulphotoaluminate (AFm) in the mixture, which can enhance the strength of the solidified soil.

Key words: steel slag powder; muddy soil; caustic soda; unconfined compressive strength; XRD

0 引 言

淤泥及淤泥质土主要是由河流、湖泊或沿海浅滩中悬浊物与有机物在极缓水流或静水下沉形成的一种细粒土, 具有高含水率、高液限、高孔隙率、高压缩性及低强度等特点。对工程建设造成极大危害, 需对其进行处理, 从而改良其物理力学性质。在目前的软土处理方法中, 深层搅拌法是最常用的处理方法之一, 搅拌叶片就地将软土与固化剂进行搅拌, 通过固化剂与软土之间的物理化学作用, 形成强度高, 整体性、水稳性好的固化土柱体^[1]。该方法具有加固效果好, 应用范围广, 施工方便等优点。其中在固化剂的选择方面, 普通硅酸盐水泥是国内外软土固化的首选, 应用极为广泛。但水泥生产对环境造成严重污染, 且

对于有机质含量高的淤泥土, 采用传统的普通硅酸盐水泥往往导致固化土强度偏低, 搅拌桩施工过程中有时会出现难以成桩的问题。故寻找高效、廉价的固化剂一直是工程技术人员和科研工作者的心愿。杨爱武等^[2]用碱激发水泥来改善其固化软土的特性, 发现强碱对水泥土的强度提高有很大促进作用。水泥掺碱虽然提高了软土固化效果, 但没有从根本上解决生产或使用水泥造成的环境污染。易耀林等^[1]将矿渣掺入软土中做固化剂代替部分水泥, 发现固化效果不仅明显而且经济环保。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372288); 山东科技大学科研创新团队支持项目(2015KYDT104)

收稿日期: 2017-02-07

钢渣是炼钢厂排出的工业废弃物，由矿石、燃料和助溶剂中易溶硅酸盐等化合物组成，排量约为钢产量的 10%~15%。钢渣粉是钢渣经加工处理的固体粉末状产物，原料中 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 的含量较多，占总含量的 74%左右，其中 CaO、SiO₂ 在钢渣中的表现形式为硅酸二钙 (C₂S)、硅酸三钙 (C₃S)，这些物质是水泥水化物的主要成分，说明钢渣粉具有一定的活性。但其成分复杂、胶凝性差、水化反应慢，使钢渣粉利用起来较为困难^[3]。将其堆放起来不仅占用土地，而且污染环境。现阶段不少学者对钢渣粉的性质进行了研究，张同生等、赵鸿等^[4-5]采用物理方式激发钢渣粉活性，Fathollah^[6]、李玉祥等^[7]采用碱激发剂对其力学性质进行改善，也有学者将钢渣粉作为外掺剂加入到其他胶凝材料中来相互激发胶凝材料的活性^[8-11]。但这种研究一直处于试验阶段，将其用于工程实践方面的研究甚少，说明对钢渣粉的应用还有待进一步深入研究。

为了能将钢渣变废为宝，减少其对环境的污染并用于实际工程，本试验用不同含量的烧碱激发钢渣粉的活性，并将钢渣粉与水泥混合掺入到淤泥质土中研究其固化效果。与纯水泥土进行对比，得出烧碱激发剂的最优掺量。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用土为青岛市经济技术开发区海相淤泥质土，平均埋深为 8.58 m，主要为淤泥质黏土，灰黑色，稍有臭味，呈流塑状，其物理力学参数：天然含水率 $w=41.1\%$ ，湿密度 $=1.86\text{ g/cm}^3$ ，干密度 $=1.28\text{ g/cm}^3$ ，饱和度 $=97.7\%$ ，孔隙比 $e=1.14$ ，塑限 $w_p=15.5\%$ ，液

限 $w_L=32.1\%$ ，比重 $G_s=2.74$ ，塑性指数 $I_p=16.6$ ，液性指数 $I_L=1.542$ ，黏聚力 $c=14.2\text{ kPa}$ ，内摩擦角为 2.7° ，压缩系数 $a_{2-1}=0.61\text{ MPa}^{-1}$ ，压缩模量 $E_s=3.51\text{ MPa}$ 。可知该地区的淤泥土强度低、孔隙率高、含水率高。

试验所用钢渣粉由日照钢铁集团下属的炼钢厂炼钢所弃废渣加工而成，呈深灰色粉末状，其主要化学成分为 CaO、MgO、Fe₂O₃、Al₂O₃、MnO 等，比表面积为 $402\text{ m}^2/\text{kg}$ 。试验所用水泥为#32.5 普通硅酸盐水泥，其主要化学成分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等。钢渣与水泥的详细成分见表 1，微观结构如图 1 所示。由图 1 可知两者在粒径上有较大差别，钢渣粉的平均粒径在 $30\text{ }\mu\text{m}$ 左右，水泥的平均粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右。试验所用的烧碱为天津市北联试剂厂所生产，纯度为分析纯，NaOH 含量 $\geq 96.0\%$ 。

1.2 胶凝材料活性对比

中国采用 Mason^[12]提出的钢渣碱度 ($R=\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$) 的方法来评价钢渣的活性，碱度小于 1.5 的为低碱度渣、1.5~2.7 的为中碱度渣，大于 2.7 的为高碱度渣。不同碱度的钢渣矿物组成见表 2。

按表 1 钢渣粉的化学成分含量进行计算，可得钢渣粉的碱度为 2.74，查阅表 2 可知该钢渣粉为硅酸三钙渣，主要矿物为 C₃S、C₂S、C₂F 和 RO 相。作为对比计算得水泥的碱度为 2.94，虽然两种材料都为高碱度材料，但二者的活性有较大差别。本试验中钢渣粉的活性与胶凝性远低于硅酸盐水泥，原因有以下 4 方面：①钢渣的粒径与水泥的粒径存在较大差别，材料的粒径越小则材料的比表面积越大，与水接触后的水化速率越大。②中国钢渣的冷却方式为自然冷却，由于冷却缓慢，在冷却过程中多数 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ，C₂S 的晶格完成重排后较为稳定，活性降低；而在水

表 1 钢渣粉、水泥的主要化学成分及百分含量

Table 1 Chemical composition of steel slag powder and cement									
化学成分	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	SO ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅
钢渣粉	45.99	2.45	14.17	4.36	24.05	4.36	—	—	2.6
水泥	65.14	5.03	22.17	4.30	0.51	—	2.70	0.15	—

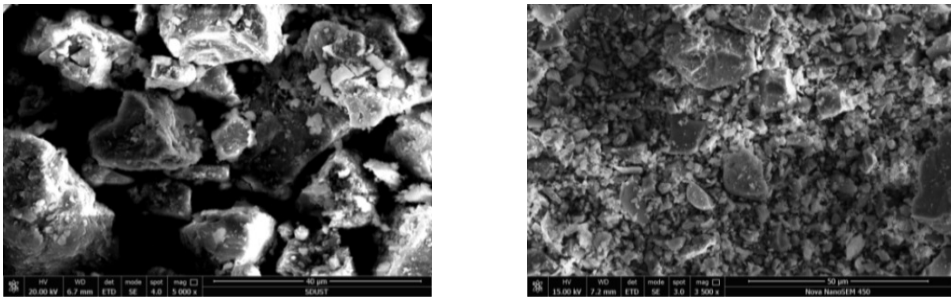


图 1 钢渣粉(左)与水泥(右)的微观结构

Fig. 1 Microstructure of steel slag powder and cement

表 2 钢渣碱度与矿物组成的关系^[16]

Table 2 Relationship between basicity and mineral composition of steel slag

钢渣碱度	钢渣种类	主要矿物
0.9~1.5	橄榄石渣、镁蔷薇辉石渣	橄榄石、镁蔷薇辉石、RO 相
1.5~2.7	硅酸二钙渣	硅酸二钙、铁酸二钙、RO 相
2.7~	硅酸三钙渣	硅酸三钙、硅酸二钙、铁酸二钙、RO 相

泥生产过程中, 由于采用急冷的方式, C_2S 晶格未完成重排, 仍以介稳态的 $\beta-C_2S$ 形式存在, 具有较高活性^[13]。③水泥中的 C_3S 占 50% 左右而钢渣中的 C_3S 仅占不到 20%^[14-15], 钢渣和水泥材料中 C_3S 的水化速率要高于 C_2S , 且 C_3S 含量越高, 水化速率越快。④钢渣中的早强物质铝酸三钙 (C_3A) 含量极少, 影响了钢渣的早期水化速度。

1.3 试样制备及试验方法

将现场取回的淤泥土进行晾晒至干燥状态, 磨碎, 保留粒径小于 2 mm 的淤泥土。测定其干燥状态的含水率为 4%。本次试验取固化剂/干土的比例 (干掺量) 为 0.1 和 0.2, 根据笔者等的研究成果^[17], 钢渣粉的最优掺量为淤泥质土含量的 10%, 故取固化剂中水泥与钢渣粉的掺入比为 1:1, 并在此基础上掺入烧碱做催化剂进行调整, 最后取水泥与钢渣粉+烧碱的掺入比为 1:1。烧碱的掺入量分别为淤泥土含量的 0.3%, 0.6%, 0.9%, 1.2%, 1.5%, 具体含量如表 3 所示。

表 3 标准试块掺料含量

Table 3 Admixture content of standard test block (%)

组号	掺入比 W		
	水泥	钢渣	烧碱
C	10	0	0
CS	10	10	0
CSA3	10	9.7	0.3
CSA6	10	9.4	0.6
CSA9	10	9.1	0.9
CSA12	10	8.8	1.2
CSA15	10	8.5	1.5

注: 钢渣掺入比=钢渣粉质量/淤泥质土质量 $\times 100\%$; 水泥掺入比=水泥质量/淤泥质土质量 $\times 100\%$; 烧碱掺入比=烧碱质量/淤泥质土质量 $\times 100\%$ 。

制备试样时, 首先把称量好的淤泥土放入搅拌器中, 然后将称量好的水泥和钢渣粉干拌混合, 再称取相应含量的烧碱、量取淤泥土相应液限含量的水并将烧碱倒入盛有量好的水的烧杯中用玻璃棒搅拌散热。最后将这些材料倒入搅拌器中与淤泥土一起搅拌形成浆体, 直至均匀。拌合完毕后, 将水泥土拌合物装入规格的试模中制作成标准试块, 振捣密实后将表面刮平, 盖上塑料薄膜, 48 h 后脱模。为减小试验误差,

每组试验做 9 个试块。脱模后, 在标准养护箱中对试块进行养护, 养护龄期分别为 7 d、28 d 和 90 d。

对制备好的试块分别进行以下两类试验: 第一类为无侧限抗压强度试验, 其标准试块制备分组表如表 3 所示。试验采用 10 t 的 WAW-1000B 型电液伺服万能试验机加载, 加载速率为 1 mm/min。第二类为 XRD 实验, 鉴定生成的化合物成分, 取适量试块磨粉并过 80 μm 标准筛, 采用 D/Max2500PC 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司) 对钢渣粉进行 XRD 分析, 工作条件为: CuK_{α} 靶, 电压 50 kV, 电流 200 mA, 扫描速度为 8°/min, 扫描角度 5°~90°。

2 试验结果与分析

2.1 无侧限抗压强度试验

将不同钢渣粉掺入量、不同龄期的试块进行无侧限抗压强度试验, 试验结果如图 2 所示。

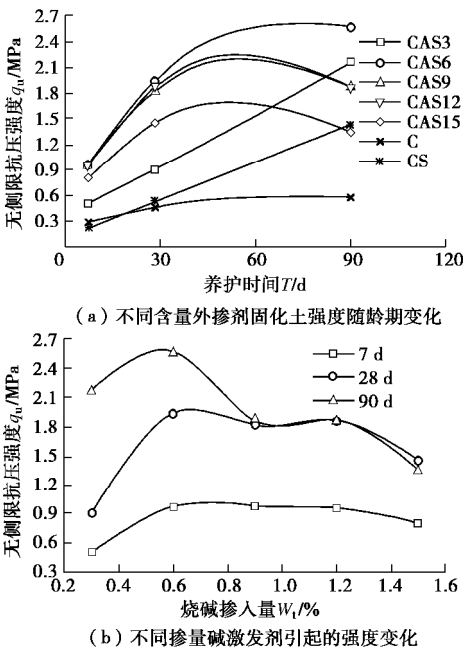


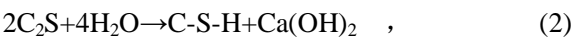
图 2 固化土的无侧限抗压强度

Fig. 2 Unconfined compressive strengths of solidified soil

由图 2 (a) 可知, 各组号中以钢渣为掺料的固化土都比 10% 纯水泥土的强度高, 说明掺入钢渣粉之后确实能提高软土的强度。但在前期, 掺入钢渣粉的试块强度比 10% 纯水泥土试块强度稍低, 原因为低活性的钢渣与淤泥土相比颗粒间排列松散且黏聚力差, 掺入的钢渣粉在水化前相当于替换了部分淤泥土, 故其强度变低。只掺水泥做固化剂的固化土强度在 28 d 之后增长缓慢, 而掺入钢渣粉的固化土随养护时间的增加, 强度明显提高, 说明水泥在 28 d 之前水化基本完成, 而钢渣粉在水化 28 d 后才逐渐提高淤泥土的强度。随着养护时间的增加, 强度增长曲线成线性说明钢渣

粉的水化速率比较稳定。

工程上一般以 90 d 固化土强度作为设计值,但常以 28 d 强度作为检测值^[1],由于钢渣粉的早期强度低,对工程所起的作用体现不出来,故有必要对钢渣粉进行激活。本试验采用烧碱做催化剂,由图 2(a)可知掺入烧碱后固化土的无侧限抗压强度显著提高,且随着龄期的增加,烧碱掺量≤0.6%时的固化土强度不断增长,烧碱掺量≥0.9%时,28 d 的固化土强度基本达到最高,之后强度便不再增长。曲线增长方式与纯水泥土的增长方式相似。除了烧碱掺量为 0.3%时的曲线为线性外其余的都为非线性。原因在于钢渣与水泥的水化反应都由水来提供 OH⁻,水化的方程为



但钢渣中的 C₂S 含量多于水泥中的 C₂S 含量,且钢渣中的 C₂S 大多为 γ-C₂S,γ-C₂S 的水化较慢,需要在一定浓度的 OH⁻条件下才能进行。当掺入烧碱后,烧碱提供的 OH⁻可直接参与 γ-C₂S 的水化。但烧碱掺量为 0.3%时仅能维持钢渣中部分 C₂S 的水化,水化方式持续而渐进,故烧碱掺量 0.3%时的曲线为线性。随着烧碱掺量的增加,水溶液中的 OH⁻溶度不断增加,满足 C₂S 水化所需的浓度,钢渣的活性完全被激发,钢渣的别名为劣质水泥,说明钢渣与水泥有着相似的性质。经烧碱激发后钢渣的水化性质与水泥更相似,故强度增长曲线与水泥相似为非线性。

不同掺量碱激发剂引起的强度变化如图 2(b)所示,可知同一龄期时随着烧碱掺量的增加,固化土的强度变化为先增加后降低,并且龄期越长这种变化越明显。说明烧碱做催化剂有一个最优掺量,低掺量时对淤泥土的强度起到很好的提高作用,但掺量过大反而效果不佳。当掺量大于 0.6%时试块在水化 28 d 后强度几乎不增长,且部分掺量的试块在 90 d 的强度甚至低于 28 d 的强度。原因在于:①钢渣受强碱作用时,颗粒中玻璃体的表面受强碱剥蚀作用而受到破坏,可水化的部分暴露于水溶液中从而加速钢渣水化。烧碱含量过大时钢渣颗粒本身和钢渣水化的产物也会发生裂解,与土颗粒胶结形成的骨架遭到破坏,产生了新的孔隙,并且孔隙表面形态粗糙,造成固化土后期孔隙率增大,反而降低了固化效果。②过量的烧碱会影响钢渣与土颗粒间的作用:淤泥土表面富含 K⁺、Na⁺等离子与钢渣粉水化生成的 Ca²⁺离子发生交换吸附作用,若溶液中的 Na⁺过多会影响这种置换作用,从而阻碍黏土颗粒的双电层变薄,颗粒之间的摩擦力减小,强度也会降低。这两种现象与钢渣水化物的固化、胶

结作用在养护 28 d 后处于动态变化中,此时强度也处于动态变化中,故掺量过大时强度基本不再增长。由图 2 可知烧碱的最优掺量为 0.6%。

2.2 水泥与钢渣的相互作用

杨爱武等^[2]的研究表明碱环境也可以激发水泥并加速水泥水化产物的生成,从而提高水泥土的无侧限抗压强度。但钢渣受烧碱激发后固化土强度究竟提高了多少需进一步研究,本试验分别对纯水泥、纯钢渣粉及水泥-钢渣复合 3 种胶凝材料有、无烧碱激发的固化土的无侧限抗压强度进行测试,试验结果如表 4 所示。

表 4 各组分的无侧限抗压强度提高量 Table 4 Strength increase of each component (MPa)						
组号	7 d		28 d		90 d	
	强度值	提高量	强度值	提高量	强度值	提高量
C	0.280	0.564	0.459	0.888	0.576	0.909
激 C	0.844		1.347		1.485	
SSP	—	—	0.124	0.113	0.385	0.148
激 SSP	—		0.237		0.533	
CS	0.232	0.737	0.522	1.415	1.425	1.147
激 CS	0.969		1.937		2.572	

注:SSP 表示只掺 10%钢渣粉的淤泥土;激 SSP 表示掺量为 10%钢渣粉与 0.6%烧碱的淤泥土。

纯钢渣粉固化淤泥土在达到 7 d 龄期时,未掺烧碱的试块还没凝固,故无法拆模。掺入烧碱的试块虽可拆模,但无法进行无侧限抗压强度试验。从而验证了钢渣粉的胶凝性差,早期强度低的特性。由表 4 可知,水泥和钢渣粉的活性均可被烧碱激发,并且钢渣-水泥复合组分受烧碱激发后固化土强度的提高量要大于分别用水泥和钢渣粉激发后固化土强度提高量之和,说明钢渣粉与水泥的水化可以相互促进。

而 Wang 等^[18]在研究钢渣-水泥基复合胶凝材料时得出钢渣在复合胶凝材料水化过程中并不与水泥的水化产物发生反应的结论。同时,水泥也不与钢渣的水化产物发生二次反应,说明二者的反应相互独立。但二者混合后却促进了彼此的水化,原因在于:水泥水化的适宜环境为 pH=12 左右^[2],而钢渣粉水化的适宜环境为 pH=13 左右。对青岛胶州湾附近海相淤泥土的酸碱度进行测试,发现 pH 值在 8.2 左右,水泥与钢渣均为碱性材料,复合后掺入到淤泥土中使得土的 pH 值在 8.6 左右。掺入烧碱后直接增加了土中溶液的 pH 值,对水泥和钢渣的水化提供了良好的环境。由于水泥活性大,水化较快,水化后土中溶液的 pH 值迅速增大,且达到 11 左右。这就给钢渣粉的水化提供了有利环境,因而加速了钢渣粉的水化。并且受烧碱激发

后的胶凝材料水化反应更加迅速, 溶液的 pH 值不断提高, 对钢渣的水化更有利。由表 4 还可看出水泥受烧碱激发后固化土强度增长率随着龄期的增长在不断减缓, 而钢渣粉固化土强度增长率基本不变。造成钢渣粉与水泥复合后固化土的强度增长率为先增大后降低。

2.3 应力应变关系

应力应变关系是工程上评价受力物体工作性能常用的一项重要指标。图 3 为各组号固化土的应力应变曲线, 由图可知各类型固化土受压时都经历压实阶段、弹性阶段、塑性阶段、破坏阶段和残余强度阶段 5 个变形阶段。但是随着钢渣粉的掺入, 各组号应力应变曲线弹性阶段的斜率均有不同程度的增长, 说明钢渣粉的胶结作用提高了固化土的弹性模量。随着烧碱掺量的增多曲线的弹性阶段斜率先增加后降低, 原因是适量的烧碱能够改善钢渣水化环境, 促进钢渣水化物的生成, 而水化产物不仅能起胶结作用, 还提高了固化土的弹性模量; 当烧碱过量时阻碍了方程式 (1)、(2) 的进行, 使得生成的胶凝产物减少, 从而影响弹性模量的增长。

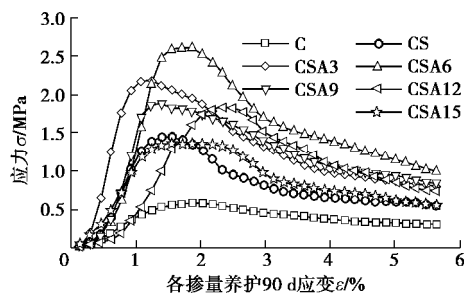


图 3 各组号固化土的应力应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of each group of solidified soil

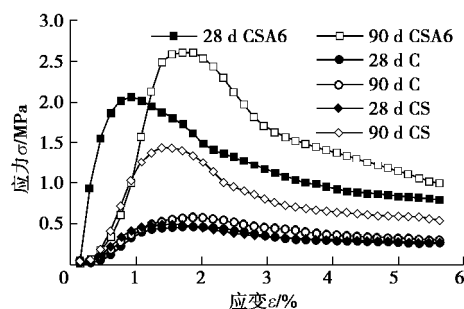


图 4 应力应变变化关系

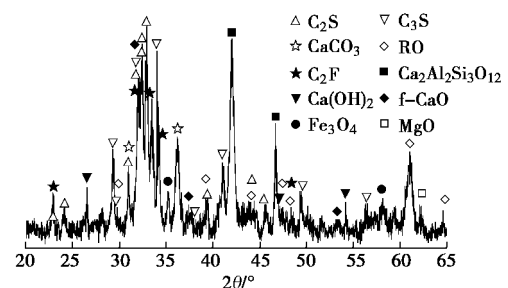
Fig. 4 Relationship between stress and strain

图 4 为纯水泥土、钢渣-水泥土及烧碱掺量为 0.6% 的钢渣-水泥土的 28 d 和 90 d 的应力应变曲线。由图可知掺入钢渣粉后 28 d 固化土的后 4 个阶段的曲线基本没有变化, 应力稍有提高但不明显, 但掺入碱催化剂后试块的弹性阶段变长、塑性阶段变短, 并且达到

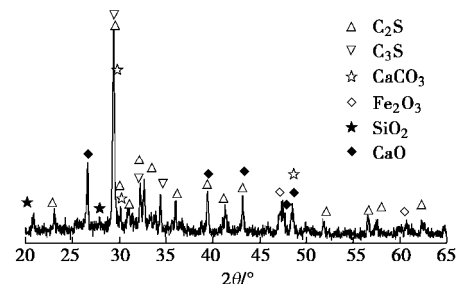
峰值时的应变变量变小。这样就延长了破坏阶段的应变变量。说明掺入烧碱催化剂后, 钢渣粉的延性在前期遭到抑制, 但提高了早期应力峰值。掺入钢渣后 90 d 试块的弹性阶段变短、塑性阶段变长, 并且达到峰值时的应变变量变大, 此时钢渣的延性才体现出来。随着养护时间的增长, 钢渣水化产物在不断增多, 而水化产物中的部分物质可提高固化土的延性。说明钢渣粉随着水化反应的不断进行延性逐渐发展, 并且这一特性受碱环境的影响。

2.4 X 射线衍射 (XRD) 试验

通过 XRD 试验可对胶凝材料受激发后生成物的含量、状态以及这些生成物怎样影响固化土的强度做进一步研究。将水化物的生成状况与固化土的强度建立联系。图 5 为钢渣、水泥水化反应前的 XRD 试验结果。由测试结果可知, 水泥的衍射图谱特征峰比较明显, 成分简单; 钢渣粉的成分却较为复杂, 结合表 2 可知钢渣中 C_2S 、 C_3S 的含量也相对较少。钢渣粉中有较多的 RO 相 (FeO 、 MgO 、 MnO) 等, 由于钢渣粉中的 RO 相并不参与水化反应^[19], 使得钢渣粉参与化合反应的成分减少; 并且钢渣粉中的 C_3S 含量较少, 相同时间内与水化合时 Ca^{2+} 的提供量较小, 溶液中的 Ca^{2+} 浓度小, 反应缓慢。



(a) 钢渣粉



(b) 水泥

图 5 水化前的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns before hydration

为进一步查明烧碱的激发效果, 分别对纯水泥、纯钢渣粉、水泥+钢渣粉(比例为 1:1)以及掺入 NaOH 催化的钢渣水泥 4 种材料进行了 XRD 衍射分析, 分析结果如图 6 所示。 C_2S 、 C_3S 的水化产物为 C-S-H 凝胶、 $Ca(OH)_2$ 和一些低钙类硅酸盐, 因 C-S-H 为非晶型, 在 X 射线衍射图中无法观测到其特征峰。但可根

据 C_2S 、 C_3S 的峰值变化来间接算出水化产生 C-S-H 凝胶的生成量。从图 6 可知钢渣粉的水化产物与水泥的水化产物有较大差别, 水泥生成的水化物有 C-S-H、钙矾石(Aft)、 $Ca(OH)_2$ 等。其中 $Ca(OH)_2$ 为水化反应的中间产物且性质不稳定, 一部分遇到 CO_2 后碳化成 $CaCO_3$, 另一部分与溶液中的 $H_3SiO_4^-$ 等离子反应生成 C-S-H。在做 XRD 试验时需对试样进行磨粉处理, 并过 $80\ \mu m$ 标准筛, 先将试样在乙醇中浸泡 1 d, 然后取出晾晒干燥, 再进行磨粉, 在磨粉处理过程中 C-S-H 凝胶可与空气中的 CO_2 发生碳化反应生成 $CaCO_3$ 、硅胶、氢氧化铝和氢氧化铁^[20]。钢渣与水泥的水化都会有 $Ca(OH)_2$ 生成, $Ca(OH)_2$ 在空气中与 CO_2 和 H_2O 也会生成 $CaCO_3$, 由于水泥试样做出之后没有及时做 X 射线衍射, 而是放置两天后与其它试样一块儿进行, 故造成试验误差引起水泥的水化产物中混有少量的 $CaCO_3$ 。而钢渣粉水化后的产物中有 C-S-H 凝胶、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$ 等化合物。从图 6 可以看出, 纯钢渣粉、水泥+钢渣粉(比例为 1:1)以及掺加 NaOH 作催化剂的 3 种材料中 RO 相化合物的峰值基本没有变化, 从而验证了 RO 相为惰性化合物。

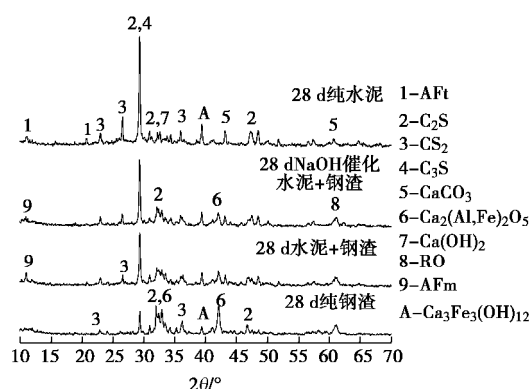


图 6 不同材料的 XRD 衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of different materials

不同材料在 $2q$ 为 $22^\circ \sim 28^\circ$ 内与在 36° 的 3 条衍射峰值的生成物都为 CS_2 , 该物质是 C_3S 和 C_2S 水化反应后得到的。随着水泥的掺入, CS_2 衍射峰值开始增大, 掺入 NaOH 催化剂后峰值增加更加明显。说明 C_3S 和 C_2S 水化时其中的 Ca^{2+} 与材料中的水及其他化合物反应生成了 C-S-H 凝胶和 $Ca(OH)_2$ 。C-S-H 凝胶为絮凝物, $Ca(OH)_2$ 微溶于水, 大部分被析出, 填充了试块中的空隙, 使得试块的密度增大, 无侧限抗压强度便得到了提高。水泥水化的速度较快, 产生的 CS_2 量较大, 烧碱的加入提高了溶液的碱环境, 加速了水化反应, 生成的 C-S-H 凝胶等水化物更多, 增加了土颗粒之间的黏结点, 提高了固化土强度。随着水泥和烧碱的掺入, $2q$ 为 42° 的衍射峰值($Ca_2(Al, Fe)_2O_5$)在逐渐减小, $2q$ 为 39.5° 的衍射峰值($Ca_3Fe_3(OH)_{12}$)在逐

渐增大, 说明 $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$ 水化生成了 $Ca_3Fe_3(OH)_{12}$, 烧碱的掺入促进了这一反应的进行。

在水化 28 d 的水泥+钢渣粉试样和烧碱催化的钢渣水泥试样中还找到了一种物质——单硫形硫铝酸钙(AFm), 涂昆等^[21]在其所做的试验中也有发现。对其进行电镜扫描, 发现该物质的微观形态为玫瑰花瓣状, 结构致密, 该物质的存在能够降低软土的孔隙率从而提高软土的强度。根据前面的分析, 钢渣粉与水泥的水化是相互独立的, 烧碱的掺入为钢渣粉水化提供了碱环境, 使得钢渣粉水化更剧烈更彻底, 由于钢渣和水泥中都存在 C_3A , C_3A 在溶液中 $Ca(OH)_2$ 饱和时生成 C_4AH_{13} 。当溶液中石膏($CaSO_4$)充足时 C_4AH_{13} 与石膏反应二次水化反应生成 Aft, 当石膏不足时会生成 AFm。由表 2 知钢渣粉中没有检测到 SO_3 , 故钢渣水化不会有石膏产生。钢渣-水泥混合材料水化生成的石膏仅由水泥提供, 石膏含量不足, C_4AH_{13} 水化会生成 AFm。而水泥单独水化时材料中的石膏充足, 会生成 Aft, 钢渣粉单独水化时, 由于没有硫化物参与, 故 C_3A 仅发生了第一步反应生成 C_4AH_{13} , 故也不会生成 AFm。

图 7 为在烧碱催化下钢渣-水泥 7 d、28 d 及 90 d 的 XRD 衍射图谱, 从图中可以看出主峰的峰值能量和 $2q$ 为 $32^\circ \sim 35^\circ$ 的峰值能量都随龄期的增加而先增大后减小, 而 $2q$ 为 42° 的峰值能量先减小后增大。这是因为主峰的衍射物为 C_3S 和 C_2S , $2q$ 为 $32^\circ \sim 35^\circ$ 的衍射物为 CS_2 , C_3S 和 C_2S 与水化合均是分阶段进行的: C_3S 先水解出 1 个 Ca^{2+} 和 C_2S 离子, 其中 Ca^{2+} 与两个 OH^- 化合生成 $Ca(OH)_2$, 之后 C_2S 再次水化生成 C-S-H 凝胶、 CS_2 和 $Ca(OH)_2$, 但后两种化合物的性质都不稳定, 之后会再与水中的化合物反应生成 C-S-H 凝胶、AFm 和 $CaCO_3$ 等难溶于水的物质, 故衍射峰会有此变化。从图中还可以看出随着龄期的增加, AFm 的衍射峰值是不断增加的。RO 相化合物不受烧碱催化与龄期的影响。

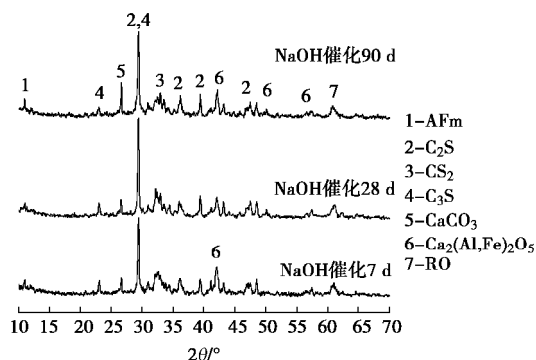


图 7 不同龄期下碱催化钢渣-水泥的 XRD 衍射图谱

Fig. 7 XRD diffraction patterns of activated steel slag-cement at different ages

3 烧碱激发钢渣粉固化机理

结合前面的数据, 本文从烧碱对钢渣粉水化的促进作用及钢渣粉与淤泥土之间的作用两方面进行研究烧碱激发钢渣粉对淤泥土的固化机理。

NaOH 的掺入为钢渣粉的水化提供碱性环境, 使得水溶液的 pH 值升高, 有利于钢渣的水化; 同时烧碱破坏钢渣中玻璃体的网络结构, 使其网络形成键 (Si-O 键和 Al-O 键) 更容易发生断裂, 有利于玻璃体解聚, 增大钢渣水化反应速率, 从而激发钢渣的活性, 使其释放出 Ca^{2+} 和硅(铝)氧四面体, 不断生成 C-S-H 凝胶。

淤泥土表面富含 K^+ 、 Na^+ 等离子与钢渣粉水化生成的 Ca^{2+} 离子发生交换、吸附作用, 随着这些高价离子的加入, 黏土的双电层厚度会变薄。双电层厚度越薄, 黏土颗粒靠得越紧, 相互间的结合力就越强, 土颗粒的内摩擦角就越大, 固化土的强度就得到提高。C-S-H 凝胶将土颗粒黏结在一起形成骨架, 为二次水化产物提供稳定场所, 并且二次水化生成的 AFm、 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_5$ 可填充初次水化的空隙, 使结构更致密, 固化土的强度更高。

4 结 论

本文对不同掺量烧碱激发作用下, 钢渣粉对淤泥质土的固化效果进行研究, 得出以下结论:

(1) 烧碱能够激发钢渣粉的活性, 加速其水化使掺入钢渣粉的固化土早强。在该配比下烧碱的最优掺量为 0.6%, 此时固化土的无侧限抗压强度达到最高。

(2) 水泥的水化为钢渣粉水化提供了一定的碱环境, 加速了钢渣粉的水化。

(3) 由于烧碱的掺入, 钢渣-水泥固化土 28 d 前的延性遭到抑制, 后期延性得以表现出来。并且随着掺量的增加, 固化土的弹塑性阶段不断延长。

(4) 钢渣-水泥固化土的水化产物中有 AFm 物质生成, 提高了固化土的强度, 且随着龄期的增加, 这种物质的含量也在增加。

参考文献:

- [1] 易耀林, 李 晨, 孙 川, 等. 碱激发矿粉固化连云港软土试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, **32**(9): 1821 - 1826. (YI Yao-lin, LI Chen, SUN Chuan, et al. Test on alkali-activated ground granulated blast-furnace slag (GGBS) for lianyungang soft soil stabilization[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013, **32**(9): 1821 - 1826. (in Chinese))
- [2] 杨爱武, 闫澍旺, 杜东菊, 等. 碱性环境对固化天津海积软土强度影响的试验研究[J]. 岩土力学, 2010, **31**(9): 2930 - 2934. (YANG Ai-wu, YAN Shu-wang, DU Dong-ju, et al. Experimental study of alkaline environment effects on the strength of cement soil of Tianjin marine soft soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2010, **31**(9): 2930 - 2934. (in Chinese))
- [3] 李义凯, 刘福田, 周宗辉, 等. 复合激发剂活化钢渣制备复合胶凝材料研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, **31**(4): 11 - 13. (LIU Yi-kai, LIU Fu-tian, ZHOU Zong-hui, et al. Study of improving the activity of steel slag powder using compound activator[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, **31**(4): 11 - 13. (in Chinese))
- [4] 张同生, 刘福田, 王健伟, 等. 钢渣安定性与活性激发的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2007, **26**(5): 980 - 984. (ZHANG Tong-sheng, NIU Fu-tian, ZHOU Zong-hui, et al. Recent development of steel slag stability and activating activity [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, **26**(5): 980 - 984. (in Chinese))
- [5] 赵 鸿. 钢渣细度和掺量对钢渣复合水泥力学性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2012, **18**(3): 4 - 6. (ZHAO Hong. Influence of steel slag fineness and mixture amount on composite cement containing steel slag powders[J]. China Powder Science and Technology, 2012, **18**(3): 4 - 6. (in Chinese))
- [6] FATHOLLAH Sajedi, HASHIN Abudul Razak. The effect of chemical activators on early strength of oxlinand Portland cement-slag mortars[J]. Construction and Building Materials 2010, **24**: 1944 - 1951.
- [7] 李玉祥, 王振兴, 冯 敏, 等. 不同激发剂对钢渣活性影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, **31**(2): 280 - 284. (LI Yu-xiang, WANG Zhen-xing, FENG Min, et al. Study on the effect of different activators on activation of steel slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, **31**(2): 280 - 284. (in Chinese))
- [8] 王 强, 黎梦圆, 石梦晓. 水泥-钢渣-矿渣复合胶凝材料的水化特性[J]. 硅酸盐学报, 2014, **42**(5): 629 - 634. (WANG Qiang, LI Meng-yuan, SHI Meng-xiao. Hydration properties of cement-steel-ground granulated blasé furnace Slag complex binder[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, **42**(5): 629 - 634. (in Chinese))
- [9] 殷素红, 高 凡, 郭 辉, 等. 石灰重构钢渣过程中的物相变化[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, **42**(6): 47 - 52. (YIN Su-hong, GAO Fan, GUO Hui, et al. Phase

- change of steel slag during reconstruction by line[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2016, **42**(6): 47 - 52. (in Chinese))
- [10] LIU Qian, LIU Jia-xiang, QI Li-qian. Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials[J]. Construction and Building Materials, 2016, **124**: 999 - 1006.
- [11] NIKLIOĆ S, MARKOVIĆ I, JANKOVIĆ-Častvan. Modification of mechanical and thermal properties of fly ash-based geopolymer by the incorporation of steel slag [J]. Materials Letters, 2016, **176**: 301 - 305.
- [12] MASON B. The constitution of some basic open-hearth slags[J]. J Iron Steel Inst, 1994(11): 69 - 80.
- [13] HU S G, WANG H X, ZHANG G Z, et al. Bonding and abrasion resistance of geopolymeric repair material made with steel slag[J]. Cement and Concrete Composites, 2008, **30**(3): 239 - 244.
- [14] DAS B, PRAKASH S, REDDY P S R, et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, **50**(1): 40 - 57.
- [15] TSAKIRIDIS P E, PAPADIMITRIOU G D, TSIVLIS S, et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**(2): 805 - 811.
- [16] COALE R D. Cementitious properties of metallurgical slags[J]. Cement and Concrete Research, 1973(3): 81 - 92.
- [17] WU Yan-kai, HU Rui, HU Xiao-shi, et al. Mechanical properties of mucky cement soil improved by steel slag powder[J]. Electronic Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **21**: 10651 - 10664.
- [18] WANG Qiang, YAN Pei yu, HAN Song. Effect of steel slag on hydration of cement in hydration of composite cementitious material[J]. Chinese Science (Technical Sciences), 2011, **41**(2): 170 - 176.
- [19] 王 强. 钢渣的胶凝性能及在复合胶凝材料水化硬化过程中的作用[D]. 北京: 清华大学, 2010. (WANG Qiang. Cementitious properties of steel slag and its role in the hydration and hardening process of complex binder[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010. (in Chinese))
- [20] TAKEMOTO K, UCHIKAWA H. Hydration of pozzolanic cement[C]// The 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980.
- [21] 涂 昆, 刘家祥, 邓 侃. 钢渣粉和钢渣水泥的活性及水化机理研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2015, **41**(1): 62 - 68. (TU Kun, LIU Jia-xiang, DENG Kan. Study of the hydration behavior of steel slag and steel slag cement complex powders[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2015, **41**(1): 62 - 68. (in Chinese))