

DOI: 10.11779/CJGE20230780

工业固废-水泥固化腐殖土的力学响应和微观机制

金佳旭¹, 秦志发^{1,2,3,4}, 刘磊^{*2,3,4}, 万勇^{2,3,4}, 王静^{2,3,4}, 左胜浩⁵

(1. 辽宁工程技术大学土木工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 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; 3. 中国科学院武汉岩土力学研究所-香港理工大学固体废弃物科学联合实验室, 湖北 武汉 430071; 4. 中国科学院武汉岩土力学研究所污染泥土科学与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430071; 5. 黄河实验室(郑州大学), 河南 郑州 450001)

摘要: 为了推动腐殖土在岩土工程领域的资源化利用, 采用工业固废(包括生物质飞灰、电石渣和磷石膏)协同水泥对腐殖土进行固化处理。以中国广东省某陈旧型简易垃圾填埋场开采的腐殖土为研究对象, 通过常规三轴试验、干湿和冻融循环试验、扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FTIR)和压汞(MIP)测试探究了工业固废-水泥固化腐殖土的三维力学特性、耐久性能及微观机制。试验结果表明: 随着 P_{o-b} (即工业固废替代水泥的比率)的增加, 试样偏应力与轴向应变的关系逐渐由应变软化向应变硬化过渡。三元工业固废的适当掺入(P_{o-b} 为25%~50%)有利于减缓干湿循环作用下工业固废-水泥固化腐殖土试样的劣化速率, 而纯水泥固化腐殖土试样表现出相对优异的极限偏应力和抗冻性。微观结构分析表明大量钙矾石晶体和C-(A)-S-H凝胶等产物增强了腐殖土颗粒之间的黏结, 同时填充了微观孔隙。研究结果可为垃圾填埋场开采的腐殖土修复及再利用提供理论依据。

关键词: 腐殖土; 固化/稳定化; 生物质飞灰; 三轴试验; 微观机制

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)11-2410-10

作者简介: 金佳旭(1984—), 男, 博士, 教授, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: jinjiaxu@lntu.edu.cn。

Mechanical response and micro-mechanism of humus soil solidified by industrial solid waste-cement

JIN Jiayu¹, QIN Zhifa^{1,2,3,4}, LIU Lei^{2,3,4}, WAN Yong^{2,3,4}, WANG Jing^{2,3,4}, ZUO Shenghao⁵

(1. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 3. IRSM-CAS/HK Poly. Univ. Joint Laboratory on Solid Waste Science, Wuhan 430071, China; 4. Hubei Province Key Laboratory of Contaminated Sludge and Soil Science and Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 5. Yellow River Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To advance the resource utilization of humus soil within the realm of geotechnical engineering, the industrial solid waste materials (including biomass fly ash, carbide slag and phosphogypsum) cooperated with cement are used to solidify the humus soil. The humus soil mined from an obsolete simple landfill in Guangdong Province, China is solidified by the industrial solid waste-cement. Then the mechanical properties, durability and the underlying microscopic mechanisms are investigated by using the conventional triaxial tests, wet-dry and freeze-thaw cycling tests, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and mercury intrusion porosimetry (MIP) tests. The results show that with the increase of P_{o-b} (i.e., the replacement ratio of cement by industrial solid waste), the relationship between deviatoric stress and axial strain of the samples gradually transits from strain softening to strain hardening. The appropriate incorporation of the ternary industrial solid waste materials (ranging from 25 % to 50 % for P_{o-b}) is beneficial in slowing down the deterioration rate of the industrial solid waste-cement solidified humus soil samples under the action of wetting-drying cycles. Furthermore, the cement-solidified humus soil samples exhibit excellent ultimate deviatoric stress and frost resistance. The microstructural analyses show that a large number of reaction products such as ettringite crystal and C-(A)-S-H gel enhance the bonding between humus soil particles and also fill in the microscopic pores. The research results

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A20320, 51979267); 湖北省杰出青年基金项目(2021CFA096); 中国科学院青年创新促进会项目(2021327)

收稿日期: 2023-08-14

*通信作者(E-mail: lliu@whrsm.ac.cn)

provide a theoretical foundation for the restoration and reuse of humus soil mined from landfill sites.

Key words: humus soil; solidification/stabilization; biomass fly ash; triaxial test; micro-mechanism

0 引言

近年来, 垃圾填埋开采 (landfill mining) 和分质利用已逐渐成为大量现存陈旧型简易垃圾填埋场污染物削减及垃圾土资源化利用的重要途径^[1-4]。垃圾土经开挖筛选得到的主要成分包括可燃组分、建筑组分和细粒组分^[2, 5]。其中, 细粒组分也被称为腐殖土^[1, 6], 主要是由简易垃圾填埋场的日常的土壤覆盖以及城市生活垃圾中生物可降解物质的降解而产生的混合颗粒物, 其含量占开挖垃圾的 40% 以上^[3-5], 直接影响垃圾填埋开采的可行性和资源化利用程度。

由于腐殖土具有特殊的形成环境和理化特性^[1-2], 导致其再利用在岩土工程领域中的适用性和可行性的评价显得尤为重要。陈云敏等^[2]以中国第一代卫生填埋场为例, 分析了垃圾填埋开采的可行性及垃圾土分质利用和处置方法, 并建议采用焚烧、固化或再填埋的方法处置腐殖土。郑康琪等^[1]以浙江省某高龄期填埋场为例, 评价了生活垃圾腐殖土的物化性质及资源化利用途径, 结果指出对于重金属含量较高的腐殖土需要进行稳定化处理, 而改良处理后的腐殖土可作原位或异位场地绿化用土。Datta 等^[3]从理化性质、污染物特征和基本力学特性等方面评估了再利用腐殖土作堤防、低洼地区、深坑的填土材料的可行性, 结果也表明腐殖土需要改性处理后才能再在异位再利用。而腐殖土中存在的重金属、有机污染物和可溶性盐类等污染物的含量也可能会限制其再利用的适用性^[7]。因此, 在满足相应环境安全标准和工程要求的前提下, 改性处理后的腐殖土的环境可持续性和岩土工程适用性是再利用腐殖土和实现可持续发展目标的关键因素^[8]。

工业固废协同水泥联合处理技术在岩土工程领域是推动环保和工业固废资源化利用的重要途径之一, 不仅可以改善土体的工程性质和污染物的固稳效果, 同时还可以解决因水泥过度消耗和工业固废大量堆存而带来的环境影响和经济效益问题^[9-11]。李丽华等^[12]研究了稻壳灰-水泥固化镉污染土性能及影响机制, 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% 稻壳灰的改善效果较优。Li 等^[13]探讨了水泥、矿渣和磷石膏协同作用固化海洋软黏土的适用性, 结果表明三元水泥-矿渣-磷石膏协同固化黏土具有相对更好的抗压性能和抗 MgSO_4 侵蚀性能。因此, 工业固废协同水泥联合处理技术在岩土工程领域中的快速发展, 为腐殖土原位和异位再利用提供了重要的技术积累。

目前关于工业固废协同水泥固化腐殖土的力学性能、耐久性能和微观机理方面的研究鲜有报道。为此, 以中国广东省某陈旧型简易垃圾填埋场开采的腐殖土为研究对象, 并通过常规三轴试验探究工业固废-水泥固化腐殖土强度特性、变形特性和破坏形态变化规律; 通过分析干湿循环和冻融循环作用对固化腐殖土试样的无侧限抗压强度和质量的规律来判断工业固废-水泥固化腐殖土的抗干湿侵蚀性和抗冻性; 利用 SEM, XRD, FTIR, MIP 测试来揭示工业固废-水泥固化腐殖土的微观作用机制。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

试验所用的腐殖土样本取自中国广东省某陈旧型简易垃圾填埋场, 采样深度约 5 m。根据《土工试验方法标准: GB/T 50123—2019》测得腐殖土的液限和塑限分别为 27.470% 和 15.510%, 相对质量密度为 2.594, 最优含水率为 16.750%, 最大干密度为 1.800 g/cm^3 。本文使用的生物质飞灰来自以秸秆和其他农林废弃生物质材料为主要燃料的中国辽宁省某生物质发电厂, 电石渣和磷石膏分别取自中国河南省和湖北省的某化工厂。水泥采用满足《通用硅酸盐水泥: GB175—2007》规定的 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥。水泥、生物质飞灰、电石渣、磷石膏的主要化学性质和物理指标如表 1 所示。腐殖土、水泥、生物质飞灰、电石渣和磷石膏的颗粒级配曲线如图 1 所示, 其外观形貌如图 2 所示。本文所有试验用水均为 Milli-Q 去离子水。

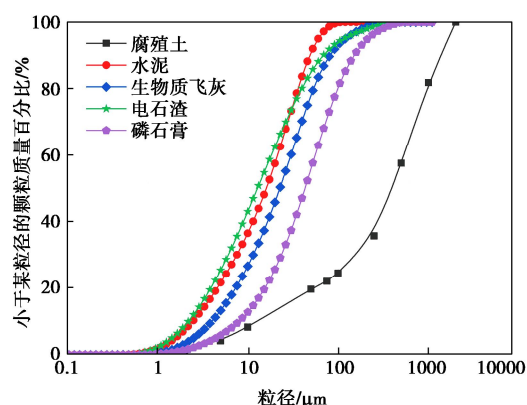


图 1 试验材料的颗粒级配曲线

Fig. 1 Grain-size-distribution curves of test materials

1.2 试样制备

基于“以废治废”的理念, 团队自主设计制备了一种以工业固体废弃物生物质飞灰、电石渣和磷石膏

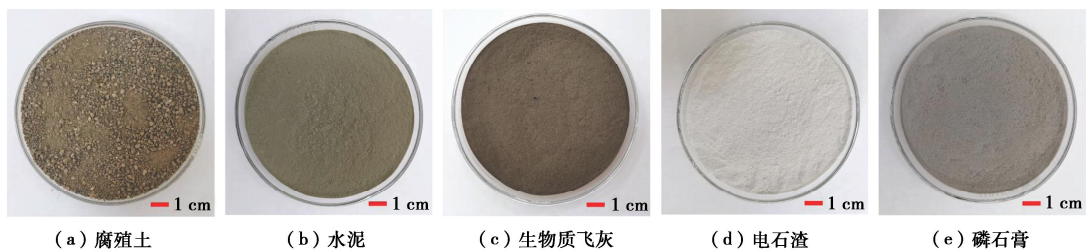


图 2 腐殖土、水泥、生物质飞灰、电石渣和磷石膏的外观形貌

Fig. 2 Morphologies of humus soil, cement, biomass fly ash, carbide slag and phosphogypsum

表 1 水泥、生物质飞灰、电石渣、磷石膏的化学组成

Table 1 Chemical compositions of cement, biomass fly ash, carbide slag and phosphogypsum 单位: %

化学组成	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	其他成分
水泥	0.299	1.977	6.483	20.523	0.133	3.678	0.781	60.265	4.758	1.103
生物质飞灰	1.523	3.904	13.338	62.229	1.650	1.446	4.732	4.390	4.574	2.214
电石渣	0.949	0.253	1.283	3.649	0.021	2.626	—	90.740	0.294	0.185
磷石膏	0.167	0.104	0.828	8.263	0.875	50.101	0.530	37.247	0.629	1.256

表 2 固化腐殖土试样的混合比例

Table 2 Mixture proportions of solidified humus soil samples

试样	水泥/%	生物质飞灰/%	电石渣/%	磷石膏/%	最大干密度/(g·cm ⁻³)	最优含水率/%
O100B0	16.0	0	0	0	1.797	16.668
O75B25	12.0	3.2	0.6	0.2	1.754	17.699
O50B50	8.0	6.4	1.2	0.4	1.708	19.603
O0B100	0	12.8	2.4	0.8	1.660	20.159

为原材料的低碳黏结剂 (biomass fly ash-based binder, 简称 BB) [4]。本研究中使用 BB 以 0%, 25%, 50% 和 100% 的比例分别替代水泥, 对比研究固化腐殖土低碳再利用的工程力学行为。各组分具体混合比例如表 2 所示。本研究中试样的制备过程主要参考《土工试验方法标准: GB/T 50123—2019》和《土壤固化剂应用技术标准: CJJ/T286—2018》。首先, 过 2 mm 筛的腐殖土使用之前预先 60℃ 干燥 12 h, 以完全去除水分[4]。然后, 击实试验采用哈佛微型击实仪 (H-4165) [14], 击实桶容积为 60 cm³, 分别确定各混合比例的最大干密度和最优含水率 (表 2)。本文的固化剂掺量为 16% (占腐殖土的干质量比) [4]。之后, 以素腐殖土的最佳含水率配置, 置于密封袋中保存 24 h。以固定比例的水泥、生物质飞灰、电石渣和磷石膏预先干混均匀, 将其加入腐殖土后补充剩余水, 再均匀搅拌 5 min。最后, 混合均匀的混合物按 96% 的最大干密度称量, 采用静压法制备试样。脱模后将样品置于密封袋中养护 (20±2) °C 至测试龄期。

1.3 试验方法

(1) 常规三轴试验

常规三轴压缩试验采用并联型软岩温度-渗流-应力 (THM) 耦合三轴流变仪进行[15], 量程 0~50 kN, 精度为 0.04%, 如图 3 所示。轴向和径向变形通过 LVDT 变形传感器进行监测, 测量范围是 0~10 mm, 传感器的测量精度为 0.1%。标准试样的直径为 38 mm, 高度为 76 mm。本文试样分别施加 0, 0.8, 1.2,

1.6 MPa 的恒定围压, 试验温度控制在 20℃ 左右, 试验中关闭水压加载系统。试验在 0.1 mm/min 的剪切速率下进行, 当轴向应变达到 10 % 时停止试验。



图 3 三轴试验加载系统

Fig. 3 Triaxial testing loading system

(2) 干湿和冻融循环试验

干湿循环和冻融循环试验主要参考《公路工程无机结合料稳定材料试验规程: JTG E51—2009》。干湿循环试验过程是将试样置于 60℃ 烘箱干燥 12 h, 然后再浸泡于去离子水中 12 h, 至此完成一次循环。冻融循环试验过程是将试样放入 -20℃ 冰箱冻结 16 h, 完成冻结后取出试样浸没于去离子水盒中, 并放置于标准养护箱 (20±2℃, 95% RH) 融化 8 h, 至此完成一次循环。本文分别测试干湿循环和冻融循环 0, 2, 4, 6, 8, 10 次后试样的无侧限抗压强度和质量变化, 并计算强度和质量损失率。其中, 无侧限抗压强度试验采用 WDW-100E 微机数控电子万能试验机进行, 轴向加载速率为 1 mm/min。

(3) 微观结构分析

试样在超低温冰箱中 -60°C 冷冻 24 h, 然后在冷冻干燥机中真空处理 48 h, 以终止水化反应。随后, 将薄片状试样直接黏在导电黏合剂上, 用 Oxford Quorum SC7620 溅射镀膜仪在 10 mA 条件下镀金 180 s。使用 TESCAN MIRA LMS 扫描电镜进行微观形态拍摄, 加速电压为 3 kV。利用 Rigaku SmartLab SE X 射线衍射仪分析试样的物相组成, 光源为 Cu-K α 射线, 管电压为 40 kV, 电流为 40 mA。将试样研磨成颗粒小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末, 然后掺入 20% 的标样氧化锌 (ZnO), 然后以 $2^{\circ}/\text{min}$ 的速度在 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ (2-theta) 范围内扫描。本文采用基于 Rietveld 分析的内标法来定量分析物相组成^[16-17]。采用 Thermo Scientific Nicolet iS20 傅立叶红外光谱仪分析官能团特征, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 测试波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。此外, 采用 Micromeritics Autopore V 9605 压汞仪表征试样的孔隙结构特征, 选择体积在 1 cm^3 范围内的块状样品进行测试, 孔径测试范围为 $0.005\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 试验结果与分析

2.1 固化腐殖土的三轴力学特性

不同 P_{o-b} (工业固废替代水泥的比例, 即 0%, 25%, 50%, 100%) 时固化腐殖土试样在不同围压下的偏应力、轴向应变与径向应变的关系如图 4 所示。

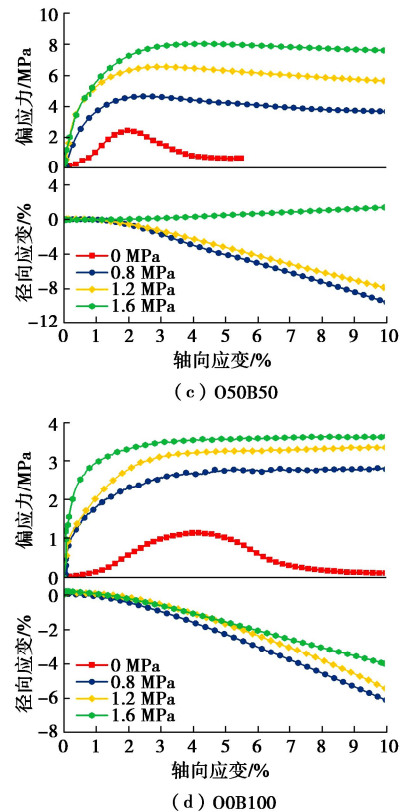
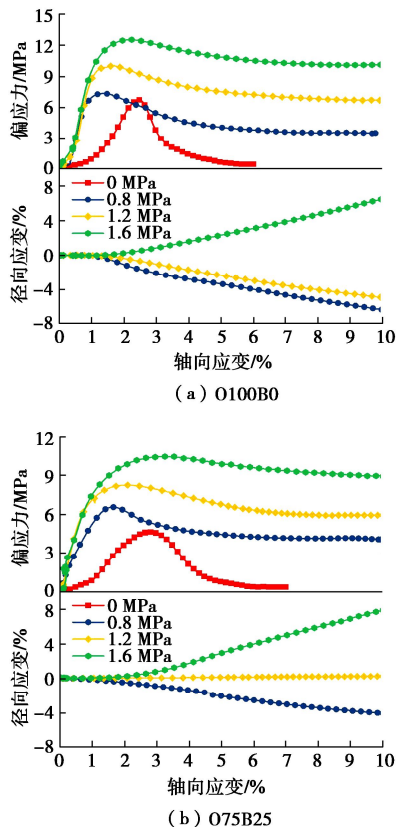


图 4 固化腐殖土试样的偏应力、径向应变和轴向应变的关系

Fig. 4 Relationships between deviatoric stress, radial strain and axial strain of solidified humus soil samples

由图 4 可见, 相同围压时, 随着 P_{o-b} 的增加, 峰值偏应力呈现减小的趋势。而在相同的 P_{o-b} 下, 随着围压的增加, 峰值偏应力均呈现增大的趋势。由图 4 (a), (b) 可见, P_{o-b} 在 0%~50% 时, 围压一定时, 固化腐殖土试样的偏应力随着轴向应变的增大先逐渐增大至峰值, 然后逐渐减小趋于残余强度, 表现为应变软化特性。此外, 随着 P_{o-b} 的增加, 峰值偏应力与轴向应变关系的软化现象逐渐减弱。其中, 围压越大, 残余强度越大。当围压一定, P_{o-b} 在 50%~100% 时, 固化腐殖土试样的偏应力随着轴向应变的增大, 逐渐增大或者增大趋于一个稳定值, 没有出现明显的峰值偏应力, 表现为应变硬化特性 (图 4 (c), (d))。此外, 从图 4 (b) 还可看出, 随着围压的增加, 固化腐殖土试样偏应力与轴向应变的关系曲线由应变软化特性逐步向应变硬化特性过渡, 围压越低, 应变软化特性越明显, 反之, 围压越高, 应变硬化特性越明显。

另一方面, 从固化腐殖土试样轴向应变和径向应变的关系可以看出, 固化腐殖土试样的剪胀性随 P_{o-b} 的增加而显著增加。当 P_{o-b} 在 0%~50% 时, 随着围压的增大, 固化腐殖土试样轴向应变和径向应变的关系逐渐由剪胀向剪缩逐渐过渡 (见图 4 (a)~(c))。Xu 等^[18]在三轴压缩试验中也报道了类似的结论。如图 4 (d) 所示, P_{o-b} 为 100% 时, 固化腐殖土试样的

轴向应变和径向应变的关系表现为剪胀。

根据 Mohr-Coulomb 强度准则确定固化腐殖土试样的强度参数包括黏聚力和内摩擦角, 如图 5 所示。可见, 随着 P_{o-b} 的增加, 固化腐殖土试样的内摩擦角逐渐降低, 而黏聚力基本趋向于增加的趋势。在三轴试验中, 腐殖土试样内部的颗粒需要克服摩擦力才能发生滑动和转动, 颗粒间内摩擦角越大, 颗粒克服的摩擦阻力越大, 试样变形量越小^[19]。与此同时, 水化产物逐渐增多从而填充了腐殖土中的孔隙, 对应减小了腐殖土中的孔隙水, 从而降低了腐殖土颗粒之间的摩擦力, 进而提高固化腐殖土的内摩擦角^[18, 20]。此外, 固化腐殖土试样初始孔隙率增加也会导致的内摩擦角下降^[19]。因此, 内摩擦角的减小在很大程度上削弱了固化腐殖土的力学强度。而黏聚力的增加在一定程度上促进了颗粒间的胶结作用。这主要归因于固化腐殖土的水化反应和火山灰反应生成的 C-(A)-S-H 凝胶在腐殖土颗粒之间起到了黏结作用, 从而可以提高黏聚力^[21]。结果表明, 不同 P_{o-b} 时的固化腐殖土试样的力学强度差异主要来自于摩擦强度的差异, 而非内聚强度的差异。这一现象与 Zhu 等^[19]的报道一致。

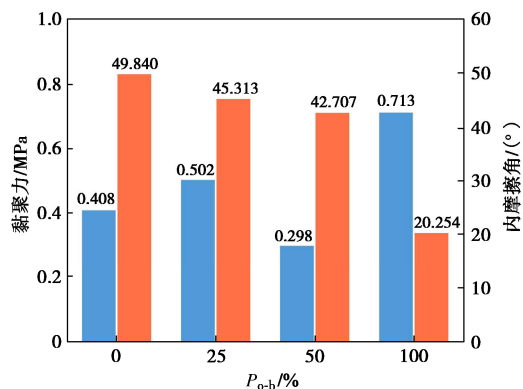


图 5 固化腐殖土试样的强度参数

Fig. 5. Strength parameters of solidified humus soil samples

为了表征固化腐殖土试样的变形和稳定性特征, 本文根据偏应力与轴向应变的关系分别计算了割线模量 E_1 和 E_{50} 。其中, E_1 是指固化腐殖土的轴向应变达到 1% 时的割线模量。 E_{50} 是指固化腐殖土偏应力达到峰值应力 50% 时的割线模量, 其实质可以代表固化腐殖土的变形模量和平均刚度^[22]。固化腐殖土试样的割线模量 E_1 , 割线模量 E_{50} , 最大径向应变与不同 P_{o-b} 的关系如图 6 所示。可见, E_1 和 E_{50} 随围压的增大而逐渐增加, 但其增长速率逐渐减小。从偏应力与轴向应变关系也可以看出, P_{o-b} 在 0%~50% 的固化腐殖土试样当围压为 1.2, 1.6 MPa 时其小应变范围内曲线几乎重合在一起 (图 4 (a)~(c)), 说明初期变形与围压变化呈非线性增长关系。类似的结论也被刘忠等^[23]

所报道。如图 6 (a) 所示, E_1 随着 P_{o-b} 的增大而明显减小, 这说明 P_{o-b} 对固化腐殖土试样初期变形的影响较大。此外, E_{50} 随 P_{o-b} 的增加基本呈现逐渐降低的趋势, 但降低速率相对较低, 这说明适当掺入 BB 并不会大幅降低固化腐殖土试样的平均刚度。值得注意的是, 围压为 1.2 MPa 时固化腐殖土试样 E_{50} 随 P_{o-b} 的增加呈现先增加后降低的趋势, 适当掺入 BB 可以提高试样的平均刚度。如图 6 (c) 所示, 随着 P_{o-b} 的增加, 固化腐殖土试样的破坏后径向应变基本呈现逐渐减小的趋势。这主要是由于 BB 促进了腐殖土颗粒间水化反应和火山灰反应中 C-(A)-S-H 凝胶的生成, 其黏结作用可以抑制径向应变的发展^[24]。因此, 适当掺入 BB 会影响固化腐殖土试样的极限偏应力, 但却可以改善试样承受荷载时抵抗变形的能力。

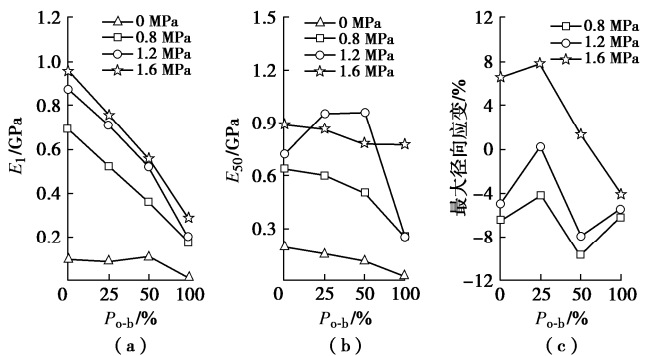


图 6 固化腐殖土试样的 E_1 , E_{50} , 最大径向应变与 P_{o-b} 的关系

Fig. 6 Relationships between E_1 , E_{50} , maximum radial strain and P_{o-b} of solidified humus soil samples

试验后固化腐殖土试样的破坏形态如图 7 所示。可以看见, 在围压为 0 MPa 时, 试验后 P_{o-b} 在 0%~50% 的固化腐殖土试样 (即 O100B0 和 O75B25) 表面出现明显的纵向劈裂裂缝, 以劈裂破坏为主。随着围压的增大, 破坏模式由劈裂破坏转变为剪切破坏, 试件表面纵向裂纹数量明显减少, 而斜向裂纹与水平方向大致在 45°~60° (图 7 (a), (b))。这是因为围压相当于对试件施加径向预紧力。当轴向应力逐渐增大时, 围压有效地补偿了试件中部分横向拉应力, 限制了拉应力引起的纵向裂纹的产生和发展, 提高了试件的承载能力和变形能力。最后, 在主压应力作用下弱斜面发生剪切破坏。固化腐殖土试样的强度相对较高, 脆性相对较大, 偏应力与轴向应变关系表现为应变软化型。由图 7 (c), (d) 可见, P_{o-b} 在 50%~100% 的固化腐殖土试样 (即 O50B50 和 O0B100) 围压为 0 MPa 时表面具有明显的斜向剪切裂缝, 以剪切破坏为主。随着围压的增加, 破坏模式由剪切破坏转变为鼓胀破坏, 试验后固化腐殖土试样表面没有明显的裂纹, 试样中部对称鼓起。固化腐殖土试样的强度相对较低,

具有较大的塑性, 偏应力与轴向应变关系表现为应变硬化型。

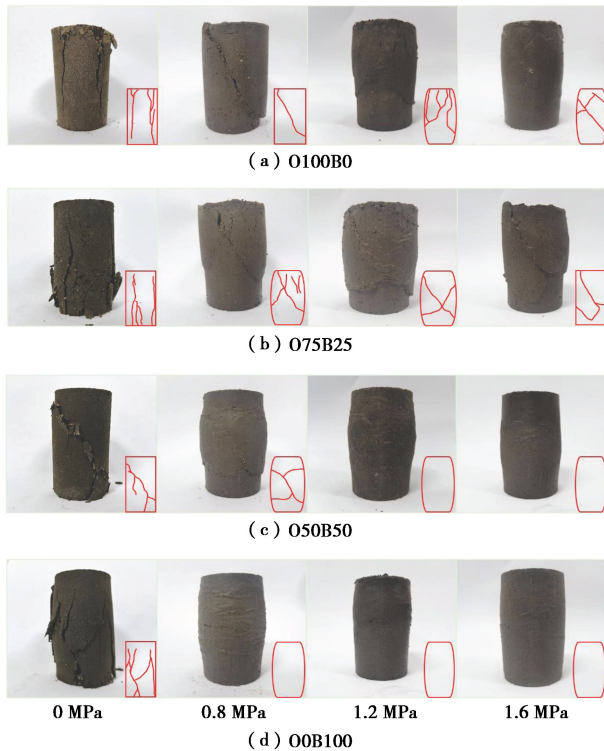


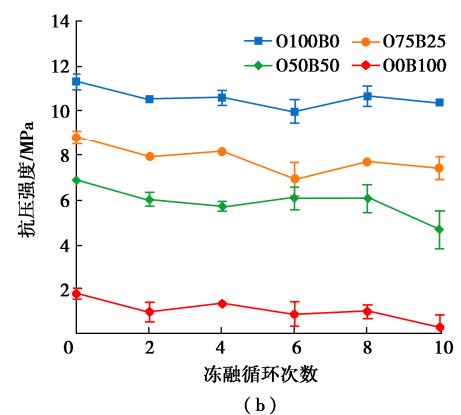
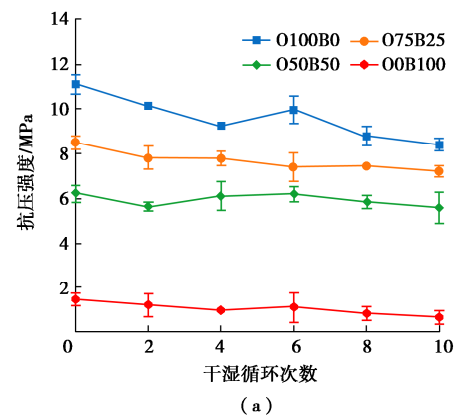
图 7 固化腐殖土试样的破坏形态

Fig. 7 Failure morphologies of solidified humus soil samples

2.2 干湿和冻融循环作用对固化腐殖土的物理力学特性的影响

图 8 (a), (c) 为干湿循环作用对固化腐殖土无侧限抗压强度和质量变化的影响。由图 8 (a) 可见, 随着干湿循环次数的增加, 固化腐殖土试样的无侧限抗压强度总体上呈现逐渐减小的趋势。经过 10 次干湿循环作用后, O100B0 试样、O75B25 试样、O50B50 试样和 O0B100 试样的无侧限抗压强度损失率分别为 24.316%, 15.279%, 10.047%, 54.795%。结果表明, 随着 P_{o-b} 在 0%~50% 内增加, 固化腐殖土试样的无侧限抗压强度逐渐降低, 但干湿循环作用对固化腐殖土试样的劣化速率也逐渐降低。当 P_{o-b} 为 100% 时, 试样的无侧限抗压强度损失率达到最大值。由图 8 (c) 可见, 随着干湿循环次数的增加, 固化腐殖土试样的质量损失率基本呈现先快速增加后逐渐增加的趋势。经过 10 次干湿循环作用后, O100B0 试样、O75B25 试样、O50B50 试样和 O0B100 试样的质量损失率分别为 0.870%, 0.533%, 0.351%, 2.483%。结果表明, 随着 P_{o-b} 在 0%~50% 内增加, 固化腐殖土试样的质量损失率逐渐降低, P_{o-b} 为 100% 的试样质量损失率达到最大值, 这进一步验证了固化腐殖土试样的无侧限抗压强度的变化规律。

图 8 (b), (d) 为冻融循环作用对固化腐殖土无侧限抗压强度和质量变化的影响。由图 8 (b) 可见, 随着冻融循环次数的增加, 固化腐殖土的无侧限抗压强度总体上呈现逐渐减小的趋势。经过 10 次冻融循环作用后, O100B0 试样、O75B25 试样、O50B50 试样和 O0B100 试样的无侧限抗压强度损失率分别为 8.254%, 15.867%, 31.554%, 84.685%。结果表明, 随着 P_{o-b} 逐渐增加, 固化腐殖土试样的无侧限抗压强度逐渐降低, 而冻融循环作用对固化腐殖土试样的劣化速率也呈现出逐渐降低的趋势。由图 8 (d) 可见, 经过 10 次冻融循环作用后, O100B0 试样、O75B25 试样、O50B50 试样和 O0B100 试样的质量损失率分别为 -0.858%, -0.952%, -0.574%, 3.890%。结果表明, 随着 P_{o-b} 在 0%~50% 内增加, 固化腐殖土试样的质量逐渐增大。这主要是因为冻融循环试验中试样完成冻结后被浸没于去离子水中融化, 而固化腐殖土试样逐渐吸水导致质量在一定范围内出现增加的现象。特别是, O0B100 试样随着冻融循环次数的增加, 试样质量的变化规律呈现两段先缓慢增加后突然降低的趋势。这主要归因于与 O100B0 试样、O75B25 试样和 O50B50 试样相比, O0B100 试样强度相对偏低, 经过若干次的冻融循环作用后试样出现了明显的结构损伤, 导致无侧限抗压强度呈现显著降低的趋势。



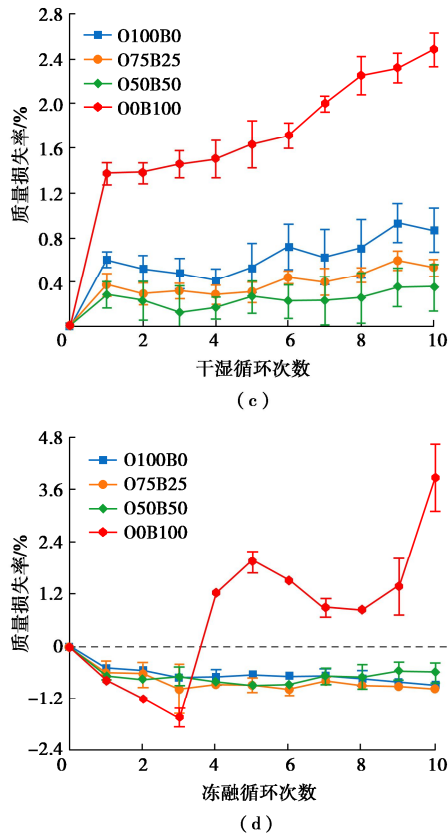


图 8 干湿和冻融循环作用对固化腐殖土无侧限抗压强度和
质量损失率的影响

Fig. 8 Effects of wet-dry and freeze-thaw cycles on unconfined
compressive strength and loss rate of mass for solidified
humus soil

因此,对比干湿循环和冻融循环作用对固化腐殖土无侧限抗压强度和质量变化的影响规律可以发现,随着 P_{o-b} 在一定范围内的增加,干湿循环作用对固化腐殖土试样的强度和结构劣化速率逐渐降低,但同时固化腐殖土试样的抗冻性也呈现逐渐降低的趋势。另一方面, P_{o-b} 在 0%~50% 内,固化腐殖土试样质量变化率相对较小 (<1.0%),其主要表现为胶结物破坏影响了腐殖土颗粒间的黏结力,进而导致试样的宏观强度劣化。此外, P_{o-b} 为 100% 的固化腐殖土试样产生了不可逆的微观结构损伤,主要以孔隙率增大为主,同时伴有新裂隙的出现和结构的损伤,降低了试样的结构稳定性。

2.3 微观结构分析

(1) 微观形貌特征

图 9 对比了不同 P_{o-b} 固化腐殖土试样在 28 d 微观结构。由图 9 (a)~(d) 可见,固化腐殖土水化产物主要包括絮状 C-(A)-S-H 凝胶、针状或短柱状的钙矾石晶体,以及六方鳞片状的氢氧化钙 (CH) 晶体等^[4],这些水化产物覆盖于腐殖土颗粒表面或填充在颗粒间的孔隙中,形成了更加致密的结构。图 9 (e) 为工业

固废-水泥固化腐殖土试样中赋存未燃烧尽炭的微观形貌。由图可见,多孔结构的未燃烧尽炭为水化反应提供了额外的成核位点,相似的结论也被 Zhang 等^[25]所证实。同时,也可以通过调节水分实现内养护作用^[12],有利于改善固化腐殖土试样的力学性能。

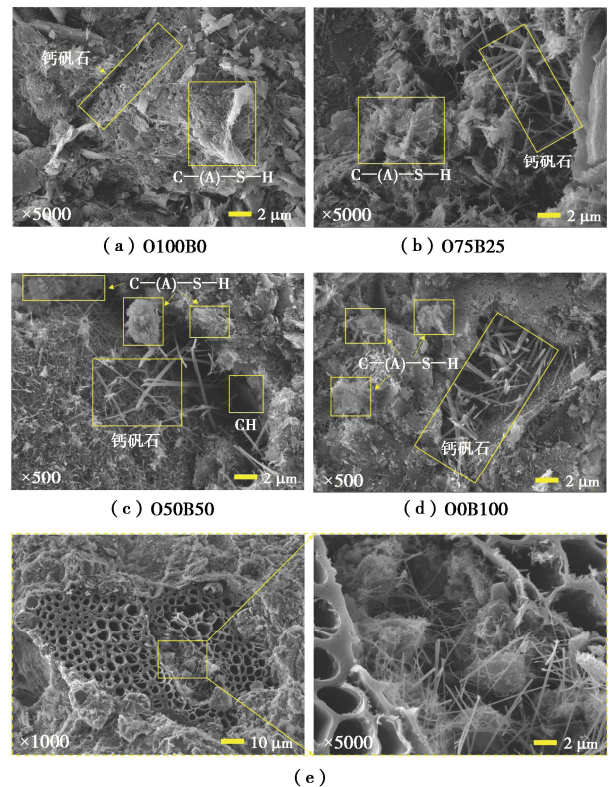


图 9 固化腐殖土试样 28 d 的微观结构对比

Fig. 9 Microstructural comparisons of solidified humus soil
samples at 28 d

(2) 物相组成

为进一步表征工业固废-水泥固化腐殖土的水化产物组成,利用 XRD 和 FTIR 分析了试样的物相组成,结果如图 10 所示。由图 10 (a) 可见,除了内标物氧化锌,固化腐殖土衍射峰主要是石英和高岭石,其次是羟钙石、水化硅酸钙或水化硅铝酸钙、钙矾石、方解石和石膏等。这进一步证明了主要是由于火山灰反应和水化反应生成大量的晶体和胶凝水合物,增强了腐殖土颗粒之间的黏结的同时填充了微观孔隙,从而改善了试样的力学性能^[4]。此外, XRD/Rietveld 定量分析得到的固相含量如图 10 (b) 所示。结果表明,随着 P_{o-b} 的增加, C-(A)-S-H 凝胶的相对含量呈现先增加后降低的趋势,而钙矾石和 CH 晶体的相对含量呈现先降低后增加的趋势。究其原因,生物质飞灰的主要成分无定形 SiO_2 水解与水化反应析出的 OH 进一步发生火山灰反应并逐渐形成大量的 C-(A)-S-H 凝胶^[12]。

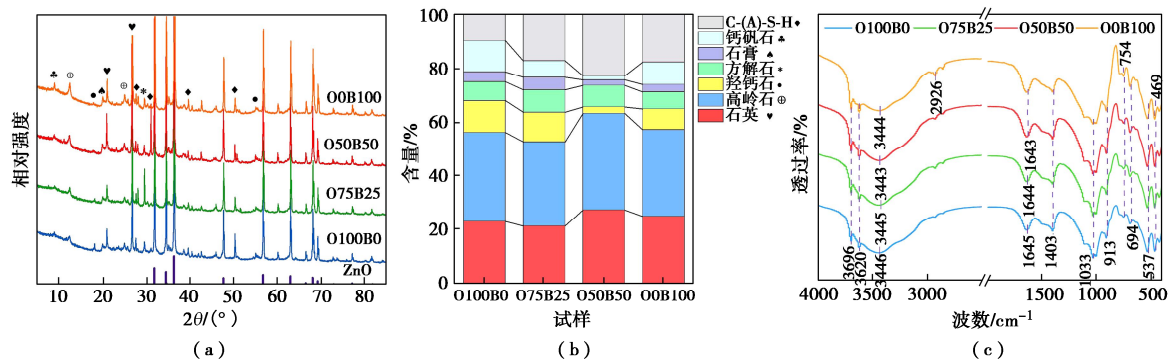


图 10 固化腐殖土试样 28 d 的 XRD 分析(a), (b)和 FTIR 光谱(c)

Fig. 10 XRD analysis (a), (b) and FTIR spectra (c) of solidified humus soil samples at 28 d

FTIR 光谱能够在分子水平上表征材料中的振动跃迁、刚性和化学键的变化^[26-28]。图 10 (c) 为固化腐殖土试样 28 d 的 FTIR 光谱。由图可见, 754, 913, 1033 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 Si—O—Si 和 Si—O—Al 的伸缩振动, 这个波段 ($720 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$) 主要形成了强度结合相, 如 C—S—H 和 C—A—S—H 凝胶^[26]。随着 P_{0-b} 的增加, 观察到该波段强度呈现逐渐增加的趋势, 这主要归因于 CH 水解提供的 OH^- 破坏了 Si—O 聚合链, 同时 Ca—O 和 Al—O 键断裂, 游离 Ca^{2+} 促进硅、铝反应并逐渐形成 C—(A)—S—H 凝胶^[12], 这进一步验证了 XRD 的分析结果。1403 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 O—C—O 键的伸缩振动^[27], 进一步验证了 XRD 分析中碳酸盐的存在。1643~1645, 3620, 3696 cm^{-1} 附近的吸收峰归因于 CH 的一 OH 基团和 H—O—H 键的拉伸或弯曲振动, 这也表明 CH 和强氢键层间水的存在^[26-28]。

(3) 孔隙结构特征

固化腐殖土试样的孔隙结构特征如图 11 所示。由图 11 (a) 可见, 固化腐殖土试样的孔隙分布密度均为单峰分布。随着 P_{0-b} 的增加, 主峰呈现上升且右移的趋势, 可见水泥被三元工业固废材料逐渐替代后, 腐殖土体内部孔隙含量及尺寸均不同程度的有所增加。根据已有土体的孔隙结构研究方法及经验^[29-30], 将固化腐殖土试样的孔隙按其尺寸进行划分为微孔 ($r \leq 0.1 \mu\text{m}$)、小孔 ($0.1 < r < 1 \mu\text{m}$) 和大孔 ($r \geq 1 \mu\text{m}$)。因此, 本文粒径小于 $0.01 \mu\text{m}$ 的微孔属于凝胶孔隙, 粒径在 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的微孔主要是由于反应产物之间的间隙造成^[29]。对于粒径大于 $0.1 \mu\text{m}$ 的小孔和大孔主要可以归为腐殖土骨架颗粒间孔隙^[29]。由图 11 (b) 可见, 随着 P_{0-b} 的增加, 固化腐殖土试样的总孔隙率呈现逐渐增加的趋势, 其中, 小孔和大孔的占比逐渐增加, 微孔的占比逐渐降低。小孔和大孔含量的增加是影响固化腐殖土试样极限偏应力发展的主要因素之一, 而微孔含量的降低进一步也说明随着三元工业固

废料替代水泥的比例增加, 固化腐殖土试样中生成的产物数量逐渐减少。另一方面, 多孔结构未燃尽炭在提供成核位点和实现内养护作用的同时也引入了部分孔隙 (图 9 (e))。值得注意的是, O50B50 试样的大孔含量低于 O100B0 试样, 这主要归因于火山灰反应生成的 C—S—H 胶凝填充了部分的腐殖土骨架颗粒间孔隙, 进一步验证了图 10 (b) 中定量分析的固相含量。

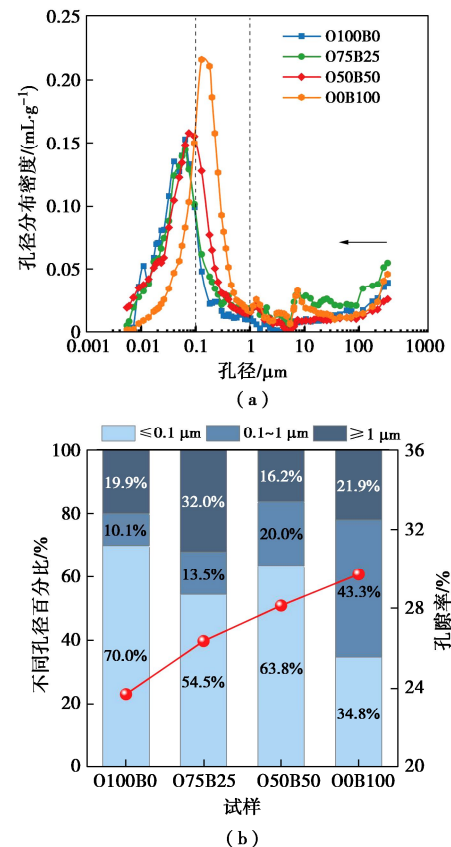


图 11 固化腐殖土试样 28 d 的孔隙结构

Fig. 11 Pore structure of solidified humus soil samples at 28 d

3 结 论

研究了生物质飞灰、电石渣和磷石膏协同水泥固

化腐殖土的力学响应规律和微观机制,得到 3 点结论。

(1) 随着 P_{o-b} 的增加,试样的偏应力与轴向应变关系逐渐由应变软化向应变硬化过渡,固化腐殖土试样的内摩擦角逐渐降低,而黏聚力基本趋向于增加的趋势。而随着围压的增大,试样轴向应变和径向应变的关系逐渐由剪胀向剪缩过渡,破坏模式由剪切破坏转变为鼓胀破坏,破坏后试样表面没有明显的裂纹。

(2) 随着 P_{o-b} 在一定范围内的增加,干湿循环作用对固化腐殖土试样的强度和结构劣化速率逐渐降低,但同时固化腐殖土试样的抗冻性呈现逐渐降低的趋势。 P_{o-b} 为 0%~50%,固化腐殖土试样主要表现为胶结物破坏影响了腐殖土颗粒间的黏结力,进而导致试样的宏观强度劣化。此外, P_{o-b} 为 100 % 时,固化腐殖土试样产生了不可逆的微观结构损伤,主要以孔隙率增大为主,同时伴有新裂隙的出现和结构的损伤,降低了试样的结构稳定性。

(3) 工业固废-水泥固化腐殖土中反应产物主要是火山灰反应和水化反应生成的钙矾石晶体和 C—(A)—S—H 凝胶,增强了腐殖土颗粒之间的黏结的同时填充了微观孔隙,从而改善了固化腐殖土试样的力学性能。此外,生物质飞灰中多孔结构的未燃烧尽炭,通过调节水分实现内养护作用改善颗粒间的黏结,也为水泥水化反应提供额外的成核位点。

参考文献:

- [1] 郑康琪,陈萍,邱钰峰,等.生活垃圾腐殖土物化性质及资源化利用途径:以浙江省某高龄期填埋场为例[J]. 中国环境科学, 2022, **42**(7): 3254-3264. (ZHENG Kangqi, CHEN Ping, QIU Yufeng, et al. Physicochemical properties and reuse of municipal solid waste fine fraction: case of an aged landfill site in Zhejiang Province[J]. China Environmental Science, 2022, **42**(7): 3254-3264. (in Chinese))
- [2] 陈云敏,刘晓成,徐文杰,等. 填埋生活垃圾稳定化特征与可开采性分析:以我国第一代卫生填埋场为例[J]. 中国科学: 技术科学, 2019, **49**(2): 199-211. (CHEN Yunmin, LIU Xiaocheng, XU Wenjie, et al. Analysis on stabilization characteristics and exploitability of landfilled municipal solid waste: case of a typical landfill in China[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2019, **49**(2): 199-211. (in Chinese))
- [3] DATTA M, SOMANI M, RAMANA G V, et al. Feasibility of re-using soil-like material obtained from mining of old MSW dumps as an earth-fill and as compost[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, **147**: 477-487.
- [4] QIN Z F, JIN J X, LIU L, et al. Reuse of soil-like material solidified by a biomass fly ash-based binder as engineering backfill material and its performance evaluation[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, **402**: 136824.
- [5] HE S, HAN Z Y, LI H, et al. Influence of dissolved organic matter and heavy metals on the utilization of soil-like material mined from different types of MSW landfills[J]. Waste Management, 2022, **153**: 312-322.
- [6] 袁京,杨帆,李国学,等. 非正规填埋场矿化垃圾理化性质与资源化利用研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(7): 1811-1817. (YUAN Jing, YANG Fan, LI Guoxue, et al. Physicochemical properties and resource utilization of aged refuse in informal landfill[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(7): 1811-1817. (in Chinese))
- [7] MOHIT S, INGO H, MANOJ D, et al. An investigation on mobility of heavy metals for assessing the reusability of soil-like material reclaimed from mining of municipal solid waste dumpsites[J]. Waste Management, 2023, **167**: 113-121.
- [8] REHMAN Z U, JUNAID M F, IJAZ N, et al. Remediation methods of heavy metal contaminated soils from environmental and geotechnical standpoints[J]. The Science of the Total Environment, 2023, **867**: 161468.
- [9] 王子帅,王东星. 工业废渣-水泥协同固化土抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 岩土工程学报, 2022, **44**(11): 2035-2042. (WANG Zishuai, WANG Dongxing. Performances of industrial residue-cement solidified soils in resisting sulfate erosion[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2022, **44**(11): 2035-2042. (in Chinese))
- [10] 刘行,邓婷婷,邓永锋,等. 酸碱盐胁迫环境下水泥固化重金属污染土的长期性能: 现状与展望[J]. 岩土工程学报, 2023, **45**(5): 1072-1085. (LIU Hang, DENG Tingting, DENG Yongfeng, et al. State of the art: long-term performance of cement-based solidified soil under the acid/alkaline/salinity attacking environment[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2023, **45**(5): 1072-1085. (in Chinese))
- [11] 王菲,沈征涛,王海玲. 水泥固化/稳定化场地污染土的效果分析[J]. 岩土工程学报, 2018, **40**(3): 540-545. (WANG Fei, SHEN Zhengtao, WANG Hailing. Performances of cement-stabilised/solidified contaminated site soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2018, **40**(3): 540-545. (in Chinese))
- [12] 李丽华,岳雨薇,肖衡林,等. 稻壳灰-水泥固化镉污染土性能及影响机制[J]. 岩土工程学报, 2023, **45**(2): 252-261. (LI Lihua, YUE Yuwei, XIAO Henglin, et al. Performance and influence mechanism of Cd-contaminated soil solidified by rice husk ash-cement[J]. Chinese Journal of Geotechnical

- Engineering, 2023, **45**(2): 252-261. (in Chinese))
- [13] LI S C, WANG D X, TANG C Y, et al. Optimization of synergy between cement, slag, and phosphogypsum for marine soft clay solidification[J]. Construction and Building Materials, 2023, **374**: 130902.
- [14] 冯 晨, 李江山, 刘金都, 等. 砷、镉复合污染土击实特性及微观结构试验研究[J]. 岩土力学, 2022, **43**(增刊2): 171-182. (FENG Chen, LI Jiangshan, LIU Jindu, et al. Experimental study on compaction characteristics and microstructure of arsenic and cadmium contaminated soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, **43**(S2): 171-182. (in Chinese))
- [15] 陈卫忠, 李翻翻, 马永尚, 等. 并联型软岩温度-渗流-应力耦合三轴流变仪的研制[J]. 岩土力学, 2019, **40**(3): 1213-1220. (CHEN Weizhong, LI Fanfan, MA Yongshang, et al. Development of a parallel-linkage triaxial testing machine for THM coupling in soft rock[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(3): 1213-1220. (in Chinese))
- [16] ZUO S H, YUAN Q, HUANG T J, et al. Microstructural changes of young cement paste due to moisture transfer at low air pressures[J]. Cement and Concrete Research, 2023, **164**: 107061.
- [17] SNELLINGS R, BAZZONI A, SCRIVENER K. The existence of amorphous phase in Portland cements: physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis[J]. Cement and Concrete Research, 2014, **59**: 139-146.
- [18] XU J L, XU C S, HUANG L H, et al. Strength estimation and stress-dilatancy characteristics of natural gas hydrate-bearing sediments under high effective confining pressure[J]. Acta Geotechnica, 2023, **18**(2): 811-827.
- [19] ZHU Y M, LI Y H, LIU W G, et al. Dynamic strength characteristics of methane hydrate-bearing sediments under seismic load[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, **26**: 608-616.
- [20] 朱剑锋, 徐日庆, 罗战友, 等. 考虑固化剂掺量影响的镁质水泥固化土非线性本构模型[J]. 岩土力学, 2020, **41**(7): 2224-2232. (ZHU Jianfeng, XU Riqing, LUO Zhanyou, et al. A nonlinear constitutive model for soft clay stabilized by magnesia cement considering the effect of solidified agent content[J]. Rock and Soil Mechanics, 2020, **41**(7): 2224-2232. (in Chinese))
- [21] ELAHI T E, SHAHRIAR A R, ISLAM M S. Engineering characteristics of compressed earth blocks stabilized with cement and fly ash[J]. Construction and Building Materials, 2021, **277**: 122367.
- [22] 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))
- [23] 刘 忠, 朱俊高, 刘汉龙. 水泥砾质土三轴试验研究[J]. 岩土力学, 2012, **33**(7): 2013-2020. (LIU Zhong, ZHU Jungao, LIU Hanlong. Experimental study of cemented gravelly soil by triaxial test[J]. Rock and Soil Mechanics, 2012, **33**(7): 2013-2020. (in Chinese))
- [24] DING L Q, VANAPALLI S K, ZOU W L, et al. Freeze-thaw and wetting-drying effects on the hydromechanical behavior of a stabilized expansive soil[J]. Construction and Building Materials, 2021, **275**: 122162.
- [25] ZHANG Y Y, HE M J, WANG L, et al. Biochar as construction materials for achieving carbon neutrality[J]. Biochar, 2022, **4**(1): 59.
- [26] MOHSEN A, RAMADAN M, GHARIEB M, et al. Rheological behaviour, mechanical performance, and anti-fungal activity of OPC-granite waste composite modified with zinc oxide dust[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **341**: 130877.
- [27] KARTHIK A, SUDALAIMANI K, VIJAYAKUMAR C T, et al. Effect of bio-additives on physico-chemical properties of fly ash-ground granulated blast furnace slag based self cured geopolymer mortars[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **361**: 56-63.
- [28] SHI Y X, ZHAO Q X, XUE C H, et al. Preparation and curing method of red mud-calcium carbide slag synergistically activated fly ash-ground granulated blast furnace slag based eco-friendly geopolymer[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, **139**: 104999.
- [29] XU F, WEI H, QIAN W X, et al. Composite alkaline activator on cemented soil: multiple tests and mechanism analyses[J]. Construction and Building Materials, 2018, **188**: 433-443.
- [30] 张亭亭, 李江山, 王 平, 等. 磷酸镁水泥固化铅污染土的力学特性试验研究及微观机制[J]. 岩土力学, 2016, **37**(增刊2): 279-286. (ZHANG Tingting, LI Jiangshan, WANG Ping, et al. Experimental study on mechanical properties and microscopic mechanism of magnesium phosphate cement solidified lead-contaminated soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, **37**(S2): 279-286. (in Chinese))