

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.089



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



流态固化淤泥复合胶凝材料配比优化及其 固化机理

林文逸¹, 方祥位¹, 雷运涛², 黄晟³, 江文琛³

(1. 重庆大学土木工程学院, 重庆 400045; 2. 中宝检测技术(重庆)有限公司, 重庆 401120;
3. 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200092)

摘要:流态固化土具有高流动性、自密实、强度可控等特点,可解决回填场地狭小、回填空间狭窄等填筑工程难题,其流态固化材料主要包括胶凝组分和流动组分,目前针对淤泥的流态固化胶凝材料和固化机理研究尚不充分。采用矿粉和水泥作为基础胶凝材料,通过单因素试验确定激发剂(生石灰和硅酸钠)的适宜掺量,借助 Design Expert 软件进行响应面分析,得到复合胶凝材料的优化配比;通过 XRD 和 SEM 试验得到固化淤泥的产物种类和微观结构,分析复合胶凝材料的固化机理。结果表明,复合胶凝材料(CCM)中水泥:矿粉:生石灰:硅酸钠的优化配比为 38:42:9.7:6.5,采用 CCM 的流态固化淤泥的流动度和强度均优于仅采用水泥的流态固化淤泥。CCM 固化淤泥的水化产物主要包括水化硅酸钙凝胶和钙矾石,水化产物包裹土颗粒并填充孔隙,显著提高了流态固化淤泥的强度。CCM 的固化淤泥强度提高包括水化作用、碱激发火山灰反应、离子交换作用、微膨胀和填充作用等。

关键词:流态固化土;淤泥;复合胶凝材料;无侧限抗压强度;固化机理

中图分类号:TU472.5 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2026)02-0100-11

Ratio optimization and solidification mechanism of composite cementing materials of fluidized solidified sludge

LIN Wenyi¹, FANG Xiangwei¹, LEI Yuntao², HUANG Sheng³, JIANG Wenchen³

(1. School of Civil Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. Zhongbao Testing Technology (Chongqing) Co., Ltd., Chongqing 401120, P. R. China; 3. Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: Fluidized solidified soil, due to its high fluidity, self-compaction, and controllable strength, can solve

收稿日期:2024-06-24

基金项目:重庆英才创新创业示范团队项目(cstc2024ycjh-bgzxm0012);中央高校基本科研业务费(2023CDJKYJH105);重庆市建设科技计划(城科字 2024 第 2-2 号);上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司科学研究项目(K2023K124A)

作者简介:林文逸(2000-),男,主要从事流态固化土研究,E-mail:1162564316@qq.com。

方祥位(通信作者),男,博士,教授,博士生导师,E-mail:fangxiangwei1975@163.com。

Received: 2024-06-24

Foundation items: Chongqing Talent Innovation and Entrepreneurship Demonstration Team Projects (No. cstc2024ycjh-bgzxm0012); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2023CDJKYJH105); Chongqing Construction Science and Technology Plan Project (No. City Science-2024-2-2); Scientific Research Project of Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd. (No. K2023K124A)

Author brief: LIN Wenyi (2000-), main research interest: fluidized solidified soil, E-mail: 1162564316@qq.com.

FANG Xiangwei (corresponding author), PhD, professor, doctoral supervisor, E-mail: fangxiangwei1975@163.com.

filling engineering problems such as narrow backfill sites and narrow backfill spaces, and fluidized solidified materials mainly include cementitious components and flow components. Using slag and cement as basic cementitious materials, the appropriate dosage of the activators (quicklime and sodium silicate) were determined through single factor tests. Response surface analysis was conducted using Design Expert software to obtain the optimized ratio of composite cementitious materials. The types and microstructure of solidified sludge products were obtained through XRD and SEM experiments, and the solidification mechanism of composite cementitious materials was analyzed. The results showed that the optimized ratio of composite cementitious material (CCM) cement:slay:quicklime:sodium silicate was 38:42:9.7:6.5. The fluidity and strength of the fluidized solidified sludge using CCM were better than those using only cement. The hydration products of CCM solidified sludge mainly include hydrated calcium silicate gel and ettringite. The hydration products encapsulate soil particles and fill pores, significantly improving the strength of fluidized solidified sludge. The strength improvement of CCM solidified sludge includes hydration, alkali induced pozzolanic reaction, ion exchange, micro expansion and filling effects.

Keywords: fluidized solidified soil; sludge; composite cementing material; unconfined compressive strength; curing mechanism

流态固化土具有高流动性、自密实、强度可控、取材方便等特点,在工程应用中,其流动度一般为160~220 mm,28 d抗压强度在0.3~2.0 MPa之间。作为一种新型岩土工程材料,流态固化土的应用十分广泛,包括市政管廊基槽回填,建筑物深基坑回填,市政工程对质量要求较高部位的回填,狭窄或异形空间的回填及矿坑、溶洞和地下采空区的回填等。流态固化土改变了大部分岩土矿山采空区、深基坑、肥槽固化“只能用水泥”的局面,是一种更加经济的解决方法^[1-2]。

流态固化土的固化材料主要由胶凝材料、外加剂、分散剂等组成,目前流态固化土的胶凝材料以水泥为主,而水泥的生成过程具有高能耗、高排放、高污染等特点^[3-6]。因此,采用各种固废(辅助胶凝)材料,如高炉矿渣、硅灰、粉煤灰等,以减少水泥用量,从而减少CO₂排放,改善固化土胶凝效果,已经成为重要的研究方向之一^[7-9]。

大多数具有高温热历史或含有硅酸盐、铝酸盐矿物的工业固体废物都具有火山灰活性,但需采用合适的激发剂来激发其火山灰活性。近年来,许多学者对固废胶凝材料及其激发剂进行了研究。Zhou等^[10]采用粉煤灰、生石灰、高炉矿渣作为胶凝材料部分替代水泥,以风积沙为细骨料制备了低强度填充材料。Chompoorat等^[11]采用粉煤灰、钢渣、氢氧化钠和水与底灰混合制备低强度可控材料,发现加入10%~30%的钢渣后强度增大,凝结时间缩短,泌水率降低。刘倩等^[12]以稻壳灰、脱硫灰、钢渣为主要原材料,并加入适当激发剂,制备复合胶凝材料,当复合胶凝材料掺量为页岩土质量的15%时,固化土的28 d强度可达0.7 MPa。陈凤^[13]分别

以赤泥-石灰和赤泥-氧化镁为主要材料制备赤泥基胶凝材料,并对其固化土的物理力学性能、耐久性及其微观特性进行研究。申贝^[14]以粉煤灰为原料,以水玻璃、生石灰为复合激发剂制备地聚物胶凝材料固化硫酸盐渍土,分析了固化硫酸盐渍土的强度特征,并通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等试验方法探讨了其固化机制。

综上,固化土胶凝材料开始以水泥为主向综合利用各种固废的胶凝材料发展,但将各种固废作为胶凝材料用于流态固化土的研究成果还鲜有报道。笔者采用矿粉部分替代水泥作为基础胶凝材料,掺入激发剂形成复合胶凝材料,以改善胶凝效果,加入分散剂,采用单因素试验和响应面分析方法,综合考虑固化土流动度和强度,确定激发剂适宜掺量和复合胶凝材料优化配比;最后通过X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析其固化机理,在促进节能减排的同时实现淤泥的资源化利用。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用淤泥取自重庆市沙坪坝区歌乐山某建筑工地,物性指标如表1所示,天然孔隙比大于1.5,天然含水率大于液限,是典型的淤泥。淤泥颗粒的不均匀系数为24.667,曲率系数为1.082。

流态固化材料包括复合胶凝材料和分散剂。

表1 试验淤泥物理性质指标

Table 1 Physical properties of test sludge

比重	液限/%	塑限/%	塑性指数	天然含水率/%	天然孔隙比
2.54	59.50	31.69	19.2	65.8	1.51

复合胶凝材料包括基础胶凝材料(水泥及矿粉)和激发剂。水泥采用普通硅酸盐水泥(P·O 42.5),比表面积为 $380 \text{ m}^2/\text{kg}$ 。矿粉等级为S105级,灰白色粉末,比表面积为 $520 \text{ m}^2/\text{kg}$,密度为 $3.03 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。激发剂采用生石灰和硅酸钠,生石灰为白色粉末,

氧化钙含量为 86.35% ;硅酸钠为白色固体。分散剂采用木质素磺酸钙,黄色粉末。淤泥、水泥和矿粉的X射线荧光光谱(XRF)成分分析如表2所示。

表2 淤泥、水泥和矿粉XRF成分分析表

Table 2 XRF composition analysis of sludge, cement and slag

试验材料	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	S	SO ₃
淤泥	60.02	3.18	22.01	6.67	2.76	3.09	0.35	1.08	0.20		1.63
水泥	21.84	60.84	6.71	2.99	0.85	1.55	0.27	0.34	0.15		3.85
矿粉	30.77	39.59	16.51	0.27	0.42	8.42	0.44	1.05	0.26	1.86	

1.2 试样制备

试验前将淤泥置于 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至恒重,碾碎后过 2 mm 筛备用。

根据配合比称量出所需的每种粉料,置于搅拌机中慢搅 2 min ,混合均匀,加水,快速搅拌 5 min 后结束。将拌和物装入 $39.1 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ 圆柱体模具,成型后自然养护 48 h 后脱模,脱模后置于室内自然养护至相应龄期。

1.3 试验方案

流态固化材料包括复合胶凝材料和分散剂,主要研究复合胶凝材料配比,分散剂采用木质素磺酸钙。通过大量预实验将流态固化淤泥的水土比固定为 70% ;木质素磺酸钙掺量固定为 0.8% (占基础胶凝材料的比例)。

为了确定复合胶凝材料的配比,首先通过单因素试验确定激发剂的适宜掺量,再通过响应面试验进行优化。

1) 单因素试验

为了确定激发剂(生石灰和硅酸钠)的掺量范围,固定基础胶凝材料(水泥和矿粉)掺量为 8% (占干土比例,水泥:矿粉=1:1),以流动度和 28 d 无侧限抗压强度为评价指标,进行单因素试验,方案如表3所示。

表3 单因素试验方案

Table 3 Single-factor test plan

激发剂	掺量/(占干土比例)
生石灰	0.0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、2.8
硅酸钠	0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6

2) 响应面试验

为了得到复合胶凝材料的优化配比,选取矿粉占基础胶凝材料(矿粉和水泥)的比例、生石灰、硅酸钠为考察因素,以流动度和 28 d 无侧限抗压强度为响应值进行响应面试验。

3) 对比试验

为验证优化配比后复合胶凝材料固化淤泥的效果,将复合胶凝材料固化淤泥与水泥固化淤泥进行对比。在相同条件下制样,分别测试流动度和 28 d 无侧限抗压强度,对比验证试验方案如表4所示。

表4 对比验证试验方案

Table 4 Comparative stabilization test scheme

固化剂种类	掺量/%
复合胶凝材料(水泥:矿粉:生石灰:硅酸钠=38:42:9.7:6.5)	8、12、16、20
水泥	12

1.4 试验方法

1) 流动度测试

流动度测试参考规范《引气砂浆和引气灰浆的试验方法》(日本道路公团制定)中的试验方法^[15]。采用的试验装置为内径 80 mm 、高 80 mm 的空心亚克力玻璃圆筒,具体试验方法:将试验圆筒放置于光滑玻璃板上,流态固化土拌和完成后缓慢将混合料浇满圆筒,缓慢匀速将圆筒提起后测量其最大坍塌扩展直径及垂直直径,取二者平均值作为该固化土的流动度。

2) 无侧限抗压强度测试

无侧限抗压强度试验采用中国北京航天科宇测试仪器有限公司生产的YZM-IIC多功能路面材料强度试验机。加载速率为 $1 \text{ mm}/\text{min}$ 。所有试样均制备3个平行试样,剔除平行试样中的异常数据后取算术平均。存在2个异常值时重新试验(最大或最小值与中间值之差超过中间值的 15% 视为异常值)。

3) XRD分析

取无侧限抗压强度试验后的破碎试样小块,立即浸泡于无水乙醇中中止水化。将无水乙醇浸泡后的试样干燥、破碎和研磨,过 200 目 筛待用。采用

荷兰帕纳科 Empyrean 进行 X 射线衍射试验 (XRD)。

4) SEM 分析

取无水乙醇浸泡后的试样干燥、破碎,选合适大小样品进行喷金处理后,使用赛默飞 Quattro S 环境扫描电子显微镜对试样进行扫描电镜试验 (SEM)。

2 试验结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 生石灰

生石灰掺量对流态固化淤泥流动度及 28 d 无侧限抗压强度的影响如图 1 所示。

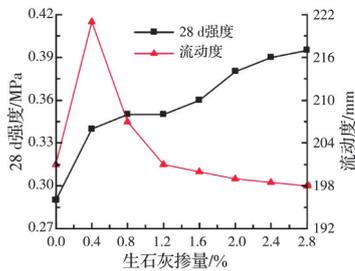


图 1 生石灰掺量对流态固化淤泥 28 d 强度和流动度的影响

Fig. 1 Effect of quicklime content on the 28d UCS and fluidity of the fluidized solidified sludge

由图 1 可见,流动度随着生石灰掺量的增加呈先增大后减小的趋势,当生石灰掺量为 0.5% 时,达到最大值 221 mm,随后继续增加生石灰掺量,流动度一直降低。这可能是因为加入的生石灰放热导致木质素磺酸钙溶解速度加快,表现出更好的分散性能。但随着生石灰掺量的继续增加,生石灰中的氧化钙与水反应消耗掉了大量自由水,从而导致流动度降低。

由图 1 还可以发现,随着生石灰掺量的增大,流态固化淤泥强度持续提高,在生石灰掺量为 2% 时,28 d 强度达到 0.38 MPa,相比未掺生石灰时增大了 31%。这是因为生石灰加入淤泥中发生水化反应,生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (式(1)),溶液中的 Ca^{2+} 与黏土矿物表面的 Na^+ 和 K^+ 进行当量吸附交换,使得双电层厚度变小,土颗粒之间的距离变小,形成较大的团粒。且由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有很强的吸附能力,从而使这些团粒进一步靠近,形成链条状的稳定结构^[16]。同时,淤泥中加入生石灰还会促进火山灰反应,矿粉和黏土矿物中的活性硅、铝矿物在石灰的碱性激发下解离,在水的参与下与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成水化硅酸钙和水化铝酸钙等胶结物。这些胶结物使土颗粒胶结在一起,导致固化土刚度不断增大,强度和稳定性不断提高。并且,水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 还会不断吸

收水与空气中的 CO_2 ,发生碳化作用,生成 CaCO_3 (式(2)),使得固化土的强度得以提高^[17-18]。



2.1.2 硅酸钠

硅酸钠掺量对流态固化淤泥的流动度及 28 d 无侧限抗压强度的影响如图 2 所示。

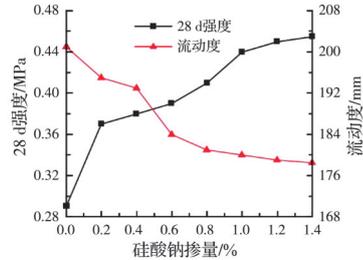


图 2 硅酸钠掺量对流态固化淤泥 28 d 强度和流动度的影响

Fig. 2 Effect of sodium silicate content on the 28 d UCS and fluidity of the fluidized solidified sludge

由图 2 可见,随着硅酸钠掺量的增大,流态固化淤泥流动度不断减小,在硅酸钠掺量为 1% 时,流动度减小为 180 mm。这是因为硅酸钠促进矿粉发生火山灰反应,生成水化硅酸钙 (CSH)、水化铝酸钙 (CAH) 凝胶,这些凝胶填充了淤泥间的孔隙,增强了颗粒间的结合力,同时反应消耗的自由水增加,从而导致流动度降低。

由图 2 还可以发现,随着硅酸钠掺量的增大,流态固化淤泥强度一直增大。在硅酸钠掺量为 1% 时,28 d 强度达到 0.44 MPa,相比未掺硅酸钠时增大了 51.7%。这是因为硅酸钠促使黏土矿物中的硅氧四面体和铝氧八面体在强碱性条件下发生分解,分别形成可溶性氧化硅和氧化铝,再与水泥中的可溶性钙发生反应,生成水化硅酸钙、水化铝酸钙凝胶等^[19]。同时,硅酸钠也能激发矿粉发生火山灰反应,促使矿粉中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 在碱性环境中发生水化反应,生成大量水化硅酸钙与水化铝酸钙,起到吸水和胶结土颗粒的作用^[20]。另外,体系中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 与 CAH 反应生成钙矾石 (AFt),钙矾石是一种膨胀性水化产物,能有效填充土体孔隙,使强度进一步提高^[21]。

综上所述,由于流态固化土需要同时考虑流动度和强度的要求,工程中其流动度一般为 160~220 mm,抗压强度一般为 0.3~2.0 MPa。由图 1 可知,生石灰掺量为 0.4%~2% 时,强度大于 0.3 MPa,满足流态固化土的强度要求,且流动度处于较高水平;由图 2 可知,硅酸钠掺量为 0.2%~1.0% 时,强度大于 0.3 MPa,满足流态固化土的强度要求,且流动度处于较高水平。确定生石灰适宜掺量为 0.4%~

2.0%, 硅酸钠适宜掺量为0.2%~1.0%。

2.2 响应面试验

2.2.1 响应面方案设计及试验结果

根据单因素试验确定的激发剂(生石灰和硅酸钠)适宜掺量, 确定响应面分析因素与水平如表5所示。

表5 响应面分析因素与水平

Table 5 Factors and levels in response surface analysis

水平	矿粉占比 (A)/%	生石灰占比 (B)/%	硅酸钠占比 (C)/%
-1	25	0.4	0.2
0	50	1.2	0.6
1	75	2.0	1.0

由于流态固化淤泥需同时满足流动度和强度要求, 因此, 将流态固化淤泥流动度和28 d无侧限抗压强度作为响应值。根据Design-Expert软件设计17个试验点, 包括位于A、B、C三个自变量构成的三维空间顶点处的12个析因点以及5个位于区域中心用于估计试验误差的零点。响应面分析试验方案及结果如表6所示。

表6 响应面分析试验方案及结果

Table 6 Test scheme and results of response surface analysis

编号	A	B	C	流动度/mm	28 d强度/MPa
1	-1	-1	0	158	0.36
2	1	-1	0	161	0.33
3	-1	1	0	144	0.41
4	1	1	0	152	0.40
5	-1	0	-1	158	0.37
6	1	0	-1	156	0.36
7	-1	0	1	157	0.36
8	1	0	1	165	0.32
9	0	-1	-1	167	0.38
10	0	1	-1	154	0.47
11	0	-1	1	170	0.40
12	0	1	1	159	0.40
13	0	0	0	165	0.41
14	0	0	0	163	0.42
15	0	0	0	164	0.40
16	0	0	0	167	0.40
17	0	0	0	166	0.42

对试验数据进行多项式拟合及方差分析。采用F分布对回归结果进行显著性分析, 由 α 判定显著性水平。 α 取值为0.1, 当考察因素的P值小于 α 时可认为该因素对结果影响显著, 优化分析时可以剔除不显著项, 以得到简化回归方程。最终得到的

流动度和28 d强度方差分析结果如表7和表8所示。

表7 流动度方差分析

Table 7 Analysis of variance in fluidity

来源	平方和	F	P
模型	677.38	42.48	<0.0001
A	36.12	15.86	0.0032
B	276.13	121.23	<0.0001
C	32.00	14.05	0.0046
AC	25.00	10.98	0.0090
A ²	229.01	100.54	<0.0001
B ²	63.22	27.76	0.0005
C ²	7.96	3.49	0.0944
失拟项	10.50	0.84	0.5833

$R^2=0.9706$

表8 28 d强度方差分析

Table 8 Analysis of variance in 28 d UCS

来源	平方和	F	P
模型	0.020	30.75	<0.0001
A	0.001	10.72	0.0096
B	0.006	58.37	<0.0001
C	0.001	13.24	0.0054
BC	0.002	21.44	0.0012
A ²	0.010	100.59	<0.0001
B ²	0.007	6.97	0.0269
C ²	0.004	4.46	0.0639
失拟项			0.5833

$R^2=0.9599$

由表7可得到流动度以代码表示的拟合表达式(3)。流动度模型残差正态分布图如图3所示。

$$Y = 165.00 + 2.12A - 5.88B + 2.00C + 2.50AC - 7.37A^2 - 3.87B^2 + 1.37C^2 \quad (3)$$

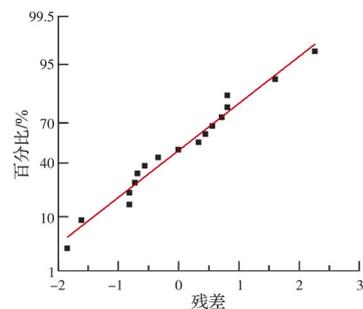


图3 流动度模型残差正态分布图

Fig. 3 Normal plot of residuals of fluidity model

从表7、式(3)和图3可知, 表7中模型的P值小于0.1, 失拟项不显著, 模型的 $R^2=0.9706$, 接近1, 拟合良好。剔除不显著项后, AC项交互影响显著, 即矿粉占比和硅酸钠对流动度的交互作用明显, 重点分析二者在流动度方面的相互作用。

由表8可得到无侧限抗压强度以代码表示的拟

合表达式(4)。28 d强度模型残差正态分布如图 4 所示。

$$Y = 0.41 - 0.011A + 0.026B - 0.012C - 0.022BC - 0.047A^2 + 0.013B^2 - 0.010C^2 \quad (4)$$

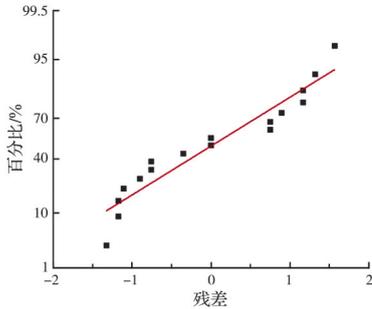


图 4 28 d 强度模型残差正态分布图

Fig. 4 Normal plot of residuals of 28 d UCS model

从表 8、式(4)和图 4 可知,表 8 中模型的 P 值小于 0.1,失拟项不显著,模型的 $R^2=0.9599$,接近 1,拟合良好。剔除不显著项后,BC 项交互影响显著,即生石灰和硅酸钠对强度的交互作用明显,重点分析二者在强度方面的相互作用。

2.2.2 交互作用分析

对模型中流动性相互作用最显著的一组因子(矿粉占比 A 和硅酸钠掺量 C)进行分析,将生石灰掺量 B 固定在水平 0 时,可得到矿粉占比和硅酸钠掺量相互作用对流态固化淤泥流动性影响的响应面和等值线,如图 5 所示。

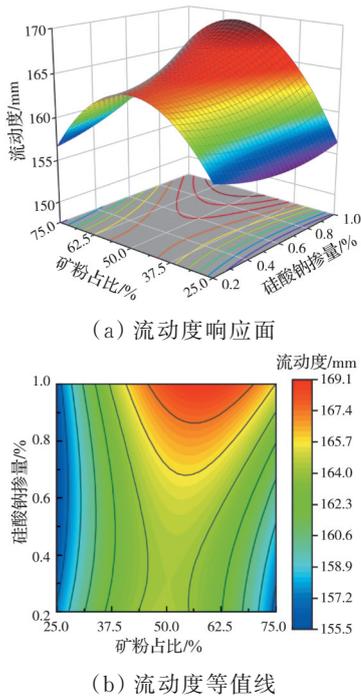


图 5 矿粉占比和硅酸钠交互作用的流动性响应面及等值线

Fig. 5 Response surface and contour plots of slag proportion-sodium silicate interaction on fluidity

由图 5 可知,当矿粉占比为 45%~65%、硅酸钠掺量为 0.8%~1% 时,流动性较大。随着矿粉占比的增大,流动性呈先增大后减小的趋势,当矿粉占比为 55% 时,流动性达到最大。这是由于矿粉的粒度比水泥细,且表面光滑致密,矿粉占比增大时,流动性提高^[22],但随着矿粉占比的继续增大,矿粉在激发剂作用下发生火山灰反应,不断生成凝胶填充孔隙,使得土体更加紧密,流动性减小。当矿粉占比为 25%~40% 时,流动性随硅酸钠掺量的增加缓慢增大。当矿粉占比为 40%~75% 时,随着硅酸钠掺量的增大,流动性增长较为迅速。表明当矿粉、水泥与硅酸钠共同作用于固化土时,存在使流动性达到最优的最佳掺比。

对模型中强度相互作用最显著的一组因子(生石灰掺量 B 和硅酸钠掺量 C)进行分析,将生石灰掺量 A 固定在水平 0 时,可得到矿粉占比和硅酸钠掺量相互作用对流态固化淤泥 28 d 无侧限抗压强度影响的响应面和等值线,如图 6 所示。

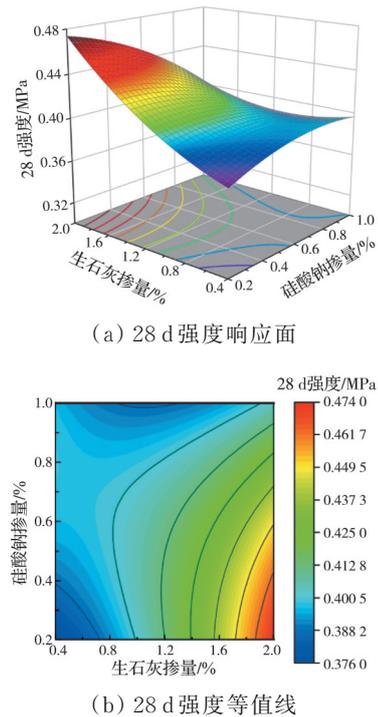


图 6 生石灰和硅酸钠相互作用的 28d 强度响应面及等值线

Fig.6 Response surface and contour plots of quicklime-sodium silicate interaction on 28 d UCS

由图 6 可知,当生石灰掺量为 1.6%~2%、硅酸钠掺量为 0.2%~0.6% 时,28 d 强度较大。当生石灰掺量为 0.4%~0.7% 时,随着硅酸钠掺量的增大,28 d 强度逐渐增大;当生石灰掺量为 1%~2% 时,随着硅酸钠掺量的增大,28 d 强度逐渐减小。当硅酸钠掺量为 0.2%~0.6% 时,随着生石灰掺量的

增大,28 d强度增长明显。当硅酸钠掺量为0.6%~1%时,随着生石灰掺量的增大,28 d强度增长较缓慢。这表明,当生石灰与硅酸钠共同作用于固化土时,存在使28 d强度达到最优的最佳掺比。

根据 Design Expert 软件响应面分析的拟合结果(式(3)、式(4)),同时考虑流动度和28 d强度,利用软件进行相关计算预测,得到复合胶凝材料水泥、矿粉、生石灰和硅酸钠的优化配比,即按质量份数计,分别为38份、42份、9.7份和6.5份,将此复合胶凝材料命名为 CCM (composite cementing material)。

2.3 固化效果对比

12% CCM、12% 水泥固化淤泥的流动度和28 d强度如图7所示。由图7可知,掺量为12%时,掺入 CCM 的流态固化淤泥流动度达180 mm,28 d强度达0.42 MPa,满足流态固化土的工程要求。CCM 固化淤泥的流动度和28 d强度均较水泥固化淤泥分别提高了11.1%、16.7%,说明 CCM 固化淤泥能较好地改善流态固化淤泥的流动度和强度。

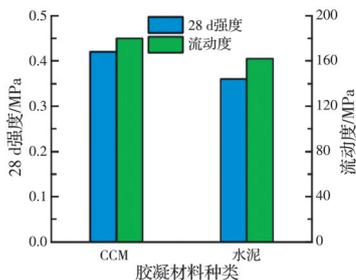


图7 不同胶凝材料固化淤泥对比

Fig. 7 Comparison of different cementitious materials for solidifying sludge

不同 CCM 掺量下试样的应力-应变曲线如图8所示。由图8可知,随着 CCM 掺量的增大,流态固化淤泥的强度逐渐增大,同时由塑性破坏逐渐向脆性破坏发展。另外,随着掺量的增大,应力峰值对应的应变呈减小趋势,说明 CCM 显著提高了试样的弹性模量。

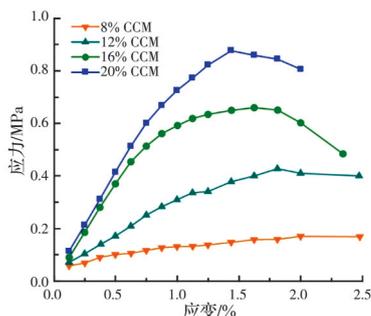


图8 不同 CCM 掺量下试样的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of samples with different CCM contents

3 固化机理分析

3.1 XRD 分析

图9为加入不同胶凝材料时流态固化淤泥的XRD图谱。原状淤泥、掺入 CCM 和水泥的固化淤泥XRD图谱中均出现了石英(Quartz)、高岭石(Kaolinite)、白云母(Muscovite)、方解石(Calcite)等矿物的衍射峰;其中石英的衍射峰最高,说明石英的衍射能力最强;但掺入 CCM 和水泥的流态固化淤泥石英衍射峰均大幅降低,原因可能是淤泥烘干后并不均匀,导致石英含量有差异,也可能是水化过程中与石英有相近衍射特征峰的其他物质含量降低的原因,如体系中的活性 SiO_2 参与水化反应生成水化硅酸钙凝胶等产物,导致衍射强度降低^[23]。同时,掺入 CCM 和水泥的流态固化淤泥中均出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙矾石(Aft)衍射峰,结合淤泥XRF结果可知,淤泥中含有一定量的硫酸盐^[24],与水化铝酸钙反应生成钙矾石。而掺入 CCM 的流态固化淤泥中方解石的衍射峰增强,原因可能是反应生成了 CaCO_3 。此外,因水化硅酸钙为凝胶而非晶体,XRD难以检测出其衍射峰,而矿粉中含有较多活性硅铝物质,水泥中含有硅酸二钙、硅酸三钙等,生成水化硅酸钙的概率很大,所以 $30^\circ\sim 40^\circ$ 间的杂乱驼峰可能为该物质^[25]。但掺入 CCM 的流态固化淤泥水化产物衍射峰强度略高于掺入水泥,说明掺入 CCM 的流态固化淤泥生成了更多的水化产物。

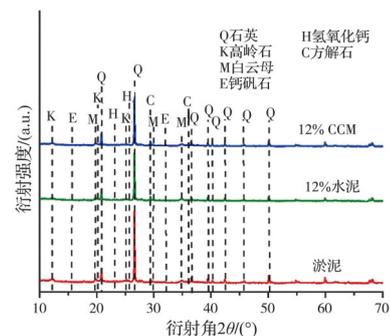


图9 不同胶凝材料固化淤泥的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of sludge solidified with various cementitious materials

图10为 CCM 掺量分别为8%、12%、16%和20%时的流态固化淤泥XRD图谱。由图10可见,不同掺量 CCM 下流态固化淤泥的水化产物中均有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和钙矾石,随着 CCM 掺量的增大,钙矾石衍射峰逐渐增强,说明 CCM 的水化产物主要为钙矾石。而随着 CCM 掺量的增大,流态固化淤泥的强度也逐渐增大,说明钙矾石是强度得以提高的主要因素。另外,随着 CCM 掺量的增大,土体内部矿物石英等的衍射峰逐渐减弱。这是因为

固化剂掺量的增大导致土体含量相对减小,且土体中更多的矿物参与了反应;同时,生成的水化产物覆盖在土体颗粒表面,使土体对 X 射线的衍射能力减弱。这些水化产物覆盖在土体颗粒表面,包裹着土体,使土体与外界水分交换减少,而淤泥含有大量黏土矿物,这有利于提高淤泥的体积稳定性。同时包裹在表面的水化产物也能起到胶结作用,使土颗粒之间更为紧密,流态固化淤泥的强度提高^[26]。

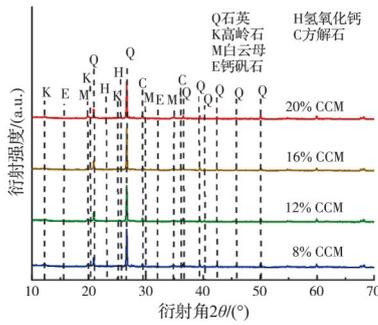
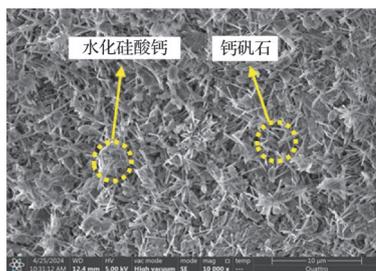


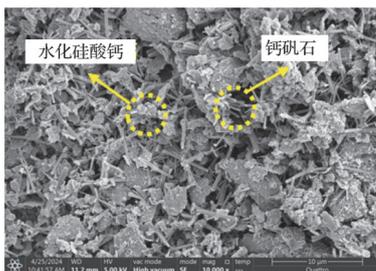
图 10 不同 CCM 掺量下流态固化淤泥的 XRD 图谱
Fig. 10 XRD patterns of fluidized solidified sludge with different CCM contents

3.2 SEM 分析

图 11 为 CCM 和水泥(掺量均为 12%)固化淤泥的 SEM 图像。由图 11 结合 XRD 图谱分析可知,两种胶凝材料作用下均生成了针柱状的钙矾石(Aft),且图中出现了许多网状胶结物,结合理论分析可知,这些网状胶结物可能是水化硅酸钙凝胶^[25],其黏结、包裹着土颗粒,使其团聚在一起,同时,针柱状的钙矾石填充土颗粒之间的孔隙,使得流态固



(a) CCM



(b) 水泥

图 11 不同胶凝材料流态固化淤泥的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of fluidized solidified sludge with different cementitious materials

化淤泥强度提高。对比图 11(a)、(b)发现,水泥固化淤泥中存在较多孔隙,水化产物较为分散,分布杂乱无章,缺乏整体性;而 CCM 固化淤泥生成的水化产物更多,分布较为有序,从而使得结构更紧密,强度更高。这较好地解释了前文中二者固化效果对比的结果。

图 12 为不同 CCM 掺量下流态固化淤泥的 SEM 图像。结合 XRD 图谱分析可知,随着 CCM 掺量增加,土体之间的微孔隙大量减少,水化产物数量不断增多,流态固化淤泥的密实程度不断提高。这是由于复合胶凝材料中的碱性激发剂能为水泥提供碱性环境,促进水泥中的硅酸二钙等物质发生水化反应,生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化硅酸钙、水化铝酸钙凝胶,同时,矿粉和淤泥中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 在碱性激发剂的作用下发生火山灰反应,进一步生成水化硅酸钙和水化铝酸钙(CAH)。其中,水化铝酸钙与体系中的 SO_4^{2-} 等反应,生成钙矾石。这些水化产物不仅填充了土颗粒间的内部孔隙,同时附着在土颗粒表面,对其形成包裹,增强了土颗粒之间的连接,使得整体结构更加紧密^[27],提高了流态固化淤泥的强度,较好地验证了前文不同 CCM 掺量强度试验结果。

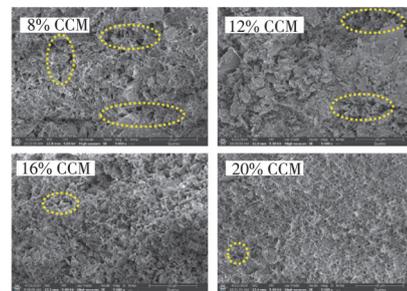


图 12 不同掺量 CCM 流态固化淤泥的 SEM 图
Fig. 12 SEM images of fluidized solidified sludge with different CCM contents

综上所述,CCM 对流态固化淤泥的微观结构有明显改善,比水泥固化淤泥更加有序,整体性更强,且随着 CCM 掺量的增大,土颗粒间的孔隙减少,水化产物增多,对土体的胶结填充作用更好,土体密实程度更高。从微观角度较好地解释了流态固化淤泥强度提高的机理。

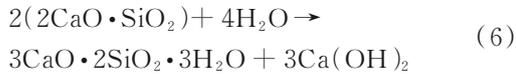
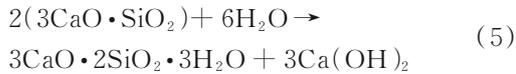
3.3 机理分析

基于 XRD 分析和 SEM 分析的结果,结合 CCM 固化淤泥的强度特性,分析 CCM 的固化机理,主要包括 4 个方面^[14,28]。

1) 水化反应

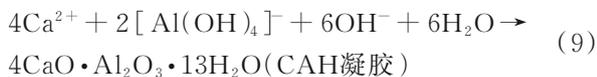
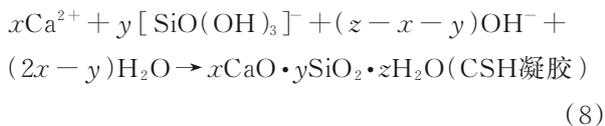
水泥中的硅酸二钙、硅酸三钙、铝酸三钙等与水发生反应(式(5)~式(7)),生成具有一定胶结能

力的无定形凝胶物质水化硅酸钙(CSH)、水化铝酸钙(CAH)等,同时,水化生成的氢氧化钙为体系提供了 Ca^{2+} 和 OH^- 。



2) 碱激发火山灰反应

CCM中的生石灰与水反应生成氢氧化钙(式(1)),分解出大量 Ca^{2+} 和 OH^- ,为体系提供了碱性环境,且反应大量放热,促进了水泥水化反应的进行。同时,硅酸钠水解也产生大量 OH^- 。 OH^- 使矿粉中的硅铝质玻璃体结构解聚形成大量 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体;解聚后的活性 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 发生缩聚反应,生成水化硅酸钙(CSH)凝胶、水化铝酸钙(CAH)凝胶(式(8)、式(9))。另外,淤泥中含有高岭石等黏土矿物,黏土矿物中游离出的 SiO_2 、 Al_2O_3 在碱性环境中也会发生火山灰反应,生成水化硅酸钙、水化铝酸钙等。



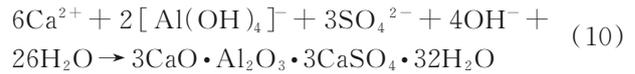
水化反应和火山灰反应生成的水化硅酸钙和水化铝酸钙凝胶填充土体的毛细结构,并将土颗粒胶结在一起,对早期框架的形成起到支撑作用,从而使土体具有一定的早期强度和稳定性。随着水化反应的不断进行,生成的凝胶不断增多,强度进一步提高。

3) 离子交换作用

体系中的 Ca^{2+} 与黏土矿物表面的 Na^+ 和 K^+ 进行当量吸附交换,使得双电层厚度变小,土颗粒之间的距离变小,形成较大的团粒。且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 具有很强的吸附能力,使这些团粒进一步靠近,形成链条状的稳定结构。

4) 微膨胀与填充作用

Ca^{2+} 与体系中的 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 等反应生成钙矾石(Aft)(式(10));同时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 还会不断吸收水,其与空气中的 CO_2 发生碳化作用生成 CaCO_3 (式(2))。生成的钙矾石具有膨胀性,会引起土体膨胀,并与 CaCO_3 一起进一步填充土颗粒内部孔隙,增加土体密实度,从而提高流态固化淤泥的强度。



4 结论

研究一种流态固化土用复合胶凝材料,通过单因素试验和响应面试验对复合胶凝材料配比进行优化,得到复合胶凝材料CCM。结合XRD和SEM研究流态固化淤泥的水化产物和微观结构,分析其固化机理。主要结论如下:

1) 通过单因素试验分析生石灰和硅酸钠掺量对流态固化土流动度和强度的影响,并确定生石灰适宜掺量为0.4%~2.0%,硅酸钠适宜掺量为0.2%~1.0%。

2) 通过响应面试验确定复合胶凝材料优化配比为水泥:矿粉:生石灰:硅酸钠=38:42:9.7:6.5。矿粉占比和硅酸钠掺量对流动度交互作用显著,硅酸钠掺量和生石灰掺量对强度交互作用显著。

3) CCM能较好地改善流态固化淤泥的流动度和强度。掺量为12%时,掺入CCM的流态固化淤泥流动度达180 mm,28 d强度达0.42 MPa,满足流态固化土的工程要求,与掺入水泥的流态固化淤泥相比,流动度提高了11.1%,强度提高了16.1%。

4) CCM固化淤泥的水化产物主要包括水化硅酸钙和钙矾石等,水化硅酸钙包裹着土体颗粒表面,使其紧密胶结在一起,形成一个整体空间骨架,同时钙矾石填充土颗粒之间的孔隙,提高土体密实度,从而提高流态固化淤泥强度。CCM的固化淤泥机理可以总结为水化作用、碱激发火山灰反应、离子交换作用、微膨胀和填充作用。

参考文献

- [1] 周永祥, 王继忠. 预拌固化土的原理及工程应用前景[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(10): 117-120.
ZHOU Y X, WANG J Z. Principle of ready-mixed solidified soil and its prospects for engineering application [J]. New Building Materials, 2019, 46(10): 117-120. (in Chinese)
- [2] 高强. 水泥基流态土固化剂的试验研究[J]. 中国建材科技, 2021, 30(4): 68-73.
GAO Q. Technology and application of cement-based fluidic soil curing agent [J]. China Building Materials Science & Technology, 2021, 30(4): 68-73. (in Chinese)
- [3] MO L W, ZHANG F, DENG M, et al. Accelerated carbonation and performance of concrete made with steel slag as binding materials and aggregates [J]. Cement and Concrete Composites, 2017, 83: 138-145.
- [4] HANNESSON G, KUDER K, SHOGREN R, et al.

- The influence of high volume of fly ash and slag on the compressive strength of self-consolidating concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 30: 161-168.
- [5] TURNER L K, COLLINS F G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 43: 125-130.
- [6] BOUAISSI A, LI L Y, MOGA L M, et al. A review on fly ash as a raw cementitious material for geopolymer concrete [J]. *Revista de Chimie*, 2018, 69(7): 1661-1667.
- [7] ZHANG Y N, YANG D K, WANG Q J. Performance study of alkali-activated phosphate slag-granulated blast furnace slag composites: effect of the granulated blast furnace slag content [J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2023, 23(3): 181.
- [8] 王明明, 方祥位, 刘汉龙, 等. 上覆CRSS快速固化淤泥硬壳层厚度对淤泥地基承载特性的影响[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2024, 46(2): 70-78.
WANG M M, FANG X W, LIU H L, et al. Influence of the thickness of the overlying CRSS rapid solidifying sludge hard shell layer on the bearing characteristics of sludge foundations [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2024, 46(2): 70-78. (in Chinese)
- [9] 周永祥, 刘倩, 王祖琦, 等. 机械粉磨对岩土固化用无熟料胶凝材料性能的影响[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2024, 46(5): 160-167.
ZHOU Y X, LIU Q, WANG Z Q, et al. Effect of mechanical grinding on properties of the cementitious materials without clinker for soil solidification [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2024, 46(5): 160-167. (in Chinese)
- [10] ZHOU N, MA H B, OUYANG S Y, et al. Influential factors in transportation and mechanical properties of aeolian sand-based cemented filling material [J]. *Minerals*, 2019, 9(2): 116.
- [11] CHOMPOORAT T, THEPUMONG T, NUAKLONG P, et al. Alkali-activated controlled low-strength material utilizing high-calcium fly ash and steel slag for use as pavement materials [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2021, 33(8): 04021178.
- [12] 刘倩, 周永祥, 王祖琦, 等. 稻壳灰-脱硫灰-钢渣复合胶凝材料的制备及在固化土中的应用[J]. *建筑科学*, 2022, 38(7): 72-77.
LIU Q, ZHOU Y X, WANG Z Q, et al. Preparation of rice husk ash-desulfurization ash-steel slag composite cementitious material and its application in solidified soil [J]. *Building Science*, 2022, 38(7): 72-77. (in Chinese)
- [13] 陈凤. 赤泥基胶凝材料固化土物理力学性能及微观机理研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2023.
CHEN F. Physical and mechanical properties, and micro-mechanism of soils stabilized with red mud-based cementitious materials [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2023. (in Chinese)
- [14] 申贝. 地聚物胶凝材料固化硫酸盐渍土试验研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2016.
SHEN B. Research on sulphate salty soil reinforced by geopolymer [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016. (in Chinese)
- [15] 日本道路公团. エアモルタル及びエアミルクの試験方法: JHS A313—1992 [S]. 日本道路公团, 1992.
Japan Highway Public Corporation. Test method of air mortar: JHS A313—1992 [S]. Japan Highway Public Corporation, 1992. (in Japanese)
- [16] WANG X S, QI S X, DONG B W, et al. Research and application of slag-nanosilica stabilizer for silt subgrade [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(17): 8014.
- [17] PU S Y, ZHU Z D, WANG H R, et al. Mechanical characteristics and water stability of silt solidified by incorporating lime, lime and cement mixture, and SEU-2 binder [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 214: 111-120.
- [18] ZHU Z D, PU S Y, ZHANG J H, et al. Water resistance and compressibility of silt solidified with lime and fly-ash mixtures [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2021, 80(3): 103.
- [19] VAKILI M V, CHEGENIZADEH A, NIKRAZ H, et al. Investigation on shear strength of stabilised clay using cement, sodium silicate and slag [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 124: 243-251.
- [20] 苏岳威, 张宁, 吕宪俊, 等. 水玻璃模数对矿渣基胶凝材料水化特性及动力学的的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(增刊1): 271-276.
SU Y W, ZHANG N, LYU X J, et al. Effects of water glass modulus on the hydration properties and kinetics of slag-based cementitious materials [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(Sup 1): 271-276. (in Chinese)
- [21] HE J, ZHOU L R, ZHANG L, et al. Effect of curing temperature on the geotechnical behavior of solidified sludge in landfill temporary cover applications [J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2022, 26(4): 1569-1578.
- [22] LIU Y L, SU Y P, XU G Q, et al. Research progress on controlled low-strength materials: metallurgical waste slag as cementitious materials [J]. *Materials*, 2022, 15(3): 727.
- [23] 王聪聪, 刘茂青, 宋红旗, 等. 赤泥-钢渣粉-水泥固化流态土性能试验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(7): 2488-2496.
WANG C C, LIU M Q, SONG H Q, et al. Experimental study on properties of red mud, steel slag powder and cement solidified fluidized soil [J]. *Bulletin of the*

- Chinese Ceramic Society, 2023, 42(7): 2488-2496. (in Chinese)
- [24] 恽文荣, 崔健, 陈玉荣. 浅谈河湖疏浚淤泥资源化研究现状与展望[J]. 江苏水利, 2015(3): 15-17.
YUN W R, CUI J, CHEN Y R. A brief discussion on the research status and prospect of the resource utilization of dredged silt in rivers and lakes [J]. Jiangsu Water Resources, 2015(3): 15-17. (in Chinese)
- [25] 肖杰, 向家骏, 刘朝晖, 等. 流态多源固废固化黄土固化剂配比优化及强度形成机理[J/OL]. 中国公路学报. <https://link.cnki.net/urlid/61.1313.U.20240417.1353.002>.
XIAO J, XIANG J J, LIU Z H, et al. Optimization of curing agent mix ratio and mechanism of strength of fluidized multi-source solid waste solidified loesses [J/OL]. China Journal of Highway and Transport. <https://link.cnki.net/urlid/61.1313.U.20240417.1353.002>. (in Chinese)
- [26] FANG X W, HE Y, LONG K Q, et al. Mechanism of rapid solidification sludge with soil stabilizer based on calcium sulfoaluminate cement [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2023, 35(7): 04023160.
- [27] 力乙鹏, 李婷. 土壤固化剂的固化机理与研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(增刊2): 1273-1277, 1298.
LI Y P, LI T. Stability mechanism and research progress of soil stabilizer [J]. Materials Reports, 2020, 34 (Sup 2): 1273-1277, 1298. (in Chinese)
- [28] 金胜赫. 工业废渣复合土壤固化剂优化设计及路用性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
KIM S H. Study on the optimal design and road performance of an industrial waste residue composite soil stabilizer [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2023. (in Chinese)

(编辑 胡英奎)