

纳米 SiO₂ 和石灰固化滨海石油污染土试验研究

张艳美¹, 张 建², 袁彦昊¹, 孙文秀¹

(1. 中国石油大学(华东) 储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 山东科技大学 交通学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 利用纳米 SiO₂ (nano-SiO₂, 简称 NS) 和石灰固化滨海石油污染土, 通过一系列界限含水率试验、无侧限抗压强度试验和 pH 试验研究了 NS 和石灰对滨海石油污染土固化效果的影响; 通过扫描电镜试验和 X 射线衍射试验进行了典型改良石油污染土的微观结构和矿物学分析。结果表明: 对于 5% 含油率的滨海石油污染土, NS-石灰联合能够显著提高石油污染土的强度, 在 3% 石灰改良石油污染土中分别掺入 1% 和 2% NS, 石灰改良石油污染土的 7 d 饱和和无侧限抗压强度分别达到 421、727 kPa, 为不掺 NS 的 3 倍和 5 倍多。同时, NS 的加入降低了单独采用石灰改良石油污染土的 pH 值, 减小了石灰对环境的危害。扫描电镜试验和 X 射线衍射试验也证明, 与单独掺入石灰相比, NS-石灰联合时, NS 加速了石灰的水化反应, 促进了水化硅酸钙的生成, 使得滨海石油污染土的强度大幅提高。

关 键 词: NS-石灰; 石油污染土(PCS); 无侧限抗压强度; 微观结构

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2023) 增刊-0259-09

Experimental study of coastal petroleum-contaminated soil using nano-SiO₂ and lime as additives

ZHANG Yan-mei¹, ZHANG Jian², YUAN Yan-hao¹, SUN Wen-xiu¹

(1. College of Pipeline and Civil Engineering China University of Petroleum (Huadong) Qingdao 266580, China;

2. College of Transportation Shandong University of Science and Technology Qingdao 266580, China)

Abstract: In this study, the nano-SiO₂ (NS) and lime were used to solidify the coastal petroleum-contaminated soil. The effects of nano-SiO₂ and lime on the solidification of coastal petroleum-contaminated soil (PCS) were studied through Atterberg limits tests, unconfined compressive strength tests and pH tests. The microstructure and mineral composition of typical modified petroleum-contaminated soil were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction tests. The results indicate that the unconfined compressive strength of petroleum-contaminated soil with 5% petroleum content modified by NS-lime increases significantly. By adding 1% or 2% NS to the 3% lime-modified petroleum-contaminated soil, the 7-day saturated unconfined compressive strength of lime-modified petroleum-contaminated soil reaches 421 kPa and 727 kPa, respectively, more than 3 times and 5 times of that without NS. Meanwhile, adding NS reduces the pH of lime-modified petroleum-contaminated soil and the harm of lime to the environment. Furthermore, the scanning electron microscope test and X-ray diffraction test also prove that, compared with adding lime alone, when NS and lime are combined, the NS accelerates the hydration reaction of lime, promotes the formation of hydrated calcium silicate, and greatly improves the strength of coastal petroleum-contaminated soil.

Keywords: NS-lime; petroleum-contaminated soil (PCS); unconfined compressive strength; microstructure

1 引 言

石油在勘探、开采、炼制、运输、存储和使用过程中常出现的漏油、渗油以及突发性泄漏事故, 可能对土壤造成严重污染^[1], 被石油污染过的土壤在很长时间内很难恢复到原状, 对生态环境和人类

健康造成巨大危害。已有研究表明, 石油也会影响土壤的物理力学性质^[2-16]。如随着含油率的增加, 土壤的最大干密度、渗透性及黏聚力降低而无侧限抗压强度先增大后减小^[7]。因此, 石油对土壤的污染不仅是一个严重的环境问题, 也是一个需要解决的岩土工程问题。目前对于石油污染土的处理手段

主要包括物理修复法、化学修复法和生物修复法,但是以上 3 种方法存在修复时间长、经济成本较高等局限。也有研究基于工程应用角度,利用固化剂改良石油污染土的力学性能,探索石油污染土作为工程材料的可行性。如 Shah 等^[16]研究了汽油污染土的工程性质,发现 10%石灰+5%粉煤灰+5%水泥联合改良汽油污染土的无侧抗压强度最高;Al-Rawas 等^[17]通过试验发现水泥可改善石油污染土的特性,随水泥含量的增加,石油污染土的最大干密度降低、最优含水率及无侧抗压强度增加;Saeid 等^[18]研究了波特兰水泥和活性炭固化 Kharg 岛石油码头被脂肪烃污染的土壤的固化率和稳定过程,认为 25%水泥和 3%活性炭的用量为最优配合配比;Karkush 等^[19]研究了石灰桩对残油污染黏土的影响,发现其不排水剪切强度的恢复率达 26%~34%;Ahmad 等^[20]利用普通硅酸盐水泥、水泥窑灰和石灰石粉处理含有柴油和原油污染的砂质土壤;李方等^[21]利用水泥和生物黑炭联合固化石油污染土,发现固化后的无侧抗压强度可达到卫生填埋和建筑回填土的强度标准;何中江等^[22]利用石灰和粉煤灰联合改良石油污染盐渍土,发现石油会弱化冻融循环对改良土强度的影响;李敏等^[23-24]研究表明,对于石油污染水平小于 6%的滨海盐渍土,可选固化剂配比为石灰 10%+粉煤灰 20%。上述研究表明,石灰、水泥等传统无机固化剂已被应用于石油污染土的改良,但是石灰和水泥会使土壤的碱性增加,对周围植被和地下水造成一定危害。同时,石灰和水泥的大量生产和应用不仅消耗大量自然资源,还会造成严重的环境污染,因此,寻求节省自然资源且环境友好型改良剂十分必要。

随着纳米技术的发展,纳米材料也作为固化剂被用于土体改良。其中,纳米 SiO₂ (nano-SiO₂, 简称 NS) 由于价格便宜、对自然环境无影响等优点得到较多应用和研究,且发现将少量 NS 与石灰或水泥联合可大幅度提高土体的无侧抗压强度^[25-29]。在石油污染土方面,Zomorodian 等^[1]利用纳米材料固化 12%煤油含量的砂质黏土,发现掺入 2.0%纳米黏土或 2.5% NS 时无侧抗压强度达到峰值,且 28 d 的抗压强度分别为 106.4、60.9 kPa。但是也发现单独掺入 NS 对石油污染土强度的影响较小,Pashabavandpour 等^[26]也得到类似结论。因此,基于纳米 SiO₂ 的优势,将其与传统固化剂联合改良石油污染土,不仅能减小改良剂掺入对环境的影响,还能提高石油污染土的强度、实现石油污染土的工程再利用,但是纳米 SiO₂ 与传统固化剂联合对石油

污染土固化效果的影响尚需深入研究。

本文将针对胜利油田某油区滨海石油污染土,采用石灰和纳米 SiO₂ 为改良剂,以无侧限抗压强度作为对照强度发展的指标,同时因为液塑限和塑性指数与土的性质密切相关^[7]、pH 值可以反映改良剂对土壤的危害程度(酸碱度),所以以液塑限、塑性指数和 pH 值作为辅助分析指标,探讨石灰、纳米 SiO₂ 和纳米 SiO₂-石灰联合固化滨海石油污染土的有效性,并通过扫描电镜和 X 射线衍射试验揭示影响固化效果的微观机制。研究结果可为滨海石油污染土作为公路路基填料的潜在应用提供参考,助推石油污染土资源化再利用的实现。

2 试验材料与试验方法

2.1 试验材料

为了在试验过程中更好地控制石油污染程度(含油率),本试验所用的石油污染土均为室内配置的重塑含油土。王林昌等^[30]通过对胜利油田某油井附近的沉积物进行原位及室内试验测试,发现石油污染深度较多在地表以下 0.2~1.5 m 内,故试验用土为取自东营市滨海某处地表 1 m 以内的土,与实际产生的石油污染土性质基本一致。结合石油污染区域实际情况,本文主要研究 5%含油率的石油污染土,为了消除环境温度变化对石油污染土的影响,将试验所处的环境温度控制在 20~25 ℃ 范围内。

根据《公路土工试验规程》(JTG3430—2020^[31])进行颗粒分析试验、界限含水率试验和击实试验,测得试验用土的主要物理指标见表 1,定义为含砂低液限粉土。利用 X 射线荧光(X-ray fluorescence,简称 XRF)试验获得了试验用土的化学组成见表 2,可以看出,试验用土的主要成分包括 SiO₂ (63.460%)、Al₂O₃ (12.034%)和 CaO (6.696%)。试验所用石油来自山东省东营市胜利油田孤东采油厂,为黑色半流体状态,黏度低且具有刺激性气味,为混合石油,其中含碳元素 86.58%、硫元素 0.11%。

利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,简称 SEM)和 X 射线衍射(X-ray diffraction,简称 XRD)试验得到 5%含油率石油污染土(petroleum contaminated soil,简称 PCS)的微观结构(图 1)和矿物组成(图 2)。显然,PCS 的颗粒棱角分明,颗粒间存在较大的孔隙,颗粒与颗粒之间基本没有连接。XRD 图谱表明 PCS 的矿物成分主要是石英(Quartz)、方解石(Calcite)和斜长石(Plagioclase)。

表 1 试验用土的主要物理指标
Table 1 Physical properties of tested soil

土粒相 对密度	土粒含量/ %			液限 / %	塑限 / %	塑性指数	最大干密度 /(g·cm ⁻³)	最优含水率 / %	pH
	砂粒(2~0.075 mm)	粉粒(0.075~0.002 mm)	黏粒(<0.002 mm)						
2.71	30.13	63.11	6.76	32.1	23.4	8.7	1.796	14.06	9.14

表 2 试验用土的化学组成
Table 2 Chemical composition of tested soil

化学组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	其他
含量/ %	63.460	12.034	6.696	3.078	2.420	2.294	1.973	1.474	0.163	0.093	0.035	6.280

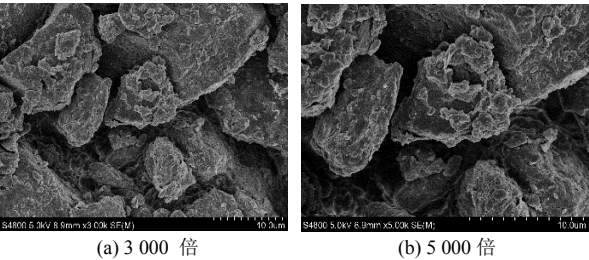


图 1 5%含油率石油污染土的微观结构
Fig.1 Microstructure of PCS with 5% petroleum content

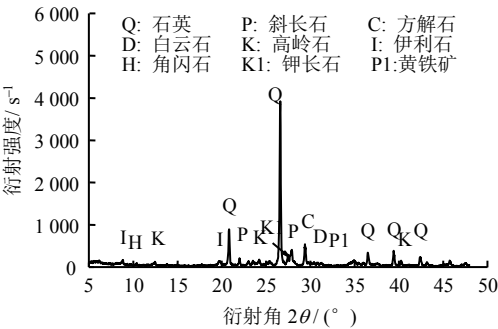


图 2 5%含油率石油污染土的 XRD 图谱
Fig.2 XRD diffractogram of petroleum-contaminated soil with 5% petroleum content

试验用石灰产自河南省某材料公司,为CaO+MgO含量大于等于 85%的钙质生石灰粉(CL85-QP)。纳米 SiO₂ (NS) 产自山东省寿光市微纳化工厂,亲水型,呈白色蓬松粉末状,无毒,平均粒径为 15 nm、SiO₂ 含量为 99.8% (纯度)、比表面积为 200 m²/g、堆积密度为 50 kg/m³。

2.2 试样准备与试验方法

试验用土为风干土、木碾碾散、过 2 mm 筛。按石油与干土的质量比配置 5%含油率的石油污染土,并将其放入密封袋中 48 h 后备用^[1]。改良剂和水按石油污染土的干重度计算后加入并搅拌均匀,密封静置 24 h 备用。在试样制作前,通过击实试验测定不同改良剂掺量下改良石油污染土的最优含水率。

无侧限抗压强度 (unconfined compressive strength, 简称 UCS) 试验的试样直径为 50 mm、高度为 100 mm,按照压实度为 0.92 和最优含水率制

备。制样时分 3 层在标准模具内击实成型,层与层之间进行刮毛处理;试样制作完毕后脱模,采用塑料薄膜密封,并在温度为 20±2 °C、相对湿度≥95%的标准条件下进行养护至指定天数。其中,将部分养护 6 d 后的试样置于盛满水的烧杯中,浸泡 24 h,取出试样吸去表面余水并称取试样的质量,对于不符合《公路土工试验规程》^[31]要求的试样作废,对于符合要求的试样测定其饱和和无侧限抗压强度。因为改良后土的渗透性很小,试验时对于浸水后符合要求的试样又采用了真空饱和和法饱和,直至试样饱和度达到 95%以上。

加州承载比 (California bearing ratio, 简称 CBR) 试验按最优含水率备样,参照《公路土工试验规程》^[31]进行,仪器采用河北铁建飞鸿试验仪器有限公司生产的 CBR-1 型承载比试验仪,试筒直径为 152 mm、高为 170 mm。

SEM 试验采用仪器为 HITACHI (日立) S-4800 冷场扫描电子显微镜。扫描电镜的试样制作同无侧限抗压强度试验,制作完成的试样密封养护 28 d,取有代表性的典型断面并处理成截面积约为 1 cm²的标准扫描试样,经脱水处理去除土体内部的水分并在其表面喷涂一层金属薄膜。XRD 试验的样品粉末过 100 μm 筛、扫描步长为 0.02°,扫描范围从 5°~45°,利用 MDI Jade 6.0 软件分析 XRD 的测试结果。PCS 改良的相关试验方案见表 3。

表 3 试验计划和配合比设计
Table 3 Test plan and mix design

试验类型	NS 含量/ %	石灰含量/ %	养护时间/ d
UCS	0.0	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	7
	1.0	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	
	1.5	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	
	2.0	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	
	2.5	0.0, 3.0, 4.0	
pH/界限含水率	0.0	0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0	6+1/浸水
	0, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5	0.0	
	0, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5	2.0	
	0, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5	3.0	
CBR	0.0	0.0	7
	2.0	3.0	
	2.0	0.0	
SEM /XRD	0.0	3.0	28
	2.0	3.0	

3 试验结果与分析

3.1 石灰含量对 5% 石油污染土的影响

单独采用石灰改良 5% 石油污染土, 石油污染土的界限含水率和塑性指数随石灰含量的变化如图 3 所示。显然, 随石灰掺量的增加, 石油污染土的液塑限显著增加、塑性指数大幅降低。引起这一系列变化的主要原因是石灰掺入石油污染土后会发​​生水化反应, 水化反应不仅消耗大量的水还会产生大量的 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与土粒表面吸附的低价阳离子发生离子交换, 导致结合水膜厚度减小, 结合水含量降低, 造成塑性指数大幅度减小 (图 3(a)), 这也会造成液限降低, 但是用石灰处理土通常会​​使土颗粒的结构从分散状态变为絮凝状态, 这会增加土的液限, 最终液限随石灰含量的增加而增加, 也说明后者占了主导地位 (图 3(b))^[32]; 在土中掺入石灰, 会使土中孔隙水的电荷浓度和黏度增加, 这会增加颗粒间的剪阻力, 从而导致塑限增加^[33]。

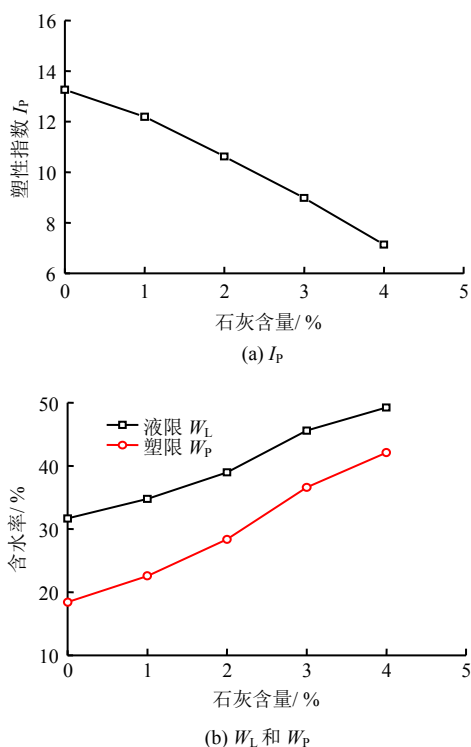


图 3 石灰含量对 5% 石油污染土界限含水率的影响
Fig.3 Effects of lime content in petroleum-contaminated soil on Atterberg limits of 5%

图 4 反映了石灰含量对石油污染土 UCS 和 pH 值的影响, 显然石油污染土的 UCS 和 pH 值皆随石灰含量的增加而增加。在石油污染土中加入石灰后, 由于石灰的水化反应生成大量 $(\text{OH})^-$ 离子, 使得石油污染土的碱度增加, 这一点从石灰改良石油污染土的 pH 值迅速升高可以证明 (图 4(a)); 石油污染土中的 SiO_2 与 $(\text{OH})^-$ 在碱性条件下发生反应生成

$\text{Si}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_3$ 进一步与石灰水化产物 Ca^{2+} 反应生成水化硅酸钙 (calcium silicate hydrates, 简称 CSH), 这是石灰改良石油污染土强度发展的主要原因。因为生成的 CSH 具有絮凝作用, 其离子基团与质点形成离子对, 由于范德华力的存在使其吸附于土颗粒表面, 起到黏结土颗粒进而提高土体强度的作用。从图 4(b) 还可以看出, 在石灰含量不超过 1% 时, 试样的饱和和无侧限抗压强度为 0, 这是因为掺入的石灰少导致生成的 CSH 量少, 使得土颗粒间的黏结较弱, 致使试样的水稳性较差, 试样饱和后崩解, 所以无法测出饱和和无侧限抗压强度。UCS 和 pH 值的关系如图 4(c) 所示, UCS 随 pH 值的增加而增加, 表明碱性环境对石油污染土强度的发展有利, 主要是 pH 值的增加提高了石油污染土中硅的溶解度, 有利于 CSH 的生成。

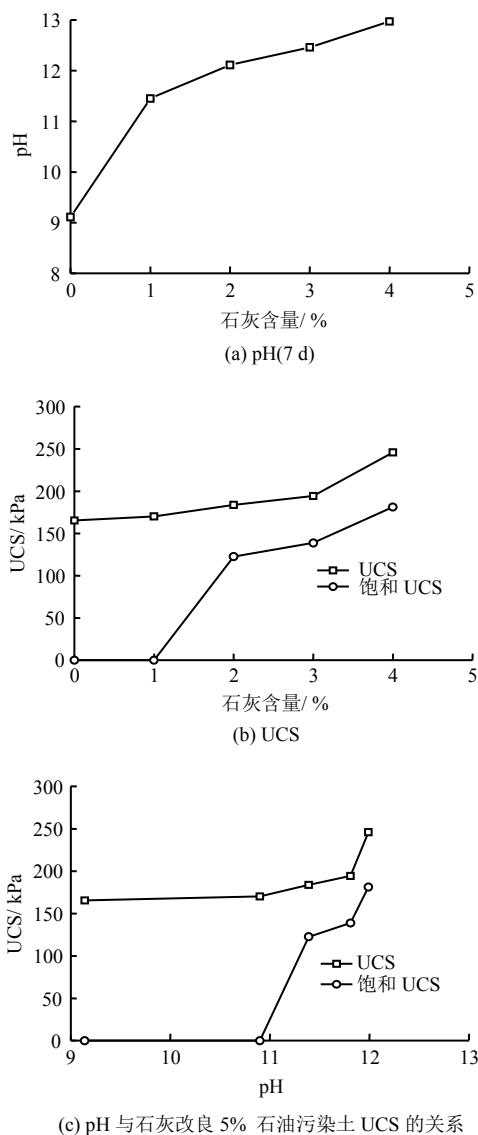


图 4 石灰含量对 5% 石油污染土 UCS 和 pH 的影响
Fig.4 Effects of lime content 5% in petroleum-contaminated soil on the UCS and pH

3.2 纳米二氧化硅对 5%石油污染土的影响

图 5 反映了单独掺入 NS 对石油污染土界限含水率和塑性指数的影响。显然，石油污染土的液限和塑限随着 NS 含量的增加而缓慢增长，塑性指数也呈增加趋势。这是因为试验所用 NS 为亲水型纳米材料、具有较高的比表面积，掺入后会消耗一定量的水，从而导致土的液塑限增加，但是受限于 NS 的掺入量较小，所以增加速率比较缓慢。与单独掺入石灰相反，掺入 NS 会使得塑性指数随 NS 掺入量的增加而略有增大，主要是因为土颗粒越细、相应的比表面积越大、结合水的含量越高，塑性指数越大，NS 的掺入增加了土中细小土颗粒的含量，但是 NS 的掺入量较小，且单独掺入 NS 后并未与土中离子发生显著反应，因此对塑性指数的影响相对较小。

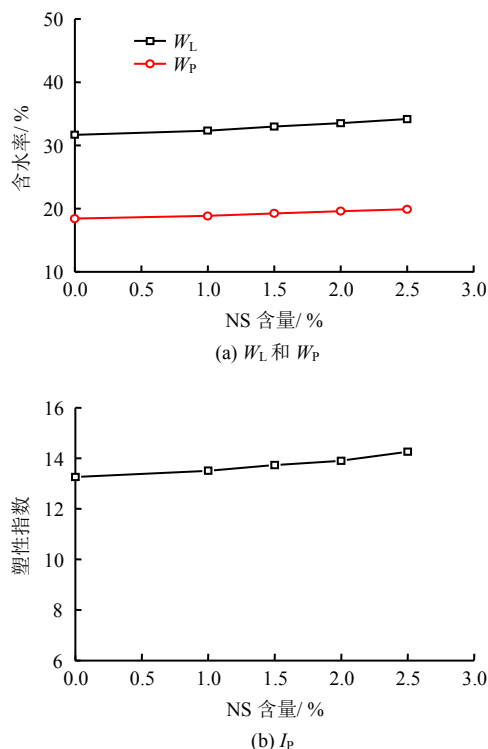


图 5 NS 含量对 5%石油污染土界限含水率的影响

Fig.5 Effects of NS content of 5% in PCS on Atterberg limits

图 6 为 NS 含量对石油污染土 UCS 和 pH 值的影响。可以看出，石油污染土的 UCS 随 NS 含量的增加先增加后减小（图 6(a)），在 NS 含量为 1.5% 时 UCS 最大；pH 值则随 NS 的增减略有减小（图 6(b)）。这是因为 NS 为亲水型、粒径小、比表面积大、具有一定吸附性，单独掺入时，可有效填充于石油污染土颗粒之间孔隙中，减少土体孔隙的数量和体积，提高土体的密实性，同时还能吸附土中的自由水，这些都有利于提高土体的强度，但是单独掺入 NS

时 NS 并未与土中离子发生显著反应，因而对 pH 值的影响较小，同时因为不能给土颗粒提供有效的黏结，使得 UCS 的提高有限，导致不同 NS 含量下试样浸水后会崩溃、饱和 UCS 为 0（图 6(a)），所以单独掺入 NS 的固化效果主要通过 NS 的吸水和填充作用实现。

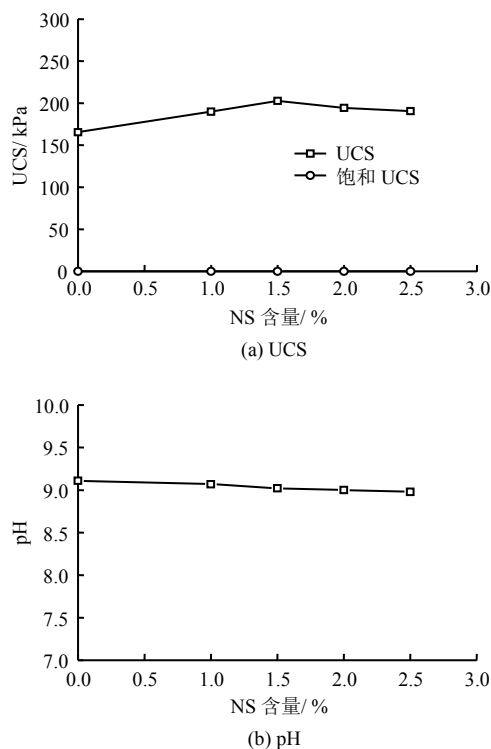


图 6 NS 含量对 5%石油污染土 UCS 和 pH 的影响

Fig.6 Effects of NS content of 5% in PCS on UCS and pH

3.3 NS-石灰联合对 5%石油污染土的影响

NS-石灰联合改良石油污染土的液限、塑限和塑性指数变化如图 7 所示。可以看出，石灰-NS 联合改良石油污染土时，石灰对土的界限含水率和塑性指数变化起主导作用；当石灰掺量不变时，其变化规律与单掺 NS 相同。通过图 7(b)的数据对比也发现，在 NS-石灰联合后，与单独掺入石灰相比塑性指数的提高有限，如单独掺入 3% 石灰后石油污染土的塑性指数为 8.98，较未加石灰前（塑性指数为 13.26）大幅降低，2%NS 与 3%石灰联合后的塑性指数仅为 9.86，与单独掺入 2%NS 的塑性指数为 13.90 相比大幅降低。这是因为 NS 加入石灰改良石油污染土后主要起到两部分作用，一是与石灰的水化产物发生反应生成更多水化硅酸钙，使得土中大粒径颗粒增多，结合水含量减小，塑性指数降低；二是填充颗粒之间的孔隙，增加了土中细小土颗粒的含量，使得塑性指数提高，综合两部分作用，表现为 NS-石灰联合与单独采用石灰改良石油污染土

相比对塑性指数的提高有限,即对改良后石油污染土的施工性能影响较小。

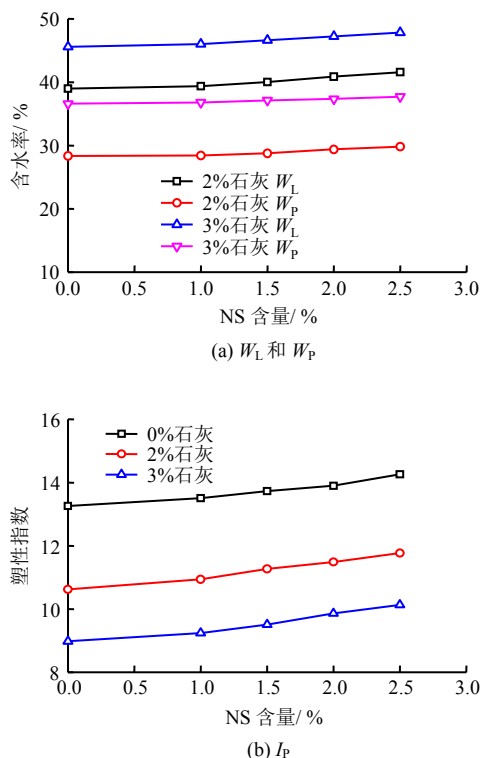


图7 NS-石灰联合对5%石油污染土界限含水率的影响
Fig.7 Effect of NS-lime combination of 5% in PCS on Atterberg limits

图8反映了NS-石灰联合对石油污染土 UCS 的影响。可以看出,当石灰含量为1%时,不同NS掺量下改良石油污染土的饱和 UCS 为0 (图8(a)),这是因为试验用土以粉粒和砂粒为主,黏粒含量较少,黏结性较弱,在石灰含量较少时水稳性较差,试样饱和后崩解,导致无法测出饱和 UCS。由图8还可看出,NS 的掺入能显著提高石灰改良石油污染土的强度,在3%石灰改良石油污染土中分别掺入1%NS 和2%NS,与不掺NS 相比,石灰改良石油污染土的7d 饱和 UCS 分别提高3 倍和5 倍多。特别是2%NS+3%石灰联合改良石油污染土时,其7 d UCS 和饱和 UCS 分别为780.93、726.67 kPa,即可达到公路甚至高铁路堤填料对强度的要求。这是因为NS 与普通二氧化硅相比性质较为活泼,易于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应生成水化硅酸钙,从而提高土的 UCS;同时,NS 为纳米尺度,比表面积大,在石灰改良土中起到火山灰催化剂的作用,加速了石灰发生水化反应;NS 的加入还具有填充石灰改良石油污染土颗粒之间孔隙中,提高土体的密实性等作用,这些都使得改良后土的 UCS 显著提高。

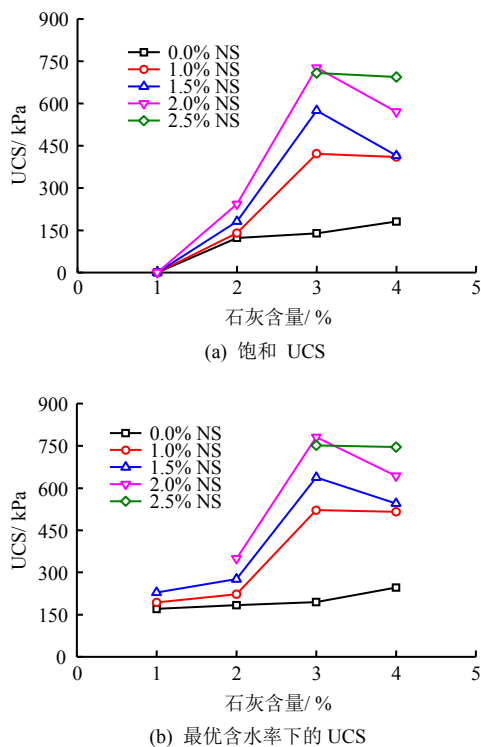


图8 NS-石灰含量对5%石油污染土 UCS 的影响
Fig.8 Effect of NS-lime content of 5% in PCS on UCS

图9为NS-石灰含量对石油污染土 pH 的影响。显然,NS 的加入可以显著降低单独采用石灰改良石油污染土的 pH 值,这是因为 NS 的加入消耗了更多石灰水化反应产生的 $(\text{OH})^-$,使得石灰改良石油污染土的 pH 值减小,减轻了因为石灰掺入导致土体碱性大幅增加问题,降低了对环境的污染。

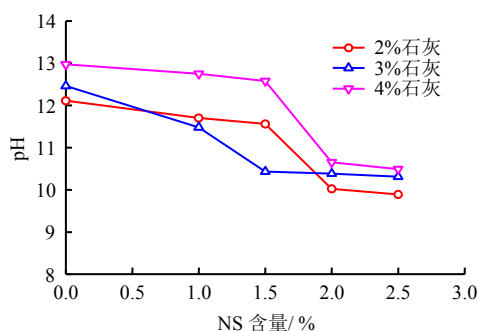


图9 NS-石灰含量对5%石油污染土 pH 的影响
Fig.9 Effect of NS-lime content of 5% in PCS on pH

综上所述,与单独掺入石灰或 NS 相比,NS-石灰联合使用能够显著提高石油污染土的强度,且在设定掺量范围内2%NS+3%石灰配合比时的无侧限抗压强度最高;与已有研究^[16-23]相比,NS-石灰联合不仅能在较小石灰掺量情况下达到较大强度、节省自然资源,还能降低单独掺入石灰后改良石油污染土的 pH 值、减小对环境的危害。

另外, 为了评价改良石油污染土的路用性, 根据《公路土工试验规程》^[31]进行了石油污染土和 2%NS+3%石灰改良石油污染土 2 类典型试样的 CBR 试验, 试验结果见表 4。由表 4 可知, 2%NS+3%石灰改良石油污染土的 CBR 值可达到我国《公路路基设计规范》(JTG D30—2015)^[34]中规定的各等级公路路堤填料的承载比要求。

表 4 典型试样的 CBR 值
Table 4 CBR values of typical samples

参数	CBR/ %
石油污染土	2.67
2%NS+3%石灰改良石油污染土	33.20

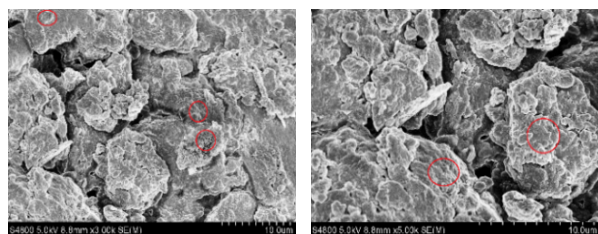
3.4 SEM 分析

图 10 是 3%石灰、2%NS 以及 2%NS+3%石灰改良石油污染土的典型土样放大 3 000 及 5 000 倍的扫描电镜照片。可以看到, 单独掺入 3%石灰后石油污染土有絮凝状非结晶态(图 10(a)), 其为石灰的主要水化产物, 可以黏结土颗粒并填充孔隙, 与未加入石灰前相比(图 1), 土体的微观结构更加密实, 土体强度得到提高。由于试验采用的是亲水型 NS,

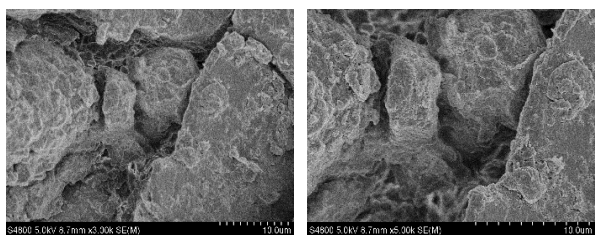
表面吸附力强, 吸水后易于生成团聚物, 如图 10(b)所示, 单独掺入的 NS 吸附于土颗粒表面并填充颗粒间的孔隙, 强度试验结果也证明掺入 NS 后强度有所提高(图 6), 但是由于颗粒间的胶结物质少, 导致饱和 UCS 为 0。2%NS+3%石灰联合掺入石油污染土后(图 10(c)), 可以看到更多的絮凝状非结晶态, 这是因为 NS 在石灰改良石油污染土中起到火山灰添加剂的作用, 可以作为催化剂促使石灰发生反应, 生成更多水化产物, 将更多松散的颗粒胶结在一起, 同时 NS 又可以填充土颗粒之间的孔隙, 使土体结构更为致密和稳定。

3.5 XRD 分析

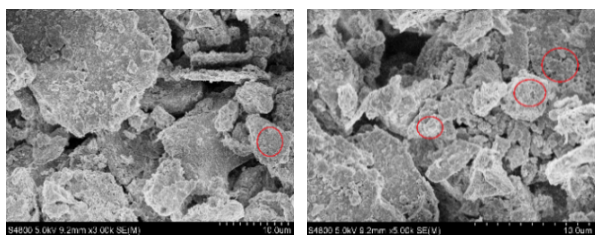
典型试样的 XRD 的测试结果如图 11 所示。可以看出, 在 2 类典型样品中均测出了石英(Q)、方解石(C)和斜长石(P), 这与 PCS 的主要矿物成分相同。在 3%石灰+PCS 样品中检测到了少量 CSH, 由于石灰掺入量较少, 石灰反应生成的胶结物质结晶缓慢且衍射峰较弱, 所以在 XRD 图谱中难以发现。2%NS+3%石灰联合掺入 PCS 后, 发现增加的少量 CSH, 这也进一步证明添加 NS 可提高石灰改良石油污染土的强度。



(a) 3%石灰改良石油污染土(左、右分别放大 3 000 及 5 000 倍)



(b) 2% NS 改良石油污染土(左、右分别放大 3 000 及 5 000 倍)



(c) 2% NS+3%石灰联合改良石油污染土(左、右分别放大 3 000 及 5 000 倍)

图 10 NS 及石灰改良石油污染土的 SEM 图片

Fig.10 SEM images of stabilized PCS with NS and Lime

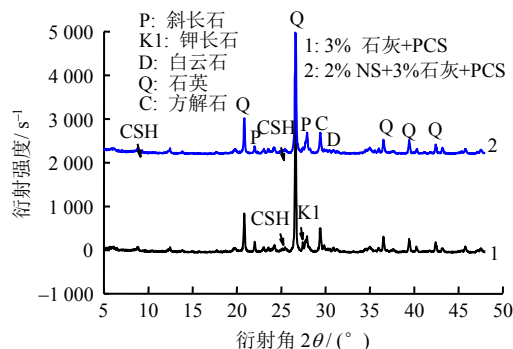


图 11 典型试样养护 28 d 的 XRD 衍射图

Fig.11 XRD diffractograms of typical mixes at 28 days

4 结 论

本文主要研究了石灰、NS 以及 NS-石灰联合对滨海石油污染土界限含水率、无侧限抗压强度及 pH 值的影响, 通过 SEM 试验和 XRD 试验进行了微观结构和矿物学分析, 所得主要结论如下:

(1) 石灰改良 5%含油率石油污染土的无侧限抗压强度随石灰含量的增加而增大, 塑性指数则随石灰含量的增加而显著降低; 石灰改良石油污染土的强度随 pH 值的增加而增加, 碱性环境对石灰改良石油污染土强度的发展有利。

(2) NS 改良 5%含油率石油污染土的无侧限抗压强度随 NS 含量的增加而先增后减, NS 含量为

1.5%时无侧限抗压强度最大;随 NS 含量的增加,塑性指数和 pH 值分别增加和降低,单独掺入 NS 对其影响均较小。

(3) NS-石灰联合改良石油污染土能显著提高土体的无侧限抗压强度,3%石灰改良石油污染土中掺入 2%NS 的 7 d 饱和和无侧限抗压强度约是不掺 NS 的 5 倍;同时,添加 NS 能够降低单独采用石灰改良石油污染土的 pH 值,减小单独使用石灰对环境造成的危害。

(4) SEM 微观结构和 XRD 试验分析证明,单独掺入 NS 的固化效果主要通过 NS 吸附和填充作用实现,单独采用石灰改良石油污染土强度的提高与水化产物数量、结构的密实程度和 pH 值等有关。NS-石灰联合时,NS 的掺入加速了水化反应、促进了水化硅酸钙的生成,采用 NS 作为石灰外加剂固化滨海石油污染土,可有效提高石油污染土的强度。

参考文献

- [1] ZOMORODIAN S M ALI, SHABNAM M, ARMINA S, et al. Strength enhancement of clean and kerosene-contaminated sandy lean clay using nanoclay and nanosilica as additives[J]. **Applied Clay Science**, 2017, 140:140-147.
- [2] AL-SANAD H A, ISMAEL N F. Aging effect on oil contaminated Kuwaiti sand[J]. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 1997, 123: 290-293.
- [3] AIBAN S A. The effect of temperature on the engineering properties of oil-contaminated sands[J]. **Environment International**, 1998, 24(1/2):153-161.
- [4] SHIN E C, LEE J B, DAS B M. Bearing capacity of a model scale footing on crude oil-contaminated sand[J]. **Geotechnical & Geological Engineering**, 1999, 17(2): 123-132.
- [5] PURI V K. Geotechnical aspects of oil-contaminated sands[J]. **Journal of Soil Contamination**, 2000, 9(4): 359-374.
- [6] QUYUM A, ACHARI G, GOODMAN R H. Effect of wetting and drying and dilution on moisture migration through oil contaminated hydrophobic soils[J]. **Science of the Total Environment**, 2002, 296(1): 77-87.
- [7] KHAMEHCHIYAN M, CHARKHABI A H, TAJIK M. Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils[J]. **Engineering Geology**, 2007, 89(3-4): 220-229.
- [8] UR-REHMAN H, ABDULJAUWAD S N, AKRAM T. Geotechnical behavior of oil-contaminated fine-grained soils[J]. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, 2007, 12A.
- [9] RAHMAN Z A, HAMZAH U, TAHA M R, et al. Influence of oil contamination on geotechnical properties of basaltic residual soil[J]. **American Journal of Applied Sciences**, 2010, 7(7): 954-961.
- [10] NAZIR A K. Effect of motor oil contamination on geotechnical properties of over consolidated clay[J]. **Alexandria Engineering Journal**, 2011, 50(4): 331-335.
- [11] ELISHA A T. Effect of crude oil contamination on the geotechnical properties of soft clay soils of Niger Delta region of Nigeria[J]. **Electronic Journal of Geotechnical Engineering**, 2012, 17M: 1929-1938.
- [12] KHOSRAVI E, GHASEMZADEH H, SABOUR M R, et al. Geotechnical properties of gas oil-contaminated kaolinite[J]. **Engineering Geology**, 2013, 166(8): 11-16.
- [13] AL-ADLY A I F, FADHIL A I, FATTAH M Y. Bearing capacity of isolated square footing resting on contaminated sandy soil with crude oil[J]. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2019, 28(3).
- [14] GANIYU S A, ATOYEBI M K, ARE K S, et al. Soil physicochemical and hydraulic properties of petroleum-derived and vegetable oil-contaminated Haplic Lixisol and Rhodic Nitisol in southwest Nigeria[J]. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2019, 191: 559.
- [15] AKPOVETA V O. Process optimization of silica encapsulation technique as a unique remediation technology for the treatment of crude oil contaminated soil[J]. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2020, 29: 113-119.
- [16] SHAH S J, SHROFF A V, PATEL J V, et al. Stabilization of fuel oil contaminated soil: a case study[J]. **Geotechnical and Geological Engineering**, 2003, 21(4): 415-427.
- [17] AL-RAWAS A, HASSAN H F, TAHA R, et al. Stabilization of oil-contaminated soils using cement and cement by-pass dust[J]. **Management of Environmental Quality: An International Journal**, 2005, 16(6): 670-680.
- [18] SAEID F, SAEID G, ABTIN F H R. Cement-based and AC-based solidification/stabilization processes of aliphatic hydrocarbons contaminated soils in Kharg Island oil terminal[J]. **International Journal of Environmental Research**, 2017, 11(4): 439-448.

- [19] KARKUSH M O, ABDULKAREEM M S. Deep remediation and improvement of soil contaminated with residues oil using lime piles[J]. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2019, 16: 7197-7206.
- [20] AHMAD S, AL-AMOUDI O S B, MUSTAFA Y M H, et al. Stabilization and solidification of oil-contaminated sandy soil using Portland cement and supplementary cementitious materials[J]. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2020, 32(8): 04020220.
- [21] 李方, 韩清洁, 马福俊, 等. 生物黑炭-水泥固化稳定化石油污染土壤[J]. **环境工程学报**, 2016, 10(11): 6739-45.
- LI Fang, HAN Qing-jie, MA Fu-jun, et al. Stabilization/solidification of petroleum-contaminated soil using biochar-cement[J]. **Chinese Journal of Environmental Engineering**, 2016, 10(11): 6739-45.
- [22] 何中江, 柴寿喜, 李敏. 冻融循环对二灰固化石油污染土抗压特性的影响[J]. **天津城建大学学报**, 2017, 23(6): 423-427.
- HE Zhong-jiang, CHAI Shou-xi, LI Min. Effect of freeze-thaw cycle on the compressive strength of oil-contaminated soil treated by lime and fly ash[J]. **Journal of Tianjin Chengjian University**, 2017, 23(6): 423-427.
- [23] 李敏, 王宸, 杜红普, 等. 石灰粉煤灰联合固化石油污染滨海盐渍土的力学特性[J]. **岩石力学与工程学报**, 2017, 36(Supp.1): 3578-3586.
- LI Min, WANG Chen, DU Hong-pu, et al. Mechanical properties of oil contaminated saline soil solidified with lime and fly ash[J]. **Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering**, 2017, 36(Supp.1): 3578-3586.
- [24] 李敏, 于禾苗, 马国伟, 等. 石灰粉煤灰固化对盐渍土中石油污染物迁移的控制性研究[J]. **岩土力学**, 2022, 43(增刊 2): 337-344.
- LI Min, YU He-miao, MA Guo-wei, et al. Study on control of lime-fly ash solidification on migration of petroleum pollutants in saline soil[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2022, 43(Supp.2): 337-344.
- [25] GELSEFIDI S A S, MAMAGHANIAN J. Stabilization of weak low plasticity clay soil using nanomaterial[C]// **Proceedings of 5th International Young Geotechnical Engineers**. Marne la Vallee: [s. n.], 2013: 134-137.
- [26] PASHABAVANDPOURI M A, JAHANGIRI S. Effect of nanosilica on swelling, compaction and strength properties of clayed soil stabilized with lime[J]. **Journal of Applied Environmental and Biological Sciences**, 2015, 5(7S): 538-548.
- [27] BAHMANI S H, FARZADNIA N, ASADI A, et al. The effect of size and replacement content of nanosilica on strength development of cement treated residual soil[J]. **Construction and Building Materials**, 2016, 118: 294-306.
- [28] LIN D F, LUO H L, HSIAO D H, et al. Enhancing soft subgrade soil with a sewage sludge ash/cement mixture and nano-silicon dioxide[J]. **Environmental Earth Sciences**, 2016, 75(7): 1-11.
- [29] ZENG L, YAO X, GAO Q F, et al. Use of NS and cement in improving the mechanical behavior of disintegrated carbonaceous mudstone[J]. **Journal of Nanoscience & Nanotechnol**, 2020, 20(8): 4807-4814.
- [30] 王林昌, 袁守启, 邢可军. 石油污染对黄河口沉积物工程性质的影响[J]. **中国海洋大学学报**, 2010, 40(1): 63-68.
- WANG Lin-chang, YUAN Shou-qi, XING Ke-jun. The influence of petroleum contamination to engineering properties of sediment at the Yellow River Estuary[J]. **Periodical of Ocean University of China**, 2010, 40(1): 63-68.
- [31] 交通运输部公路科学研究院. JTG 3430—2020 公路土工试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2020.
- Research Institute of Highway Science, Ministry of Transport. JTG 3430—2020 Test methods of soils for highway engineering[S]. Beijing: People's Communications Press, 2020.
- [32] JHA A K, SIVAPULLAIAH P V. Mechanism of improvement in the strength and volume change behavior of lime stabilized soil[J]. **Engineering Geology**, 2015, 198: 53-64.
- [33] DASH S K, HUSSAIN M. Lime stabilization of soils: reappraisal[J]. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2012, 24(6): 707-714.
- [34] 中交第二公路勘察设计研究院有限公司. JTG D30—2015 公路路基设计规范[S]. 北京: 人民交通出版社, 2015.
- CCCC Second Highway Survey, Design and Research Institute Co., Ltd. JTG D30—2015 Specifications for design of highway subgrades[S]. Beijing: People's Communications Press, 2015.