

碱激发粉煤灰和矿粉改性疏浚淤泥力学特性及显微结构研究

孙秀丽*, 童琦, 刘文化, 姚君, 李志强

(江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用水玻璃作为碱激发剂激发粉煤灰和矿粉的活性来固化疏浚淤泥, 对固化淤泥进行无侧限抗压强度试验、扫描电镜(SEM)以及X射线衍射(XRD)测试, 研究了固化材料配比、龄期、水玻璃掺量及水玻璃模数对固化疏浚淤泥强度的影响, 确定了各组分之间的最佳配比, 观测了固化淤泥的物相组成及显微结构特征。力学试验结果表明: 水玻璃掺量7%、模数1.0~1.5时对粉煤灰和矿粉的激发效果最优, 相比于粉煤灰, 水玻璃对矿粉的激发效果更佳; 水玻璃模数相同的情况下, 矿粉掺量越大强度越高; 各组分最优配比(疏浚淤泥、矿粉、水玻璃质量比为60:40:7)时, 28 d无侧限抗压强度可达到12 140 kPa。SEM和XRD试验结果显示: 在水玻璃的激发下, 固化淤泥水化生成长石类和沸石类等晶相, 这些晶相连接紧密, 形成致密的微观结构, 这是固化后疏浚淤泥强度的最重要来源。

关键词: 疏浚淤泥; 固化; 抗压强度; 显微结构; 矿粉; 粉煤灰

中图分类号: TU41

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201706011

0 引言

河流、湖泊、港口航道、水利等治理过程中产生的疏浚淤泥每年都在增加, 淤泥处理已经成为了急需解决的问题^[1-4]。将淤泥固化成建筑材料是一种经济、环保的处理方法, 不仅实现了资源化再利用, 还可避免疏浚淤泥的二次污染^[5]。

传统的化学固化方法是將水泥作为固化材料, 已经取得了大量的研究成果。孟庆山等^[6]对武汉东湖淤泥进行了早强固化试验研究, 认为水泥在固化过程中起到主导作用, 当水泥掺量为20%、粉煤灰是水泥掺量的3倍、石膏是水泥掺量的20%时得到的7 d抗压强度为3 590 kPa, 28 d抗压强度为4 210 kPa。曹玉鹏等^[7]采用水泥-生石灰-高分子添加剂新型复合材料处理疏浚淤泥, 认为强度随着水泥和生石灰掺入比增大而增大, 早期强度达到500 kPa, 28 d强度达到1 200 kPa。桂跃等^[8]采用粉煤灰、矿渣、磷石膏作为主固化剂, 添加少量的生石灰或水泥作反应诱发剂处理高含水率淤泥, 认为磷石膏复合固化剂的固化效

果最理想。Zentar等^[9]进行了水泥和粉煤灰固化海洋沉积物的研究, 结果表明: 当水泥掺量为3%~9%, 养护28 d强度从940 kPa增长到2 240 kPa, 而加入3%粉煤灰会削弱强度。Shi等^[10]认为碱性激发剂, 如NaOH、Na₂CO₃、Na₂O·nSiO₂和Na₂SO₄最容易获得且最为经济。易耀林等^[11]用3种不同的碱激发矿粉固化连云港软土, 发现NaOH与矿粉共同作用效果最优, 90 d强度接近2 000 kPa。王红喜等^[12]利用水玻璃和工业废渣制备双液注浆材料, 取得了较高的固化强度。

只掺加粉煤灰和矿粉而不掺加水泥等胶凝材料来固化淤泥的研究还较少, 水玻璃含量和水玻璃模数对激发粉煤灰和矿粉活性的影响以及三者与淤泥混合后的相互作用及硬化后强度特性还未可知。本文选取水玻璃作为激发剂, 采用粉煤灰和矿粉作为主要固化材料固化疏浚淤泥, 完全代替水泥、石膏等材料, 来研究粉煤灰和矿粉掺量、水玻璃掺量及水玻璃模数对固化疏浚淤泥强度的影响并揭示反应机理。

收稿日期: 2016-10-13; 修回日期: 2017-07-30。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51609102); 大连理工大学海岸和近海工程国家重点实验室开放基金资助项目(LP1613); 江苏省大学生创新训练项目(2016101Z)。

作者简介: 孙秀丽*(1976-), 女, 博士, 副教授, E-mail: sunxiuli@jiangnan.edu.cn。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

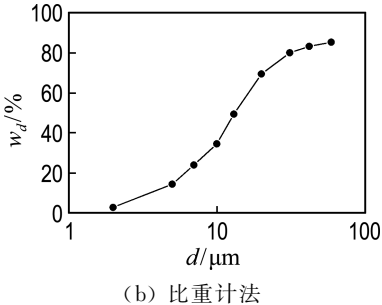
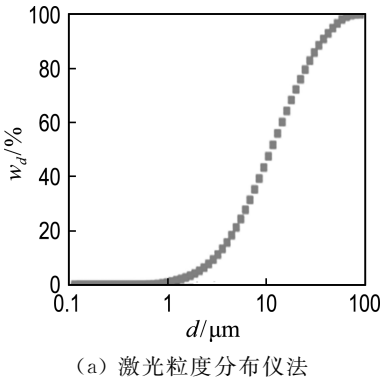
疏浚淤泥取自无锡市孔湾太湖疏浚淤泥堆场,测定其含水量为68.9%,液塑限均较高,分别为62.4%和27.7%;通过X荧光分析得到淤泥主要化学成分,如表1所示;采用激光粒度分布仪法测定疏浚淤泥的粒径分布,绘制颗粒级配曲线如图1(a)所示;采用比重计法测定疏浚淤泥的粒径分布,绘制颗粒级配曲线如图1(b)所示。

淤泥放置干燥箱烘干至恒重,干燥箱温度控

制在105~110℃,烘干不少于8h,烘干后用粉碎机粉碎,过粒径0.5mm筛子.主要固化材料为粉煤灰与矿粉,采用激光粒度分布仪法测定粒径分布,绘制颗粒级配曲线如图2所示.粉煤灰为Ⅰ级,偏深灰色,比表面积为800m²/kg,矿粉为S95级,呈灰白色,比表面积为400m²/kg,由无锡市某厂家提供,其化学成分如表1所示.激发剂水玻璃由上海某化工厂配制,为无色半透明黏稠状液体,化学式Na₂O·nSiO₂,模数范围为1.0~3.0.

表1 疏浚淤泥、粉煤灰和矿粉的化学成分
Tab.1 The chemical composition of dredged silt, fly ash and slag %

材料	w(SiO ₂)	w(Al ₂ O ₃)	w(Fe ₂ O ₃)	w(MgO)	w(CaO)	w(K ₂ O)	w(SO ₃)	w(Na ₂ O)	w(TiO ₂)	w(LOSS)
疏浚淤泥	65.3	15.3	5.3	1.2	0.9	2.3	0.2	1.0	1.0	7.5
粉煤灰	50.4	32.1	6.4	0.6	5.7	1.3	0.4	0.2	1.1	1.8
矿粉	35.9	17.2	0.6	8.3	34.5	0.5	2.2	0.1	0.7	0



对比试验,水玻璃模数为1.0、1.5、2.0、2.5和3.0.

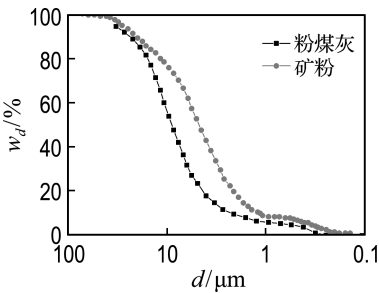


图2 粉煤灰和矿粉的颗粒级配曲线
Fig.2 Grain size gradation curve of fly ash and slag

表2 固化疏浚淤泥混合料组分含量

Tab.2 The component content of mixture for solidified dredged silt %

编号	工况	w _{ds}	w _{fa}	w _{sl}
1	F40S0	60	40	0
2	F30S10	60	30	10
3	F20S20	60	20	20
4	F10S30	60	10	30
5	F0S40	60	0	40

注:F(fly ash)指粉煤灰;S(slag)指矿粉.

1.2 试验配比及方法

试验中疏浚淤泥与粉煤灰和矿粉的质量比为6:4,其中粉煤灰和矿粉掺量总和为40%.水玻璃添加量取淤泥与粉煤灰和矿粉总量的2%、5%、7%、9%,水玻璃零掺量作为对比组.试验配比如表2所示.对每组工况均进行不同水玻璃模数

采用无侧限抗压强度试验探讨固化剂配比、激发剂性质及龄期对固化疏浚淤泥力学特性的影响,根据《土工试验规程》将试样制成高12.5cm、直径6.18cm的圆柱体,在(20±2)℃下分别养护3、7和28d.

2 试验结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度

选取工况 F0S40 为例,不同水玻璃模数下应力-应变关系曲线如图 3 所示.由图可以看出,应力峰值随着龄期的增长而增长,应力-应变关系为应变软化型.

不同龄期和水玻璃模数下,F0S40 的无侧限抗压强度如表 3 所示.由表可以看出,没有水玻璃激发和添加模数为 2.5 和 3.0 的水玻璃时,粉煤灰和

矿粉的活性几乎都没有发挥出来,固化后疏浚淤泥 28 d 无侧限抗压强度分别为 150、200 和 250 kPa 左右;水玻璃模数为 1.0、1.5 和 2.0 时,激发效果显著,粉煤灰和矿粉活性充分发挥,固化疏浚淤泥 28 d 无侧限抗压强度分别达到 12 140.53、8 431.42 和 9 806.64 kPa.固化疏浚淤泥试样的峰值应变较小,范围在 1.0%~2.8%,差异不大.水玻璃添加与否及模数大小对粉煤灰和矿粉活性的激发效果影响很大,固化疏浚淤泥的强度相差最大达 76 倍.

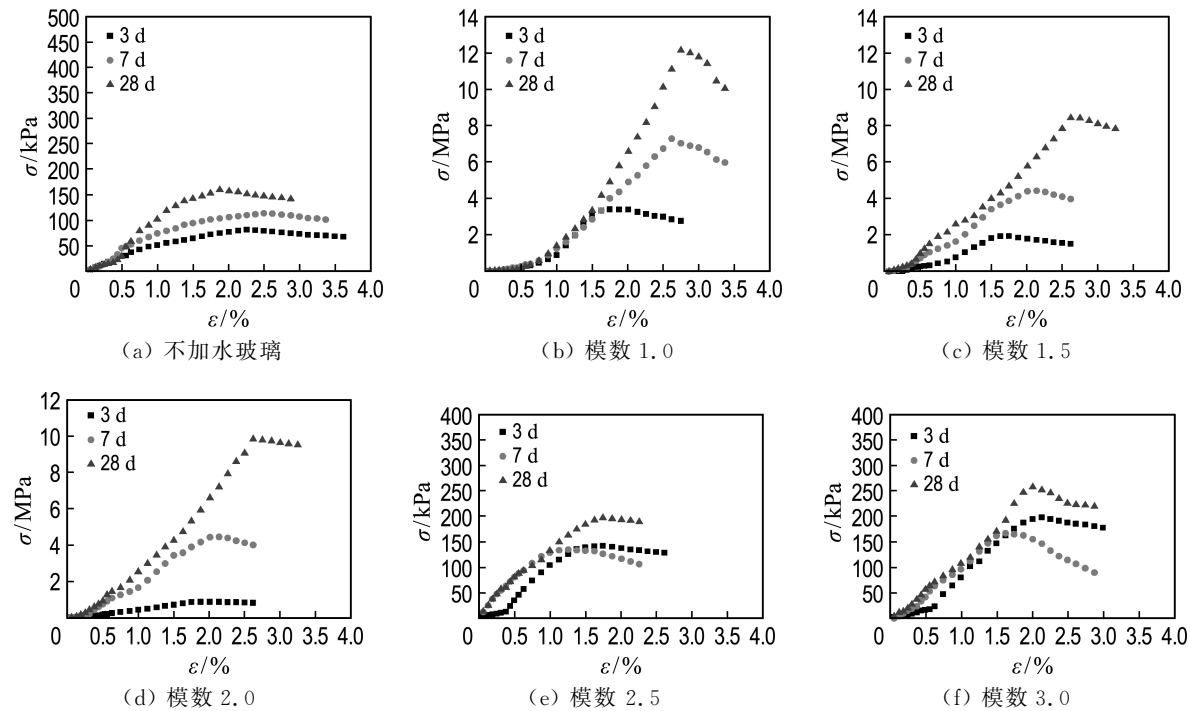


图 3 固化疏浚淤泥应力-应变关系曲线(F0S40)

Fig. 3 Stress-strain relationship curves of solidified dredged silt (F0S40)

表 3 不同水玻璃模数下工况 F0S40 的无侧限抗压强度

Tab. 3 Unconfined compressive strength of F0S40 under different water glass modulus

水玻璃模数	强度/kPa		
	3 d	7 d	28 d
0	81.31	113.44	159.74
1.0	3 390.72	7 280.15	12 140.53
1.5	1 949.60	4 434.61	8 431.42
2.0	864.75	4 434.62	9 806.64
2.5	142.21	134.71	197.32
3.0	199.70	168.53	259.12

2.2 粉煤灰和矿粉掺量对固化疏浚淤泥强度的影响

粉煤灰和矿粉的掺量对固化疏浚淤泥的强度有

直接的影响,图 4 为不同水玻璃模数下固化疏浚淤泥无侧限抗压强度随粉煤灰和矿粉掺量变化曲线.从图 4(a)、(e)和(f)中可以看出,模数为 2.5 和 3.0 与不加水玻璃的情况下,随着粉煤灰和矿粉掺量的变化无侧限抗压强度变化均不大.由此看出,模数为 2.5 和 3.0 的水玻璃对激发粉煤灰和矿粉的活性作用不大,强度的来源主要依靠颗粒的吸水和填充作用,此时,粉煤灰和矿粉掺量的变化对淤泥的强度影响很小,可以忽略不计.图 4(b)~(d)中水玻璃模数分别为 1.0、1.5、2.0 时,随着矿粉掺量的增加试样强度增加,并且矿粉掺量越大,试样强度增长幅度越大.

水玻璃对矿粉的激发作用要强于粉煤灰,激发矿粉的效果非常明显,其中矿粉对试样强度的

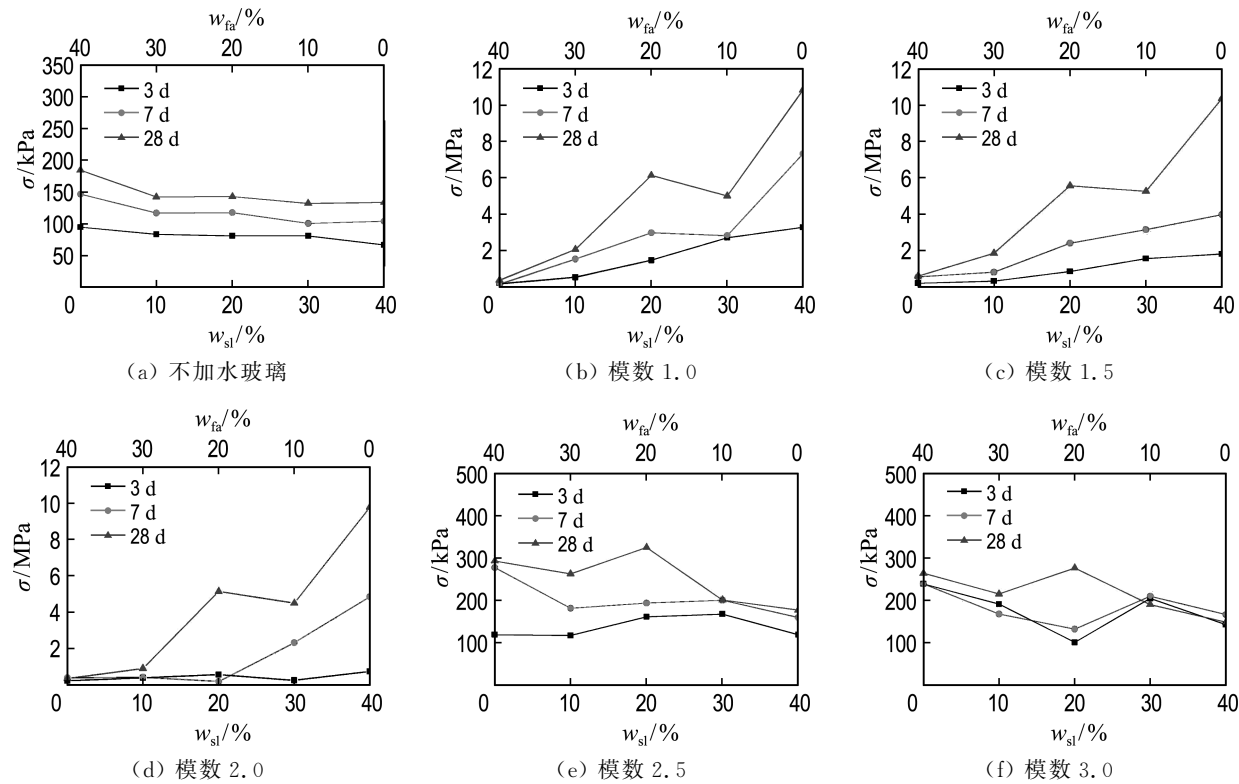


图4 粉煤灰和矿粉的掺量与固化疏浚淤泥无侧限抗压强度关系

Fig. 4 Relationship of fly ash and slag content and unconfined compressive strength of solidified dredged silt

增长起主导作用. 主要原因是,在碱性条件下,玻璃体中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 容易解聚而与其他物质发生水化反应,矿粉中的玻璃体含量较粉煤灰中的多. 另外,矿粉中 CaO 的含量是粉煤灰的 6 倍左右,水玻璃中的含水硅酸钠水解后生成 NaOH 与 $\text{Si}(\text{OH})_4$,含水硅胶结合溶液中的 Ca^{2+} 和 OH^- ,生成(含钙、铝和镁)硅酸盐晶体. 电镜扫描(SEM)和 X 射线衍射(XRD)的测试分析可以印证这一反应机理.

2.3 水玻璃掺量与无侧限抗压强度关系

图 5 为水玻璃掺量与无侧限抗压强度的关系(以 F0S40 为例). 由图 5 可以看出,水玻璃的掺量对无侧限抗压强度影响比较大. 当水玻璃掺量为 0 时,28 d 无侧限抗压强度仅为 159.74 kPa;而水玻璃掺量为 7% 时,28 d 无侧限抗压强度为 12 140.53 kPa,是水玻璃掺量为 0 时的 76 倍多. 当水玻璃掺量继续增加,无侧限抗压强度呈下降趋势,掺量在 7% 左右时较优.

试样的无侧限抗压强度随水玻璃掺量的增加先升高后降低,主要原因是,水玻璃水解产物为 NaOH 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$,由于后者呈胶体状态,吸附液相中的硅氧阴离子团,促进水化产物的形成,有

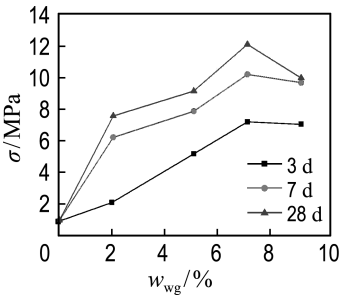


图5 水玻璃掺量与无侧限抗压强度关系

Fig. 5 Relationship of water glass content and unconfined compressive strength

助于矿粉的解聚过程,因此随着水玻璃、矿粉和淤泥之间化学反应的进行,反应产物之间形成致密的结构,试样颗粒间的胶结力不断增大,从宏观上表现为无侧限抗压强度的升高. 水玻璃掺量较小时,反应物中 $1 \leq r(\text{Si}/\text{Al}) \leq 3$,生成的产物为三维网状结构;水玻璃掺量增加到一定值时,反应物中 $r(\text{Si}/\text{Al}) > 3$,生成的产物向二维链状过渡,二维结构不如三维结构强度高^[13]. 而当水化反应进行到一定程度时,反应生成的产物只能填充在其结构表面,过量的水玻璃会在聚合反应后残留下来,延迟矿粉与水玻璃固化淤泥的时间,降低其强度^[14].

2.4 水玻璃模数对固化疏浚淤泥强度的影响

水玻璃模数对试样强度影响很大,如图 6 所示,水玻璃模数从 1.0 增加到 3.0,试样强度先增大后减小,每个工况试样的无侧限抗压强度最高值都集中在 1.0~1.5 这一模数范围内。

养护龄期对各工况的影响规律与水玻璃模数有关,矿粉掺量为 40%,水玻璃模数为 1.0、1.5 和 2.0 时,养护 3~28 d 强度增长了 2~7 MPa,

而模数为 2.5 和 3.0 时几乎没什么变化. 水玻璃的模数增加, SiO_2 与 Na_2O 比值增加, Na_2O 的含量降低,水玻璃溶液中的 pH 会降低. Fraay 等^[15] 研究认为粉煤灰中的玻璃体结构要在 $\text{pH}>13.4$ 的碱性条件下才能被破坏,碱性偏低不足以激发出粉煤灰的活性. 因此,水玻璃模数大于 2.0 时,基本上没有激发效果,而模数在 1.0~1.5 时,水玻璃激发矿粉活性效果最好.

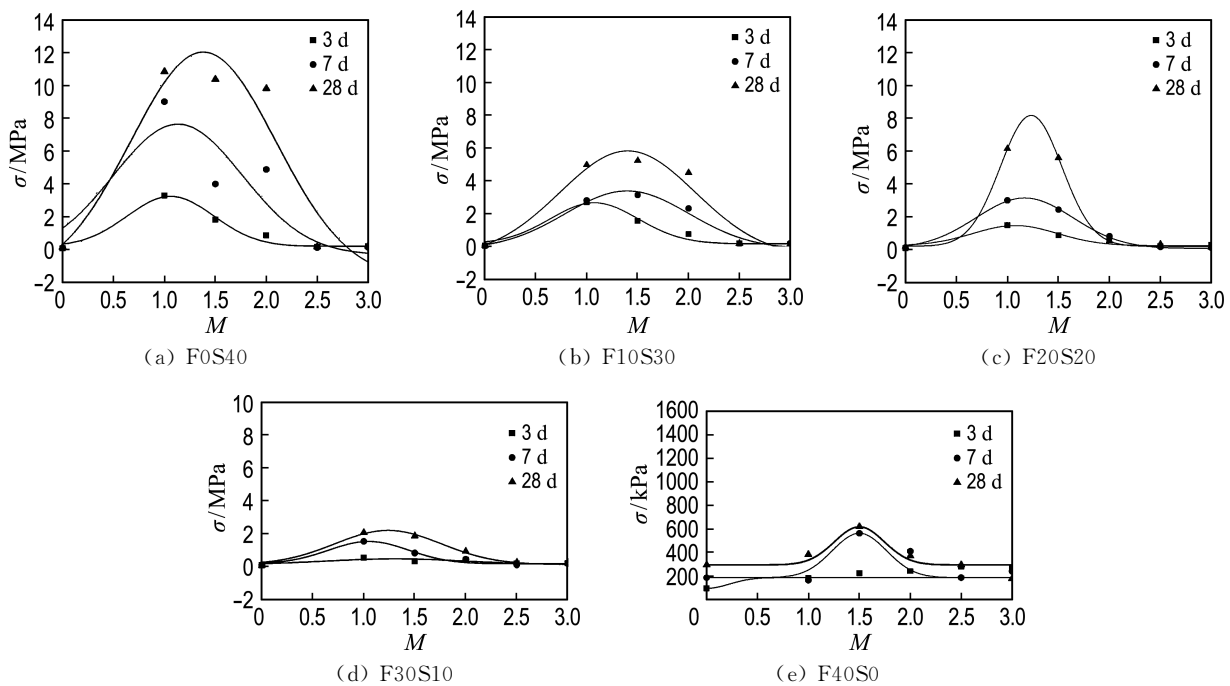


图 6 水玻璃模数与固化疏浚淤泥无侧限抗压强度关系

2.5 固化疏浚淤泥的物相组成和显微结构

选取两组代表性的试样进行试验,一组是天然疏浚淤泥,另一组是工况 F0S40 养护 28 d 固化疏浚淤泥,分别进行了 SEM 和 XRD 分析,分析其固化前后的微观结构并定性分析生成的水化产物,从机理上解释固化疏浚淤泥的强度来源。

太湖疏浚淤泥的 SEM 照片如图 7 所示,原状太湖疏浚淤泥中鳞片状的黏土矿物呈明显的边-边结构,颗粒间连接不紧密,存在较多孔隙,结构比较松散,这也是原状淤泥强度低、稳定性差的主要原因. 太湖疏浚淤泥的 XRD 图谱如图 8 所示. 太湖疏浚淤泥的主要物相组成有两类:一是晶相,主要有钙沸石和石英;二是黏土矿物,主要是伊利石和蒙脱石. 固化疏浚淤泥的 SEM 照片如图 9 所示,疏浚淤泥中颗粒间连接紧密,孔隙很少,结构密实,是固化后淤泥强度高的主要原因。

固化疏浚淤泥的 XRD 图谱如图 10 所示. 检测到物相也有两类:一是晶相,主要有石英、钠长石、正长石、钠沸石、钙沸石;二是黏土矿物,主要有伊利石. 其中晶相是固化疏浚淤泥基质重要的组成部分,对改善其力学性能起到主导作用。

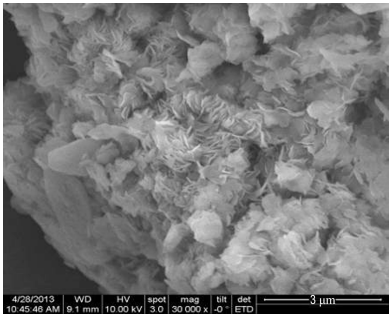


图 7 原状淤泥 SEM 照片

Fig. 7 SEM photo of as-received silt

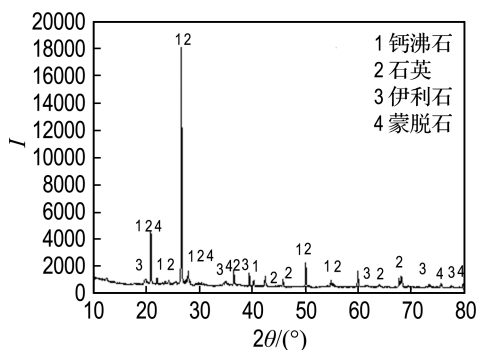


图8 原状淤泥 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectrum of as-received silt

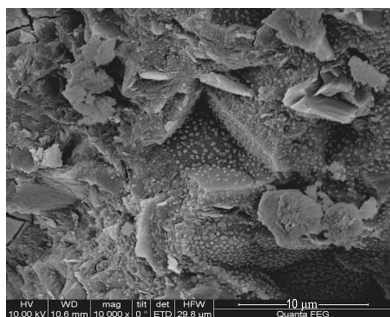


图9 固化疏浚淤泥的 SEM 照片

Fig. 9 SEM photo of solidified dredged silt

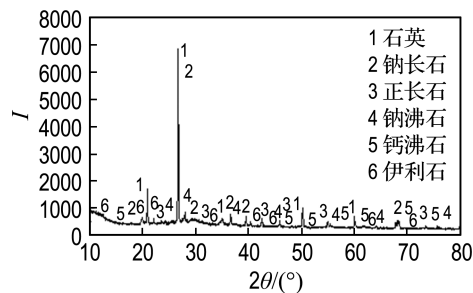


图10 固化疏浚淤泥的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD spectrum of solidified dredged silt

3 结 论

(1) 工况 F0S40 在常温养护 28 d 的条件下, 无侧限抗压强度可达到 12 140.53 kPa, 达到粉煤灰蒸养砖的强度要求, 可为淤泥固化后的资源化利用提供一定的数据支持。

(2) 水玻璃的模数是影响粉煤灰和矿粉活性的关键指标, 水玻璃模数为 1.0、1.5 和 2.0 时无侧限抗压强度较高, 其中模数为 1.0~1.5 时最优, 而当水玻璃模数为 2.5 和 3.0 时基本上与未添加水玻璃的强度相当。

(3) 养护龄期越长, 水玻璃激发粉煤灰和矿粉

后活性越强, 水玻璃对潜在胶凝材料活性的激发需要一定的时间。

(4) 水玻璃激发矿粉固化疏浚淤泥发生水化反应, 生成长石类和沸石类物相, 试样孔隙较少, 结构致密, 是固化后淤泥强度高的重要原因。

(5) 水玻璃激发粉煤灰和矿粉固化疏浚淤泥的长龄期的力学强度和水稳性等性能仍需通过大量试验进一步研究。

参考文献:

- [1] 张 凯, 黄煜镔, 王润泽, 等. 淤泥质软土固化理论研究及进展[J]. 路基工程, 2012(6):1-6.
ZHANG Kai, HUANG Yubin, WANG Runze, et al. Theoretical research and progress on solidification of silty soft soil [J]. *Subgrade Engineering*, 2012(6):1-6. (in Chinese)
- [2] CARGILL K W. Prediction of consolidation of very soft soil [J]. *Journal of Geotechnical Engineering*, 1984, **110**(6):775-795.
- [3] 朱 伟, 张春雷, 刘汉龙, 等. 疏浚泥处理再生资源技术的现状[J]. 环境科学与技术, 2002, **25**(4):39-41.
ZHU Wei, ZHANG Chunlei, LIU Hanlong, et al. The status quo of dredged spoils utilization [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **25**(4):39-41. (in Chinese)
- [4] LEE S L, KARUNARATNE G P, YONG K Y, et al. Layered clay-sand scheme of land reclamation [J]. *Journal of Geotechnical Engineering*, 1987, **113**(9):984-995.
- [5] 季 冰, 肖许沐, 黎 忠. 疏浚淤泥的固化处理技术与资源化利用[J]. 安全与环境工程, 2010, **17**(2):54-56.
JI Bing, XIAO Xumu, LI Zhong. Dredged mud solidification disposal techniques and resource [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2010, **17**(2):54-56. (in Chinese)
- [6] 孟庆山, 杨 超, 雷学文, 等. 武汉东湖淤泥早强固化试验研究[J]. 岩土力学, 2010, **31**(3):707-712.
MENG Qingshan, YANG Chao, LEI Xuewen, et al. Experimental study of early solidification of sludge in East Lake, Wuhan [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2010, **31**(3):707-712. (in Chinese)
- [7] 曹玉鹏, 卞 夏, 邓永锋. 高含水率疏浚淤泥新型复合固化材料试验研究[J]. 岩土力学, 2011, **32**(s1):321-326.
CAO Yupeng, BIAN Xia, DENG Yongfeng. Solidification of dredged sludge with high water content by new composite additive [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2011, **32** (s1): 321-326. (in

- Chinese)
- [8] 桂 跃,王其合,张 庆. 工业废料固化高含水率疏浚淤泥强度特性分析[J]. 武汉工程大学学报, 2012, **34**(1):36-42.
- GUI Yue, WANG Qihe, ZHANG Qing. Analysis on strength characteristics of stabilized high water content dredged sludge with industrial wastes [J]. **Journal of Wuhan Institute of Technology**, 2012, **34**(1):36-42. (in Chinese)
- [9] ZENTAR R, WANG Dongxing, ABRIAK N E, *et al.* Utilization of siliceous-aluminous fly ash and cement for solidification of marine sediments [J]. **Construction and Building Materials**, 2012, **35**:856-863.
- [10] SHI Caijun, KRIVENKO P V, ROY D. **Alkali-Activated Cements and Concretes** [M]. New York: Taylor and Francis, 2006.
- [11] 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):1820-1826.
- YI Yaolin, 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):1820-1826. (in Chinese)
- [12] 王红喜,张高展,丁庆军,等. 碱激发-工业废渣双液注浆材料性能研究[J]. 建筑材料学报, 2007, **10**(3):374-378.
- WANG Hongxi, ZHANG Gaozhan, DING Qingjun, *et al.* Research on the performance of double solution grouting material with alkali-activated industry waste slag [J]. **Journal of Building Materials**, 2007, **10**(3):374-378. (in Chinese)
- [13] DAVIDOVITS J. 30 Years of successes and failures in geopolymers applications. Market trends and potential breakthroughs [C] // **Geopolymer 2002 Conference**. Melbourne: Geopolymer Institute, 2002.
- [14] 陈洁渝,樊荣华. 高岭土基矿物聚合物材料的制备及抗压强度的影响因素[J]. 非金属矿, 2010, **33**(2):44-47.
- CHEN Jieyu, FAN Ronghua. Preparation of metakaolinite-based geopolymer material and affecting factors of compressive strength [J]. **Non-Metallic Mines**, 2010, **33**(2):44-47. (in Chinese)
- [15] FRAAY A L A, BIJEN J M, DE HAAN Y M. The reaction of fly ash in concrete a critical examination [J]. **Cement and Concrete Research**, 1989, **19**(2):235-246.

Study of microstructure and mechanical properties of dredged silt solidified using fly ash and slag stimulated by alkali

SUN Xiuli*, TONG Qi, LIU Wenhua, YAO Jun, LI Zhiqiang

(School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Water glass is used as alkali activator to activate the activity of fly ash and slag to solidify dredged silt, and unconfined compressive strength tests, scanning electron microscopy (SEM) and X ray diffraction (XRD) tests are carried out to investigate the effect of material ratio, curing age, water glass content and modulus on the solidified dredged silt strength. Furthermore, the optimum ratio between components is determined, and the phase composition and microstructure characteristics of the solidified silt are observed. The mechanical experiment results indicate that the stimulatory effect of water glass on fly ash and slag is the best when water glass content is 7% and the modulus is between 1.0 and 1.5. The hydration activity of slag is better than that of fly ash in the alkali conditions. Furthermore, the unconfined compressive strength of the solidified dredged silt increases with the increasing of slag content under the same water glass modulus. Under the optimum ratio that the mass ratio of dredged silt, slag and water glass is 60 : 40 : 7, the 28 d unconfined compressive strength is up to 12 140 kPa. The results of SEM and XRD show that the hydration products feldspar and zeolite-like phases form dense microstructures, which are the most important sources of the solidified dredged silt strength.

Key words: dredged silt; solidification; compressive strength; microstructure; slag; fly ash