文章编号:1000-8608(2023)03-0313-08

氯氧镁水泥固化淤泥力学性能试验与微观机理研究

孙 阳,刘文化*,李吴刚,洪国钱,桑 进,陶 阳

(江南大学环境与土木工程学院,江苏无锡 214122)

摘要: 绿色低碳的氯氧镁水泥(MOC)在淤泥固化中具有较好的应用前景.目前,MOC 固化 淤泥领域对于 MOC 净浆中认为的较优水氯比区间(n(H₂O)/n(MgCl₂)=12~21)研究较少, 相关反应机理尚不明确.选取5组满足该区间的水氯比(n(H₂O)/n(MgCl₂)=16,17,18,19, 20),通过无侧限抗压强度(UCS)、酸碱度(pH)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等试验, 研究了水氯比、MgO 掺量以及养护龄期对 MOC 固化淤泥力学性能以及微观机理的影响.结果 表明:MOC 固化淤泥的最优水氯比为 17;MOC 固化淤泥早强显著,但14 d 后无侧限抗压强度 会有所下降;相同水氯比下,MgO 掺量越高,生成的产物越多,无侧限抗压强度越大,pH 也越 高;MOC 固化淤泥的产物以三相(3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O)为主,并含有少量五相产物 (5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O).研究成果可为 MOC 在淤泥固化领域中的应用提供理论支撑.

关键词:氯氧镁水泥(MOC);水氯比;淤泥;固化;强度 **中图分类号:**TU447 **文献标识码:**A **doi**:10.7511/dllgxb202303011

0 引 言

东部沿海地区湖泊众多、河道纵横,为保证湖 泊、河道的蓄水能力和通航能力,改善湖泊水质, 我国每年都开展大规模的疏浚清淤工程,从而产 生大量的疏浚淤泥^[1]. 疏浚淤泥由于孔隙大、含水 量高、强度低、压缩性高,在工程上难以直接利用, 其弃置问题带来了沉重的经济负担和环境压力. 为实现疏浚淤泥的无害化处理以及资源化利用, 目前国内外经常采用水泥固化法[2],但硅酸盐水泥 的生成也带来了严重的资源消耗和环境污染.水泥 生产中煅烧温度高(>1 450 ℃)且每生产1 t 水 泥熟料需消耗 0.13 t 黏土、0.95 t 石灰石、0.11 t 标准煤^[3].据统计,水泥工业的 CO₂ 排放量已占 我国 CO₂ 排放量的 14%,占全球 CO₂ 排放量的 7%^[4-5].我国提出 CO₂ 排放力争于 2030 年前达 到峰值,努力争取 2060 年前实现碳中和.以高资 源消耗和高环境污染的硅酸盐水泥为固化剂对淤 泥进行无害化处理及资源化利用与该目标有所违 背.因此,寻求固化性能优越、环境污染小的新型 环保固化材料对疏浚淤泥固化处理是一个亟需解 决的技术难题.

氯氧镁水泥(MOC)是由 MgO-MgCl₂-H₂O 组成的气硬性材料,其主要产物为水镁石 $(Mg(OH)_2)$ 、三相 $(3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O)$ 、 五相(5Mg(OH)₂ · MgCl₂ · 8H₂O),其中三相与 五相呈针状^[6]. MOC 与硅酸盐水泥材料相比,具 有早期强度高、密度低、耐磨耐火、抗盐卤腐蚀、原 料生产能耗少(轻烧氧化镁粉煅烧温度为700~ 900 ℃、氯化镁由海水和盐湖制盐副产物加工而 成)等特点[7-9]. 然而,将 MOC 作为土壤固化剂的 研究仍处于起步阶段,相关的反应机理尚未明确, 且研究重点集中在对 MOC 固化土重金属吸附能 力以及抗盐卤侵蚀方面, Ma 等[7]采用 MOC 固化 污泥,发现 MOC 在提高污泥强度的同时具有良 好的重金属吸附能力. Pan 等^[10]利用 MOC 在卤 水中稳定的性质,采用 MOC 固化超盐渍土取得 了良好的效果. MOC 固化淤泥方面, 王东星 等[11-13]将 MOC 创新性地引入淤泥的资源化利 用,研究了 $n(MgO)/n(MgCl_2)$ 、龄期、初始含水

收稿日期: 2022-04-09; 修回日期: 2023-02-01.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52009049,51709129).

作者简介:孙 阳(1998—),男,硕士生,E-mail:420377062@qq.com;刘文化*(1987—),男,博士,副教授,E-mail:wenhualiu@jiangnan.edu.cn.

量、应变速率等对 MOC 固化淤泥力学特性以及 微观结构的影响.同时 Wang 等^[14]在固化高含水 量淤泥时指出水氯比($n(H_2O)/n(MgCl_2)$)过高 导致固化效果不佳,部分试样无法成型,需要进行 改性处理,并通过掺入工业废料对 MOC 固化淤 泥进行改性且取得较好的效果.王东星等^[11-14]的 上述研究中水氯比未满足 Deng 等^[6,15]在同核碱 式盐水泥理论中提出的 MOC 净浆中使三相、五 相产物稳定所需满足最低浓度要求: $n(MgCl_2)/$ $n(H_2O) \ge 1/21$,即最高水氯比为 21,且远超于 Li 等^[16]建议的 MOC 实际使用过程中的最优水氯比 范围(12~18).上述研究表明:MOC 固化淤泥水 氯比区间及最优水氯比尚不明确,故亟需加强水氯 比对 MOC 固化淤泥力学性能及微观响应的探索.

为了弥补现有研究成果的不足,本文通过无 侧限抗压强度(UCS)、酸碱度(pH)、扫描电镜、 X射线衍射等系列试验,开展水氯比、MgO 掺量 对 MOC 固化淤泥力学性能以及微观机理影响的 研究,同时研究龄期对 MOC 固化淤泥强度的影 响,为 MOC 固化淤泥应用提供理论指导.

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用淤泥取自无锡某施工工地,其基本 物理性质见表 1. 试验所用轻烧氧化镁购自营口 仲鼎智能科技有限公司,牌号为 QM-85,A 级,经 水合法^[17]测定其为 200 目,活性为 62%,主要化 学成分及其质量分数见表 2. MgCl₂ • 6H₂O 购于 上海启仁化工有限公司,形状为片状,具体化学成 分及其质量分数见表 3.

表1 淤泥基本物理性质 Tab.1 Basic physical properties of sludge

外观	液限/	塑限/	塑性	最优含	最大干密度/	相对	pН
颜色	%	%	指数	水率/%	(g・cm ⁻³)	密度	
黄	44.4	23.6	20.8	17	1.70	2.70	5.76

表 2 轻烧氧化镁化学成分及其质量分数

Tab. 2 Chemical compositions of light burnt magnesium oxide and its mass fractions

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
MgO	≥85	SiO ₂	≪6.0
CaO	≪2.0	烧失量	8.0

表 3 MgCl₂ • 6H₂O 化学成分及其质量分数

Tab. 3 Chemical compositions of MgCl₂ • 6H₂O and its mass fractions

mu	115	mass	machons	

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
氯化镁	46.00	结晶水	52.30
钙镁离子	0.13	水不溶物	0.04

1.2 试样制备

土样烘干后磨碎,过2mm筛.按照配比称取 相应的原材料,先将轻烧氧化镁粉与干土混合均 匀,然后向轻烧氧化镁粉-干土的混合物中倒入配 制好的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液,搅拌均匀使材料充 分接触,最后将其放入内壁已涂好凡士林的 39.1 mm×80 mm 三瓣模中并分 5~6 层振捣,每 层振动 2 min 以排除试样中的气泡.制备完成后 在自然条件下养护 1~2 h 后拆模,然后放入恒温 恒湿养护箱中养护至设定龄期(温度 20 ℃,湿度 60%).每组配比制备 3 个平行试样.

1.3 试验方案

试样的初始含水率设定为 50%,接近 1.2 倍 的液限,同时将 MgCl₂ · 6H₂O 中的结晶水纳入 初始含水率的计算,以保证固化淤泥初始含水率 一致.为了研究水氯比、MgO 掺量对 MOC 固化 淤泥的影响,选取了 5 组在 MOC 净浆中能够保 证五相和三相产物稳定的水氯比,分别为 16、17、 18、19、20,轻烧氧化镁掺量则为干土质量的 10%、15%、20%(w(MgO)=10%,15%,20%), 设置养护龄期为 7 d,在此基础上,研究龄期对 MOC 固化淤泥强度的影响.选择水氯比为 16 的试 样,设置养护龄期为 1、3、7、14、28、60 d,以此明晰 MOC 的早强性能及其强度随龄期的发展规律.

无侧限抗压强度试验采用 SYLD-30 型应力-应变控制式三轴剪切渗透试验仪,竖向加载速率 设置为1 mm/min.pH 试验采用雷磁 PHS-25 型 pH 计.无侧限抗压强度试验后,将测试土样粉 碎,称取 10g 土样,加入 50g 蒸馏水,在振荡器上 振荡 3 min,静置 30 min,取上清液,用pH 计多次 测上清液的 pH,取平均值.采用日立 SU1510 扫 描电子显微镜,选取试样内部平整的断面进行 SEM 试验.XRD 试验采用德国布鲁克 AXS 有限 公司 D2 PHASER,试样碾碎后过 0.075 mm 标 准筛进行 XRD 试验.图 1 为试验流程示意图.





Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

2 试验结果与分析

2.1 无侧限抗压强度分析

2.1.1 水氯比、MgO 掺量对无侧限抗压强度的 影响 图 2 为不同 MgO 掺量下,水氯比对 MOC 固化淤泥无侧限抗压强度的影响,可以看出,不同 MgO 掺量下 MOC 固化淤泥的无侧限抗压强度 均随着水氯比的上升呈现先上升后下降的趋势, 最优水氯比为17.上述试验现象可能与试样中的 Mg²⁺浓度以及试样的 pH 有关. 根据同核碱式盐 水泥理论^[6], MOC 为一种同核碱式盐水泥, 产物 五相和三相是通过多核水羟合镁离子吸收 OH-和 Cl⁻ 而形成的,多核水羟合镁离子稳定且大量 的生成与溶液中 Mg²⁺浓度有关, Mg²⁺浓度越高, 多核水羟合镁离子生成得越多,同时多核水羟合 镁离子吸收 MgO 生成的游离 OH-保证 MgO 表 面不被 Mg(OH)2 覆盖而阻碍反应的进一步发 展,促进了更多 Mg²⁺ 和 OH⁻ 生成. Mg²⁺ 的产生 进一步保证了多核水羟合镁离子的稳定生成; OH⁻则保证了试样的碱性环境,在防止三相和五 相产物因 pH 较低而溶解性上升^[18]的同时与多 核水羟合镁离子反应生成更多的三相和五相产 物.随着水氯比的上升,试样中 Mg²⁺浓度降低, 多核水羟合镁离子的生成减少,抑制了 MgO 在 MgCl₂溶液中的反应,游离OH-减少,抑制了试 样的碱性环境,三相和五相产物减少,从而导致无 侧限抗压强度下降.值得注意的是,水氯比为16 的试样强度相比水氯比为17时发生了下降,这是 由于随着水氯比的下降, MgCl₂ 溶液的 pH 发生 了下降,虽然该水氯比下 Mg²⁺浓度最高,MgO 在 MgCl₂ 溶液中反应最彻底,但溶液自身 pH 较低, 导致三相和五相产物溶解性上升,进而使得此时 试样的无侧限抗压强度发生了下降.从图 2 还可 以看出,试样的无侧限抗压强度随着 MgO 掺量 的上升而上升.水氯比为 17、18 的试样 MgO 掺 量由 10%提升至 15%,强度提升较大,分别提升 了 2 165、2 287 kPa. 随着 MgO 掺量的进一步提 升,试样的强度提升幅度有所放缓,MgO 掺量由 15%提升至 20%,试样强度分别提升了 1 772、 1 937 kPa. 可见,MgO 掺量达到 15%时,MOC 所 生成的产物已经能够较好地填充土体中的孔隙, 且具有较高的强度.应当指出,水氯比为 16 和 20 的试样强度随 MgO 掺量的变化规律与上述规律 存在略微差异,这两组试样强度的增量随着 MgO 掺量的上升存在小幅增长,主要原因在于:水氯比 为 16 的试样,随着 MgO 掺量的上升,碱性环境 得以保证;而水氯比为 20 的试样,随着 MgO 掺 量的上升,可供反应的 MgO 增多,进一步提升了 溶液中的 Mg²⁺浓度,促进了反应的进行.



图 2 不同 MgO 掺量下水氯比对固化试样无 侧限抗压强度的影响

Fig. 2 Effects of H₂O and MgCl₂ molar ratio on UCS of solidified specimen at different MgO mass fractions

2.1.2 龄期对无侧限抗压强度的影响 图 3 给 出了不同 MgO 掺量下水氯比为 16 时 MOC 固化 淤泥无侧限抗压强度随龄期 t 的变化规律.10%、 15%、20% MgO 掺量下试样养护 1 d 的强度分别 达到养护 7 d 强度的 46.8%、68.9%、80.0%. 试 样养护 7 d 的强度更是达到试样养护 14 d 强度的 94%以上.可见 MOC 固化淤泥具有明显的早强 性能.且随着 MgO 掺量的提高,试样的早强性能 更加明显.

MOC 固化淤泥的早强性能与五相和三相产物的生成速率有关. 五相产物较三相产物结晶快, 能够在混合后大约 2 h 开始产生,并且其针状结构能够迅速填充孔隙,形成一个致密的空间结构^[19],使得土样能够在 1~2 h 脱模. 随后三相产物的产生进一步填充了孔隙,因此 MOC 固化淤泥的强度能够在前 7 d 有较快的上升. 随着反应的进行, MgO 与 MgCl₂ 溶液中以及土中的 H⁺进



图 3 不同 MgO 掺量下养护龄期对固化试样 无侧限抗压强度的影响

Fig. 3 Effects of curing time on UCS of solidified specimen at different MgO mass fractions

行中和反应,试样中的碱性环境难以维持,试样强度的上升在7d后放缓,同时五相产物会因碱性环境的变弱进而向更稳定的三相产物转化,而三相产物的力学性能较五相产物差^[20],因此MgO掺量为10%时,由于五相产物较少,14d后强度出现轻微下降,最后趋于稳定;掺量为15%时,生成了更多的五相产物,在14d后强度发生了明显的下降;掺量为20%时,14d后强度仅有小幅下降,但随着反应的进行,MgO被消耗,试样的碱性环境在28d后难以维持,五相产物转化为三相产物,导致了强度的大幅度下降.

2.2 变形分析

2.2.1 应力-应变 图 4 为固化试样养护 7 d 后 的应力-应变曲线.由图可见,每个试样的应力在 达到峰值后随应变的增长而迅速下降,呈现应变 软化. MgO 掺量越升高,试样强度到达峰值后下 降越迅速,脆性破坏越明显,同时试样的破坏应变 也随之减小.这是由于随着 MgO 掺量的提高,三 相和五相产物增多,填充了土颗粒间的孔隙,并形 成了致密的空间结构,增强了土体的胶结性,进而 导致试样脆性上升,破坏应变减小.从图5试样的 破坏应变(ε_f)能够更加直观地看出试样的破坏应 变随着 MgO 掺量的增加而减小,且均小于 2%, MOC 固化淤泥的脆性破坏显著. 值得注意的是, MgO破坏应变的变化规律与无侧限抗压强度一 致,在 MgO 掺量达到 15%以后破坏应变下降的 幅度减小,进一步证明 MgO 掺量为 15% 时, MOC 已经能够很好地填充土颗粒间孔隙.

图 6 给出了不同 MgO 掺量试样的典型破坏 情况.试样破坏形态主要有剪切破坏和圆锥形破 坏两种. MgO 掺量较低时(10%、15%)试样呈现



图 4 固化试样的应力-应变曲线 Fig. 4 Stress-strain curves of solidified specimen



图 5 固化试样的破坏应变 Fig. 5 Failure strain of solidified specimen



(a) w(MgO) = 10% (b) w(MgO) = 15% (c) w(MgO) = 20%

图 6 试样破坏图 Fig. 6 Photographs of specimen damage

剪切破坏,随着 MgO 掺量升高试样破坏形态转 变为圆锥形破坏.这是由于试样受压时,上下两个 端面与试验设备产生摩擦力,促使试样端部产生 一个相当于箍的约束作用,造成试样在端部发生 圆锥形剪切破坏.随 MgO 掺量的升高,试样无侧 限抗压强度提高,所受的摩擦力也随之上升,端部 受到的约束变大,故 MOC 固化淤泥的破坏形态 由剪切破坏转变为圆锥形破坏.

2.2.2 弹性模量 选用弹性模量 *E*₅₀来表示养 护7d固化试样的抵抗弹塑性变形的能力,其值 为试样 50%峰值强度所对应的应力与应变之比. 图 7 为养护龄期 7 d 条件下试验土样的弹性模量 E₅₀ 随 MgO 掺量的变化规律.结果表明:MOC 固 化淤泥的 E₅₀ 均随 MgO 掺量的增加而增长,表明 试样的刚度随 MgO 掺量增加而增大.随着 MgO 掺量的增加,三相和五相产物很好地填充了土体 孔隙进而提升了试样的刚度.





Fig. 7 Effects of MgO mass fraction on elastic modulus

图 8 给出了弹性模量与各试样无侧限抗压强 度之间的关系,由图可得,试样弹性模量与无侧限 抗压强度的关系为 $E_{50} = (63.2 \sim 93.7) q_{u};$ 通过线 性拟合,MOC 固化土弹性模量与无侧限抗压强度 的关系进一步表达为 $E_{50} = 76.82q_u, R^2 = 0.986.$ 研究者对 MgO 碳化固化土,水泥、石灰、粉煤灰 固化海洋沉积土的弹性模量及无侧限抗压强度展 开了研究, MgO 碳化固化土的关系式为 $E_{50} =$ (60~200) qu^[21];水泥、石灰、粉煤灰固化海洋沉 积土的关系式为 $E_{50} = (60 \sim 170) q_u^{[22]}$;徐至钧 等[23]对日本 3 种不同土质的弹性模量与无侧限 抗压强度进行研究,发现不同种类的土与固化剂 的关系式均为 $E_{50} = (50 \sim 200) q_u^{[23]}$.对比本文试 验结果与现有文献数据,发现 MOC 固化淤泥弹 性模量与无侧限抗压强度之比的下限与 MgO 碳 化固化土以及水泥、石灰等固化土相近,但上限较 现有研究结果低.考虑到初始含水率等因素的影 响,MOC 固化淤泥弹性模量与无侧限抗压强度之 比的上限有待进一步研究.

2.3 pH及微观试验分析

图 9 为养护 7 d 试样的 pH 随 MgO 掺量的 变化规律. MOC 呈碱性, pH 为 10~11^[24], 对土 体的 pH 有一定的影响. 经过测定,试验用土上清 液的 pH 为 5.76, 呈酸性. 经过 MOC 固化后,试 样上清液的 pH 均在 9.3 以上, 可见 MOC 对土样 pH 有很大影响. MOC 固化淤泥的碱性环境主要



图 8 弹性模量与无侧限抗压强度的关系 Fig. 8 Relationship between elastic modulus and UCS



图 9 MgO 掺量对试样 pH 的影响

Fig. 9 Effects of MgO mass fraction on pH of specimen

由 MgO 提供,pH 随着 MgO 掺量的增加而增大. pH 随水氯比的变化与无侧限抗压强度的变化趋势一致,随着水氯比的上升,pH 呈现先增长后下降的趋势.这主要与 Mg²⁺浓度以及 MgCl₂ 溶液浓度有关.随着水氯比的增长,Mg²⁺浓度下降,导致 MgO 无法充分反应,OH⁻生成减少,试样的 pH 随水氯比的增长而下降.式(1)、(2)为 MgCl₂的水解过程,从中可以看出,MgCl₂ 溶液呈酸性,MgCl₂ 溶液浓度越高,pH 越低.水氯比为 16 的试样,由于 MgCl₂ 溶液浓度较高,中和了部分由 MgO 提供的 OH⁻,pH 发生了下降,导致此时的 pH 低于水氯比为 17 时的 pH.水氯比为 17 的试样 pH 最高,进一步证明其碱性环境维持了五相 产物的稳定,故而无侧限抗压强度较高.

$$MgCl_{2} \cdot 6H_{2}O \xrightarrow{H_{2}O}$$

$$[Mg(H_{2}O)_{6}]^{2+}(aq)+2Cl^{-}(aq) \qquad (1)$$

$$[Mg(H_{2}O)_{6}]^{2+}(aq) \xrightarrow{OH^{-}}_{H^{+}}$$

$$[Mg(OH)(H_{2}O)_{5}]^{+}(aq)+H^{+}(aq) \qquad (2)$$

图 10 给出不同 MgO 掺量下养护 7 d 后固化

试样的 SEM 照片. 从图中可以看出, 在水氯比为 16 的情况下, MgO 掺量为 10%、15%、20%的固 化试样均产生了针状产物, 产物在孔隙中交错延 伸,填充了土颗粒间孔隙的同时, 形成的致密网状 结构包裹住土颗粒, 使土颗粒间更为紧密. MgO 掺量为 10%时土颗粒排布较为松散; MgO 掺量 为 15%和 20%时试样的结构较掺量为 10%时更 加紧密, 且 MgO 掺量为 15%的试样结构致密程 度与掺量为 20%的相近, 说明随着 MgO 掺量的 增加, 形成的结构更为致密, 进一步验证随着 MgO 掺量的提高, 试样无侧限抗压强度增大、破 坏应变减小, MgO 掺量为 15%时 MOC 已能够较 好填充孔隙. 已有研究^[6]表明, 三相产物与五相产 物均为针状结晶, 仅从扫描电镜图中难以辨别, 故 具体产物需要通过 XRD 试验进一步分析.



(a) $n(H_2O)/n(MgCl_2) = 16$, w(MgO) = 10%



(b) $n(H_2O)/n(MgCl_2) = 16$, w(MgO) = 15%



(c) $n(H_2O)/n(MgCl_2) = 16$, w(MgO) = 20%

图 10 固化试样 SEM 照片(5 000 倍)

Fig. 10 SEM images of solidified specimen (5 $000 \times$)

图 11 为不同养护龄期下水氯比为 16、MgO 掺量为 20%时试样的 XRD 图谱.由图可知,MOC 固化淤泥的产物以三相为主,生成了少量五相产 物.三相产物衍射峰出现在 20=10.86°,14.83°, 21.82°,22.96°,24.99°,32.96°.养护 1 d 试样图 谱的三相产物峰强明显较其余两个龄期图谱峰强 低,三相产物的峰强随着养护龄期的上升而上升. 28 d 试样图谱五相产物峰强较 7 d 试样的有所下 降,进一步证明前文所述试样在 14 d 后强度发生 下降是由碱性环境难以维持导致五相产物向力学 性能较差的三相产物转化引起的.同时图谱中发 现仍有少量 MgCl₂•6H₂O 峰,表明部分 MgCl₂• 6H₂O 未能参与反应,在一定程度上影响了土体 的碱性环境,进而导致了五相的转化.



图 11 MOC 固化淤泥的 XRD 图谱 Fig. 11 X-ray diffraction patterns of MOC solidified sludge

3 结 论

(1)MOC 固化淤泥的无侧限抗压强度随水氯 比的上升先增大后减小,最优水氯比为 17;无侧 限抗压强度随 MgO 掺量的增加而上升.试样具 有良好的早强性能,7 d 强度可达 14 d 强度的 94%以上,但 14 d 后试样无侧限抗压强度会随着 养护龄期的增长而降低.

(2)相同水氯比下,MOC 固化淤泥的破坏应 变随 MgO 掺量的增大而减小,且均小于 2%.弹 性模量 E_{50} 与无侧限抗压强度之间的关系可以表 示为 $E_{50} = (63.2 \sim 93.7)q_u$.MOC 固化土弹性模 量与无侧限抗压强度的关系可近似采用线性表达 式 $E_{50} = 76.82q_u$ 表示,优度可达 0.986.MOC 固 化淤泥弹性模量与无侧限抗压强度之比的下限与 文献中 MgO 碳化固化土以及水泥、石灰等固化 土相近,但上限偏低.

(3) MOC 固化淤泥中 MgO 在 MgCl₂ 溶液中 发生中和反应,生成产物以针状三相为主,并含有 少量五相. MOC 固化淤泥的 pH 随水氯比的增大 呈现先上升后下降的趋势,试样碱性环境越稳定, pH 越高,生成的产物越多,形成的网状结构越致 密,MOC 固化淤泥的力学性能也越优越. 同时宏 观和微观研究表明 MOC 固化淤泥存在力学性能 较好的五相向力学性能较差的三相转化的趋势, MOC 固化淤泥的耐久性仍需进一步研究.

参考文献:

- [1] 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): 39-41,50.
 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, 50. (in Chinese)
- [2] 姬凤玲,朱 伟,张春雷. 疏浚淤泥的土工材料化 处理技术的试验与探讨[J]. 岩土力学,2004, 25(12): 1999-2002.
 JI Fengling, ZHU Wei, ZHANG Chunlei. Study of treatment technology of dredging sludge with geosynthetizing method [J]. Rock and Soil Mechanics, 2004, 25(12): 1999-2002. (in Chinese)
- [3] 王定才. 粉磨-搅拌一体化:中国商品混凝土产业的发展策略 [J]. 混凝土, 2003(2): 20-23, 39.
 WANG Dingcai. The powder whet-mix blends enter whole: The development strategy of the property of Chinese merchandise concrete [J]. Concrete, 2003(2): 20-23, 39. (in Chinese)
- [4] 蔡光华.活性氧化镁碳化加固软弱土的试验与应用研究 [D].南京:东南大学,2017:1-3.
 CAI Guanghua. Experimental and application studies on soft soil carbonated and stabilized by reactive magnesia [D]. Nanjing: Southeast University, 2017:1-3. (in Chinese)
- [5] AMER A A, EI-HOSENY S. Properties and performance of metakaolin pozzolanic cement pastes [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129(1): 33-44.
- [6] DENG Dehua, ZHANG Chuanmei. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9): 1365-1371.
- [7] MA Jianli, ZHAO Youcai, WANG Jinmei, et al. Effect of magnesium oxychloride cement on stabilization/solidification of sewage sludge [J].

Construction and Building Materials, 2010, **24**(1): 79-83.

- [8] MONTLE J F, MAYHAN K G. The role of magnesium oxychloride as a fire-resistive material [J].
 Fire Technology, 1974, 10(3): 201-210.
- [9] 李 颖,肖学英,文 静,等.原料配比对氯氧镁 水泥稳定砾石土强度的影响研究 [J]. 岩石力学与 工程学报,2017,36(S2):4158-4166.
 LI Ying, XIAO Xueying, WEN Jing, et al.
 Influence of raw material ratio of magnesium oxychloride cement on the compressive strength of solidified gravel soil [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2017, 36(S2):4158-4166. (in Chinese)
- [10] PAN Yang, HUANG Xin, PI Jin, et al. Study on new cementitious materials used for pile and stabilized soil in super saline soil [J]. Japanese Geotechnical Society Special Publication, 2016, 2(62): 2111-2114.
- [11] 王东星,陈政光. 氯氧镁水泥固化淤泥力学特性及 微观机制 [J]. 岩土力学, 2021, 42(1): 77-85, 92.
 WANG Dongxing, CHEN Zhengguang. Mechanical properties and micro-mechanisms of magnesium oxychloride cement solidified sludge [J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(1): 77-85, 92. (in Chinese)
- [12] 王东星,陈政光. 氯氧镁水泥固化淤泥力学特性应 变速率效应研究 [J]. 岩土力学, 2021, 42(10): 2634-2646.
 WANG Dongxing, CHEN Zhengguang. Strain rate effect on mechanical properties of magnesium oxychloride cement solidified sludge [J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(10): 2634-2646. (in Chinese)
- [13] WANG Dongxing, DI Shengji, GAO Xiangyun, et al. Strength properties and associated mechanisms of magnesium oxychloride cementsolidified urban river sludge [J]. Construction and Building Materials, 2020, 250: 118933.
- [14] WANG Dongxing, BENZERZOUR M, HU Xu, et al. Strength, permeability, and micromechanisms of industrial residue magnesium oxychloride cement solidified slurry [J]. International Journal of Geomechanics, 2020, 20(7): 04020088.
- [15] 邓德华. 磷酸根离子对氯氧镁水泥水化物稳定性的影响 [J]. 建筑材料学报,2002,5(1):9-12.
 DENG Dehua. Effect of the phosphate anion on the stabilization of hydrate in magnesium oxychloride cement [J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(1):9-12. (in Chinese)
- [16] LI Zongjin, CHAU C K. Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement [J].
 Cement and Concrete Research, 2007, 37(6): 866-

870.

- [17] 冶金工业信息标准研究院. 轻烧氧化镁化学活性测定方法:YB/T 4019—2020 [S]. 北京:中华人民共和国工业和信息化部,2020.
 China Metallurgical Information and Standardization Institute. Determination of Chemical Activity of Light Calcined Magnesia:YB/T 4019-2020 [S]. Beijing: Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, 2020. (in Chinese)
- [18] BA Hengjing, GUAN Hui. Influence of MgO/ MgCl₂ molar ratio on phase stability of magnesium oxychloride cement [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2009, 24(3): 476-481.
- [19] CHATTERJI S. Microstructure of magnesium oxychloride cements [J]. Nature, 1974, 250(5465): 443.
- [20] URWONGSE L, SORRELL C A. The system MgO-MgCl₂-H₂O at 23 ℃ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9): 501-504.

- [21] 蔡光华,刘松玉,曹菁菁.初始含水率对 MgO 碳化 粉土强度和电阻率的影响 [J]. 中国公路学报, 2017, 30(11): 18-26.
 CAI Guanghua, LIU Songyu, CAO Jingjing. Influence of initial water content on strength and electrical resistivity of MgO-carbonated silt [J].
 China Journal of Highway and Transport, 2017, 30(11): 18-26. (in Chinese)
- [22] WANG Dongxing, ABRIAK N E, ZENTAR R. Strength and deformation properties of Dunkirk marine sediments solidified with cement, lime and fly ash [J]. Engineering Geology, 2013, 166: 90-99.
- [23] 徐至钧,曹名葆. 水泥土搅拌法处理地基 [M]. 北京:机械工业出版社,2004.
 XU Zhijun, CAO Mingbao. Cement-soil Mixing Method for Treatment of Foundation [M]. Beijing: China Machine Press, 2004. (in Chinese)
- [24] GUO Yingying, ZHANG Yixia, SOE K, et al. Recent development in magnesium oxychloride cement [J]. Structural Concrete, 2018, 19 (5): 1290-1300.

Mechanical properties experiment and micro-mechanisms study of solidified sludge with magnesium oxychloride cement

SUN Yang, LIU Wenhua*, LI Wugang, HONG Guoqian, SANG Jin, TAO Yang

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

Abstract: Green and low-carbon magnesium oxychloride cement (MOC) has a good application prospect in sludge solidification. At present, there are few studies on the optimal H_2O and $MgCl_2$ molar ratio interval $(n(H_2O)/n(MgCl_2) = 12-21)$ of MOC paste in solidified sludge with MOC and the related reaction mechanism isn't clear yet. Five H₂O and MgCl₂ molar ratios $(n(H_2O)/n(MgCl_2) =$ 16, 17, 18, 19, 20), which are in the H_2O and $MgCl_2$ molar ratio interval, are used to study the influence of the H₂O and MgCl₂ molar ratio, MgO mass fraction and curing time on mechanical properties and micro-mechanisms of MOC solidified sludge. The unconfined compressive strength (UCS), acid-base (pH), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) tests are performed on the MOC solidified sludge. The results indicate that the optimum H₂O and MgCl₂ molar ratio for MOC solidified sludge is 17. MOC solidified sludge has excellent early strength. However, the unconfined compressive strength decreases after 14 d. Under the same H_2O and $MgCl_2$ molar ratio, the higher MgO mass fraction produces more hydration products, resulting in higher unconfined compressive strength and higher pH. The hydration products of MOC solidified sludge are mainly three phase $(3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O)$ and a small amount of five phase $(5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot Mg$ $8H_2O$). The results can provide theoretical support for the application of MOC in the field of sludge solidification.

Key words: magnesium oxychloride cement(MOC); H₂O and MgCl₂ molar ratio; sludge; solidification; strength