

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202310023



碱激发富镁镍渣淤泥固化土 USC 及机理分析

许利惟^{1,2}, 陈韩^{1,2}, 蒋远^{1,2}, 吴毅轩^{1,2}, 刘雨菲³, 毛文宫⁴

(1. 福建理工大学 地下工程福建省高校重点实验室, 福建 福州 350118;

2. 福建理工大学 土木工程学院, 福建 福州 350118;

3. 福建理工大学 建筑与城乡规划学院, 福建 福州 350118;

4. 福建省凯景投资集团有限公司, 福建 福州 350002)

摘要: 研究固化剂质量分数(固化剂掺量)、淤泥水的质量分数及碱激发剂种类等因素对淤泥固化土无侧限抗压强度(USC)的影响,采用扫描电镜(SEM)、X射线能谱(EDS)分析、X射线衍射(XRD)和压汞仪(MIP)分析淤泥固化土的微观结构,并揭示其作用机理。试验结果表明:碱激发富镁镍渣固化剂能有效固化淤泥土,最高强度可达 702 kPa;由淤泥固化土水化反应生成了钠镁硅铝酸盐聚合物凝胶产物(N-M-A-S),凝胶产物通过黏结土体颗粒并填充土体孔隙,使淤泥固化土的结构更加致密紧实。

关键词: 富镁镍渣; 碱激发; 淤泥; 无侧限抗压强度; 微观机理

中图分类号: TU 43

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)02-0248-07

USC and Mechanism Analysis of Alkali-Activated Magnesium-Rich Nickel Silt-Cured Soil

XU Liwei^{1,2}, CHEN Han^{1,2}, JIANG Yuan^{1,2},
WU Yixuan^{1,2}, LIU Yufei³, MAO Wengong⁴

(1. Key Laboratory of Underground Engineering of Fujian Province University,

Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. School of Civil Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

3. College of Architecture and Urban and Rural Planning, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

4. Fujian Kaijing Investment Group Limited Company, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The effect of factors such as mass fraction of curing agent (dosage of curing agent), mass fraction of sludge water and alkali-activator type on the unconfined compressive strength (USC) of silt-cured soil was investigated, and the microstructure of silt-cured soil was analyzed using scanning electron microscope (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis, X-ray diffraction (XRD) and mercury pressure instrument (MIP), and the mechanism of the action was revealed. The experimental results show that the silt soil is solidified effectively by the alkali-activated magnesium-rich nickel residue curing agent, and the highest strength reaches 702 kPa. Sodium magnesium silicate aluminate polymer gel product (N-M-A-S) is generated from the hydration reaction of silt-cured soil, which makes the structure of the silt-cured soil more compact by bonding

收稿日期: 2023-10-03

通信作者: 毛文宫(1972-),男,高级工程师,主要从事土木工程材料的研究。E-mail:463493634@qq.com。

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2023J01937); 福建省住房和城乡建设厅科学技术计划项目(2022-K-214); 大学生创新创业训练计划项目(202310388028)

soil particles and filling the pores of the soil body.

Keywords: magnesium-rich nickel residue; alkali-activation; silt; unconfined compressive strength; micro-mechanisms

城市建设、水利工程治理等每年都会产生大量的废弃淤泥无处堆放,大量的淤泥被倾倒入海或填埋山谷,造成严重的淤泥二次污染。然而,随着城市群建设的快速发展,各城市都不同程度存在土地资源短缺的问题。因此,将废弃淤泥转变为再生填土材料,是一种经济且环保的方法,不仅能够解决淤泥占用土地和污染环境的问题,还可为园林工程或路基工程建设提供大量工程材料^[1]。

传统淤泥固化剂中通常含有大量的水泥、石灰等胶凝材料,这些材料的生产过程往往属于高能耗、高碳排放的活动^[2]。近年来,地质聚合物作为低碳环保类胶凝材料得到快速发展,其原材料来源于成本低廉的工业固废(粉煤灰、矿渣及钢渣等)^[3],在碱激发材料作用下生成无机胶凝材料,且生产过程中 CO₂ 的排放量仅为普通硅酸盐水泥的 10%~20%。王东星等^[4]采用不同碱激发剂激发低钙粉煤灰固化淤泥,结果表明,NaOH 和 Na₂SiO₃ 的激发效果优异,Na₂CO₃ 的激发效果有限。吴俊等^[5]采用“一步法”制备矿渣-粉煤灰基地聚合物固化淤泥质黏土,结果表明,粉煤灰质量过高会降低其抗压强度。周恒宇等^[6]采用碱激发偏高岭土固化淤泥,结果表明,淤泥固化土强度随碱固比、前驱物掺和 NaOH 质量浓度提高而增强。孙秀丽等^[7]研究粉煤灰-矿粉基地聚物改性淤泥力学特性与微观结构,结果表明,碱激发矿渣固化淤泥效果优于碱激发粉煤灰。

以上关于地聚物固化淤泥的研究中,地聚物原材料的来源多以矿渣、粉煤灰为主,而以富镁镍渣为前驱物的地聚物固化淤泥方面的研究内容鲜有报道。镍渣是在冶炼镍铁合金生成过程中排放的固体废弃物,经由水淬急冷形成,具有一定的潜在胶凝活性,可作为硅铝原材料制备地质聚合物^[8]。根据冶炼工艺的不同,镍渣分为高炉镍渣和电炉镍渣^[9],电炉镍渣具有富镁、低钙的特点,也称作富镁镍渣,由于活性低,其资源化利用率一直远低于 Ca 质量分数较高的高炉镍渣。基于此,本文对碱激发富镁镍渣淤泥固化土无侧限抗压强度(USC)及机理进行分析。

1 试验材料与方案

1.1 试验材料

淤泥取自福建省福州市三江口水系,外观呈黑灰色流塑状,为典型淤泥质土。原状土高温(105 ℃)烘干至恒重,破碎后过 2 mm 筛,并保存,其基本物理性质如下:水的质量分数为 45.8%;液限为 41%;塑限为 21%;液限指数为 1.24%;塑限指数为 20%;有机质质量分数为 12%。淤泥和镍渣的化学组成,如表 1 所示。表 1 中: w 为质量分数。

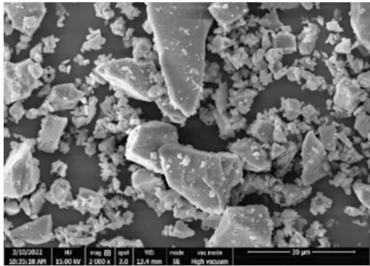
表 1 淤泥和镍渣的化学组成 (单位: %)
Tab. 1 Chemical composition of silt and nickel residue (unit: %)

材料	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{SO}_3)$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{MnO})$
淤泥	59.78	24.63	0.71	5.95	1.11	1.90	1.30	0.07
镍渣	50.98	4.66	1.19	10.37	30.70	—	0.12	0.57

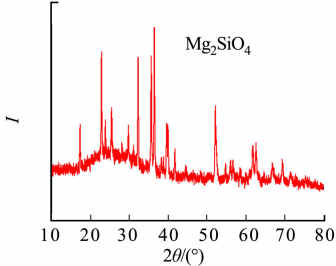
富镁镍渣来源于福建省福州市源鑫环保科技有限公司,外观呈灰黑色颗粒状(粒径为 3~4 mm),采用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、X 射线能谱(energy dispersive spectroscop, EDS)分析、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和压汞仪(mercury pressure instrument, MIP)分析淤泥固化土的微观结构。XRD 图谱显示 2θ 在 25°~35°范围内存在“驼峰”,说明富镁镍渣中含有潜在活性的玻璃态物质,富镁镍渣的结晶度较高,其晶体主要是镁橄榄石(Mg₂SiO₄)。镍渣 SEM 和 XRD 图,如图 1 所示。固体碱激发剂为粉状 Na₂SiO₃(模数为 1.4)和 Na₂CO₃,纯度为分析纯。

1.2 试验方案

文献[10-11]采用 WZM-15 * 2 型球磨机制备碱激发富镁镍渣淤泥固化剂,碱激发剂采用单掺 Na₂SiO₃, Na₂SiO₃ 和 Na₂CO₃ 复掺形式(Na₂SiO₃ 物质的量与 Na₂CO₃ 物质的量的比为 3 : 1), Na₂O 质量摩尔浓度均为 0.001 07 mol · g⁻¹。原状富镁镍渣置入球磨机中高速(80 r · min⁻¹)球磨 90 min 后,



(a) SEM 图



(b) XRD 图

图 1 镍渣 SEM 和 XRD 图

Fig. 1 SEM and XRD diagrams of nickel residue

加入碱激发剂,再低速($40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)混合球磨 30 min ,制得淤泥固化剂,球磨后镍渣粉体的比表面积为 $293\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

研究碱激发剂种类、固化剂掺量(固化剂质量分数, $w(\text{固化剂})$)、淤泥水的质量分数($w(\text{水})$)及养护龄期(t)这 4 个因素对淤泥固化土的 UCS 的影响,试验方案,如表 2 所示。表 2 中:NS 表示 Na_2SiO_3 碱激发剂;NC 表示 Na_2CO_3 碱激发剂。

表 2 试验方案

Tab. 2 Testing programmes

组别	激发剂种类	$w(\text{固化剂})/\%$	$w(\text{水})/\%$	t/d
NS-15-41	Na_2SiO_3	15	41	7,28
NS-20-41	Na_2SiO_3	20	41	7,28
NS-25-41	Na_2SiO_3	25	41	7,28
NS-15-35	Na_2SiO_3	15	35	7,28
NS-20-35	Na_2SiO_3	20	35	7,28
NS-25-35	Na_2SiO_3	25	35	7,28
NS-NC-15-41	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	15	41	7,28
NS-NC-20-41	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	20	41	7,28
NS-NC-25-41	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	25	41	7,28
NS-NC-15-35	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	15	35	7,28
NS-NC-20-35	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	20	35	7,28
NS-NC-25-35	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	25	35	7,28

2 UCS 结果与分析

2.1 固化剂掺量对淤泥固化土 UCS 的影响

淤泥固化土 UCS 与固化剂掺量的关系,如图 2 所示。图 2 中: p 为无侧限抗压强度。

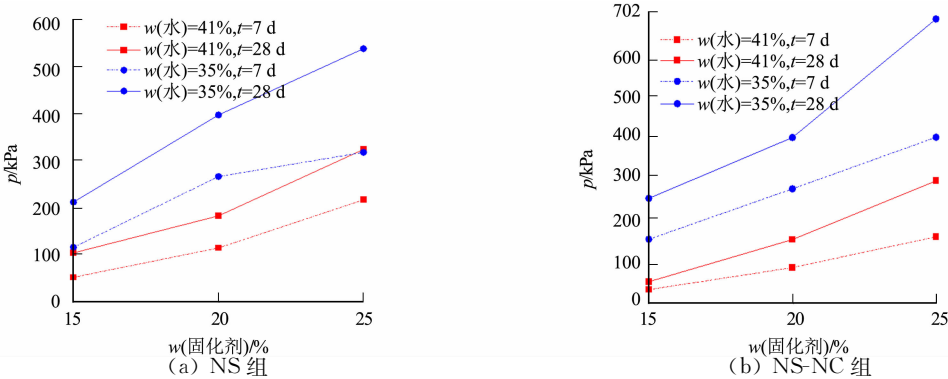


图 2 淤泥固化土 UCS 与固化剂掺量的关系

Fig. 2 Relationship between UCS of silt-cured soil and dosage of curing agent

由图 2 可知:淤泥固化土 UCS 随固化剂掺量的增加而增加,当 NS-NC 组固化剂掺量为 15% 时,淤

泥固化效果不佳,例如,淤泥固化土($w(\text{水})=35\%$, $t=28\text{ d}$)的 UCS 仅为 259 kPa,固化剂掺量提高至 20%和 25%时,固化效果显著;当 NS-NC 组固化剂掺量为 20%时,淤泥固化土($w(\text{水})=35\%$, $t=28\text{ d}$) UCS 为 409 kPa,较固化剂掺量为 15%时提升了 58.0%;当 NS-NC 组固化剂掺量为 25%时,淤泥固化土($w(\text{水})=35\%$, $t=28\text{ d}$)的 UCS 为 702 kPa,较固化剂掺量为 15%时提升了 171.0%;NS-NC-25-35 组淤泥固化土 UCS 可满足 JTG/T F20-2015《公路路面基层施工技术细则》中作为公路底基层稳定材料(强度 $\geq 0.7\text{ MPa}$)的强度要求。

随着固化剂掺量的增加,镍渣和淤泥中更多的硅铝活性原料与碱激发材料进行反应,生成更多的胶凝产物,从而使 UCS 有显著的提高;随着养护龄期的延长,碱激发作用进行得更为充分,反应生成更多的胶凝物质黏结土粒,从而使淤泥固化土的 UCS 不断提高^[12]。试验结果表明,对淤泥水的质量分数约为 40%的淤泥进行固化时,碱激发富镁镍渣固化剂掺量应大于 20%才能取得较好的固化效果。

2.2 淤泥水的质量分数对淤泥固化土 UCS 的影响

在相同固化剂掺量条件下,淤泥水质量分数为 35%的淤泥的固化效果明显优于淤泥水的质量分数为 41%的淤泥。如碱激发剂为 Na_2SiO_3 和 Na_2CO_3 复掺的工况在固化剂掺量为 15%,20%,25%时,淤泥水质量分数为 35%的 28 d 淤泥固化土的 UCS 较淤泥水的质量分数为 41%的分别提高 388.7%,160.5%,132.5%。这是由于淤泥水的质量分数降低,土体孔隙率下降,同时,土体中碱质量浓度增加,土体碱环境的增强有助于富镁镍渣中的 Si^{4+} , Al^{3+} 快速释放,加快聚合物反应速率,生成更多有效的水化胶凝产物,从而提高淤泥固化土的 USC^[5]。

2.3 碱种类对淤泥固化土 UCS 的影响

淤泥固化土 UCS 与碱激发剂种类的关系,如图 3 所示。

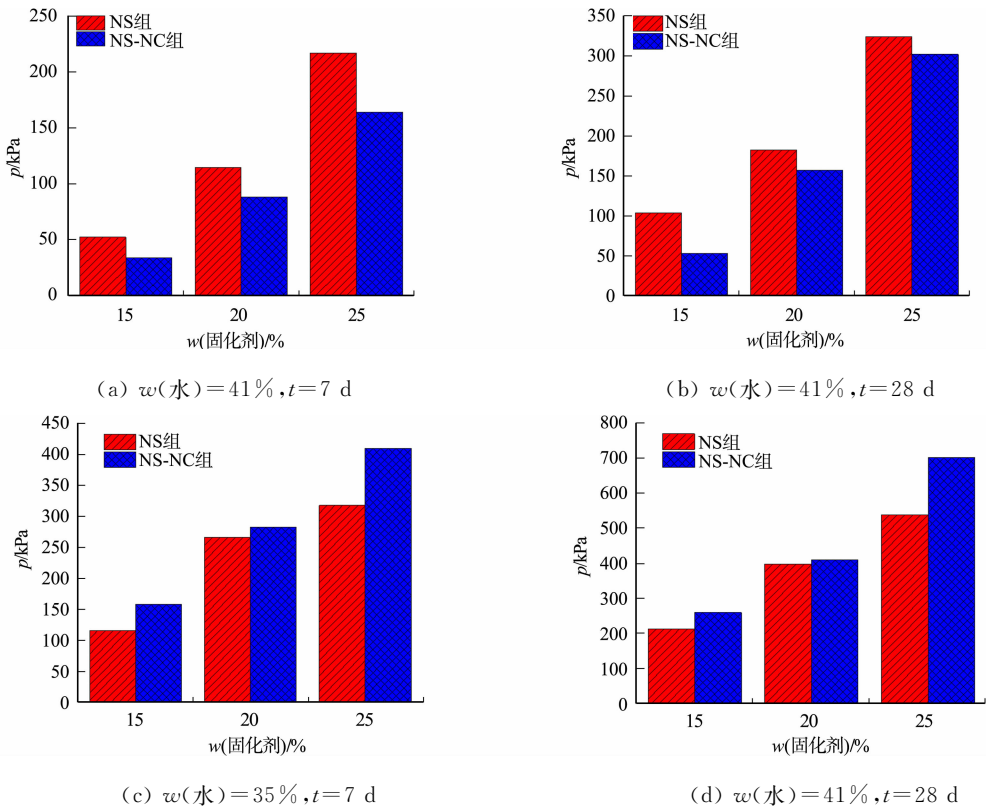


图 3 淤泥固化土 UCS 与碱激发剂种类的关系

Fig. 3 Relationship between UCS of silt-cured soil and alkali-activator types

由图 3 可知:当 $w(\text{水})=41\%$, $t=7\text{ d}$ 和 $w(\text{水})=41\%$, $t=28\text{ d}$ 时,NS 组的 UCS 均大于 NS-NC 组;当 $w(\text{水})=35\%$, $t=7\text{ d}$ 和 $w(\text{水})=35\%$, $t=28\text{ d}$ 时,NS 组的 UCS 全部小于 NS-NC 组。这是因为 Na_2O 质量摩尔浓度相同条件下, Na_2SiO_3 碱性大于 Na_2CO_3 ,当淤泥中 $w(\text{水})=41\%$ 时,土体中总体碱质量浓度较低,NS-NC 组的土体中碱质量浓度较 NS 组更低,低碱度延缓了原料解聚的速度,溶液体系中硅酸根质量浓度低于 NS 组,地聚合反应速率缓慢,不利于强度的发展,表现为 NS-NC 组淤泥固化土

UCS 较小;当 $w(\text{水})=35\%$ 时,NS 组和 NS-NC 组土体中整体碱质量浓度均增强,NS-NC 组碳酸钠的加入有利于加速胶凝材料早期水化反应, CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 优先发生反应,形成碳酸钙和铝硅酸盐,硅铝酸盐组分与碱激发剂中的 Na^+ 单独反应,而 Ca^{2+} 被消耗,加速胶凝材料的溶解^[13],因为碳酸钠的加入及土体中碱度增高环境促进聚合物反应的双重作用,使 NS-NC 组的淤泥固化土 UCS 高于单掺 NS 组。

3 机理分析

3.1 SEM 与 EDS 分析

为进一步分析各因素对水化产物微观形貌的影响,对 28 d 淤泥固化土试样进行 SEM,碱激发富镁镍渣淤泥固化土 SEM 和 EDS 图(10 000 倍),如图 4 所示。

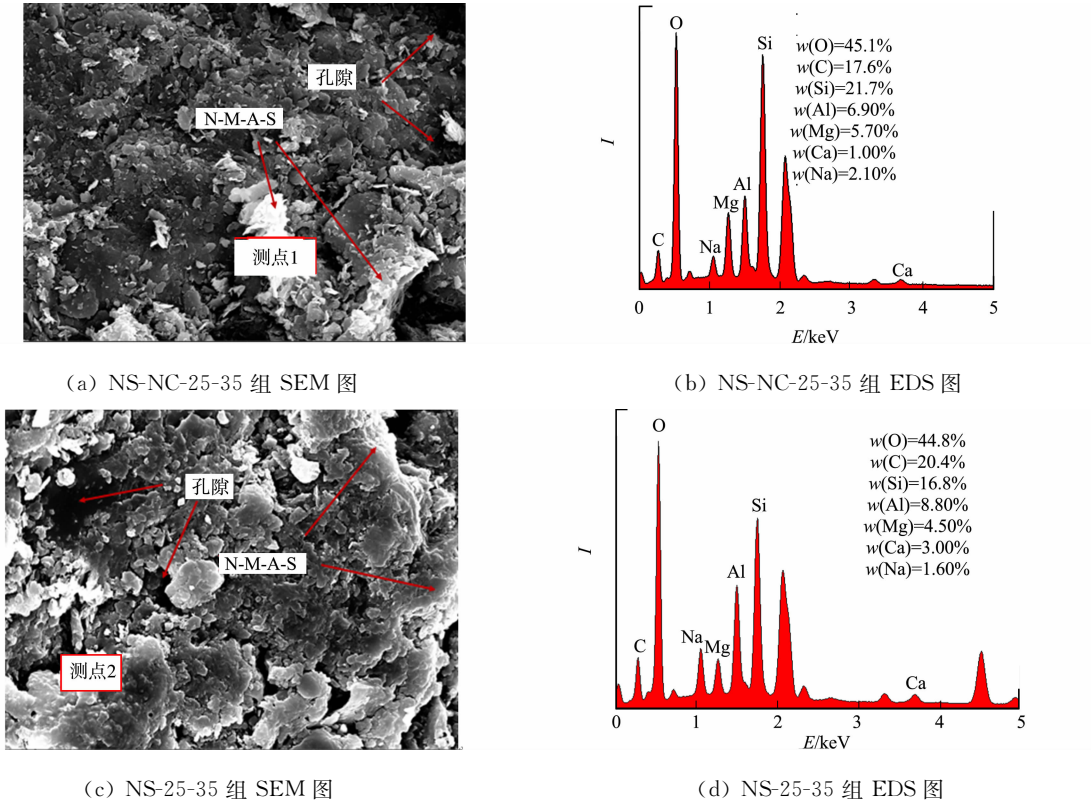


图 4 碱激发富镁镍渣淤泥固化土 SEM 和 EDS 图(10 000 倍)

Fig. 4 SEM and EDS diagrams of alkali-activated magnesium-rich nickel residue silt-cured soil (10 000 times)

由图 4(a)可知:土颗粒、富镁镍渣颗粒和土体间富镁镍渣颗粒的表面出现了明显的刻蚀现象,并且有絮状胶凝物质附着在土颗粒和富镁镍渣表面,说明了富镁镍渣和碱激发剂反应,生成了絮状的水化胶凝产物。富镁镍渣水化生成的胶凝产物通过胶结作用将土颗粒胶结成团聚体,并与部分未水化完全的富镁镍渣颗粒共同填充淤泥固化土中较多的孔隙,使淤泥固化土的微观结构更加密实。

由图 4(b)可知:富镁镍渣反应生成的凝胶物质较为疏松分散,生成的凝胶产物大多只是简单的附着在土颗粒的表面,未将土颗粒相互连接形成整体,并且土颗粒间存在较多的孔隙,部分孔隙较大。

对两组试样所生成的凝胶进行 X 射线能谱分析,发现无论是 NS 组还是 NS-NC 组,所生成的凝胶中都含有镁元素,镁元素基本来源于富镁镍渣,而富镁镍渣中的镁橄榄石晶态的化学性质稳定,几乎不参与反应的,可以推断出富镁镍渣的玻璃体组分中含有 Mg 元素,并且该活性成分参与了碱激发反应,生成了含镁的水化凝胶产物。根据 EDS 分析,结合 Yang 等^[14] 关于富镁镍渣水化的研究成果,可以推测该胶凝产物为 N-M-A-S。

NS 激发的胶凝产物中 Mg 元素质量分数低于硅酸钠和碳酸钠复合激发的 Mg 元素,可以判断在 NS-NC 组对富镁镍渣激发下,更多的含镁玻璃体溶解参与反应,生成含镁的硅铝酸盐聚合物凝胶(N-M-A-S)通过粘结土体颗粒并填充孔隙,使土体整体结构更加密实。

4 结 论

- 1) 碱激发富镁镍渣可提高淤泥固化土的 UCS,在淤泥水质量分数为 35%时,复掺碱激发剂的富镁镍渣固化剂固化效果优于单掺硅酸钠的固化剂;对淤泥水质量分数约为 40%的淤泥进行固化时,碱激发富镁镍渣固化剂掺量应大于 20%才能取得较好的固化效果。
- 2) 碱激发富镁镍渣淤泥固化土中,水化反应生成含钠镁硅铝酸盐聚合物凝胶(N-M-A-S)粘结淤泥土颗粒并填充土间孔隙以提高淤泥固化土的 UCS。
- 3) 在固化剂掺量为 25%,碱激发剂为 Na_2SiO_3 和 Na_2CO_3 复掺、淤泥水质量分数为 35%的条件下,淤泥固化土 UCS 可满足公路基层的材料使用的要求,可实现淤泥的资源化再利用。

参考文献:

[1] 朱伟,张春雷,高玉峰,等. 海洋疏浚泥固化处理土基本力学性质研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2005,39(10): 103-107. DOI:10.3785/j.issn.1008-973X.2005.10.023.

[2] 王宏伟,王东星,贺扬. MgO 改性淤泥固化土压缩特性试验[J]. 中南大学学报(自然科学版),2017,48(8):2133-2141.

[3] DAVIDOVITS J. The ancient egyptian pyramids-concrete or rock[J]. Concrete International,1987,9(12):28-39.

[4] 王东星,王宏伟,邹维列,等. 碱激发粉煤灰固化淤泥微观机制研究[J]. 岩石力学与工程学报,2019,38(增刊 1): 3197-3205. DOI:10.13722/j.cnki.jrme.2018.0568.

[5] 吴俊,征西遥,杨爱武,等. 矿渣-粉煤灰地质聚合物固化淤泥质黏土的抗压强度试验研究[J]. 岩土力学,2021,42(3):647-655. DOI:10.16285/j.rsm.2020.0918.

[6] 周恒宇,王修山,胡星星,等. 地聚合物固化淤泥强度增长影响因素及机制分析[J]. 岩土力学,2021,42(8):2089-2098. DOI:10.16285/j.rsm.2021.0018.

[7] 孙秀丽,童琦,刘文化,等. 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[J]. 大连理工大学学报,2017,57(6):622-628.

[8] 刘洋,吴锦绣,封春甫,等. 富镁镍渣-粉煤灰地质聚合物的制备与性能表征[J]. 硅酸盐通报,2021,40(3):921-928. DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2021.03.023.

[9] 王强,杨峻,王登权. 碱发电炉镍渣的反应产物性能[J]. 清华大学学报(自然科学版),2018,58(6):593-597,602. DOI:10.16511/j.cnki.qhdxxb.2018.22.028.

[10] XU Liwei,WANG Xuefang,GUAN Can,*et al.* The effect of activators on the mechanical properties and micro-structure of alkali-activated nickel slag[J]. Advances in Civil Engineering,2020,2020:1-17. DOI:10.1155/2020/1764108.

[11] WANG Xuefang,WU Wenda,ZHANG Lingling,*et al.* Preparation of one-part alkali-activated nickel slag binder using an optimal ball milling process[J]. Construction and Building Materials,2022,322:125902. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.125902.

[12] 杨振甲,何猛,吴杨,等. 矿渣-粉煤灰地聚物固化淤泥力学性能和路用性能研究[J]. 硅酸盐通报,2022,41(2):693-703,724. DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2022.02.008.

[13] BERMAL S A,PROVIS J L,MYERS R J,*et al.* Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders[J]. Materials and Structures,2015,48(3):517-529. DOI:10.1617/s11527-014-0412-6.

[14] YANG Tao,YAO Xiao,ZHANG Zuhua. Geopolymer prepared with high-magnesium nickel slag: Characterization of properties and microstructure[J]. Construction and Building Materials,2014,59:188-194. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.038.

[15] PHUMMIPHAN I,HORPIBULSUK S,RACHAN R,*et al.* High calcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil and granulated blast furnace slag blends as a pavement base material[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,412:125205. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.07.067.

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 方德平)