

黄河淤泥固化改性材料力学性能与微观结构试验研究

祝 珺¹, 李长明^{2,3,4}, 狄龙飞⁵, 柴梟雄², 贾东洋², 陈恒杰², 秦宋林⁵, 尹冰涛³

(1. 河南省信阳市鲇鱼山水库管理局, 河南 信阳 465350;

2. 华北水利水电大学土木与交通学院, 河南 郑州 450045; 3. 黄河水利委员会黄河水利科学研究院, 河南 郑州 450003;

4. 河南省黄河流域环境保护与修复重点实验室, 河南 郑州 450003; 5. 中国水利水电第十一工程局有限公司, 河南 郑州 450001)

摘要:通过力学强度测试、矿物成分分析、红外光谱测试 (FTIR) 和电子扫描电镜 (SEM) 分析等, 研究了改性剂模数、改性剂掺量及养护龄期对黄河流域库底淤泥固化改性土的力学性能、矿物组成、微观结构和水化产物成分的影响。结果表明: 改性剂模数、改性剂掺量和养护龄期对固化淤泥试块的力学性能影响显著, 试件抗压强度随改性剂掺量和养护龄期的增加而增长, 抗压强度最高达 7.13 MPa; 改性后淤泥中黏土矿物与改性剂反应生成絮状地聚物凝胶, 材料结构更加致密均匀。

关键词: 淤泥固化改性; 抗压强度; 资源化利用; 黄河流域

中图分类号: TV145; TV697.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7647(2023)01-0099-05

Experimental study on mechanical properties and microstructures of modified Yellow River sludge materials//ZHU

Jun¹, LI Changming^{2,3,4}, DI Longfei⁵, CHAI Xiaoxiong², JIA Dongyang², CHEN Hengjie², QIN Songlin⁵, YIN Bingtao³

(1. Nianyushan Reservoir Administration Bureau of Xinyang City in Henan Province, Xinyang 465350, China; 2. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Resource and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 3. Yellow River Institute of Hydraulic Research, YRCC, Zhengzhou 450003, China; 4. Henan Key Laboratory of Ecological Environment Protection and Restoration of Yellow River Basin, Zhengzhou 450003, China; 5. Sinohydro Bureau 11 Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The influence of the modulus, dosage of the modifier and curing age on mechanical properties, mineral component, microstructures and hydration products of modified sludge from reservoirs in the Yellow River Basin were investigated using mechanical strength test, XRD, FTIR and SEM technique. The results show that the modulus, dosage and curing age of the modifier have significant impacts on the mechanical properties of the solidified sludge. The compressive strength of the specimen increases with the modifier dosage and curing age, and the maximum value of compressive strength is 7.13 MPa. The results of XRD, FTIR and SEM show that flocculent geopolymer gel can be formed by the reaction of clay minerals and the modifier, and the material structure became more compact and uniform.

Key words: sludge solidification enhancement; compressive strength; resource utilization; Yellow River Basin

水少沙多、水沙关系不协调是黄河问题的关键所在,随着“黄河流域生态保护和高质量发展”国家战略的提出,黄河泥沙问题再次成为研究热点。黄河流域内的河流、湖泊、水库淤泥淤积日益加剧,导致防洪排涝能力下降。此外,黄河沿线城市工业废水的排放,导致城市周边河流和湖泊水体底泥淤积严重,这些淤泥会对水体生态系统产生影响^[1-3],为此,每年淤泥的疏浚及处理需投入大量物力财力^[4]。目前,淤泥处置的主要手段有直接填埋、焚

烧或作为堆肥使用^[5],其中直接填埋因操作管理方便,成本低而被较多地采用^[6]。但淤泥含水率高、有机物含量高^[7-8]、力学性能差,直接抛填不仅会形成软弱地基,占用大量土地,还易对环境造成污染^[9-10],不符合可持续发展战略要求,因此,如何科学合理地处理黄河流域的河库疏浚淤泥是一个亟待解决的重要课题。

河库淤泥的资源化利用具有重要现实意义^[11],把淤泥研制成土工填方材料、建筑材料等^[12],既可

基金项目:国家自然科学基金(51708216,51809109);河南省黄河流域生态环境保护与修复重点实验室开放基金 (LYBEPR202104);黄河水利科学研究院基本科研业务费专项 (HKY-JBYW-2020-20)

作者简介:祝珺(1983—),男,高级工程师,硕士,主要从事水利工程研究。E-mail:70621522@qq.com

通信作者:李长明(1985—),男,副教授,博士,主要从事水工材料研究。E-mail:lichangming@ncwu.edu.cn

解决疏浚淤泥的存放问题,避免对环境的再次污染,同时还可产生经济效益^[10]。河库淤泥是一种性质比较复杂的软土,形成条件和所处环境不同,其成分性质存在较大差异^[11-12]。国内很多专家学者对疏浚污泥固化处理进行了研究,王东星等^[13]研究表明淤泥的水稳性能可以通过掺加高活性 MgO 进行改善。焦健^[14]探讨了水泥掺量和初始含水率对淤泥固化土强度特性的影响,发现随水泥掺量增大,水泥淤泥固化土无侧限抗压强度逐渐增大,不受初始含水率的影响。朱伟等^[15-16]通过现场抗压试验研究不同水泥掺量和养护龄期对固化淤泥无侧限抗压强度的影响,确认了水泥作固化剂的合理性,水泥固化淤泥能够满足一般性土工填方材料要求,而且还可以作为填充物材料用于填海工程。赵笛等^[17]证明了淤泥有机质成分中影响固化效果的主要成分是富里酸。程福周等^[18]研究了水泥和水玻璃对武汉东湖淤泥的固化作用,结果表明掺入水泥和水玻璃后,固化淤泥试块的无侧限抗压强度有所提升。夏艳波等^[19]认为水泥、石灰、细砂土以及生物酶均可降低淤泥质土的含水率、液限及塑性指数,并都能提升固化淤泥的无侧限抗压强度,而其中水泥与生物酶对淤泥的无侧限抗压强度增强最为明显。

目前,对于如何更高效、经济地提高淤泥固化土的强度,让其成为可靠的土工填方材料与建筑材料,依然是淤泥处理与资源化利用研究的热点。然而,国内外对于淤泥固化剂的研究,大多都集中在有机化合物类固化剂和无机化合物类固化剂。现阶段对水泥固化剂的应用最为普及,而石灰固化剂和硅粉固化剂的效果并未达到理想状态,且容易受到使用环境、原料成分等不确定因素的影响,尚处于初始研究阶段^[20-22]。

本文通过配制一种复合改性剂,探讨改性剂掺量、模数等对黄河流域河库淤泥的固化增强改性效果的影响,分析改性淤泥材料强度发展规律与反应产物类型,探明复配的改性剂对淤泥的固化增强机理,旨在为黄河流域河库淤泥的绿色资源化利用提供参考。

1 试验设计

1.1 试验材料

试验用淤泥取自黄河郑州段河床,含水率为 71.20%,密度为 2.59 g/cm³,有机质质量分数为 5.10%,液限为 63.60%,塑限为 26.40%,液性指数为 1.14,塑性指数为 37.20。淤泥烘干前后形貌见图 1。试验采用的硅酸钠为河北力天化工建材有限公司生产,其原始模数为 3.25,20℃下密度为 1.38 g/cm³,氢氧化钠为天津科密欧公司生产的片状试剂。

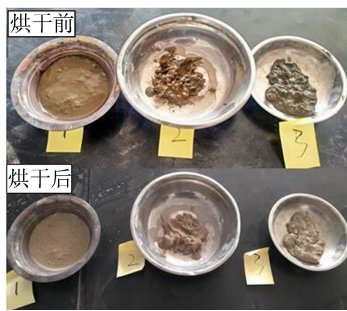


图 1 淤泥烘干前后形貌

1.1.1 淤泥颗粒组成

将烘干后的淤泥(以下简称淤泥)块体进行破碎处理,取部分淤泥分别经 600℃ 和 700℃ 高温煅烧处理 1 h。使用 Malvern Zeta Sizer Nano Zs90 分子/粒度分析仪测试淤泥和煅烧淤泥的粒径分布,结果如图 2 所示。

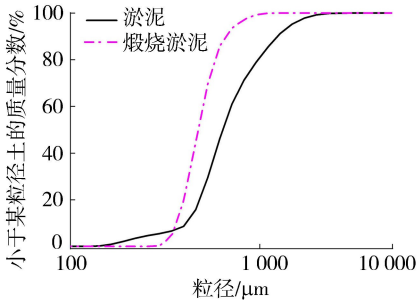


图 2 淤泥的颗粒级配曲线

1.1.2 淤泥矿物与化学组成

使用美国布鲁克公司生产的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪(XRD),对淤泥及煅烧淤泥的矿物成分进行分析(扫描范围从 5°到 70°(2θ),步长为 0.02°)。使用德国布鲁克(German Bruker)公司生产的型号为 SRS 3400,发射靶为 Cu Kα 的 X 射线荧光发射谱分析仪(XRF),对淤泥的氧化物成分进行了分析,发现淤泥中 SiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、TiO₂的质量分数分别为 64.2%、13.3%、2.1%、4.1%、2.6%、1.3%、0.9%,其他氧化物占 9.8%。淤泥及煅烧淤泥形貌如图 3 所示,淤泥及煅烧淤泥的 XRD 图谱见图 4。由图 3 可以看出,淤泥经高温煅烧处理后,颜色由浅灰绿色变为浅黄色,这



(a) 煅烧淤泥 (b) 烘干淤泥

图 3 烘干淤泥及煅烧淤泥形貌

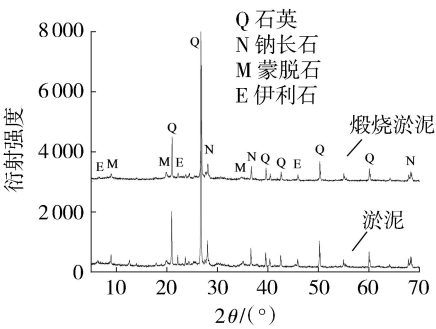


图4 淤泥及煅烧淤泥 XRD 图谱

主要是因为淤泥中 Fe 元素由低价态(Fe^{2+})被氧化成高价态(Fe^{3+})。

1.2 试件制作与测试

试件配比设计见表 1,将备好的淤泥倒入净浆搅拌机,然后将改性剂溶液倒入搅拌 10 min,再将拌好的混合料移入 30 mm×30 mm×30 mm 的钢模,浇筑完成后将试模放在烘箱内(80℃)养护 24 h 后拆模。拆模后的试块放在实验室台面上继续养护(养护温度为 $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$)至预定龄期后进行力学强度测试、矿物成分分析、红外光谱和电子扫描显微镜(SEM)分析等测试,试件形貌见图 5。使用美国 Thermo Scientific Nicolet is5 型号的傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,扫描范围: $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)分析淤泥固化改性前后的分子结构,使用日本电子株式会社

表 1 淤泥试块混合料配制方案

试件编号	淤泥份数	硅酸钠份数	硅酸钠模数	水份数	液固比	测试龄期/d
Y1-1	100	15	2.5	25	0.4	7,14,28,90
Y1-2	100	15	2.0	25	0.4	28
Y1-3	100	15	1.5	25	0.4	7,14,28,90
Y2-1	100	15	2.5	25	0.4	28
Y2-2	100	15	2.0	25	0.4	28
Y2-3	100	15	1.5	25	0.4	7,14,28,90
Y3-1	100	15	2.5	25	0.4	28
Y3-2	100	15	2.0	25	0.4	28
Y3-3	100	15	1.5	25	0.4	7,14,28,90
Y1-4	100	5	1.5	35	0.4	7,14,28,90
Y1-5	100	10	1.5	30	0.4	28
Y1-6	100	20	1.5	20	0.4	7,14,28,90
Y2-4	100	5	1.5	35	0.4	28
Y2-5	100	10	1.5	30	0.4	28
Y2-6	100	20	1.5	20	0.4	28

注:Y1 为淤泥;Y2 为 600℃ 煅烧淤泥;Y3 为 700℃ 煅烧淤泥。

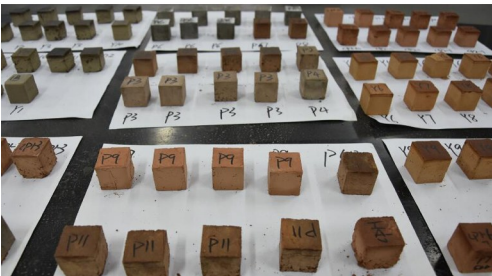


图5 淤泥试件形貌

生产的 JSM-6460LV 型 SEM 观察样品形貌(加速电压 20 kV)。

2 结果与分析

2.1 力学强度

由图 6 可知,不同类型淤泥改性试件的强度变化相似,经 80℃ 高温预养护 24 h 后,试件强度迅速增长,但随着养护龄期的增长,强度增长的幅度不大,7 d 养护龄期的试件强度与 90 d 的相差不大,7 d 养护龄期试件的强度已达到最大强度(90 d)的 80% 以上。这是因为 80℃ 高温预养护 24 h 可以加速淤泥中活性矿物与碱性固化改性剂之间的反应,产生大量胶凝物质,从而促使试件强度迅速增长。高温预养护后试件放在室温条件下自然养护,试件内活性矿物与固化改性剂之间的反应进行较慢,对强度的发展贡献不大,试件强度缓慢增长,在 90 d 龄期时达到最大值 7.13 MPa。

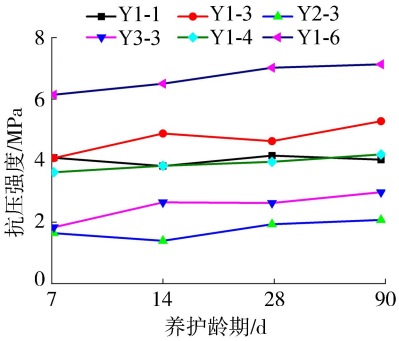


图6 淤泥改性试件的抗压强度与养护龄期关系

由图 7 可见,改性剂模数 M 对试件抗压强度影响较大。除 Y2 系列试件,其余 2 种淤泥试件抗压强度均随改性剂模数的减小而增大,改性剂模数从 2.5 降低到 1.5 时,Y1 和 Y3 试件的抗压强度分别从 4.16 MPa、1.93 MPa 增长到了 4.63 MPa 和 3.0 MPa。对 Y2 试件,改性剂模数从 2.5 减小到 2.0 和 1.5 时,其抗压强度从 2.57 MPa 增长到 3.27 MPa,后又下降到 1.93 MPa,引起强度下降的原因是由试件成型时未填筑密实,带有孔洞引起。淤泥试件(Y1)的抗压强度均高于煅烧淤泥试件(Y2 和 Y3)。在本文选取

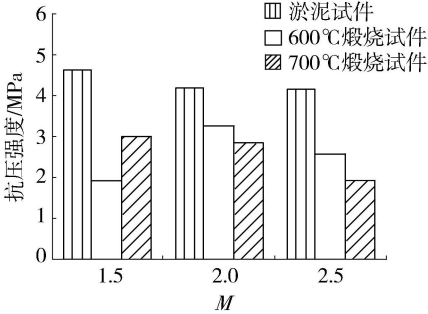


图7 改性剂模数与 28 d 养护龄期试件抗压强度关系

的煅烧模式下(600℃和700℃),对淤泥进行煅烧处理并未提高淤泥的矿物活性从而提升淤泥试块的强度,这说明淤泥的煅烧需在适宜的煅烧温度范围内,才能提高淤泥的矿物活性。

由图8可知,改性剂掺量对试件强度具有显著影响,对28d龄期试件,试件抗压强度随改性剂掺量增加而增长明显。这是因为,随着改性剂掺量增加,影响反应环境碱性的OH⁻浓度逐渐增大,水化反应的程度也越高,反应产物则愈多,因此,无论是淤泥试件(Y1)还是煅烧淤泥试件(Y2),其抗压强度均呈现随改性剂掺量增加而增长的变化趋势,并在改性剂用量为20%时达到最大(7.02 MPa)。

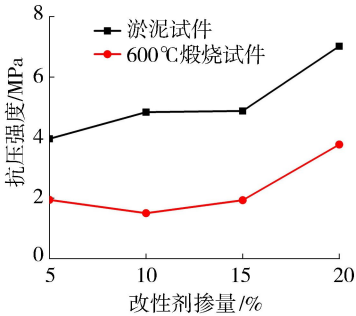


图8 改性剂掺量与28d养护龄期试件抗压强度关系

2.2 XRD 结果

由图9和图10可知,同类型淤泥改性试件的XRD结果差别不大。淤泥的矿物组成主要有两类:一类是很难参与反应的晶相矿物,主要是石英和钠长石;二是黏土类矿物,主要是伊利石和蒙脱石,能够与

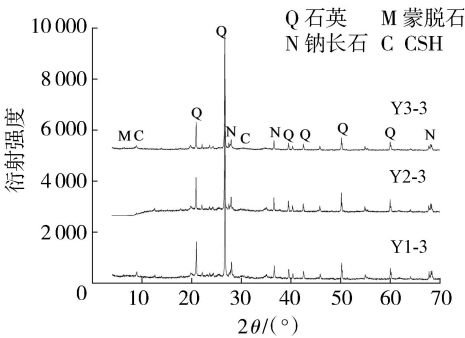


图9 不同类型淤泥改性试件 XRD 图谱

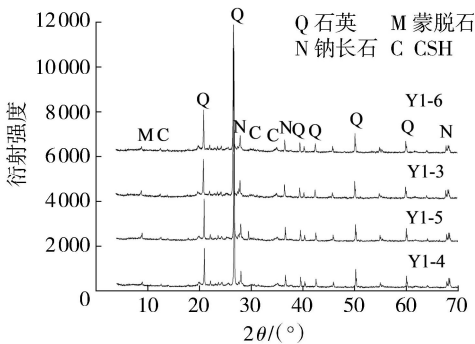


图10 不同改性剂掺量淤泥改性试件 XRD 图谱

固化改性剂反应产生提供强度的胶凝物质的主要为黏土类矿物。改性试件的主要物相组成为石英、钠长石、蒙脱石和地聚物凝胶类物质(C-S-H)。对淤泥改性试件来说,在8.5°~9°(2θ)有个明显的衍射峰,这个峰是蒙脱石(Ca_{0.2}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·4H₂O)的衍射峰,而试件中矿物石英(SiO₂)的衍射峰主峰在26.6°(2θ)附近,在27.9°和28°(2θ)的尖锐衍射峰,主要是钠长石(NaAlSi₃O₈)的衍射峰。

高温处理对淤泥中的晶相矿物的影响不大,石英和钠长石的衍射峰位置及强度基本没有变化。黏土矿物经高温后变化较大,高温处理后蒙脱石和伊利石的衍射峰基本消失,黏土矿物结构遭到了破坏,而这一破坏将有助于黏土矿物更好地与固化改性剂进行反应,产生凝胶物质。

2.3 FTIR 结果

由图11和图12可知,改性试件的吸收峰位置主要在470 cm⁻¹、694 cm⁻¹、778 cm⁻¹、1 032 cm⁻¹、1 630 cm⁻¹、3 440 cm⁻¹和3 620 cm⁻¹。位于3 620 cm⁻¹、3 440 cm⁻¹和1 630 cm⁻¹处的吸收峰分别对应的是自由水分子(或者是黏土矿物硅氧四面体表面与水分子之间由氢键或氢氧键组成的弱连接),水-水分子之间的氢键连接和水原子的弯曲振动。在470 cm⁻¹处的强吸收峰是Si-O-Si的弯曲振动,在1 032 cm⁻¹处的吸收峰是SiO₂中Si-O的不对称弯曲振动。而778 cm⁻¹、694 cm⁻¹和580 cm⁻¹处的吸收峰属于Al-Al-OH,Al-Mg-OH的弯曲振动。改性试件,在3 620 cm⁻¹处的吸收峰变得尖锐,而且吸收峰的强度有所增强。

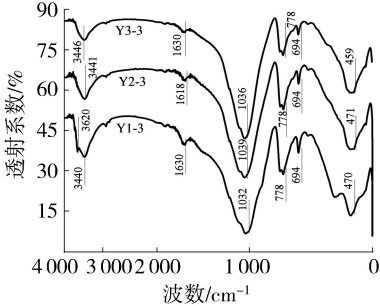


图11 不同类型淤泥改性试件 FTIR 图谱

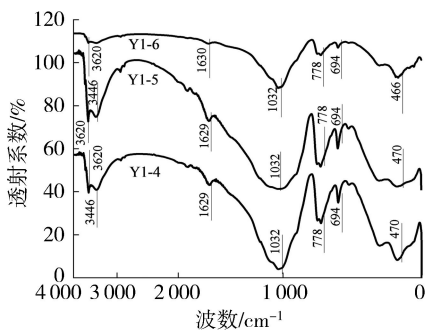


图12 不同改性剂掺量淤泥改性试件 FTIR 图谱

1 630 cm^{-1} 和 3 420 cm^{-1} 处吸收峰的变化说明黏土矿物层间自由水(或者是黏土矿物硅氧四面体表面由氢键或氢氧键连接的水分子)的减少或消失,3 620 cm^{-1} 处的吸收峰峰强的增强,说明有包裹在凝胶产物(地聚物凝胶)的结构水的形成。

2.4 SEM 结果

使用 SEM 观察淤泥改性后的微观结构及水化产物的形貌,淤泥改性试件不同观测尺寸的 SEM 结果见图 13 ~ 15。淤泥改性试件的微观形貌主要呈现片状,絮状物结构,结构酥松,孔隙较大。煅烧淤泥改性试件中颗粒状物体增多,说明煅烧处理后,淤泥中的黏土矿物被烧结,丧失部分活性,这也是煅烧淤泥试件相较未煅烧淤泥试件强度下降的原因之一。

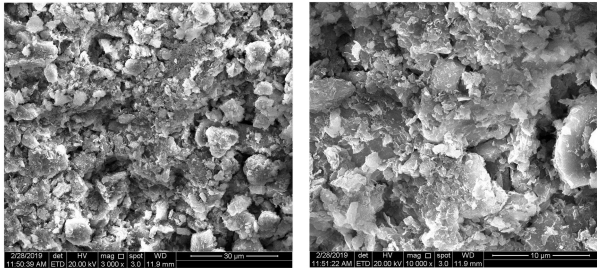


图 13 淤泥试件 SEM 图

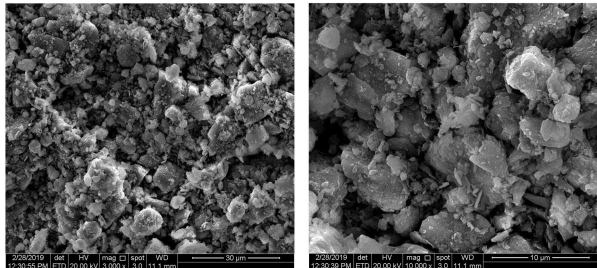


图 14 600℃煅烧淤泥试件 SEM 图

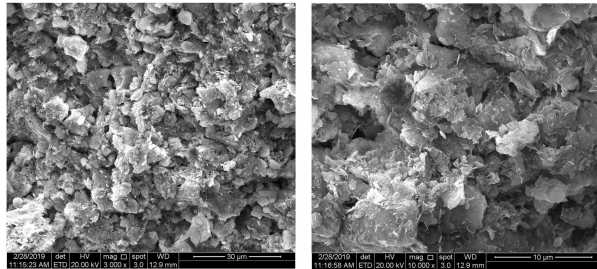


图 15 700℃煅烧淤泥试件 SEM 图

改性剂掺量对淤泥的微观结构有较大影响,对掺改性剂较多的淤泥改性试件,从其 SEM 图可以看到有板状块状生成物,这些生成物中有大量致密均质的凝胶和块状结晶产物。这些凝胶类及块状晶状物质与未反应的颗粒混合在一起组成致密的均质基质,使材料结构密实紧凑,强度较高,这是改性剂掺量

越多,凝胶类反应产物越多,而试件强度越高的原因。

3 结 论

a. 强度测试结果表明,改性试件的最大抗压强度为 7.13 MPa,其中养护龄期与改性剂掺量对改性试块的力学性质影响最为显著;淤泥改性试块的抗压强度随龄期的增长而提高。改性剂掺量对改性试块的力学性质影响明显,改性剂掺量越高,试件抗压强度越高。改性剂模数对改性淤泥的力学性质也有影响,最佳掺量随改性剂模数降低而减小。

b. XRD 结果表明,高温处理淤泥后其中的黏土矿物相较于晶相矿物变化较大,高温处理后蒙脱石和伊利石的衍射峰基本消失,黏土矿物结构遭到了破坏,进而更好地与固化改性剂进行反应,产生凝胶物质。

c. FTIR 结果表明,黏土矿物层间自由水(或者是黏土矿物硅氧四面体表面由氢键或氢氧键连接的水分子)的减少,而结构水增加,说明淤泥材料经过改性后有胶凝产物出现,使得改性后试块强度提高。

d. SEM 结果表明,淤泥原料改性试件的微观形貌主要呈现片状,絮状物结构,结构酥松,孔隙较大。煅烧处理后,淤泥中的黏土矿物被烧结,丧失部分活性使得改性后强度有所下降。而掺入改性剂之后,生成大量致密均质的凝胶和块状结晶产物,与未反应的颗粒混合在一起组成致密的均质基质,使材料结构密实紧凑,强度较高,改性剂掺量越多,凝胶类反应产物越多,因而试件强度越高。

参考文献:

[1] 张金良. 黄河流域河湖生态环境复苏研究[J]. 水资源保护, 2022, 38 (1): 141-146. (ZHANG Jinliang. Eco-environment recovery of rivers and lakes in the Yellow River Basin [J]. Water Resources Protection, 2022, 38 (1): 141-146. (in Chinese))

[2] 史燕南, 占川, 张超杰, 等. 污染淤泥固化稳定化处理及种植性能试验[J]. 水利水电科技进展, 2021, 41 (2): 89-94. (SHI Yannan, ZHAN Chuan, ZHANG Chaojie, et al. Experiments on stabilizing treatment of polluted silt solidification and planting performance [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41 (2): 89-94. (in Chinese))

[3] 杨洋, 陈人瑗, 邱珍锋, 等. 基于真空联合水平电渗法的水力冲挖淤泥脱水量计算方法[J]. 水利水电科技进展, 2021, 41 (3): 34-40. (YANG Yang, CHEN Renyuan, QIU Zhenfeng, et al. Dehydration quantity calculation method of hydraulic dredged silt based on joint vacuum and horizontal electroosmosis method [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources, 2021, 41