

DOI: 10.11779/CJGE20230215

碱激发矿粉胶凝材料固化高含盐量浓缩液污泥试验研究

冯德奎, 王 杰, 王羽心, 陈志城, 梁仕华*

(广东工业大学土木与交通工程学院, 广东 广州 510006)

摘 要: 采用浸没式燃烧工艺处理生活垃圾填埋场渗滤液产生的浓缩液污泥副产物具有高易溶盐含量的特征。分别采用硫铝酸盐水泥和碱激发矿粉胶凝材料固化浓缩液污泥, 对固化试样进行一系列无侧限抗压强度 (UCS) 试验、水稳定性试验和微观观测试验, 分析硫铝酸盐水泥和碱激发矿粉胶凝材料对浓缩液污泥的固化效果和固化机理。研究结果表明: 40%水泥掺量的固化试样的 28 d 无侧限抗压强度为 1.95 MPa, 浸水 28 d 后降低至零。30%矿粉掺量的固化试样的 28 d 无侧限抗压强度为 14.8 MPa, 浸水 28 d 后, 仍达 3.6 MPa, 远大于垃圾填埋场的填埋强度要求。碱激发矿粉反应生成的三维网状胶凝材料和钙矾石晶体可对浓缩液污泥颗粒实现有效的包裹和胶结, 是碱激发矿粉胶凝材料固化浓缩液污泥的微观固化机制。

关键词: 浓缩液污泥; 硫铝酸盐水泥; 碱激发矿粉; 水稳定性; 固化机理

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)09-1860-10

作者简介: 冯德奎(1985—), 男, 讲师, 主要从事岩土工程方面的教学和科研工作。E-mail: wolfluan@126.com。

Experimental study on strength and water stability of concentrated solution sludge solidified with alkali-activated GGBS geopolymer

FENG Deluan, WANG Jie, WANG Yuxin, CHEN Zhicheng, LIANG Shihua

(School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The concentrated solution sludge (CSS) produced by submerged combustion process on leachate has the characteristic of high soluble salt content. The sulfoaluminate cement (SAC) and alkali-activated GGBS geopolymer are used to solidify the CSS, respectively. A series of unconfined compressive strength (UCS) tests, water stability tests and microscopic observation tests are carried out on the solidified samples to investigate the curing effects and curing mechanisms of the SAC and alkali-activated GGBS geopolymer on the CSS. The results show that the UCS of the solidified sample with the SAC of 40% is 1.95 MPa at 28 d-curing age, and decreases to zero after 28 d-water immersion. The UCS of the solidified sample with the GGBS of 30% is 14.8 MPa at 28 d-curing age, and remains 3.6 MPa after 28 d-water immersion, which is much higher than the strength requirement of landfills. The three-dimensional geopolymeric gels and ettringite crystals produced by the GGBS geopolymerization are capable of effectively encapsulating and cementing the CSS particles, which is the curing mechanism of the alkali-activated GGBS-solidified CSS.

Key words: concentrated solution sludge; sulfoaluminate cement; alkali-activated GGBS; water stability; curing mechanism

0 引 言

随着城市化进程的加快和人口密度的增加, 中国城市生活垃圾产量逐年攀升, 2021 年中国生活垃圾清运量高达 3.17 亿吨, 与 2010 年的 1.58 亿吨相比, 增加了 100.6%, 其中 50%的生活垃圾是通过填埋的方式进行处理。填埋处理具有投资少、吸纳量大和易于管理的特点^[1]。中国目前在役生活垃圾填埋场 1665 座, 堆积如山的生活垃圾在填埋过程中, 将产生大量污染性极高、成分极复杂的渗滤液, 其污染物浓度甚至是普通城市污水的 100 倍以上, 采用常规生化处理不能

使其达到相关规范要求的排放标准^[2], 需要结合反渗透膜处理工艺来拦截渗滤液中的有害物质以降低其毒性和污染性。但是, 经过反渗透膜处理后的渗滤液将形成含盐量非常高的浓缩液。浓缩液的主流处理方法为浸没式燃烧法, 其主要工艺流程如图 1 所示。

采用浸没式燃烧工艺处理的浓缩液将形成含盐量非常高的浓缩液污泥。浓缩液污泥因其高含盐量的特点而在物理力学性质和固化/稳定化处理上与常规的

收稿日期: 2023-03-13

*通信作者 (E-mail: lingshihuagdut@126.com)

渗滤液污泥和市政污泥有本质区别。目前对浓缩液污泥的处置手段主要是固化填埋，国内填埋场对填埋污泥物理力学性能的要求主要为：脱水污泥的含水率 $<60\%$ ，UCS ≥ 50 kPa，且浸出毒性小于规范限值^[3-4]。然而，天然状态下的浓缩液污泥处于流塑状态而强度极低，甚至不能维持自稳，同时，其自身含有较多的重金属元素，因而未经处理的浓缩液污泥无法达到填埋标准，需要对其进行有效的预处理后才能进行填埋。其中，固化/稳定化处理技术因其具有成本低、工艺简单和便于操作等优点而广泛应用^[5]。但是，水泥基污泥固化体存在耐久性差的问题^[6]。同时，大体量水泥的应用将产生大量的 CO_2 ，对环境产生较大的负面影响。已有研究表明，矿粉的碳排放量显著小于水泥，而且矿粉作为工业废渣，其生产过程几乎不需要额外从自然界中摄取不可再生资源，且其价格较低，为普通硅酸盐水泥的 $60\%\sim 80\%$ ^[7]。此外，矿粉具有丰富的硅铝酸盐矿物和氧化钙而具有良好的活性^[8]。虽然，矿粉的能耗、环保、活性和成本指标均较具优势，但是，矿粉本身的水化速度较慢^[9]，需要配合其它化学激发的方法来加速其水化过程^[10]。

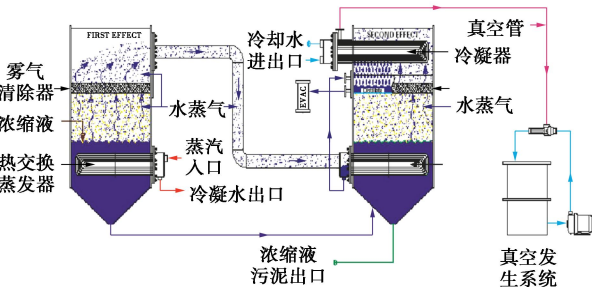


图 1 浓缩液污泥形成过程及浸没式燃烧工艺程序图
Fig. 1 Formation of CSS

近年来，低碳环保的碱激发胶凝材料是建筑材料和岩土工程领域的研究热点^[11]。碱激发胶凝材料具有抗压强度高、结硬时间短、抗腐蚀性强和碳排放量低的优点^[12]。其中，矿粉的活性 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 含

量较高，其碱激发效果最为显著^[13]。目前，碱激发矿粉胶凝材料已广泛应用于各类土体的固化/稳定化中，并取得良好的固化效果^[7]。虽然碱激发矿粉胶凝材料可有效地固化/稳定化软土和污泥，但其固化试样的后期强度偏低，水稳定性较差^[14]，同时，浓缩液污泥的有机质含量较低且含盐量非常高，采用碱激发矿粉胶凝材料固化浓缩液污泥仍然存在一些尚待解决的问题。例如，浓缩液污泥的可溶盐含量非常高，碱激发矿粉胶凝材料对高可溶盐含量介质的固化效果和固化机制仍未清楚；同时，碱激发矿粉胶凝材料固化高可溶盐含量浓缩液污泥的水稳定性需要深入分析和探索。为此，本文分别制备不同水泥掺量和矿粉掺量的水泥固化试样和碱激发矿粉胶凝材料固化试样，进行一系列的无侧限抗压强度试验和浸泡试验，分析水泥掺量和矿粉掺量对固化试样无侧限抗压强度和水稳定性的影响规律，分别评估水泥和碱激发矿粉胶凝材料的固化效果，同时，探索碱激发矿粉胶凝材料对浓缩液污泥的固化机制。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

(1) 浓缩液污泥（concentrated solution sludge, CSS）

浓缩液污泥取自广州市白云区某大型生活垃圾填埋场，其基本物理性质如表 1 和图 2 所示，其中，CSS 的易溶盐含量采用质量法进行测定^[15]。

表 1 浓缩液污泥基本物理性质

Table 1 Basic physical properties of CSS						
土工含水率	颗粒相对密度	pH 值	天然密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	塑限/%	液限/%	有机质含量/%
26.76	2.31	9.31	1.88	9.62	19.18	5.87

由表 1 和图 2 可知，CSS 的颗粒粒径非常小，微观上呈粒状，堆积密集，相对密度及天然密度较高，有机质含量较低，易溶盐含量非常高，达 39.84% ，天然含水率高于液限，呈流塑状态。

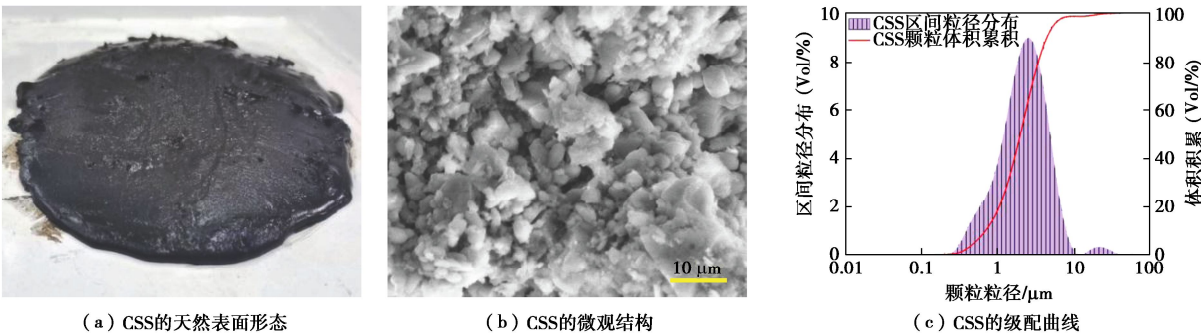


图 2 CSS 的表面形态、微观结构和级配曲线

Fig. 2 Surface morphology, microstructure and gradation curve of CSS

浓缩液污泥的矿物成分和化学成分分别由 X 射线衍射仪和 X 射线荧光光谱仪测定,其测试结果分别如图 3 和表 2 所示。

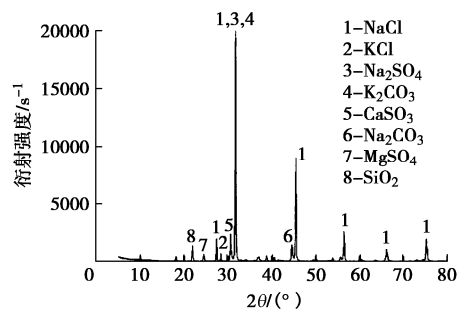


图 3 浓缩液污泥的矿物成分

Fig. 3 Mineral compositions of CSS

由图 3 和表 2 可知,浓缩液污泥中的易溶盐(NaCl、KCl 和 Na₂SO₄)含量较高,当其暴露在水中时,易溶盐颗粒将发生持续溶解而诱发固化试样的结构渐进劣化。因此,如何避免固化浓缩液污泥的水稳定性是其固化/稳定化的关键问题。为此,本文采用浸泡试验评价固化试样的水稳定性^[6]。

CSS 的重金属含量如表 3 所示。由表 3 可以看出,CSS 的重金属含量均低于填埋场的控制标准^[3],因而其水泥/碱激发矿粉固化试样可满足填埋场的浸出毒性要求。

表 2 浓缩液污泥的元素组成

Table 2 Elemental compositions of CSS (单位: %)

成分	Na ₂ O	Cl	K ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
含量	35.08	28.14	17.05	14.14	2.44	2.07	0.40	0.13	0.07	0.48

表 3 浓缩液污泥的重金属含量

Table 3 Heavy metal content of CSS (单位: mg/kg)

重金属	Ag	Ba	Be	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
含量	—	18	—	—	4	—	18	—	—

(2) 水泥和矿粉

本文所用水泥为 R.SAC42.5 硫铝酸盐水泥,所用碱激发胶凝材料的前驱体为 S95 级矿粉。其中,矿粉颗粒粒径较小,形貌为棱角分明的片状和块状。

表 4 给出了硫铝酸盐水泥和矿粉的元素组成;由表 4 可以看出,矿粉含有较丰富的钙(Ca)、硅(Si)和铝(Al)元素,因而具有良好的碱激发潜能。

表 4 水泥和矿粉的元素组成

Table 4 Elemental compositions of cement and GGBS (单位: %)

种类	CaO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	其他
矿粉	37.55	36.49	2.38	18.00	0.28	9.74	—	0.54	0.42	—	1.23
硫铝酸盐水泥	47.07	10.07	11.54	24.37	2.70	1.13	0.09	0.49	0.99	0.25	1.30

(3) 碱激发溶液

氢氧化钠溶液浓度和硅酸钠溶液模数对矿粉的活化效应有较大影响^[16],已有研究表明,碱液比(Na₂SiO₃溶液与 NaOH 溶液的质量比)为 1:1,液固比(碱液与前驱体的质量比)为 0.5 以及浓度为 8 mol/L 的 NaOH 溶液可获得优良的碱激发胶凝效果^[17]。此外,许福等^[18]在研究碱激发矿粉固化盾构渣土的研究中指出,当 NaOH 浓度为 8 mol/L、碱液比在 1.5 附近以及液固比在 0.85 附近可获得较好的碱激发效果,同时,已有研究指出,当液固比过大时会导致激发下降,且液固比的增加导致碱液用量和固化成本增加。为此,本文选取模数为 2.3 的 Na₂SiO₃ 溶液加入浓度为 8 mol/L 的相同质量的 NaOH 溶液(由 NaOH 分析纯溶解于去离子水制成)制备成碱激发溶液,同时,选取 0.5 的液固比。值得指出的是,针对不同 NaOH 浓度、碱液比和液固比对碱激发矿粉固化浓缩液污泥固化效果的影响,需要在后续工作中作更进一步的探索和分析。

1.2 试验方案

为探索水泥和碱激发矿粉胶凝材料对浓缩液污泥的固化效果,制备不同水泥掺量和矿粉掺量的固化试样,进行一系列无侧限抗压强度试验和水稳定性试验。其中,水泥掺量设定为 10%, 20%, 30%, 40% (水泥掺量为水泥干粉与 CSS 的质量比),水灰比 0.3; 矿粉掺量设定为 10%, 20%, 30%, 40% (矿粉掺量为矿粉与 CSS 的质量比),液固比为 0.5,碱激发溶液为模数 2.3 的 Na₂SiO₃ 溶液与浓度 8 mol/L 的 NaOH 溶液按 1:1 的质量比配制而成。具体的试验方案如表 5 所示。此处,有必要指出,碱激发溶液与矿粉反应所产生的温度变化对试验结果产生一定的影响^[7],后续应做进一步的分析。

表 5 试验方案

Table 5 Test protocols

试验类型	试验组别	水泥掺量/%	矿粉掺量/%	龄期/d	浸泡时间/d	试样数量
无侧限抗压强度试验	C-CSS	10, 20, 30, 40	0	7, 14, 28	—	36
	A-CSS	0	10, 20, 30, 40	3, 7, 14, 28	—	48
水稳定性试验	C-CSS ^{WI}	10, 20, 30, 40	0	28	3, 7, 14, 28	48
	A-CSS ^{WI}	0	10, 20, 30, 40	28	3, 7, 14, 28	48

1.3 试样制备

按照试验方案设定的水泥掺量和矿粉掺量称取相应质量的水泥和矿粉,根据设定的水泥水灰比和前驱体液固比称取相应质量的水和碱液,将矿粉/水泥、碱

液/水以及浓缩液污泥分别置于小型搅拌机中, 先以 62 ± 5 r/min 的转速搅拌 2 min, 再以 126 ± 10 r/min 的转速搅拌 2 min 以形成均匀的混合浆体, 将混合浆体分 3 层装入圆柱形 PVC 模具中 (直径 39.1 mm, 高度 80 mm^[6, 15]), 每装一层在振实台上振动 2 min, 以消除残留在混合浆体中的气体, 装样完毕后在标准养护室中 (温度 20℃、湿度为 98%) 养护 24 h 脱模, 继续养护至设计龄期。每组试样设置 3 个平行试样, 试验结果取 3 个平行试样的平均值。

1.4 试验方法

(1) 无侧限抗压强度试验

采用全自动压力试验机对水泥/碱激发矿粉胶凝材料固化试样的 UCS 进行测试, 其中加载速率为 0.8 mm/min。

(2) 水稳定性试验

将养护 28 d 的固化试样从养护箱中取出, 将其放置于室内避光的塑料箱中, 加入自来水使之漫过试样顶部, 试验过程中当水面接近于试样顶部时应及时补充浸水; 当试样达到设定的浸泡天数时, 取出试样, 擦干试样表面的水分, 测试其无侧限抗压强度^[19-20]。

(3) 微观测试

将达到设计龄期, 做完 UCS 的固化试样用无水乙醇淬冷后, 放置在 65℃烘箱烘干 24 h, 然后破碎, 制成微观测试试样备用。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样进行矿物成分分析; 采用傅里叶变换显微红外光谱仪 (FTIR) 对试样进行物相转换分析; 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对试样进行微观结构测试。

2 试验结果与讨论

2.1 无侧限抗压强度

(1) 水泥掺量对固化试样无侧限抗压强度的影响
C-CSS 固化试样的无侧限抗压强度随水泥掺量的变化规律如图 4 所示。

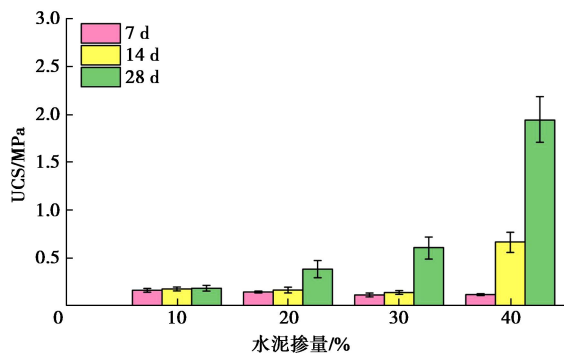
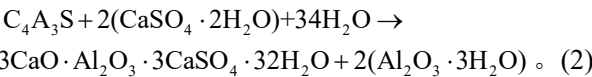
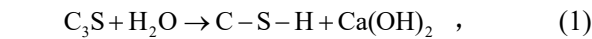


图 4 C-CSS 固化试样无侧限抗压强度与水泥掺量的关系
Fig. 4 Relationship between unconfined compressive strength and cement content of C-CSS-solidified samples

由图 4 可知, 对于较早龄期 (7 d), 水泥掺量对固化试样无侧限抗压强度的影响较小, 当水泥掺量达到 40%时, 其无侧限抗压强度仅为 0.12 MPa; 对于中等龄期 (14 d), 当水泥掺量小于 30%时, 固化试样的无侧限抗压强度随水泥掺量的增加基本保持不变, 当水泥掺量 $\geq 30\%$ 时, 固化试样的无侧限抗压强度随水泥掺量的增加而增加, 水泥掺量达到 40%时, 固化试样的无侧限抗压强度为 0.65 MPa; 对于较长龄期 (28 d), 固化试样的无侧限抗压强度随水泥掺量的增加迅速增加, 当水泥掺量为 40%时, 固化试样的无侧限抗压强度达到 1.95 MPa。固化试样不同龄期的无侧限抗压强度随水泥掺量变化规律的物理机制可解释为: 硫铝酸盐水泥熟料中的石膏含量较高, 其在水化过程中将分别按照式 (1), (2) 的反应而生成水化硅酸钙 (C-S-H) 和钙矾石 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) 胶凝材料^[21], 同时, 浓缩液污泥的可溶盐含量较高, 因此, 水泥固化浓缩液污泥的无侧限抗压强度由固化试样中生成的水泥水化产物的数量以及 CSS 中可溶盐颗粒溶解的程度决定的。



虽然, 硫铝酸盐水泥具有早期强度较好的特点, 但是, 由于 CSS 存在一定数量的有机质 (5.87%), 有机质一定程度上抑制水泥的水化反应; 此外, CSS 中的可溶盐含量很高, 在水泥的早期水化反应过程中, 大量的可溶盐颗粒溶解于水中, 固化试样的骨架疏松劣化, 水泥水化产物难以形成连续胶结的骨架结构, 导致固化试样水泥掺量较高时, 其无侧限抗压强度仍然非常低, 甚至出现固化试样的 7 d UCS 随水泥掺量的增加而减小的现象。为分析其中的主要原因, 文中给出了较低水泥掺量 (10%) 和较高水泥掺量 (40%) 的固化试样在 7 d 龄期时的扫描电镜 (SEM) 照片, 如图 5 所示。

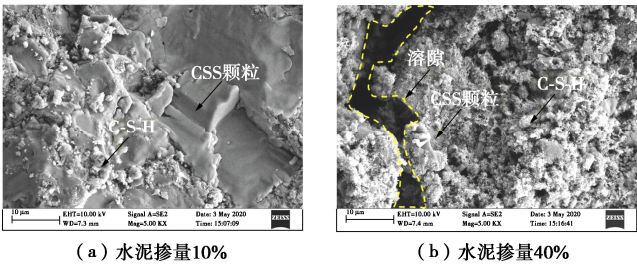


图 5 水泥固化试样 7 d 龄期的 SEM 照片
Fig. 5 SEM image of cement-solidified CSS at 7 d-curing age
由图 5 可以看出, 对于水泥掺量较高的固化试样, 其内部出现明显的张开宽度较大的溶蚀裂隙, 对于水

泥掺量较低的固化试样, 浓缩液污泥颗粒堆积较为紧密, 与其天然状态下的微观结构 (见图 2) 较为相似, 并未出现明显的颗粒溶解现象。较高水泥掺量的固化试样中的裂隙是由于高水泥掺量带来的高含水率而引致骨架中的可溶污泥颗粒渐次溶解所造成的, 正是这种 CSS 的骨架溶蚀效应, 导致了 7 d 龄期时, 较高水泥掺量 (40%) 的固化试样的 UCS (113.7 kPa) 比 10% 较低水泥掺量 (10%) 的固化试样的 UCS (162.8 kPa) 还要小。随着龄期的增加, 水泥水化反应持续进行, 固化试样中的水相应减少, 可溶盐颗粒的溶解量减少, 而持续增加的水泥水化产物可有效地包裹和胶结浓缩液污泥颗粒, 因此, 对于较长龄期, 固化试样的无侧限抗压强度随水泥掺量 (>20%) 的增加而快速增加。

(2) 矿粉掺量对固化试样 UCS 的影响

A-CSS 试样 UCS 与矿粉掺量的关系如图 6 所示。

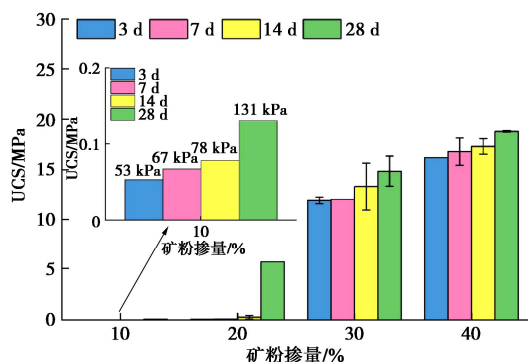
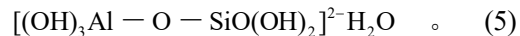
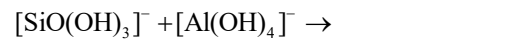
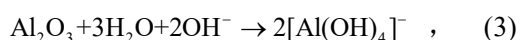


图 6 固化试样无侧限抗压强度与矿粉掺量的关系

Fig. 6 Relationship between unconfined compressive strength and mineral powder content of solidified samples

由图 6 可知, A-CSS 试样的 UCS 随矿粉掺量的增加而增加, 当矿粉掺量为 10% 时, A-CSS 试样的 28 d UCS 接近 0 MPa, 说明 10% 的矿粉无法对 CSS 进行有效的固化; 当矿粉掺量为 20% 时, A-CSS 试样的 3, 7, 14 d UCS 分别为 0.12, 0.14, 0.31 MPa, 但其 28 d UCS 达到 5.8 MPa; 当矿粉掺量为 30%, 40% 时, A-CSS 试样各设计龄期条件下的 UCS 均大于 12 MPa, 其中 30% 和 40% 矿粉掺量的 A-CSS 试样的 28 d UCS 分别达到 14.8 MPa 和 18.8 MPa。矿粉中含有大量的活性 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 , 在碱性 (富含 OH^-) 环境中按式 (3) ~ (5) 反应生成三维网状碱激发胶凝材料^[22]。



随着矿粉掺量的增加, 碱激发反应更加充分, 生

成的碱激发矿粉胶凝材料的数量和分布范围增加, A-CSS 试样的 UCS 增加。值得指出的是, 20% 矿粉掺量的 A-CSS 试样的 28 d UCS (5.80 MPa) 远大于 40% 水泥掺量的 C-CSS 试样 (1.95 MPa)。由此可知, 碱激发矿粉胶凝材料对 CSS 的固化效果远优于水泥。此外, 虽然 10% 矿粉掺量的 A-CSS 试样的无侧限抗压强度非常低, 但 3, 7, 14, 28 d UCS 分别为 53, 67, 78, 131 kPa, 均可满足填埋场的填埋强度要求 (50 kPa)。

2.2 水稳定性试验

(1) 水泥掺量对固化试样水稳定性的影响

图 7 整理了不同水泥掺量的 C-CSS^{WI} 试样的 UCS 随浸泡时间的演化规律。由图 7 可以看出, C-CSS^{WI} 试样的 UCS 均随浸泡时间的增加而减小, 其中, 水泥掺量为 10%~30% 的 C-CSS^{WI} 试样浸泡 7 d 后 UCS 即降低至零; 对于水泥掺量为 40% 的 C-CSS^{WI} 试样, 其浸泡 3, 7, 14, 28 d 后的 UCS 分别降低至 0.83, 0.59, 0.46, 0 MPa, 即当试样浸泡 28 d 后, 其强度已不满足填埋场的填埋强度要求。

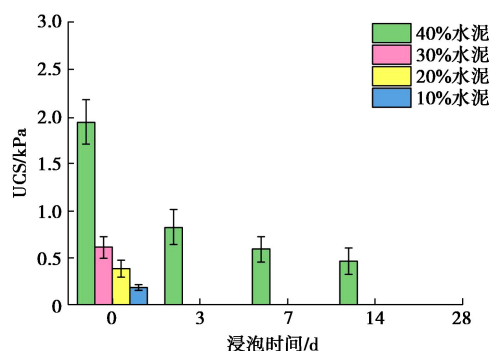


图 7 C-CSS^{WI} 试样的水稳定性试验结果

Fig. 7 Water stability test results of C-CSS^{WI} samples

C-CSS^{WI} 试样浸水后呈现显著的强度劣化的现象是由 CSS 自身的高含盐量特性决定的, 其劣化机理如图 8 所示。

由图 8 可以看出, 在浸泡初期 (7 d), C-CSS^{WI} 试样开始浸水, 水泥水化生成的二维链状胶凝材料难以完全包裹浓缩液污泥中的可溶盐颗粒, 试样骨架中的可溶盐污泥颗粒遇水迅速溶解, 导致试样内部出现大量的溶孔, 试样微观结构的整体性遭到严重破坏, 相应的无侧限抗压强度急剧降低; 在浸泡后期 (28 d), 试样内部的可溶盐污泥颗粒在浸水入渗下持续溶解而形成更大尺寸的溶蚀通道, 导致试样中的难溶 CSS 颗粒和胶结于其上的胶凝材料随之渐进掉落, 试样的骨架完全破坏, 出现浸泡 28 d 的 C-CSS^{WI} 试样的 UCS 降低至 0 的现象。

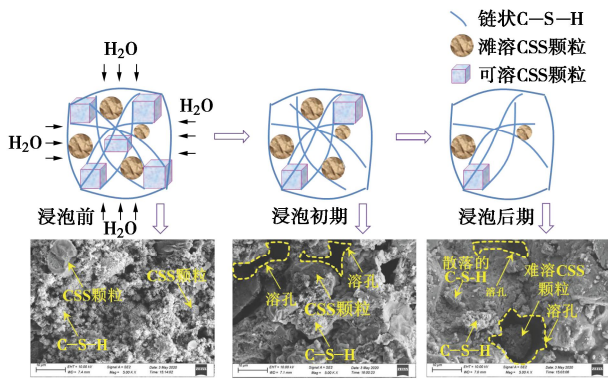


图8 水泥固化浓缩液污泥的浸泡强度劣化机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of strength deterioration mechanism of cement-solidified CSS immersed in water

(2) 矿粉掺量对固化试样水稳定性的影响

由图6可以看出,虽然10%矿粉掺量的A-CSS试样的28 d UCS大于50 kPa,但其强度偏低,在受到外界扰动时容易失稳,因此,选择20%,30%,40%矿粉掺量的A-CSS^{WI}试样进行浸泡试验以评估其水稳定性。图9整理了不同矿粉掺量的A-CSS^{WI}试样的UCS随浸泡时间的演化规律。

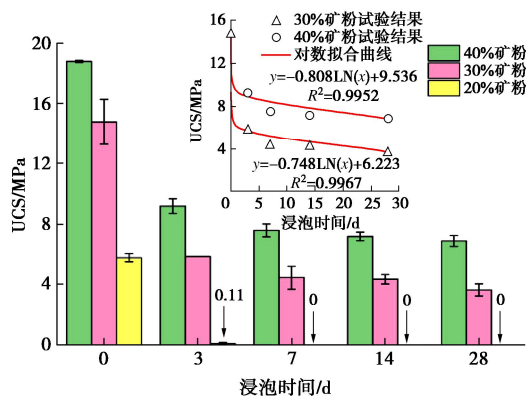
图9 A-CSS^{WI}试样的水稳定性试验结果

Fig. 9 Water stability test results of A-CSS^{WI} samples

由图9可以看出,对于矿粉掺量为20%的A-CSS^{WI}试样,其浸泡3 d后的UCS降低至0.11 MPa,仅为浸泡前的1.8%;浸泡7 d后的UCS降低至0 MPa;对于矿粉掺量为30%的A-CSS^{WI}试样,其浸泡28 d后的UCS降低至3.62 MPa,为浸泡前的24.4%;对于矿粉掺量为40%的A-CSS^{WI}试样,其浸泡28 d后的UCS降低至6.94 MPa,为浸泡前的36.1%。同时,根据图9给出的固化试样的UCS与浸泡时间的拟合曲线可知,30%和40%矿粉掺量的A-CSS^{WI}试样随浸泡时间的增加而渐趋稳定,但是,此处有必要指出,图9中的给出的拟合公式仅通过对5组试验数据进行拟合而得到,后续需要补充更长浸泡时间的试验组别,进而优化和验证拟合公式,以期得到更加客观的理论预测结果。与水泥水化胶凝材料的二维链状胶结结构不

同,碱激发矿粉胶凝材料为三维网状胶结结构,更有利于对浓缩液污泥中的可溶盐颗粒进行包裹和胶结,形成可溶盐颗粒内嵌于碱激发胶凝材料中的固化试样微观结构,如图10所示;随着碱激发反应体系中的OH⁻不断入渗覆盖于可溶盐颗粒表面的胶凝材料,并与前驱体溶解形成的Si-O键和Al-O键持续反应而让胶凝材料覆盖层更加致密,进而阻隔环境中的水分入渗,减少可溶盐颗粒的溶解,提高固化试样的水稳定性。因此,30%矿粉掺量的A-CSS^{WI}试样浸泡28 d后的UCS远大于40%水泥掺量的C-CSS^{WI}试样。由此可知,碱激发矿粉胶凝材料对CSS水稳定性的固化效果远优于硫铝酸盐水泥。

由上述分析可知,40%水泥掺量的固化试样在浸泡28 d后丧失强度而无法满足填埋场的填埋强度要求,而更高的水泥掺量对于库容、能耗和碳排放来说都是难以接受的,因此,硫铝酸盐水泥不是浓缩液污泥的理想固化剂。然而,30%矿粉掺量的固化试样的强度和水稳定性均满足填埋场的填埋强度要求,在工程应用上可作为优选的碱激发矿粉胶凝材料配比。

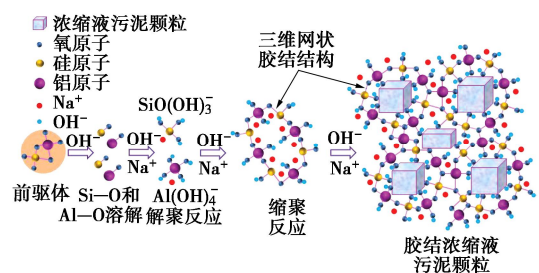


图10 碱激发矿粉固化浓缩液污泥的浸泡强度劣化机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of strength deterioration mechanism of alkali-activation GGBS-solidified CSS immersed in water

2.3 碱激发矿粉胶凝材料固化机理分析

为探索碱激发矿粉胶凝材料对浓缩液污泥的固化机理,选择S20-3、S20-28以及S30-28三个组别的试样进行微观测试,其中,S20-3表示矿粉掺量为20%,龄期为3 d;S20-28表示矿粉掺量为20%,龄期为28 d;S30-28表示矿粉掺量为30%,龄期为28 d。

(1) 矿物成分分析

3个固化试样的XRD图谱如图11所示。

由图11可知,3个固化试样的XRD图谱中,在18°~38°(2θ)之间均检出以27°~31°(2θ)为中心的包峰,此包峰为碱激发矿粉胶凝材料体系的衍射峰^[17],其中,S20-28试样的包峰的衍射峰强度和锐度明显高于S20-3试样,说明随着养护龄期的增加,矿粉在碱激发溶液中的激发和活化程度更高,生成的碱激发胶凝材料的结晶程度更高,相应的UCS更高,

与图 6 反映的 A-CSS 试样的 UCS 随养护龄期的变化规律一致; 而 S30-28 试样的包峰的衍射峰强度和锐度高于 S20-28 试样, 说明矿粉掺量的增加有利于促进碱激发的反应进程, 提高碱激发胶凝材料的胶凝效应和结晶程度, 进而获得更高的无侧限抗压强度, 与图 6 呈现的 A-CSS 试样无侧限抗压强度试验结果一致。同时, 值得指出的是, S20-28 和 S30-28 试样的 XRD 图谱中存在 Ettringite (钙矾石) 的衍射峰, 其衍射峰强度分别为 68 s^{-1} 和 75 s^{-1} , 而 S20-3 试样中未检出, 说明随着龄期的增加, A-CSS 试样在碱激发反应过程中逐渐生成钙矾石晶体, 而随着矿粉掺量的增加, A-CSS 试样中生成的钙矾石晶体结晶程度增加。针柱状的钙矾石可与碱激发矿粉胶凝材料形成空间互锁结构, 进而提高固化试样的无侧限抗压强度。

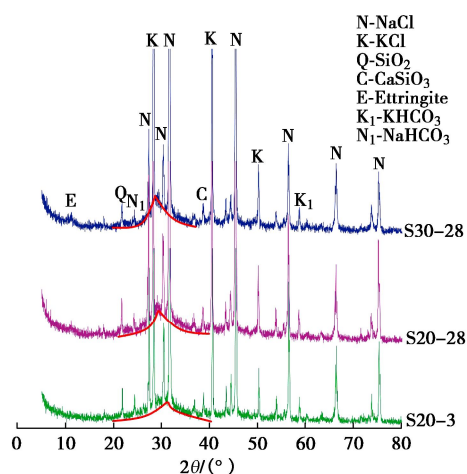


图 11 典型固化试样的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of typical cured samples

(2) 物相转换分析

3 个固化试样的 FTIR 光谱如图 12 所示。

由图 12 可知, 3 个试样的 FTIR 光谱中均存在波数在 3380 , 1400 , 985 , 615 cm^{-1} 附近的吸收峰。其中, 波数在 3380 cm^{-1} 附近的吸收峰是 H_2O 中 $\text{H}-\text{O}$ 键的伸缩振动, 说明在试验龄期内碱激发矿粉胶凝材料存在化学结合水^[17]; 波数在 1400 cm^{-1} 附近的吸收峰是 CO_3^{2-} 中 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 键的非平面弯曲振动^[23], 其中, S30-28 试样的吸收峰强度低于 S20-28 试样, 说明矿粉掺量的增加可有效地控制碱激发胶凝材料的碳化^[24]; 波数在 990 cm^{-1} 附近的吸收峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$ 键 (X 为 Si 或 Al) 的不对称拉伸振动, 此为碱激发矿粉胶凝材料中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的吸收峰, 说明固化试样内部均生成碱激发矿粉胶凝材料^[17]; Yi 等^[25]指出, 在 $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 任何吸收峰向低频方向移动 (图 12 中向右移动) 即表示前驱体中更

多的四面体铝参与到碱激发聚合反应中, 而吸收峰的锐化说明碱激发胶凝材料的结晶程度加深, 即碱激发胶凝材料的聚合程度更高, 文中 S20-3、S20-28 和 S30-28 试样的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键吸收峰波数分别为 985 , 949 , 936 cm^{-1} , 说明矿粉掺量和养护龄期的增加使碱激发胶凝材料中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的吸收峰波数减小, 同时, S20-28 试样的吸收峰的锐度大于 S20-3, 而 S30-28 试样的吸收峰的锐度大于 S20-28, 说明矿粉掺量和养护龄期的增加促进碱激发反应体系中的单体 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Al}-\text{O}$ 键转换成聚合程度更高的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键^[26], 致使碱激发胶凝材料的聚合和结晶程度增加, 相应地 A-CSS 试样的无侧限抗压强度随矿粉掺量和养护龄期的增加而增加, 与图 6 的反映的无侧限抗压强度试验结果一致。波数在 615 cm^{-1} 附近的吸收峰是矿粉中铝氧四面体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的弯曲振动, 说明 3 个固化试样中存在未参与碱激发聚合反应的矿粉, 同时, 对比 S20-3 和 S20-28 的 FTIR 光谱还可以看出, S20-3 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的吸收峰强度和锐度明显大于 S20-28, 说明 S20-3 固化试样中存在更多未参与反应的矿粉, 即随着养护龄期的增加, 碱激发聚合反应更加充分, 固化试样的无侧限抗压强度更高。

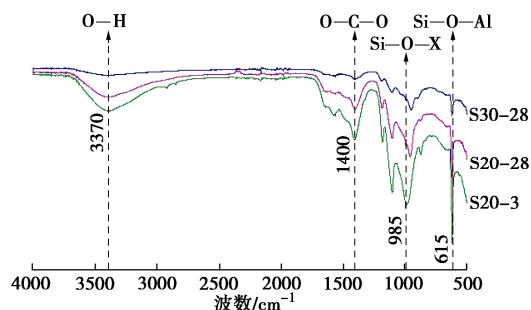


图 12 典型固化试样的 FTIR 光谱

Fig. 12 FTIR spectra of typical solidified samples

(3) 微观结构分析

3 个固化试样的 SEM 照片如图 13 所示。

由图 13 可知, S20-3 中存在大量未胶结的 CSS 颗粒, 说明碱激发矿粉胶凝材料生成较少, 无法实现对 CSS 颗粒进行连续有效的胶结, 宏观上表现为 20% 矿粉掺量为的 A-CSS 试样的 3 d UCS 相对较低, 仅 0.1 MPa ; 对于 S20-28 试样, 可观察到其内部存在大范围连续胶结的 CSS 颗粒, 其生成的碱激发矿粉胶凝材料明显多于 S20-3 试样, 宏观上表现为 20% 矿粉掺量的 A-CSS 试样的 28 d UCS (5.80 MPa) 是其 3 d 试样 UCS (0.12 MPa) 的 47 倍, 但是, S20-28 试样中存在较多可溶盐溶解而形成的溶隙, 导致试样微观结

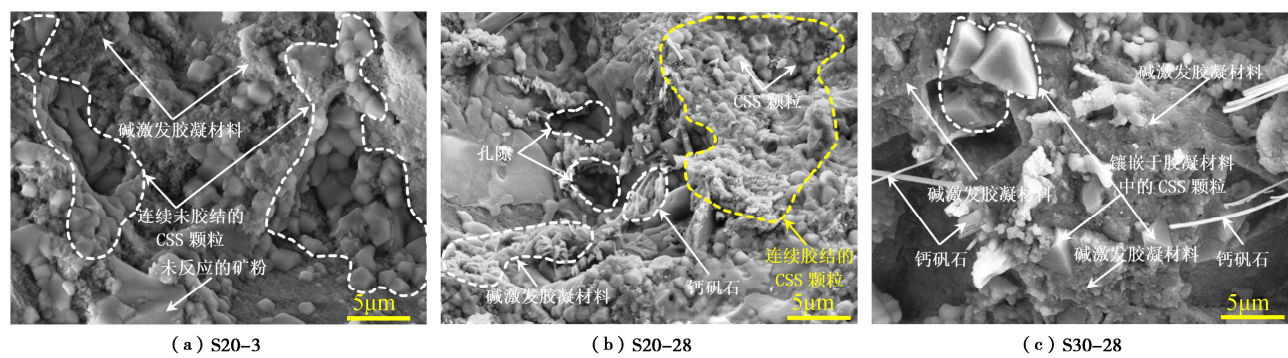


图 13 典型试样的扫描电镜照片

Fig. 13 SEM images of typical samples

构的整体性遭到削弱,其 UCS 为 5.8 MPa;对于 S30-28 试样,其表面基本完全覆盖团簇状的碱激发胶凝材料,其中尺寸较大的 CSS 颗粒镶嵌于碱激发胶凝材料中,形成结构致密的空间骨架,其微观结构较 S20-28 试样更加紧密,宏观上表现为 30%矿粉掺量的 A-CSS 试样的 28 d UCS 非常高,达到 14.8 MPa;此外,在 S20-28 试样和 S30-28 试样中可清晰地观察到针柱状的钙矾石晶体,同时,与 S20-28 试样相比,S30-28 试样的钙矾石晶体的发育程度更高,尺寸更大,与 XRD 反映的结果一致。此外,分析 S20-3、S20-28、S30-28 的碱激发矿粉胶凝材料在试样内部的分布可以看出,3 个试样中碱激发胶凝材料的分布集度和聚合程度的排序为 S30-28>S20-28>S20-3,说明矿粉掺量和养护龄期的增加可有效促进碱激发聚合反应,提高试样的 UCS,与图 6 反映的宏观规律一致。

(4)碱激发矿粉胶凝材料与硫铝酸盐水泥对高含盐量浓缩液污泥固化机理对比分析

碱激发矿粉胶凝材料与硫铝酸盐水泥的水化产物的类型、结构形态和生成时间对比如表 6 所示。

表 6 碱激发矿粉与硫铝酸盐水泥的水化产物特性

Table 6 Characteristics of hydration products of alkali-activated

GGBS and sulfoaluminate cement			
固化剂	水化产物类型	水化产物结构形态	水化产物生成时间
硫铝酸盐水泥	C—S—H、钙矾石	二维链状	较慢,稳定
碱激发矿粉	矿粉基地聚物、钙矾石	三维网状	快速,强烈

由表 6 可以看出,硫铝酸盐水泥的水化产物为 C—S—H 和钙矾石,其中 C—S—H 为二维链状胶结结构^[27],钙矾石的晶体尺寸较小、分布分散^[6],容易随 CSS 中可溶盐颗粒的溶解而随之散落,同时,硫铝酸盐水泥在具有一定有机质含量的浓缩液污泥中其水化过程受到抑制,水化产物的生成相对较慢,在较早龄期时,无法有效胶结和包封浓缩液污泥中的可溶盐

颗粒,导致 40%水泥掺量的固化试样的 7 d UCS 仅为 0.12 MPa,且其 28 d 龄期试样在浸泡 28 d 后 UCS 降低至零。碱激发矿粉胶凝材料的水化产物为矿粉基地聚物和钙矾石,其中矿粉基地聚物为三维网状胶结结构,钙矾石的晶体尺寸较大、分布密集^[23],容易与矿粉基地聚物相互作用而形成稳定的空间互锁胶结结构,同时,碱激发矿粉的解聚-缩聚反应强烈和快速,胶凝产物生成较快,可在较短时间内实现对 CSS 中可溶盐颗粒的胶结和包封,避免可溶盐颗粒在解聚-缩聚过程中大量溶解而导致固化试样的结构劣化。因此,30%矿粉掺量的碱激发胶凝材料固化试样的 7 d UCS 达 11.94 MPa,同时其 28 d 龄期试样具有较好的水稳定性,浸泡 28 d 后的 UCS 仍有 3.62 MPa。

3 结 论

本文分别采用硫铝酸盐水泥和碱激发矿粉胶凝材料固化高含盐量浓缩液污泥,分析了两种胶凝材料的对浓缩液污泥的固化效果,主要得到以下 3 点结论。

(1) 硫铝酸盐水泥对浓缩液污泥的固化效果较差,40%水泥掺量的固化试样的 28 d 无侧限抗压强度为 1.95 MPa,浸水 28 d 后降低至零。碱激发矿粉胶凝材料对浓缩液污泥的固化效果较好,30%矿粉掺量的固化试样的 28 d 无侧限抗压强度为 14.8 MPa,浸水 28 d 后,仍有 3.6 MPa,远大于垃圾填埋场的填埋强度要求。

(2)矿粉掺量和养护龄期的增加可有效地促进前驱体的碱激发反应进程,生成数量更多和结晶程度更高的碱激发矿粉胶凝材料,进而提高固化试样的强度和水稳定性。

(3)碱激发矿粉胶凝材料固化浓缩液污泥的微观固化机制可解释为:碱激发矿粉解聚-缩聚过程生成的三维网状胶凝材料和钙矾石晶体对浓缩液污泥颗粒实现有效的包裹和胶结,形成浓缩液污泥颗粒+碱激发

胶凝材料的密实镶嵌式固化试样微观结构,进而阻隔环境中的浸水入渗,减少可溶盐颗粒的溶解,提高固化试样的强度和水稳定性。

参考文献:

- [1] REN Y B, ZHANG Z Y, HUANG M. A review on settlement models of municipal solid waste landfills[J]. Waste Management, 2022, 149: 79-95.
- [2] 生活垃圾填埋场渗滤液处理工程技术规范: HJ 564—2010[S]. 北京: 中国环境出版社, 2010. (Leachate Treatment Project Technical Specification of Municipal Solid Waste Landfill: HJ 564—2010[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2010. (in Chinese))
- [3] 生活垃圾卫生填埋处理技术规范: GB 50869—2013[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014. (Technical Code for Municipal Solid Waste Sanitary Landfill: GB 50869—2013[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2014. (in Chinese))
- [4] 生活垃圾填埋场污染控制标准: GB 16889—2008[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008. (Standard for Pollution Control on the Landfill Site of Municipal Solid Waste: GB 16889—2008[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008. (in Chinese))
- [5] LUO Z T, ZHI T Y, LIU L, et al. Solidification/stabilization of chromium slag in red mud-based geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2022, 316: 125813.
- [6] 梁仕华, 冯德奎. 硫铝酸盐水泥协同垃圾焚烧副产物固化浓缩液污泥的强度和水稳定性试验研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(6): 1453-1468. (LIANG Shihua, FENG Deluan. Experimental study on strength and water stability of concentrated solution sludge solidified with sulfoaluminate cement collaborating waste incineration by-products[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(6): 1453-1468. (in Chinese))
- [7] 蔡光华, 周伊帆, 潘智生, 等. 生石灰激发 GGBS 固化高含水率香港海相沉积物的物理力学性质研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(2): 327-336. (CAI Guanghua, ZHOU Yifan, PAN Zhisheng, et al. Physical and mechanical performance of quicklime-activated GGBS stabilized Hong Kong marine sediment at high water content[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(2): 327-336. (in Chinese))
- [8] ALAM S, DAS S K, RAO B H. Strength and durability characteristic of alkali activated GGBS stabilized red mud as geo-material[J]. Construction and Building Materials, 2019, 211: 932-942.
- [9] 李鑫, 杜惠惠, 倪文, 等. KR 脱硫渣碱激发矿渣的配比优化及水化特性[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(1): 170-179. (LI Xin, DU Huihui, NI Wen, et al. Ratio optimization and hydration characteristics of KR desulfurization slag alkali-activated granulated blast-furnace slag[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(1): 170-179. (in Chinese))
- [10] ZHANG P, GAO Z, WANG J, et al. Properties of fresh and hardened fly ash/slag based geopolymer concrete: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 270: 122389.
- [11] ZHAO J H, TONG L Y, LI B E, et al. Eco-friendly geopolymer materials: a review of performance improvement, potential application and sustainability assessment[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 307: 127085.
- [12] SHARIATI M, SHARIATI A, TRUNG N T, et al. Alkali-activated slag (AAS) paste: correlation between durability and microstructural characteristics[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 120886.
- [13] ASKARIAN M, TAO Z, SAMALI B, et al. Mix composition and characterisation of one-part geopolymers with different activators[J]. Construction and Building Materials, 2019, 225: 526-537.
- [14] YI Y L, LI C, LIU S Y. Alkali-activated ground-granulated blast furnace slag for stabilization of marine soft clay[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2015, 27(4): 04014146.
- [15] 土工试验方法标准: GB/T 50123—2019[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019. (Standard for Geotechnical Testing Method: GB/T 50123—2019[S]. Beijing: China Planning Press, 2019. (in Chinese))
- [16] JIANG M Y, QIAN Y F, SUN Q. Preparation of controlled low-strength materials from alkali-excited red mud-slag-iron tailings sand and a study of the reaction mechanism[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(9): 22232-22248.
- [17] LI Y D, LI J F, CUI J, et al. Experimental study on calcium carbide residue as a combined activator for coal gangue geopolymer and feasibility for soil stabilization[J]. Construction and Building Materials, 2021, 312: 125465.
- [18] 许福, 蒋川梓, 张书经, 等. 碱激发矿渣固化土压平衡盾构渣土的试验研究[J]. 地下空间与工程学报, 2022, 18(3): 849-859. (XU Fu, JIANG Chuanzi, ZHANG Shujing, et al. Experimental study on alkali activated slag solidification of earth pressure balance shield muck[J].

- Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2022, **18**(3): 849-859. (in Chinese))
- [19] WANG D X, GAO X Y, LIU X Q, et al. Strength, durability and microstructure of granulated blast furnace slag-modified magnesium oxychloride cement solidified waste sludge[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, **292**: 126072.
- [20] WANG D, CHEN Z, GAO X. Sustainable improvement of magnesium oxychloride cement solidified waste sludge with fly-ash inclusion[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, **34**(12): 04022317.
- [21] BALONIS M, LOTHENBACH B, LE SAOUT G, et al. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems[J]. Cement and Concrete Research, 2010, **40**(7): 1009-1022.
- [22] PROVIS J L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?[J]. Materials and Structures, 2014, **47**(1): 11-25.
- [23] LIU J, HU L, TANG L P, et al. Utilisation of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash with metakaolin for preparation of alkali-activated cementitious material[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **402**: 123451.
- [24] TAN J W, DE VLEIGER J, DESOMER P, et al. Co-disposal of construction and demolition waste (CDW) and municipal solid waste incineration fly ash (MSWI FA) through geopolymer technology[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **362**: 132502.
- [25] YI C, MA H Q, CHEN H Y, et al. Preparation and characterization of coal gangue geopolymers[J]. Construction and Building Materials, 2018, **187**: 318-326.
- [26] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, **45**: 125-135.
- [27] 杨 达, 卢明阳, 宋 迪, 等. 地质聚合物水泥的研究进展[J]. 材料导报, 2021, **35**(7): 644-649. (YANG Da, LU Mingyang, SONG Di, et al. Research progress of geopolymer cement[J]. Materials Reports, 2021, **35**(7): 644-649.)

2024 第三届中国隧道与地下空间大会通知 (中国·深圳 2024 年 11 月 9 日)

为进一步推动隧道与地下空间技术的创新与应用,加强国内外隧道与地下空间领域的专家学者、企业代表、行业精英及相关从业人员的交流与合作,2024 第三届中国隧道与地下空间大会(ITUC)定于 2024 年 11 月在深圳召开。让我们集聚一堂,共同探讨隧道与地下空间技术的最新进展、发展趋势和创新应用,为推动我国隧道与地下空间事业的发展贡献智慧和力量。

大会主题: 探索·共创——隧道与地下空间的新质发展。

主办单位: 深圳大学; 深圳市土木建筑学会; 深圳市城市轨道交通协会; 东北大学。

主要议题: (一) 建设新理念、新理论、新方向: ①面向地下空间解决方案的数字化和人工智能; ②新时期隧道与地下空间数字化、智能建造与管理; ③城市深部地下空间开发建设、安全运维; ④“双碳”目标下隧道与地下空间绿色低碳和节能环保新理念、新技术; ⑤极端环境下隧道与地下工程建设挑战与创新; ⑥地下工程与气候变化: 韧性、可持续性和城市转型; ⑦悬浮隧道研究进展; ⑧能源/存储/物流等新型隧道与地下工程新进展; ⑨大盾构隧道建造关键技术的新进展; ⑩装配式地下工程建造技术挑战与创新; ⑪城市综合管廊发展现状与趋势。(二) 规划、设计、施工与管理创新: ①城市地下空间的开发利用规划、设计、施工和管理创新; ②隧道与地下工程节

能环保设计和施工; ③隧道与地下工程设计、建造和韧性提升新方法; ④公路隧道设计、施工的技术创新; ⑤城市地下综合管廊规划、设计、施工; ⑥超长跨海隧道建造关键技术; ⑦隧道与地下工程岩土力学研究; ⑧隧道岩爆、大变形与突水突泥等重大地质灾害防控技术; ⑨国内重大、特殊隧道与地下工程建设案例。(三) 新设备与新材料: ①隧道设备研发、制造与应用; ②隧道建设新材料的研发与应用; ③隧道与地下工程的先进设备; ④隧道与地下工程的材料、工艺等创新与应用; ⑤防水、防腐新技术、新产品在隧道工程与地下工程的应用。(四) 运维与管养创新: ①隧道与地下工程智慧运维; ②“双碳”目标下隧道管养新理念、新技术; ③基于数字化平台的隧道及地下工程管养创新; ④超长跨海隧道数字化管养关键技术; ⑤隧道与地下工程安全运营与智慧防灾; ⑥隧道与地下工程病害识别与整治技术; ⑦城市地下综合管廊运维管理的思考。

参会费用: 2500 元/人, 单位 3 人及以上 2200 元/人, 学生 1200 元/人。9 月 30 日前报名 2200 元/人。参会注册费含会议资料费等, 会议期间住宿费用自理。

联系方式: 邓玉才 13827471104, 钱锦敏 13724360105, 刘安生 13689585030, 李涛 13590194130, 陆坤 13480779295。

(会议组委会 供稿)