

赤泥渗沥液对黏性土和固化赤泥影响的试验研究

杨海朋^{1,2,3}, 白冰¹, 聂庆科^{2,3}

(1. 北京交通大学 土木建筑工程学院, 北京 100044; 2. 河北建设勘察研究院有限公司, 河北 石家庄 050031;
3. 河北省岩土工程技术研究中心, 河北 石家庄 050031)

摘要: 赤泥渗沥液具有强碱性, 首先对赤泥渗沥液的碱性进行分析, 利用碱溶液模拟赤泥渗沥液, 研究了山西某赤泥堆场黏性土样在强碱的腐蚀作用下物理性质的变化及其微观结构特征, 重点考察不同的作用时间效应的影响。对利用水泥(或粉煤灰)固化的赤泥样的受碱腐蚀所引起的强度变化规律进行研究表明, 在碱溶液作用下不同的固化时间时固化样的强度变化过程主要体现在整个过程的早期, 固化样在经过较长时间的凝结过程和腐蚀效应的共同作用后强度逐渐趋于稳定, 无侧限抗剪切强度不会有明显的衰减, 利用水泥和粉煤灰对赤泥进行固化处理是可行的。

关键词: 赤泥渗沥液; 腐蚀性; 固化赤泥; 室内试验

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598(2017)增1-0299-06

Experimental study of influence of red mud leachate on cohesive soil and reinforced red mud

YANG Hai-peng^{1,2,3}, BAI Bing¹, NIE Qing-ke^{2,3}

(1. School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Hebei Research Institute of Construction and Geotechnical Investigation Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei 050031, China;

3. The Geotechnical Engineering Technology Center of Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050031, China)

Abstract: The red mud leachate is strong alkalinity. Firstly, the red mud leachate are analyzed, and simulated by alkali solution; the clayey soil samples from Shanxi province are used in this research; the physical properties of soil is studied under the effect of alkali solution further corrosion; the corrosion time effect is analyzed especially. Then the intensity variation of red mud reinforced sample, which is reinforced by using cement (or fly ash), is analyzed further under long-term corrosion. Study results show that the intensity change of the reinforced sample with different curing times, which is in immersion of alkaline solution, mainly occurred in the early stage of the whole immersion process, and that the strength of the reinforced sample tends to be stable under the combined action of a long-term condensation process and corrosion effect, namely unconfined shear strength of red mud reinforced sample has no obvious attenuation in corrosion later stage of alkaline solution; and it is feasible for red mud reinforced by cement and fly ash.

Keywords: red mud leachate; corrosion resistance; reinforced sample of red mud; laboratory test

1 引言

赤泥是铝土矿生产氧化铝后产生的强碱性固体废弃物^[1-2], 主要分为化学和矿物组成两方面。化学组成取决于矾土矿中的化学成分, 而矿物组成则除了矾土原矿的组分外, 还与氧化铝生产所采取的方法有很大的关系^[3-4]。氧化铝提取会产生大量赤泥, 目前赤泥储存的主要方式为堆放, 赤泥渗沥液是在

赤泥堆放过程中渗出的溶液。

赤泥及其渗沥液属强碱性废弃物, 原状赤泥的 pH 值可高达 12 以上, 稀释 10 倍后其 pH 值仍高达 11.25~11.50。极高的 pH 值决定了其对生物、金属(如铝材)、硅质材料(如玻璃)具有强烈的腐蚀性^[5-9]。此外, 强碱性的赤泥渗沥液渗入地下不仅会污染地下水, 也会对赤泥堆场的地基土产生腐蚀, 影响地基土的强度, 影响赤泥堆场的安全, 也对人

民的生命财产和生活环境造成直接和间接的影响,因此,研究赤泥渗沥液对赤泥堆场地基土的物理性质的影响,对采用水泥或粉煤灰加固后的固化赤泥样的腐蚀性及其强度变化规律有非常积极的意义^[10-12]。

本次利用碱溶液模拟赤泥渗沥液,研究了在碱溶液作用下山西某赤泥堆场地基土(黏性土)的物理性质及其微观结构变化特征,重点考察了不同的作用时间效应的影响,研究了在碱溶液作用下采用水泥或粉煤灰对赤泥加固后固化体强度的变化规律。

2 赤泥渗沥液 pH 值和 OH⁻浓度的测定

由于赤泥的矿物组成和化学组成不同,赤泥渗沥液的化学成分也不完全一样,本次选取山西某赤泥库赤泥渗沥液为代表性试样进行测定。

随机采取 2 份渗沥液试样,利用 pH 计对赤泥渗沥液进行 pH 值测定,然后利用公式:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) \quad (1)$$

转换成 $C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$, 计算出溶液的氢离子浓度,再根据公式:

$$C(\text{H}^+)C(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-14} \quad (2)$$

计算出溶液的氢氧根离子的浓度。

经测定,试样 1 的 $\text{pH}=12.3$, $C(\text{OH}^-)=0.02 \text{ mol/L}$, 试样 2 的 $\text{pH}=12.1$, $C(\text{OH}^-)=0.0126 \text{ mol/L}$, 可以判定赤泥渗沥液为强碱性溶液。

3 碱溶液作用下黏性土物理及化学变化

3.1 试验方案

试验土样选自山西某赤泥库场地附近浅地层中的黏性土,配置一定浓度的碱溶液(NaOH 为 4 mol/L)模拟赤泥渗沥液的碱性作用,研究该黏性土的物理性质变化情况,重点关注经过碱溶液浸泡后的黏性土的界限含水率、微观结构特征的变化情况。对土样用比表面积分析仪测定其孔隙度和比表面积,并测定经过碱溶液浸泡后土样的 X 衍射矿物成分等,考虑到时间效应,确定侵蚀作用时间分别为 7、28、120 d 等。

经测定,所选取黏性土样在初始状态下的塑性指数为 13.7,比表面积为 $28.432 \text{ m}^2/\text{g}$,主要化学 Al 为 6.53%,Fe 为 7.32%,Si 为 19.66%,Ca 为 4.94%。

3.2 碱溶液作用下黏性土物理性质的变化

3.2.1 碱溶液浸泡后的塑性指数

表 1 为经过不同时间(7、28、120 d)碱溶液

浸泡后的黏性土样的塑性指数变化情况。由表可以看出,随着碱浓度的增大,黏性土的塑性指数有明显增大的趋势,可由浸泡前的 $I_p = 13.7$ (放置 7 d)增大至 $I_p = 25.0$ (对应碱浓度为 4 mol/L)。此外,随着浸泡时间的增加(7 d→28 d→120 d),这种趋势也有一定增强,可以得出碱污染可导致试样的液塑限以及塑性指数提高,随着时间的增长,在碱溶液浸泡下塑性指数也会有一些增大。

表 1 碱溶液浸泡后的黏性土样的塑性指数变化

Table 1 Changes of plasticity index caused by alkali solution

时间 / d	原有状态	碱溶液浓度 / (1 mol/L)	碱溶液浓度 / (4 mol/L)
7	13.7	23.3	25.0
28	14.6	23.7	25.8
120	18.5	25.6	31.2

3.2.2 碱溶液浸泡后的微结构特征

对经过碱溶液浸泡 120 d 后的黏性土样的微结构特征进行分析,图 1 为土样原有状态下的微结构情况,图 2 为土样在浓度为 4 mol/L 的碱溶液浸泡下(120 d)的微结构情况。通过对比可以看出,原有状态下的黏性土结构性比较明显,在经过碱溶液浸泡后,其微观结构发生明显变化,颗粒变成更为细碎的状态。

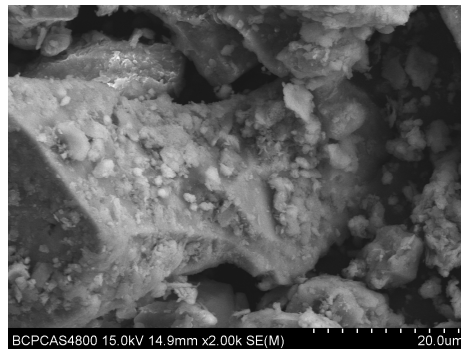


图 1 原有状态下土样的 SEM 照片

Fig.1 SEM photo of soil samples under original state

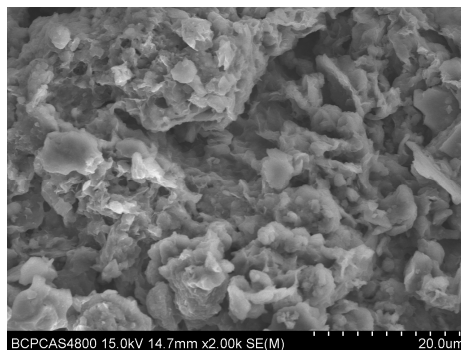


图 2 经过碱腐蚀后土样的 SEM 照片

Fig.2 SEM photo of soil samples under alkali corrosion

3.2.3 碱溶液浸泡后的比表面积

对经过碱溶液浸泡 120 d 后的黏性土样采用氮气吸附法进行比表面积测试, 原有状态的土样比表面积约为 $28.432 \text{ m}^2/\text{g}$, 经过浓度为 4 mol/L 的碱溶液浸泡后, 比表面积减小为 $1.670 \text{ m}^2/\text{g}$, 比表面积明显减小。

3.3 碱溶液作用下黏性土样的化学成分的变化

对经过碱溶液浸泡 120 d 后的黏性土样进行能量衍射 X 射线 (EDX) 化学成分分析, 表 2 为原有状态及在碱溶液 (4 mol/L) 浸泡下土样的离子成分重量比的变化情况。由表中可以看出, 黏性土在原有状态下 Ca 离子成分为 4.94%, 原生矿物 Si 占整个重量比的 19.72%, Na 离子成分很小, 加入碱溶液 (NaOH) 后 Na 离子成分则明显增大; 当加入碱溶液后各种离子的重量百分比发生改变, 其中 Na 离子显著提高, 是由于 NaOH 溶液的加入引起的。

表 2 碱腐蚀后黏性土样主要化学成分重量百分比

Table 2 Chemical constitutes weight percentage of silt clay under acid or alkali corrosion

状态	Na/%	Al/%	Fe/%	Si/%	Ca/%	Cl/%
原有状态		6.53	7.32	19.66	4.94	
碱溶液浓度 (4 mol/L)	9.42	5.22	6.68	19.72	2.06	0.82

由以上分析可以得出, 在碱溶液浸泡下土样的化学成分发生明显改变, 也影响了土样的微观结构特征、物理性质、渗透特性以及力学性质。

4 腐蚀作用下固化赤泥的长期强度

4.1 固化赤泥和腐蚀效应研究方法

针对山西某项目赤泥堆场取得的赤泥样 (呈灰色, 流动状态), 用不同掺量比例的水泥 (或粉煤灰) 进行固化处理, 赤泥样的含水率 $w = 62.5\%$, 拌合后在潮湿环境条件下养护至 7 d 或 28 d, 试验方案见表 3。利用一定浓度的碱溶液 ($\text{pH} = 12.3$, $\text{C}(\text{OH}^-) = 0.02 \text{ mol/L}$) 模拟赤泥渗沥液, 对固化样进行随时间增长下的腐蚀性试验, 腐蚀时间取 7、28、60、120、180 d, 测定不同腐蚀时间条件下固化样的无侧限抗压强度。

固化样采用普通硅酸盐水泥 (PO42.5) 和 II 级粉煤灰按不同配比制备。碱溶液腐蚀时间指在某一试样固化完成后 (如 7 d 或 28 d 后) 开始起算, 以保证试验结果的延续性。此外, 考虑碱溶液中的离子与试样内的离子之间的化学作用可能会引起浸泡碱溶液浓度随时间过程的变化, 所以定期更换浸

泡试样的碱溶液, 以保证在长期腐蚀过程中碱溶液离子浓度为恒定值。

表 3 固化赤泥的碱腐蚀性试验方案

Table 3 Anti-corrosion tests of reinforced red mud

试验 方案	水泥掺量 /%	粉煤灰掺量 /%	固化时间 /d	腐蚀时间 /d
E1	5		7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180
E2	10		7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180
E3	15		7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180
E4	6	6	7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180
E5	10	10	7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180
E7		20	7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180
E8		30	7 28	7、28、60、120、180 28、60、120、180

4.2 不同腐蚀时间对固化赤泥的影响

图 3 为固化赤泥样在固化 7 d 后的不同水泥掺量或粉煤灰掺量配比条件下在不同的腐蚀时间、固化样的无侧限剪切过程的应力-应变关系曲线。从图中可以看出, 在碱溶液中浸泡 28 d 后固化样的强度并没有减小而是有较大的增大, 其初始剪切模量也有明显的增大。需要指出, 由于无侧限剪切试验仪加载能力所限, 部分 28 d 固化样的强度没有完全达到峰值, 即停止剪切过程。实际上, 由于赤泥中掺入一定量的水泥或粉煤灰后, 28 d 时间范围内的固化样内部主要呈现为掺合料与赤泥固体颗粒的胶结硬化过程, 而碱腐蚀的作用相对较弱。

随着时间推移, 掺合料 (水泥或粉煤灰) 的胶结硬化作用开始趋于稳定, 而碱溶液腐蚀的效应明显增长, 所以固化样强度开始有一定下降, 这一现象可由后面峰值强度随时间的变化过程更为清晰地看出。同时, 28 d 以后固化样的初始剪切模量值又有一定下降, 或者呈现波动变化过程。

固化赤泥样固化 7 d 时, 在较大的剪切应变范围内 (如 3%) 应力随应变呈现比较平稳的上升过程, 即应力-应变关系呈现应变硬化的特征。在碱溶液腐蚀的初期阶段 (如 28 d), 固化赤泥样呈现明显的应变软化的特征, 即应力随应变呈较快的上升过程并很快达到峰值, 然后应力迅速下降。

4.3 腐蚀对无侧限剪切强度的影响

固化样固化 28 d 后再用碱溶液浸泡, 固化赤泥样的峰值强度和初始剪切模量也有一定下降, 但下降程度远小于固化 7 d 后再用碱溶液浸泡 28 d 的情

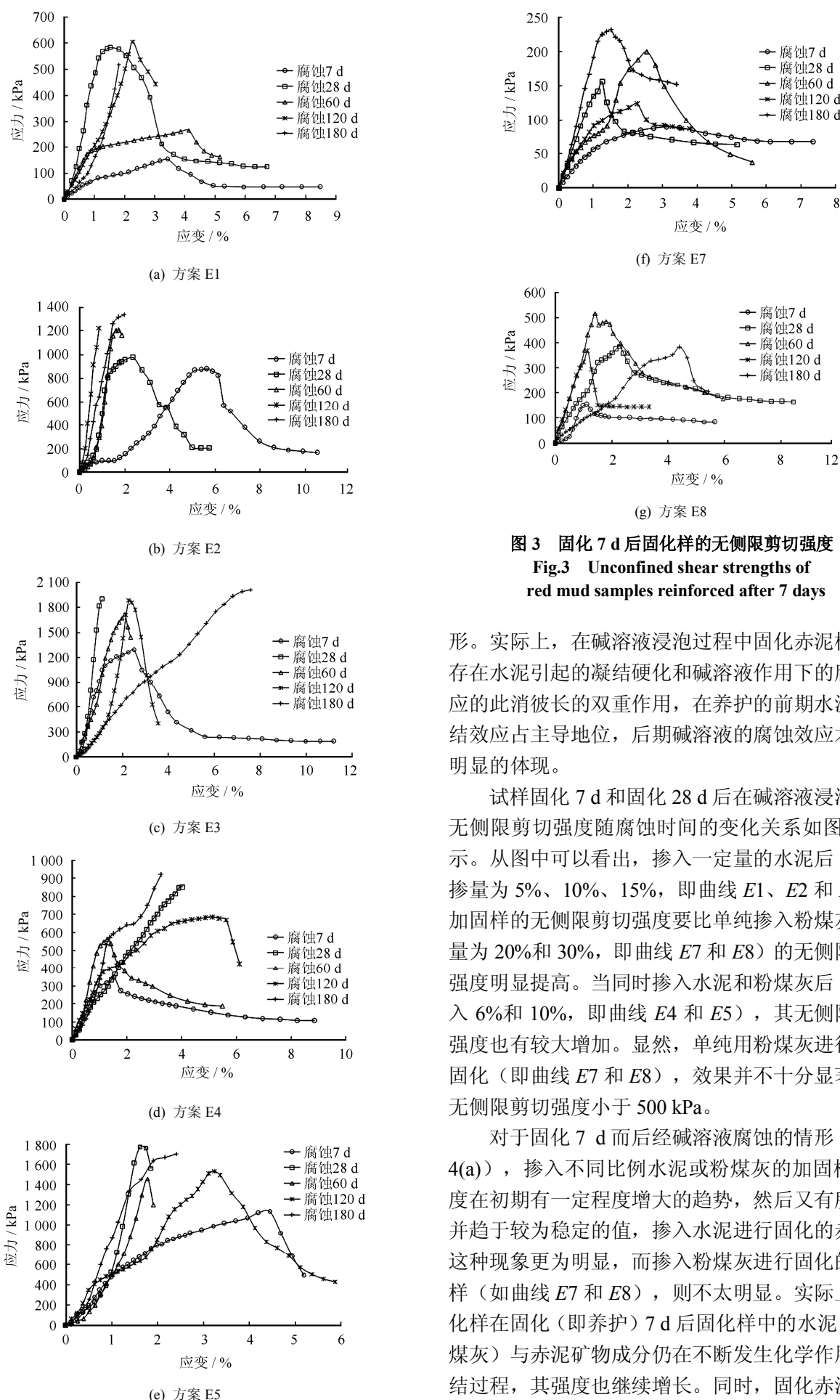


图3 固化7 d后固化样的无侧限剪切强度
Fig.3 Unconfined shear strengths of red mud samples reinforced after 7 days

形。实际上,在碱溶液浸泡过程中固化赤泥样内部存在水泥引起的凝结硬化和碱溶液作用下的腐蚀效应的此消彼长的双重作用,在养护的前期水泥的胶结效应占主导地位,后期碱溶液的腐蚀效应才得到明显的体现。

试样固化7 d和固化28 d后在碱溶液浸泡下其无侧限剪切强度随腐蚀时间的变化关系如图4所示。从图中可以看出,掺入一定量的水泥后(水泥掺量为5%、10%、15%,即曲线E1、E2和E3),加固样的无侧限剪切强度要比单纯掺入粉煤灰(掺量为20%和30%,即曲线E7和E8)的无侧限剪切强度明显提高。当同时掺入水泥和粉煤灰后(各掺入6%和10%,即曲线E4和E5),其无侧限剪切强度也有较大增加。显然,单纯用粉煤灰进行赤泥固化(即曲线E7和E8),效果并不十分显著,其无侧限剪切强度小于500 kPa。

对于固化7 d而后经碱溶液腐蚀的情形(见图4(a)),掺入不同比例水泥或粉煤灰的加固样,强度在初期有一定程度增大的趋势,然后又有所下降并趋于较为稳定的值,掺入水泥进行固化的赤泥样这种现象更为明显,而掺入粉煤灰进行固化的赤泥样(如曲线E7和E8),则不太明显。实际上,固化样在固化(即养护)7 d后固化样中的水泥(或粉煤灰)与赤泥矿物成分仍在不断发生化学作用和凝结过程,其强度也继续增长。同时,固化赤泥样存

在因碱溶液腐蚀而导致强度减小的趋势。因此,在前面 28 d 过程中固化样主要表现为强度增长的过程,而后固化赤泥样的凝结过程趋于稳定,碱溶液的腐蚀效应开始占主导作用,最终使得固化赤泥样的强度有一定下降,其后处于一种相对平衡的状态。对于固化 28 d 而后经碱溶液腐蚀的情形(见图 4(b)),掺入不同比例水泥或粉煤灰的加固样,强度在初期随着养护时间而增大,当养护时间为 28 d 时强度已趋于稳定。其后,在碱溶液腐蚀下其强度在较短时间范围内略有减小,并趋于稳定。总体上看,固化赤泥样在碱性溶液腐蚀下的后期(如 120 d 后),无侧限抗剪切强度没有明显的衰减,即在碱溶液下经过水泥或粉煤灰加固的地基能够保证强度的安全性以及加固堤坝的稳定性。

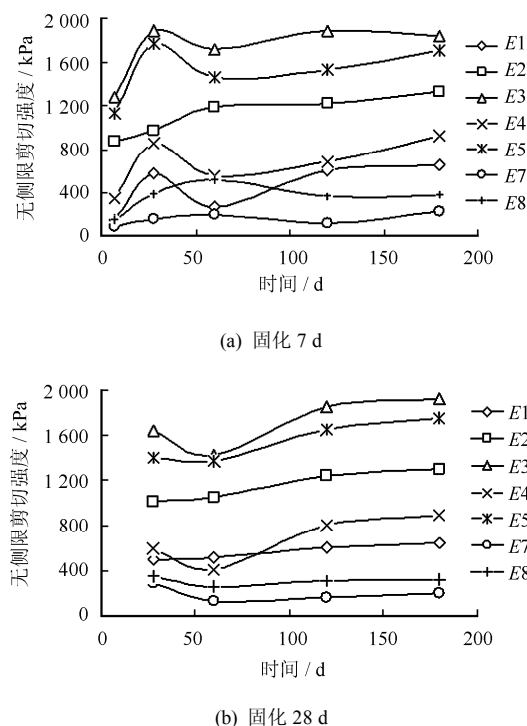


图 4 固化样无侧限剪切强度随腐蚀时间变化

Fig.4 Variation of unconfined shear strength of reinforced red mud samples with corrosion time

图 5 为掺入水泥、同时掺入水泥和粉煤灰、掺入粉煤灰 3 种情形下不同固化时间对赤泥加固样强度的影响特征。从图中可以看出,不同的固化时间(养护 7 d 和 28 d)在碱溶液浸泡下的强度变化过程主要体现在整个过程的早期,特别是经过 28 d 的养护作用后(即无碱液腐蚀),然后再碱溶液腐蚀,强度只有较小的降低,表明固化样抵抗碱溶液腐蚀的能力得到明显提高。固化样经过 120 d 的凝结过程和腐蚀效应的共同作用后强度已十分接近。

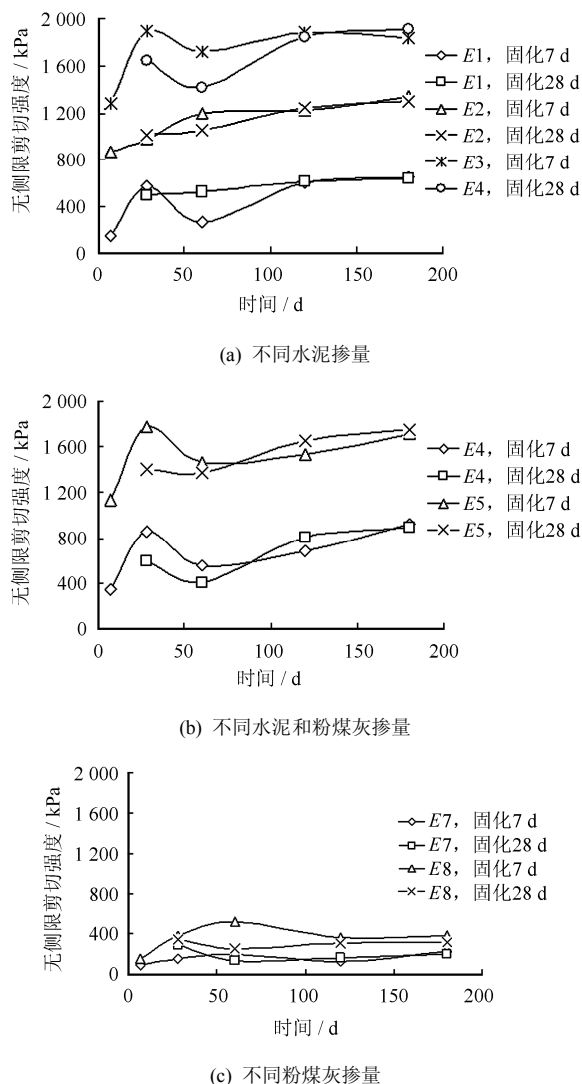


图 5 不同固化时间无侧限剪切强度随腐蚀时间变化

Fig.5 Variation of unconfined shear strength of the samples with different curing times with corrosion time

5 结 论

(1) 碱溶液腐蚀作用可使土的液塑限以及塑性指数的提高,比表面积有明显减小,其化学成分会发生改变,从而影响了土的微观结构特征、物理性质、渗透特性以及力学性质。

(2) 固化赤泥在碱溶液中浸泡的初期,固化样的峰值强度和初始剪切模量有较大的增大,随着时间的增长,由于碱溶液的腐蚀作用,固化样的峰值强度和初始剪切模量有一定下降并逐渐趋于稳定。

(3) 对于固化 7 d 而后经碱溶液腐蚀的情形,掺入不同比例水泥或粉煤灰的固化样,强度在初期有一定的增大的趋势,然后又有所下降并趋于较为稳定的值。对于固化 28 d 而后经碱溶液腐蚀的情形,固化样的强度在较短时间范围内略有减小,而后逐

渐趋于稳定。

(4) 固化赤泥样经过较长时间的凝结过程和腐蚀效应的共同作用后强度逐渐趋于稳定, 无侧限抗剪切强度不会有明显的衰减。采用水泥或粉煤灰对赤泥进行加固处理是可行的。

参考文献

- [1] KUMAR A, KUMAR S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization[J]. **Construction and Building Materials**, 2013, 38(2): 865—871.
- [2] KLAUBER C, GRAFE M, POWER G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization[J]. **Hydrometallurgy**, 2011, 108: 11—32.
- [3] PIGA F P, STOPPA L. Recovering metals from red mud generated during alumina production[J]. **The Journal of The Minerals**, 1993, 45(11): 55—59.
- [4] SENFF L, HOTZA D, LABRINCHA J A. Effect of red mud addition on the rheological behavior and on hardened state characteristics of cement mortars[J]. **Construction and Building Materials**, 2011, 25(1): 163—170.
- [5] 张彦娜, 潘志华. 不同温度下赤泥的物理化学特征分析[J]. 济南大学学报, 2005, 19(4): 293—297.
ZHANG Yan-na, PAN Zhi-hua. Characterization of red mud thermally treated at different temperatures[J]. **Journal of Jinan University(Science and Technology)**, 2005, 19(4): 293—297.
- [6] 陈存礼, 胡再强, 谢定义. 赤泥的变形—强度特征与结构性关系的研究[J]. 岩土力学, 2004, 25(12): 1862—1866.
CHEN Cun-li, HU Zai-qiang, XIE Ding-yi. Research on the relationship between deformation-strength property and structure of red mud[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2004, 25(12): 1862—1866.
- [7] 张柏玲, 朱占元, 凌贤长, 等. 某赤泥堆坝加固方案研究与施工过程仿真分析[J]. 岩土力学, 2007, 28(6): 1280—1284.
- [8] ZHANG Bai-ling, ZHU Zhan-yuan, LING Xian-zhang, et al. Research of reinforcement plan for red mud dam and construction processes emulation analysis[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2007, 28(6): 1280—1284.
- [8] 楚金旺. 赤泥的工程特性与混堆技术探讨[J]. 中国矿山工程, 2011, 40(1): 44—47.
CHU Jing-wang. Engineering characteristics of red mud and study on mixed stacking technique[J]. **China Mine Engineering**, 2011, 40(1): 44—47.
- [9] 陈蓓, 陈素英. 赤泥的综合利用和安全堆存[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(12): 32—35.
CHEN bei, CHEN Su-ying. Complex utilization of red mud and its safety pile-up[J]. **Technology & Development of Chemical Industry**, 2007, 35(12): 32—35.
- [10] TOUCH A, NAKASHITA S, HIBINO T. Deposition behavior of mud in sand beds under the effects of organic properties[J]. **Transport in Porous Medium**, 2011, 2(3): 50—58.
- [11] 李小斌, 赵东峰, 章宣, 等. 赤泥主要物相的表面性质对其沉降性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 281—286.
LI Xiao-bin, ZHAO Dong-feng, ZHANG Xuan, et al. Effect of surface property of main minerals in red mud on their sedimentation ability[J]. **The Chinese Journal of Nonferrous Metals**, 2012, 22(1): 281—286.
- [12] 曲永新, 关文章, 张永双. 炼铝工业固体废料(赤泥)的物质组成与工程特性及其防治利用研究[J]. 工程地质学报, 2000, 8(3): 296—305.
QU Yong-xin, GUAN Wen-zhang, ZHANG Yong-shuang, et al. Study on material composition and engineering properties, prevention and application of the solid waste(red mud) in aluminium industry[J]. **Journal of Engineering Geology**, 2000, 8(3): 296—305.