

# 基于核磁共振技术的疏浚淤泥固化土 孔隙水含量及分布研究

程福周<sup>1</sup>, 雷学文<sup>1</sup>, 孟庆山<sup>2</sup>, 陈洁<sup>1,3</sup>

(1. 武汉科技大学 城市建设学院, 武汉 430065; 2. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071; 3. 仲恺农业工程学院 城市建设学院, 广州 510225)

**摘要:** 为研究疏浚淤泥固化土中孔隙水的含量及分布规律, 利用低场质子核磁共振技术探测疏浚淤泥固化土的横向弛豫时间  $T_2$  分布曲线。结果表明: 各水泥掺量下淤泥固化土样品的弛豫时间分布只有一个主峰, 峰面积随着养护龄期的增长和水泥掺量的增大均逐渐减小, 孔隙水的含量逐渐减小, 并且孔隙水的减少首先是从大孔隙水分开始的, 龄期的主要作用是减小大孔隙里的水分含量, 而水泥不仅有利于大孔隙水分含量的减小, 也有利于小孔隙水分含量的减小; 随着养护龄期的增长和水泥掺量的增大, 淤泥固化土的  $T_2$  分布范围变窄, 分布趋向于短弛豫时间, 孔隙水逐渐分布在较小的孔隙中; 加权平均  $T_2$  弛豫时间随着龄期的增长先快速下降, 7 d 后下降的速率逐渐减小, 固化土  $T_2$  总核磁信号幅值随养护龄期的变化总体呈减小趋势, 速度超过 7 d 后减慢, 这是因为淤泥固化土内部的化学反应使得水分被消耗或转化成了矿物水。研究表明核磁共振技术能较好地呈现淤泥固化过程中孔隙水含量及分布的变化规律。

**关键词:** 疏浚淤泥; 固化土; 核磁共振;  $T_2$  分布; 孔隙水; 弛豫时间

中图分类号: TU472.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-5485(2016)10-0116-05

## 1 研究背景

对疏浚淤泥进行处理使之资源化利用<sup>[1]</sup>是未来处理淤泥的发展方向, 当淤泥量很大时, 对淤泥进行化学固化处理是一种经济、实用、技术可行的方法。淤泥固化是将固化剂加入到淤泥中搅拌、混合、养护, 固化剂之间或者固化剂与土颗粒之间发生反应, 生成的水化产物包裹在土颗粒的表面, 随着进一步发展填充在土颗粒之间, 使土颗粒形成具有一定网状骨架和被填充孔隙并具有一定水稳定性和强度稳定性的稳定土体<sup>[2]</sup>。疏浚淤泥呈现压缩性大、渗透性低、排水固结缓慢的特点, 主要是因为淤泥的含水率高, 其根本原因在于疏浚泥的黏粒含量高, 大多呈薄片状, 比表面积很大, 吸附性很强, 且表面往往带有负电荷, 而水分子是极性的, 会在土颗粒表面吸附一定的水分子和水合阳离子而形成较厚的吸附水层<sup>[3]</sup>。土中的水分可以划分为矿物水、结合水和自由水 3 类, 结合水和自由水又统称为孔隙水, 对土的性质影响较大的是孔隙水含量, 其中土的液塑限、强

度、变形、固结、压缩等性质主要受结合水的影响<sup>[4]</sup>, 同时在淤泥固化发生化学反应的过程中伴随着水的消耗和转化, 对淤泥固化过程中水分的含量、转化和分布规律的研究具有重要的理论意义。

张春雷<sup>[4]</sup>通过含水率试验测定水化产物中矿物水的含量, 通过离心机试验测定水化产物中的结合水含量, 操作工作量大, 对固化土具有破坏性, 后续数据不能由同一试样继续测得, 不可避免地存在误差。核磁共振通过获取正比于水分含量的氢核的核磁信号来计算水分含量, 同时利用  $T_2$  分布曲线得到水分的分布, 具有高分辨率和精确度、测试简单快捷、无损等优点<sup>[5]</sup>, 在岩石<sup>[6-8]</sup>, 煤矿<sup>[9]</sup>, 有机物<sup>[10-11]</sup>, 水泥水化<sup>[12-13]</sup>, 冻土<sup>[14-15]</sup>, 干湿循环、冻融循环、高压低温等环境条件下的土体<sup>[5]</sup>等方面得到广泛的运用。目前核磁共振在疏浚淤泥固化方面的应用尚未见报道, 本文将核磁共振技术应用于淤泥固化土领域, 通过弛豫时间  $T_2$  分布曲线分析疏浚淤泥固化过程中孔隙水含量和分布的变化规律。

核磁共振是处于低能态的核自旋将通过吸收射频场提供的能量跃迁到高能态, 利用原子核在磁场

收稿日期: 2015-08-17; 修回日期: 2015-10-14

基金项目: 湖北省自然科学基金青年杰出人才项目(2011CDA105)

作者简介: 程福周(1989-), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 主要从事湖泊环保疏浚、淤泥固化方面的研究。(电话) 15671682531(电子信箱) 1459024673@qq.com。

中的能量变化来获得关于核的信息的技术,淤泥固化土中的孔隙水的弛豫值  $T_2$  与孔隙水所在的孔隙结构紧密相关,其关系为

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{S}{V} \quad (1)$$

式中:  $\rho_2$  为横向弛豫率,与土的物理化学性质有关<sup>[16]</sup>;  $S, V$  分别为水分所在的孔隙表面积与体积大小。当土体中孔隙形状为球形,则有

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{3}{R} \quad ; \quad (2)$$

当土体中孔隙形状为柱形,则有

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{2}{R} \quad (3)$$

因此,土样的弛豫时间  $T_2$  与孔隙水所在孔隙半径关系可表示为

$$\frac{1}{T_2} \approx \rho_2 \frac{\alpha}{R} \quad (4)$$

式中:  $R$  为孔隙半径;  $\alpha$  为形状因子<sup>[5]</sup>。由式(4)可得,弛豫时间  $T_2$  值与孔隙半径  $R$  近似呈正相关关系,孔隙半径越大,  $T_2$  值越大;孔隙半径越小,  $T_2$  值越小,所以土样的  $T_2$  分布情况可以反映水所在孔隙的孔径大小的情况。另外  $T_2$  分布曲线下方的峰面积代表对应  $T_2$  范围内的孔隙水含量,因此利用核磁共振技术测试淤泥固化土中孔隙水的含量及分布是可行的。

## 2 试验方法和过程

### 2.1 试验仪器

试验采用中国科学院武汉岩土力学研究所与苏州纽迈公司联合研制的型号为 PQ-001 的 MiniNMR 核磁共振分析仪,主要由永久磁体、试样管、射频系统和数据采集分析系统组成。永久磁体磁场强度为 0.52 T(特斯拉),磁体温度维持在  $(32 \pm 0.01)^\circ\text{C}$  以保证主磁场的均匀性与稳定性,试样管的有效测试区域为  $60 \text{ mm} \times \Phi 60 \text{ mm}$ 。

### 2.2 试验材料

试验采用武汉东湖疏浚底泥,其物理性能指标和主要化学成分如表 1、表 2 所示。试验用水泥为湖北军山水泥有限公司生产的“昌阁”牌普通硅酸盐水泥 42.5#。

表 1 试验用淤泥物理性质指标

Table 1 Physical properties of test silty soil

含水率/ %	液限/ %	粉粒含 量/%	黏粒 含量/%	相对 密度	塑性 指数	pH	有机质 含量/%
85.5~89.7	65.3	43.0	57	1.2	13~15	5.7	1.1

表 2 淤泥的主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of silty soil

成分	含量/%	成分	含量/%
SiO <sub>2</sub>	64.67	CaO	3.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.72	MgO	1.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.24	TiO <sub>2</sub>	0.91

### 2.3 试验方法

取淤泥的初始含水率均为 100%,水泥掺量设置为 10%、15%、20%、25% 4 组,水泥掺量是水泥量与淤泥湿重的比值。先将自制蒸馏水和风干的淤泥土混合搅拌均匀来模拟淤泥环境,再加入固化材料水泥,先手工搅拌 1 min 有效避免混合物飞溅。为搅拌均匀,利用水泥胶砂搅拌机慢速搅拌 6 min,完成后迅速把混合物倒入容量为 30 mL 带盖 PET 塑料瓶中,并稍加振动以排除空气。PET 带盖塑料瓶表面平滑而有光泽,吸水率低,符合试验保水要求,高度为 55 mm,能保证测试时样品均处在稳定的永久磁场中。

当达到特定的龄期时,将样品放入核磁共振仪试样管中进行核磁共振测试,试验完成后将所有试样的 FID 曲线利用苏州纽迈公司提供的反演软件进行反演,得出试样在各养护龄期下的  $T_2$  分布曲线。因反应在最初剧烈,反应一段时间后开始减缓,选取龄期为 0.1、0.2、0.3、0.4、1、2、3、5、7、14、21、28 d 的样品,没有测试时将 PET 塑料瓶用聚乙烯塑料袋包裹密封并置于  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度 >90% 的养护箱中养护。

## 3 试验结果及分析

### 3.1 养护龄期对淤泥固化土孔隙水分布的影响规律

水泥掺量为 10%、15%、20%、25% 时淤泥固化土各龄期下的  $T_2$  分布曲线如图 1。由图 1 可知,各龄期下淤泥固化土样品的弛豫时间分布只有一个主峰,  $T_2$  分布介于 0.05~10.98 ms 范围内,表明在淤泥固化过程中淤泥固化土的孔隙大小尺寸连续性较好,孔隙水分布在尺寸范围极宽的孔隙内。峰面积随着养护龄期的增长而减小,峰面积的大小反映了土样中孔隙水的含量,在固化过程中水泥会发生水化反应消耗土样中的水分使得孔隙水含量减小。随着养护龄期的增长,不难发现  $T_2$  分布的峰面积减少的部分主要集中在  $T_2$  较大的右半部分,说明孔隙水的减少首先是从大孔隙里的水分开始的,龄期的主要作用是减小大孔隙里的水分含量。

各水泥掺量下,养护龄期为 0.1 d 时,土样  $T_2$  分

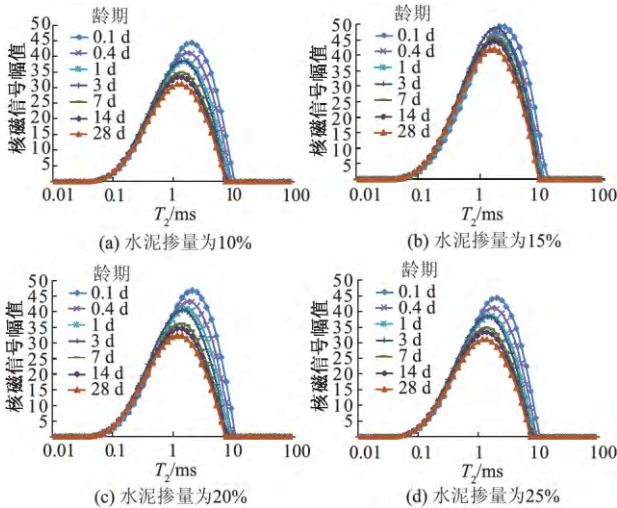


图1 养护龄期对淤泥固化土试样的弛豫时间  $T_2$  分布的影响

Fig.1 Influence of curing age on relaxation time  $T_2$  of solidified dredging silt samples

布于0.05~10.98 ms范围内;养护龄期为3 d时,土样  $T_2$  分布于0.05~9.11 ms范围内;而养护龄期为28 d时土样  $T_2$  分布于0.05~7.56 ms范围内。随着养护龄期的增长,  $T_2$  分布的范围变窄,弛豫峰逐步向左移动,分布趋向于短弛豫时间,这是由于随着龄期的增长水化产物逐渐增多,渐渐将原先较大的孔隙填充细化,使得孔隙水分布在孔径较小的孔隙中。

### 3.2 水泥掺量对淤泥固化土孔隙水分布的影响规律

当龄期为0.1, 1, 7, 28 d时不同水泥掺量下的淤泥固化土的  $T_2$  时间分布曲线如图2所示。

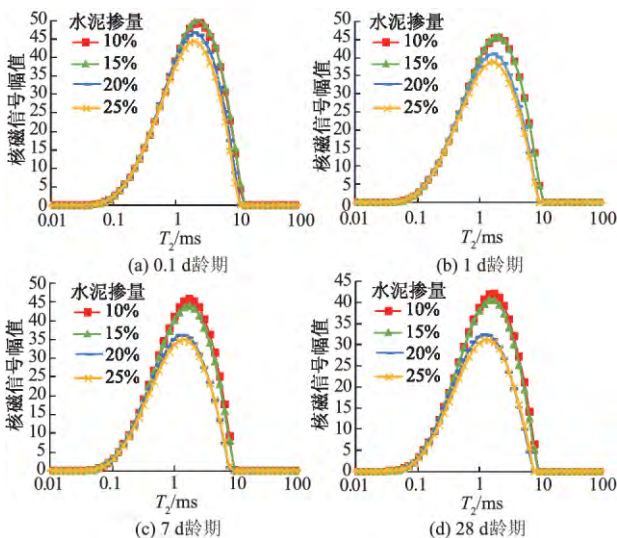


图2 水泥掺量对淤泥固化土试样的弛豫时间  $T_2$  分布影响

Fig.2 Influence of cement dosage on relaxation time  $T_2$  of solidified dredging silt samples

由图2可知,不同水泥掺量下的淤泥固化土样品的弛豫时间分布只有一个主峰,淤泥固化土的孔隙大小尺寸连续性较好。龄期为0.1 d时,水泥掺量为10%和15%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~10.98 ms范围内,而水泥掺量为20%和25%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~9.11 ms范围内;龄期为1 d时,水泥掺量为10%和15%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~9.11 ms范围内,而水泥掺量为20%和25%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~7.56 ms范围内;龄期为7 d时,水泥掺量为10%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~9.11 ms范围内,而水泥掺量为15%,20%,25%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~7.56 ms范围内;龄期为28 d时水泥掺量为10%和15%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~7.56 ms范围内,而水泥掺量为20%和25%的固化土土样  $T_2$  分布于0.05~6.28 ms范围内。随着水泥掺量的增加,  $T_2$  分布的范围变窄,弛豫峰逐步向左移动,分布趋向于短弛豫时间,随着水泥掺量的增加,孔隙水向小孔隙内分布,这是因为水泥掺量越大水化产物越多,使得固化土的孔径变小。

同时,峰面积随着水泥掺量的增加而减小,随着水泥掺量的增加,当龄期为0.1, 1 d时  $T_2$  分布的峰面积减少的部分主要集中在  $T_2$  较大的右半部分,说明在早期水泥掺量增加主要是减少大孔隙里的水分含量,而当龄期为7, 28 d水泥掺量由15%增加至20%时,对应的  $T_2$  分布曲线的减小不仅在  $T_2$  较大的右半部分,在  $T_2$  值较小的左半部分同样明显,说明水泥掺量的增加不仅有利于减小大孔隙里的水分含量,也有利于小孔隙水分含量的减小。

### 3.3 加权平均弛豫时间 $T_2$

由于各淤泥固化土试样弛豫时间分布只有一个主峰,土样孔隙尺寸大小连续性较好,因此对主峰进行加权平均得到各试样的加权平均弛豫时间,作为表征试样特定状态下孔隙水的弛豫时间的一个指标。图3反映了各水泥掺量下各试样主峰的加权平均弛豫时间  $T_2$  变化情况。

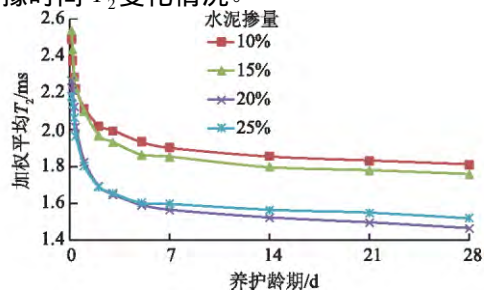


图3 试样主峰加权平均弛豫时间  $T_2$

Fig.3 Weighted mean  $T_2$  of predominance peaks of samples

加权平均弛豫时间  $T_2$  随着龄期的增长先是快速下降, 然后下降的速率逐渐减小, 当龄期超过 7 d 后加权平均  $T_2$  缓慢减小。根据快弛豫理论, 多孔介质的弛豫主要受制于表面弛豫机制的影响, 介质比表面积越大, 对水分子弛豫时间的影响越强,  $T_2$  也越小。在疏浚淤泥固化的过程中, 水泥的水化反应和硬凝反应的产物填充或细化了固化土的微孔结构, 使固化土的比表面积增大, 因此随着龄期的增长,  $T_2$  加权平均值逐渐减小。

由图 3 可知, 一般加权平均  $T_2$  会随着水泥掺量的增大而减小, 但比较 20% 和 25% 水泥掺量下的加权平均  $T_2$  时间随龄期的变化曲线发现, 3 d 龄期后 25% 水泥掺量下的固化土加权平均  $T_2$  比 20% 水泥掺量下的大。图 2(d) 为当龄期为 28 d 时各水泥掺量下淤泥固化土的  $T_2$  分布曲线, 由图 2(d) 发现, 当水泥掺量由 20% 增加至 25% 时, 主要降低的是小孔隙水含量, 而固化土中小孔隙水分  $T_2$  弛豫时间较小,  $T_2$  弛豫时间较大的大孔隙水含量变化较小, 导致加权平均  $T_2$  时间反而比 20% 水泥掺入比时大, 也说明了水泥有利于小孔隙水分含量的减小。

### 3.4 孔隙水总量随养护龄期的变化规律

淤泥固化土的  $T_2$  弛豫谱中各个峰所对应的峰面积总和称为淤泥固化土的总核磁信号幅值, 它与样品中的 H 原子数量成正比,  $T_2$  总核磁信号幅值反映了土样中孔隙水的含量。图 4 为各水泥掺量下固化土  $T_2$  总核磁信号幅值随养护龄期的变化曲线。由图 4 可知, 各水泥掺量下固化土  $T_2$  总核磁信号幅值随养护龄期增长总体呈减小趋势, 淤泥固化土中孔隙水的含量随龄期的增大先是快速减小, 当超过 7 d 后, 减小的速度减慢, 水分被消耗或者转化成了矿物水。

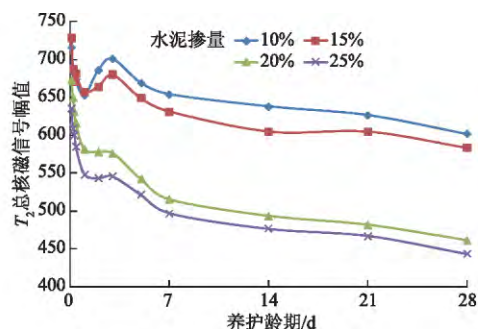


图 4  $T_2$  总核磁信号幅值随养护龄期的变化

Fig.4 Variation of total nuclear magnetic signal amplitude of  $T_2$  with curing age

## 4 结 论

(1) 各水泥掺量下淤泥固化土样品的弛豫时间

分布只有一个主峰, 淤泥固化土的孔隙大小尺寸连续性较好。随着养护龄期的增长, 弛豫峰面积逐渐减小, 孔隙水的含量随龄期的增长逐渐减小, 并且孔隙水的减少首先是从大孔隙水分开始的, 龄期的主要作用是减小大孔隙里的水分含量。随着养护龄期的增长, 淤泥固化土的  $T_2$  分布的范围变窄, 弛豫峰逐步向左移动, 分布趋向于短弛豫时间, 孔隙水逐渐分布在较小的孔隙中。

(2) 随着水泥掺量的增加, 淤泥固化土  $T_2$  弛豫峰面积随着水泥掺量的增加而减小, 水泥掺量的增加, 不仅有利于减小大孔隙里的水分含量, 也有利于小孔隙里水分含量的减小。随着水泥掺量的增加, 淤泥固化土  $T_2$  分布的范围变窄, 弛豫峰逐步向左移动, 分布趋向于短弛豫时间, 孔隙水向小孔隙内分布。

(3) 加权平均弛豫时间  $T_2$  随着龄期的增长先是快速下降, 然后下降的速率逐渐减小, 当龄期超过 7 d 后加权平均  $T_2$  缓慢减小。在疏浚淤泥固化的过程中, 不断增加的水化产物使固化土的比表面积增大,  $T_2$  加权平均值会逐渐减小。

(4) 各水泥掺量下固化土  $T_2$  总核磁信号幅值随养护龄期的增长总体呈减小趋势, 这是因为淤泥固化土内部的化学反应使得水分被消耗或者转化成了矿物水, 淤泥固化土中孔隙水的含量随龄期的增大先是快速减小, 当超过 7 d 后, 减小的速度减慢。

### 参考文献:

- [1] 林莉, 李青云, 吴敏. 河湖疏浚底泥无害化处理和资源化利用研究进展 [J]. 长江科学院院报, 2014, 31(10): 80-88.
- [2] 程福周, 雷学文, 孟庆山, 等. 水泥-水玻璃固化东湖淤泥的室内试验研究 [J]. 人民长江, 2013, 44(24): 45-48.
- [3] 杨云芳, 陈萍, 施萍萍. 化学固化对淤泥颗粒粒径及含水率影响的试验研究 [J]. 浙江理工大学学报, 2008, 25(1): 38-40, 69.
- [4] 张春雷. 基于水分转化模型的淤泥固化机理研究 [D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [5] 田慧会. 多相土中水分迁移与相变过程的核磁共振探测方法研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [6] 赵杰, 姜亦忠, 王伟男, 等. 用核磁共振技术确定岩石孔隙结构的实验研究 [J]. 测井技术, 2003, 27(3): 185-188.
- [7] 李杰林. 基于核磁共振技术的寒区岩石冻融损伤机理试验研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [8] 王萍, 屈展. 基于核磁共振的脆硬性泥页岩水化损伤演化研究 [J]. 岩土力学, 2015, 36(3): 687-693.
- [9] 郑贵强, 凌标灿, 郑德庆, 等. 核磁共振实验技术在煤孔隙分析中的应用 [J]. 华北科技学院学报, 2014,

11(4):1-7.

[10] 李添宝, 吴越, 罗敬. 利用核磁共振法定量分析植物油中多种脂肪酸及水含量 [J]. 食品科学, 2014, 35(16): 212-216.

[11] 要世瑾, 杜光源, 牟红梅, 等. 基于核磁共振技术检测小麦植株水分分布和变化规律 [J]. 农业工程学报, 2014, 30(24): 177-186.

[12] 姚武, 余安明, 杨培强. 水泥浆体中可蒸发水的<sup>1</sup>H核磁共振弛豫特征及状态演变 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1602-1606.

[13] 余安明, 姚武. 质子核磁共振技术研究水泥早期水化过程 [J]. 建筑材料学报, 2010, 13(3): 376-379.

[14] AZMATCH T F, SEGO D C, ARENSON L U, *et al.* Using Soil Freezing Characteristic Curve to Estimate the Hydraulic Conductivity Function of Partially Frozen Soils [J]. Cold Regions Science and Technology 2012, 83/84: 103-109.

[15] 谭龙, 韦昌富, 田慧会, 等. 冻土未冻水含量的低场核磁共振试验研究 [J]. 岩土力学, 2015, 36(6): 1566-1572.

[16] COATES G R, XIAO L L, PRAMMER M G. NMR Logging Principles and Application [M]. Houston: Halliburton Energy Services Publication, 1999.

(编辑: 陈敏)

## Pore Water Content of Solidified Dredging Silt and Its Distribution Based on Nuclear Magnetic Resonance

CHENG Fu-zhou<sup>1</sup>, LEI Xue-wen<sup>1</sup>, MENG Qing-shan<sup>2</sup>, CHEN Jie<sup>1,3</sup>

(1.College of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China;  
2.State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China; 3.College of Urban Construction, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

**Abstract:** Low field proton nuclear magnetic resonance (NMR) technology is used to measure the distribution of transverse relaxation time  $T_2$  of solidified dredging silt soil to study the content and distribution law of pore water in solidified soil. Results show that there is only one main peak in the distribution of relaxation time of solidified soil samples of different cement dosages; the peak area decreases gradually with the growth of curing age and the increase of cement dosage. Pore water content decreases gradually, and the decrease first starts from big pores. The main effect of curing age is reducing the moisture content in the big pores, whereas cement is not only beneficial for reducing the moisture content in the big pores, but also the moisture in the small pores. With the growth of curing age and the increase of cement dosage, the scope of  $T_2$  distribution of solidified soil narrows and the distribution tends to short relaxation time, and pore water is distributed in smaller pores gradually. The weighted average relaxation time  $T_2$  declines rapidly with the growth of curing age first, and the decline rate decreases gradually after 7 days. Solidified soil's total nuclear magnetic signal amplitude of  $T_2$  shows an overall trend of decrease with the curing age growth, and the speed slows down after 7 days; this is because the water is consumed or converted into mineral water due to internal chemical reaction in solidified soil. Nuclear magnetic resonance (NMR) technology can well present the content and distribution law of pore water in the process of solidification.

**Key words:** dredging silt; solidified soil; nuclear magnetic resonance;  $T_2$  distribution; pore water; relaxation time

(上接第 115 页)

process as well as five basic goals of safety, quality, cost, time and environment in project construction management are taken as the basis. The slope treatment project from K214+500 to K214+700 of Buka tunnel entrance is taken as a case study to verify the feasibility of the proposed model. Results show that the proposed model is more comprehensive and practical by making full use of invited experts' advices. It also improves the accuracy of the optimization result.

**Key words:** slope treatment; optimization of schemes; gray fuzzy multi-attribute group decision-making; gray fuzzy set; gray degree; membership degree