

文章编号: 1000-7598 (2010) 12-3741-05

水泥基土壤固化剂固化土的物理化学作用

樊恒辉^{1,2}, 高建恩^{1,2}, 吴普特^{1,2}, 娄宗科¹

(1.西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100; 2.中国科学院 教育部水土保持与生态环境研究中心, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 采用击实试验、液塑限联合测定界限含水率试验、蜡封法测定干密度试验、二氧化碳气量法、交换性钠离子百分比试验等方法, 结合黏土矿物组成与结构特点, 研究了水泥基土壤固化剂固化土的物理化学作用。试验结果表明: 随着固化剂剂量的增加, 混合料的最大干密度增大, 最优含水率降低; 固化土混合料经过养护后, 塑性指数降低, 干密度增大, 碳酸盐含量增加, 交换性钠离子百分比升高; 黏土矿物在强碱性和钙离子作用下被激活, 形成各种水化硅酸盐和铝酸盐。研究认为: 在土-固化剂-水-气系统中通过液相和气相向固相的转变以及各类水化产物的填充、挤密、胶结等作用, 混合料逐渐形成较致密的整体; 离子交换反应对土体的加固作用在后期起负效应; 铝硅酸盐黏土矿物在强碱性和钙离子存在条件下被分解, 参与水化硅酸盐和铝酸盐的反应。

关 键 词: 水泥基土壤固化剂; 固土机制; 物理化学作用

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

Physicochemical actions of stabilized soil with cement-based soil stabilizer

FAN Heng-hui^{1,2}, GAO Jian-en^{1,2}, WU Pu-te^{1,2}, LUO Zong-ke¹

(1.College of Water Conservancy and Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2.Research Centre of Soil and Water Conservation & Eco-environment of Education Ministry, Chinese Academy of Sciences, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Using the compaction test, liquid-plastic limit combined device to Atterberg index, wax sealing method to dry density, gas meter to carbon dioxide and exchangeable sodium percentage test, as well as the composition and fabric of clay mineral, the physical and chemical actions of stabilized soil with cement-based soil stabilizer were researched. The experimental results show that the maximum dry density of the mixture increased and the optimum water content decreased as the dosages increased. After curing the mixture of stabilized soil, the plasticity index reduced, the dry density enhanced, the carbonate content increased, and the exchangeable sodium percentage raised. The clay mineral was activated to become all kinds of silicate and aluminate under the condition of stronger pH value and calcium ion. The study indicates that the mixture has gradually formed the more compact monolith in the system of soil and soil stabilizer and water and gas, through the transformation from liquid and gas to the solid, as well as the effect of fill, pack and cementation. The cation exchange has the minus effect in the later stage on the stabilized soil. The aluminosilicate clay mineral has been divided to take part in the action of the silicate and aluminate under the condition of the stronger pH value and calcium ion.

Key words: cement-based soil stabilizer; mechanism of stabilized soil; physicochemical action

1 引 言

土壤固化剂是一种可改善和提高土壤工程技术性能的复合材料。工程实践证明^[1-3], 土壤固化剂在道路、水利、基础等工程建设中具有广阔的应用前景。工程意义上的土是岩石经过风化、剥蚀、

搬运和沉积等过程所形成的松散沉积物, 按照颗粒组成可分为巨粒土、粗粒土和细粒土。水泥基土壤固化剂固化巨粒土和粗粒土的固化机制和水泥混凝土没有本质区别, 主要通过水泥熟料水化生成水化硅酸钙等各种水化产物, 将砂石等骨料胶结成整体, 逐渐产生强度。在水泥熟料的水化过程中, 砂石等

收稿日期: 2010-02-20

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划 (No. 2006BAD09B01, No. 2006BAD11B03); 国家自然科学基金 (No. 50979094); 西北农林科技大学青年学术骨干项目 (No. 08); 西北农林科技大学基本科研业务费 (No. QN2009089)。

第一作者简介: 樊恒辉, 男, 1973年生, 博士, 副研究员, 主要从事特殊性土的工程性质及改良技术的研究工作。E-mail: fanhenghui@hotmail.com

骨料是不参加反应的。与之相反，细粒土是一种复杂的多相分散体系，它不仅包含原生矿物，如石英、正长石、白云母等，而且含有较多的次生黏土矿物，如呈层状的铝硅酸盐的高岭石、伊利石、蒙脱石等和结晶或胶膜状态的氧化硅、氧化铝等氧化物。由于这些次生黏土矿物具有很大的比表面积和表面能，其理化特性、水理性质活跃，不仅对土的物理力学性质产生重要的影响，而且与固化剂之间也发生各种物理化学反应，所以水泥基土壤固化剂加固细粒土的机制远较混凝土的复杂。在细粒土的固化理论研究方面，Herzog^[4]、别兹鲁克^[5]和松尾新一郎等^[6]认为，水泥基固化剂的水化生成产物、团粒化作用和火山灰反应、碳酸化反应是固土机制的主要化学反应，其中水化生成产物是其强度的主要构成因素，但这些理论忽视了固化土体强度产生的物理因素、结构变化和土壤环境的特殊性，前者如密度、微观特征的变化，后者如土的孔隙结构、颗粒之间连接、黏土矿物等对固化剂水化水解的影响，从而使固化剂的固土机制难以深入发展。本文通过研究 MBER 土壤固化剂加固黄土的物理化学作用，对水泥基土壤固化剂固土机制进行了分析，以期指导土壤固化剂的开发与利用^[7]。

2 材料与方法

2.1 土样

土样选自杨凌黄土，其物理性质和矿物成分分析分别见表 1、2。表中数据表明，土样属于中液限黏土（CI）、粉质黏土、黏土矿物主要以伊利石为主。

表 1 土样物理性质

Table 1 The physical characters of soil sample

土粒 相对 密度 G_s	液限	塑限	塑性 指数	颗粒组成/ %			土样名称	
	w_L / %	w_p / %	I_p	砂粒	粉粒	黏粒	按塑性图	按颗组成
2.71	35.5	18.6	16.9	4.8	60.2	35.0	CI	粉质黏土

表 2 土样矿物成分

Table 2 The mineral composition of soil sample

黏土矿物成分/ %				非黏土矿物成分/ %					
伊利石	蒙脱石	高岭石	绿泥石	石英	钾长石	斜长石	方解石	其他	
25.9	2.9	2.3	5.4	32.8	3.6	11.5	14.3	1.3	

2.2 水泥基土壤固化剂

选用 MBER 土壤固化剂^[8](material of becoming earth into rock)。该固化剂是由水泥熟料、碱性催化剂、表面活性剂和矿渣等混合磨细而成的一种粉末

状材料，属于一种环保型的无机胶凝材料。固化剂中水泥熟料作为主固剂、碱性催化剂和表面活性剂作为助固剂。在土壤固化剂的固化过程中，主固剂发挥主要作用，助固剂起着一种激发作用，可使土壤和主固剂之间的反应更加充分、完全。

2.3 试验方法

击实试验采用标准的轻型击实试验，测定界限含水率采用光电式液塑限联合测定仪，干密度测定采用蜡封法，碳酸盐含量采用二氧化碳约测计（气量法），交换性钠离子百分比试验中阳离子交换总量采用醋酸钠火焰光度法，交换性钠离子采用醋酸铵火焰光度法。试件采用直径×高分别为 50 mm×50 mm 的圆柱体，在温度（20±2）℃、相对湿度大于 95% 的标准养护条件下养护至规定龄期。

3 固化土的物理化学性质变化

3.1 最大干密度和最优含水率的变化

通过击实试验分析土体掺入固化剂后对土体的最大干密度和最优含水率的影响，试验结果见图 1。

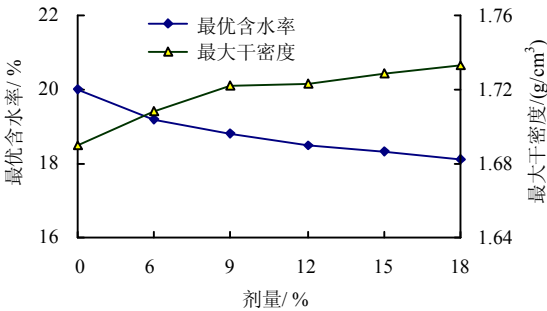


图 1 最大干密度和最优含水率与剂量关系曲线

Fig.1 Curves of maximum dry density vs. optimum water content and dosage of MBER

图 1 表明，随着固化剂剂量的增加，固化土的最大干密度增加，最优含水率降低。这是因为首先 MBER 土壤固化剂的颗粒相对密度较大（颗粒相对密度为 3.10），替代了一部分同体积的土（颗粒相对密度为 2.71）。通过计算可知，这部分的密度变化为 0.007~0.020 g/cm³，约占密度变化的 50%~60%，是密度变化的主要因素。其次，由于 MBER 发生水化作用时需要大量的水，这会消耗细粒土中黏粒吸附水，引起土料中黏粒胶体、毛细孔等剧烈收缩，因此，在压实过程中土粒互相靠拢，颗粒定向排列增多，引起密度增大。另外，MBER 中的表面活性物质减水剂减少了成型时颗粒间的摩擦力，也会使得密度提高。

3.2 固化土界限含水率的变化

将 MBER 按照不同的剂量加入一定含水率的土体中, 拌合均匀, 使混合料的含水率为最优含水率, 测定其界限含水率。测定完后放入塑料袋中密封保存, 标准条件下养护至 72 h 测定其界限含水率, 测定结果见图 2。

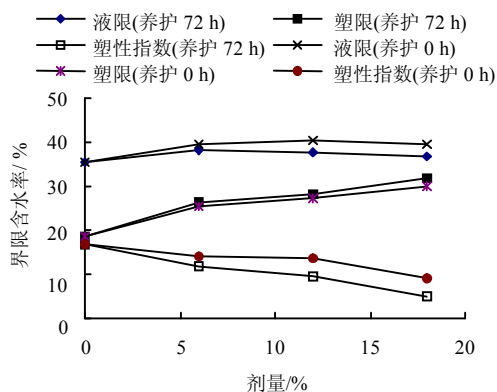


图 2 界限含水率与剂量关系曲线
Fig.2 Curves of limited water content
vs. dosage of MBER

图 2 表明, 与素土比较, 固化土混合料的液限和塑限增加, 并且塑限增加的幅度较液限大, 因此混合料的塑性指数降低; 固化剂加入土体 72 h 与刚开始加入时相比, 界限含水率相差不大。塑性指数可反映土体中黏粒含量的变化, 塑性指数越大, 黏粒含量越高。固化剂混合料塑性指数降低表明, 固化剂使得土体中的黏粒絮凝或固化形成较大的颗粒, 黏粒含量降低。随着固化剂剂量的增加, 塑性指数降低的更大, 这说明固化剂固化效果随着固化剂的剂量增加而增加。液限和塑限增加, 说明固化土体系中水化硅酸钙 (C—S—H) 凝胶类物质增加, C—S—H 凝胶有发达的内比表面积和很高的分散度, 吸附水的能力较强, 只有在较大的含水率条件下才能达到流动或可塑状态。

3.3 固化土干密度的变化

水泥基土壤固化剂遇水后, 无水的水泥熟料矿物转变为水化物, 固相体积和质量逐渐增加, 但整个体系的总体积却不断缩小。以 C_3S (水化硅酸三钙) 的水化反应为例^[9], 在 C_3S 的水化反应过程中反应前体系中固相体积为 145.42 cm^3 , 液相体积为 108.12 cm^3 , 总体积为 253.54 cm^3 ; 反应后固相体积为 240.09 cm^3 , 比反应前增加了 94.67 cm^3 , 而总体积却减少了 13.45 cm^3 , 占体系原有绝对体积的 5.33%。反应前体系干密度为 1.801 g/cm^3 , 反应后为 2.353 g/cm^3 , 比反应前增加了 0.552 g/cm^3 , 是体

系原有密度 1.3 倍。这是由于体系的固相物质质量增加和体系体积减缩的缘故。MBER 土壤固化剂中其他成分也都有程度不同的减缩现象, 由于这种减缩是由于化学反应引起的, 因而称为化学减缩, 它不同于温度减缩、失水减缩。

在 MBER 加入到土中后, 土体中一部分自由水参与水化反应, 并被转化为固相固定下来, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 水化生成 AFt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) 的固相体积增加最大, 约为 2.30 倍, 其次为 CaO 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 分别为 1.97 倍、1.65 倍、1.65 倍。因此, 反应结束后不仅固相质量大大增加, 而且固相的体积也增大, 填充着原先体系中由水或空气所占的部位, 但是整个体系的体积却由于化学缩减而减小。

如果固化土中 MBER 的剂量为 12%, 制样干密度为 1.723 g/cm^3 , 则每 1 m^3 的固化土中 MBER 的用量为 184.6 kg, 理论上计算缩减量可达 $7.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$, 干密度由原来的 1.723 g/cm^3 增加到 1.795 g/cm^3 , 增加了 0.072 g/cm^3 ; 孔隙率由原来的 37.4% 降低到 34.8%, 减少了 2.6%。对养护 90 d 的固化土采用蜡封法测定干密度, 试验结果见表 3。由表 3 可见, 固化土经过养护后, 干密度显著增加, 孔隙率降低。随着剂量的增加, 其增加幅度更为明显。

表 3 养护 90 d 固化土密度和孔隙率与制样时比较
Table 3 Comparison between densities and porosities
after curing 90 d

剂量 /%	制样值		理论计算值		90 d 实测值	
	密度 /(g/cm^3)	孔隙率 /%	密度 /(g/cm^3)	孔隙率 /%	密度 /(g/cm^3)	孔隙率 /%
6	1.723	36.9	1.761	35.5	1.744	36.2
9	1.723	37.2	1.779	35.1	1.758	35.9
12	1.723	37.4	1.795	34.8	1.783	35.2
15	1.723	37.6	1.811	34.4	1.796	35.0
18	1.723	37.8	1.827	34.0	1.801	35.0

3.4 碳酸盐含量的变化

采用二氧化碳约测计 (气量法) 测定龄期为 90 d 的固化土中碳酸盐含量, 见表 4。

表 4 碳酸盐含量和 ESP 的变化
Table 4 Changes of carbonate content and ESP

剂量 /%	碳酸盐(以 CaCO_3 计) / (g/kg)				ESP /%
	总量	土	MBER	新生成	
0	114.00	114.00	0.00	0.00	3.66
6	148.20	107.54	1.07	39.59	5.45
12	172.81	101.79	2.02	69.00	10.85
18	210.01	96.62	2.88	110.51	12.77

注: ESP 为交换性钠离子百分比。

表4表明,随着固化剂剂量的增加,碳酸盐含量也在增加。固化土混合料中的碳酸盐含量来自3个方面:①土中原有的碳酸盐;②MBER中含有少量的碳酸盐;③MBER水化产物与孔隙水溶液中的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 或空气中的 CO_2 发生碳酸化反应生成的碳酸盐。其中,碳酸化反应最为重要,这种反应增加了固化土中的固相,而且生成的碳酸钙晶粒是互相共生的^[10],并且能够提高溶液的碱性,有利于水泥熟料水解水化的进行,因此可使固化土强度增加。



这从另外一个方面说明,MBER土壤固化剂在水化水解过程中,不仅可将液相转变为固相,而且可将气相转变为固相,增加了固化剂-土-水-气整个体系中的固相比例,提高了整个体系的干密度。因此,固化剂加入土体后,一方面体系缩减会使土体的体积减小,另一方面液相 H_2O 和气相 CO_2 被固化成固相,质量增加。由于这两方面作用,使得固化剂-土-水-气体系密度大大增加,因而不仅强度增加,而且由于固化剂的生成物堵塞了土体中的孔隙,使得渗透系数大大降低。

3.5 交换性钠离子百分比(ESP)的变化

对龄期为90 d固化土的ESP进行测定(见表4)。从表4中可看出,素土的ESP含量低,为3.66%,随着固化剂剂量的增加,ESP反而升高。MBER土壤固化剂的碱性激发剂中含有较多的钠盐,在反应初期,由于MBER的水解水化产生的游离 Ca^{2+} 较多,按照“质量作用定律”, Ca^{2+} 可将土壤中胶体吸附的 Na^+ 交换下来,能够促进团粒结构的产生,但随着水化水解反应的进行,到后期固化剂-土体系中的游离 Ca^{2+} 含量越来越低,而 Na^+ 由于一直处于游离状态,所以同样根据“质量作用定律”, Na^+ 就与交换性的 Ca^{2+} 重新发生交换,使得ESP增加。ESP的增加,使得颗粒之间的双电层变厚,土颗粒之间的分散性增大,导致固化土强度下降,这是水泥基土壤固化剂加固土的不足之处。

通常认为,团粒化作用是水泥基土壤固化剂固土机制之一。这在固化初期是正确的,在后期由于钠离子的交换吸附作用使得团粒结构被破坏。因此,水泥基土壤固化剂加固土的团粒化作用有待重新考虑。

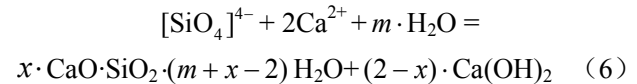
3.6 铝硅酸盐黏土矿物反应

铝硅酸盐黏土矿物是由硅氧四面体和铝氧八

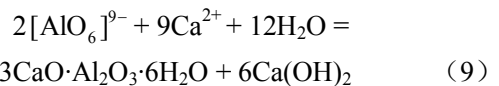
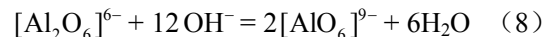
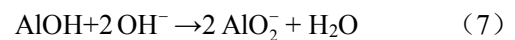
面体组成的,两者的化学式分别为 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{AlO}_6]^{9-}$,在矿物的晶架结构中,则分别表示为 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 、 $[\text{Al}_2\text{O}_6]^{6-}$ 。在黏粒表面和边缘有可能暴露出 Si-O 键, Si-O 带负电,根据化学键平衡原理,此键须和阳离子进行结合,以弥补电荷的平衡,通常认为是形成 SiOH 的形式。 SiOH 在强碱性条件下,形成 SiO^- 。



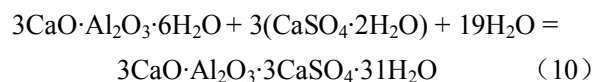
因此,在MBER水化水解形成的强碱性环境条件下,黏土矿物表面和边缘所暴露的 SiOH 逐渐分解, $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 的空间结构解体或解聚,形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 。表面积越大,溶液碱性越强,则反应越激烈。 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 处于 Ca^{2+} 饱和的孔隙水溶液中,两者相互反应,生成水化硅酸钙:



同样,在 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 的空间结构解体或解聚后,铝氧八面体 $[\text{Al}_2\text{O}_6]^{6-}$ 在强碱性条件下,也进行解体,生成水化铝酸钙:



根据化学平衡原理,上述反应继续进行直至反应达到平衡为止。由于此种反应是在黏土矿物表面发生的,所以生成的水化硅酸钙具有很强的胶结作用,能够将相邻的土颗粒相互胶结起来,形成类同相接触。生成的水化铝酸钙在石膏的作用下,可形成具有膨胀致密作用的AFt。



上述反应可称为“解聚-胶结反应”,其不同于火山灰反应。两者虽然均是在强碱性和钙离子条件下进行反应,但火山灰反应中参与反应的是土质中呈晶形或胶膜状存在的活性的氧化硅、氧化铝,解聚-胶结反应中参与反应的是呈层状结构存在的铝硅酸盐黏土矿物,这种反应机制尚需试验来证实。

4 水泥基土壤固化剂固土机制分析

根据反应的类型不同,可将水泥基土壤固化剂加固土体的反应分为物理反应、化学反应、物理化学反应等3种类型。

4.1 物理反应

在水泥基土壤固化剂加固土的过程中, 物理反应主要有土体密度增大、水化产物的微加筋和胶凝等作用。水泥基土壤固化剂由于材料中含有高分子憎水材料, 可减小土颗粒之间的摩擦, 在同等压实功下固化土具有较大的密度。液态水和气态 CO_2 相的转化也使得固化土的密度增大。在水泥基土壤固化剂的水化产物中, 六方棱柱状的 AFt 和纤维状的水化硅酸钙, 其纵横交替搭接成网状结构, 插入或填充于孔隙之中, 形成特有的“微加筋”结构; 网络状的水化硅酸钙或其他形状的无定型水化硅酸钙凝胶, 能附着在土颗粒表面将其包裹起来, 或将相近的土颗粒连接起来, 增强连接力, 具有胶结作用。

4.2 化学反应

水泥基土壤固化剂固化土的化学反应有两方面, 一方面是本身组分的化学反应, 另一方面是土体与固化剂中的某些组分发生的反应等。水泥基土壤固化剂自身水解水化生成各种水化产物, 包括水化硅酸钙、氢氧化钙、AFt 等。随着水化反应的进行, 这些产物不断形成、长大, 构成了水泥基土壤固化剂固化土的强度主体。水泥基土壤固化剂本身组分的化学反应是一种初级反应固化过程, 是其他物理化学、物理反应的基础。在次级反应过程中, 铝硅酸盐黏土矿物发挥着不可忽视的作用, 在其表面发生“解聚-胶结”反应, 生成具有胶结作用的水化硅酸钙和填充致密作用的 AFt。另外, 化学反应还包括氢氧化钙与土体中活性 SiO_2 、 Al_2O_3 发生的火山灰反应以及与空气中 CO_2 发生的碳酸化作用。

4.3 物理化学反应

相比较而言, 物理化学反应对固化土的强度贡献小于前两者, 甚至到后期起负作用。水泥基土壤固化剂加入土体后, 在孔隙水溶液中含有大量的钙铝等高价离子, 这些离子可与吸附态的钠离子进行交换, 降低黏粒的双电层厚度, 增加土颗粒的团聚作用。但随着反应的深入, 呈离子态的钙铝等高价离子形成氢氧化钙、碳酸钙或其他不溶于水的化合物, 而离子态的钠离子相对含量越来越多, 可将黏粒吸附的钙铝高价离子再次交换下来, 致使交换性钠百分比增加, 土粒团聚作用弱化及分散性增强, 固化土强度降低。

5 结 论

(1) 水泥基土壤固化剂固土机制是复杂的, 不仅存在其自身的水解水化反应, 而且与土体中的

液相、气相、固相之间也存在物理化学反应。在这些内部的物理化学反应和外部机械功压实的条件下, 呈松散状态的土颗粒在土-固化剂-水-气系统中通过相的转变和各类水化产物的填充、挤密、胶结等作用, 逐渐形成较致密的整体, 使土体的工程技术性能得以改善。

(2) 水泥基土壤固化剂固土机制中的离子交换反应对土体的加固作用在后期起负效应, 铝硅酸盐黏土矿物在强碱性和钙离子存在条件下发生分解, 参与水化硅酸钙和水化铝酸钙的反应。

参 考 文 献

- [1] 方祥位, 孙树国, 陈正汉, 等. GT 型土壤固化剂改良土的工程特性研究[J]. 岩土力学, 2006, 27(9): 1545—1548.
FANG Xiang-wei, SUN Shu-guo, CHEN Zheng-han, et al. Study on engineering properties of improved soil by GT soil firming agent[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2006, 27(9): 1545—1548.
- [2] 樊恒辉, 高建恩, 吴普特, 等. 土壤固化剂集流面不同施工工艺比较[J]. 农业工程学报, 2006, 22(10): 73—77.
FAN Heng-hui, GAO Jian-en, WU Pu-te, et al. Comparison of different construction techniques for the catchment area with the soil stabilizer[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(10): 73—77.
- [3] 徐日庆, 邵玉芳. 温州半岛工程海堤淤泥质地基加固试验研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2005, 31(4): 475—478.
XU Ri-qing, SHAO Yu-fang. Experimental study on treating the silty foundation of sea dike in Wenzhou Peninsula construction project[J]. *Journal of Zhejiang University(Agric. & Life Sci.)*, 2005, 31(4): 475—478.
- [4] HERZOG A, MITCHELL J K. Reaction accompanying the stabilization of clay with cement[C]//42nd Annual Meeting of the Highway Research Board. Washington D C: [s. n.], 1963.
- [5] 别兹鲁克 B M, 亚斯特烈鲍娃 J I H, 柳比莫娃 T I O, 等. 用水泥、石灰、沥青、煤沥青加固土铺筑道路底层和面层的现代化方法[M]. 杨靖译. 北京: 人民交通出版社, 1964.
- [6] 松尾新一郎. 土质加固方法手册[M]. 孙明漳, 梁清彦译. 北京: 中国铁道出版社, 1983.
- [7] 樊恒辉. MBER 土壤固化剂固土机制及成型技术研究[D]. 杨凌: 中国科学院教育部水土保持与生态环境研究中心, 2006.
- [8] 高建恩, 孙胜利, 吴普特. 一种新型土壤固化剂[P]. 中国: CN200410073273.5, 2005-06-29.
- [9] 沈威, 黄文熙, 闵盘荣. 水泥工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2002.
- [10] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1989.