

DOI: 10.16285/j.rsm.2016.1308

活性氧化镁碳化固化粉质黏土微观机制

刘松玉^{1,2}, 曹菁菁^{1,2,3}, 蔡光华^{1,2}

(1. 东南大学 岩土工程研究所, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学 江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096;
3. 南京市测绘勘察研究院股份有限公司, 江苏 南京 210019)

摘 要: 以活性氧化镁碳化固化粉质黏土为研究对象, 通过无侧限抗压强度试验、酸碱度测试、X 射线衍射试验、压汞试验和扫描电镜试验, 研究了不同初始含水率和碳化时间影响下活性氧化镁碳化加固粉质黏土的强度、pH 值、碳化产物和微观结构等变化。根据碳化固化土强度与碳化产物含量及累积孔隙体积间的内在联系, 提出了粉质黏土的碳化反应微观模型。结果表明: 随碳化时间增加和初始含水率减小, 碳化固化土的碳化产物含量增加、累积孔隙体积减小, 同时氧化镁碳化加固土的强度提高; 碳化固化土的 pH 值随碳化时间不断减小, 而随初始含水率变化不大; 最后提出了粉质黏土的碳化反应微观模型, 确定了活性氧化镁固化粉质黏土在碳化约 6.0 h 时可获得最高强度。

关 键 词: 活性氧化镁; 粉质黏土; 碳化; 土体固化; 微观机制

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2018)05-1543-11

Microstructural mechanism of reactive magnesia carbonated and stabilized silty clays

LIU Song-yu^{1,2}, CAO Jing-jing^{1,2,3}, CAI Guang-hua^{1,2}

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground Engineering and Environmental Safety, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China;

3. Nanjing Institute of Surveying, Mapping & Geotechnical Investigation Corporation, Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: In this study, reactive magnesia (MgO) is used as a binder to carbonate and stabilise silty clay. The changes of unconfined compressive strength, soil pH, carbonation products, and microstructure of the silty clay carbonated and stabilized by reactive MgO are studied at different carbonation time and initial water contents through the experiments of unconfined compression, pH, X-ray diffraction, mercury intrusion porosimetry and scanning electron microscope, respectively. The micromodel of carbonation reaction of silty clay is proposed according to the intrinsic relationships between the strength of carbonated soil and contents of carbonation products as well as the cumulative pore volume. The results show that with the increase of the carbonation time or the decrease of the initial water content of carbonated samples, the carbonation products increase, and the strength of reactive MgO stabilized soil gradually increases with the decrease of cumulative pore volume. Moreover, the pH values of reactive MgO-stabilized soil decreased with the increase of the carbonation time, whereas the initial water contents show no obvious changes. Finally, the micromodel of carbonation reaction of silty clay is established, and the highest strength of reactive MgO-stabilized silty clay is determined after about 6 hours of carbonation.

Keywords: reactive magnesia; silty clay; carbonation; soil stabilisation; microstructural mechanism

1 引 言

水泥是软土加固中最常使用的固化剂^[1], 生产过程中不仅消耗大量的能源和资源 (每生产 1 t 的

水泥将会消耗 500 MJ 能量), 还产生大量的二氧化碳 (CO₂) 气体 (生产 1 t 水泥排放 0.95 t 的 CO₂, 占世界人为排放量的 5%~8%)、粉尘和烟尘以及二氧化硫、氮氧化物、氟气等有毒气体, 对环境造成

收稿日期: 2016-06-06

基金项目: 国家自然科学基金 (No.41330641, No.451279032); 国家重点研发计划项目 (No.42016YFC0800201); 江苏省交通工程建设局科技项目 (No.2018T01); “十二五”国家科技支撑计划项目 (No. 2012BAJ01B02-01); 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目 (No.KYLX_0147)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China(41330641, 51279032); the National Key Research and Development Program of China (2016YFC0800201); the Science and Technology Project of Jiangsu Traffic Engineering Construction Bureau (2018T01); the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program during the Twelfth Five-year Plan Period(2012BAJ01B02-01) and the Fundamental Research Funds for the Jiangsu Provincial Innovation Foundation for Postgraduate of Regular Institutions of Higher Learning(KYLX_0147).

第一作者简介: 刘松玉, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事特殊土地基处理及环境岩土等方面的研究工作。liusy@seu.edu.cn

了严重污染^[2]。因此,国内外学者开始研究低碳、环保的新型土壤固化剂或固化方法来取代传统的波特兰水泥。Harrison^[3]从环境保护的角度出发,发明了活性氧化镁水泥,它是由活性氧化镁和波特兰水泥按不同比例混合而成。与波特兰水泥相比,活性氧化镁水泥具有显著的可持续性优势,主要包括^[4]: ①煅烧温度较低;②能吸收 CO₂ 并显著提高强度;③耐久性能好;④对杂质不敏感,可以利用一定量的废弃物和工业副产品;⑤当氧化镁是唯一固化剂时,可以循环利用。

剑桥大学和东南大学联合课题组对活性氧化镁水泥的应用进行了大量研究,包括力学性能、水化特性、碳化性能、耐久性能和微观结构^[5-7]。研究表明,活性氧化镁和波特兰水泥独立水化,仅以活性氧化镁作为固化剂而不添加波特兰水泥的砌块经强制碳化能达到 2~3 倍波特兰水泥砌块的强度,同时可吸收大量的 CO₂^[8-9]。活性氧化镁固化粉土能在 3~6 h 内完成碳化,碳化后强度远高于水泥固化土强度,并且 CO₂ 的吸收量能达到理论值的 70%^[10]。活性氧化镁碳化反应生成的三水碳酸镁和碱式碳酸镁是固化土强度提高的主要原因^[11]。

东南大学也将活性氧化镁应用到了土体加固领域并进行了一系列研究。易耀林^[10]对氧化镁碳化固化模拟砂土和粉土进行了探索性试验研究,发现氧化镁固化土相对水泥固化土具有工期短、强度高等优点,验证了活性氧化镁在土体加固领域的可行性。Cai^[5]和刘松玉^[11]等研究了氧化镁掺量和活性对碳化固化效果的影响,发现氧化镁掺量和活性越大,碳化加固效果越好。当氧化镁掺量超过 27.5%,固化土强度增幅较小。郑旭^[6]、刘松玉^[7]等研究了氧化镁碳化固化土的抗冻融循环性能和抗硫酸盐侵蚀性能,发现与水泥固化土相比,氧化镁碳化土具有较好的抗冻融循环特性和耐硫酸盐侵蚀能力。蔡光华等^[12]研究了初始含水率影响下氧化镁碳化土强度和电阻率的变化。

目前,国内外学者对氧化镁固化剂的相关研究多集中在氧化镁固化土的物理化学性质和强度特性方面,而针对氧化镁碳化加固粉质黏土的微观机制研究较少。因此,本文针对不同初始含水率和碳化时间的氧化镁碳化固化土进行无侧限抗压强度、酸碱度 (pH)、X 射线衍射 (XRD)、压汞 (MIP) 和常规扫描电镜 (SEM) 试验,定性/半定量评价碳化过程中强度与主要碳化产物含量和孔隙分布之间的关系,明确氧化镁的碳化加固机制,从而提出氧化镁碳化固化粉质黏土的微观加固模型。

2 试验材料和方法

2.1 试验材料

试验用土为南京长江漫滩相粉质黏土和海安淤泥质粉质黏土,其主要物理化学指标见表 1;其中含水率、相对密度、液塑限指标参照《公路土工试验规程 JTG E40—2007》规范^[13]测定,pH 测试参照 ASTM D4972—13 规范^[14],水土比为 1:1。试验所用的活性氧化镁为邢台市镁神化工有限公司生产的轻质氧化镁,利用柠檬酸中和法测得氧化镁的活性值为 61 s,通过 X 射线荧光光谱仪测试的土样和氧化镁的化学成分及含量如表 2 所示。

表 1 试验土样的物理化学指标

土样来源	相对密度	塑限 / %	液限 / %	黏粒含量 (<0.005 mm) / %	粉粒含量 (0.005~0.075 mm) / %	砂粒含量 (0.075~2 mm) / %
南京	2.72	25.5	40.0	11.6	74.9	13.5
海安	2.72	31.6	47.9	17.8	77.2	5.0

表 2 材料的化学成分 (单位: %)

土样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	其他
南京土	65.10	13.80	6.60	6.65	2.76	1.97	0.87	2.25
海安土	70.34	13.70	5.60	2.60	2.91	2.02	0.51	2.32
氧化镁	3.91	1.43	0.30	1.26	0.04	91.8	0.31	0.95

2.2 试验方法

根据氧化镁掺量对碳化的影响^[5],结合水泥搅拌桩施工常用的固化剂掺量范围,选定氧化镁干粉掺量为 20%,试验中为确保试样的均匀性,采用静压法制备试样,试样的密度接近天然土体密度 (1.90 g/cm³)。在保证顺利制样和成功脱模的前提下,考虑到两种土体的颗粒组分不同,土体初始含水率以含水率与液限的比值表示,选定为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9。

试验前将土晒干、粉碎、过筛 (2 mm 筛) 和烘干,按照预设的氧化镁掺量将称量的干土和氧化镁干粉搅拌均匀,然后在混合料中倒入称好的水再次搅拌,至均匀后采用静压法进行制样,每种配比取 3 个平行样。静压法制样采用直径为 50 mm、高度为 100 mm 的涂有薄层凡士林的铁质模具,待土样完全填入模具后用油压千斤顶压实,压实后再用脱模器脱模,脱模过程中用力要尽量轻而均匀,防止用力过大将试样震碎。

制样完毕后,分别对其直径、高度和质量进行测量,然后放入碳化桶中 (如图 1 所示) 通入 CO₂ 气体进行碳化。根据课题组已有的试验成果^[5, 15-16],

并考虑到碳化时间过久,试样表面会产生明显裂缝, CO_2 气体压力设定为 200 kPa,碳化时间为 1.5、3.0、6.0、12.0 h。

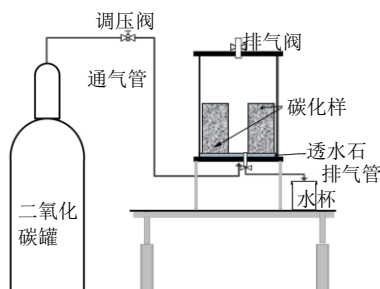


图1 碳化装置示意图

Fig.1 Schematic of carbonation system

试样完成碳化后,擦去其表面水分并进行尺寸和质量测量后,然后进行无侧限抗压强度试验。无侧限抗压强度试验设备采用南京宁曦土壤有限公司 2009 年 6 月出厂的 YSH-2 型石灰土无侧限压力仪,压力传感器系数为 21 N/0.01 mm,试样承台上升速率为 1 mm/min。

pH 试验参照 ASTM D4972-13 规范标准,采用日本堀场 HORIBA pH/COND METER D-54pH 计进行测量。取无侧限抗压强度试验后的破坏土样,自然风干后研磨过 2 mm 筛,取 10 g 土按照 1:1 的土水比混合,静置 1 h 后测其上层清液 pH 值。

参照无侧限抗压强度试验结果,选取代表性土样进行 X 射线衍射试验、压汞试验和常规扫描电镜试验。微观试验前将含新鲜断面约 1 cm^3 的试块用液氮 (-195°C) 进行冷冻,并采用南京先欧-18N 普通型冷冻干燥机 (-80°C) 对其抽真空 24 h。X 射线衍射试验采用 SmartLab 型智能衍射仪对小于 0.075 mm 的碳化土进行测试,测试条件为:靶材为 $\text{Cu}(\text{K}\alpha 1)$,波长为 $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$,激发电压/电流为 40 kV/200 mA,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,步宽为 0.02° ,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ 。压汞试验采用美国麦克仪器公司生产的 AUTOPORE 9500 全自动压汞仪进行,扫描电镜试验采用日本日立高新技术公司生产的型号为 SU3500 的扫描电子显微镜对土样进行测试。各试验的初始含水率、碳化时间如表 3 所示。

3 试验结果

3.1 无侧限抗压强度

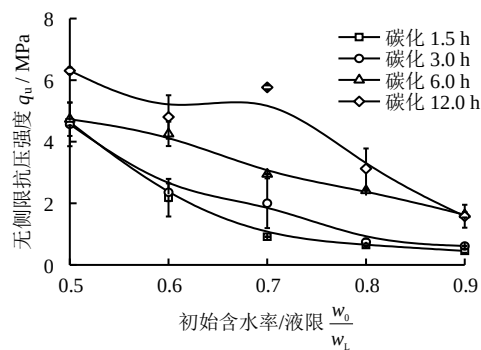
图 2 表明,土体初始含水率和碳化时间对氧化镁碳化土无侧限抗压强度的影响。从图 2 可以看出,氧化镁固化土的无侧限抗压强度随碳化时间的增加而逐渐增大,这与 Cai^[5]和李晨^[15]前期试验结

果相一致。从图中可以看出,两种固化土强度随碳化时间的增长趋势存在差异。对南京土而言,随着碳化时间增加,氧化镁碳化土的强度不断增长,碳化 12.0 h 后氧化镁碳化土强度达到最高;对海安土而言,碳化前期 (3.0 h) 强度增长比较缓慢,氧化镁固化土碳化 1.5 h 后的强度与碳化 3.0 h 后的强度较为接近;碳化中期 (3.0~6.0 h) 强度增长比较快,氧化镁碳化土碳化 6.0 h 后强度达到最高,初始含水率为 0.5 倍液限时强度为 3.5 MPa 左右;当碳化 12.0 h 后强度降低。这与氧化镁碳化反应是体积膨胀过程有关^[13]。随着碳化时间增加,氧化镁碳化土生成的碳化产物为膨胀性产物,使试样体积不断增大,当碳化一段时间后,体积膨胀产生的应力使试样内部的裂隙不断扩大并发展到试样表面,使试样强度降低。

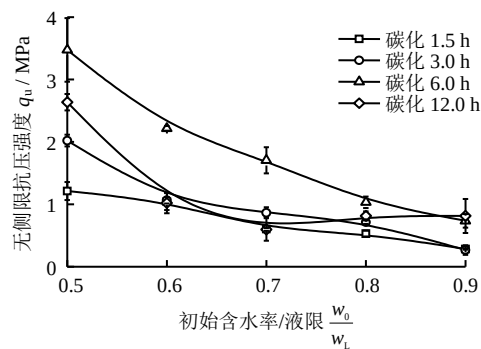
表 3 试验方案

Table 3 Test schemes

测试内容	初始含水率/液限	碳化时间/h
UCS、pH	0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9	1.5, 3.0, 6.0, 12.0
XRD	0.5, 0.7, 0.9	6.0
XRD	0.5	0, 3.0, 6.0, 12.0
MIP	0.5, 0.7, 0.9	6.0
MIP	0.5	0, 3.0, 6.0, 12.0
SEM	0.5, 0.7, 0.9	6.0
SEM	0.5	0, 3.0, 6.0, 12.0



(a) 南京土



(b) 海安土

图2 初始含水率和碳化时间对氧化镁碳化土强度影响
Fig.2 Influence of initial water content and carbonation time on the strength of magnesia carbonated soil

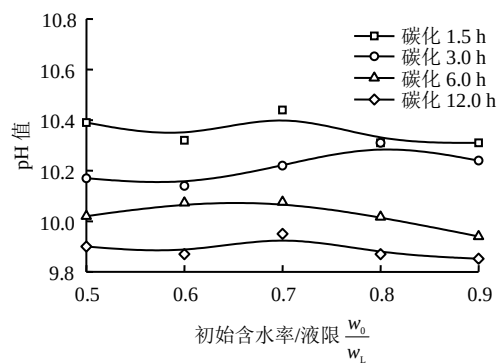
从图2中可以看出,相同碳化时间下,随土体初始含水率增大,碳化土强度不断减小。初始含水率对南京土的碳化固化效果影响较大,碳化12.0 h后初始含水率为0.5倍液限的碳化土强度达6.3 MPa,比初始含水率为0.9倍液限的碳化土强度(1.6 MPa)高200%;,初始含水率对海安土在碳化初期(1.5~3.0 h)碳化固化效果影响相对较小,相同碳化时间下海安土碳化后强度随初始含水率的变化幅度相对南京土较小。在相同含水率和碳化时间下,南京土的碳化效果优于海安土,主要表现为氧化镁碳化南京土的强度要高于氧化镁碳化海安土的强度。

3.2 pH 试验结果

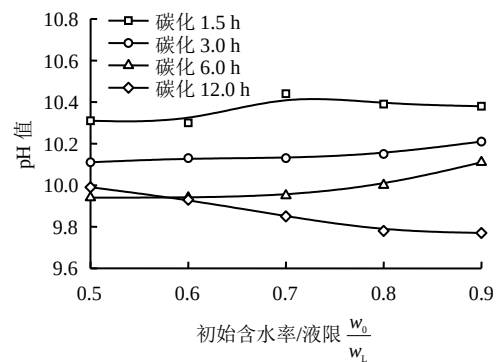
因氧化镁是碱性氧化物,而 CO_2 是酸性氧化物,氧化镁的水化和碳化反应必然引起土体pH值的变化。图3为南京土和海安土在不同初始含水率和碳化时间影响下碳化土的pH值测试结果。从图中可以得到以下结论:①对相同初始含水率、同一种土体而言,氧化镁碳化土的pH值随着碳化时间的增加而不断减小,这与李晨和蔡光华等的研究结果相一致^[11-12],与水泥土和石灰土相似^[17-18];②初始含水率不同,土样碳化后测得的pH值也略有差异。对南京土而言,土样碳化后的pH值先随土体初始含水率增加而提高,当含水率达到0.7~0.8倍的液限时,试样碳化后的pH略有降低,而对海安土而言,土样碳化后的pH值随初始含水率的变化不明显,大体随含水率增加而缓慢增长,但碳化12.0 h后土样pH值随含水率增加呈明显降低趋势;③南京土和海安土pH值的变化范围在9.7~10.5之间,这与李晨^[15]的试验结论相一致。氧化镁碳化固化土的pH值(9.7左右)要远低于水泥和石灰固化土($\text{pH}>12.0$)^[18],可见相比于水泥、石灰固化,氧化镁碳化固化技术对周边环境的影响较小。

产生上述现象的主要原因有:①氧化镁是一种碱性氧化物,与水反应并水解产生 OH^- ,使孔隙溶液呈碱性,而当通入 CO_2 气体后,因 CO_2 为酸性气体,与水作用会电离出 H^+ 和 HCO_3^- ,使孔隙溶液pH值降低;②在碳化过程中, Mg^{2+} 会与 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 发生反应生成镁碳酸盐,孔隙溶液中的 H^+ 同时会跟 OH^- 发生中和反应,从而使土体孔隙溶液中的pH值降低。但由于碳化生成的碳酸镁盐为中强碱弱酸盐,测得的pH值呈碱性(三水合碳酸镁在碳化水中的pH值为9.2左右)^[19],因此尽管碳化过程中试样pH值随碳化时间增加而不断降低,但试样碳化12.0 h后的pH值仍保持在9.6以上;③对南京土和海安土而言,试样初始含水率可确保氧化

镁大部分水化,而含水率升高能阻碍 CO_2 气体运移,使试样碳化反应减弱,试样孔隙溶液中 OH^- 的中和作用减缓,软土pH值随初始含水率增加而缓慢变高;而初始含水率为0.9倍液限时,试样经较长碳化时间(12.0 h)后,pH值有所降低,是由于试样中碳化反应较为充分,孔隙中水分积聚,使 OH^- 离子的浓度降低,pH值降低。



(a) 南京土



(b) 海安土

图3 碳化土pH随 w_0/w_L 的变化

Fig.3 Variations of carbonated soil pH values with w_0/w_L

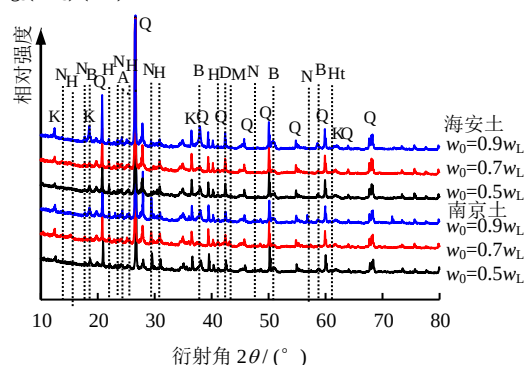
3.3 XRD 试验分析

通过XRD试验对碳化过程中主要物质成分进行定性分析,如图4所示。其中,图4(a)为不同初始含水率对碳化土物质成分的影响,图4(b)为碳化时间对碳化土物质成分的影响。从XRD图中可以看出,石英(SiO_2)和高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)是海安土和南京土的主要矿物成分,两种土的碳化反应并不完全,土中仍然存在少量未水化的氧化镁和未碳化的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,并且土中有少量的水滑石($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)存在,这验证了固化剂氧化镁水解后与土颗粒之间发生了离子交换反应和火山灰反应,与Liska等^[8]研究结果一致。从图4(a)可以看出,不同初始含水率影响下氧化镁固化土的碳化产物种类大体相同。在XRD谱线上可看到水化产物主要是水镁石和水滑石,碳化产物有三

水菱镁石($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、水纤菱镁石($\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、水碳镁石($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和球碳镁石($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。土体的初始含水率越高, 试样中未水化的氧化镁峰值高度越低, 水镁石的峰值高度越大, 相应的碳化产物的峰值高度越低, 且在相同碳化时间内, 两种土的碳化程度不高。从 XRD 谱线上可以看出, 海安粉质黏土中的水镁石的峰值高度要高于南京粉质黏土。

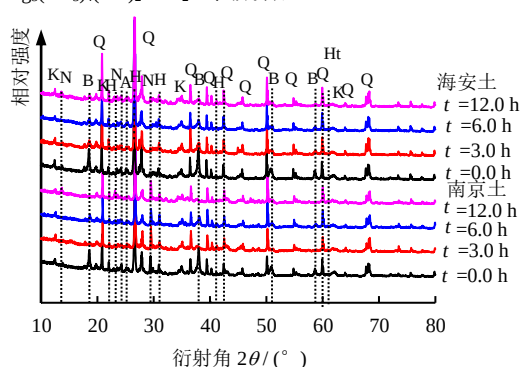
图 4(b)为不同碳化时间对碳化土物质成分的影响。从图中可以看出, 随碳化时间增加, 碳化土中的水镁石峰值高度越来越小, 即水镁石不断减小, 碳化 3.0 h 后土样中的水化产物的峰值高度接近于 0。而土中碳化产物的峰值高度随碳化时间增加越来越明显, 表明碳化土中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的碳化程度越来越高, 生成的碳化产物数量不断增加。

K— $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 高岭石; Q— SiO_2 , 石英; B— $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 水镁石;
Ht— $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 水滑石; M— MgO
A— $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水纤菱镁石;
N— $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水菱镁石; H— $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 球碳镁石;
D— $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水碳镁石



(a) 初始含水率的影响

K— $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 高岭石; Q— SiO_2 , 石英; B— $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 水镁石;
Ht— $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 水滑石; M— MgO
A— $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水纤菱镁石;
N— $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 三水菱镁石; H— $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 球碳镁石;
D— $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水碳镁石



(b) 碳化时间的影响

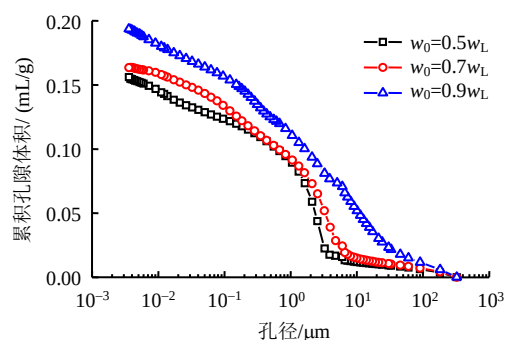
图 4 碳化固化土化学成分的变化

Fig.4 Chemical composition changes of carbonated soils

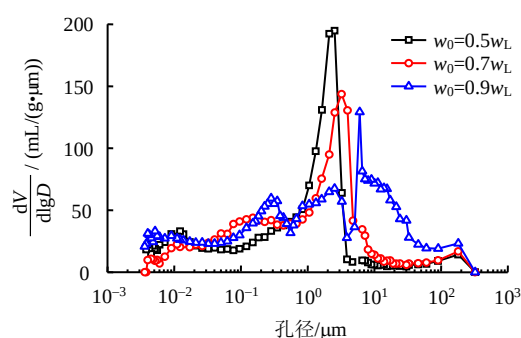
3.4 MIP 分析

图 5 和图 6 分别为不同初始含水率下以氧化镁为固化剂的南京土和海安土碳化 6.0 h 后的累积进汞体积和孔隙体积分布图。从图 5 和图 6 可以看出, 随初始含水率增加, 南京土和海安土碳化后的累积进汞体积不断增大, 表明碳化土的孔隙体积不断减小; 除个别试样(初始含水率为 0.9 倍液限的海安粉质黏土)外, 碳化土孔隙体积分布曲线的峰值随土体初始含水率减小向左(即孔隙直径减小方向)移动, 碳化土的初始含水率越低, 碳化后的内部孔隙越小。产生上述现象的原因在于: 试样中的水分会占据试样孔隙, 孔隙中的水分将会阻碍 CO_2 气体在土样中的运移, 进而影响土体的碳化反应, 阻碍土体孔隙的胶结填充作用。因此, 随着土体初始含水率增加, 土体的孔隙填充作用减弱, 土体的累积孔隙体积减小、平均孔隙直径增大。

图 7 和图 8 分别为南京土和海安土在不同碳化时间下的累积孔隙体积和孔隙体积分布图。从图中可以看出, 掺入氧化镁可以显著减小素土的孔隙体积, 并且随碳化时间增加, 土中孔隙体积不断减小。对南京土而言, 碳化 12.0 h 后土体的孔隙体积从 0.18 mL/g 减小到 0.13 mL/g (见图 7(a)); 对海安土而言, 碳化 12.0 h 后土体的孔隙体积从 0.25 mL/g 减小到 0.12 mL/g (见图 8(a))。



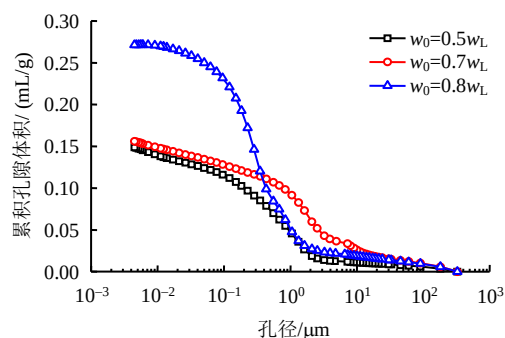
(a) 累积孔隙体积



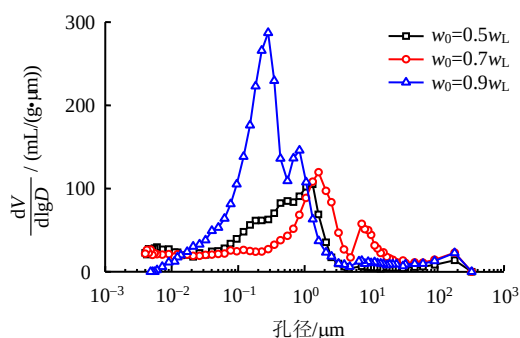
(b) 孔隙体积分布

图 5 初始含水率对碳化南京土的孔隙特征影响

Fig.5 Effect of initial water content on pore distribution of carbonated Nanjing soil

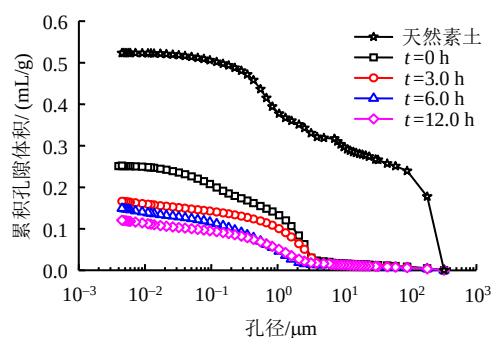


(a) 累积孔隙体积

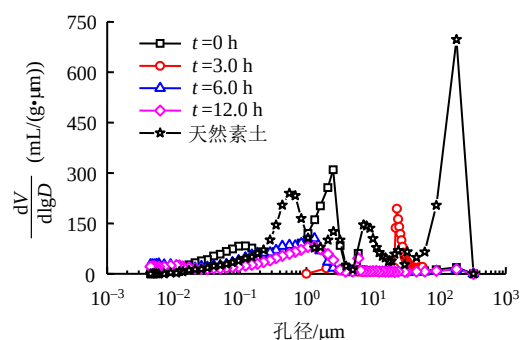


(b) 孔隙体积分布

图6 初始含水率对碳化海安土的孔隙特征影响
Fig.6 Effect of initial water content on pore distribution of carbonated Haian soil

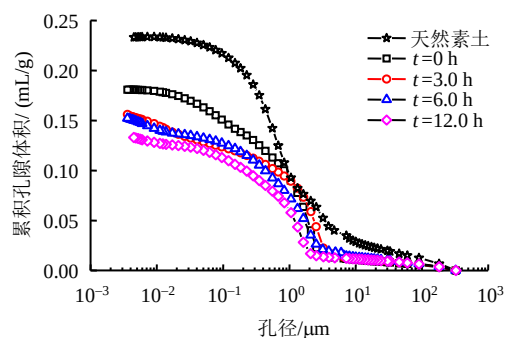


(a) 累积孔隙体积

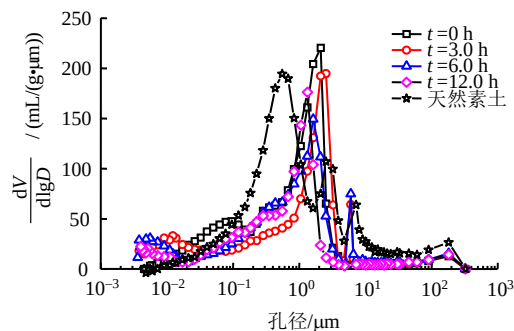


(b) 孔隙体积分布

图8 碳化时间对海安碳化土孔隙特征影响
Fig.8 Effect of carbonation time on pore distribution of carbonated Haian soil



(a) 累积孔隙体积



(b) 孔隙体积分布

图7 碳化时间对南京碳化土孔隙特征影响
Fig.7 Effect of carbonation time on pore distribution of carbonated Nanjing soil

从孔隙体积分布可以看出, 未掺入 MgO 时, 南京土的孔隙直径相对较小, 大多数孔隙直径在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 之间。随碳化时间增加, 南京土平均孔隙直径在碳化 3.0 h 时增大, 再继续碳化后则不断减小, 碳化 6.0 h 与碳化 12.0 h 后的孔隙平均直径较为接近。与素土相比, 掺 MgO 后南京土的大多数孔隙直径分布在 $0.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 之间, 其中微小孔隙 ($0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$) 也有所增加。而掺 MgO 后海安土的孔隙分布曲线由原来的多峰变成单峰, 孔隙直径变化与南京土相似。

3.5 SEM 试验结果

图9为3种不同初始含水率下南京土和海安土碳化 6.0 h 后的 SEM 图 (放大 1000 倍)。已有研究表明, 掺 MgO 的碳化试样中, SEM 图中的片状和花朵状产物为水碳镁石和球碳镁石, 棱柱状的产物为三水菱镁石^[8, 10, 19]。从图中可以看出, 南京粉质黏土碳化固化土颗粒排列呈紊流状结构, 土颗粒间的接触以面-边接触和面-线接触形式为主, 土中碳化产物以片状和花朵状的水碳镁石和球碳镁石为主; 棱柱状的三水菱镁石相对较少, 这些碳化产物通过胶结作用将土颗粒很好地联结在一起。随着土体中初始含水率增加, 土中孔隙数量和孔隙大小明

显增大, 初始含水率为 0.9 倍液限时, 土颗粒通过颗粒团粒化作用和胶结作用形成很多凝块状, 这些凝块状的土之间形成了较大的粒间孔隙和架空孔隙。而海安粉质黏土碳化后的微观结构与南京粉质黏土较为类似。海安粉质黏土碳化后土颗粒排列成絮凝结构, 土颗粒间的排列联结方式也以面-边接触和面-线接触为主。碳化土中的碳化产物以花朵状和片状的水碳镁石/球碳镁石为主。土体中初始含水率越大, 土体中的碳化产物形态越不明显。

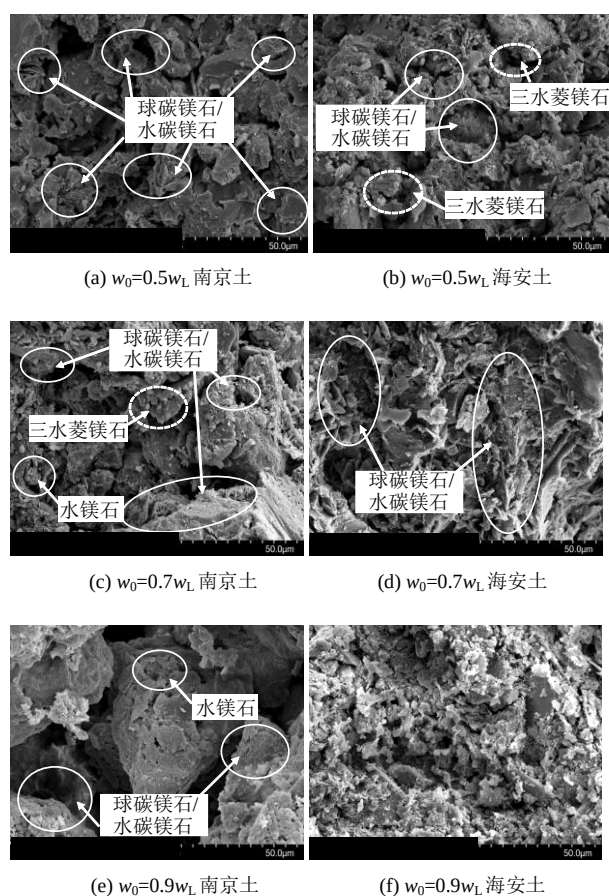


图9 初始含水率影响下碳化土 SEM 照片 (放大 1 000 倍)
Fig.9 SEM images of carbonated soil under the influence of different initial water contents ($\times 1,000$)

图 10 为碳化前后氧化镁加固南京土和海安土的 SEM 图。南京土碳化前呈现稀疏多孔的黏土基质结构^[20]和稀疏多孔的颗粒状水镁石, 碳化反应后, 主要为棱柱状三水菱镁石和片状的水碳镁石和球碳镁石, 这些碳化产物将土颗粒胶结在一起, 形成了絮流状结构, 土颗粒通过面-边等接触方式联结在一起, 使土体整体性增强, 土体微观结构变得相对紧密。从图中还可以看出, 碳化 3.0、6.0 h 后土样中有大量的片状水碳镁石和球碳镁石, 而碳化 12.0 h 后有较多的棱柱状的三水菱镁石, 这一结果

与 XRD 试验结果相一致。而碳化前后海安土的微观结构与南京土非常相似, 碳化前呈黏基质, 土体结构较为稀疏, 土中孔隙较多, 可以看到颗粒状水镁石存在; 碳化后碳化产物将土颗粒胶结在一起, 一些产物还延伸到土颗粒间的孔隙内填充孔隙, 形成整体骨架结构, 并且碳化产物将片状原生矿物包裹覆盖, 难以辨析。碳化后土颗粒排列以面-面、面-边接触为主, 土中孔隙以粒间孔隙为主。随碳化时间增加, 土中产物由水碳镁石/球碳镁石向三水菱镁石发生转化, 土中孔隙数量减小, 结构更为致密。

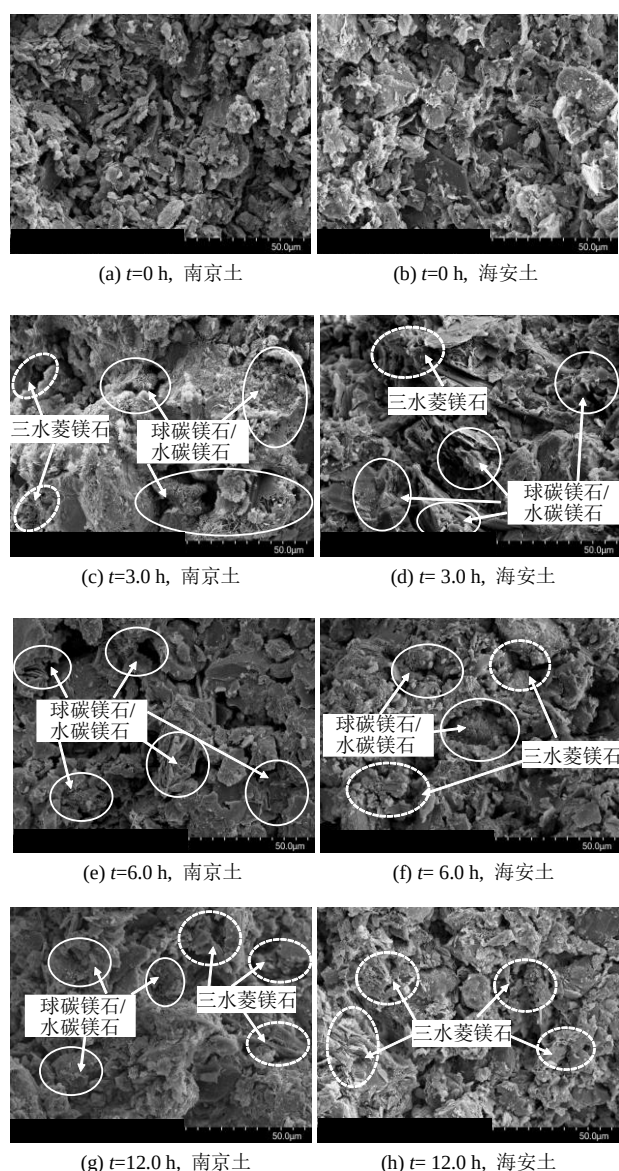


图10 碳化时间影响下碳化土 SEM 照片 (放大 1 000 倍)
Fig.10 SEM images of carbonated soil under the influence of carbonation time ($\times 1,000$)

4 分析与讨论

土体初始含水率和碳化时间会影响碳化土的碳化速率和碳化程度, 进而影响碳化土的强度增长。

碳化土的强度增长与碳化过程中碳化产物的化学胶结作用和填充密实作用有关,因此,定量研究碳化土强度与碳化产物含量、孔隙体积的关系,对研究碳化土的微观机制具有重要意义。

4.1 碳化土强度与主要碳化产物的关系

在氧化镁加固土体中,氧化镁与水与土在碳化过程中的相互化学反应主要包括:①氧化镁的水化反应,产生氢氧化镁,伴随着 Mg^{2+} 与土中的 K^+ 和 Na^+ 发生离子交换反应,氢氧化镁会与土中的氧化铝和氧化硅发生火山灰反应;②通入 CO_2 气体后,氢氧化镁与 CO_2 发生中和反应,并在水分参与下生成含结晶水的镁碳酸盐产物。Liska^[8]和易耀林^[10]研究发现,三水菱镁石、水碳镁石和球碳镁石是氧化镁碳化固化土的主要产物,是固化土的强度提供者。在 XRD 衍射图中,水化产物和碳化产物的最强峰可以反映出产物生成量的相对多少。因此,通过 Jade6.5 软件对碳化土中主要水化产物和碳化产物进行半定量分析,对其最强峰值的峰高进行统计,主要统计结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 含水率影响下碳化土中碳化产物最强峰的相对强度
Table 3 Relative intensity of the strongest peak of carbonation products in carbonated soil under the influence of initial water content

水化产物和 碳化产物	最强峰的相对强度					
	南京粉质黏土			海安粉质黏土		
	0.5w _L	0.7w _L	0.9w _L	0.5w _L	0.7w _L	0.9w _L
水镁石	3.7	4.6	4.9	4.1	4.5	7.4
三水菱镁石	1.8	2.4	1.5	1.7	1.4	1.1
球碳镁石	6.0	1.6	1.9	3.7	3.2	3.1
水碳镁石	1.3	1.5	1.3	2.2	0.8	1.4

表 4 碳化时间影响下碳化土中碳化产物最强峰的相对强度
Table 4 Relative intensity of the strongest peak t of carbonation products in carbonated soil under the influence of carbonation time

产物	最强峰的相对强度							
	南京粉质黏土				海安粉质黏土			
	0.0 h	3.0 h	6.0 h	12.0 h	0.0 h	3.0 h	6.0 h	12.0 h
水镁石	12.1	6.6	3.7	1.5	8.0	4.2	4.1	2.3
三水菱镁石	/	1.6	1.8	3.7	/	1.7	1.7	1.9
球碳镁石	/	1.6	6.0	4.4	/	0.9	3.7	3.0
水碳镁石	/	1.4	1.3	1.6	/	0.9	2.2	1.1

从表 3 可以看出:①土体初始含水率为 0.5 倍液限时,水镁石最强峰的相对高度最低,而在测出的镁式碳酸盐中,三水菱镁石(或球碳镁石+水碳镁石)的最强峰相对强度较低。Unluer 等^[4]证实了氧化镁水泥试样中的三水菱镁石在缺水条件会失水转变为水碳镁石和球碳镁石,这与本文中的研究结

果相一致。②土体初始含水率不仅影响碳化产物的类型,而且影响土体的碳化程度。从表中可以看出,随土体初始含水率增加,土样中水镁石含量增加,生成的碳化产物量减小。

通过表 4 发现,在氧化镁碳化南京粉质黏土中,随碳化时间增加,3 种碳化产物的最强峰相对强度增加;在氧化镁碳化海安粉质黏土中,随碳化时间增加,3 种碳化产物的最强峰相对强度先增加后减小,与无侧限抗压强度的变化趋势一致。

本文将固化土的无侧限抗压强度与碳化产物的最强峰的相对强度进行拟合,结果如图 11 所示。从图中可以看出,氧化镁碳化固化土的无侧限抗压强度与其 XRD 谱线上的氧化镁碳化产物(三水菱镁石、球碳镁石和水碳镁石为主)的峰值强度之间大体满足线性增长关系,与 GGBS+MgO 固化土相似^[21],表明碳化土强度随氧化镁碳化产物的增多而提高。碳化土无侧限抗压强度与碳化产物最强峰高度和的比值要高于 GGBS+MgO 固化土强度与水化产物最强峰高度和的比值,说明碳化产物对土体的胶结作用和填充作用要高于 GGBS+MgO 固化土中的水化产物对土体的胶结作用和填充作用。

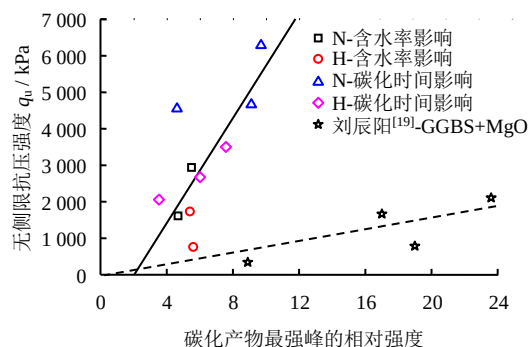


图 11 碳化土强度与其碳化产物最强峰的相对强度关系
Fig.11 Relationships between the strength of carbonated soil and the relative intensity of the strongest peak of carbonation products

随氧化镁碳化产物的不断增加,试样的无侧限抗压强度也随之增长。这说明碳化产物的增加对土颗粒的化学胶结作用和孔隙填充作用增强,土体微观结构变得更加致密,土的结构性和整体性增强,使固化土的力学性质改善、强度提高。随着初始含水率减小和碳化时间增加,土体中的碳化程度不断增大,参与反应的水分越来越多,生成的碳化产物数量提高,在宏观上表现为土体的含水率减小、干密度增加,固化土的强度随之提高。

4.2 碳化土强度与孔隙的关系

Lorenzo 等^[22]指出,水泥固化土的孔隙率和水

泥掺入量之比是水泥固化土强度的控制参数。章定文等^[23]也提出固化土强度与孔隙率大小有密切关联。本研究将碳化固化土的累积孔隙体积与无侧限抗压强度进行比较, 得出无侧限抗压强度大体随累积孔隙体积的增大而降低, 结果如图 12 所示。

随初始含水率减小或碳化时间增长, 碳化更加完全、反应程度变高, 使生成的碳化产物增加, 在宏观上表现为试样碳化后的含水率显著减小, 试样的干密度逐渐增加, 密实度提高, 固化土强度明显增大; 在微观上表现为固化土孔隙体积减小, 平均孔隙直径降低。这说明固化土宏观和微观的变化规律是一致的, 固化土强度的提高与碳化产物的填充密实作用有重要关系, 碳化产物的填充密实作用是固化土强度增长的重要原因。此外, 如本文 4.1 中所提到的, 碳化产物增加使得化学胶结作用进一步增强, 这是强度提高的另一个重要原因。

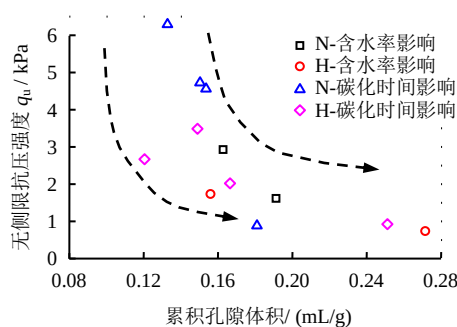


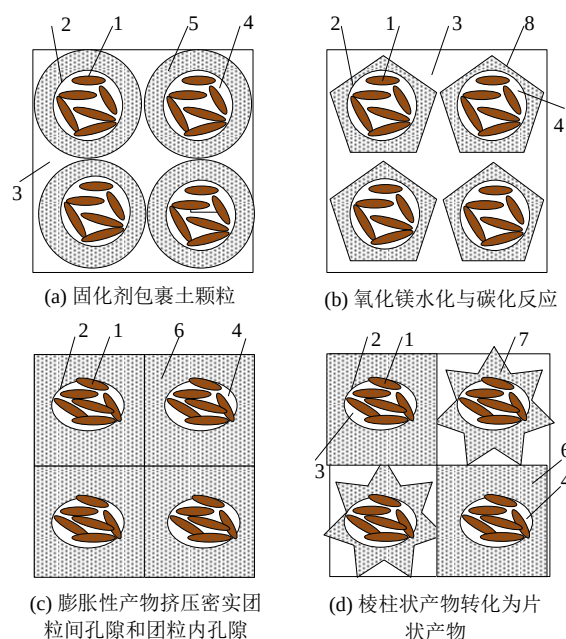
图 12 碳化土强度与累积孔隙体积的关系

Fig.12 Relationships between the strength and cumulative pore volume of carbonated soil

5 碳化固化反应微观模型

蔡光华等^[16]针对氧化镁碳化固化粉土的反应过程, 提出了微观机制模型, 指出土体碳化是膨胀性碳化产物将粉土颗粒包裹、胶结并填充土颗粒孔隙的过程。而粉质黏土因跟粉土中的颗粒组成不同, 导致反应过程中气体运移速率和反应速率存在差异, 因此氧化镁对黏土颗粒碳化加固所需的时间有所不同。根据上述碳化固化土的强度变化及其碳化产物和微观结构的变化结果, 参照宁建国等^[24]的水泥土固化模型, 提出氧化镁碳化加固粉质黏土的微观反应模型。粉质黏土由于土中黏粒含量比较多, 当掺入氧化镁后容易发生离子交换反应和团粒化反应, 黏粒颗粒凝聚成较大的土团粒。因此当氧化镁固化剂掺入量达到一定程度时, 氧化镁将会与黏性土团粒紧密接触包裹 (见图 13(a)), 在氧化镁的水化作用下表面形成多孔的小颗粒 (见图 13(b)), 在碳化作用下土颗粒胶结在一起, 由于碳化产物为膨胀

性物质, 通过挤压密实作用来减小土团粒间和土团粒内的孔隙 (见图 13(c))。由于粉质黏土易形成土团粒, 并且粉质黏土的气体渗透性比粉土要差^[5, 24-25], 因此粉质黏土的碳化反应速率要小于粉土, 一般碳化 6.0~12.0 h 后强度达较高值。由于生成产物的膨胀作用和 CO_2 压力作用, 碳化养护时间太长会破坏原来产物产生的胶结作用使试样内部产生裂隙, 造成强度降低, 且由于 CO_2 浓度等因素的影响, 土体中会出现棱柱状的三水菱镁石产物和片状或花朵状的水碳镁石和球碳镁石产物 (见图 13(d))。



1—土颗粒, 2—土团粒, 3—团粒间孔隙, 4—团粒内孔隙, 5—氧化镁浆液, 6—棱柱状三水菱镁石, 7—片状水碳镁石和球碳镁石, 8—多孔颗粒状氢氧化镁

图 13 粉质黏土碳化反应模型

Fig.13 Carbonation reaction model of silty clay

6 结 论

(1) 随碳化时间增加, 碳化土样的 pH 逐渐减小; 而南京粉质黏土和海安粉质黏土试样碳化后的 pH 值随初始含水率变化不明显。

(2) 氧化镁碳化土生成的主要碳化产物是三水菱镁石、水碳镁石和球碳镁石。初始含水率越高, 未碳化的水镁石越多, 生成的碳化产物越少; 随碳化时间增加, 土体碳化程度变高, 生成的碳化产物增多; 碳化产物的数量越多, 固化土的强度越高。

(3) 碳化时间和初始含水率会引起碳化土孔隙率和孔隙分布变化。随碳化时间增加, 试样孔隙率不断降低, 平均孔隙直径随之减小; 随试样初始含水率增加, 碳化试样的孔隙率增加、平均孔径略有增加; 随累积孔隙体积减小, 固化土强度提高。

(4) 提出粉质黏土的碳化反应微观模型, 确定固化土最短碳化时间。与前期试验中粉土碳化速率相比(粉土碳化 3.0~6.0 h 达到最高强度), 粉质黏土的碳化反应速率相对较慢, 需要碳化约 6.0 h 达到最高强度。

参考文献

- [1] 刘松玉, 钱国超, 章定文. 粉喷桩复合地基理论与工程应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006.
LIU Song-yu, QIAN Guo-chao, ZHANG Ding-wen. The principle and application of dry jet mixing composite foundation[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2006.
- [2] HIGGINS D D. GGBS and sustainability[J]. **Construction Materials**, 2007, 160: 99—101.
- [3] HARRISON A J W. Reactive magnesium oxide cements: United States Patent, 7347896[P], 2008.
- [4] UNLUER C, AL-TABBAA A. Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions[J]. **Cement and Concrete Research**, 2014, 59: 55—65.
- [5] CAI G, LIU S, DU Y, et al. Strength and deformation characteristics of carbonated reactive magnesia treated silt soil[J]. **Journal of Central South University**, 2015, 22(5): 1859—1868.
- [6] 郑旭, 刘松玉, 蔡光华, 等. 活性 MgO 碳化固化土的冻融循环特性试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(3): 595—600.
ZHENG Xu, LIU Song-yu, CAI Guang-hua, et al. Experimental study on freeze-thaw properties of carbonated reactive MgO-stabilized soils[J]. **Journal of Southeast University(Natural Science Edition)**, 2015, 45(3): 595—600.
- [7] 刘松玉, 郑旭, 蔡光华, 等. 活性 MgO 碳化固化土的抗硫酸盐侵蚀性研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(11): 3057—3064.
LIU Song-yu, ZHENG Xu, CAI Guang-hua, et al. Experimental study on sulfate resistance properties of carbonated reactive MgO-stabilized soils[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2016, 37(11): 3057—3064.
- [8] LISKA M. Performance of reactive magnesia cement and porous construction products[D]. Cambridge: University of Cambridge, 2009.
- [9] LISKA M, AL-TABBAA A. Ultra-green construction: reactive magnesia masonry products[J]. **Waste and Resource Management**, 2009, 162(4): 185—196.
- [10] 易耀林. 基于可持续发展的搅拌桩新技术与理论[D]. 南京: 东南大学, 2013.
YI Yao-lin. Sustainable novel deep mixing methods and theory[D]. Nanjing: Southeast University, 2013.
- [11] 刘松玉, 李晨. 氧化镁活性对碳化固化效果影响研究[J]. 岩土工程学报, 2015, 37(1): 148—155.
LIU Song-yu, LI Chen. Influence of MgO activity on stabilization efficiency of carbonated mixing method[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2015, 37(1): 148—155.
- [12] 蔡光华, 刘松玉, 曹菁菁. 初始含水率对 MgO 碳化粉土强度和电阻率的影响[J]. 中国公路学报, 2017, 30(11): 18—26.
CAI Guang-hua, LIU Song-yu, CAO Jing-jing. Influence of initial water content on strength and electrical resistivity of MgO-carbonated silt[J]. **China Journal Highway Transport**, 2017, 30(11): 18—26.
- [13] 交通部公路科学研究院. JTG E40—2007 公路土工试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2007.
Industry Standards of People's Republic of China. JTG E40—2007 Test methods of soils for highway engineering[S]. Beijing: China Communications Press, 2007.
- [14] American Society for Testing and Materials (ASTM). D4972—13 Standard test method for pH of soils[S]. West Conshohocken: [s. n.], 2013.
- [15] 李晨. 氧化镁活性对碳化搅拌桩加固效果试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2014.
LI Chen. Experimental study on the effect of MgO activity on the carbonated deep mixing method[D]. Nanjing: Southeast University, 2014.
- [16] 蔡光华, 刘松玉, 曹菁菁, 等. 活性氧化镁碳化加固粉土微观机理研究[J]. 土木工程学报, 2017, 50(5): 105—113, 128.
CAI Guang-hua, LIU Song-yu, CAO Jing-jing, et al. Research on micro-mechanism of carbonated reactive MgO-stabilized silt[J]. **China Civil Engineering Journal**, 2017, 50(5): 105—113, 128.
- [17] ZHANG T, CHEESEMAN C R, VANDEPERRE L J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH)[J]. **Cement and Concrete Research**, 2011, 41(4): 439—442.
- [18] SARIDE S, CHIKYALA S R, PUPPALA A J, et al. Effects of organics on stabilized expansive subgrade soils[C]//Geoshanghai International Conference. Shanghai: [s. n.], 2010: 155—164.