

DOI: 10.11779/CJGE201501018

氧化镁活性对碳化固化效果影响研究

刘松玉^{1, 2}, 李晨^{1, 2}

(1. 江苏省城市地下工程与环境安全重点实验室, 江苏 南京 210096; 2. 东南大学岩土工程研究所, 江苏 南京 210096)

摘要: 碳化固化技术是近年来提出的一种低碳搅拌处理软弱土创新技术。该技术先采用 MgO 水泥与土进行搅拌, 再利用 CO₂ 对之进行碳化, 以达到快速提高强度的目的。针对 MgO 活性对碳化固化的影响规律进行了室内试验研究, 并分析了其微观机理。结果表明: 试样能在 3~6 h 内完成大部分碳化, 碳化 24 h 后达到稳定, 氧化镁活性对碳化固化效果有显著影响, 具体表现为氧化镁活性越高, 试样碳化后碳化度越高、碳化产物越多、孔隙体积越小、微观结构越密实; 试样碳化后体积明显增长, 但氧化镁活性对体积变化影响不大, 3 种氧化镁试样体积膨胀均为 16% 左右; 氧化镁活性越高试样强度越大, 高活性氧化镁试样碳化 6 h 的强度可达标准养护 28 d 水泥土强度, 稳定强度达到 2.5 MPa, 而低活性氧化镁试样强度仅为 0.5 MPa; 试样碳化稳定后高活性试样 pH 值为 9.6, 低活性试样 pH 值为 9.0, 均低于水泥土 pH 值。

关键词: 地基处理; 固化; 碳化; 无侧限抗压强度; 机理

中图分类号: TU472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4548(2015)01-0148-08

作者简介: 刘松玉(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事土力学理论、桩基工程、特殊地基和路基稳定、地下空间技术、原位测试技术等方面的研究。E-mail: liusy@seu.edu.cn。

Influence of MgO activity on stabilization efficiency of carbonated mixing method

LIU Song-yu^{1, 2}, LI Chen^{1, 2}

(1. Jiangsu Key Laboratory of Urban Underground Engineering & Environmental Safety, Nanjing 210096, China; 2. Institute of Geotechnical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The carbonated deep mixing method is an innovative CO₂ consuming method for ground improvement, in which the MgO binder is firstly mixed with the soft soils and then CO₂ is injected for carbonating in few hours. Using the carbonated mixing method, higher soil-MgO stabilized strength can be obtained in very short time. The influence of MgO activity on the stabilization efficiency and its mechanism were studied in this paper. A typical clay from Wuhan was used as the target soil and three different activities of MgO were selected as binders for laboratory tests. The results show that the carbonated degree with different active MgO binders can be predominantly completed in 3~6 hours and reaches stability after 24 hours. There are almost the same volume expansion of about 16% during carbonating process at all MgO binders. While the MgO activity has significant influences on the efficiency of the carbonated mixing method. With the higher activity MgO binder, the higher carbonated degree and more carbonated products forming denser texture are observed. Its unconfined compressive strength after carbonating 6 hours with higher activity MgO gets to the similar strength of 28 day-cured cement-stabilized soils. The final strength with higher activity MgO carbonated mixing soils can reach 2.5 MPa, while that with much lower activity MgO is only 0.5 MPa. The carbonated MgO-stabilized soils have considerable lower pH value (9.0~9.6) than the pH value (12) of the cement-stabilized soils.

Key words: ground improvement; stabilization; carbonation; unconfined compressive strength; mechanism

0 引言

目前软土加固领域主要采用波特兰水泥(硅酸盐水泥)作为固化剂^[1], 该类固化剂存在下列问题^[2]: ①资源和能源消耗严重, 水泥原料煅烧温度高达 1450℃, 需消耗大量的热力资源, 中国水泥工业平均每生产 1 t 水泥熟料需要消耗 0.13 t 黏土、0.95 t 石灰石和 0.11

吨标准煤; ②CO₂排放和大气污染严重, 生产 1 t 水泥需要向大气排放 0.85 tCO₂, 水泥工业排放的 CO₂占人为排放 CO₂的 10%左右, 此外, 水泥生产过程中, 还

基金项目: 国家自然科学基金项目(51279032); 国家科技支撑项目(2012BAJ01B02-01)

收稿日期: 2014-06-20

会产生大量的粉尘和烟尘以及二氧化硫、氮氧化物、氟气等有毒气体排入大气中, 同样对环境造成了严重的污染; ③强度增长缓慢, 水泥固化土一般需养护 28 d 左右才能有比较高的强度, 对于时间有特殊要求的工程来说难以满足需要。

因此, 国内外学者开始研究低碳、环保、快速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^[3-5]从环境保护的角度出发, 发明了一种以活性氧化镁 (Reactive MgO) 和波特兰水泥混合的新型水泥称之为 Eco-Cement, 并认为该水泥具有优良的工程力学性质和环境效益。活性氧化镁一般在 700 °C~800°C 煅烧而成, 约为水泥煅烧温度 1450°C 的一半, 故其生产能耗远低于水泥, 且可采用绿色能源煅烧而不一定必须消耗化石能源; 理论上生产 1 t 活性氧化镁需要约 2.08 t MgCO₃, 同时产生约 1.4 t CO₂, 能耗约 2415 MJ^[6]。与生石灰类似, 氧化镁能与水发生水化反应, 水解生成 Mg²⁺ 和 OH⁻, 当达到饱和以后沉淀析出氢氧化镁。

2010 年, 东南大学与英国剑桥大学首次将基于活性 MgO-CO₂ 的碳化固化技术应用于土体加固领域提出了碳化搅拌固化的理念^[7-11]。该技术的基本原理是以活性氧化镁作为土体固化剂, 将土体与活性氧化镁充分搅拌混合后, 然后施加一定压力的 CO₂ 气体对搅拌土进行碳化, 通过 MgO-H₂O-CO₂ 之间的快速反应, 达到快速降低土体含水率、减小土体孔隙率和提高土体强度的目的, 同时吸收大量 CO₂ 气体将其固化在土体中, 以消耗氧化镁煅烧生产过程释放的 CO₂。

Yi 等^[7]以砂土为加固对象, 对碳化搅拌固化技术进行了室内模型试验研究, 结果表明 5%掺量的活性氧化镁固化土能在 3~6 h 内完成碳化, 碳化完成后的无侧限抗压强度就能达到相同配比养护 28 d 的水泥固化土 2 倍以上, 且 CO₂ 的吸收量能达到理论值的 70%; 易耀林^[2]研究了不同初始含水率和二氧化碳压力对碳化固化的影响, 结果发现碳化速率与土体初始含水率关系密切, 含水率过低或过高均会使碳化速率降低, 同时二氧化碳的压力对碳化反应速率也影响较大, 碳化速率与二氧化碳压力大致呈正比关系。

分析表明, 不同类型 MgO 的碳化固化效果差异显著, 除了与土性、掺入量等因素有关外, 还与 MgO 的活性密切相关。

所谓 MgO 活性是一个相对的概念, 是指 MgO 在特定的试验条件下参与化学或物理化学反应的能力, 主要指其与水反应生成 Mg²⁺ 和 OH⁻ 的能力。MgO 活性与生产过程中煅烧温度有关: 1000°C 以下生成的氧化镁结晶度最低、比表面积最大, 活性最高, 称为活性氧化镁 (或轻烧氧化镁); 1400°C~2000°C 生成的氧

化镁结晶度最高、比表面积最小, 活性最低, 称为死烧氧化镁; 1000°C~1400°C 生成的氧化镁, 性质介于以上两种之间, 称为重烧氧化镁^[2]。氧化镁的活性评价方法主要分为定性评价和定量测定两大类, 其中定性的方法主要为比表面积法^[12]、碘吸附法^[13]和热分析法^[14]; 定量方法主要有水合法和柠檬酸中和法^[15]等。

本文以武汉地区淤泥质粉质黏土为例, 选用 3 种不同活性的 MgO 对土体进行碳化固化处理, 研究 MgO 活性对碳化固化效果影响, 并对其影响机理进行了分析。

1 试验方法

1.1 试验土样和 MgO 活性测试

本试验选用武汉地区淤泥质粉质黏土作为加固对象, 其塑限为 22.5%, 液限为 37.2%, 比重为 2.75, 天然含水率为 33.3%。选用 3 种不同活性的 MgO 对土体进行碳化固化处理, 分别为二种轻烧 MgO: 第一种 MgO 购自上海文华化工颜料有限公司 (以下简称文华 MgO); 第二种 MgO 购自辽宁省海城氧化镁厂 (以下简称海城 MgO), 以及同样来自海城的一种死烧氧化镁 (以下简称死烧 MgO), 3 种氧化镁水泥的化学成分见表 1。

表 1 MgO 化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition of MgO (%)

成分	文华氧化镁	海城氧化镁	死烧氧化镁
MgO	95.500	81.30	93.600
SO ₃	1.170	0.10	0.042
CaO	1.050	2.46	2.030
SiO ₂	1.020	5.58	2.980
Al ₂ O ₃	0.240	0.42	0.390
Fe ₂ O ₃	0.180	0.22	0.590
P ₂ O ₅	0.028	—	0.230

氧化镁活性测试按照冶金行业标准《轻烧氧化镁化学活性测定方法》YB/T 4019—2006, 采用柠檬酸中和法 (ACC 值)、水合法 (活性含量) 及比表面积测试法 (比表面积、平均孔径), 活性测试结果详见表 2。本试验中水泥土对比样所用水泥为南京产“海螺”牌 32.5 复合硅酸盐水泥。

表 2 MgO 活性测试结果

Table 2 Results of MgO activity

测试结果	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	ACC 值	活性含量 c _a /%	活性评价
文华氧化镁	51.575	28 s	63.222	高
海城氧化镁	7.219	2 mins43 s	38.000	一般
死烧氧化镁	2.760	>1 h	3.111	低

由表 2 中可以看出文华氧化镁比表面积最大、水化速度最快、活性含量最高, 死烧氧化镁各项活性指

标最低，而海城氧化镁活性介于此二者之间。

1.2 试验方案

试样均采用静压法进行制备。为了保证平行试样的均匀性、不同配比试样的可比性，控制试样干土密度与天然土体干密度相近均为 1.40 g/cm^3 。由于 3 种氧化镁水化程度差异，且同一种氧化镁的 3 种掺量在拌和过程中水的消耗各不同，因此各个活性氧化镁拌和土样搅拌完毕后的干湿程度有很大差别，为了能够顺利制样并成功脱模，经过多次试验，选定试样初始土体含水率 ($m_{\text{水}}/m_{\text{干土}}$) 为 25%。选用 3 种氧化镁对武汉软土进行碳化固化处理，氧化镁干粉掺量 ($m_{\text{MgO}}/m_{\text{干土}}$) 均为 15%。每个配比均采用 5 个通气碳化时间 (3, 6, 12, 24, 48 h)，每个配比每个碳化时间制备 3 个平行试样。同时采用静压法制备水泥固化土对比样，控制干土密度为 1.40 g/cm^3 ，25% 初始土体含水率 ($m_{\text{水}}/m_{\text{干土}}$)，水泥掺量 ($m_{\text{水泥}}/m_{\text{干土}}$) 也为 15%，养护龄期 7 d、28 d。

1.3 制样方法

实验前先将从武汉某工地现场取回的淤泥质粉质黏土分切成块晾晒、烘干后使用机器进行粉碎，并用 2 mm 孔径筛进行过筛处理，再将过筛后的土放入烘箱烘干。在实验室室内调配出初始含水率 ($m_{\text{水}}/m_{\text{干土}}$) 为 25% 的拟加固土。拟加固土调配完毕后，将其放入搅拌机，在机械搅拌的同时向土中缓慢均匀地加入预先称量好的氧化镁。待混合物搅拌均匀后采用静压法进行制样。

静压法制样过程如下：①称取每一个试样需要的试样质量，分 3 次将土填入模具中并分层人工压实；②当最后 1/3 的土样装入模具中后，用油压千斤顶进行压实，至所有土样被均匀压实在模具中；③压实后将辅助模具卸下使用脱模仪器进行脱模出样。

本次试验中静压法制成的试样为直径 50 mm，高 100 mm 的圆柱形试样。静压法制成试样后，并测量其直径、长度和质量后，立即装入碳化装置进行通气碳化。

1.4 碳化方法及碳化后测试内容

试样采用三轴碳化装置进行通气碳化，三轴碳化室具体构造见图 1。通气装置由 TSS-2 型柔性壁三轴渗透仪改装，将其渗透压力管与二氧化碳气瓶相连接，二氧化碳出气阀采用压力控制式气阀以控制二氧化碳通气压力。改装后的通气装置如图 2 所示。

装样完毕后进行通气碳化，首先打开围压阀，通气过程中保持围压为 300 kPa，随后开始计时，同时打开二氧化碳气罐出气阀门，二氧化碳气罐输出压力为 200 kPa。每个配比均采用 5 个通气碳化时间 3, 6, 12, 24, 48 h。

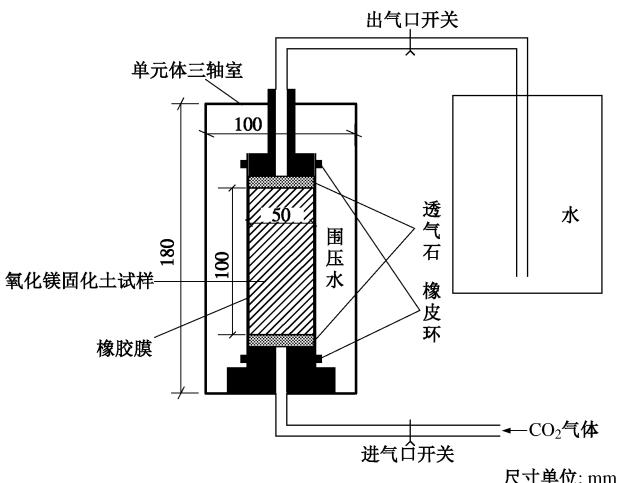


图 1 三轴碳化装置

Fig. 1 Triaxial carbonation system

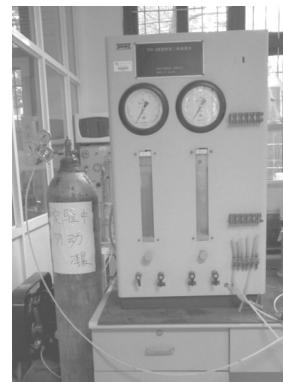


图 2 CO₂ 通气装置

Fig. 2 CO₂ providing device

碳化完成后将试样取出，对试样尺寸及质量进行测量后进行无侧限抗压强度试验、pH 值测试及碳化度测试。并选取代表土样进行 X 射线衍射试验 (XRD)、微电子显微镜扫描试验 (SEM)、压汞试验 (MIP) 等，以分析其微观特征。

2 试验结果与分析

2.1 氧化镁活性对体积变化的影响

已有研究表明，碳化后试样体积会有所膨胀，且膨胀是随着碳化时间由试样底部逐渐向像试样上部发展。为此通过碳化前后对试样的直径、高度进行测量，可以计算出碳化前后试样的体积变化。试样体积变化的结果以碳化后体积 V_1 与碳化前体积 V_0 的比值即体积变化率表示，初始时刻为 1。

图 3 为试样碳化后体积变化率曲线图，可以看出：

(1) 海城氧化镁和文华氧化镁碳化固化武汉软土试样的体积变化大体相同，都随着碳化时间不断增加，碳化时间达到 24 h 后两种试样的体积变化趋于稳定。死烧氧化镁试样的体积变化呈现先略有减小 (体积变化率 < 1.0)，再不断增加的趋势。这是由于死烧氧化镁的活性含量低，在碳化初期碳化程度有限，且通气碳

化过程中施加了围压, 使试样受到压缩, 体积略为减小。随着碳化过程的发展, 试样碳化程度提高, 体积变大。这也表明虽然死烧氧化镁活性测试结果显示其活性氧化镁含量仅为 3%, 但在实际碳化过程中, 由于二氧化碳的加入, 使得死烧氧化镁中可发生反应的氧化镁有所增加。

(2) 碳化后期, 3 种氧化镁试样体积变化率大致相当, 都处于 1.16 左右。说明氧化镁活性对碳化后期体积变化影响较小。

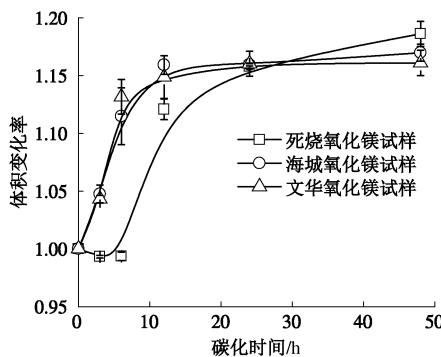


图 3 氧化镁活性对体积变化的影响

Fig. 3 Effect of MgO activity on volume change

2.2 氧化镁活性对碳化度的影响

(1) 碳化固化土的碳化度测试方法

碳化反应主要产物有 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 和 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, 由化学式可知碳化过程中氧化镁吸收二氧化碳的比例有两种: ①氧化镁与二氧化碳莫尔比例为 1:1 (质量比为 1:1.1), 产物为 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$; ②氧化镁与二氧化碳莫尔比例为 5:4 (质量比为 1:0.88), 产物为 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 、 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。因此由吸收的二氧化碳质量无法准确推算出发生碳化的氧化镁质量。碳化度是以碳化反应吸收的二氧化碳质量 (m_{CO_2}) 与碳化固化土中所含氧化镁质量 (m_{MgO}) 的比值表示^[2]。

碳化度可以采用下列方法进行测试: ①用精确到 0.001 g 的秤精确称量 50 g 左右的碳化土, 碳化土的质量记为 m , 放入小烧杯中备用; ②量取稍稍过量于理论最大值的稀硝酸, 放入大烧杯中备用, 连搅拌棒一起称量此时的大烧杯总重 M_1 ; ③将小烧杯中的土样缓缓倒入大烧杯中并不断缓缓地搅拌, 一边搅拌一边将土样全部加入。待反应 30 min 左右之后, 称量此时大烧杯的总重 M_2 , 则二氧化碳质量为 $M_2 - (M_1 + m)$; 采用下式计算碳化度:

$$n = \frac{m_{CO_2}}{m_{MgO}} = \frac{M_2 - (M_1 + m)}{\frac{m}{C} \cdot \frac{m_0}{m_0 + C + \omega}}, \quad (1)$$

式中, M_1 为试验前烧杯、搅拌棒、稀硝酸总质量 (g),

M_2 为反应后烧杯、搅拌棒、稀硝酸、土样总质量 (g), m 为所称取的碳化后试样质量 (g), m_0 为试样碳化前质量 (g), C 为氧化镁掺量 (取 0.15), ω 为土体的初始含水率 (取 0.25)。

另根据化学反应方程式, 可以计算出若试样中的氧化镁全部反应碳化, 则所得的碳化度应介于 0.88(产物全部为 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$) ~ 1.10 (产物全部为 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O / Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) 之间, 但并非试样中所有的氧化镁都发生碳化, 因此定义试样中氧化镁的活性部分全部发生碳化时, 对应的碳化度为试样理论碳化度 n_t 。据表 2 氧化镁活性测试结果, 试样理论碳化度根据以下公式计算:

$$n_t = 0.88c_a \sim 1.10c_a, \quad (2)$$

式中, c_a 为活性测试测得的氧化镁活性含量, 表 3 为本次试验采用 3 种氧化镁水泥的理论碳化度。

表 3 基于活性测试的不同氧化镁理论碳化度 n_t

Table 3 Theoretical carbonation degrees of different kinds of MgO based on activity tests

MgO 种类	活性含量 $c_a/\%$	理论碳化度 n_t
文华氧化镁	63.222	0.556~0.695
海城氧化镁	38.000	0.334~0.418
死烧氧化镁	3.111	0.027~0.034

注: 试样理论碳化度为一个取值范围, 而碳化度测试测得的试样碳化度为一定值, 当测得碳化度处于理论碳化度范围内时, 可以认为试样中氧化镁活性部分已全部发生碳化。

(2) 氧化镁活性对碳化度的影响

图 4 为 3 种氧化镁试样碳化后的碳化度曲线图。由图 4 中可以看出:

a) 随着碳化时间的增长, 3 种氧化镁试样的碳化度均不断增大, 稳定后活性最高的文华氧化镁试样的碳化度最高。说明碳化度受到氧化镁活性含量的影响较大, 活性越高, 碳化程度越高。

b) 对比海城氧化镁与死烧氧化镁试样可以看出: 当氧化镁活性较低时, 在碳化初期氧化镁活性对试样碳化度的影响较大。

c) 虽然死烧氧化镁理论碳化度仅为 0.027~0.034, 但碳化度的结果表明死烧氧化镁试样碳化度远高于理论碳化度, 同样文华、海城氧化镁试样测得的碳化度也高于其对应的理论值, 表明二氧化碳的存在促使部分非活性氧化镁也发生碳化反应, 该规律与前文所得规律相符。

2.3 氧化镁活性对密度的影响

随着碳化过程的发展, 试样的质量和体积都发生变化, 导致试样密度也发生改变。通过不同碳化时间后试样密度变化, 可以比较不同活性氧化镁的水化能力及其碳化能力, 分析其对碳化效果的影响。密度变

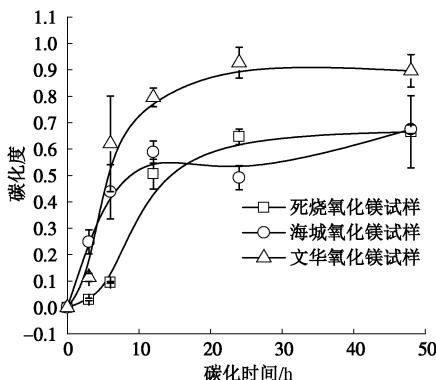


图4 氧化镁活性对碳化度的影响

Fig. 4 Effect of MgO activity on carbonation degree

化率以碳化后试样密度 ρ_1 与碳化前试样密度 ρ_0 的比值表示, 初始值为 1。

图 5 为 3 种氧化镁试样密度变化率曲线图。由图 5 中可以看出:

(1) 文华、海城氧化镁试样密度均随着碳化时间的增长呈现出减小的趋势。死烧氧化镁试样在碳化初期由于围压的作用受到压缩, 因此密度有小幅增长, 而后期碳化反应的发展使得试样膨胀, 密度降低。

(2) 3 种氧化镁试样碳化稳定后密度均比碳化前有所降低, 这是由于试样体积发生了膨胀, 从另一方面也说明生成产物比重小于土体颗粒比重。

(3) 由 3 种氧化镁碳化后期密度可以发现, 活性最高的文华氧化镁试样密度最大, 反之活性最低的死烧氧化镁试样密度最小。这是由于 3 种氧化镁试样均发生体积膨胀且碳化后期体积变化率相差不大, 但是由于氧化镁活性越高试样中生成产物越多, 可以更好地对孔隙进行填充, 而低活性氧化镁试样由于可发生碳化反应的氧化镁有限, 因此在试样孔隙被碳化产物扩张后, 缺少足够产物对孔隙进行填充, 因此密度较低。

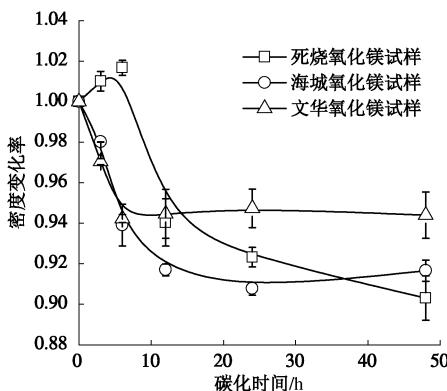


图5 氧化镁活性对密度的影响

Fig. 5 Effect of MgO activity on bulk density

2.4 氧化镁活性对抗压强度的影响

(1) 无侧限抗压强度

图 6 为 3 种氧化镁试样无侧限抗压强度曲线图。图中横坐标为通气碳化时间, 纵坐标为试样无侧限抗

压强度 q_u , 两条水平直线分别为同配比水泥土对比试样标准养护 7 d, 28 d 后的无侧限抗压强度值。

从图 6 中可以看出不同活性的氧化镁试样无侧限抗压强度有着明显的差别。活性最高的文华氧化镁碳化固化土的强度增长最快, 能在 3~6 h 内完成大部分碳化, 碳化 6 h 后的强度已经达到了养护 28 d 的水泥土对比样强度, 碳化 24 h 试样强度达到最大值是养护 28 d 水泥土对比样强度的 1.39 倍, 当碳化时间达到 24 h 后试样强度随着碳化时间的增长略有降低。海城氧化镁碳化固化土强度也随碳化时间增长至 24 h 达到最高值之后也随着碳化时间略有降低, 死烧氧化镁试样强度随着碳化时间增长十分缓慢, 碳化 48 h 后强度只有 500 kPa 且未达到稳定状态。同时后两种氧化镁试样强度均低于养护 7 d 的水泥土对比试样强度。由此可以得出结论: 碳化固化土的无侧限抗压强度主要取决于氧化镁活性, 活性氧化镁含量越高, 试样碳化后强度越大。

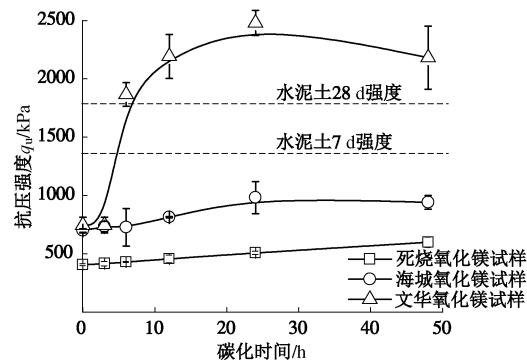


图6 氧化镁活性对抗压强度的影响

Fig. 6 Effect of MgO activity on unconfined compressive strength

(2) 变形模量

通过无侧限抗压强度实验可以得到试样的变形模量 E_{50} , 即当正应力达 50% 无侧限抗压强度时, 土的应力与应变的比值。图 7 为试验测定的碳化固化土无侧限抗压强度 q_u 与变形模量 E_{50} 之间的关系, 可以看出变形模量与无侧限抗压强度大致呈线性关系, 且二者比值 E_{50}/q_u 约为 100。

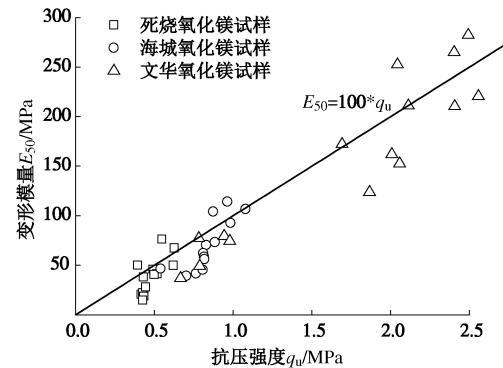


图7 碳化固化土变形模量与无侧限抗压强度间关系

Fig. 7 Relationship between compression modulus and unconfined compressive strength

2.5 氧化镁活性对酸碱性的影响

碳化固化过程中随着碳化反应的进行, 试样的 pH 值也会发生变化, 因此有必要对试样 pH 值进行研究。试样 pH 值测试试验规范按照农业部标准《土壤中 pH 值的测定》(NY/T 1377—2007) 进行。将碳化后试样粉碎, 过 2 mm 筛后, 称取 30.0 g 装入干净塑料瓶中, 并向瓶内加入 75.0 g 蒸馏水, 静置 8 h 后对上层清液 pH 进行测量。

图 8 为各个试样碳化后测得的 pH 值变化曲线。从图中可以看出试样经碳化固化后, pH 值随着碳化固化的时间的发展均呈降低的规律。这是由于随着碳化的发展, 试样中前期水化形成的 $Mg(OH)_2$ 被消耗, 因此 pH 值逐渐降低。碳化后期氧化镁活性越高, 试样的 pH 值也相应较高。对于活性最低的死烧氧化镁碳化固化土, 由于所用氧化镁水化十分有限, 因此溶液中的 OH^- 浓度最低, 所以 pH 值一直处于较低状态。由于碳化反应生成产物为强碱—弱酸性盐, 因此碳化稳定后, 试样 pH 值均介于 9.0~9.6 之间, 远低于水泥土 pH 值 (12.03)。

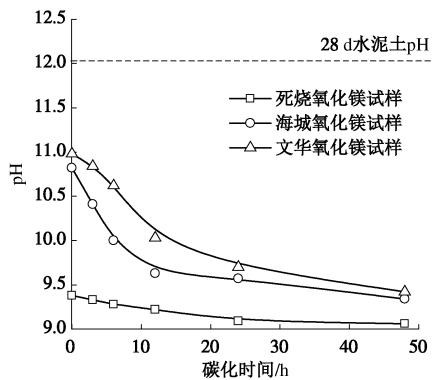


图 8 氧化镁活性对 pH 值的影响

Fig. 8 Effect of MgO activity on pH value

2.6 氧化镁活性对碳化固化土成分的影响

图 9 为 3 种氧化镁试样的 XRD 谱线图, 从下至上 (活性由低至高) 分别为死烧氧化镁试样、海城氧化镁试样、文华氧化镁试样碳化 48 h 后的 XRD 谱线图, 图中碳化反应各物质所对应的物相峰值已用竖线标出。从图中可以十分明显的看出, 3 种试样中均有 Nesquehonite: $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 、Hydromagnesite: $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 、Dypingite: $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 生成, 且前 2 者产物对应峰值较为明显, 而 Dypingite: $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$ 对应峰值较小, 说明碳化固化产物多为 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。对比 3 条 XRD 谱线可以看出, 死烧氧化镁试样中产物较少且残留的氧化镁最多, 海城氧化镁试样中 Hydromagnesite: $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 产物较多, 而文华氧化镁试样中 Nesquehonite: $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 产物较多。

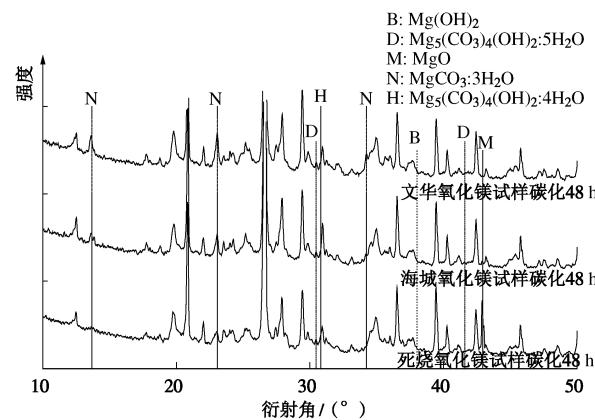
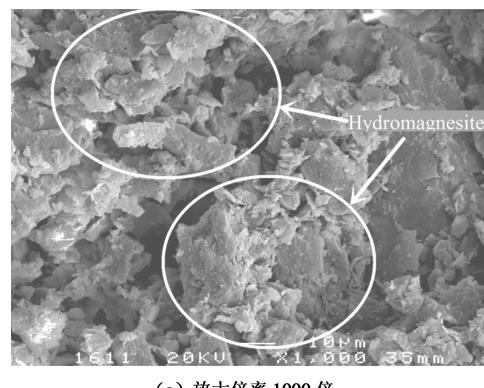


图 9 氧化镁活性对碳化固化土成分的影响

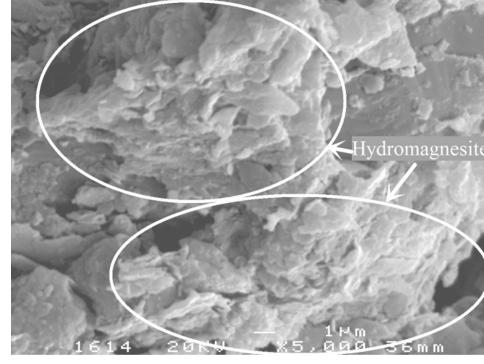
Fig. 9 Effect of MgO activity on composition of carbonated soils

2.7 氧化镁活性对碳化固化土微观结构的影响

图 10~12 分别为 3 种氧化镁试样碳化固化 48 h 后的 SEM 图片。从 SEM 照片上可以看出, 在这 3 种试样中均可以十分清晰地观察到片状晶体 Hydromagnesite: $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 的存在, 且晶体发育度较高, 晶体与晶体间紧密连接成块。



(a) 放大倍率 1000 倍



(b) 放大倍率 5000 倍

Fig. 10 SEM pictures of Sishao MgO specimen after 48 hours-carbonation

对比 3 种氧化镁试样可以发现, 死烧氧化镁试样内部生成的碳化产物数量有限, 因此试样孔隙较大, 微观结构较为松散, 而海城氧化镁和文华氧化镁试样内部生成碳化产物较多, 因此微观结构较为密实, 孔隙较小。这是由于氧化镁活性含量越高, 生成的产物越多, 因此碳化固化土微观结构整体性更强。

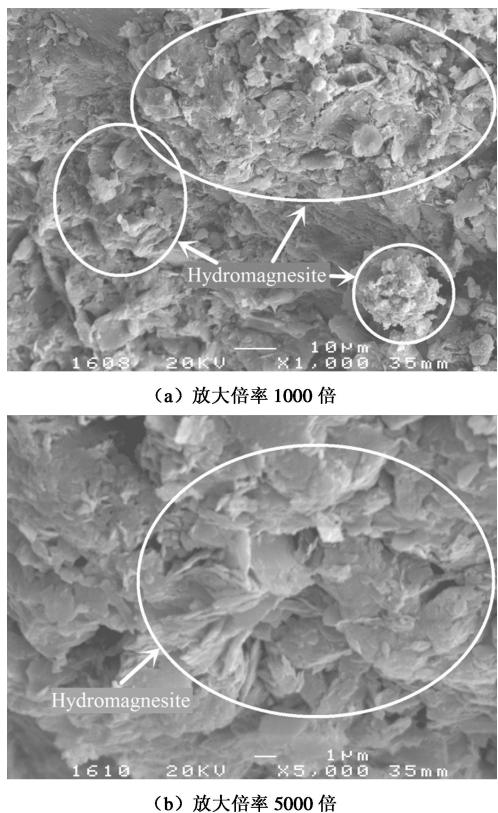


图 11 海城氧化镁试样碳化 48 h 后 SEM 检测照片

Fig. 11 SEM pictures of Haicheng MgO specimen after 48 hours- carbonation

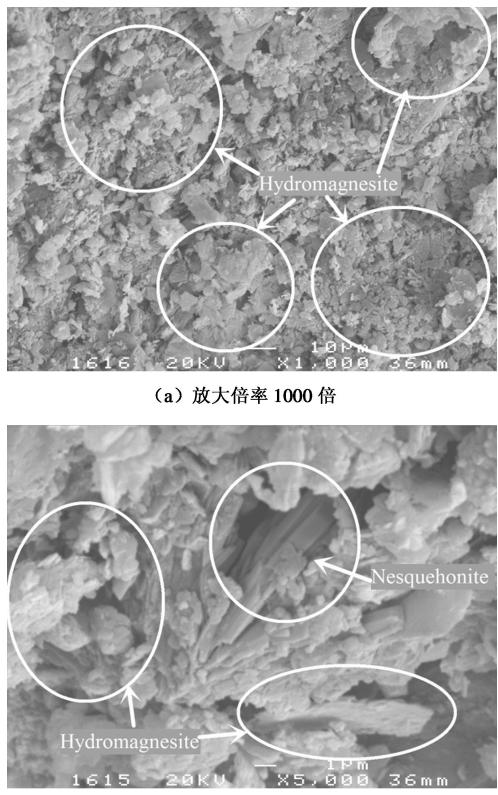


图 12 文华氧化镁试样碳化 48 h 后 SEM 检测照片

Fig. 12 SEM pictures of Wenhua MgO specimen after 48 hours-carbonation

死烧氧化镁试样和海城氧化镁试样中均未观察到棱柱状晶体 Nesquehonite: $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 的存在, 而在文华氧化镁试样中, 经过仔细的查找, 最终发现了棱柱状晶体 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, 该晶体表面被片状晶体 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 所覆盖, 且 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶体末端也呈现出片状结构, 这一现象说明棱柱状 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 会发生反应转变为片状 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 。

2.8 氧化镁活性对碳化固化土孔隙特征的影响

图 13 为 3 种氧化镁试样的压汞试验 (MIP) 测试结果, 分为累计孔隙分布曲线图和孔隙孔径体积增量图。由累计孔隙分布曲线图可以看出不同活性的氧化镁试样孔隙分布曲线形状基本相似, 但累积孔隙体积随着氧化镁活性的增加而明显降低, 死烧氧化镁试样累积孔隙体积为 0.2082 mL/g, 海城氧化镁试样为 0.1993 mL/g, 而活性最高的文化氧化镁试样累积孔隙体积仅为 0.1495 mL/g。

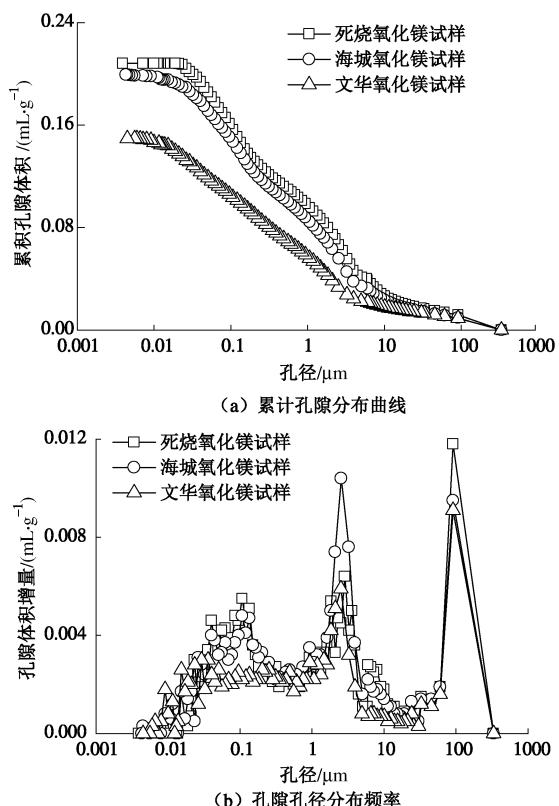


图 13 氧化镁活性对碳化固化土孔隙特征的影响

Fig. 13 Effect of MgO activity on pore distribution of carbonated soils

由孔隙孔径分布频率图可以看出在小于 0.03 μm 的孔径范围内, 文化氧化镁试样的孔隙体积最大, 海城氧化镁试样次之, 死烧氧化镁试样孔隙体积在此范围内很少; 而大于 0.03 μm 的孔径范围内, 文化氧化镁试样的孔隙体积均小于另外两种试样; 海城氧化镁试样与死烧氧化镁试样的孔隙孔径分布规律大体相

同, 但在 2~5 μm 的孔径范围内海城氧化镁试样孔隙体积较多, 死烧氧化镁试样中则大于 5 μm 孔径的孔隙体积较另外两种试样略多, 这是由于氧化镁活性越高, 碳化后生成产物也就越多, 试样中的大孔径孔隙受到产物填充孔隙孔径有所减小。

3 结 论

(1) 氧化镁活性对碳化固化效果有显著影响, 主要体现在氧化镁活性含量越高, 试样碳化后碳化度越高、试样内部产物越多、孔隙体积越小、微观结构更为密实, 因此活性越高试样碳化固化效果越好。

(2) 试样碳化后体积均有一定增长, 体积变化受氧化镁活性影响不大, 3 种氧化镁试样体积膨胀为 16% 左右。

(3) 试样碳化度与氧化镁活性含量关系密切, 活性含量越高, 碳化度越高; 且试样碳化稳定后碳化度均略高于相应的碳化度理论值。

(4) 试样能在 3~6 h 内完成大部分碳化, 24 h 后达到稳定, 氧化镁活性对试样无侧限抗压强度影响很大: 氧化镁活性越高, 试样碳化后强度越大, 高活性氧化镁试样强度可达 2.5 MPa, 是标准养护 28 d 水泥土强度的 1.39 倍, 低活性氧化镁试样强度仅为 0.5 MPa。

(5) 试样 pH 随碳化时间呈降低的趋势, 且稳定后活性越高的试样 pH 值相应较高, 但 3 种氧化镁试样 pH 值均介于 9.0~9.6 之间, 远低于水泥土 pH 值。

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 and Building Press, 2006. (in Chinese))
- [2] 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. (in Chinese))
- [3] HARRISON J. Reactive magnesium oxide cement: Australia, WO/055049[P]. 2001
- [4] HARRISON J. New cements based on the addition of reactive magnesia to Portland cement with or without added pozzolan [C]// Proceedings of the CIA Conference: Concrete in the Third Millennium, CIA, Brisbane, 2003.
- [5] HARRISON J. Reactive magnesium oxide cements: United States Patent[P]. 7347896, 2004.
- [6] SHAND M. A. The chemistry and technology of magnesia[M]. New York: Wiley, 2006.
- [7] YI Y L, LISKA M, UNLUER C, et al. Carbonating magnesia for soil stabilisation[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2013, 50(8): 899~905.
- [8] YI Y L, LISKA M, AL-TABBAA A, et al. Preliminary laboratory-scale model auger installation and testing of carbonated soil-MgO columns[J]. ASTM Geotechnical Testing Journal, 2013, 36(3): 384~393.
- [9] LISKA M. Performance of reactive magnesia cement and porous construction products[D]. UK: University of Cambridge, 2009.
- [10] 易耀林, LISKA M, AL-TABBAA A, 等. 一种土壤的碳化固化方法及其装置: 中国, 201010604013.1[P]. 2010. (YI Yao-lin, LISKA M, AL-TABBAA A, et al. A kind of soil carbonation curing method and device: China, 201010604013.1[P]. 2010. (in Chinese))
- [11] 易耀林, LISKA M., AL-TABBAA A, 等. 一种用于土体固化的绿色低碳固化剂: 中国, 201010604325.2[P]. 2010. (YI Yaolin, LISKA M, AL-TABBAA A, et al. A kind of low-carbon curing agent used for soil stabilization: China, 201010604325.2[P]. 2010. (in Chinese))
- [12] BEAUDOIN J J, RAMACHANDRAN V S. Strength development in magnesium oxychloride and other cements[J]. Cement and Concrete Research, 1975, 5(4): 617~630.
- [13] HARPER F C. Effect of calcination temperature on the properties of magnesium oxides for use in magnesium oxychloride cements[J]. Journal of Applied Chemistry, 1967, 17(1): 5~10.
- [14] 孙世清, 谢维章. 用热分析方法研究 MgO 的活性[J]. 硅酸盐学报, 1986, 14(2): 226~232. (SUN Shi-qing, XIE Wei-zhang. Study on the activity of MgO by thermal analysis[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1986, 14(2): 226~232. (in Chinese))
- [15] 钱海燕, 邓敏, 徐玲玲, 等. 轻烧氧化镁活性测定方法的研究[J]. 化工矿物与加工, 2005(1): 22~24. (QIAN Hai-yan, DENG Min, XU Ling-ling, et al. Study on the method of determining activity of light-burned magnesia[J]. Industrial Minerals and Processing, 2005(1): 22~24. (in Chinese))