

DOI: 10.11779/CJGE201905013

电化学法改善蒙脱土膨胀性试验研究

马 鹏, 庄艳峰*, 刘志涛

(武汉大学土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072)

摘 要: 基于电化学特点, 提出一种可实现原位处理膨胀土的新思路, 以室内配制具有高电荷的羟基铝离子溶液为电解质, 在外加电场作用下, 羟基铝离子进入土体实现对蒙脱土的改性。从宏观角度, 对电化学改性前后的蒙脱土进行颗粒分析、界限含水率及膨胀特性试验研究, 表明改性后蒙脱土膨胀特性指标显著下降, 阳极区土体达到非膨胀土的性能要求。从微观层面, 进行 X 射线衍射试验, 改性后蒙脱土矿物晶格层间吸湿敏感性明显降低, 表明羟基铝离子进入晶层间置换了层间阳离子, 降低了矿物晶格的亲水性; 通过热分析试验研究不同温度下改性前后蒙脱土的失重变化, 表明羟基铝离子进入双电层交换出水化阳离子并且附着在黏土颗粒表面, 减小了双电层厚度, 降低了蒙脱土的膨胀性。
关键词: 化学电渗法; 羟基铝离子; 蒙脱土; 电动土工合成材料

中图分类号: TU443

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 4548(2019)05 - 0900 - 08

作者简介: 马 鹏(1993—), 男, 硕士研究生, 主要从事电渗脱水固结研究。E-mail: genicyoo@foxmail.com。

Experimental study on expandability of montmorillonite modified by electrochemical method

MA Peng, ZHUANG Yan-feng, LIU Zhi-tao

(College of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Based on the characteristics of electrochemistry, a new idea for in-situ treatment of expansive soils is proposed, with a high charge hydroxy aluminum ion solution as the electrolyte, and the modification of montmorillonite by hydroxyl aluminum ions into the soils under the effect of applied electric field. From the macroscopic point of view, the particle analysis is conducted, and the limiting moisture content and swelling characteristics of montmorillonite before and after electrochemical modification are studied. The results show that the swelling characteristics of the modified montmorillonite decrease significantly, and the soils in the anode area reach the performance requirements of the non-expansive soils. The X-ray diffraction tests on the montmorillonite before and after modification are carried out from the microscopic layer. The hygroscopic sensitivity between the lattice layers of the montmorillonite after modification is obviously reduced, indicating that the hydroxyl aluminum ions enter into the interlayer, replace the cations and reduce the hydrophilicity of the mineral lattice. The changes in the weight loss of montmorillonite before and after the modification at different temperatures are studied through thermal analysis. It is shown that the hydroxyl aluminum ions enter into the double layers to exchange cations and attach to the surface of clay particles, reducing the thickness of the double layers and the expansibility of the montmorillonite.

Key words: chemical electro-osmosis; hydroxy aluminum ion; montmorillonite; electro-kinetic geosynthetics

0 引 言

膨胀土主要由亲水性极强的蒙脱石及伊利石等黏土矿物组成, 是一种具有膨胀性、多裂隙、水敏性很强的黏土。在膨胀土地区施工时, 若不及时对膨胀土地基处理, 后期会有极大的工程隐患。目前, 膨胀土的改性处理主要包括物理力学加固及传统化学改良加固等方法^[1], 然而力学加固法要求土体在击实过程中的位移量不能过大, 传统化学改良加固如添加石灰、水泥等, 通常需要对待治理土体进行易位处理。此类

方法一方面对土体产生较大扰动, 另一方面施工工序较为复杂、成本也相对较高^[2]。针对膨胀土改性的施工工艺又分原位处理和异位处理, 传统的原位处理主要有物理加固处理和生物处理, 但它们都存在处理效果不佳, 处理不均匀的缺点。而电渗法是20世纪40年代兴起的^[3-4], 可以进行大型原位处理的方法, 且电渗

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41472039, 51109168)

收稿日期: 2018 - 06 - 20

*通讯作者 (E-mail: zhuang@tsinghua.edu.cn)

法处理效率与土颗粒大小无关, 施工周期短、无需借助大型工程机械, 还可联合其他工法如电渗联合真空预压、电化学注浆等途径来进一步优化处理方案获得更优效果。在室内试验中, 化学电渗法将电极置于土体两侧电解槽中, 外加直流电, 在电场作用下阳极电解槽中阳离子进入土体, 通过电化学离子交换作用, 改善膨胀土的表面电化学性质, 达到加固土体的目的。

鉴于电化学技术在软土地基领域的应用潜力, 国内外学者对软黏土中的电化学加固开展了大量研究工作。Gray等^[5]通过室内电渗试验, 将 AlCl_3 溶液分别加入伊利石和蒙脱石黏土中, 发现伊利石和蒙脱石黏土强度分别增加了4.2倍和2.7倍, 验证了化学电渗法的可行性。随后Ingles等^[6]通过腐蚀阳极促进阳离子进入溶液, 通过与黏土矿物表面阳离子发生交换作用, 提高膨胀土的剪切强度以及降低膨胀性。Bell^[7]总结了电化学作用常采用高浓度的铝盐或钾盐作为阳极电解液, 通过与土颗粒表面的离子交换作用或使铝胶结于孔隙之中, 来提高土体工程稳定性。

关于化学电渗法, 目前主要研究方向包括化学浆液种类、浓度以及注浆位置等。在注浆液选择方面, Chen等^[8]在电渗试验中分别注入 KCl 、 NaCl 和 CaCl_2 溶液, 认为提高阳离子浓度与价态能降低界面电势损耗。OU等^[9]探讨从阳极注入不同种类注浆液对软土固结的影响, 发现 Ca^{2+} 在软土中的交换能力最强, Ca^{2+} 的加入使试样的不排水抗剪强度比不注入离子时强2.4倍。在浓度选择方面, Chang等^[10]利用电渗法探讨注入不同浓度 CaCl_2 溶液对软土固结的影响, 结果表明随着化学沉淀的发生, 软土强度会显著提高。对于不同注浆位置的研究也取得了一定的进展, Chen等^[11]对比了在土体不同位置注射化学试剂对电渗处理后土体加固效果的影响, 认为在阳极和土体中部同时注入效果最好。Alshawabkeh等^[12-13]选用波士顿蓝黏土进行电渗试验, 向阴极注入磷酸后发现阴极土体强度增加90%~160%, 中间位置强度仅增加10%~20%。李洪艺等^[14]总结了电动加固软土的研究进展, 讨论了电化学方法目前存在缺乏微观机理研究、加固不均一等问题。

目前大多数的电化学试验研究主要为不同种类、不同浓度盐溶液对非膨胀性软土的排水加固, 对于电化学改性膨胀土的研究很少, 如果电化学方法能够抑制膨胀土的膨胀性, 那么电渗在治理膨胀土方面将会起到积极的作用。本文提出用电化学方法对蒙脱土进行改性的新思路, 以室内配置具有高电荷的羟基铝离子溶液为电解质, 在外加电场作用下使得羟基铝离子进入土体从而实现对蒙脱土的改性。

1 试验模型及材料

1.1 试验装置

试验装置示意如图1所示, 试验装置包括模型槽、电极板、电源、电线等组成。模型槽整体尺寸为296 mm×130 mm×255 mm, 包括填土槽、阳极电解槽和阴极电解槽, 两侧电解槽尺寸为50 mm×130 mm×255 mm, 其中填土槽隔板高度为200 mm。为方便电解液自由进入填土槽内, 在挡土隔板上布满直径为4 mm的小孔, 同时在填土槽两侧铺设土工布作为反滤层。在电解槽外壁设有内径为4 mm的泄水孔, 方便电解液的排出。

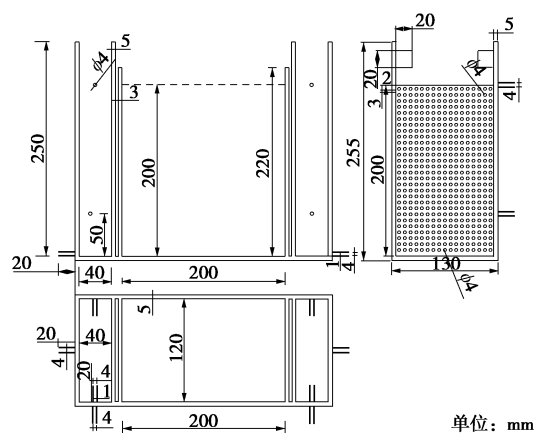


图1 模型试验装置示意图

Fig. 1 Schematic of model test devices

1.2 试验电源及电极

试验采用MAISHENG 605D稳压直流电源, 试验输出电压定为36 V, 电势梯度为1.5 V/cm。

电极采用新型板状EKG电极, 宽度为12 cm, 厚度约为4 mm, 电极板导电塑料内部轧制有2组铜丝, 电极电阻率的量级为 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。电极尺寸为120 mm×240 mm, 实际有效导电面积为120 mm×200 mm, 详见图2。

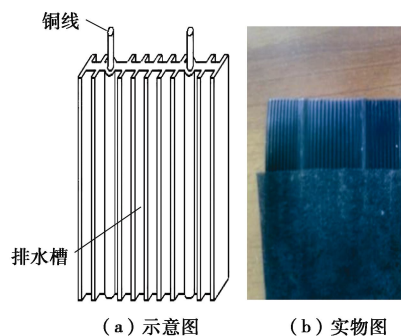


图2 EKG电极

Fig. 2 EKG electrode

1.3 试验土样

本次试验所选的土样为内蒙古赤峰市物华天宝矿物材料有限公司生产的提纯蒙脱土, 其基本物理性质

见表 1。试验土样含水率为 90%，填土干密度为 0.78 g/cm³。

表 1 蒙脱土初始物理参数

Table 1 Initial physical parameters of montmorillonite

颗粒相对 密度	含水 率/%	干密度 /(g·cm ⁻³)	液限 /%	塑限 /%	塑性 指数
2.74	5.3	1.6	141.7	46.8	94.9

1.4 羟基铝溶液的配制

依据文献[15]采用碱中和滴定法进行浓度为 0.25 mol/L 羟基铝溶液的配制，并将制得的混合液在室温下老化 5 d，制得试验所需的羟基铝溶液。

2 试验方案

2.1 试验步骤

(1) 试验开始前，根据试验目标含水率进行土样配置，静置备用；试验前抽样检测，确保土样含水率均匀。

(2) 为防止土颗粒进入电解槽，在挡土隔板上铺设土工布，将制备的土样分层填入模型中，电极垂直放置在阴、阳极电解槽的固定卡槽。

(3) 在阳极电解槽中加入羟基铝溶液。为增强土体导电性，在阴极电解槽中加入的氯化钠溶液。

(4) 接通电路，采用恒压 (36 V) 形式，电势梯度为 1.5 V/cm，连续通电 6 d，通电结束后按图 3 所示的测点布置位置进行取样。

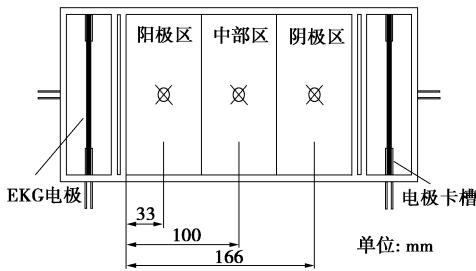


图 3 测点布置平面位置示意图

Fig. 3 Plan of measuring points in model tank

2.2 宏观试验

根据《土工试验方法标准》(GBT 5012—1999)，对改性前和改性后阳极区、中部区、阴极区的蒙脱土样进行颗粒分析、界限含水率及膨胀特性试验，探究改性前后蒙脱土粒径、亲水矿物变化及膨胀特性变化。

2.3 微观试验

(1) X 射线衍射分析

X 射线衍射分析采用武汉大学物理科学与技术学院测试中心 D8 ADVANCE 型粉末 X 射线衍射仪进行试验，扫描范围为 3.5° ~80° 。

分别取电渗前后阳极、阴极及中部的土样，在 105℃ 条件下烘干后用玛瑙研钵磨碎，取 3 g 左右土样制成标准样品进行 XRD 测试，研究蒙脱石的层间吸附和膨胀性能。分别对干燥样品以及乙二醇蒸汽饱和样品进行 XRD 测试，对比电渗处理前后土样的膨胀性能。

结合实际工程，膨胀土主要受水的影响，因此为研究改性后蒙脱土是否对水分子进入层间仍具有弱化作用，采用与乙二醇蒸汽饱和相同的思路，让烘干后的土样在相对湿度约为 97% 条件下吸附水汽进行饱和 (采用 30℃ 下的饱和硫酸钾溶液^[1])，之后取出定向片进行 XRD 测试。

(2) 热重-差热分析

采用武汉大学物理科学与技术学院测试中心 Diamond DSC STA7300 型热重-差热同步分析仪。

分别取电渗前后阳极、阴极、中间部位的土样，经过自然风干，然后用玛瑙研钵磨碎，取 10 mg 左右土样放入热重-差热同步分析仪中的坩埚内，基于热天平原理记录随温度变化下蒙脱土失重数据。

3 试验结果与分析

在蒙脱土的电化学改性过程中，由于仅在土体两端设置了电解槽，考虑到试验土样微观孔隙结构的随机性，羟基铝离子与土颗粒表面、晶层间阳离子的交换位置以及在土体中迁移范围有所不同，因此试验中将填土槽划分成 3 个试验区域分别为阳极区、中部区及阴极区，以探究改性效果在空间中的分布规律。试验通电结束后测量各区域的含水率，发现分布不均匀。为了增加膨胀力试验和无荷载膨胀率试验对比性，将试验后的土样统一烘干，再配成含水率为 32%、干密度为 1.4 g/cm³ 的土样进行试验测量。

3.1 颗粒分析试验

由表 2 及图 4 分析可知，改性后的蒙脱土表现为胶粒含量减少，粉粒含量增多，其中阳极区域胶粒含量下降 76.22%，粉粒含量增加 65.12%。而胶粒物质内部，每个胶粒都被其他粒子所包围，因此各个方向上的吸引力相互平衡，最外层胶粒的吸引力得不到平衡从而在外层产生引力场，在引力场的作用下，水、极性分子及阳离子等会逐步被吸引从而产生吸附作用，因此胶粒含量越高，遇水分散性越大^[16]。且由于胶粒比表面积比粉粒大，表面结合水膜更厚，吸附作用也越强，胶粒组分内含有的膨胀性黏土矿物也使得膨胀性变高。而通过电化学改性使得蒙脱土粉土化，土颗粒粒径增大，土颗粒之间发生胶结作用，其接触更加紧密并形成絮凝状结构，比表面积及表面能降低，分散性降低，其亲水性与膨胀性也受到抑制。

表 2 蒙脱土颗粒组成分析结果

Table 2 Particle composition analysis results of montmorillonite				
土样	区域	颗粒组成/mm		
		粉粒	黏粒	胶粒
改性前	未改性	25.51	7.68	68.81
	阳极区	73.71	9.93	16.36
改性后	中部区	44.97	3.64	41.33
	阴极区	64.26	14.29	21.45

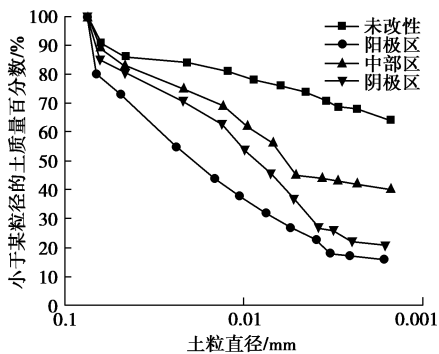


图 4 蒙脱土颗粒级配累计曲线

Fig. 4 Particle-size distribution curves of montmorillonite

3.2 界限含水率试验

蒙脱土改性前后的界限含水率变化如图 5。改性后蒙脱土界限含水率变化较为显著，其中各区域土样的液限呈现下降趋势，塑限以较小幅度上升。塑性指数变化如图 5，出现明显下降。塑性指数下降表明可塑状态下的含水率变化范围减小，这一含水率变化范围大致为土颗粒所能吸附的弱结合水的含量，而吸附弱结合水能力的大小主要由土颗粒的比表面积和矿物成分决定。因此上述试验结果表明，经过电化学改性后，高电荷离子使得土颗粒双电层厚度减小，Zeta 绝对值减小，结合水膜变薄，土颗粒粒径增大，黏粒含量下降，比表面积降低，吸附结合水能力下降。

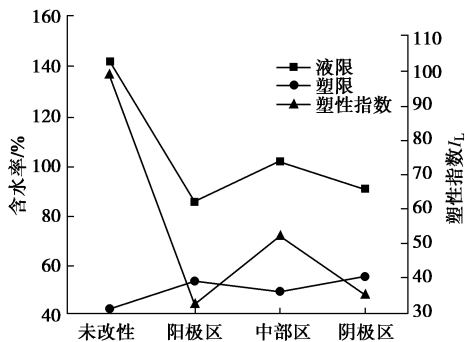


图 5 改性前后蒙脱土界限含水率、塑性指数曲线图

Fig. 5 Curves of modified boundary water content and plasticity index of montmorillonite before and after modification

此外，模型中各区域的界限含水率变化情况存在差异。从图 5 可看出，靠近电极两侧的土体塑性指数

更小，中部区域塑性指数稍大，即阳极区域的改性效果最为明显，其次为阴极区和中部区。对于改性效果不均匀的问题，笔者认为一方面考虑到土体微结构的各向异性，羟基铝离子在各区域土体的离子迁移速率路径不同，使得蒙脱土颗粒表面发生离子交换的离子交换点出现差异；另一方面电极附近酸碱环境的不同，使得羟基铝离子在 pH 不同情况下会水解产生不同形态的聚合态阳离子，不同聚合态羟基铝离子电荷量及离子交换能力不同，也会导致改性效果的不均匀。

3.3 自由膨胀率试验

改性前后蒙脱土自由膨胀率测量结果如表 3 所示，依据《膨胀土地区建筑技术规范》，按自由膨胀率划分膨胀土等级，则改性前蒙脱土属于强膨胀土，电化学改性后阳极区属于非膨胀土，中部区与阴极区属于弱膨胀土。整体来说，经过电化学改性后蒙脱土的膨胀性得到了有效的抑制，阳极区甚至无膨胀土特征，因此达到了改性的目的。

在自由膨胀率试验过程中，试验土样经过 0.5 mm 筛分并通过量杯量取 10 mL 试验土，但称重后发现各组的质量并不相同，表现为未改性蒙脱土较改性后蒙脱土质量小，若同样体积内包含的亲水矿物量越多，自由膨胀率应该越大，为消除试验土质量不同所带来的影响，此处定义单位质量土自由膨胀率，其表达式为：单位质量土自由膨胀率=自由膨胀率/干土质量。由此计算出的单位质量土自由膨胀率详见表 3，发现与自由膨胀率的规律一致。

表 3 改性前后蒙脱土自由膨胀率

Table 3 Free expansion rates of montmorillonite before and after modification				
土样	区域	10 mL 土样质量/g	自由膨胀率/%	单位质量土自由膨胀率
改性前	未改性	9.72	129	13.27
	阳极区	10.23	32	3.13
改性后	中部区	10.11	65	6.43
	阴极区	10.01	61	6.09

3.4 膨胀力试验

蒙脱土改性前后的膨胀力随时间变化情况如图 6 所示。在第 3 小时之后，改性前后各区域土样的膨胀力趋于某一定值，可认为已达最大膨胀力。对比改性前、后蒙脱土膨胀力随时间的变化曲线可以发现，未改性蒙脱土膨胀力在初始阶段迅速上升后会经历一个膨胀力几乎停顿的平台期。在初始向固结仪内水盒注水后，环刀内土样的顶部及底部的黏土矿物可迅速吸水产生膨胀，因此前期的膨胀力增幅十分明显。随后，环刀土样矿物团聚体吸水膨胀后阻塞了土样的吸水路

径,因此该阶段的水与内部土样亲水矿物接触较为困难,呈现出曲线图中的停滞状态。随着时间的延长,水逐渐移动至土样内部团聚体被亲水矿物吸收进一步产生膨胀,因而再次产生陡增的现象。

不同于未改性蒙脱土,改性后的蒙脱土膨胀力随时间变化曲线未出现陡增及停顿的现象。在初始阶段环刀土样表面亲水矿物迅速吸水膨胀,但经过电化学改性后,土样的膨胀性受到抑制,因此膨胀力增大速度及终值均小于未改性蒙脱土。在缓慢下降阶段,一方面由于羟基铝离子的引入使得土体表面形成了疏水层,相较未改性的土样,水分子更难进入环刀土体内部,另一方面羟基铝离子与土颗粒表面及晶层内的阳离子进行交换使得颗粒表面扩散层变薄,持水力减弱,即使部分水分子进入土体内遇到具有膨胀性的团聚体,同样会由于电化学改性作用,使得膨胀能力减弱。

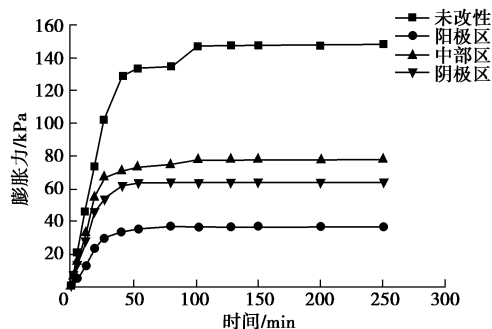


图6 膨胀力随时间变化曲线

Fig. 6 Variation of expansion force with time

3.5 无荷载膨胀率试验

电化学改性前后的蒙脱土无荷载膨胀率随时间变化曲线如图7所示。在控制相同干密度和含水率条件下,相较改性前、后蒙脱土的无荷载膨胀率与自由膨胀率、膨胀力变化情况均一致,并且均表现为初期膨胀速率较快,后期逐步趋于稳定的状态。这与颗分曲线、界限含水率结果也相对应,整体来说黏粒及胶粒所占土颗粒含量百分比减小,比表面积减小,土颗粒分散程度降低,亲水性明显减弱。

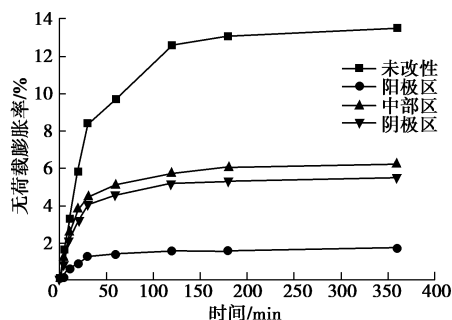


图7 无荷载膨胀率随时间变化曲线

Fig. 7 Variation of no-load expansion rate with time

综上,在控制相同干密度与含水率条件下,经过

电化学改性后的蒙脱土膨胀特性指标自由膨胀率、膨胀力及无荷载膨胀率均明显下降,这与前述界限含水率及颗粒分析呈现的结果一致,因此电渗联合化学注浆法可以降低蒙脱土的膨胀性。

3.6 X射线衍射分析试验

XRD测试结果经石英峰修正后,得到的各组样品 $d(001)$ 值如图8所示,对比未改性及改性后各区域的蒙脱土粉晶图谱,可以看到蒙脱土在电化学改性前后,各衍射峰位置基本不变,除衍射强度有所小幅度衰减,并没有新物相的衍射峰出现,因此在电化学改性过程中,羟基铝离子与蒙脱石矿物颗粒表面的离子仅发生了吸附、交换等理化反应,并未发生矿物合成或分解的化学反应。

从图8可看出改性后的蒙脱土的 $d(001)$ 面衍射第一主峰有明显的增大,并且增大程度在空间区域上不同,表现为阳极>阴极>中部,这与宏观试验所呈现出的结果类似,表明羟基铝离子在电场作用下向阴极移动的过程中,部分羟基铝离子通过交换进入层间置换出交换能力较弱的阳离子与层间水,未进入层间的羟基铝离子通过吸附作用附着在颗粒表面,降低了扩散层厚度,释放出部分弱结合水,最终吸附在表面和层间的水均减少,因此可以看出电化学改性降低了蒙脱土吸附水的能力,膨胀性也呈现下降趋势。

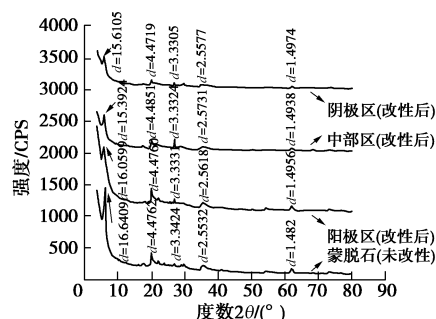


图8 各区域蒙脱土X射线衍射图谱

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of montmorillonites in various regions

各区域乙二醇饱和蒙脱土X射线衍射图谱如图9所示。由于蒙脱土矿物具有活动晶格,经过乙二醇处理后,蒙脱土的基面 $d(001)$ 反射衍射峰由14~15 Å偏移至17~18 Å。且乙二醇为极性分子,其偶极矩相较水更大,与阳离子结合能力更强,更容易进入晶层间形成有机柱撑。

通过图8,9的蒙脱石XRD $d(001)$ 反射主峰 d 值对比作差,可以发现未改性蒙脱土的晶层膨胀差值3.9221 Å大于改性后的晶层膨胀差值(阳极区 d 差值1.1370 Å、中部区 d 差值1.9236 Å、阴极区 d 差值1.7794 Å),这表明相比未改性蒙脱土,经过电化学改性,可

有效减弱有机大分子的进入。其中, 未改性蒙脱土经过乙二醇饱和后膨胀量增加幅度最大为 3.9221 \AA , 阳极膨胀量增加幅度最小为 1.1370 \AA , 晶层膨胀量增幅在空间分布上表现为中部>阴极>阳极, 这与宏观试验所呈现出的结果一致, 表明电化学处理蒙脱土可以实现改善膨胀性的目的。通过乙二醇饱和试验可知, 羟基铝离子对于有机分子作用下蒙脱石膨胀晶格层间的扩展程度产生了削弱作用。

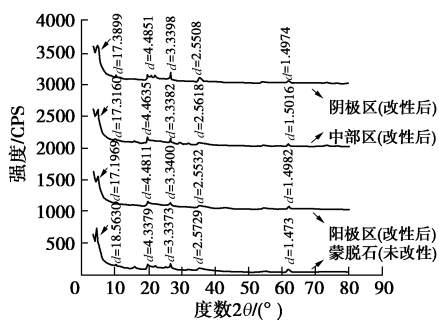


图9 各区域蒙脱土 X 射线衍射图谱 (乙二醇饱和)

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of montmorillonites in various regions (ethylene glycol saturation)

通过改性前、后蒙脱土在水汽饱和后的 X 射线衍射试验, 进一步验证蒙脱土的改性效果。将图 8, 10 蒙脱石反射主峰 d 值对比作差, 发现: 改性前 d 差值 1.3621 \AA , 改性后阳极区、阴极区、中部区分别为 0.2345 , 0.5093 , 0.7306 \AA 。电化学改性后的蒙脱土在水汽饱和后, 晶层的扩展程度较未改性明显变小, 这表明在同等湿度条件下, 电化学改性作用使得蒙脱土层间吸附水的能力明显减弱, 膨胀性与水敏性降低。

综上, 羟基铝离子与蒙脱土矿物颗粒表面及层间的阳离子进行交换, 这种交换作用一方面使得矿物层间可水化的阳离子量减少, 从而水分子更难进入层间, 另一方面使得扩散层厚度降低, 起到了去溶剂化作用, 脱去聚集在阳离子周围的弱结合水膜。

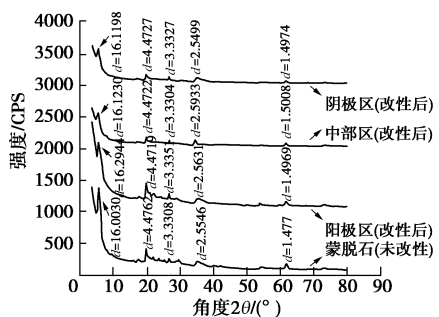


图10 各区域蒙脱土 X 射线衍射图谱 (水汽饱和)

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of montmorillonites in various regions (water vapor saturation)

3.7 热分析试验

通常蒙脱土的热分析过程分为 4 个阶段^[17]: 第一

阶段 100°C 以内土样吸附自由水与部分层间水脱去; 第二阶段 $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 层间水完全脱去; 第三阶段为 $400^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 矿物晶格脱羟基失水, 此时晶体结构歪扭, 但仍保留蒙脱石的格架, 并不发生非晶质化; 第四阶段 $800^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$, 蒙脱石结构解体, 形成新矿物。

图 11~14 为电化学改性前后蒙脱土各区域的热分析图谱。由图 11 可知第一个吸收峰 (110.04°C) 的产生主要是因为土样中的自由水及所吸附的弱结合水脱去, 第一个吸收峰的复峰 (177.27°C) 的形成主要是由于蒙脱土的层间水脱去, 复峰这一现象在图 13, 14 也有出现, 但是吸收峰很微弱, 可以忽略。然而图 12 并未观察到复峰的出现, 表明羟基铝离子可能进入了层间并将层间的水合离子置换出来, 并且相比改性后阳极区的蒙脱土, 未改性蒙脱土及改性后中部区、阴极区的第一个吸收峰都大而宽, 因此结合水蒸发所吸收热量更多, 表明未改性蒙脱土、改性后中部区及阴极区的含水率比改性后阳极含水率更高。

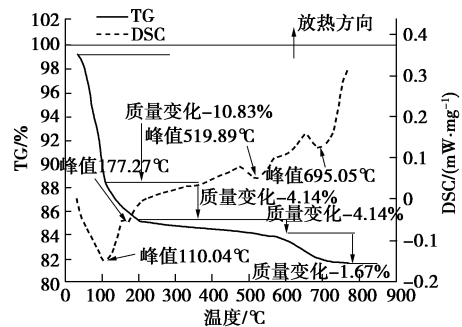


图11 未改性蒙脱土 TG-DSC 曲线

Fig. 11 TG-DSC curves of unmodified montmorillonite

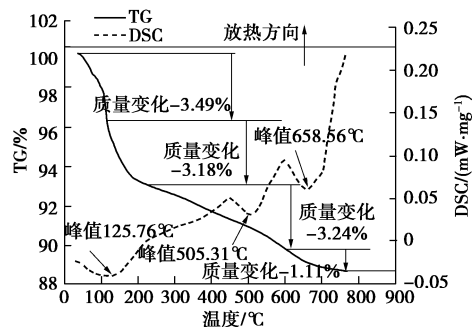


图12 改性蒙脱土阳极区 TG-DSC 曲线

Fig. 12 TG-DSC curves of anodic zone of modified montmorillonite

在 $20^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 热吸收阶段未改性蒙脱土的质量损失为 15.02% , 改性后阳极区、中部区、阴极区的质量损失分别为 6.67% , 11.28% , 9.44% , 可知改性后膨胀土所吸附的自由水及层间水都明显减少, 且质量损失表现为未改性>改性后中部区>改性后阴极区>改性后阳极区, 与前述宏观试验结果及微观 XRD 衍射试验结果一致, 这表明羟基铝离子因自身携带高电荷量

可以与土颗粒表面的原子价态较低的阳离子发生交换作用并进入层间，从而使得扩散层厚度变薄。

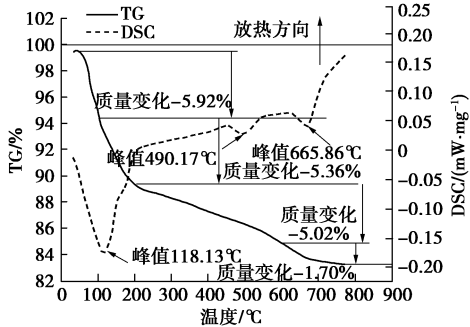


图 13 改性蒙脱土中部区 TG-DSC 曲线

Fig. 13 TG-DSC curves of central zone of modified montmorillonite

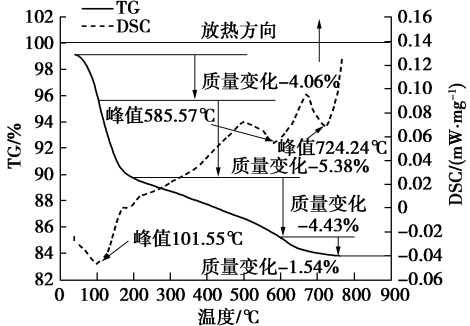


图 14 改性蒙脱土阴极区 TG-DSC 曲线

Fig. 14 TG-DSC curves of cathode zone of modified montmorillonite

通过图 15 可以发现在 200℃~700℃之间各组的 TG 曲线都呈现下降趋势，但是质量衰减的速度并不一致，其中未改性蒙脱土 TG 曲线的斜率最小，改性后蒙脱土 TG 相对较大，在这一阶段中羟基主要来源有两部分，一部分来自于矿物晶格中的羟基，另一部分来自于羟基铝离子。

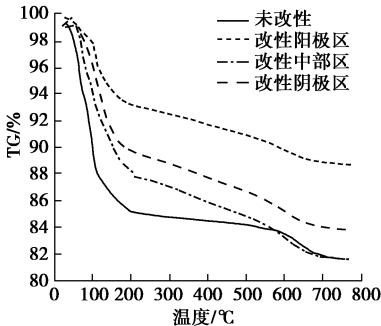


图 15 改性前后蒙脱土 TG 曲线

Fig. 15 TG curves of montmorillonite before and after modification

羟基铝离子是一种中、高聚合态的水聚合离子，而矿物晶格中的羟基脱水比羟基铝离子脱羟基水更难，通常在 400℃~700℃才发生脱水，由图 11~14

的 DSC 曲线可以看出各组在 500℃与 680℃左右出现两个十分明显的吸收峰，这两组峰的温度区间内主要发生晶格脱羟基失水同时产生较大的热失重，因此在 200℃~600℃的范围内并不发生晶格脱羟基，可知此阶段主要为羟基铝离子的脱羟基失水，由于未改性蒙脱石中并无羟基铝离子存在，此阶段质量仅损失 1.67%。而改性后阳极区、中部区、阴极区的质量损失分别为 3.24%，5.02%，4.43%，这表明改性后，羟基铝离子进入了蒙脱土层间。

4 结 论

通过电渗联合化学注浆法对蒙脱土进行电化学改性，并基于宏观试验与微观试验对羟基铝离子与蒙脱土的理化反应过程进行探究，得出了以下结论：

- (1) 改性后蒙脱土的液限降低、塑限升高，塑性指数降低，粒径由胶粒、黏粒向粉粒转变，呈现出粉土化，土颗粒亲水性减弱。
- (2) 改性后阳极区蒙脱土属于无膨胀土，改性后中部区与阴极区蒙脱土属于弱膨胀土。相较未改性蒙脱土，改性后蒙脱土膨胀特性指标明显下降，实现了电化学改性目的。
- (3) 改性前后 XRD 衍射图谱无新物相出现表明羟基铝离子不会对原有矿物晶体造成分解破坏，只与颗粒发生表面理化作用。羟基铝离子的阳离子交换作用可减小蒙脱土晶层间的吸湿能力，且改性作用效果稳定性好。羟基铝离子可通过吸附作用进入双电层并附着在蒙脱土颗粒表面，置换出矿物颗粒表面吸附的水化阳离子，使得双电层厚度变小，结合水膜变薄。
- (4) 电化学改性效果在空间分布上出现差异，阳极区的改性效果最为明显，其次为阴极区和中部区，可能原因是离子迁移速率及电极附近 pH 环境的不同。

参考文献：

[1] 张伟利. 化学法改良膨胀土的试验研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014. (ZHANG Wei-li. Experimental study on the chemical modification of expansive soil[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014. (in Chinese))

[2] 刘清秉, 项 伟, 吴云刚, 等. 膨胀土工程特性及改性理论研究[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2015. (LIU Qing-bing, XIANG Wei, WU Yun-gang, et al. Research on engineering characteristics and modification theory of expansive soil[M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 2015. (in Chinese))

[3] BJERRUM L, MOUN J, ELIDE O. Application of electro-osmosis to a foundation problem in a norwegian

- quick clay[J]. *Géotechnique*, 1967, **17**(3): 214 – 235.
- [4] BURNOTTE F, LEFEBVRE G, GRONDIN G. A case record of electroosmosis consolidation of soft clay with improved[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2004, **41**(6): 1038 – 1053.
- [5] GRAY D H, MITCHELL J K. Fundamental aspects of electro-osmosis in soils[J]. *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division, ASCE*. 1967, **93**(6): 209 – 236.
- [6] INGLES O G, METCALF J B. Soil stablizer, principle and practice[M]. Sydney: Butterworths, 1972.
- [7] BELL F G. Engineering treatment soils[M]. 1st ed. London: E&F Spon, 1993.
- [8] CHEN S C, OU C Y, WANG M K. Injection of saline solutions to improve the electro-osmotic pressure and consolidation of foundation soil[J]. *Applied Clay Science*, 2009, **44**(44): 218 – 224.
- [9] OU C Y, SHAOCHI C, WANG Y G. On the enhancement of electroosmotic soil improvement by the injection of saline solutions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, **44**(1/2): 130 – 136.
- [10] CHANG H W, KRISHNA P G, CHIEN S C, et al. Electro-osmotic chemical treatments: effects of Ca^{2+} concentration on the mechanical strength and pH of kaolin[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2010, **58**(2): 154 – 163.
- [11] CHEN S C, OU C Y, LEE Y C. A novel electroosmotic chemical treatment technique for soil improvement[J]. *Applied Clay Science*, 2010, **50**(4): 481 – 492.
- [12] ALSHAWABKEH A N, SHEHAN T C. Stabilizing fine grained soils by phosphate electrogrouting[J]. *Journal of the Transportation research Board*, 2002, **1787**(1): 53 – 60.
- [13] ALSHAWABKEH A N, SHEHAN T C. Soft soil stabilization by ionic injection under electric fields[J]. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Ground Improvement*, 2003, **7**(4): 177 – 185.
- [14] 李洪艺, 张澄博, 张永定. 盐溶液注入对电动加固软土影响的研究进展[C]// 2011 年全国工程地质学术年会论文集. 北京: 科学出版社, 2011: 288 – 293. (LI Hong-yi, ZHANG Cheng-bo, ZHANG Yong-ding. Research progress on the effect of salt solution injection on electrically-enhanced soft soil[C]// 2011 National Academic Symposium of Engineering Geology. Beijing: Science Press, 2011: 288 – 293. (in Chinese))
- [15] 邵鸿飞, 刘元俊, 冀克俭, 等. 羟基铝离子柱撑蒙脱石材料的制备与结构表征[J]. *化学分析计量*, 2015, **24**(1): 61 – 63. (SHAO Hong-fei, LIU Yuan-jun, YAN Ke-jian, et al. Preparation and structure characterization of hydroxy aluminum ion pillared montmorillonite materials[J]. *Chemical Analysis and Measurement*, 2015, **24**(1): 61 – 63. (in Chinese))
- [16] 赵成刚, 白 冰. 土力学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004. (ZHAO Cheng-gang, BAI Bing. Principles of soil mechanics[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004. (in Chinese))
- [17] 章庆和. 膨润土差热曲线与物理化学特性的关系[J]. *矿物学报*, 1989, **9**(2): 2177 – 2180. (ZHANG Qing-he. Relationship between differential thermal curve and physical and chemical properties of bentonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1989, **9**(2): 2177 – 2180. (in Chinese))