

DOI: 10.11779/CJGE201912004

CO₂ 碳化矿渣-CaO-MgO 加固土效能与机理探索

王东星^{1, 2, 3}, 何福金^{*1}, 朱加业¹

(1. 武汉大学岩土与结构工程安全湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉大学土木建筑工程学院, 湖北 武汉 430072;
3. 水工岩石力学教育部重点实验室(武汉大学), 湖北 武汉 430072)

摘要: CO₂ 碳化联合工业固废协同加固土技术是旨在替代传统水泥固化方法的新型技术尝试。以工业废料——矿渣为主要材料, 辅以活性 MgO 和 CaO 形成矿渣-CaO-MgO 固化体系, 将固化土料均匀搅拌制样后进行 CO₂ 碳化试验。通过无侧限抗压强度、扫描电镜和 X 射线衍射等试验, 探究固化剂掺量、配比、碳化时间和初始含水率等因素对碳化加固土效果的影响。结果表明: CO₂ 碳化对土体加固具有明显改良效果, 碳化 24 h 试样抗压强度最高可提升 25.77 倍; 碳化试样抗压强度与固化剂掺量(6S4L0M 除外)、活性 MgO 占比呈正相关; 碳化试样强度随碳化时间先增加后趋于平缓(或略微下降)、最佳碳化时间为 6 h 左右, 随初始含水率增加而先增加后下降、最佳含水率为 16% 左右; 活性 MgO 碳化效能明显优于活性 CaO, 矿渣中低活性 CaO 并不能显著改良自身碳化性能。CO₂ 碳化作用促使碳酸盐晶体(CaCO₃、MgCO₃)生成, 晶体发育程度与碳化时间、固化剂掺量及活性等因素有关; 碳酸盐晶体有效填充试样内部孔隙并黏结土颗粒, 形成整体骨架结构使试样强度得以大幅提升。

关键词: 矿渣-CaO-MgO; CO₂ 碳化; 抗压强度; CO₂ 吸收量; 微观机理

中图分类号: TU411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4548(2019)12 - 2197 - 10

作者简介: 王东星(1984—), 男, 河南西华人, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事淤泥固化和软基处理等环境岩土工程教学和科研工作。E-mail: dongxing-wang@whu.edu.cn。

Performance and mechanism of CO₂ carbonated slag-CaO- MgO-solidified soils

WANG Dong-xing^{1, 2, 3}, HE Fu-jin¹, ZHU Jia-ye¹

(1. Hubei Key Laboratory of Safety for Geotechnical and Structural Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 3. Key Laboratory of Rock Mechanics in Hydraulic Structural Engineering of the Ministry of Education, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The proposed technology of CO₂ carbonation combined with industrial solid wastes is a novel attempt to replace the traditional Portland cement for soil stabilization. A series of CO₂ carbonation tests are performed on the soils solidified with slag-CaO-MgO blend, which contains the main material, industrial waste slag, and the supplementary materials, reactive CaO and MgO. The effect of binder dosage, MgO/CaO mass ratio, carbonation time and initial moisture content on carbonated-solidified soils are investigated by the unconfined compressive strength (UCS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) tests. The results show that the CO₂ carbonation treatment has an obvious improving effect on the mechanical properties of soils, and the compressive strength of solidified samples can be maximally increased by 25.77 times after carbonation of 24 h. The strength of carbonated soils is proved to be positively correlated with the binder content (except 6S4L0M) and proportion of reactive MgO. The prolongation of carbonation time induces an initial increase in strength until the peak, followed by an almost constant or slight decrease, and the optimal carbonation time corresponding to the peak strength is around 6 h. The compressive strength of carbonated samples increases first to the maximum and then decreases as the initial moisture content rises, and the optimal water content at peak strength is about 16%. The carbonation efficiency of reactive MgO is significantly better than that of reactive CaO, while the low reactivity CaO contained in slag cannot largely enhance the mechanical strength of solidified soils by accelerated carbonation. CO₂ carbonation promotes the formation of carbonate crystals (CaCO₃ and MgCO₃), and the growth of these crystals is closely related to the carbonation time, binder dosage and reactivity of components. The carbonate crystals can effectively fill the interparticle pores within samples and bind firmly soil particles together, forming an overall skeleton structure

and improving greatly the strength behavior.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51879202, 51609180)

收稿日期: 2019 - 04 - 02

*通讯作者(E-mail: fujin-he@whu.edu.cn)

Key words: Slag-CaO-MgO; CO₂carbonation; compressive strength; CO₂uptake amount; micro-mechanisms

0 引言

2018 年, 第 24 届联合国气候变化大会提出当前全球气候变化形势不容乐观, 2017 年全球 CO₂ 排放总量出现增长趋势, 《巴黎协议》中把全球气温升温幅度控制在 2℃ 之内的目标将面临较大挑战。为更有效地实现 CO₂ 减排, 目前国际主流技术是 CO₂ 捕集利用与封存技术 (carbon capture utilization and storage, CCUS), 而 CCUS 中最为重要的技术是 CO₂ 封存^[1]。因此, CO₂ 封存技术已成为当前应对国际气候问题的主要手段。CO₂ 矿化概念首先由 Seifritz^[2]于 1990 年提出, 即 CO₂ 溶于水并与碱性矿物发生中和反应产生相对稳定的固态碳酸盐, 实现 CO₂ 永久封存。

目前, 工程中广泛采用波特兰水泥作为土体固化剂, 但水泥生产过程存在不可再生资源及能源消耗高、CO₂ 排放量大、废气污染环境等负面影响, 且水泥早期强度低而需要养护较长时间才能达到预期加固效果。因此, 致力研发绿色低碳的新型固化材料与快速高效的固化技术, 对替代或部分替代传统固化剂水泥并实现环境保护具有重大意义。将近些年水泥与混凝土行业迅速发展的 CO₂ 碳化养护技术引入土体加固领域, 不仅可以实现 CO₂ 稳定封存、固废资源化利用, 而且能够达到土体快速增强固化的双赢目的, 具备在地基土加固等工程实践中得以应用的前景。

CO₂ 碳化养护与封存技术已有一定前期尝试和研究基础, 取得了丰富的研究成果。Yi 等^[3]发现碳化效应促使活性 MgO 固化土抗压强度显著提升, 碳化效果与碳化时间、MgO 活性、土体含水率等因素有关。郑旭等^[4-5]认为活性 MgO 碳化固化土具有与水泥土相近甚至更优异的抗冻融及干湿性能。常均等^[6]发现 1 kg 钢渣可吸收 121.8 g CO₂, 碳化诱发试样抗压强度提升 6 倍以上。张丰等^[7]对水泥-MgO-CaO-钢渣砂浆试样进行碳化试验, 发现掺入 MgO 和 CaO 有利于提升碳化试样强度, 且 MgO/CaO 质量比 3 : 1 时强度最高。然而, 亦有文献^[8]指出活性 CaO 后期水化作用会产生较大膨胀压力, 即 CaO 作为固化剂组分用于碳化固化土的研究需要深入探索。Wang 等^[9-10]采用 CO₂ 碳化联合活性 MgO-粉煤灰协同加固武汉东湖淤泥, 揭示了 CO₂ 碳化固化土的力学行为、耐久性及微观机理。

上述文献表明, CO₂ 碳化技术加固土的研究目前显著匮乏, 已有相关研究高度集中在 CO₂ 碳化水泥砂浆及活性 MgO 碳化固化土领域。然而, CO₂ 碳化联合工业矿渣、活性组分 (MgO、CaO) 协同固化土技术

的研究与尝试尚未有报道。因此, 选取矿渣、活性 MgO 和 CaO 3 种固化材料, 利用无侧限抗压强度和 CO₂ 碳化试验, 分析碳化时间、初始含水率、固化剂掺量及配比等多因素影响下碳化试样的抗压强度与 CO₂ 吸收量; 通过 X 射线衍射 (XRD) 和电镜扫描 (SEM) 试验, 探明 CO₂ 碳化作用诱发试样内部结构和微观机制演变规律。研究成果可为 CO₂ 碳化联合矿渣-CaO-MgO 体系协同固化土技术的研发提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用土取自湖北省某高岭土有限公司生产的高纯度商用高岭土, 外观呈褐色、粉末状, 液塑限、相对密度等主要物理指标, 如表 1 所示。试验用砂采用中国 ISO 标准砂, 粒度为 0.5~1 mm。试验用 CaO 源于江西省某钙业有限公司, 外观呈白色、细粉末状, 属于高活性 CaO。活性 MgO 购自山东省某镁业有限公司, 外观呈白色、细粉末状, 吸碘值为 110, 属于高活性 MgO。矿渣取自武汉市某新型建材公司, 外观呈灰色、粉末状。3 种固化材料的主要化学成分, 如表 2 所示。

表 1 试验用土物理指标

Table 1 Physical characteristics of test soils

| 含水率/% | 相对密度 | 液限/% | 塑限/% | 塑性指数 |
|-------|------|-------|-------|------|
| 0.17 | 2.75 | 29.63 | 20.15 | 9.48 |

表 2 固化材料化学成分

Table 2 Chemical components of binding materials

| 材料 | 组分含量/% | | | | | |
|-----|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | 其他 |
| 矿渣粉 | 42.00 | 33.00 | 12.00 | 1.00 | 6.00 | 6.00 |
| CaO | 92.00 | 0.34 | — | — | 1.50 | 6.16 |
| MgO | 0.25 | — | — | — | 97.01 | 2.74 |

1.2 试验装置

图 1 所示 CO₂ 碳化试验装置是由三轴渗透仪改装而成、适用于圆柱试样碳化的仪器, 包括 CO₂ 通气加压系统、碳化试验平台系统和围压控制系统。CO₂ 通气加压系统是将 CO₂ 钢瓶与三轴渗透仪的渗透压力管连接, 用钢瓶阀门控制 CO₂ 气压, 经三通阀将 CO₂ 通入压力室; 碳化试验平台系统由三轴压力室组成, 试样通过外套橡皮膜固定在压力室内, CO₂ 从压力室底部进入并对试样进行碳化, 多余气体从试样上部排出; 围压控制系统是通过调节压力控制旋轮控制压力室内试样围压加载水平。



图 1 碳化装置图

Fig. 1 Diagram of carbonation apparatus

1.3 试验方案

通过 CO₂ 碳化、抗压强度、X 射线衍射 (XRD) 及电镜扫描 (SEM) 试验, 对矿渣-CaO-MgO 体系碳化固化土进行宏观效果评价与微观机制探索。所设计试验参数汇总于表 3, 旨在研究固化剂掺量及配比、碳化时间和初始含水率等因素对碳化效果的影响。

以矿渣为主要胶凝材料, 掺入活性 CaO 和 MgO 组成六组不同矿渣: CaO : MgO 配比固化剂, 如表 4 所示。选取 10%, 15%, 20% 和 25% 4 种固化剂掺量, 如无特别说明, 碳化时间为 0.5 h、土体初始含水率为 17%, 围压 300 kPa、CO₂ 气压 150 kPa。为研究碳化时间影响, 选定土样初始含水率 17%、固化剂掺量 20% 的 20P10S0L0M、20P6S1L3M 和 20P6S4L0M 3 组试样, 分别碳化至 0.5, 1, 3, 6, 12, 24 h 后开展抗压强度测试。针对 20P6S0L4M 和 25P6S4L0M 两组试样, 选取土样初始含水率 14%, 15%, 16%, 17%, 18%, 19% 配制混合料试样, 经碳化作用 0.5 h 后进行抗压强度试验。根据固化剂掺量和配比对试样进行命名, 即 xPaSbLcM 是指固化剂掺量为 x%、矿渣:CaO:MgO 质量比为 a:b:c 的固化土试样。

表 3 试验参数

Table 3 Parameters for tests

| 固化剂掺量/% | 矿渣-CaO-MgO 质量比 | 碳化时间/h | 含水率/% |
|---------|----------------|--------|-------|
| 10 | 10:0:0 | 0 | 14 |
| | 6:0:4 | 0.5 | 15 |
| | 6:1:3 | 1 | 16 |
| | 6:2:2 | 3 | 17 |
| | 6:3:1 | 6 | 18 |
| | 6:4:0 | 12 | 19 |

表 4 固化剂配比

Table 4 Mix proportions (by mass) of binders (%)

| 试验组 | 矿渣 | CaO | MgO |
|---------|-----|-----|-----|
| 10S0L0M | 100 | 0 | 0 |
| 6S4L0M | 60 | 40 | 0 |
| 6S3L1M | 60 | 30 | 10 |
| 6S2L2M | 60 | 20 | 20 |
| 6S1L3M | 60 | 10 | 30 |
| 6S0L4M | 60 | 0 | 40 |

试验步骤如下: 将质量比 7:3 的高岭土:砂混合料^[10], 与适量水均匀搅拌且静置 24 h, 加入固化剂后用搅拌机连续搅拌 2 次、每次 2 min, 以确保材料均匀混合。采用静压法制样: 将混合料分层灌入内径 39.1 mm、高度 80 mm 钢制模具, 经千斤顶压实后用千斤顶和脱模器将圆柱试样缓慢脱出。对试样称重后立刻进行碳化试验, 碳化完成后再次进行称重; 未碳化试样经保鲜膜密封包裹后放入标准养护箱 (温度 20℃、湿度 95%) 持续养护, 待同组对照试样碳化完成一同进行无侧限抗压强度试验。

利用 WDW-50kN 电子万能试验机进行无侧限抗压强度试验, 加载速率为 1 mm/min。选取强度试验破坏后典型块状试样, 经烘干粉磨后进行 X 射线衍射试验, 试样断面经喷金处理后进行扫描电镜试验, 观测碳化效应诱发试样内部化学反应产物和微观结构的演变。

值得一提的是, 结合实际工程中常用水泥掺量, 测定 5% 和 10% 水泥加固土在 5 h, 7 d, 14 d, 28 d 和 60 d 的抗压强度 (列于表 5), 以对比突出 CO₂ 碳化矿渣-CaO-MgO 固化土的强度改良效果。

表 5 不同养护龄期时 5% 和 10% 水泥固化土抗压强度

Table 5 Compressive strengths of 5% and 10% cement-stabilized soils at different curing ages (MPa)

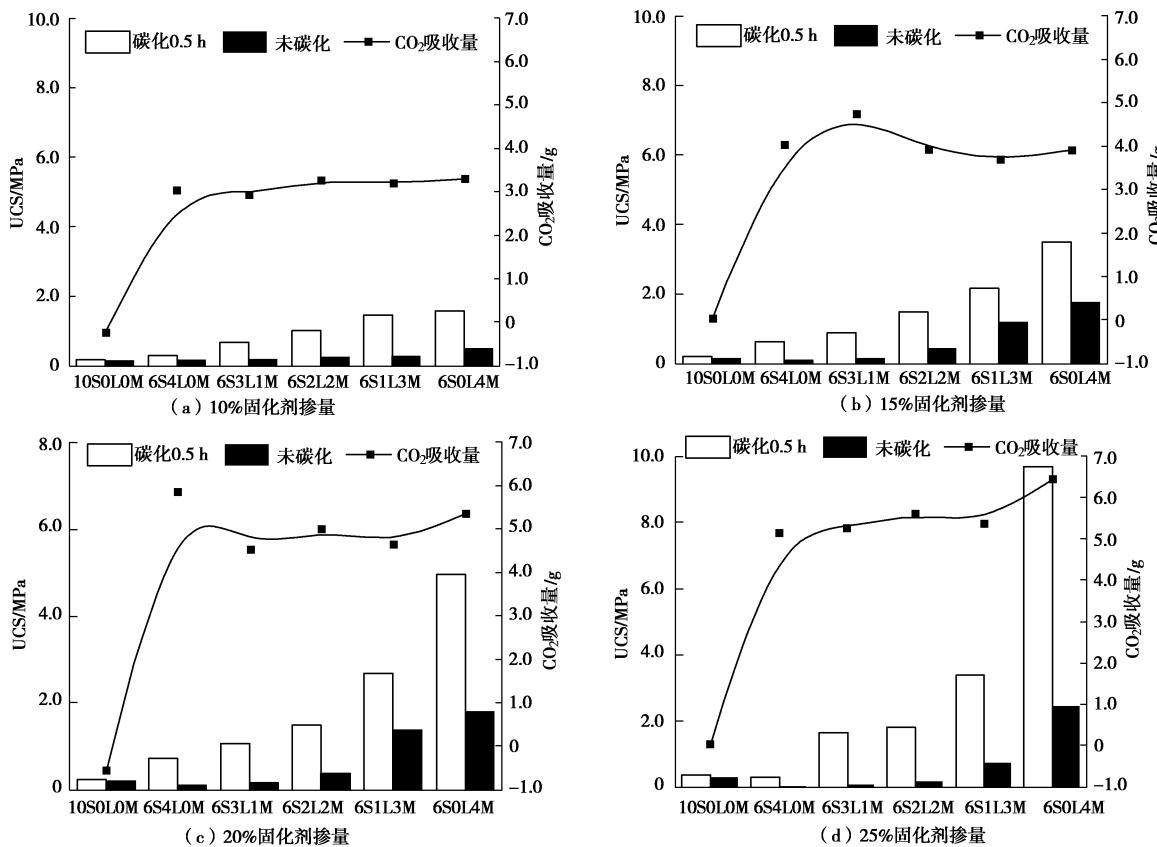
| 龄期 | 5 h | 7 d | 14 d | 28 d | 60 d |
|-------|------|------|------|-------|-------|
| 5%水泥 | 0.23 | 0.79 | 1.68 | 3.29 | 3.36 |
| 10%水泥 | 0.21 | 2.17 | 4.45 | 12.82 | 12.25 |

2 结果分析与讨论

2.1 固化剂配比对碳化效果影响

图 2 为不同固化剂掺量下碳化试样 CO₂ 吸收量及抗压强度随 MgO/CaO 质量比的变化过程。其中, CO₂ 吸收量为碳化前后试样质量之差值 (忽略试验操作和碳化试样水分损失产生误差; 多次重复测试发现, 试验操作导致试样质量损失平均值仅为 0.04 g), 碳化时间为 0.5 h, 土样含水率为 17%, 围压 300 kPa、CO₂ 气压 150 kPa。分析可知:

(1) 相比未碳化试样, 碳化试样抗压强度均有明显提高。碳化 0.5 h 试样抗压强度增加 0.11~25.4 倍, 强度最高可达 9.7 MPa, 是未固化土 (无固化剂) 的 101 倍。其中, 碳化 0.5 h 试样 10S0L0M 强度水平相对偏低、碳化强度最高达到 0.373 MPa, 比未碳化和未固化试样分别提升 0.384 倍、2.9 倍。以上分析证实: CO₂ 碳化固化技术可有效实现土体加固, 具备在地基加固等实际工程中应用的潜力。值得注意的是, 矿渣中 CaO 组分活性未能被充分碳化 (矿渣水泥浆体并不

图 2 不同固化剂组分配比下碳化试样 CO₂ 吸收量与抗压强度Fig. 2 CO₂ absorption amounts and compressive strengths of carbonated samples with various mass ratios

具有水硬性, 经激发作用方可促使矿渣水硬活性充分发挥^[11], 故推测矿渣因此导致较少 Ca²⁺溶出), 且碳化产物结晶生长过程复杂, 这是单掺矿渣时碳化土体加固效果相对不佳的主要原因。

(2) 不同类型固化剂组分对碳化试样抗压强度改良的贡献程度不同, 即活性 MgO>活性 CaO>矿渣。相同固化剂掺量时, 碳化试样抗压强度随活性 MgO 占比的升高而增大; 随 MgO/CaO 质量比增加, 碳化试样 (10S0L0M 除外) CO₂ 吸收量变化幅度不大。这说明: 在碳化时间和固化剂掺量相同时, 不同固化剂配比碳化试样的 CO₂ 吸收量变化幅度有限, 且碳化试样强度随固化剂中镁钙比 (活性 MgO/CaO 质量比) 的增大而显著升高。上述分析间接表明: 碳酸镁晶体的胶结能力明显优于碳酸钙晶体。

(3) CO₂ 碳化固化技术比水泥固化在强度提升效率方面具有巨大优势。由表 5 可知, 水泥固化土即时强度较低, 远低于碳化固化土即时强度; 碳化试样 25P0L4M 强度最高、碳化 0.5 h 即达到 9.7 MPa, 为 5% 水泥固化土 28 d 龄期强度的 2.9 倍, 接近达到 10% 水泥固化土 28 d 龄期强度的 80% (即 75.6%)。

2.2 固化剂掺量对碳化效果影响

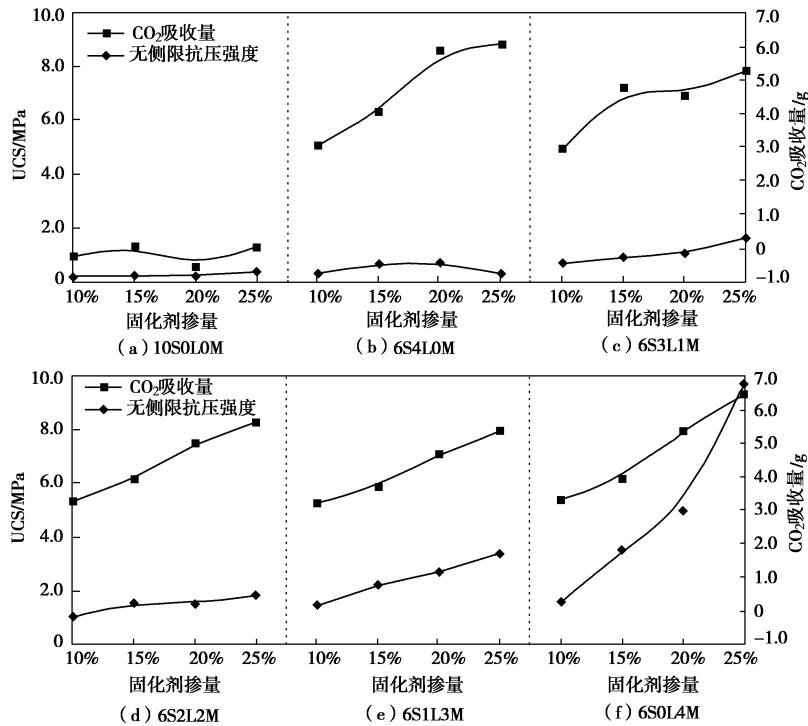
图 3 为不同组分配比下碳化试样无侧限抗压强度

及 CO₂ 吸收量随固化剂掺量的变化曲线。其中, 试样碳化时间为 0.5 h, 土样含水率为 17%, 围压 300 kPa、CO₂ 气压 150 kPa。由试验结果可知:

(1) 10S0L0M 试样经 0.5 h 碳化后 CO₂ 吸收量几乎为零。矿渣中玻璃相等内部结构致密、CaO 活性较低, 且碳化反应时间较短, 导致矿渣水化产物和碳化产物生成量较少。碳化过程中 CO₂ 气流会引起部分水分迁移甚至损失, 亦可能导致碳化试样质量减少。

(2) 固化剂掺量越高, 碳化固化土对应 CO₂ 吸收量就越多。不同组分配比下碳化试样 (10S0L0M 除外) CO₂ 吸收量均随固化剂掺量的增加而逐渐升高。这是由于掺入活性组分 CaO 和 MgO 后, 固化土内部水化反应和碳化反应速率加快, 比单掺矿渣试样生成更多碳化产物, CO₂ 吸收量明显提升。随着固化剂掺量增加, 内部可供 CO₂ 碳化反应的活性 MgO 和 CaO 增多, 相同时间内碳化试样 CO₂ 吸收量相应就越多。

(3) 固化剂掺量越高, 碳化试样 (6S4L0M 除外) 抗压强度越高。固化剂掺量增加, 即更多活性 MgO 和 CaO 组分参与碳化反应而生成更多碳化产物, 可充分胶结土颗粒并填充粒间孔隙, 宏观上表现为试样抗压强度不断升高, 这与 CO₂ 吸收量随固化剂掺量持续上升的现象一致。

图 3 不同固化剂掺量下碳化试样抗压强度及 CO_2 吸收量Fig. 3 CO_2 absorption amounts and compressive strengths of carbonated samples with various binder amounts

(4) 不同钙镁比(即活性 MgO/CaO 质量比)时, 固化剂掺量增大对碳化试样抗压强度的提升幅度不同。试样无侧限抗压强度曲线斜率(即单位固化剂掺量对强度贡献程度)随固化剂中镁钙比增加而增大, 即整体斜率从 1.22 升至 54.1。

通过观测发现, 固化剂掺入会引起试样放热膨胀, 膨胀程度受固化剂掺量及组分配比影响。图 4 为标准养护 5 h 后 25P10S0L0M、25P6S0L4M 和 25P6S4L0M 试样尺寸对比图, 3 组试样体积增量分别为 0.4%、1.0% 和 31.7%。这说明, 活性 CaO 水化过程对土体膨胀作用更为突出, 矿渣和活性 MgO 膨胀效应小得多(微观机理见 2.6 小节)。因此, 活性 CaO 的掺入使试样产生明显膨胀现象, 进而破坏试样内部结构并诱使裂纹扩展, 最终影响试样抗压强度。固化剂中活性 CaO 含量越高(受固化剂掺量及 MgO/CaO 配比影响), 膨胀诱发的强度削弱作用就越明显, 导致碳化试样抗压强度的改良效应减小。对于 6S4L0M 试样, 碳化试样强度随固化剂含量的增加呈先上升后下降的趋势。这主要源于: 当固化剂掺量过大(>20%)时, CaO 含量持续增加导致对土体强度的膨胀弱化作用大于碳化增强作用, 故出现高掺量固化剂时碳化试样强度不增反降的现象。

2.3 碳化时间对碳化效果影响

图 5 为 6S1L3M、6S4L0M 和 10S0L0M 3 组试样抗压强度及 CO_2 吸收量随碳化时间的变化曲线。其中,

固化剂掺量为 20%, 土样含水率为 17%, 围压 300 kPa、 CO_2 气压 150 kPa。

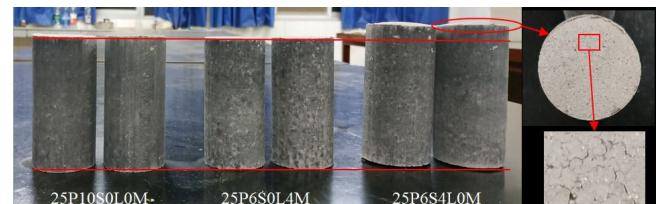


图 4 养护 5 h 试样 25P10S0L0M、25P6S0L4M 和 25P6S4L0M 对比

Fig. 4 Comparison of 5 sample sizes of 25P10S0L0M, 25P6S0L4M and 25P6S4L0M after 5-hour curing

(1) CO_2 吸收量随碳化时间变化过程

随着碳化时间增加, 试样 CO_2 吸收量总体呈先上升后趋于平缓或下降的现象。由图 5(a)可知, 碳化试样 20P6S1L3M 的 CO_2 吸收量随碳化时间延长而增加, 说明碳化 24 h 期间试样内部持续发生碳化反应; 图 5(b)可知, 碳化至 3~6 h 过程中, 试样 20P6S4L0M 对应 CO_2 吸收量迅速上升, 碳化时间超过 6 h 后, CO_2 吸收量开始有所下降, 究其原因可能是由于试样内部部分水分被 CO_2 气流带出, 且失水量大于碳化反应 CO_2 吸收量; 图 5(c)可看出, 碳化试样 20P10S0L0M 质量变化甚微, 主要由于常温常压条件下矿渣对 CO_2 吸收能力有限, 且现有试验条件下无法测量水分流失量和试验操作损失量, 即无法真实捕捉 CO_2 吸收量与碳化时间的关系。

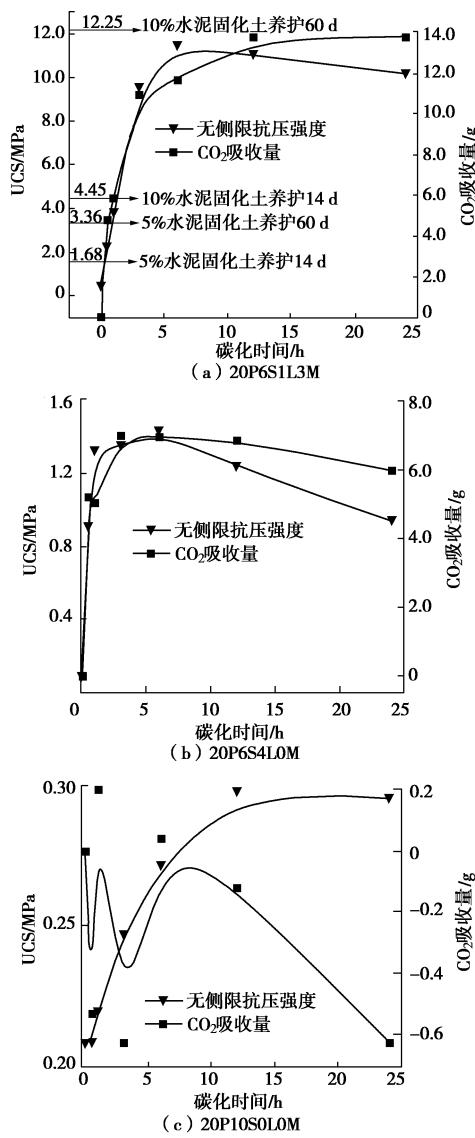


图5 试样抗压强度及CO₂吸收量随碳化时间变化过程

Fig. 5 Change in compressive strength and CO₂ absorption amount of samples with carbonation time

(2) 抗压强度随碳化时间变化过程

不同固化剂掺量及配比下碳化试样抗压强度变化规律一致, 即随碳化时间先上升后缓慢下降, 尽管试样间抗压强度峰值和后期强度下降幅度有所差别。分析图5(a)可知: 0~6 h内碳化试样强度快速上升并在6 h处抗压强度达到最大值11.45 MPa, 6 h后强度开始下降直至碳化24 h对应的10.16 MPa; 由图5(b)可得: 0~6 h碳化时间内试样强度持续上升且在6 h处强度达到峰值1.43 MPa, 6 h后强度开始下降且碳化24 h强度比峰值下降34.1%; 依据图5(c)发现: 0~12 h内碳化试样强度逐渐上升且在12 h处强度达到最大值0.3 MPa, 碳化24 h强度略微下降0.8%。

由此得出, 尽管3组碳化试样随碳化时间变化规律相似, 但其所能达到强度峰值水平和峰后强度降幅相差较大, 反映出碳化增强效果很大程度上依赖固化

剂掺量及组分配比。根据以上结果, 可将试样碳化反应过程分为3个阶段: 碳化前期、碳化中期和碳化后期。

a) 碳化前期: 0~3 h, 碳化试样抗压强度迅速提升。此时, 孔隙溶液中钙镁离子浓度较高(源于活性MgO、CaO与矿渣表层钙镁源), 与CO₂接触后碳化反应速度较快、碳化程度较高, 生成较多碳化产物可快速黏结土颗粒并充填粒间孔隙, 使试样整体结构密实、抗压强度迅速攀升。

b) 碳化中期: 3~6 h, 碳化试样强度增长速率下降、增长幅度变缓。随着碳化反应进行, 孔隙溶液中钙镁离子浓度逐渐下降, 生成的碳化产物包裹颗粒表面并填充孔隙, 阻碍CO₂与钙镁离子进一步接触及矿渣内部钙镁离子逸出, 导致碳化反应速率及反应程度下降, 此时强度虽继续增加但速度减缓。

c) 碳化后期: 6~24 h, 碳化试样强度趋于平缓或有所下降。综合试验现象观测与理论分析, 引起试样强度下降的可能原因如下: ①短时间内生成较多碳化产物结晶膨胀导致试样裂隙形成; ②长时间通气会扰动甚至破坏试样内部结构完整性; ③长时间通气或带走部分水分并使所生成碳化产物脱水, 阻碍碳化反应高效进行。

2.4 土体含水率对碳化效果影响

图6为20P6S0L4M和25P6S4LOM两组碳化试样抗压强度及CO₂吸收量随土样初始含水率的变化曲线。其中, 碳化时间0.5 h, 围压300 kPa、CO₂气压150 kPa。

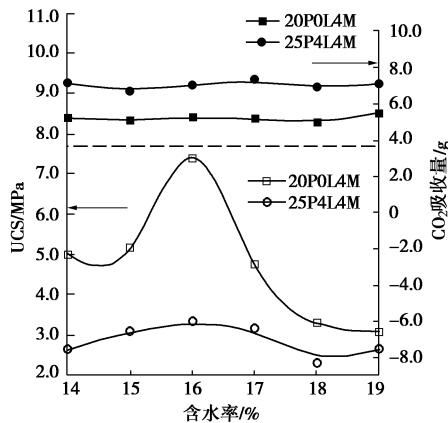


图6 碳化试样强度及CO₂吸收量随土样含水率变化过程

Fig. 6 Change in strength and CO₂ absorption amount of carbonated samples with water content

结果表明, 碳化试样CO₂吸收量随土样初始含水率变化基本恒定, 抗压强度随含水率增大先增加后减小, 最佳含水率为16%左右。在固化剂掺量及配比等相同条件下, 土样初始含水率(在最佳含水率附近变化)对碳化试样CO₂吸收量并无显著影响, 但过低或过高含水率均会降低碳化试样抗压强度。由此说明:

适宜含水率并不能引起 CO_2 吸收量显著改变, 但此时碳化产物可更好地改良土体结构并提升试样强度。含水率较低会阻碍钙、镁离子在土体孔隙间自由扩散, 碳化产物生成量较少且不能很好的黏结土颗粒, 从而影响碳化固化效果; 较高的含水率会占据颗粒间孔隙体积, 阻塞 CO_2 气体有效迁移与碳化产物生成, 进而降低试样抗压强度。

2.5 X 射线衍射试验

对代表性试样进行 X 射线衍射试验, 探明碳化前后试样内部化学反应产物及其变化情况。选取 8 组固化剂掺量为 20% 的代表性试样进行 XRD 测试: 20P10S0L0M-0 h、20P10S0L0M-24 h、20P6S0L4M-0 h、20P6S0L4M-0.5 h、20P6S4L0M-0 h、20P6S4L0M-24 h、20P6S1L3M-0 h、20P6S1L3M-24 h, 其中 0, 0.5 h 和 24 h 分别代表未碳化、碳化 0.5 h 和碳化 24 h, 围压 300 kPa、 CO_2 气压 150 kPa。X 射线衍射测试结果, 见图 7。分析可知:

(1) 碳化前后试样内部分别发生水化反应和碳化反应, 相应生成氢氧化物和碳酸盐。水化反应是指固化剂中活性氧化物与土体中水分反应生成氢氧化物, 主要是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。碳化反应是指通入土体 CO_2 和固化剂中活性氧化物及氢氧化物反应生成碳酸盐, 主要有碳酸镁 (magnesite)、碳酸钙 (calcite, aragonite) 和碳酸钙镁 ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$)。对比碳化前后试样 XRD 图谱可知, 碳化试样抗压强度大幅提升的主要原因就在于这些碳酸盐晶体的生成, 它们能有效黏结土颗粒并充填颗粒间孔隙, 形成结构更加密实的整体骨架而提高土体强度。

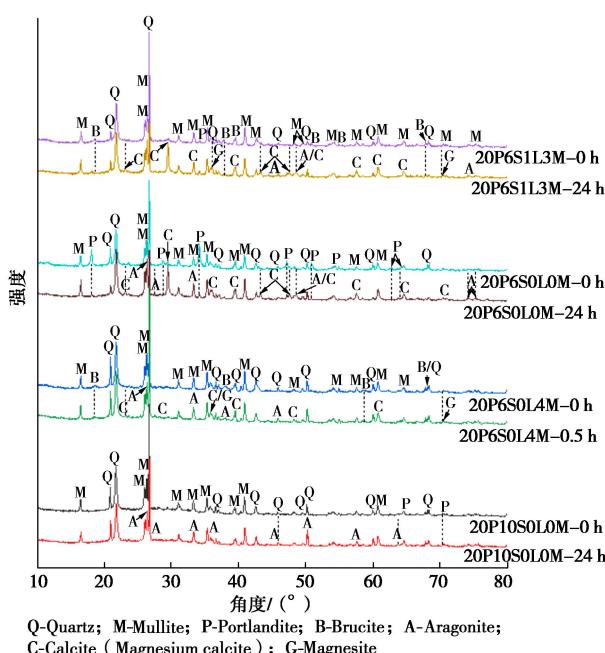


图 7 X 射线衍射测试结果

Fig. 7 X-ray diffraction test results

(2) 观察测试结果可知, 试样 10S0L0M 水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和碳化产物 CaCO_3 对应衍射峰峰值较低, 即其水化和碳化反应程度较弱且生成物较少。此结果验证了前文中试样 10S0L0M 经碳化后抗压强度较低的结论。现有试验条件下矿渣中 CaO 活性未被充分激发、水化及碳化能力较弱, 致使水化反应和碳化反应速率缓慢、反应产物生成量较少。宏观上表现为碳化前矿渣固化土抗压强度较低, 且碳化作用诱发试样强度提升幅度有限。

(3) 碳化时间影响碳化产物生成量及其结晶程度。对于 20P6S0L4M-0.5 h 试样, 由于碳化时间较短, 不利于碳酸盐晶体生长发育, 仅有少量晶体生成且形体发育不完整, 因此其碳化产物晶体衍射峰峰值较低。这与前文中碳化 0.5 h 试样尚不能达到峰值强度的发现相吻合。

(4) 对于钙镁 (矿渣-MgO、矿渣-MgO-CaO) 复合固化试样, 碳化生成碳酸钙 (CaCO_3)、碳酸镁 (MgCO_3) 和碳酸钙镁 ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$)。碳酸钙镁衍射峰对应角度 2θ 与方解石 (碳酸钙) 相重合, 这是由于该物质是在碳化反应过程中 Mg^{2+} 进入 CaCO_3 晶体中结合而成。

2.6 电镜扫描试验

选取不同组分配比 (20% 固化剂掺量) 试样进行扫描电镜试验, 旨在观察碳化前后 (围压 300 kPa、 CO_2 气压 150 kPa) 试样内部微观结构演化与碳化反应机理。扫描电镜测试结果, 如图 8 所示。观察可知:

(1) 未碳化试样中, 存在六边形片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite)、不规则薄片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucite), 可黏结土颗粒并充填粒间孔隙达到一定固化效果。经 CO_2 碳化作用后, 已难以发现残余的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 被碳化形成棱柱状 MgCO_3 (碳酸镁石 nesquehonite)、方形方解石 CaCO_3 (calcite) 及针状文石 CaCO_3 (aragonite), 这些晶体生长发育情况及其生成量与碳化时间、固化剂掺量及组分活性有关。碳化时间较长、固化剂掺量及组分活性较高的试样, 通常晶体发育情况较好、碳化产物生成量较多, 能够充分黏结土颗粒、改善试样抗压强度。

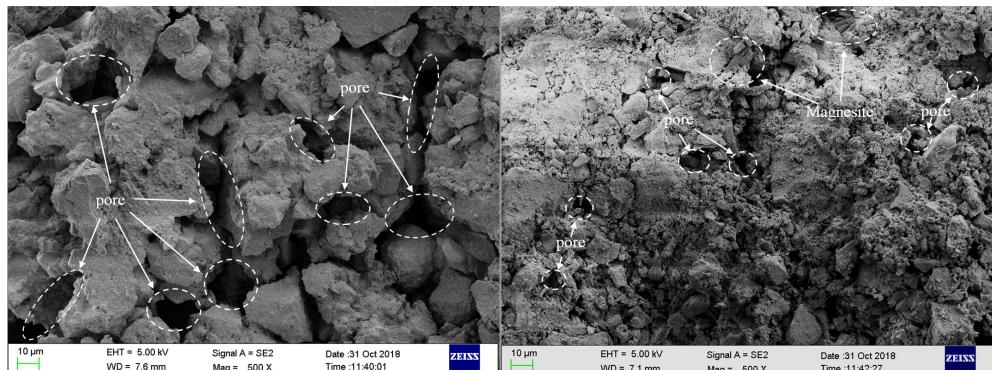
(2) CO_2 碳化作用引起试样内部孔隙结构发生明显变化。图 8 (a) 是试样 20P6S1L3M 碳化前后对比图, 放大倍数一致、即均放大 500 倍。碳化后发现有较多碳化产物生成, 土体孔隙及颗粒表面交叉分布的碳化产物黏结土颗粒并充填孔隙, 使得孔隙孔径变小, 即大孔隙减少、小孔隙增多。碳化产物填充与胶结作用使土体结构更加致密, 宏观抗压强度也相应更高。

(3) 碳化试样 10S0L0M 内部虽有少量碳化产物文石 (aragonite) 生成, 但其晶体结构相对不稳定且

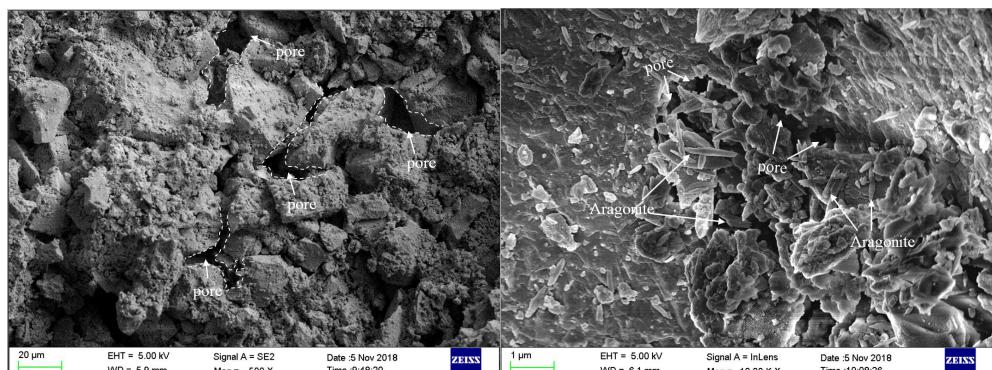
黏结土体效果相对较差。由图 8 (b) 发现, 10S0L0M 试样碳化前未观察到明显水化产物, 土颗粒间存在明显孔隙, 由此可间接证实矿渣中 CaO 活性较低、水化能力较弱; 碳化试样内部有较多针状文石 (aragonite) CaCO_3 晶体生成, 发挥黏结土颗粒并充填孔隙的作用,

故碳化后试样抗压强度有所提升。然而, 文石生成量较少、晶体颗粒较小且多附着于土粒表面, 无法达到相互网状交叉黏结土颗粒的效果, 造成碳化试样强度提升效果有限。

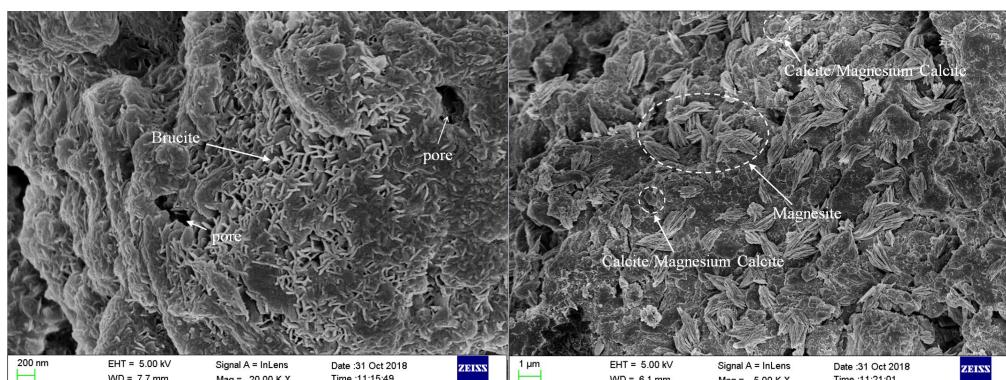
(4) 充足的碳化时间有利于碳化产物晶体发育成



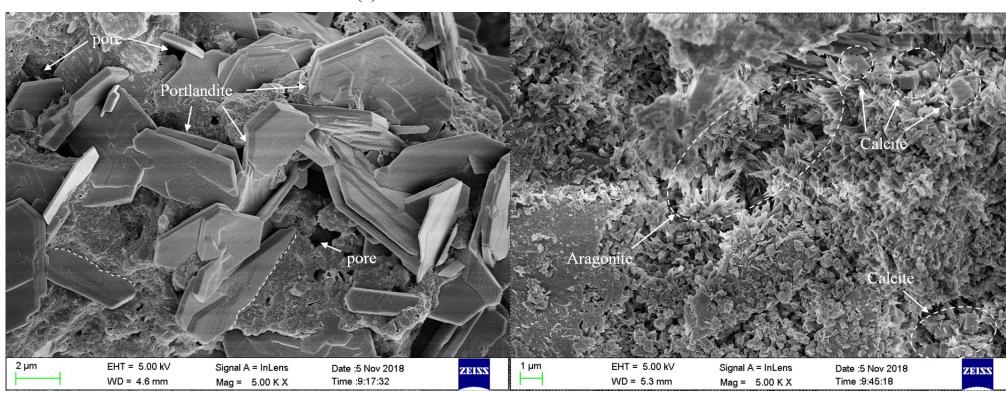
(a) 碳化前后孔隙对比图



(b) 20P10S0L0M-0h/20P10S0L0M-24h



(c) 20P6S0L4M-0h/20P6S0L4M-0.5h



(d) 20P6S4L0M-0h/20P6S4L0M-24h

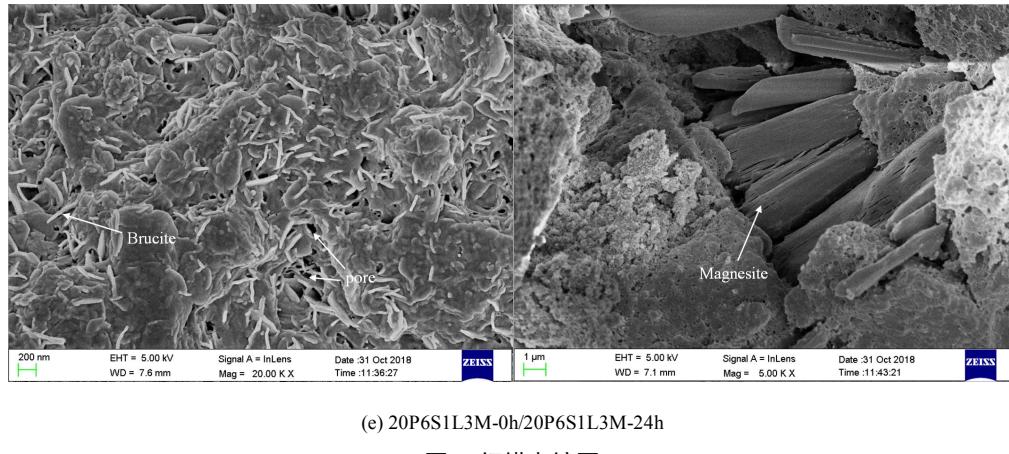


图 8 扫描电镜图

Fig. 8 Scanning electron microscopy images

型, 更有利于晶体持续相互交叉生长, 构建更稳定的骨架结构。分析图 9(c)可知, 由于碳化时间较短(0.5 h), 20P6S0L4M 中生成的碳酸镁晶体晶粒较小, 且沉积成型后来不及相互交叉搭建骨架; 反观碳化 24 h 试样(图 9(e)、放大倍数相同), 充足的碳化时间(24 h)促使碳酸镁晶体晶粒较大且多个晶体交叉生长, 碳化产物可填充颗粒间孔隙并将其颗粒黏结凝聚成团。

(5) 活性 CaO 水化生成六边形片状晶体会产生体积膨胀、挤压土颗粒诱发微裂隙, 从而影响试样抗压强度。依据图 9(d), 未碳化试样(20P6S4L0M-0 h)中有大片 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体生成, 挤压土体导致试样膨胀并产生肉眼清晰可见的裂隙(见图 4), 会对试样抗压强度产生弱化效应。

(6) 未准确找到碳酸钙镁($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$)晶体, 猜想主要由于 $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ 晶体外观类似方解石、呈现方形, 这造成直接观测较为困难, 后续研究将更加侧重碳酸钙镁产物的相关探索。

3 结 论

(1) CO_2 碳化联合矿渣-CaO-MgO 协同固化技术被证明是行之有效的土体改良与加固新途径。碳化 24 h 固化土抗压强度最高可达 11.35 MPa, 比碳化前强度增加高达 25.77 倍, 远高于 5% 水泥固化土 0~60 d 强度、接近 10% 水泥固化土 28 d 和 60 d 强度; 碳化 0.5 h 试样 25P6S0L4M 抗压强度为 5% 水泥固化土 28 d 强度的 2.9 倍, 达到 10% 水泥固化土 28 d 强度的 75.6%。

(2) 试样碳化增强效果(6S4L0M 除外)与固化剂掺量、活性 MgO 占比呈正相关; 试样抗压强度随碳化时间迅速增加直至峰值后趋于平缓(或略微下降), 峰值强度对应最佳碳化时间为 6 h 左右; 试样抗压强度随初始含水率升高先增加后下降, 峰值强度对应最佳含水率为 16% 左右。

(3) XRD 结果证实: 碳化作用有效促使碳酸盐晶体生成, 晶体生成量及发育程度与碳化时间、固化剂掺量及组分活性密切相关, 碳化时间越长、固化剂掺量及 MgO、CaO 活性越高, 碳酸盐晶体对应衍射峰峰高越显著。SEM 结果显示: 碳化试样内部 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等氢氧化物消失、明显有较多碳酸盐晶体(MgCO_3 、 CaCO_3)生成, 以方解石、文石、碳酸镁石等形态存在, 这些产物填充颗粒间孔隙并有效联结土颗粒, 使试样强度大幅提升。碳酸钙镁等复杂碳化产物及微观形态识别, 将在后续研究中进一步深化。

(4) 单掺矿渣时试样碳化效果并不明显, 碳化强度最高仅达 0.373 MPa、增长 43.5%, 这可能主要源于常规条件下矿渣中 CaO 活性较低、 Ca^{2+} 水解溶出效率较慢。如何高效激发矿渣中 CaO 活性并快速溶出 Ca^{2+} 以有效促进碳化反应、增强碳化效果, 将是后续研究中亟需深入开展的课题。

(5) CO_2 碳化活性 MgO 固化土效果明显优于活性 CaO 与矿渣。相同碳化条件下, 活性 MgO-CaO 混掺并不及单掺活性 MgO 时土体的碳化增强效果。值得注意的是, 活性 CaO 掺入会引起明显体积膨胀效应, 过高的活性 CaO 掺量并不利于土体碳化加固效能。

参考文献:

- [1] 王萍, 王炳才. 我国碳捕集与封存技术发展概况[J]. 天津商业大学学报, 2016, 36(4): 57~63. (WANG Ping, WANG Bing-cai. Development situation of carbon capture and storage technology in China[J]. Journal of Tianjin University of Commerce, 2016, 36(4): 57~63. (in Chinese))
- [2] SEIFRITZ W. CO_2 disposal by means of silicates[J]. Nature, 1990, 345(6275): 486~486.
- [3] YI Y L, LISKA M, UNLUER C, et al. Carbonating magnesia

- for soil stabilization[J]. Canadian Geotechnical Journal, 2013, **50**(8): 899 - 905.
- [4] 郑 旭, 刘松玉, 蔡光华, 等. 活性 MgO 碳化固化土的干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(2): 297 - 304. (ZHENG Xu, LIU Song-yu, CAI Guang-hua, et al. Experimental study on drying-wetting properties of carbonated reactive MgO-stabilized soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(2): 297 - 304. (in Chinese))
- [5] 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. (in Chinese))
- [6] 常 钧, 吴昊泽. 钢渣碳化机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2010, **38**(7): 1185 - 1190. (CHANG Jun, WU Hao-ze. Study on carbonation mechanism of steel slag[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, **38**(7): 1185 - 1190. (in Chinese))
- [7] 张 丰, 莫立武, 邓 敏, 等. 碳化对钢渣-水泥-CaO-MgO 砂浆强度和微观结构的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, **20**(6): 854 - 861. (ZHANG Feng, MO Li-wu, DENG Min, et al. Effect of carbonation on mechanical and microstructure of mortars prepared with steel slag-cement-MgO-CaO blends[J]. Journal of Building Materials, 2017, **20**(6): 854 - 861. (in Chinese))
- [8] 李 爽, 张之璐, 唐德莎, 等. CaO 类膨胀剂对碱矿渣水泥砂浆限制膨胀率影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, **37**(5): 1747 - 1752. (LI Shuang, ZAHNG Zhi-lu, TANG De-sha, et al. Investigation of the effect of CaO expansive agent on the restricted expansion rate of alkali activated slag mortar[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, **37**(5): 1747 - 1752. (in Chinese))
- [9] WANG D X, XIAO J, HEF J, et al. Durability evolution and associated micro-mechanisms of carbonated reactive MgO-fly ash solidified sludge from East Lake, China[J]. Construction & Building Materials, 2019, **208**: 1 - 12.
- [10] WANG D X, XIAO J, GAO X Y. Strength gain and microstructure of carbonated reactive MgO-fly ash solidified sludge from East Lake, China[J]. Engineering Geology, 2019, **251**: 37 - 47.
- [11] 袁润章, 高琼英, 欧阳世翕. 矿渣结构与水硬活性及其激发机理[J]. 武汉工业大学学报, 1987(3): 47 - 53. (YUAN Run-zhang, GAO Qiong-ying, OUYANG Shi-xi. Study on structure and latent hydraulic activity of slag and its activation mechanism[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1987(3): 47 - 53. (in Chinese))