

DOI: 10.11779/CJGE2024S20001

EICP 固化轮胎颗粒混合黏土的强度特性及微观机理

马 强^{1,2}, 李 蒙^{1,2}, 周鑫隆^{*1,2}, 习 磊^{1,2}, 孙 君³

(1. 湖北工业大学土木建筑与环境学院, 湖北 武汉 430068; 2. 环境岩土与河湖生态修复湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430068;

3. 中水电四局华中(武汉)工程有限公司, 湖北 武汉 430000)

摘 要: 酶诱导碳酸钙沉淀(EICP)技术固化轮胎颗粒混合黏土轻质回填材料可以高效吸纳废旧轮胎, 推动废旧轮胎在岩土工程领域资源化利用。基于 EICP 技术结合轮胎颗粒, 系统开展了复合改良黏土的强度特性和机理研究。结果表明, EICP 技术可以提高轮胎颗粒混合黏土的无侧限抗压强度。当胶结液浓度为 0.5 mol/L 时, 处理效果最好。随着胶结液浓度增大, CaCO₃ 含量逐渐增加, 但转化率逐渐降低。EICP 固化轮胎颗粒混合黏土的强度和弹性模量随轮胎颗粒掺量增加先增加后降低, 轮胎颗粒的最佳掺量为 5%; 微观结构分析表明 EICP 生成的 CaCO₃ 有效增强了轮胎颗粒和土颗粒之间的黏结并填充了孔隙。研究结果可为 EICP 固化轮胎颗粒混合黏土填充材料提供理论依据。

关键词: 酶诱导碳酸钙沉淀; 轮胎颗粒; 力学特性; 微观机理

中图分类号: TU472

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2024)S2-0072-05

作者简介: 马 强(1983—), 男, 博士, 教授, 主要从事交通岩土工程和环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: maqiang927@163.com。

Mechanical properties and microscopic mechanisms of enzyme-induced calcium carbonate precipitation (EICP)-reinforced clay mixtures with rubber particles

MA Qiang^{1,2}, LI Meng^{1,2}, ZHOU Xinlong^{1,2}, XI Lei^{1,2}, SUN Jun³

(1. College of Civil Engineering, Architecture and Environment, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Key

Laboratory of Environmental Geotechnology and Ecological Remediation for Lake & River, Hubei University of Technology, Wuhan,

430068, China; 3. Sinohydro Four Bureau Huazhong(Wuhan) Engineering Co, Wuhan 430000, China)

Abstract: The utilization of enzyme-induced carbonate precipitation (EICP) to enhance the strength of rubber particles mixed with clay as lightweight backfill materials can effectively absorb waste tires and promote the sustainable utilization of rubber particles in geotechnical engineering. In this study, the strength characteristics and mechanism of the composite-modified clay are systematically investigated using the EICP technique combined with rubber particles. The results show that the EICP treatment can improve the unconfined compressive strength of the mixed clay with tire particles, and the best treatment effect was achieved when the concentration of the cementation solution is 0.5 mol/L. As the concentration of cementation solution increases, the CaCO₃ content also increases, but the conversion rate decreases. The strength and modulus of elasticity of the EICP-treated clay mixed with rubber particles first increase and then decrease with the content of rubber particles, and the optimal content of rubber particles is 5%. The optimal amount of rubber particles to incorporate is 5%. The microstructural analysis reveals that the CaCO₃ produced by the EICP significantly improves the bonding between rubber particles and soil particles, while also filling the pores. The results of the study can provide a theoretical basis for the utilization of the EICP-treated rubber particles mixed with clay as filling materials.

Key words: enzyme-induced calcium carbonate precipitation; rubber particle; mechanical property; microscopic mechanism

0 引 言

近年来, 环境保护和可持续发展的重要性日益凸显, 废弃轮胎的处理和回收一直是世界面临的重大资源和环境问题。传统的废弃轮胎处理方式存在着严重的环境污染和资源浪费问题。因此, 寻找一种既高效又环保的处理方法迫在眉睫。

过去 30 多年里, 许多研究人员开始将废旧轮胎用于土体改良。轮胎颗粒具有高耐久性、低密度和适当

基金项目: 国家自然科学基金项目(52078194); 湖北省杰出青年科学基金项目(2022CFA043); 湖北省高校优秀青年科技创新团队项目(T2022010)

收稿日期: 2024-06-21

***通信作者** (E-mail: xlzhou@hbut.edu.cn)

强度等特点, 这类废物经常被用于与黏土混合, 以改善土体的工程性质。研究表明, 将废旧橡胶轮胎碎片掺入黏性土中, 能够有效降低土体质量, 并显著提高土体的抗剪强度^[1]。由于轮胎颗粒的密度低于黏土颗粒, 随着轮胎颗粒掺量增加, 混合物的密度降低。已有研究表明在黏土中掺入轮胎颗粒可以带来一些积极效果, 但有研究指出, 轮胎颗粒的添加会降低土体的无侧限抗压强度^[2]。考虑到轮胎颗粒对黏土抗压强度的提升效果有限, 因此研究新型加固技术对轮胎颗粒在实际工程中的应用至关重要。

尽管化学添加剂在软弱土的力学强化方面效果令人满意, 但对环境、生态系统和人类的毒害作用不容忽视。“低碳”和“碳中和”的主题推动了对环境友好的土体改良方法的探索。通过尿素水解的生物胶结技术是一种被认为具有较低 CO₂ 足迹的新兴土体改良方法^[3, 4]。大量研究证明, EICP 技术在改善砂土力学性能方面是有效的^[5]。然而目前对于 EICP 固化黏土及轮胎颗粒与黏土混合材料的力学特性和微观机理研究鲜有报道。深入理解该材料的力学行为和微观作用机制对于开发和应用 EICP 固化技术具有重要意义。

因此, 本研究旨在利用 EICP 技术对黏土及轮胎颗粒混合黏土进行加固, 并通过分析不同胶结液浓度、不同轮胎颗粒掺量和不同养护龄期下固化土体无侧限抗压强度、CaCO₃ 含量和弹性模量的变化规律, 进行微观结构和矿物成分分析, 探讨强度特性的变化机理, 揭示 EICP 技术对轮胎颗粒混合黏土的固化性能及其作用机制。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

(1) 土样与轮胎颗粒

试验用土取自武汉市某工程基坑, 取土深度约 10 m, 土体呈黄褐色。轮胎颗粒由废旧轮胎破碎制成, 颗粒粒径在 0.8 至 2 mm 之间, 相对质量密度为 1.13。

(2) EICP 溶液

EICP 处理液由胶结液与脲酶溶液组成。胶结液由尿素 (CO (NH₂)₂)、乙酸钙 (C₄H₆O₄Ca·H₂O) 按摩尔比 1 : 1 混合制备, 所使用的尿素和醋酸钙均为分析纯试剂。

1.2 土样物理指标和压实试验

本研究采用传统阿太堡界限试验方法来测定土体的塑性指数; 使用小型比重瓶测试土样的颗粒相对质量密度, 测试结果列于表 1 中。使用激光粒度分析仪和采用筛分法测定土体和轮胎颗粒的粒度分布, 测试结果见图 1。

最大干密度和最优含水率是土体压实的关键参数, 后者限制了 EICP 处理溶液中所含脲酶和胶结物

质的量。按照《土工试验方法标准》(GB/T 50123—2019) 对轮胎颗粒混合土进行击实试验, 试验结果如图 2 所示。其中, R_c 表示轮胎颗粒掺量。

表 1 黏土物理参数指标

Table 1 Index properties of clay soil

液限/%	塑限/%	塑性指数	相对质量密度
42.8	24.1	18.7	2.69

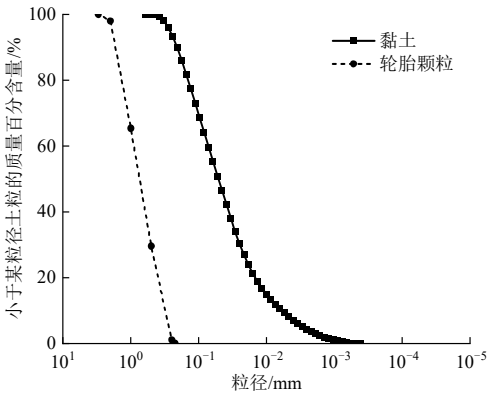


图 1 黏土和轮胎颗粒的粒度分布曲线

Fig. 1 Grain-size distribution curves of clay soil and rubber particles

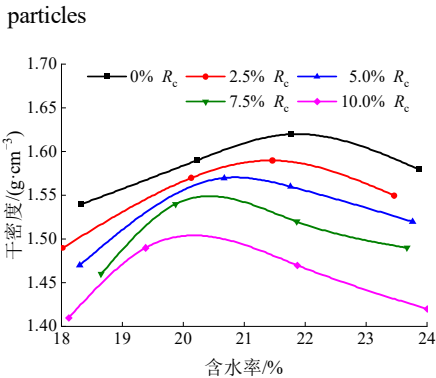


图 2 黏土-轮胎颗粒混合物的击实曲线

Fig. 2 Compaction curves of clay-rubber particle mixtures

1.3 试验设计

试验分为两个阶段进行: 第一阶段研究 EICP 胶结液浓度对素土和固定掺量轮胎颗粒混合土的影响, 旨在建立参考值, 确定 EICP 处理的最佳浓度; 第二阶段重点研究轮胎颗粒掺量对 EICP 胶结土的影响, 以确定 EICP-轮胎颗粒加固黏土混合物的工程性能。

1.4 试样制备

EICP 溶液由脲酶溶液和胶结液混合而成。采用电导率 (EC) 法^[6]测定溶液中脲酶活性为 4.54 mM 尿素/min。胶结液由等摩尔浓度的乙酸钙和尿素组成。采用混合压实方法制备样品, EICP 溶液添加量由混合土体的最优含水率确定。每组试验均重复三次, 以确保可重复性。

1.5 试验方法

(1) 无侧限抗压强度试验

使用万能试验机对固化后土样进行无侧限抗压强度试验, 评估固化土样的强度和弹性模量变化。轴向压缩速率设定为 1 mm/min。

(2) CaCO_3 含量测定

采用酸洗法测定土样中 CaCO_3 含量^[7]。酸洗前后分别用去离子水冲洗土样以去除其中的可溶性盐, 酸洗前后土样的质量差为生成 CaCO_3 的质量。 CaCO_3 转化率为 CaCO_3 实际生成质量与理论生成质量的比。

(3) 试样微观结构及矿物成分分析

采用扫描电镜技术 (SEM) 观察土样的微观结构, X 射线衍射 (XRD) 测试固化前后试样的矿物成分。

2 试验结果与讨论

2.1 胶结液浓度的影响

图 3 为轮胎颗粒掺量 0% 和 5% 时, 不同胶结液浓度及养护龄期对加固土无侧限抗压强度的影响。

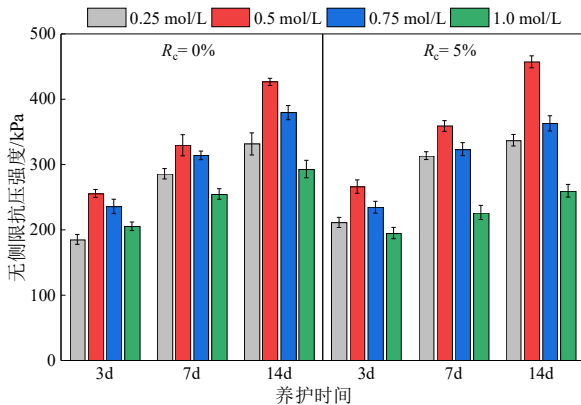


图 3 不同轮胎颗粒掺量下无侧限抗压强度随胶结液浓度变化

Fig. 3 Variation of UCS with concentration of cementation solution under different rubber particle content

从图 3 可以看出, 经过 EICP 处理的试样无侧限抗压强度随着胶结液浓度的增加先增加后降低。随着养护龄期增加, 固化土强度不断增加。经过 0.5 mol/L 胶结液处理的试样强度达到最高值。同时也观察到,

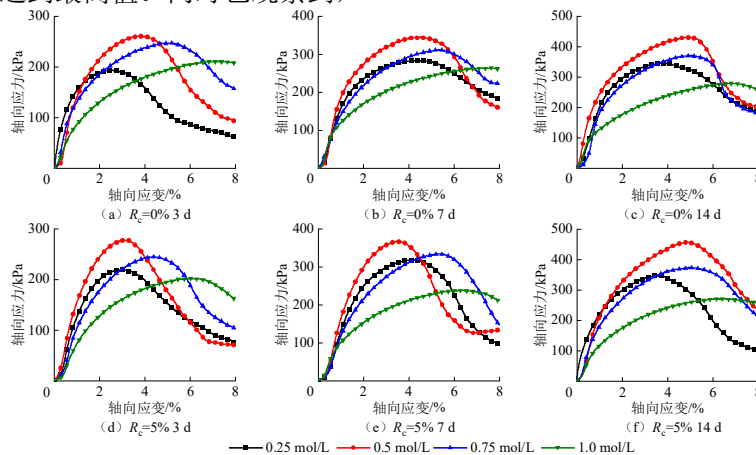


图 5 不同轮胎颗粒掺量下添加不同胶结液的试样应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of EICP-treated soil with different concentrations of cementation solution under different rubber particle contents

含有 5% 轮胎颗粒的混合土体表现出同样的趋势。这表明轮胎颗粒对 EICP 的反应过程没有明显的影响。此外, EICP 处理含有 5% 轮胎颗粒的混合土体具有更高的强度。这是 EICP 和轮胎颗粒的联合加固作用, 生成的 CaCO_3 增强了轮胎颗粒与黏土颗粒之间的界面强度^[8], 形成更稳定的结构体系。

图 4 给出了 EICP 处理纯黏土时, CaCO_3 含量和 CaCO_3 转化率随胶结液浓度和养护龄期的变化规律。随着胶结液浓度升高, CaCO_3 含量逐渐增加, 但 CaCO_3 转化率逐渐降低。这表明高浓度胶结液会抑制脲酶活性, 从而减少 CaCO_3 的沉淀量。

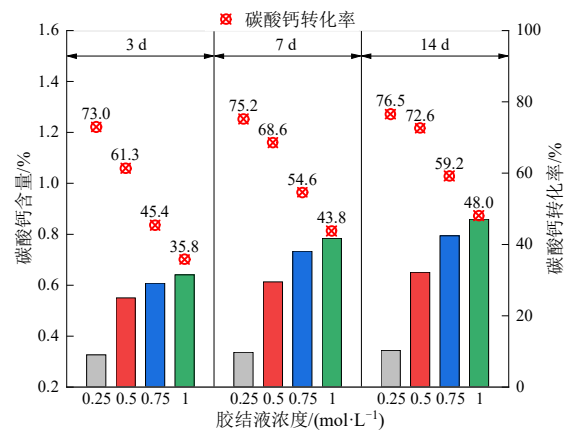


图 4 CaCO_3 含量和转化率随不同胶结液浓度和养护龄期的变化

Fig. 4 Variation of CaCO_3 content and conversion rate for testing samples with different concentrations of cementation solution and curing periods

图 5 为轮胎颗粒掺量 0% 和 5% 时, 不同胶结液浓度及养护时间加固土体的应力应变曲线。随着胶结液浓度增加, 试样破坏时的轴向应变普遍增加, 并呈现出软化的趋势。掺有轮胎颗粒的试样也表现出了类似的破坏特征。产生这种现象的原因: 一是胶结液浓度过高会抑制脲酶活性, 从而降低 EICP 处理的效果; 二是高浓度胶结液可能与黏土颗粒发生反应。在胶结

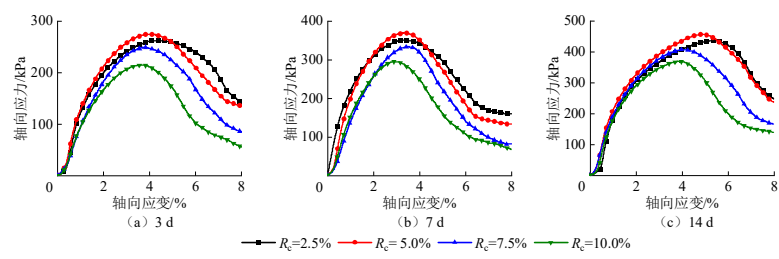


图 6 在最佳胶结液浓度下添加不同轮胎掺量的试样应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of EICP-treated soil with different rubber particle contents under optimum concentration of cementation solution

液化学作用的影响下,黏土矿物表面双电层厚度降低,颗粒间距离改变,进而引发岩土材料变形、渗透和强度性质的显著变化^[9]。

2.2 轮胎颗粒掺量的影响

图 6 为不同轮胎颗粒掺量 EICP 处理土样的应力-应变曲线。试样的轴向应力随着轴向应变增加而增大,直至达到应力峰值,之后随着应变增加而减小,呈现出典型的应变软化特征。轮胎颗粒掺量低于 5% 的试样表现出更好的延性, EICP 增强了土体的抗压性能,同时轮胎颗粒对土体的弹塑性产生了积极影响。当轮胎颗粒掺量超过 5% 时,不仅会导致峰值强度降低,还会相应减少峰值轴向应变。此外,随着橡胶掺量增加,复合材料的应力-应变曲线变得更为平坦,这表明弹性容量下降。这是因为轮胎颗粒掺量过高会改变混合土体骨架,减弱黏土颗粒之间的作用。

图 7 为不同轮胎颗粒掺量对加固黏土试样弹性模量的影响。随着轮胎颗粒掺量增加,试样的弹性模量先增加后减小,在轮胎颗粒掺量为 5% 时达到最大值。经过 EICP 处理后,试样的最大弹性模量为 20.9MPa,约为未经处理试样的 1.8 倍。当轮胎颗粒掺量达到 5% 时,对土体弹性模量的改善效果最显著。适当添加轮胎颗粒可以填充黏土中的孔隙,改善黏土的密实性和颗粒间的接触。当轮胎颗粒掺量超过 5% 时,轮胎颗粒之间的相互作用和试样孔隙增加会导致弹性模量下降,这与无侧限抗压强度变化趋势一致。

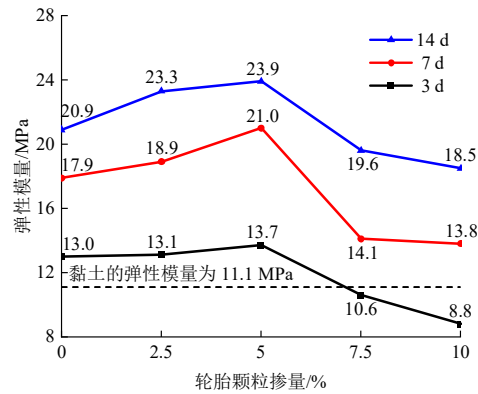
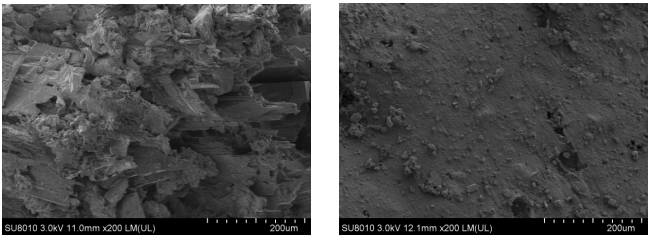


图 7 土样弹性模量随不同轮胎颗粒掺量的变化情况

Fig. 7 Variation of modulus of elasticity of soil samples with different rubber particle contents

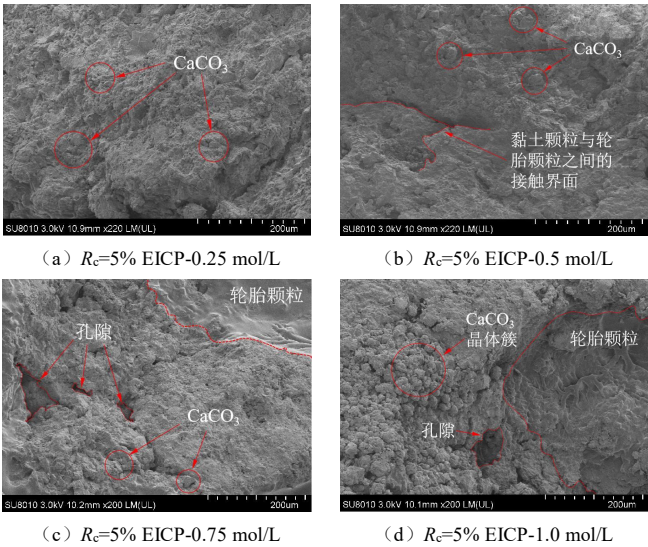
2.3 微观结构分析

图 8, 9 分别为 EICP 处理前后的试样 SEM 图像。从图 8 (a) 中可以看出, 未经处理的黏土颗粒排列疏松, 相邻黏土片之间的裂隙较大。图 8 (b) 为未经处理的轮胎颗粒, 表面较为光滑。经过 EICP 处理后, 黏土颗粒表面以及颗粒之间都生成了 CaCO_3 晶体, 将相邻黏土颗粒紧密地黏合在一起, 处理后土样中的裂缝也明显减少。如图 9 (a), (b) 所示, 在低胶结液浓度下, CaCO_3 通常呈叶片状的棱形晶体, 主要分布在黏土颗粒的内部孔隙、表面和接触点上起填充、包裹和胶结作用, 随着胶结液浓度增加, CaCO_3 晶体的尺寸也在增加, 土样中观察到有球型形态的 CaCO_3 沉淀, 如图 9 (c), (d) 所示。



(a) 黏土 (b) 轮胎颗粒
图 8 黏土和轮胎颗粒的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of clay soil and rubber particles



(c) $R_c=5\%$ EICP-0.75 mol/L (d) $R_c=5\%$ EICP-1.0 mol/L
图 9 EICP 固化轮胎颗粒混合黏土的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of EICP-treated soil mixed with rubber particles of 5%

2.4 矿物成分分析

对经过不同胶结液浓度处理的土样进行 XRD 分析, 结果如图 10 所示。当胶结液浓度为 0.25 mol/L 时, CaCO_3 晶体主要由方解石组成; 而在较高胶结液浓度下, CaCO_3 晶体同时由方解石和球霏石组成。 CaCO_3 形成的最终形态取决于溶液中有机碳含量^[10]。较低的有机碳含量有利于方解石的形成, 而当含量较高时, 则更多地形成球霏石。方解石比球霏石更致密, 结晶更好。 CaCO_3 晶体中球霏石含量越高, 晶体与黏土颗粒之间的结合强度就越弱。因此, 较高的胶结液浓度并不意味着更好的胶结效果。

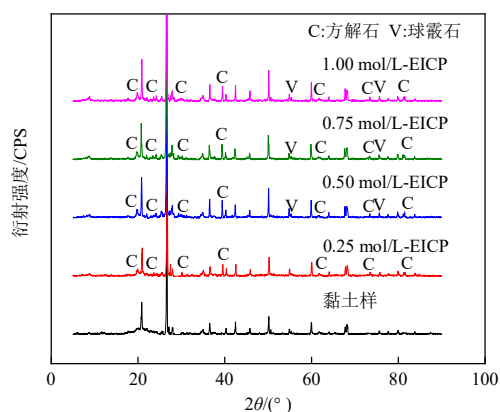


图 10 EICP 固化黏土的 XRD 衍射试验

Fig. 10 XRD patterns of EICP-treated soil

3 结 论

本文研究了 EICP 固化黏土及轮胎颗粒混合黏土的力学特性和微观机制, 结论如下:

(1) 随着胶结液浓度增加, 固化后试样强度先增加后降低。0.5 mol/L 是 EICP 处理液的最佳浓度, 该浓度处理后样品强度最高。而过高的胶结液浓度会影响 CaCO_3 产量和转化率, 从而导致抗压强度降低。

(2) 因轮胎颗粒的稳定性与疏水性, 掺入轮胎颗粒不会对 EICP 反应过程产生显著影响。随着轮胎颗粒掺量增加, 固化后试样的无侧限抗压强度和弹性模量先增加后减少。轮胎颗粒的最佳掺量为 5%。

(3) EICP 固化轮胎颗粒混合黏土的微观固化机制可以解释为: EICP 生成的 CaCO_3 加固了土体骨架, 增强了轮胎颗粒与黏土的接触界面, 从而改善了样品的力学性能。此外, 过高的胶结液浓度会导致 CaCO_3 晶体形态和尺寸变化, 降低胶结程度。

参考文献:

[1] TAJDINI M, NABIZADEH A, TAHERKHANI H, et al. Effect of added waste rubber on the properties and failure mode of kaolinite clay[J]. International Journal of Civil Engineering,

2017, **15**(6): 949-958.

- [2] HIDALGO SIGNES C, GARZÓN-ROCA J, MARTÍNEZ FERNÁNDEZ P, et al. Swelling potential reduction of Spanish argillaceous marlstone Facies Tap soil through the addition of crumb rubber particles from scrap tyres[J]. Applied Clay Science, 2016, **132**: 768-773.
- [3] 崔 猛, 符 晓, 郑俊杰, 等. 黄豆脲酶诱导碳酸钙沉淀多变量试验研究[J]. 岩土力学, 2022, **43**(11): 3027-3035. (CUI Meng, FU Xiao, ZHENG Junjie, et al. Multivariate experimental study on soybean urease induced calcium carbonate precipitation[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, **43**(11): 3027-3035. (in Chinese))
- [4] 王恒星, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 不同温度环境下 EICP 固砂及优化试验研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2022, **52**(4): 712-719. (WANG Hengxing, MIAO Linchang, SUN Xiaohao, et al. Experimental study on sand solidification and optimization of EICP in different temperature environments[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2022, **52**(4): 712-719. (in Chinese))
- [5] 吴林玉, 缪林昌, 孙潇昊, 等. 植物源脲酶诱导碳酸钙固化砂土试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, **42**(4): 714-720. (WU Linyu, MIAO Linchang, SUN Xiaohao, et al. Experimental study on sand solidification using plant-derived urease-induced calcium carbonate precipitation[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, **42**(4): 714-720. (in Chinese))
- [6] WHIFFIN V S, VAN PAASSEN L A, HARKES M P. Microbial carbonate precipitation as a soil improvement technique[J]. Geomicrobiology Journal, 2007, **24**(5): 417-423.
- [7] CHOI S G, PARK S S, WU S F, et al. Methods for calcium carbonate content measurement of biocemented soils[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, **29**(11): 06017015.
- [8] ZHAO Y, MENG F Y, FAN P S, et al. Surface improvement of scrap rubber by microbially induced carbonate precipitation and its effect on mechanical behavior of rubberised mortar[J]. Construction and Building Materials, 2022, **323**: 126526.
- [9] DI MAIO C, SANTOLI L, SCHIAVONE P. Volume change behaviour of clays: the influence of mineral composition, pore fluid composition and stress state[J]. Mechanics of Materials, 2004, **36**(5/6): 435-451.
- [10] XU K, HUANG M, CUI M J, et al. Retarding effect of cementation solution concentration on cementation ability of calcium carbonate crystal induced using crude soybean enzyme[J]. Acta Geotechnica, 2023, **18**(11): 6235-6251.

(编校: 明经平)