



几种水泥基材料的渗透率及其超临界碳化的应用

王海洋¹, 查晓雄², 徐期勇¹

(1. 北京大学聚硅酸盐复合环保材料工程实验室; 环境与能源学院, 深圳研究生院, 深圳 518055;
2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055)

摘要:孔隙度和渗透率是水泥基等多孔材料的重要指标,是水泥基材料内部离子迁移多物理场耦合预测模型中的关键材料参数。针对水泥基材料超亚临界碳化预测模型的质量控制方程,采用稳态法试验分析得到了液体渗透率、氮气渗透率、固有渗透率,采用体积法得到了材料孔隙度和含水饱和度,试件包括水泥砂浆、混凝土、水泥瓦、纤维水泥板等材料。其中水泥砂浆和混凝土材料固有渗透率分别为 0.001 mD 和 0.0001 mD 数量级,其他试件为 0.01 mD 数量级;而混凝土的固有渗透率最低为 $9e-4$ mD。木纤维等纤维材料的掺加,将大幅增加材料的孔隙度和渗透率。最后使用得到的各项渗透率、孔隙度、含水饱和度,对水泥砂浆和水泥瓦的超亚临界碳化试验进行了多物理场耦合模拟,模拟结果与试验吻合较好。

关键词:超临界碳化;水泥基材料;渗透率;孔隙度

中图分类号:TU526 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2015)02-0121-06

Permeability of some cement-based materials and use in the supercritical carbonization

Wang Haiyang¹, Zha Xiaoxiong², Xu Qiyong¹

(1. Shenzhen Engineering Laboratory for Eco-efficient Polysilicate Materials;

School of Environment and Energy, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, Guangdong, P. R. China;

2. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen, 518055, Guangdong, P. R. China)

Abstract: The porosity and intrinsic permeability of the cement-based materials are significant parameters for the multiphysics coupling model for predicting the ions migration in the material. Based on the mass control equation, the super subcritical carbonation model of cement-based material, the liquid permeability, gas permeability and intrinsic permeability were detected by the steady-state method, and the porosity and water saturation were detected by the volumetric method using materials of mortar, concrete, cement tile and two kind cement slabs. The results showed that the orders of magnitude of intrinsic permeability of

收稿日期:2014-10-06

基金项目: 深圳市战略新兴产业发展专项 (JCYJ20130329161600652); 深圳市技术创新计划项目 (CYZZ20130829163440608); 深圳市基础研究 (JCYJ20120614150649514、JCYJ20130329180846371)

作者简介: 王海洋 (1983-), 男, 博士(后), 主要从事组合结构、水泥基环保材料性能研究, (E-mail) wangsea0510@126.com.

Received: 2014-10-06

Foundation item: Shenzhen City Special Strategic Emerging Industry Development (No. JCYJ20130329161600652); Shenzhen City Technology Innovation Project (No. CYZZ20130829163440608); Shenzhen Fundamental Research Project (No. JCYJ20120614150649514, JCYJ20130329180846371)

Author brief: Wang Haiyang (1983-), PhD, Postdoctor, main research interests: composite structure, cement-based environmental protection material, (E-mail) wangsea0510@126.com.

mortar and concrete were 0.001mD and 0.0001mD respectively, and the others were 0.01mD. Especially, the concrete intrinsic permeability was $9e-4$ mD and the porosity and the permeability would increase, when the material had wood fiber component. Finally, some super subcritical carbonation tests were simulated using the values of the parameters obtained, and it was consistent with the test results of the carbonization depth.

Key words: supercritical carbonization; cement-base material; permeability; porosity.

水泥基材料是土木工程以及废弃物固化处理领域常用的胶凝材料,具有性能稳定、操作简单、价格低廉的优势。然而其内部多孔性引起的相关问题,也一直是工程和学术研究的重点问题。对水泥基材料改性的方法很多,利用二氧化碳与材料内部氢氧化钙反应,生产碳酸钙沉淀固化的方法,一方面改善了水泥基材料的微观结构,提高了材料性能,另一方面将气态二氧化碳通过化合作用固定在碳酸钙沉淀,封存在材料内部,有利于产业的节能减排,引起诸多学者的研究兴趣。包括将超临界二氧化碳技术应用于放射性废料和重金属的固化处理方面^[1-3];以及使用超亚临界进行水泥基材料的养护等改性研究^[4-6]。诸多研究展现了二氧化碳在水泥基材料改性应用方面的广阔前景^[7]。目前,相关研究大都集中在试验方面,对超亚临界碳化水泥基改性的数值模型的研究还不多。超亚临界碳化是多物理场耦合的物理化学过程,应包含化学反应速率方程,质量守恒方程,动能守恒方程,能量守恒方程^[8]。这些方程对模拟二氧化碳在地质或胶凝性材料中的固化封存、有害废弃物的水泥固化体的碳化处理是不可避免的。

在多物理场建模中,水泥基材料的有效孔隙度、含水饱和度、液体渗透率、气体渗透率和固有渗透率,对超亚临界碳化过程的效率和数值模型的预测准确性具有重要影响,需要准确赋值。

目前,学者们关于水泥基材料的有效孔隙度、含水饱和度、液体渗透率、气体渗透率和固有渗透率等进行了不少研究,却比较零散。张弛等^[9]研究了砂浆的孔结构和渗透性,并给出了水在砂浆中的渗透高度、外加压力以及砂浆临界连接孔径三者间的关系;明静等^[10]采用可蒸发水含量法测试了混凝土相应的孔隙率,分析了 Permet 试验结果与混凝土孔隙率的关系。方永浩等^[11]研究了普通碳化前后水泥石和砂浆孔结构和渗透性的变化;刘数华等^[12]研究了石灰石粉对砂浆孔结构的影响;张武满等^[13]研究了循环荷载下混凝土的渗透性;赵维霞等^[14]用快速

氯离子渗透试验和气体渗透率法研究了泡沫型、轻集料和引气预湿三种类型的轻集料混凝土的抗渗性能。Lydon^[15]试验分析了干燥过程中粗骨料和水灰比对混凝土固有渗透率的影响,Loosveldt 等^[16]试验比较研究了水泥砂浆的气体、乙醇和水渗透率,Lafhaj 等^[17-18]分析水灰比变化对砂浆孔隙度和渗透率的影响,并对比研究了现场和实验室所得混凝土固有渗透率的差别,Josef^[19]综合使用氮吸附和压汞法分析研究了水泥基材料的孔结构情况,Stéphane^[20]研究了保水变化时水泥材料固有渗透率分析计算,Nasvi^[21]等试验研究了地址封存条件的井筒材料超亚临界二氧化碳渗透率的情况。这些研究对水泥基材料孔结构和渗透率进行了多方面研究,但是相对零散。同时研究含水度、孔隙率、水渗透率、气体渗透率和固有渗透率的还没有。

针对水泥砂浆、混凝土、水泥瓦、以及不同的水泥板等水泥基建材,本文将使用稳态法试验分析各试件的水渗透率、氮气渗透率和固有渗透率;并同时使用体积法得到各试件的有效孔隙率和含水饱和度,为后续数值模型的准确计算提供准确的材料参数依据。

1 试验介绍

1.1 试验设备

试验试件有效孔隙度和含水饱和度采用体积法进行,得到试件原重、干重与饱和水湿重。主要设备有精度 0.01 g 的高精度电子秤。饱和水前进行抽真空抽真空 24 h,水中密闭饱和 24 h,以便完全水饱和。上海一恒 DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥机,干燥 24 h 后称取干重。

渗透试验采用稳态测试法,利用达西公式计算得到相关渗透率参数。试验设备主要包括用于围压加载的 JB-80 型高压手动计量泵、用于入口段气液流体驱动加压的 260D 型 ISCO 泵、岩心夹持器以及数据读取记录系统等。

1.2 试验试件

试验水泥采用 PO42.5R 普通硅酸盐水泥;砂为

普通河砂,细度模数 2.48,属于中砂,级配合格,含水率 6.8%;碎石最大粒径 20 mm;水为自来水。材料配比方面,水泥砂浆为:C : S : W=1 : 3 : 0.67,混凝土为:C : W : S : G=1 : 0.5 : 1.47 : 2.79,并分别记为:MB、CB,试件直径 100 mm,高 150 mm,每组 3 个试件。

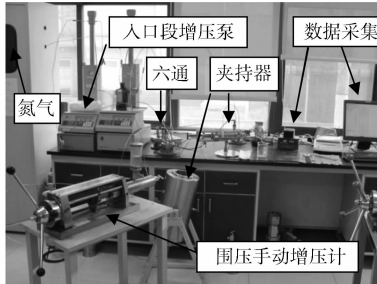


图 1 渗透试验设备

Fig. 1 equipment of the penetration test

试件采用实验室制作,铸铁圆柱模具浇筑,振动台振捣密实,并进行标准养护 28 d,进行相关试验。水泥板试件取自苏州爱富硒岩棉水泥板,记为 AG;广东松本绿色木纤维水泥板,记为 SG;普通水泥瓦,记为 W,取芯后直径 25 mm,高 25~50 mm。成型后试件见图 2。

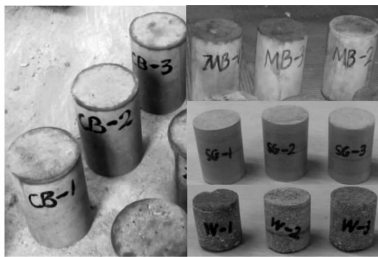


图 2 渗透率试验圆柱试件

Fig. 2 cylinder specimen for the penetration test

2 试验分析与结果

2.1 水泥基材料含水饱和度与有效孔隙度

使用液体饱和法测取试件的有效孔隙体积,丈量法量取并计算试件的体积。使用精度 0.002 mm 的游标卡尺,称量试件原重后,对试件鼓风干燥 24 h 后称取干重,再使用去离子水,对抽真空后的试件饱和 24 h,擦干表面水渍,称取完全饱和和水后的试件湿重。各试件的含水饱和度试验即测量试件孔隙内自由水占孔隙体积的百分比。孔隙内自由水量根据试件原重与干燥后的试件干重之差计算,试件有效孔隙由完全饱和和水后的湿重与干重之差计算,各组试件测试结果平均值见表 1。

表 1 各试件孔隙度与含水饱和度

| 材料类型 | 孔隙度 % | 含水饱和度 % |
|---------|-------|---------|
| 水泥砂浆 MB | 27.29 | 22.20 |
| 混凝土 CB | 7.99 | 51.29 |
| 水泥瓦 W | 16.29 | 11.33 |
| 水泥板 AG | 21.78 | 35.54 |
| 水泥板 SG | 36.25 | 14.67 |

从表 1 中可以看出,不同的水泥基材料其孔隙度和初始含水饱和度是不同的。这主要是各类材料的组分和水泥比例不同造成的^[22],而不同材料的养护条件不同也有一定的影响^[23]。整体而言混凝土材料的孔隙度最低,这与混凝土材料采用致密的砂石骨料以及水泥含量较少有关。同时水泥量比例越少,水化反应量也越少,内部自由水损失越少,表现为试件内部含水饱和度越高,这也是混凝土含水饱和度最高的主要原因。而水泥板中不同的掺加物对试件孔隙度和含水饱和度的影响也不同,岩棉水泥板 AG 与木纤维水泥板 SG 相比,其孔隙度小很多,主要因为相对于木纤维,岩棉纤维更致密,引起的内部孔隙更少。

2.2 水泥基材料渗透率试验

根据超亚临界碳化处理水泥基材料的物理化学控制方程的需要,本节将分析各组试件的水测渗透率、氮气渗透率、以及固有渗透率。试验采用稳态测试方法,考虑到试件较低的渗透性,试件的固有渗透率采用经过气体滑脱效应修正的克氏渗透率。

2.2.1 水泥基材料气测渗透率试验 使用图 1 所示装置进行各试件的气体渗透率试验,测试温度 20 °C,测试其他采用氮气,围压为 8 MPa(混凝土、水泥砂浆)或 2 MPa(水泥瓦、水泥板)。首先,将试件烘干、除去内部孔隙中水分;再次将试件装入夹持器内,检查装置气密性;之后施加围压到设计值,在进气端施加一定流速的氮气,在出气端使用二氧化硅固体颗粒对气体进行干燥,再使用计量器进行出气端气体收集;最后,记录流速稳定时其他的流量和进出端的压差。每个试件测试 3 个不同驱动压力下的结果,为克氏修正提供数据。根据气体一维稳定渗流达西定律得到的渗透率计算公式,可以得到各试件的气测渗透率。考虑到高压下气体的滑脱效应,使用 1941 年克林博格提出的考虑气体滑脱效应的气测渗透率表达式,见式(1)。

$$K_{\infty} = \frac{K_g}{1 + \frac{b}{P}} \quad (1)$$

式中: K_g 为在平均压力 \bar{P} 和平均流量 \bar{Q} 下测得的气体渗透率; K_∞ 为克氏渗透率; b 为孔道大小与气体分子平均自由程所决定的系数。

采用作图法得到气体滑脱效应修正后的试件渗透率并作为试件的固有渗透率取值。试验最终得到的各试件的气测渗透率以及克氏渗透率的结果见表 2。

表 2 各组试件气测渗透率与克氏渗透率
Table 2 the gas permeability and klinkenberg permeability of specimens

| 试件类型 | 气测渗透率/mD | 克氏渗透率/mD | 平均气测渗透率/mD | 克氏渗透率/mD |
|------|-------------------------|-------------------------|------------|----------|
| MB | 0.004 2/0.003 6/— | 0.001 4/0.001 7/— | 0.003 9 | 0.001 6 |
| CB | 0.000 5/0.001 2/— | 0.000 2/0.000 4/— | 0.000 85 | 0.000 3 |
| W | 0.121 8/0.122 4/0.125 2 | 0.085 2/0.081 0/0.079 0 | 0.123 1 | 0.081 7 |
| AG | 0.026 5/0.024 9/— | 0.018 0/0.019 8/— | 0.025 7 | 0.018 9 |
| SG | 0.087 6/0.081 2/0.088 2 | 0.049 2/0.047 1/0.052 9 | 0.085 9 | 0.049 7 |

注: 氮气气体动力粘度系数取值 0.017 mPa·s, 环境压力取值 0.1 MPa。

2.2.2 水泥基材料的液体渗透率试验 试验稳态方法进行, 试验主要装置与 2.2.1 气测试验基本相同, 在出液端使用高精度量筒计量液体的流出量。试验液体采用去离子水进行。试验测试结果见图 3。

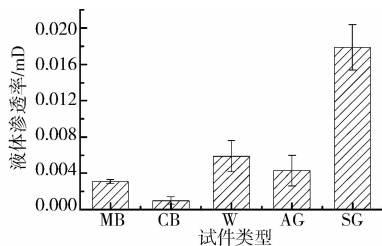


图 3 各试件的液体渗透率

Fig. 3 the liquid permeability of specimens

从表 2、图 3 中可以看出, 各试件的液体渗透率比气测渗透率要小; 8 MPa 高围压下的水泥砂浆、混凝土试件比 2 MPa 的普通建材的各组渗透率相应数据都要低, 其中固有渗透率水泥砂浆 0.006 1 mD, 混凝土 0.000 9 mD, 比其他试件低幅超一个数量级, 具有更好的抗渗透性能。各试件的液体渗透率基本在同一数量级, 都比气测渗透率低。与其他试件相比, 混凝土试件的各组数据最低, 这与混凝土的孔隙度最小有直接关系。掺加纤维材料, 各组水泥板试件的渗透率变化显著, 尤其是气体渗透率影响幅度更大。因此, 对于固化废弃物用途的水泥基材料应慎重掺加纤维性材料。另一方面, 较高的孔隙度和渗透率有利于二氧化碳在纤维水泥板材料中的迁移, 提供反应效率, 对二氧化碳的固化封存有利。

3 试验结果在碳化处理水泥基材料数值模拟中的应用

3.1 超亚临界碳化数值模型

为了深入研究二氧化碳固化封存技术以及固化体

改性能, 课题组采用多物理场分析软件 COMSOL, 依据超临界碳化水泥基材料的问题建立了数值模型。模型包含化学反应速率方程、质量守恒方程、动能守恒方程和能量守恒方程来描述超临界碳化过程中的化学反应、气液二相质量传输以及热量传输^[8]。

3.2 超亚临界碳化水泥瓦试验验证

超亚临界碳化试验在特制高压耐腐蚀反应釜内进行(见图 4), 使用纯度为 99.9% 的商用二氧化碳。试件放入反应釜密封后, 先将釜内空气抽净, 在注入二氧化碳气体, 并升压至设计压力和温度状态进行试验, 各组试验相关参数如表 3。使用课题组建立的超临界碳化模型, 对超亚临界碳化试验进行模拟, 模型中气体渗透率、液体渗透率、固有渗透率、孔隙度和含水饱和度采用前述试验结果, 气体参数同文献^[12]。各试件超亚临界碳化深度试验结果与数值模拟结果的比较见图 5。通过比较可以发现, 模型模拟结果与试验测试结果吻合较好, 为后续深入研究超亚临界处理废弃物固化体性能和模型预测提供了基础。

表 3 超亚临界碳化试验参数
Table 3 the parameters of the super and sub critical carbonation test

| 试件序号 | 材料类型 | 反应压力/MPa | 温度/°C | 反应时长/h |
|------|------|----------|-------|--------|
| 1 | 水泥砂浆 | 8.0 | 35.0 | 2.0 |
| 2 | 水泥砂浆 | 8.0 | 40.0 | 1.0 |
| 3 | 水泥砂浆 | 8.0 | 35.0 | 3.0 |
| 4 | 水泥瓦 | 3.0 | 35.0 | 0.5 |
| 5 | 水泥瓦 | 3.0 | 35.0 | 1.0 |
| 6 | 水泥瓦 | 4.0 | 35.0 | 1.0 |

4 结论

针对超临界碳化处理水泥基材料多物理场耦合



图4 高压反应釜

Fig. 4 high pressure reactor

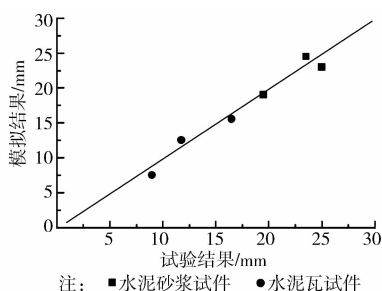


图5 试件碳化深度试验值与模拟值比较

Fig. 5 Carbonation depth test value compared with the simulation values

数值预测问题中材料参数赋值,进行了多种水泥基材料的孔隙度、含水饱和度、渗透率等重要参数,主要结论有:

1) 试验系统测试并给出了水泥砂浆、混凝土、水泥瓦、纤维水泥板等常用水泥基材料的气体渗透率、液体渗透率、固有渗透率,以及孔隙度和含水饱和度等材料参数取值,认为各水泥基材料孔隙度和含水饱和度与材料水泥含量有重要关系。

2) 水泥基材料中添加木纤维等组分会大幅增加材料的各项渗透率和孔隙度,有利于固化封存二氧化碳,但不利于材料的隔水防潮,使用时需要采取相关保护措施。

3) 在超亚临界碳化预测模型中采用本文试验获得的渗透率和孔隙度参数进行模拟,碳化深度与试验结果吻合较好。为深入研究超亚临界碳化处理水泥基材料、二氧化碳水泥基材料中封存固化、以及废弃物的固化体处理技术提供了依据。

参考文献:

[1] Hartmann T, Paviot-Hartmann P, Rubin J B, et al. The effect of supercritical carbon dioxide treatment on the leachability and structure of cemented radioactive wasteforms [J]. *Waste Management*, 1999, 19(5): 355-361.

[2] Gunning P J, Hills C D, Carey P J. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes [J]. *Waste Management*, 2010, 30(6): 1081-1090.

[3] Pandey B, Kinrade S D, Catalan L J. Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 101: 59-67.

[4] 史才军, 邹庆焱, 何富强. 二氧化碳养护混凝土的动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2010(7): 1179-1184.
Shi C J, Zou Q Y, He F Q. Study on CO₂ curing kinetics of concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010 (7): 1179-1184. (in Chinese)

[5] Rostami V, Shao Y, Boyd A J, et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 186-193.

[6] 冯甘霖. 加速碳化改造水泥砖瓦性能的试验与数值模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

[7] Fernandez B M, Simons S J, Hills C D, et al. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(3): 193-205.

[8] 查晓雄. 土木工程计算软件实用手册—原理、程序、流程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2013.

[9] 张驰, 赵镇浩. 水泥砂浆的孔结构与抗渗性[J]. *重庆建筑大学学报*, 1996, 18(3): 61-66.
Zhang C, Zhao Z H. The pore structure and permeability of cement mortar. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 1996, 18(3): 61-66. (in Chinese)

[10] 明静, 张亚梅, 孙伟. Permit 法研究氯离子渗透性及其与混凝土孔隙率的关系[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(9): 1707-1712.
Ming J, Zhang Y M, Sun W. Investigation of chloride ion permeability by permit method and its correlation with porosity of concrete [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(9): 1707-1712. (in Chinese)

[11] 方永浩, 张亦涛, 莫祥银, 等. 碳化对水泥石和砂浆的结构及砂浆渗透性的影响[J]. *河海大学学报: 自然科学版*, 2005, 33(1): 104-107.
Fang Y H, Zhang Y T, Mo X Y, et al. Influence of carbonation on the microstructure and permeability of hardened cement paste and mortar [J]. *Journal of Hohai University: Natural Sciences*, 2005, 33(1): 104-107. (in Chinese)

[12] 刘数华, 王军. 石灰石粉对砂浆孔结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(4): 532-535.
Liu S H, Wang J. Influence of Limestone Powder on Pore Structure of Mortar [J]. *Journal of Building Materials*, 2011, 14(4): 532-535. (in Chinese)

- [13] 张武满,巴恒静,高小建,等. 重复载荷作用下矿渣混凝土的渗透性[J]. 深圳大学学报:理工版,2007(4):352-356.
Zhang W M, Ba H J, Bao X J, et al. Permeability of slag concrete under repeated loading [J]. Journal of Shenzhen University: Science and Engineering, 2007(4): 352-356. (in Chinese)
- [14] 赵维霞,马春林,杨海勇,等. 低强轻集料混凝土氯离子渗透性能和气体渗透率试验研究[J]. 混凝土,2010(10):48-49.
Zhao W X, Ma C L, Yang H Y, et al. Study on chloride penetrability test and gas permeability radio method of the low strength lightweight aggregate concrete [J]. Concrete, 2010(10): 48-49. (in Chinese)
- [15] Lydon F D. Effect of coarse aggregate and ratio on intrinsic permeability of concrete subject to drying [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25 (8): 1737-1746.
- [16] Loosveldt H, Lafhaj Z, Skoczylas F. Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(9): 1357-1363.
- [17] Lafhaj Z, Goueygou M, Djerbi A, et al. Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water/cement ratio and water content [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(4): 625-633.
- [18] Lafhaj Z, Richard G, Kaczmarek M, et al. Experimental determination of intrinsic permeability of limestone and concrete: Comparison between in situ and laboratory results [J]. Building and Environment, 2007, 42 (8): 3042-3050.
- [19] Kaufmann J. Pore space analysis of cement-based materials by combined Nitrogen sorption-Wood's metal impregnation and multi-cycle mercury intrusion [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32 (7): 514-522.
- [20] Poyet S. Determination of the intrinsic permeability to water of cementitious materials; Influence of the water retention curve [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 35(1): 127-135.
- [21] Nasvi M C M, Ranjith P G, Sanjayan J, et al. Sub-and super-critical carbon dioxide permeability of wellbore materials under geological sequestration conditions: An experimental study [J]. Energy, 2013, 54: 231-239.
- [22] 韩宇栋,张君,罗孙一鸣. 水胶比和粗骨料体积分数对混凝土内部相对湿度及扩散系数的影响[J]. 建筑材料学报, 2014(2): 193-200.
Han Y D, Zhang J, Luo-Sun Y M. Effects of water-binder ratio and coarse aggregate volume fraction on internal relative humidity and moisture diffusion coefficient of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2014(2): 193-200. (in Chinese)
- [23] 李克非,罗明勇,庞晓赞,等. 不同养护条件下水泥基材料的孔隙结构[J]. 建筑材料学报. 2014(2): 187-192.
Li K F, Luo M Y, Pang X B, et al. pore structure of cement-based material under different curing condition [J]. Journal of Building Materials, 2014 (2): 187-192. (in Chinese)

(编辑 胡玲)