DOI: 10.11835/j.issn. 2096-6717. 2022.089



开放科学(资源服务)标识码OSID:



碳化作用对固化铅污染土强度特性和 微观结构的影响

仝亮^{1,2},曹智国^{1,3},杨风威^{1,2}

 (1. 黃河勘测规划设计研究院有限公司,郑州 450003;2. 水利部黃河流域水治理与水安全重点实验 室(筹),郑州 450003;3. 东南大学 交通学院,南京 211189)

摘 要:碳化作用是影响水泥固化重金属污染土耐久性的一个重要因素,为探明长期服役过程中 碳化作用下固化污染土强度特性的演化规律,人工配制铅污染土,采用水泥固化处理后进行碳化 试验,分析碳化作用和压实度对固化土无侧限抗压强度的影响规律,并通过扫描电镜和压汞试验 分析碳化作用对微观矿物形态和微观孔隙结构的影响。结果表明:碳化作用下固化铅污染土的无 侧限抗压强度降低,15%水泥掺入量的固化土强度降低44%~45%,这是碳化反应产物填充效应 增强和土颗粒间胶结作用减弱共同作用的结果;固化土强度与孔隙率具有很好的幂函数关系,揭 示了填充作用对固化土强度的影响;碳化作用下固化铅污染土中观察到较多结晶状态良好的碳化 反应产物 CaCO₃,固化土总的孔隙体积减小,小于0.01 μm 的凝胶孔和0.01~0.1 μm 的小毛细孔所 占比例减少,0.1~10 μm 的大毛细孔和大于10 μm 的大孔隙所占比例增加。

关键词:铅污染土;固化/稳定化;碳化作用;强度特性;微观结构

中图分类号:TU411 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2024)06-0016-07

Effects of carbonation on strength and microstructure of cement-solidified lead-contaminated soils

TONG Liang^{1,2}, CAO Zhiguo^{1,3}, YANG Fengwei^{1,2}

 Yellow River Engineering Consulting Co., Ltd., Zhengzhou 450003, P. R. China; 2. Key Laboratory of Water Management and Water Security for Yellow River Basin, Ministry of Water Resources (under construction), Zhengzhou 450003, P. R. China; 3. School of Transportation, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China)

Abstract: Carbonation is an important factor affecting the durability of cement-solidified heavy metalcontaminated soils. In order to explore the influence of carbonation on the strength of solidified contaminated soils, lead-contaminated soils were artificially prepared, and carbonation tests were carried out after cement solidification treatment. The effects of carbonation and compactness on unconfined compressive strength(UCS)

收稿日期:2022-04-18

基金项目:国家自然科学基金(51578148);水利重大关键技术研究项目(2021KY04(S))

作者简介: 仝亮(1979-), 男, 正高级工程师, 主要从事水利工程研究, E-mail: tongliang_yrec@126.com。

曹智国(通信作者),男,博士,E-mail:caozhgyrec@163.com。

Received: 2022-04-18

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51578148); Key Technology Research Project of the Ministry of Water Resources (No. 2021KY04(S))

Author brief: TONG Liang (1979-), PhD, senior engineer, main research interest: water conservancy project, E-mail: tongliang_yrec@126.com.

CAO Zhiguo (corresponding author), PhD, E-mail: caozhgyrec@163.com.

of solidified soils were analyzed, and the effects of carbonation on micro mineral morphology and micro pore structure were also analyzed by electron microscope scanning and mercury injection tests. The test results show that UCS of solidified lead-contaminated soils decreases under carbonation, the strength of solidified soils with 15% cement content is reduced by 44%-45%, which is the result of the filling enhancement effect of carbonation reaction products and the weakening of cementation between soil particles. There is a good power function relationship between UCS and porosity of solidified soils, which reveals the influence of filling on strength of solidified soils. Under carbonation, crystalline carbonation reaction product CaCO₃ is observed, the total pore volume of solidified soils decreases, the proportion of gel pores less than 0.01 µm and capillary pores between 0.01 µm and 0.1 µm decreases, and the proportion of capillary pores between 0.1 µm and 10 µm and macro pores greater than 10 µm increases.

Keywords: lead-contaminated soil; stabilization/solidification; carbonation; strength characteristic; microstructure

水泥固化/稳定化技术具有施工简单、成本低、 处理后土体强度高等优势,现已成为重金属污染土 (或淤泥)最重要的修复技术之一^[1]。在服役过程 中,固化重金属污染土(或淤泥)会受到环境的长期 物理/化学侵蚀作用,其中,碳化作用是影响其耐久 性的一个重要因素^[2]。

空气中的二氧化碳(CO₂)气体,通过孔隙等通 道进入固化土体,与氢氧化钙(CH)、水化硅酸钙 (C-S-H)等水泥水化产物发生反应,该过程称为碳 化作用^[3],具体化学反应为

 $Ca(OH)_{2}(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \quad (1)$ $Ca^{2+} + 2OH^{-} + CO_{2}(g) \rightarrow CaCO_{3}(s) + H_{2}O \quad (2)$

CH的持续消耗导致C-S-H脱钙^[3],发生的化学反应为

 $xCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + yH_2O \rightarrow$ (x - y)CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O + yCa(OH)_2 (3)

水化产物的溶解会改变固化土体的孔隙结构 和土颗粒的胶结状态,从而使固化土体的强度特性 产生变异。

Pandey等^[4]研究发现,碳化后水泥固化重金属 废弃物强度提高了18%~31%。Lange等^[5-6]的试验 结果表明,与在空气中养护试样相比,碳化养护试 样的强度提高了40%~70%,与在氮气中养护试样 相比,强度提高了45%~55%。Neves等^[7]发现,高 强混凝土块体碳化1h时强度提高,碳化24h时强 度反而降低。Bernal等^[8]研究发现,碱激发矿渣/偏 高岭土碳化后的强度降低,这是由于碳化作用导致 络合凝胶相物质分解。上述研究大多针对新拌和 的水泥基材料,采用加速碳化养护的方法来迅速提 高固化体的强度。然而,已经硬化的水泥材料,特 别是水化反应、火山灰反应已经基本完成的固化 土,对于长期服役过程中碳化作用对其强度特性影 响的研究较少,长期碳化作用下固化土的强度特性 是否会劣化有待研究。

笔者采用人工配制的铅污染土,对其水泥固化 处理后进行碳化试验,分析碳化作用和压实度对固 化土强度的影响规律,探究固化土强度与孔隙率的 关系,并通过微观矿物形态和微观孔隙结构分析揭 示固化土强度变化的内在机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用土样取自南京某工地,土样不含污染物,其基本性能指标见表1。根据《土的工程分类标准》(GB/T 50145—2007),试验所用土样为典型的低液限黏土。铅(Pb)作为目标污染物,由于硝酸铅(Pb(NO₃)₂)的溶解度较高,且硝酸根离子对水泥化学反应的影响较小^[9],故选取Pb(NO₃)₂作为目标污染源。采用普通硅酸盐水泥作为铅污染土的固化剂。

表1 土的主要性能指标 Table 1 Main properties of soil

塑限/	液限/	前本北米	最大干密度/	最佳含水	
%	%	型注重数	(g/cm^3)	率/%	
21.1	43.6	22.5	1.64	20.8	
比重	pH 值	0.075~2 mm	0.005~0.075 mm	$< 0.005 \rm{mm}$	
		砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%	
2.73	6.9~7.5	9.0	40.3	50.7	

1.2 试验方法

将 Pb(NO₃)₂粉末溶解于去离子水中,配制成 Pb(NO₃)₂溶液。将配制好的 Pb(NO₃)₂溶液加入风 干的土中,搅拌10 min,将搅拌均匀的铅污染土密封 放置1d,使污染物与土达到平衡状态。在制备好的 铅污染土中加入水泥,搅拌10 min。将搅拌均匀的 混合物压入柱状模具中,模具内径为5 cm,高度为 10 cm。固化土试样制好后脱模密封,送入养护室, 养护室温度为(20±2)℃,相对湿度为95%。正常 养护60 d后,水泥充分反应,然后将固化土试样送入碳 化箱进行碳化。碳化箱的CO₂浓度为20%±3%,温 度为(20±3)℃,相对湿度为70%±5%。固化土试 样碳化所用碳化箱的示意图如图1所示。试样碳化 7 d,并设置不碳化试样作为对比试样。根据固化土 碳化深度的测试结果^[2],整个试样7 d可以完全碳 化,碳化试样基本均质。

碳化至预定时间后,参考 ASTM D2166-06^[10]的方法对试样进行无侧限抗压强度试验,并测试其



Fig. 1 Schematic diagram of sample carbonation

密度和含水率。试验设置3个平行试样,取3个平 行试样的均值作为测试结果,测得其强度的标准差 均小于8%。

取样进行微观试验,包括扫描电镜(SEM)试验 和压汞(MIP)试验。SEM和MIP试验取样方法:从 固化土中取一小块,体积约1 cm³,采用液氮快速冷 冻,然后放入冻干机中,抽真空冻干24 h。SEM 试 验采用 ISM 6300扫描电子显微镜进行,MIP试验采 用 Autopore N 9510型全自动 MIP 仪进行。

根据典型工业污染场地污染状况调查结果^[11], 铅含量采用0.5%和2%(5000、20000 mg/kg干 土),并设置不含铅的试样(即0%)作为对比试样。 根据固化/稳定化技术实际应用现状^[11],水泥掺入量 采用7.5%和15%(与干土质量比)。根据土的最佳 含水率(20.8%)和最大干密度(1.64 g/cm³),试样 的初始含水率均采用20%,初始干密度采用1.32、 1.40、1.48、1.57、1.65 g/cm³。

采用 PbxCy表示铅含量x%(x=0、0.5、2)、水 泥 掺 入量y%(y=7.5、15)的固化土试样,采用 PbxCy-CO₂表示铅含量x%、水泥掺入量y%的碳化 试样,采用 PbxCy-N表示未碳化试样。具体试验方 案见表2。

表 2 试验方案 Table 2 Test scheme

测试项目	铅含量/%	水泥掺入量/%	含水率/%	干密度/(g/cm ³)	碳化时间/d
王刚阳长厅羽南	0,0.5,2	7.5,15	20	1.48	0、7
儿侧限饥压强度	0.5,2	7.5	20	1.32,1.40,1.48,1.57,1.65	0、7
SEM、MIP	0.5	15	20	1.48	0、7

2 试验结果与分析

2.1 应力-应变曲线

无侧限抗压强度试验得到的典型应力-应变曲 线如图2所示。图中试样Pb0.5C7.5的初始干密度 为1.48g/cm³,初始含水率为20%。由图2可知,碳 化作用下试样Pb0.5C7.5的应力-应变曲线中,上升 段斜率减小,峰值应力减小,破坏时的应变增大。





2.2 碳化作用对强度的影响

碳化作用对固化铅污染土无侧限抗压强度的 影响规律如图3所示。图中固化土试样的初始干密 度均为1.48g/cm³,初始含水率均为20%。由图3 可知,碳化作用下固化土的无侧限抗压强度减小, 与未碳化试样相比,7.5%水泥掺入量的试样碳化 后强度降低了11%~16%,15%水泥掺入量的试样 碳化后强度降低了44%~45%。



Fig. 3 Effect of carbonation on strength of solidified soils

固化土强度的形成由水泥水化产物的填充作 用和土颗粒的胶结作用两部分构成^[12],其形成机制 示意图如图4所示。碳化作用下,水泥水化产物转 化为碳化产物,矿物的摩尔体积增加^[3],碳化产物填 充于固化土的孔隙,使得固化土体更加密实,填充 作用增强,其强度应该增加。MIP试验结果也证实 了碳化作用下固化土孔隙体积的减小。但试验测 得的强度反而降低,说明碳化作用下土颗粒间的胶 结作用减弱。碳化作用下矿物摩尔体积的增加会 使固化土体内部产生膨胀力,当膨胀作用强于土颗 粒间的胶结作用时,固化土体内部就会有产生微裂 缝的风险^[13],从而导致土颗粒间的胶结作用减弱。 MIP试验结果表明,碳化作用下固化土孔隙结构的 粗化也是土颗粒间胶结作用减弱的原因之一。碳 化作用下固化土整体强度降低是碳化作用下矿物 填充效应增强(导致强度增加)和土颗粒间胶结作 用减弱(导致强度降低)共同作用的结果,且土颗粒 间胶结作用的减弱强于矿物填充作用的增强。此 外,水泥掺入量增加,参与碳化反应的水泥水化产 物增多,则碳化作用对固化土强度的影响增大。



Fig. 4 Schematic diagrams of strength formation mechanism

2.3 压实度对强度的影响

固化土试样 Pb0.5C7.5和 Pb2C7.5的压实度 (即干密度)对无侧限抗压强度的影响规律如图5所 示。由图5可知,随着试样初始干密度的增加,固化 土无侧限抗压强度增大。试样干密度增大,固化土 的孔隙体积减小,试样更加密实,固化土强度从而 增大。图5也反映了碳化作用对试样 Pb0.5C7.5和 Pb2C7.5强度的影响,这与图3展示的规律一致。

2.4 固化土强度与孔隙率的关系

根据 Consoli 等^[14]的研究,固化土强度与试样孔 隙率密切相关。根据测得的固化土试样密度和含 水率,采用 Consoli 等^[14]提供的方法计算固化土的孔 隙率。固化土试样 Pb0.5C7.5和 Pb2C7.5的强度 与孔隙率的关系如图 6 所示。由图 6 可知,随着试 样孔隙率的增加,固化土强度减小。这与 Consoli 等^[14]的试验结果一致。试样 Pb0.5C7.5和 Pb2C7.5 的无侧限抗压强度与孔隙率具有很好的幂函数关 系,即

$$q_{\rm u} = a n^{-\rm b} \tag{4}$$

式中:q_a为无侧限抗压强度,kPa;n为固化土孔隙 率;a和b为拟合参数,其大小反映了土颗粒间的胶 结情况。在试验参数条件下,a和b的大小与碳化作 用、铅含量有关,具体数值见表3。



图 5 压实度对强度的影响

Fig. 5 Effect of compactness on strength



 表3 拟合参数 a 和 b

 Table 3 Fitting parameters a and b

 固化土试样
 拟合参数 a

回起土网行	121 2 22 4	101 200
Pb0. 5C7. 5-CO ₂	37.7	3.81
Pb0. 5C7. 5-N	77.6	3.41
Pb2C7. 5-CO ₂	19.5	3.82
Pb2C7.5-N	15.9	4.41

本文得到的固化铅污染土强度-孔隙率关系与 Consoli等^[14]得到的固化土强度-孔隙率关系的对比 如图7所示。本文的固化土试样包括Pb0.5C7.5-CO₂、Pb0.5C7.5-N、Pb2C7.5-CO₂和Pb2C7.5-N, Consoli等^[14]的固化土试样包括C3、C7和C9,分别 表示3%、7%和9%的水泥掺入量。由图7可知,固 化土强度与孔隙率具有很好的幂函数关系,本文得 到的结果与Consoli等^[14]展示的结果一致,这也揭示 了填充作用对固化土强度的影响。



图7 固化土强度随孔隙率的变化规律



2.5 微观矿物形态

SEM照片中,水泥反应产物呈现典型的微观形态特征。根据Bensted等^[15]的研究,水化产物CSH 呈现网状或絮凝状,钙矾石晶体AFt呈现棒状或针 状。碳化产物碳酸钙晶体CaCO₃呈菱形体或斜方 柱体^[16]。图 8 为固化土试样Pb0.5C15-CO₂和 Pb0.5C15-N的SEM照片。碳化试样Pb0.5C15-CO₂中观察到较多的CaCO₃菱形体,其结晶状态良 好;未碳化试样Pb0.5C15-N中观察到棒状的AFt 和絮凝状的CSH。Pb的存在影响水泥水化产物的 微观形态,导致CSH等发育不良^[17]。

2.6 微观孔隙结构

2.6.1 累积孔隙体积

MIP试验测得的固化土试样 Pb0.5C15-CO₂和 Pb0.5C15-N的累积进汞曲线如图 9 所示。由图 9 可知,试样 Pb0.5C15-CO₂的最终累积进汞量比试 样 Pb0.5C15-N小,说明碳化作用下固化土总的孔 隙体积减小。这是由于碳化产物的摩尔体积比反 应物(水泥水化产物)的摩尔体积大^[3]。



(a) 试样 Pb0.5C15-CO₂



(b) 试样 Pb0.5C15-N

图8 碳化作用对微观矿物形态的影响

Fig. 8 Effect of carbonation on micro mineral morphology



Fig. 9 Effect of carbonation on cumulative pore volume

2.6.2 孔隙体积分布

Horpibulsuk 等^[18]将水泥土的孔隙分为5类:小 于 0.01 μ m、0.01~0.1 μ m、0.1~1 μ m、1~10 μ m 和 大于 10 μ m,其中小于 0.01 μ m 的孔隙为凝胶孔, 0.01~10 μ m 的孔隙为毛细孔,大于 10 μ m 的孔隙为 大孔隙。根据累积进汞曲线计算上述5类孔隙的体 积百分比,试样 Pb0.5C15-CO₂和 Pb0.5C15-N 的孔 隙体积百分比计算结果如图 10 所示。

由图 10可知,碳化作用下,固化土中小于 0.01 μm 的凝胶孔和 0.01~0.1 μm 的毛细孔对应的体积 百分比减小,0.1~10 μm 的毛细孔和大于 10 μm 的 大孔隙对应的体积百分比增大。碳化作用下固化 土孔隙结构粗化,这与碳化过程中CSH的脱钙和含 硅凝胶的形成有关^[3]。



图 10 碳化作用对孔隙体积百分比的影响

Fig. 10 Effect of carbonation on pore volume percentage

3 结论

通过无侧限抗压强度试验,分析碳化作用和压 实度对固化土强度的影响规律,探讨固化土强度与 孔隙率的关系,并通过 SEM 和 MIP 试验分析碳化 作用对微观矿物形态和微观孔隙结构的影响,得到 主要结论如下:

1)碳化作用下固化铅污染土的无侧限抗压强 度降低,水泥掺入量7.5%的固化土强度降低了 11%~16%,水泥掺入量15%的固化土强度降低了 44%~45%。碳化作用下固化土整体强度降低是碳 化反应产物填充效应增强和土颗粒间胶结作用减 弱共同作用的结果。

2)固化土强度随干密度的增加而增大,固化铅 污染土的无侧限抗压强度与孔隙率具有很好的幂 函数关系,揭示了填充作用对固化土强度的影响。

3)SEM结果显示,未碳化的固化铅污染土中观 察到水化产物CSH和AFt,碳化作用下较多结晶状 态良好的碳化反应产物CaCO3被观察到。

4) MIP结果表明,碳化作用下,固化铅污染土 总的孔隙体积减小,且孔径重新分布,小于0.01 μm 的凝胶孔和0.01~0.1 μm的小毛细孔所占比例减 少,0.1~10 μm的大毛细孔和大于10 μm的大孔隙 所占比例增加。

参考文献

- [1] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展
 [J]. 土木工程学报, 2016, 49(3): 6-30.
 LIUSY, ZHANLT, HULM, et al. Environmental geotechnics: State-of-the-art of theory, testing and application to practice [J]. China Civil Engineering Journal, 2016, 49(3): 6-30. (in Chinese)
- [2]曹智国,章定文,彭之晟,等.水泥固化铅污染土碳化 深度变化规律及预测方法[J].东南大学学报(自然科学 版),2021,51(4):631-639.

CAO Z G, ZHANG D W, PENG Z S, et al. Change

regularities and prediction method for carbonation depth of cement-stabilized soils contaminated with lead [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2021, 51(4): 631-639. (in Chinese)

- [3] BRANCH JL, EPPS R, KOSSON D S. The impact of carbonation on bulk and ITZ porosity in microconcrete materials with fly ash replacement [J]. Cement and Concrete Research, 2018, 103: 170-178.
- [4] PANDEY B, KINRADE S D, CATALAN L J 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.
- [5] LANGE L C, HILLS C D, POOLE A B. Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, 52(2/3): 193-212.
- [6] LANGE L C, HILLS C D, POOLE A B. The effect of accelerated carbonation on the properties of cementsolidified waste forms [J]. Waste Management, 1996, 16 (8): 757-763.
- [7] NEVES A Jr, TOLEDO FILHO R D, DE MORAES REGO FAIRBAIRN E, et al. The effects of the early carbonation curing on the mechanical and porosity properties of high initial strength Portland cement pastes [J]. Construction and Building Materials, 2015, 77: 448-454.
- [8] BERNAL S A, PROVIS J L, MEJÍA DE GUTIÉRREZ R, et al. Accelerated carbonation testing of alkali-activated slag/metakaolin blended concretes: Effect of exposure conditions [J]. Materials and Structures, 2015, 48(3): 653-669.
- [9] BOARDMAN D J. Lime stabilization: Clay-metal-lime interactions [D]. Loughborough, UK: Loughborough University, 1999.
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard test method for unconfined compressive strength of cohesive soil: ASTM D2166-06 [S]. Philadephta: ASTM Press, 2006.
- [11] XIA W Y, DU Y J, LI F S, et al. In-situ solidification/ stabilization of heavy metals contaminated site soil using a dry jet mixing method and new hydroxyapatite based binder [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 353-361.
- [12] 宁建国,黄新.固化土结构形成及强度增长机理试验
 [J].北京航空航天大学学报,2006,32(1):97-102.
 NING J G, HUANG X. Experiment on structural formation and mechanism of strength increasing of stabilized soil [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006, 32(1):97-102. (in Chinese)

- [13] ANTEMIR A, HILLS C D, CAREY P J, et al. Longterm performance of aged waste forms treated by stabilization/solidification [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1/2/3): 65-73.
- [14] CONSOLI N C, CRUZ R C, FLOSS M F, et al. Parameters controlling tensile and compressive strength of artificially cemented sand [J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2010, 136(5): 759-763.
- [15] BENSTED J, BARNES P. Structure and performance of cements [M]. London: Taylor & Francis, 2002.
- [16] MO L W, PANESAR D K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(6): 769-777.
- [17] 刘兆鹏, 杜延军, 刘松玉, 等. 淋滤条件下水泥固化铅 污染高岭土的强度及微观特性的研究[J]. 岩土工程学 报, 2014, 36(3): 547-554.
 LIU Z P, DU Y J, LIU S Y, et al. Strength and microstructural characteristics of cement solidified leadcontaminated kaolin exposed to leaching circumstances
 [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, 36(3): 547-554. (in Chinese)
- [18] HORPIBULSUK S, RACHAN R, CHINKULKIJNI-WAT A, et al. Analysis of strength development in cement-stabilized silty clay from microstructural considerations [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24 (10): 2011-2021.

(编辑 王秀玲)