液相环境对水泥固化土抗压强度增长的影响

宁建国 黄 新 许 晟

(北京航空航天大学 土木工程系, 北京 100083)

摘 要: 对于同种土样形成的固化土,水泥掺量增加到一定程度后单位水泥量产生的固化土抗压强度增量会显著提高;物理性质相近的土样掺加等量的水泥后固化土抗压强度有显著的差异. 为解释上述试验现象,测定了相应固化土孔隙液中主要离子的浓度,并进行热力学计算. 结果表明:水泥掺量较少时,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 不饱和,单位水泥量水化生成的胶凝性物质量较少,故产生的固化土抗压强度增量也较小;当土样中水泥掺量达到一定程度后,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 饱和,固化土中胶凝性物质能充分生成,单位水泥量产生的固化土抗压强度增量较大. 物理性质相近的土样掺加相同的水泥量,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 离子浓度不同,故而固化土抗压强度也不同.

关 键 词: 水泥固化土; 抗压强度; 孔隙液; 离子浓度; 饱和度

中图分类号: TU 528.042

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2006)08-0983-05

Effect of aqueous phase condition on the strength increasing of cement stabilized soil

Ning Jianguo Huang Xin Xu Sheng

(Dept. of Civil Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The strength increment of stabilized soil generated by unit cement content would remarkably increase after cement content reached to a certain amount, and at same cement content there existed obviously strength difference between the stabilized soil samples formated from different soil samples with same physical characteristics. In order to find the reason of these experimental results, concentrations of main ions in the pore solutions squeezed from the stabilized soil samples were measured, and the concentrations of $Ca(OH)_2$ in the pore solutions with many ions were calculated by the thermodynamic method. The result shows that when cement content is not enough to ensure the $Ca(OH)_2$ reach to saturation, the gel generated by unit cement hydration is less, therefore the strength of the stabilized soil is lower; When cement content reaches to a certain amount, the concentration of $Ca(OH)_2$ in the pore solutions reaches to saturation, the gel can be sufficiently generated, therefore the strength increment of stabilized soil generated by unit cement content remarkably increases. At same cement content the concentrations of $Ca(OH)_2$ in the pore solutions are various, so there are strength difference between the stabilized soil samples with same physical characteristics.

Key words: cement stabilized soil; compressive strength; pore solution; ion concentration; saturation

深层搅拌法、高压旋喷法、水泥拌合土等软土地基加固方法,一般是以水泥作为固化剂,利用水泥与软粘土之间发生的一系列物理、物理化学、化学反应,使软粘土硬结为具有一定强度和水稳定性的水泥固化土[1]. 在水泥固化土中,水泥与土样搅拌后,水泥水化生成的 Ca^{2+} 会与粘土颗粒表面所带的单价阳离子 Na^+ 和 K^+ 进行等当量交换,促使粘土颗粒凝聚成较大的土团粒;水泥水化反

收稿日期: 2005-10-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50278007)

作者简介: 宁建国(1975-),男,黑龙江鹤岗人,博士生, ningjianguo@sohu.com.

应产生胶凝性水化物水化硅酸钙(CSH)和水化铝酸钙(CAH)胶结土颗粒,使其连接成一体;除此,水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 会与粘土颗粒中活性矿物成分硅、铝发生硬凝反应,生成的胶凝性物质进一步胶结土颗粒,其中水泥水化生成的胶凝性水化物的胶结作用对固化土抗压强度的贡献最大[2-3].

以往的研究者对水泥固化土中水泥的水化硬化一般只是借用混凝土的理论[4],即认为水泥与土搅拌后,土质对水泥水化物的生成不产生影响,水泥自身水化生成胶凝性物质 CSH, CAH 和 $Ca(OH)_2$,粘土吸收 $Ca(OH)_2$ 直到粘土吸附饱和,以后 $Ca(OH)_2$ 与粘土发生硬凝反应. 然而该理论难以解释为什么物理性质相近的土样采用相同的水泥量和处理工艺,所得到的水泥固化土抗压强度相差甚远[5].

本文通过研究同种土样和物理性质相近的土样形成的固化土抗压强度与水泥掺量的关系,测定相应固化土孔隙液中主要离子的浓度,并进行热力学计算,考查固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度,以探究土样性质对固化土抗压强度增长的影响.

1 固化土强度与水泥掺量关系试验

1.1 试验材料及方法

试验材料包括:北京强力水泥厂出产的奥达牌32.5矿渣硅酸盐水泥、自来水和北京化工二厂生产的商用高岭土(GT),以及取自北京(BT)、天津(TT1,TT2)、武汉(WT)和南京(NT)的5种天然土样,天然土样系现场采集后封存于塑料桶内备用. 土样的物理力学性质见表1,其中 BT 与 TT2,WT 与 TT1,NT 与 GT 物理性质较为接近.

试样的置备和养护方法参考文献[6].

表1 土样物理力学性质

土样名称	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	$w/\%$	e	$W_L/\%$	$W_P/\%$	I_P
BT	1.25	30.00	0.81	27.38	16.10	11.28
TT2	1.27	28.60	0.78	27.07	15.58	11.49
WT	1.23	40.11	1.05	41.30	25.10	16.20
TT1	1.21	38.90	1.08	43.20	25.90	17.30
NT	1.16	60.20	1.15	65.69	30.78	34.90
GT	1.19	61.00	1.12	60.68	27.63	33.05

1.2 试验结果

在土样 WT,NT,TT1,TT2,BT 及 GT 中分别掺加 8%,10%,12%,15%,18%,20%,22%,25%,28%的水泥(占湿土样质量百分比,称为固化土中水泥掺量,下文用 a_w 表示),水灰比为0.5.

令土样 BT,TT2,WT,TT1,NT 及 GT 掺入水泥后形成的固化土分别称为固化土 BS,TS2,WS,TS1,NS 及 GS,各固化土 30 d 龄期无侧限抗压强度 q_u 与水泥掺量 a_w 关系如图1~图3所示. 可见随水泥掺量增加,固化土抗压强度增加,但当水泥掺量增加到一定程度时固化土抗压强度增长速度显著提高,如图中箭头所示. 设此时水泥掺量为 a'_w. 当 $a_w<a'_w$ 时,随水泥掺量增加单位水泥增量产生的固化土抗压强度增量较小;当 $a_w>a'_w$ 时,随水泥掺量增加单位水泥增量产生的固化土抗压强度增量较大.

由图1~图3还可以看出对于物理性质相近的土样加入等比例的水泥后,固化土抗压强度相差较大. 如土样 BT 与 TT2 在水泥掺量均为15%时,与固化土 TS2-15(15表示固化土中水泥掺量)相比,固化土 BS-15 抗压强度增加了102.27%.

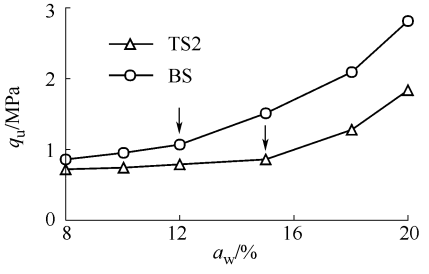

图1 水泥掺量与固化土抗压强度关系

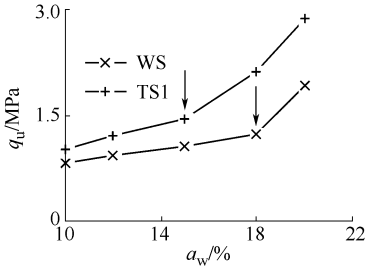

图2 水泥掺量与固化土抗压强度关系

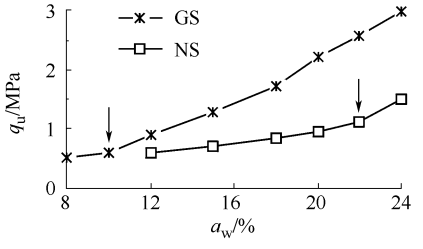

图3 水泥掺量与固化土抗压强度关系

2 固化土孔隙液离子浓度研究

2.1 离子浓度试验

以图1~图3中水泥掺量 a'_w 所对应的固化土 BS-12,TS2-15,WS-15,TS1-18,NS-22,GS-10 为中心,在其左右各选择一个固化土,如表2所示. 于30 d 龄期将上述固化土放入压滤机中提取孔隙液,测定固化土孔隙液中主要离子 K^+,Na^+,Ca^{2+},

Al^{3+},SO_4^{2-},Si^{4+},OH^-浓度. 固化土孔隙液的提取和化学成分的分析方法参见文献[7]. 试验结果如表 2 所示. 可见,对于同种固化土,随水泥掺量增加固化土孔隙液中 OH^- 浓度,碱性金属离子 Na^+,K^+浓度都有不同程度的增加,而固化土孔隙液中 Ca^{2+} 浓度却呈降低趋势,其它主要离子如 Al^{3+},SO_4^{2-}和 Si^{4+}浓度呈不规则变化.

对于物理性质相近的土样在相同水泥掺量作用下抗压强度相差较大的固化土,如 BS-15 与 TS 2-15,WS-18与TS1-18,与抗压强度较低的TS2-15 和 TS1-18 相比,固化土 BS-15 和 WS-18 孔隙液中 OH^- 浓度、碱性金属离子 Na^+ 和 K^+ 浓度较高,而 Ca^{2+}浓度较低,Al^{3+},SO_4^{2-} 和 Si^{4+} 浓度呈不规则变化. 通过对上述固化土孔隙液的分析,可以看出固化土抗压强度的变化与固化土孔隙液中 K^+,Na^+,Ca^{2+},OH^-浓度有很强的相关性.

文献[8]提出固化土孔隙液中 Ca^{2+}和 OH^-的浓度影响固化土中水化物生成量,最终影响固化土抗压强度的增长,而孔隙液中 Ca^{2+}和 OH^-的浓度又受孔隙液中其它离子浓度的影响,因此,本文将分析在多种离子影响下固化土孔隙液中 Ca^{2+}和 OH^-浓度对固化土抗压强度的影响.

表 2　固化土孔隙液主要离子浓度

固化土	a_w/%	mmol/L						
		K^+	Na^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	OH^-	SO_4^{2-}	Si^{4+}
BS-10	10	8.785	25.800	2.919	0.247	41.782	0.498	0.708
BS-12	12	12.985	33.896	2.089	0.300	73.930	1.003	1.022
BS-15	15	19.718	68.652	1.672	0.378	155.890	1.441	0.470
TS2-12	12	2.033	14.057	5.701	0.571	19.461	4.056	1.908
TS2-15	15	3.021	22.704	4.728	0.549	35.894	4.297	1.267
TS2-18	18	9.964	46.017	3.546	0.489	90.894	5.066	0.787
WS-12	12	29.297	57.991	2.660	2.500	37.024	0.656	0.473
WS-15	15	44.967	65.809	2.363	3.755	59.106	0.918	0.180
WS-18	18	69.346	91.596	1.961	8.125	127.340	1.070	1.096
TS1-15	15	7.095	31.465	2.924	2.632	46.888	7.589	1.296
TS1-18	18	8.672	56.704	2.727	3.669	62.011	7.292	2.307
TS1-20	20	19.485	90.661	1.904	7.821	152.000	6.042	1.808
NS-20	20	2.374	20.965	4.719	0.266	25.259	1.094	0.470
NS-22	22	4.910	24.196	3.839	0.374	43.806	1.208	0.337
NS-25	25	9.495	36.600	2.997	0.579	92.612	1.390	0.655
GS-8	8	0.913	5.607	2.989	0.923	46.447	0.141	0.363
GS-10	10	2.297	9.561	2.348	2.168	73.688	0.405	0.664
GS-15	15	4.567	20.426	1.679	3.658	156.930	0.588	0.440

2.2　$Ca(OH)_2$ 浓度热力学计算

假设固化土各部分处于区域化学平衡,水泥矿物成分的溶解与沉淀的速度大于离子转换速度,即水泥矿物成分的溶解度控制固化土孔隙溶液的离子成分的浓度.

对于存在多种离子的固化土孔隙液,在各离子作用下孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度可按式(1) ~ 式(5)进行计算.

首先根据式(1)计算不同固化土孔隙液离子强度 I.

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} z_i^2 m_i \tag{1}$$

其中,z_i 为离子 i 的单位电荷数;m_i 为离子 i 的质量摩尔浓度(由试验测定值转换得出).

令固化土孔隙液中每种离子元素的活度为 α_i,则

$$\alpha_i = m_i\gamma_i \tag{2}$$

其中 γ_i 为活度系数.

固化土孔隙液中各离子活度系数的计算:当固化土孔隙液中 $0.1<I<0.5$ 时,若该离子的大小参数已知,使用 WATEQ Debye-Huckel 延伸方程[9]:

$$\lg\gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + b_iI \tag{3}$$

其中,A 和 B 为 Debye-Huckel 溶剂参数,仅和温度相关,25℃ 时 $A=0.509$[10-11],$B=0.328$[11-12];a_i 为 Debye-Huckel 离子大小参数;b_i 为 WATEQ Debye-Huckel 参数;a_i,b_i 取值如表 3 所示. 若该离子的大小参数未知,则使用 Davies 方程[10]:

$$\lg\gamma_i = -Az_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right) \tag{4}$$

当固化土孔隙液 $I<0.1$ 时,可认为该溶液为稀溶液,溶液中各离子的活度近似等于其浓度.

将式(2) ~ 式(4)和表 3 中各参数的取值输

入地理化学模拟程序 PHREEQC[12] 进行迭代计算,以求出固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 的活度.

根据各固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 的活度和 $Ca(OH)_2$ 离子反应方程:$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$,计算各固化土中水泥水化物 $Ca(OH)_2$ 离子反应积[11]:$L = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2$.

由式(5)可计算固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度的饱和指数 S,其中 K_{sp} 表示 $Ca(OH)_2$ 的热力学浓度积常数,与溶液特性无关,25℃时,$K_{sp} = 6.3096 \times 10^{-6}$[11].

$$S = \lg \frac{L}{K_{sp}} \tag{5}$$

$S=0$ 表示固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 饱和;$S>0$ 表示固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 过饱和;$S<0$ 表示固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 不饱和.

表3 用于离子活度系数计算的热动力学参数[10-12]

离子类型	a_i	b_i
Ca^{2+}	6	0.165
K^+	30.075	0.075
Na^+	4	0.075
OH^-	3	
SO_4^{2-}	5	-0.04
Al^{3+}	Davies 方程	
Si^{4+}	Davies 方程	

随水泥掺量增加,BS,TS2,WS,TS1,NS,GS 固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度的饱和指数如图4所示.可见,对于同种土样,随水泥掺量的增加,在水泥掺量为 a'_w 时,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度由不饱和变为饱和;对于物理性质相近的土样,掺加相同的水泥量,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度也不同,如在水泥掺量15%的作用下,固化土BS-15孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度处于饱和状态而TS2-15孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 浓度处于不饱和状态,如图5所示.

3 讨 论

对照图1~图3与图4可知,对于同种土样,随水泥掺量增加,单位水泥量产生的固化土抗压强度增量增大点与固化土孔隙液 $Ca(OH)_2$ 浓度饱和点相一致.由图5也可以看出,物理性质相近的土样在相同水泥掺量作用下,孔隙液 $Ca(OH)_2$ 浓度饱和的固化土抗压强度较大.

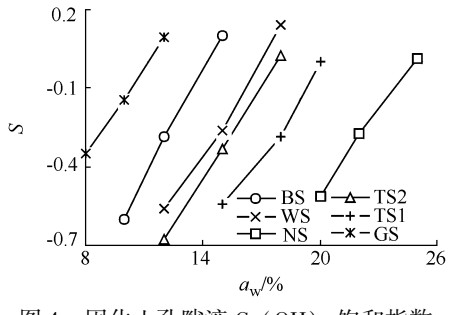

图4 固化土孔隙液 $Ca(OH)_2$ 饱和指数与水泥掺量关系

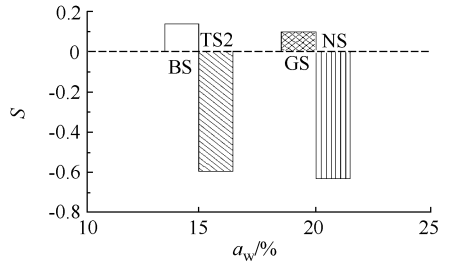

图5 不同固化土在相同水泥掺量时 $Ca(OH)_2$ 饱和指数

由试验结果及上述分析可以作出如下解释:水泥固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 浓度影响固化土抗压强度增长.

在水泥固化土中,水泥与土样搅拌后,水泥立即水化生成胶凝性水化物CSH和 $Ca(OH)_2$,其中 $Ca(OH)_2$ 也可以 Ca^{2+},OH^- 形式存在于固化土孔隙液中,约占水泥水化生成物的20%~30%[13],胶凝性水化物CSH按下列热力学平衡式生成:

$$Ca^{2+}(aq.) + xHSiO^-(aq.) + OH^-(aq.) \rightleftharpoons xCaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$$

然而在粘土中,由于土质粒径、土样pH值、矿物成分和易溶盐含量等因素的影响,土样将要吸收和消耗相当量的 Ca^{2+} 和 OH^-,文献[14]表明仅粘土颗粒物理吸附便可吸收约为土重3%的CaO.并且在固化土形成过程中,土样对 Ca^{2+},OH^- 的吸收和消耗与水泥水化生成 $Ca(OH)_2$ 的过程是同时进行的.当土样中水泥掺量较小时,水泥水化生成的 Ca^{2+} 和 OH^- 难以满足土样的吸收和消耗,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 处于不饱和状态.此时为满足土样对 Ca^{2+} 和 OH^- 的吸附和消耗,土样必将大量吸收CSH凝胶生成所必需的 Ca^{2+} 和 OH^-,致使水泥产生的CSH凝胶量减少,而CSH等水化物的胶结作用是构成固化土抗压强度的主要因素,因此,当土样中水泥掺量较小时,单位水泥量产生的固化土抗压强度增量较小.当土样中水泥掺量达到一定程度时,水泥水化生成的 Ca^{2+} 和 OH^- 足以满足土样的吸收和消耗,固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 处于饱和状态,此时单位水泥量产生的水泥水化物生成的胶凝性水化物CSH能充分生成,随之单位水泥量产生的固化土抗压强度增量增大.

对于物理力学性质相同的土样,土样中粘土颗粒含量、矿物成分、易溶盐含量和pH值不同,

土样对水泥水化生成的 Ca^{2+} 和 OH^- 的吸收和消耗量也不同. 因此,在相同的水泥掺量作用下,固化土中 $Ca(OH)_2$ 浓度不同,固化土中胶凝性物质生成量也不同,致使固化土抗压强度相差较大. 如 BT 和 TT2 在水泥掺量 15% 的作用下,固化土 BS-15 中 $Ca(OH)_2$ 饱和而固化土 TS-15 中 $Ca(OH)_2$ 处于不饱和状态,因此固化土 BS-15 抗压强度大于固化土 TS-15.

至于土样中矿物成分、易溶盐含量和 pH 值如何影响固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 浓度,有待进一步研究.

4　结　论

1) 在固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 浓度影响固化土中胶凝性水化物生成量,进而影响固化土抗压强度;

2) 当土样中水泥掺量较小时,水泥水化生成的 Ca^{2+} 与 OH^- 不足使固化土孔隙液中 $Ca(OH)_2$ 饱和,固化土中单位水泥量水化产成的胶凝性水化物量较少,因此单位水泥量产生的固化土抗压强度增量也较小;反之,当土样中水泥掺量达到一定程度时,水泥水化生成的 Ca^{2+} 与 OH^- 使固化土中 $Ca(OH)_2$ 饱和,固化土中胶凝性物质能充分生成,单位水泥量产生的固化土抗压强度增量较大;

3) 不同土样,粘土颗粒含量、矿物成分、易溶盐含量和 pH 值不同,在相同的水泥掺量作用下,固化土孔隙液中 Ca^{2+} 和 OH^- 浓度不同,固化土中胶凝性物质生成量也不同,致使固化土抗压强度相差较大.

参考文献 (References)

[1] 《地基处理手册》(第二版)编写委员会. 地基处理手册[M]. 第二版. 北京:中国建筑工业出版社,2000:110-112
The Compiling Committee of the Handbook of Foundation Treatment. The handbook of foundation treatment[M]. Second Edition. Beijing: Chinese Construction Industry Publishing House, 2000:110-112(in Chinese)

[2] Saitoh S, Suzuki Y, Shirai K. Hardening of soil improved by deep mixing method[J]. Takenaka Tech Res Rep,1986(36): 141-147

[3] Bell F G. Cement stabilization and clay soils, with examples [J]. Environmental & Engineering Geoscience,1995,1(2):139-151

[4] Mohamed A M O. Role of clay minerals in marly soils on its stability[J]. Engineering Geology,2000,57(3):193-203

[5] Huang X. On suitability of stabilizer based on chemical analysis of the liquid from stabilized soil[J]. Proceedings of the International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering-International Society for Soil Mechanics Foundation Engineering,1997,3(14):1613-1616

[6] 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 Jianguo, Huang Xin. 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)

[7] 薛君玕,许温葭,叶铭勋. 硬化水泥浆体孔隙中孔隙液的分离和研究[J]. 硅酸盐学报,1983,11(3):276-289
Xue Jungan, Xu Wenxia, Ye Mingxun. A study of the liquid phase separated from the pores of hardened cement paste[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,1983,11(3):276-289 (in Chinese)

[8] 黄新, 周国钧. 水泥加固土硬化机理初探[J]. 岩土工程学报, 1994,16(1): 62-68
Huang Xin, Zhou Guojun. Hardening mechanism of cement-stabilized soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1994,16(1):62-68(in Chinese)

[9] Thomas J J, Rothstein D, Jennings H M, et al. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in portland cement pastes[J]. Cement and Concrete Research,2003,33(12):2037-2047

[10] Rothstein D, Thomas J J, Christensen B J, et al. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in portland cement pore solutions as a function of hydration time[J]. Cement and Concrete Research,2002,32(10):1663-1671

[11] 李保山. 基础化学[M]. 北京:科学出版社, 2003:98-99
Li Baoshan. Basal chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2003:98-99(in Chinese)

[12] Borjesson S, Emren A. Passiphic: a program for solubility calculations involving complex solids[J]. Computers & Geosciences,1998,24(9):839-846

[13] Croft J B. The influence of soil mineralogical composition on cement stabilization[J]. Geotechnique,1967,17(2):117-135

[14] Mitsunori Kawamura, Shigemasa Hasaba, Seiji Sugiura. A function of free lime and characteristics clay-cement mixtures [J]. Proc of JSCE,1971(191):117-131

(责任编辑:文丽芳)