

# CO<sub>2</sub>碳化水泥固化土力学性能与微观机理研究

Investigation on Mechanical Behaviour and Micromechanisms of CO<sub>2</sub> Carbonated Cement-solidified Soils

田 洋

(中国铁建港航局集团有限公司总承包分公司, 广东 珠海 519000)

**摘要:** CO<sub>2</sub>碳化-水泥水化协同固化土是兼具固化增强和 CO<sub>2</sub>永久封存双重效能的新颖技术。然而, 碳化水泥固化土宏微观特征与耐侵蚀性的研究, 目前明显偏少。通过抗压强度、扫描电镜、X射线衍射和硫酸盐侵蚀试验, 深入评价 CO<sub>2</sub>碳化-水泥协同固化土抗压强度、微观机制与耐侵蚀性。结果表明: 水分软化作用引起湿水养护碳化试样抗压强度低于标准养护试样, 二者高低与标准养护时间、碳化时间及施作顺序紧密相关; CO<sub>2</sub>碳化反应消耗水泥固化体系内部水化产物, 生成细长棒状霏石和立方体状方解石, 密集堆积于粒间孔隙和颗粒表面进而提高试样密实度与抗压强度; 硫酸钠溶液浸泡试样整体完整性良好, 仅局部有少量土粒脱落, 水泥固化土抵抗硫酸盐侵蚀能力依次为 B-7d>7d-C-1d>C-3d; 三种试样抗压强度随浸泡时间变化规律基本一致, 即抗压强度先快速下降, 之后逐渐回升并有持续增长趋势。

**关键词:** CO<sub>2</sub>碳化; 水泥水化; 强度; 微观结构; 耐侵蚀性

**中图分类号:** TU447 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2023) 06-0110-06

**DOI:** 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2023.06.018

TIAN Yang

(General Contracting Company, CRCC Harbour & Channel Engineering Bureau Group, Zhuhai 519000, China)

**Abstract:** The combined soil solidification based on CO<sub>2</sub> carbonation-cement hydration is a novel technology to realize the strength enhancement and permanent storage of CO<sub>2</sub>. However, there is quite little research on the macro- and micro- characteristics and erosion resistance of carbonated solidified soil. Through compressive strength, scanning electron microscope, X-ray diffraction and sulfate erosion tests, the strength, mechanism and erosion resistance of CO<sub>2</sub> carbonated solidified soil were deeply evaluated. The results show that the compressive strength of carbonated samples cured in water is lower than that of standard samples due to the water softening effect, and their magnitude is closely related to curing time, carbonation time and their sequence. CO<sub>2</sub> carbonation consumes cement hydration products to produce slender rod aragonite and cubic calcite, which are densely stacked in intergranular pores and particle surfaces, improving the compressive strength and compactness of sample. After being soaked in sulfate solution, the overall integrity of samples is still excellent, and only a small amount of soil particles fall off locally. The resistance of cement solidified soil to sulphate attack follows the order: B-7>7d-c-1d>c-3d. The change of compressive strength of samples with soaking time is nearly the same, i. e. the strength decreases rapidly at first, and then rises gradually, followed by a continuous growth trend.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> carbonation; cement hydration; strength; microstructure; resistance to erosion

作者简介: 田洋 (1973—), 男, 学士, 工程师/经济师。主要研究方向: 工程技术研发与项目施工管理。  
收稿日期: 2023-05-14

## 0 引言

随着我国经济社会持续发展和基础设施建设不断推进, 日益扩建的房屋建筑、近海基础设施、

湖泊河流清淤治理等一系列工程中不可避免地产生大量软弱土。因此,如何快速有效实现地基土承载能力提升与改良,是交通、水利和土建等多领域亟待破解的共性难题。水泥基固化稳定化技术被普遍认为是化学作用加固软弱地基的有效手段。然而,水泥生产过程中存在资源和能源消耗高、CO<sub>2</sub>排放量大和大气污染严重等诸多问题,其生产过程产生的温室气体约占全球人类活动温室气体排放量的 5%<sup>[1]</sup>,在我国更是高达 14%~15%<sup>[2]</sup>。基于可持续发展理念,若能将人类排放的 CO<sub>2</sub>与水泥相结合引入土体加固领域,共同作用实现土体改性与 CO<sub>2</sub>永久封存以达到地基土固化增强与节能减排之目的,具有重要的经济和社会效益。

目前,前人已对 CO<sub>2</sub>碳化效果及其诱发宏观微特性改变开展了许多研究,取得了一系列创新性成果。Seifritz<sup>[3]</sup>于 1990 年率先提出 CO<sub>2</sub>矿化概念,并从工艺途径角度将矿化分为直接碳酸化和间接碳酸化。梁晓杰等<sup>[4]</sup>发现碳酸化水泥复合胶凝材料 3 d 和 28 d 试样的强度等级由 42.5 提升至 52.5,并且抗压强度高于纯水泥材料。郑旭<sup>[5]</sup>通过对 CO<sub>2</sub>碳化活性 MgO 固化土进行干湿、冻融和硫酸盐侵蚀试验,发现外界环境促使试样内部孔隙结构重新调整进而影响力学特性,发现 CO<sub>2</sub>碳化固化土具备良好的抵抗干湿、冻融和硫酸盐侵蚀破坏能力。Liska 等<sup>[6]</sup>认为强制碳化比自然碳化性能更优异,更能有效提高活性 MgO 水泥砌块力学性能。何平等<sup>[7]</sup>证实二次水养能有效提高 CO<sub>2</sub>碳化养护混凝土的抗压强度,揭示了试样内部胶结产物形成过程及类型。李晨<sup>[8]</sup>通过 CO<sub>2</sub>碳化活性 MgO 固化粉土,发现碳化反应主导产物为碳酸镁石、球碳镁石和水碳镁石。王东星等<sup>[9]</sup>将 CO<sub>2</sub>碳化-活性 MgO 水化相结合,通过抗压强度、CO<sub>2</sub>收量等指标识别 CO<sub>2</sub>碳化固化淤泥的力学性状、孔隙结构和微观机制。综上所述,上述学者已在 CO<sub>2</sub>碳化水泥、混凝土和固化土等建筑材料的力学行为和微观结构等方面开展了深入研究,取得了一系列丰硕的成果。然而,CO<sub>2</sub>碳化水泥固化土微观机制和耐硫酸盐侵蚀等方面的研究仍然相对偏少,亟需进一步深化。

针对上述问题,通过无侧限抗压强度、扫描电镜和 X 射线衍射等试验,分析养护工艺对 CO<sub>2</sub>碳化-水泥水化协同固化土抗压强度的影响,揭示碳化-水化协同固化土的微观作用机制,明确硫酸盐侵蚀条件下碳化固化土的力学性状。研究成果可为 CO<sub>2</sub>碳化-水泥水化联合固化土技术的深度发展提供理论参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用土取自珠海市洪湾港北片区市政基础设施工程(一期),初始含水率、液限、塑限、比重、pH、最大干密度、最优含水率等基本物理指标值,如表 1 所示。对土样进行激光粒度分析,发现黏粒组、粉粒组、砂粒组分别占 5.3%、90.9%、3.8%。试验所用固化材料为 32.5 普通硅酸盐水泥,其化学成分见表 2。

表 1 试样用土基本物理指标值

初始含水率/%	比重	pH	液限/%	塑限/%	塑性指数
0.55	2.69	9.77	30.5	19.1	11.4
最优含水率/%	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	最大干密度/(g/cm <sup>3</sup> )			
18.7	1.28	1.657			

表 2 水泥化学组成

化学成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其他
含量	45.1	24.6	9.4	6.5	5.6	1.2	7.1

### 1.2 试验方法

固化土试样制备流程:将原料低速搅拌 5 min 后加入水分充分拌匀,保证混合料均匀性;将物料静置于密封袋以防止水分挥发,将单试样对应物料填入圆柱模具(Φ50 mm × H50 mm)并连续振捣;用油压千斤顶将填料压实成型后用脱模器将试样脱出;对于标准养护试样,用保鲜膜将试样密封包裹后移入恒温恒湿养护箱直至设定龄期;对于碳化试样,脱模后移至标准碳化试验箱进行 CO<sub>2</sub>碳化。通过量程 50 kN、精度 1 N 的 WDW-50 型电子万能试验机测定试样抗压强度,竖向加载速率 1 mm/min。每组试样采用 3 个平行样,取其平均值作为碳化固化试样抗压强度实测值。固定试样水泥掺量 25%、水灰比 0.55。选取以下材料

## 材料科学

代号代表不同试样，Y-C-3h 指碳化 3 h 前养护试样，C-3h-Y 指碳化 3 h 后养护试样，B-7d 指标准养护 7 d 试样，7d-C-1d 指标准养护 7 d 且碳化 1 d 试样，C-3d 指碳化 3 d 试样。

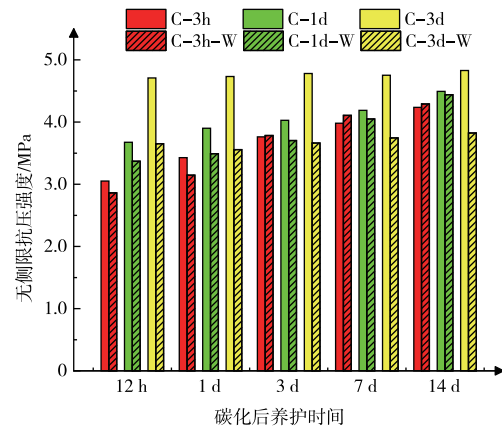
**硫酸盐侵蚀试验：**将试样完全浸泡于硫酸钠溶液并放置于 20 ℃ 恒温养护箱内，浸泡至 1、3、7、14、21 d 后取出用滤纸擦干，测试其无侧限抗压强度。选用国药集团生产的无色透明无水硫酸钠晶体，配制 50 g/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液（0.347 mol/L、 $\text{pH}=7.92$ ）作为浸泡液。

为观测碳化水泥固化土试样内部微观形貌、胶结程度和晶体结构，选取强度试验破坏后试样较大破裂块体制成约 10 mm×10 mm×2 mm 自然断面，冷冻干燥 8 h 后进行场发射扫描电镜测试（Zeiss SIGMA）以捕捉样品表面微观形貌和结构信息。在待测试块表面镀薄层金属膜（30 mA、120 s）以提高试块导电性，防止断面产生放电现象而影响测试效果。

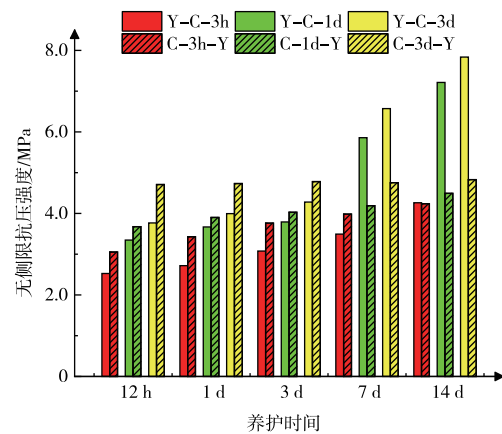
## 2 试验结果与讨论

### 2.1 养护方式影响

标准养护和湿水养护两种方式养护至设定龄期后，碳化固化土试样抗压强度的对比效果如图 1 (a) 所示。除碳化 3 h、湿水养护 7 d 和 14 d 两种情况之外，湿水养护试样抗压强度均低于覆膜标准养护试样。究其原因，湿水养护因软化效应破坏碳化固化土试样，使其强度降低。碳化 3 h 时，湿水养护试样抗压强度早期低于标准养护试样，随养护时间增加，湿水养护试样强度实现反超。此时，碳化时间较短、碳化程度较低，试样中剩余未反应水泥颗粒的水化反应因水量有限而受阻，强度增长缓慢；湿水后水化反应程度增加，水分对试样增强作用大于软化作用，强度得以反超。碳化 1 d 时，湿水养护试样强度低于标准养护试样，随养护时间增加，试样内部剩余可水化物质较少而引起两者强度差距逐渐缩小。碳化 3 d 时，湿水养护试样强度低于标准养护试样，试样中可水化物质有限而使两者强度差距随养护时间基本不变。



(a) 碳化后养护方式影响



(b) 碳化前后标准养护对比

图 1 碳化水泥固化土抗压强度

Fig. 1 Compressive strength of carbonated cement-solidified soils

碳化前和碳化后的标准养护时间对碳化固化土试样抗压强度的影响规律，如图 1 (b) 所示。除碳化 3 h、养护 14 d 之外，先碳化后养护试样抗压强度均高于先养护后碳化试样，随养护时间延长，二者差距越来越小。由于水化程度和密实度较低，先碳化后养护模式更利于  $\text{CO}_2$  在试样内部扩散，碳化反应不仅促进水化反应，还生成碳酸钙引起较高早期强度。但是，碳化过程消耗大量水分而阻碍后期水化反应持续进行，导致后期强度增长有限。先养护后碳化试样水化反应促使形成密实结构， $\text{CO}_2$  扩散速率慢、碳化程度较低，碳酸钙生成量较少、水化反应程度较低，导致强度较低。随着养护时间延长，先养护试样水化程度高于后养护试样，高水化程度弥补碳化造成的强度损失，14 d 时强度实现反超。碳化 1 d 和 3 d 时，



短期养护时试样中可碳化物质生成更多碳酸钙,先碳化后养护试样强度高于先养护后碳化试样;养护时间超过 7 d 时则后者明显高于前者。标准养护时间增加使水化程度明显提高,试样中生成大量 C-S-H 等水化产物,较高碳化程度促生更多碳酸钙,先养护后碳化试样强度实现反超。

## 2.2 扫描电镜

为探究碳化前后的标准养护作用对碳化固化试样微观结构的影响,选取养护 7 d 后碳化 1 d、碳化 1 d 后养护 7 d 两种试样进行扫描电镜测试,结果见图 2 (a) 和 (b)。先碳化后养护试样内部生成大量密集堆积、填充孔隙的细长棒状霏石和大量形状不规则、发育尚不完整的晶体。根据发现的少量发育不完全的水化硅酸钙凝胶,说明碳

化后养护模式促使未反应水泥颗粒继续缓慢水化,引起试样抗压强度随养护龄期延长而增加。这与碳化试样宏观强度有所增强但增幅不大的现象相一致。从图 2 (c) 和 (d) 中看出,先养护后碳化试样内部生成球状方解石晶体,还存在少量六边形氢氧化钙晶体。这些晶体体积较大、数量较多,分布于土粒间孔隙且相互连接,这些晶体整体性较强、能较好地胶结土颗粒。经电镜-能谱联合试验进行微区元素测定,确定这些晶体是碳化反应生成的碳酸钙晶体。对比可知,先养护后碳化试样内部孔隙较少、整体密实度较大,所生成碳酸钙晶体较多且相互连接、整体性较好,能有效填充孔隙和连接土颗粒,故养护 7 d 后碳化 1 d 试样抗压强度明显高于碳化 1 d 养护 7 d 试样。

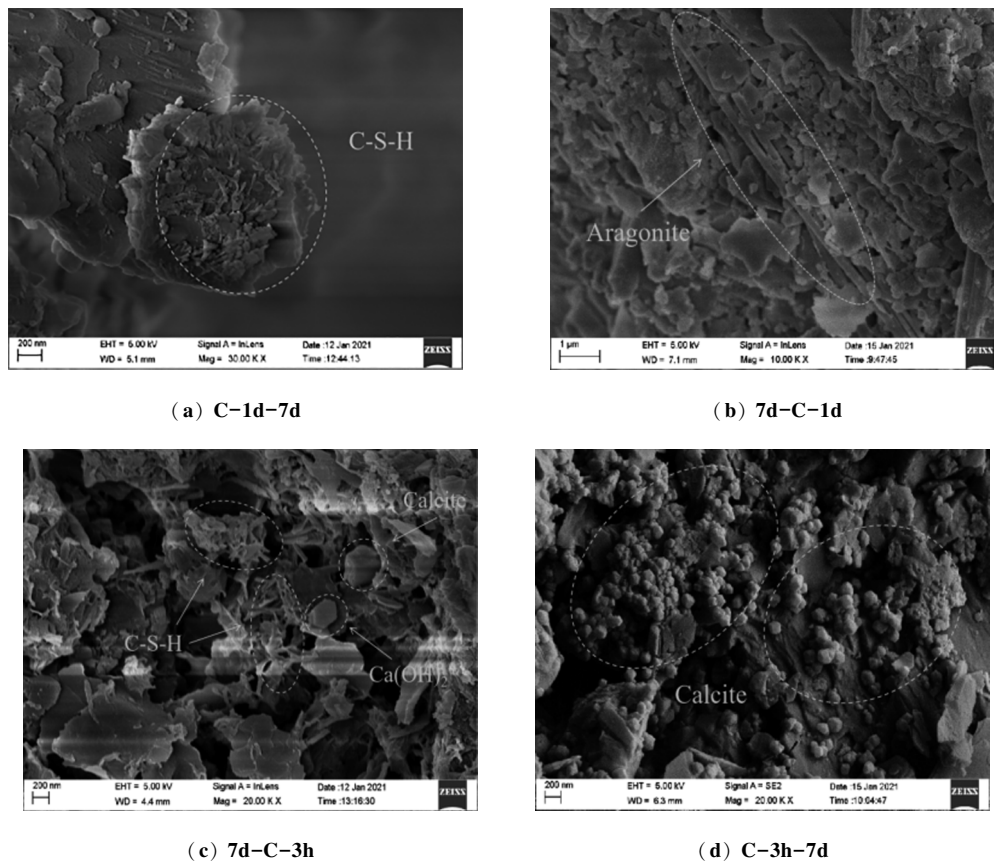


图 2 碳化水泥固化土扫描电镜图  
Fig. 2 Scanning electron microscope images of carbonated cement-solidified soils

## 2.3 X 射线衍射

选取 C-1 d-3 d (碳化 1 d 后养护 3 d)、3 d-

C-1 d (养护 3 d 后碳化 1 d) 试样进行 X 射线衍射测试,识别先碳化后养护试样和先养护后碳化

## 材料科学

试样的内部胶结产物相变过程,结果如图3所示。分析可知,碳化前和碳化后标准养护试样的反应产物类型保持一致。 $\text{CO}_2$ 碳化水泥固化土试样中生成的氢氧化钙、水化硅酸钙等水化产物与 $\text{CO}_2$ 反应生成碳酸钙晶体,以方解石、霏石形式存在且方解石占据主导。由于试样养护时间和碳化时间相对较短,发现仍存在少量未反应硅酸二钙等水泥组分。值得注意的是,方解石和霏石衍射峰更高,硅酸二钙衍射峰相对偏低,即养护时间较短时先碳化试样碳化程度更高,可碳化物质(氢氧化钙、水化硅酸钙、未水化硅酸二钙等组分)碳化反应更激烈、碳酸钙产物更多,有效填充试样内部孔隙、提高密实程度,宏观上表现为试样抗压强度较高。

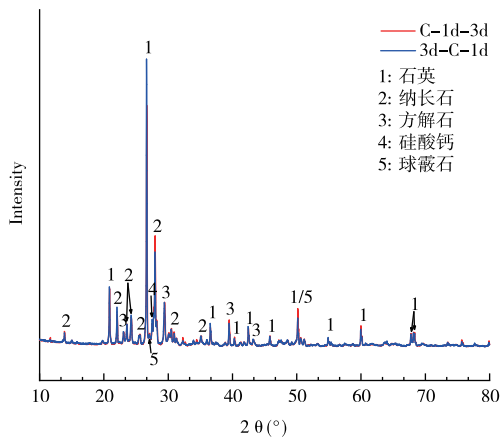
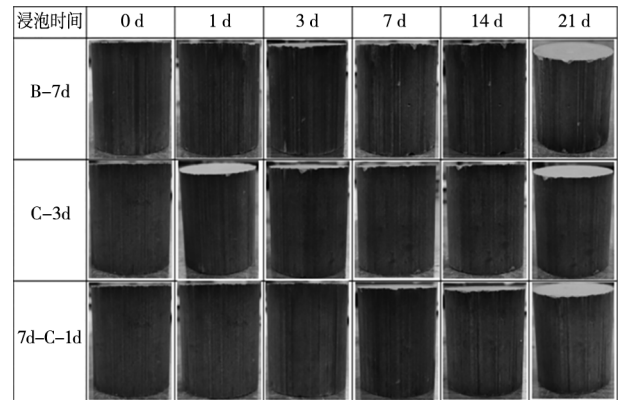


图3 碳化水泥固化土X射线衍射图谱

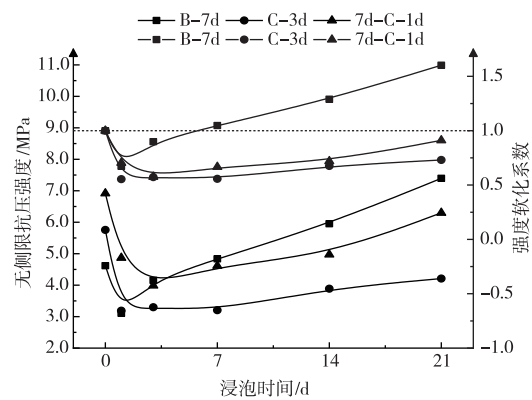
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of carbonated solidified soils

### 2.4 耐侵蚀性

在硫酸钠溶液中持续浸泡直至21 d时碳化水泥固化土试样的表观形貌变化过程,如图4所示。B-7d试样浸泡1 d和3 d时,其上边缘少量土颗粒有脱落趋势;浸泡7 d、14 d和21 d时,试样上边缘有局部土颗粒脱落。C-3 d试样浸泡1 d和3 d后同样发现上边缘有局部少量土颗粒脱落,浸泡7 d后上下边缘均局部出现少量土颗粒脱落。浸泡3 d后7 d-C-1 d试样外表无明显变化,浸泡7 d后试样上边缘有土颗粒脱落趋势。三种试样均发生不同程度土颗粒脱落,但整体完整性依然较高、外表变化不大,尤其7 d-C-1 d试样抗硫酸盐侵蚀能力更好。



(a) 试样表观变化



(b) 试样强度变化

图4 硫酸盐侵蚀碳化固化土表观形貌和抗压强度  
Fig. 4 Appearance and compressive strength of carbonated solidified soil subjected to sulfate erosion

在硫酸盐浸泡周期内, $\text{CO}_2$ 碳化、碳化-水化和水化三种不同方式处理水泥固化土试样抗压强度变化趋势基本一致。浸泡初期,试样抗压强度由于水分弱化效应而快速下降,之后浸泡时间增加和水化过程持续引起抗压强度不断增长,浸泡21 d时强度仍未稳定、有继续增长的趋势。浸泡1 d时,C-3 d试样抗压强度下降最为明显,仅为初始强度的55.4%;7 d-C-1 d试样抗压强度下降幅度最小、强度软化系数最高,为初始强度的70.4%,其最终强度值高于B-7 d和C-3 d约1.7 MPa;B-7 d试样介于二者之间,为初始强度的67.3%。浸泡3 d时,B-7 d和C-3 d试样抗压强度开始逐渐回升,7 d-C-1 d试样强度下降至初始强度的57.6%。试样强度有所增长是由于:剩余未反应水泥颗粒继续水化生成水化硅酸钙等产物,并且溶液中硫酸根离子与水泥土中钙离子反

应生成石膏后与水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙。对比标准养护试样, CO<sub>2</sub>碳化反应会引起可水化物质减少, 碳化试样强度增长幅度和增长速率均较小。浸泡 21 d 时, C-3 d 试样抗压强度恢复到初始强度的 73.1%, 7 d-C-1 d 试样强度恢复到初始强度的 91.1%、即 6.3 MPa, B-7 d 试样强度也得以大幅提升。浸泡 7 d 时, B-7 d 试样抗压强度超过初始强度, 浸泡 21 d 时强度比初始强度增长 60.2%、高达 7.4 MPa。除浸泡 1 d 时 7 d-C-1 d 试样强度软化系数最高之外, B-7 d 试样强度软化系数始终最高, C-3 d 强度软化系数始终最低, 7 d-C-1 d 则介于二者之间。

### 3 结论

1) 水分软化作用引起湿水养护碳化试样抗压强度低于标准养护试样, 短时间 (3 h) 碳化试样湿水养护后 (7 d、14 d) 强度实现反超。标准养护时间较短 (<7 d) 时, 先碳化后养护试样抗压强度高于先养护后碳化试样; 养护时间 7 d 以上时, 长时间 (1 d、3 d) 碳化使先养护后碳化试样抗压强度明显高于先碳化后养护试样。

2) CO<sub>2</sub>碳化过程消耗水泥固化土内部水化产物, 生成大量细长棒状霏石、立方体状方解石及未发育成型方解石, 密集堆积于粒间孔隙和试样表面进而提高试样密实度和抗压强度。

3) 硫酸钠溶液浸泡后, 7 d-C-1 d 试样仅边缘有土颗粒脱落趋势, B-7 d 和 C-3 d 试样边缘处有局部少量土颗粒脱落。整个硫酸盐浸泡周期内

三种试样抗压强度变化趋势基本一致, 即水分软化作用导致抗压强度先快速下降, 之后因硫酸根离子等水化反应促使其逐渐回升, 浸泡结束后强度软化系数回升至 73.1%、91.1%、160.2%, 并有进一步增加的趋势。水泥固化土抵抗硫酸盐侵蚀能力依次为 B-7 d>7 d-C-1 d>C-3 d。

### 参 考 文 献

- [1] 顾阿伦. 我国水泥行业温室气体排放测量和报告现状分析 [J]. 中国经贸导刊, 2012, 31: 44-45.
- [2] 蒋小谦, 康艳兵, 刘强, 等. 2020 年我国水泥行业 CO<sub>2</sub> 排放趋势与减排路径分析 [J]. 中国能源, 2012, 34 (9): 17-21.
- [3] SEIFRITZ W. CO<sub>2</sub> Disposal by means of silicates [J], Nature, 1990, 345: 486-486.
- [4] 梁晓杰, 常钧, 王斌云, 等. 水泥的碳酸化工艺研究 [J]. 水泥工程, 2012, (1): 23-25+29.
- [5] 郑旭. 碳化固化土的耐久性能试验研究 [D]. 硕士学位论文, 南京: 东南大学, 2015.
- [6] LISKA M, VANDEPERRE L J, AL-TABBAA A. Influence of carbonation on the properties of reactive magnesia cement-based pressed masonry units [J]. Advances in Cement Research, 2008, 20 (2): 53-64.
- [7] HE P, SHI C, TU Z, et al. Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO<sub>2</sub>-cured concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 72: 80-88.
- [8] 李晨. 氧化镁活性对碳化搅拌桩加固效果影响研究 [D]. 硕士学位论文, 南京: 东南大学, 2014.
- [9] 王东星, 肖杰, 肖衡林, 等. 武汉东湖淤泥碳化固化试验研究 [J]. 岩土力学, 2019, 40 (5): 1805-1812.