

【编者按】《某机场航站楼灰土地基鼓胀病害机理初步研究》刊登在本刊2017年9期，文中揭示了由于灰土地基中存在一定量的硫酸盐，并进一步在灰土中发现了钙矾石和碳硫硅钙石，致使灰土地基发生鼓胀病害的实例。本文进一步揭示钙矾石和碳硫硅钙石生成的化学反应过程及诱发化学反应的条件，并对钙矾石和碳硫硅钙石引起灰土地基鼓胀病害的抑制措施进行了初步尝试。

钙矾石和碳硫硅钙石引起灰土地基鼓胀病害机理初探

骆 军¹，米海珍²，曹亚鹏³

(1.甘肃金厦建筑安装有限责任公司,甘肃 兰州 730030; 2.兰州理工大学,甘肃 兰州 730050;
3.中国科学院西北生态环境资源研究院,甘肃 兰州 730030)

【摘要】为了进一步探明灰土地基鼓胀的原因及其发生机理，对场地内采取的素土和灰土土样进行检测、分析，在灰土中发现了膨胀能力极强的钙矾石和碳硫硅钙石。论文对钙矾石和碳硫硅钙石的生成过程和生成条件作了进一步探究，揭示了钙矾石和碳硫硅钙石生成的化学反应过程及诱发化学反应的条件，并对钙矾石和碳硫硅钙石引起灰土地基鼓胀病害的抑制措施进行了初步尝试。

【关键词】灰土地基；鼓胀；病害；钙矾石；碳硫硅钙石；反应条件；抑制措施

【中图分类号】P642

【文献标志码】A

【文章编号】1671-3702(2019)05-0081-04

Preliminary Study on the Mechanism of Lime-Soil Foundation Swelling Disease Caused by Ettringite and Thaumasite

LUO Jun¹, MI Haizhen², CAO Yapeng³

(1.Gansu Jinxia Construction and Installation Co., Ltd., Lanzhou Gansu 730030, China; 2.Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China; 3.Northwest Institute of Ecology and Environmental Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730030, China)

Abstract: In order to further clarify the cause and mechanism of lime-soil foundation swelling, the plain soil and lime soil samples taken in the site are tested and analyzed, ettringite and thaumasite with strong expansibility were found in lime soil. In this paper, the formation process and conditions of ettringite and thaumasite were further explored, the chemical reaction process of ettringite and carbosulfite and the conditions inducing the chemical reaction were revealed, and the preliminary attempt was made to inhibition measures the swelling of lime soil foundation caused by ettringite and thaumasite.

Keywords: lime soil foundation; swelling; disease; ettringite; thaumasite; reaction conditions; inhibition measures

0 引言

灰土地基是一种常用的人工地基，具有较好的承

载力和抗渗透性，且施工工艺简便，费用低廉，得到了应用广泛。然而，在某机场航站楼施工中，却出现了灰土不固结，并发生鼓胀的反常现象。通过调查，发现发生地坪鼓胀的现象并非该机场一例，在机场周边的新区范围内，许多工程都不同程度地发生了类似的工程病害。该

兰州市城关区科技计划项目：兰州新区湿陷性黄土盐渍化对建筑物地基的影响研究(2018KJGG0065)
作者简介：骆军，男，高级工程师，研究方向为土木工程施工技术。

现象得到了有关部门的重视,成立了“兰州新区湿陷性黄土盐渍化对建筑物地基的影响研究”课题组。

本文结合某机场航站楼的检测、试验、研究工作,对钙矾石和碳硫硅钙石的生成过程和生成条件作了进一步探究,揭示钙矾石和碳硫硅钙石生成的化学反应过程及诱发化学反应的条件。

1 工程概况

某机场T2航站楼于2013年7月完成地坪施工后,由于当时屋盖尚未施工完成,于当年8月雨季时遭受大量雨水浸泡,虽经及时清理,但仍然有大量雨水渗入地基土中,至年底时,该航站楼行李分拣大厅、D区运机位候机厅、B区行李提取大厅、1号变电室等区域均发生地面鼓胀病害。施工方于2014年1月至2016年1月对病害区域进行多次返工处理,但效果甚微,部分区域鼓胀病害仍在加剧,至今工程病害仍未得到根治,严重影响各功能区域的正常运营。

为了进一步探明灰土地基发生鼓胀的原因,对现场原土及灰土采取土样,进行了易溶盐含量检测,模拟膨胀试验,以及X射线衍射试验和扫描电子显微镜试验,对灰土地基的鼓胀规律和特性有了一定的认识,并在土样中发现了膨胀能力极强的矿物元素——钙矾石和碳硫硅钙石。

2 钙矾石和碳硫硅钙石特性

根据已有研究,钙矾石和碳硫硅钙石在生成的过程中,分子量持续增大,而且结合的水分子也越来越多,最终形成无序排列的针状结构,将导致土壤的空隙率增加达到200%以上。该场地地基土中钙矾石和碳硫硅钙石含量的变化导致该场地发生长时间的连续鼓胀。因此,钙矾石和碳硫硅钙石的膨胀是造成场地土发生鼓胀的主要因素。

2.1 钙矾石

钙矾石(Ettringite)是一种无色到黄色的钙铝硫酸盐矿物,通常为无色针状晶体,部分脱水会变白。其化学分子为 $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 。

钙矾石首先是在德国的埃特林根(Ettringen)发现的一种矿物,故其英文名为(Ettringite);因含有3个分子的硫酸钙(CaSO_4),故又称为三硫型水化

硫铝酸钙,与硫酸钙不足时生成的单型水化硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)相区别。其中结晶水的数量与所处的环境有关。在钙矾石晶胞中,水分子的容积达51.37%,由此可见,钙矾石是一个高结晶水的水化物。

另外,钙矾石的分子式也有写成: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ^[1],这是因为铝的氧化条件不同所致。

目前对钙矾石的研究主要集中在混凝土中的性状,膨胀性是钙矾石最大的特性,水泥中 CaO 、 Al_2O_3 和 CaSO_4 水化形成钙矾石能使固相体积增大约120%。

2.2 碳硫硅钙石

碳硫硅钙石(Thaumasite)在结构上与钙矾石非常相似,其化学分子式为 $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。同样的,对碳硫硅钙石的研究也集中在混凝土中的性状。形成碳硫硅钙石的机理有三种:第一种认为碳硫硅钙石是水泥石中的水化物凝胶与硫酸盐及碳酸盐在适当条件下直接反应生成;第二种认为碳硫硅钙石由钙矾石过度项逐渐转化而成;第三种则认为碳硫硅钙石是以钙矾石为结晶模版进行异项结晶形成^[2]。无论哪一种生成机理,都与钙矾石有着密切关系,在整个碳硫硅钙石的生成过程中,都伴随有钙矾石的形成。

3 钙矾石和碳硫硅钙石的形成机理和反应过程

3.1 钙矾石形成的机理

1) $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体和铝氧八面体形成之后,再与钙多面体交替排列形成钙铝多面柱,最后由 SO_4^{2-} 进入柱间沟槽串联形成(此为钙矾石形成的三过程)。其中速率最慢的 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 形成过程为钙矾石形成的控制步骤。形成钙矾石诸离子中 AlO_2^- 最低,是影响钙矾石形成速率的最活跃的因素^[3]。

2) 钙矾石的形成由液相的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 AlO_2^- 的含量来决定。若 CaO 、 SO_3 、 Al_2O_3 含量增高,就会增加钙矾石的生成量。

3) 铝酸钙、氢氧化钙和硫酸根离子相互作用可形成钙矾石,钙矾石可吸水肿胀,固相体积增大约120%,或者说,固相体积增大至227%^[4]。

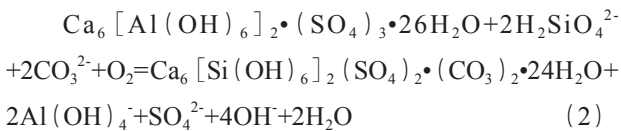
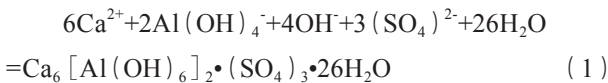
3.2 钙矾石和碳硫硅钙石生成的反应过程

灰土是由土和石灰两种基本成分组成的。石灰是氧化钙(生石灰)和氢氧化钙(消石灰)的统称。不论生石灰、消石灰,水化后和土壤中的二氧化硅或三氧化二铝以

及三氧化二铁等物质结合,发生水化反应,可生成胶结体的硅酸钙、铝酸钙以及铁酸钙,它可将土壤胶结起来,使灰土逐渐硬化,增加了土壤颗粒间的附着强度。

硅酸钙的生成是灰土固结过程中正常的、有益的反应环节,也是形成灰土强度的关键因素,由于硅酸钙的形成,才将土颗粒相互胶结,产生一定强度。

然而,由于部分灰土工程中,灰土中混入一定量的硫酸盐,它在熟石灰形成的碱性环境中,将和土中的铝离子和钙离子以及水分子结合生成钙矾石,并进一步结合土中或灰土中的硅酸盐和碳酸根离子生成碳硫硅钙石。其反应过程如下:



式(1)为硫酸根离子与土中的铝离子和钙离子以及水分子结合生成钙矾石的过程,式(2)为钙矾石进一步结合土中或灰土中的硅酸盐和碳酸根离子生成碳硫硅钙石的过程。

4 钙矾石和碳硫硅钙石生成的条件

通过长期研究,美国科学院、工程院双院士,加州大学伯克利分校詹姆斯·米切尔(James K. Mitchell)教授,在1986年的太沙基演讲中提出了钙矾石和碳硫硅钙石的生成条件,并引起了学术界的深入探讨。

钙矾石和碳硫硅钙石的生成需要5个必要因素共同作用缺一不可,分别为:①石灰所提供的钙离子;②来自土壤中的铝和硅离子;③碱性的环境;④水;⑤可溶性的硫酸盐 SO_4^{2-} 。

一般认为,在环境温度 $>15^\circ\text{C}$ 时,适宜钙矾石的生成,当环境温度 $<15^\circ\text{C}$ 时,适宜碳硫硅钙石的生成(见图1)。

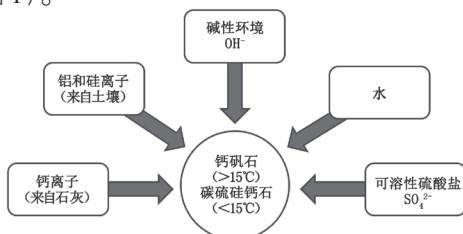


图1 钙矾石和碳硫硅钙石生成条件示意图

5 控制灰土地基中硫酸盐的来源

从以上的反应过程和促成化学反应的条件分析,基本解释了灰土地基鼓胀的原因,其中条件1至条件4也是灰土固结所需要的必要条件,而当可溶性的硫酸盐超标,才导致钙矾石和碳硫硅钙石的进一步生成,因此,硫酸盐是导致灰土鼓胀病害的主要原因。那么,灰土中的硫酸盐是从何而来?

灰土地基是由石灰、土和水,按照一定比例配合、拌制、碾压而成的,因此,硫酸盐的来源也必然与这三者有关。

5.1 石灰

目前,在建筑消石灰的生产和供应环节上,基本上是作坊式生产和个体销售的模式,由于个体生产者对相关规范的重视程度不足,造成市场上的消石灰质量良莠不齐,石灰的品质不能得到有效保证。甚至有些不良商人,故意往石灰里掺假,牟取暴利。

对于建筑用消石灰,国家于2013年4月25日发布了新版中华人民共和国建材行业标准JC/T 481—2013《建筑消石灰》^[5],2013年9月1日开始实施。相对于旧版JC/T 481—1992《建筑消石灰》^[6]中对消石灰的分类和等级进行了重新定义和规定,取消原来优等品、一级品、合格品的等级称谓,改名称为HCL 90、HCL 85、HCL 75,或HML 85、HML 80,并将相应的质量要求(CaO+MgO含量)由原来的钙质消石灰 $\geq 70\%$ 、 65% 、 60% ,提高到 90% 、 85% 、 75% ;镁质消石灰 $\geq 65\%$ 、 60% 、 55% ,提高到 85% 、 80% 。旧版JC/T 481—1992《建筑消石灰》中对三氧化硫未作要求,新版JC/T 481—2013《建筑消石灰》对三氧化硫的含量有了明确的要求,应 $\leq 2\%$ 。

因此,为了防止灰土地基病害的发生,必须严格检测石灰中三氧化硫的含量。

5.2 土

一般情况下,拌制灰土的土料基本上是就地取材,采用原土进行拌制,但是如果土中含有大量的硫酸盐,势必在熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生的碱性环境中,与熟石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 提供的大量 Ca^{2+} 和土壤中的铝和硅离子在潮湿的环境中生成钙矾石和碳硫硅钙石,造成灰土地基的鼓胀。

因此,在采用灰土地基时,对土壤的含盐量进行分

析显得尤为重要,在硫酸盐渍土地区应谨慎采用灰土地基,或采取特殊措施,否则,就有可能造成灰土地基发生鼓胀病害。

5.3 水

一般情况下,拌合灰土用的水,采用可饮用的水即可。但是,如果采用天然池塘或地下水时,应进行含盐量检测,以免水中含有大量可溶性硫酸盐,造成灰土地基发生鼓胀病害。

6 抑制灰土鼓胀病害措施的尝试

通过以上研究,基本可以判定,此类灰土地基的鼓胀是由于灰土中生成了膨胀性极大的钙矾石和碳硫硅钙石所引起的。而对于钙矾石和碳硫硅钙石的生成条件和反应过程,与混凝土的硫酸盐腐蚀原理非常类似,是否可以参照其方法进行治理呢?

对于抑制混凝土中硫酸盐腐蚀的措施,已有文献报道,可采用掺加相关外加剂的方法,例如掺加硝酸钡、甲酸钙、氢氧化钡、碳酸钡、山梨醇等,均在一定程度上产生了抑制钙矾石和碳硫硅钙石生成的效果^[7-9]。

笔者通过在灰土中掺加氯化钡的方法进行治理,取得了一定效果。

首先将现场采取的土样分为两组,一组为原样土,一组在土样中掺加土样质量0.6%的氯化钡,调整两组土样的含水率至15%,以同样的压实方法,装填压实至压实筒中,在0~16℃的范围内进行了两个周期的冻融循环,观察土样的膨胀性,其试验结果如图2、图3所示。

试验表明,当三七灰土中加入少量BaCl₂溶液后,三七灰土的膨胀性显著减小,说明可溶性硫酸盐SO₄²⁻与钡盐Ba²⁺发生化学反应后,转化为难溶的硫酸钡,抑制了钙矾石和碳硫硅钙石的进一步生成。

由于氯化钡本身具有较强的毒性,在工程实际中进行大规模应用存在较大的安全风险,因此该方法未在工

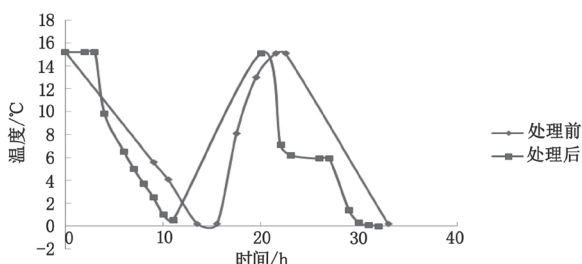


图2 温度随时间变化的关系曲线

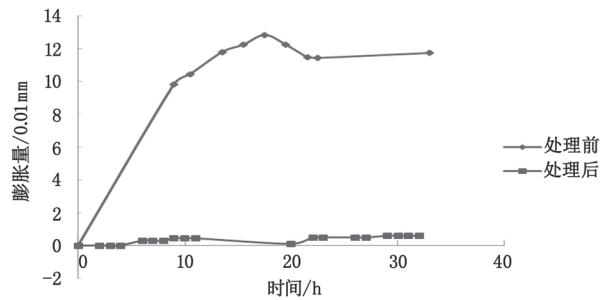


图3 膨胀量随时间变化的关系曲线

程实际中进一步应用。

7 结语

钙矾石和碳硫硅钙石引起的灰土地基的鼓胀病害,破坏性大,膨胀机理复杂,持续时间长,治理难度大。为了保证灰土工程的质量,避免后期返工造成损失,应在施工之初严格控制原材料中硫酸盐的含量,并在养护期间做好防护措施,防止地基浸水。

本文初步探索了灰土地基发生鼓胀破坏的原因和机理,并尝试了采用化学添加剂进行抑制的方法,进行了有益的探索,取得了一些初步成果,但由于试验的深度有限,并未达到预期效果,还需要进一步深入研究。②

参考文献

- [1] 石云兴,王泽云.钙矾石的形成条件与稳定性[J].混凝土,2000,22(8):52-54.
- [2] 李硕,李杨.碳硫硅钙石与钙矾石的微观区别[J].四川建材,2013,39(5):34-36.
- [3] 彭家惠,楼宗汉.钙矾石形成机理的研究[J].硅酸盐学报,2000,28(6):511-515.
- [4] 薛君环.论形成钙矾石相的膨胀[J].硅酸盐学报1984,12(2):123-129.
- [5] 苏州中石钙化物工程技术有限公司,常熟大众钙化物有限公司,中国石灰协会.建筑消石灰:JC/T481-2013[S].北京:中国建材工业出版社,2013.
- [6] 大连白灰厂.建筑消石灰粉:JC/T481-1992[S].北京:中国建材工业出版社,1992.
- [7] 王培铭,徐玲琳,张国防.水泥混凝土中碳硫硅钙石的生成机制和防止技术研究进展[J].材料导报,2013,27(3):67-70.
- [8] 班克成.外加剂对混凝土TSA腐蚀的抑制作用[D].重庆:重庆大学,2010.
- [9] 王迎斌.碳硫硅钙石的形成机理及防治技术的研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.