

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.108



开放科学(资源服务)标识码OSID:



电石渣-磷石膏活化赤泥基胶凝材料的强度特性及其环境影响

李响, 郭荣鑫, 刘卓

(昆明理工大学建筑工程学院; 云南省土木工程防灾重点实验室; 云南省绿色建筑与智慧运维国际联合实验室, 昆明 650500)

摘要: 赤泥因自身较低的胶凝活性和过高的重金属离子含量制约了其在建筑材料领域的应用, 制备性能良好且经济环保的赤泥基胶凝材料以实现赤泥的大掺量利用, 是赤泥绿色、高效应用中需解决的问题。采用电石渣-磷石膏活化赤泥-粉煤灰制备赤泥基胶凝材料(RFCG), 研究电石渣-磷石膏比例、赤泥煅烧温度和密封高温养护时间对RFCG强度发展规律的影响, 并利用XRD、SEM-EDS和ICP-OES等测试技术, 从微观机制上解释RFCG的强度发展规律, 评估RFCG的环境影响。结果表明, 电石渣提供的OH⁻和赤泥中的Na₂O促进了反应, 生成了C-(A)-S-H和少量N-A-S-H凝胶, 促进了RFCG的强度发展; 磷石膏提供的SO₄²⁻加速AFt生成, 通过填充微观孔洞的方式提升基体密实程度, 从而提升强度, 但过量的AFt导致基体出现微观裂缝, 对强度的发展影响较大。煅烧处理提升了赤泥的硅铝离子浸出率, 并减弱了赤泥中有机质的负面影响, 使RFCG的强度大幅提高。在60℃下养护24h能有效提高RFCG的早期强度。所制备的RFCG稳定了重金属离子, 一定程度上避免了二次污染, 能够应用于路面基层、矿山填充等工程领域。

关键词: 拜耳法赤泥; 电石渣; 磷石膏; 胶凝材料; 强度特性; 微观形貌; 浸出毒性

中图分类号: X758 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-11

Strength characteristics and environmental effects of red mud-based cementitious material activated with calcium carbide slag-phosphogypsum

LI Xiang, GUO Rongxin, LIU Zhuo

(Faculty of Civil Engineering and Mechanics; Yunnan Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering; International Joint Laboratory for Green Construction and Intelligent Maintenance of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P. R. China)

Abstract: The low hydration activity and high heavy metal ion content of red mud restrict its application in the field of building materials, and the preparation of good performance and economic and environmental friendly

收稿日期: 2024-08-27

基金项目: 云南省科技厅重大科技专项计划(202102AG050043)

作者简介: 李响(2000-), 男, 主要从事工业固废建材化研究, E-mail: lx1025802066@gmail.com。

郭荣鑫(通信作者), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: guorx@kust.edu.cn。

Received: 2024-08-27

Foundation item: Yunnan Provincial Science and Technology Department Major Science and Technology Special Plan (No. 202102AG050043)

Author brief: LI Xiang (2000-), main research interest: industrial solid waste building materials, E-mail: lx1025802066@gmail.com.

GUO Rongxin (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: guorx@kust.edu.cn.

red mud-based cementitious material to realize the large admixture utilization of red mud is a problem to be solved in the green and efficient application of red mud. Red mud-based environmental cementitious material (RFCG) was prepared by activated red mud and fly ash with calcium carbide slag and phosphogypsum. The effects of calcium carbide-phosphogypsum ratio, calcination temperature of red mud, and sealing high-temperature curing time on the strength law of RFCG were investigated, and XRD, SEM-EDS, and ICP-OES were used to explain the strength law of RFCG from the microscopic mechanism and assess the environmental impact of RFCG. The results showed that OH^- provided by calcium carbide slag promoted the reaction and generated C-(A)-S-H and a small amount of N-A-S-H gel, which contributed to the strength development of RFCG; Aft generated by SO_4^{2-} provided by phosphogypsum enhanced the densification of the matrix by filling the microscopic pores to improve the strength, but the excessive Aft led to the development of microcracks in the matrix, which had an impact on the strength development greater. Calcination treatment enhanced the silica-aluminum ion leaching rate of red mud and attenuated the negative effect of organic matter in red mud, resulting in a substantial increase in the strength of RFCG. Conservation at 60°C for 24 h effectively improved the early strength of RFCG. The prepared RFCG stabilized heavy metal ions, avoided secondary pollution to a certain extent, and could be applied in engineering fields such as pavement subgrade and mine filling.

Keywords: Bayer red mud; calcium carbide slag; phosphogypsum; cementitious material; strength properties; micromorphology; leaching toxicity

赤泥是氧化铝生产中排放出的废弃物,具有高碱性并含有大量的重金属离子。中国赤泥累积堆存量超过 20 亿 t,并以年产量 1 亿 t 的速度逐渐增加^[1],但赤泥综合利用率不超过 10%^[2]。大量堆存赤泥在浪费土地资源的同时并会对环境造成严重危害^[3]。因此,赤泥的高效、绿色应用是目前亟待解决的问题。

制备胶凝材料是赤泥大量应用的有效方向之一,但赤泥的胶凝活性差,参与水化反应的程度较低,从而限制了自身的大规模利用。Su 等^[4]对多种固废物的活性进行了评价,其中赤泥的反应性最低,通过氢氧化钠溶液激发后不能产生强度。Wang 等^[5]发现赤泥基本不参与地聚合反应,虽然赤泥通过填充作用能在一定程度上对强度产生积极作用,但赤泥的反应惰性产生的负面效果要大于填充作用的正面效果。为获得良好的力学性能,赤泥多与矿渣等高活性材料联用,但赤泥在胶凝材料中的应用比例较低。Shi 等^[6]利用赤泥和矿渣制备地聚合物,赤泥掺量为 30% 时,7 d 抗压强度最高为 20.1 MPa。Senff 等^[7]利用赤泥取代水泥制备砂浆,当赤泥掺量达到 30% 时,抗压强度不足 20 MPa。Zhang 等^[8]采用硅酸钠溶液激发赤泥和矿渣,发现赤泥掺量的提高会导致地聚合物的强度迅速下降。此外,赤泥在与低活性固废物联用时,虽然可取得较好的经济效益,但存在协同效应差的问题。Choo 等^[9]用赤泥激发粉煤灰,但 28 d 抗压强度不到 2 MPa。Nath 等^[10]发现常温环境对粉煤灰地聚合产物的形成和聚合度的提升没有提高作用。

目前,地聚合物的制备依赖于工业碱激发剂的使用,但工业碱激发剂在精确控制碱用量方面存在挑战,导致潜在的环境污染和高成本。利用固体废物间的协同作用,制备经济环保且性能良好的赤泥基胶凝材料,是目前赤泥研究继续开展的工作。笔者通过研究 RFCG 的强度发展规律和环境性能,揭示赤泥、粉煤灰、电石渣和磷石膏间的协同作用机理,制备了经济环保的赤泥基胶凝材料,根据需求可应用于路面基层、矿山填充等领域。

1 材料与方法

1.1 原材料

拜耳法赤泥(RM)取自云南省文山市,使用前在 105°C 下烘干至恒重,并在行星式球磨机中以 200 r/min 的转速破碎 10 min,然后过 0.3 mm 的方孔筛备用。一级粉煤灰(FA)取自石家庄上安电厂。粉状电石渣(CS)取自河南沃德美环保科技有限公司。磷石膏(PG)来自云南天安化工有限公司。原材料的粒径分布情况见图 1,比表面积和中值粒径见表 1,可见 RM 的粒径相比其他原材料更细。通过 XRF 对原材料的主要氧化物组成进行检测,结果见表 2,其中赤泥含有 8.62% 的 Na_2O ,部分游离的 Na_2O 可促进 RFCG 的水化。通过 ICP-OES 测量 RM 中的重金属离子含量,结果见表 3, RM 中 Cr、Cu、Zn 和 Pb 的含量相对较高。

原材料的 XRD 分析结果见图 2。RM 的主要物相为赤铁矿(Hematite)、加藤石(Katoite)、钙霞石(Cancrinite)和水钙铝榴石(Hibschite)。一级 FA 的

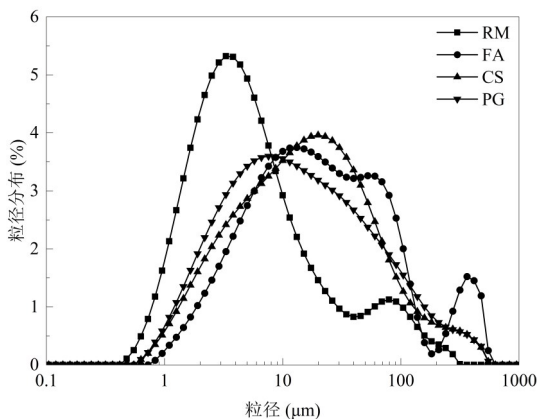


图1 原材料粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of raw materials

表1 原材料物理性质

Table 1 Physical properties of raw materials

原材料	比表面积/(m ² /kg)	中值粒径 D_{50} /μm
RM	1910	4.239
FA	701	17.930
CS	939	14.517
PG	1 060	11.673

主要物相为莫来石(Mullite)和石英(Quartz),其中,在 2θ 为 $15^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 存在的非晶相宽峰,可为地聚合物反应提供具有水化活性的玻璃相^[11]。CS的主要物相为氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)。PG的主要物相为二水石膏(Gypsum)。

1.2 制样及测试方法

1.2.1 制样方法

按表4称取相应比例的原材料并混合均匀,参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)进行搅拌,制备尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 的试件,脱模后进行标准养护($(20\pm 1)^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $>90\%$)。用于 60°C 密封高温养护的试件,脱模后用保鲜膜密封,置于恒温环境下养护至规定时间,取出后褪去保鲜膜,标准养护至待测龄期。对7 d龄期的试件,破碎取芯后用无水乙醇终止水化,然后在 50°C 下真空干燥至恒重,进行微观测试。对28 d龄期的试件,参照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)制备浸出液样品,进行ICP-OES试验。

1.2.2 测试方法

参照《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021)对试件的力学性能进行测试。通过XRD、TG-DTG、FTIR、SEM-EDS和ICP-OES测试试件的物相组成、微观形貌和重金属离子浸出量,以从微观上分析RFCG的强度规律,并评估其环境性能。XRD采用日本Rigaku Ultima IV型测试,Cu靶辐射,扫描角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。TG-DTG采用美国PerkinElmer STA 8000型同步热分析仪测试,氮气流速 $50\text{ mL}/\text{min}$,升温速率 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。FTIR采用美国Thermo Scientific Nicolet iS10型测试。SEM-EDS采用捷克TESCAN MIRA LMS型测试。ICP-OES采用Thermo Fisher iCAP 7400型进行测试。

1.3 试验概况

赤泥含有 8.62% 的 Na_2O ,为评估RM中的 Na_2O 对FA产生的激发效果,并确定RM与FA的最佳比例,固定水灰比为0.5,制备了尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$ 的RM-FA试件。RM-FA试件标准养护7 d的抗压强度结果见图3,当RM与FA比例为7:3时取得最高抗压强度 2.59 MPa ,可见RM中有一定量的 Na_2O 能够用于激发FA产生地聚合反应,促进强度发展,但RM自身的碱性仍不足以对FA产生较好的激发作用,因此引入固体废物CS作为碱源,以增强地聚合反应。强度较低的胶凝材料在微观结构中存在较多的孔洞,可能引起应力集中现象,不利于强度的发展^[12],但通过填充作用使孔洞细化^[13],对力学性能的提升可能具有积极作用,因此引入磷石膏,通过水化产生的针棒状AFt对微观孔洞进行填充,以协同促进RFCG强度的发展。

1.4 配合比设计

试验配合比见表4,其中RFCG0表示PG掺量为0,G2T60-12 h表示将RFCG2于 60°C 下密封养护12 h,G2RM-600表示将 600°C 煅烧改性后的RM用于RFCG2中,相似的命名含义类似,水灰比固定(W/B)为0.5。

表2 原材料化学成分

Table 2 Chemical analysis of source materials

原材料	质量分数/%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Cl	MgO
RM	17.05	19.47	22.91	23.27	1.13	8.62	5.55	0.19	0.30	0.52
FA	51.94	30.22	7.06	3.66	1.02	0.54	1.42	0.26		0.71
CS	2.95	1.59	0.72	93.27	1.05	0.04	0.10	0.02	0.02	0.10
PG	6.54	0.40	0.06	39.01	52.59	0.04	0.07	1.02		0.08

表 3 RM 重金属离子含量
Table 3 Toxic ion content in RM

重金属	质量浓度/(mg/L)	质量分数/(mg/kg)
Cr	19.743	393.29
Ni	1.521	30.29
Cu	7.943	158.23
Zn	4.708	93.78
As	0.414	8.24
Cd	0.074	1.46
Hg	1.456	29.00
Pb	2.372	47.24

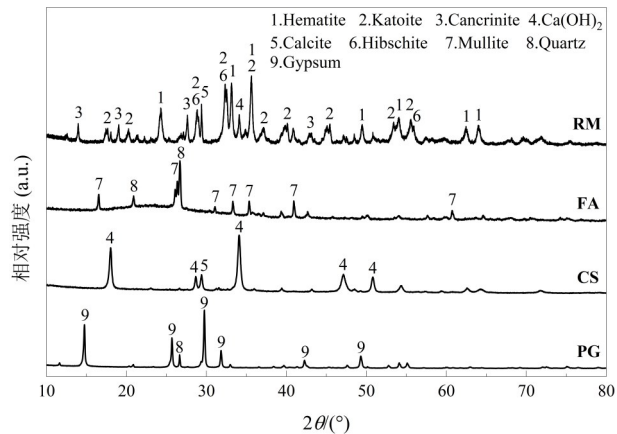


图 2 原材料 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of raw materials

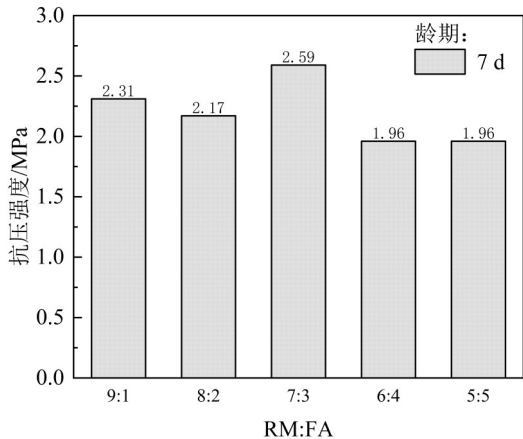


图 3 RM 中的 Na₂O 对 FA 的激发作用
Fig.3 Excitation of FA by Na₂O in RM

2 结果与分析

2.1 RM 煅烧改性

采用 5 °C/min 的升温速率对 RM 进行煅烧处理,当达到目标温度后保持温度 30 min,然后自然冷却至室温,RM 煅烧前后的物相变化见图 4。未煅烧 RM 的曲线底部水平,代表其玻璃相含量很低。RM 经 600 °C 煅烧后(RM-600),氢氧化钙和加藤石发生了分解,并在 2θ 为 15°~40° 范围内出现了微弱的非晶相宽峰,代表产生了少量的玻璃相物质,这有利于增强 RM 的胶凝活性。当煅烧温度为 700 °C

表 4 材料组成及配比

Table 4 Mixture proportion and W/B ratio

RFCG	RM/%	FA/%	CS/%	PG/%	W/B
RFCG0	49	21	30	0	0.5
RFCG1	49	21	25	5	0.5
RFCG2	49	21	20	10	0.5
RFCG3	49	21	15	15	0.5
RFCG4	49	21	10	20	0.5
RFCG5	49	21	5	25	0.5
G2T60-12h	49	21	20	10	0.5
G2T60-24h	49	21	20	10	0.5
G2T60-48h	49	21	20	10	0.5
G2RM-600	49	21	20	10	0.5
G2RM-700	49	21	20	10	0.5
G2RM-800	49	21	20	10	0.5

(RM-700)时,宽峰的面积扩大,进一步提升了 RM 的反应活性。当煅烧温度达到 800 °C(RM-800)时,方解石发生了分解,提供了氧化钙。RM 中含量相对较高的 Cr、Cu 等重金属的沸点均高于 800 °C,表明在 800 °C 以下煅烧 RM,能够避免 Cr、Cu 等重金属的气化而可能造成的空气污染。

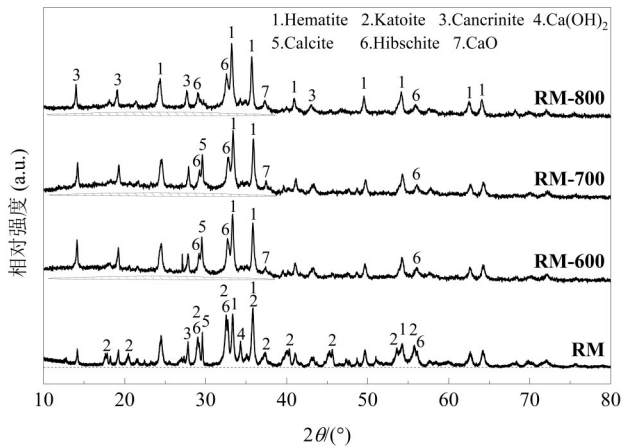


图 4 煅烧 RM 物相变化 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of physical phase changes in calcined RM

为进一步探究 RM 经煅烧改性后,活性硅铝物质含量的变化情况,以 50:1(L/kg) 的液固比,分别将 5 g 的 RM、RM-600、RM-700 和 RM-800 干粉溶解在 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中,置于水平振荡器上以 110 r/min 的速率振荡 8 h,然后将浸出液滤过 0.45 μm 的滤膜,取上清液进行 ICP-OES 测试,并计算硅铝浸出率^[14]。RM 煅烧前后的硅铝浸出结果见表 5,可见随着煅烧温度的提高,RM 溶解出的硅铝离子的含量逐渐提升,表明煅烧促使 RM 中的硅铝物质分解重组,产生了玻璃相,玻璃相中的活性硅铝物质在碱性环境中更容易溶解,有助于提升 RM 的胶凝活性。

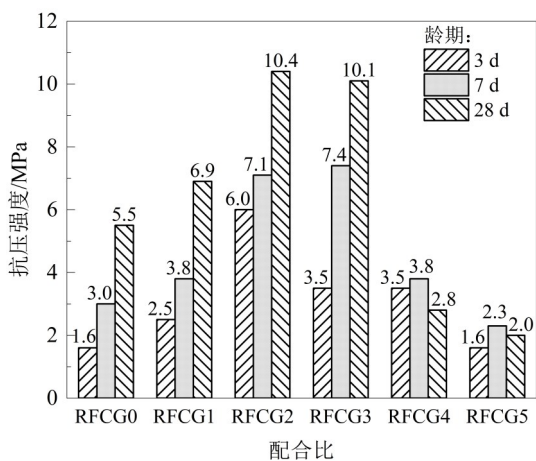
表 5 RM 煅烧前后的硅铝浸出量和浸出率
Table 5 Activated RM silicon and aluminum leaching and leaching rate

赤泥	Si ⁴⁺ / (mg/L)	Si ⁴⁺ 浸出 率/%	Al ³⁺ / (mg/L)	Al ³⁺ 浸出 率/%
RM	18.44	5.62	23.98	6.40
RM-600	27.35	8.34	56.74	15.15
RM-700	35.51	10.83	73.81	19.71
RM-800	41.00	12.50	101.26	27.04

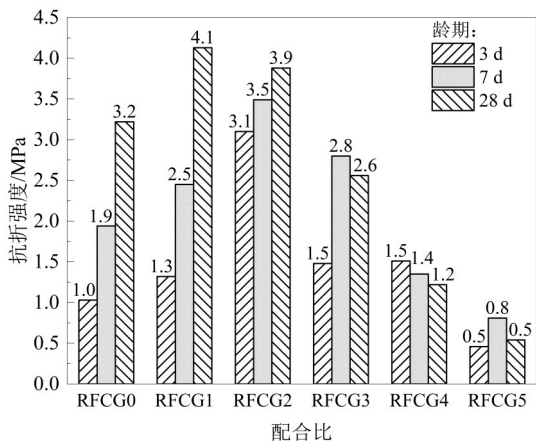
2.2 抗压强度与抗折强度变化规律

2.2.1 CS 和 PG 掺量对强度的影响

不同 CS 和 PG 掺量以及不同固化龄期对抗压和抗折强度的影响规律见图 5。随着 CS 掺量的提升和 PG 掺量的降低,抗压和抗折强度均呈现先增后减的趋势。当 PG 掺量较少时,水化产生的 AFt 较少,不足以填充微观孔洞,强度较低;而当 CS 掺量较低时,其提供的 OH⁻减少,减弱了地聚合反应,减少了 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶的生成量,因此强度降低。值得注意的是,当 PG 掺量超过 15%



(a) 抗压强度



(b) 抗折强度

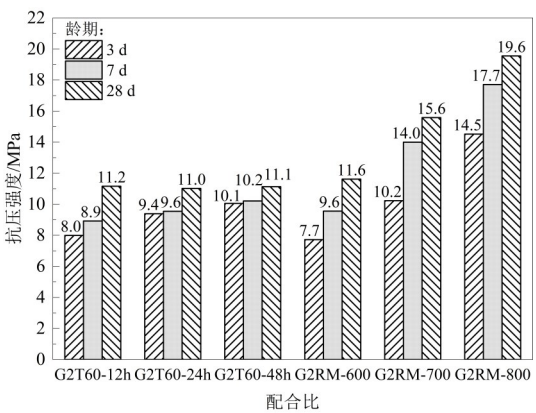
图 5 不同配比和不同龄期的强度变化规律

Fig.5 Strength variation trend of different proportions and different ages

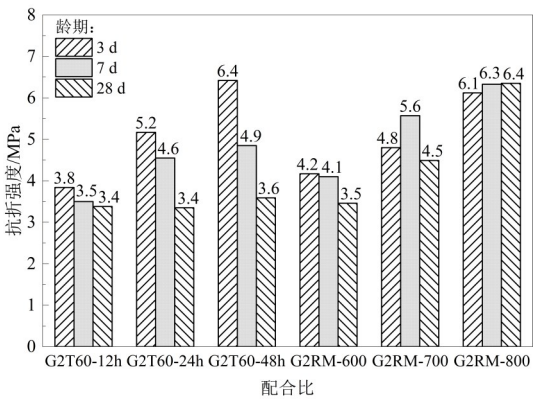
(RFCG3)以后,抗压强度开始急剧下降,并在后期出现负增长,这是由于过多的 SO₄²⁻导致产生了过量的 AFt,同时 CS 的减少导致 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶的生成量减少,低含量的 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶无法有效抑制由 AFt 引起的持续性膨胀作用,从而导致后期抗压强度降低。当 RM 掺量为 49%,FA 掺量为 21%,CS 掺量为 20%,PG 掺量为 10%时,RFCG 取得最佳抗压强度。

2.2.2 RM 煅烧改性和密封高温养护对强度的影响

不同密封高温养护时间和不同煅烧 RM 的掺入对 RFCG2 强度的影响见图 6。经过密封高温养护的试样的抗压强度均随着龄期和密封高温养护时间的提升而提升,但抗折强度随着龄期的增长逐渐降低,原因是高温养护导致试件内部出现了微观裂缝,从而导致后期抗折强度出现降低,且降低的幅度随着密封高温养护时间的延长而增大。与 G2T60-24 h 相比,G2T60-48 h 的 7 d 抗压和抗折强度提升较小,而与 RFCG2 相比,G2T60-24 h 的 7 d 强度有较大的改善,说明高温养护可以有效提升试样的早期强度,但过长的养护时间对样品强度的提升影响不大,考虑到低碳、节能的目的,60 ℃、24 h



(a) 抗压强度



(b) 抗折强度

图 6 煅烧 RM 和高温养护对强度的影响

Fig.6 Influence of calcined RM and high temperature curing on strength

是 RFCG 更合适的密封高温养护方式。

随着 RM 煅烧温度的提高, RFCG 的抗压强度和抗折强度不断提升, 主要归因于煅烧提升了 RM 中活性硅铝物质的含量, 促进了 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶的生成, 从而提升强度。RM 露天堆放的处置方式导致 RM 的内部掺杂了一部分有机物, 未能水化的有机物将成为结构中的薄弱点, 对强度的发展具有负面作用^[15], RM 经过煅烧去除了有机物, 有利于形成密实的微观结构, 从而促进强度的增长。当 RM 煅烧温度为 800 °C 时, G2RM-800 取得最佳抗压和抗折强度, G2RM-800 相比 RFCG2, 7 d 抗压强度提升了 149%, 抗折强度提升了 81%。

2.3 XRD 分析

样品在 7 d 龄期的 XRD 结果见图 7。RFCG 的主要晶体产物有方解石、AFt 和氢氧化钙, 原材料中的赤铁矿、水钙铝榴石等惰性物质仍然存在。来自 FA 中的莫来石峰未在图 5 中出现, 表明莫来石因参与了地聚合反应而消耗。RFCG3 在 2θ 为 16° 和 36° 附近的 AFt 衍射峰远高于 RFCG2 及其他样品的衍射峰, 表明 RFCG3 中的 AFt 生成量远多于 RFCG2, 由于 AFt 具有较强的膨胀作用, 因此造成 RFCG3 的抗折强度相比 RFCG2 有较大幅度的降低, 且在 28 d 龄期时出现负增长, AFt 的膨胀作用对试件的影响见图 8, 当磷石膏掺量达到 15% 时, 所生成的 AFt 开始使 RFCG3 产生膨胀裂缝, 继续提高磷石膏的掺量将进一步加剧膨胀作用, 导致产生更加密集的裂缝。

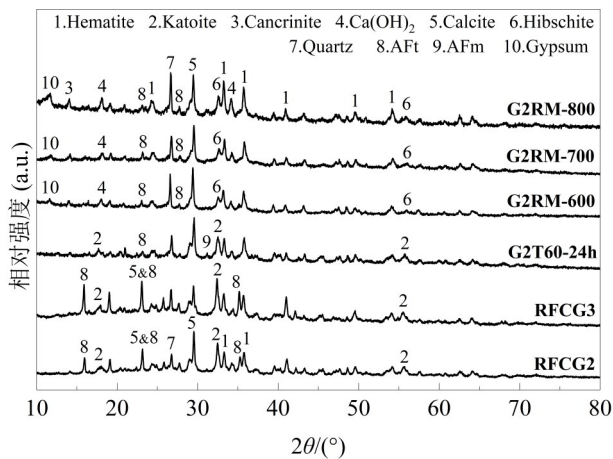


图 7 样品 7 d 龄期的 XRD 谱图

Fig.7 XRD spectra of samples at 7 days of age

密封高温养护加快了 G2T60-24 h 的反应速率, 但高温促进了 AFt 的分解转化, 因此 G2T60-24 h 中的 AFt 衍射峰较低。RFCG2 由于强度较低, 具有较为松散的微观结构, 有利于空气中 CO_2 的侵入并引发碳化反应, 因此方解石生成量最多。G2RM-800 中氢氧化钙的含量最高, 但方解石生成量更少, 表

明 G2RM-800 拥有更紧密结构, 因此抗压和抗折强度更高。

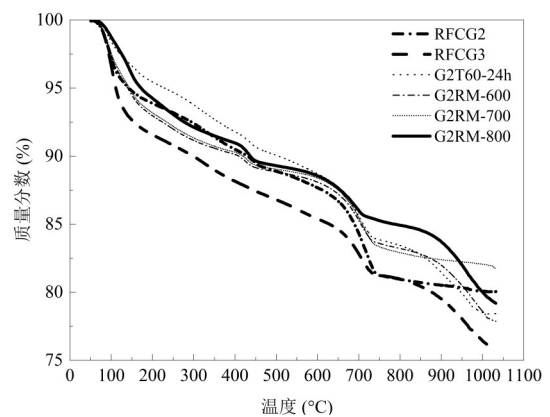


图 8 AFt 对试件的影响

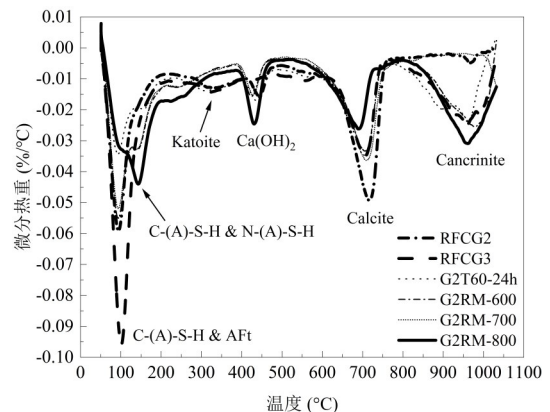
Fig.8 Effect of AFt on specimen

2.4 TG-DTG 分析

样品 7 d 的 TG-DTG 结果见图 9。50~200 °C 范围内的质量损失是由 C-(A)-S-H、N-A-S-H 凝胶以及 AFt 中结合水的脱去造成的^[16-17], 其中, 100 °C 处的质量损失主要是由 AFt 脱水引起的^[18]。RFCG3 在 100 °C 处的失重量显著大于其他样品, 表明 RFCG3 中的 AFt 生成量远多于其他样品, 过量 AFt



(a) 热重曲线



(b) 微分热重曲线

图 9 样品 7 d 龄期的 TG-DTG 谱图

Fig.9 TG-DTG spectra of samples at 7 days of age

产生的膨胀作用导致 RFCG3 的抗折强度相比 RFCG2 有较大幅度的下降,这与 XRD 的结果一致。150 °C 附近的质量损失主要来源于凝胶脱水, G2RM-800 在此处拥有最多的失重量,表明 RM-800 中活性硅铝物质含量的提升增强了地聚合反应,生成了更多的凝胶,因此, G2RM-800 的抗压和抗折强度最高。RFCG2、RFCG3 和 G2T60-24h 在 300~400 °C 内拥有的平滑峰,是加藤石的脱羟基分解所致。400~500 °C 内的质量损失,是由于氢氧化钙脱水分解为氧化钙导致^[19], 700~800 °C 内的质量损失,是由方解石的脱碳分解导致^[13], G2RM-800 的氢氧化钙失重量最多,但碳酸钙失重量最少,这与 XRD 结果相一致,表明 G2RM-800 的微观结构更致密,因此抗压和抗折强度更高。

2.5 FTIR 分析

样品 7 d 的 FTIR 结果见图 10。1 430 cm^{-1} 和 873 cm^{-1} 附近的吸收峰是由 C-O 键的伸缩振动和面外弯曲振动引起的^[20], 来自于碳酸钙和钙霞石。1 103 cm^{-1} 附近的吸收峰与 S-O 键的伸缩振动有关^[21], 来自于 PG 和 AFt。970 cm^{-1} 、536 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Si(Al)-O 键的伸缩振动和面内弯曲振动^[6], 主要来源于 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶, G2RM-800 在 970 cm^{-1} 、536 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 处具有最强的吸收峰,而 RFCG2 和 RFCG3 在此处的吸收峰最弱, Si(Al)-O 键吸收峰的强弱关系与抗压强度结果相一致,表明更多的 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶的产生是 RFCG 强度发展的主要原因。424 cm^{-1} 附近的吸收峰与 Fe-O 键的伸缩振动有关^[22], 对应于 Fe_2O_3 , 主要由 RM 中惰性的赤铁矿引起。

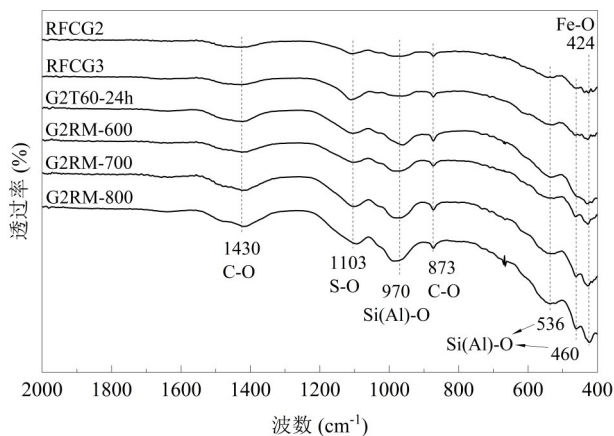


图 10 样品 7 d 龄期的 FTIR 谱图

Fig.10 FTIR spectra of mixtures at 7 days of age

2.6 SEM-EDS 分析

样品在 7 d 龄期时的 SEM 和 EDS 结果见图 11。RFCG2-1 的结构相对松散,部分水化不充分的球形 FA 颗粒镶嵌在其中,基体内出现了较多的孔洞。

由 RFCG2-2 可观察到,水化所产生的 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶,将 FA 等颗粒物质包裹在一起,孔洞和孔隙被针棒状的 AFt 所填充,这在一定程度上提高了基体的微观密实程度,有利于抗压和抗折强度的提升。从 RFCG3-1 可观察到, RFCG3 样品中的 AFt 生成量过多,在 AFt 的集中区域产生了明显的膨胀裂缝,裂缝处成为了结构中的薄弱区域,对强度具有负面影响,因此 RFCG3 的抗折强度相比 RFCG2 有较大的降低。

从 G2T60-24h-1 中可以观察到, G2T60-24 h 试样由于密封高温养护,密实的基体中产生了微观裂缝,成为了试件中的缺陷位置,从而导致抗折强度在后期有较大的降低,由 Spot 1 的 EDS 结果可知,凝胶产物为 C-(A)-S-H 和少量的 N-A-S-H,表明 CS 和 RM 中的 Na_2O 的协同激发作用促进了地聚合反应。从 G2T60-24h-2 中 Spot 2 的 EDS 结果可知,未煅烧 RM 中的有机质使周围的结构中形成了孔洞,成为了结构中的薄弱处,从而对强度的发展具有负面影响。从 G2RM-800-1 和 G2RM-800-2 中可观察到, G2RM-800 试样中生成了更多的 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶,这归因于 RM-800 中活性硅铝物质含量的提高增强了地聚合反应,大量的凝胶使晶体颗粒被更紧密地包裹在一起,基体密实程度更高,因此,与 RFCG2 相比, G2RM-800 各龄期的抗压和抗折强度更高。

2.7 RFCG 水化机理讨论

RFCG 的强度发展涉及地聚合反应和 AFt 的填充作用。RFCG 的地聚合机理如图 12 所示,涉及的化学反应过程见式(1)~式(6)。FA 中的活性莫来石和玻璃相物质,以及煅烧活化后 RM 中的玻璃相,在 CS 提供的碱性环境中, Si-O-Al 键和 Si-O-Si 键发生断裂解聚,生成 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 四面体,在碱性环境下, $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 和 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 四面体发生脱羟基反应,初步聚合为低聚态的凝胶基本单元,然后凝胶单元进一步脱羟基聚合,在 Ca^{2+} 和 Na^+ 的共同作用下,生成 C-(A)-S-H 和 N-A-S-H 凝胶长链,凝胶链不断扩大延伸并相互连接,形成凝胶网络,将惰性颗粒包裹在凝胶中。其中,由于 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 显电负性, Ca^{2+} 和 Na^+ 可通过与 $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 以形成化学键的方式进行连接,从而达到电荷平衡^[23-24]。 Ca^{2+} 可分别与两个四面体中的氧原子连接^[25],从而固定在凝胶中,形成 C-(A)-S-H 凝胶, Na^+ 能够取代凝胶链中 Si-O-H 键和 Al-O-H 键中的 H^[26],形成 Si-O-Na 键和 Al-O-Na 键,从而固定在凝胶之中,形成 N-A-S-H 凝胶。AFt 的形成涉及式(7)、式(8),玻璃相中的活性铝在碱性环境下形成 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体,与溶液

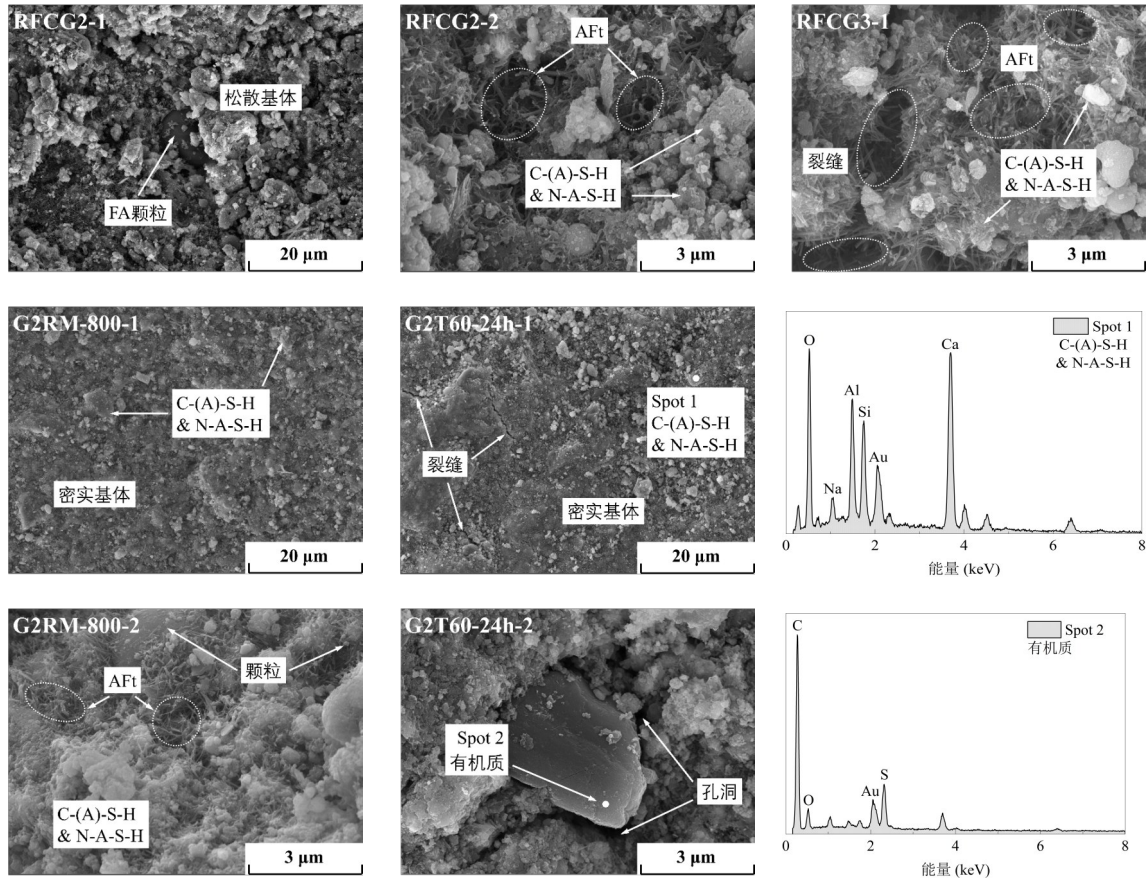


图 11 样品 7 d 龄期的 SEM 和 EDS 谱图

Fig.11 SEM and EDS spectra of samples at 7 days of age

中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应,生成三硫型水化硫铝酸钙 (AFt)晶体,对结构中的孔洞进行填充。

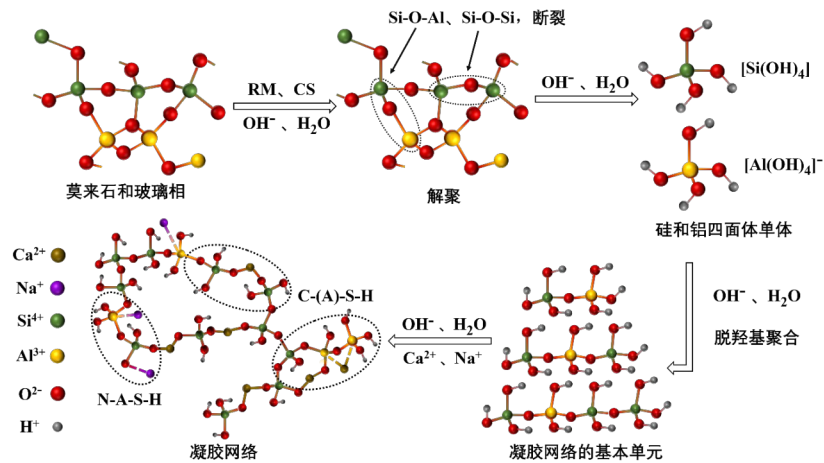
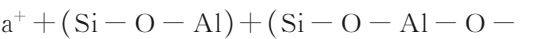
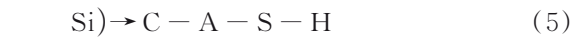
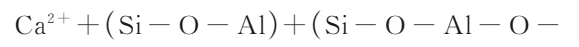
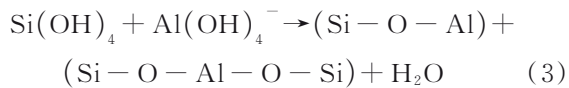
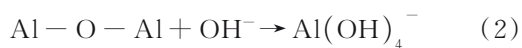
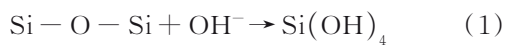
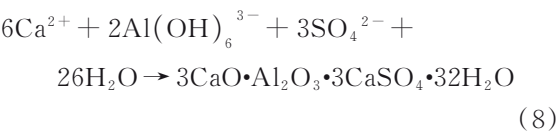


图 12 反应机理图

Fig.12 Reaction mechanism diagram





3 重金属浸出试验

RFCG2、G2T60-24h 和 G2RM-800 的毒性离子浸出质量浓度结果见表 6,其中 ND 代表低于检测限或未检出。由表 6 可知,经固化后的 RFCG 中的重金属元素的浸出量有不同程度的降低,浸出量均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的标准限值及《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级标准限值,大部分低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的标准限值。重金属离子主要通过物理封存、电荷平衡、和同构取代的方式进行固定,RFCG 密实的基体可对碱性环境下不溶的重金属化合物进行封存,从而避免重

金属与外界的交流,如 Wan 等^[27]发现 Pb^{2+} 可形成 $\text{PbO} \cdot 7\text{SiO}_2$ 等含铅的化学沉淀,从而被固定在基体和毛细孔中。RFCG 中的 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 可通过电荷平和的方式吸引重金属离子,从而对重金属离子进行有效的固定,如 Zhang 等^[8]发现 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 置换出了 Na^+ ,参与了 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的负电荷平衡反应,Li 等^[23]和 Mukiza 等^[24]也获得了相同的结果。凝胶中的 Ca^{2+} 可被 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子取代,形成含有重金属离子的地聚合凝胶,从而使重金属离子得到稳定的固化,如 Liu 等^[28]发现 Zn^{2+} 可取代 C-S-H 中的 Ca^{2+} ,Guo 等^[29]发现 Pb^{2+} 的同构取代形成了 Pb-O-Si(Al) 键,从而固定在地聚合凝胶链中。

根据相关标准,RFCG 的浸出液可满足农业和工业用水的水质量要求,RFCG 具有良好的重金属离子固化能力,在一定程度上避免了 RFCG 可能造成的二次污染。

表 6 样品的毒性离子浸出结果和标准限值
Table 6 Toxic ion leaching results of samples and standard limits

元素	质量浓度/(mg/L)					
	RFCG2	G2T60-24h	G2RM-800	GB 5749—2022	GB 8978—1996	GB 5085.3—2007
Cr	0.018	0.005	0.427	0.05	1.5	15.0
Ni	0.005	0.004	0.002	0.02	1.0	5.0
Cu	0.005	0.003	0.006	1.0	0.5	100.0
Zn	ND	ND	ND	1.0	2.0	100.0
As	0.017	0.015	0.001	0.01	0.5	5.0
Cd	0.001	ND	ND	0.005	0.1	1.0
Hg	0.002	ND	0.003	0.001	0.05	0.1
Pb	0.005	0.003	0.005	0.01	1.0	5.0

4 结论

1)电石渣掺入赤泥基胶凝材料中能促进玻璃相和莫来石的溶解,产生 C-(A)-S-H 和少量 N-A-S-H 凝胶,从而促进强度的发展。磷石膏促进生成了 AFt,适量的 AFt 可填充微观孔洞,提升基体密实程度,从而提升强度,但生成过量的 AFt 导致基体产生微观孔隙,不利于强度的发展。当赤泥掺量 49%、粉煤灰掺量 21%、电石渣掺量 20%、磷石膏掺量 10% 时,赤泥基胶凝材料取得最佳强度结果。

2)密封高温养护能有效提升赤泥基胶凝材料的早期强度,但延长养护时间对强度的提升有限。60℃、24 h 是赤泥基胶凝材料最佳的密封高温养护方式,在低碳节能的同时并保证早期强度。

3)赤泥在 800℃下煅烧 30 min 改性效果最佳,煅烧处理使赤泥中产生了部分玻璃相,从而使赤泥中的硅铝物质的溶解率得到提升,因此增强了地聚合反应,并形成密实的微观结构,使赤泥基胶凝材

料 28 d 的抗压强度达到 19.6 MPa,抗折强度达到 6.4 MPa,相比掺有未煅烧赤泥的 RFCG2,强度分别提升了 149% 和 81%。

4)赤泥基胶凝材料表现出良好的重金属离子固定能力,这使得赤泥基胶凝材料应用在路面基层、矿山填充等工程领域时在一定程度上避免了二次污染。

参考文献

[1] 薛生国,朱铭星,杨兴旺,等. 赤泥激发胶凝材料及路用研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(10): 3421-3439.
XUE S G, ZHU M X, YANG X W, et al. Research progress of bauxite residue-activated cementitious materials and its engineering road application [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(10): 3421-3439. (in Chinese)
[2] WANG S H, JIN H X, DENG Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical re-

- view [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289: 125136.
- [3] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X M, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 141: 187-199.
- [4] SU C, ZHANG J X, DING Y J. Research on reactivity evaluation and micro-mechanism of various solid waste powders for alkali-activated cementitious materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411: 134374.
- [5] WANG Q W, HAN S, YANG J H, et al. Preparation of geopolymer concrete with Bayer red mud and its reaction mechanism [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 409: 133730.
- [6] SHI Y X, ZHAO Q X, XUE C H, et al. Preparation and curing method of red mud-calcium carbide slag synergistically activated fly ash-ground granulated blast furnace slag based eco-friendly geopolymer [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 139: 104999.
- [7] SENFF L, HOTZA D, LABRINCHA J A. Effect of red mud addition on the rheological behaviour and on hardened state characteristics of cement mortars [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(1): 163-170.
- [8] ZHANG J, GAO Y F, LI Z F, et al. Pb^{2+} and Cr^{3+} immobilization efficiency and mechanism in red-mud-based geopolymer grouts [J]. *Chemosphere*, 2023, 321: 138129.
- [9] CHOO H, LIM S, LEE W, et al. Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 125: 21-28.
- [10] NATH S K, MAITRA S, MUKHERJEE S, et al. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 111: 758-765.
- [11] 杨成, 熊凌鑫, 游俊杰, 等. 掺入普通硅酸盐水泥的粉煤灰地聚物混凝土力学性能与微观特征[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2024, 46(3): 207-215.
- YANG C, XIONG L X, YOU J J, et al. Mechanical properties and microscopic characteristics of fly ash geopolymer concrete containing ordinary Portland cement [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2024, 46(3): 207-215. (in Chinese)
- [12] LI B T, SUN Q, LIU Z R, et al. Production of a new type of cemented paste backfill with solid waste from carbide slag, soda residue, and red mud: mechanism, optimization, and its environmental effects [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(43): 96660-96677.
- [13] DU Z W, SHENG S Q, GUO J X. Effect of composite activators on mechanical properties, hydration activity and microstructure of red mud-based geopolymer [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 8077-8085.
- [14] LI Y X, LUO Y, ZHOU H, et al. Preparation of environmental-friendly cementitious material from red mud and waste glass sludge by mechanical activation [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 423: 135861.
- [15] KOSHY N, DONDROB K, HU L M, et al. Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 287-296.
- [16] WEI C, LI Y T, LIU X M, et al. Large-scale application of coal gasification slag in nonburnt bricks: Hydration characteristics and mechanism analysis [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 421: 135674.
- [17] WANG S, PAN H M, XIAO C, et al. Preparation and mix proportion optimization of red mud-fly ash-based cementitious material synergistic activated by carbide slag and MSWIFA [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 415: 135032.
- [18] LIU J, HU L, TANG L P, et al. Utilisation of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash with metakaolin for preparation of alkali-activated cementitious material [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123451.
- [19] BAI Y Y, GUO W C, ZHANG Y Y, et al. Low carbon binder preparation from slag-red mud activated by MSWI fly ash-carbide slag: Hydration characteristics and heavy metals' solidification behavior [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 374: 134007.
- [20] LI Z F, ZHANG J, LI S C, et al. Feasibility of preparing red mud-based cementitious materials: Synergistic utilization of industrial solid waste, waste heat, and tail gas [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 124896.
- [21] ZHANG Y L, LIU X M, XU Y T, et al. Preparation and characterization of cement treated road base material utilizing electrolytic manganese residue [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 980-992.
- [22] KURTOĞLU S F, SOYER-UZUN S, UZUN A. Tuning structural characteristics of red mud by simple treatments [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 17581-17593.
- [23] LI Y, LIU X M, LI Z P, et al. Preparation, characterization and application of red mud, fly ash and desulfurized gypsum based eco-friendly road base materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124777.
- [24] MUKIZA E, LIU X M, ZHANG L L, et al.

- Preparation and characterization of a red mud-based road base material: Strength formation mechanism and leaching characteristics [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 297-307.
- [25] 郭晓璐,施惠生,夏明.不同钙源对地聚合物反应机制的影响研究[J].*材料研究学报*, 2016, 30(5): 348-354.
GUO X L, SHI H S, XIA M. Effect of different calcium resouces on reaction mechanism of geopolymer [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(5): 348-354. (in Chinese)
- [26] 封孝信,冯乃谦.碱在C-S-H凝胶中的存在形式[J].*建筑材料学报*, 2004, 7(1): 1-7.
FENG X X, FENG N Q. Investigation of the binding forms of the alkalis in C-S-H [J]. *Journal of Building Materials*, 2004, 7(1): 1-7. (in Chinese)
- [27] WAN Q, RAO F, SONG S X, et al. Chemical forms of lead immobilization in alkali-activated binders based on mine tailings [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 92: 198-204.
- [28] LIU X M, ZHAO X B, YIN H F, et al. Intermediate-calcium based cementitious materials prepared by MSWI fly ash and other solid wastes: hydration characteristics and heavy metals solidification behavior [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 262-271.
- [29] GUO B, PAN D A, LIU B, et al. Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 134: 123-130.
- (编辑 XXX)