

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.009



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



赤泥无害化与资源化多元固废协同处理试验研究

严立俊, 杨俊杰, 武亚磊, 李锋民

(中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室; 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 赤泥是铝工业生产过程中产生的一种固体废弃物。为解决赤泥长期堆放导致的土地资源浪费和环境污染问题, 提高赤泥资源化利用率, 采用以电石渣、高炉矿渣、粉煤灰、磷石膏、石墨烯为组分的全固废固化剂对赤泥进行无害化处理。利用无侧限抗压强度、酸碱度及毒性浸出等试验, 研究固化剂掺量、总初始含水量、养护龄期对固化/稳定化赤泥的强度特性、酸碱性及毒性浸出特性的影响规律, 并通过 XRD 和 SEM-EDS 试验得到固化/稳定化赤泥的产物种类和微观结构, 分析其固化/稳定化机理。结果表明, 随总含水比的增加, 固化/稳定化赤泥的无侧限抗压强度先增加后减小、而污染物浸出浓度则先降低后升高, 即存在强度最大、污染物浸出浓度最低的最优总含水比(总初始含水量与赤泥液限之比), 最优含水比随固化剂掺入比线性增加, 掺入比为 15%、20%、25%、30% 时, 最优含水比分别为 1.0、1.2、1.3、1.4, 对应的最优总初始含水量分别为 37.8%、45.4%、49.1%、52.9%。固化/稳定化赤泥的 pH 值随养护龄期的增加而降低, 90 d 后均低于 9.5; 随总含水比的增加而降低, 并逐渐趋于稳定。此外, 固化/稳定化赤泥中的污染物浸出浓度随固化剂掺入比的增加逐渐降低, 当掺入比为 30%、总含水比为 1.4 时, 7 种污染物稳定率均能达到 80% 以上。CGFPA 固化/稳定化赤泥的水化产物主要包括 C-S-H、C-A-S-H、C-A-H、AFm 以及 Mg-Al-HT 等, 其机理可总结为物理吸附、化学反应、离子交换、微膨胀和填充作用等。

关键词: 赤泥; 固废; 固化/稳定化; 协同处理; 微观机制

中图分类号: X758 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(XXXX)XX-0001-15

Experimental study of multifaceted solid waste synergistic treatment based on harmlessness and resource utilization of red mud

YAN Lijun, YANG Junjie, WU Yalei, LI Fengmin

(Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education; College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, P. R. China)

Abstract: Red mud is a kind of solid waste in the production process of aluminum industry. In order to solve the problem of waste of land resources and environmental pollution caused by long-term red mud stockpiling, and to improve the utilization rate of red mud resource utilization, this paper adopts all-solid-waste binder with calcium carbide residue, ground granulated blast furnace slag, fly ash, phosphogypsum and graphene as components for

收稿日期: 2024-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(52378380、52078474、51779235)

作者简介: 严立俊(1990-), 男, 博士生, 主要从固废资源化利用研究, E-mail: yanlijun313@126.com。

武亚磊(通信作者), 男, 博士(后), E-mail: wuyalei@ouc.edu.cn。

Received: 2024-11-26

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (Nos. 52378380, 52078474, 51779235)

Author brief: YAN Lijun (1990-), PhD candidate, main research interest: utilization of solid waste resources, E-mail: yanlijun313@126.com.

WU Yalei (corresponding author), postdoctoral, E-mail: wuyalei@ouc.edu.cn.

the harmless treatment of red mud. Tests of unconfined compressive strength, acidity and alkalinity, and toxicity leaching were used to study the effects of curing agent dosing, total initial moisture content, and curing age on the strength properties, acidity and alkalinity, and toxicity leaching properties of solidified/stabilized red mud. The product types and microstructures of solidified/stabilized red mud were also obtained by XRD and SEM-EDS tests, and the solidification/stabilization mechanisms were analyzed. The results show that the unconfined compressive strength of solidified/stabilized red mud increases and then decreases, while the pollutant concentration decreases and then increases, there exists an optimal total water content ratio (the ratio of the total initial water content to the liquid limit of the red mud) with the maximum strength and the lowest pollutant concentration, and that the optimal water content ratio increases linearly with the mixing ratio of the binder. The optimal water content ratios are 1.0, 1.2, 1.3, and 1.4 for 15%, 20%, 25%, and 30% mixing ratios, respectively, corresponding to the optimal total initial water content of 37.8%, 45.4%, 49.1%, and 52.9%, respectively. The pH value of the solidified/stabilized red mud decreased with the increase of the curing age, and was lower than 9.5 after 90ds; it decreased with the increase of the total water content ratio, and gradually tended to be stabilized. In addition, the concentration of pollutants in the solidified/stabilized red mud decreased gradually with the increase of binder mixing ratio, and the removal rate of seven pollutants could reach more than 80% when the mixing ratio was 30% and the total water content ratio was 1.4. The hydration products of CGFPA solidified/stabilized red mud mainly include C-S-H, C-A-S-H, C-A-H, AFm, and Mg-Al-HT, etc., and their mechanisms can be summarized as adsorption, chemical reaction, ion exchange, micro-expansion, and filler effect.

Keywords: red mud; solid waste; solidification/stabilization; synergistic treatment; microscopic mechanism

赤泥是铝土矿制取氧化铝或氢氧化铝后所产生的工业固体废物^[1],因氧化铁含量大,外观与赤色泥土相似而得名。赤泥按氧化铝生产工艺分为拜耳法赤泥(以下简称赤泥)、烧结法赤泥和联合法赤泥。拜耳法生产流程相对简单,不需要高温煅烧过程,适用于处理品位较高的铝土矿石,全球95%以上的铝工业采用拜耳法工艺^[2]。但是,拜耳法制备氧化铝需要在生产过程中采用氢氧化钠对铝土矿进行处理,导致赤泥呈碱性,pH值一般为10~14^[2-7]。此外,赤泥中的污染物种类多,在葡萄牙、印度等国家被认定为危险废物^[8-9]。有学者对中国较为典型的8家铝业公司赤泥的16项危害成分进行检测,其污染物浸出浓度均低于《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)的鉴别标准^[10]。根据2024年生态环境部发布的《固体废物分类与代码目录》,赤泥被列为一般工业固体废物。虽然赤泥已被用于制备水泥^[11]、胶凝材料^[12]、陶瓷^[13]、微晶玻璃^[14]、砖及砌块等^[15],但是,因利用量有限,远低于逐年增长的赤泥产生量,目前仍以堆存为主^[16]。截至2022年底,中国赤泥累计堆存量已超过17.0亿t^[17]。虽然赤泥不属于危险废物,但是碱性高、污染物种类多(如铜、镍、砷、镉、铬、铅等)^[18-23],是限制其利用的主要问题。长期堆存使得赤泥中的污染物通过降水、灌溉、地下水径流等方式迁移,导致土壤和地下水污染^[24],且存在堆场滑坡

等安全隐患^[25-27]。

目前赤泥无害化处理方法主要有物理包裹^[28]、化学试剂改良^[9]、固化/稳定化^[18-23]等。其中,固化/稳定化因具有成本较低、施工方便、处理后工程性能好等优点被广泛使用^[29-30]。而水泥是固化/稳定化最常用的固化剂^[31]。研究表明,水泥对赤泥中的危害物质的浸出产生明显的抑制作用^[23],金盛垚等^[19]采用水泥固化/稳定化赤泥,添加水泥后赤泥中的砷、镉、铬、铅、铜、镍等污染物浸出浓度均低于0.01 mg/L,不存在环境安全风险。孙兆云等^[18]和乔婧^[20]研究表明,添加水泥后,赤泥中铬的去除率可达95.6%~99.3%,砷的去除率可达99.9%,氟化物的去除率可达84.9%。Li等^[21]和Xu等^[22]采用水泥、粉煤灰固化/稳定化赤泥,浸出液中的砷、镉、铬、铅等重金属浸出浓度均能低于标准要求。Wang等^[23]研究表明,添加水泥和粉煤灰后,赤泥中的砷、汞、铅、铬、铜等重金属去除率均达到80%以上。但是,生产水泥会带来高能耗、高污染和大量不可再生资源消耗等问题,有必要寻找一种低碳、高效的固化剂代替水泥。

已有研究表明^[31-32],组分全部为固废的碱激发固化剂(简称全固废固化剂)可用于固化/稳定化重金属污染土,且在碱激发作用下,粒化高炉矿渣、粉煤灰、磷石膏相互发生反应,因而全固废固化剂并无环境潜在风险。目前,已有采用电石渣、碱渣等

碱性固废作为碱激发剂,高炉矿渣、粉煤灰、钢渣、稻壳灰等活性硅铝质固废作为火山灰质材料,磷石膏作为辅助材料制备全固废固化剂固化/稳定化 Ni、Zn、Cu、Cd、Pb 等重金属污染土方面的研究,结果表明全固废固化剂可有效提高重金属污染土强度、降低重金属浸出浓度^[33-45]。此外,石墨烯因具有高比表面积且表面富有活性含氧官能团,可以进行物理吸附和共价反应,同时具有较高的亲水性和负电荷密度,被认为是吸附各种重金属离子的高效吸附剂^[46],且在水泥基材料中添加 0.05%~0.1% 石墨烯可有效提高无侧限抗压强度^[47]。而石墨烯固定重金属后,土壤残留的石墨烯对环境没有危害^[46],必要时还可进行有效回收^[48]和降解^[49]。

鉴于石墨烯具有较强的吸附污染物的能力,笔者以电石渣(C)为碱激发剂,高炉矿渣(G)和粉煤灰(F)为火山灰质材料,磷石膏(P)为辅助材料,石墨烯(A)为外掺剂制备全固废固化剂(CGFPA)固化/稳定化赤泥,研究固化剂掺量、总初始含水量、养护龄期对固化/稳定化赤泥的强度、pH 值、污染物浸出浓度影响规律及其机理。

1 试验概况

1.1 试验材料

试验所用赤泥为中国铝业广西分公司产生的拜耳法赤泥(RM)。为确保试验的精确性以及赤泥成分的均质性,将赤泥碾磨粉碎后去除其中石子、树叶等杂物,其级配曲线见图 1,基本物理性质见表 1,化学组成见表 2,pH 值为 10.01。根据《建筑地基基础设计规范》^[50]和《土的工程分类标准》^[51],赤泥属于粉质黏土。经计算赤泥的不均匀系数 C_u 为 7.14,曲率系数 C_c 为 0.93,不能同时满足 $C_u>5$ 且 $C_c=1\sim 3$,因此赤泥属于级配不良土。通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测得赤泥中的常见污染物浸出浓度见表 3,其中 Ni、As、Pb、Cd 四种污染物浸出浓度均高于《地下水质量标准》中Ⅲ类水质标准^[52]。

试验采用的固化剂为 CGFPA 固化剂,组分颗粒粒径级配曲线见图 1,矿物组成见图 2,化学组成见表 4。用作碱激发剂的电石渣(CCR)的主要成分为主要矿物相为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ,属于碱土金属氢氧化物类激发剂,pH 值为 13.5;用作火山灰质材料的粒化高炉矿渣(GGBS)和粉煤灰(FA)中的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 含量均超过 80%,FA 的超过 70% 属于 F 级,GGBS 主要矿物相均为无定形玻璃体相;FA 主要矿物成分为 SiO_2 以及大量无晶体矿物相;磷石膏(PG)中硫酸盐(以 SO_3 计)含量达到 47.23%, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量则达到 48.50%,还

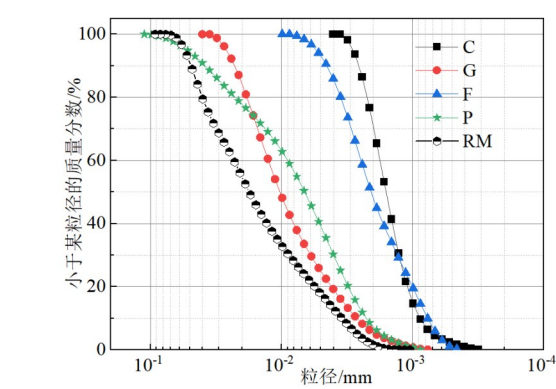


图 1 颗粒级配曲线

Fig.1 Grading diagram of the materials

表 1 试验用赤泥物理性质

Table1 Physical properties of red mud			
比重	液限/%	塑限/%	塑性指数
2.72	37.8	25.2	12.6

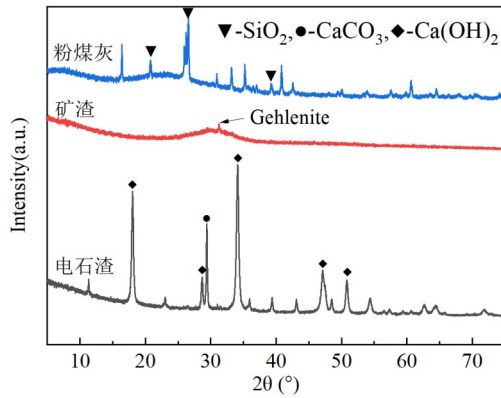
表 2 试验用赤泥化学成分

Table 2 Chemical composition of red mud					
化学成分	占比/%	化学成分	占比/%	化学成分	占比/%
SiO_2	12.66	CaO	14.98	TiO_2	7.34
Al_2O_3	15.79	SO_3	0.86	ZrO_2	0.61
Fe_2O_3	36.41	Na_2O	9.61	其他	1.74

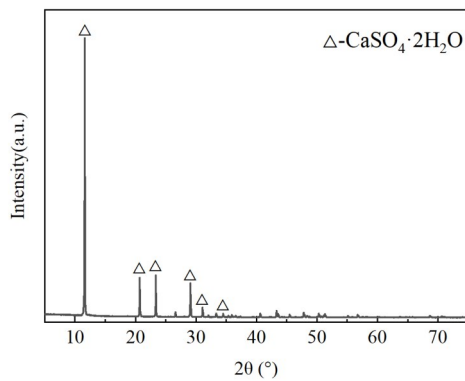
表 3 赤泥中污染物浸出浓度及地下水Ⅲ类水质标准浓度

Table 3 Concentration of pollutants in red mud and concentration of water quality standard of groundwater class Ⅲ							
名称及水质标准	污染物质量浓度/($\mu\text{g/L}$)						
	Cu	Zn	Cr	Ni	As	Pb	Cd
赤泥	63.7	441.2	30.6	140.0	314.0	418.0	20.6
Ⅲ类水质标准	1 000	1 000	50	20	10	10	5

含有一定的磷酸盐(以 P_2O_5 计),主要矿物相为 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。RM 的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO ,占比达 79.84%。而 CCR 主要以 CaO 为主,GGBS、FA 主要以 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 元素为主,PG 主要以 CaO 、 SiO_2 为主。其中 CCR 取自山东省青岛某工业气体有限公司生产乙炔后废渣;GGBS 取自山东济南某钢铁厂水淬后的 S105 粒化高炉矿渣;FA 取自山东青岛某电厂 I 级粉煤灰;PG 取自山东临沂某化工厂的工业副产物,pH 值为 4.1,作为辅助材料用于降低赤泥 pH 值;外掺剂石墨烯为厦门烯成石墨烯科技有限公司的石墨烯浆体,固含量为 5%。由于石墨烯是石墨的单个原子平面,通常认为是单层六边形蜂窝状二维平面结构,其厚度仅为一个碳原子,即 0.335 nm^[53]。因此未将其列入颗粒级配曲线中。



(a) 粉煤灰、矿渣、电石渣



(b) 磷石膏

图2 固化剂各组分XRD图谱

Fig. 2 XRD of each component of binders

表4 固化剂各组分的化学成分

Table 4 Chemical composition of red mud and binder components

组分	化学成分/%									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	
C	68.80	3.59	1.56	1.21	0.09		0.028	0.75		
G	41.17	29.47	13.61	8.04	0.425	0.676	0.354	4.90	0.03	
F	6.60	61.29	12.66	0.02	4.48	3.75	1.32	0.66	0.01	
P	33.73	13.15	1.62	0.263	0.742	0.151	0.31	47.23	1.82	

1.2 试验方案

采用总含水比表征固化/稳定化试样搅拌前总的含水程度,见式(1)。

$$\alpha_{wt} = \frac{w_{nt}}{w_L} \quad (1)$$

式中: α_{wt} 为总含水比,无量纲; w_{nt} 为总初始含水量,

即固化/稳定化试样搅拌前的所有水(包括:土中水即赤泥中的水、外加剂中的水、添加的水)与干土即赤泥的质量之比,%; w_L 为土的液限,%

通过变化总含水比、固化剂掺量及养护龄期,研究固化/稳定化赤泥的无侧限抗压强度、pH值和毒性浸出浓度变化规律,制定的试验方案见表5。

1.3 试验过程

采用自行研发的以原状电石渣(C)、粒化高炉矿渣(G)、粉煤灰(F)、磷石膏(P)为主要成分的全固废固化剂(CGFP)进行试验^[32,36],按质量比为4:4:2:1配比进行混合并搅拌均匀后倒入赤泥中混合均匀。取CGFP固化剂质量0.1%的石墨烯(A)浆体,并按设定总初始含水量(含石墨烯的含水量)进行加水稀释后倒入赤泥和固化剂的混合料中充分搅拌均匀,分3层填入直径50 mm、高度100 mm的标准试模中,每层均作刮毛处理,填满模具,经轻微振动后刮平。每个样制备3个平行样,其质量误差不超过5 g。将制好的试样放入养护箱中标准养护,养护1 d后脱模,脱模后的试样放入标准养护箱中继续养护至设定龄期后进行无侧限抗压强度、酸碱度及毒性浸出试验。试样制备过程见图3。

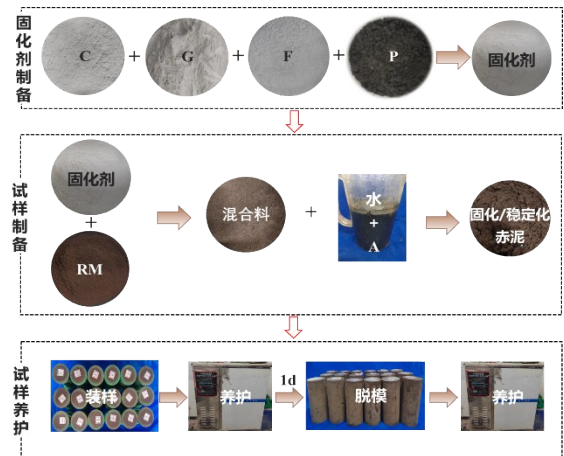


图3 试样制备过程

Fig. 3 Process of sample preparation

1.4 试验方法

无侧限抗压强度试验采用应变控制式,垂直位移速率设定为每分钟试样高度的1%,即1 mm/min。

表5 固化/稳定化赤泥试验方案

Table 5 Test Program of solidified/stabilized red mud

试验用土	总含水比 α_{wt}	固化剂种类	固化剂掺入比 a_s /%	养护龄期 t /d	试验内容
赤泥	0.8、0.9、1.0、1.1、1.2	CGFPA	15	3、7、28*、90	无侧限抗压强度、酸碱度、毒性浸出、XRD、SEM-EDS
	1.0、1.1、1.2、1.3、1.4		20		
	1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5		25		
	1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5		30		

注:固化剂掺入比定义为固化剂干质量与赤泥干质量的比值;毒性浸出、XRD、SEM-EDS试验仅对带*的龄期进行试验。

pH 值测试使用无侧限抗压强度试验后的破碎试样,在 50℃ 下干燥至恒重,粉碎、过筛(<2 mm)约 10.00 g,并与 50 mL 蒸馏水混合;用磁力搅拌器剧烈搅拌 3 min 并静置 30 min 后,测定悬浮液的 pH 值。

污染物浸出毒性试验使用无侧限抗压强度试验后的破碎试样,烘干、粉碎并过 0.5 mm 筛。将 5.7 mL 冰醋酸加入到去离子水中,定容至 1.0 L,即可得到 pH 值为 2.88 的醋酸浸提液。准确称取 5.0 g 试样,按照液固比 20:1 加入所需浸提液,置于振荡箱中以 180 r/min 的转速振荡 18 h,静置 2 h,得到混合液。选用真空过滤泵和孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤上述混合液,得到滤液。取滤液少许置于烧杯中,用 pH 计测试滤液的 pH 值,然后将剩下的滤液装入塑料瓶中,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)分析浸出液中的污染物浸出浓度。

采用 X 射线衍射仪(XRD)进行矿物相组成的测试。X 射线发生器为 40 kV 电压,40 mA 光电管电流;铜旋转阳极靶;扫描方法:2 θ 测角仪,精度 0.002°;扫描角度 5°~75°。

采用内置能谱仪的扫描电镜(SEM-EDS)分析显微形态和元素组成,设置放大倍数为 1 000、5 000、20 000。

2 固化/稳定化效果分析

2.1 固化效果分析

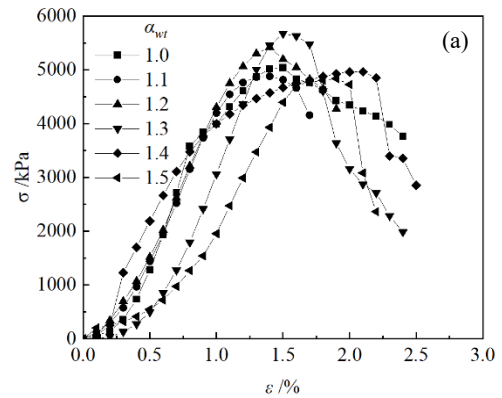
采用无侧限抗压强度来表征 CGFPA 对赤泥的固化效果。包括破坏特征曲线、总含水比对固化效果的影响和最优总含水比的确定。

2.1.1 破坏特征曲线

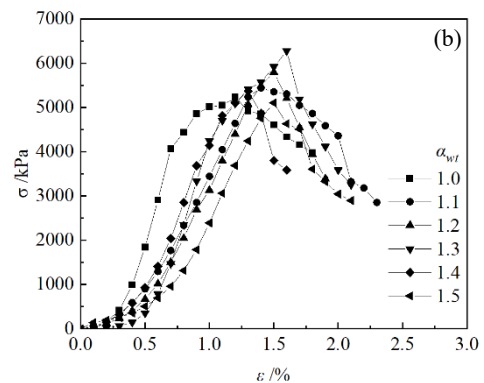
破坏特征曲线通过应力-应变关系体现。以掺入比为 25%,养护龄期分别为 28 d 和 90 d 为例,绘制固化/稳定化赤泥的应力-应变曲线见图 4。由图 4 可知,固化/稳定化赤泥的应力-应变曲线出现较为明显的峰值应力,呈现出典型的脆性变形特征,为应变软化型,其破坏应变在 0.6%~2.2% 之间。破坏曲线分为 4 个阶段,即压密阶段、线弹性变形阶段、塑性屈服阶段、脆性破坏阶段。当含水量过高时,曲线出现偏移现象,如当含水比为 1.5,养护龄期为 28 d 时,随着含水量的增加,在加压过程中,试样孔隙逐渐减小,孔隙水压力增大,使得试样的压密阶段增大,因此应力-应变曲线略有偏移,而当龄期达到 90 d 后并没有这种现象,这是由于水化反应的进行,水分逐渐被消耗,导致压密阶段减小。

2.1.2 总含水比对固化效果的影响

取曲线的峰值应力为无侧限抗压强度来表征



(a) 养护龄期为 28d



(b) 养护龄期为 90d

图 4 固化/稳定化赤泥破坏特征曲线

Fig.4 Stress-strain curves of solidified/stabilized red mud

CGFPA 对赤泥的固化效果。图 5 为无侧限抗压强度 q_u 与总含水比 α_{wt} 的关系。由图 5 可知,在 4 种掺入比下,不同养护龄期的无侧限抗压强度与总含水比的关系具有一致性,即随总含水比的增加,其无侧限抗压强度先增加后减小。当掺入比为 15%、20%、25%、30% 时,固化/稳定化赤泥无侧限抗压强度分别达到最大,对应的总含水比,即最优总含水比为 1.0、1.2、1.3、1.4,这一结果与养护龄期无关。根据式(1)得到与最优总含水比对应的总初始含水量分别为 37.8%、45.4%、49.1%、52.9%,称之为最优总初始含水量。这是由于当总含水比较低时,赤泥中的水被快速消耗,减弱了水对土颗粒润滑作用,此时强度主要依靠颗粒间的摩擦提供^[54]。随着总含水比的增加,固化剂水化反应程度增加,胶凝产物胶结颗粒形成牢固的骨架,强度增加。当水分与固化剂掺入比达到最佳比例时,加入的水分刚好满足水化反应所需水量,此时强度将达到最大值。继续提高总含水比,赤泥颗粒间形成较厚的结合水膜,作用力降低,多余水分从试样中排出,形成孔洞,使得结构松散,导致强度降低^[55]。

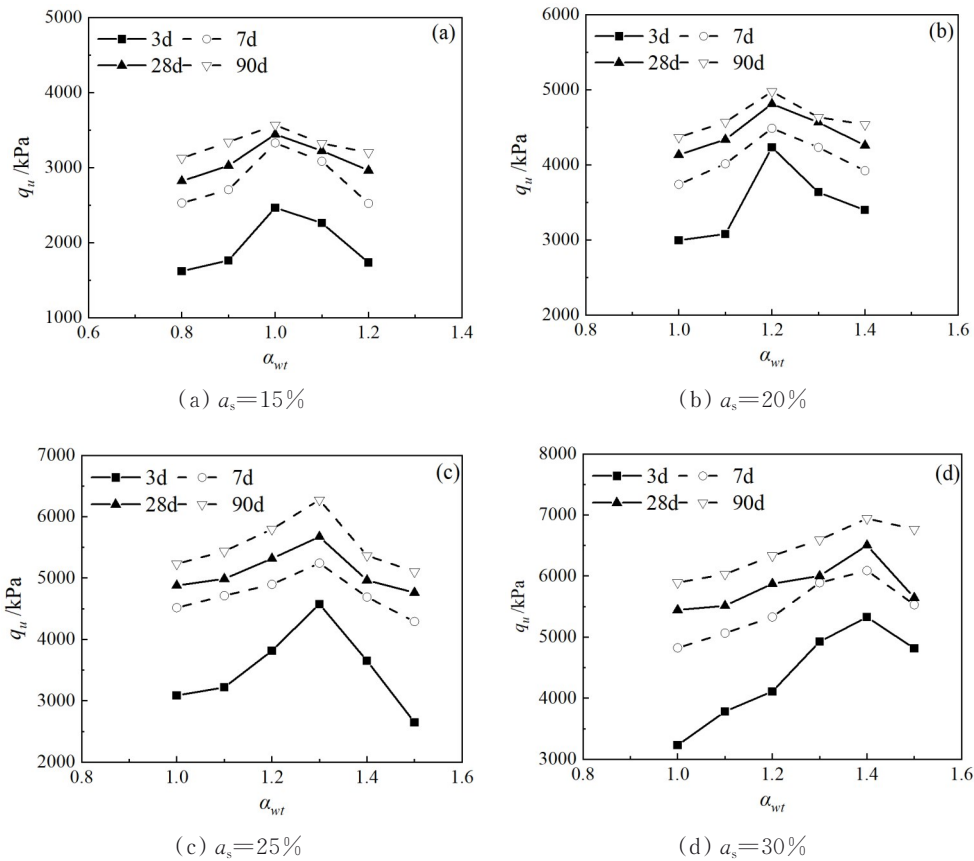


图5 无侧线抗压强度与总含水比的关系

Fig. 5 Relationship between q_u and α_{tw}

2.1.3 最优总含水比的确定

得到的固化/稳定化赤泥的最优总含水比 α_{wtop} 与掺入比 a_s 的关系见图6, 图中并给出了水泥固化高岭土的最优总含水比 α_{wtop} 与掺入比 a_s 的关系。最优总含水比随掺入比的增加而增加, 与土质种类、养护龄期均无关, 其关系可用直线表示, 如式(2)所示。

$$\alpha_{wtop} = b \times a_s + c \quad (2)$$

式中: α_{wtop} 为最优总含水比, 无量纲; a_s 为掺入比, %; b 为与固化剂种类有关的参数; c 为与土质种类有关的参数。

拟合参数值见表6。由表6可知, 采用的CGFPA固化/稳定化赤泥的参数 b 为0.026, 参数 c 为0.640, 而王达爽等^[56] 采用的水泥固化高岭土的参数 b 为0.022, 参数 c 为0.658。两者数值接近, 因此, 采用式(3)预测固化/稳定化赤泥的最优总含水比是可行的。

$$\alpha_{wtop} = 0.026 \times a_s + 0.640 \quad (3)$$

将式(3)带入式(1), 可得

$$\omega_{ntop} = (0.026 \times a_s + 0.640) \times \omega_L \quad (4)$$

式中: α_{wtop} 为最优总含水比, 无量纲; ω_{ntop} 为固化土最优总初始含水量, %; a_s 为固化剂掺入比, %; ω_L 为液限, %。

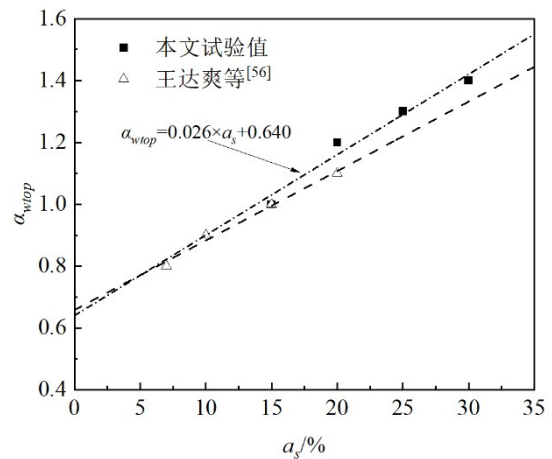


图6 最优总含水比与掺入比的关系

Fig. 6 Relationship between α_{wtop} and a_s

表6 拟合参数表

Table 6 Table of fitting parameters

土质种类	固化剂种类	b	c	拟合系数 R^2	文献来源
赤泥	CGFPA	0.026	0.640	0.97	本文试验数据
高岭土	水泥	0.022	0.658	0.99	王达爽等 ^[56]

由式(4)可知, 对于任一固化土, 仅需测得该土的液限、确定固化剂掺入比, 即可预测固化土的最优总初始含水量。

2.2 稳定化效果分析

采用 pH 值和污染物浸出浓度来表征 CGFPA 对赤泥的稳定化效果。

2.2.1 pH 值变化规律

不同固化剂掺入比的固化/稳定化赤泥的 pH 值与总含水比的关系见图 7。由图 7 可知,4 种不同掺入比的固化/稳定化赤泥在 4 个龄期的 pH 值随总含水比的变化规律均相同,即随总含水比的增加,固化/稳定化赤泥的 pH 值逐渐减低,其降低的趋势逐渐变缓,这是由于随着总含水比增加,固化剂水化反应程度增大,消耗了电石渣中的 OH^- ,导致固化/稳定化赤泥的 pH 值降低。当达到最优总含水比时,其水化反应程度达到最大,此时继续增大总含水比,无法进一步促进水化反应进行,因此 pH 值降低的趋势变缓。此外,由图 7 还可以看出,随着掺入比的增加, pH 值呈增大的趋势。随着龄期的增加, pH 值逐渐降低,即曲线向下移动,尤其是龄期达到 90 d 后,其 pH 值大幅降低,均小于 9.5。这是由于,一方面水化反应在 90 d 时逐渐趋于完全,另一方面空气中的 CO_2 与 OH^- 发生碳化反应,导致组分中的 OH^- 被大量消耗,因此 pH 值大幅下降。此外,加入固化剂后如果养护时间较短, pH 值会高于赤泥

的 pH 值,其主要原因是固化剂组分中的电石渣为强碱性物质,其 pH 值为 13.5,因此在加入初期会使得 pH 值增大,但随着反应的进行, OH^- 逐渐被消耗, pH 值逐渐降低。

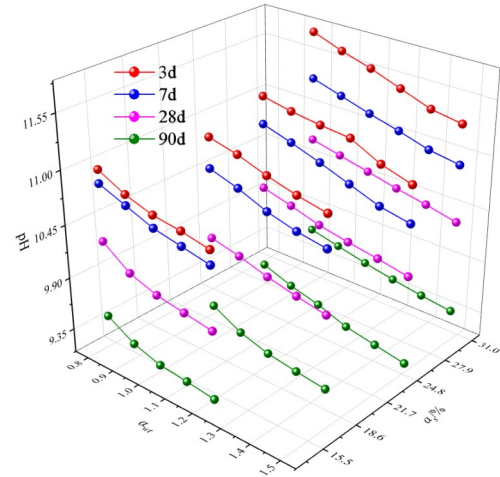


图 7 pH 值与总含水比的关系

Fig. 7 Relationship between pH and α_{wt}

2.2.2 污染物浸出浓度

1) 总含水比对污染物浸出浓度的影响

固化/稳定化赤泥中不同污染物浸出浓度 C 与总含水比 α_{wt} 的关系见图 8。由图 8 可知,随总含水

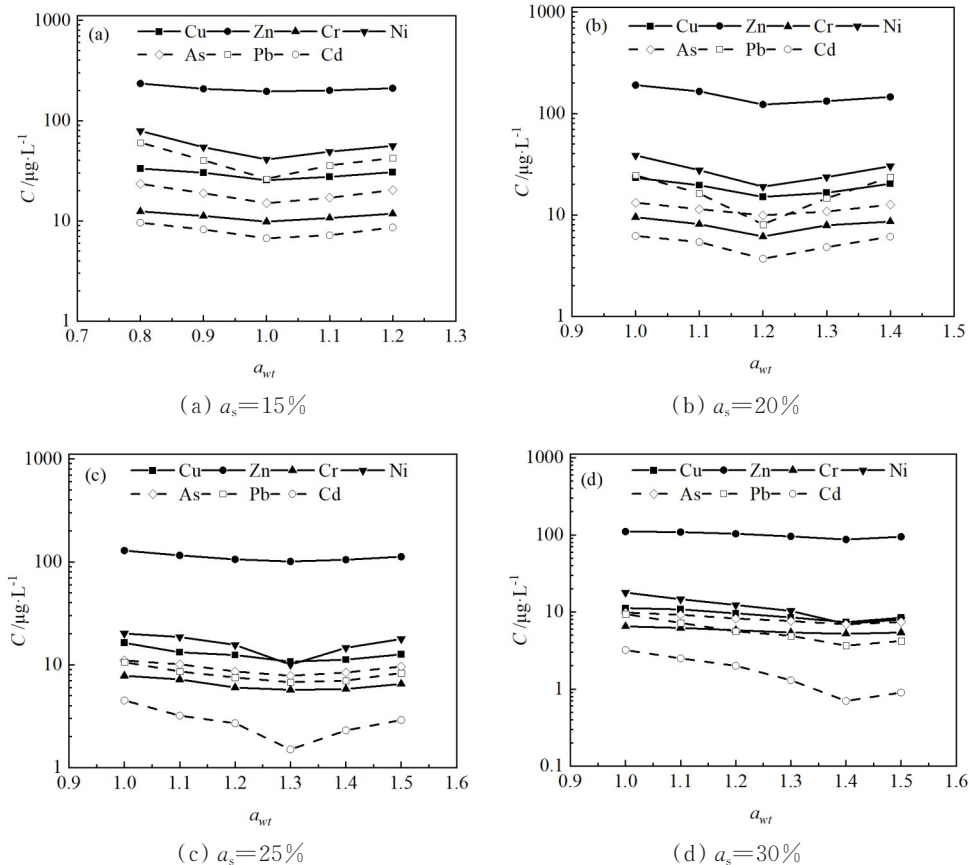


图 8 不同固化剂掺入比的污染物浸出浓度与总含水比的关系

Fig. 8 Relationship between C and α_{wt}

比的增加,赤泥中污染物浸出浓度先降低后升高,这是由于随总含水比的增加,固化剂水化反应程度增加,生成的胶凝产物增多,固化/稳定化效果增强,当达到某个值时,此时污染物浸出浓度最低,继续增加水量,多余的水分吸附在赤泥颗粒表面,蒸发后形成孔洞,降低了胶凝产物对污染物的吸附作用,因而固化/稳定化效果减弱,污染物浸出浓度增加。当掺入比为15%、20%、25%、30%时,其浸出浓度最低时的总含水比分别为1.0、1.2、1.3、1.4,这与最优总含水比一致。当掺入比为30%、总含水比为1.4时,Cu、Zn、Cr、Ni、As、Pb、Cd的浸出浓度分别降低至7.4、87.2、5.2、7.0、6.9、3.7、0.7 $\mu\text{g}/\text{L}$

L,固化/稳定化后的赤泥污染物浸出浓度远低于《地下水质量标准》中Ⅲ类水质标准的要求^[52]。由图8可知,CGFPA固化剂能够有效降低污染物浸出浓度,尤其是对 Pb^{2+} 的固化/稳定化效果最好,其浸出浓度存在一个更明显的最小值点,其原因主要有两点,一是之前的研究中表明,相比于其他污染物,固化剂水化反应生成的胶凝产物对 Pb^{2+} 的固化/稳定化效果更好^[31],二是采用稳定率来表征固化/稳定化效果,在相同条件下,相比于其他污染物,固化剂对 Pb^{2+} 的稳定率最高,达到99%(可由图9看出),基于上述原因使得铅的浸出浓度更低。

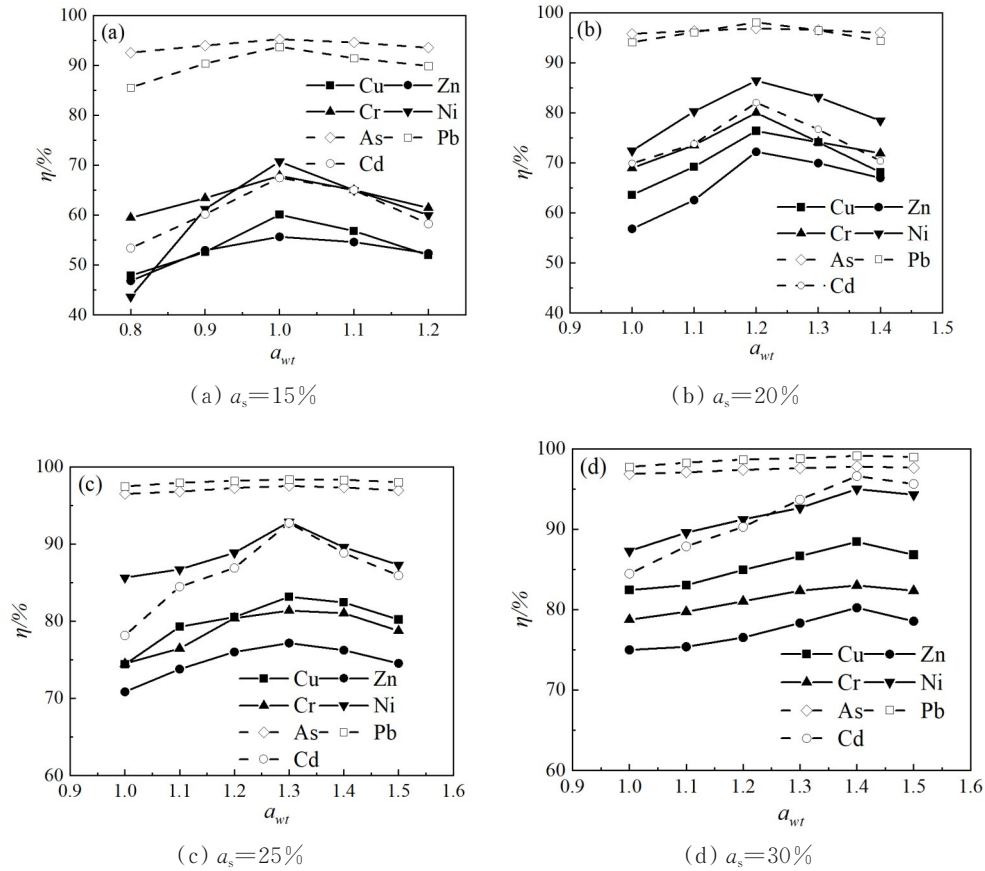


图9 不同固化剂掺入比污染物稳定率与总含水比的关系

Fig. 9 Relationship between η and α_{wt}

采用固化剂加入前赤泥中的污染物浸出浓度与固化剂加入后的污染物浸出浓度差值与固化剂加入前赤泥中的污染物浸出浓度之比表示固化/稳定化效果,如式(6)所示。

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中: η 为污染物稳定率,%; C_0 为赤泥的污染物浸出浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; C_e 为固化/稳定化赤泥的污染物浸出浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; $C_0 - C_e$ 表示固化剂稳定住的污染物浓度。

污染物稳定率 η 越大,表示固化/稳定化效果越好。不同固化剂掺入比固化/稳定化赤泥中的污染物稳定率与总含水比的关系见图9。由图9可知,随总含水比的增加,污染物稳定率先升高后降低,当达到某个值时,污染物浸出浓度达到最低,固化剂稳定住的污染物浓度最高,污染物稳定率越大。当掺入比为15%、20%、25%、30%时,其污染物稳定率最大时的总含水比分别为1.0、1.2、1.3、1.4,这与强度最大时对应的总含水比和污染物浸出浓度最低时的总含水比一致,在此将三者统称为最优总

含水比,对应的含水量为最优总初始含水量。当达到最优总含水比时,此时固化/稳定化效果达到最佳,污染物稳定率达到最大。在最优总含水比条件下,当固化剂掺入比为 30% 时,Cu、Zn、Cr、Ni、As、Pb、Cd 的稳定率分别为 88%、80%、83%、95%、98%、99%、97%。

2) 固化剂掺入比对污染物浸出浓度的影响

取总含水比分别为 1.0、1.1、1.2 时污染物浸出浓度,绘制不同污染物浸出浓度 C 与掺入比 a_s 的关系曲线,见图 10。由图 10 可知,在相同总含水比条件下,7 种污染物浸出浓度呈现出一致的规律,即随掺入比的增加,固化/稳定化赤泥中污染物浸出浓度均逐渐降低。由于赤泥中 Cu、Zn、Cr 这 3 种污染物均低于规范标准,在此不再赘述。以总含水比为

1.2 为例,当固化剂掺入比为 15% 时,Ni、As、Pb、Cd 浸出浓度由分别由 140.0、314.0、270.0、20.6 $\mu\text{g/L}$ 降低至 56.0、20.3、42.3、8.6 $\mu\text{g/L}$,而当固化剂掺入比为 30% 时,Ni、As、Pb、Cd 浸出浓度降低至 12.3、8.2、5.6、2.0 $\mu\text{g/L}$ 。稳定率由 60%、82%、84%、58%,提高至 91%、93%、98%、90%,说明提高固化剂掺量可以增强对赤泥的固化/稳定化效果。这是由于随掺入比的增加,生成的胶凝产物增多,对污染物的吸附、包裹作用增强,其固化/稳定化效果增强,因此污染物浸出浓度逐渐降低。由图 10 还可以看出,相比于其他污染物,Pb 的浸出浓度下降较为明显,说明固化剂对 Pb 的固化/稳定化效果较好,这与图 8、图 9 的结论一致。

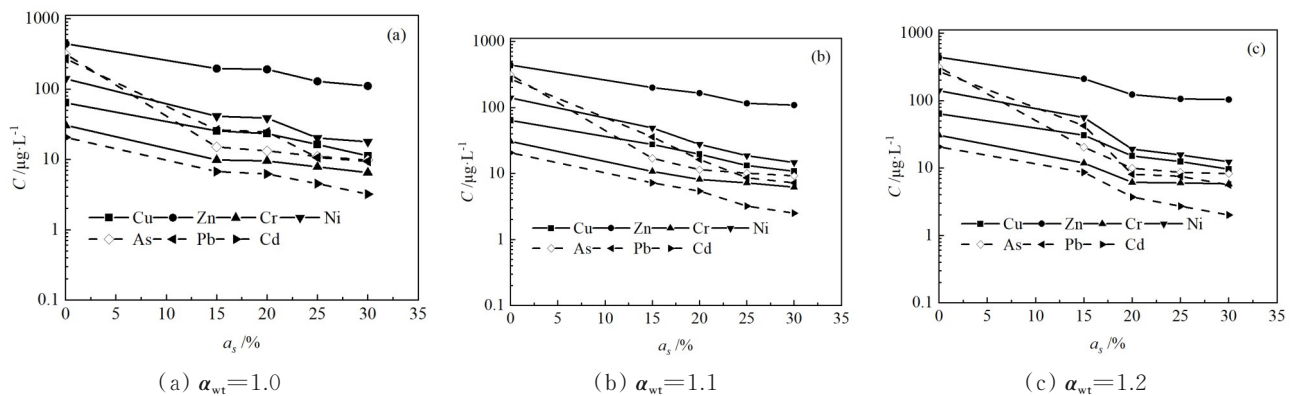


图 10 污染物浸出浓度与固化剂掺入比的关系

Fig. 10 Relationship between C and a_s

3 固化/稳定化作用机理

3.1 XRD 分析

图 11 是 XRD 图谱。由图 11 可知,赤泥和固化/稳定化赤泥的矿物相组成基本一致,均出现了钙霞石、勃母石、赤铁矿、加藤石、三水铝石、白云母、方解石等。但相比于赤泥,固化/稳定化赤泥内部矿物的衍射峰逐渐减弱。这是因为一方面固化剂发生水化反应生成的水化产物覆盖在赤泥颗粒表面,包裹着赤泥,使得赤泥颗粒对 X 射线的衍射能力减弱。另一方面水化过程中含量降低的其他物质的共用特征峰,如活性 Al_2O_3 、 SiO_2 参与水化反应生成了 C-A-S-H、C-A-H 凝胶等产物,导致衍射强度降低^[57]。此外,固化/稳定化赤泥中出现了 AFm 衍射峰,说明水化产物中含有 AFm。从图 11 还可以看出,固化/稳定化赤泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰值相比于赤泥有所降低,说明 OH^- 参与水化反应,这也印证了 pH 值降低的结果。

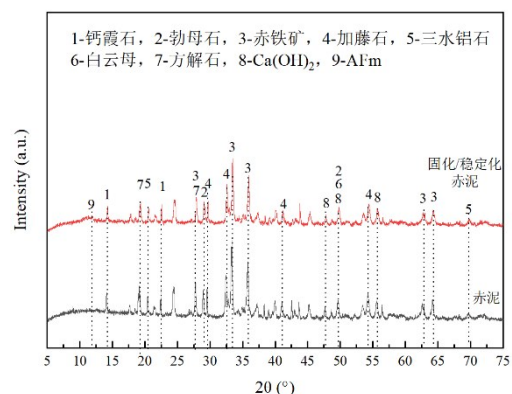


图 11 赤泥及固化/稳定化赤泥 XRD 图谱

Fig. 11 XRD of red mud and solidified/stabilized red mud

3.2 SEM-EDS 分析

图 12 是赤泥的 SEM 图片。由图 12 可知,赤泥中存在大量不规则的细小颗粒及孔隙,结构较为松散,这也导致了赤泥强度较低。

图 13 是加入 CGFPA 固化剂并标准养护 28 d 后的固化/稳定化赤泥 SEM 图片。由图 13 可知,相比于赤泥,固化/稳定化赤泥中生成大量网格状水

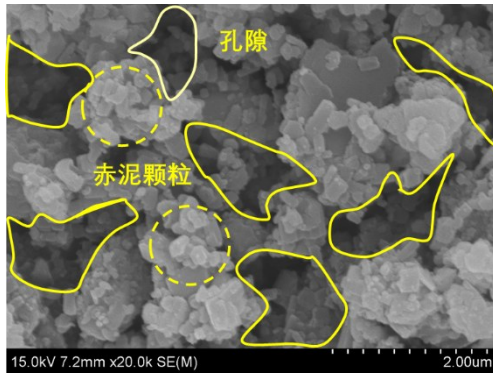
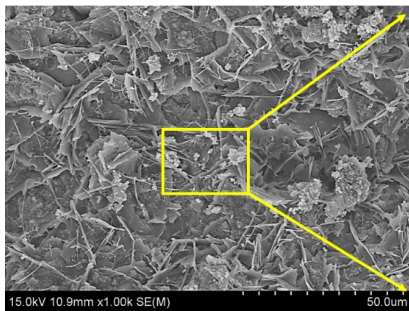


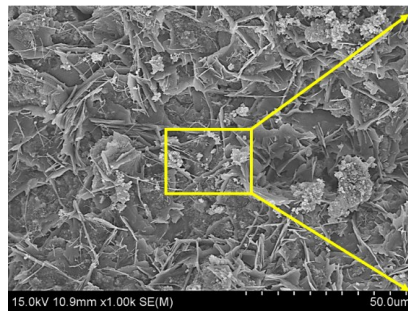
图 12 赤泥 SEM 图片(×20 000 倍)

Fig. 12 SEM of red mud

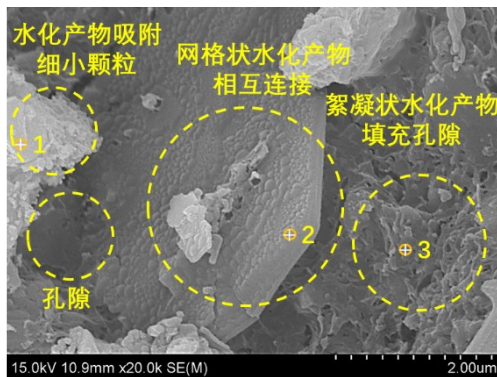
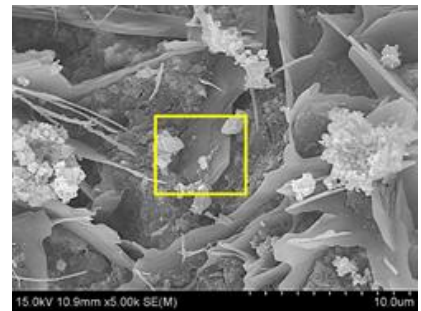
化产物并互相连接,同时还有部分水化产物胶结、吸附赤泥颗粒,使得整体性更强。此外,大量絮凝状水化产物填充孔隙,使得孔隙率降低,结构更加密实、牢固。结合 EDS 分析,点位 1 中的 Al、Ca 峰值较高,可能为 C-A-H。点位 2 为片状、网格状物质,且含有 Ca、Si、Al 等元素,说明其中包含有 AFm^[58]、C-S-H^[57,59]。点位 3 为絮凝状物质, Mg、Al、Si 元素峰值较高,说明含有 Mg-Al-HT 和 C-A-S-H 等物质。这些水化产物通过吸附、胶结等作用固化/稳定化赤泥,使其强度增加、污染物浓度降低。



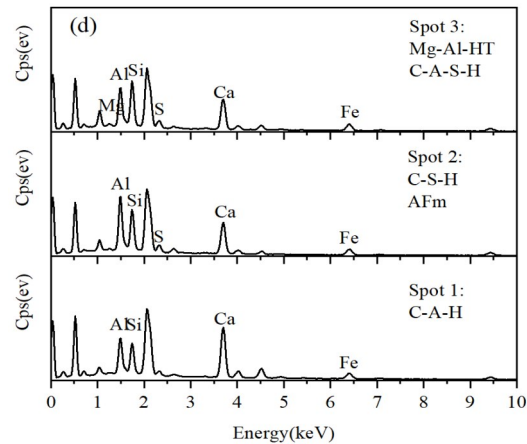
(a) ×1 000 倍



(b) ×5 000 倍



(c) ×20 000 倍



(d) EDS

图 13 固化/稳定化赤泥 SEM-EDS 图谱

Fig. 13 SEM-EDS of solidified/stabilized red mud

3.3 作用机理

CGFPA 固化剂可有效降低赤泥的 pH 和污染物浸出浓度,其作用机理如图 14 所示。

固化作用(图 14(a)):当 CGFPA 中的 CCR 以及赤泥颗粒遇水时,分解出 OH⁻,为水化反应提供碱性环境。在碱性环境下,火山灰质材料 GGBS 以及 FA 发生火山灰反应,生成 C-S-H、C-A-H、C-A-S-H 等碱激发产物,通过胶结赤泥颗粒,填充内部孔隙等方式,提高了固化/稳定化赤泥内部的密实度,进而提高了固化/稳定化赤泥的强度。作为辅助材料的 PG 遇水分解出 SO₄²⁻ 离子,发生化学反应生成

AFt(钙矾石)和 AFm,而 AFt、AFm 的微膨胀性可填充固化/稳定化赤泥内部孔隙,进一步提高了密实度,随着反应的进行,多余的 OH⁻ 与空气中的 CO₂ 反应生成难溶性物质 CaCO₃ 填充孔隙,使得固化/稳定化赤泥进一步密实。

稳定化作用(图 14(b)):CCR 提供的 OH⁻ 离子与赤泥中的重金属发生反应生成重金属的氢氧化物沉淀。在 OH⁻ 作用下,GGBS 与 FA 中的活性硅铝质玻璃体发生解聚,解聚得到的活性硅铝质物质与重金属离子发生反应生成硅酸盐沉淀,因此使得 pH 值和污染物浓度降低。部分重金属又可与 PG 中的

SO_4^{2-} 反应生成复盐沉淀,实现了重金属的稳定化。与其他阳离子(Na^+ 、 K^+ 等)发生离子交换,通过电荷平衡固定于凝胶产物内部,水化产物还可以通过电荷平衡或者分子间作用力吸附重金属离子,水化

反应生成的水化产物同时将重金属离子包裹于内部达到稳定化重金属的目的。此外,石墨烯对重金属离子的较强吸附作用也有效降低了污染物浸出浓度^[46]。

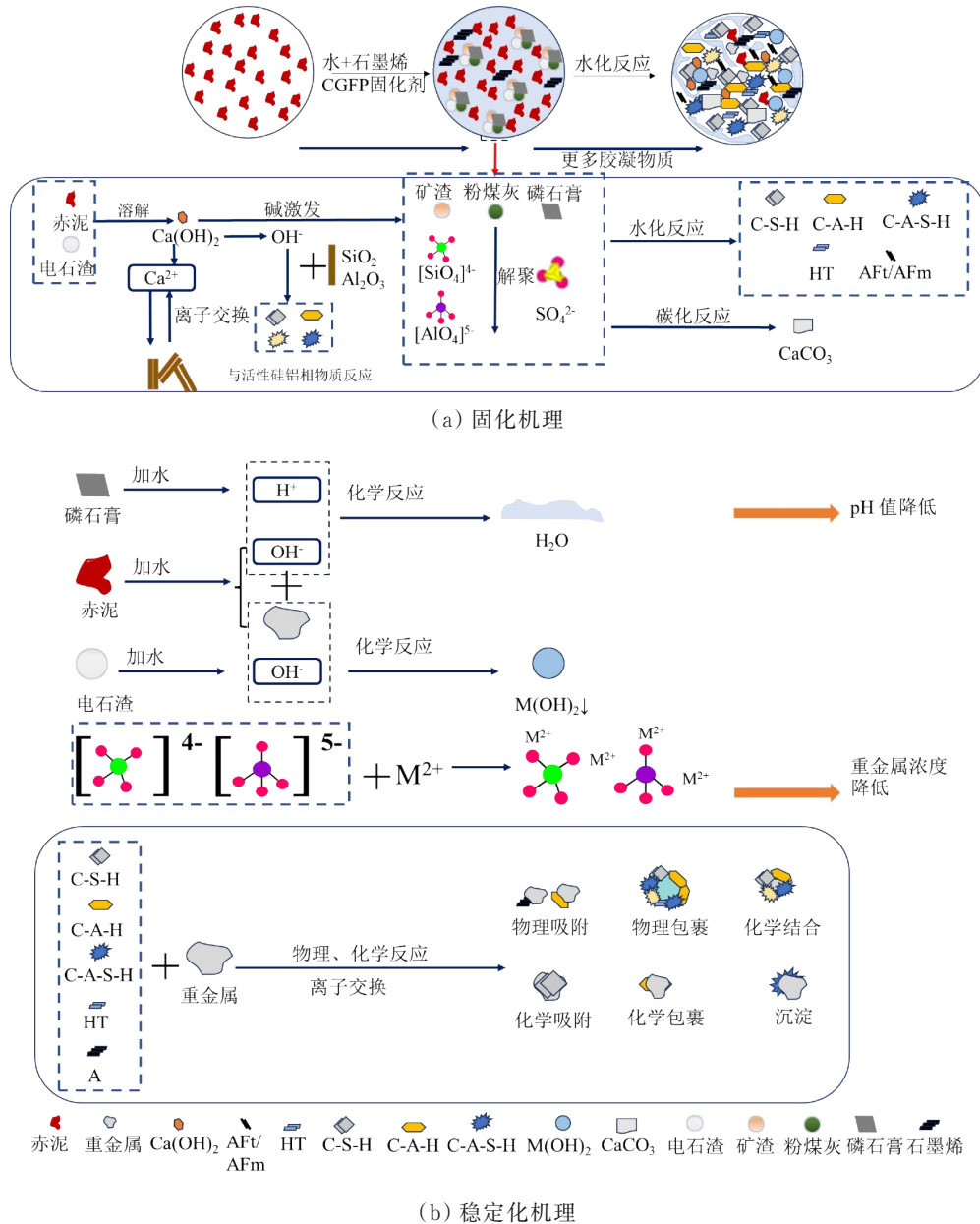


Fig. 14 Mechanism of curing red mud (modified from reference [31])

4 结论

采用以电石渣(C)、高炉矿渣(G)、粉煤灰(F)、磷石膏(P)、石墨烯(A)为组分的CGFPA固化剂固化/稳定化赤泥,研究固化剂掺量、总初始含水量、养护龄期对固化/稳定化赤泥的强度特性、酸碱性及毒性浸出特性的影响规律,得到如下结论:

1) 随总含水比的增加,固化/稳定化赤泥的无侧限抗压强度先增加后减小、而污染物浸出浓度则

先降低后升高,即存在最优总含水比使固化/稳定化赤泥的强度达到最大、污染物浸出浓度达到最低。当掺入比为15%、20%、25%、30%时,固化/稳定化赤泥最优总含水比分别为1.0、1.2、1.3、1.4,对应的最优总初始含水量分别为37.8%、45.4%、49.1%、52.9%。

2) 固化/稳定化赤泥的pH值随养护龄期的增加而降低,90 d后均低于9.5;随总含水比的增加而降低,并逐渐趋于稳定。

3)CGFPA 固化剂能够有效稳定赤泥中的污染物浓度,随掺入比增加,污染物浸出浓度逐渐降低,当掺入比为 30%,总含水比为 1.4 时,Cu、Zn、Cr、Ni、As、Pb、Cd 的浸出浓度分别降低至 7.37、87.2、5.2、7.0、6.9、3.7、0.7 $\mu\text{g/L}$,污染物稳定率分别为 88%、80%、83%、95%、98%、99%、97%。固化/稳定化赤泥污染物浸出浓度远低于地下水Ⅲ类水质标准要求,可用于路基填筑材料。

4)CGFPA 固化剂加入赤泥中生成网格状、絮凝状等胶凝产物,如 C-S-H、C-A-S-H、C-A-H、AFm 以及 Mg-Al-HT 等,这些物质可以吸附、包裹赤泥颗粒并填充孔隙,使得固化/稳定化赤泥结构更加致密、牢固,从而达到提高强度,降低污染物浸出浓度的目的。固化/稳定化机理可归纳为物理吸附、化学反应、离子交换、微膨胀和填充作用等。

参考文献

- [1] 干法赤泥堆场设计规范: GB 50986—2014 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2014.
Code for design of dry red mud stack: GB 50986—2014 [S]. Beijing: China Planning Press, 2014. (in Chinese)
- [2] WANG J, LIU X M, ZHANG Z Q, et al. Synergistic utilization, critical mechanisms, and environmental suitability of bauxite residue (red mud) based multi-solid wastes cementitious materials and special concrete [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 361: 121255.
- [3] RAI S B, WASEWAR K L, MUKHOPADHYAY J, et al. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management [J]. *Archives of Environmental Science*, 2012, 6: 13-33.
- [4] HE J, JIE Y X, ZHANG J H, et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 37: 108-118.
- [5] TUAZON D, CORDER G D. Life cycle assessment of seawater neutralised red mud for treatment of acid mine drainage [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2008, 52(11): 1307-1314.
- [6] WU C S, LIU D Y. Mineral phase and physical properties of red mud calcined at different temperatures [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(1): 628592.
- [7] 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.
- [8] NOVAIS R M, CARVALHEIRAS J, SEABRA M P, et al. Innovative application for bauxite residue: Red mud-based inorganic polymer spheres as pH regulators [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 358: 69-81.
- [9] KUMAR A, KUMAR S. Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 38: 865-871.
- [10] 孙鑫. 典型大宗工业固体废物环境风险评估体系研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
SUN X. The research on environmental risk assessment system of the typical staple industrial solid wastes [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [11] TSAKIRIDIS P E, AGATZINI-LEONARDOU S, OUSTADAKIS P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116(1/2): 103-110.
- [12] PAN Z H, CHENG L, LU Y N, et al. Hydration products of alkali-activated slag - Red mud cementitious material [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(3): 357-362.
- [13] SGLAVO V M, MAURINA S, CONCI A, et al. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: Production of clay-based ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(3): 245-252.
- [14] 陈朝轶, 茆志慧, 吕莹璐. 热处理对高掺量赤泥粉煤灰微晶玻璃性能影响 [J]. *新型建筑材料*, 2014, 41(8): 75-77, 82.
CHEN C Y, MAO Z H, LV Y L. Effect of heat treatment the properties on the high content red mud and fly ash glass ceramics [J]. *New Building Materials*, 2014, 41(8): 75-77, 82. (in Chinese)
- [15] KAVAS T. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick [J]. *Building and Environment*, 2006, 41(12): 1779-1783.
- [16] 周勇, 李召峰. 赤泥基地质聚合物胶凝材料组成设计与工程实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2023: 1-2.
ZHOU Y, LI Z F. Composition design and engineering practice of red mud-based geopolymer cementitious materials [M]. Beijing: Science Press, 2023: 1-2. (in Chinese)
- [17] LI X Y, YANG Z P, YANG S, et al. Synthesis process-based mechanical property optimization of alkali-activated materials from red mud: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 344: 118616.
- [18] 孙兆云, 吴昊, 侯佳林. 改性拜耳法赤泥路基填料施工与质量评价研究 [J]. *路基工程*, 2018(3): 69-72.
SUN Z Y, WU H, HOU J L. Study on construction and quality evaluation for subgrade filling of red mud in modified bayer process [J]. *Subgrade Engineering*, 2018(3): 69-72. (in Chinese)
- [19] 金盛垚, 娄向阳, 胡健, 等. 赤泥基高强度免烧透水砖制备及影响因素与构效机制 [J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(10): 3159-3169.

- JIN S Y, LOU X Y, HU J, et al. Preparation of high-strength permeable bricks with red mud: Influencing factors and structure-performance mechanism [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(10): 3159-3169. (in Chinese)
- [20] 乔婧. 利用工业固体废弃物赤泥制备环保免烧砖的研究 [D]. 济南: 济南大学, 2022.
- QIAO J. Study on the preparation of environmentally friendly fire-free bricks from red mud of industrial solid waste [D]. Jinan: University of Jinan, 2022.
- [21] 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.
- [22] XU Y T, YANG B, LIU X M, et al. Investigation of the medium calcium based non-burnt brick made by red mud and fly ash: durability and hydration characteristics [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2019, 26(8): 983-991
- [23] WANG Z K, WANG Y M, WU L B, et al. Effective reuse of red mud as supplementary material in cemented paste backfill: Durability and environmental impact [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 328: 127002.
- [24] 傅贤雷, 杜延军, 尤星源, 等. 赤泥渗滤液对改性 GCL 防渗性能的影响 [J]. *岩土工程学报*, 2021, 43(4): 706-714.
- FU X L, DU Y J, YOU X Y, et al. Influences of red mud leachates on hydraulic performance of a modified geosynthetic clay liner [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2021, 43(4): 706-714. (in Chinese)
- [25] BALOMENOS E, GIANOPOULOU I, PANIAS D, et al. Efficient and complete exploitation of the bauxite residue (red mud) produced in the Bayer Process [J]. *Proceedings - European Metallurgical Conference, EMC 2011*, 2011, 3: 745-758.
- [26] DEELWAL K, DHARAVATH K, KULSHRESHTHA M. Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction [J]. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, 2014, 7(3): 1053-1059.
- [27] HUA Y M, HEAL K V, FRIESL-HANL W. The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 17-30.
- [28] 公路工程赤泥(拜耳法)路基应用技术规程: DB 37/T 3559—2019 [S]. 北京: 人民交通出版社, 2019.
- Technical Specification of red mud (Bayer) subgrades application for highway engineering: DB 37/T 3559—2019 [S]. Beijing: People's Transportation Press, 2019. (in Chinese).
- [29] CHEN Q Y, TYRER M, HILLS C D, et al. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review [J]. *Waste Management*, 2009, 29 (1): 390-403.
- [30] DU Y N, JIANG N J. Stabilization/solidification of contaminated soils: A case study [M]. Elsevier, Amsterdam, 2022:75-92.
- [31] 常睿卿, 杨俊杰, 武亚磊, 等. CGF 固化/稳定化重金属污染土强度及浸出特性[J]. *中国环境科学*, 2024, 44 (5): 2580-2594.
- CHANG R Q, YANG J J, WU Y L, et al. Strength and leaching characteristics of CGF solidification/stabilization heavy metal contaminated soil [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(5): 2580-2594. (in Chinese)
- [32] WU Y L, YANG J J, CHANG R Q. The design of ternary all-solid-waste binder for solidified soil and the mechanical properties, mechanism and environmental benefits of CGF solidified soil [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 429: 139439.
- [33] 李丽华, 方亚男, 肖衡林, 等. 赤泥复合物固化/稳定化镉污染土特性研究[J]. *岩土力学*, 2022, 43(Sup 1): 193-202.
- LI L H, FANG Y N, XIAO H L, et al. Characterization of Cd-contaminated soil solidified/stabilized by red mud-based binders [J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2022, 43(Sup 1): 193-202. (in Chinese)
- [34] 刘俊芳, 张天然, 刘霖, 等. 矿渣复合物固化/稳定化铅污染沙土特性[J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(28): 12287-12295.
- LIU J F, ZHANG T R, LIU L, et al. Characteristics of solidified/stabilized lead contaminated sandy by slag composite [J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(28): 12287-12295. (in Chinese)
- [35] 张文杰, 金典, 郭兴璋, 等. 碱激发高炉矿渣固化/稳定化 Cr(VI) 污染土试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2025, 47 (1): 57-64.
- ZHANG W J, JIN D, GUO X Z, et al. Experimental study on solidification/stabilization of Cr(VI)-contaminated soil by alkali-activated ground granulated blast furnace slag [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2025, 47(1): 57-64. (in Chinese)
- [36] WU Y L, YANG J J, CHANG R Q, et al. Strength, leaching characteristics and microstructure of CGF+P all-solid-waste binder solidification/stabilization Cu(II) contaminated soil [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411: 134431.
- [37] SUN Y J, MA J, CHEN Y G, et al. Mechanical behavior of copper-contaminated soil solidified/stabilized with carbide slag and metakaolin [J]. *Environmental*

- Earth Sciences, 2020, 79(18): 423.
- [38] FENG Y S, DU Y J, ZHOU A N, et al. Geoenvironmental properties of industrially contaminated site soil solidified/stabilized with a sustainable by-product-based binder [J]. Science of the Total Environment, 2021, 765: 142778.
- [39] 陈永贵, 朱申怡, 谭邦宏, 等. 电石渣/偏高岭土固化铜污染土淋滤特性试验[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2018, 46(2): 182-187.
- CHEN Y G, ZHU S Y, TAN B H, et al. Leaching characteristic of solidification/stabilization for Cu^{2+} contaminated soils with carbide slag and metakaolin [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2018, 46(2): 182-187. (in Chinese)
- [40] 陈永贵, 潘侃, 谭邦宏, 等. 电石渣/偏高岭土固化铜污染土的浸泡试验研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(3): 678-683.
- CHEN Y G, PAN K, TAN B H, et al. Soaking experimental study on solidification/stabilization of Cu^{2+} contaminated soils with carbide slag and metakaolin [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2018, 49(3): 678-683. (in Chinese)
- [41] GUO X L, HU W P, SHI H S. Microstructure and self-solidification/stabilization (S/S) of heavy metals of nano-modified CFA - MSWIFA composite geopolymers [J]. Construction and Building Materials, 2014, 56: 81-86.
- [42] ZHANG Y S, SUN W, CHEN Q L, et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 206-213.
- [43] WANG Y G, HAN F L, MU J Q. Solidification/stabilization mechanism of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Cr}(\text{III})$ in fly ash based geopolymers [J]. Construction and Building Materials, 2018, 160: 818-827.
- [44] LI C, ZHAO F Q. Application of fly ash/granulated blast-furnace slag cementing material for immobilization of Pb^{2+} [J]. MATEC Web of Conferences, 2018, 175: 01020.
- [45] 李丽华, 李欣, 李文涛, 等. 固废基材料固化铜污染土的强度及浸出特性[J]. 有色金属工程, 2023, 13(1): 136-142.
- LI L H, LI X, LI W T, et al. Strength and leaching characteristics of copper contaminated soil solidified with solid waste based materials [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(1): 136-142. (in Chinese)
- [46] 武海燕, 白冰. 氧化石墨烯固化土壤中重金属离子的有效性及界面能特征[J]. 中国环境科学, 2023, 43(3): 1277-1287.
- WU H Y, BAI B. Availability and interfacial energy characteristics of heavy metal ions in soils solidified by graphene oxide [J]. China Environmental Science, 2023, 43(3): 1277-1287. (in Chinese)
- [47] KANG D, SEO K S, LEE H, et al. Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites [J]. Construction and Building Materials, 2017, 131: 303-308.
- [48] SOLDANO C, MAHMOOD A, DUJARDIN E. Production, properties and potential of graphene [J]. Carbon, 2010, 48(8): 2127-2150.
- [49] ZHANG C Z, LI T, YUAN Y, et al. An efficient and environment-friendly method of removing graphene oxide in wastewater and its degradation mechanisms [J]. Chemosphere, 2016, 153: 531-540.
- [50] 建筑地基基础设计规范: GB 50007—2011 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2012.
- Code for design of building foundation: GB 50007—2011 [S]. Beijing: China Planning Press, 2012. (in Chinese)
- [51] 土的工程分类标准: GB/T 50145—2007 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2008.
- Standard for engineering classification of soil: GB/T 50145—2007 [S]. Beijing: China Planning Press, 2008. (in Chinese)
- [52] 地下水质量标准: GB/T 14848—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Standard for groundwater quality: GB/T 14848—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)
- [53] GEIM A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [54] LIU Q, YANG J J, WU Y L, et al. Physical and mechanical properties of all-solid-waste-based binder-modified abandoned marine soft soil [J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2024, 12(3): 393.
- [55] MI B, ZHAO H, LU M, et al. Synthesis of electrolytic manganese slag-solid waste-based geopolymers: Compressive strength and Mn immobilization [J]. Materials, 2024, 17(6): 1431.
- [56] 王达爽, 杨俊杰, 董猛荣, 等. 水泥土强度预测室内试验研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2018, 48(7): 96-102.
- WANG D S, YANG J J, DONG M R, et al. Laboratory test on the prediction of cement soil strength [J]. Periodical of Ocean University of China, 2018, 48(7): 96-102. (in Chinese)
- [57] 林文逸, 方祥位, 雷运涛, 等. 流态固化淤泥复合胶凝材料配比优化及其固化机理[J/OL]. 土木与环境工程学报(中英文), 2024: 1-11. (2024-11-01). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20241101.1140.002.html>.
- LIN W Y, FANG X W, LEI Y T, et al. Ratio optimization and solidification mechanism of composite cementing materials of fluidized solidified sludge [J/OL].

Journal of Civil and Environmental Engineering, 2024: 1-11. (2024-11-01). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1218.TU.20241101.1140.002.html>.(in Chinese)

[58] 廖嘉欣,王健,孔祥明,等.硫酸铝和偏铝酸钠对水泥浆体强度发展的影响机理[J].建筑材料学报,2024,27(12): 1071-1080.

LIAO J X, WANG J, KONG X M, et al. Impact mechanism of aluminum sulfate and sodium aluminate on strength development of cement mortars [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(12): 1071-1080. (in Chinese)

[59] 肖杰,向家骏,刘朝晖,等.流态多源固废固化黄土固

化剂配比优化及强度形成机理[J/OL].中国公路学报,2024: 1-16. (2024-04-18). <https://link.cnki.net/urlid/61.1313.U.20240417.1353.002>.

XIAO J, XIANG J J, LIU Z H, et al. Optimization of curing agent mix ratio and mechanism of strength of fluidized multi-source solid waste solidified loesses [J/OL]. China Journal of Highway and Transport, 2024: 1-16. (2024-04-18). <https://link.cnki.net/urlid/61.1313.U.20240417.1353.002>.(in Chinese)

(编辑 XXX)