文章编号:1007-9629(2023)01-0014-07

碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料性能研究

安强1,潘慧敏1,*,赵庆新1,2,石雨轩1

(1.燕山大学河北省土木工程绿色建造与智能运维重点实验室,河北秦皇岛 066004;2.燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北秦皇岛 066004)

摘要:采用(NaOH+Na₂SiO₃)溶液、电石渣和粉煤灰来稳定赤泥,制备了碱激发赤泥-粉煤灰-电石 渣复合材料.通过力学和微观性能测试,分析了复合材料的强度形成和发展机理,并通过重金属浸出 试验评价了复合材料的安全性.结果表明:复合材料的强度随着赤泥掺量的降低和养护龄期的延长 而提高,掺40%赤泥的复合材料在28d龄期时的抗压强度最高可达20.1 MPa,致密的水化硅酸钙 (C-S-H)和水化铝酸钙(C-A-H)的形成及赤泥颗粒的物理结合是复合材料强度增长的主要原因;赤 泥中的重金属在养护28d后形成了化合物而被固化在复合材料中,在浸泡28d后的浸出液中未检测 到重金属,证明使用强碱激发剂、电石渣和粉煤灰稳定赤泥是安全可行的.

关键词:碱激发复合材料;赤泥;粉煤灰;电石渣;强度;微观结构

中图分类号:TU526 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1007-9629.2023.01.003

Properties of Alkali-Activated Red Mud-Fly Ash-Carbide Slag Composites

AN Qiang¹, PAN Huimin^{1,*}, ZHAO Qingxin^{1,2}, SHI Yuxuan¹

(1. Key Laboratory of Green Construction and Intelligent Maintenance for Civil Engineering of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China; 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Red mud was stabilized by using ($NaOH+Na_2SiO_3$) solution, carbide slag and fly ash. Alkali-activated red mud-fly ash-carbide slag composite was prepared. The strength formation and development mechanism of the composite were analyzed by mechanical and microscopic property tests. The safety of the composite was evaluated by heavy metals leaching test. The results show that the strength of the composite increases with the decrease of red mud content and the increase of curing age. The composite containing 40% red mud reaches a maximum compression strength value of 20.1 MPa at the curing age of 28 d. The formation of dense calcium silicate hydrate(C-S-H) and calcium aluminate hydrate(C-A-H), and the physical combination of red mud particles are the main reasons for the increase in strength. The heavy metals in red mud formed compounds and are solidified in the composite after curing for 28 d. No heavy metals are detected in the leachate after immersion for 28 d, which proved the safety of stabilizing red mud with strong alkali activator, carbide slag and fly ash.

Key words: alkali-activated composite; red mud; fly ash; carbide slag; strength; microstructure

赤泥是精炼氧化铝过程中产生的一类有害高碱 性工业废物,直接排放到环境中将导致土壤碱化并引 起地下水污染,严重威胁周边居民健康^[1-2].赤泥因氧 化铁含量较高而呈现红色,同时还含有铝、钠、铬、钪

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52078450,51608469);河北省重点研发计划项目(19211505D)

第一作者:安 强(1994—),男,河北昌黎人,燕山大学硕士生.E-mail:447100159@qq.com

通讯作者:潘慧敏(1978—),女,河北卢龙人,燕山大学教授,博士生导师,博士.E-mail:panhuimin@ysu.edu.cn

收稿日期:2021-11-16;修订日期:2022-01-22

等多种有价值元素^[3-4].在对铝的利用方面,Wang等^[5] 采用钙化-碳化等工艺从赤泥中提取了氧化铝,并将 处理后的残渣用于水泥生产.赤泥在建筑材料中的应 用也是目前研究者青睐的方向之一.如丁崧等^[6]研究 了以赤泥为原料所制备的透水混凝土的净水机理,发 现掺入20%赤泥能显著提高其对重金属离子的吸附 作用.赤泥具有颗粒比表面积大、黏粒含量和压实度 高的特点,在路基材料应用方面具有一定优势. Chandra等^[7]使用8 mol/L NaOH和Na₂SiO₃溶液作为 碱激发剂,制备了满足路基强度要求的赤泥-粉煤灰 复合材料.此外,赤泥还被广泛用于土壤修复^[8-9]、废气 和污水处理^[10-11]等方面.电石渣是乙炔工业产生的一 种碱性废料,其主要化学成分为Ca(OH)^[12],可以作 为粉煤灰的碱性激发剂.

基于以上研究,本文以5 mol/L NaOH 和 Na₂SiO₃溶液作为碱激发剂,利用电石渣和粉煤灰 来稳定赤泥,以减少强碱用量,制备了赤泥-粉煤 灰-电石渣复合材料,探索了该复合材料在3、7、 28 d龄期的强度发展,通过X射线衍射(XRD)、热



(a) SEM image

重-差示扫描量热(TG-DSC)、扫描电镜-能谱分析 (SEM-EDS)等方法测试了水化产物的微观形貌和 化学组成,分析了复合材料的微观结构形成过程,并 通过重金属浸出试验对复合材料的安全性进行了 分析.

1 试验

1.1 原材料

经过压滤处理的赤泥由山东新发集团提供,试验前将其烘干并研磨成粒径小于0.16 mm的粉末,其 SEM照片和XRD图谱如图1所示;电石渣浆体由河 北唐山三友集团提供; I级粉煤灰来源于河北秦皇 岛市政集团;洁净天然河砂,细度模数为2.40,粒径范 围为0.16~2.36 mm; NaOH和Na₂SiO₃由国药集团 生产,分析纯.由图1可见,赤泥具有颗粒细小和比表 面积大的特点,包含的晶体化合物主要为赤铁矿石 (hematite)和沸石(zeolite).赤泥、电石渣和粉煤灰的 化学组成(质量分数,文中涉及的组成、液固比等除 特别说明外均为质量分数或质量比)如表1所示.



图 1 赤泥的 SEM 照片和 XRD 图谱 Fig. 1 SEM image and XRD pattern of red mud

	表1	赤泥、电石渣和粉煤灰的	化学组成
Table 1	Chemical	compositions of red mud ,	carbide slag and fly ash

										W/ /0
Material	CaO	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe_2O_3}$	MgO	TiO_2	K_2O	SO_3	Na_2O	Cl
Red mud	0.95	25.10	31.98	18.90	0.10	5.28	0.10	0.34	16.50	_
Carbide slag	87.80	4.71	3.22	0.23	0.39	0.13	0.11	0.78	0.43	2.08
Fly ash	5.77	43.90	39.80	4.66	0.54	1.64	1.12	0.92	0.72	—

1.2 试验方法

复合材料的配合比如表2所示,选取液固比为0.65,砂胶比为3.00.电石渣浆体自然风干处理后测定其含水率,保持含水率为45%~55%,将满足液固比的电石渣上清液作为溶剂,将NaOH溶液浓度配置为5 mol/L,并保持 NaOH与 Na₂SiO₃

质量比为 2.5. 需要说明的是,激发粉煤灰基复合 材料的最佳 NaOH浓度为 10 mol/L^[13],考虑到 NaOH在实际应用中成本较高,为降低 NaOH用 量,本试验尝试引入工业废料电石渣作为碱性激 发剂,将 NaOH 的浓度减至 5 mol/L. 制备尺寸为 20 mm×20 mm×80 mm 的净浆试样用于微观测 试,同时固定砂胶比为3.00;成型尺寸为40 mm×40 mm×160 mm的砂浆试件用于强度试验.两者均在标准养护条件下养护3、7、28 d.复合材料的抗压强度测试根据GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》进行,每组取3个试件的平均值作为测试结果.

将养护28d的复合材料净浆试样在异丙醇中 浸泡72h以终止水化反应,之后在60℃下干燥48h 除去水分.为确保结晶的随机取向性和水化产物的 热解特性能够更好地发挥,在进行XRD和TG-DSC 测试前,将试样研磨成粒径小于0.075 mm的粉末. XRD测试使用型号为D/MAX-2500/PC的X射线 衍射仪,Cu靶辐射,扫描速率为1(°)/min,测试范围 为10°~80°,步长为0.03°.使用STA449F5型综合热 分析仪对水化产物热解特性进行分析,升温速率 为10℃/min,温度区间为30~1000℃.同时,提供 连续的氩气流以防止样品在升温过程中被碳化.将 终止水化并充分干燥的净浆试样敲成碎片,表面经 过喷金处理后用于SEM(型号Hitachi-3400N)测试, 以观察其微观形貌.

表 2 复合材料的配合比 Table 2 Mix proportions of composites

			w/%
Sample No.	Red mud	Carbide slag	Fly ash
40RM	40	20	40
50RM	50	20	30
60RM	60	20	20

2 结果与讨论

2.1 试件强度发展

考虑到复合材料的强度发展受胶凝材料和碱性 激发剂间反应程度,以及养护龄期和温度等的影响, 本试验将养护龄期和赤泥掺量作为变量,养护温度 保持在(20±2)℃,同时使各组试件的碱激发剂用量 保持一致.图2为不同赤泥掺量的复合材料砂浆试件 在不同养护龄期的抗压强度.由图2可见:当养护龄期 相同时,复合材料的抗压强度随着赤泥掺量的降低而 提高,说明合适的原材料掺量可以提高复合材料抗压 强度;当赤泥掺量相同时,复合材料抗压强度随着养 护龄期的延长而提高,但当赤泥掺量增加时,复合材料 的抗压强度增幅趋缓.由图2还可见,复合材料早期强 度发展较快,各组砂浆试件养护3d后抗压强度均高



图 2 养护 3、7、28 d 复合材料砂浆试件的抗压强度 Fig. 2 Compressive strengths of composite mortar specimens cured for 3, 7, 28 d

于 5.0 MPa, 养护 7 d 后抗压强度超过 10.0 MPa, 养 护 28 d 后抗压强度最高可达 20.1 MPa, 可满足多数 实际工程应用的需求, 说明使用强碱、电石渣和粉煤 灰来稳定赤泥的方法是可行的.

2.2 XRD分析

养护3、7、28 d复合材料净浆试样的 XRD 图谱见图 3. 粉煤灰中含有的大量活性 SiO₂、Al₂O₃与 Ca(OH)2反应,可形成水化硅酸钙(C-S-H)和水化铝 酸钙(C-A-H)^[14-15].由图3可见,复合材料净浆试样的 XRD图谱谱线以弥散峰为主,且在25°~35°处显示凸 包,反映出水化产物中存在非晶态凝胶相,说明养护 28 d 复合材料水化产物中的凝胶类物质可能为 C-S-H.由于在水化过程中Ca(OH)。不断被消耗,导 致复合材料抗压强度随着养护龄期的延长而提高. 由图3还可见:图谱中出现了波特兰石(Portlandite, Ca(OH)₂)衍射峰,表明NaOH、Na₂SiO₃及电石渣为 水化反应提供了充足的碱性反应物;图谱中可观察 到来源于赤泥的赤铁矿石(hematite)和沸石(zeolite) 衍射峰,且强度变化不大,说明赤泥颗粒难以被碱性 环境激发而发生水化反应,其在水化产物中的存在 方式主要为物理结合.比较不同养护龄期下,各组复 合材料水化产物的XRD图谱,可以观察到:(1)养护 28 d 的试样在 10°~12°处出现了 3、7 d 时均未出现的 衍射峰.通过Jade 6软件进行物相分析可知,这是由重 金属元素形成的包含有H、O、N、P等的化合物衍射 峰,来源于赤泥的重金属Cu、Fe、Cr、Sb、Zn等.(2)在 养护3、7d的水化产物XRD图谱中同等范围内没有



1—Portlandite; 2—Hematite; 3—Mullite; 4—Zeolite; 5—Quartz; 6—Calcium carbonate

图 3 养护 3、7、28 d 复合材料净浆试样的 XRD 图谱 Fig. 3 XRD patterns of composite paste samples cured for 3, 7, 28 d

衍射峰,说明此时还未形成重金属化合物.(3)复合材 料中粉煤灰的水化反应生成了富含硅铝元素的莫来 石(mullite).(4)图谱中还可以辨别出石英(quartz)和 碳酸钙(CaCO₃)的衍射峰,CaCO₃的存在是由于样品 在养护和取样过程中发生了碳化.XRD分析结果还 需要结合TG-DSC、SEM-EDS及浸出试验等测试方 法进行进一步的论证和完善.

2.3 TG-DSC分析

为了解养护28d复合材料水化产物的组成,采 用TG-DSC分析水化产物的热解特性,结果如图4 所示. 由图4可见: C-S-H在较大温度范围(50~ 600 ℃)加热时因水分散失导致质量减少,TG-DSC 曲线中在800℃处出现的1个小的脱羟基峰与 C-S-H分解为硅灰石(CaSiO₃)有关^[16];在50~150℃ 和200~400℃处出现了2个吸热峰,结合XRD分析 可知,这与水化产物C-S-H有关;由于C-A-H在300℃ 左右发生脱水^[17],DSC曲线出现了因C-A-H脱水产生 的吸热峰,证明其也存在于水化产物中;Ca(OH)。或 CaCO₃的失重温度区间较为单一、明确且易于辨识, 由于Ca(OH)₂的分解,TG曲线在400~500℃内出 现下降,另外,Ca(OH)₂作为水化反应的碱性反应 物,其含量随着养护龄期的增加而减少,当温度升至 600 ℃以上时,水化产物中的所有结合水均被释放出 来,同时CaCO₃在600℃以上分解也导致复合材料 发生质量损失[18].

2.4 SEM-EDS分析

通过 SEM-EDS 分析来确定复合材料中水化



产物的微观形貌和化学组成.养护28d净浆试样的 SEM 照片和各标记点位($点 A \setminus B \setminus C$)元素组成的 EDS图谱如图5所示.由图5可见,粒径为1~4 µm 的赤泥颗粒、致密的无定形凝胶、玻璃微珠,以及呈 不规则片状和块状的晶体等共同形成了胶结体系, 这是复合材料抗压强度形成的主要原因.比表面积 大的赤泥颗粒不易被强碱激发而发生水化反应,其 在水化产物中大部分属于物理结合.电石渣作为碱 激发剂的同时也为水化反应提供了大量的Ca,消 耗的NaOH、Na₂SiO₃和Ca(OH)₂碱性激发剂与粉 煤灰中的活性 SiO₂和 Al₂O₃发生反应,生成了 C-S-H和C-A-H. 文献[19]研究表明, C-S-H凝胶的 钙硅比(摩尔比)通常为0.8~1.7.图5中点A和点C 标记区域中无定形凝胶的钙硅比均在此范围内,表 明该无定形凝胶为C-S-H;另外在这2处均检测到 来自于赤泥的较高含量的Fe,说明赤泥颗粒与 C-S-H凝胶可以紧密结合;Al可以部分取代Si进 入C-S-H凝胶而形成水化硅铝酸钙(C-A-S-H)^[20], 点A处A1含量较高,说明此处生成了C-A-S-H凝 胶;点B处代表了来源于粉煤灰的玻璃微珠的元素 组成.

2.5 重金属浸出试验

为确保复合材料的使用安全性,将各组试件置 于水中进行了长达28d的重金属浸出试验,测试结 果见表3.由表3可以看出,复合材料中所有有毒重金 属均未在浸出液中检出,表明使用强碱激发剂 (NaOH+Na₂SiO₃)溶液、湿基电石渣和粉煤灰来稳 定赤泥的方法是安全可靠的.复合材料水化产物中 已形成含有重金属元素的复杂化合物,这一点在 XRD分析中已被证实,本文的重金属浸出试验结果 也佐证了XRD分析,并证明了碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料的安全性.



(c) Sample 60RM

图 5 养护 28 d 复合材料净浆试样的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig. 5 SEM images and EDS spectra of composite paste samples cured for 28 d

	表 3	复合材料和渗滤液中重金属分析
Table 3	Analy	sis of heavy metals in composite and leachate

	Com	posite	Leachate		
Heavy metal	Content/(mg \cdot kg ⁻¹)	Measuring the limit of $content/(mg \cdot kg^{-1})$	Content/($\mu g \cdot L^{-1}$)	Measuring the limit of $content/(\mu g \cdot L^{-1})$	
Cr	200.00	1.00	_	0.10	
Ni	17.60	1.90	—	0.02	
Cu	16.20	1.20	_	0.04	
Pb	14.70	0.10	—	0.10	
Sb	0.89	0.01	_	0.05	
Zn	17.70	2.00	_	0.06	

3 结论

(1)碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料的抗 压强度随着赤泥掺量的降低和养护龄期的延长而提 高.使用20%电石渣、5 mol/L NaOH和 NaSiO₃溶 液作为碱激发剂制备的复合材料养护7d后抗压强 度超过10.0 MPa,养护28d后抗压强度最高可达 20.1 MPa.这说明使用电石渣作为碱性激发剂可以 减少强碱用量,兼具经济和环境效益.

(2)复合材料抗压强度的主要来源为致密的 C-S-H和C-A-H的形成,以及赤泥颗粒的物理结合, 其与玻璃微珠、呈片状和块状的晶体等共同形成了 胶结体系.养护28d后,来源于赤泥的重金属形成了 含有H、O、N、P等元素的化合物而被固化在复合材 料中.

(3)复合材料28d浸出试验表明,原材料中包含的有毒重金属均未在浸出液中检出,表明使用强碱激发剂(NaOH+Na₂SiO₃)溶液、电石渣和粉煤灰来稳定赤泥的方法是安全可行的.

参考文献:

- [1] 王晓,张磊,罗忠涛,等.赤泥对道路硅酸盐水泥性能和矿物 组成的影响[J].建筑材料学报,2017,20(5):774-779.
 WANG Xiao, ZHANG Lei, LUO Zhongtao, et al. Effect of red mud on properties and mineral composition of Portland cement for road[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(5):774-779. (in Chinese)
- [2] 南相莉,张廷安,刘燕,等.我国赤泥综合利用分析[J].过程工程学报,2010,10(增刊1):264-270.
 NA Xiangli, ZHANG Ting'an, LIU Yan, et al. Analysis on comprehensive utilization of red mud in China[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(Suppl 1):264-270. (in Chinese)
- [3] 李彬,张宝华,宁平,等.赤泥资源化利用和安全处理现状与展望[J].化工进展,2018,37(2):714-723.
 LI Bin, ZHANG Baohua, NING Ping, et al. Present status and prospect of red mud resource utilization and safety treatment[J].
 Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(2): 714-723. (in Chinese)
- [4] 常军, 邵延海, 李硕, 等. 赤泥中有价金属元素综合回收研究 现状及进展[J].矿治, 2017, 26(3):59-63,77.
 CHANG Jun, SHAO Yanhai, LI Shuo, et al. Current situation of comprehensive recovery and utilization of valuable metal elements in red mud[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 59-63,77. (in Chinese)
- [5] WANG Y X, ZHANG T A, LYU G Z, et al. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue[J]. Journal of Cleaner Production, 2018,

188:456-465.

- [6] 丁崧,陈潇,夏飞跃,等.净水型赤泥-矿渣基地聚合物透水混 凝土的研究[J].建筑材料学报,2020,23(1):48-55.
 DING Song, CHEN Xiao, XIA Feiyue, et al. Study on red mud-slag based geopolymer pervious concrete with function of water purification[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 48-55. (in Chinese)
- [7] CHANDRA K S, KRISHNAIAH S, REDDY N G, et al. Strength development of geopolymer composites made from red mud-fly ash as a subgrade material in road construction [J]. Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste, 2021, 25 (1):04020068.
- [8] 黄蔼霞,许超,吴启堂,等.赤泥对重金属污染红壤修复效果及其评价[J].水土保持学报,2012,26(1):267-272.
 HUANG Aixia, XU Chao, WU Qitang, et al. Remediation effects and their evaluation of red mud amendment in heavy metal polluted red soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, 26(1):267-272. (in Chinese)
- [9] 史力争,陈惠康,吴川,等.赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉 和砷的稳定效应[J].中国科学院大学学报,2018,35(5):617-626.
 SHI Lizheng, CHEN Huikang, WU Chuan, et al. Effects of red mud and the combinations on lead, cadmium, and arsenic availability in contaminated soil [J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, 35(5): 617-626. (in Chinese)
- [10] 高建阳,高方舟.赤泥PAFC协同混凝印染污水试验研究[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(5):52-55.
 GAO Jianyang, GAO Fangzhou. Experimental study of collaborative coagulation of printing and dyeing wastewater with red mud PAFC[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(5): 52-55. (in Chinese)
- [11] NIE Q K, HU W, HUANG B S, et al. Synergistic utilization of red mud for flue-gas desulfurization and fly ash-based geopolymer preparation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 503-511.
- [12] 邵丹娜,刘学敏,姚娜,等.电石渣资源化利用分析[J].中国资源综合利用,2013,31(3):30-34.
 SHAO Danna, LIU Xuemin, YAO Na, et al. Recycling utilization of calcium carbide slag: Approaches difficulties and countermeasures[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(3):30-34. (in Chinese)
- [13] HOY M, HORPIBULSUK S, ARULRAJAH A. Strength development of recycled asphalt pavement-fly ash geopolymer as a road construction material [J]. Construction and Building Materials, 2016, 117:209-219.
- [14] 徐文,武小雷.钙硅比对水热合成水化硅酸钙实验的影响研究
 [J].硅酸盐通报,2018,37(4):1294-1298.
 XU Wen, WU Xiaolei. Influence research of the calcium silicon ratio on the synthetizing hydrated calcium silicate[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(4):1294-1298. (in Chinese)
- [15] PHOO-NGERNKHAMLA T, PHIANGPHIMAI C, INTARABUT D, et al. Low cost and sustainable repair material

made from alkali-activated high-calcium fly ash with calcium carbide residue[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247:118543.

- [16] SHAW S, HENDERSON C M B, KOMANSCHEK B U. Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/ DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study [J]. Chemical Geology, 2000, 167(1/2):141-159.
- [17] 潘国耀,毛若卿,袁坚.水化铅酸钙(C₃AH₆)脱水相及其水化研究[J].武汉工业大学学报,1997(3):27-29,39.
 PAN Guoyao, MAO Ruoqing, YUAN Jian. Research of dehydrated calcium aluminate hydrates and its hydration [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1997(3):27-29,39. (in Chinese)
- [18] MO L W, ZHANG F, PANESAR D K, et al. Development of low-carbon cementitious materials via carbonating Portland cement-fly ash-magnesia blends under various curing scenarios: A comparative study[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 163: 252-261.
- [19] HAN F H, LIU R G, YAN P Y, et al. Influence of slag on microstructure of complex binder pastes[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2014, 33(1):40-45.
- [20] 杨军,张高展,丁庆军,等.铝掺杂水化硅酸钙分子结构和力学 性能研究[J].建筑材料学报,2022,25(6):565-571,584.
 YANG Jun, ZHANG Gaozhan, DING Qingjun, et al. Molecular structure and mechanical properties of aluminum substituted C-S-H[J]. Journal of Building Materials, 2022,25(6):565-571, 584. (in Chinese)