

引文格式:彭晓闯,解钧,陈涛,等.赤泥基固化铜离子污染黄土状粉土的电化学阻抗谱特性分析[J].太原理工大学学报,2026,57(4):728-737.

PENG Xiaochuang, XIE Jun, CHEN Tao, et al. Electrochemical impedance spectroscopy characterisation of red mud-based solidified Cu^{2+} contaminated loess-like powders [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(4): 728-737.

赤泥基固化铜离子污染黄土状粉土的电化学阻抗谱特性分析

彭晓闯¹,解 钧²,陈 涛²,张 娜²,聂小青¹,何 斌²,马富丽²

(1. 山西省建筑科学研究院集团有限公司,山西 太原;2. 太原理工大学 土木工程学院,山西 太原)

摘 要:【目的】目前对重金属污染场地治理多基于力学性能和化学性质测试,因而提出无损、快捷方便且经济有效的物理评价方法是亟待解决的关键问题。【方法】研究了赤泥基固化剂对铜污染黄土的固化效果,对其固化体的无侧限抗压强度和电化学阻抗响应进行了系统的分析和评价,并建立了相关等效电路进行拟合。【结果】固化体强度随赤泥粉煤灰(RM-FA)配比的增大而先增大后减小,配比为13:2时最佳;通过对电化学阻抗谱的Nyquist图及Bode图进行分析,同样得出赤泥粉煤灰配比为13:2时最大。固化体电化学体系的等效电路为(QR)(Q(RW))R,等效电路元件 R_s 、 R_{ct1} 、 R_{ct2} 值与强度正相关, CPE_1 、 CPE_2 、 W 参数值与强度负相关,通过参数拟合分别建立了 R_s 、 R_{ct2} 与强度和RM-FA配比间的关系,得到了对应公式。电化学阻抗谱结果及等效电路各元件参数与传统的强度指标相吻合,表明电化学阻抗谱技术可以有效用于评价铜污染土的固化效果。

关键词:铜离子污染土;赤泥基;无侧限抗压强度;电化学阻抗谱;等效电路

中图分类号:TU521.3 **文献标识码:**A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20240048

文章编号:1007-9432(2026)04-0728-10

Electrochemical Impedance Spectroscopy Characterisation of Red Mud-Based Solidified Cu^{2+} Contaminated Loess-like Powders

PENG Xiaochuang¹, XIE Jun², CHEN Tao², ZHANG Na², NIE Xiaoqing¹, HE Bin², MA Fuli²

(1. Shanxi Academy of Building Sciences Group Co., Ltd. Taiyuan, Shanxi, China; 2. College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract:【Purposes】At present, the treatments of heavy metal contaminated sites are mostly based on mechanical and chemical property tests, thus proposing non-destructive, fast, convenient, and cost-effective physical evaluation methods is a key issue that needs to be solved urgently. 【Methods】In this paper, the curing effect of red mud-based curing agent on copper-contaminated loess was investigated, and the unconfined compressive strength and electrochemical impedance response of the cured body were systematically analyzed and evaluated, and the corresponding equivalent model was established for fitting. 【Results】The results show that the unconfined compressive strength of the so-

收稿日期:2024-01-15;修回日期:2024-04-02

基金项目:国家自然科学基金(41807256);山西省自然科学基金(202203021211136,20210302123139,20210302124613)

第一作者:彭晓闯,工程师,(E-mail)362445266@qq.com

通信作者:何斌,博士,教授,主要从事环境岩土研究,(E-mail)hebin@tyut.edu.cn

lidified body shows a trend of increasing and then decreasing with the increasing mass ratio of red mud fly ash, and the maximum strength value is achieved at the ratio of 13 : 2. By analysing the image characteristics of Nyquist and Bode plots of electrochemical impedance spectra, the same can be concluded that the mass ratio of 13 : 2 for red mud fly ash is the optimum mass ratio. In addition, the equivalent circuit of the solidified body electrochemical system is established as (QR)(Q(RW))R, and the relationships between the parametric components and the strength are analysed. The values of the equivalent circuit components R_s , R_{ct1} , and R_{ct2} parameters are positively correlated with the strength, and the values of CPE_1 , CPE_2 , and W parameters are negatively correlated with the strength. The relationships between the pore solution resistance R_s , the ion transfer resistance R_{ct2} within the solidified body, and the strength and the mass ratio of red mud and fly ash (RM-FA) are established by parameter fitting, separately, and the associated polynomials are obtained. The results of electrochemical impedance spectroscopy and the coincidences of parameters of each element of the equivalent circuit with traditional strength indices, indicating that the electrochemical impedance spectroscopy technique can be effectively used to evaluate the curing effect of copper-contaminated soils.

Keywords:contaminated soil; red mud-based; unconfined compression strength; electrochemical impedance spectroscopy; equivalent circuit

随着中国工业化的推进,土壤污染问题日趋严重。根据全国土壤污染状况调查公报^[1],重金属污染作为土壤污染的主要因素已对人民的生命安全造成巨大威胁。当下对重金属污染土壤的主要处理技术是固化/稳定化技术,而普通硅酸盐水泥是目前广泛使用的固化剂^[2],但水泥在生产过程中能耗大、碳排放惊人,不符合节能减排的政策导向。

赤泥(RM)和粉煤灰(FA)是排放量巨大的两种主要工业废弃物,目前的处理方式仍以堆积为主,且两种废弃物堆积量惊人^[3-4]。虽然近些年来工业固废的综合利用已经不断提高,但由于堆积量巨大、产能过剩等问题其综合利用仍有待提高。对此,许多学者对固体废弃物的综合利用进行了大量研究。因为赤泥和粉煤灰的吸附性,目前很多研究已将RM和FA用于重金属固化修复。索崇娴等^[5]研究发现,赤泥-电石膏-磷石膏可以改善固化污染土的各项指标。WANG等^[6]使用低温燃烧法制备的改性粉煤灰对废水和农田土壤中的铅具有良好的修复能力。王美玲等^[7]使用NaOH处理粉煤灰制备的改性粉煤灰对Pb(II)具有良好的去除能力,去除率达99%。可见以工业废物(如赤泥和粉煤灰)为主要原料对重金属污染场地进行修复不仅可以有效利用固废,还可以解决传统的水泥固化剂高能耗、高碳排放等问题,对改进中国的环境修复及能源利用具有重要价值。

电化学阻抗谱是一种绿色、无损的检测技术,目前中外许多学者已经将电化学阻抗谱技术运用

到土木工程的材料测试当中。何斌等^[8]通过电化学阻抗谱(EIS)对污染高岭土的固化效果进行了评价。Dominika Madej等^[9]通过EIS来表征含镉水泥浆体的相关活性以及电化学行为变化。谢瑞珍等^[10]使用EIS研究了砂土盐渍土的电化学特性,对其腐蚀性进行了评价。因此,对土体材料进行电化学阻抗谱研究对于丰富电化学阻抗谱理论体系具有重要的理论和现实意义。但是,关于固化重金属污染土电化学特性的研究,尤其是基于电化学阻抗谱法的固化污染土作用机理的研究还相对较少,有鉴于此,本研究使用赤泥和粉煤灰协同少量氧化钙和绿色、低能耗的高贝利特硫铝酸盐水泥对铜离子(Cu^{2+})污染黄土进行固化研究。我国黄土分布广阔、资源丰富,选用黄土研究具有现实意义。本文通过电化学阻抗谱对赤泥基固化剂固化铜污染黄土的效果进行了系统评估和分析,研究了不同赤泥和粉煤灰配比下的固化体电化学特性,探讨了赤泥和粉煤灰(RM-FA)对比对 Cu^{2+} 固化/稳定的影响,并建立了电化学参数和强度间的关系。

1 实验

1.1 实验材料

黄土取自山西省太原市东山某工地现场,最优含水率为17.65%,液限为26.1%,塑限为18.6%,塑性指数为7.5,属粉土,原料烘干后过0.2 mm筛。赤泥(RM)为山西省孝义市某铝厂产出的拜耳法赤泥,最优含水率为24.57%,液限为47.2%,塑限为

31.9%,塑性指数为15.3,属粉质黏土,处理方法同黄土。粉煤灰(FA)为龙泽净水材料有限公司生产的二级灰。高贝利特硫铝酸盐水泥(HBSC)产自河北省唐山市北极熊水泥厂,标号为42.5。氧化钙(CaO)为天力化学试剂有限公司生产的分析纯CaO。

表 1 实验材料的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of test materials

材料	w/%											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	S	P ₂ O ₅	C	LOSS
黄土	58.68	11.82	4.58	8.24	2.17	2.01	0.54	1.87	0.01	—	2.00	0.8
RM	20.81	23.85	9.86	17.61	1.04	0.42	3.86	10.13	0.13	—	1.07	11.22
FA	53.96	31.14	4.16	4.02	1.01	2.03	1.13	0.89	0.73	0.67	—	0.26
HBSC	13.98	18.59	2.02	50.74	2.15	0.21	0.49	—	11.75	—	—	—

表 2 实验材料矿物学成分 Table 2 Mineralogical compositions of materials	
材料	主要矿物学成分
黄土	SiO ₂ 、CaCO ₃ 、CaAl ₂ Si ₂ O ₈
RM	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈ 、Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃ 、 Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·2H ₂ O、CaCO ₃ 、Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·2H ₂ O
FA	a-SiO ₂ 、Al ₆ Si ₂ O ₁₃ 、Fe ₂ O ₃ 、CaCO ₃
HBSC	C ₂ S、CaSO ₄ 、C ₄ A ₃ S

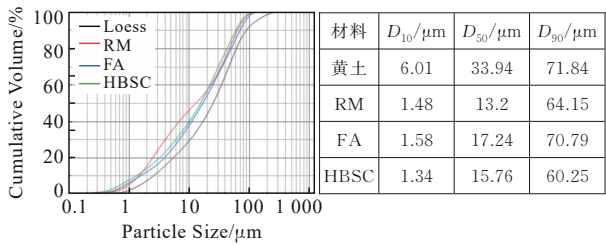


图 1 材料粒径体积分布
Fig. 1 Material particle size volume distributions

1.2 实验准备

配制浓度0、5 000、10 000 mg·kg⁻¹的Cu²⁺污染黄土作为研究对象,各材料掺量及赤泥、粉煤灰配比按照表3设计方案,均为基于黄土比例设计。将配置好的污染土和固化剂于搅拌锅中搅拌均匀,装入Φ50圆柱模具(直径、高度均50),在充分振捣后刮平试样表面。将制备好的试样于常温环境静置24±2 h后覆盖保鲜膜放入标准养护箱中养护,养护至待测龄期后进行检测,对应龄期为7、14、28、42、60、90 d。各养护龄期按不同配比制备4个平行样,其中无侧限抗压强度实验一式三份,电化学阻抗谱测试使用同一试块。

1.3 实验方法

养护至对应龄期后,取出试块使用电子万能试验机测试抗压强度,按照《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTGE51—2009)^[11]执行。

铜为北辰方正试剂厂生产的分析纯Cu(NO₃)₂·3H₂O。各材料的主要化学成分见表1,各材料的矿物学成分如表2所示,使用BT-9300S激光粒度分布仪测量各实验材料的粒度,结果如图1所示。

表 3 实验比例设计						
Table 3 Design of test proportions						
$m(\text{RM}):$ $m(\text{FA})$	$w/\%$					水固比/ %
	黄土	RM+FA	CaO	HBSC	Cu^{2+}	
5:10	100	20	5	8	0/0.5/1	38
7:8	100	20	5	8	0/0.5/1	38
10:5	100	20	5	8	0/0.5/1	38
12:3	100	20	5	8	0/0.5/1	38
13:2	100	20	5	8	0/0.5/1	38
14:1	100	20	5	8	0/0.5/1	38

电化学阻抗谱测试使用如图2所示的CS350电化学工作站对固化体试样采用双电极法进行测试,然后使用ZSimpwin软件按照对应等效电路进行拟合,得到各电化学元件参数值并进行分析。

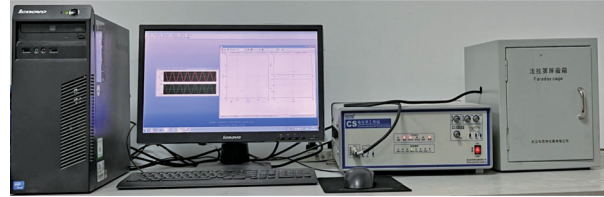


图 2 实验用电化学工作站
Fig. 2 Electrochemical workstation used for experiments

2 实验结果与讨论

2.1 抗压强度结果讨论

图3为0.5% Cu²⁺固化体各养护龄期配比的强度值,其随RM-FA配比增大而先增大后减小,配比13:2时达最大。赤泥掺量增大,相应的SiO₂和Al₂O₃等活性成分含量提高,促进内部水化反应。赤泥掺量过少时,内部碱性较低使得活性组分和粉煤灰活性难以激发。而当赤泥掺量过高时,较大的碱性反而抑制粉煤灰中活性组分的反应,导致强度降低^[12]。

图4为0%、0.5%、1%Cu²⁺浓度固化体养护至

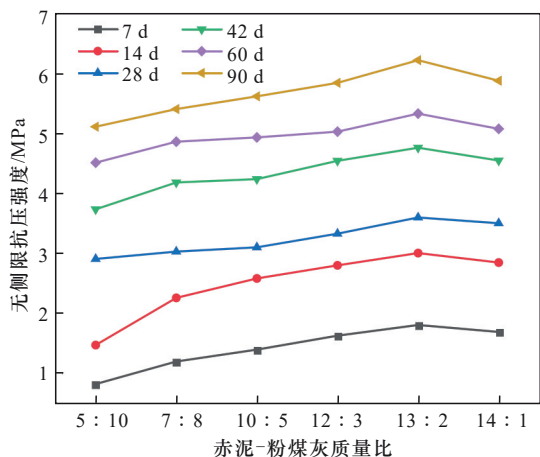


图3 0.5%浓度固化体各龄期及配合比的强度值

Fig. 3 Strength values of cured bodies at 0.5% concentration for different curing ages and ratios

28 d和90 d时各配合比的无侧限抗压强度值。同样在RM-FA配比为13:2时,强度值达到最大,再次证明13:2是最佳配比。随着养护龄期增加,水化产物不断生成,游离的 Cu^{2+} 被固定和包裹,固化体强度增长。从图5中可以看出28 d时,各浓度固化体最佳配比的强度与未污染固化体已比较接近。养护至90 d,强度值基本一致。《公路路基设计规范》要求高速公路、一级公路强度不低于0.6 MPa^[13],本研究表明不同浓度固化体养护7 d以后强度值已经高于规范要求,这表明该赤泥基固化剂配比具有合理性,可以应用于工程实践当中。

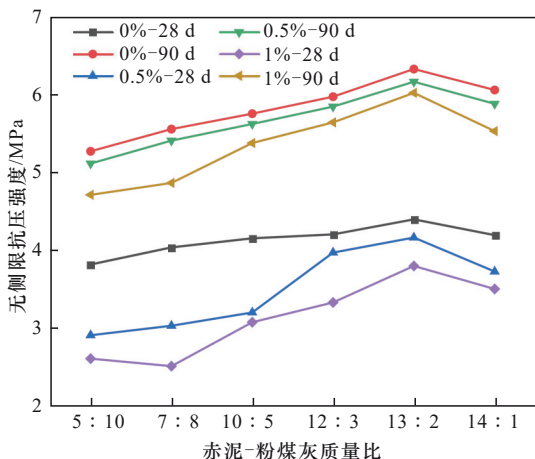


图4 不同浓度固化体养护28 d和90 d强度值

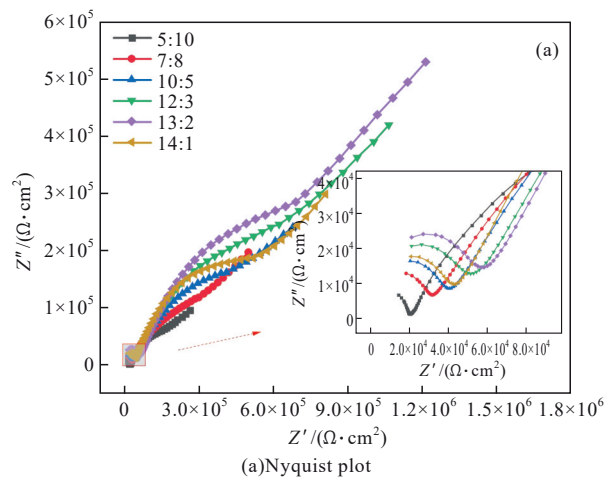
Fig. 4 Strength values of cured bodies at different concentrations at 28 and 90 d of curing

2.2 电化学阻抗谱特性分析

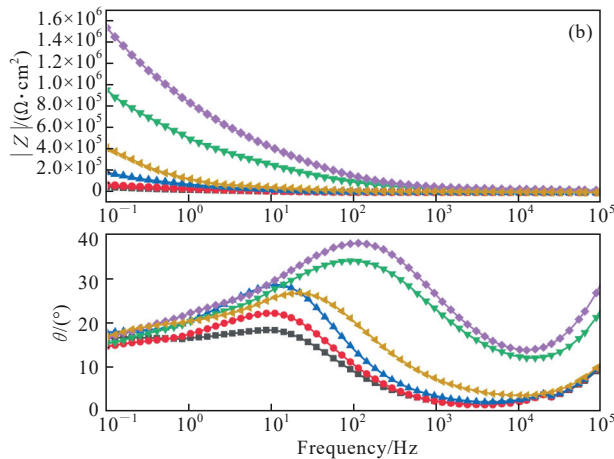
固化体内部结构变化引起的物理性质变化可以通过电化学阻抗谱(EIS)表征。固化体Nyquist图中,高频区和中高频区存在两端连续的圆弧,称为容抗弧,容抗弧半径和弧长与固化体内部的致密程度相关。低频区存在一条由离子扩散表现出来

的扩散斜线,称Warburg阻抗^[14]。

图5、6、7分别为养护28 d时0%、0.5%和1% Cu^{2+} 浓度下固化体各配比的EIS图像。随着RM-FA配比的提高,容抗弧半径增大。当配比为13:2时,容抗弧半径最大;配比增长为14:1时,半径略有下降。这表明配比为13:2时,固化体内部结构最为致密,凝胶吸附作用最强, Cu^{2+} 固化效果最好。Bode图中阻抗模值 $|Z|$ 和相位角峰值 θ 随着RM-FA配比的增大而增大,在13:2时阻抗模值以及相位角达到最大,而在配比为14:1时有所降低,同样表明13:2为最佳配比。



(a) Nyquist plot



(b) Bode plot

图5 0%浓度固化体养护28天各配比EIS图

Fig. 5 EIS plots of 0% concentration curing bodies maintenance 28 d with different ratios

图8为最佳配比下0.5% Cu^{2+} 浓度固化体(13:2)各龄期的电化学阻抗谱。养护7 d, Nyquist图容抗弧较小,扩散斜线还未出现,表明养护时间较短时内部较高的 Cu^{2+} 浓度抑制了水化反应进行。养护至28 d,容抗弧半径增大,远端的扩散斜线已经出现。固化剂作用一定时间后,水化产物快速包裹和固定 Cu^{2+} ,表现为容抗弧半径增大。养护至90 d,

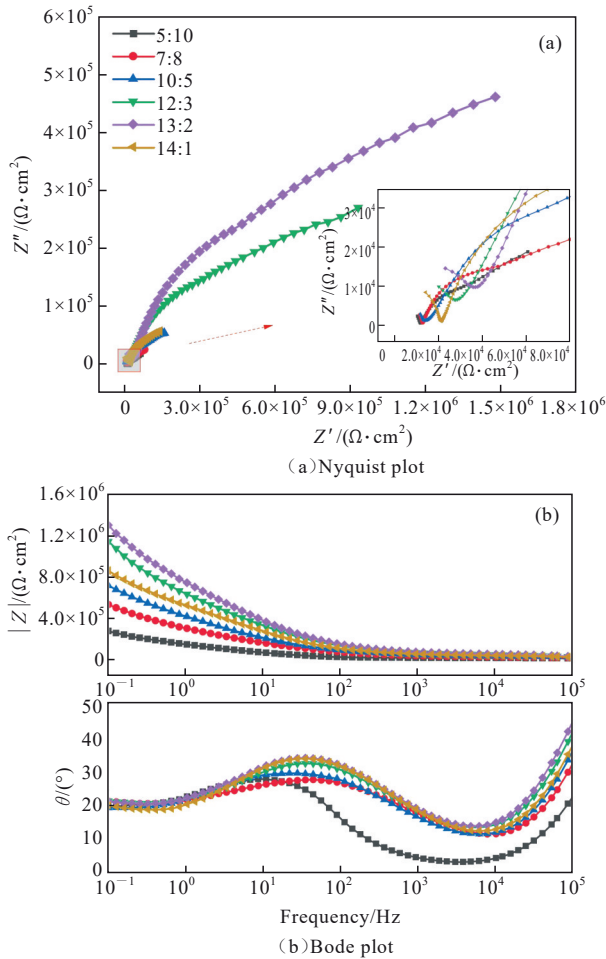


图 6 0.5% 浓度固化体养护 28 d EIS 图

Fig. 6 EIS plots of 0.5% concentration curing bodies maintenance 28 d with different ratios

高频区的圆弧半径进一步变大,经过一定时间,固化体内部水化反应持续进行,生成的CA(S)H等胶凝物质进一步填充孔隙,绝大部分的 Cu^{2+} 被固化。

随着龄期增长, Nyquist 图容抗弧半径持续增大,这反映了固化体内部 Cu^{2+} 被包裹、固定,以及孔隙被逐渐填充的过程。从 Bode 图看,阻抗模值和相位角峰值随着龄期增长而增长,同样反映了固化体内部结构逐渐密实的过程。值得注意的是,在养护时间较短时,相位角峰值出现在 $10^0 \sim 10^2$ 赫兹之间,龄期增加相位角峰值向左移动;而在同龄期不同配比时,相位角峰值随 RM-FA 配比增长而先右移然后左移,在配比为 13:2 时,相位角峰值居于最右边。这说明通过观察相位角峰值的对应频率位置也可以表征固化效果。

2.3 固化体等效电路讨论

2.3.1 固化体等效电路

固化体内部是一个不均匀的由固、液、气组成的多相体系,导电路径分 3 种(如图 9):1)液相传导,

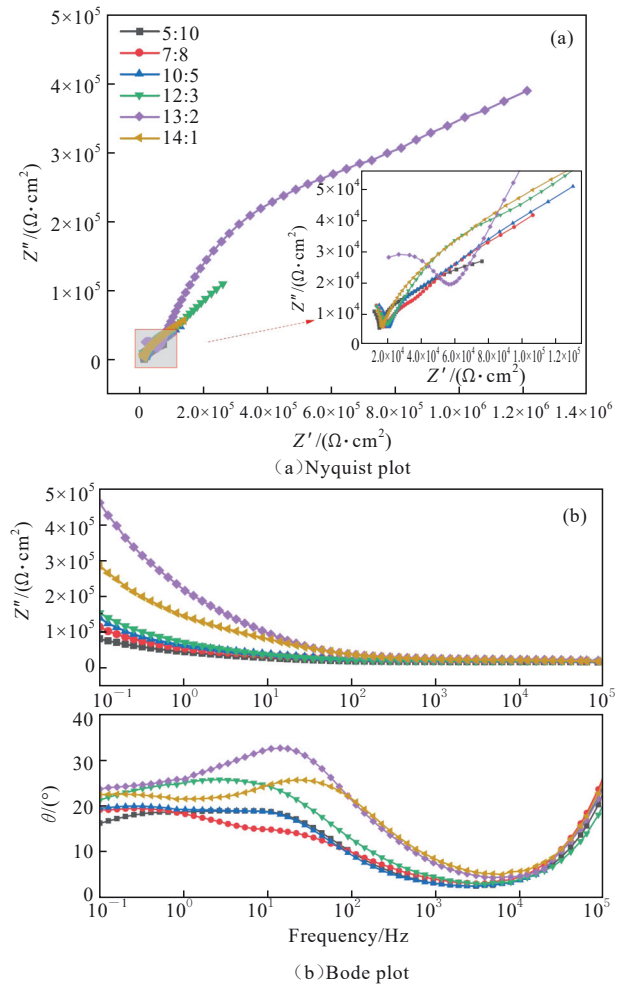


图 7 1% 浓度固化体养护 28 d 各配比 EIS 图

Fig. 7 EIS plots of 1% concentration curing bodies maintenance 28 d with different ratios

2)固液双相传导,3)固相传导^[15]。离子会在电极处进行电极-固化体的界面交换,因此还需考虑电极处的阻抗,而在实际实验中由于试块表面粗糙,与电极接触不充分,使得电容存在不同程度的偏离,因此用常相位角元件 CPE_1 、 CPE_2 代替材料/电极表面双电层电容和土体/孔隙双电层电容。

考虑到固化体内部的胶凝结构及发生聚合反应的孔隙内部孔溶液在扩散过程中不可避免地存在扩散阻抗,在建立等效电路的过程中应考虑土体与孔隙间扩散作用^[16]。

基于上述考虑建立等效电路如图 10 所示,其中 R_s 为固化体孔隙溶液电阻; CPE_1 为固化体/电极表面双电层电容, R_{ct1} 为电极表面离子传递电阻; CPE_2 为固化体内部土体和孔隙间的双电层电容, R_{ct2} 是固化体内部离子传递电阻; W 是固化体孔隙内离子扩散产生的阻抗。等效电路模型的阻抗计算参见相关研究^[16],具体表达式如式(1):

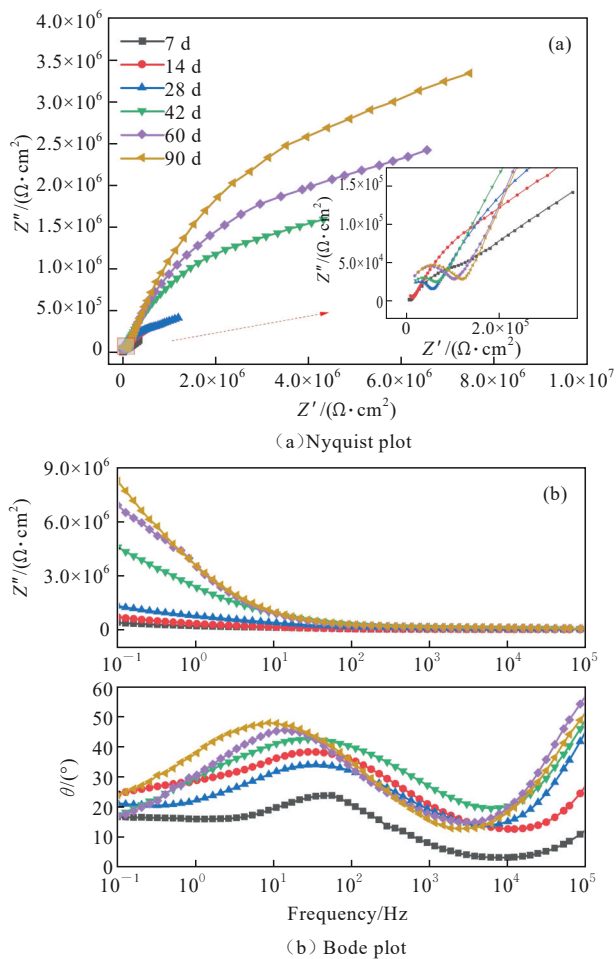


图 8 最佳配比下 0.5% 浓度固化体各龄期 EIS 图

Fig. 8 EIS plots for 0.5% concentration cured bodies with different curing ages at the optimal ratio

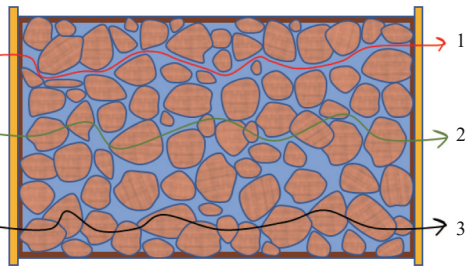


图 9 试样导电路径示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the conductive paths of the sample

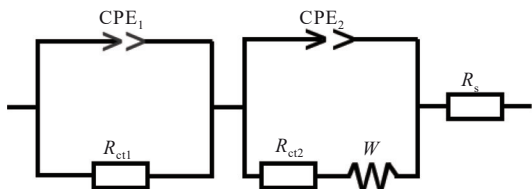


图 10 等效电路

Fig. 10 Equivalent circuit

$$Z = R_s + \frac{Y_1 \omega^{-n} (\cos \frac{n\pi}{2} - j \sin \frac{n\pi}{2}) R_{ct1}}{Y_1 \omega^{-n} (\cos \frac{n\pi}{2} - j \sin \frac{n\pi}{2}) + R_{ct1}} +$$

$$\frac{Y_2 \omega^{-n} (\cos \frac{n\pi}{2} - j \sin \frac{n\pi}{2}) [R_{ct2} + \delta \omega^{-\frac{1}{2}} (1 - j)]}{Y_2 \omega^{-n} (\cos \frac{n\pi}{2} - j \sin \frac{n\pi}{2}) + [R_{ct2} + \delta \omega^{-\frac{1}{2}} (1 - j)]} \quad (1)$$

式中, Y_1 为常相位角元件 CPE_1 的导纳, Y_2 为常相位角元件 CPE_2 的导纳; ω 为角频率, δ 为 W 的扩散阻抗系数; j 为虚数, $j^2 = -1$ 。

2.3.2 等效电路元件参数分析

为进一步研究不同龄期各配比固化体的电化学特性,使用 ZSimpwin 软件按照图 10 等效电路进行拟合,表 4 为 0.5% 浓度固化体养护 28 d 和 90 d 时各配比等效电路参数。

R_s 与固化体孔隙溶液中的离子浓度有关。从表 6 中可以看出固化体在 RM-FA 配比为 13:2 时 R_s 值最大,说明此配比下孔隙溶液中离子浓度最小。该比例下可以给固化体内部反应提供合适的碱性环境,同时粉煤灰在这种条件下可以快速地激发活性,促进水化反应,生成的水化产物会对 Cu^{2+} 进行吸附、包裹以及化学置换,使得 Cu^{2+} 被固定,降低了孔隙溶液的导电性,从而降低离子浓度。

R_{ct1} 反映了电荷从电极板转移到固化体的难易程度。随着 RM-FA 配比的提高,内部水化反应进行得更为彻底,同时材料结构越来越密实,使得电子转移难度加大, R_{ct1} 不断增大。RM-FA 配比为 13:2 时,固化体结构最密实,内部 Cu^{2+} 沉淀以及被水化产物置换、包裹最多, R_{ct1} 的值最大。

R_{ct2} 为固化体内部离子传递电阻,固化体内部离子传递越容易,其阻值就越小。固化体在 RM-FA 配比为 13:2 时最大,同样表明该配比下固化体的孔隙率最小,电荷最难传递,因而阻值最大。

CPE 为常相位角元件, CPE 的 n 值越大,越接近理想电容。表 4 中常相位角元件的 n 值均介于 0.6~0.9 之间,说明 CPE 接近电容性 RM-FA 配比为 13:2 时, n 值最大,效果最佳。 CPE_1 反映了试块表面的离子活跃程度,随着 RM-FA 配比的增大,内部的反应愈加充分, Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子在水化反应的过程中或被固定或被消耗,离子量随之减小, CPE_1 电容随之减小。 CPE_2 与孔隙内部的胶凝物质相关,随着 RM-FA 配比的增大,孔隙中的离子被反应,生成的水化产物填充了孔隙,而孔隙的密实使得双电层的厚度变厚,双电层电容 CPE_2 随之减小。RM-FA 配比为 13:2 时, CPE_1 和 CPE_2 均最小,这也反映了此比例下 Cu^{2+} 固定最多。

表 4 0.5% 浓度固化体等效电路参数
Table 4 Equivalent circuit parameters of 0.5% concentration curing body

固化体	$m(\text{RM}):$ $m(\text{FA})$	$R_s/$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}1}/$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE ₁ / $(\text{S} \cdot \text{s}^{-n} \text{cm}^{-2})$		$R_{\text{ct}2}/$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE ₂ / $(\text{S} \cdot \text{s}^{-n} \text{cm}^{-2})$		$W/(\Omega \cdot$ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$
				$Q-Y_1/\mu\text{F}$	n		$Q-Y_2/\mu\text{F}$	n	
0.5%-28 d	5:10	1.361×10^5	0.491×10^5	2.333×10^{-7}	0.8	1.241×10^6	5.835×10^{-7}	0.513	2.634×10^{-7}
	7:8	1.45×10^5	0.707×10^5	2.192×10^{-7}	0.811	1.275×10^6	3.161×10^{-7}	0.667	2.38×10^{-7}
	10:5	1.571×10^5	0.926×10^5	2.078×10^{-7}	0.843	1.505×10^6	2.785×10^{-7}	0.712	2.36×10^{-7}
	12:3	1.824×10^5	1.544×10^5	1.805×10^{-7}	0.88	1.625×10^6	2.131×10^{-7}	0.803	1.738×10^{-7}
	13:2	2.017×10^5	2.422×10^5	1.67×10^{-7}	0.9	2.083×10^6	1.812×10^{-7}	0.874	0.872×10^{-7}
	14:1	1.71×10^5	1.713×10^5	1.732×10^{-7}	0.884	1.673×10^6	2.024×10^{-7}	0.82	1.163×10^{-7}
0.5%-90 d	5:10	1.947×10^5	1.068×10^6	1.303×10^{-9}	0.735	1.826×10^6	3.526×10^{-8}	0.767	2.5×10^{-7}
	7:8	2.727×10^5	1.844×10^6	1.241×10^{-9}	0.774	2.299×10^6	2.711×10^{-8}	0.793	2.106×10^{-7}
	10:5	2.843×10^5	2.541×10^6	1.233×10^{-9}	0.837	2.929×10^6	2.581×10^{-8}	0.800	1.415×10^{-7}
	12:3	3.58×10^5	3.275×10^6	1.122×10^{-9}	0.871	3.275×10^6	1.334×10^{-8}	0.800	1.376×10^{-7}
	13:2	4.146×10^5	4.818×10^6	0.922×10^{-9}	0.897	5.849×10^6	1.037×10^{-8}	0.854	0.653×10^{-7}
	14:1	3.109×10^5	2.631×10^6	1.133×10^{-9}	0.828	4.129×10^6	1.678×10^{-8}	0.792	1.283×10^{-7}

W 反映了从孔隙液中进入扩散区的离子向土颗粒表面迁移的能力。随着RM-FA配比的增大,孔隙液中活跃的离子参与内部反应,导致进入扩散区的离子变少。配比为13:2时 W 值最低,说明此时固化效果最佳。

2.3.3 R_s 线性拟合

固化体孔隙溶液电阻 R_s 是反映固化体固化效果最为关键的参数,为进一步分析 R_s 与固化体强度

间的关系,对 R_s 值和强度进行拟合,图11(a)、(b)分别为0.5%浓度固化体在28 d和90 d的 R_s 值与强度拟合结果。从拟合结果来看固化体强度值与 R_s 有很强的线性关系, R_s 与强度间的表达式如式(2):

$$R_s = mx + n. \tag{2}$$

其中 x 为强度值, m 、 n 为相关参数,具体参数值和相关度如表5。 R_s 与强度值整体上为正相关,随着固化体强度提高,孔隙密实程度加深,孔隙液电阻 R_s 增大。

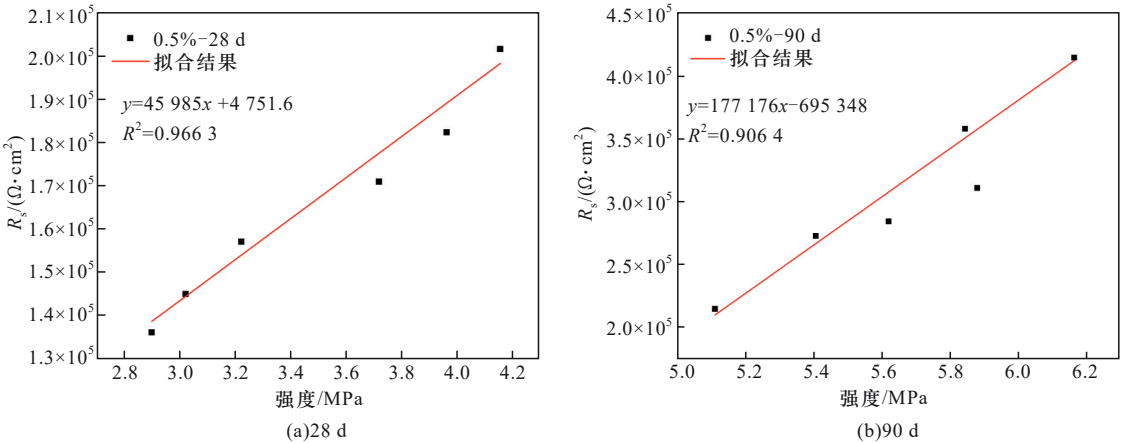


图 11 不同龄期 R_s 与强度拟合曲线
Fig. 11 Fitting curves of R_s and intensity at different ages

表 5 R_s 与强度拟合参数
Table 5 Fitting parameters of R_s and intensity

龄期	R_s 与强度拟合参数及相关度		
	m	n	R^2
28 d	45 985	4 751.6	0.966 3
90 d	177 176	-695 348	0.906 4

为明确RM-FA配比与 R_s 间关系,将RM-FA配比与 R_s 值进行拟合,图12(a)、(b)分别为0.5%浓

度固化体在28 d和90 dRM-FA配比与 R_s 值拟合结果。由图可知,将RM-FA配比与 R_s 值使用二次多项式进行拟合,两者间存在很强的相关性,确定 R_s 与RM-FA配比间的表达式(3):

$$R_s = ar^2 + br + c. \tag{3}$$

式中, r 为赤泥粉煤灰配比, a 、 b 、 c 为与之相关的参数,具体拟合参数和相关度见表6。 R_s 值随RM-FA

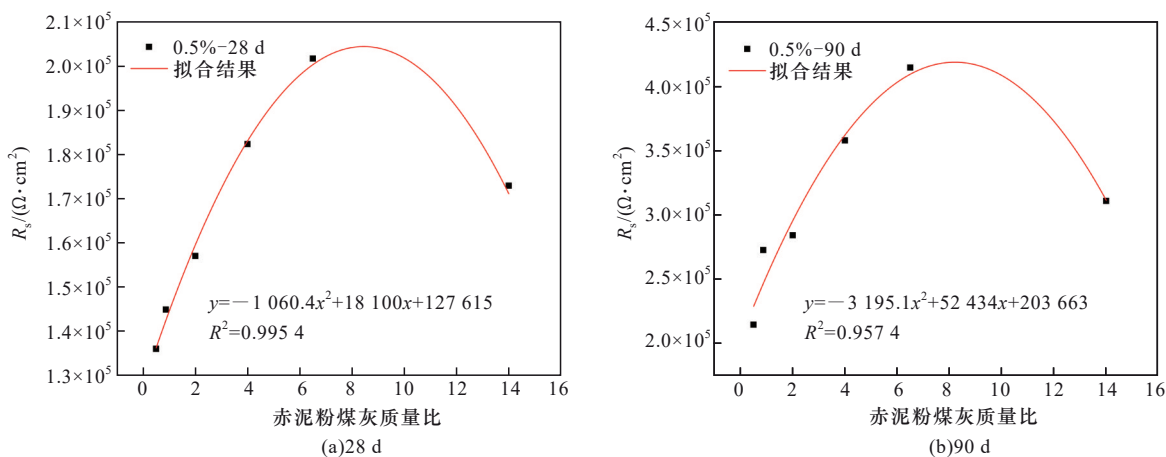


图 12 不同龄期 R_s 与 RM-FA 配比拟合曲线
Fig. 12 Fitting curves of R_s and RM-FA ratio at different ages

表 6 R_s 与赤泥粉煤灰配比拟合参数
Table 6 Fitting parameters of R_s and RM-FA

龄期	R_s 与赤泥粉煤灰配比拟合参数及相关度			
	a	b	c	R^2
28 d	-1 060.4	18 100	127 615	0.995 4
90 d	-2 195.1	52 434	203 663	0.957 4

配比增大而先增大后减小,存在一个最大值使得 R_s 值最大。研究得出的最佳配比 13:2 与拟合结果的最大值点极为接近,这表明该配比下固定 Cu^{2+} 能力最强,因而游离的铜离子最少, R_s 值最大。试验得

到的最佳配比与拟合曲线最大值极为接近,也说明本研究得出的最佳配比不仅在试验上存在合理性,在数学拟合角度也符合相关规律。

2.3.4 R_{ct2} 线性拟合

R_{ct2} 可以直观反映固化体内部密实程度及离子在土体内部传递的难易程度,对 R_{ct2} 值和强度进行拟合,拟合结果如图 13(a)、(b)所示。从拟合结果来看固化体强度值与 R_{ct2} 呈线性相关,根据拟合曲线发现 R_{ct2} 与强度间的表达式同式(2),表 7 列出了具体拟合参数值和相关度。

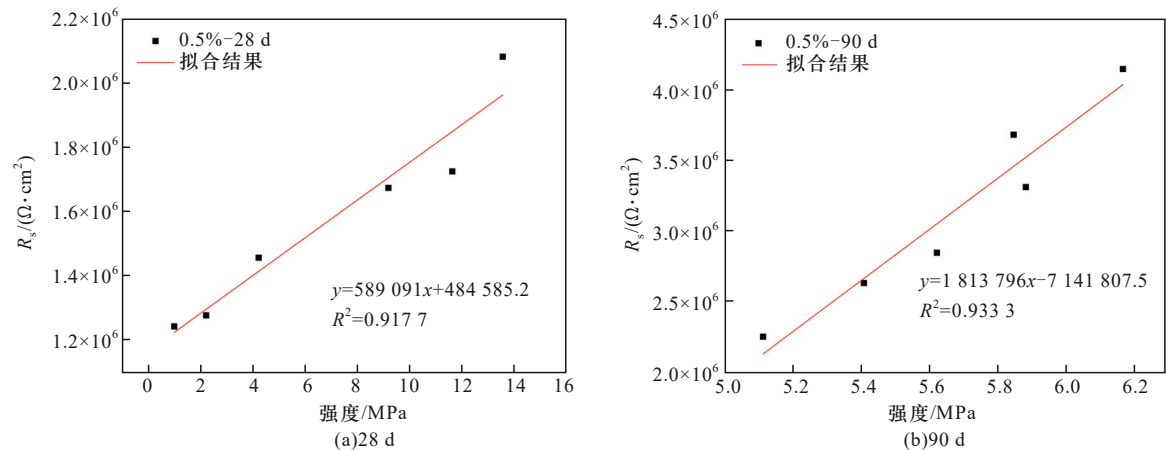


图 13 不同龄期 R_{ct2} 与强度拟合曲线
Fig. 13 Fitting curves of R_{ct2} and intensity at different ages

表 7 R_{ct2} 与强度拟合参数
Table 7 Fitting parameters of R_{ct2} and intensity

龄期	R_{ct2} 与强度拟合参数及相关度		
	m	n	R^2
28 d	589 091	484 585.2	0.917 7
90 d	1 813 796	-7 141 807.5	0.933 3

将 RM-FA 配比与 R_{ct2} 值进行拟合,图 14(a)、(b)分别为 0.5% 浓度固化体在 28 d 和 90 d RM-FA 配比与 R_{ct2} 值拟合结果。由图 14 可知,两者间存在

近似的二次多项式关系,且相关性很强,同样可以确定 R_{ct2} 与 RM-FA 配比间的表达式同式(3),具体拟合参数值和相度参见表 8。图 14 中拟合曲线最大值点与试验得到的最佳配比 13:2 也十分接近,说明研究得到的最佳配比在试验上和软件拟合方面都符合相关规律。

2.4 EIS 对固化效果的评价分析

传统的固化效果的评价手段如强度等一方面

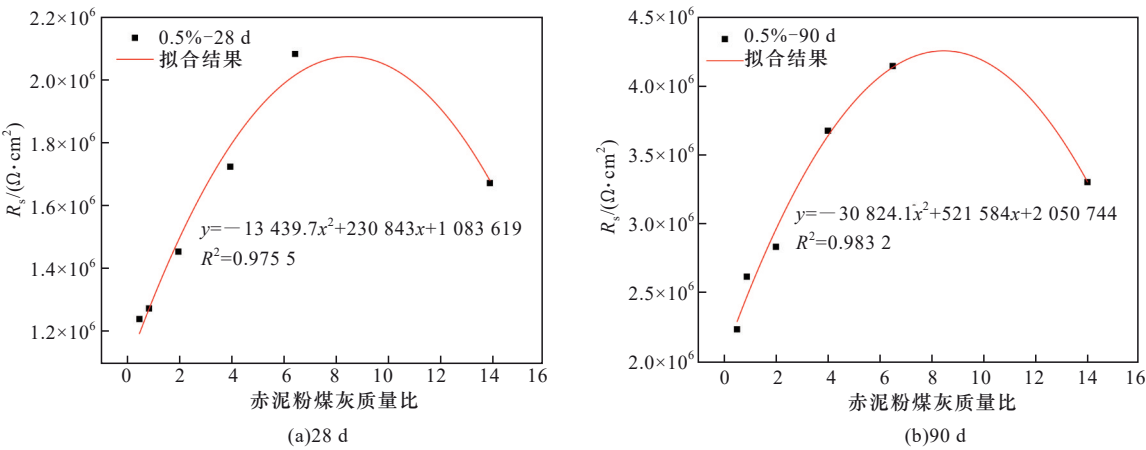


图 14 不同龄期 R_{ct2} 与 RM-FA 配比拟合曲线
Fig. 14 Fitting curves of R_{ct2} and RM-FA ratio at different ages

表 8 R_{ct2} 与赤泥粉煤灰配比拟合参数
Table 8 Fitting parameters of R_{ct2} and RM-FA

龄期	R_{ct2} 与赤泥粉煤灰配比拟合参数及相关度			
	a	b	c	R^2
28 d	-13 439.7	230 843	1 083 619	0.975 5
90 d	-30 824.1	521 584	2 050 744	0.983 2

需要消耗大量的能源,另一方面需要破坏固化体来进行测试。通过电化学阻抗谱测试可以无损反映固化体试样内部的反应过程。从电化学阻抗谱分析结果来看,Nyquist 图的高频区和中高频区容抗弧半径、Bode 图的阻抗模值及相位角峰值与固化体的强度呈正相关;其高频区、中高频区以及低频区的图像特征可以有效反映固化体内部结构的致密程度,同时相位角峰值的对应频率一定程度也能对固化体的结构密实度进行评估。等效电路元件 R_s 、 R_{ct1} 、 R_{ct2} 与强度呈正相关,CPE₁、CPE₂、 W 与强度呈负相关。在赤泥和粉煤灰配比为 13:2 时,固化剂的固化效果最强,这与实验中强度及各电化学元件对固化效果的评价是一致的。对 R_s 、 R_{ct2} 的参数值分别与强度和 RM-FA 配比进行拟合,可以发现参数值与强度呈线性相关,与 RM-FA 配比呈二次多项式关系,且二次多项式的最大值也与研究得出的最佳配比(13:2)极为接近,说明拟合得到的相关公式具备合理性,同时也说明通过电化学阻抗谱法评价污染土固化效果是行之有效的合理方法。

参考文献:

[1] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国土资源部·全国土壤污染状况调查公报[J].中国环保产业,2014,191(5): 10-11.

[2] Lei Wang, Liang Chen, GuoBinglin, et al.Red mud-enhanced magnesium phosphate cement for remediation of Pb and As contaminated soil[J].Journal of Hazardous Materials,2020,400:123317.

3 结论

本研究通过分析不同浓度 Cu^{2+} 污染黄土在不同 RM-FA 配比下固化体的抗压强度及电化学阻抗谱,系统地评价了固化效果,得出了如下结论。

- 1) 固化体强度随 RM-FA 配比的增大而先增大后减小,配比为 13:2 时,固化体的强度值最大。
- 2) Nyquist 图的容抗弧弧长和 Bode 图阻抗模值 $|Z|$ 及相位角峰值 θ 随 RM-FA 配比的增加而先增加后减小,随着龄期的增长而增长。配比为 13:2 时,容抗弧半径、阻抗模值和相位角峰值最大,弧长最长,为最佳配比。这说明通过对 EIS 图像的分析可以反映固化体内部致密程度。
- 3) 相位角峰值 θ 随龄期的增长左移;随 RM-FA 配比的增加先右移再左移,配比为 13:2 时, θ 值处于最右位置。这表明通过观察相位角峰值出现位置在一定程度上可以用来表征固化体的固化效果。
- 4) 固化体等效电路为 (QR)(Q(RW))R, 等效电路元件中 R_s 、 R_{ct1} 、 R_{ct2} 与强度呈正相关,在 RM-FA 配比为 13:2 时最大;CPE₁、CPE₂、 W 与强度呈负相关,在 RM-FA 配比为 13:2 时最小。参数拟合结果表明, R_s 、 R_{ct2} 与强度呈线性关系,与 RM-FA 配比呈二项式关系。固化体在不同 RM-FA 配比及龄期下 R_s 和 R_{ct2} 值的变化与抗压强度的变化具有极大的相关性,证明通过分析等效电路元件参数值变化和建立相关数学关系可以有效地评价污染土固化效果。

- [3] Klauber C, Gräfe M, Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1/2): 11-32.
- [4] Zhai Y, Liu F, Hu Y, et al. Regional CO₂ accounting and market layout of incinerator fly ash management in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 881: 163336.
- [5] 索崇娴,曹洪雨,曹家玮,等.赤泥-电石渣-磷石膏固化铜污染土性能[J].*环境科学学报*, 2021, 41(11): 4686-4693.
- [6] Lu W, Huang X R, Zhang J X, et al. Stabilization of lead in waste water and farmland soil using modified coal fly ash[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 314: 127957.
- [7] 王美玲,崔杏雨,陈树伟,等.改性粉煤灰去除废水中Pb(Ⅱ)的研究[J].*太原理工大学学报*, 2016, 47(4): 485-489.
- [8] 何斌,柳堰,唐龙海等.赤泥-粉煤灰-石灰协同固化Cu²⁺污染高岭土的力学及电化学特性研究[J].*太原理工大学学报*, 2021, 52(2): 238-246.
- [9] Madej D, Kruk A. Monitoring hydration of Sr-doped calcium zirconium aluminate (Ca,Sr)₂ZrAl₆O₁₈ cement via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and supported techniques[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 206: 307-320.
- [10] 谢瑞珍,韩鹏举,白晓红等.典型砂土盐渍土的电化学特性及其腐蚀性研究[J].*太原理工大学学报*, 2019, 50(2): 212-221.
- [11] 中华人民共和国交通部.公路工程无机结合料稳定材料试验规程:JTG E51-2009[S].北京:中国建筑工业出版社,2009.
- [12] 童国庆,张吾渝,高义婷,等.碱激发粉煤灰地聚物的力学性能及微观机制研究[J].*材料导报*, 2022, 36(4): 129-134.
- [13] 中华人民共和国交通运输部.公路路基设计规范:JTJ 013-1995[S].北京:人民交通出版社,2015.
- [14] 王效渊,张凯信,雷钰等.高硫粉煤灰-水泥气泡材料电化学阻抗特性的试验研究[J].*混凝土*, 2021, 378(4): 82-86.
- [15] 张亚芬,韩鹏举,何斌.砂土的电化学阻抗特性及其试验研究[J].*太原理工大学学报*, 2017, 48(1): 55-61.
- [16] Husain A, Kupwade-P K, Anfal F, et al. In situ electrochemical impedance characterization of cement paste with volcanic ash to examine early stage of hydration[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 133: 107-117.
- [17] 郭兴安,Atiq A F,牛世伟,等.高贝利特硫铝酸盐水泥水化过程的电化学阻抗谱[J].*科学技术与工程*, 2021, 21(11): 4584-4591.

(编辑:赵树庆)