



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113912319 B

(45) 授权公告日 2022.06.07

(21) 申请号 202111433794.7

(22) 申请日 2021.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113912319 A

(43) 申请公布日 2022.01.11

(73) 专利权人 南京信息工程大学  
地址 210044 江苏省南京市江北新区宁六  
路219号

(72) 发明人 张超智 刘树展

(74) 专利代理机构 南京汇盛专利商标事务所  
(普通合伙) 32238  
专利代理师 张立荣

(51) Int. Cl.

C04B 24/38 (2006.01)

C04B 103/65 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111574145 A, 2020.08.25

CN 113307591 A, 2021.08.27

CN 108707460 A, 2018.10.26

CN 107522436 A, 2017.12.29

KR 20130109923 A, 2013.10.08

倪蔡辉. 氧化石墨烯纳米片层对水泥基复合  
材料微观结构和性能的影响.《新型建筑材料》  
.2017,

审查员 刘璐

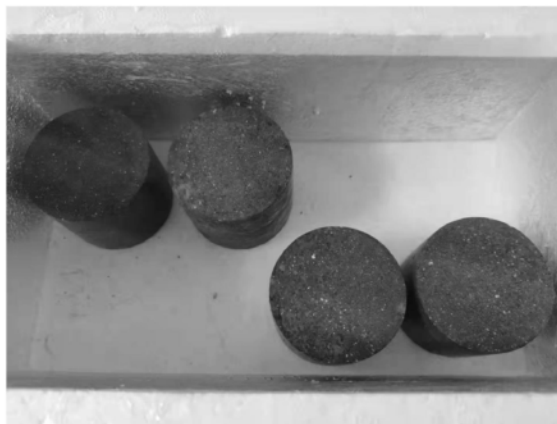
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水  
剂及抗水性建筑材料

(57) 摘要

本发明提供一种用于赤泥或皂化渣资源化的  
固废塑型抗水剂及抗水建筑材料。用于对赤泥  
或皂化渣等固体废弃物资源化处理,该材料具有  
良好的抗水性好和环境友好性,经济又绿色环  
保。本发明的固废塑型抗水剂由以下质量百分比  
的成份配制而成:磺化油10~35%;氧化石墨烯0.5  
~5%;多元醇8~35%;羧甲基纤维素钠0.2~1.2%;余  
量为水。



1. 一种用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂,该固废塑型抗水剂由下述成份按质量百分比配制而成:

磺化油10 ~35%;氧化石墨烯0.5~5%;多元醇8 ~35%;羧甲基纤维素钠0.2 ~1.2%;余量为水。

2. 根据权利要求1所述用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂,所述多元醇为甘油、乙二醇、季戊四醇、三乙醇胺中的一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求2所述用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂,所述氧化石墨烯的含氧量为:28%~53%。

4. 权利要求1-3之一所述用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂的制备方法,具体步骤如下:将上述磺化油、氧化石墨烯、多元醇、羧甲基纤维素钠和水混合,搅拌温度为5~58 °C,搅拌时间0.5 ~ 10小时,即得固废塑型抗水剂。

5. 根据权利要求4所述用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂的制备方法,所述搅拌温度选择室温条件。

6. 一种用于赤泥或皂化渣资源化的抗水性建筑材料,该抗水性建筑材料采用混合土与权利要求1-3之一所述固废塑型抗水剂按质量比为100 :0.01~ 1.0混合配制而成;所述混合土为赤泥混合土或皂化渣混合土,所述赤泥混合土中赤泥与渣土的质量比为1 : 0.5 ~ 2;所述皂化渣混合土中皂化渣与渣土的质量比为1 : 0.5 ~ 2。

7. 根据权利要求6所述用于赤泥或皂化渣资源化的抗水性建筑材料,该抗水性建筑材料主要为抗水性路基材料。

8. 根据权利要求7所述用于赤泥或皂化渣资源化的抗水性建筑材料,所述抗水性路基材料具体为路基水稳层材料。

## 用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂及抗水性建筑材料

### 技术领域：

[0001] 本发明提供一种可用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂，以及使用该固废塑型抗水剂的抗水性建筑材料，属于固废资源处理技术领域。

### 背景技术：

[0002] 赤泥是使用铝土矿生产氧化铝工程中产生的工业固废，由于含有大量氧化铁，颜色呈红色，形状像泥土，因此叫做赤泥。铝土矿主要由氧化铝、二氧化硅、氧化铁、二氧化钛等氧化物组成，以上氧化物总质量百分比大于95%。除此之外还含有：硫和碳的氧化物，以及碱金属和碱土金属钙、镁、钠、钾的氧化物。铝土矿中往往含有微量的Ga、Ge、Nb、Ta、Co、Zr、V、P、Cr、Ni的化合物。在拜耳法提取氧化铝过程中还要加入石灰乳和碳酸钠，因此，赤泥的主要化学成分为：碳酸钙、氢氧化钙、氢氧化钠、氢氧化铝、氧化铁、二氧化硅、二氧化钛等物质，少量的镁、钠、钾的氢氧化物，以及微量Ga、Ge、Nb、Ta、Co、Zr、V、P、Cr、Ni的化合物。

[0003] 每年国内产生2亿吨赤泥，占用大量土地堆积，由于赤泥呈强碱性，周围寸草不生。赤泥中含有大量氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等可溶强碱性物质，随降水渗入地下水，或随地表径流进入地表水系，对生态形成巨大危害。国内存量赤泥固废超过10亿吨，因此，有关部门将赤泥列在大宗固体废弃物首位。

[0004] 皂化渣指使用日本旭硝子公司生产技术，采用氯醇化法生产聚醚工艺中产生的固废。生产工艺中，氯丙醇与熟石灰反应制备粗环氧丙烷。含有Ca、Si、Mg氧化物的皂化废液在塔底生成，经过沉降、压滤形成固废皂化渣。皂化渣中主要含有：碳酸钙、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、氧化铁、二氧化硅等物质，因此，具有强碱性，周围寸草不生。皂化渣中含有氢氧化钙等水溶性强碱物质，随降水渗入地下水，或随地表径流进入地表水系，将对生态形成巨大危害。由于皂化渣与赤泥的主要组成成分具有类似的性质，实践中，我们将两者归为一类，综合加以利用。

[0005] 当前，赤泥综合利用技术包括：1、利用赤泥生产烧结墙体材料(汪文凌. 利用工业废弃物赤泥制造烧结砖研究[J]. 砖瓦, 2006, (7): 42-43.); 2、赤泥生产非烧结墙体材料; 使用赤泥部分取代水泥(刘春, 尹国勋. 烧结法赤泥生产混凝土的研究探讨[J]. 中国资源综合利用, 2007(3): 17-19.); 3、利用赤泥、粉煤灰生产免烧砖(许光辉, 马小娥. 赤泥、粉煤灰免烧砖的性能研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2007(6): 38-39.)。利用赤泥生产的烧结墙体材料中，赤泥的化学组成与烧结墙体材料原料要求差距较大，因此，烧制墙体材料的力学性质降低。使用赤泥代替水泥的研究中，赤泥大约可以代替15%的水泥，增大赤泥比例，性质受到较大影响。使用赤泥生产免烧砖也存在力学指标和寿命问题。因此，研发绿色低能耗、低成本赤泥资源化技术，大规模使用赤泥作为原料开发新材料将是行之有效的途径。

[0006] 目前，已经有人使用皂化渣与粉煤灰混合作为材料用于路基，但是皂化渣中氯离子的问题有待解决，氯化钠随水流失既带来环境问题又产生材料疏松的问题，因此，抗水固化可溶盐是皂化渣资源化需要解决的首要问题(佟显东, 王要君, 张馨月, 青晨, 周立岱, 皂

化渣中氯化物的去除研究,绿色科技,2020,12,213-215.)。

[0007] 当前,在土壤固化领域效果较好的固化剂为美国路邦公司的EN-1固化剂和南非的ISS2500固化剂等,使用上述固化剂不能将强碱性赤泥或皂化渣制备成抗水性路基材料,吸水率超过15%,而且材料会在水中散掉或无侧限抗压强度小于1.2MPa。因此,尝试研发新型固废抗水塑形剂,以提高抗水效果和无侧限压力。

#### 发明内容:

[0008] 本发明的目的在于提供一种用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂,用于对赤泥或皂化渣等固体废弃物进行资源化处理。

[0009] 本发明另一目的在于提供用于赤泥或皂化渣资源化的抗水性建筑材料,该材料采用上述固废塑型抗水剂,与赤泥混合土或皂化渣混合土混合使用,该材料具有抗水性好和环境友好特点,经济又绿色环保。

[0010] 本发明的具体技术方案如下:

[0011] 一种用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂,该固废塑型抗水剂由下述成份按质量百分比配制而成:

[0012] 磺化油10~35%;氧化石墨烯0.5~5%;多元醇8~35%;羧甲基纤维素钠0.2

[0013] ~1.2%;余量为水。

[0014] 本发明进一步设计在于:所述多元醇为甘油、乙二醇、季戊四醇、三乙醇胺中的一种或几种的混合物。

[0015] 本发明进一步设计在于:氧化石墨烯的含氧量为:28%~53%。

[0016] 上述用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂的制备方法,具体步骤如下:将上述磺化油、氧化石墨烯、多元醇、羧甲基纤维素钠和水混合,搅拌温度为5~58℃,搅拌时间0.5~10小时,即得固废塑型抗水剂。所述搅拌温度优选室温条件。

[0017] 一种用于赤泥或皂化渣资源化的抗水性建筑材料,该抗水性建筑材料采用混合土与上述固废塑型抗水剂按质量比为100:0.01~1.0混合配制而成;所述混合土为赤泥混合土或皂化渣混合土,所述赤泥混合土中赤泥与渣土的质量比为1:0.5~2;所述皂化渣混合土中皂化渣与渣土的质量比为1:0.5~2。

[0018] 本发明进一步设计在于,该抗水性建筑材料主要为抗水性路基材料。

[0019] 本发明进一步设计在于,所述抗水性路基材料具体为路基水稳层材料。

[0020] 在制备样品块件过程中,赤泥或皂化渣加入适量渣土制得的混合土的质量与固废塑型抗水剂的质量比为:混合土质量:固废塑型抗水剂质量=1:0.01~1.0,固废塑型抗水剂加入量少于0.01wt%时,样品块件的力学性质降低,固废塑型抗水剂加入量大于1wt%时,样品块件的力学性质不再提高。

[0021] 制备固废塑型抗水剂的搅拌时间为:0.5~10小时,搅拌时间太长,固废塑型抗水剂性质没有明显改善,搅拌时间太短,固废塑型抗水剂不均匀。搅拌温度为5~58℃,温度太高,能耗大,不符合节能环保的大方向,温度太低,反应时间增长,优选室温。

[0022] 本发明相比现有技术具有如下有益效果:

[0023] 1、本发明研制一种用于赤泥或皂化渣资源化的固废塑型抗水剂,该固废塑型抗水剂抗水性好,对赤泥或皂化渣资源化处理中,可避免水溶性碱性物质的溢出,同时避免重金

属离子溢出,具有环境友好性。

[0024] 2、研究中发现,如不加入氧化石墨烯的固废塑型抗水剂不具备很好的抗水效果,无侧限抗压强度也不高。引入氧化石墨烯(含氧量28%~53%)后抗水效果很好,无侧限压力提高很大。

[0025] 3、现有技术中,固化剂与石灰、水泥一起使用,不能有效锁住赤泥或皂化渣中碱性物质,产生氢氧化钙和重金属离子溢出产生环境隐患。本发明的固废塑型抗水剂中氧化石墨烯表面具有羟基、羧基、环氧基团,这些含氧基团与多元醇、磺化油、羧甲基纤维素钠的含氧基团反应生成酯和醚,形成笼状有机膜,包裹住赤泥-渣土或皂化渣-渣土颗粒,有机膜具有抗水性,从而锁住赤泥-渣土或皂化渣-渣土颗粒,使固废资源化得到的材料具有良好的抗水性。使用中,避免赤泥或皂化渣中水溶性碱性物质、重金属离子溢出。

[0026] 4、本发明提供的用于赤泥或皂化渣资源化的抗水性建筑材料,采用混合土与上述固废塑型抗水剂配制而成。本发明适合大批量处理固废,同时固化剂添加量很少,路基材料使用量大,用作路基材料具有很好的经济效益。本发明将固废塑型与混合土拌匀压实制备的路基新材料代替公路的水稳层材料(现有主要成分为沙子、石子、水泥),减少沙子、石子的开采,而且减少烧制水泥的碳排放,符合绿色环保要求。

[0027] 5、本发明的抗水性建筑材料可作为抗水性路基材料,赤泥或皂化渣与固废塑型抗水剂混合,施工后经过一段时间保养,形成抗水、耐压、耐劈裂、形状稳定的高强度路基,代替水稳层。由于本发明抗水性路基材料制备时,不需要使用辅助材料石灰、水泥,因此,施工成本比现有的类似施工工艺(一般固化剂与石灰、水泥一起使用)节约成本20%左右。假设赤泥、渣土、皂化渣的取得时成本为零,使用本固废塑型抗水剂与赤泥-渣土或皂化渣-渣土混合制备的抗水材料替代水稳层,新型路基材料的成本低于传统水稳层材料成本的50%左右。如果对赤泥、渣土、皂化渣收取一定处理费,效益更大。

[0028] 6、本发明的抗水性建筑材料,使用固废塑型抗水剂与混合土混合压制成道路基材或建筑材料,力学性质达到国标要求,赤泥、皂化渣和渣土中成分封闭在路基或建筑材料中,将赤泥和皂化渣变废为宝,碱性物质和重金属离子不渗出,符合环保要求。本发明可减少河沙、水泥使用,降低能耗和建筑成本,符合碳中和要求,将具有广阔的市场和光明的前途。

#### 附图说明:

[0029] 图1为实施例8制得的固废塑型抗水剂;

[0030] 图2为实施例8固废塑型抗水剂与赤泥混合土压制成型的样品块件;

[0031] 将固废塑型抗水剂与混合土搅拌均匀、压实成型做成样品块件。该样品快件养护后用于测试力学参数;

[0032] 图3为实施例8的固废塑型抗水剂与赤泥混合土拌合作为路基材料代替水稳层铺设的路面基层;

[0033] 图4为实施例8的固废塑型抗水剂与皂化渣混合土拌合作为路基材料代替水稳层铺设的路面基层。

**具体实施方式：**

[0034] 以下结合具体实例,对本发明作进一步说明:

[0035] 本发明实施例中所用原料如下:

[0036] 1、水为自来水,pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.450ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出);

[0037] 2、氧化石墨烯的含氧量为:28%~53%;

[0038] 3、磺化油的固含量为50%;

[0039] 4、赤泥为拜耳法制备氧化铝得到的赤泥,含水率:22.5%;

[0040] 5、皂化渣为使用日本旭硝子公司生产技术,采用氯醇化法生产聚醚工艺中产生的固废,含水率23.4%;

[0041] 6、渣土为南京建筑工地建造楼房施工后需要处理的一般渣土,含水率10.8%。

[0042] 实施例1.

[0043] 无氧化石墨烯固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备的土方试件及性能测试:

[0044] 1) 在25℃下,将磺化油(25g)、多元醇(甘油,20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(54g)混合,搅拌4小时,得到淡黄色液体,即无石墨烯固废塑型抗水剂;

[0045] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述无石墨烯固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0046] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度1.68MPa,吸水率17.4%。

[0047] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)无石墨烯固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0048] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度1.23MPa,吸水率20.6%。

[0049] 由于吸水率太高,不符合路基工程要求,因此不能用于研发新型路基材料。

[0050] 实施例2.

[0051] 使用美国路邦公司固化剂EN-1(简称路邦固化剂)制备的土方试件及性能测试:

[0052] 1) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述路邦固化剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0053] 样品块件放入自来水中浸泡1天,土方试件解体。

[0054] 2) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取上述路邦固化剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0055] 样品块件放入自来水中浸泡1天,土方试件解体。

[0056] 实施例3.

[0057] 使用美国路邦公司固化剂EN-1(简称路邦固化剂)制备的土方试件及性能测试:

[0058] 1) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述路邦固化剂(10g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0059] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度1.15MPa,吸水率23.3%。

[0060] 2) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取上述路邦固化剂(10g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0061] 样品块件放入自来水中浸泡1天,土方试件解体。

[0062] 实施例4.

[0063] 使用美国路邦公司固化剂EN-1 (简称路邦固化剂) 制备的土方试件及性能测试:

[0064] 1) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述路邦固化剂 (50g) 加入到赤泥混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0065] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 测得无侧限压缩强度1.46MPa, 吸水率15.9%。

[0066] 2) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土, 取上述路邦固化剂 (50g) 加入到皂化渣混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0067] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 测得无侧限压缩强度1.20MPa, 吸水率21.4%。

[0068] 由于试件吸水率太高, 不符合路基工程要求, 因此不能用于研发新型路基材料。超过5%的加入量, 成本太高, 没有推广价值和市场。

[0069] 实施例5.

[0070] 使用南非的固化剂ISS2500 (简称南非固化剂) 制备的土方试件及性能测试:

[0071] 1) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述南非固化剂 (1g) 加入到赤泥混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0072] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 土方试件解体。

[0073] 2) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土, 取上述南非固化剂 (1g) 加入到皂化渣混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0074] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 土方试件解体。

[0075] 实施例6.

[0076] 使用南非的固化剂ISS2500 (简称南非固化剂) 制备的土方试件及性能测试:

[0077] 1) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述南非固化剂 (10g) 加入到赤泥混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0078] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 土方试件解体。

[0079] 2) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土, 取上述南非固化剂 (10g) 加入到皂化渣混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0080] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 土方试件解体。

[0081] 实施例7.

[0082] 使用南非的固化剂ISS2500 (简称南非固化剂) 制备的土方试件及性能测试:

[0083] 1) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述南非固化剂 (50g) 加入到赤泥混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0084] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 测得无侧限压缩强度1.24MPa, 吸水率20.9%。

[0085] 2) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土, 取上述南非固化剂 (50g) 加入到皂化渣混合土 (1Kg), 拌匀、压实、养护7天, 得样品块。

[0086] 样品块件放入自来水中浸泡1天, 测得无侧限压缩强度1.14MPa, 吸水率19.8%。

[0087] 由于试件吸水率太高, 不符合路基工程要求, 因此不能用于研发新型路基材料。超过5%的加入量, 成本太高, 没有推广价值和市场。

[0088] 实施例8.

[0089] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0090] 1) 在25℃下, 将磺化油 (25g)、氧化石墨烯 (0.5g; 含氧量28%)、多元醇 (甘油,

20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂;制得的固废塑型抗水剂如图1所示。

[0091] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得赤泥样品块件,如图2所示。

[0092] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.56MPa,吸水率2.30%。浸泡土件的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.432ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0093] 该固废塑型抗水剂与赤泥混合土拌合作为路基材料,代替水稳层铺设的路面基层如图3所示。

[0094] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得皂化渣样品块。

[0095] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.83MPa,吸水率1.90%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.435ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0096] 该固废塑型抗水剂与皂化渣混合土拌合作为路基材料,代替水稳层铺设的路面基层如图4所示。

[0097] 实施例9.

[0098] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0099] 1) 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g;含氧量53%)、多元醇(乙二醇,20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂;

[0100] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0101] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.96MPa,吸水率2.85%。浸泡土件的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.432ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0102] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0103] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.16MPa,吸水率2.56%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.435ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0104] 实施例10.

[0105] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0106] 1) 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g,含氧量39%)、多元醇(季戊四醇,20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂;

[0107] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0108] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.08MPa,吸水率1.98%。浸



泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.444ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0109] 3)将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0110] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.56MPa,吸水率1.99%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.447ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0111] 由实施例8、9、10可以看出氧化石墨烯含氧量在28%~53%范围内,使用固废塑型抗水剂制备的新型路基材料性质稳定。

[0112] 实施例11.

[0113] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0114] 1)在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g,含氧量39%)、多元醇(三乙醇胺,20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂;

[0115] 2)将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0116] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.38MPa,吸水率1.83%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.446ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0117] 3)将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0118] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.56MPa,吸水率1.99%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.446ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0119] 实施例12.

[0120] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0121] 1)在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(20g,多元醇由季戊四醇(5g)、甘油(5g)、三乙醇胺(5g)、乙二醇(5g)组成)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0122] 2)将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0123] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.22MPa,吸水率2.13%。。浸泡土方试样的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.448ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0124] 3)将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得土方试样。

[0125] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.48MPa,吸水率2.01%。。浸泡土方试样的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.449ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0126] 由实施例8-12可以看出多元醇由季戊四醇、甘油、三乙醇胺、乙二醇四种醇的一种或几种组成,制备的新型固废塑型抗水剂性质稳定,使用该固废塑型抗水剂制备的抗水性路基材料性质稳定。

[0127] 实施例13.

[0128] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0129] 1) 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(乙二醇,20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0130] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0131] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.94MPa,吸水率1.96%。。

[0132] 浸泡土方试样的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.451ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0133] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0134] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.28MPa,吸水率1.98%。。

[0135] 浸泡土方试样的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.447ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0136] 实施例14.

[0137] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0138] 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(三乙醇胺,20g)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0139] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0140] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.51MPa,吸水率2.02%。。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.431ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0141] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0142] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.86MPa,吸水率2.01%。。浸泡土方试样的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.440ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0143] 实施例15.

[0144] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0145] 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(甘油(2g),三乙醇胺(8g),乙二醇(3g)和季戊四醇(7g))、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0146] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0147] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.39MPa,吸水率2.11%。浸

泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.446ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0148] 3)将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0149] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.56MPa,吸水率2.07%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.436ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0150] 由以上实施例11-15可以得出,各种多元醇作用在本发明中效果相近,因此在以后实施例中以多元醇表述甘油、乙二醇、季戊四醇、三乙醇胺中的一种或几种混合物。

[0151] 实施例16.

[0152] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0153] 1)在5℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(20g,成份同实施例12)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0154] 2)将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0155] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.16MPa,吸水率2.02%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.441ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0156] 3)将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0157] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.47MPa,吸水率2.19%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.450ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0158] 实施例17.

[0159] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0160] 1)在58℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(20g,成份同实施例12)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌4小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0161] 2)将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0162] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.68MPa,吸水率1.87%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.438ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0163] 3)将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0164] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.72MPa,吸水率2.03%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.441ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0165] 由实施例1、6、7知,只要能够将几种物质混合均匀形成固废塑型抗水剂,温度对固废塑型抗水剂的影响不大,以本发明固废塑型抗水剂与混合土压制的新路基材料的性质影响不大。

[0166] 实施例18.

[0167] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0168] 1) 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(20g,成份同实施例12)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌0.5小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0169] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0170] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.37MPa,吸水率1.89%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.446ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0171] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0172] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.51MPa,吸水率2.28%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.439ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0173] 实施例19.

[0174] 固废塑型抗水剂的制备、使用固废塑型抗水剂制备土方试件及性能测试:

[0175] 1) 在25℃下,将磺化油(25g)、氧化石墨烯(0.5g)、多元醇(20g,成份同实施例12)、羧甲基纤维素钠(1g)和水(53.5g)混合,搅拌10小时,得到暗黄色粘稠液体,即固废塑型抗水剂。

[0176] 2) 将赤泥与渣土按照质量比1:0.5混合制成赤泥混合土;取上述固废塑型抗水剂(1g)加入到赤泥混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0177] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.59MPa,吸水率2.07%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.440ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0178] 3) 将皂化渣与渣土按照质量比1:0.5混合制成皂化渣混合土,取步骤1)固废塑型抗水剂(1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,得样品块。

[0179] 样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.82MPa,吸水率2.01%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.448ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0180] 由实施例11、18、19知,只要能够将几种物质搅拌均匀形成固废塑型抗水剂,时间对固废塑型抗水剂的性质影响不大,对该固废塑型抗水剂与混合土压制的抗水性路基材料的性质影响不大。

[0181] 实施例20-27:

[0182] 以下各实施例中,使用磺化油、氧化石墨烯、多元醇、羧甲基纤维素钠和水混合,在25℃下,搅拌4小时制备固废塑型抗水剂,实施例20-23,以及24-27中采用的多元醇依次为

甘油、乙二醇、季戊四醇、三乙醇胺；混合土用量为100Kg，混合土中赤泥或皂化渣与渣土的质量比均为1:1，采用的原料及性能测试如下表：

[0183]

实施例	20	21	22	23	24	25	26	27
磺化油 /g	10	35	25	25	25	25	25	25
氧化石墨 /g	0.5	0.5	3	5	1	1	1	1
多元醇 /g	20	20	20	20	8	35	20	20
羧甲基 纤维素 钠/g	1	1	1	1	1	1	0.2	1.2
水/g	68.5	43.5	51	49	65	38	53.8	52.8
赤泥块 件 7 天 压强 /MPa	5.28	5.57	6.15	6.20	5.68	5.65	5.15	5.70
pH	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
铁	0.443	0.441	0.432	0.431	0.440	0.440	0.442	0.448

[0184]

(ppm)								
铬 (ppm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
镍 (ppm)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
吸水率 (%)	1.79	1.86	2.03	1.98	2.21	2.03	2.16	2.15
皂化渣 块件 7 天压强 /MPa	5.49	5.88	6.18	6.09	5.93	5.96	5.49	6.04
pH	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
铁 (ppm)	0.446	0.447	0.430	0.430	0.435	0.439	0.440	0.438
铬 (ppm)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
镍 (ppm)	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
吸水率 (%)	2.14	1.97	2.36	1.98	2.22	2.01	2.16	1.75

[0185] 实施例11、20-27表明,控制投料质量比在下列范围(磺化油:氧化石墨烯:多元醇:羧甲基纤维素钠:水=10~35:0.5~5:8~35:0.2~1.2:24.8~81.3范围内,固废塑型抗水剂与赤泥或皂化渣混合土拌合、压实形成的建筑材料的力学强度达到要求。

[0186] 实施例28.

[0187] 制备抗水性路基材料土方试件及性能测试:

[0188] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(1g)加入到1Kg赤泥混合土(500g赤泥和500g渣土)中,拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.65MPa,吸水率1.87%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.448ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0189] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(1g)加入到1Kg皂化渣混合土(500g皂化渣和

500g渣土),拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.92MPa,吸水率2.08%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.448ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0190] 实施例29.

[0191] 制备抗水性路基材料土方试件及性能测试:

[0192] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(1g)加入到1Kg赤泥混合土(333g赤泥和667g渣土)中,拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度5.45MPa,吸水率2.56%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.448ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0193] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(1g)加入到1Kg皂化渣混合土(333g皂化渣和667g渣土),拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.92MPa,吸水率2.88%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.448ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0194] 由实施例19、28、29知,赤泥(或皂化渣)与渣土的质量比控制在1:0.5~2.0之间,混合土加入固废塑型抗水剂得到的抗水性路基材料都具有较好性质。

[0195] 实施例30

[0196] 制备抗水性路基材料土方试件及性能测试:

[0197] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(10g)加入到赤泥混合土1Kg(500g赤泥和500g渣土),拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度6.12MPa,吸水率1.86%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.440ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0198] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(10g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度6.09MPa,吸水率1.58%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.436ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0199] 实施例31

[0200] 制备抗水性路基材料土方试件及性能测试:

[0201] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(0.1g)加入到赤泥混合土1Kg(500g赤泥和500g渣土),拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.32MPa,吸水率2.74%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.440ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0202] 将实施例8制得的固废塑型抗水剂(0.1g)加入到皂化渣混合土(1Kg),拌匀、压实、养护7天,样品块件放入自来水中浸泡1天,测得无侧限压缩强度4.55MPa,吸水率2.98%。浸泡土块的水的pH值和重金属含量分别为:pH=6.9;重金属离子含量:铁(0.436ppm);铬(0.003ppm);镍(未检出)。

[0203] 从实施例19、30、31可知,固废塑型抗水剂加入质量是混合土质量的0.01wt%~1wt%时,固废塑型抗水剂与混合土拌合、压实形成的路基材料的力学强度达到要求。

[0204] 所有的实施例说明固废资源化得到的材料具有抗水性,避免赤泥或皂化渣中水溶性碱性物质、重金属离子溢出,保护了环境。



图1

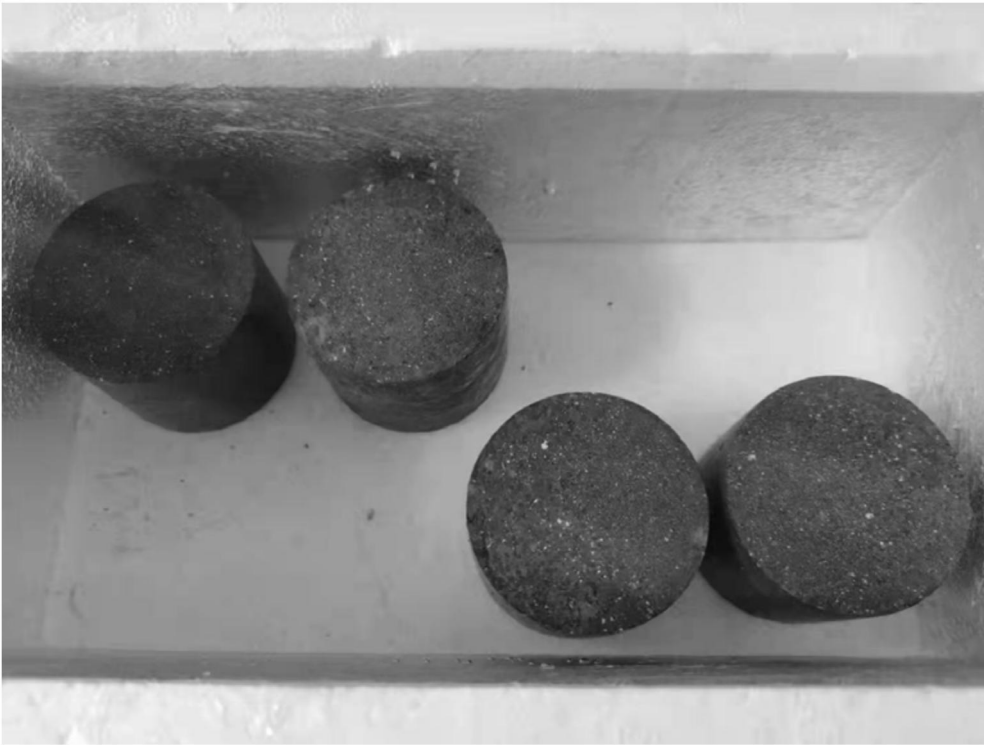


图2





图3

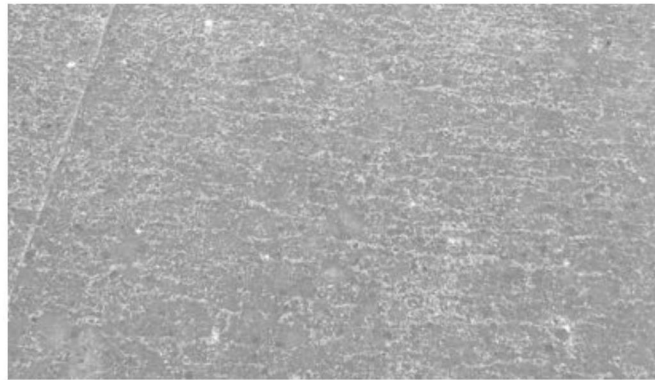


图4