DOI:10.16515/j.cnki.32-1722/n.2019.01.008

废弃贝壳循环再生利用技术研究进展

赵　晖[1],宣卫红[1],封家蕊[2],陈　达[2]

(1.金陵科技学院建筑工程学院,江苏　南京　211169;2.河海大学港口海岸与近海工程学院,江苏　南京　210024)

摘　要:从使用废弃贝壳作为动物饲料、水处理剂、土壤处理剂以及废弃贝壳建材化循环再生利用等方面出发,了解贝壳基质从碳酸钙变为氧化钙的转化过程,提出了在贝壳砂作为细骨料制备水泥基材料中加入矿物掺合料,研究了废弃贝壳循环再生利用对其力学性能、耐久性能以及新鲜性能的影响。

关键词:废弃贝壳;循环再生利用;研究现状;发展趋势

中图分类号:TQ172.4　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1672-755X(2019)01-0034-06

Research of Waste Shell Recycling Technology

ZHAO Hui[1], XUAN Wei-hong[1], FENG Jia-rui[2], CHEN Da[2]

(1. Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China; 2. Hohai University, Nanjing 210024, China)

Abstract: Based on the use of discarded shells as animal food, water treatment agent, soil treatment agent, and waste shell building materials recycling, the paper probes into the transformation process of shell matrix from calcium carbonate to calcium oxide. We propose to add mineral admixture to the preparation of cement-based materials from shell sand as fine aggregate. New research ideas such as the effects on mechanical properties, durability and fresh performance were studied.

Key words: waste shell; recycling; research status; development trend

贝壳形态千变万化,但基本都由占壳重95%的$CaCO_3$晶体和占壳重约5%的有机基质构成[1]。自然界中,$CaCO_3$晶体存在三种晶相,分别是方解石、文石和球文石,晶体形态通常有菱形、针形和球形[2]。尽管有机基质只占贝壳重量的5%左右,但正是这些有机大分子在$CaCO_3$晶体核化、定向、生长和空间形态等方面调控作用,使其微结构呈现出多种多样性[3]。

软体动物贝壳的结构复杂多变,到目前为止,在对自然界各种贝壳材料的研究中发现,贝壳至少存在7种微结构形式,比较常见的有以下三种:交叉叠片结构、棱柱层结构以及珍珠层结构。它们可同时存在于贝壳中,也可能单独出现。其中,贝壳一般分为三层[4],最外层是角质层,主要由硬化蛋白质组成,厚度极薄,能耐酸腐蚀;中间是棱柱层,又称壳层,占贝壳大部分,由角柱状方解石构成,角质层和棱柱层只能由外套膜背面边缘分泌而成;内表层是珍珠层,珍珠层组成的95%体积分数是文石型碳酸钙,其余是由蛋白质和多糖构成的有机基质和水,珍珠层中文石晶体成多边形,并且与有机基质交叉叠层堆垛成有序的层状结构,珍珠层由外套膜的全表面分泌形成,并随着贝类的生长而增厚,富有光泽[5]。此外贝壳中还含有少量的钠、镁和微量的铁、锌、铜、碘,贝壳来源不同,各质量分数略有差别。目前,随着贝类养殖和加工业的

收稿日期:2019-01-22

基金项目:金陵科技学院博士科研启动基金(jit-b-201642)

作者简介:赵晖(1970—),男,江苏扬州人,教授,博士,主要从事结构混凝土耐久性、固体废弃物建材化再生利用方面的研究。

快速发展，大量产生的废弃贝壳无法充分利用，且逐年堆积对环境污染愈加严重。据统计，每加工 1 kg 贝类，就会产生 300～700 g 废弃贝壳。上千万吨的贝类加工后，废弃贝壳数量庞大。传统处理方法中，贝壳被随意地堆放或作为固体垃圾统一焚烧处理。虽然此方法可大量处理废弃贝壳，但存在很大的弊端。这样做一方面造成了巨大的资源浪费，堆积如山的废弃贝壳，占用了大量宝贵的土地资源，而且如果废物长时间未经处理，由于附着在贝壳上的肉体残留物的腐烂或微生物将盐分解成诸如 NH_3、H_2S 和胺类等气体，可能会造成倾倒场地一片恶臭。另一方面，也给贝类养殖加工业发达地区带来了严重的环境问题，焚烧处理不仅对建设运行、管理水平和设备维修成本要求较高，而且其产生的废气若处理不当，会对环境造成二次污染。

1　废弃贝壳循环再生利用技术研究现状

1.1　废弃贝壳作为动物饲料使用

贝壳中含有约 30 种矿物活性元素，如钙、钴、镁、锶等，10 余种氨基酸，以及多肽、胶原等。这些物质绝大多数是动物生长发育、提高免疫力、增强体质所必需的，如钙、硒、锶、镁、钴等为鱼、虾、蟹的磷、甲壳及骨骼所必要的元素；锌、镍、磷等为神经系统和生殖系统的重要组分；钾、钠则为循环系统中的电介质。将贝壳粉作为饲料添加剂可促进畜禽骨骼生长和血液循环，提高蛋和奶的质量和产量，且贝壳粉的饲养效果优于石灰石粉、蛋壳粉等，因为贝壳粉被采食后，能在禽畜肌胃内滞留长达数天，逐渐被溶解，而普通矿物质石粉和蛋壳粉仅能在禽畜消化道停留 3～5 h，经常来不及被消化和吸收利用就已经被排出体外[6]。

1.2　废弃贝壳作为水处理剂使用

贝壳由于具有特殊的物理构造，其内部具有为数众多的互相连通的孔道，大量 2～10 μm 微孔经处理可产生多种不同功能孔穴结构，使其具有较强的吸附能力、交换能力和催化分解等作用，能够很好地吸附养殖用水中的有机磷、重金属等成份，同时具有良好的水质澄清作用。用贝壳粉来处理养殖用水，让贝壳变废为宝，可有效地改善水产养殖环境，增加水产品的食品安全性，且该水处理技术具有高效低耗、无二次污染的优势。

1.2.1　*处理废水中的有机磷*　天然水体中过量磷元素会导致水体富营养化，引发严重的生态环境问题，因此，研究如何去除工业废水中有机磷受到广泛关注。目前，除磷的方法主要包括化学沉淀、生物吸收和吸附。研究发现，在规定条件下（750 ℃，氮气环境内 1 h），废弃牡蛎壳的热解将该材料转化为可持续的试剂，以从废水中有效除去磷酸盐（高达 98%）。相比之下，未处理的牡蛎壳几乎没有从水中除去磷酸盐，而空气环境下加热至 750 ℃的牡蛎壳能从水中除去比例高达 68%的磷酸盐[7]。实验表明，吸附在活化牡蛎壳上磷酸盐对去除作用没有明显影响。相反，磷酸盐在 Ca^{2+} 存在下和高 pH 值下更容易沉淀。与活性牡蛎壳接触后，磷的滤液浓度受 pH 值的强烈影响。其他因素，例如活性牡蛎壳粒径和接触时间，也起着重要的作用。活性牡蛎壳的主要作用应该是提供 OH^- 离子以提高 pH 值以引入沉淀物（羟基磷灰石）。通过在 750 ℃的温度下煅烧废牡蛎壳获得的颗粒物质被证明对于去除废水中磷酸盐是有效的。去除机理主要是由活化牡蛎壳释放羟基离子引起的沉淀。每克活性牡蛎壳中 OH^- 的等价物约为熟石灰的 80%。然而，活性牡蛎壳颗粒性使其比石灰更容易处理，使用活性牡蛎壳有利于降低处理细粉相关的费用和解决小型设施的操作问题。活性牡蛎壳的另一个优点是其时间释放性质，在合适的尺寸下活性牡蛎壳可间歇地添加到反应器中，并仍然实现一致的磷酸盐沉淀。在废水处理中使用活性牡蛎壳，是一种除去磷酸盐进行水体富营养化控制的可持续化学方法，同时也减轻沿海环境中严重的固体废弃物问题[8]。

1.2.2　*处理废水中的重金属*　重金属是指相对密度在 5 以上的金属，约有 45 种，如铜、锌、铅、镉、铬等。近年来随着工业的发展，大量的重金属排入河流、湖泊等水体中，对生态环境造成了严重的破坏。重金属具有毒性大、不易被代谢、易被生物富集并沿生物链逐级扩大等特点，一旦由食物链放大富集进入人体，会破坏人体正常的生理活动，如造成恶心、腹痛、呕吐、休克、昏迷、抽搐等症状，严重者甚至会导致死亡[9]。随着各类重金属污染事件的频繁发生，重金属污染及其生态修复问题，越来越受到人们的广泛关注。农业部也制定了淡水养殖用水水质和海水养殖用水水质标准。

贝壳多孔的物理结构使其能像一般的吸附剂那样吸附重金属离子，而其主要成份为碳酸钙，碳酸钙与重金属离子之间的相互作用机制主要包括在重金属离子浓度较高时发生的沉淀反应，以及在重金属离子浓度较低发生的离子交换和表面络合，此外，贝壳中的某些成份在一定条件下也能与重金属发生化学反应，从而达到去除重金属的目的。

天然未经改性的贝壳对某些重金属就具有良好的吸附能力。王浩等[10]比较了牡蛎壳、沸石、活性炭对重金属的吸附性能，发现牡蛎壳的吸附能力略低于活性炭，但高于沸石。高艳娇等[11]采用间歇实验研究了碎牡蛎壳吸附重金属镉和钴的可行性和效果。研究结果表明：利用碎牡蛎壳吸附重金属镉和钴是可行的，牡蛎壳对镉离子的吸附平衡时间为 8 h，对钴离子的吸附平衡时间为 16 h；牡蛎壳吸附剂对单组分的镉去除率为 96.2%，对单组分钴的去除率为 76.7%；双组分吸附中牡蛎壳对镉和钴的吸附能力均下降。马喆等[12]研究发现，牡蛎壳粉静置 5 d 后，对 Zn、Cd、Pb、Cu 的吸附率可达 60.31%～89.98%，因此牡蛎壳粉具有良好的重金属吸附能力。将贝壳粉改性和复配后，其重金属吸附能力能够得到提升。游东宏[13]研究了硅酸盐改性的牡蛎壳对 Fe^{3+} 的吸附作用，结果表明，改性牡蛎壳静态吸附 Fe^{3+} 时，1 h 时 Fe^{3+} 的去除率高达 76.7%，动态吸附 Fe^{3+} 时，86 min 时其对 Fe^{3+} 的吸附量最大，达 0.173 6 $mg \cdot g^{-1}$。雷永汉等[14]用牡蛎壳和硅微粉为原料制备了可用于除去废水中 Cr(VI)的材料，在 650 ℃烧结、水热反应 12 h 后的改性牡蛎壳粉除铬率最高，可达到 91.2%，远远高于未改性牡蛎壳粉。对改性前后牡蛎壳进行了 SEM 分析，发现经过改性后的牡蛎壳形成了多孔的管状结构，吸附孔径有了一定程度的增大。周强等[15]用牡蛎壳粉为主要原料，普通硅酸盐水泥为结合剂，采用免烧工艺制备出性能优异的废水除铅吸附剂。所制备吸附剂样品抗折强度为 11.26 MPa，在废液初始浓度为 5 $mg \cdot L^{-1}$、实验环境温度 22 ℃，吸附时间为 24 h 条件下，2 g 样品除铅率达到 89.66%。黄绵丽等[16]通过水热法制备了一种新型的废水净化材料，最大吸附容量可达 0.19 $mg \cdot g^{-1}$。通过水热法制备的除铅材料具有优异的循环性能。平衡吸附量可达到 9.71 $mg \cdot g^{-1}$，平均 Pb^{2+} 去除率高达 66.39%。重复使用 60 次后，SEM 观察结果表明，水热修饰后形成网状结构的水合物，为 Pb^{2+} 提供良好的附着位置，表明物理吸附是主导的。

1.3 废弃贝壳作为受污染的土的修复剂以及土壤中重金属的固化剂使用

由于过量施肥、工业重金属排放等问题导致土壤污染严重加剧，土壤的调节与修复刻不容缓。传统采用的土壤修复剂包括过磷酸钙、钙镁磷肥和羟基磷灰石等含钙、磷材料。此类修复剂成本较高，过度使用会加速土壤板结、引发水体富营养化等一系列环境问题[17]。近年来国内外研究人员对新型绿色环保土壤修复剂进行了大量探索，废弃贝壳回收利用制成贝壳粉用于受污染土壤的修复已取得显著成效。

Paz-Ferreiro 等[18]将贻贝壳作为石灰材料与浆料相结合用于改善土壤性质，研究表明贻贝壳显著改善了土壤的 pH 值，降低了阳离子交换复合物的含 Al 量。Moon 等[19]用煅烧后的废弃牡蛎壳(COS)和煤矿排放污泥(CMDS)混合制备新型的土壤处理剂。研究发现，COS-CMDS 能有效同时固定土壤中的 As、Cu 和 Pb，COS-CMDS 可作为受污染土壤的经济有效的稳定剂。Yongsik 等[20]使用废弃牡蛎壳修复废弃矿山附近被镉(Cd)和铅(Pb)污染的土壤。研究采用天然牡蛎壳粉(NOSP)和煅烧牡蛎壳粉(COSP)两种土壤修复剂，结果表明 COSP 在污染土壤中能够更有效地固定 Cd 和 Pb。Moon 等[21]将天然牡蛎壳(NOS)和煅烧牡蛎壳(COS)用于治理被砷(As)污染的尾矿，实验结果表明 COS 能有效地固定尾矿中的 As，经 NOS 处理样品中的 As 含量未达标准，Moon 等还将煅烧废弃牡蛎壳与粉煤灰(FA)[22]以及废牛骨(WCB)[23]混合制成土壤稳定剂，用于改良受 Pb 和 Cu 污染的土壤。实验结果均表明 COS 具有良好的土壤稳定效果。

1.4 废弃贝壳建材化循环再生利用

近几年，有专家提出将贝壳用于建筑混凝土，即作为骨料使用。以贝壳为骨料的混凝土，其特征在于使用废弃的贝壳，经清洗、粉碎后，代替部分砂石作为骨料，与胶凝材料和水按一定比例拌制成的混合物，经一定时间后硬化而成的人造石材。它既保持了普通混凝土的优点，又具有废物利用的优点，采用此种方法能产生可观的社会效益和经济效益。因此废弃贝壳的建材化利用成为热点的研究方向。目前，国内外关于废弃贝壳建材化利用的研究主要有以下三个方面。

1.4.1　*废弃贝壳作为建筑材料的粗骨料使用*　贝壳在经过粉碎清洗、粉碎后与胶凝材料和水按一定比例拌制成的混合物，经一定时间后硬化而成的人造石材，可以成为新型骨料，试验显示，以贝壳为骨料混凝土的 28 d 抗压强度并没有降低太多，这说明粉碎的贝壳作为骨料并没有引起混凝土早期强度的降低。以贝壳为骨料混凝土的 28 d 抗压强度随着贝壳替代率的升高有所下降。混凝土的抗压强度与骨料的表面特征有关，骨料按表面特征分为光滑的、平整的和粗糙的颗粒表面。贝壳的表面特征一般为光滑的颗粒表面，主要影响混凝土与胶结料的粘结力，粉碎的贝壳与石子相比，与胶结料的粘结力较差。粉碎的贝壳作为骨料替代石子，多呈细长和扁平的针状和片状颗粒，对混凝土的和易性、强度有不良影响。

目前，国外在建材领域方面对废弃贝壳的利用研究不在少数。Yoon 等[24]学者研究了普通砂浆与不同比例贝壳混合物的抗压表明强度，当贝壳粉含量升高到 40%时，抗压强度没有明显变化。Yang 等[25]学者研究了掺入贝壳粉骨料对混凝土力学性能的影响，发现 28 d 时抗压强度保持不变，掺入 20%时，混凝土的弹性模量下降约 10%。Ramakrishna 和 Sateesh[26]将骨料中贝壳砂含量分别为 0%、5%、10%、15%、20%、25%和 30%七个组别。然后分别制成 150 mm×150 mm×150 mm 的正方体混凝土砌块对其进行 28 d 抗压缩强度检验，然后他们对 7 组 Φ100 mm×50 mm 的圆柱形混凝土砌块进行 28 d 抗拉伸强度检验。其研究发现，加入一定的贝壳砂取代混凝土粗、细骨料会使其工作性能降低的原因是贝壳表面的粗糙纹理。然而，在贝壳粉取代 25%粗骨料水平或 10%细骨料水平下，试样的抗压强度和增加，甚至高于不取代的强度，但是过多的贝壳粉替代会导致混凝土强度严重降低。Martínez[27]等人的研究同样证明了这一点：贝壳砂取代 25%比例的骨料时，其抗压强度相对较强，其水渗透性检验质量损失也相对较少。

国内针对废弃贝壳作混凝土骨料的研究较少，但以废弃贝壳为混凝土骨料的研究也已经取得了一些进展。2003 年，王金华和胡宗玢发明了一种以贝壳为骨料的混凝土[28]，贝壳含量占混凝土总量的 40%～70%为优选，该混凝土适用于各种建筑制品；2008 年王卓等人以贝壳为原料的贝壳砂[29]，可部分或全部替代石英砂用于混凝土和砂浆，制备出一种以贝壳和废灰渣为原料的小型混凝土砌块，可制作承重砌块或非承重砌块、空心砌块或实心砌块[30]；2015 年张焕等以贝壳类动物壳体为粗集料，制备出自重轻、强度高、施工适应性强的混凝土砌块[31]；2016 年姚燕等[32]解决了以贝壳作为混凝土粗骨料难题，直接利用贝壳、海水、海砂等制备混凝土。

1.4.2　*废弃贝壳作为建筑材料的细骨料使用*　贝壳对砂浆的和易性有一定影响，研究表明随着贝壳含量的增加，流动性减少，当贝壳含量较高时，还可能出现水泥基的保水性不足产生泌水现象。Ezzaki 等[33]通过实验，在泥浆中添加海洋沉积物和贝壳粉末作为水泥替代材料。沉积物含水量高，氯化物含量高，包含主要矿物为方解石、石英、伊利石和高岭石，贝壳粉末完全由碳酸钙和其他有机基质组成。处理后的沉淀物和贝壳粉末的混合物在 650 ℃和 850 ℃下分别以 8%、16%和 33%重量添加到水泥中，复合浆料水化反应后，进行量热试验，测量水的孔隙率、体积密度、气体渗透性、抗压强度和加速耐碳化性。一般来说，添加量的增加会降低砂浆的性能。然而，当添加高达 33%时，观察到气体渗透性的降低，添加量约为 16%时，抗压强度和耐碳化性提高。Safi 等[34]实验发现，破碎的贝壳(0/5 mm 级)可用作自密实砂浆的细骨料，不影响砂浆的基本性能。基于 100%贝壳的砂浆的流动性更好，适用于制备自密实混凝土。另外，粉碎贝壳替代河砂比例达到 100%时会造成砂浆抗压强度和弹性模量略有下降。微观结构试验研究表明，贝壳与水泥浆之间粘附性良好，贝壳的不规则形状显著改善了后者在水泥基体中的分布。

1.4.3　*废弃贝壳作为建筑材料的矿物掺合料使用*　目前国内关于贝壳砂部分替代水泥基材料中的矿物掺合料的研究还较少，国外有研究[35]显示适当比例的粉煤灰和贝壳砂共同替代细骨料可以提高砂浆的和易性、强度和耐久性。这种砂浆早期抗压强度与非替代的对照组砂浆抗压强度相差不大，但后期强度会提升 2%～14%，当替代比例为 30%时，替代组的氯离子含量为 0.146 kg·m^{-3}，小于允许值 0.3 kg·m^{-3}。适量的粉煤灰和贝壳砂用于替代水泥砂浆中的细骨料可以填充材料孔隙，提高总体密实度，降低吸收率，提高抗压强度。Yoon 等[36]研究发现，当乙苯添加到砂浆中时，砂浆抗压强度降低，在固化初期强度的降低比固化后期的强度下降更为明显。而对于贝壳混合砂浆，乙苯对抗压强度的影响相对不显着。添加粉煤灰可以导致贝壳/水泥混合物的 60 d 强度有显著改善。因此，粉煤灰对提高砂浆的长期强度有明显影

响，证实了使用贝壳颗粒作为河砂中的小颗粒替代品的可能性。粉煤灰和贝壳砂的使用在砂浆中在工程实践中有一定积极作用，有益于减少浪费，促进废弃资源可循环利用，减缓自然资源开发速度，符合可持续发展理念。

2 废弃贝壳循环再生利用技术研究中存在的问题及发展趋势

综上所述，国内外相关研究人员对废弃贝壳循环再生利用技术已做出了初步研究与探索，但目前此领域的研究主要还存在几个问题：1)活性牡蛎壳用于废水处理是回收废料以提供有益产品的新方法，并且有望大大减少沿海地区海水养殖引起的问题。该产品与其他废水处理相关的化学产品相比，具有价格低廉、利于环保等优势。但对于活化牡蛎壳的最佳条件以及牡蛎壳基质从碳酸钙变为氧化钙的转化过程缺乏一定的研究；2)目前国内外关于贝壳砂替代普通河砂制备水泥基材料研究已较为普遍，但关于加入矿物掺合料并对其新拌性能的影响的研究的报道较少。由于粉碎后的贝壳吸水性较高，将不经预处理的粉碎贝壳直接用于制备混凝土一定程度上会降低其力学性能和耐久性能。目前有很少有关将表面处理后的贝壳用于制备水泥基材料的报道。

今后关于废弃贝壳循环再生利用方面的研究应进一步研究并优化活化牡蛎壳的条件，了解牡蛎壳从碳酸钙变为氧化钙的转化过程。对在贝壳砂作为细骨料制备的水泥基材料中加入矿物掺合料，并研究对其力学性能、耐久性能以及新鲜性能的影响。

3 结 语

1)废弃贝壳应用广泛，目前国内外研究人员对废弃贝壳循环再生利用技术的研究主要集中在废弃贝壳作为动物饲料、水处理剂、土壤修复剂以及废弃贝壳建材化循环再生利用等方面。2)废弃贝壳用于废水处理，相较于其他化学产品，不仅利于环保同时还降低了成本，需要进一步研究并优化生产活化贝壳的条件，了解贝壳基质从碳酸钙变为氧化钙的转化过程。3)在以后的研究中可将矿物掺合料用于制备贝壳砂浆，以改善贝壳砂浆和易性，研究对其新拌性能的影响。需将经表面预处理后的粉碎贝壳用于制备水泥基材料，以提高其力学性能与耐久性能。

参考文献：

[1] Currey J D. Mechanical properties of mother of pearl in tension[J]. Proceedings of the Royal Society of London，1977，196：443－463

[2] 戴永定. 生物矿物学[M]. 北京：石油工业出版社，1994

[3] Walters D A，Smith B L，Belcher A M，et al. Modification of calcite crystal growth by abalone shell proteins：an atomic force microscope study[J]. Biophysical Journal，1997，72(3)：1425－1433

[4] Dauphin Y，Guzman N，Denis A，et al. Microstructure，nanostructure and composition of the shell of concholepas concholepas(Gastropoda，Muricidae)[J]. Aquatic Living Resources，2003，16(2)：95－103

[5] 李金志. 贝壳的综合利用[J]. 淮海工学院学报(自然科学版)，2001，10(S1)：22－23

[6] 李福秀. 贝壳粉是禽畜饲料的良好添加剂[J]. 饲料与畜牧，1992，1(1)：178－185

[7] Kwon H B，Lee C W，Jun B S，et al. Recycling waste oyster shells for eutrophication control[J]. Resources Conservation & Recycling，2004，41(1)：75－82

[8] Lee C W，Kwon H B，Jeon H P，et al. A new recycling material for removing phosphorus from water[J]. Journal of Cleaner Production，2009，17(7)：683－687

[9] 张玉斌. 重金属污染现状及防控策略[J]. 环境保护与循环经济，2012(6)：4－7

[10] 王浩，宋文东. 牡蛎壳对重金属的吸附研究[C]//中国化学会. 中国化学会学术年会绿色化学分会场论文集. 天津：化学工业出版社，2008

[11] 高艳娇，黄润竹，阎佳，等. 牡蛎壳吸附重金属的试验研究[J]. 山东化工，2015，44(3)：153－154

[12] 马喆，宋德宏，兰梅霞. 贝壳吸附重金属的应用研究[EB/OL]. (2008－01－31)[2018－12－25]. http://www.paper.edu.cn/releasepaper/conder/200801894

[13] 游东宏. 改性牡蛎壳去除 Fe^{3+} 离子废水的研究[J]. 宁德师范学院学报(自然科学版)，2011，23(3)：243－246
[14] 雷永汉，游东宏，郑曌. 改性牡蛎壳材料去除 Cr(VI)的研究[J]. 化学工程与装备，2011，7(3)：14－16
[15] 周强，于岩. 牡蛎壳粉制备废水除铅吸附剂[J]. 硅酸盐学报，2012，40(9)：1284－1288
[16] Huang M L, Yu Y. Researches on the removal of Pb(Ⅱ) by hydrothermally modified oyster shells[J]. Chinese Journal of Structural Chemisty，2011，30(9)：1348－1354
[17] 张琢，王梅，任杰，等. 贝壳粉对污染土壤中 Pb、Zn、Cd 的稳定化作用[J]. 环境污染与防治，2016(1)：14－18
[18] Paz-Ferreiro J，Baez-Bernal D，Insúa J C，et al. Effects of mussel shell addition on the chemical and biological properties of a cambisol[J]. Chemosphere，2012，86(11)：1117－1121
[19] Moon D H，Cheong K H，Koutsospyros A，et al. Assessment of waste oyster shells and coal mine drainage sludge for the stabilization of As^{-}，Pb^{-} and Cu^{-} contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research，2016，23(3)：2362－2370
[20] Yongsik O，Sangeun O，Ahmad M，et al. Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils[J]. Environmental Earth Sciences，2010，61(6)：1301－1308
[21] Moon D H，Kim K W，Yoon I H，et al. Stabilization of arsenic-contaminated mine tailings using natural and calcined oyster shells[J]. Environmental Earth Sciences，2011，64(3)：597－605
[22] Moon D H，Park J W，Cheong K H，et al. Stabilization of lead and copper contaminated firing range soil using calcined oyster shells and fly ash[J]. Environmental Geochemistry & Health，2013，35(6)：705－714
[23] Moon D H，Cheong K H，Khim J，et al. Stabilization of Pb^{2+} and Cu^{2+}，contaminated firing range soil using calcined oyster shells and waste cow bones[J]. Chemosphere，2013，91(9)：1349－1354
[24] Yoon G L，Kim B T，Kim B O，et al. Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell[J]. Waste Management，2003，23(9)：825－834
[25] Yang E I，Yi S T，Leem Y M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics：Part I. Fundamental properties[J]. Cement & Concrete Research，2005，35(11)：2175－2182
[26] Ramakrishna B，Sateesh A. Exploratory study on the wse of cockle shell as partial coarse & fine aggregate replacement in concrete[J]. International Research Journal of Engineering and Technology，2016(6)：2347－2349
[27] Martínez G C，González F B，Martínez A F，et al. Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete[J]. Construction & Building Materials，2016，18：570－583
[28] 王金华，胡宗玢. 一种以贝壳为骨料的混凝土：CN1388081A[P]. 2003－06－20
[29] 王卓，梁书琴，王金华，等. 一种以贝壳为原料的贝壳砂：CN101177340A[P]. 2008－07－23
[30] 王卓，王金华，梁书琴，等. 一种以贝壳和废灰渣为原料的小型混凝土砌块：CN101182162A[P]. 2008－08－14
[31] 张焕，张子琪，严湘琦，等. 一种原料含有贝壳类动物壳体为集料的混凝土砌块及其制备方法：CN104496339A[P]. 2015－09－16
[32] 姚燕，王振地，王玲，等. 一种利用贝壳制备粗骨料的方法及其混凝土：CN105731898A[P]. 2016－11－12
[33] Ezzaki H，Diouri A，Bernard S K，et al. Composite cement mortars based on marine sediments and oyster shell powder[J]. Materiales De Construcción，2016，66(15)：1－12
[34] Safi B，Saidi M，Daouit T，et al. The use of seashells as a fine aggregate(by sand substitution) in self-compacting mortar (SCM)[J]. Constr. Build. Mater，2015，78(6)：430－438
[35] Gao C，Pan Z，Chen H Z. Orthogonal experiment and analysis with shell as aggregate concrete [J]. Shanxi Architecture，2012，38(14)：112－113
[36] Yoon H，Park S，Lee K，et al. Oyster shell as substitute for aggregate in mortar[J]. Waste Management & Research，2004，22(3)：158－170

（责任编辑：谭彩霞）