

文章编号: 1000-5013(2011)04-0433-05

工业废渣对海泥烧结砖泛霜程度影响的试验

陈秀峰, 严捍东

(华侨大学 土木工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 研究两种不同特性工业废渣铁尾矿、粉煤灰对海泥烧结多孔砖样品泛霜程度的影响及机理. 结果表明: 铁尾矿减轻海泥烧结砖泛霜程度的有利因素多, 粉煤灰提高海泥烧结砖泛霜程度的不利因素多. 此外, 掺加外加剂可以在某种程度上降低海泥烧结砖的泛霜等级; 当掺量达到某一范围时, 能够较大幅度减少砖坯成型用水量, 烧成中产生液相的非瘠性工业废渣-铁尾矿可以起到减轻海泥砖泛霜程度的作用; 当废渣粉煤灰减水效应不大时, 瘠性粉煤灰不可能产生附加液相, 减轻海泥烧结砖泛霜程度的效果不明显.

关键词: 铁尾矿; 粉煤灰; 海泥; 烧结多孔砖; 泛霜程度

中图分类号: TU 522.190.7 **文献标识码:** A

烧结砖质量等级与其泛霜程度有关, 泛霜形成的盐积垢层不仅影响墙体外观, 而且易造成粉刷层的剥落, 降低制品的耐久性, 如是承重墙体, 因剥落造成墙体水平截面减小可能危及到结构的安全. 为了节约天然粘土资源和建筑节能, 国家鼓励发展以江河(湖、海)淤泥为主要原料的新型烧结墙材. 经海水浸泡的疏浚淤泥(简称“海泥”)含盐量高, 生产中的配比和烧成制度不当极易造成砖制品严重泛霜^[1]. 西方发达国家并不开发海泥烧砖, 仅新加坡新建一海泥砖厂, 采用经脱水排盐的建港、疏浚港口的建筑垃圾为原料^[2]. 国内, 吕瑞卿^[3]在生产中采用“大水浸泡土源排水洗碱法”来消除或者减少原料土中的霜盐物质; 王家瑛等^[4]采用土工合成材料塑料排水板, 其良好渗透性能的滤膜和芯材与滤膜间形成的过水沟槽可将海泥中含盐水排出, 使海泥含水率降低至 43.5% 以下, 仅依靠含盐水带出盐分就可使海泥中的含盐量低于 1.5%, 满足烧砖工艺要求. 在制砖原料中加入外加剂以减轻泛霜是国外通常的做法, 如加入可固化硫酸根离子的碳酸钡或氯化钡, 可降低成型需水量, 提高砖坯密实度的木质素磺酸钙. 蔡虎等^[5]在煤矸石粉中加入适量碳酸钙粉和氧化铁粉, 利用碳酸钙生成硫酸钙以固硫, 氧化铁助熔以增加烧结液相量, 并生成稳定的铁堇青石以固定镁离子. 本文就工业废渣铁尾矿、粉煤灰对海泥烧结多孔砖样品泛霜程度的影响进行初步试验, 分析其产生抑制泛霜效果的机理.

1 原材料和试验方法

1.1 原材料

- (1) 海泥. 取自福建宁德某砖厂自然堆积陈化的海产养殖淤泥, 其化学成分如表 1 所示. 根据 SD 128—87《土工试验规程》中的塑性指数法^[6], 采用 FG-III 型光电式液塑限联合测定仪测试得出海泥的塑限含水率 w_p 为 23.0%, 液限含水率 w_L 为 45.4%, 塑性指数为 I_p 为 22.4%; 宁德当地黄土的塑限含水率 w_p 为 23.5%, 液限含水率 w_L 为 39.5%, 塑性指数为 I_p 为 16.0%. 由此可见, 该海泥的塑性指数优于当地黄土, 这为在海泥中掺加低塑性铁尾矿和粉煤灰提供了可能.
- (2) 铁尾矿. 取自福建德化阳山铁尾矿库的综合尾矿, 铁尾矿化学成分如表 1 所示. 表 1 中: 铁尾矿粒径基本小于 0.9 mm; 细度模数为 0.8; 密度为 $3.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 含泥量为 8.6%.
- (3) 粉煤灰. 福建漳州某电厂商品粉煤灰, 密度为 $2.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 0.080 mm 方孔筛筛余百分数为

25.6%，其化学成分(w , 质量分数)如表 1 所示.

表 1 原材料的化学成分
Tab.1 Chemical composition of raw materials (%)

原材料	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	烧失量
海泥	56.95	20.12	5.36	0.72	2.69	1.64	0.51	1.54	10.32
铁尾矿(T)	38.20	3.28	26.92	0.20	0.42	0.50	22.22	3.12	4.64
粉煤灰(F)	48.00	33.70	6.82	1.16	0.13	0.14	4.68	0.58	1.57

1.2 试验方法

(1) 原材料处理. 海泥于 $(105\pm5)^\circ\text{C}$ 烘干,鄂式破碎机破碎后,经盘磨磨细至通过 0.5 mm 方孔筛,而铁尾矿通过 0.5 mm 方孔筛.

(2) 材料配比. 为最大可能地多利用海泥资源,确定工业废渣等质量取代海泥的比率分别为 5%, 10%,15%和 20%.

(3) 砖坯成型和烧成. 砖坯采用 40 mm×40 mm×160 mm 试模成型,每个配比共 3 组 9 块. 将试模内表面擦拭干净,确保其表面无凸点,然后涂均匀适量脱模油,砖块成型后,2 h 内手工打洞,编号并置于阴凉处自然晾干(约两昼夜),如图 1 所示. 脱模后放入烘箱,恒温 105°C 保持 8 h,冷却后将砖坯在箱式电阻炉内慢慢升温(前期升温控制在 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,超过 600°C 时提高到 $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右),至 950°C 恒温 20 min(烧成温度也会影响泛霜程度,为使泛霜程度明显,特选较低烧成温度). 经 950°C 烧成的砖样,如图 2 所示.

(4) 烧结砖样性能测试. 根据 GB/T 2542—2003《砌墙砖实验方法》,采用 ZFX-10B 型自控砖瓦泛霜箱检测烧结砖样泛霜程度.



图 1 阴干中的带模砖坯

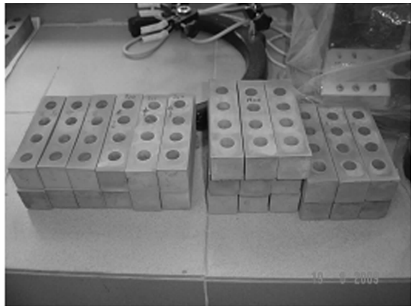


图 2 经 950°C 烧成砖样

Fig.1 Moulded unburned bricks dried at interior circumstances

Fig.2 Brick samples burned at 950°C

(5) 原料和烧结砖样中可溶性阴离子含量测定. 各配比原料土样(混合均匀)和烧结砖样(铁锤敲碎后混合均匀)各取 200 g,分别置于 1 L 的广口瓶中,加入自来水 900 mL 浸泡 24 h,过滤得到待测水样;同时,储备浸泡用自来水作为空白测试水样. 水样中总碱度, Cl^- , SO_4^{2-} 的含量测定和计算方法参照文献[7],每个待测水样各测 3 次. 水的总碱度主要是碳酸根、重碳酸根及氢氧根的总含量,采用容量法测定; Cl^- 含量采用硝酸银容量法测定; SO_4^{2-} 含量采用 EDTA 容量法测定.

2 试验结果与分析

2.1 纯海泥及其烧结砖样试验结果与分析

泛霜试验结果表明:纯海泥烧结砖样在常温干燥期的 4 d 内,每天上表面的泛霜面积和程度都在加大,第 2 天已达到轻微泛霜,表面出现细小霜层. 根据 GB/T 2542—2003《砌墙砖实验方法》的规定,第 4 天已达到轻微泛霜,试样上表面部分区域已不清晰;经 $(105\pm5)^\circ\text{C}$ 烘干后,砖的非浸水区域基本被白色盐霜所覆盖(图 3),但未出现起砖粉、掉屑及脱皮现象,达到中等泛霜程度. 经测试,纯海泥经 950°C 煅烧后和经 $(105\pm5)^\circ\text{C}$ 干燥砖样的总碱度的质量浓度分别为 $21.51, 57.94\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl^- 的质量浓度分别为 $45.15, 709.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} 的质量浓度分别为 $819.78, 889.90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

吴国友等^[8]研究结果表明:大气中 CO_2 部分溶于海水形成弱碳酸,故海水中没有 CO_3^{2-} ,只有 HC_3^-

(重碳酸根),其质量分数为 $142\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,海水呈弱碱性,pH 值为 7.8. 因此,海水中主要的离子为 $\text{Na}^+,\text{Mg}^{2+},\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-}$,被海水浸泡过的海泥中可溶出阴离子也应为 $\text{Cl}^-,\text{SO}_4^{2-}$. 从测试结果可看出,露天堆积陈化的海泥因雨水的冲洗含盐量已有明显降低,但主要可溶性离子种类和含量仍符合海水的规律. 孙爱玲等^[9]的研究表明,白色盐霜主要成分为烧石膏($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和钠镁矾($3\text{NaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$). 赵镇魁^[10]指出粘土原料中的氯化物熔点低,约在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上即可与粘土中的硅生成不溶于水的硬质硅酸盐. 研究表明,海泥经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后,可溶性氯离子量减少了 93.6%,而可溶性硫酸根离子量才减少 7.9%. 因此,硫酸盐($\text{Ca}^{2+},\text{Mg}^{2+}$)是海泥烧结砖泛霜的主要来源.

文献[11]指出,硫酸钙和硫酸镁均具有熔点高和易溶于水的特点,其中硫酸镁比硫酸钙更易溶于水,更易形成泛霜;但硫酸镁在 $971\text{ }^\circ\text{C}$ 时只需要 1 h 就能与 SiO_2 反应生成不溶于水的硅酸镁而永不泛霜,而硫酸钙需要在 $1\ 097\sim1\ 117\text{ }^\circ\text{C}$ 才能与 SiO_2 反应生成不溶于水的硅酸钙,这可能会超过原料的允许烧成温度. 因此,适当提高烧成温度有可能减轻硫酸镁引起的泛霜. 同时,泥料中 CaO 的存在有可能促成硫酸钙的生成而加重泛霜. 文献[11]也指出,当泥料中 CaO 质量分数超过 0.8%且气流中 SO_3 的体积分数超过 0.12%时,制品就可能产生泛霜.

2.2 铁尾矿和粉煤灰对海泥烧结砖泛霜程度的影响

铁尾矿中氧化铁可降低原料熔点,增加固相反应时的液相量,提高烧结砖胚体的密实度,减少外界水分渗入胚体内部和内部水分向表面的迁移,达到减轻泛霜程度的目的. 粉煤灰具有粒径细小的球形玻璃微珠,故具有一定的减水效应和填充密实效应,可在降低砖坯成型用水量的前提下进一步密实砖坯孔隙,同理也具有减轻泛霜程度的作用. 掺铁尾矿、粉煤灰海泥烧结砖的泛霜程度试验结果,如图 4 所示.

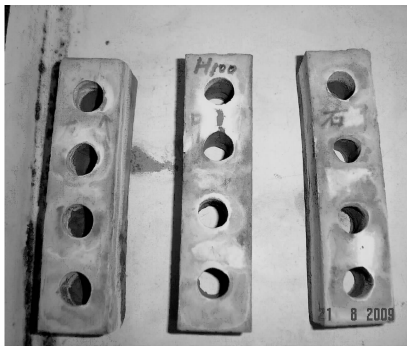
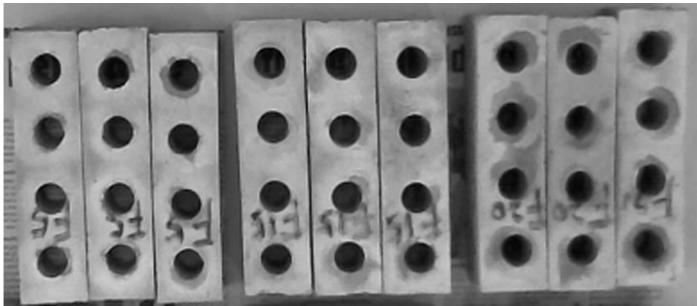


图 3 烘干纯海泥烧结砖样泛霜结果
Fig. 3 Pantothenic frost degree of pure sea soil dried fired brick



(a) T_5 中等泛霜 (b) T_{10} 中等泛霜 (c) T_{15} 中等泛霜 (d) T_{20} 轻微泛霜



(e) F_5 中等泛霜 (f) F_{15} 中等泛霜 (g) F_{20} 中等泛霜

图 4 掺工业废渣海泥烧结砖的泛霜程度

Fig. 4 Pantothenic frost degree of sea soil fired brick samples added with waste slag

从图 4 可知,经标准泛霜试验后,掺铁尾矿和粉煤灰海泥烧结砖未与水接触的上表面均出现了大面积的霜层. 霜层厚度随着铁尾矿掺量的增加而减少,掺 5%和 10%铁尾矿时,砖体的红色已基本被白色

盐霜所遮盖,而掺 20%铁尾矿砖体的红色还较清晰;而霜层厚度随着粉煤灰掺量的增加而增大,从 5%粉煤灰掺量开始,砖体表面红色就基本被白色霜层所遮盖,但粉煤灰掺量达到 20%时,则砖红色已被白色霜层所覆盖.造成上述现象的原因与铁尾矿、粉煤灰的物理、化学特性有关.一般认为铁尾矿颗粒粗糙,不具有减水效应,粉煤灰颗粒圆滑而具有减水效应,但实际情况并非如此.

海泥中掺加不同比率铁尾矿和粉煤灰时,复合原料土的液塑限和塑性指数如表 2 所示.从表 2 可知,土的塑限含水率降低说明成型时的需水量可以降低.复合原料土的塑限含水率随着铁尾矿掺量的增加而降低,特别是掺 20%铁尾矿时降低幅度最大,这可能是 T₂₀ 烧结砖泛霜程度减轻的重要原因之一.复合土的塑限含水率先随着粉煤灰掺量增加略有降低,但到 20%掺量时又提高,这可能是 F₂₀ 烧结砖泛霜程度增加的重要原因之一.造成两种废渣在海泥复合土中需水量规律不同的原因是两者粒径大小差异很大,铁尾矿颗粒粒径大,比表面积小,表面吸附水量小,而粉煤灰颗粒粒径小,比表面积大,表面吸附水量大.因此,采取可减小土成型时的措施在一定程度上可以减轻海泥烧结砖的泛霜程度.

表 2 掺铁尾矿和粉煤灰海泥的液塑限和塑性指数

Tab. 2 Liquid-plastic limit and plastic index of sea soil added with iron waste ore and fly ash

试样编号	$w_L/\%$	$w_p/\%$	I_p	试样编号	$w_L/\%$	$w_p/\%$	I_p
H ₁₀₀	45.4	23.0	22.4	H ₉₅ F ₀₅	43.6	23.6	20.0
H ₉₅ T ₀₅	45.2	22.0	23.2	H ₉₀ F ₁₀	47.5	22.5	25.0
H ₉₀ T ₁₀	43.4	22.1	21.3	H ₈₅ F ₁₅	45.9	22.2	23.7
H ₈₀ T ₂₀	40.0	18.6	21.4	H ₈₀ F ₂₀	43.8	24.2	19.6

在 105℃各配比原料和 950℃时相应烧结砖样中,可溶性硫酸根离子与废渣掺量的关系曲线,如图 5 所示.图 5 中: $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为可溶性硫酸根离子的质量浓度; w (外加剂)为掺加外加剂的质量分数.从图 5 可以看出,各配比原料土中可溶性硫酸根离子的质量浓度随着铁尾矿和粉煤灰掺量的增加而减低,但铁尾矿的降低幅度远超过粉煤灰的降低幅度;经 950℃烧结后,可溶性硫酸根离子均随着铁尾矿和粉煤灰掺量增加而降低,对于粉煤灰来说,该降低幅度几乎接近,而对于铁尾矿来说,则随着铁尾矿增加而明显减小,但均远低于掺粉煤灰砖样.

造成上述现象可能是以下 2 个主要原因.(1)粉煤灰是火电厂燃煤锅炉烟气中收集来的细小颗粒,表面可能吸附烟气中的 SO₂ 或 SO₃,而铁尾矿是铁矿石破碎淘洗后的粗大残渣,表面吸附 SO₂,SO₃ 或硫酸根的可能性小;粉煤灰中含一定量未燃烬碳粒,碳粒中可能含可燃硫,烧结过程可能释放 SO₂ 或 SO₃.另外,粉煤灰本身是经过 1 600℃以上高温熔融再经冷却而形成的,因此在 950℃时它本身很温定,是瘠性成分,不会产生液相,粉煤灰与粘土基体间的界面熔接程度低,其密实砖坯孔隙的效应可以说是物理填充.这是用粉煤灰降低海泥烧结砖泛霜程度不利的因素,也提醒烧砖用的煤所引入的硫可能加重制品的泛霜.

(2)铁尾矿是非瘠性原料,其中的氧化铁在 500℃以上就会开始熔化,提高了固相烧结时的液相量,液相凝结时会密实砖坯的孔隙,并且铁的存在有利于在 950℃左右生成铁堇青石以固化盐霜中起重要作用的镁离子^[5],这是用铁尾矿降低海泥烧结砖泛霜程度有利的因素.不利的因素可能是铁尾矿中 CaO 含量高(表 1),原料煅烧至 500~800℃时可能产生 SO₂ 或 SO₃ 气体,可能与 CaO 结合生成熔点高的 CaSO₄.从图 6 结果来看,该不利因素似乎不是太明显.这可能是由于掺铁尾矿的海泥原料含硫少,实验室电阻炉煅烧时原料接触不到任何外界的硫分,但实际生产时则可能要重视这一不利因素.

综上所述可以得出,与粉煤灰相比,铁尾矿在减轻海泥烧结砖泛霜程度的有利因素更多.

3 结论

(1)文中所取海泥塑限含水率不高,塑性指数较大,适合砖坯成型,但经 950℃煅烧后砖坯中可溶

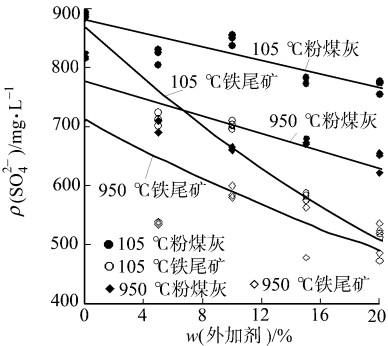


图 5 可溶性硫酸根离子与废渣掺量的关系曲线
Fig. 5 Relationship curves of solubility sulphate ion and waste slag content

性硫酸根离子质量浓度降低幅度较小,可能引起中等及以上程度的泛霜,这是用海泥原料制砖需解决的关键技术问题.

(2) 掺加外加剂可以在某种程度上降低海泥烧结砖的泛霜等级. 研究表明,当掺量达到某一范围时,能够较大幅度减少砖坯成型用水量,烧成中产生液相的非瘠性工业废渣-铁尾矿可以起到减轻海泥砖泛霜程度的作用. 但实际生产时应注意铁尾矿 CaO 可能的负面影响.

(3) 当废渣粉煤灰减水效应不大时,在砖的烧成温度范围内,瘠性粉煤灰不可能产生附加液相,其颗粒与砖坯基体的界面结构薄弱,粉煤灰对砖坯孔隙的密实效果可能仅限于物理填充,加之颗粒表面硫的吸附和未燃烬碳的作用,瘠性工业废渣粉煤灰减轻海泥烧结砖泛霜程度的效果不明显.

(4) 利用非可耕作黏土资源制作的高孔隙率烧结砖具有强度高、体积稳定、耐久性好的优点,建筑市场需求量很大,加强海泥制砖相关技术研究,特别是抑制泛霜技术的基础研究工作,将为海洋工程大量疏浚淤泥资源化利用提供广阔的发展空间.

参考文献：

[1] 李志国. 用清淤海泥焙烧粘土砖研究[J]. 砖瓦世界, 2006(5):43-45.
[2] 李志国,张方,沈海涵. 天津市海泥战略资源的利用[J]. 建设科技, 2005,15(4):7-8.
[3] 吕瑞卿. 消除烧结砖严重泛霜特效法[J]. 砖瓦, 2000(3):18.
[4] 王家瑛,刘劲松,李志国. 塑料排水板在海泥烧砖脱水排盐工艺应用[J]. 砖瓦世界, 2007(3):35-36.
[5] 蔡虎,秦麟卿,吴伯麟,等. 全煤矸石砖泛霜的研究[J]. 砖瓦, 2001(4):15-18.
[6] 南京水利科学研究院. SL 237—1999 土工试验规程[S]. 沈阳:辽宁民族出版社,1999.
[7] 张留俊,王福瑞,秦志坚. 公路工程水质分析试验操作指南[M]. 西安:西北工业大学出版社,2003.
[8] 吴国友,解利听,李凭力,等. 海水及浓盐水烟气脱硫试验研究[J]. 化学工业与工程, 2010,27(2):167-172.
[9] 孙爱玲,孙国风. 粘土可溶盐含量与粘土砖泛霜程度相关性的研究[J]. 砖瓦, 2004(3):9-15.
[10] 赵镇魁. 浅谈砖瓦制品的泛霜[J]. 砖瓦, 1996(4):22-23.
[11] 曹世璞. 话说泛霜[J]. 砖瓦世界, 2008(4):43-44.

Experiment on the Effects of Industrial Waste Slag on
the Pantothenic Frost Degree of Sea Sludge Fired Brick

CHEN Xiu-feng, YAN Han-dong

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: The effects and mechanism of two kinds of industrial waste slag of iron waste ore and fly ash with different characteristics on the pantothenic frost degree of sea sludge fired perforated brick were studied. The results show that iron waste ore can reduce the pantothenic frost degree of sea sludge fired brick, but the fly ash can increase this degree. In addition, the pantothenic frost class of sea sludge fired brick might be decreased to some extent by incorporating addition agent. The certain incorporation of addition agent can reduce significantly the moulding water volume of brick green body. The liquid-phase non-lean raw material of iron waste ore produced in the process of firing can reduce the pantothenic frost degree. The effect to decrease the pantothenic frost degree of sea sludge fired is not obvious when the effect of reducing water of waste slag of fly ash is not great, because addition liquid-phase could not be produced for lean fly ash.

Keywords: iron waste ore; fly ash; sea sludge; fired perforated brick; pantothenic frost degree

(责任编辑：陈志贤 英文审校：方德平)