

蒸压法制备镍铁矿渣透水砖^{*}

李国昌, 王萍

(山东理工大学 材料学院, 山东 淄博 255049)

摘要:以镍铁矿渣为主要原料,配以适量的生石灰等组分,经成型、静停、蒸压养护等工序,可以制备出性能良好的透水砖。对样品的抗折强度、透水性、耐磨性和抗冻性进行了测试与分析。结果表明:在一定的范围内添加生石灰和矿渣微粉对提高样品的抗折强度、抗冻性和耐磨性能有益,但会降低透水系数;随蒸压温度提高以及恒温时间的增加,样品的抗折强度、耐磨性和抗冻性逐步提高,而透水系数则逐步降低。工业试验生产表明,原料中镍铁矿渣含量为84%,生石灰含量为16%;微粉添加量占镍铁矿渣原料的20%,脱硫石膏为原料总量的2%,采用此配方进行工业试验,蒸压温度190℃,恒温时间6h,所制透水砖性能符合GB/T 25993—2010要求。

关键词:镍铁矿渣;透水砖;抗折强度;透水系数;抗冻性;耐磨性能

中图分类号:TD926.4 **文献标志码:**B **文章编号:**1001-0076(2017)02-0101-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.02.019

Preparation of Autoclaved Water Permeable Brick from Ferronickel Slag

LI Guochang, WANG Ping

(Dept. of Mater. Sci. & Eng., Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: The water permeable bricks with good performance were prepared with ferronickel slag and quicklime as raw materials. Rupture strength, permeability coefficient, abrasion resistance and frost resistance of samples were studied. The results showed that the addition of quicklime and slag powder could improve rupture strength, frost resistance and abrasion resistance of the samples, but reduce the permeability coefficient. With the increase of autoclave temperature and processing time, rupture strength, abrasion resistance and frost resistance of the samples increased gradually, while the permeable coefficient decreased gradually. The industrial trail test indicated that the performance of products met standard of GB/T 25993—2010, when the ferronickel slag raw materials (84%), quicklime (16%), slag powder (20% of ferronickel slag raw materials) and gypsum (2%) were mixed as raw materials and autoclaved at 190℃ for 6 h.

Key words: ferronickel slag; water permeable brick; rupture strength; permeability coefficient; frost resistance; abrasion resistance

镍铁矿渣是红土镍矿火法冶炼镍铁产生的废渣,通常每生产1t镍约排放9~20t镍铁矿渣^[1]。全国每年镍铁矿渣排放量可达数千万吨,但利用率

却不足18%^[2]。山东省每年排放约60万t镍铁矿渣,而年利用仅5万t左右,历年累计堆存量超过900万t。与其他冶金渣相比,镍铁矿渣有用金属回

* 收稿日期:2016-11-09

作者简介:李国昌(1960-),男,山东安丘人,工学学士,教授,主要从事固体矿产综合利用、工业固体废物资源化以及功能晶体材料合成与利用研究。

收价值低,排渣量大,已成为冶金废渣处理的一大难题。大量冶炼镍铁矿渣的堆置和填埋,不仅占用土地、污染环境,还直接影响了镍铁冶炼的可持续发展。所以,镍铁冶炼行业急需解决镍铁矿渣的综合利用问题^[3]。作者与山东炜烨集团合作开展了镍铁矿渣的综合利用研究,主要涉及透水材料、蒸压材料以及水泥混合材等。目前,年产 1.3 亿块蒸压砖项目已经投产,其他研究工作如期进行。这将为镍铁矿渣的无害化、资源化处理提供有益的参考。

国务院办公厅 2015 年 10 月印发《关于推进海绵城市建设的指导意见》,部署推进海绵城市建设工作。其中,很重要的方面是大面积使用透水材料代替隔水材料铺设硬化地表,使大气降水及时渗入地下,减小地表径流,以提高城市吸纳雨水能力。多孔透水砖作为一种生态环境材料^[4],应用于道路、广场的铺设,配合雨水收集系统,可减轻排水不足造成内涝、城市地表沉降等环境问题^[5,6]。按制备工艺可分为烧结透水砖和非烧结透水砖两类。前者利用粉煤灰、废玻璃及废匣钵料等工业废渣制备透水砖,后者则以水泥为胶凝材料胶结再生建筑混凝土、花岗岩碎石、河沙等骨料制成透水砖,且取得了不少的研究成果^[7-12]。目前这些研究多限于实验室研究阶段。而利用镍铁矿渣制备透水砖,尤其是采用蒸压法制备透水砖的研究尚未见报道。

本文在以前研究工作的基础上^[13-16],利用镍铁矿渣及生石灰等原料,采用蒸压法制备了符合国家标准、性能良好的透水砖。

1 试验

1.1 试验原料

1.1.1 镍铁矿渣

镍铁矿渣来源于山东炜烨节能材料有限公司,为自然干燥样品,其化学成分见表 1。

表 1 镍铁矿渣主要化学成分						/%
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	NiO
含量	49.6	3.90	12.6	25.2	6.27	0.124
成分	Cr ₂ O	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
含量	0.652	0.382	0.193	0.053	0.175	

XRD 分析表明,镍铁矿渣物相组成以玻璃相为主,含有极少量结晶相,主要有辉石、铝钙闪石、镁铁(铝)硅酸盐矿物等(图 1),镍铁矿渣具有较高的反

应活性。
镍铁矿渣的放射性按照 GB 6566—2010《建筑材料放射性核素限量标准》进行检测,结果 IRa = 0.28, Ir = 0.57,均符合国家标准。
将镍铁矿渣进行破碎粉磨、筛分,将不同粒度的镍铁渣按质量比配制成一定颗粒级配的镍铁矿渣原料,备用。

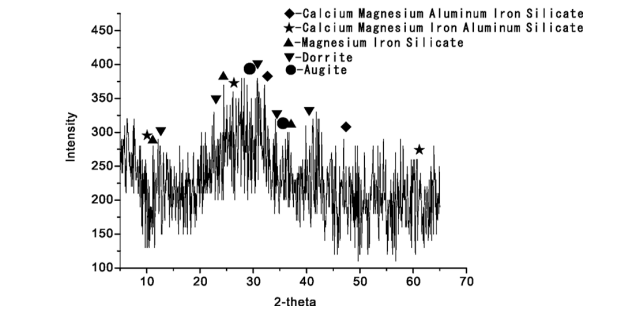


图 1 镍铁矿渣 XRD 图谱

1.1.2 生石灰

由炜烨集团提供。为中速消解石灰,活性 CaO 含量 > 70%, MgO 含量 < 6%,消解时间为 13 min, 0.075 mm 筛上 12% ~ 15%,消解温度 65 ℃。

1.1.3 脱硫石膏

脱硫石膏取自山东炜烨集团热电厂,主要含量为 CaO 41.40%, SO₃ 55.43%, Fe₂O₃ 0.29%, Al₂O₃ 0.88%, MgO 0.15%, SiO₂ 1.88%,自然含水率 13.5%。

1.2 制备工艺

蒸压法制备镍铁矿渣透水砖工艺流程见图 2。

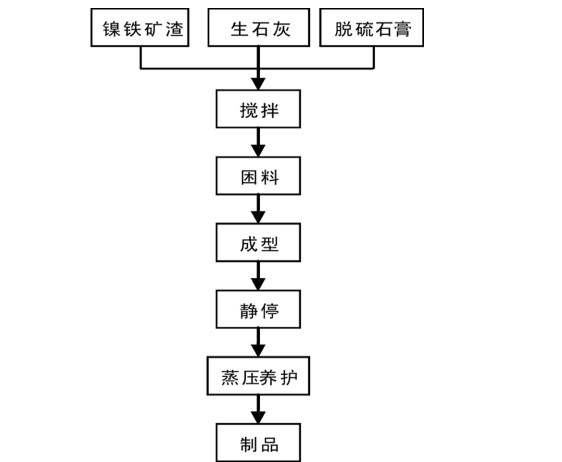


图 2 蒸压镍铁矿渣透水砖制备工艺流程

将原料按配方称量后加适量水搅拌均匀,困料

4 h~64 h,使混合料中的水分分布更加均匀,以提高成型性能;坯体成型采用半干法压制成型工艺,成型压力实验室样品为 30 MPa,样品尺寸 100 mm×60 mm×20 mm;工业试验样品为 25 MPa,样品尺寸为 240 mm×115 mm×53 mm;坯体静停 1 h~3 h,蒸压养护。蒸压养护制度为升温 3 h,恒温 3 h~7 h,降温 3 h,蒸压温度 175 ℃~195 ℃。

实验室成型采用 DY-50 型电动液压制样机,蒸压采用 YZF-2A 型蒸压釜;工业试验采用 HF1100 型自动液压砖机,采用 FGZCS1.5-2.5×21 蒸压釜。

1.3 样品测试

样品抗折强度采用 WDW1020 微控电子万能材料试验机,按 GB/T 25993—2010 规定进行;抗冻性实验采用 DW-2A 型冻融试验箱,按 GB/T 4111—2013 规定进行;耐磨性采用 CM 无釉瓷砖耐磨试验机,按 GB/T 12988—2009 规定进行;透水系数按 GB/T 25993—2010 的规定自制仪器测定。

2 结果和讨论

2.1 生石灰添加量对透水砖性能的影响

图 3~图 5 表示了生石灰添加量与蒸压镍铁矿渣透水砖样品性能的关系。样品的原料质量配比为:镍铁矿渣含量 80%~90%,生石灰含量 10%~20%;脱硫石膏为原料总量的 2%。工艺条件为:成型压力 30 MPa,蒸压温度 190 ℃,恒温时间 6 h。

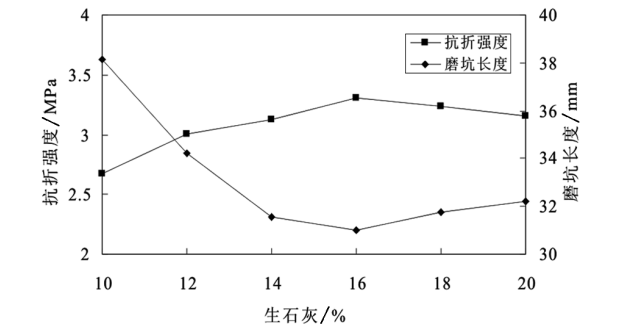


图 3 生石灰添加量对样品强度和耐磨性能的影响

从图 3 中可以看出,随着生石灰添加量的增加,样品的抗折强度先增后降,极大值出现在生石灰添加量 16% 时;相应地,样品的耐磨性和抗冻性也出现了类似的变化规律(图 3、图 5),即随着生石灰添

加量的增加,耐磨性和抗冻性随之提高,生石灰添加量到 16% (或 18%) 时,耐磨性和抗冻性开始变差,但变化幅度较小。而透水系数则随生石灰添加量增加,逐步减小(图 4)。

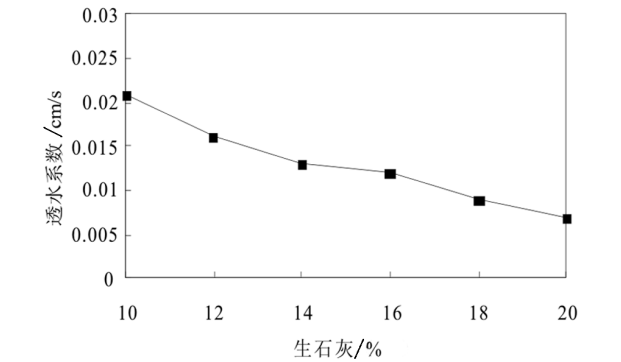


图 4 生石灰添加量与样品透水系数的关系

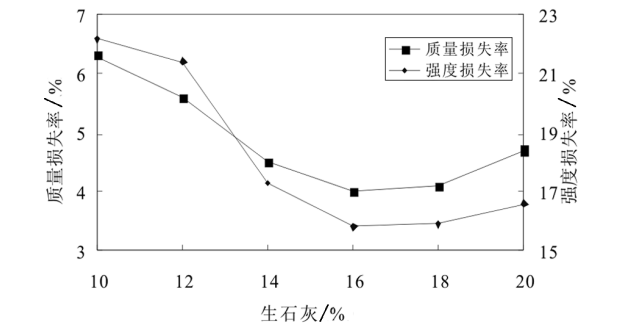


图 5 生石灰添加量与样品抗冻性的关系

蒸压硅酸盐材料的力学等指标主要与碱性的氧化钙、氧化镁等与二氧化硅等水热反应生成的水化钙镁硅酸盐的数量和结晶状态有关。上述规律的出现反映了石灰在蒸压硅酸盐材料的作用,即生石灰添加量较少时,蒸压水热反应产生的水化物结晶状态的托勃莫来石和呈无定型的 C-S-H 数量较少,样品的强度等指标较小,性能较差;随着生石灰添加量的增加,反应产生的托勃莫来石和 C-S-H 数量增加,样品的强度等指标增大,性能变好;若继续增加生石灰的添加量,多余的生石灰不能参与反应,而以氢氧化钙的形式存在于样品中,这些氢氧化钙降低了样品的力学指标,使其性能变差。另外,过多的生石灰给混料带来了困难,坯料均匀性变差,样品整体性能变差。

2.2 微粉添加量对透水砖性能的影响

水热环境中碱性的氧化钙、氧化镁等与二氧化硅

的反应程度与原料的粒度有着密切的关系。原料越细,比表面积越大,反应速度越快,反应程度越完全,样品的密度越大,除透水系数外,力学等其他指标越好。因此,原料中添加适量镍铁矿渣微粉可以在不显著影响透水性能的前提下,可提高样品的综合性能。

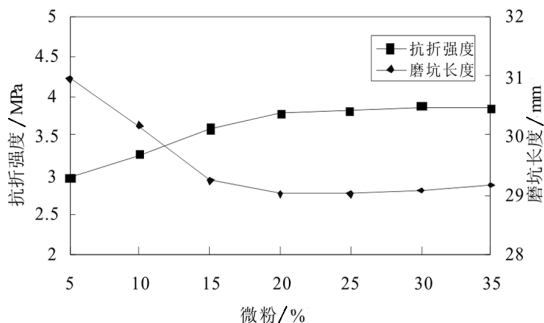


图6 微粉添加量对样品强度和耐磨性能的影响

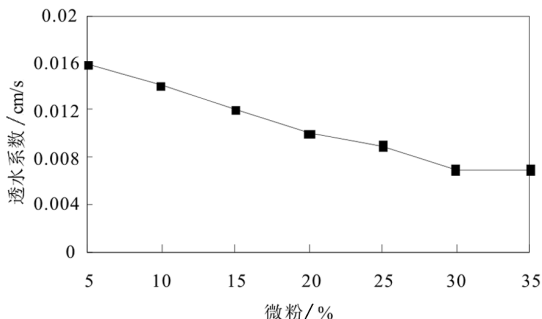


图7 微粉添加量与样品透水系数的关系

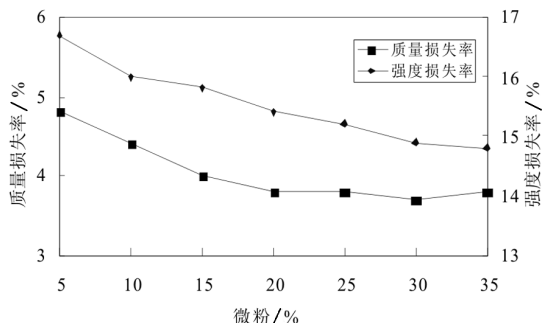


图8 微粉添加量与样品抗冻性的关系

图6、图7和图8表示了原料中微粉添加量与样品性能的关系。样品的原料质量配比为:镍铁矿渣含量84%,生石灰含量16%;按镍铁矿渣原料百分之百计算,微粉添加量的占比为5%~35%,脱硫石膏为原料总量的2%。工艺条件为成型压力30 MPa,蒸压温度190℃,恒温时间6 h。

分析图中曲线的变化趋势可以发现,添加微粉

可以提高样品的抗折强度,改善耐磨性能和抗冻性能。微粉添加量在5%~15%时,抗折强度和耐磨性提高较快,添加量15%以后增加幅度变缓;样品抗冻性曲线的变化趋势与前述相似,即随微粉的添加抗冻性的提高幅度先大后小,只是曲线没有明显的突变点。

一般而言,在限定的时间内氧化钙、氧化镁等与二氧化硅的水热反应只是在颗粒的表面进行,适量的微粉与生石灰反应生成钙硅酸盐的水化物,使样品力学性能及抗冻性能等提高;微粉添加量过大,由于配料中生石灰的比例是一定的,因此多余的微粉不能与足够的碱性氧化物反应生成水化物,所以随微粉添加量持续的增加,样品的抗折强度、耐磨性能和抗冻性能不呈线性增加。

对样品的透水性而言,添加微粉会提高样品的体积密度、降低样品的孔隙率,因此透水系数随微粉添加量的增加不断变小。当微粉添加量25%时,透水系数已达不到国家标准。综合考虑样品的性能指标,微粉的添加量控制在15%~20%为宜。

2.3 蒸压温度对透水砖性能的影响

图9、图10、图11表示了蒸压温度与样品性能的关系。样品的原料质量配比为:镍铁矿渣原料84%,生石灰16%;微粉添加量占镍铁矿渣原料的20%,脱硫石膏为原料总量的2%。工艺条件为成型压力30 MPa,恒温时间6 h。

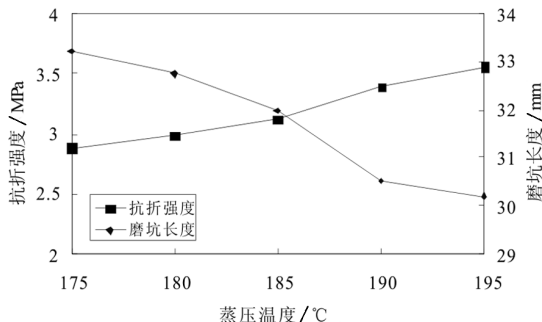


图9 蒸压温度与样品强度的关系

从图中看出,随蒸压温度提高,样品的抗折强度、耐磨性和抗冻性逐步提高,而透水系数则逐步降低。具体温度来看,180℃之前样品的抗折强度、耐磨性达不到国家标准。前已述及样品中水化产物托勃莫来石和C-S-H影响其强度和耐磨性,从图12可以看出高温下结晶水化产物托勃莫来石结晶程度

明显好于低温产物。所以蒸压温度的提高可以改善抗折强度、耐磨性和抗冻性。虽然提高蒸压温度使得透水系数有所减小,但在实验温度范围内样品的透水系数均符合国家标准。

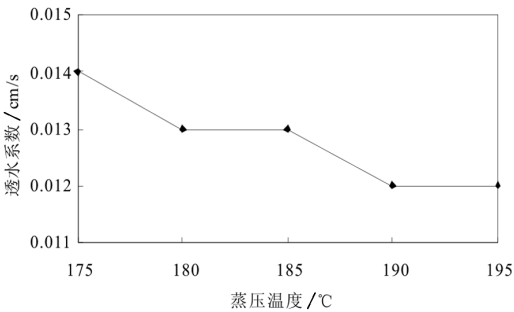


图 10 蒸压温度与样品透水系数的关系

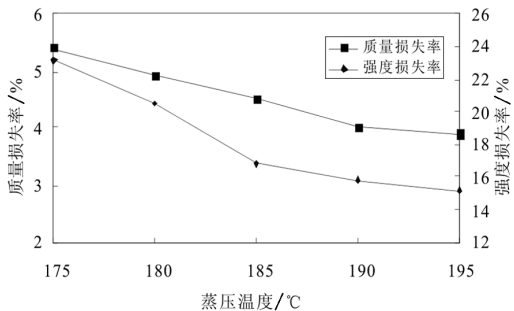


图 11 蒸压温度与样品抗冻性的关系

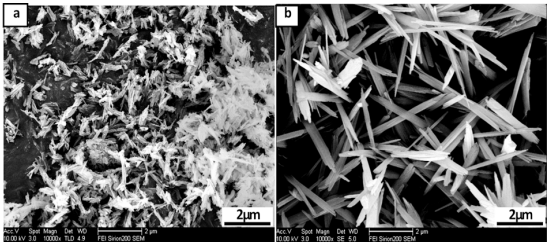


图 12 不同蒸压温度样品的 SEM 图像

2.4 恒温时间与透水砖性能的影响

图 13、图 14、图 15 表示了恒温时间与样品性能的关系。样品的原料质量配比为: 镍铁矿渣原料 84%, 生石灰 16%; 微粉添加量占镍铁矿渣原料的 20%, 脱硫石膏为原料总量的 2%。工艺条件为成型压力 30 MPa, 蒸压温度 190 ℃。

从中可以看出, 样品的抗折强度、耐磨性和抗冻性均随恒温时间的增加而提高, 抗折强度和耐磨性在恒温时间 5 h 后变化幅度变小, 抗冻性则在 6 h 后变化幅度减缓; 透水系数则随恒温时间增加而变小, 幅度减缓点出现在 5 h。因此, 样品的蒸压恒温时间

应在 5 h~6 h 为宜。从图 16 可以看出恒温 6 h 的样品结晶水化产物托勃莫来石结晶程度要好于 4 h 的样品产物。

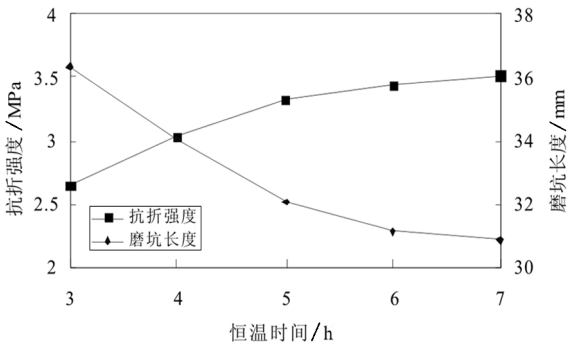


图 13 恒温时间与样品强度的关系

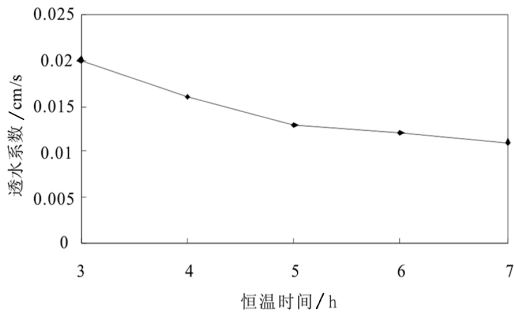


图 14 恒温时间与样品透水系数的关系

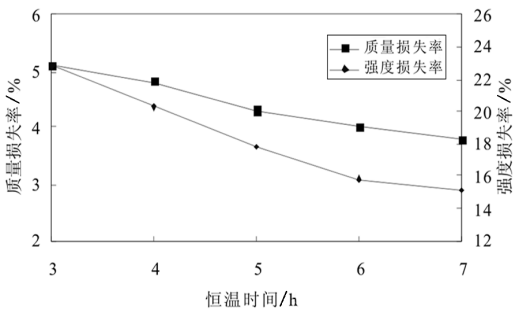


图 15 恒温时间与样品抗冻性的关系

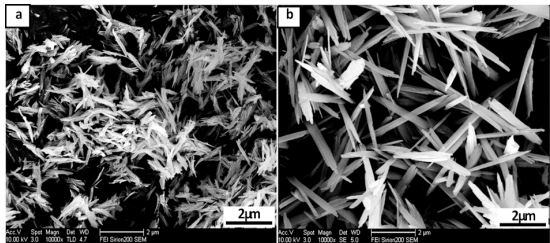


图 16 不同恒温时间样品的 SEM 图像

2.5 工业试验结果

在试验研究的基础上, 原料中镍铁矿渣含量

84%,生石灰含量 16%;微粉添加量占镍铁矿渣原料的 20%,脱硫石膏为原料总量的 2%,按此配方进行工业试验。主要工艺参数为:成型压力 25 MPa,蒸压温度 190 ℃,恒温时间 6 h,主要样品性能指标见表 2。工业试验透水砖样品主要性能指标符合 GB/T 25993—2010 要求。

表 2 工业试验样品主要性能指标					
样号	抗折强度 /MPa	透水系数 cm/s	磨坑长 度/mm	质量损 失率/%	强度损 失率/%
国标	≥3.0	≥0.01	≤35.0	≤5.0	≤20.0
样品	3.33	0.011	30.24	4.1	16.9

3 结 论

- (1)生石灰添加量对样品的抗折强度、透水系数、抗冻性和耐磨性能有比较明显的影响;添加微粉可以提高样品的抗折强度,改善耐磨性能和抗冻性能。
- (2)随蒸压温度提高以及恒温时间的增加,样品的抗折强度、耐磨性和抗冻性逐步提高,而透水系数则逐步降低。
- (3)原料中镍铁矿渣含量 84%,含量生石灰 16%;微粉添加量占镍铁矿渣原料的 20%,脱硫石膏为原料总量的 2%,按此配方进行工业试验,蒸压温度 190 ℃,恒温时间 6 h,所制透水砖性能符合 GB/T 25993—2010 要求。

参考文献:

[1] 何焕华,蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京:中国冶金出

版社,2000:12-22.

[2] 国家发展与改革委员会. 中国资源综合利用年度报告[R]. 北京:2014,39-43.

[3] 孔令军,赵祥麟,刘广龙. 红土镍矿冶炼镍铁废渣综合利用研究综述[J]. 铜业工程,2014(4):42-44.

[4] 王新友. 环境材料与绿色建材[J]. 建筑材料学报,1998(1):46-49.

[5] 马养志. 透水砖的生产工艺与发展前景[J]. 砖瓦,2004(7):47-49.

[6] 戴武斌,曾令可,王慧,等. 透水砖的研究现状及发展前景[J]. 砖瓦,2007(8):22-25.

[7] 孙国梁,石纪军,邵庄,等. 用废匣钵料制作多孔渗水砖的研究[J]. 中国陶瓷工业,2006,13(3):1-4.

[8] 饶玲丽,曹建新,张洪波,等. 粉煤灰透水砖的制备研究[J]. 新型建筑材料,2006(7):48-51.

[9] 殷海荣,陈福,薛立莎,等. 利用废玻璃研制瓷质砖及陶瓷透水砖[J]. 中国陶瓷,2005,41(6):20-23.

[10] 薛俊,刘军,季明旭,等. 以再生建筑混凝土为骨料制备透水砖[J]. 武汉工程大学学报,2012,34(5):51-55.

[11] 许岩,钱惠生. 严寒地区非烧结透水砖的初步探索试验[J]. 砖瓦,2015(12):22-25.

[12] 陈连发,陈悦,李龙花,等. 岗岩环保型透水砖的研制[J]. 混凝土与水泥制品,2015(8):67-72.

[13] 李国昌,王萍. 黄金尾矿透水砖的制备及性能研究[J]. 金属矿山,2006(6):78-82.

[14] 李国昌,王萍. 赤泥透水砖的制备及性能研究[J]. 金属矿山,2009(12):154-157.

[15] 李国昌,王萍. 工艺条件对多孔透水砖基本性能的影响研究[J]. 新型建筑材料,2005(1):15-18.

[16] 王萍,李国昌. 沙漠沙透水砖的制备及性能研究[J]. 非金属矿,2010,33(5):61-63,66.