

改性赤泥免烧砖的制备与放射性屏蔽机理分析^{*}

杨艳娟, 李建伟, 张茂亮, 马炎, 殷会玲, 马挺

(河南建筑材料研究设计院有限责任公司, 河南 郑州 450052)

摘要:针对赤泥免烧砖广泛存在的高放射性问题进行了制备工艺优化,并对所制改性赤泥免烧砖进行了性能测试,分析了其强度形成机理与放射性屏蔽机制。研究发现:通过常压石灰水洗法改性处理赤泥、添加复合外加剂、提高早期养护温度等优化措施可以改善并解决这些问题,经优化后的制备工艺可以制成满足相关标准规定 MU15 级的改性赤泥免烧砖;赤泥免烧砖的强度是由机械挤压作用、赤泥的水化反应、石灰水玻璃的水解和原料的水化反应等共同作用的结果;硫酸钡、硼砂及水化硅酸钙的固结等因素共同作用致使赤泥免烧砖的放射性得到有效控制。

关键词:改性赤泥;免烧砖;强度;放射性

中图分类号:X753 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)01-0095-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.019

Preparation and Radioactive Shielding Mechanism Analysis of Modified Red Mud Baking-free Brick

YANG Yanjuan, LI Jianwei, ZHANG Maoliang, MA Yan, YIN Huiling, MA Ting

(Henan Building Materials Research and Design Institute Co., Ltd, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The optimization of the preparation process for the high-radioactivity of red mud baking-free bricks was performed. The properties of the modified red mud baking-free bricks were tested. Their strength formation mechanisms and radioactive shielding mechanism were analyzed. It was found that these problems could be improved and solved by optimizing measures such as treating red mud with lime washing at normal pressure, adding compound admixtures and improving early curing temperature. The optimized preparation process which met the requirements of relevant standards could be used to produce the MU15 modified red mud baking-free bricks. The strength of red mud baking-free bricks was the result of the combined effect of mechanical extrusion, hydration reaction of red mud, hydrolysis of lime-water glass and hydration of raw materials, etc. The combined effect of barium sulfate, borax and the consolidation of calcium silicate effectively controlled the radioactivity of red mud unburned bricks.

Key words: modified red mud; baking-free brick; strength; radioactive

引言

赤泥是生产氧化铝过程中排放的一种固体废弃物,其组成和性能因铝土矿的品位及生产工艺的差异而有所不同^[1]。不论何种赤泥都有潜在活性,其本身具有一定的水硬性,通过添加激发剂、固化剂及

骨料,再经一系列的水化反应生成新物质,使不同颗粒间结合的更加紧密,就可以制成赤泥免烧砖。目前,国内外对赤泥制备免烧砖的研究主要集中在原材料比例、成型工艺和养护制度方面^[2-6],赤泥免烧砖的放射性较高,一般情况下内外照射指数 I_{Ra} 、 I_r 均大于 1.0,限制了赤泥免烧砖的使用范围^[7-10],田

* 收稿日期:2018-10-26

基金项目:河南省科技公关项目(152102310391)

作者简介:杨艳娟(1980-),女,河南焦作人,高级工程师,硕士,主要从事建筑材料设计研究开发及工业废弃物资源化利用的研究,E-mail:56537323@qq.com。

通信作者:李建伟,E-mail:573465057@qq.com。

崇霏、罗忠涛等研究了重晶石、钢渣对赤泥水泥体系放射性的影响^[11-12],王晓、田崇霏等研究了沸石对赤泥水泥体系放射性的影响^[13]。本文以常压石灰水洗法对赤泥进行改性处理,以改性赤泥作为原材料,通过添加硫酸钡、硼砂、木质素磺酸钙、硫铝酸钙复合外加剂和提高早期养护温度等优化措施改善了赤泥免烧砖的高放射性问题。

1 试验

1.1 主要原材料

赤泥:中国铝业中州分公司排出一个月的烧结

法赤泥;矿粉:河南新星矿粉有限公司,S95;脱硫石膏:国电荥阳煤电一体化有限公司脱硫工艺产出的脱硫石膏,经 105 ℃烘干后过 0.08 mm 筛;生石灰:块状生石灰,经烘干磨细。赤泥、矿粉、脱硫石膏、生石灰化学成分见表 1。

钠水玻璃:江西益高化工实业发展有限公司,模数 3.5;标准砂:厦门艾思欧标准砂有限公司;硫酸钡:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硼砂:分析纯,天津市登科化学试剂有限公司;外加剂:自制,由硼砂、木质素磺酸钙、聚丙烯纤维、硫铝酸钙等复配而成。

表 1 赤泥、矿粉、脱硫石膏、生石灰的化学成分									/%
Table 1 Chemical composition of red mud, slag, FGD gypsum and quicklime									
化学成分	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	烧失
赤泥	30.92	22.64	8.39	9.42	4.10	—	2.65	0.86	13.79
矿粉	33.60	32.94	5.21	15.54	9.77	—	0.48	0.52	1.18
脱硫石膏	30.66	1.03	1.21	0.51	0.75	41.18	0.14	0.34	21.20
生石灰	89.34	5.21	0.15	1.02	1.43	—	0.10	0.21	0.11

1.2 主要仪器设备

电子天平:JA 51001 型,上海精科天平厂;轮碾式混砂机:TJ1000 型,郑州汇生机械设备有限公司;电子万能试验机:WA-1000B 型,上海申克试验机有限公司;电热鼓风干燥箱:GZX-9030MBE 型,上海博讯实业有限公司;多道 γ 能谱仪:FYFS-2002F 型,湖北方圆计量仪器设备制造公司;X 射线衍射仪:日本理学 RigakuD/max-2500v/pc;扫描电镜:日本 Hitachi S-4800I。

1.3 试验方法

(1)采用生石灰和硫酸钡对赤泥进行改性处理,处理过程为:按照 $m(\text{赤泥}):m(\text{生石灰}):m(\text{硫酸钡})=100:20:1$ 配置混合料,将混合料搅拌均匀,然后按照 $m(\text{水}):m(\text{混合料})=2:1$ 的比例配置成料浆,然后将料浆采用平板电炉加热至 90 ℃,在 90 ℃下充分反应 6 h^[14-15],将料浆过滤,再用少量水洗掉脱除的碱及水溶性盐类物质,即得到改性赤泥,改性赤泥的化学成分见表 2,可以看出,经过改性处理,赤泥中的大部分钠离子和钾离子可以被脱除。

(2)将改性处理过的赤泥碾碎并干燥至配料所需水分,再按比例依次加入矿粉、标准砂、水玻璃、脱硫石膏、外加剂等,轮碾混合均匀,并适当补充水分 [$m(\text{改性赤泥}):m(\text{矿粉}):m(\text{标准砂}):m(\text{脱硫$

表 2 改性赤泥的化学成分						/%
Table 2 Chemical composition of modified red mud						
化学成分	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	
改性赤泥	37.46	16.80	7.38	7.11	3.37	
化学成分	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	烧失		—
改性赤泥	1.57	0.72	0.39	19.75		—

石膏): $m(\text{水玻璃}):m(\text{外加剂}):m(\text{水})=55:22:23:2:3:2:20$]。

(3)称取适量的混合料,装入标砖模具中,放在电子万能试验机上以 0.8~1.0 MPa/s 的加荷速度加压至 20 MPa 并持荷 30 s,然后以同样速度卸荷并脱除模具。

(4)将压好的砖坯用保鲜膜覆盖并放入 40 ℃ 的干燥箱中,3 d 后去掉保鲜膜,然后置于样品架上自然养护至 28 d,每天喷水一次。

(5)对养护 28 d 以上的改性赤泥免烧砖进行性能测试。

2 结果与讨论

参照 JC/T 422—2007《非烧结垃圾尾矿砖》试验方法对改性赤泥免烧砖进行性能测试,结果见表 3。由表 3 可知,改性赤泥免烧砖的 28 d 抗压强度可以达到 17.8 MPa,具有良好的耐水性及抗冻性,主要物理性能及放射性均满足 JC/T 422—2007《非烧结垃圾尾矿砖》规定 MU15 级的要求,可以作为一般房屋建筑墙体材料使用。

表 3 改性赤泥免烧砖的测试性能结果
Table 3 Properties of modified red mud baking - free brick

项目		标准值 JC/T 422—2007	检测值	结论
抗压强度/MPa		MU15 : 15.0	17.8	合格
体积密度/(kg · m ⁻³)		—	1 532	—
吸水率/%		≤18	12.7	合格
干燥收缩率/%		≤0.06	0.06	合格
泛霜		—	轻微泛霜	—
抗冻性	质量损失/%	≤2.0	单块最大质量损失 1.5	合格
	冻后强度/MPa	平均值 ≥12.0		合格
碳化性能	碳化后强度平均值 ≥12.0	17.2	合格	
软化性能	平均值 Kr ≥0.80	0.96	合格	
放射性	内照射指数 IRa	≤1.0	0.753	合格
	外照射指数 Ir	≤1.0	0.784	

赤泥不经任何处理直接制备的赤泥免烧砖存在严重泛霜问题,赤泥经常压石灰水洗法改性处理后再用于制备改性赤泥免烧砖,泛霜问题有所改善。赤泥的放射性较高,内外照射指数均在 2.0 左右,严重限制了赤泥的掺量,而通过加入硫酸钡及硼砂等措施,使改性赤泥免烧砖的放射性得到有效控制。赤泥免烧砖存在一定的干缩及开裂问题,本研究自制外加剂有一定的减水及微膨胀作用,该外加剂的加入可以有效缓解这些问题;通过提高前期养护温度,来促进强度增长也会对干缩及开裂问题有所帮助。

3 机理分析

3.1 强度形成机理

赤泥免烧砖的强度来源主要包括以下几个方面:砖的初始强度是在砖坯的挤压成型过程中产生的,在匀速加荷成型过程中,原材料颗粒之间的空气被充分排出,原料颗粒之间紧密接触,增加了砖坯的密实度,使砖坯产生了自然粘结,并为后期原材料组分间的水化反应奠定基础^[16]。

图 1 是改性赤泥免烧砖的 XRD 图谱,从图 1 可以看出水化产物不断结晶生成了钙铝黄长石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、水化硅酸钙 $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等矿物。赤泥中含有少量的水硬性矿物,如硅酸二钙、硅酸三钙、铝酸三钙等,其水化产物有一定胶结作用,为赤泥免烧砖提供早期强度。矿粉中的化学成分比较多,但是主要还是活性 SiO_2 和 Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水解出的 OH^- 破坏了矿粉颗粒表面的 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$,并和其中的 Ca^{2+} 发生二次水化反应生成水化硅酸钙、水化铝酸钙凝胶,不断提高砖的强度。水玻璃中的含水硅酸钠水解后生成氢氧化钠和

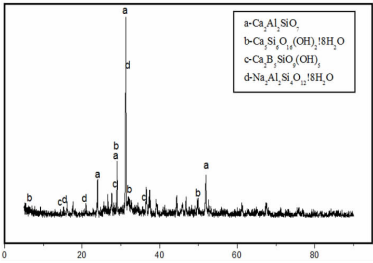


图 1 改性赤泥免烧砖的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD of modified red mud baking - free brick

含水硅胶, OH^- 能破坏玻璃体表面结构,促进矿粉水化,含水硅胶会结合的 Ca^{2+} 和 OH^- 生成 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 凝胶,进一步提高砖的强度。另外 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以吸收空气中的 CO_2 生成 CaCO_3 晶体结构,以提高强度。因为石膏的存在,其缓慢溶出的 SO_4^{2-} 可以与产生水化产物反应生成少量的钙矾石,填充于水化产物中结构密实作用。

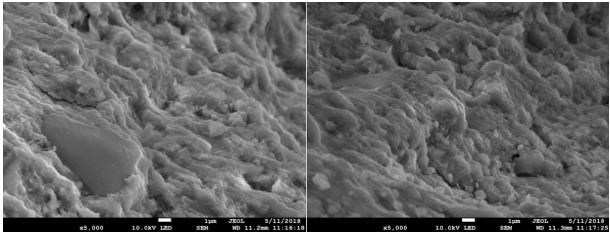


图 2 改性赤泥免烧砖的 SEM 照片
Fig. 2 SEM of modified red mud baking - free brick

图 2 是改性赤泥免烧砖的 SEM 图片,可以看出,免烧砖的内部原料颗粒之间被水化硅酸钙、水化铝酸钙凝胶充分包裹,形成了连续致密的网格结构。赤泥免烧砖成型过程中的充分排出空气和高压力,为砖坯强度的形成奠定了了的基础。赤泥中含有的少量硅酸二钙、硅酸三钙、铝酸三钙等水硬性矿物的水化反应为砖坯提供了早期强度,石灰和水玻璃的水

解出的 OH^- 和 Ca^{2+} 与赤泥、矿粉中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 的二次水化反应、原料间的火山灰反应,在赤泥免烧砖强度形成的过程中是相互交错进行的,其原料颗粒被水化硅酸钙、水化铝酸钙凝胶不断包裹,逐渐形成了一个连续致密的网格结构,具有良好的物理力学性能,从而提高了赤泥免烧砖的强度。

3.2 放射性屏蔽机制

赤泥免烧砖的放射性屏蔽机理主要包括以下两个方面的内容:一方面是免烧砖里添加有硫酸钡,硫酸钡可以屏蔽试样中²⁶⁶Ra、²³²Th、⁴⁰K 释放的射线,其原理是当²⁶⁶Ra、²³²Th、⁴⁰K 释放的射线穿过硫酸钡时,部分射线与 Ba 原子相互作用,使 Ba 原子的内部电子受激发而发生跃迁,成为光电子,即发生光电效应;另一部分能量大于 1.02 MeV 的射线经过 Ba 原子时,受到 Ba 原子核库伦场的作用,一个 γ 光子会转化成成一个正电子和一个负电子,其能量一部分转变为电子对的静止能量(1.02 MeV),另一部分就作为它们的动能,即发生电子对效应;还有一部分射线与 Ba 原子的外层电子(可视为自由电子)发生弹性碰撞,将部分能量传递给 Ba 原子外层电子,使该电子脱离核的束缚从原子中射出,射线本身能量衰减,改变运动方向,即发生康普顿效应^[11],上述三种效应只要发生一次,即只要发生一次康普顿效应、电子对效应或光电效应,射线的能量要么被完全吸收,要么被部分吸收后射线离子改变运动方向,那么原来特征的射线就不复存在。另外一方面免烧砖里添加有硼砂,硼砂含有少量的硼元素,硼元素有两种稳定同位素¹⁰B 和¹¹B,¹⁰B 对热中子的吸收截面达3 837 barn,俘获能谱宽,具有良好的热中子吸收能力,可以有效地屏蔽试样中放射性核素产生的中子射线^[13]。

赤泥免烧砖各种原料间的水化反应生成的 C - S - H、C - A - H 凝胶有较大的比表面积较好的胶结作用,具有较强的离子吸附交换能力和胶凝作用,可以将核素离子通过物理和化学吸附作用以及胶结作用滞留其表面^[17]。随着水化反应的不断进行,生成的水化产物逐渐增多,这些无定形体逐渐形成一个连续网状结构,将放射性核素离子通过物理包封作用固结于胶凝体中,使制品的结构变得更加致密,也会引起核素放射性比活度的减小。

从表 4 中可以看出,赤泥经改性处理后, ²⁶⁶Ra、²³²Th、⁴⁰K 的比活度均有所降低,说明硫酸钡的放射性屏蔽机制得到有效发挥;赤泥免烧砖中

表 4 赤泥免烧砖的放射性

Table 4	Radioactivity of modified red mud baking - free brick			
检测项目	赤泥	改性赤泥	赤泥免烧砖	
镭 - 226	380.724	303.634	150.612	
比活度/(Bq · kg ⁻¹) 钍 - 232	114.911	36.892	51.471	
钾 - 40	2 036.764	1 444.238	750.856	
内照射指数 IRa	1.904	1.518	0.753	
外照射指数 Ir	1.956	1.306	0.784	

²⁶⁶Ra 和⁴⁰K 的比活度比改性赤泥降低 50% 以上,说明硼砂放射性屏蔽机制及水化硅酸钙的固结作用起到了一定影响;而 ²³²Th 的比活度有所增加,这是由于矿粉、砂等其他原材料引入了较多²³²Th 而造成的。硫酸钡、外加剂中的硼元素及水化硅酸钙的固结等因素共同作用致使赤泥免烧砖的放射性得到有效控制。

4 结论

(1)制备赤泥免烧砖广泛存在高放射性问题可以通过常压石灰水洗法改性处理赤泥、添加复合外加剂、提高早期养护温度等优化措施解决,经优化后的制备工艺可以制成满足 JC/T 422—2007《非烧结垃圾尾矿砖》规定 MU15 级的改性赤泥免烧砖。

(2)赤泥免烧砖的强度是由物理挤压作用、赤泥中水硬性矿物的水化反应、石灰水玻璃的水解产物与矿粉、赤泥中活性 SiO_2 和 Al_2O_3 间的二次水化反应等共同作用的结果。

(3)硫酸钡、外加剂中的硼元素及水化硅酸钙的固结等因素共同作用致使赤泥免烧砖的放射性得到有效控制。

参考文献:

[1] 韩玉芳,杨久俊,王晓,等. 烧结法和拜耳法赤泥的基本特性对比及利用价值研究[J]. 材料导报 B:研究篇,2011,25(22):122 - 125.

[2] 王梅. 赤泥粉煤灰免烧砖的研制[D]. 武汉:华中科技大学,2005.

[3] 李春娥,李晓生,林蔚,等. 赤泥免烧砖的制备与硬化机理研究[J]. 高师理科学刊,2017,37(2):52 - 54.

[4] 生雷. 赤泥陶粒粉煤灰免烧免蒸压砖性能的研究[D]. 济南:山东建筑大学,2011.

[5] 晁钰鸿,冯有利. 氧化铝厂赤泥制备免烧砖的研究现状及发展趋势[J]. 焦作大学学报,2013,27(1):78 - 79.

[6] 彭建军,刘恒波,高遇事,等. 利用拜耳法赤泥制备免烧路面砖及其性能研究[J]. 新型建筑材料,2011,38(4):21 - 23.

[7] C Brunori , C Cremisini. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility[J]. Journal of

hazardous materials, 2005, 117(1):55-63.

[8] L Santona, P Castaldi. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2):324-329.

[9] 顾汉念,王宁,张乃从,等. 赤泥天然放射性水平及在建材领域制约性研究[J]. 轻金属,2011(5):19-21.

[10] 罗忠涛,张美香,王晓,等. 建筑材料领域赤泥放射性屏蔽技术研究现状[J]. 轻金属,2013(9):16-18.

[11] 田崇霏,罗忠涛,王晓,等. 重晶石对赤泥水泥砂浆强度及放射性的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品,2015(4):59-62.

[12] 田崇霏,罗忠涛,王晓,等. 钢渣对赤泥复合硅酸盐水泥砂浆强度及放射性的影响研究[J]. 混凝土,2016(2):124-127.

[13] 王晓,田崇霏,罗忠涛,等. 沸石对赤泥水泥砂浆强度及放射性的影响研究[J]. 混凝土与水泥制品,2016(1):23-26.

[14] 杨久俊,罗忠涛,张磊,等. 一种赤泥料浆化多级循环脱碱方法:CN102172598A[P]. 2011-09-07.

[15] 李建伟. 烧结法赤泥脱碱及碱回收工艺研究[D]. 郑州:郑州大学,2012.

[16] 邢伟宏. 高掺量粉煤灰免烧砖的研究[J]. 新型建筑材料,1998(9):39-40.

[17] 杨久俊,张磊,侯雪洁,等. 赤泥复合硅酸盐水泥的力学性能及其放射性研究[J]. 天津城市建设学院学报,2012,18(1):52-55.

引用格式:杨艳娟,李建伟,张茂亮,等. 改性赤泥免烧砖的制备与放射性屏蔽机理分析[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):95-99.

YANG Yanjuan, LI Jianwei, ZHANG Maoliang, et al. Preparation and radioactive shielding mechanism analysis of modified red mud baking-free brick[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):95-99.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn

(上接第 94 页)

不符合准一级动力学模型和 Bangham 孔道扩散模型;符合准二级动力学模型,拟合度为 0.998 58,该吸附可能存在电子共用或电子转移;符合 W-M 动力学模型,拟合度为 0.998 54,内扩散不是控制吸附过程的唯一步骤。吸附等温线中,温度对粉煤灰的吸附影响不显著。符合 Langmuir 和 Freundlich 等温式,粉煤灰表面具有不均匀性,属于优惠吸附,一个活性中心能吸附多个分子。

参考文献:

[1] 石建稳,陈少华,王淑梅,等. 粉煤灰改性及其在水处理中的应用进展[J]. 化工进展,2008(3):326-334.

[2] 王华,宋存义,张强. 粉煤灰改性吸附材料及其吸附机理[J]. 粉煤灰综合利用,2000(4):37-41.

[3] 吴幼权. 粉煤灰改性及其吸附性能研究[D]. 重庆:重庆大学,2006.

[4] SHARMA Y C, SINGH S N, PARAS, et al. Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters[J]. Chemical engineering journal, 2007, 132(1):319-323.

[5] 王奕晨,张生军,田士东,等. 粉煤灰酸法改性及其对焦化废水深度处理的实验研究[J]. 煤化工,2018(2):62-65.

[6] 罗金洋,张覃,李龙江. 中低品位硅钙质磷矿石双反浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2018(2):57-62.

[7] 赵辉. 选矿废水回用对磷矿浮选的影响研究[D]. 贵阳:贵州大学,2017.

[8] 十二烷基硫酸钠在宜昌磷矿浮选小试验的应用[J]. 化工矿山技术,1975(1):36-38.

[9] WANG S, LI H. Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium[J]. Journal of hazardous materials, 2005, 126(1):71-77.

[10] LI Xianbo, YE Junjian, QIU Yueqin, et al. Adsorption of residual amine collector HAY from aqueous solution by refined carbon from coal fly ash and activated carbon[J]. Journal of central South University, 2017, 24(1):30-38.

[11] 赵振国. 吸附作用应用原理[J]. 热能动力工程,2005(6):631.

[12] Costa E D, Zarbin A J G, Peralta-Zamora P. Multivariate optimisation of TiO₂/carbon nanocomposites for photocatalytic degradation of a reactive textile dye[J]. Materials research bulletin, 2013, 48(2):581-586.

[13] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. 鲁东大学学报(自然科学版),1993(4):76-78.

引用格式:付凯,刘志红,耿超,等. 改性粉煤灰吸附十二烷基硫酸钠的研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):90-94,99.

FU Kai, LIU Zhihong, GENG Chao, et al. Adsorption of sodium dodecyl sulfate by modified fly ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):90-94, 99.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kebh@chinajournal.net.cn