

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.04.020

铁矾渣免烧砖的制备及其泛碱抑制

陈贵斌

(铜陵有色金属集团 铜冠建安股份有限公司, 安徽 铜陵 244101)

摘要: 以安徽某湿法炼锌厂炼锌工艺过程产生的铁矾渣为主要原料, 选择粉煤灰、矿粉、水泥和石灰石粉为配料制备铁矾渣免烧砖, 采用正交试验法确定配方中各原料配比对免烧砖抗压强度的影响, 获得最优原料配方。选用最优原料配方, 研究免烧砖制备工艺条件如成型压力、水灰比和外添加剂对免烧砖抗压强度和泛碱的影响。结果表明: 免烧砖最优原料配方为铁矾渣掺量 26.42%、水泥掺量 18.87%、矿粉掺量 29.25%、粉煤灰掺量 15.09%、石灰石粉掺量 10.38%; 在最优原料配方条件下, 最优制备工艺条件为: 外加剂选择为抑碱剂、成型压力 20 MPa、水灰比为 0.16; 最优配方和最佳制备工艺条件下制备的免烧砖的 28 d 抗压强度为 23.56 MPa, 达到标准 JC 422—2007 非烧结垃圾尾矿砖的要求。

关键词: 湿法炼锌; 铁矾渣; 免烧砖; 泛碱; 抗压强度

中图分类号: TF813

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2022)04-0127-06

Preparation of jarosite slag burning-free brick and its efflorescence inhibition

CHEN Gui-bin

(Tongguan Construction and Installation Co. Ltd., Tongling Nonferrous Metals Group, Tongling 244101, Anhui, China)

Abstract: The jarosite slag produced during the zinc metallurgical process of a zinc hydrometallurgical plant in Anhui is used as the main raw material, and fly ash, mineral powder, cement and limestone powder are selected as ingredients to prepare jarosite slag burning-free brick, and the formula is determined by the orthogonal test method. The effect of the raw materials ratio on the compressive strength of burning-free brick was studied, and the optimal raw material formula was obtained. The optimal raw material formulation was selected to study the effects of the manufacturing process conditions of burning-free brick, such as molding pressure, water-cement ratio and external additives, on the compressive strength and efflorescence of burning-free brick. The results show that the optimal raw material formula of burning-free brick is 26.42% of iron vitriol slag, 18.87% of cement, 29.25% of mineral powder, 15.09% of fly ash and 10.38% of limestone powder. Under the condition of optimal raw material formula, the optimal preparation process conditions are that the external reagent is selected as alkali inhibitor, the molding pressure is 20 MPa, and the water-cement ratio is 0.16, the burning-free brick 28 d strength value is 23.56 MPa, which meets the requirements of the standard JC 422-2007 Non-sintered Garbage Tailings Bricks.

Key words: zinc hydrometallurgy; jarosite slag; burning-free brick; ubiquitous alkali; compressive strength

铁矾渣是热酸浸出湿法炼锌过程的副产物^[1], 约占整体渣量的 40%^[2]。我国铁矾渣的年产量约

100 多万 t, 现堆存量已达 3 000 万 t^[3]。铁矾渣沉淀通常为黑色块状晶体, 密度较大, 容易沉淀、过滤^[4], 具有成分复杂、含硫高等特点, 且部分铁矾渣中甚至含有铅、锌、砷、铜、镍等重金属, 其长期堆存可导致渣中有害物质渗入土壤和水体, 对周

收稿日期: 2021-11-03

作者简介: 陈贵斌, 学士, 正高级工程师, 主要从事固废资源化综合利用研究。E-mail: 374644512@qq.com

围环境带来严重破坏^[5,6]，难以作为大宗建材的主要原料，尚无有效资源化利用手段。

目前，综合利用铁矾渣的主要方式为无害化处置和有价值组分回收，部分产废企业对铁矾渣化学药剂稳定化后填埋，但因化学药剂稳定化处理成本较高，目前尚未得到大规模推广应用^[7]。刘三平等^[8]采用回转窑焙烧—收尘—浸出—沉淀转换的工艺处理铁矾渣，有效回收了铁矾渣中的 In、Ge、Ga 等有价金属。陈永明等^[9]利用高碱和稀酸溶液浸出铁矾渣，得到 Fe 含量可达 38.81% 的浸出渣。铁矾渣具有粒度较粗、结构稳定和高硬度等特点^[10]，从物理性质来看，具备制备免烧砖的潜在可能性。基于此，本文采用安徽某湿法炼锌冶炼厂所产铁矾渣为原料，将其用于制备免烧砖，并系统研究引起泛碱现象的影响因素，优化免烧砖的制备条件，抑制泛碱现象的产生，为铁矾渣用于制备免烧砖这一综合利用途径提供参考。

1 原料性质

主要原料铁矾渣样品取自安徽某湿法炼锌冶炼厂，是锌浸出渣采用热酸浸出—铁矾除铁工艺中产生的灰黑色晶体块状物，其它原料均来源于该冶炼厂周边地区。其中，粉煤灰来自冶炼厂周边电厂，颜色为灰白色，密度为 2.21 g/cm³；试验矿粉为冶炼厂周边某钢铁厂所产矿渣经烘干磨细处理制备得到的 S95 级矿粉；水泥原料为冶炼厂周边某水泥厂生产的 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥；石灰石粉为周边某石场的废弃石屑，白色粉状固体。

原材料的主要化学成分见表 1。由表 1 可知，铁矾渣的主要化学成分为 SO₃ 和 Fe₂O₃，Na₂O 质量分数为 6.98%。铁矾渣中的 SO₃ 在免烧砖体系后期水化时可能会形成硫酸盐^[11]，从而对整个免烧砖体系的耐久性造成不利影响，而 Na₂O 是引起铁矾渣应用于免烧砖体系中出现泛碱现象的主要因素^[12]。

表 1 原料的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of raw materials

原料名称	化学成分/%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃
铁矾渣	3.12	1.55	0.7	0.22	0.25	6.98	40.94	25.75
水泥	25.75	6.01	52.57	2.61	0.48	1.38	5.47	0.54
矿粉	32.96	15.37	37.04	3.84	0.23	0.14	4.57	0.12
二级粉煤灰	43.51	8.21	23.64	2.77	1.09	0.39	11.22	0.22
石灰石粉	6.16	1.46	80.22	5.75	0.32	0.00	2.28	0.14

2 试验结果与讨论

2.1 免烧砖配方优化正交试验

采用压制成型的方式制备免烧砖，成型压力为 14 MPa，水灰比为 0.14。以免烧砖成型养护后 7 d 和 28 d 抗压强度为参考指标，研究原料掺量对免烧砖 7 d 和 28 d 抗压强度的影响，从而确定铁矾渣等原料制备免烧砖的最优配方。设计如表 2 所示的

五因素四水平 L₁₆(4)⁵ 正交试验表。试验结果见表 3。

由表 3 可知，在 16 组试验中，采用试验 8 配方制备的免烧砖的 7 d 抗压强度和 28 d 抗压强度最高。经归一化处理后的优化配方为：铁矾渣 26.42%、水泥 18.87%、矿粉 29.25%、粉煤灰 15.09%、石灰石粉 10.38%。7 d 抗压强度极差分析和 28 d 抗压强度极差分析结果分别见表 4 和表 5。

表 2 正交试验因素与水平表

Table 2 Orthogonal test factors and level table

水平	因素				
	A(铁矾渣)/%	B(水泥)/%	C(矿粉)/%	D(粉煤灰)/%	E(石灰石粉)/%
1	23	11	25	13	11
2	28	14	28	16	16
3	33	17	31	19	21
4	38	20	33	22	16

表 3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal test results

试验序号	因素					试验结果	
	A	B	C	D	E	7 d 抗压强度/MPa	28 d 抗压强度/MPa
1	1	1	1	1	1	1.41	6.19
2	1	2	2	2	2	4.52	12.26
3	1	3	3	3	3	5.68	13.74
4	1	4	4	4	4	5.66	12.72
5	2	1	2	3	4	4.19	13.42
6	2	2	1	4	3	4.37	13.25
7	2	3	4	1	2	4.85	12.76
8	2	4	3	2	1	6.31	14.28
9	3	1	3	4	2	3.25	13.75
10	3	2	4	3	1	4.54	11.31
11	3	3	1	2	4	4.73	8.54
12	3	4	2	1	3	5.62	10.91
13	4	1	4	2	3	3.11	12.62
14	4	2	3	1	4	4.56	11.23
15	4	3	2	4	1	3.62	8.31
16	4	4	1	3	2	4.38	9.76

表 4 7 d 抗压强度极差分析结果

Table 4 Analysis results of 7 d compressive strength range

	A	B	C	D	E
k_1	4.33	2.89	3.62	3.96	3.95
k_2	4.92	4.40	4.47	4.67	4.21
k_3	4.43	4.67	4.91	4.45	4.63
k_4	3.86	5.41	4.52	4.29	4.62
R	1.19	2.52	1.21	0.71	0.69

表 5 28 d 抗压强度极差分析结果

Table 5 Analysis results of 28 d compressive strength range

	A	B	C	D	E
k_1	9.47	11.56	11.20	10.23	9.97
k_2	11.25	12.06	13.43	11.87	12.23
k_3	13.15	10.83	11.20	12.16	12.55
k_4	12.38	11.81	10.41	11.99	11.51
R	3.68	1.23	3.02	1.93	2.59

由表 4 可知,影响免烧砖 7 d 抗压强度的因素顺序为: $B > C > A > D > E$,最优水平条件为 $A_2B_4C_3D_2E_3$,最关键影响因素为水泥掺量。原因可能是在该配方体系中,只有水泥具有初期胶凝特性,可在前期的水化反应中为砖坯提供早期强度,水泥用量越大,免烧砖 7 d 抗压强度越高,对 7 d 抗压强度来说,归一化处理后的优化配方为:铁矾渣 24.14%、水泥 17.24%、矿粉 26.72%、粉煤灰 13.79%、石灰石粉 18.10%。

由表 5 可知,影响该免烧砖 28 d 抗压强度的因素排名顺序为: $A > C > E > D > B$,最优水平条件为 $A_2B_2C_3D_3E_3$,即铁矾渣 24.78%、水泥 12.39%、矿粉 27.43%、粉煤灰 16.81%、石灰石

粉 18.58%,影响 28 d 强度的最关键因素变为铁矾渣用量,其次为矿粉,分析原因主要是在水化反应后期,铁矾渣作为免烧砖体系中的骨料对整个体系起到支撑作用,而矿粉中的胶凝组分通过水泥二次水化作用贡献了后期强度。

由表 4 和表 5 可知,最优水平条件为 $A_2B_4C_3D_3E_3$,归一化处理后的配方为:铁矾渣 23.53%、水泥 16.81%、矿粉 26.05%、粉煤灰 15.97%、石灰石粉 17.65%,后续试验均使用该配方。

对 16 组正交试验的免烧砖 28 d 抗压强度结果进行方差分析,结果见表 6。由表 6 可知,各因素的 F 值均小于临界值,各因素均无显著性。

表 6 28 d 抗压强度方差分析结果

Table 6 Analysis results of 28 d compressive strength variance

因素	偏差平方和	自由度	试验 F 值	临界 F 值	显著性
A(铁矾渣)	20.322	3	1.273	3.29	无
B(水泥)	3.396	3	0.213	3.29	无
C(矿粉)	30.622	3	1.918	3.29	无
D(粉煤灰)	9.590	3	0.601	3.29	无
E(石灰石粉)	15.910	3	0.996	3.29	无
误差	79.840	15			

2.2 泛碱现象抑制试验

由于免烧砖制备原料中有可溶性盐,且受免烧砖制备工艺参数条件如成型压力、水灰比等参数条件的影响,免烧砖中会产生孔隙结构,影响免烧砖的密实度以及砖体含水率,砖体中的水会沿毛细孔向外扩散,钠、钾、钙等物质被溶出,经蒸发后在试件表面形成泛碱^[13]。泛碱现象的出现会导致随着时间延长,砖体表面强度大于内部强度,一些多余的水分难以析出,砖体内可溶盐淤积内部,体积发生微膨胀,从而破坏强度^[14]。为避免或减少免烧砖出现泛碱现象,系统研究在优化原料配方下,

免烧砖制备工艺条件等对泛碱的影响。

2.2.1 成型压力对泛碱现象的影响

采用试验优化配方:铁矾渣 23.53%、水泥 16.81%、矿粉 26.05%、粉煤灰 15.97%、石灰石粉 17.65%进行成型压力条件试验,水灰比为 0.14,不添加外加剂,试验结果见表 7。由表 7 可知,免烧砖的 7 d 抗压强度和 28 d 抗压强度均随成型压力的增加而升高,泛碱程度随成型压力的增加有所缓解,但在成型压力达到 20 MPa 及以上时,免烧砖的抗压强度增长缓慢,对泛碱现象也无明显的改善作用,因此选择制备免烧砖的最优成型压力为 20 MPa。

表 7 成型压力试验结果

Table 7 Different molding pressure test results

试验编号	成型压力/MPa	7 d 抗压强度/MPa	28 d 强度/MPa	泛碱程度
1	14	6.23	15.54	严重泛碱
2	17	7.82	18.55	泛碱
3	20	9.56	24.46	泛碱
4	23	9.88	25.51	泛碱
5	26	10.24	26.72	泛碱

2.2.2 水灰比对泛碱现象的影响

水灰比是影响免烧砖性能的重要因素,在砖坯成型过程中,水分过少,无法保证免烧砖体系中水泥水化所需的水分,会导致水泥无法充分发挥胶凝作用,免烧砖的整体抗压强度较低,但成型水分过大,参与水泥水化反应剩余的水分会形成游离水,渗透在砖坯表面,形成孔隙,导致砖坯的密实度降低,从而影响后期强度^[15]。

选择原料优化配方进行配料,在成型压力 20 MPa 下进行水灰比条件试验,试验过程不添加外加剂,试验结果见表 8。由表 8 可知,随着水灰比的增加,免烧砖的 7 d 抗压强度和 28 d 抗压强度均先增加后减小,并在水灰比为 0.14 时达到最大值,而泛碱程度在水灰比为 0.16 时效果最好。综合考虑免烧砖的抗压强度和泛碱程度,选择水灰比为 0.16。

表 8 水灰比试验结果

Table 8 Different water cement ratio test results

试验编号	水灰比	7 d 抗压强度/MPa	28 d 抗压强度/MPa	泛碱程度
1	0.10	6.98	19.87	严重泛碱
2	0.12	7.46	22.12	泛碱
3	0.14	9.56	24.46	泛碱
4	0.16	8.91	23.21	轻微泛碱
5	0.18	7.32	20.12	严重泛碱

2.2.3 外加剂对泛碱现象的影响

目前市面上针对免烧砖体系抑制泛碱现象的外加剂主要有抑碱剂、憎水剂、防水剂三类，其中抑碱剂的作用原理是他可以与表面的碱性物质进行中和反应，从而抑制免烧砖体系表面碱性物质的泛出，憎水剂和防水剂的作用主要是使免烧砖体系中的游离水迁移渗透到免烧砖表面，从而降低体系中碱的表层泛出。本研究主要考察三类外加剂对该铁

矾渣免烧砖体系的泛碱抑制作用。采用的原料配方依然是最优配方，成型压力为 20 MPa，水灰比为 0.16，外加剂用量为 0.5%，试验结果见表 9。由表 9 可知，憎水剂和防水剂均可有效提高免烧砖的抗压强度，但对免烧砖的泛碱现象无明显抑制作用，抑碱剂可在不影响免烧砖 7 d 抗压强度和 28 d 抗压强度的基础上有效抑制铁矾渣免烧砖体系的泛碱现象。

表 9 外加剂种类影响试验结果

Table 9 Different additive type test results

试验编号	外加剂种类	外加剂用量/%	7 d 抗压强度/MPa	28 d 抗压强度/MPa	泛碱程度
1	抑碱剂	0.5	9.01	23.56	不泛碱
2	憎水剂	0.5	10.24	24.68	轻微泛碱
3	防水剂	0.5	10.56	25.02	轻微泛碱

3 结论

1)以铁矾渣为主要原料可以成功制备出强度优良且不泛碱的免烧砖，最优原料配方为：铁矾渣掺量 26.42%、水泥掺量 18.87%、矿粉掺量 29.25%、粉煤灰掺量 15.09%、石灰石粉掺量 10.38%。

2)在最优原料配方条件下，免烧砖制备工艺条件如成型压力、水灰比和外加剂种类均可对铁矾渣免烧砖的泛碱现象产生不同程度的抑制效果，泛碱现象抑制效果最好的制备条件为：采用抑碱剂作为外加剂，成型压力为 20 MPa、水灰比为 0.16，该条件下所得免烧砖的 28 d 抗压强度值为 23.56 MPa，达到 JC 422—2007 非烧结垃圾尾矿砖的标准要求。

参考文献

- [1] 李京. 钢铁钒渣低钙化提钒实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
LI J. Experimental study on low calcification vanadium extraction from steel vanadium slag[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [2] 王海北, 蒋开喜, 刘三平, 等. 锌冶炼铁钒渣的回收利用 [C] //中国环境科学学会. 2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第四卷). 北京: 中国环境科学学会, 2010: 6.
WANG H B, JIANG K X, LIU S P, et al. Recycling of iron and vanadium slag from zinc smelting [C] //Proceedings of the 2010 Annual Conference of Chinese Society of Environmental Sciences(Volume IV). Beijing: Chinese Society of

Environmental Sciences, 2010: 6.

- [3] 李东明, 万贺利, 佟玉磊, 等. 含钒固废资源化利用的试验研究[J]. 河北冶金, 2020(11): 76-82.
LI D M, WAN H L, TONG Y L, et al. Experimental study on resource utilization of solid waste containing vanadium [J]. Hebei Metallurgy, 2020(11): 76-82.
- [4] 李熙腾, 张晖, 王奇, 等. 微波高效强化湿法冶金过程处理难溶物料的研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, 44(6): 7-17.
LI X T, ZHANG H, WANG Q, et al. Research progress of microwave-assisted hydrometallurgical process to treat insoluble materials [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2019, 44(6): 7-17.
- [5] 王玲, 崔兆纯, 张羽熙, 等. 钒渣矿物学特征研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(1): 13-17.
WANG L, CUI Z C, ZHANG Y X, et al. Study on mineralogical characteristics of vanadium slag[J]. Vanadium and Titanium in Steel, 2018, 39(1): 13-17.
- [6] 郭双华. 用钙化焙烧—酸浸法从钒渣中提取钒试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(2): 111-113.
GUO S H. Experimental study on extracting vanadium from ferrovanadium slag by calcified roasting-acid leaching [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(2): 111-113.
- [7] 周维华, 李振溱, 段猛, 等. 钒渣浸出液中络合除铁的研究[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(5): 20-24, 34.
ZHOU W H, LI Z Q, DUANG M, et al. Study on iron removal by complexation in leaching solution of vanadium slag [J]. Iron and Steel Vanadium and Titanium, 2016, 37(5): 20-24, 34.
- [8] 刘三平, 王海北, 蒋开喜, 等. 含锌铁钒渣的回收

- 利用[J]. 矿冶, 2009, 18(1): 23-28.
- LIU S P, WANG H B, JIANG K X, et al. Recycling of zinc-bearing iron and vanadium slag[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(1): 23-28.
- [9] 陈永明, 唐谟堂, 杨声海, 等. NaOH 分解含钢铁矾渣新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(7): 1322-1331.
- CHEN Y M, TANG M T, YANG S H, et al. A new process of decomposing indium-containing jarosite slag with NaOH [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(7): 1322-1331.
- [10] 何文艺. 磁性钒渣分离及钙化提钒工艺研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(2): 39-43.
- HE W Y. Study on separation of magnetic vanadium slag and calcified vanadium extraction process[J]. Iron and Steel Vanadium and Titanium, 2018, 39(2): 39-43.
- [11] 林莉, 颜未蔚, 杨国栋, 等. 垃圾焚烧炉渣特性分析及制备免烧砖技术研究[J]. 环境科学研究, 2021, 34(5): 1238-1246.
- LIN L, YAN W W, YANG G D, et al. Characteristic analysis of waste incineration slag and technical research on preparation of unburned brick[J]. Research on Environmental Science, 2021, 34(5): 1238-1246.
- [12] 吴早生, 陈忠清, 陈文清, 等. 污泥渣-低钙粉煤灰地聚合物泛碱抑制研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(4): 102-106.
- WU Z S, CHEN Z Q, CHEN W Q, et al. Study on the inhibition of polymer flooding with sludge residue and low calcium fly ash [J]. Non-Metallic Minerals, 2021, 44(4): 102-106.
- [13] 缪贵福. 泛碱现象成因及处理对策研究综述[J]. 科技创新导报, 2020, 17(13): 13-15.
- MIAO G F. Summary of the research on the causes and countermeasures of pan-alkali[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2020, 17(13): 13-15.
- [14] 杨阿丽. 建筑墙体泛碱原因及防治措施[J]. 山西建筑, 2018, 44(32): 103-104.
- YANG A L. Causes and prevention measures of building wall flooding with alkali [J]. Shanxi Architecture, 2018, 44(32): 103-104.
- [15] 唐伟佳, 倪红军, 许茜, 等. 铝工业废渣制备免烧砖的力学性能研究[J]. 金属矿山, 2020, 49(7): 211-215.
- TANG W J, NI H J, XU Q, et al. Study on mechanical properties of baking-free bricks prepared from aluminum industrial waste residue[J]. Metal Mine, 2020, 49(7): 211-215.

(编辑: 王爱平)