

文章编号:1674-2869(2015)03-0049-03

硫酸盐加入法制备表面霜化页岩砖

黄志良,孟 鹏,王瑞滋,李紫谦,夏俊杰,陈常连
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:以胶磷矿伴生含钾页岩为原料,通过硫酸盐加入法制备表面霜化页岩砖. 利用毛细管张力,将页岩坯体中可溶性硫酸盐(霜化剂)带出表面,经过高温烧结,其硫酸盐涂层可以密实地覆盖于烧结后页岩砖表面,有效抑制了泛霜现象. 研究了五水合硫酸铜、六水合硫酸镁和七水合硫酸亚铁的不同加入量对霜化效果以及页岩砖抗折强度的影响,结果表明:不同硫酸盐及其不同加入量均具有不同的霜化效果,当霜化剂为六水合硫酸镁,质量分数为 7%时,具有最佳的白霜效果. 3 种霜化剂的加入均能有效提高页岩砖抗折强度,其强度值从 15 MPa 提高到 20 MPa 左右,但其加入量的大小对抗折强度的影响不大.

关键词:胶磷矿伴生含钾页岩;硫酸盐加入法;霜化页岩砖;泛霜

中图分类号:TD985

文献标识码:A

doi:10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 03. 010

0 引 言

烧结页岩砖由于具有密度小、强度高、稳定性好、原料简单易得且价格低等特点,被作为取代粘土砖用于建筑建筑材料^[1]. 我国自 1960 年以来,开始制备烧结页岩砖,一经投产即得到了建筑市场的认可,取得了良好的社会效益^[1-4]. 50 年的实践表明:它是取代粘土烧砖最好的产品之一. 而页岩砖的“泛霜”^[5-8]问题让页岩的使用范围大大受到限制,泛霜形成的盐积垢层不仅影响墙体外观,而且也易造成粉刷层的剥落,降低制品的耐久性,还影响砖的强度,降低砌体的实际承载能力^[9]. 将“霜”转化为页岩砖的表面涂料从而在页岩砖表面形成一层美观的涂色是页岩砖领域的一个研究热点. 近几年来出现的装饰性页岩砖如彩色页岩砖,使得页岩砖的使用范围大大拓宽. 彩色页岩砖的制备一般是在页岩砖的成型过程中加入色料,使烧结出来的页岩砖具有一定的色彩效果. 这种页岩砖具有一定的室内装饰效果,但不是太理想. 本文提供一种新的具有表面霜化效果的装饰用页岩砖的制备方法:在成型过程中加入表面霜化剂,利用毛细孔效应,使其在干燥过程中聚集到表面,利用梯度温度烧结^[10-11],从而显示出霜化效果. 不需要昂贵的色料,从而可以避免因色料而造成的环境污染,节约经济成本. 而且霜化效果只存在于在页岩砖表面,方便页岩砖的堆砌和加工,不同霜化剂

可以制备出不同颜色的霜化效果,安全无毒,防渗水性能良好,显色效果明显,装饰性能优良.

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

烧制页岩砖的原料为胶磷矿伴生含钾页岩,淡黄色粉末状,来自于河北灵寿. 其 X 射线荧光分析化学组分见表 1,其 X 射线衍射分析(图 1)表明,其中主要矿物组成为云母,绿泥石和石英,并伴随有少量的斜长石和白云石. 所选用的霜化剂为五水合硫酸铜、六水合硫酸镁及七水合硫酸亚铁(均为分析纯),蒸馏水自制.

表 1 胶磷矿伴生含钾页岩化学成分
Table 1 Chemical compositions of collophanite bearing shale w/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	其他
44.1	32.58	8.48	10.86	0.35	1.53	2.1

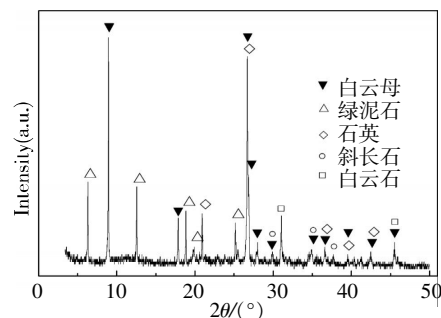


图 1 胶磷矿伴生含钾页岩 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of collophanite bearing shale

收稿日期:2014-12-16

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省科技支撑计划(2014BCB034);湖北省自然科学基金(2014CFB796);
武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014060)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士. 研究方向:无机非金属材料的成分、结构、晶体化学、制备及功能应用.

1.2 实验方法

胶磷矿伴生含钾页岩经球磨至 $74\ \mu\text{m}$, 准确称取 $10\ \text{g}$ 页岩粉末, 按照一定质量分数(3%, 5%, 7%)加入霜化剂后, 研磨混合均匀, 在粉末压片机上压制成型, 成型压力为 $90\ \text{MPa}$, 长条规格为 $50\ \text{mm} \times 6\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$, 然后放置在 $100\ ^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干 $24\ \text{h}$, 得到页岩砖坯体, 然后将坯体置于箱式电阻炉中烧结, 烧成温度为 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$, 升温速率 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间为 $2\ \text{h}$, 烧结完毕后样品随炉冷却至室温, 即得霜化页岩砖。

1.3 抗折强度测试

抗折强度本实验采用 WDW-50 型(最大试验力: $50\ \text{kN}$)微机控制保温材料试验机对烧制的页岩砖的抗折强度性能检测。

2 结果分析

2.1 烧制成型的霜化页岩砖

不同霜化剂显现的颜色如图 2 所示, 其中硫酸镁霜化剂在页岩砖表面呈现白霜效果, 硫酸亚铁呈现红霜效果, 而硫酸铜呈现黑霜效果, 但是由于红色和黑色的显色效果以及光线等原因, 显色效果没有白霜显著。由于硫酸铁(硫酸亚铁在 $160\ ^\circ\text{C}$ 下转化而成)和硫酸铜的分解温度较低(分别为 $480\ ^\circ\text{C}$ 和 $650\ ^\circ\text{C}$ 左右), 而此温度下不足以使页岩砖呈现足够大的强度, 故而在烧制温度($1\ 150\ ^\circ\text{C}$)下, 硫酸铜和硫酸铁基本分解完全。各自呈现其氧化物特性。而硫酸镁的分解温度在 $1\ 120\ ^\circ\text{C}$ 左右, 和页岩砖烧结温度相近, 显现的霜化效果较明显。

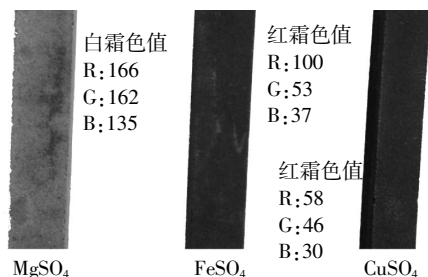


图 2 掺入不同霜化剂烧成的页岩砖霜化效果

Fig.2 The frosted presence of different frosting agent on shale brick

图 3 显示的是不同六水硫酸镁掺入量对白霜的形成效果。从图 3 可以看出, 质量分数为 3% 的六水合硫酸镁的霜化效果几乎没有, 只有很微小区域泛白, 而到 5% 掺入量时, 霜化显色效果逐渐突出, 到 7% 掺入量时, 白色霜化效果显著。实验表明, 随着掺入量的增大, 霜化效果越显著, 但是过厚的霜化层容易剥落。在 7% 左右的效果最佳。

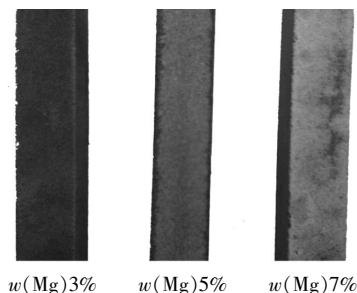


图 3 在烧成温度为 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ 时, 六水合硫酸镁不同掺入量的霜化效果

Fig.3 The frosted presence of different doped amount of $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on shale brick, where the sintering temperature was $1\ 150\ ^\circ\text{C}$

为了探究霜化页岩砖的成型机理, 我们研究了白霜效果页岩砖断层剖面图, 如图 4 所示。

从图 4 中可以看出, 霜化剂几乎全部集中在页岩砖的上表面, 形成一层较致密的霜化层, 而坯体内部呈多疏松孔状, 为典型的多孔页岩砖结构。

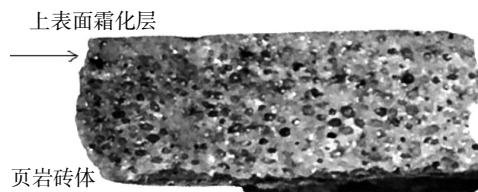


图 4 白霜型霜化页岩砖断层剖面图

Fig.4 The cleavage profile of white frost type shale brick

2.2 不同霜化页岩砖的抗折强度

不同霜化页岩砖的抗折强度如表 2 所示。

表 2 不同霜化砖在不同掺入量时的强度值

Table 2 The strength of different shale brick with different dosage of frosting agent MPa

质量分数	0%	3%	5%	7%
白霜型	15.287	20.394	21.895	19.993
红霜型	15.287	19.266	19.293	18.835
黑霜型	15.287	19.894	20.018	19.322

由表 2 可知, 少量的化合物掺入能有效提升页岩砖的强度, 但是过多(质量分数大于 7%)之后, 其强度值会略有下降。其中白霜型的强度值最为理想。

3 结果与讨论

页岩砖泛霜的原理: 砖中含有的可溶盐会以盐溶液的形态存在于毛细管中的液态水中。当外界空气中水的蒸汽压减小(如温度下降)时, 毛细管

水分要向空气中蒸发,毛细管中的盐溶液就会随着水的蒸发,沿着毛细管向砖表面迁移,并在砖表面生成结晶,即盐霜^[3-6]。

坯料加入一定量的硫酸盐后,加入少量蒸馏水使之溶解于其中,成型后的坯体在烘干过程中,溶解的硫酸盐随水的蒸发沿着毛细管迁移至表面形成一定颜色的结晶。以硫酸镁为例,干燥后,镁离子和硫酸根离子随水的蒸发迁移至表面,在微孔处结晶,之后的焙烧期间,低温时逐渐脱水形成无水硫酸镁,随着温度升高,坯体由松散到紧密,颗粒表面熔融,玻璃相增多并与石英等固体颗粒粘结在一起,气孔逐渐被填充,到 1 100 ℃ 左右,坯体致密化。1 150 ℃ 时,硫酸镁部分分解生成 MgO 与坯体其它成分反应得镁橄榄石 (Mg_2SiO_4) 或顽辉石 (MgSiO_3) 等硅酸盐或铝硅酸盐,从而在表面形成致密的泛白层。在保证页岩砖的强度同时,还在表面留下类似霜化的效果,且还可有效抑制盐霜现象。如图 5 所示。

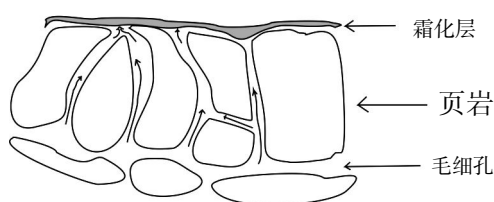


图5 霜化页岩砖形成原理

Fig.5 The formational mechanic of frosted shale brick

由于样品中的开口孔隙是可溶性离子迁移至砖表面的通道,压片时的压力大小影响着样品的致密度,即其孔隙的多少。焙烧时温度直接影响硫酸盐的分解程度,还有硫酸盐含量都会影响页岩砖表面覆盖层的颜色变化。

干燥过程中,金属盐溶于坯体的自由水随着干燥迁移至表面,则金属盐的溶解度会对霜化程度有影响。选择溶解度较大的硫酸镁,即使含量很少,也会在干燥后出现霜白。

但是目前有很多问题仍有待解决,在现有的工艺下,霜化剂未能完全聚集到表面,在页岩砖坯体内部仍然有残留部分,如图 3,虽然表面霜化层效果明显,但是其颜色和页岩砖坯体仍然有少许的串联。由此带来的好的影响是,页岩砖的强度值有提高,但是坏处是会加大霜化剂用量,表面霜化效果不能完全显现出来。对于不同颜色的霜化砖的探究力度不够,研究表明一般的可溶性色料无法聚集到表面形成霜化层,而且只有特定类型的化合物才能形成霜化层,其中的原理仍有待研究。

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、武汉工程大学对本项目的支持!

参考文献

- [1] YU Gan. Investigation on shale material in fired brick [J]. Block-Brick-Tile, 2006(3): 12.
- [2] 于滢. 我国页岩烧结砖的发展方向[J]. 房材与应用, 1999(3): 43-47.
- [3] 于滢. 页岩烧结砖的优势及发展方向[J]. 砖瓦, 2006(1): 23-24.
- [4] 张小静, 朱惠英, 陶尚儒, 等. 广西烧结页岩砖生产状况调查及分析[J]. 建筑节能, 2013(4): 42-45. ZHANG Xiao-jing, ZHU Hui-ying, TAO Shang-ru, et al. Investigation and analysis on the production of fired shale brick in guangxi [J]. Building Envelope, 2013(4): 42-45. (in Chinese)
- [5] 孙爱玲, 孙国凤. 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.
- [6] 郭瑞亮, 李志国. 对页岩砖泛霜相关问题的讨论[J]. 建筑工程, 2008(3): 34-38. GUO Rui-liang, LI Zhi-guo. Discussion of frosting on shale brick [J]. Constructional Engineering, 2008(3): 34-38. (in Chinese)
- [7] 孙爱玲. 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(7): 9-15.
- [8] 湛轩业. 再论烧结砖瓦产品表面泛白与泛霜的形成过程[J]. 砖瓦, 2006(6): 42-51.
- [9] 王书祥, 杨新磊, 刘玉桥, 等. 多孔页岩砖砌体力学性能的试验研究[J]. 天津城市建设学院学报, 2006, 12(1): 23-26. WANG Shu-xiang, YANG Xin-lei, LIU Yu-qiao, et al. Experimental study on mechanical performance of masonry of perforated shale brick [J]. Journal of Tianjin Institute of Urban Construction, 2006, 12(1): 23-26. (in Chinese)
- [10] 陈文娟, 郭现军, 贾石磊, 等. 页岩烧结瓦坯体烧结机理研究[J]. 新型建筑材料, 2009(11): 65-68. CHEN Wenjuan, GUO Xianjun, JIA Shilei, et al. Study on sintering mechanism of fired tile body with shale [J]. New Building Materials, 2009(11): 65-68. (in Chinese)
- [11] 沈雪飞, 薛群虎, 宋心. 烧成温度和成孔剂掺量对烧结制备保温材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(5): 1178-1183. SHEN Xue-fei, XUE Qun-hu, SONG Xin. Effect of sintering temperature and pore forming agent content on the performance of insulation material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(5): 1178-1183. (in Chinese)