

東南大學
工程硕士学位论文

淤泥烧结轻质、高强、自保温砌块的
研发与应用
(应用研究)

专业名称: 材料工程

研究生姓名: 贾鲁涛

导师姓名: 张亚梅

刘建忠

STUDY AND APPLICATION OF LIGHT WEIGHT,HIGH
STRENGHT FIRED HEAT PRESERVATION BLOCK MADE
OF LAKE SILT



A Dissertation Submitted to

Southeast University

For the Professional Degree of Master of Engineering

BY

JIA Lutao

Supervised by

Professor ZHANG Yamei

And

Senior Engineer LIU JianZhong

School of Materials Science and Engineering

Southeast University

May 2015

东南大学学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得东南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名：黄良涛 日期：2015. 5. 18

东南大学学位论文使用授权声明

东南大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆有权保留本人所送交学位论文的复印件和电子文档，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外，允许论文被查阅和借阅，可以公布（包括以电子信息形式刊登）论文的全部内容或中、英文摘要等部分内容。论文的公布（包括以电子信息形式刊登）授权东南大学研究生院办理。

研究生签名：黄良涛 导师签名： 日期：2015. 5. 18

摘要

我国湖泊资源丰富，湖泊面积约占国土总面积的 0.95%，江苏地区湖泊率约为 6%，居全国之首。但很多水域面临着水体富营养化、重金属污染等水质恶化问题，随着河湖清淤力度的加大，每年产生的疏浚淤泥可达 1 亿吨以上，淤泥的无害化利用是目前亟需解决的问题。淤泥、污泥、工业废渣等综合利用生产烧结保温砌块是实现其资源利用的有效途径之一。本文从淤泥、污泥等资源综合利用的角度出发，进行了实验室规模淤泥烧结砖小样的原材料优选及工艺参数研究，并完成了工厂的中试生产，以期工业化生产提供参考。

第一，本文进行了实验室规模制备烧结砖小样的原材料优选和工艺参数研究。研究表明，在成型水分 20%，成型压力 1.0MPa，真空度-0.075MPa 时，混合料可获得较好的成型性能，且在干燥和焙烧过程中均未有开裂等缺陷的产生；M、D、F1、F2 等均可作为瘠性料用于淤泥制砖，对于减少干燥线性收缩有一定的作用，并综合分析其吸水率、强度等指标，M 作为瘠性料效果较优。

第二，本文以 M 为瘠性料，S 为成孔剂制备烧结砖进行了研究。研究表明，随着 M 掺量的增加，淤泥烧结砖小样的干燥线性收缩、强度、抗冻性、导热系数降低，吸水率增大，当 M 掺量为 10%，S 掺量为 5%时，可制备出干燥线性收缩为 5.35%，体积密度为 1633kg/m³，吸水率为 16.5%，强度为 20.5MPa，导热系数为 0.5331W/(m·k)的烧结砖小样，并且在烧结过程中，重金属可得到有效固化。在本实验条件下测得燃烧过程释放二噁英类物质总的毒性当量为 0.176ngTEQ/m³，满足《生活垃圾污染控制标准》(GB18485-2014)的排放标准。对不同配比的微观形貌、孔隙率及孔径分布进行分析，结果表明，随着 M 掺量的增加，烧结砖小样形成较为疏松多孔的微观结构，且孔隙率增大，孔径细化，是其强度降低，吸水率增大，导热系数降低，抗冻性能下降的主要原因。

第三，本文对掺固化剂的淤泥制砖进行了分析，研究表明，少量固化剂的加入对淤泥塑性指数、氧化物含量等没有显著的影响，但会较大程度影响其成型性能。在 M 掺量相同时，固化淤泥烧结砖小样的综合性能较湖泊淤泥烧结砖小样差，当 M 掺量为 10%时，可制备出强度为 15.8MPa 的烧结砖小样。

第四，本文进行了淤泥烧结保温砌块的中试生产。研究表明，B 作为瘠性料可有效降低线性干燥收缩，对于提高砌块的干燥性能具有显著的作用。C 作为内燃料可促进物料的焙烧，掺量适量对提高砌块强度具有一定的作用。当 B 掺量为 10%，C 掺量为 15%时，可制备出强度满足 MU5.0，吸水率低于 11%，导热系数为 0.254W/(m·k)的内墙保温砌块、导热系数为 0.249W/(m·k)的外墙保温砌块。

关键词：湖泊淤泥；固化淤泥；保温砌块；微结构；二噁英

Abstract

China is a country with a large number of rivers and lakes, which occupy 0.95% of the total area of the country. And Jiangsu province is in possession of abundant lake resources. However, a large majority of them have been eutrophied or run the risk of heavy metal pollution. With increasing intensity of lake management, more than 100 million tons of dredged silt is excavated in China each year. How to achieve the harmless utilization of those dredged silt is an urgent problem at present. One of the effective way is treated them as a major component for manufacturing of fired bricks or blocks, which is used not only in solving the problem of secondary pollution, but also can alleviate the shortage of raw materials in producing of bricks. The fired heat preservation bricks and blocks are characterized with good insulation properties which are very popular in the market. However, the application of silt as major component for producing of bricks is very limited because of its high drying shrinkage and sensitive to deformation and crack. In this paper, a laboratory-scale and plant-scale study were conducted to assess the feasibility of the production of fired bricks from sediments dredged in order to provide a reference for the industrial production.

Firstly, a laboratory-scale study was conducted to choose the optimum mix proportion and process parameters. Results showed that brick samples were better formed using the stiff mud extrusion process when the moisture content of the raw mix is 21%, the molding pressure 1.0MPa and the degree of vacuum is -0.075MPa. And no cracks and other defects appeared in the drying and firing processes. M, D, F1 and F2 can be used as coarse aggregate to reduce the drying shrinkage of brick samples, and M is the optimum additive by considering the water absorption, strength and other indicators.

Secondly, in this paper, M was used as coarse aggregate and S was used as pore forming agent to prepare fired brick samples. The results showed that the drying linear shrinkage, comprehensive strength, freeze-thaw resistance, thermal conductivity of brick samples decreased by the increase of M, while the water absorption increased. Drying linear shrinkage of fired bricks is 5.35%, bulk density is 1633kg/m³, water absorption is 16.5%, thermal conductivity is 0.5331W/(m · K) and compressive strength is 20.5MPa containing 10% M and 5% S sintered at 950 °C, which can meet the national criteria fired common bricks (GB 5101-2003) for brick graded for MU20. The heavy metal can be immobilized in the bricks steadily, and the

leaching of heavy metals was much lower than the Identification standards for hazardous wastes-identification for extraction toxicity (GB5085.3-2007).The toxicity equivalence factor(TEF) is 0.176ngTEQ/m^3 ,which was found to generally comply with the standard for pollution control on the municipal solid waste incineration(GB 18485-2014).SEM and MIP were used to analyze microstrural properties of brick samples, and the results demonstrated that the micro-structure were getting more loose and the porosity increased with the increase of M, which play an important role in the performance of brick samples.

Thirdly, in this page, solidified dredged silt were used to prepare fired bricks in laboratory. The results showed that a small amount addition of solidified agent did not change chemical composition, mineral composition and plasticity index of the lake silt obviously, but the formability of the lake silt were badly affected. Drying linear shrinkage of fired bricks made of solidified dredged silt is 5.42%,bulk density is 1639kg/m^3 ,water absorption is 18.2%,thermal conductivity is $0.5331\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ and compressive strength is 15.8MPa containing 10% M sintered at 950°C ,which were worse than the brick samples made of lake silt under the same dosage of coal cinder.

Fourthly, a plant-scale study was conducted to produce fired heat preservation blocks using lake silt, B and C. The results showed that B can be used as coarse aggregate to reduce the drying shrinkage of blocks and to improve the drying property of the body. C can be used as interal fuel to promote the roasting of raw materials under a appropriate dosage of it , which can increase the compressive strength of the blocks. External wall blocks with the thermal conductivity of $0.249\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ and internal wall blocks with the thermal conductivity of $0.254\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ were prepared successfully, and compressive strength of both those two kinds of blocks were more than 5.0MPa,water absorption was less than 11%.

Keywords: Lake Silt, Solidified Dredged Silt, Heat Preservation Blocks, Microstructure, PCDDs/PCDFs

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目录.....	IV
第一章 绪论.....	1
1.1 课题的研究背景.....	1
1.1.1 淤泥简介.....	1
1.1.2 我国水资源污染现状.....	1
1.1.3 淤泥资源利用现状.....	3
1.1.4 建筑节能的意义.....	5
1.1.5 我国的墙体保温技术及其特点.....	5
1.2 国内外研究现状.....	7
1.2.1 瘠性料的研究.....	7
1.2.2 微孔技术的研究.....	8
1.2.3 淤泥结合生活污水泥制砖的研究.....	10
1.3 本课题的研究目的和意义.....	10
1.4 本论文的主要工作.....	11
第二章 原材料与试验方法.....	13
2.1 原材料.....	13
2.1.1 淤泥.....	13
2.1.2 瘠性料.....	17
2.1.3 成孔剂.....	20
2.1.4 内燃料.....	22
2.1.5 水.....	23
2.2 实验设备及方法.....	23
2.2.1 塑性指数.....	23
2.2.2 干燥线性收缩.....	23
2.2.3 体积密度.....	24
2.2.4 吸水率.....	24
2.2.5 强度.....	25
2.2.6 导热系数.....	25
2.2.7 石灰爆裂.....	25

2.2.8 TG-DSC 分析.....	26
2.2.9 粒径分析.....	26
2.2.10 氧化物组成分析.....	27
2.2.11 矿物组成分析.....	27
2.2.12 微观形貌分析.....	28
2.2.13 孔结构分析.....	28
2.2.14 重金属浸出毒性检测.....	29
2.2.15 燃烧过程释放气体检测.....	29
2.3 小结.....	29
第三章 淤泥制砖原材料优选及主要工艺参数研究.....	31
3.1 原材料及配比.....	31
3.2 试验过程.....	31
3.2.1 原材料预处理.....	31
3.2.2 成型.....	32
3.2.3 干燥.....	33
3.2.4 焙烧.....	34
3.3 试验结果.....	35
3.3.1 干燥线性收缩.....	35
3.3.2 体积密度.....	36
3.3.3 吸水率.....	36
3.3.4 强度.....	37
3.3.5 石灰爆裂.....	39
3.3.6 孔结构分析.....	40
3.4 小结.....	41
第四章 烧结砖实验室小样的性能研究.....	42
4.1 试验过程.....	42
4.1.1 原材料配比.....	42
4.1.2 工艺参数.....	42
4.2 试验结果.....	42
4.2.1 成型性能.....	42
4.2.2 干燥线性收缩.....	43
4.2.3 体积密度.....	44
4.2.4 吸水率.....	45
4.2.5 强度.....	46

4.3.6 导热系数.....	46
4.3.7 石灰爆裂.....	47
4.3.8 抗冻性.....	48
4.4 微观性能.....	50
4.4.1 淤泥燃烧特性.....	50
4.4.2 矿物组成.....	50
4.4.3 形貌.....	52
4.4.4 孔隙率及孔径分布.....	54
4.4 小结.....	55
第五章 利用固化淤泥生产烧结砖的性能研究.....	57
5.1 原材料性能.....	57
5.2 试验过程.....	58
5.3 试验结果.....	58
5.3.1 成型性能.....	58
5.3.2 干燥线性收缩.....	60
5.3.3 体积密度.....	60
5.3.4 吸水率.....	61
5.3.5 强度.....	62
5.3.6 导热系数.....	62
5.3.7 抗冻性.....	63
5.3.8 石灰爆裂.....	64
5.4 微观性能.....	64
5.4.1 形貌.....	64
5.4.2 孔隙率及孔径分布.....	66
5.4 小结.....	67
第六章 淤泥、生活污水等综合利用生产烧结砖的环境安全性.....	68
6.1 污泥简介.....	68
6.1.1 生活污水的污染形式.....	68
6.1.2 污泥利用现状.....	68
6.2 污泥干燥特点.....	69
6.3 生活污水的燃烧特性.....	70
6.4 重金属浸出毒性.....	71
6.5 污泥燃烧过程产生的气体.....	72
6.5.1 二噁英简介.....	72

6.5.2 试验过程.....	72
6.5.3 检测结果.....	74
6.6 小结.....	75
第七章 工厂中试产品的工艺及性能.....	76
7.1 原材料.....	76
7.2 工艺流程.....	76
7.2.1 淤泥采挖、晾晒.....	76
7.2.2 原材料风化.....	77
7.2.3 原材料预处理.....	77
7.2.4 成型.....	78
7.2.5 干燥.....	78
7.2.6 焙烧.....	81
7.3 产品性能测试.....	81
7.3.1 干燥线性收缩.....	81
7.3.2 强度.....	82
7.3.3 导热系数.....	86
7.4 小结.....	87
第八章 结论与展望.....	88
8.1 结论.....	88
8.2 展望.....	89
致谢.....	90
参考文献.....	92

第一章 绪论

1.1 课题的研究背景

淤泥烧结保温砌块是以江河淤泥、污泥等为主要原材料，稻壳、木屑、石灰石等材料作为成孔剂，具有轻质、保温、节能等特点的烧结保温砌块。该保温砌块性能良好，可达到国家 50%-65% 节能标准，安全性较高，经济性强，可广泛应用于自保温墙体技术。

1.1.1 淤泥简介

淤泥(淤泥质土)是指在净水或缓慢的流水环境中沉积，在物理化学或生物化学等作用下形成的颗粒细微的一种结构性土，属现代新近沉积物。

1.淤泥分类

根据成因不同，可分为自然和人工两成因类型。自然成因类型的淤泥是指在流水搬运作用下形成的各种淤泥，主要包括河流淤泥、湖泊淤泥、海岸带淤泥以及由于湖泊萎缩、湖水干涸、沼泽化过程中形成的沼泽淤泥等，人工淤泥主要是指围湖造田淤泥和城市阴沟淤泥等。

2.组成及特性^[1]

绝大多数的淤泥都是由石英、粘土类矿物和少量的碳酸盐等无机盐及有机质等组成，属于硅酸盐类的原材料。其主要具有以下理化特性：

1.含水率较高。淤泥的自然含水率一般在 40%-70%之间，有的大于 70%。

2.颗粒较细。淤泥大部分是在流水的搬运作用下，在水流变缓地带沉积而成的，一般具有颗粒细微、塑性较好的特性。

3.矿物组成、化学组成等与粘土接近，主要氧化物为二氧化硅、三氧化二铝、氧化铁以及少量的氧化钙、氧化镁、氧化钠、氧化钾等，主要矿物组成为石英以及其他粘土矿物。

4.含有一定有机质。淤泥中有机质含量一般在 5%左右，但不同区域的有机质含量差异可能较大，与周边污水排放等环境有一定的关系。

另外，淤泥还具有渗透性弱、压缩性高、抗剪强度低、具有明显的结构和流变性等性能。

1.1.2 我国水资源污染现状

自上世纪 80 年代以来，随着我国城镇化、工业化进程的加快，一方面，向水体排放农业、工业以及生活用水，另一方面，在湖泊周围进行围湖造田等各种

农业生产活动,缩小了湖水自净容量,湖泊保护相对滞后,我国众多水域呈现出了水体富营养化等污染问题。根据环保部发布的《2010 年中国环境状况公报》,在所监测营养状态的 26 个湖泊中,达富营养化状态的湖泊占 42%,且绝大多数处于重富营养状态,湖泊污染治理及水体修复问题已成为我国水环境治理的重要工作^[2-4]。

1.2.2.1 河湖主要污染问题及特征

(1)湖泊水体富营养化

湖泊水体富营养化已成为严重的全球性环境污染问题,不仅对其水质造成严重影响,还会影响到周边景观及人体等的健康。

水体富营养化是湖泊演化过程中存在的自然现象。一方面,随着时间推移和环境变化,大量营养物的沉积有可能导致水体富营养化的发生;另一方面,地表土壤的淋溶、浸蚀,使大量营养元素进入湖体,促进水生生物的生长繁殖,动植物死后,会累计形成底泥沉积物,从而增加水体富营养化。另外,适宜的气候条件也可以促进水体富营养化的进程。

在水体富营养化的过程中,人为因素往往比自然因素的作用更为重要。人为排放的工农业废水和生活污水可在短时间内引起水体富营养化现象的发生,且一旦出现富营养化现象,其恢复一般是非常困难的。

(2)湖泊水体有毒有机物的污染

随着工农业生产等的发展,大量的有机物通过“三废排放”、大气与水体交换、地下水渗入等形式进入湖泊,并可通过食物链等造成毒性的累计,严重危害人体健康。

(3)湖泊水体重金属污染

随着采矿、化工、电子等工业的发展以及其他固体废弃物不合理堆放和填埋,重金属很容易进入水体,并通过水流搬运、沉淀、吸附、生物迁徙等作用沉积到底泥中,成为湖泊的次生污染内源。由于重金属污染范围广、持续时间长且难以降解,已成为当今世界最严重的环境污染问题之一。

1.2.2.2 湖泊污泥污染治理技术

湖泊底泥疏浚、人工曝气技术、化学除藻以及生物修复技术是目前湖泊水环境污染治理的主要措施。

底泥疏浚主要是采用水力或机械等方式挖掘底泥,并进行底泥转移处理,其中的营养元素、重金属等有害物质随之被带出水体,达到水环境治理的目的。

底泥是各类沉积物的聚集体,底泥与水体之间处于吸收和释放的动态平衡之中。底泥疏浚的目的是除去其中含有的重金属、有机物等其他污染物,清除内源污染,从而减少底泥污染物向水体中的释放,是目前湖泊等水环境治理的重要措施之一^[5]。

1.1.3 淤泥资源利用现状

淤泥是以含水铝硅酸盐为主的多种矿物的混合物，是一种资源量丰富且可大规模利用的新型矿产资源。其具有粒径细、含沙量低、塑性指数较高等特点，是取代粘土生产烧结砖的优良的原材料。

我国河湖众多，具有丰富的淤泥资源，随着河道、港口、湖泊等清淤力度的不断加大，每年都会产生大量的疏浚淤泥^[6-7]。传统的底泥堆放、吹填、抛海等处理方式对周边环境存在诸多潜在不利影响，为避免疏浚底泥造成二次污染，淤泥资源的有效利用变得尤为重要^[8]。

淤泥资源化利用是把疏浚淤泥通过理化方法等进行处理，使之转化为可利用的土工填方材料、建筑用材等，这样不仅解决了大量疏浚淤泥的处置问题，同时，还可解决土工材料紧缺的问题，有显著的环境、社会、经济效益^[9]。

目前，淤泥资源综合利用的方式主要有以下几个方面：

1.1.3.1 堆肥处理和园林绿化

堆肥处理是指利用自然界中的微生物，促进淤泥中的有机物转化为腐殖质的过程^[10]。淤泥中含有一定量的有机物和氮、磷、钾等营养元素以及植物生长必需的铁、钙等微量元素^[11]，将淤泥作为土壤改良剂或人造土壤用于堆肥处理或园林绿化中，可利用淤泥中的营养成分，改善微生物种群结构，提高土壤酶活性，对植物等的生长可起到良好的促进作用^[12-13]。但淤泥中也含重金属及其他难降解的有毒物质，若处理不当，也可抑制植物生长并造成重金属污染及硝酸盐淋失等二次污染^[14]。对于污染较严重的淤泥，需进行无害化处理后才可使用。

1.1.3.2 淤泥固化

淤泥固化处理一般是指在淤泥中加入一定量的外掺剂，使淤泥、水和固化材料之间发生一系列复杂的物理、化学反应，改善淤泥的力学性能，从而使松软的淤泥成为具有良好土工特性的固化土^[15]。固化处理后的淤泥可作为填方材料用于堤防加固工程、市政工程、道路工程等。常用的淤泥的固化处理方式主要有固化剂固化、物理脱水固结和高温烧结法固化，目前，研究较多的为固化剂固化。固化剂按主要成分可分为无机化合物类、有机化合物类、生物酶类、复合型固化剂等^[16]。水泥、石灰、粉煤灰、矿渣等工业废渣是较为传统的固化剂^[17]，近年来国内也逐渐开展了关于新型固化剂的研究，如硅粉、水玻璃等。通过对淤泥进行固化处理，可将含水率高，强度低的淤泥转化为工程用土加以利用。

淤泥固化处理方式具有规模大、工程造价低、施工方便等优点，在实践中已得到广泛的应用。其缺点是，前期设备投入大，不适合小规模工程，这使其在我国工程上的推广应用受到了一定的限制。目前，国内主要集中在固化机理、固化剂的开发等实验室内的研究^[18-19]。此外，不同地区淤泥理化性质可能存在较大差异，对固化

处理的效果影响较大,因此,固化材料配方以及固化材料的适应性需要进行必要的试验研究。

1.1.3.3 生产建筑材料

以淤泥为主要原材料生产建筑材料主要集中在瓷砖、陶粒、墙体砖等方面,此外,也有少量用于生产水泥熟料等的研究。

(1) 制造陶粒等轻质骨料

陶粒主要是以硅、铝质原材料烧制而成的, SiO_2 和 Al_2O_3 是陶粒形成结构和强度的主要物质,高温熔融后发生一系列的物化反应,在焙烧过程中发生体积膨胀,形成密度小、内部多孔的结构。由于其具有轻质、耐腐蚀、抗冻和良好的隔热性等,已广泛应用于建材、环保、石油、化工等部门^[20]。

淤泥的氧化物组成、塑性指数、粒径等理化性质满足烧结陶粒对原材料性能的基本要求。国内外已对以淤泥为主要原材料制备陶粒进行了大量的研究^[21-23],并已成功运用到工业化生产中的实例^[24],其生产工艺流程为:原材料处理、均化、成球、干燥、预热、焙烧、冷却、筛分、成品。焙烧是陶粒生产过程中最重要的环节之一,焙烧温度一般控制在 1050°C 左右。利用淤泥、污泥等生产陶粒,以获得热工性能好、耐久性能好的建材已成为淤泥资源化利用的重要方向,可实现其“无害化、减量化、资源化”处置^[25]。

(2) 制砖

在我国,随着城乡改造、基础设施建设等的快速发展,对建材的需求旺盛。传统的取土制砖对土地及生态环境等造成了严重的破坏。早在1992年,国家就出台有关墙体材料革的新政策。国家三部一局墙改办已于2000年发布墙办发[2000]06号文件,确定在全国约170个城市中率先实现“禁实”目标,在住宅建设中将逐步禁止使用粘土实心砖,并鼓励使用其他废弃物资源生产新型墙材,其中江苏省有27个城市被列入此名单。为进一步促进墙体材料改革并实现建筑节能等目标,江苏省政府先后发布多项政策性文件,鼓励使用固体建筑垃圾、粉煤灰、工业废渣、煤矸石、江河湖泊淤泥等利废保温的新型墙材。

淤泥与粘土氧化物组成、矿物组成等接近,塑性指数较高,是取代粘土生产烧结砖的优良的原材料。通过调整原材料配比、工艺参数等可制备出不同色彩、形式多样、性能优越的烧结制品,以满足不同使用功能对烧结砖性能的要求,如透水性能较好的路面砖、轻质保温的墙体保温砖(砌块)、色彩多样的外墙装饰砖等。利用淤泥制砖,既可满足砖瓦企业对原料的需求,缓解土源紧张的现状,同时可以节约耕地资源、保护环境,相对于其他淤泥资源化利用方式,是一举多得的好事,对水利事业、国民经济可持续发展等都具有深远的意义。

1.1.4 建筑节能的意义

从广义上讲,建筑能耗指建筑全生命周期内的建造能耗以及使用能耗。其中,建造能耗包括设备、材料等的生产能耗、施工和安装能耗等,属生产能耗;建筑使用能耗包括照明、采暖、空调等,属于民用生活领域。从狭义上讲,建筑能耗指在建筑使用期限内,维持建筑物正常功能所产生的能耗。

随着生产力的高速发展,世界能源需求以每年 2%左右的速率增长,生产力的增长与能源紧缺的矛盾日益激化,能源紧缺问题已成为各国普遍关注的问题^[26]。能源节约及综合利用备受关注,其中,建筑节能是节能工作的重要组成部分。据统计,建筑能耗占全世界能源消耗的 30%左右。因此,发达国家将建筑节能作为发展大计,开发新型节能建筑材料,改造旧有建筑为节能建筑,建设新型绿色节能建筑,将建筑节能融合到现代建筑中来^[27, 28]。建筑能耗在社会总能耗中的比例反映了一个国家或地区的经济发展水平、生活质量及建筑技术水准等^[29]。我国建筑能耗占社会总能耗比例已从 2001 年的 25%上升到 28%以上,其中采暖、空调能耗占建筑总能耗的 55%左右,约为发达国家的 3 倍。我国城乡既有建筑约为 430 亿 m^2 ,但达到目前建筑节能标准的仅为 5%左右。当前,我国每年新增房屋建筑面积约为 20 亿 m^2 ,但其中 80%的建筑都是高耗能建筑^[30, 31]。

发展建筑节能首先要提高外围护结构的保温隔热性能,降低其热量损失。在建筑物外围护结构中,外墙作为建筑耗能最主要部位,其在整个建筑能耗中所占比重最大,外墙的保温隔热性直接影响建筑的热损失、室内热环境及采暖系统的设计^[32]。据统计,围护结构中各部分热损失比例为:墙体结构传热热损失约为 60%-70%,门窗传热热损失约为 20%-30%,屋面传热热损失约为 10%^[33]。因此,对外墙节能技术的研究应为建筑结构节能研究的重点。

1.1.5 我国的墙体保温技术及其特点

发展外墙保温技术是实现建筑节能主要方式之一。目前,在我国根据外墙保温形式的不同,主要可分为外墙外保温、外墙内保温及外墙自保温三种形式。

(1) 外墙外保温

外墙外保温技术将保温材料设置在外墙外侧的保温方法。它主要由基层墙体、粘结层、保温层、抹面层、饰面层等组成。聚苯乙烯泡沫、硬泡聚氨酯、岩棉等是较常用的保温材料^[34]。

优点:适用范围广;保护主体结构,延长建筑物寿命;基本消除了“热桥”的影响;使墙体潮湿状况得到改善;有利于室温保持稳定,改善室内热环境质量;便于对旧建筑的节能改造等。

缺点:该技术对保温材料的耐候性和耐久性有较高的要求;对体系的抗裂、

防水、防火、抗风化性能等要求较高；施工难度较大，且保温层容易脱落等。

(2)外墙内保温

外墙内保温是将保温材料设置在墙体内侧的一种保温技术。一般由以下几种施工方式：在外墙内侧安装岩棉轻钢龙骨纸面石膏板或其他板材；在外墙内侧砌筑或粘贴保温板，如 EPS 板、膨胀珍珠岩板等；在外墙内侧抹保温砂浆等^[35, 36]。

优点：将保温材料设置在墙体内侧，技术不复杂，施工简便；对保温材料的强度等性能要求较低；造价较低。

缺点：保温层做在墙体内部，减少了房屋有效使用面积；影响二次装修；内墙悬挂及固定物件易破坏内保温结构；难以避免热桥的产生，在热桥部位容易产生潮湿、发霉、结露等；周边及接缝部位气密性、防水性较差；内外墙之间容易形成温度差，外墙热胀冷缩现象较内墙变化大，建筑结构易产生不稳定性，保温层易开裂等。

(3)墙体自保温

墙体自保温技术体系是指通过一定的建筑构造，采用节能墙体材料及配套砂浆，使墙体热工性能等指标符合相关标准的墙体保温隔热系统^[37]。外墙自保温系统自身的墙体材料具有较好的保温隔热功能，其优点是将围护结构和保温隔热功能合二为一，无须附加其他保温隔热材料，在满足结构围护要求的同时又能满足保温隔热性能的要求。与其他外墙保温技术相比，墙体自保温技术具有工序简单、施工方便、安全性好、便于维修改造，并且可与建筑物同寿命等。由于此类材料基本为无机类建筑材料，可提高防火、耐久性能，在降低建筑物综合造价等方面具也有一定优势。目前，可作为自保温的墙体材料有加气混凝土块板、混凝土自保温砌块、发泡混凝土现浇或砌块、轻集料混凝土小型砌块、烧结多孔砖(砌块)等^[38]。

随着我国烧结页岩、淤泥保温砌块的发展，以页岩、淤泥为主要原材料的烧结保温砌块开始在我国墙体保温材料中占据一定的市场，特别是给南方地区的建筑节能提供了新的技术系统，是对墙体自保温技术的重要补充和发展，其性能稳定、抗裂性能优良、热工性能也得到改善，为其在自保温系统中的应用提供了技术上的支持^[39, 40]。同时，此类墙材的生产原材料基本为页岩、淤泥以及其他废弃物资源，对于环境保护等也具有显著的意义，得到了大量政策上的支持，具有广阔的应用前景。

江苏作为夏热冬冷地区墙体自保温技术的先行者，已形成包括淤泥烧结节能砖(砌块)、复合保温砖(砌块)、陶粒节能砖(砌块)等多种保温材料为墙体砌筑材料的墙体自保温技术体系，且颁布了相应的技术应用规程，规范了其配套材料如无机保温砌筑砂浆应用、热桥处理等问题，为推进烧结类保温砌块在工程中的应用提供了技术支持。并注重墙体自保温技术的规范化管理，完善了墙体自保温技术

在设计、审图、施工、检测、监理等环节的管理措施^[41]。采用淤泥烧结保温砌块作为自保温系统的砌筑材料有显著优点：

1.防火性能佳，安全可靠。烧结制品本身是经高温焙烧而成的，具有良好的耐火性，且其他配套材料基本为无机类材料，相比有机类保温材料，系统整体的防火效果较好。

2.耐久性优良。烧结制品有良好的耐候性，不易老化，可达到与建筑物同寿命。

3.施工简便。主要为砌筑工艺，相对其他安装方式较简洁。

4.环保。生产淤泥保温砌块的原材料主要为河湖清淤的底泥、煤渣及其他工业废渣，对环境保护以及废弃资源的综合利用都具有显著的意义。

5.综合成本低。砌块砌筑方便，施工进度快，降低劳动强度，并且可节省砌筑砂浆的使用，综合成本较低。

1.2 国内外研究现状

烧结砖色泽自然柔和，具有良好的耐久性，并具备一定的保温隔热、隔声性能，长期以来，在我国墙材中一直占有重要的地位。传统的烧结砖以粘土为主要原材料，长期的取土制砖对土地资源、自然环境等造成了严重的破坏，寻找其他资源生产烧结砖具有重要的意义。淤泥的氧化物组成、矿物组成与粘土接近，塑性指数较大，是取代粘土生产烧结砖的优良的原材料。国内外对淤泥烧结制砖的工艺和性能等也有一定的研究。国内一般利用淤泥制备墙体砖，也有少量制备清水瓷砖等的研究^[42]。且一般是实验室规模的小型试验，工业化生产的实例还较少。

1.2.1 瘠性料的研究

淤泥属粘土类原料，作为生产淤泥烧结砖最主要的原材料，在成型过程中起到粘结物料的作用，其在高温焙烧过程中产生熔融液相，冷却后形成无定形玻璃相，是烧结砖强度的主要来源。但是，一般淤泥表现出较高的可塑性，需要较大的成型水分，在干燥过后会产生较大的干燥收缩，使坯体容易产生裂纹、变形等外观缺陷，所以，一般需要添加一些瘠性料来调节其塑性指数以及成型性能、干燥性能等。常用的瘠性料一般为砂、粉煤灰、粒化高炉矿渣等工业废渣。

粉煤灰化学组成与淤泥接近，一般 SiO_2 的含量低于淤泥， Al_2O_3 的含量高于淤泥，满足烧结制品对原材料化学组成的要求。粉煤灰常作为瘠性料用作淤泥烧结砖中。李国卫研究了粉煤灰掺量对混合料塑性指数的影响，当粉煤灰掺量由 0% 增加到 90% 的过程中，混合料的塑性指数由 18.0 降低到 2.1，当粉煤灰掺量过高时，混合料已不能满足塑性挤出成型对原材料的要求，必须采用半干压或干压

成型^[43]。袁永兵以湖泊淤泥为主要原料进行实验室成型试验,纯淤泥直接制成砖坯干燥线收缩率为 7.5%,粉煤灰的掺入可进一步降低砖坯的总线收缩率,当粉煤灰掺量为 5%时,干燥线性收缩降为 3.4%,混合料的干燥敏感性系数也由 0.83 降为 0.75,说明粉煤灰的加入对降低干燥线性收缩,降低干燥敏感性指数,提升坯体的干燥性能都具有显著的意义,且并不会对制品的抗压强度产生较大影响^[44]。粉煤灰的加入一般会造成混合料塑性指数降低,产品干燥线性收缩降低,烧结制品的强度和密度下降,吸水率升高^[45]。奚本锋研究煤渣掺量对湖泊淤泥烧结砖性能的影响,当煤渣掺量为 15%时,可满足成型需求,烧结制品可获得较优性能^[46]。蒋正武进行了淤泥烧结砖的工业化生产试验,根据淤泥的塑性指数以及炉渣的发热量,认为炉渣掺量为 20%-30%时较为合适^[47]。粉煤灰等瘠性料的的掺量需要根据不同地区淤泥的性质(塑性指数等)、粉煤灰的品质(粒径、玻璃体含量等)、生产工艺的要求等进行成型制备试验综合确定^[48, 49]。而对于含沙量较高,本身塑性指数较低的淤泥,则需要添加适量的粘土等作为增塑剂才能满足生产需求^[50]。

1.2.2 微孔技术的研究

关于自保温墙体材料的技术要求,低导热系数已成为衡量自保温墙材的核心技术参数。

微孔技术是制备保温砖或砌块的重要技术途径。通过在原材料中掺加木屑或聚苯乙烯泡沫颗粒、纸浆废渣、废纸、废塑料薄膜及火山灰等^[51]生产烧结空心砖(砌块)。不但节能、省土和利废,而且使得烧结砖获得良好的热工性能。

成孔剂的加入可以使烧结砖内部形成孔隙,由于空气导热系数很低,可有效提升烧结砖的保温隔热性能。

国外非常重视微孔技术的研究和应用。

Sohrab Veischi^[52]等人对聚苯乙烯作为成孔剂进行了研究,得到一种掺泡沫聚苯乙烯的微孔保温砖,研究了原料颗粒大小、成孔剂的掺量以及烧结温度对砖体密度、吸水性、抗压强度等性能的影响,发现随着泡沫聚苯乙烯掺量的增加,砖体抗压强度和密度下降,吸水率增大。当聚苯乙烯掺量为 1.5%(质量百分比)时,烧结砖的导热系数为 $0.24\text{W/m}\cdot\text{K}$,只有普通砖的 1/4,可大大提高烧结砖的保温隔热性能,以满足建筑节能的需求,并且仍能满足承重墙体材料的要求。Bettzieche^[53]将泡沫玻璃颗粒作为成孔剂加入到粘土中,烧制保温砖。试验结果表明,掺加泡沫玻璃后,烧结砖的密度降低,气孔率提高。此外,由于玻璃颗粒的加入,高温烧结后玻璃可以与粘土熔融形成新相,有利于提高微孔砖的抗压强度。Demir^[54]将造纸工业残渣加入到粘土中制备微孔砖,研究了成孔剂掺量对烧结砖性能的影响。结果表明,随着造纸工业残渣掺量的增加,烧结砖的吸水率和气孔率增大,抗压强度降低。另外,由于造纸废渣中存在细长纤维,可以增强了

砖坯的抗弯强度,提高其干燥性能,使之不容易开裂。B.O.BITLISL^[55]将制革工业中的固体废弃物粉碎后掺入到粘土中,研究表明,随着其掺入量的增加,砖的密度、导热系数和抗压强度下降明显,通过试验确定最佳的掺入量为 5%(质量分数)。BurakIslkdag^[56]将珍珠岩掺入粘土中,珍珠岩高温煅烧后体积急速膨胀,内部产生大量的空隙,形成多孔膨胀珍珠岩,留在烧结砖内部,制备出保温性能良好的轻质砖,珍珠岩的加入,大大降低了粘土砖的导热系数,但是制品的吸水率升高,烧成收缩变大,容易开裂。

国内对烧结微孔保温砖的研究起步较晚,远远落后于欧美发达国家。对于成孔剂的研究也多集中在锯末、稻壳、秸秆等生物质类造孔剂。徐海涛采用稻壳和木屑为成孔剂制备烧结砖,研究了成孔剂的掺量以及颗粒大小对淤泥烧结保温砖性能的影响,其认为木屑作为成孔剂制备的烧结砖结构致密,孔隙分布均匀,具有较高的强度,木屑的成孔效果优于稻壳,综合考虑,成孔剂的颗粒大小为 1mm 左右最佳^[57]。谢厚礼以锯末、煤矸石和造纸污泥为成孔剂,研究了不同成孔剂的热解性能,认为煤矸石的成孔能力虽然较弱,但其放热可以从 400℃ 持续到 800℃ 左右,有利于烧结砖的焙烧。而锯末和造纸污泥燃点较低、燃烧速度快、持续时间较短,在 500℃ 以下基本燃尽,不能充分发挥其内燃作用,但其成孔能力较大,需根据不同物质的燃烧特性、制定合理的燃烧制度,合理利用这些成孔剂^[58]。哈尔滨建筑大学的赵亚丁等^[59,60]在粘土中复掺稻壳、稻秆和炉渣等成孔剂,讨论了成孔剂的掺量和粒径对烧结粘土砖力学性能等的影响,指出掺圆片状稻壳的烧结砖力学性能和耐久性比掺针片状稻秆的烧结砖好,掺 6%(质量比)粒径小于 0.63mm 的稻壳后,可以降低烧结砖的容重,提高保温性能。董晓峰^[61]等用造纸污泥研制出建筑轻质节能砖,利用其中的有机纤维在高温灼烧后留下的微小气孔,提高烧结砖的保温性能。马保国^[62]将锯末作为成孔剂制备轻质高强高孔洞率的烧结制品。试验结果表明,锯末有利于增加烧结制品的显气孔率,降低烧结制品的体积密度和烧成收缩率,但制品的抗压强度也会有较大幅度的下降,当其体积掺量为 10% 时,可制备出抗压强度为 12.3 MPa,体积密度为 1.32g/cm³,显气孔率 42.4% 的烧结制品,在扫描电镜图片可以看到,烧结制品的显微结构疏松,多孔。于滢等^[63,64]通过在硅藻土原料中掺加各种不同的成孔剂,分析了聚苯乙烯、固体萘、沸石、漂珠等多种成孔剂的性能以及其对保温砖性能的影响,其认为固体萘和聚苯乙烯颗粒的效果最好,但工艺复杂、投资较大,不同的成孔剂的选用也要根据材料性能、来源、成本等作出综合考量。

为提高自保温墙材的热工性能,除了微孔技术的研究外,国内外还开进行了大量数值计算、软件模拟等孔型设计与优化的研究,主要包括孔洞率、砌块尺寸、孔型、孔洞排列等方面,以开发出具有良好热工性能的墙体材料^[65-67]。大量研究表明,矩形孔洞的导热系数最小,圆形导热系数最大,在孔型设计时可优先

选择矩形孔;在孔大小的设计上,孔洞宽度在 10~12mm,孔洞的长度小于 45mm,且孔洞宽长比以 1/3~1/4 时热工性能较好;孔壁和孔肋都有一定的厚度,孔壁较孔肋应略厚^[68];在成型工艺和力学性能要求允许情况下,应尽量增加沿热流方向孔洞排列数目来提高多孔砖的热工性能^[69]。

1.2.3 淤泥结合生活污水制砖的研究

生活污水是城市污水处理过程中产生的固体废弃物,污水处理厂产污泥量占污水量的 0.3%~0.5%^[70]。

由于污泥烧失量较大,一般不适宜单独使用制备烧结砖,国内已经有少量淤泥结合污泥生产烧结砖的研究,污泥具有较多的有机质,热值较高,可将其作为内燃料或成孔剂用于烧结砖制备中。利用污泥制砖有两种工艺形式:污泥焚烧灰制砖和干化污泥制砖。日本 Nagaharu Okuno^[71]曾报道用 100%的污泥焚烧灰制备出性能较好的烧结砖,但成型压力很高,最佳成型压力在 98MPa 左右,且污泥焚烧灰制砖无法利用污泥的热值。现在研究更多的是利用干化污泥制砖,将污泥干化处理后,作为成孔剂或内燃料用于烧结砖的制备中^[72, 73],且干化污泥的掺量一般控制在 10%以下。由于污泥中的重金属等有害物质的含量较高,利用其制砖的环境安全性也需要得到足够的重视。马雯研究了污泥制砖对重金属的固化作用,认为经高温焙烧,重金属被固化,其浸出毒性非常小,不会对环境安全性产生影响^[74],污泥制砖是资源无害化利用的有效方式之一。由于污泥成分复杂,有机质含量高等,其在燃烧过程中会产生大量的气体,目前对于利用污泥制砖有可能产生有害气体的研究较少,虽然有些学者认为,通过控制合理的烧成制度,经高温焙烧,二噁英等对环境危害极大的气体不能稳定存在^[75],但缺少试验数据的支持。

1.3 本课题的研究目的和意义

利用淤泥、污泥、工业废渣等生产烧结保温砌块是资源综合利用的重要方面,其社会、环境、经济效益显著。主要体现在以下几个方面。

一是缓解烧结砖原材料紧缺的现状。长期以来,取土制砖对土地资源以及周围环境产生了严重破坏。随着社会的进步,当今使用实心粘土砖建造的房屋已不能满足国家对建筑强制性节能的要求。因此,国家有关部门发文限时禁止使用实心粘土砖。根据当地地域和经济环境特点,研发新型墙体材料迫在眉睫。淤泥可替代粘土作为烧结墙材的原料,可以保护耕地,实现可持续发展。

二是解决墙材自保温的问题。当前建筑节能已成为国家能源战略的主要议题,纳入了国家中长期发展规划,并建立了节能 65%为目标的建筑节能设计标准

体系。用淤泥生产自保温砌块，可以在控制其原料配比、工艺流程、孔型设计的基础上，使其达到相关的节能标准的要求，可以促进墙体改革的进程。

三是解决河湖疏浚底泥的综合利用问题。每年河湖清淤以及废水处理都会产生大量的淤泥资源，如处置不合理不仅会占用大量的空间，而且会产生二次污染的问题。用淤泥来生产烧结保温砌块，可以消耗大量清淤产生的淤泥资源，避免对环境的二次污染。

1.4 本论文的主要工作

综合考虑墙材生产技术现状、墙体构造和原材料等因素，研究分析原材料、成型水分、成型压力、干燥制度、烧结制度、孔型等对淤泥烧结保温砌块力学和热工性能等的影响规律，为淤泥烧结保温砌块的优化设计提供指导。

本课题主要研究内容如下：

- 1.对淤泥、污泥及其他原材料进行理化性质的初步分析，包括塑性指数、粒径级配、氧化物组成、矿物组成、重金属含量、差热热重分析等；
- 2.对不同理化性质的瘠化料和成孔剂进行烧结砖实验室小试，确定最佳的成型压力、真空度、焙烧曲线等工艺参数，完成原材料的优选试验；
- 3.在原材优选和工艺参数研究的基础上，确定最佳实验室配比；
- 4.生活污水与湖泊淤泥在理化性质等方面有较大差异，淤泥结合生活污水制砖的性能研究；
- 5.对产品的放射性、重金属浸出液毒性和在烧结过程中可能产生的有害气体进行检测，确保环境安全；
- 6.对产品进行微观分析，研究其微观形态、孔隙率、孔径分布等，探讨强度形成和保温性能改善的机理等。

本课题研究的技术路线图如图 1.1 所示。

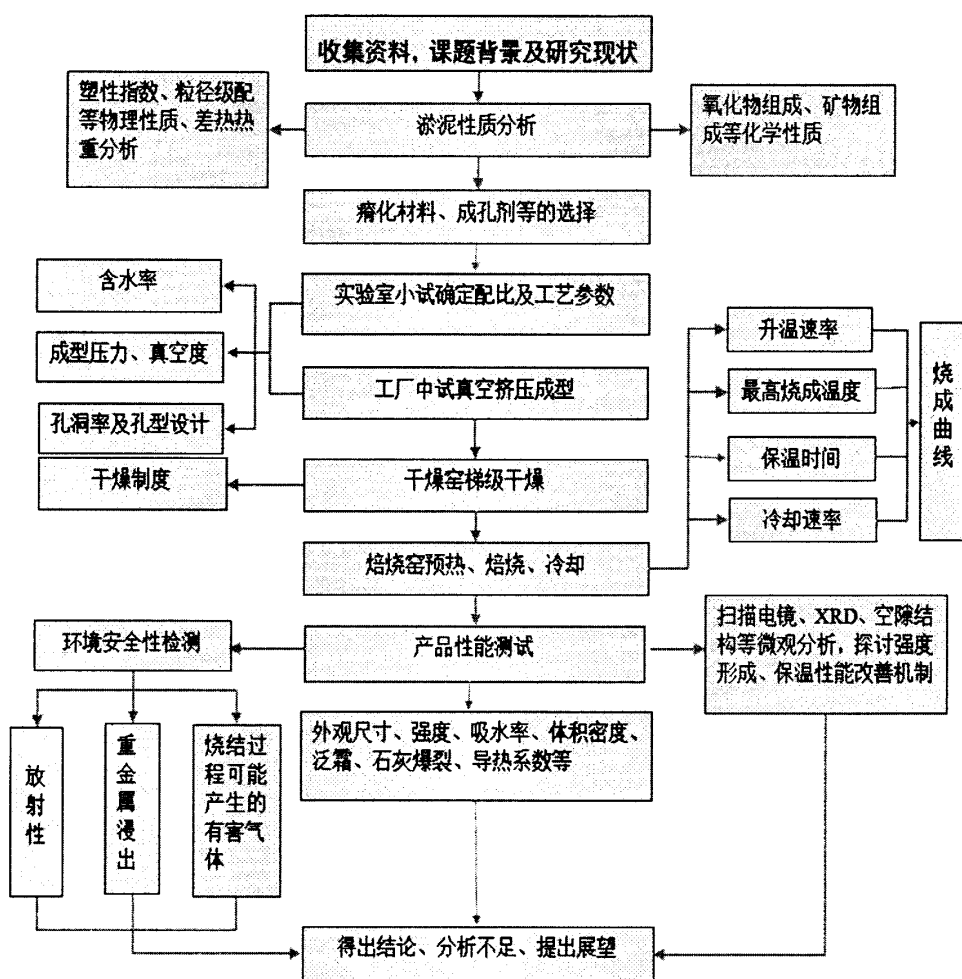


图 1.1 技术路线流程图

第二章 原材料与试验方法

2.1 原材料

生产淤泥烧结砖的原材料主要由淤泥、瘠性料、内燃料、成孔剂等组成。淤泥作为粘土质材料，是淤泥烧结砖的主要原材料，塑性好，在成型过程中起到粘结作用，也是烧结制品强度的主要来源；瘠性料一般为塑性较低的骨料，可起到调节混合料成型性能，降低干燥线性收缩的作用；内燃料具有较高的热值，在焙烧过程中产生一定的热量，可降低外投燃料的使用，降低成本；成孔剂是具有较大烧失量的原材料，或是本身具有多孔的结构，可以提升烧结制品的保温隔热性能。

2.1.1 淤泥

淤泥是生产淤泥烧结砖最主要的原料，高掺量淤泥烧结砖淤泥组分可占原材料质量分数 80%以上。

本试验所用淤泥取自江苏某湖泊，湖泊淤泥具有颗粒细小、塑性指数较高、氧化物组成适中等特点。是取代粘土生产烧结砖的优良的原材料，并且淤泥制砖还具有节约资源、保护环境等社会和环境效益。

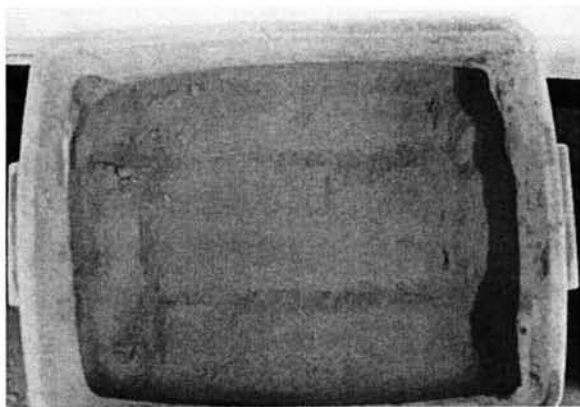


图 2.1 试验所用淤泥

2.1.1.1 粒径级配

实验室所用淤泥需经烘干、破碎、过筛(2mm)使用。其粒径级配见表 2.1。并用激光粒度仪测定了其真实粒径级配，结果见图 2.2。

表 2.1 破碎后的淤泥粒径级配

粒径(mm)	1-2	0.5-1	0.25-0.5	0.075-0.25	<0.075
含量(%)	19.11	18.45	23.89	24.27	14.28

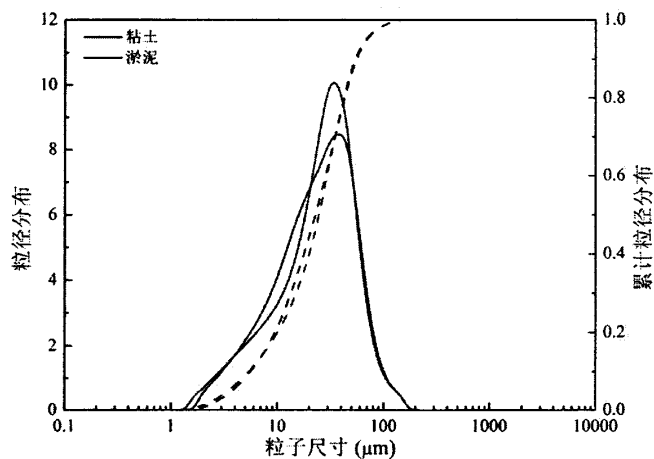


图 2.2 淤泥和粘土的粒径分布

表 2.2 根据粒径对粘土组分分类

名称	组成	粒径尺寸(mm)
砂/砂砾	砂砾(砾石)	>2
	粗砂	0.2-2
	细砂	0.02-0.2
粉沙/尘粒	粉沙	0.002-0.02
粘土	粗粘土	0.0002-0.002
	细粘土	<0.0002

淤泥(粘土)是由不同粒径的颗粒组成的，根据其颗粒粒径尺寸的大小不同，可将其分为砂、粉沙和粘土组分。

砂性组分，是指粒径在 $>0.02\text{mm}$ 的颗粒，包括砂砾、粗砂和细砂。这一部分没有粘结能力，在干燥和焙烧的过程中起骨架的作用，当其含量过高时，成型困难，但干燥和焙烧性能较好；含量过低时，成型容易，但干燥和焙烧性能较差，容易产生裂纹等外观缺陷。

粉沙组分，是指粒径在 $0.002\text{-}0.02\text{mm}$ 的颗粒，有一定的粘结能力，塑性较差，干燥之后呈松散状态，几乎没有强度，含量不宜过高，在干燥和焙烧的过程中，一方面起骨架作用，一方面起填充作用。

粘土组分，是指粒径 $<0.002\text{mm}$ 的颗粒，有很强的结合能力，与水作用可产生较高的塑性。若粘土组分太少则物料塑性差，粘结能力差，若太多，则物料过细，干燥性能差，收缩大，干燥性能差，易产生裂纹等缺陷。

由图 2.2 可以看出，淤泥和粘土粒径分布接近，淤泥略细，当较小的颗粒组分太多时，坯体收缩较大，干燥性较差，容易产生干燥裂纹及变形等外观缺陷，需要添加较大的颗粒，即瘠性料来调节其物料性能，降低其干燥线性收缩，改善其干燥性能。

2.1.1.2 氧化物组成

淤泥属于铝硅酸盐质原料，化学组成主要有氧化硅和氧化铝，同时含有少量的其他金属氧化物，如氧化铁，氧化镁，氧化钠，氧化钾，氧化钙等。试验所用淤泥的化学组成见表 2.3。

表 2.3 淤泥的氧化物组成(wt.%)

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
5.35	69.74	16.20	5.78	1.29	2.11	1.24	2.13

不同氧化物对烧结制品的性能有不同的影响，具体为：

二氧化硅(SiO₂)：是烧结砖原料中的主要成分，适宜含量为 55%~75%。含量过高时，原料的塑性太低，成型困难，制品的强度也会降低；太少时制品的抗冻性能将下降。

三氧化二铝(Al₂O₃)：在制砖原料中的含量宜为 10%~20%。过低时，将降低制品的强度，不抗折；过高则会提高其烧成温度，加大烧成能耗，并使制品的颜色变淡。

三氧化二铁(Fe₂O₃)：是制砖原料中的着色剂，含量宜为 3%~10%。太高时将降低制品的耐火度，并使其颜色更红。

氧化钙(CaO)：在原料中常以石灰石(CaCO₃)的形式出现，是一种有害物质，含量不得超过 10%，否则，不仅会缩小制品的烧结温度范围，给焙烧带来困难，当其粒径大于 2mm 时，还易造成石灰爆裂。

氧化镁(MgO)：是一种有害物质，含量越少越好，不许超过 3%。含量太高时会形成硫酸钙(CaSO₄)、硫酸镁(MgSO₄)等盐类，使制品出现“泛霜”。

烧失量是指在一定的温度条件下，样品损失的部分占样品总质量的百分比。淤泥中的特定组分在一定温度条件下会发生挥发、燃烧以及分解等物理、化学反应，因此烧失量能够表示样品中这些组成的含量。湖泊淤泥的烧失量约为 5.35%，说明淤泥中含有少量的有机质以及高温下可分解的无机物。烧结制品烧失量一般控制在 15%以下，若烧失量过大，烧结制品的孔隙率过大，强度降低，吸水率过大，耐久性也会受到一定的影响。

2.1.1.3 矿物组成

采用 X 射线衍射仪对淤泥矿物组成进行分析，试验结果如图 2.3 所示。

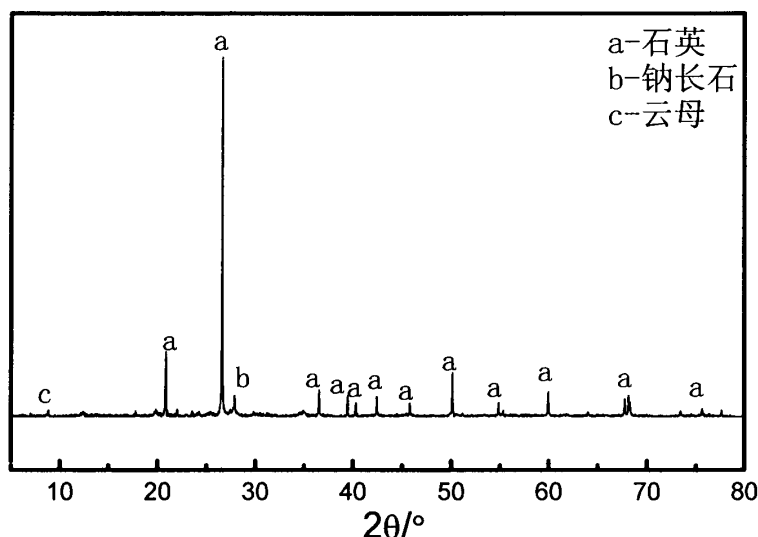


图 2.3 淤泥 XRD 图谱.

对原料进行矿物分析,有助于了解其物理性能以及在焙烧过程中的物质转变等。由图 2.3 可以看出,淤泥主要由石英、钠长石、白云母等矿物组成,石英为淤泥的主要矿物组成,可以增加耐火度,但在其晶型转变点易产生裂纹;长石、云母是淤泥中常见的粘土类矿物,在焙烧过程中其到助熔剂的作用,可降低玻化温度,有助于原材料的烧结。

2.1.1.4 塑性指数

塑性指数是指粘土呈塑性状态时含水率的变化范围。其定义为粘土液限与塑限之差,即:

$$I_p = w_L - w_p$$

式中: I_p 为塑性指数; w_L 为液限(%); w_p 为塑限(%)。

液限指粘土呈可塑状态时的上限含水量,粘土含水量超过液限时就会进入流动状态;塑限指粘土呈可塑状态时的下限含水量,粘土含水量低于塑限时就会进入半固体状态。

在对砖瓦工业原料性能的研究分析中,塑性指数是衡量砖瓦原料成型性能的重要指标之一。淤泥的塑性指数主要与其粒径有关,通常粒径越小,塑性指数越高,另外,氧化物组成、矿物组成等对其也有一定的影响,如原材料中石英、长石、碳酸盐等矿物一般起瘠性料的作用,此类矿物含量较高的淤泥塑性指数会降低,而高岭石、伊利石、蒙脱石等矿物具有较好的可塑性和粘附性,当其含量较高时,淤泥的可塑性也较好。参照 GB/T 50123-1999《土工试验方法标准》第 8.1 节液、塑限联合测定法测定淤泥塑性指数,以圆锥仪下沉深度为横坐标,含水率为纵坐标,建立双对数坐标,得出三点直线关系^[76],拟合方程为 $y=19.744x^{0.2878}$,计算出圆锥仪下沉深度分别为 2mm、10mm 时淤泥的含水率,即塑限 $W_p=24.10$,

液限 $W_L=38.30$ ，则淤泥的塑性指数为 $I_P=W_L-W_P=14.2$ 。通常，生产烧结砖所用土的塑性指数最佳范围为 7~15，较大的塑性指数一般会造成较大的干燥线性收缩，增加坯体干燥开裂的可能，需添加其他瘠性料使用，试验用淤泥的塑性指数基本满足烧结砖对原材料塑性指数的要求。

2.1.1.5 形貌

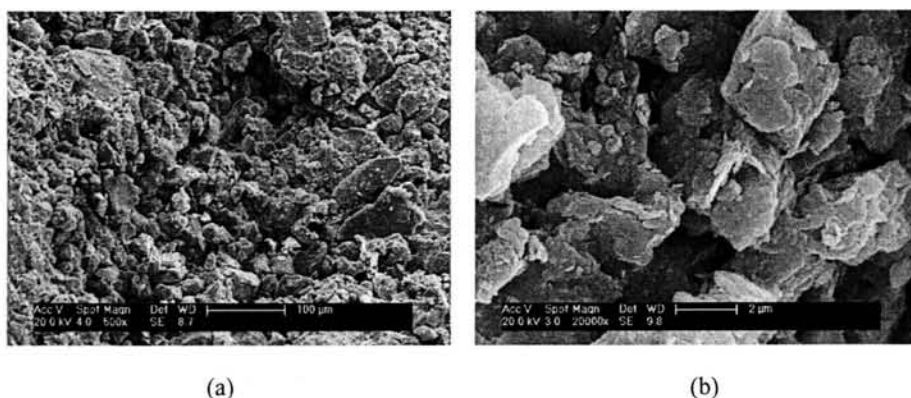


图 2.4 淤泥的微观形貌

由图 2.4 可以看出，在较低的放大倍数下(500×)，淤泥由颗粒及片状堆积而成，呈较为疏松的堆积状态。而在较高的放大倍数下(20000×)，可以清晰地看到层状的粘土矿物。

2.1.2 瘠性料

瘠性料是可以降低原材料可塑性，使成型料的粒度粗化的添加料。一般起到使过软的泥料变硬，降低干燥敏感性和干燥收缩的目的，对于调节混合料的成型性能、干燥性能以及产品外观尺寸的控制都具有重要的作用。一般来说，煤矸石、粉煤灰、石英砂、页岩、煤渣等工业废渣都可被用作瘠性料。其掺量需要根据原材料性能以及生产工艺的实际情况作出综合的判定。

2.1.2.1 瘠性料 F1 和 F2

瘠性料 F1 和 F2 是燃煤电厂的主要固体废物，若处置不当，会产生扬尘等污染。其作为一种松散的、塑性较差的材料，可以瘠性料的方式用在烧结砖中。

实验室所用 F1 和 F2 化学组分见表 2.4，矿物组成见图 2.5 和图 2.6。

表 2.4 瘠性料 F1 和 F2 的化学组成(wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
F1	53.40	34.57	3.43	3.42	1.14	0	1.21	2.91
F2	29.55	22.47	6.33	19.48	2.02	3.80	1.33	16.90

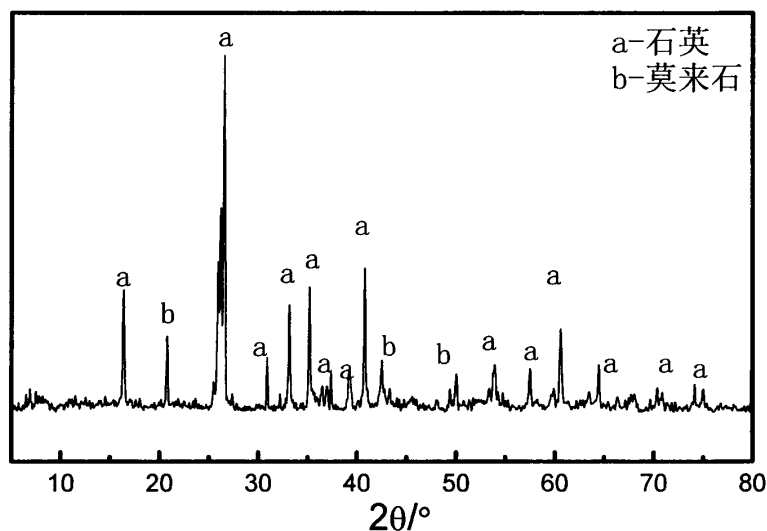


图 2.5 瘠性料 F1 的 XRD 图谱

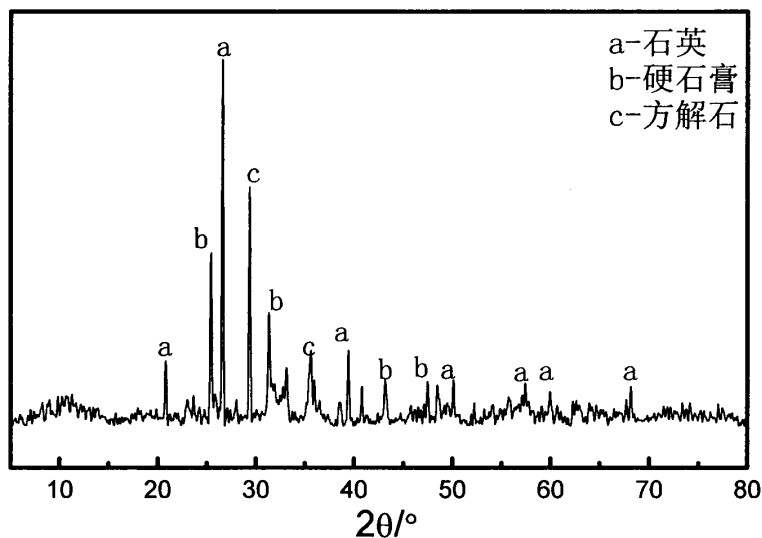
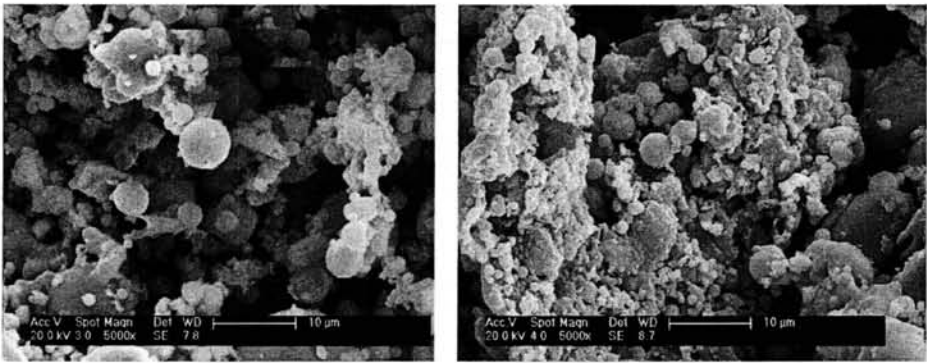


图 2.6 瘠性料 F2 的 XRD 图谱

由图 2.5 可以看出, F1 主要由石英和莫来石组成; 由图 2.6 可以看出, F2 主要由石英、硬石膏、方解石等矿物组成。方解石主要成分为碳酸钙, 在高温下分解生成 CaO 和 CO_2 , 会使制品孔隙率增大。

用 SEM 测试了两种瘠性料的微观形貌, 由图 2.7 可以看出, 其除了具有球状玻璃体之外, 还有一些无定形颗粒以及层状粘土矿物。



(a) (b)
图 2.7 两种瘠性料的微观形貌(a-F1, b-F2)

2.1.2.2 瘠性料 M

瘠性料 M 的氧化物组成见表 2.5，粒径级配见表 2.6，矿物组成见图 2.8。

表 2.5 瘠性料 M 的氧化物组成(wt.%)

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1.04	69.74	16.20	5.78	1.29	2.11	1.24	2.13

表 2.6 瘠性料 M 的粒径级配

粒径(mm)	1-2	0.5-1	0.25-0.5	0.075-0.25	<0.075
含量(%)	1.73	1.99	4.15	41.96	50.17

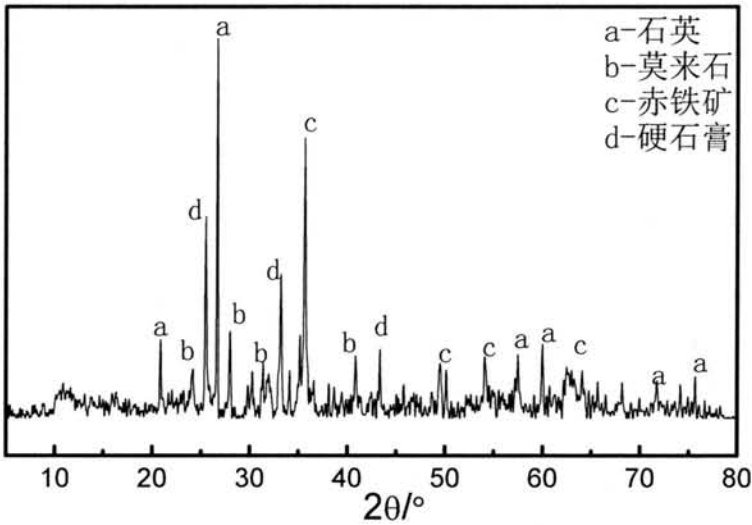


图 2.8 瘠性料 M 的 XRD 图谱

由图 2.8 可以看出，瘠性料 M 主要由石英、莫来石、赤铁矿、硬石膏等矿物组成。

2.1.2.3 瘠性料 D

瘠性料 D 的氧化物组成见表 2.7，粒径级配见表 2.8，矿物组成见图 2.9。

表 2.7 瘠性料 D 的氧化物组成(wt.%)

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
5.60	53.40	32.33	4.53	5.19	0.84	0	1.21

表 2.8 瘠性料 D 的粒径级配

粒径(mm)	1-2	0.5-1	0.25-0.5	0.075-0.25	<0.075
含量(%)	7.54	8.62	23.21	24.56	36.07

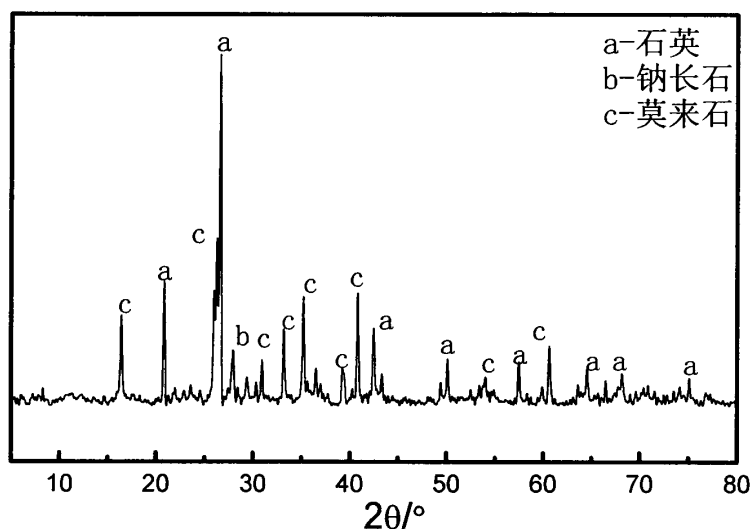


图 2.9 瘠性料 D 的矿物组成

由图 2.9 可以看出，瘠性料 D 主要由石英、钠长石、莫来石等矿物组成。

2.1.3 成孔剂

成孔剂的种类很多，按其成孔的机理的不同可分为可燃性成孔剂和矿物类成孔剂。

可燃型成孔剂：可燃型成孔剂一般具有较大的烧失量，在焙烧的过程中，有机质燃烧和挥发，会产生大量的孔隙。相比于固相材料，由于气体的导热系数很低，所以其可以有效地降低制品的导热系数，提高其保温隔热效果，如煤渣、煤矸石、锯末、稻壳等。

矿物类成孔剂：矿物类成孔剂一般是在高温作用下可以发生体积膨胀，形成疏松多孔的结构，从而提高保温隔热效果，如膨胀珍珠岩、膨胀蛭石等；或其本身具有多孔的微观结构、密度低、导热系数低等特点，同样可以提高制品的保温隔热性能，如粉煤灰漂珠、硅藻土等。

成孔剂的评价标准一般有三点：1.成孔剂对孔结构的影响。包括孔的种类，形状、大小等；2.对强度的影响。由于成孔剂的加入，会使得砖体内留下孔隙，

降低砖的密实度，强度有所降低，所以成孔剂的掺量需要得到严格的控制。3. 导热系数。成孔剂对烧结制品性能的优化主要体现在对其导热系数的降低上，如何提高烧结砖的保温隔热性能是成孔剂使用的重要意义体现。成孔剂对孔结构的影响，也决定着其对强度和导热系数的影响。

另外，成孔剂的合理用量、燃烧过程中有害气体的排放、重金属及产品放射性等的控制也是成孔剂使用过程中需要考虑的因素。

2.1.2.3 成孔剂 S

成孔剂 S 经烘干、破碎、过筛(2mm)备用，其化学组成见表 2.9，粒径级配见表 2.10，矿物组成见图 2.10。

表 2.9 成孔剂 S 的化学组成(wt.%)

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
39.37	19.92	8.39	40.68	4.13	0.90	1.80	0.68

表 2.10 成孔剂 S 的粒径级配

粒径(mm)	1-2	0.5-1	0.25-0.5	0.075-0.25	<0.075
含量(%)	33.87	30.73	15.54	13.84	6.02

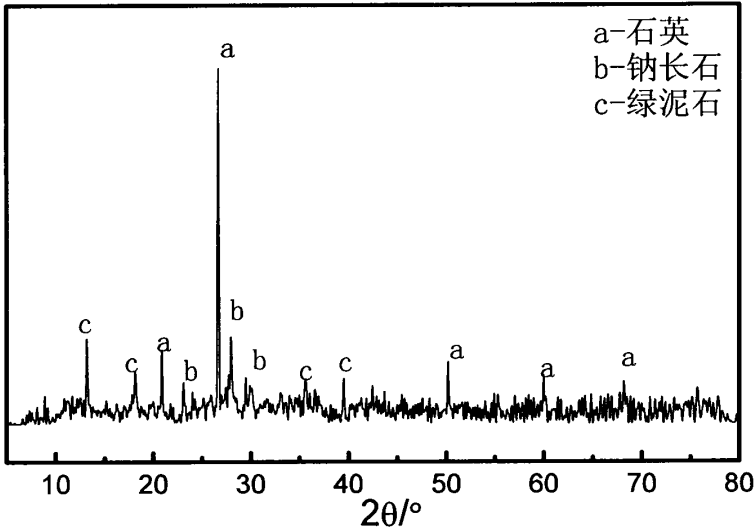


图 2.10 成孔剂 S 的 XRD 图谱

由表 2.9 可以看出，成孔剂 S 中 Fe₂O₃ 的含量明显高于淤泥，SiO₂、Al₂O₃ 的含量则低于淤泥的含量。S 的烧失量明显高于淤泥，主要是由于 S 中含有大量的有机质，在升温过程中，有机物的挥发和燃烧使得 S 具有较大的烧失量，S 不宜单独使用成产烧结砖，但可以充分发挥其有机质含量高，烧失量大的特点，在生产烧结砖时将其用作成孔剂，对于降低烧结砖的自重，提高保温隔热性能有显著的作用。从图 2.10 可以看出，S 主要由石英、钠长石、绿泥石等矿物组成。

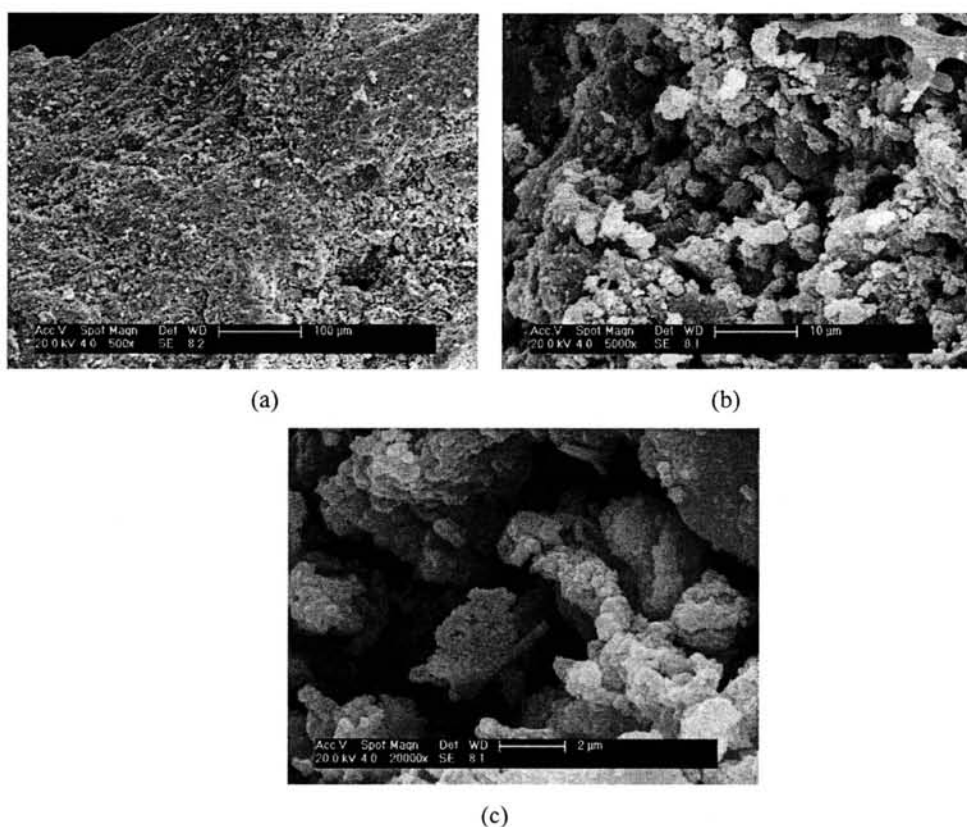


图 2.11 成孔剂 S 的微观形貌

由图 2.11 可以看出,在较低的放大倍数下($500\times$),S 颗粒表面较为致密,而在更高放大倍数下($5000\times$)可以看到其内部较为松散的堆积状态,且相对于淤泥来说,其有机质含量较高,二氧化硅等矿物颗粒较少,在更高放大倍数下($20000\times$),可以清晰地看到 S 内部的层状矿物。

2.1.4 内燃料

在烧结砖原材料中可加入适量的具有一定发热量的原材料,以充分利用其在焙烧过程中释放的热量,减少外投燃料的使用,降低生产成本等,这类原材料一般称为内燃料。长用的内燃料有煤、煤矸石等。

一般内燃料属于瘠性料,可降低混合料的塑性指数,在保证混合料成型能力的前提下,内燃料掺入量主要根据外投燃料用量、内燃程度、砖的焙烧耗热量以及内燃料的热值来确定。内燃料掺量太少、发热量较少,产生的热值就较少,内燃料掺量太多,发热量过大,则整个烧结过程不易控制,容易产生过火转等废砖。

2.1.4.1 内燃料 G

制砖一般要求内燃料的发热量在 $400\sim 500\text{kcal/kg}$,发热量过高,将给焙烧带来困难,当其发热量过高而无法满足生产要求时,需掺入无发热量或低发热量的原

材料，使混合后的原料发热量到达要求。

内燃料 G 的化学组成见表 2.11，粒径级配见表 2.12。

表 2.11 内燃料 G 的化学组成(wt.%)

烧失量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
43.43	60.49	26.53	4.90	2.66	1.80	0.00	0.94

表 2.12 内燃料 G 的粒径级配

粒径(mm)	1-2mm	0.5-1	0.25-0.5	0.075-0.25	<0.075
含量(%)	26.59	31.65	15.47	18.00	6.02

2.1.5 水

试验用水为普通自来水。

2.2 实验设备及方法

2.2.1 塑性指数

塑性指数的测定参照 GB/T 50123-1999《土工试验方法标准》第 8.1 节液、塑限联合测定法进行。所用仪器为上海雷韵试验仪器制造有限公司生产的 LG-100D 型数显式土壤塑液限联合测定仪，见图 2.12。



图 2.12 土壤塑液限联合测定仪

2.2.2 干燥线性收缩

用游标卡尺测量刚成型出的试块在长度方向的尺寸，记为 L_0 ，待其干燥后，

在相同位置测量干燥后的尺寸，记为 L_1 ，则干燥线性收缩 LDS 按公式 1 计算。

$$LDS=(L_0-L_1)/L_0 \quad (1)$$

2.2.3 体积密度

参照《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542-2012)进行体积密度试验，每组试样数量为 10 块，所取试样外观完整。具体步骤如下：

清理试样表面，然后将试样置于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中干燥至恒重(在干燥过程中前后两次称量相差不超过 0.2%，前后两次称量的时间间隔为 2h)，称其质量 m ，并检查外观情况，不得有缺棱、掉角等破损。如有破损，需重新换取备用试样。

每块试样的体积密度按公式 2 计算。

$$\rho=m/V \times 10^9 \quad (2)$$

式中：

ρ ——体积密度， kg/m^3 ；

m ——试样干质量， kg ；

V ——试样体积，单位 mm^3 。

结果以 10 块试样的算术平均值表示。

2.2.4 吸水率

参照《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542-2012)进行吸水率试验，每组试样数量为 5 块。

清理试样表面，然后置于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥至恒重(在干燥过程中前后两次称量相差不超过 0.2%，前后两次称量时间间隔为 2h)；然后将试样浸入水中 24h，水温 10°C - 30°C ；取出试样，用湿毛巾拭去表面水分，立即称量，称量时试样表面毛细孔渗出于称盘中水的质量也应计入吸水质量中，所得质量为浸泡 24h 的湿质量 m_{24} ，将浸泡 24h 后的湿试样侧立放入蒸煮箱的篦子板上，试样间距不得小于 10mm，注入清水，箱内水面应高于试样表面 50mm，加热至沸腾，试样煮沸 5h，停止加热冷却至常温，称量煮沸 5h 的湿质量 m_5 。

常温水浸泡 24h 试样吸水率 W_{24} 按公式 2 计算。

$$W_{24}=(m_{24}-m_0)/m_0 \times 100 \quad (3)$$

式中：

W_{24} ——常温水浸泡 24h 试样吸水率，%；

m_0 ——试样干质量， kg ；

m_{24} ——试样浸水 24h 的湿质量， kg 。

吸水率以 5 块小样的算术平均值表示。

2.2.5 强度

2.2.5.1 实验室小样强度测试

实验室小样的抗压强度用无锡市爱立康仪器设备厂的 AEC-201 型强度试验机进行检测，加载速度为 2.4kN/s，直至试样完全破坏。

2.2.5.2 烧结砌块强度测试

烧结砌块的抗压强度分为裸压强度和抹浆强度，裸压强度为直接用万能试验机对烧结砌块进行加压，受压面为砌筑时的实际受压面。抹浆强度是指对砌块进行上下面涂抹净浆之后的抗压强度，所用净浆料符合 GB/T 25183 的要求。

2.2.6 导热系数

导热系数采用瑞典生产的型号为 TPS 2500S 型热常数测定仪进行测定。约 15min 完成一次测量，三次测量取平均值。



图 2.13 TPS 2500S 型热常数测定仪

2.2.7 石灰爆裂

参照《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542-2012)进行石灰爆裂检测，试验仪器见图 2.14。试样数量为 5 块，外观质量完整。

实验前检查每块试样，将不属于石灰爆裂的缺陷作标记；将试样放在蒸煮箱内的篦子板上，试样间隔不得小于 50mm，箱内水面应低于篦上板 40mm；加盖蒸煮 6h 后取出；检查每块试样因石灰爆裂而产生缺陷的情况。

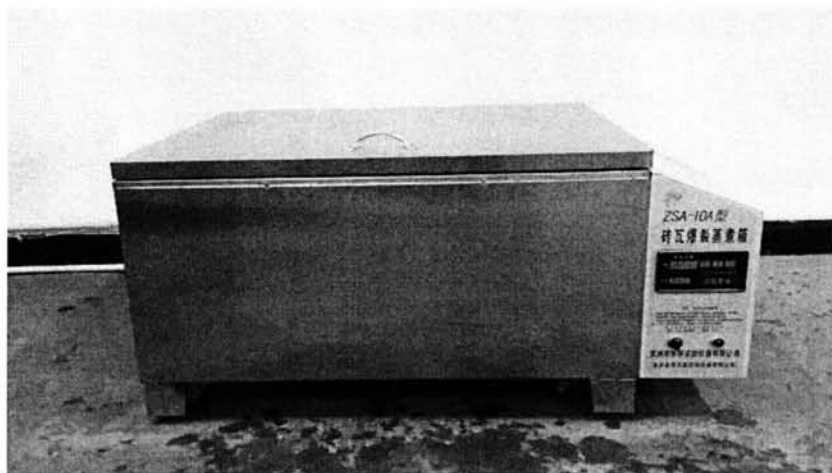


图 2.14 ZSA-10A 型砖瓦爆裂蒸煮箱

2.2.8 TG-DSC 分析

实验采用 NETZSCH 公司的 STA449 F3 型差示扫描量热仪(TG/DSC)分析淤泥、污泥等在焙烧过程中的质量损失, 物化反应等, 分析其燃烧特性。

升温范围: 0-1000℃;

升温速率: 10℃/min;

气氛: 空气。



图 2.15 STA449 F3 型差示扫描量热仪

2.2.9 粒径分析

2.2.9.1 采用土壤分析筛对较大颗粒进行粒径分析。

2.2.9.2 采用 Microtrac 生产的 S3500 型激光粒度仪对淤泥等进行粒径级配分析。



图 2.16 S3500 型激光粒度仪

2.2.10 氧化物组成分析

采用美国热电公司生产的 ARL 型 X 射线荧光能谱仪对原材料进行氧化物组成分析。



图 2.17 ARL 型 X 射线荧光能谱仪

2.2.11 矿物组成分析

采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8 discover 型 X 射线衍射仪对原材料及烧结试块的矿物组成进行分析，扫描范围为 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ，步长为 0.02° ，扫描速度 0.2 秒/步长。



图 2.18 D8 discover 型 X 射线衍射仪

2.2.12 微观形貌分析

采用荷兰 FEI 公司生产的 Sirion 场发射扫描电镜对原材料及烧结试块的微观形貌进行观察，工作电压为 20kV。



图 2.19 Sirion 型场发射扫描电子显微镜

2.2.13 孔结构分析

本试验采用德国生产的 YXLON Precision S 型微焦点 X-CT(图 2.20)和 micromeritics 公司产的 AUTOPORE IV9500 V1.04 型自动孔测试系统(图 2.21)对烧结砖实验室小样进行孔径分布测试。

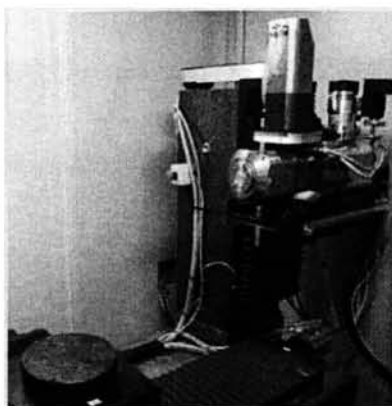


图 2.20 X 射线断层扫描仪



图 2.21 S9500 压汞仪

2.2.14 重金属浸出毒性检测

烧结砖的重金属浸出试验参照《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557-2010)进, 以电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测定浸出液中重金属的含量, 仪器见图 2.22。



图 2.22 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

2.2.15 燃烧过程释放气体检测

采用 TL1200 管式炉进行污泥的焚烧和气体的收集, 按《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱—高分辨质谱法》(HJ77.2-2008)的相关规定, 检测淤泥结合生活污水制砖燃烧过程有可能产生的二噁英类气体。

2.3 小结

1) 淤泥属于铝硅酸盐质原料, 化学组成以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主, 主要由石英、长石、白云母等矿物组成, 塑性指数为 14.2, 基本满足烧结砖对原材料理化性能

的要求。

2)瘠性料 M、D、F1、F2 氧化物组成以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等为主，矿物组成以石英为主，并有少量粘土矿物等。

2)S、G 等具有较大的烧失量，可作为成孔剂或内燃料用在烧结砖的制备过程中。

第三章 淤泥制砖原材料优选及主要工艺参数研究

本章主要是淤泥制砖原材料的优选及主要工艺参数和性能的研究。用西班牙进口的小型真空挤压机塑性挤出成型，分析测试了试验室小样的干燥线性收缩、体积密度、吸水率、强度、石灰爆裂等性质，优化原材料，为使用湖泊淤泥制砖提供基础的工艺参数等的参考。

3.1 原材料及配比

以湖泊淤泥为主要原材料，M、D、F1、F2 等为瘠性料，并探讨淤泥结合 S、G 等制砖的可行性。试验所用配比如表 3.1 所示。

表 3.1 试验配比(wt.%)

配比	淤泥	M	D	F1	F2	G	S
1	100	/	/	/	/	/	/
2	90	10	/	/	/	/	
3	90	/	10	/	/	/	/
4	90	/	/	10	/	/	/
5	90	/		/	10	/	/
6	90	/	/	/	/	10	/
7	95	/	/	/	/	/	5

3.2 试验过程

3.2.1 原材料预处理

原材料要经烘干、破碎、过筛(2mm)、干混均匀、加水、陈化三天后使用。

陈化是淤泥烧结砖成型前的重要环节。混合料干混均匀，加水润湿、搅拌后，需放在封闭的容器内放置数天，这一过程即为陈化。

在加水搅拌的过程中，水分大都附着在颗粒的表面，其相互粘结形成一些较大的团簇。在水分传输的过程中，砂质土粒径大，颗粒间空隙较大，水分传输快，而对于较细小的颗粒来说，其堆积相对紧密，水分传输慢，需更长的时间才能浸润均匀。陈化的作用就是促进水分在物料间的传输，由水分高的部分向水分低的部分传输，使其进一步疏解，促进水分的均匀分布，使内部未与水接触的较硬颗粒遇水软化，提升物料的均匀性，不仅可以改善物料的成型性能，使得坯体较为光滑、细腻，还能改善成型后坯体的干燥性能，提高成品率。

但陈化时间也不宜过长，过长的陈化时间会导致物料表面水分蒸发而形成较

为干燥的泥料，降低其粘结性能，且物料变硬，对成型性能极为不利。根据实验室的具体情况，陈化时间控制在 3-5 天较为合适。

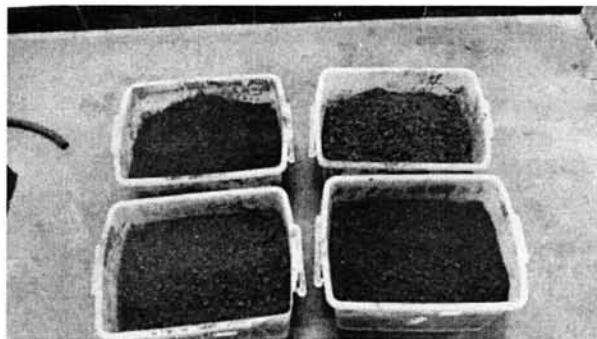


图 3.1 加水搅拌后的物料

3.2.2 成型

采用从西班牙进口的小型真空挤压机对陈化后的物料进行塑性挤出成型。成型设备如图 3.2 所示。

淤泥烧结砖实验室成型过程中的涉及的主要工艺参数为混合料含水率、成型压力、真空度。其中成型水分是最基本的工艺参数，对成型质量起到决定性作用。成型水分应控制在试块在挤出成型时不变形以及表面光滑为宜。根据物料的特点和小型真空挤压机的实际情况，成型水分(湿基)控制在 21%左右，成型压力为 1.0MPa 左右，真空度在-0.075MPa 左右。成型后的泥条经钢丝切割成长度约 50mm 和 100mm 小样，截面尺寸约为 $28 \times 17\text{mm}$ 。成型后的小样如图 3.3 所示，表面及棱边光滑，截面光滑致密，成型过程顺利。

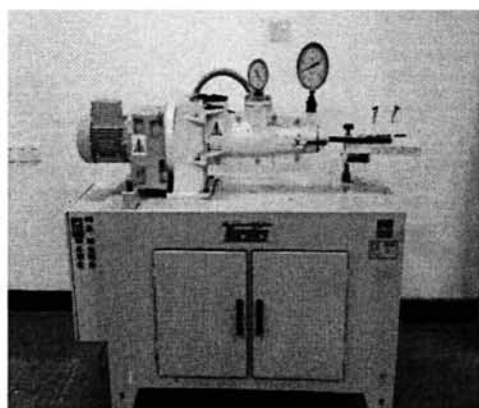


图 3.2 真空塑性挤出成型

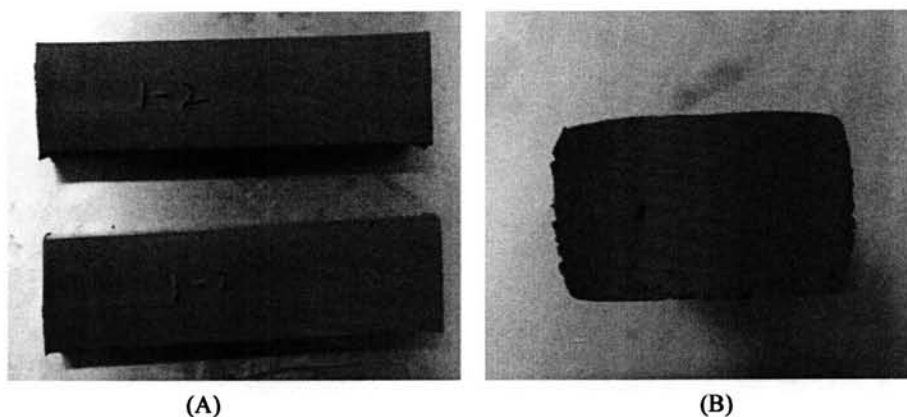


图 3.3 成型后的小样(A-正面, B-截面)

3.2.3 干燥

适宜的干燥条件能有效避免坯体开裂的可能。成型后的小样首先在实验室内自然干燥 24h，然后放入鼓风干燥箱中，由室温开始缓慢升温，升温速率控制在 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 左右，并在最高温度 105°C 恒温 4h，保证小样充分干燥。干燥后的小样如图 3.5 所示。干燥过程并未产生裂纹，表面光滑、平整。

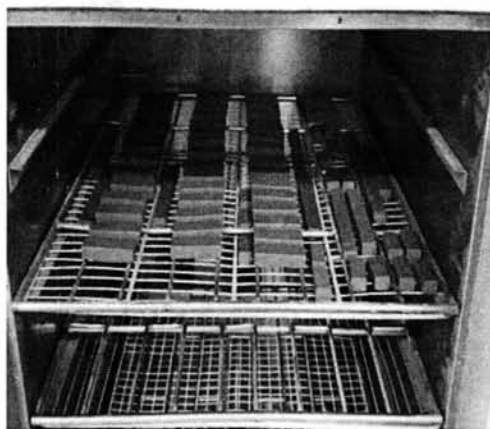


图 3.4 干燥箱干燥

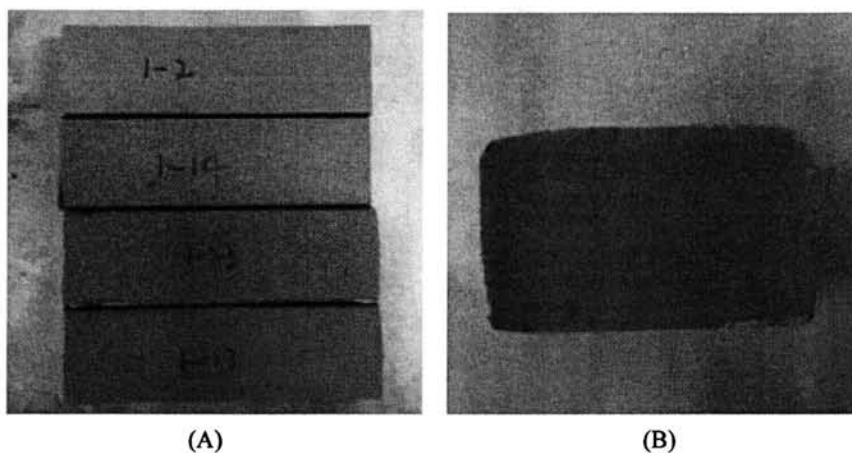


图 3.5 干燥后的小样(A-正面, B-截面)

3.2.4 焙烧

焙烧是决定烧结砖质量的关键环节。干燥后的小样放入马弗炉中焙烧, 控制升温速率 $<100^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 并在最高烧成温度 950°C 保温 2h, 确保烧结均匀、充分, 然后随炉冷却。整个过程约为 24h。烧结后的小样如图 3.7 所示。烧结过程顺利, 小样成砖红色, 未有开裂现象的产生。

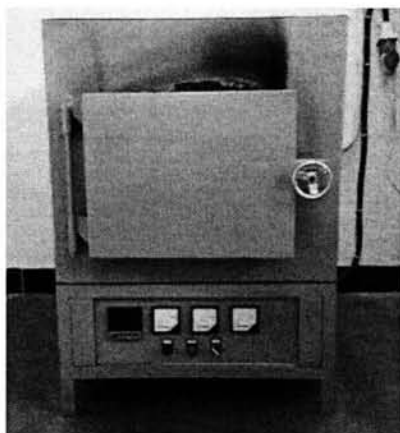


图 3.6 实验室马弗炉焙烧

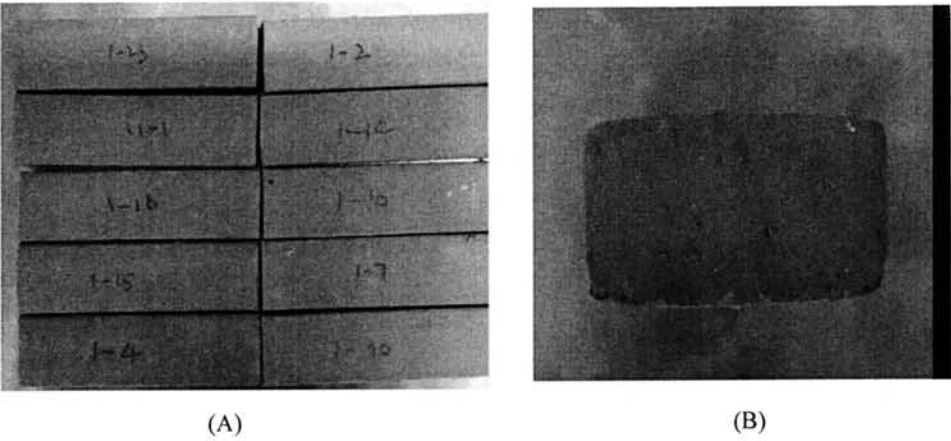


图 3.7 烧成后的小样(A-正面, B-截面)

3.3 试验结果

参照《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542-2012)测试小样的外观质量、体积密度、吸水率、强度、石灰爆裂等性质。

3.3.1 干燥线性收缩

坯体在干燥过程中,随着脱水的进行,其尺寸发生收缩的现象,叫做干燥收缩。决定收缩值大小的主要因素是原材料的性质和坯体的成型水分。一般来说,塑性指数高的原材料,收缩值也较大;而对于同一种原材料,随着成型水分的增加,收缩值也增加。

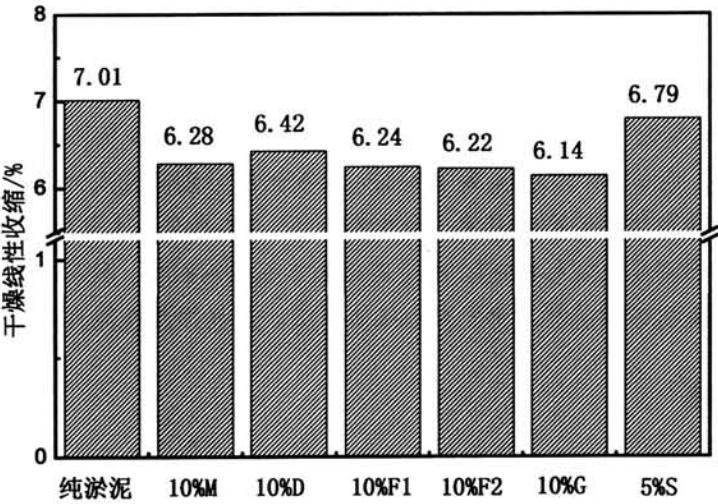


图 3.8 烧结砖小样的干燥线性收缩

由图 3.8 可以看出,纯湖泊淤泥小样的线性干燥收缩为 7.01%, 瘠性料 M、

D、F1、F2、内燃料 G、甚至是 S 的加入都会减少干燥收缩，在掺量为 10%时，瘠性料 M、D、F1、F2 对淤泥的瘠化作用基本相当。较小的线性收缩可以减少烧结制品在干燥和烧结过程中的开裂以及变形的情况，是决定烧结制品质量的重要因素。干化 S 破碎后为比较大且硬的颗粒状态，也具有一定瘠性料的作用，在坯体干燥过程中起到骨架作用，对于降低干燥收缩也具有一定的效果。良好的烧结制品的线性收缩应控制在 8%以下。

3.3.2 体积密度

不同配比烧结砖实验室小样的体积密度见图 3.9。

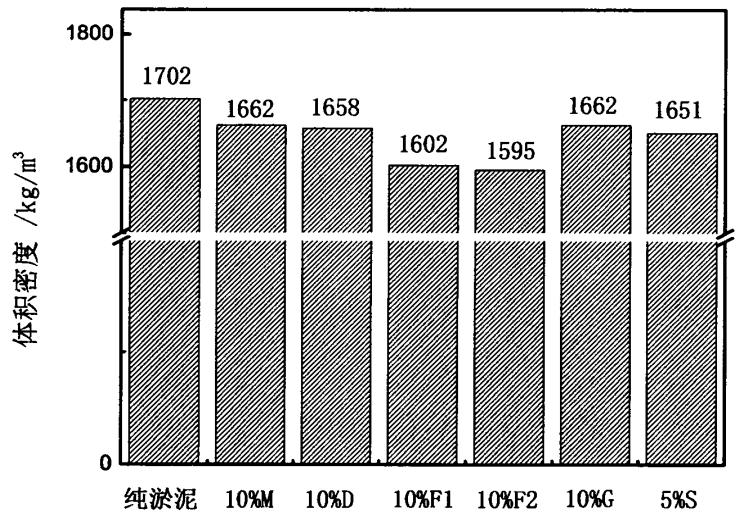


图 3.9 烧结砖小样的体积密度

烧结制品的体积密度与成型水分、压力、尺寸收缩、烧失量等都有关系。由图 3.9 可以看出，用纯淤泥烧制成的小样的体积密度最大，为 1702kg/m³，M、D、F1、F2、G、S 的加入都能降低小样的体积密度。其中 F1、F2 对体积密度的减少最为明显，当 F1 和 F2 掺量为 10%时，体积密度分别降低 5.9%和 6.3%。在两种瘠性料对线性收缩的影响基本一致的情况下，F2 具有更大的烧失量，使其具有更小的体积密度。加入 5%后，由于 S 中有大量的有机质，具有较大的烧失量，也会降低小样的体积密度，对于减轻砖体自重，提高保温性能具有重要意义。

3.3.3 吸水率

不同配比淤泥烧结砖实验室小样的吸水率见图 3.10。

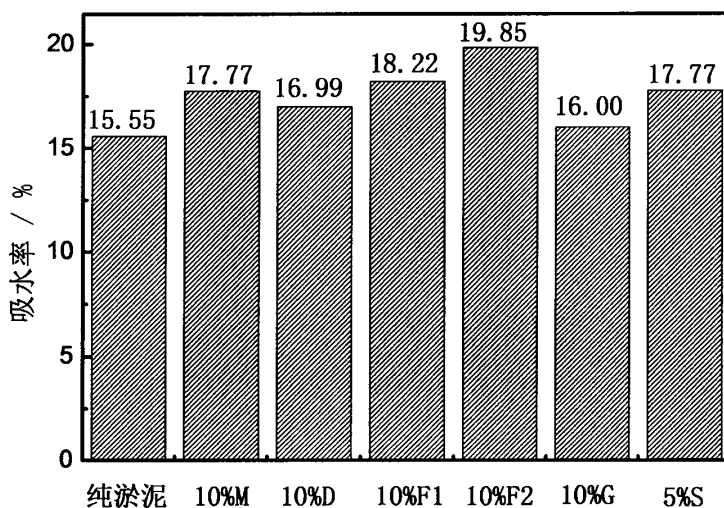


图 3.10 烧结砖小样的吸水率

吸水率是影响材料耐久性的重要因素之一。一般来说，吸水率越低，烧结砖的耐久性越好。由图 3.10 可以看出，纯淤泥小样的吸水率最小，为 15.55%，M、D、F1、F2、G、S 的加入都会使吸水率增大。几种瘠性料相比，M 和 D 的加入对吸水率的影响较小，在其掺量为 10% 时，吸水率分别为 17.77% 和 16.99%。F1 和 F2 对吸水率的影响较大，在其掺量为 10% 时，吸水率分别为 18.22% 和 19.85%。G 和 S 对吸水率的影响表现在两个方面：一方面，其烧失量较大，燃烧过后在其颗粒占有的空间内会形成孔隙，同时，其具有较高的热值，可以促进周围颗粒的烧结，产生更多的熔融相，两方面共同作用，使得其对吸水率的影响较小，当 S 掺量为 5% 时，吸水率为 17.77%，当 G 掺量为 10% 时，其吸水率为 16.00%。

3.3.4 强度

试样的抗压强度用无锡市爱立康仪器设备厂的 AEC-201 型强度试验机进行检测，加载速度为 2.4kN/s，直至试样完全破坏，其加载方式如图 3.11 所示。



图 3.11 抗压试验加载装置

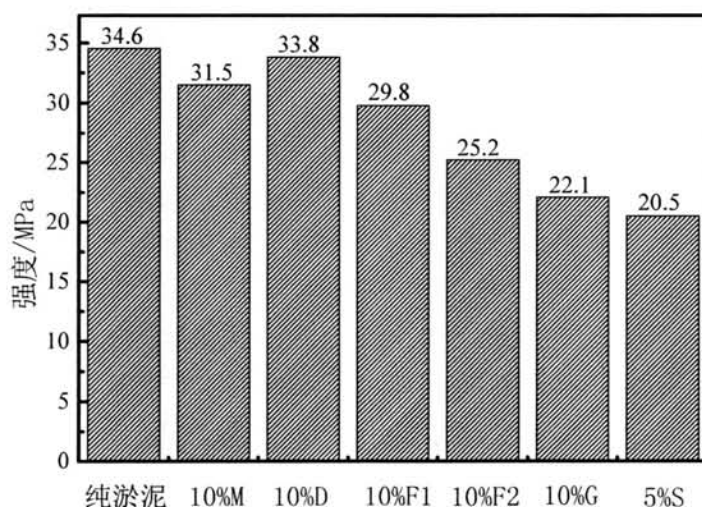


图 3.12 烧结砖小样的强度

抗压强度是衡量烧结砖质量最重要的指标之一。烧结砖的强度形成主要来源于砖体内结晶的新生骨架和玻璃相，烧结过程中有玻璃体液相生成，填充在间隙中，提高砖的致密性，强度得到增强。纯淤泥烧结试块的强度可达到《烧结普通砖》(GB 5101-2003)MU30 级的要求。瘠性料的增加导致强度降低，其中 M 和 D 对强度的影响较小，F2 对强度的影响较大，在掺量为 10% 时下降了 27.0%，但仍可满足 MU25 的要求。G 和 S 的加入对烧结制品的强度有严重的影响，主要原因是 G 和 S 中有大量的有机质，在烧结过程中，有机质燃烧后残留下大量的孔洞，导致强度急剧下降，在 S 掺量为 5% 时，抗压强度可降低 40.7%，G 掺量在 10% 时，抗压强度约下降 36.1%，湖泊淤泥结合 S、G 等生产烧结砖的过程中，必须严格控制其掺量。

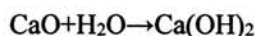
3.3.5 石灰爆裂

石灰爆裂是影响砖制品强度、耐久性、外观质量的主要因素。由于淤泥中含有贝壳、方解石、石灰石类物质，容易产生石灰爆裂现象。

在焙烧过程中碳酸钙发生反应分解成氧化钙和二氧化碳，其反应为：



成品出窑后，其中的生石灰(氧化钙)吸收空气中的水分生成氢氧化钙，其反应公式为：



消解后的熟石灰颗粒，其体积比消解前的生石灰颗粒约增大一倍，对四周产生较大的膨胀应力，致使制品发生破坏，严重的甚至会报废。

表 3.2 不同钙化合物的密度

化合物	密度(kg/m ³)
CaCO ₃	2710
CaO	3340
Ca(OH) ₂	2340

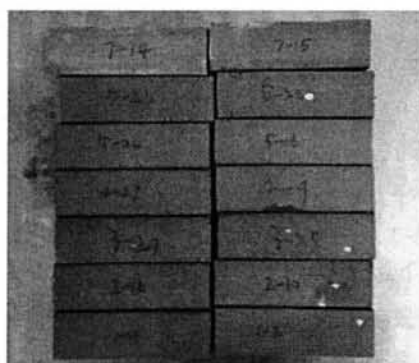


图 3.13 烧结砖小样的石灰爆裂情况

由图 3.13 可以看出，几组不同配比的烧结砖小样中都有一定程度的石灰爆裂现象的产生，轻微的会出现直径小于 3mm 的白点，严重的会产生直径大于 5mm 的爆裂区域，甚至在烧结砖表面产生裂纹，造成缺损等外观缺陷，对砖体质量产生影响。

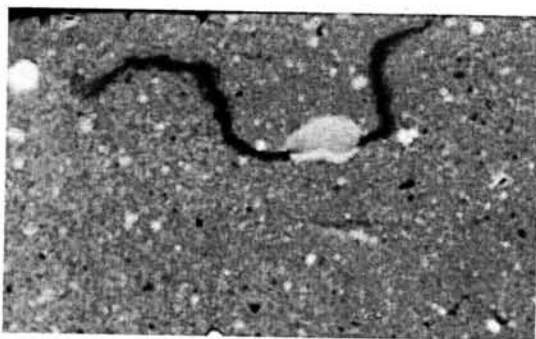


图 3.14 内部裂纹

图 3.14 为用 X-CT 拍摄的实验室小样内部损伤的情况,可以看出,即使外观无缺陷的制品,可能在其内部已经产生了膨胀裂纹,对烧结制品的强度和耐久性等都有重要的影响,所以,淤泥中的贝壳等杂质需要得到有效的控制。

3.3.6 孔结构分析

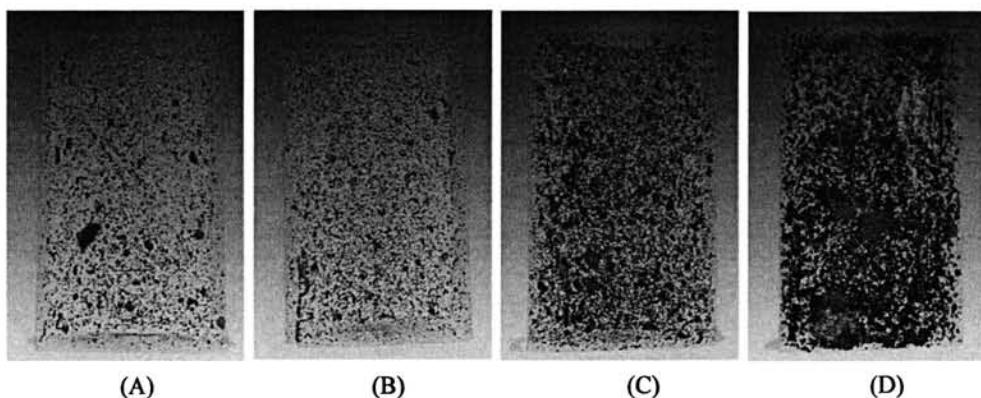


图 3.15 X-CT 测得的实验室小样孔径分布(A-纯淤泥小样, B-掺 10%M 小样, C-掺 10%F2 小样, D-掺 5%S 小样)

由图 3.15 可以看出,纯淤泥烧结砖小样的内部孔隙最少,掺入 10%M 小样的内部孔隙略有增加,但相差不大,掺入 10%F2 小样的内部孔隙有较大幅度的增加,掺入 5%的 S 后,内部孔隙有了更大程度的增加。对图像进行处理后,得到了不同配比的孔隙率,见表 3.3。纯淤泥烧结砖小样的孔隙率最小, M、F2、S 的加入使大孔略有增加。由于 X-CT 所测得的为孔径大于几十个微米的孔,在此孔径下,不同配比之间的孔隙率并没有明显的差别。

表 3.3 烧结砖小样的孔隙率

	孔隙率/%
纯淤泥小样	0.23
掺 10%M 小样	0.37
掺 10% F2 小样	0.58
掺 5%S 小样	1.66

3.4 小结

- 1)湖泊淤泥在成型水分为 21%左右时干燥线性收缩约为 7.01%，M、D、F1、F2 等可以在一定程度上减少干燥线性收缩，可作为湖泊淤泥制砖的瘠性料使用。
- 2)纯湖泊淤泥烧结砖实验室小样的吸水率为 15.55%，瘠性料的加入会增大小样的吸水率，F2 对吸水率的影响最大，当其掺量为 10%时，吸水率为 19.85%。
- 3)纯湖泊淤泥烧结砖实验室小样抗压强度可以达到 MU30 级。G 和 S 由于有较大的烧失量，对强度具有较大的影响，当其掺量分别为 10%和 5%时，其强度分别降低 36%和 41%，其掺量需要严格控制。
- 4)综合分析不同瘠性料对烧结砖小样性能的影响，M、D 效果较优。
- 5)淤泥原材料中有少量的贝壳等杂质，烧结砖小块会出现石灰爆裂，对外观、强度等产生不良影响，需得到有效控制。
- 6)不同配比大于几十微米的孔隙率没有显著的区别。

第四章 烧结砖实验室小样的性能研究

本章是利用湖泊淤泥等原材料制备烧结砖实验室小样性能研究。在前期对湖泊淤泥等原材料理化性质分析及优选的基础上，并结合当地可利用资源的实际情况，采用淤泥、M、S 等进行实验室真空挤压塑性成型，经鼓风干燥箱干燥、电炉焙烧得到实验室小样，分析测试了实验室小样的干燥线性收缩、体积密度、吸水率、强度、石灰爆裂以及矿物组成、形貌、孔隙率和孔径分布等微观性能。

4.1 试验过程

4.1.1 原材料配比

原材料要经烘干、破碎、过筛、干混均匀、加水、陈化三天后使用，配比见表 4.1。

表 4.1 原材料配比(wt%)

	淤泥	M	S
I	100	/	/
II	95	5	/
III	90	10	/
IV	85	15	/
V	85	10	5

4.1.2 工艺参数

成型水分(湿基)：20%左右；成型压力:1MPa；真空度-0.075Mpa。干燥、焙烧等参数与第三章一致。

4.2 试验结果

4.2.1 成型性能

混合料的成型性能见表 4.2。通过实验室小样的成型试验可以发现，淤泥是较好的塑性材料，纯淤泥具有最好的成型性能，主要原因是淤泥颗粒细微，砂性组分较少，在适当的含水率条件下表现出较高的可塑性，可制备出结构较为致密的实验室小样，其表面及棱边均光滑细腻，随着 M 掺量的增加，混合料的整体颗粒级配呈增大的趋势，对其成型性能略有影响，但当其掺量为 15%时，依然可

制备出外观完好的实验室小样。

表 4.2 坯体成型性能

配比	成型性能
I	成型顺利，表面及棱边均平整、光滑
II	成型顺利，表面及棱边均平整、光滑
III	成型顺利，表面及棱边均平整、光滑
IV	成型顺利，表面及棱边均平整、光滑
V	成型顺利，表面及棱边均平整、光滑

4.3.2 干燥线性收缩

干燥收缩是挤出成型生产中的必然现象，线性干燥收缩率大的坯体，在干燥过程中容易产生变形、开裂等缺陷。

干燥收缩形成的过程是：充满于坯体微气孔中的水分，干燥时水分的蒸发，毛细管里水的表面张力增大，而导致体积上的收缩，这一尺寸缩小过程一直延续到坯体中颗粒之间直接接触发生摩擦为止。当颗粒之间的摩擦力大于毛细管中的表面张力时，收缩停止，此时坯体的平均含水率达到临界含水率。

淤泥的干燥收缩主要是由于水分蒸发引起的，一般来说，成型含水率越高，成型压力越小，干燥线性收缩越大。

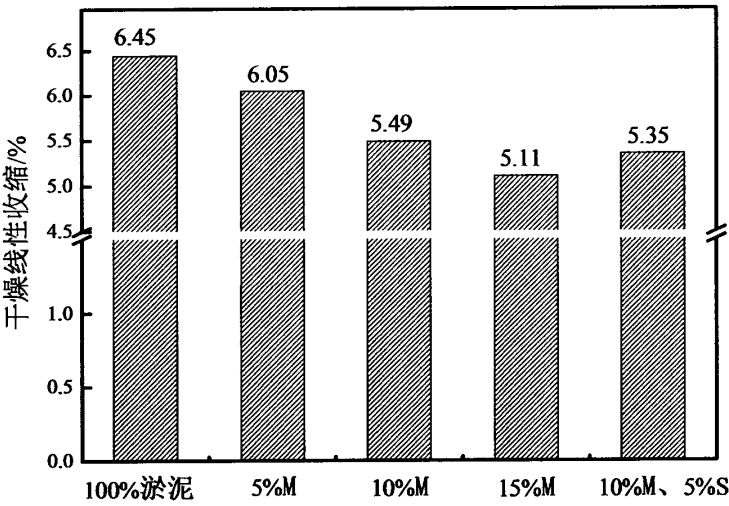


图 4.1 淤泥烧结砖实验室小样干燥线性收缩

由图 4.1 可以看出，纯淤泥小样的线性干燥收缩为 6.44%，在各组配比中值最大，主要原因是淤泥粒径较小，塑性指数较高，干燥收缩也较大。随着 M 掺量的增加，线性干燥收缩降低，当 M 掺量为 15%时，干燥线性收缩为 5.11%，对降低干燥线性收缩有一定的作用。一方面是 M 本身为瘠性料，几乎没有塑性，

M 的加入降低了混合料的塑性指数；另一方面，M 的粒径较淤泥大，在干燥过程中起到骨架的作用，对于减少干燥线性收缩也有一定的作用。较低的线性干燥收缩对于减少小样干燥开裂等缺陷具有重要作用。当 M 掺量为 10%，S 掺量为 5%时，实验室小样的干燥线性收缩在 5.35%。

4.3.3 体积密度

烧结制品的体积密度与成型水分、压力、尺寸收缩、烧失量等都有关系，一般来说成型水分越大，成型压力越小，水分蒸发后会和产品内部留下更多的孔隙，制品的体积密度会越小。尺寸收缩越小，烧失量越大也会在产品烧成后留下更多孔隙，降低制品的体积密度。

在成型水分、压力及真空度都相同的条件下，烧结制品的体积密度主要受干燥收缩和烧失量的影响。

表 4.3 不同配比实验室小样的烧失量

配比	烧失量 /%
I	5.35
II	5.22
III	4.98
IV	4.74
V	7.02

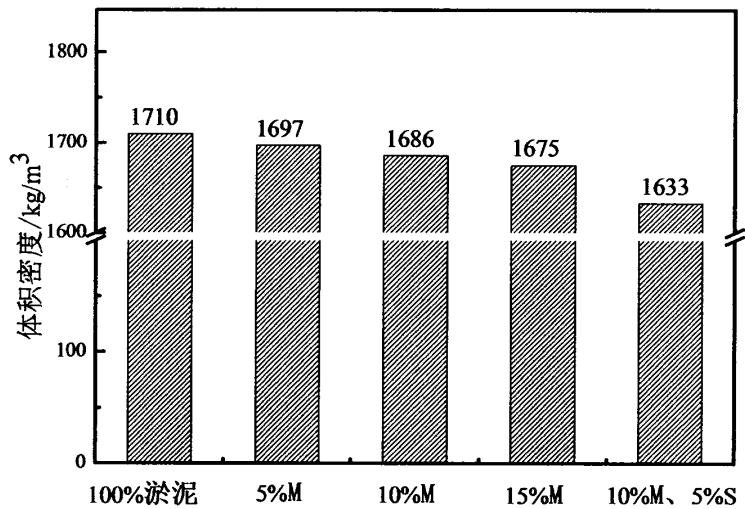


图 4.2 淤泥烧结砖实验室小样的体积密度

由图 4.2 可以看出，纯淤泥烧结砖小样的体积密度最大，为 1710kg/m³。随着 M 掺量的增加实验室小样的体积密度逐渐降低，当 M 掺量为 15%时，小样的体积密度为 1675kg/m³，较纯淤泥小样降低 2.0%。虽然随着 M 掺量的增加，混

合料的烧失量略有下降,但同时其干燥线性收缩降低,对于体积密度的降低起到主要作用。由于 S 具有较大的烧失量,当 M 掺量为 10%, S 掺量为 5%时,小样的体积密度为 1633kg/m^3 ,较纯淤泥小样降低 4.5%。通常,较小的体积密度对应较小的导热系数,对于降低建筑物自重,提高其保温隔热性能具有重要的意义。

4.3.4 吸水率

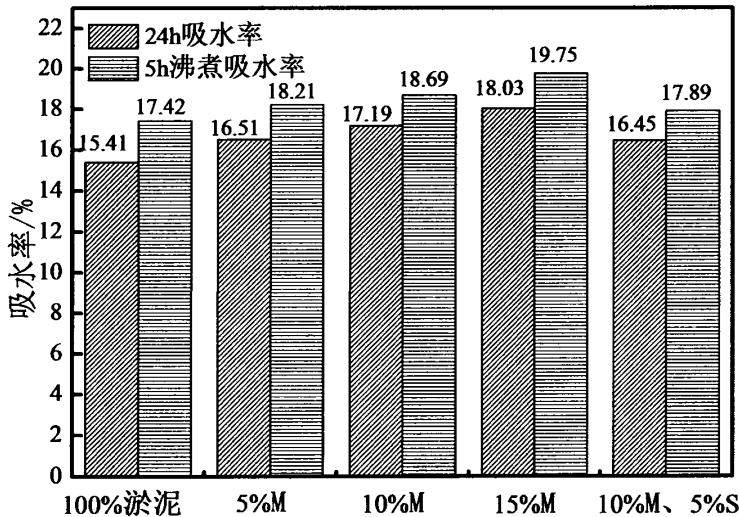


图 4.3 淤泥烧结砖实验室小样的吸水率

由图 4.3 可以看出,纯淤泥烧结砖小样的 24h 吸水率最小为 15.41%, 5h 煮沸吸水率为 17.42%,随着 M 掺量的增加,吸水率逐渐增大,当 M 掺量为 15%时,24h 吸水率为 18.03%,5h 煮沸吸水率为 19.75%。烧结普通砖(GB 5101-2003)要求非严重风化区的 5h 煮沸吸水率不得大于 19%,当 M 掺量为 10%时,可以满足此要求,当 M 掺量为 15%时,略高于标准。M 掺量为 10%, S 掺量为 5%时,实验室小样的 24h 吸水率为 16.45%,5h 煮沸吸水率为 17.89%,满足要求。

4.3.5 强度

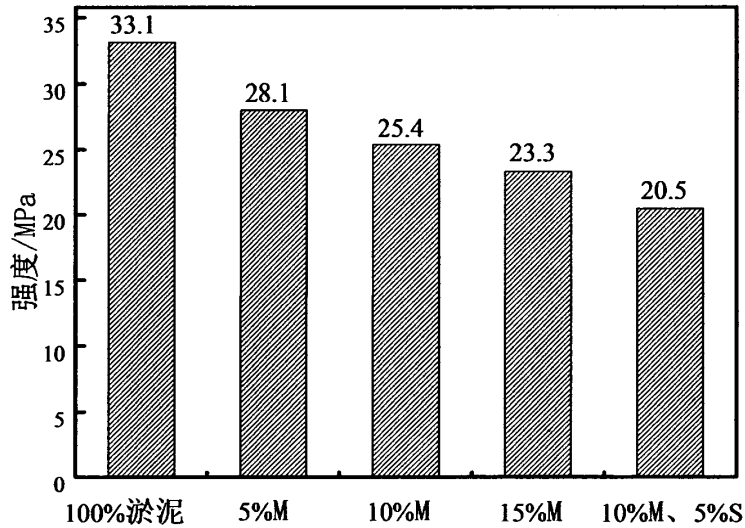


图 4.4 淤泥烧结砖实验室小样的抗压强度

强度是衡量烧结砖性能的重要指标之一。由图 4.4 可以看出，纯淤泥烧结砖小样的抗压强度最大，为 33.1MPa，可满足烧结普通砖(GB 5101-2003)MU30 级的要求。随着 M 掺量的增加，小样的强度逐渐下降，当 M 掺量为 15%时，其强度为 23.3MPa，较纯淤泥小样约下降 30%，但依然可以满足 MU20 级对强度的要求。M 掺量为 10%、S 掺量为 5%时，小样的强度为 20.5MPa，较纯淤泥小样降低 38%，S 对强度的影响较大，其掺量需严格控制。

4.3.6 导热系数

导热系数是评价烧结砖热工性能的重要指标。烧结砖导热系数主要受原材料和工艺的影响。一般来说，烧结制品越致密、孔隙越少，导热系数越大。

本实验用 TPS 2500S 热常数测定仪测试了实验室小样的导热系数，其加载装置如图 4.5 所示。设置参数为：加热功率 40mw；采样时间：80s，三次测量取平均值。

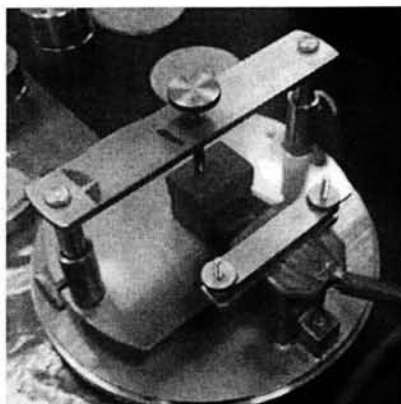


图 4.5 导热系数测定加载装置

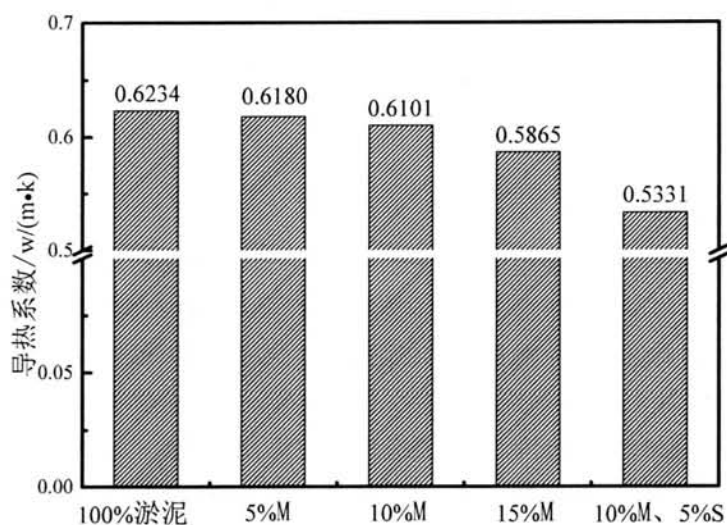


图 4.6 淤泥烧结砖实验室小样的导热系数

由图 4.6 可以看出, 纯淤泥实验室小样的导热系数为 $0.6234 W/(m \cdot K)$, 随着 M 掺量的增加, 烧结砖小样的导热系数降低, M 掺量在 10% 以下时, 导热系数的降低幅度较小, M 掺量为 15% 时, 导热系数有明显地降低。当 M 掺量为 5%、10%、15% 时, 导热系数分别为 $0.6180 W/(m \cdot K)$ 、 $0.6101 W/(m \cdot K)$ 、 $0.5865 W/(m \cdot K)$, 较纯淤泥小样分别降低 0.9%、2.1%、5.9%。主要是因为随着 M 掺量的增加, 小样体积密度降低, 孔隙率增大, 内部形成疏松多孔的结构, 由于空气的导热系数较固相低, 所以, 随着 M 掺量的增加, 导热系数逐渐降低。当 M 掺量为 10%, 生 S 掺量为 5% 时, 导热系数为 $0.5331 W/(m \cdot K)$, 较纯湖泊淤泥降低 11.3%, 对导热系数的降低较为明显。

4.3.7 石灰爆裂

参照《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542-2012)进行石灰爆裂检测。试样数量为

5 块, 外观质量完整。经石灰爆裂后的小样如图 4.7 所示, 实验室所用原材料较为干净, 且经过过筛, 杂质基本被去除, 无石灰爆裂现象的产生。

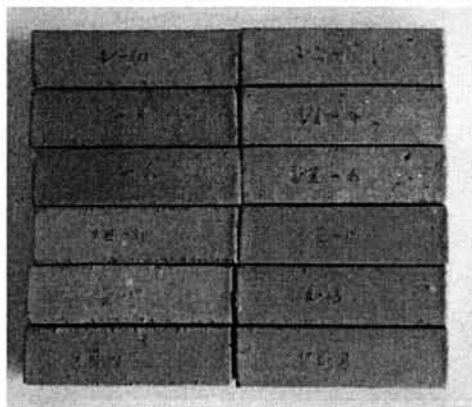


图 4.7 经石灰爆裂试验后的烧结砖小样

4.3.8 抗冻性

4.3.8.1 抗冻机理

烧结砖由于其本身的多孔结构, 具有吸收、贮存、传递液态水的能力。在环境温度及大气压力下, 浸在水中时, 烧结砖中的开口孔会被水填充, 在低温下, 储存在孔中的液态水会发生冻结, 水在由液态变为固态的过程中, 密度降低(见表 4.4), 体积约增大 9%, 毛细管中的冰承受着压应力, 而材料本身承受着张应力, 损伤材料内部的微观结构。冰在融化时, 是从表面开始, 然后向内部逐渐进行的。无论是结冰还是融化的过程, 都会在材料不同部位形成温度差和应力差, 当经受反复冻融循环的时候, 损伤逐渐扩大, 致使材料发生开裂、掉角、剥落等现象, 造成质量和强度的损失, 甚至完全丧失。

表 4.4 不同状态下水的密度

水的不同状态	密度(kg/m ³)
液态水 4℃	1000
液态水 0℃	999.87
冰 0℃	917

4.3.8.2 实验过程

1. 用毛刷清理试样表面, 将小样放入鼓风干燥箱中在 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒质(在干燥过程中, 前后两次称量相差不超过 0.2%, 前后两次称量时间间隔为 2h), 称其质量 m_0 , 并检查外观, 将缺棱掉角和裂纹做标记。

2. 将小样浸在 10°C - 20°C 的水(套筒)中, 放入冻融箱内, 在 -15°C ~ 20°C 下冰冻, 在 10°C 融化, 每 5h 为一冻融循环。

3. 每 5 次冻融循环, 检查一次冻融过程中出现的破坏情况, 如冻裂、缺棱、

掉角、剥落等。

4. 将冻融循环后的小样放在鼓风干燥箱中，干燥至恒质，称其质量 m_1 。

5. 若小样在冻融过程中发现明显破坏，应停止本组试样的冻融试验，并记录冻融次数，判定本组样品冻融试验不及格。

4.3.8.3 结果计算和评价

1. 外观结果：冻融循环结束后，检查并记录试验在冻融过程的冻裂长度、缺棱掉角和剥落等破坏情况。

2. 质量损失率(G_m)按公式(4)计算：

$$G_m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

式中：

G_m ——质量损失率，%；

m_0 ——试样冻融前干质量，单位为千克(Kg)；

m_1 ——试样冻融后干质量，单位为千克(Kg)。

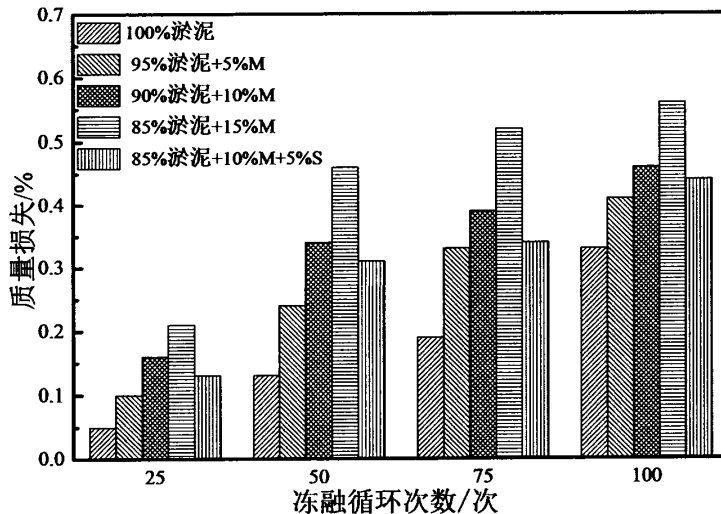


图 4.8 烧结砖实验室小样的抗冻性能

由图 4.8 可以看出，在相同冻融循环次数下，纯淤泥烧结砖小样的质量损失率最小，其在经受 25 次、50 次、75 次、100 次冻融循环后的质量损失分别为 0.05%、0.13%、0.19%、0.33%，在各组配比中抗冻性能最优。随着 M 掺量的增加，小样的质量损失逐渐增加，M 掺量为 15% 时，在经受 25 次、50 次、75 次 100 次冻融循环后的质量损失分别为 0.21%、0.46%、0.52%、0.56%，抗冻性能下降。烧结普通砖(GB 5101-2003)要求经冻融循环后的试样质量损失不得大于 2%，M 掺量为 15% 的烧结砖小样经受 100 次冻融循环后的质量损失满足其要求。当 M 掺量为 10%，S 掺量为 5% 时，经受 25 次、50 次、75 次 100 次冻融循环后的质量损失分别为 0.13%，0.31%，0.34%，0.44%，同样满足要求。

4.4 微观性能

4.4.1 淤泥燃烧特性

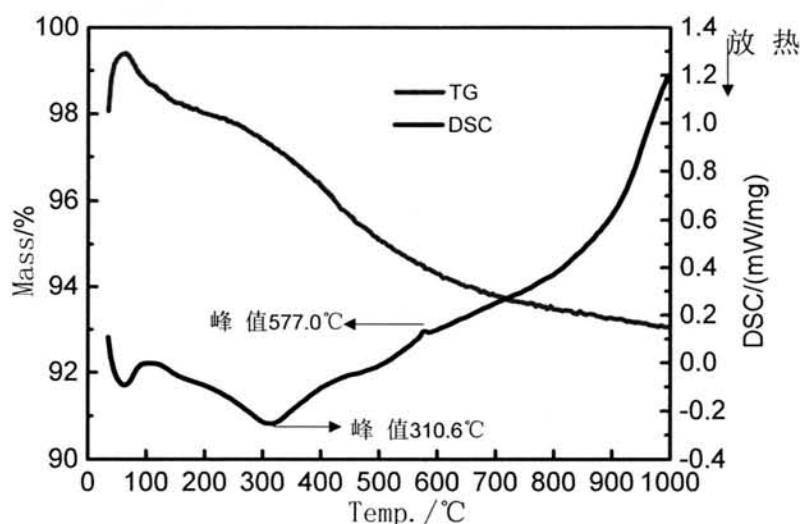


图 4.9 淤泥的 TG-DSC 曲线

淤泥 TG-DSC 曲线如图 4.9 所示,可以看出,湖泊淤泥的 DSC 曲线上有一个明显的吸热峰和一个放热峰。310℃的放热峰对应挥发分的燃烧,反应放出一定的热量。577℃的吸热峰对应 β -方石英向 α -石英的晶型转变,同时石英晶体体积急剧增大。石英发生的突然膨胀增加了粘土的加热敏感性,若升温过快,在某些特定的矿物组成条件下,还会在制品表面造成微细裂纹,所以应严格控制此阶段的升温速度。

淤泥在室温至 200℃以及 200℃-600℃之间有两个比较明显的失重区域,主要是淤泥中吸附水、矿物层间水、结晶水的逸出,以及一些有机物和无机物的分解。650℃之后,主要是焦炭的燃烧,淤泥中碳含量较低,质量损失较少,失重曲线趋于平缓。900℃之后,挥发分燃尽,重量基本不变。整个过程的质量损失约为 5.11%。

4.4.2 矿物组成

坯体在由室温加热到最高烧成温度的过程中,发生一系列的物理和化学变化,包括自由水结合水的析出、氢氧化物的氧化、有机质的燃烧和无机物的分解、化合、结晶,如 SiO_2 的晶型转变等,具体如下:

室温-200℃：自由水的排出以及部分层间水的释放；

200-400℃：空气在坯体的微孔中传递，有机质被氧化，若气氛不是氧化气氛，碳的残留物是被分解而不是被氧化，会以氢氧化物的形式存在，其分解和燃烧都很困难，是形成黑心的重要原因；

在 350℃左右时，氢氧化物出现分解，如氢氧化铁在氧化气氛下形成红色的 Fe_2O_3 ，还原气氛下形成蓝黑的 Fe_3O_4 ，对制品的颜色有重要的影响；

400-680℃：粘土矿物被破坏，其结合水排除，如高岭石、伊利石的分解等；

573℃：粘土中含量最高的矿物石英发生 β -石英向 α -石英的晶型转变；

750-850℃：碳酸钙分解生成氧化钙并释放出二氧化碳；

800℃-最高烧成温度：熔剂矿物(长石等)开始反应，形成具有相对低熔点的低共熔体，产生液相。

烧结砖 XRD 测试结果如图 4.10 所示。

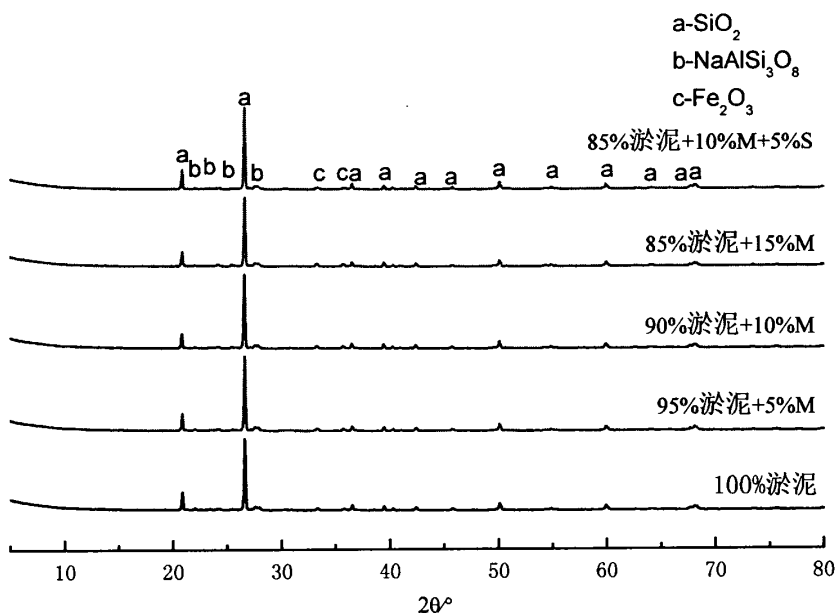


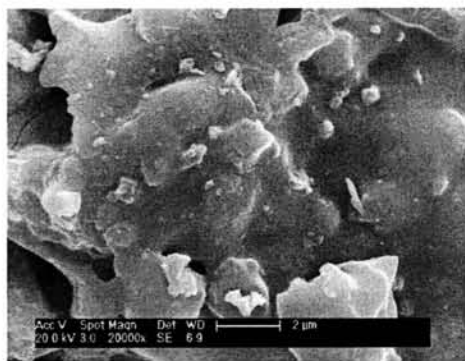
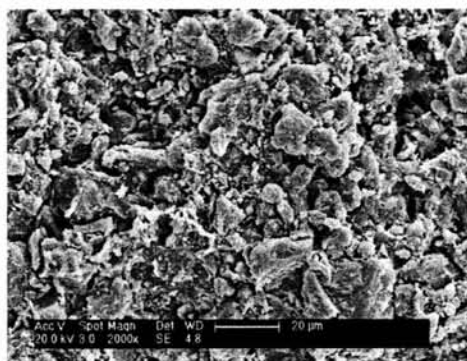
图 4.10 烧结砖实验室小样的矿物组成

由图 4.10 可以看出，不同配比的烧结砖实验室小样的矿物组成基本一致，由石英、钠长石和氧化铁等矿物组成。石英为烧结砖的主要矿物组分，钠长石在焙烧过程中起到助熔剂的作用，且在高温时对石英的融解作用最快，其熔融温度一般在 1000℃以上，在最高烧成温度 950℃时能稳定存在，所以烧结制品中可以检测到钠长石的存在。 Fe_2O_3 则主要是氢氧化铁在氧化气氛下被氧化而生成的，

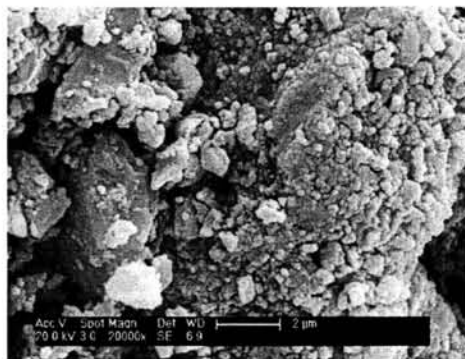
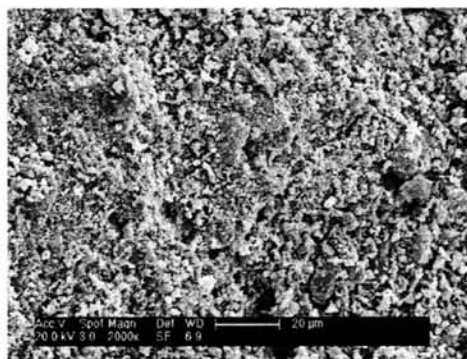
对制品的颜色起到重要作用,一般来说,随着 Fe 含量的增加,烧结制品的颜色越红,且随着温度的增加,颜色逐渐加深。而原材料中原有的云母等粘土矿物则在 950℃ 以下发生结构破坏,在最终烧结制品中未能检测到其存在。

4.4.3 形貌

烧结是紧邻的固体颗粒通过组分离子的换位和在晶格中的重排形成颗粒间固体键合的过程。颗粒的熔融形成液相,液相的存在强化了烧结。因为粘土含有多种混合物和杂质,所以产生液相的温度通常不是粘土矿物自身的熔点,而是一定混合物(助熔料)同某些矿物的低共熔点。随着温度的升高,坯体内产生愈来愈多的液相量,固体颗粒的外表裹上了一层液体,这些高温熔体通常冷却后并不结晶而是形成玻璃,结晶的固体颗粒被玻璃相牢固地粘接在一起。在烧成阶段,强度的增长也伴随新的结晶相的生成。这些结晶相中钙铝硅酸盐为主。除了高温液相的发展、新生的结晶相的产生外,坯体中微孔体积的减少是决定产品强度性能的又一重要因素。随着温度的提高,熔融的液相流入颗粒的缝隙中,熔融物填充孔隙,气孔率降低;同时由于毛细管中熔融表面张力的作用,使得颗粒彼此靠近,坯体体积收缩,最终得到致密的砖。



(A)



(B)

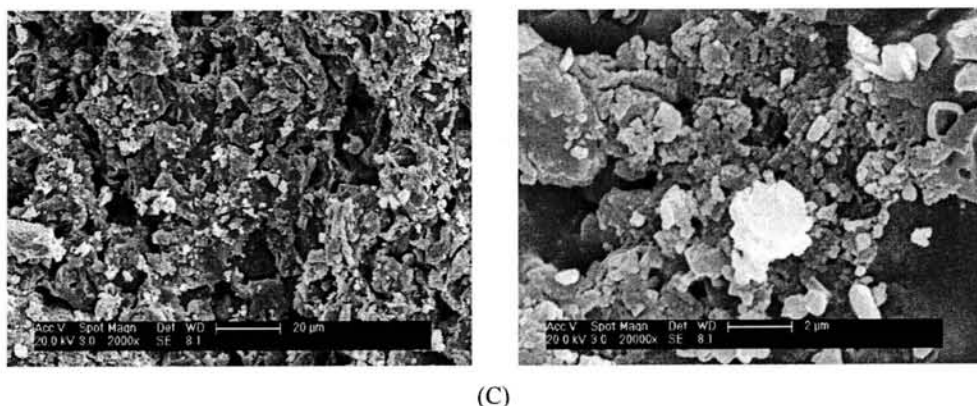


图 4.11 不同放大倍数下淤泥烧结砖实验室小样的微观形貌(A-纯淤泥试样, B-85%淤泥+15%M, C-85%淤泥+10%M+5%S)

从图 4.11 中可以看出, 烧结砖是由冷却后的玻璃相、未熔融的颗粒以及孔隙组成。在 2000 倍的放大倍数下可以看出, 纯淤泥小样有较多的玻璃相, 这是因为淤泥中较多的有机质, 在高温下可形成较多液相, 对于固体颗粒的包裹以及孔隙的填充都较为充分, 冷却后, 形成较为密实的结构, 所以其强度较高、吸水率较低; 掺入 15%M 小样在玻璃相的表面分布着许多未被包裹的固体颗粒, 这是因为 M 作为瘠性料, 在升温过程中几乎不发生物化反应, 当 M 掺量为 15%, 坯体的整体有机质降低, 形成的液相较少, 对固体颗粒的包裹和孔隙的填充不充分, 形成了较为疏松的结构, 这也是导致其吸水率增加、强度降低、孔隙率增大的最主要的原因; 掺入 10%M、5%S 的小样则具有更多的孔隙, 是因为 S 具有更多的有机质, 烧失量较大, 有机质燃烧过后会在原有位置形成孔隙。在 20000 倍的放大倍数下, 可以看到纯淤泥烧结砖致密的玻璃相, 以及 M 掺量为 15% 时未被玻璃相包裹的固体颗粒堆积形成的较为松散的部分。对于掺入 10%M、5%S 的小样的微观形貌可以看出, 虽然在 S 颗粒占有的空间内由于有机质的燃烧而形成较多孔隙, 但由于 S 本身具有一定的热值, 可在一定程度上促进其周围粘土颗粒的烧结, 产生一定的熔融相, 未被玻璃相包裹的颗粒较掺加 15%M 试样少。

4.4.4 孔隙率及孔径分布

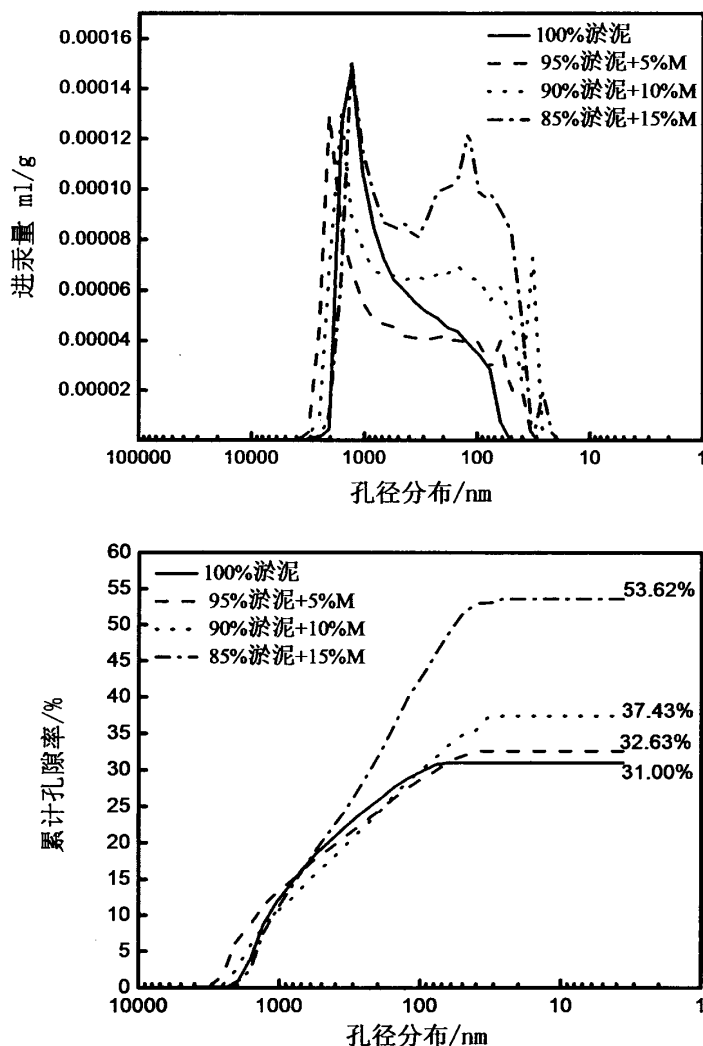


图 4.12 孔径分布与进汞量和累计孔隙率关系曲线

孔隙率、孔径分布等孔参数已经被看作是表征烧结制品保温隔热性能、耐久性等性能的重要参数^[77], 很多研究表明孔径小于 $2\mu\text{m}$ 左右的孔比例较高的烧结砖在较为严酷的条件下更容易遭到破坏^[78, 79]。根据国际纯粹与应用化学协会 (IUPAC) 对孔径的划分, 孔径小于 2nm 的孔为微孔; 孔径大于 50nm 的孔为大孔; 孔径在 $2\text{--}50\text{nm}$ 之间的孔称为介孔。由孔径分布和进汞量的关系曲线可以看出, 烧结砖小样的孔径基本都在 2nm 以上, 为大孔和介孔, 且大孔占有更大比例。几组烧结砖小样的最可几孔径均出现在 $1\mu\text{m}$ 左右, 且随着 M 掺量的增大略有往小孔方向移动的趋势。随着 M 掺量的增加, 小孔的数量逐渐增加, M 掺量在

10%以下时,增幅较小,当M掺量在15%时,小孔数目有大幅的增加,所以,随着M掺量的增加,平均孔径也会向着小孔的方向移动,同时,小孔数目的增加也是累计孔隙率增大的主要原因,M掺量为15%时,小样的孔隙率可达53.6%。

烧结砖的孔参数受到原材料、工艺参数等多种因素的影响,如石英作为淤泥的主要矿物组分,一定程度上决定了烧结砖的多孔性和高渗透性。其孔隙的形成主要来源于以下几个方面:一是干燥过程水分蒸发会在制品内部形成孔隙;二是坯料中的有机物等的燃烧、无机物分解等也会在制品中留下气孔;另外,坯料经高温后产生的熔融相如果不能充分填充这些空间,也会导致内部存在残留空隙[77]。

从传热的观点讲,多孔材料中存在着固相热传导和气相的热传导、对流和辐射,而在直径小于1cm的孔中对流传热可以基本忽略。由于空气的导热系数相对于固相来说很低,热量在微孔中的传递是非常缓慢的,所以在烧结砖小样中,随着M掺量的增加,孔隙率增大,导热系数逐渐降低。另外,随着M掺量的增加,小孔比例增加,同样可以降低导热系数。在孔隙率相同的条件下,平均孔径越低,导热系数越小,主要是因为随着小孔数目的增加,气固界面增大,会增加热量在固相中传递的路线,另外,热量在固态和气态中传递方式的频繁转变也会降低其传递的速率,导致导热系数降低。

孔隙率的增大和孔径的细化对降低导热系数,提升保温隔热性能具有重要意义,但同时小样的强度降低,吸水率升高,耐久性也会受到一定的影响。

4.4 小结

1)M可作为瘠性料用于湖泊淤泥烧结砖的生产过程中,对于降低干燥线性收缩具有重要的作用,随其掺量的增加,淤泥烧结砖实验室小样的体积密度降低,吸水率增大,强度降低,导热系数降低,抗冻性能下降,当M掺量为15%时,可制备出干燥线性收缩为5.11%,体积密度为 1675kg/m^3 ,吸水率为18.03%,强度为23.3MPa,导热系数为 $0.5865\text{W/(m}\cdot\text{k)}$ 的烧结砖实验室小样。

2)S具较大的烧失量,将其作为成孔剂使用,对于降低制品自重,提高其保温隔热性能都具有重要的作用,M掺量为10%、S掺量为5%时,可制备出干燥线性收缩为5.35%,体积密度为 1633kg/m^3 ,吸水率为16.45%,强度为20.5MPa,导热系数为 $0.5331\text{W/(m}\cdot\text{k)}$ 的烧结砖实验室小样。

3)烧结砖实验室小样具有较好的抗冻性能,随着M掺量的增加,抗冻性能下降,M掺量为15%时,在经受25次、50次、75次100次冻融循环后的质量损失分别为0.21%、0.46%、0.52%、0.56%,当M掺量为10%,S掺量为5%时,经受25次、50次、75次100次冻融循环后的质量损失分别为0.13%,0.31%,0.34%,0.44%,满足烧结普通砖(GB 5101-2003)对抗冻性能的要求。

4)以较为干净的湖泊淤泥为主要原材料制成的烧结砖实验室小样无石灰爆裂现象的产生。

5)随着 M 掺量的增加, 烧结砖实验室小样玻璃相减少, 形成较为疏松的微观结构。同时, 孔隙率增大, 孔径细化, 是强度降低、吸水率增大、导热系数降低的主要原因。

第五章 利用固化淤泥生产烧结砖的性能研究

本章是利用固化淤泥制备烧结砖实验室小样性能的研究。以添加固化剂的淤泥为主要原材料，M 为瘠性料，在分析原材料塑性指数、氧化物组成、矿物组成等理化性质的基础上，分析测试了固化淤泥实验室小样的干燥线性收缩、体积密度、吸水率、强度、石灰爆裂等性质，并与未固化淤泥实验室小样性能比较，初步评价固化淤泥生产烧结砖的可行性。

5.1 原材料性能

实验室制备烧结砖小样的主要原材料为未固化湖泊淤泥(以下简称湖泊淤泥)、固化淤泥，瘠性料为 M。

5.1.1 塑性指数

表 5.1 湖泊淤泥、固化淤泥的塑性指数

样品	塑性指数
湖泊淤泥	14.2
固化淤泥	14.0

由表 5.1 可以看出，未固化淤泥的塑性指数为 14.2，固化淤泥的塑性指数为 14.0，固化淤泥与未固化淤泥塑性指数基本一致，少量固化剂的加入并未明显改变淤泥的塑性指数。

5.1.2 氧化物组成

采用 X 射线荧光光谱仪测定原材料的化学组成，见表 2。从测试结果可见，固化淤泥的氧化物组成和未固化淤泥接近，以 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 为主，且其含量接近，说明少量固化剂的加入对淤泥氧化物的组成影响很小。

表 5.2 湖泊淤泥、固化淤泥的氧化物组成(wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
湖泊淤泥	69.74	16.20	5.78	1.29	2.11	1.24	2.13
固化淤泥	72.28	15.87	4.91	1.09	1.21	1.36	1.87

5.1.3 矿物组成

采用 X 射线衍射仪对固化淤泥的矿物组成进行分析，其结果见图 5.1。从图中可以看出，固化淤泥主要由石英、长石、白云母等矿物组成，固化剂由于掺量极少，并没有影响到淤泥的主要矿物组成。

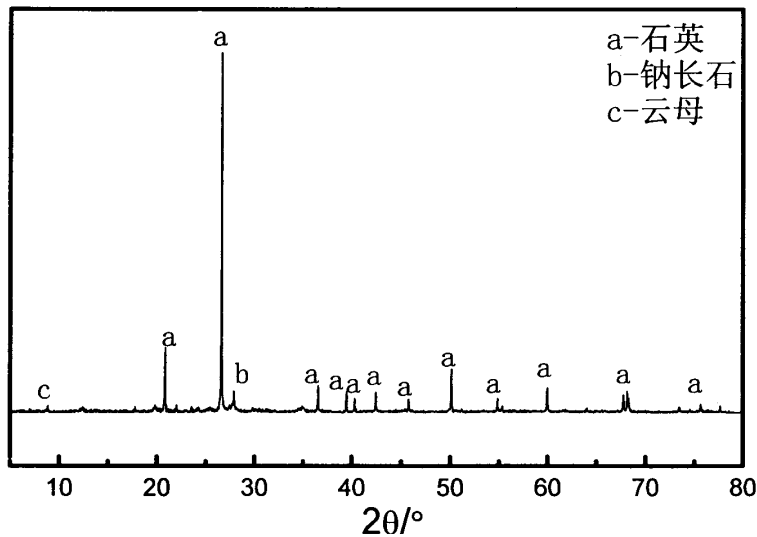


图 5.1 固化淤泥的 XRD 图谱

5.2 试验过程

原材料要经烘干、破碎、过筛、干混均匀、加水、陈化三天后使用，成型水分 20%，压力 1MPa，真空度-0.075MPa。配比见表 5.3。

表 5.3 试验配比(wt.%)

标号	固化淤泥	M
A	100	/
B	95	5
C	90	10

5.3 试验结果

5.3.1 成型性能

表 5.4 坯体成型性能

配比	成型性能
A	成型顺利，表面光滑平整，棱边略粗糙
B	成型较顺利，表面光滑平整，棱边略粗糙
C	成型较顺利，表面光滑平整，棱边较粗糙

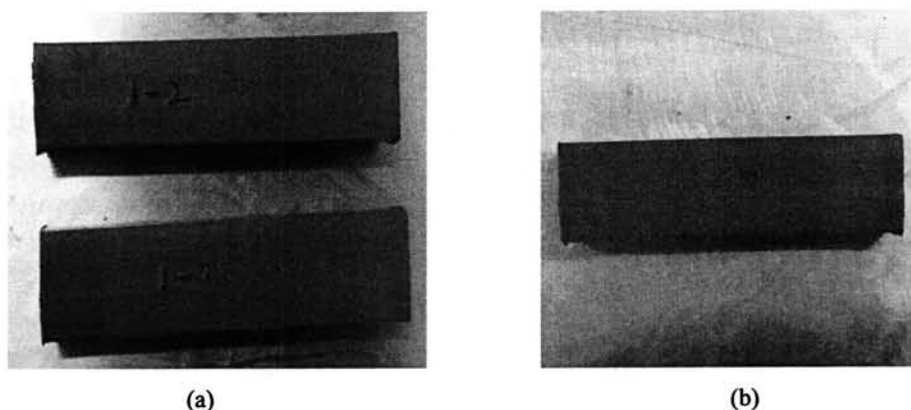


图 5.2 成型后的实验室小样(a-湖泊淤泥, b-固化淤泥)

少量固化剂的加入对固化淤泥的塑性指数影响较少,但对其成型性能的影响较大,100%固化淤泥实验室小样已经有棱边粗糙现象的出现,随着 M 掺量的增加,粗糙现象有所加重,干燥和焙烧后的小样较湖泊淤泥小样的外观略差,见图 5.3、5.4。

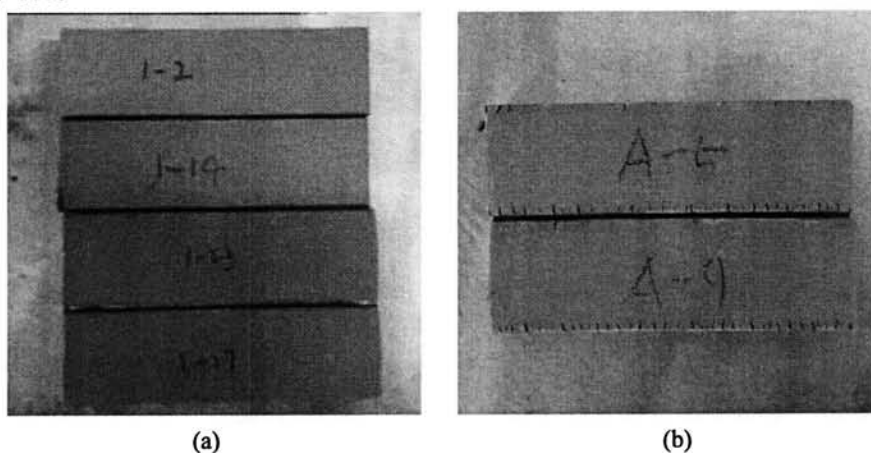


图 5.3 干燥后的实验室小样(a-湖泊淤泥, b-固化淤泥)

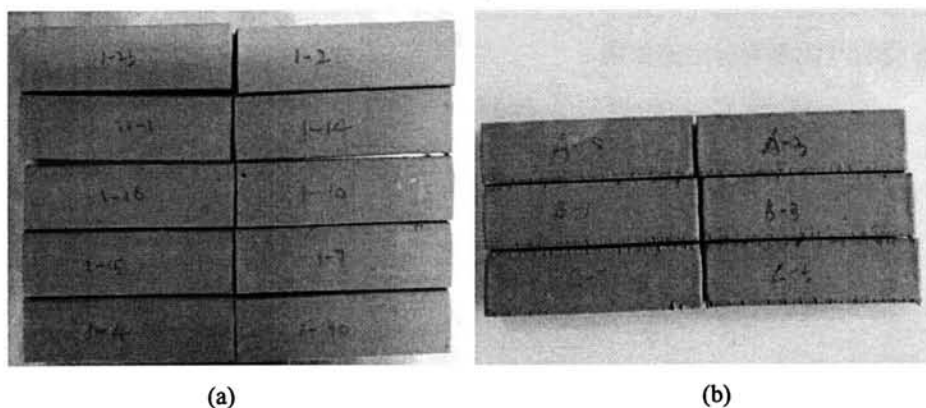


图 5.4 烧成后的实验室小样(a-湖泊淤泥, b-固化淤泥)

5.3.2 干燥线性收缩

实验室小样的干燥收缩如图 5.5 所示。从图中可以看出，随着 M 掺量的增加，实验室小样的干燥线性收缩下降，在 M 掺量相同时，固化淤泥实验室小样的干燥收缩小于未固化淤泥实验室小样，这是因为添加固化剂的淤泥一般土工力学性能较好，泥质较硬，自身干燥收缩较小。

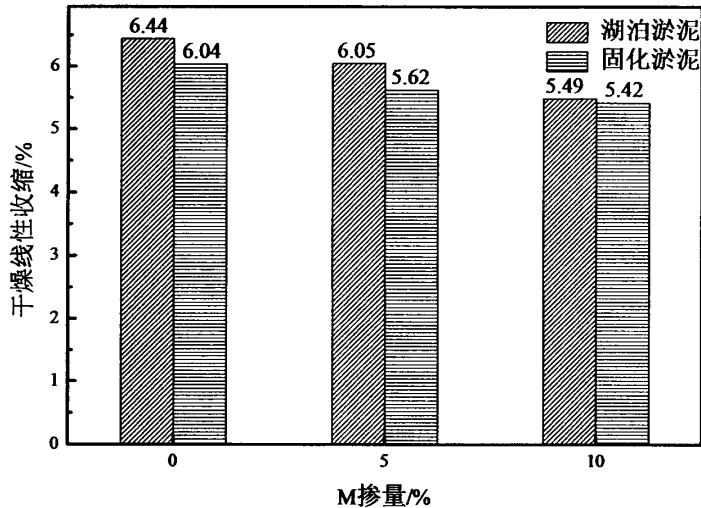


图 5.5 湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的干燥线性收缩

5.3.3 体积密度

由图 5.6 可以看出，未掺 M 时，固化淤泥烧结砖小样的体积密度为 1668kg/m^3 ，较湖泊淤泥烧结砖小样降低 2.5%。随着 M 掺量的增加，固化淤泥、湖泊淤泥烧结砖小样的体积密度都降低，当 M 掺量相同时，固化淤泥烧结砖小样的体积密度较未固化淤泥小，主要原因是固化淤泥具有较小的干燥收缩，对体积密度的降低起着一定的作用。

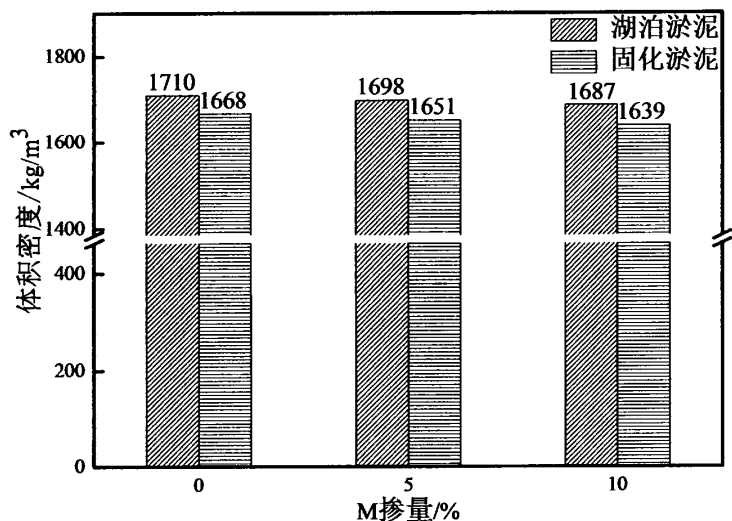


图 5.6 湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的体积密度

5.3.4 吸水率

由图 5.7 可以看出,随着 M 掺量的增加,实验室小样的吸水率逐渐增大,在 M 掺量相同时,固化淤泥烧结砖小样吸水率较未固化淤泥小样大,主要是因为固化剂一般为无机类材料,在干燥过程中起瘠性料的作用,对于降低干燥线性收缩有一定作用,使其干燥后获得相对多孔的结构,且其烧失量较小,混合料整体有机质含量降低,在焙烧过程中产生的熔融相较少,对孔隙的填充不充分,使其获得更为疏松的结构。在不掺 M 时,固化淤泥和未固化淤泥烧结砖小样的吸水率为别为 16.1%和 15.4%,固化淤泥烧结砖小样的吸水率较大。

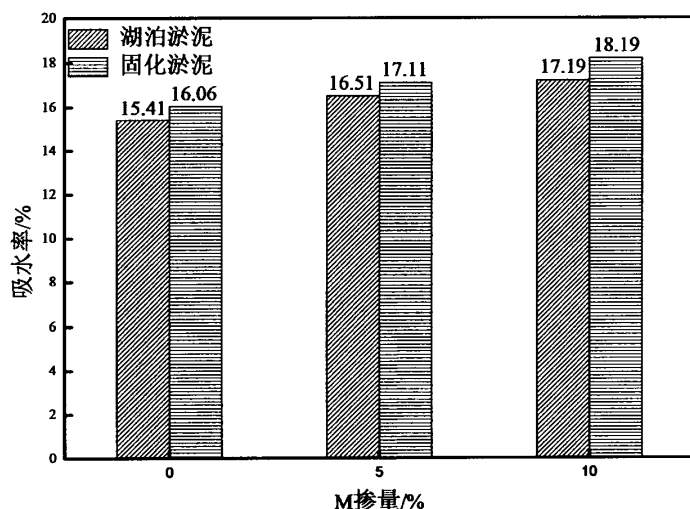


图 5.7 湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的吸水率

5.3.5 强度

由图 5.8 可以看出,随着 M 掺量的增加,烧结砖实验室小样的强度降低,未掺 M 时,固化淤泥烧结砖小样的强度为 19.5MPa,较湖泊淤泥烧结砖小样降低 41%。同样,在 M 掺量相同时,固化淤泥小样抗压强度小于未固化淤泥小样,主要是因为固化剂也起到瘠性料的作用,导致抗压强度降低,同时,固化淤泥的成型效果较未固化淤泥差,在一定程度上也会使抗压强度降低。当 M 掺量为 10% 时,固化淤泥烧结砖实验室小样的强度为 15.8MPa,可达到《烧结普通砖》(GB 5101-2003) MU15 的要求。

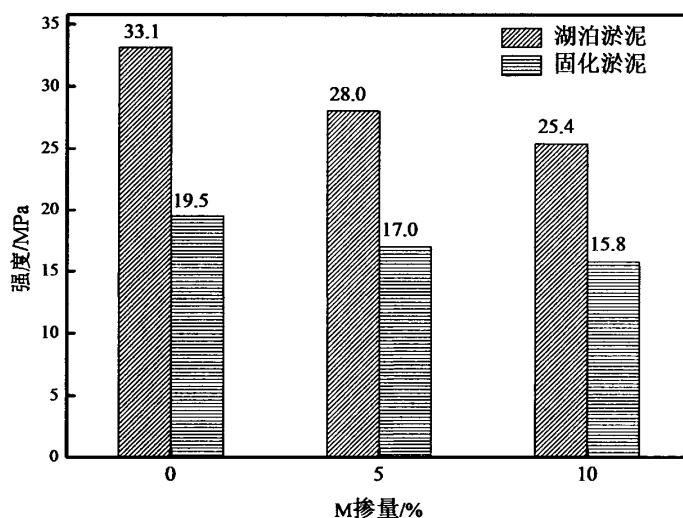


图 5.8 湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的强度

5.3.6 导热系数

固化淤泥实验室小样的导热系数如图 5.9 所示。由图可以看出,纯固化淤泥烧结砖小样的导热系数为 0.6203W/(m·k),较湖泊淤泥小样略有降低。随着 M 掺量的增大,导热系数逐渐降低,当 M 掺量为 10% 时,导热系数为 0.5924 W/(m·k),较相同 M 掺量时湖泊淤泥小样的导热系数降低约 3%。

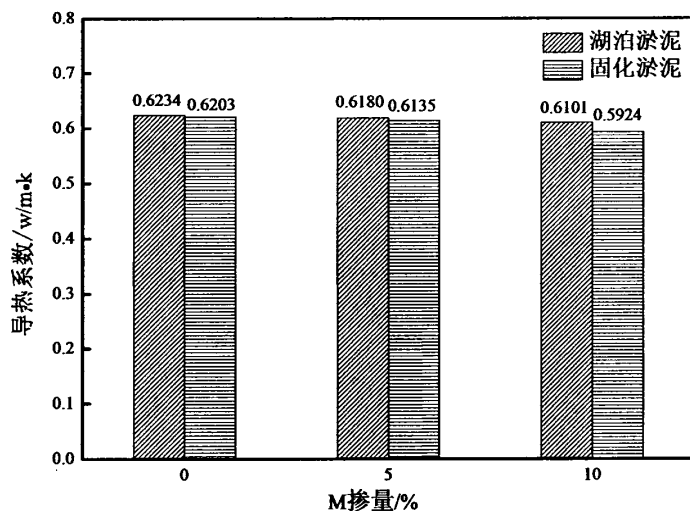


图 5.9 湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的导热系数

5.3.7 抗冻性

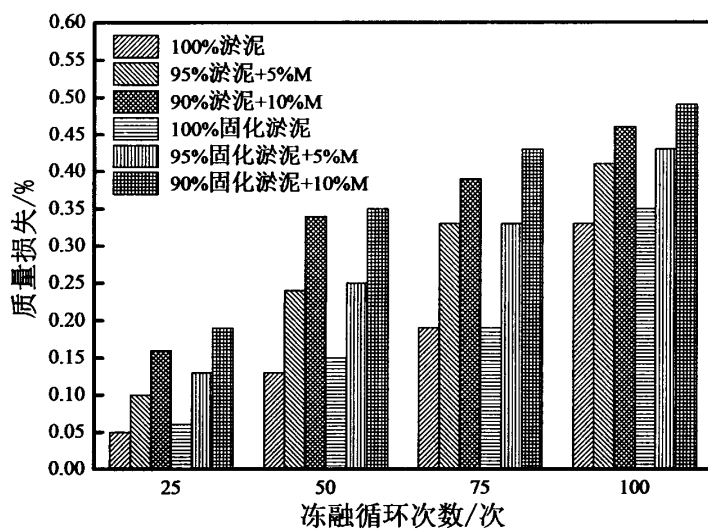


图 5.10 湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的抗冻性

由图 5.10 可以看出,在冻融循环次数分别为 25 次、50 次、75 次、100 次时,纯固化淤泥烧结砖实验室小样的质量损失分别为 0.06%、0.15%、0.19%、0.35%,相比于纯淤泥烧结砖小样的 0.05%、0.13%、0.19%、0.33%,质量损失略大。同样,在相同的冻融循环次数下, M 掺量相同时,固化淤泥烧结砖小样的质量损失比湖泊淤泥烧结砖小样的质量损失略大,抗冻性较差。在 M 掺量为 10% 时,固化淤泥烧结砖小样经 100 次冻融循环后的质量损失为 0.49%,满足烧结普通砖

(GB 5101-2003)的要求。

5.3.8 石灰爆裂

经石灰爆裂后的试样如图 5.11 所示，实验室所用原材料较为干净，且经过过筛，杂质基本被去除，无石灰爆裂现象的产生。

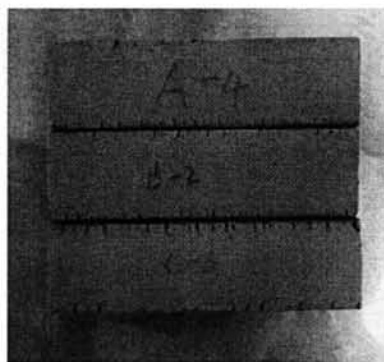
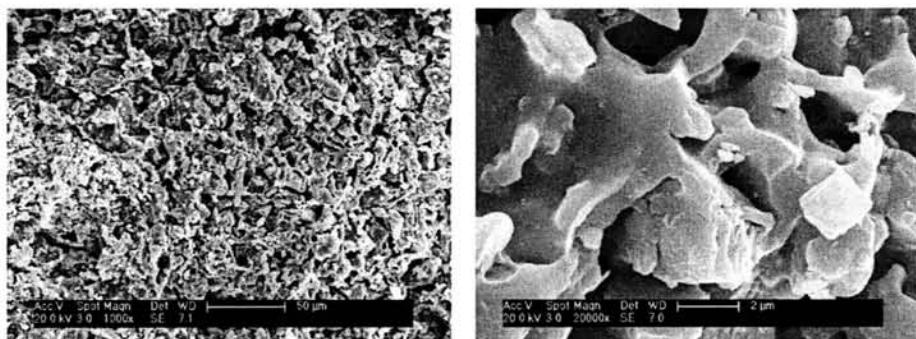


图 5.11 石灰爆裂试验后的小样

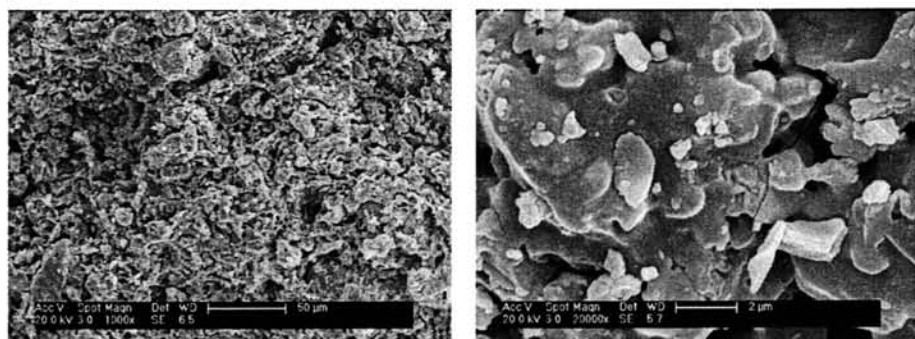
5.4 微观性能

5.4.1 形貌

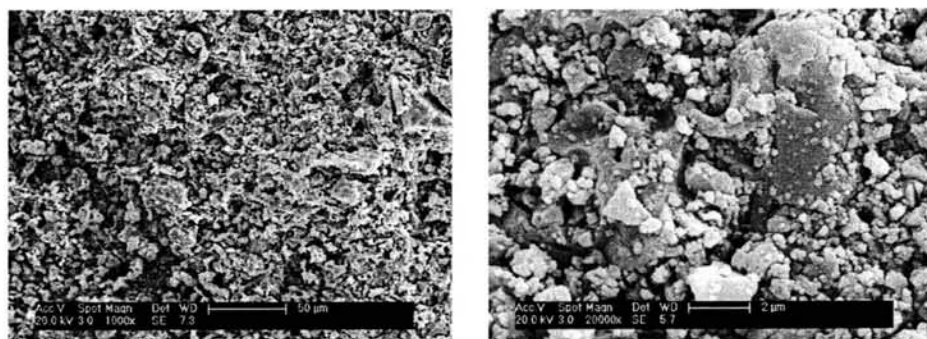
对固化淤泥烧结砖小样进行了微观形貌分析，见图 5.12。



(A)



(B)



(C)

图 5.12 不同放大倍数下淤泥和固化淤泥烧结砖微观形貌(A-100%固化淤泥, B-95%固化淤泥+5%M, C-90%固化淤泥+10%M)

由图 5.12 可以看出, 在 1000 倍的放大倍数下, 随着 M 掺量的增加, 烧结砖实验室小样的玻璃相逐渐减少, 呈现较为疏松的微观结构。在 20000 倍的放大倍数下则可以更加明显的看出, 纯固化淤泥烧结砖小样具有较多的熔融玻璃相, 但与纯淤泥烧结砖小样相比, 内部孔隙较多。随着 M 掺量的增加, 未被玻璃相包裹的固体颗粒越来越多, 当 M 掺量为 10% 时, 可以清楚地看出, 在玻璃相表面分布着许多未被包裹的固体颗粒。由于熔融玻璃相是烧结砖强度的主要来源, 所以随着 M 掺量的增加, 固化淤泥烧结砖小样的强度降低。

5.4.2 孔隙率及孔径分布

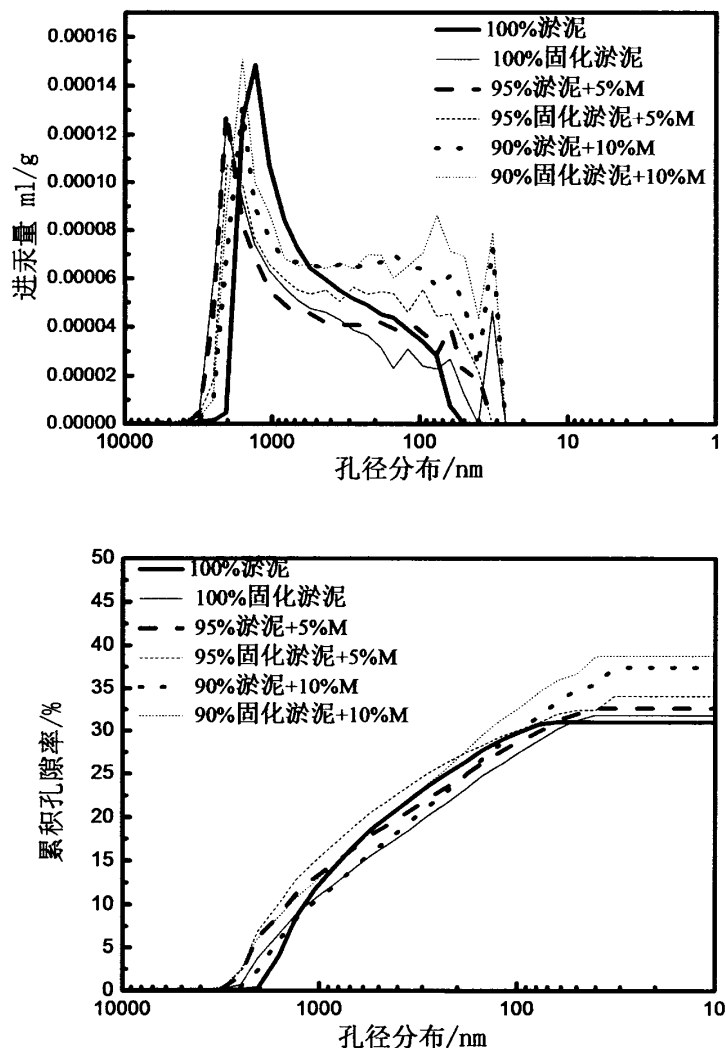


图 5.13 孔径分布与进汞量和累计孔隙率关系曲线

由图 5.13 可以看出，在 M 掺量相同时，固化淤泥烧结砖小样的孔隙率比湖泊淤泥烧结砖小样的孔隙率略大，当 M 掺量为 0%、5%、10% 时，固化淤泥烧结砖小样的孔隙率分别为 31.8%、34.0%、38.7%，湖泊淤泥烧结砖小样的孔隙率分别为 31.0%、32.6%、37.4%。主要是因为固化剂一般为无机类材料，在干燥过程中起瘠性料的作用，对于降低干燥线性收缩有一定作用，使其干燥后获得相对多孔的结构，且其烧失量较小，混合料整体有机质含量降低，在焙烧过程中产生的熔融相比较少，对孔隙的填充不充分，使其获得更为多孔的结构。这也是在 M 掺量相同时，固化淤泥烧结砖小样干燥收缩较小、吸水率较大、强度较低、导热

系数较小的主要原因。

5.4 小结

1)少量固化剂的加入对淤泥氧化物组成、矿物组成、塑性指数等未造成明显影响，但对其成型性能的影响较大，实验室小样出现了棱边粘结性能较差，外观较粗糙的现象。

2)随着 M 掺量的增加，固化淤泥烧结砖实验室小样的体积密度、烧失量、强度、导热系数降低，吸水率增加。当 M 掺量为 10%时，可制备出干燥线性收缩为 5.42%，体积密度为 1639kg/m^3 ，吸水率为 18.19%，强度为 15.8MPa，导热系数为 $0.5924\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 的烧结砖实验室小样。M 掺量相同时，固化淤泥实验室小样的性能较未固化湖泊淤泥小样差。

3)M 掺量相同时，固化淤泥烧结砖小样较湖泊淤泥烧结砖小样微观形貌疏松，孔隙率大，是其性能较差的主要原因。

4)固化淤泥烧结砖实验室小样未有石灰爆裂现象的产生。

第六章 淤泥、生活污水等综合利用生产烧结砖的环境安全性

本章对实验室小样的重金属浸出毒性进行测试、根据污泥 TG-DSC 曲线分析其燃烧特性,并总结了有可能产生的有害气体及其释放特点,测试了本实验条件下淤泥结合生活污水制砖烧结过程中产生的二噁英浓度,对湖泊淤泥、生活污水等综合利用生产烧结砖的环境安全性做出初步评价。

6.1 污泥简介

生活污水是城市污水处理的二次产物,随着我国人口的增长以及工业化的发展,污泥量也呈现增长的趋势^[80],其容量大、不稳定、易腐化、有恶臭,如处理不当,易造成二次污染,对人类健康和生态环境具有长期潜在的危害^[81]。

6.1.1 生活污水的污染形式

污泥中含有各种各样的污染物,其中包括:各种重金属、有机物多氯联苯(含量很低但毒害性大)、含氯芳香化合物(AOX)以及大量的致病微生物(致病细菌、寄生虫卵、病毒体等)。含有这些物质的污泥排放到环境中对人类、动物的健康以及周边的生态会造成极大的危害,主要体现在以下几个方面^[82, 83]:

- 1)污泥盐分污染;
- 2)病原微生物污染;
- 3)氮磷的养分的污染;
- 4)有机高聚物污染。城市污泥中主要有苯、氯酚,除此之外还有二噁英等持久性有机污染物;
- 5)重金属污染。在污水处理过程中,大量重金属元素通过吸附或沉淀等形式而转移到污泥中。重金属污染物质所具有的生物累积及不可降解特性决定了其将长期存在并对环境构成极大的威胁,并以各种各样的方式危害人体和其他生物体。

6.1.2 污泥利用现状

传统的污泥处置方式主要有农用堆肥、填埋、焚烧等,但其存在资源利用程度低、易产生二次污染等问题,污泥的处置和利用已经成为亟需解决的重大环境和社会问题^[84]。因此,寻求更经济可行、科学合理的污泥处理方式具有显著的意义。污泥与粘土化学组成等接近^[82, 85],将生活污水应用到烧结制品中是达到稳定

化、无害化以及资源利用的有效方式，其优势主要表现在：在烧制过程中，污泥中的有机物燃烧产生热量，节约能源；经 1000℃ 左右的高温处理，可基本杜绝污泥中有害物质对环境的污染；随着烧结砖工艺的发展，众多工业废渣都可用到淤泥、污泥烧结制品中，是工业废渣等资源综合利用的有效途径。

6.2 污泥干燥特点

生活污水一般含水量较高，资源利用化前一般需要干燥脱水处理，干化后的污泥体积明显降低，一般为干化前的 1/4 左右，可以显著节约空间。

湿淤泥一般呈典型的絮体结构，包含大量的水分，污泥中的水分可以分为四类：间隙水、毛细结合水、表面吸附水、内部水等。污泥中水分与污泥颗粒结合程度由大到小的顺序为：内部水>吸附水>毛细水>间隙水，结合程度越高，水分越难排除。由于生活污水中含有大量微生物，微生物细胞内水分较难排除，所以，一般情况下，生活污水的干燥较河湖淤泥困难。

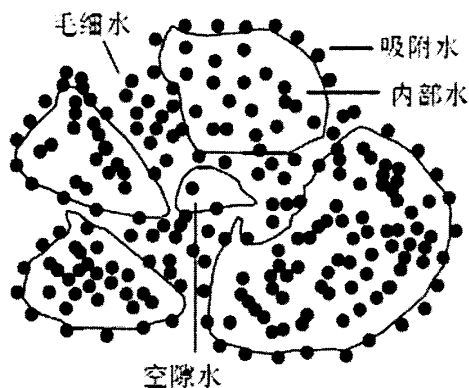


图 6.1 污泥所含水分示意图

生活污水在干燥过程中会产生一定的恶臭，主要原因是干燥过程中，污泥中含有的硫化氢、氨、硫醇、甲硫醚等气体释放出来。可设置除臭装置避免其对环境产生污染。

6.3 生活污水的燃烧特性

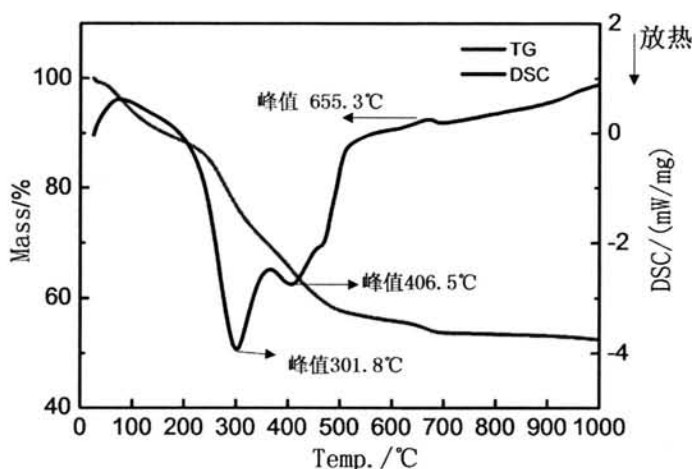


图 6.2 生活污水的 TG-DSC 曲线

一般采用热分析手段研究污泥的 TG、DSC、DTA 曲线并进行表观动力学研究来分析污泥的燃烧特性^[86-88]。污泥的燃烧可分为四个阶段：自由水和结合水的析出；挥发分的析出和燃烧；挥发分和固定碳的燃尽；残留物的燃烧和分解^[89, 90]。其中，挥发分的析出和燃烧控制整个燃烧过程。由图 6.2 生活污水的 TG 曲线上可以看出，从室温到 200℃，以及 200℃到 500℃会有两个较为明显的失重区域，质量损失分别约为 11.6% 和 30.6%，前者主要是间隙水、毛细结合水、表面吸附水等的析出，后者主要是挥发分以及有机物的析出和燃烧。700℃之后，主要是残留物的燃烧和分解，失重曲线基本趋于平缓。在 DSC 曲线上可以看出，在 300℃左右出现明显的放热峰，主要是挥发分的燃烧，在 406℃出现第二个明显的放热峰，主要是挥发分和固定碳的燃烧，伴随着放热显现的发生。在 650℃左右有一个吸热峰，主要是以碳酸盐为主的物质的分解吸热造成的^[91]。

由 TG 曲线可以看出，从室温到 1000℃，总的质量损失约为 47.50%，明显高于湖泊淤泥，说明生活污水中有大量的有机质，在燃烧过程中有较大的质量损失，可有效减轻产品自重，同时，可释放大量的热量，有助于物料的烧结。其中 200-500℃是失重最快的区域，主要为挥发分的析出和燃烧，也是产生气体最多的温度区间。

6.4 重金属浸出毒性

重金属是城市生活污水中常有的有害物质，重金属本身所具有的难降解性和在生物体内的富集作用，决定了其长期存在并对环境造成极大的威胁。若处置不

当, 重金属有可能通过雨水的淋溶作用进入环境甚至生物链, 对生态环境等造成极大伤害。熔融固化重金属是有害化程度高、稳定性好, 并可实现资源化利用的有效途径, 因此, 利用淤泥、污泥来生产烧结砖不仅实现了资源的综合利用, 而且可有效固化淤泥、污泥中的重金属, 其环境效益显著^[92]。

浸出毒性是指固态的物质在水或其他浸出剂的浸沥下, 其中的有害组分迁移转化污染环境的毒性。湖泊淤泥制备烧结砖的重金属浸出试验参照《固体废物浸出毒性浸出方法水平振荡法》(HJ 557-2010)进行, 以电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测定浸出液中重金属的含量。

试验检测了烧结砖实验室小样浸出液中镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)、铜(Cu)、锌(Zn)等重金属的浓度, 其结果见表 6.1。

表 6.1 淤泥烧结砖实验室小样重金属浸出浓度(10^{-5} mg/L)

	Cd	Pb	Cr	As	Cu	Zn
I	3.878	3.664	3.939	4.483	6.356	2.127
II	1.878	2.358	2.689	1.457	3.869	1.326
III	1.853	2.041	4.197	1.564	4.138	1.417
IV	1.880	2.489	6.169	1.891	4.354	1.806
V	1.886	3.215	6.977	1.000	4.456	1.439
A	1.931	1.923	2.747	2.934	3.881	7.718
B	1.906	2.483	3.711	2.130	3.950	1.008
C	1.859	2.379	7.143	2.538	4.007	1.222

注: 列表中的试样标号代表不同配比的烧结砖实验室小样, I-V 主材为湖泊淤泥, A-C 主材为固化淤泥。

由于物理化学性质的差异, 不同重金属在经高温焙烧后的迁移特性也会存在一定的差别。一般认为, Pb 等沸点较低、挥发性较强的重金属, 在高温作用下易生成气态产物而挥发, 在冷凝阶段, 可发生金属或其化合物的同类核化和异相吸附, 部分将残留在窑灰中; Cd 属于半挥发性重金属, 在高温条件下部分挥发、部分转化为其他难溶盐而不易被浸出; Zn 属于容易富集的元素, 在高温作用下可与其他物质发生成共熔物或不易析出的化合物^[74]; Cr 是典型的亲氧重金属, 高温下易发生氧化反应, 由 Cr^{3+} 转化为 Cr^{6+} , 最终形成易溶钙盐, 更易发生迁移^[93]。

淤泥经 950℃ 高温焙烧, 冷却后形成密实的微观结构, 使得重金属在水环境浸出的过程中难以被浸出。同时, 重金属可以进入矿物的晶格间隙或取代硅酸盐网络结构中的 Ca^{2+} , Al^{3+} 等, 使其在矿物中被固化。由表 6.1 可以看出, 淤泥经过 950℃ 高温焙烧后, 重金属可以得到有效固化, 难以浸出, 所测重金属浸出浓度远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)的标准要求, 因

此，湖泊淤泥、固化淤泥、生活污水等综合利用生产烧结砖不会对环境造成重金属污染。

表 6.2 浸出液中危险成分浓度限值(mg/L)

Cd	Pb	Cr	As	Cu	Zn
1	5	15	5	100	100

6.5 污泥燃烧过程产生的气体

城市污水污泥其干基部分基本上是有有机物，由大量的 C、H、O 等元素组成，还含有 N、S、P 和卤素等成分。污泥燃烧过程中产生的主要气体有 CO、CO₂、SO₂、NO_x 等，同时，还有可能排放出二噁英等有害物质。污泥燃烧过程中产生的主要气体污染物与其泥成分、燃烧温度、燃烧气氛、气体停留时间等诸多因素有关^[94-97]。

6.5.1 二噁英简介

二噁英(Dioxin)是一种无色无味、毒性严重的脂溶性物质，是一大类含氯的有机化合物的总称。全称分别叫多氯二苯并二噁英(简称 PCDD)和多氯二苯并呋喃(简称 PCDF)和多氯代联苯等。我国环境标准中把它们统称为二噁英类。污泥垃圾焚烧是产生二噁英的最主要途径。可以通过空气、土壤、水等途径污染，既能直接危害人体健康，也可通过食物链富集后进入人体。

6.5.2 试验过程

(1)样品制备

将淤泥、M、S 按干质量比 0.85:0.10: 0.05 的比例混合均匀，称取混合样 50g 于坩埚中，置于管式气氛炉的玻璃管中，管式炉两端密封。

(2)焚烧

样品以 10℃/min 的升温速度由室温到加热到最高烧成温度 950℃，升温过程约 1h30min，并在最高温度保温至气体收集结束。



图 6.3 气体焚烧装置

(4)气体收集

在最高烧成温度 950°C 收集气体, 保持气流相对稳定, 控制气流的流速约为 50ml/min , 至收集满 2000ml 气体, 整个收集过程约持续 $1\text{h}30\text{min}$ 。

其中气体收集装置分为三部分, 固体及粉尘收集装置(图 6.4), 液体和气体收集装置(图 6.5)。

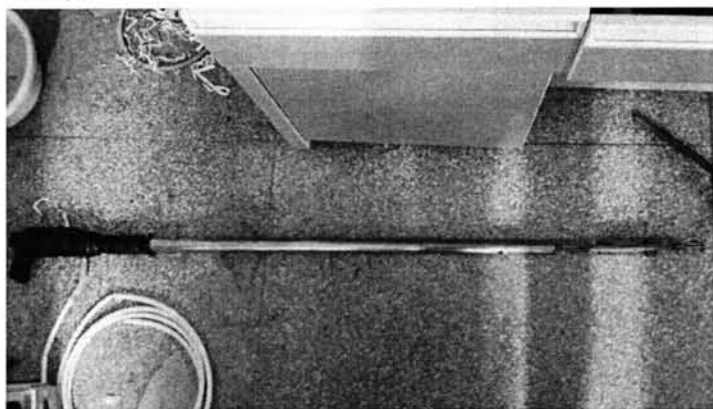


图 6.4 固体收集装置



图 6.5 液体和气体收集装置

(5)测试

按《环境空气和废气 二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》(HJ77.2-2008)的相关规定，用高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪检测淤泥结合生活污水制砖燃烧过程有可能产生的二噁英类气体

6.5.3 检测结果

实验室焚烧试验所测主要二噁英类气体及含量见表 6.3。

表 6.3 所测得二噁英类气体及含量

检测项目		检测结果		
		浓度 ng/m ³	I-TEF	毒性当量浓度 ng/m ³
多氯 二苯 并对 二噁 英	2,3,7,8-T ₄ CDD	0.00434	1	0.00434
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.0396	0.5	0.0198
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.0378	0.1	0.00378
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.0557	0.1	0.00557
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.0492	0.1	0.00492
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.256	0.01	0.00256
	O ₈ CDD	0.295	0.001	0.000295
多氯 二苯 并呋 喃	2,3,7,8-T ₄ CDF	0.0242	0.1	0.00242
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.0609	0.05	0.00305
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.138	0.5	0.0691
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.156	0.1	0.0156
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.160	0.1	0.0160
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.187	0.1	0.0187
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.0421	0.1	0.00421
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.481	0.01	0.00481
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.0604	0.01	0.000604
	O ₈ CDF	0.130	0.001	0.000130
二噁英总量 (PCDDs+PCDFs)		0.176ngTEQ/m ³		

城市污泥垃圾焚烧过程中二噁英形成机制仍在研究之中。目前认为二噁英的产生主要分三步：①在对氯乙烯等含氯物质的焚烧过程中，焚烧温度低于 800℃，含氯污泥不完全燃烧，极易生成二噁英；②燃烧后形成的氯苯是形成二噁英的主要因素；③其他含氯、含碳物质如食物残渣等经过铜、钴等金属离子催化作用与氯苯结合生成二噁英。

由表 6.3 可以看出，样品焚烧后收集到的气体中检测到了多种不同异构体的

二噁英类物质。由于环境二噁英类主要以混合物的形式存在,在对二噁英类的毒性进行评价时,根据其不同的毒性当量因子(TEF),通常把各类物质折算成相当于 2,3,7,8-TCDD 的量来表示,称为毒性当量,以 TEQ 表示。本试验所测得总的毒性当量为 0.176ngTEQ/m^3 ,我国在《生活垃圾污染控制标准》(GB18485-2014)中规定,二噁英的排放浓度为 1ngTEQ/m^3 ,所以,在本实验条件下,焚烧产生的气体中二噁英类物质毒性低于国标限值。考虑到在实际的烧结砖生产过程中,一般需要通入大量的空气作为助燃风使用,可进一步促进污泥的充分燃烧和二噁英的分解,也可以稀释尾气中二噁英等有害气体的浓度,同时,生产过程中一般也会控制比本试验室条件更长的保温时间,也可促进二噁英等有害物质的进一步分解。所以,在污泥合理掺量范围内,通过生产工艺等的控制,完全可以满足标准对二噁英类物质排放毒性的要求。

淤泥结合生活污泥制砖是污泥无害化处理的有效方式,在 1000°C 左右的高温下,污泥中的病毒、细菌等可被彻底消灭,各种恶臭气体也可高温分解。其对二噁英等有害气体的减排和控制与焚烧等其他方式相比有显著的优点,主要为:烧结砖生产工艺容易实现保持燃烧气体中含氧比 6%以上,保证充分燃烧,将有机物燃尽,以减少烟气中的含碳量;烧结砖生产工艺一般可保证最高烧成温度在 950°C 以上,并且在最高烧成温度恒温约为几个小时,保持高温段气体的滞留时间远远大于 2s,达到抑制二噁英类物质生成的目的;相比焚烧等处理工艺,由于烧结砖的吸附作用,在烧结的过程中产生更少的飞灰,并且方便设置烟气处理系统,使其到达国家排放标准;另外,在生产允许的情况下,烧结窑冷却带采用急冷的方式也可有效减少二噁英再合成的几率^[98]。

6.6 小结

1)湖泊淤泥、固化淤泥、生活污泥等制砖,重金属可以得到有效固化,重金属浸出浓度远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)的标准要求,不会对环境造成重金属污染。

2)淤泥、生活污泥等综合利用生产烧结砖,可有效控制污染气体的排放,降低对环境产生的不良影响,可满足国标对二噁英类物质排放标准的要求。

第七章 工厂中试产品的工艺及性能

本章是在实验室小试的基础上，进行产品的中试生产。工厂中试是在江苏宝能建筑材料有限公司完成的。其原材料预处理、真空挤压成型、二次堆码、梯级余热干燥、隧道窑焙烧等生产技术在国内处于领先水平。

7.1 原材料

试验所用原材料主要为湖泊淤泥、B(瘠性料)、C(内燃料)等。

7.2 工艺流程

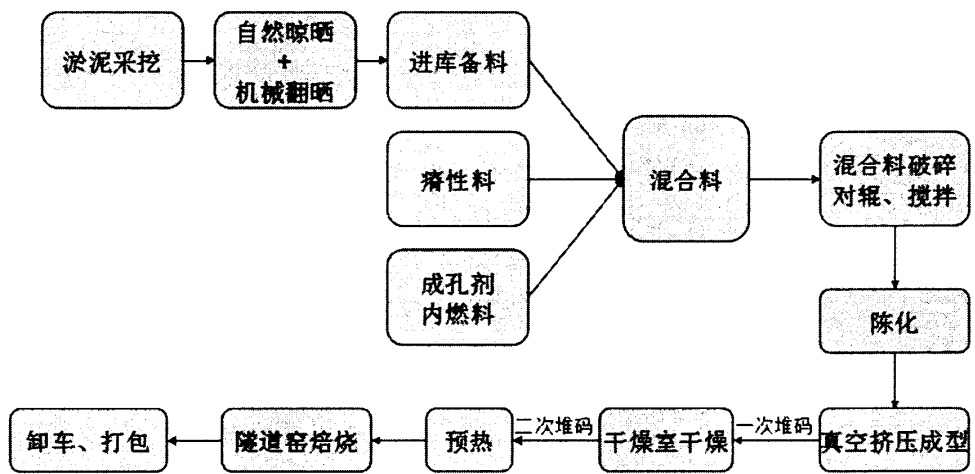


图 7.1 工艺流程图

7.2.1 淤泥采挖、晾晒

淤泥经由挖泥船在指定水域按指定采挖深度进行淤泥采挖作业，挖泥船采挖的淤泥，由驳船运至淤泥卸载码头(此时淤泥初始含水率在 40%-45%左右)，由移动式抓斗吊机将运泥驳船上淤泥卸入淤泥堆场，经过堆放滤水一个月后(此时含水率在 30%-35%左右)，再将淤泥搬运至混凝土晒场晾晒，在晾晒过程中采用机械翻晒破碎，人工拣拾贝壳杂物，经过 3-5 天连续晴好天气的翻晒，测得含水率达到 15-17%时入库备用。

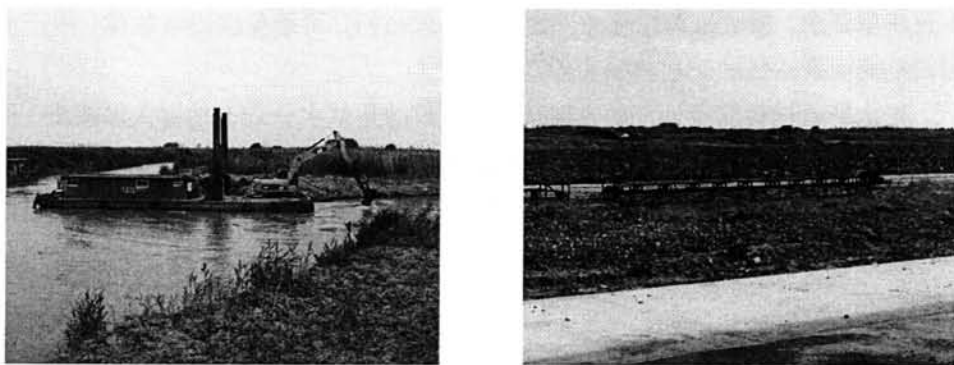


图 7.2 淤泥采挖及堆场晾晒

7.2.2 原材料风化

大多数粘土类物质是由于风化作用形成的，风化程度较差的粘土质原材料若进一步风化可以提高其成型、干燥以及焙烧性能。风化是原材料受到阳光、风雨、冰冻等的作用，物料进一步松解崩裂，颗粒细度提高的过程，且经风化后的物料更易破碎，易和其他物料混合均匀。

所以，设置合理的原料库对于烧结砖瓦企业是必需的。一方面，储存一定数量的原材料，以避免因气候条件的变化或其他因素造成的原料供应中断，另一方面，可以使物料有足够的风化时间，对于改善物料性能有显著的作用。国内大量生产实际表明，使用风化后的原材料可明显提高产品质量，降低废品率。



图 7.3 料库备料

7.2.3 原材料预处理

风化后的淤泥经齿破机破碎后与瘠性料 B，内燃料 C 等按设计配比混合，混合料经喂料机、破碎机、对辊机、搅拌机等充分混合均匀，由皮带输送机送至陈化池进行陈化。

经各级破碎、碾压、对辊等，一方面使物料搅拌均匀，另一方面使物料粒径

达到成型要求。板喂机可以存放一定数量的原材料，可避免因设备故障、生产班制调整等因素造成的原材料供应中断。

陈化是原材料深度处理的重要环节，其目的是使水分均匀地浸入淤泥土，提高土体水分的均匀程度，促进物料的疏解细化，能对原料的可塑性起到良好的作用。陈化一般在陈化库中进行，陈化库应尽量保持密封，防止表面水分蒸发造成的内外水分不均匀。

7.2.4 成型

陈化后的物料经取料机、喂料机、精辊机等送至真空挤压机成型，混合料的成型水分、压力、真空度是三个重要的工艺参数，其中成型水分直接影响到成型压力和真空度。成型水分过高，混合料较软，成型压力偏低，成型出来的坯体强度较低，容易发生变形等，且水分越高，干燥线性收缩越大，会增大干燥裂纹产生的几率，增加废品率，同时也会增加干燥耗能，延长干燥时间，降低干燥效率；成型水分过低，泥料的塑性较差，粘结力会降低，也会造成坯体开裂，同时，成型压力过大，也会对成型设备造成较大的摩擦力，加快设备和模具的损耗，增加设备维护成本。适宜的成型参数应使得坯体表面光滑致密，且具有一定的承载力，可以保持其自身不发生变形为宜。



图 7.4 真空挤压塑性成型

7.2.5 干燥

由于刚成型的砌块含水率较高、强度较低，需分层码在干燥窑窑车上，并送入干燥室干燥，见图 7.5。采用梯级余热干燥技术进行干燥，干燥室分为低温带、中温带、高温带，热量来源为焙烧窑和预热窑的余热，实现了热量的多级利用。干燥室设置多部行走风机、排湿风机等，保证干燥室内的空气的流动，确保干燥均匀，出窑坯体的含水率控制在 3% 以下。



图 7.5 干燥室干燥

根据坯体中水分结合方式的不同,可分为大气吸附水、自由水和结合水。

1.自由水

渗透结合水以及大毛细管水(直径 $>10^{-5}\text{cm}$ 毛细管中的水分)都属于自由水。其结合力较弱,很容易排出,当坯体排出这部分水时,原料颗粒相互靠拢,产生收缩,其体积收缩值约等于失去自由水的体积。自由水的排出过程是坯体干燥收缩的主要环节,若干燥参数设置不合理,极易引起坯体开裂。自由水排出后,坯体继续干燥时,也只产生极小的体积收缩。

2.大气吸附水

存在于原料的毛细管中(直径 $<10^{-5}\text{cm}$)及原料胶体颗粒表面的水分,均属于大气结合水。大气结合水的量取决于坯体周围空气的相对湿度和温度。在一定温度下,空气的相对湿度越大,坯体所含大气吸附水的量也就越多,

3.化学结合水

化学结合水是指包含在原材料矿物组成中的水分,其结合能力较强,不易失去,当把坯体加热到 $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ 时才能排出大部分的化学结合水,化学结合水的排出不产生收缩,会增加气孔率,且在失去化学结合水后矿物将失去可塑性。

坯体的干燥可以分为以下几个过程:

1.加热阶段

刚进干燥室的坯体的温度为室温,随着干燥的进行,坯体表面的温度逐渐增加,干燥速度加快,直至坯体的温度等于干燥介质的湿球温度,此时,介质传递给坯体的热量等于坯体表面水分蒸发所需要的热量,进入等速干燥阶段。

2.等速干燥阶段

等速干燥阶段是干燥过程的主要阶段,此时,坯体中含水率较高,水分会由内部向表面移动,坯体内部水分移动速度(内扩散速度)等于表面水分蒸发速度(外扩散速度),干燥介质传递给表面的热量坯体表面水分汽化所需要的热量,坯体表面的湿度保持不变,为干燥介质的湿球温度。

此阶段，由于坯体内含有较多的水分，内扩散的速度赶得上外扩散的速度，所以整个阶段的干燥速度取决于外扩散速度的大小。在此阶段由于排除自由水，坯体将产生收缩，若控制不当，坯体易产生开裂变形。

3. 降速干燥阶段

为大气吸附水排除阶段，坯体的含水率达到临界含水率。此时，由于坯体内部含水量的减少，坯体内部的水分的移动速度小于表面水分的蒸发速度，也就是内扩散速度小于外扩散速度，因此，坯体表面不再维持潮湿，干燥速度逐渐降低，坯体表面的水蒸气分压小于该温度下的饱和蒸汽压，由于坯体水分蒸发所需热量减少，坯体的温度逐渐升高，此时干燥速度取决于内扩散速度。此阶段排出的是大气吸附水，坯体不在发生收缩，也不会有干燥裂纹的产生。

4. 平衡阶段

随着干燥的不断进行，当坯体所含水分为大气平衡水时，干燥速度为零，干燥过程终止。

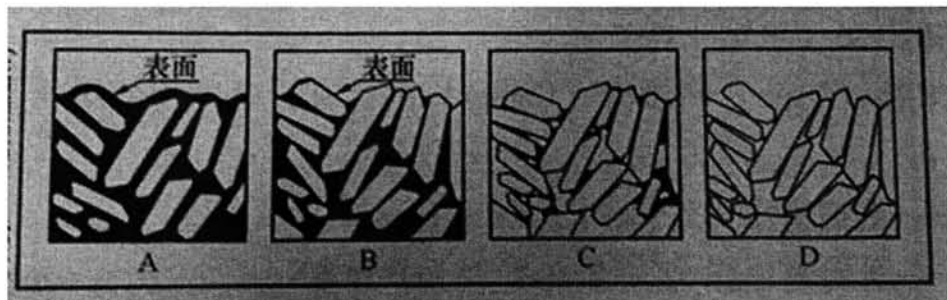


图 7.6 干燥过程中坯体结构的变化

坯体在干燥过程中内部结构的变化如图 7.6 所示。刚成型的坯体颗粒表面被一次水膜包围(图 A)，随着干燥的进行，坯体表面水分蒸发，颗粒相互靠近，从而导致坯体收缩，同时，坯体内聚力增加。当颗粒在接触状态时，颗粒之间还存在少量水分(图 C)，继续干燥时仍排出水分，但坯体不会再产生收缩，坯体孔隙率增加，此时可采用较为快速的干燥速度，直至干燥结束(图 D)。

介质的温度、湿度以及流速是影响干燥的主要因素。

(1) 介质温度

一般来说，干燥介质的温度越高，带走水分的能力越强，坯体脱水速度越快。但如果温度过高，会造成内部水分移动的速度小于外表水分的蒸发速度，使得坯体表面收缩大，内部收缩较小，内部对表面产生张应力，当应力大到一定值时，坯体表面就会产生开裂。

(2) 介质湿度

一般来说，干燥介质的相对湿度越高，蒸发越慢，湿度过高，可能出现凝露现象，造成坯体坍塌，湿度过低，蒸发速度过快，容易发生开裂。所以，适宜的

干燥介质的湿度可以通过控制干燥速度保证干燥的正常进行而使得坯体不易出现开裂。一般进车端的相对湿度保持在 80-95%。

(3) 介质流速

干燥介质流速越大,坯体表面水分蒸发速度越快,对于缩短干燥周期具有显著的作用,如何保证整个干燥室不同部位介质流速相对均匀、稳定是确保干燥质量的重要因素。

7.2.6 焙烧

焙烧是决定烧结砖质量的重要工序,是强度形成的关键环节。焙烧曲线是影响烧结砖质量的重要因素,烧成气氛、风量、码坯方式等都烧结砖的质量也有一定的影响。

产品经干燥室干燥后,经二次堆码系统码至烧结窑窑车,经预热窑后进入烧结窑烧结。经预热带、焙烧带、冷却带,出窑即为成品。成品检验后,由自动打包系统打包,按等级放在成品库不同区域待售。

7.3 产品性能测试

7.3.1 干燥线性收缩

由图 7.7 可以看出,未掺瘠性料时,坯体的干燥线性收缩为 7.3%,收缩较大,坯体易产生开裂、变形等外观缺陷,产品干燥合格率较低。随着瘠性料 B 掺量的增加,砌块的线性干燥收缩逐渐减少,当瘠性料掺量在 25%时,干燥线性收缩为 3.1%。主要原因是瘠性料的加入降低了混合料的塑性,同时,瘠性料粒径较淤泥颗粒大得多,其在坯体内均匀分布可以起得粗骨料的作用,其为惰性物质,本身在干燥过程中不会发生收缩,使得坯体获得较为疏松的结构,增加了气体和水分的排出通道,有利于干燥的进行。适量的瘠性料掺量对于控制产品尺寸,提高干燥速度和质量等都具有明显的作用。

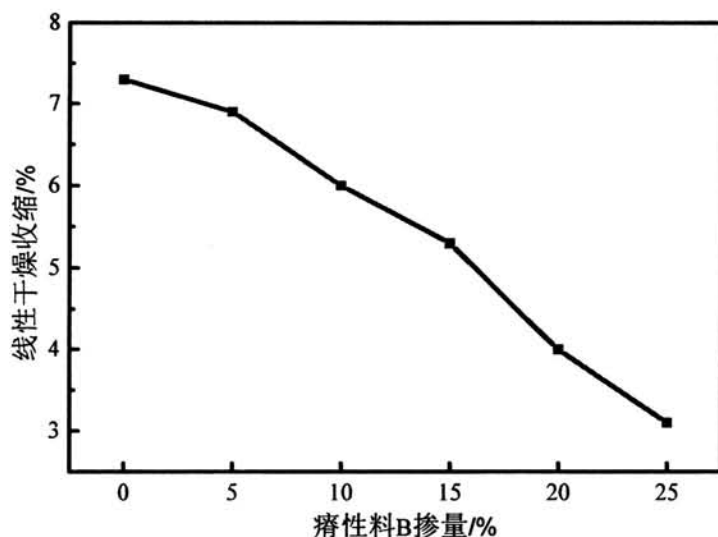


图 7.7 瘠性料 B 掺量对线性干燥收缩的影响

7.3.2 强度

7.3.2.1 不同烧结温度对强度影响

对淤泥掺量 90%，瘠性料 B 掺量 10% 的配比，在 870℃、890℃、910℃、930℃、950℃、970℃ 条件下进行烧结，测试其强度和吸水率，其中强度分为裸压强度和抹浆强度，抹浆强度是指在烧结砌块表面进行涂抹净浆之后测试的强度结果，其净浆符合《砌墙砖抗压强度试验用净浆材料》(GB/T 25138-2010)的要求，抹浆砌块见图 7.8，测试结果见图 7.9。

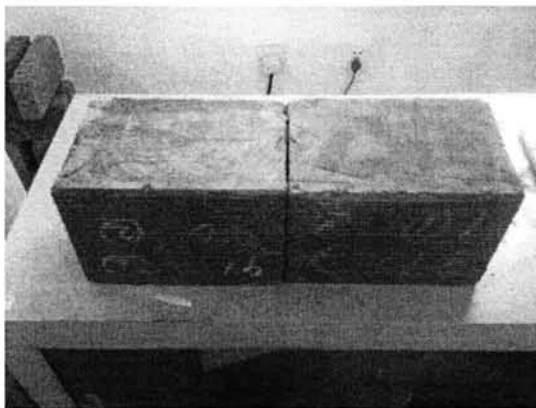


图 7.8 抹浆砌块

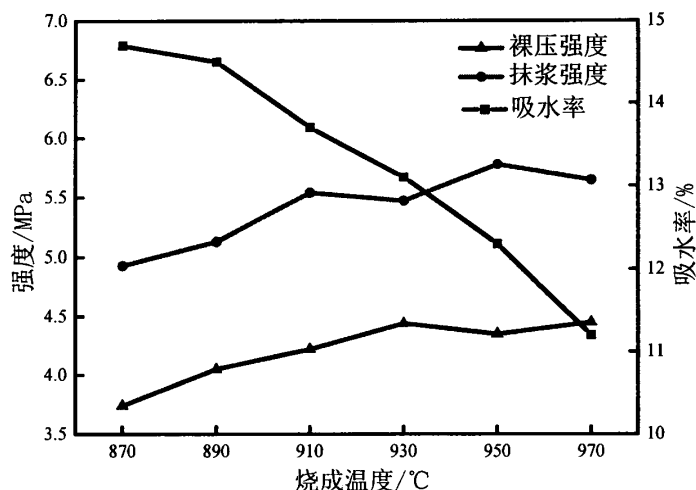


图 7.9 烧成温度对强度和吸水率的影响

由图 7.9 可以看出,当烧成温度为 870℃时,淤泥烧结砌块的吸水率为 14.7%,随着烧成温度的增加,砌块的吸水率逐渐下降,当烧成温度为 970℃时,其吸水率为 11.2%。主要是随着温度的升高,产生更多的熔融相,对孔隙填充较为充分,冷却后,形成较为密实的结构,吸水率随之下降。同时,随着烧成温度的提高,淤泥烧结砌块的裸压强度和抹浆强度都略有增加,但增幅并不明显。其原因主要是淤泥烧结保温砌块孔洞率较大,较高的孔洞率对强度的损失影响较大,相对于温度来说,砌块的孔洞结构是影响其强度的主要因素。从抹浆砌块和裸压砌块的强度对比来看,涂抹砂浆的砌块强度并没有明显的提升,抹浆强度比裸压强度约增加 1-1.4MPa。而实际上,由于淤泥烧结砌块表面上具有凹槽,在受压过程中,实际的受力面积较涂抹砂浆的砌块约少 50%,而所测强度却相差较少,也说明砌块结构对其强度影响较大。而从其破坏的形式(图 7.10)也可以看出,保温砌块的结构破坏是从两侧开始的,其破坏形式不同于结构相对均匀的实心试块,由于受力不均,当中间部分响度完好的时候,两侧结构破坏已经破坏,对强度损失造成了较大的影响。

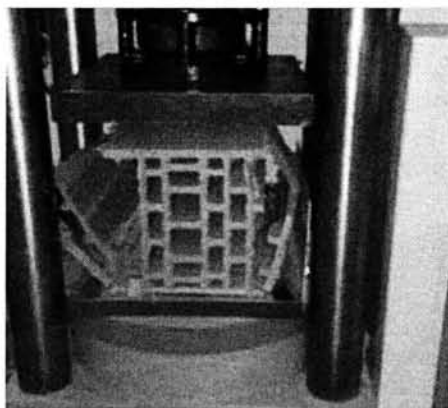


图 7.10 砌块受压破坏情况

7.3.2.2 不同配合比对强度的影响

本厂隧道窑主要是采用外燃方式进行焙烧，天然气为主要外投燃料，外燃焙烧的优点是燃烧曲线容易控制，参数相对稳定。内燃料 C 具有一定的热值，可掺加适量的 C，利用其在焙烧过程中放出的热量，减少外投燃料的用量，对于降低燃料成本具有一定的意义，同时，C 也具有一定瘠性料的作用，可降低湿坯的线性干燥收缩，另外，掺加适量粒径合理的 C，可以促进坯体内部焙烧过程的进行，对于提升制品质量具有一定的意义。

(1) 内燃料 C 对强度的影响

由图 7.11 可以看出，掺入适量 C 之后，砌块的强度有所增加，主要是因为，在燃烧过程中 C 放出一定的热量，使得整个燃烧气氛的温度比设计温度略高，另一方面，C 均匀分散在坯体内，燃烧放热促进了其周围颗粒的熔融化进程。两方面共同作用，使得焙烧过程产生更多的熔融相，冷却后对于颗粒的包裹和孔隙的填充更加充分，使得砌块获得较为密实的内部结构，强度得到增强。

但是，当 C 掺入量大于 15% 时，必须严格控制其粒径以及混合均匀，并适当调整外投燃料的用量、通风量等参数，因为当 C 掺入量过高时，其放出热量较大，烧结曲线控制较为困难，很容易造成过烧或黑心等缺陷。严重时，甚至会出现砌块粘连在一起的现象，造成严重的生产事故，见图 7.12。

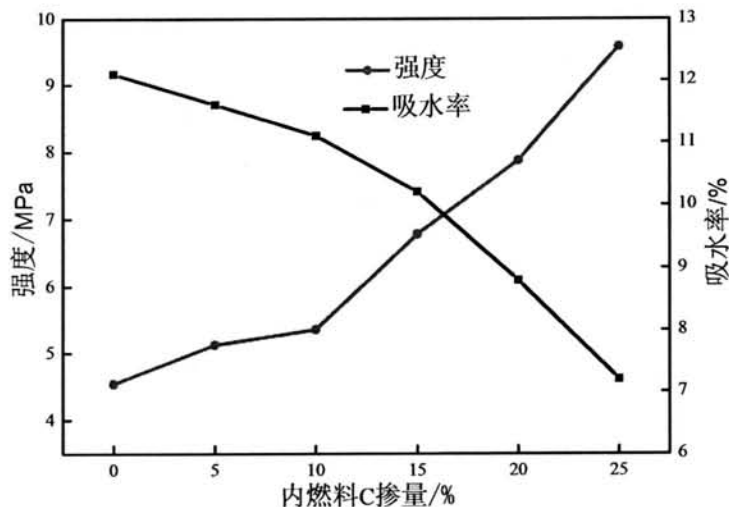


图 7.11 内燃料 C 掺量对强度和吸水率的影响

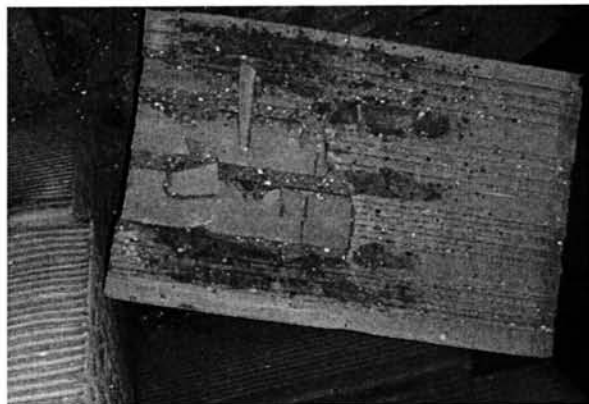


图 7.12 内燃料 C 掺入过多造成的过烧现象

(2) 瘠性料 B 对强度的影响

由图 7.13 可以看出, 纯淤泥烧结保温砌块的强度为 4.54MPa, 随着 B 掺量的增加, 强度略有降低, 当 B 掺量为 25% 时, 强度为 3.87MPa, 约下降 14.8%。纯淤泥烧结保温砌块的吸水率 12.1%, 随着 B 掺量的增加, 淤泥烧结保温砌块的吸水率逐渐增加, 当 B 掺量为 25% 时, 其吸水率为 13.9%。主要 B 作为瘠性料使用, 随其掺量的增加, 坯体的干燥线性收缩降低, 干燥后形成较为多孔的结构, 同时, 随着砖粉掺量的增加, 混合料有机质含量降低, 焙烧过程形成的熔融液相比较少, 对孔隙的填充不充分, 冷却后形成更为疏松多孔的结构。但随着其内部孔隙的增多, 也为热量传递提供了更多的通道, 在一定程度上有利于产品的干燥和焙烧, 所以, 综合几方面的作用, 随着 B 掺量的增加, 淤泥烧结保温砌块的强度略有降低, 吸水率略有增大。

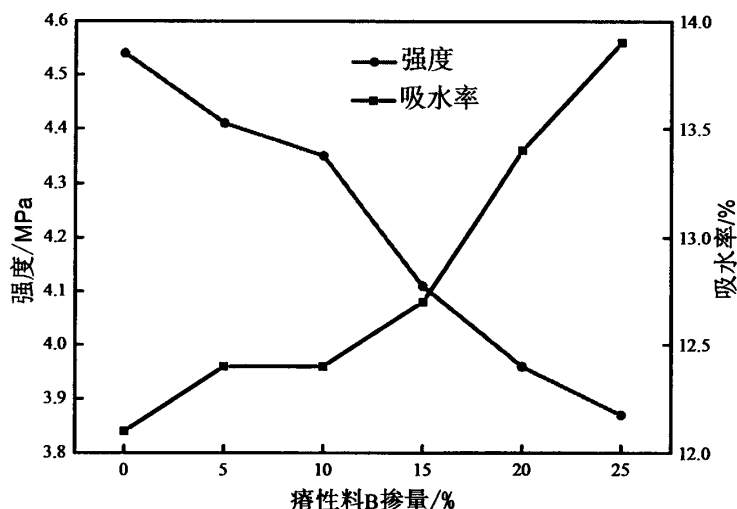


图 7.13 瘠性料 B 掺量对强度和吸水率的影响

综合考虑瘠性料 B 和内燃料 C 对淤泥烧结砌块性能的影响，当 B 掺量为 10%，煤 C 掺量为 15% 时，可以制备出强度满足 MU5.0，吸水率低于 11% 的性能稳定的淤泥烧结保温砌块。

7.3.3 导热系数

淤泥烧结保温砌块的传热不同于一般的单一材料构成的墙体，砌块内部发生的是导热、对流、辐射共同作用的传热过程。这与砌块的厚度、孔洞排数、孔洞排列的情况、孔宽、孔洞率等都具有一定的关系。

大量研究表明，矩形孔比方形孔、圆形孔有较好的保温效果，矩形短边不大于 12mm 时，导热系数较小；随矩形孔长宽比的增加，矩形孔内形成长路对流，可在一定程度上削弱对流强度，降低导热系数；随孔排数增加，热流方向孔壁变薄，减少孔肋的热流量，有利于提高其保温性能；在垂直热流方向上，孔洞交错排列，可增加热流传递线路，增加热阻，降低导热系数；在孔型、排列等都相同的情况下，一般来说，随着孔隙率的增加，导热系数也会下降。

综上所述，在满足成型工艺和烧结砖强度的前提下，尽量使用矩形孔，适当增加长宽比，增加孔排数，减少壁厚，增加孔隙率都是降低导热系数，提高保温性能的有效措施。

为满足不同地区以及内外墙等对砌块尺寸、保温效果等的需求，设计了两种不同尺寸及孔洞排列的砌块，见下图 7.14。

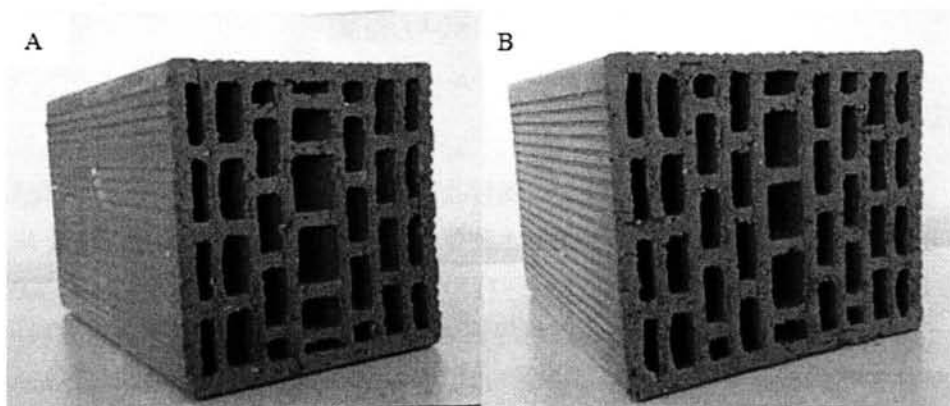


图 7.14 淤泥烧结保温砌块(A-内墙 $290 \times 190 \times 190$ 砌块; B-外墙 $290 \times 240 \times 190$ 砌块)
两种砌块的导热系数等参数见表 7.1。

表 7.1 两种砌块的基本参数

砌块规格	$290 \times 190 \times 190$	$290 \times 240 \times 190$
孔排数/排	7	9
孔数/个	32	39
孔洞率/%	53	53
导热系数/ $W/(m \cdot K)$	0.254	0.249

由两种砌块的导热系数可以看出,随着砌块厚度的增加和孔排数的增加,导热系数降低,主要是因为厚度的增加和孔排数的增加都在一定程度上延长了热量传递的路径,使得砌块获得较低的导热系数,即较为优良的保温隔热效果。

7.4 小结

1)在工业化生产过程中, B 可作为瘠性料使用,随其掺量增加,坯体干燥线性收缩降低,当其掺量为 10%时,坯体干燥线性收缩为 6.0%,干燥性能得到改善。

2)C 具有较高的发热量,适量掺量可以促性物料烧结,对于提升砌块强度,降低吸水率具有一定的作用,当其掺量为 15%时,可制备出吸水率为 10.2%,强度为 6.78MPa 的砌块。

3)当 B 掺量为 10%, C 掺量为 15%时,可制备出强度满足 MU5.0,吸水率低于 11%,导热系数为 $0.254 W/(m \cdot K)$ 的内墙保温砌块、导热系数为 $0.249 W/(m \cdot K)$ 的外墙保温砌块。

第八章 结论与展望

8.1 结论

本文在对湖泊淤泥等制砖原材料塑性指数、氧化物组成、矿物组成等理化性质分析的基础上,得出湖泊淤泥与粘土理化性质接近,塑性指数偏高,结合 M、D、F1、F2 等瘠性料使用可满足烧结砖对原材料的基本要求。在分析烧结砖实验室小样干燥线性收缩、吸水率、强度等性能的基础上,优选出 M 作为瘠性料用于烧结砖实验室制备。研究了 M 掺量对烧结砖小样性能的影响,并测试了烧结对重金属的固化效果,测试了淤泥结合生活淤泥制砖有可能产生的二噁英类物质的含量。分析测试了实验室烧结砖小样的微观形貌、孔隙率及孔径分布等微观性能,解释了随着 M 掺量增加,烧结砖小样性发生改变的主要原因。测试了固化淤泥烧结砖实验室小样的性能,对利用固化淤泥制砖做出了初步评价。在实验室小试的基础上,进行工厂中试生产,制备出强度满足 MU5.0 级的淤泥烧结保温砌块。具体结论如下:

(1)湖泊淤泥氧化物组成以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 为主,其含量适中,满足制备烧结砖对原材料氧化物组成的基本要求;石英、钠长石、云母为其主要组成;湖泊淤泥颗粒较细,塑性指数偏高,需配合瘠性料使用。

(2)M、D、F1、F2 等都可以作为瘠性料用于烧结砖制备,综合烧结砖小样的干燥线性收缩、吸水率、强度等指标, M 作为瘠性料使用效果最佳; S 具有较大的烧失量,不宜单独使用制备烧结砖,但可以作为成孔剂使用,其掺量对强度的影响较大,一般不超过 5%为宜。

(3)随着 M 掺量的增加,淤泥烧结砖实验室小样的干燥线性收缩、体积密度、抗压强度、导热系数、抗冻性等降低,吸水率升高。当 M 掺量为 10%时, S 掺量为 5%时,可制备出干燥线性收缩为 5.35%,体积密度为 1633kg/m^3 ,吸水率为 16.5%,强度为 20.5MPa、导热系数为 $0.5331\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 的烧结砖小样。

(4)烧结过程对固化重金属有显著的作用,所测重金属浸出浓度远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB5085.3-2007)的标准要求。在本实验条件下测得燃烧过程释放二噁英类物质总的毒性当量为 $0.176\text{ngTEQ}/\text{m}^3$,满足《生活垃圾污染控制标准》(GB18485-2014)的排放标准。

(5)对烧结砖实验室小样的微观形貌、孔隙率及孔径分布进行分析,结果表明:随着 M 掺量的增加,烧结砖小样形成较为疏松多孔的微观结构,且孔隙率增大,孔径细化,是其强度降低,吸水率增大,导热系数降低,抗冻性能下降的主要原因。

(6)少量固化剂的加入对淤泥氧化物组成、矿物组成、塑性指数等没未有显

著影响，但对其成型性能影响较大。未掺 M 时，固化淤泥烧结砖小样的吸水率为 16.1%，较湖泊淤泥烧结砖小样增大 0.7%，强度为 19.5MPa，较湖泊淤泥烧结砖小样降低 41%，随着 M 掺量的增加，湖泊淤泥、固化淤泥烧结砖实验室小样的体积密度、烧失量、抗压强度、导热系数，吸水率增加。当 M 掺量为 10% 时，固化淤泥烧结砖实验室小样较强度为 19.5MPa，吸水率为 16.1%，可满足《烧结普通砖》(GB 5101-2003) MU15 级的要求。

(7) 在工业化生产过程中，B 可作为瘠性料使用，对于降低坯体的线性干燥收缩，改善干燥性能具有显著的作用。C 具有较高的发热量，适量掺量可以促性物料烧结，对于提升砌块强度，降低吸水率具有一定的作用。当 B 掺量为 10%，C 掺量为 15% 时，可制备出强度满足 MU5.0，吸水率低于 11%，导热系数为 $0.254\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ 的内墙保温砌块、导热系数为 $0.249\text{W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ 的外墙保温砌块。

8.2 展望

本文主要是对以湖泊淤泥为主要原料进行烧结砖制备和性能的研究，虽然取得了一些成果，结合本文的研究结果以及试验过程中出现的一些问题，作者认为在今后的研究中还需进行以下几个方面的工作：

(1) 瘠性料的粒径对改善物料的干燥性能，降低干燥收缩应该有一定的影响，本文并未对粒径级配进行优化，故可展开粒径对物料成型性能、干燥线性收缩、强度、吸水率、导热系数以及微观形貌和孔径分布的影响。

(2) 焙烧制度(升温速率、最高烧成温度、保温时间等)对烧结制品的性能以及能耗都会有一定影响，可进一步优化烧结制度。

(3) 干燥制度是影响坯体收缩等干燥性能的重要因素，尤其是对于体积较大的砌块。可进一步研究不同干燥阶段的温度、湿度等因素对其干燥性能的影响，得出适合工业化生产的干燥制度。

(4) 孔隙率、孔洞排列等孔参数是影响淤泥烧结砌块强度、导热系数等性能的重要因素，虽然有人用软件等进行了相关模拟，但考虑的成型、焙烧等因素，实际应用过程中孔参数等的优化并没有深入研究，因此，在工业化的生产过程中可进一步开展此项研究。

致谢

20 几岁，总觉得时光飞快，亦如昨日笛声如诉，费尽思量，今日茶烟尚绿，人影茫茫。三年研究生生活的结束，20 载学生时代的尽头，儿时觉得遥不可期的路，在年少青春的陪伴下也即将到达终点，曾经期盼的山那边的景色也将一一呈现，路的尽头是灯红酒绿、日新月异的新天地。期待生命中一个崭新阶段的开始，正如母校校歌所吟唱的那样——“东揽钟山紫气，北拥扬子银涛，六朝松下听箫韶”，非常幸运能在东大完成三年研究生阶段的学习、生活，也必将以“百载文枢江左，东南辈出英豪，海涵地负展宏韬”的豪气鼓舞自己。

特别喜欢《超凡蜘蛛侠》里面 Gwen Stacy 的毕业演讲稿——I know that we all think we're immortal, we're supposed to feel that way, we're graduating. The future is and should be bright, but, like our brief four years in high school, what makes life valuable is that it doesn't last forever, what makes it precious is that it ends. I know that now more than ever. And I say it today of all days to remind us that time is luck. So don't waste it living someone else's life, make yours count for something. Fight for what matters to you, no matter what. Because even if you fall short, what better way is there to live?是的，生命中最值得珍惜的其实并不是永恒的。因为它会结束，使其变得弥足珍贵，而且它将一去不返。

首先，我要深深感谢我的导师张亚梅教授。本文是在张亚梅教授的悉心指导和帮助下完成的。从论文的选题、试验方案的制定以及论文的写作阶段等各个环节，张老师都倾注了极大的心血与鼓励。感谢张老师在我的学习、生活和工作方面给予的无微不至的关怀。张老师严肃的科学态度，严谨的治学精神，宽以待人的风范和对事业的孜孜追求将影响和激励我的一生，她对我的关心和教诲我更将永远铭记。能够遇此良师，是研究生求学期间最大的幸运，恩师身上很多优秀的品质都将是我受益终身。借此论文完成之际，我谨向张老师致以最深地谢意。祝张老师身体健康、工作顺利、家庭幸福美满！

其次，我还要感谢秦鸿根老师、庞超明老师、张萍老师及材料学院各位老师对我学习上的帮助和指导。感谢建材实验室的各位师傅在试验工作中给予的帮助和支持；感谢校外指导老师刘建忠对试验的指导 and 帮助。

再次，感谢课题组孙正明教授，张培根博后对试验以及论文的帮助。感谢三年来与我互勉互励的高鹏、杨凌艳、欧阳健、李涛、尹利影、张舜全、丁健翔、邓晨皓、贾子健、黄凯、沈鲁威、梅浩、赵世玉、刘玉爽，在大家的共同努力下，我们才有了健康的生活环境和积极向上的学习氛围。感谢同窗好友在生活和学习上的相互帮助，愿友谊长存。

感谢江苏宝能建筑材料有限公司的领导和员工对工作和试验的帮助。两年

来,我经历了公司的起步与发展,我很感激在研究生学习的过程中可以参与到企业的实际生产中,不仅可以使我学有所用,更重要的是让我更早地接触到了社会,学习为人处世之道,让我磨练心性,沉淀心情。谢谢小伙伴给予的帮助,非常珍惜和你们建立起来的单纯、美好的情谊。

深深感谢父母 20 多年来的陪伴,20 年来的点滴都已深深植入我的内心,永生难忘。永远难忘 20 年前背着妈妈亲手缝制的书包踏进校园,永远难忘父母起早贪黑、披星戴月的劳作,永远难忘风雨交加的路上母亲送我上学、路口盼我归来的眼神。我所怀念的幸福就是与你们同在的简单美好的光景,曾享受过的甜蜜,经历的苦痛都将激励我不断前行。如今,我已长大成人,我特别期盼这一天的到来,因为我们又可以开启人生新的一章了,我曾设想未来很多细小、美好的场景,我也希望所有的这一切都有你们的陪伴,我们一起面对生活的风雨,分享生命的喜悦。感谢哥哥、嫂子对我生活的照顾,学习和工作的支持,我喜欢现在的家庭,喜欢一家人在一起的感觉,我也特别喜欢我可爱的侄子,希望你能健康快乐的成长,有你在,家里多了很多的快乐。

最后,向在百忙之中抽出时间对本文进行评阅并提出宝贵意见的各位专家表示衷心的感谢!祝你们身体健康,工作顺利!

参考文献

- [1]恽文荣, 崔健, 陈玉荣. 河湖疏浚淤泥资源化研究现状与展望[J]. 湖泊保护与生态文明建设——第四届中国湖泊论坛论文集, 2014,
- [2]董存超, 温正堂. 河流湖泊污染现状及整治技术[J]. 广西质量监督导报, 2007, (4): 104-105
- [3]李婷, 贾振兴. 湖泊污染与整治现状分析[J]. 科技情报开发与经济, 2010, (18): 181-183
- [4]李志杰. 湖泊污染及治理的经济学分析[J]. 经济问题探索, 2012, (8): 33-37
- [5]何国勤. 我国湖泊污染及其防治浅析[J]. 健康湖泊与美丽中国——第三届中国湖泊论坛暨第七届湖北科技论坛论文集, 2013.
- [6]张和庆, 谢健, 朱伟等. 疏浚物倾倒现状与转化为再生资源的研究——中国海洋倾废面临的困难和对策[J]. 海洋通报, 2005, 23(6): 54-60
- [7]陈云飞, 潘金霞, 赵有明. 深圳港铜鼓航道工程设计选线回顾与探讨[J]. 水运工程, 2006, 394(10): 145-150
- [8]毕香梅, 郁二蒙, 余德光等. 底泥改良和资源化利用的研究进展[J]. 水产科技, 2009, (1): 1-5
- [9]姬凤玲, 吕擎峰, 马殿光. 沿海地区废弃疏浚淤泥的资源化利用技术[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(15): 4593-4595
- [10]李长阔, 秦明, 汝国栋等. 中小河流淤泥的资源化利用[J]. 现代农业科技, 2012, (10): 272-273
- [11]杨荣金, 李铁松. 中国农村生活垃圾管理模式探讨——三级分化 有效治理农村生活垃圾[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(5): 82-86
- [12]Kelly, J.J., E. Favila, L.S. Hundal, et al. Assessment of soil microbial communities in surface applied mixtures of Illinois River sediments and biosolids[J]. Applied Soil Ecology, 2007, 36(2): 176-183
- [13]范志明, 张虎元, 王宝等. 疏浚底泥的园林绿化应用[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(3): 1089-1091
- [14]邵立明, 何品晶, 洪祖喜. 受污染疏浚底泥用作植物培植土的环境影响分析[J]. 环境科学研究, 2004, 17(3): 51-54
- [15]张凯, 黄煜镔, 王润泽等. 淤泥质软土固化理论研究及进展[J]. 路基工程, 2012, (6): 1-6
- [16]郭印. 淤泥质土的固化及力学特性的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007
- [17]李正昊, 季晓檬. 浅述疏浚淤泥的固化技术[J]. 中国建材科技, 2012, (3): 15-18
- [18]程福周, 雷学文, 孟庆山等. 水泥及其外加剂固化淤泥的试验研究[J]. 建筑科学, 2014, 30(009): 51-55
- [19]金裕民, 郑旭卫, 蔡纯阳等. 水泥粉煤灰固化滩涂淤泥的强度与固化机理研究[J]. 科技通报, 2014, 30(7): 66-71

- [20]付建秋, 黄小凤, 潘学军等. 底泥制备陶粒研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 12025
- [21]仇心金. 利用粉煤灰, 污泥, 淤泥生产超轻和高强陶粒的试验研究 [C]. 2009
- [22]潘嘉芬, 冯雪冬. 利用河道淤泥等固体废弃物制备水处理多孔陶粒滤料试验研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(6): 68-71
- [23]Mun, K. Development and tests of lightweight aggregate using sewage sludge for nonstructural concrete[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21(7): 1583-1588
- [24]杨晓华, 杨博, 崔清泉等. 利用江河淤泥, 页岩, 生物污泥生产陶粒[J]. 新型建筑材料, 2010, (11): 54-56
- [25]陈宇峰, 朱爱东, 刘红梅等. 利用长江及内河淤泥生产陶粒的试验研究[J]. 四川建筑科学研究, 2013, 39(3): 210-213
- [26]李珠, 张泽平, 刘元珍等. 建筑节能的重要性及一项新技术[J]. 工程力学, 2006, 23(2): 141-149
- [27]陈清泰. 中国能源发展战略与政策研究. 2004, 北京: 经济科学出版社.
- [28]陈安国. 当前我国建筑节能认证存在的问题与政策建议[J]. 发展研究, 2010, (5): 57-58
- [29]龙惟定. 建筑能耗比例与建筑节能目标[J]. 中国能源, 2005, 27(10): 23-27
- [30]涂逢祥, 王庆一. 我国建筑节能现状及发展[J]. 新型建筑材料, 2004, (7): 40-42
- [31]武涌, 梁境. 中国能源发展战略与建筑节能[J]. 重庆建筑, 2006, 36-19
- [32]刘利军. 建筑节能关键——墙体保温[J]. 科技资讯, 2007, (4): 82
- [33]顾天舒, 谢连玉, 陈革. 建筑节能与墙体保温[J]. 工程力学, 2006, 23(S2): 167-184
- [34]卓萍, 王国辉, 杜霞等. 我国建筑外保温系统发展动态及趋势[J]. 消防科学与技术, 2011, 30(1): 8-11
- [35]何禹. 建筑外墙外保温与内保温优势比较[J]. 中国住宅设施, 2009, 850-52
- [36]邢文杰, 谷志旺, 张铭. 几种外墙内保温节能方案的对比研究[J]. 建筑施工, 2013, 35(11): 1013-1015
- [37]张春野. 浅析外墙自保温技术在高层建筑中的应用[J]. 科技创新与应用, 2012, (13): 226-226
- [38]曹双梅, 许志中. 我国外墙自保温体系发展前景及应用研究[J]. 四川建筑科学研究, 2010, (3): 325-327
- [39]谢自强, 田学春, 董孟能. 节能型烧结页岩空心砖外墙自保温体系[J]. 新型建筑材料, 2009, 36(4): 31-33
- [40]曲云霞, 冯夫顺, 贾北平等. 浅析外墙自保温技术在城镇建筑中的应用[J]. 建筑节能, 2014, 42(1): 24-27
- [41]朱峰磊, 王梦林. 外墙自保温体系在夏热冬冷地区的应用与探索[J]. 科技创新与应用, 2014, (2): 220-221
- [42]吴建锋, 邓大侃, 徐晓虹等. 黄河泥沙制备陶瓷清水砖的研究[J]. 砖瓦世界, 2009, (2):

35-37

- [43]李国卫, 万骥. 高掺量粉煤灰淤泥烧结坯体性能及工艺的试验研究[J]. 建材工业信息, 2005, (5): 22-25
- [44]Yuan, Y.-B., H.-L. Chen, Z.-G. Lv, et al. Preparation of Brick Using Dewatered Mud from Lake Taihu [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 5043
- [45]Geng, F., L. Pan, Y.-L. Shen, et al. Production and Performance of Sintered Bricks Made by Taihu Lake Silt[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 10038
- [46]奚本锋, 李洪年, 张亚梅等. 利用湖泊淤泥烧结多孔砖的研究[J]. 新型建筑材料, 2008, 34(11): 20-22
- [47]蒋正武, 王君若, 孙振平. 河道淤泥烧结多孔砖的性能研究[J]. 新型建筑材料, 2007, 34(9): 26-28
- [48]伍贤益. 利用湖泊 (河道) 淤泥生产粉煤灰空心砖[J]. 粉煤灰, 2004, 16(5): 36-38
- [49]李庆繁, 李卫国, 宋波. 粉煤灰在烧结砖中应用的思考及建议[J]. 粉煤灰, 2009, 21(1): 29-32
- [50]黄世峰, 侯文萍, 王晓轩等. 利用黄河淤泥砂研制承重烧结砖[J]. 新型建筑材料, 2003, 5002
- [51]陈江, 黄立维, 顾巧浓. 造纸污泥热解特性及动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(1): 87-88
- [52]Veisheh, S., A.A. Yousefi. The use of polystyrene in lightweight brick production[J]. Iranian Polymer Journal, 2003, 12323-330
- [53]Bettzieche, H., W. Schops, H. Hohmann. Pore-forming in brickmaking clay by means of expanded glass granules[J]. ZI International, 2000, 53(5): 41-44
- [54]Demir, I., M.S. Baspınar, M. Orhan. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production[J]. Building and environment, 2005, 40(11): 1533-1537
- [55]Bitlisli, B., E. Karacaki. Utilization of leather industry solid wastes in the production of porous clay brick[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 2006, 90(1): 19-22
- [56]Topçu, İ.B., B. Işıkdag. Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite[J]. Building and Environment, 2007, 42(10): 3540-3546
- [57]徐海涛, 王加仟, 吴其胜等. 成孔剂对河道淤泥烧结保温砖性能的影响[J]. 墙材革新与建筑节能, 2008, (8): 27-30
- [58]谢厚礼, 彭家惠, 郑云等. 成孔剂对烧结页岩砖性能的影响[J]. 土木建筑与环境工程, 2012, 34(2): 149-154
- [59]赵亚丁, 张宝生. 造孔料的选择与烧结砖微孔坯体性能的关系[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1998, 31(2): 85-90

- [60]赵亚丁, 郑秀华. 烧结微孔坯体的组成, 结构与性能的研究[J]. 砖瓦, 1998, (3): 23-25
- [61]董晓峰, 沈光银, 池跃章等. 利用造纸污泥生产建筑轻质节能砖[J]. 浙江建筑, 2008, 25(2): 50-52
- [62]马保国, 穆松, 王耀城等. 锯末燃烧特性对烧结多孔材料工艺性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 71-74
- [63]于滢, 包亚芳, 丁金寿等. 轻质高强硅藻土保温砖造孔料的选择[J]. 砖瓦, 2003, 8007
- [64]于干, 朱青. 生产烧结微孔空心砌块 (砖) 造孔物料的研究[J]. 房材与应用, 1998, 26(1): 34-36
- [65]Kim, Y., S. Kang. Development of experimental method to characterize pressure-dependent yield criteria for polymeric foams[J]. Polymer testing, 2003, 22(2): 197-202
- [66]孟繁华, 王殿军. 提高空心砖和多孔砖热工性能的措施[J]. 砖瓦, 2002, 247-48
- [67]缪曼. 基于 EXCEL 的空心砖最优节能孔型设计研究[J]. 建筑节能, 2013, (6): 53-57
- [68]刘雅楠. 多孔砖开孔及孔洞布置研究[C]. 沈阳建筑大学, 2011
- [69]杨文钧. 基于热工和力学性能烧结保温砌块块型优化研究[C]. 长沙理工大学, 2013
- [70]马宪军, 廖剑军, 杨寰宇. 城市污泥生产烧结砖试验研究[J]. 砖瓦, 2012, (5): 5-10
- [71]Okuno, N., S. Takahashi. Full scale application of manufacturing bricks from sewage[J]. Water science and technology, 1997, 36(11): 243-250
- [72]Weng, C.-H., D.-F. Lin, P.-C. Chiang. Utilization of sludge as brick materials[J]. Advances in Environmental Research, 2003, 7(3): 679-685
- [73]施育莎. 城市污水处理厂污泥制砖的试验研究[J]. 能源与环境, 2011, (4): 83-84
- [74]马雯, 呼世斌. 以城市污泥为掺料制备烧结砖[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 1035-1038
- [75]丁伟东. 利用污泥生产烧结砖及二恶英等有害气体产生的研究探讨——利用东莞市污泥和焚烧垃圾生产烧结砖技术研究报告之一[J]. 砖瓦, 2009, (6): 3-9
- [76]韩艳丽, 刘红梅, 陆晓燕等. 长江南通区段及内河淤泥塑性指数试验研究[J]. 新型建筑材料, 2010, (9): 33-35
- [77]Cultrone, G., E. Sebastian, M. De la Torre. Mineralogical and physical behaviour of solid bricks with additives[J]. Construction and Building Materials, 2005, 19(1): 39-48
- [78]Lu, G., G.M. Lu, Z. Xiao. Mechanical properties of porous materials[J]. Journal of Porous Materials, 1999, 6(4): 359-368
- [79]Charola, A., L. Lazzarini L. Deterioration of brick masonry caused by acid rain[M]. American chemical society, 1986: 250-258
- [80]金宜英, 王兴润, 杜欣等. 城市生活污水处理厂污泥烧结制陶粒技术可行性研究[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(2): 210-214
- [81]崔清泉, 杨晓华, 杨飞等. 城市生活污泥生产陶粒的研究与实践[J]. 新型建筑材料, 2013, (12): 30-32

- [82]Wiebusch, B., C.F. Seyfried. Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry[J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(11): 251-258
- [83]管丽攀, 于衍真, 冯岩. 城市污泥资源化利用研究现状[J]. *江苏化工*, 2007, (1): 45-48
- [84]何进锋. 城市污泥资源化利用途径探讨[J]. *科技与企业*, 2012, (10): 106-106
- [85]Basegio, T., F. Berutti, A. Bernardes, et al. Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(13): 2251-2259
- [86]Folgueras, M.B., R.M. Díaz, J. Xiberta, et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge[J]. *Fuel*, 2003, 82(15): 2051-2055
- [87]Ferrasse, J., S. Chavez, P. Arlabosse, et al. Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG-FTIR[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 404(1): 97-108
- [88]Gómez-Rico, M.F., R. Font, A. Fullana, et al. Thermogravimetric study of different sewage sludges and their relationship with the nitrogen content[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1): 421-428
- [89]岳晓明, 张双全, 董明建等. 城市污泥燃烧特性及动力学研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, (5):
- [90]廖艳芬, 马晓茜. 城市污水污泥燃烧特性和动力学特性分析[J]. *燃料化学学报*, 2009, 37(3): 296-301
- [91]Conesa, J., A. Marcilla, D. Prats, et al. Kinetic study of the pyrolysis of sewage sludge[J]. *Waste management & research*, 1997, 15(3): 293-305
- [92]林子增, 孙克勤. 城市污泥为部分原料制备黏土烧结普通砖[J]. *硅酸盐学报*, 2010, (10): 1963-1968
- [93]Karius, V., K. Hamer. pH and grain-size variation in leaching tests with bricks made of harbour sediments compared to commercial bricks[J]. *Science of the total environment*, 2001, 278(1): 73-85
- [94]李爱民, 高宁博, 李润东等. NO_x 和 SO_2 在污泥气化焚烧处理中的排放特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2004, 10(4): 289-294
- [95]Hayhurst, A., A. Lawrence. Emissions of nitrous oxide from combustion sources[J]. *Progress in energy and combustion science*, 1992, 18(6): 529-552
- [96]田福军, 赵宗彬. 污泥型煤技术处理污泥的基础研究 II. 等温燃烧过程中 NO_x , SO_2 ...[J]. *燃料化学学报*, 2000, 28(5): 454-458
- [97]王占义. 锅炉烟气中 SO_2 和 NO_x 的控制途径[J]. *应用能源技术*, 2001, (4): 39-40
- [98]周炫, 蔡小兵. 城市污泥和焚烧垃圾生产烧结砖二恶英等有害物的产生机理检测技术及减排措施探讨[J]. *砖瓦*, 2009, (9): 33-37