

赤泥基高强度免烧透水砖制备及影响因素与构效机制

金盛垚¹, 娄向阳¹, 胡 健¹, 朱 健², 陈 洪¹

(1. 南方科技大学环境科学与工程学院, 广东省土壤与地下水污染防控及修复重点实验室, 广东 深圳 518055;

2. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025)

摘 要: 随着赤泥堆存量不断增加和城市化进程加快, 赤泥资源化利用和低碳透水砖开发, 成为协同解决 2 大问题的关键。基于赤泥和透水砖材料基因共性, 以赤泥为原料, 采用造粒工艺将赤泥制成免烧骨料, 结合混料、成型、养护等步骤, 成功制备了高强度免烧透水砖。为系统阐明透水砖制备过程中材料性能的影响因素与构效关系, 进一步探究了水灰比、目标孔隙率以及发泡剂占比对透水砖性能的影响, 发现水灰比和目标孔隙率主要通过改变砖体内部浆料的流动性, 以及连通孔隙数量来显著影响砖体的性能。在发泡剂添加量低于 4% (质量分数) 时, 可以有效提升砖体内部的孔隙率, 但是过高的添加量会使透水砖的水灰比增大, 弱化了发泡剂本身的造孔作用。采用 X 射线粉末衍射仪、扫描电子显微镜研究透水砖制备过程中的强度形成机理, 发现在砖体制备过程中, 赤泥以及水泥反应形成了硅酸钙凝胶, 可以有效凝结骨料, 赋予透水砖强度以及透水性能。本工作体现了“变废为宝”的资源化利用理念, 为赤泥的资源化利用与海绵城市建设对高端建材的需求, 提供了新的思路和方法。

关键词: 赤泥; 免烧透水砖; 水灰比; 孔隙率; 发泡剂

中图分类号: X705; TQ179 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3159-11

网络出版时间: 2024-08-08



赤泥是一种在氧化铝生产过程中产生的大宗硅铝酸盐固体废弃物, 按照氧化铝的生产工艺不同, 生产的赤泥可以分为烧结法赤泥、拜耳法赤泥和联合法赤泥^[1]。中国是世界上最大的氧化铝生产国, 近年来生产的氧化铝产量约占全球的 64% (质量分数)^[2]。由于每生产 1 t 氧化铝, 会同时产出 0.6~1.8 t 赤泥, 因此, 中国赤泥的堆存量居高不下, 到 2022 年, 中国的赤泥累计堆存量已超过 17 亿 t, 年增长 1 亿 t 以上^[3]。然而, 中国的赤泥综合利用率却仅有 4%^[4], 赤泥的大量堆积不仅会占用大面积的土地资源, 更会渗出碱液和重金属, 从而导致土壤盐碱化、地下水污染等严峻的环境问题^[1]。目前, 虽然已经有多方面赤泥资源化利用的相关研究报道, 通过新型工艺回收赤泥中有价元素^[5-7]、制备吸附剂^[8-11]、土壤改良剂^[12-14]及建筑材料^[15-20], 但依然无法做到大量的消纳赤泥, 赤泥的资源化利用和大体量消纳、产业化道路依然任重道远。

近年来, 城市内涝问题对城市建设和居民生活产生了严重影响。为解决这一问题, “海绵城市”战略应运而生^[21]。该战略作为一种水资源管理策略, 能够使城市像海绵一样适应雨水的变化, 减少洪涝问题的发生。透水路面是海绵城市的重要组成部分, 可以有效提高城市道路的雨水渗透率, 缓解内涝问题。目前, 透水路面材料主要包括沥青混凝土、水泥混凝土、透水砖和其他新型透水材料^[22]。近年来, 越来越多的研究开始关注低成本透水路面材料的开发。研究者们利用煤矸石、疏浚沉积物、废弃尾矿等固体废弃物作为原料, 制备了透水砖, 取得了一定的成果^[23]。例如, Zhu 等^[24]将煤矸石及其尾矿作为骨料和粘结剂, 采用部分烧结法制备透水砖。在最优制备参数下制得的透水砖, 具有很高的透水率 (约 3×10^{-2} cm/s), 并表现出相当高的抗压强度 (超过 30.00 MPa)。Yang 等^[25]利用疏浚沉积物来制备免烧透水砖, 在最优制备条件下, 砖体的透水系数可以

收稿日期: 2024-02-28。 修订日期: 2024-04-19。

基金项目: 广东省杰出青年基金(2020B1515020022)。

第一作者: 金盛垚(2001—), 男, 博士研究生。

通信作者: 陈 洪(1986—), 男, 博士, 研究员;

朱 健(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-28. Revised date: 2024-04-19.

First author: JIN Shengyao (2001—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 12331312@mail.sustech.edu.cn

Correspondent author: CHEN Hong (1986—), male, Ph.D., Professor;

ZHU Jian (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chen33@sustech.edu.cn; jzhu@gzu.edu.cn

达到 $1.69 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$, 抗压强度可以达到 8.20 MPa。Guo 等^[26]利用废弃钨尾矿作为主要原料, 采用高温快速烧结和低温缓慢结晶的方法制备了烧结透水砖, 在最优工艺参数下, 砖体的透水系数可达 $2.53 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$, 抗弯折强度可达 4.62 MPa。Lv 等^[27]使用烧结以及压制成型的方法, 在最优参数下制得的陶瓷透水砖抗压强度可达 48.60 MPa, 透水系数可达 $2.83 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 。这些工作采用固体废弃物作为主要原料来制备透水砖, 成本控制得都非常低, 既可以实现对固体废弃物的资源化利用, 又可以高效推动海绵城市的建设。基于以上介绍, 利用赤泥制备透水砖也具有高度可行性以及现实意义。乐红志等联合山东淄博某公司率先研发了一系列赤泥基烧结透水砖的制备工艺^[28–31]并将其产业化, 然而, 由于该工艺生产的透水砖均需要高温烧结, 导致能耗以及碳排放都很高, 不利于“固碳减碳”政策的践行, 同时环境经济效应也偏低。低碳免烧透水砖的制备能够解决可以解决能耗过高的问题, 同时提升环境经济效益, 但是由于赤泥本身强度较低, 传

统的固废免烧工艺制备建材方法无法直接应用在赤泥上^[32–34], 目前有关赤泥基免烧透水砖的制备研究相对较少。

综合以上考虑, 本工作摒弃了传统赤泥基透水砖生产过程中采用的高温烧结方法, 采用造粒来提升赤泥原料的强度, 再结合其他免烧工艺, 在提升砖体整体抗压强度以及透水性能的基础上, 可以大大降低制备工艺的能耗以及产生的环境影响, 产生更高的环保经济效益, 为实现赤泥的资源化利用以及海绵城市建设提供新的思路。

1 实验

1.1 原料

所用原料主要为赤泥以及 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥。赤泥取自贵州省清镇市贵州华锦铝业赤泥堆场, 其主要化学成分见表 1, X 射线衍射谱(XRD)见图 1。本工作使用的其他化学试剂包括: 水杨羟肟酸(分析纯)、氟碳乳液、松节油、GCC135 环氧树脂、GCC137 固化剂。

表 1 赤泥的化学组成
Table 1 Chemical composition of red mud

MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
1.87	20.26	12.99	0.90	12.89	0.24	1.14	16.81	4.10	27.97	0.23

w—Mass fraction.

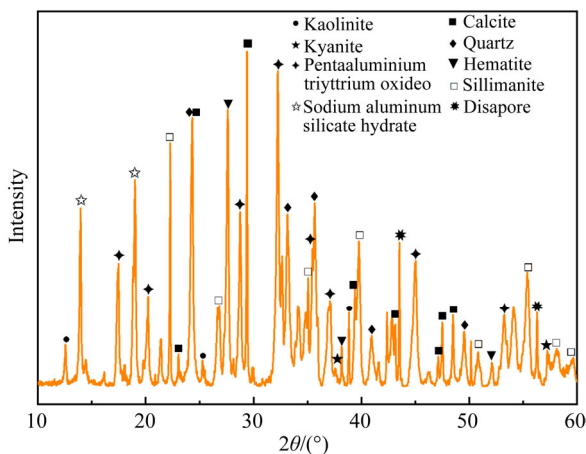


图 1 赤泥的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of red mud

从表 1 中可知, 赤泥中的主要化学成分是 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 Na_2O 。由图 1 可见, 赤泥所含的矿物组分主要为高岭石、莫来石、方解石、赤铁矿、石英、硅铝酸盐等。

1.2 透水砖的制备

1.2.1 造粒 王浩等^[35]的研究表明, 在制备赤泥

基免烧砖的过程中, 加入水泥可以显著提升免烧砖的抗压强度, 主要机理为水泥的主要成分硅酸钙与水会发生水合反应生成水化硅酸钙, 水化硅酸钙直径为 $0.1 \mu\text{m}$, 能够很好地填充胶凝体分子间隙, 提高胶凝体的强度。在本工作中, 由于仅采用赤泥为主要固废原料进行透水砖制备, 所以采用添加水泥造粒的方法来对赤泥进行预处理得到赤泥基免烧骨料, 一方面可以利用骨料的堆积营造孔隙, 提升透水性能, 另一方面经由赤泥的水化作用可以提升赤泥基骨料的强度。本工作作用如下流程以及工艺来制备赤泥基免烧骨料: 将陈化后的赤泥硬块放入粉碎机中进行粉碎处理, 并过 100 目(孔径 $150 \mu\text{m}$)的标准筛, 制得干化的赤泥粉末; 将干化的赤泥粉末与 P·O42.5 普通硅酸盐水泥混合, 普通硅酸盐水泥的掺量为 30% (质量分数), 搅拌均匀后撒入圆盘式造粒机的成球盘中, 以喷洒的形式向成球盘中加水, 用水量约为 23%~25%, 成球角度为 45° 。普通硅酸盐水泥水化作用产生的胶凝性, 将粉体粘结在一起, 在成球盘转动产生的离心力的作用下, 使粘结体滚

动成球, 即造粒成功。最后, 将成球颗粒从成球盘中取出, 并在室温条件下自然养护 1 周。

1.2.2 混料 根据体积法^[36]设计不同的配比, 计算并称量不同配比下的赤泥基免烧骨料、水泥、水以及辅助剂, 称好之后加入到盆中, 均匀搅拌, 搅拌时间为 1 min; 具体的辅助剂选择为: 水杨羟肟酸(重金属固化剂)、环氧树脂 GCC135 与固化剂 GCC137 (有机胶粘剂, 保持二者用量为质量比 $m_{\text{GCC135}}: m_{\text{GCC137}}=10:3$)、双氧水(发泡剂)。

1.2.3 压制 将混合均匀的浆料加入到半自动砖

机的模具中, 该模具为自行定制的钢模模具, 压出的透水砖尺寸为 20 cm×15 cm×10 cm。填满模具之后再压实。然后打开砖机开关, 通过砖机底部电机的振动, 模具内的浆料变得更加紧实。振动时间约为 4~6 s。

1.2.4 养护 先将压制成型的透水砖进行脱模处理, 然后将脱模后的砖体置于通风室内自然晾干, 时间约 1~2 d; 待透水砖结构基本稳定后, 将形状固定的透水砖放到标准养护箱中进行养护, 养护时间为 28 d。赤泥基免烧透水砖制备过程如图 2 所示。

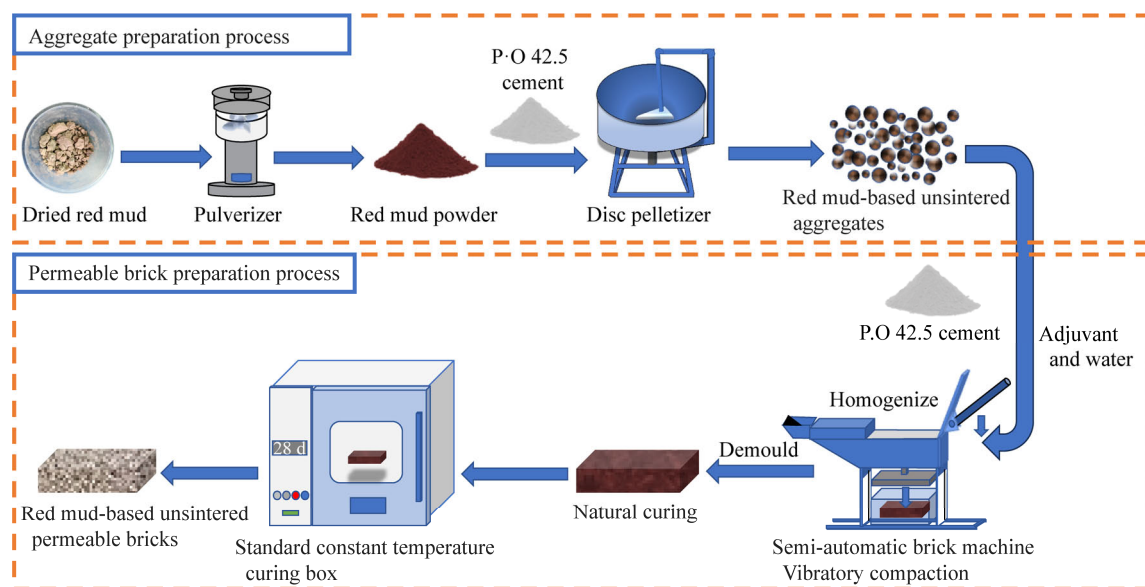


图 2 赤泥基免烧透水砖制备过程

Fig. 2 Preparation process of red mud-based unsintered permeable bricks

1.3 性能测试

1.3.1 赤泥基免烧骨料的性能测试 根据 GB/T 174312—2010《轻集料及其试验方法-第 2 部分》^[37], 对制备的赤泥基免烧骨料的堆积密度、表观密度进行测试。

1.3.2 赤泥基透水砖的性能测试 根据 GB/T 25993—2010《透水路面砖和透水路面板》^[38]以及 JC/T 945—2005《透水砖》^[39]中的相关规定对制好的透水砖进行性能测试, 包括透水系数以及抗压强度。

1.3.3 XRD 与扫描电子显微镜测试 保证水泥、赤泥、骨料、透水砖样品表面清洁之后, 采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Smartlab)以及扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSem 450)来对材料的物相结构以及微观形貌进行分析。

1.3.4 赤泥基透水砖的重金属浸出分析 按照 HJ557—2010《固体废物浸出毒性浸出方法水平振

荡法》^[40]中的方法对透水砖进行重金属浸出分析。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, XII Thermo Fisher Scientific)测定浸出液中 Mn、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 等 10 种金属元素的浓度; 最后根据 GB/T 5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》^[41]来评价透水砖浸出液中重金属元素的环境风险。

2 结果与讨论

2.1 实验配比确定

对制备好的赤泥基免烧骨料进行性能测试, 得到参数: 赤泥基骨料的堆积密度 $\rho_{\text{bv}}=1\,078.50\text{ kg/m}^3$, 赤泥基骨料的表观密度 $\rho_{\text{ap}}=1\,724.14\text{ kg/m}^3$, 赤泥基骨料的空隙率 $v=37.45\%$ 。

分别使用孔径为 2.0、5.0、10.0 mm 的标准土壤筛对不同粒径的赤泥基免烧骨料进行筛分, 得到造粒成功的赤泥基免烧骨料中, 粒径小于 2.0 mm 的骨

料对应的质量占比为 6.56%，粒径介于 2.0~5.0 mm 之间的骨料质量占比为 25.38%，粒径介于 5.0~10.0 mm 之间的骨料质量占比为 31.81%，粒径大于 10.0 mm 的骨料质量占比为 36.25%。

依据体积法，依次对不同水灰比、目标孔隙率、发泡剂占比设置下单块透水砖(尺寸为 20 cm×15 cm×10 cm)中的浆料配比进行设计计算，具体的各组实验设计配比见表 2~4。综合对比各表数据可见，水泥以及水的用量是调控水灰比、目标孔隙率的关键。

在增大水灰比时，水泥用量会减少，水用量会对应增加，而在增大目标孔隙率时，水泥以及水的用量均会减少。在进行透水砖制备时，不同粒径骨料的均匀搭配有利于增强透水砖的密实程度，同时保有孔隙提供透水性能。本实验在制砖过程中先由体积法计算出所需总的赤泥基免烧骨料的质量，然后将该质量乘以对应粒径范围骨料的质量占比即为该粒径骨料的取用量，最终将 4 种不同粒径范围的骨料混合在一起进行透水砖的制备。

表 2 不同水灰比设置下单块透水砖浆料配比(保持目标孔隙率为 25%)

Table 2 Slurry ratios for an individual permeable brick at different water–cement ratio settings (maintaining a target porosity of 25%)

Sample No.	w_c	m_c/g	m_w/g	m_g/g	$m_s(3\%)/g$	$m_f(3\%)/g$	$m_o(\text{GCC135+GCC137})(2\%)/g$
S1	0.20	435.40	87.08	387.41	29.67	29.67	19.78
S2	0.25	397.03	99.26	387.41	28.82	28.82	19.21
S3	0.30	364.88	109.46	387.41	28.10	28.10	18.73
S4	0.35	337.55	118.14	387.41	27.49	27.49	18.33
S5	0.40	314.02	125.61	387.41	26.97	26.97	17.98

w_c —Water–cement ratio; m_c —Mass of cement; m_g —Mass of aggregates; m_s —Mass of heavy metal immobilization agent; m_f —Mass of foaming agent; m_o —Mass of organic adhesive.

表 3 不同目标孔隙率设置下单块透水砖浆料配比(保持水灰比为 3.0)

Table 3 Slurry ratios for an individual permeable brick at different target porosity settings (maintaining a water–cement ratio of 25%)

Sample No.	TP	m_c/g	m_w/g	m_g/g	$m_s(3\%)/g$	$m_f(3\%)/g$	$m_o(\text{GCC135+GCC137})(2\%)/g$
K1	0.15	462.05	138.62	387.41	32.22	32.22	21.48
K2	0.20	413.47	124.04	387.41	30.16	30.16	20.11
K3	0.25	364.88	109.46	387.41	28.10	28.10	18.73
K4	0.30	316.30	94.89	387.41	26.04	26.04	17.36
K5	0.35	267.71	80.31	387.41	23.98	23.98	15.99

TP—Target porosity; m_w —Mass of water.

表 4 不同发泡剂占比设置下单块透水砖浆料配比(保持水灰比为 0.30，目标孔隙率为 25%)

Table 4 Slurry ratios for an individual permeable brick at different foaming agent proportion settings (maintaining a water–cement ratio of 0.30 and a target porosity of 25%)

Sample No.	$w_f/\%$	m_c/g	m_w/g	m_g/g	$m_s(3\%)/g$	m_f/g	$m_o(\text{GCC135+GCC137})(2\%)/g$
Y1	0	364.88	109.46	387.41	27.21	0.00	18.15
Y2	2	364.88	109.46	387.41	27.80	18.53	18.54
Y3	4	364.88	109.46	387.41	28.41	37.88	18.94
Y4	6	364.88	109.46	387.41	29.05	58.10	19.37
Y5	8	364.88	109.46	387.41	29.72	79.24	19.81

w_f —Mass fraction of foaming agent.

2.2 不同水灰比对赤泥基免烧透水砖性能的影响

图 3 为在保持目标孔隙率以及发泡剂添加量相同的情况下，改变水灰比得到的透水砖的抗压强度以及透水系数的变化情况。最大抗压强度和透水系

数分别为 11.20 MPa 和 2.09×10^{-2} cm/s。随着水灰比(w_c)从 0.20 上升至 0.35，赤泥基免烧透水砖的抗压强度逐渐上升，主要是因为随 w_c 的增大，浆料中水的占比增加，从而使水泥浆变得更稀，流动性和粘

附性增强^[42]。在砖体的养护过程中,流动的水泥浆会包裹更多的赤泥基免烧骨料,使得赤泥基免烧骨料之间连接性增强,最终成型后砖体的抗压强度得到提升。而在水泥浆包裹赤泥基免烧骨料的同时,也会使得透水砖骨料之间的空隙体积减少,导致砖体的透水性能下降,因此透水系数随着水灰比的增大一直呈下降趋势。

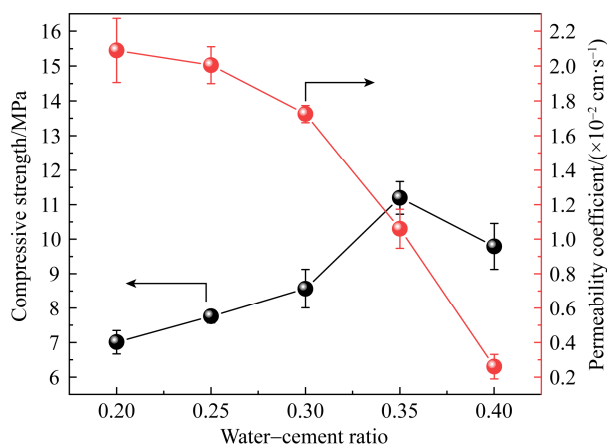


图 3 不同水灰比透水砖的抗压强度、透水系数测试结果
Fig. 3 Characterization of compressive strength and permeability coefficient of permeable bricks prepared with different water-to-cement ratios

然而当水灰比从 0.35 上升至 0.40 时,抗压强度出现了明显的下降。这可能是由于水灰比过大而导致水泥浆太稀,直接流过赤泥基免烧骨料之间的空隙沉积到砖体底部,这时会出现砖体的上部浆体减少,骨料之间的连接性减弱,而下部浆体沉积,因此力在砖体内部的分布不均,导致抗压强度下降^[43]。而由于砖体底部的浆体沉积,会严重堵塞透水砖的底部空隙,使得透水系数出现严重下降,这一现象与透水系数曲线的下降速率加快相吻合。

2.3 不同目标孔隙率对透水砖性能的影响

在透水砖制备过程中,孔隙率的大小直接影响着透水砖的性能。一般透水砖内部的孔隙分为 3 种,闭口孔、连通孔、开口气孔。而透水砖的透水性能主要由连通孔隙所贡献,连通孔隙所占的总体积便称作透水砖的孔隙率^[44]。一般来说,实验设计的目标孔隙率和透水砖成型之后的实际孔隙率之间存在一定的差距,往往是实际孔隙率小于目标孔隙率,而实际孔隙率一般都随着目标孔隙率的增大而增大。

由图 4 可见,最大抗压强度以及透水系数分别为 11.68 MPa 和 $2.38 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 。随着目标孔隙率的

增大,抗压强度和透水系数呈现明显的负相关。具体为:随着目标孔隙率的增大,砖体的抗压强度呈直线趋势不断下降,而砖体的透水系数显著增加。这主要是因为目标孔隙率增大,透水砖的实际孔隙率会随之增大,透水砖内部连通孔隙数量增多,水可以轻易从表层渗入,经连通孔隙从砖体流出;然而孔隙率的增大也会导致赤泥基免烧骨料之间的接触点位变少,在受到外力的作用时,力不能通过接触点位轻易地在砖体内部传递,从而会导致透水砖在受压时部分连接点位的局部压力过大,出现破碎,进而影响透水砖的力学性能。

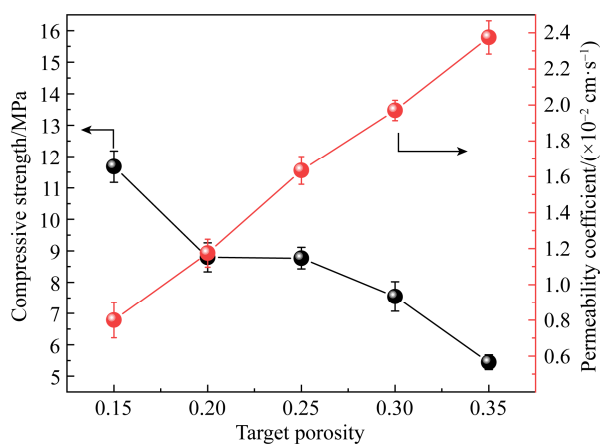


图 4 不同目标孔隙率透水砖的抗压强度、透水系数测试结果
Fig. 4 Characterization of compressive strength and permeability coefficient of permeable bricks prepared with different target porosity

2.4 不同发泡剂占比对透水砖性能的影响

由图 5 可见,在发泡剂添加量为 4% (质量分数) 时,观察到最大的抗压强度和透水系数分别为 9.70 MPa 和 $2.01 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 。发泡剂添加量的增加,对透水砖抗压强度以及透水系数的整体影响并不大。具体为:发泡剂占比从 0% 增加至 4% 期间,透水系数小幅度上升,而抗压强度则相应小幅下降。而当发泡剂占比继续上升时,透水系数反而开始下降,抗压强度则又开始缓慢上升。推测在发泡剂占比从 0% 上升至 4% 的过程中,抗压强度的减小以及透水系数的增大,均是因为双氧水分解在透水砖内部产生了更多孔隙,使得赤泥基骨料之间的结合性减弱,砖体变得疏松。由于发泡剂是 25% H_2O_2 (质量分数) 溶液,继续增大发泡剂的添加量会导致体系的水灰比过大。结合图 3 的分析可见,在水灰比过大的情况下会出现浆料沉积的情况,这时水灰比对

透水砖性能的影响就会占主要作用,使得 H_2O_2 的造孔作用被弱化。

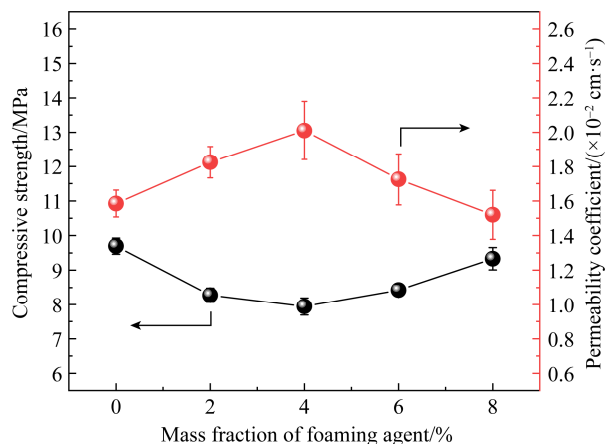


图 5 不同发泡剂占比透水砖的抗压强度、透水系数测试结果

Fig. 5 Characterization of compressive strength and permeability coefficient of permeable bricks prepared with different foaming agent content

2.5 赤泥基免烧透水砖强度形成机理

2.5.1 物相组成 赤泥基免烧透水砖的强度来源一般可以概括为: 初始成型机械强度以及水化作用强度^[45]。初始成型机械强度来源于成型过程中原料颗粒之间的挤压产生的自然粘结, 而水化作用强度则来源于碱性条件下原料中所含有的水硬性组分发生的水化反应生成的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶^[46]。在砖体成型后期, C-S-H 凝胶的逐渐生成进一步提升了砖体的强度。

图 6 为赤泥基免烧透水砖制备过程中赤泥、水泥、骨料以及成型后透水砖的粉末 XRD 谱。由图 6 可见, CaCO_3 是 4 种物质的共有组分, 赤泥、骨料

以及赤泥基免烧透水砖的特征峰位置基本保持不变, 说明在免烧工艺下, 赤泥中所含有的主要物相并未发生改变。对比水泥、骨料以及透水砖的谱图可以发现, 制砖前水泥中所含有的初始物相主要为 CaCO_3 以及 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (硅酸三钙), 然而将水泥和赤泥混合后所制得的骨料以及透水砖中并未发现 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 且出现了 $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$ 的特征峰。这一现象表明, 在赤泥提供的高碱度条件下, 硅酸三钙与水发生反应生成了 $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$, 而作为一种典型的 C-S-H 凝胶, $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$ 可以有效提升砖体的强度。

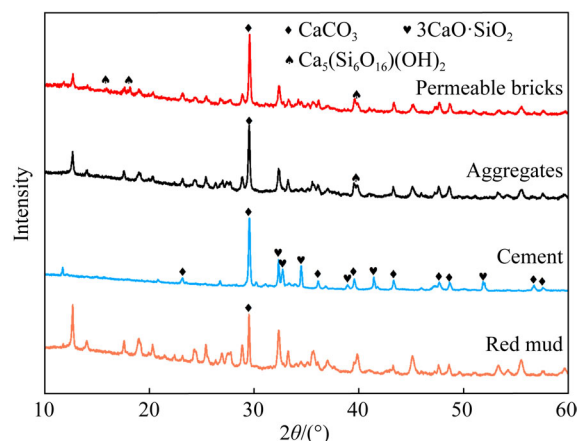
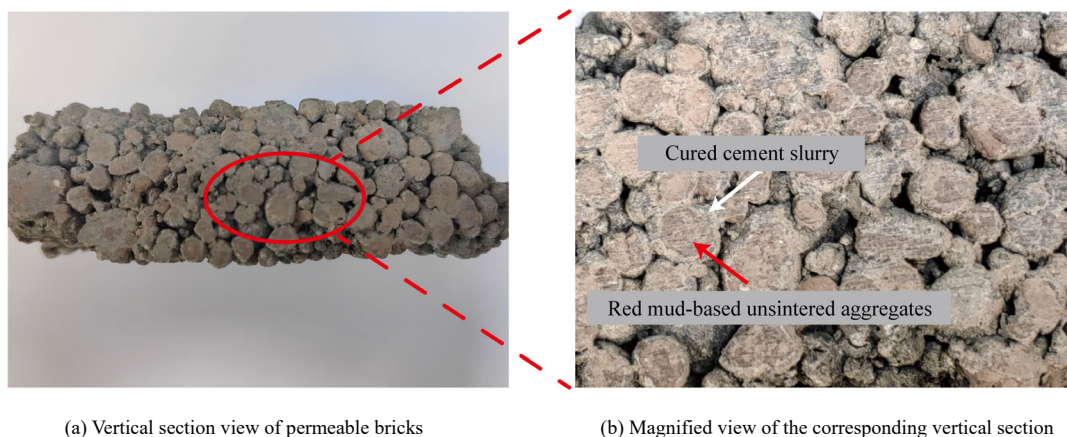


图 6 赤泥、水泥、骨料以及透水砖的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of red mud, cement, aggregates and permeable bricks

2.5.2 微观形貌 图 7 为透水砖截面的数码照片, 由图 7 可见, 截面中存在不同粒径的赤泥基免烧骨料, 骨料与骨料之间通过固化的水泥浆料进行连接。图 8 为水泥、赤泥、骨料、透水砖横截面以及竖截面的微观形貌照片。通过对比图 8a、图 8b



(a) Vertical section view of permeable bricks

(b) Magnified view of the corresponding vertical section

图 7 透水砖截面的光学照片

Fig. 7 Optical images of the vertical section of the permeable brick

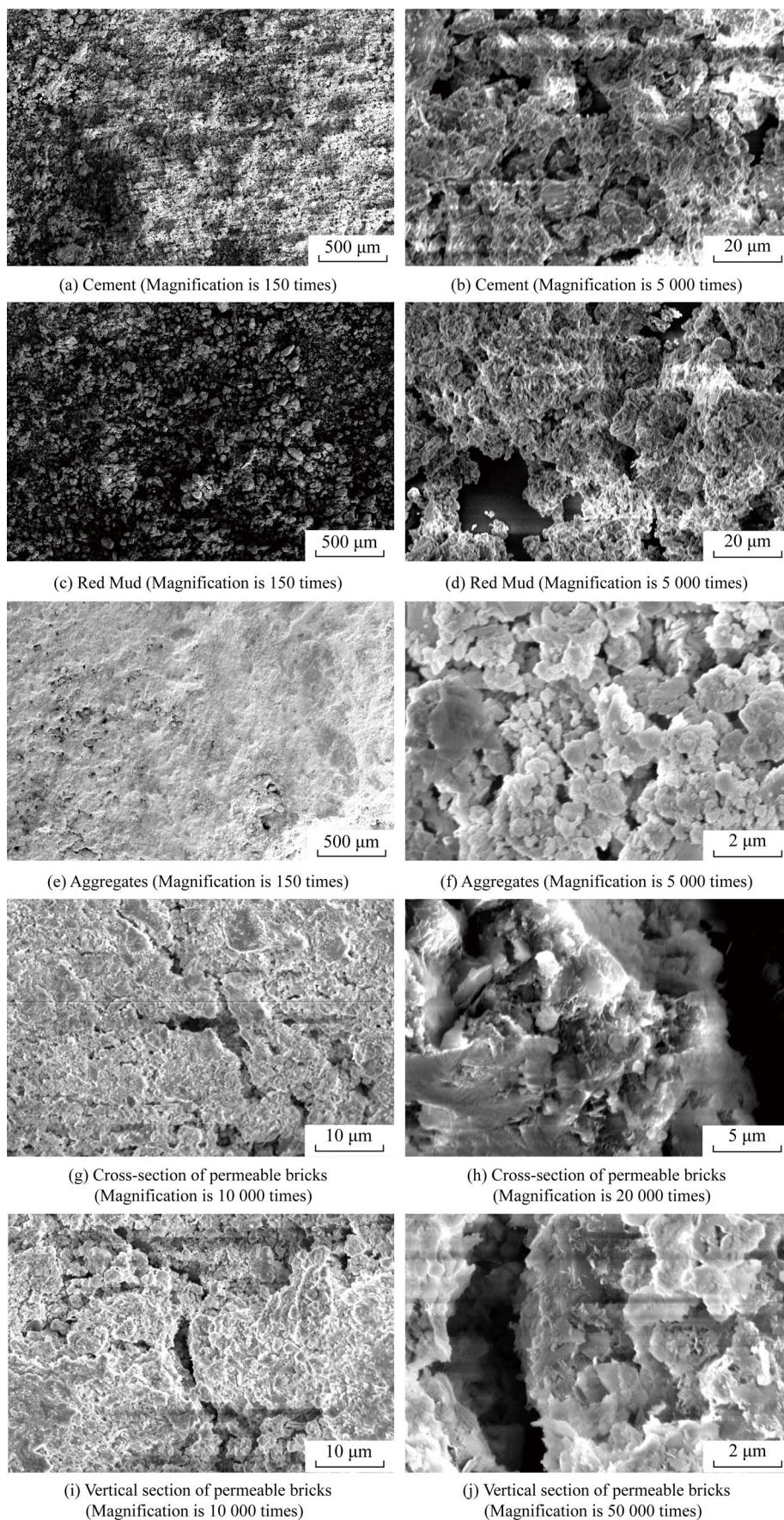


图 8 水泥、赤泥、骨料、透水砖横截面以及竖截面的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of cement, red mud, aggregates, cross-section and vertical section of permeable bricks

和图 8c、图 8d 可以发现, 相同放大倍数下赤泥粉末的表面明显比水泥粉末更加粗糙, 这可能是由于赤泥经过风化后导致的。由图 8e 可见, 相同放大倍数下赤泥基免烧骨料的表面比赤泥(图 8c)以及水泥(图 8a)表面更加光滑, 这是由于在造粒过程中, 赤泥与水泥在水以及体系碱度的作用下发生了水化作用, 生成了大量薄片状的水化凝胶, 在圆盘造粒机的充分搅动下水化凝胶均匀的包裹在骨料的表面, 同时也为骨料提供了强度支撑。由图 8g 和图 8h 可见, 在放大 10 000 倍时, 透水砖横截面以及竖截面上存在较为丰富的微型空隙, 这是砖体透水性的来源。与免烧骨料类似(图 8f), 在透水砖的横截面(图 8h)上也出现了许多薄片状的水化凝胶, 但是由于骨料之间粒径不均一, 在重力作用下形成的水化凝胶会沿着所附着的骨料表面向下分布。而在透水砖的竖截面上(图 8j), 可以观察到附着在骨料表面的水化产物更薄, 并且出现了许多絮状凝胶, 这与李子超等^[47]报道的赤泥基胶凝材料中产生的水合凝胶

产物的形貌相吻合。

上述分析以及 SEM 照片结果表明, 在赤泥基免烧骨料以及透水砖的制备过程中, 由于赤泥以及水泥的水化作用会在材料表面产生水化凝胶产物, 这也与 XRD 分析的结果相对应。这些水化产物之间相互搭接, 而又留有微小空隙, 从而既可以为砖体提供整体的强度性能, 又保有一定的透水性。

2.6 赤泥基免烧透水砖重金属浸出分析

赤泥基免烧透水砖浸出液中各重金属元素质量浓度如表 5 所示, 对应的各重金属元素毒性鉴别标准值如表 6 所示。由表 5 和表 6 可知, 赤泥基免烧透水砖浸出液中重金属含量最高的是 Cr, 3 块透水砖的浸出液质量浓度均达到了 40 $\mu\text{g/L}$ 以上, 其他重金属含量均低于 10 $\mu\text{g/L}$ 。将 3 块砖的浸出数据与标准限值进行对比可以发现, 3 块砖的浸出液中重金属浓度均远远低于浸出毒性鉴别标准值(GB/T 5085.3—2007), 这说明赤泥基免烧透水砖的浸出液毒性完全符合国家标准, 不存在环境安全风险。

表 5 赤泥基免烧透水砖浸出液各元素质量浓度

Table 5 Mass concentration of elements in the leached liquid of red mud based unsintered permeable bricks

$c/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$

Sample No.	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Fe
S3	0.01	49.70	0.21	2.89	3.23	1.98	0.06	1.54	708.76
K3	0.19	41.62	0.37	2.36	1.52	1.46	0.03	1.38	566.85
Y3	0.08	53.26	0.35	0.89	3.56	1.53	0.15	3.24	316.40

c—Mass concentration.

表 6 浸出毒性鉴别标准值

Table 6 Standard limit for identification of leaching toxicity

$c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$

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

3 结论

1) 本工作为协同解决赤泥资源化利用难题以及海绵城市建设提供了新思路, 将赤泥作为主要原料混合水泥进行造粒, 提升赤泥原料的强度, 得到堆积密度 $\rho_{\text{bv}}=1\,078.50\text{ kg/m}^3$, 表观密度 $\rho_{\text{ap}}=1\,724.14\text{ kg/m}^3$, 空隙率 $v=37.45\%$ 的赤泥基免烧骨料, 采用混料、压制、养护的流程, 结合体积法确定物料配比可以制得赤泥基免烧透水砖。

2) 不同水灰比可以通过改变透水砖内部流动浆料的稀稠程度来对砖体的性能产生影响。水灰比越大, 浆料流动性越强, 赤泥基免烧骨料外部包裹的浆料就越多, 连接性会增强, 孔隙会减少, 导致

抗压强度上升, 透水系数下降。当水灰比超过 0.35 时会引起浆料在透水砖下层沉积从而导致整体的力学性能下降。目标孔隙率的增大使得砖体内部的连通孔隙增多, 透水性能增强, 但是赤泥基免烧骨料之间的接触点位减少, 导致抗压强度下降。添加 25% 双氧水作为发泡剂可以有效提升砖体内部的孔隙度, 但是添加量超过 4% 时会导致水灰比过大, 此时水灰比对砖体性能的影响占主导地位。

3) XRD 分析结果表明, 赤泥以及水泥混合之后, 免烧骨料以及透水砖中明显出现了 $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$ 的衍射峰, 表明在制备过程中赤泥的高碱度特性有利于水泥中的水硬性组分发生水化反应生成 C-S-H 凝胶, 并且在 SEM 照片中可以明显观察到薄片状、絮状的水化凝胶产物附着在骨料表面, 它们的相互连接可以为透水砖提供强度支撑, 也提供了一定的孔隙度。

4) 透水砖的重金属浸出实验结果表明: 透水砖浸出液中重金属浓度均远远低于浸出毒性鉴别标

准限值,表明赤泥基免烧透水砖的重金属浸出风险很低。

参考文献:

- [1] WANG S H, JIN H X, DENG Y, et al. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review[J]. *J Clean Prod*, 2021, 289: 125136.
- [2] DING W, XIAO J H, PENG Y, et al. Iron Extraction from Red Mud using Roasting with Sodium Salt[J]. *Miner Process Extr Metall Rev*, 2021, 42(3): 153–161.
- [3] LI X F, ZHANG T A, LV G Z, et al. Summary of research progress on metallurgical utilization technology of red mud[J]. *Minerals*, 2023, 13(6): 737.
- [4] WANG Y X, ZHANG T A, LYU G Z, et al. Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue[J]. *J Clean Prod*, 2018, 188: 456–465.
- [5] PAN X L, WU H F, LV Z Y, et al. Recovery of valuable metals from red mud: A comprehensive review[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 904: 166686.
- [6] LI G H, LIU M X, RAO M J, et al. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 774–780.
- [7] HUANG Y F, CHAI W C, HAN G H, et al. A perspective of stepwise utilisation of Bayer red mud: Step two: Extracting and recovering Ti from Ti-enriched tailing with acid leaching and precipitate flotation[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 307: 318–327.
- [8] LI J, XU L, SUN P P, et al. Novel application of red mud: Facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of hierarchical porous AlOOH and Al_2O_3 microspheres as adsorbents for dye removal[J]. *Chem Eng J*, 2017, 321: 622–634.
- [9] DEIHIMI N, IRANNAJAD M, REZAI B. Characterization studies of red mud modification processes as adsorbent for enhancing ferricyanide removal[J]. *J Environ Manage*, 2018, 206: 266–275.
- [10] AYDIN S, AYDIN M E, BEDUK F, et al. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe_3O_4 /red mud-nanoparticles[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 670: 539–546.
- [11] PIETRELLI L, IPPOLITO N M, FERRO S, et al. Removal of Mn and As from drinking water by red mud and pyrolusite[J]. *J Environ Manage*, 2019, 237: 526–533.
- [12] SANDERSON P, NAIDU R, BOLAN N. Ecotoxicity of chemically stabilised metal(loid)s in shooting range soils[J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2014, 100: 201–208.
- [13] EGERIĆ M, SMIČIKLAS I, DOJČINOVIĆ B, et al. Interactions of acidic soil near copper mining and smelting complex and waste-derived alkaline additives[J]. *Geoderma*, 2019, 352: 241–250.
- [14] GAUTAM M, AGRAWAL M. Phytoremediation of metals using vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty) grown under different levels of red mud in sludge amended soil[J]. *J Geochem Explor*, 2017, 182: 218–227.
- [15] MÂRŞOLEA CRISTEA A C, ORBECI C, RUSEN E, et al. Design of polyurethane composites obtained from industrial plastic wastes, pyrite and red mud[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 405: 133319.
- [16] YAN P, CHEN B, AMINUL HAQUE M, et al. Influence of red mud on the engineering and microstructural properties of sustainable ultra-high performance concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 396: 132404.
- [17] GOU M F, HOU W L, ZHOU L F, et al. Preparation and properties of calcium aluminate cement with Bayer red mud[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 373: 130827.
- [18] LIU Y S, LI W Y, ZHANG Z Y, et al. Preparation of non-sintered building materials with a high content of red mud using magnesium oxychloride cement[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 408: 133501.
- [19] XIAO Y, JIANG Y, CHEN B, et al. Properties of red mud blended magnesium phosphate cements: Workability and microstructure evolution[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 409: 134023.
- [20] WU P F, LIU X M, ZHANG Z Q, et al. Properties of red mud-filled and modified resin composites[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 409: 133984.
- [21] LI H, DING L Q, REN M L, et al. Sponge city construction in China: A survey of the challenges and opportunities[J]. *Water*, 2017, 9(9): 594.
- [22] GUAN X, WANG J Y, XIAO F P. Sponge city strategy and application of pavement materials in sponge city[J]. *J Clean Prod*, 2021, 303: 127022.
- [23] XIE N, AKIN M, SHI X M. Permeable concrete pavements: A review of environmental benefits and durability[J]. *J Clean Prod*, 2019, 210: 1605–1621.
- [24] ZHU M G, WANG H, LIU L L, et al. Preparation and characterization of permeable bricks from gangue and tailings[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 148: 484–491.
- [25] YANG M, JU C G, XUE K R, et al. Environmental-friendly non-sintered permeable bricks: Preparation from wrap-shell lightweight aggregates of dredged sediments and its performance[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 273: 121751.
- [26] GUO Y C, WANG C, LI S, et al. Preparation of permeable ceramic bricks with tungsten tailings by two-stage calcination technology[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 134382.
- [27] LV R B, LIANG S, LI X L, et al. Production of water-permeable ceramic bricks derived from fly ash via a simple pellet method: Mechanism of mechanical strength and permeability[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 351: 128989.
- [28] 乐红志, 李洪达, 杜庆洋, 等. 一种半赤泥透水砖及其制备方法[P]. CN110092641A. 2019–08–06.
YUE Hongzhi, LI Hongda, DU Qingyang, et al. Semi-red mud water permeable brick and preparation method thereof. CN110092641A. 2019–08–06.
- [29] 乐红志, 李洪达, 杜庆洋, 等. 一种赤泥透水砖及其制备方法[P]. CN111908925A. 2020–11–10.
YUE Hongzhi, LI Hongda, DU Qingyang, et al. Red mud water permeable brick and preparation method thereof. CN111908925A. 2020–11–10.
- [30] 王庆, 乐红志, 关晓东. 一种赤泥透水砖制备工艺优化方法及系统[P]. CN116128119A. 2023–05–16.
- [31] 乐红志. 一种赤泥型透水砖的制备方法[P]. CN108101576B. 2021–05–07.
- [32] 李征. 改性磷石膏免烧透水砖的制备与性能[J]. *公路交通科技*, 2022, 39(7): 49–54.
LI Zheng. *J Highw Transp Res Dev*, 2022, 39(7): 49–54.
- [33] 巩志群, 李卫华, 王静, 等. 炉渣代建筑细骨料制备免烧型透水砖试验初探及强度性能表征[J]. *山东化工*, 2021, 50(15): 236–238.
GONG Zhiquan, LI Weihua, WANG Jing, et al. *Shandong Chem Ind*, 2021, 50(15): 236–238.
- [34] 孔祥法, 李伟, 张毅, 等. 铁尾矿基免烧透水砖的制备及其性能研

- 究[J]. 新型建筑材料, 2023, 50(5): 94–98.
- KONG Xiangfa, LI Wei, ZHANG Yi, et al. N Build Mater, 2023, 50(5): 94–98.
- [35] 王浩, 王海峰, 王家伟, 等. 赤泥免烧胶凝材料制备研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(6): 10–13.
- WANG Hao, WANG Haifeng, WANG Jiawei, et al. Non Met Mines, 2022, 45(6): 10–13.
- [36] 程娟. 透水混凝土配合比设计及其性能的实验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2007.
- CHENG Juan. A study on mix proportions design and performance of porous concrete[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2007.
- [37] 中国建筑科学研究院, 建筑材料工业技术监督研究中心, 同济大学, 陕西省建筑科学研究设计院, 黑龙江省寒地建筑科学研究院等. GB/T 17431.2—2010 轻集料及其试验方法 第2部分: 轻集料试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [38] 中国建材西安墙体材料研究设计院, 路桥集团国际建设股份有限公司, 中国建筑砌块协会, 中国建材咸阳陶瓷研究设计院, 昆山通海建材科技有限公司, 浙江工业大学建筑工程学院, 江苏优凝舒布洛克建材有限公司, 瑞尔信达(天津)现代建材有限公司等. GB/T 25993—2010 透水路面砖和透水路面板[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [39] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. JC/T 945—2005 透水砖[S]. 北京: 中国建材工业出版社, 2005.
- [40] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所. HJ 557—2010 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [41] 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 环境标准研究所. GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别[S]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- [42] 郭盼盼, 张云升, 宁瑶瑶. 轻质水泥基多孔材料的制备及基本性能研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(10): 147–152.
- GUO Panpan, ZHANG Yunsheng, NING Yaoyao. N Build Mater, 2020, 47(10): 147–152.
- [43] 孙凯. 透水混凝土透水性能及抗压强度试验研究[J]. 黑龙江水利科技, 2023, 51(3): 23–26.
- SUN Kai. Heilongjiang Hydraul Sci Technol, 2023, 51(3): 23–26.
- [44] 李学军. 全煤矸石免烧透水砖的制备及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- LI Xuejun. Preparation and properties of whole coal gangue unsintered permeable brick[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [45] 杨艳娟, 李建伟, 张茂亮, 等. 改性赤泥免烧砖的制备与放射性屏蔽机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(1): 95–99.
- YANG Yanjuan, LI Jianwei, ZHANG Maoliang, et al. Conserv Util Miner Resour, 2019, 39(1): 95–99.
- [46] 王双. 水化硅酸钙的制备及其对水泥混凝土性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.
- WANG Shuang. Preparation of hydrated calcium silicate and its effect on the properties of cement concrete[D]. Chongqing: Chongqing University, 2022.
- [47] 李子超, 朱俊阁, 乐红志, 等. 活化赤泥基胶凝材料的抗冻融性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(3): 965–976.
- LI Zichao, ZHU Junge, YUE Hongzhi, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2024, 43(3): 965–976.

Preparation of High-Strength Permeable Bricks with Red Mud: Influencing Factors and Structure–Performance Mechanism

JIN Shengyao¹, LOU Xiangyang¹, HU Jian¹, ZHU Jian², CHEN Hong¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Soil and Groundwater Pollution Control, School of Environmental Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China;
2. College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Extended Abstract

Introduction Red mud is a solid waste generated from alumina production, its massive accumulation occupying extensive land areas and leaching alkalis and heavy metals, leading to significant environmental issues such as soil alkalization and groundwater pollution. This study responds to the current demand for sponge city construction via innovatively utilizing red mud as a raw material to produce un-sintered aggregates through a novel pelletization process that leverages similarities between red mud and permeable brick materials. High-strength un-sintered permeable bricks were prepared via integrating mixing, molding, and curing techniques. These bricks improve overall compressive strength and permeability, while drastically reducing energy consumption and environmental impact during production. This approach presents a fresh perspective on red mud utilization and sponge city development, promising the environmental and economic benefits.

Methods The preparation of red mud-based unsintered permeable bricks involved: 1) pelletization, the aged red mud chunks were crushed, then mixed uniformly with P·O 42.5 ordinary Portland cement and water, and fed into a pelletizer for pelletization. The aggregated particles were removed and naturally cured for one week; 2) mixing, different proportions were designed based on a volumetric method, with red mud-based un-sintered aggregates, cement, water, and additives calculated and weighed according to these proportions, then added to a basin and mixed uniformly; 3) pressing, the uniformly mixed slurry was placed and pressed into a mold with the dimensions of 20 cm×15 cm×10 cm by a semi-automatic brick machine; 4) curing, the pressed permeable bricks were demolded and naturally cured for 1–2 d, then placed in a standard curing box for 28 d.

The phase structure and micro-morphology of the material were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning

electron microscopy (SEM). The heavy metal leaching performance of the permeable bricks was analyzed according to the national standards (HJ557–2010). The concentrations of ten metal elements in the leachate were determined inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS). In addition, the environmental risk of heavy metal elements in the leachate was evaluated according to the national standards (GB/T 5085.3–2007).

Results and discussion The bulk density (ρ_{bv}) of red mud-based aggregates is 1 078.50 kg/m³, with an apparent density (ρ_{ap}) of 1 724.14 kg/m³ and a porosity (v) of 37.45%. The analysis of the water-cement ratio (w_c) on permeable brick performance reveals that increasing w_c from 0.20 to 0.35 gradually enhances the compressive strength. This improvement stems from the increased fluidity and adhesive properties of the cement paste at a higher w_c , facilitating a better aggregate encapsulation and thereby improving the connectivity. However, increasing w_c beyond 0.35 to 0.40 results in a significant decrease in the compressive strength likely due to excessive fluidity causing settling of the cement paste.

The results of target porosity effect on permeable bricks demonstrate a negative correlation with the compressive strength and a positive correlation with the permeability coefficient. A greater porosity leads to increased interconnected pores within the bricks, enhancing water infiltration but reducing contact points crucial for stress transmission. This leads to localized increases in pressure and higher susceptibility to fracturing, thereby impacting the mechanical properties.

The results of foaming agent content effect on permeable brick performance indicate that increasing the foaming agent from 0% (in mass fraction) to 4% slightly increases the permeability coefficient, while marginally decreasing compressive strength. This effect results from hydrogen peroxide decomposition, creating additional pores within the bricks that weaken aggregate bonding and increase porosity. A further increase in foaming agent content reduces the permeability coefficient, while gradually enhancing compressive strength.

The XRD analysis confirms CaCO₃ as a common component in red mud, cement, aggregates, and permeable bricks. The characteristic peaks of red mud and aggregates remain unchanged, indicating no alteration in primary phases of red mud under the un-sintered process. In the permeable bricks, the characteristic peaks of 3CaO·SiO₂ are absent, whereas the peaks of Ca₅(Si₆O₁₆)(OH)₂ appear. This indicates that 3CaO·SiO₂ undergoes a reaction with water under high alkalinity conditions to produce Ca₅(Si₆O₁₆)(OH)₂, consequently boosting the bricks' strength. The microstructural observation of cross-sections and vertical sections reveals abundant micro-voids crucial for permeability. The cross-sections display flaky hydration gels distributed along aggregate surfaces, while the vertical sections exhibit thinner hydration products and flocculent gels.

The results of heavy metal leaching experiments reveal chromium (Cr) as the maximum concentration metal in leachates from red mud-based un-sintered permeable bricks, exceeding 40 µg/L, while other metals are below 10 µg/L. Leachate toxicity is well below the values of the national standards (GB/T 5085.3–2007), confirming compliance with environmental safety standards and minimal environmental risk for red mud-based un-sintered permeable bricks.

Conclusions Red mud-based un-sintered permeable bricks were prepared through pelletization, mixing, pressing, and curing. The water-cement ratio affected brick's performance. An increase in the water-cement ratio enhanced the fluidity of the slurry and increased compressive strength, but when the ratio exceeded 0.35, the mechanical properties deteriorated. Increasing the target porosity improved permeability but reduced compressive strength. Adding hydrogen peroxide as a foaming agent effectively increased porosity at levels below 4%, but excessive addition led to the reduced performance. The XRD analysis showed that a high alkalinity of red mud promoted the formation of C-S-H gel, enhancing compressive strength. The SEM images of the cross and vertical sections of the permeable brick revealed flaky and flocculent hydration gel products attached to the surfaces of the aggregates. The results of heavy metal leaching experiments indicated that the leaching risk of heavy metals from the permeable bricks was extremely low. This work could provide an effective approach to simultaneously address the challenges of red mud resource utilization and sponge city construction.

Keywords red mud; un-sintered permeable bricks; water–cement ratio; porosity; foaming agent