低碱度生态型人工鱼礁材料的实验研究

苏岳威',赵景刚2,张佳康',孙绍康',王俊祥',吕宪俊'

(1. 山东科技大学化学与生物工程学院,山东 青岛 266590;2. 山东河西黄金集团 有限公司,山东 招远 265400)

摘要:利用矿渣-CaO-脱硫石膏为胶凝材料、海砂为骨料,制备出了较高强度的新型人工鱼礁。借助力学性能测试、X射线衍射、热重分析和扫描电镜考查了脱硫石膏对新型人工鱼礁材料的抗压强度和水化产物的影响。结果表明:适量脱硫石膏的掺加能够显著提高 CaO 激发矿渣胶凝材料的胶结强度,促进钙矾石 (AFt) 在水化过程的优先生成,较佳石膏掺量条件下3d强度可提高 51.4%,7d强度提高 35.7%,28d强度提高 25.2%; 重金属离子溶出检测结果表明,浸泡试样的海水水质符合国家一类海水水质标准;表面浸出液 pH 值检测显示,人工鱼礁材料试块海水浸泡初期,表层有少量 OH 溶出,使浸泡液 pH 值由新鲜海水的 8.0 升至 8.5,但 60 d 后恢复到正常值:此外,海域实地挂板实验表明,制作出的鱼礁海水相容性良好,有大量水生生物附着。低碱度生态型人工鱼礁能够满足鱼礁的基本性能要求,具有广阔的应用前景,为矿渣及海砂的资源化综合利用提供了一条新的途径。

关键词: 矿渣; 海砂; 人工鱼礁; 海水相容性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.029

中图分类号: TD985; X75 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)01-0197-07

随着海洋捕捞技术的进步和强度的增加,世 界海洋渔业资源衰退愈加严重。各国为了解决这 种困境,正逐步加快海洋牧场的建设,其中海洋 海域环境的建设和改善,主要以投放人工鱼礁为 主要操作方法^[1-2]。

人工鱼礁(Artificial Reef, AR)是人为设置 在海中的构造物,其目的是改善海域生态环境, 促进渔业水产养殖生产,防止海洋荒漠化。AR表 面为固着生物提供了附着基质,为各种动植物生 长提供了庇护所^[3-4]。其材料可以由混凝土、天然 石材、塑料、帆布、锚块以及废弃的轮船、火车 等材料制成。其中,混凝土被认为是最受欢迎的 人工鱼礁材料,因为混凝土可以制成各种形状, 并容易与其他材料相结合^[5]。

部分学者虽然研究了新材料在鱼礁中的应用,但是目前人工鱼礁混凝土胶凝组分仍然是由 普通硅酸盐水泥(OPC)制成。基于 OPC 的 AR 的应用还存在两个主要问题。一是表面附近的高 pH 值。由于 OPC 的强碱性,正常混凝土在海水中浸泡至少需要 6 个月,才能使表面附近的 pH 值降至与海水相似,这阻碍了海洋生物的附着;另一方面,碱性水泥中可溶性 Ca²⁺再沉淀形成的碳酸盐会覆盖表面,阻止海洋生物的生长。

所以,有必要寻找一种新的胶凝体系帮助解 决上述针对 OPC 提出的两个问题。矿渣作为冶金 工业的主要废渣,一直是固体废弃物资源化研究 的重点对象。近年来,矿渣粉的生产也渐渐独立 于传统的水泥行业,逐步成为一个全新的绿色建 材行业。矿渣粉的胶凝性来源于玻璃体结构的解 体,在碱性条件下,溶液中的 OH 破坏矿粉玻璃体 钙相,加速矿粉溶解解离出硅相,进而生成硅酸 凝胶^[6-7]。陈勇等^[8]将碱激发矿渣制备的鱼礁材料 和水泥试块进行了相同条件下的海水浸泡液比 较,其结果显示,实验组海水的 pH 值均显著低于

收稿日期: 2021-09-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51674161);山东省自然科学基金(ZR2019BEE075) 作者简介:苏岳威(1996-),男,硕士研究生,主要从事资源综合利用方向研究。 通信作者:吕宪俊(1965-),男,教授,博士生导师。

水泥组。由此说明可以采用新型胶凝材料代替水 泥,完全可以降低鱼礁表面 pH 值。此外,Xu 等^[9] 指出胶凝材料在高铝、低硫酸盐条件下生成的水化 产物钙矾石 (AFt)可转变为 AFm,并与海水中游离 氯离子的结合形成弗雷德尔盐 (Ca₄Al₂O₆Cl₂·10H₂O), 降低游离氯离子含量,提高混凝土强度。并且近 年来,有限的天然细骨料资源和淡水资源也增加 了沿海地区 AR 的成本^[10-11],海砂的利用也逐渐走 进人们的视野。

基于以上考虑,本研究以矿渣、CaO、电厂脱 硫石膏为胶凝材料,以海砂为骨料,以海水为拌 和水制备了新型 AR,通过强度测试、水化产物微 观机理分析和海水相容性测试,评估了新型人工 鱼礁材料的可行性。

1 实验原料与实验方法

1.1 实验原料

实验所用的原料包括: 高炉矿渣、CaO、电厂 脱硫石膏、海砂和海水。

高炉矿渣取自日照钢铁控股集团有限公司, 勃氏比表面积为 490 m²/kg,主要化学组成(X-射 线荧光光谱分析)和 X-射线衍射(XRD)图谱分 别见表1和图1。



Fig.1 XRD pattern of Rizhao slag

在矿渣的 XRD 图谱中,存在一个宽且弥散的 衍射峰(2θ为30°左右),说明矿渣具有明显的玻 璃体结构。另外,2θ为29.4°和31.3°处微弱的尖 峰表明日照矿渣中存在少量碳酸钙和钙铝黄长石 结晶相。

CaO 为天津市北联精细化学药品开发有限公司分析纯产品。

脱硫石膏取自黄岛电厂,勃氏比表面积为 400 m²/kg, X-射线衍射(XRD)见图 2,其主要 成分为二水石膏。



图 2 脱硫石膏的 XRD Fig.2 XRD pattern of desulfurization gypsum

海砂取自黄岛石雀滩海域, 粒度组成见表 2, 细度模数为 2.86, 属于中砂。

表 2 海砂粒度组成

	Tab	ole 2 G	rain size cor	nposition o	f sea san	d
粒径/	4 56	4 56~2	$3626 \sim 112$	8 1 18~0 6	0.6~0.3	0.3~0.15
mm	4.50	1.50 2.	50 2.0 1.10	0 1.10 0.0	0.0 0.5	0.5 0.15
含量/%	0	4.12	10.01	58.04	24.04	3.01

拌和水选用黄岛石雀滩海边新鲜海水,主要 离子浓度见表 3。

表 3 海水中主要离子浓度/(mg·L⁻¹)

Table 3 Concentration of main ions in seawater $(mg \cdot L^{-1})$							
离子	Na^+	K^+	Ca^+	Mg^{2+}	Cl-	SO4 ²⁻	CO4 ²⁻
含量	11260.5	359.1	375.8	1162.5	17699.3	2127.3	105.2

1.2 样品制备

(1)首先将所有物料均烘干至含水率小于 1%。以矿渣、CaO、脱硫石膏为胶凝材料,海砂 为骨料,海水为拌和水,试块水灰比和灰砂比分 别为0.5和1:3,参照《水泥胶砂强度检验方法》 制备砂浆试样用于抗压强度测试,胶凝材料具体 配比见表4。成型试件在标准养护条件下养护24h 后拆模,继续在标准养护条件下养护至3d、7d、 28d龄期。

(2)净浆试样与砂浆试样相同的水灰比条件 下进行制备。所有试样均放置在恒温恒湿标准养 护箱中进行养护,相对湿度≥90%,温度保持在 (20±1)℃。净浆试样养护至规定龄期后取出压 碎,在无水乙醇中浸泡 72h 终止水化后,置于 50℃真空干燥箱中干燥至恒重,挑选小块试样进 行微观形貌分析,剩余样品磨至-0.074 mm 进行水 化产物分析。

	Table 4 Ratio of cementing material			ıl
编号		水左比		
	矿渣	CaO	脱硫石膏	小火山
AR1	80	20	0	0.5
AR2	80	15	5	0.5
AR3	80	12.5	7.5	0.5
AR4	80	10	10	0.5
AR5	80	7.5	12.5	0.5
AR6	80	5	15	0.5

表 4 胶凝材料配比

(3)用与步骤(1)同样的方法制备规格为 100 mm×100 mm 立方体试块,放置在标准养护箱养护28 d后置于105 mm×105 mm× 105 mm的塑料箱中,然后加入海水浸没试块,每隔3 d更换一次新鲜海水,更换前测试浸泡液的pH值(实验忽略水温,海洋藻类对pH值的影响)。

(4)用与步骤(3)类似的方法,将试块连续浸泡120d,取浸泡液测定鱼礁材料是否溶出不利于水体环境的重金属离子。重金属离子含量达标依据国家一类海水水质标准(GB3097)。

1.3 主要分析设备

利用 WYA-300 型压力实验机测试试块强度。 采用 Rigaku Utima IV型 XRD 分析仪对水化产物进 行分析。测试条件为: Cu 靶 Kα线(λ=1.5416Å), 扫描角度(2θ)范围 5~70°,步长为 0.02°,扫描 速度 8°/min。用 Mettler Toledo TGA2 对试样进行 热重(TG)分析。测试在氮气气氛下进行,温度 区间为 30~950℃,升温速率为 10℃/min。利用电 感耦合等离子体质谱仪(iCAP-MS)测定鱼礁材 料是否溶出不利于水体环境的重金属离子。利用 美国 Nova Nano SEM450 高分辨率扫描电镜对样品 进行微观形貌分析,加速电压为 15 KV。

2 实验结果与讨论

2.1 石膏掺量对鱼礁强度的影响

图 3 为不同石膏掺量条件下鱼礁试样抗压强 度随养护龄期的变化规律。 由图 3 可以看出,不同胶凝材料配合比条件 下对鱼礁试样强度变化明显,随着脱硫石膏取代 CaO 掺量的增大,整体强度出现先增大后减小的 趋势,当脱硫石膏掺量为 10% 时,各龄期试样的 抗压强度均为最大值,由此表明脱硫石膏在最佳 掺量条件下可以显著提高 CaO 激发矿渣的胶凝 性能,超过这个用量再增大石膏取代量将会对 强度产生不利的影响,反应 3 d 时,AR4 强度较大 为 17.51 MPa,7 d 到 28 d 由 27.12 MPa 增长到 33.43 MPa,相对于未掺加脱硫石膏样品,加入适 量脱硫石膏后,3 d 强度提高 51.4%,7 d 强度提 高 35.7%,28 d 强度提高 25.2%,由此可以看出, 脱硫石膏在早期对体系的水化过程和强度发展具 有重要的影响,能够极大的促进矿渣的早期水化。





Fig.3 Effect of the compressive strength of fish reef samples under different gypsum content

2.2 石膏掺量对净浆水化产物的影响

2.2.1 XRD 分析

抗压强度的发展与水化产物的种类、生成量和微观结构紧密相关,而水化产物主要受激发剂种类和用量的影响。试样 AR2、AR4、AR6 的养护 3 d 和 28 d 的 XRD 见图 4。

由图 4(a) 可知, 在养护 3 d 龄期内主要检测到 物相为钙矾石(AFt)、C-(A)-S-H 凝胶、Ca(OH)₂、 CaCO₃、过量剩余的 CaSO₄·2H₂O 以及未水化的钙 铝黄长石相(2CaO·Al₂O₃·SiO₂),且由于海水中 CI[·]的作用下,在脱硫石膏掺量较少时,产生了少 量的弗雷德尔盐 Ca₄Al₂O₆Cl₂·10H₂O,这主要是由 于海水中 CI⁻与脱硫石膏中的 SO₄²⁻,在水化反应过 程中,存在竞争效应,脱硫石膏掺量过高时, SO₄²⁻与矿渣中的 Al(OH)₄⁻优先生成了钙矾石,抑 制了弗雷德尔盐的生成^[12]。由钙矾石衍射峰的强 度可以看出,随着脱硫石膏掺量的增加,钙矾石 衍射峰逐渐增强,这主要原因是脱硫石膏为一种 溶解度低的强酸弱碱盐,在溶液中含有 Al(OH)₄, Ca²⁺等离子时,可迅速与这些离子结合形成钙矾 石,其反应式可简化为:



图 4 不同水化龄期的 XRD Fig.4 XRD patterns of different hydration ages

3CaSO₄·2H₂O+2Al(OH)⁺+3Ca²⁺+4OH⁺+ 20H₂O→3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O(钙矾石)

结合不同石膏掺量下砂浆的强度变化规律里 看,掺加脱硫石膏的早强作用主要是由于钙矾石 的形成,但是当石膏掺量过高时,钙矾石生成量 就会超过较佳期望值,从而和孔隙壁之间产生巨 大结晶压,破坏混凝土内部孔隙结构,导致抗压 强度的迅速下降^[13]。

由图 4(b)可知,在养护 28 d 龄期时,试样中 水化产物种类没有明显变化,但 C-(A)-S-H 凝胶, Ca(OH)₂ 和弗雷德尔盐的衍射峰明显增强,对于 AR6 中 3 d 时过量的 CaSO₄·2H₂O 随着反应时间的 进行,也逐渐被消耗。AR4 由于 C-(A)-S-H 凝胶 的增加,和少量弗雷德尔盐的生成,进一步增加 了试块的致密性,使得强度明显增强。 2.2.2 TG-DTG 分析

为进一步明确石膏掺量对净浆试样中水化产物种类和生成量的影响,对上述 3 个试样进行了 28 d 养护龄期条件下 TG-DTG 分析,测试结果见 图 5。





由图 5 可以看出, 28 d 养护龄期的 3 个试样 总失重率十分接近,说明试样中总体水化产物的 量大致相等: 但是从 DTG 曲线可以看出, 由于石 膏掺量的不同,各类水化产物的脱水失重峰有明 显的不同,50~250℃温度区间主要是钙矾石和 C-(A)-S-H凝胶的失重峰, AR6 在 50~250 ℃ 的 失重率最高为 17.74%, 相对于掺量为 5% 脱硫石 膏的 AR2 试样增加 23.19%。250~400 ℃ 温度区 间主要为弗雷德尔盐的失重峰,同样的海水拌和 条件下,随着石膏掺量的增大,弗雷德尔盐生成 量逐渐减小,这与前文中 XRD 分析结果相一致: 400~500 ℃温度区间主要是 Ca(OH), 的失重峰, 随着脱硫石膏的取代量逐渐增大,导致 CaO 含量 减小,从而影响 Ca(OH)2 的生成量, AR2 试样的 Ca(OH), 失重率最大为 2.2%; 600~800 ℃ 温度区 间主要是 CaCO₃ 的失重峰,主要为矿渣中原有的 少量 CaCO₃,及试样水化过程中部分碳化。

2.2.3 SEM 分析

为了进一步了解水化产物的结构和类别,利 用扫描电镜分析了 AR2、AR4 和 AR6 的 28 d 养护 龄期净浆试样。结果见图 6。

由图 6 可知,随着石膏掺量的增加,明显促进了水化浆体中针棒状钙矾石(AFt)的生成。其中,AR2试样水化产物多为六边形片状 Ca(OH)₂,且矿渣颗粒被覆盖的一层凝胶水化产物;AR4 矿渣颗粒表面除凝胶状水化产物外,还生成部分针

棒状钙矾石(AFt)搭接在颗粒之间,在结构中起 到"拉筋"作用,从而促进了强度的提高^[14]; AR6试样则产生大量 AFt,导致结构不够致密, 降低了抗压强度。



图 6 28 d 水化龄期的 SEM 分析 Fig.6 SEM analysis of 28 d hydration age

3 新型人工鱼礁材料的生态相容性 评价

选用强度最高的 AR4 试样进行生态相容性测 试,包括重金属离子浸出测试,表面浸出液 pH 值 检测,和真实海域生物附着实验。

3.1 重金属含量测试

在向海洋投放人工鱼礁前,进行了重金属离子的浸出测试,并与国家一类海水水质标准(GB 3097)进行了对比,实验结果见表 5。

由表 5 结果显示, AR4 鱼礁材料的浸出液中 重金属含量远小于国家限制值,满足国家一类海 水水质标准,具有安全可用性,可以投放真实海 洋环境中。

表 5	温出海由重全届南子测试数据
TX J	这山121中里立周南丁州以奴16

	Table 5 Test data of heavy metal ions in the leachate								
长口		各重金属离子浓度/(mg·L-1)							
件品	Hg	Cr	Pb	Cd	Cu	As			
国标	≤0.0005	≤0.1000	≤0.0050	≤0.0050	≤0.0100	≤0.0300			
AR4	-	0.0030	0.0005	-	0.0040	-			
· · ·	+ - >= +-								

注: -表示没有

3.2 表面浸出液 pH 值检测

本实验统计了浸出液近 60 d 的 pH 值,并与 相同条件下的普通硅酸盐水泥试块进行了对比, 鱼礁表面浸出液 pH 值与海水 pH 值相近时,易于 藻类生物在礁体表面的附着生长。实验结果见 图 7。



Fig.7 Change rule of seawater pH value of immersion test block

图 7 结果显示,浸泡 AR4 试块的海水 pH 值 从 8.5 逐渐下降,至 60 d 时降至 8.0 左右,接近新 鲜海水样品的 pH 值(新鲜海水 pH 值在 8.0 左 右)。而水泥试块,由于不断生成 Ca(OH)2 导致 碱度较强,60 d 时 pH 值大约在 9.5。

3.3 海洋环境生物附着实验

实验采用标准养护 28 d 后的 AR4 试样和普通硅酸盐水泥试块各 10 块,尺寸为 200 mm×200 mm×20 mm 的挂板试件,投放于青岛石雀滩海域,实验地点为潮间带区域,实验期间于低潮时取样 2 次,即试件投放后 30 d、90 d。取样方法为利用游标卡尺随机选择 3 cm×3 cm 的五个区域,小刀刮下附着生物后装入体积分数为 5% 的福尔马林溶液中进行固定,带回实验室进行种类鉴别。

第一次采样时,肉眼观测试块表面无生物附着。第二次采样时,AR4试块表面已布满附着生物(图 8a),水泥试块表面多为耐碱性强的藤壶

附着,种类单一(图 8b)。AR4 附着生物名录见表6。



图 8 投入后 90 d 时试块生物附着效果 Fig.8 Biological attachment effect of the test block 90 days after being put in

Table 6	List of attached organisms on AR4 test block					
中文名称	拉丁名称	类别	数量			
孔石莼	Ulvapertusa	藻类-绿藻	6			
环节藻	Champiaparvula	藻类-红藻	4			
日本多管藻	Polysiphoniajaponicus	藻类-红藻	2			
海葵	Anthopleurasp	刺胞动物	3			
裂虫科一种	Syllidae	多毛类	1			
褶牡蛎	Grassostreacf.Plicatula	软体动物	6			
纹藤壶	B.amphitriteamphitrite	甲壳类	1			
扇贝	Placopectamagellanicus	软体动物	3			
太平洋牡蛎	Grassostreagigas	软体动物	1			
紫贻贝	M.provincialis	软体动物	2			
麦秆虫	Caprellasp	甲壳类	1			
青岛板钩虾	S.qingdaoensis	甲壳类	2			
长尾亮钩虾	Photislongicaudata	甲壳类	3			

表 6 AR4 试块附着生物名录

综合第二次采样结果可知,制备的低碱度生态型人工鱼礁材料共附着5类13种生物,由此说明该材料易于被海洋藻类及其他生物附着,可以吸引各类生物到藻场觅食,形成完整的能量流动,从而产生新的生态系统。新型人工鱼礁的存在,对水域中生物种类和生物量的增长,有着积极的意义。

4 结 论

(1)选用矿渣-CaO-脱硫石膏为胶凝材料, 海砂为骨料制备的新型人工鱼礁混凝土,在28d 标准养护龄期条件下抗压强度最大为33.43 MPa, 满足人工鱼礁的力学性能要求。

(2) 通过水化产物分析结果可知,适量的脱

硫石膏加入,可以影响矿渣水化产物的种类,促 进矿渣中活性 Al₂O₃ 与 SO₄²⁻和 Ca²⁺反应生成钙矾 石 (AFt),提高体系强度,但超过较佳用量时,强 度下降明显。

(3)制备的新型鱼礁试件浸出液中重金属含量满足国家一类海水水质标准;试块在海水浸泡初期,表层有少量 OH 溶出,使浸泡液 pH 值略有上升,但 60 d 后恢复到正常值

(4)通过新型鱼礁试件与普通硅酸盐水泥试件在生物附着种类上的对比,可以发现新制备的人工鱼礁海水相容性好,易于生物附着,是具有良好生态性能的鱼礁材料。

参考文献:

[1] Zheng X, Ji T, Easa S M, et al. Evaluating feasibility of using sea water curing for green artificial reef concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187:545-552.

[2] Chen C, Ji T, Zhuang Y, et al. Workability, mechanical properties and affinity of artificial reef concrete[J]. Construction and Building Materials, 2015, 98:227-236.

[3] 江艳娥, 陈丕茂, 林昭进, 等. 不同材料人工鱼礁生物诱集 效果的比较[J]. 应用海洋学学报, 2013, 32(3):418-425.

JIANG Y E, CHEN P M, LIN Z J, et al. Comparison of effectiveness of various artificial reef materials for fish attraction[J]. Journal of Applied Oceanography, 2013, 32(3):418-425.

[4] 于淼, 倪文, 陈勇, 等. 齐大山铁尾矿制作人工鱼礁材料的 研究[J]. 金属矿山, 2012, 11:163-168.

YU M, NI W, CHEN Y, et al. Investigation on artificial reefs materials made from Qidashan Iron Tailings[J]. Metal Mine, 2012, 11:163-168.

[5] 王震, 公丕海, 关长涛, 等. 青岛石雀滩海域人工鱼礁材料 对附着生物群落结构的影响 [J]. 渔业科学进展, 2019, 40(4):163-171.

WANG Z, GONG P H, GUAN C T, et al. Effect of different artificial reefs on the community structure of organisms in Shique Beach of Qingdao[J]. Progress in Fishery Sciences, 2019, 40(4):163-171.

[6] 刘庆, 臧浩宇, 吴蓬, 等. NaOH 激发矿渣胶凝材料的²⁹Si NMR 研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(2):553-558.

LIU Q, ZANG H Y, WU P, et al. ²⁹Si NMR Study of NaOH-Activated Slag Cementitious Materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(2):553-558.

[7] 范剑明, 李娜, 冯鑫国. 粉煤灰/矿渣复合基沙土固化剂的制备及固化性能研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):105-109.

FAN J M, LI N, FENG X G. Study on preparation and curing performance of fly ash/slag-based soil stabilizer[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):105-109.

[8] 陈勇, 田涛, 倪文, 等. 凝石胶凝材料作为人工鱼礁材料的可行性研究 I ——海水的 pH 及其与水泥供试体的比较[J]. 大连海洋大学学报, 2012, 27(3):269-274. CHEN Y, TIAN T, NI W, et al. The feasibility of congealing stone used as artificial reef materials I — —compressive strength, and pH in immersed seawater reference to cement[J]. Journal Of Dalian Ocean University, 2012, 27(3):269-274.

[9] Xu Q, Ji T, Yang Z, et al. Steel rebar corrosion in artificial reef concrete with sulphoaluminate cement, sea water and marine sand[J]. Construction and Building Materials, 2019, 227:116688-116698.

[10] Xu Q, Ji T, Yang Z, et al. Preliminary investigation of artificial reef concrete with sulphoaluminate cement, marine sand and sea water[J]. Construction and Building Materials, 2019, 211:837-846.

[11] 李田雨, 张玉梅, 刘小艳, 等. 海水海砂高性能海工混凝 土力学及早期工作性研究[J]. 混凝土, 2019, 11:1-5.

LI T Y, ZHANG Y M, LIU X Y, et al. Research on the

preparation and durability of brine marine sand high performance concrete[J]. Concrete, 2019, 11:1-5.

[12] Dilnesa B Z, Wieland E, Lothenbach B, et al. Fecontaining phases in hydrated cements[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 58:45-55.

[13] Santhanam M, Cohen M D, Olek J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(4):585-592.

[14] 吴蓬, 吕宪俊, 王俊祥, 等. 硬石膏对熟料激发矿渣水化 反应的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(3):615-622.

WU P, LV X J, WANG J X, et al. Effect of anhydrite on hydration of clinker activated slag cementing materials[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(3):615-622.

Experimental Study on Low Alkalinity Ecotype Artificial Reef Materials

Su Yuewei¹, Zhao Jinggang², Zhang Jiakang¹, Sun Shaokang¹, Wang Junxiang¹, Lv Xianjun¹

(1.College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology,

Qingdao, Shandong, China; 2.Shandong Hexi Gold Group Co., Ltd., Zhaoyuan, Shandong, China) Abstract: A new type of artificial reef with high strength was prepared by using slag-CaO-FGD gypsum as cementitious material and sea sand as aggregate. The effects of FGD gypsum on the compressive strength and hydration products of the new artificial reef materials were investigated by means of mechanical properties test, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and SEM. The results show that the addition of appropriate amount of desulfurized gypsum can significantly improve the cementitious strength of CaO activated slag cementitious materials, and promote the preferential formation of ettringite (AFt) in the hydration process. Under the optimal gypsum content, the 3 d strength can be increased by 51.4%, the 7 d strength by 35.7%, and the 28 d strength by 25.2%. The dissolution test results of heavy metal ions show that the seawater quality of the immersed samples conforms to the national first class sea water quality standard; pH detection of surface leaching solution showed that a small amount of OH⁻ dissolved in the surface of the artificial reef material test block at the initial stage of seawater immersion, so that the pH value of immersion solution increased from 8.0 of fresh seawater to 8.5, but returned to the normal value after 60 days; in addition, the real sea area hanging board experiment showed that the reef had good marine compatibility and a large number of aquatic organisms attached. Low-alkalinity ecological artificial fish reefs can meet the basic performance requirements of fish reefs, have broad application prospects, and provide a new way for the comprehensive utilization of slag and sea sand.

Keywords: Slag; Sea sand; Artificial reef; Marine compatibility

(上接第 184 页)

the smooth progress of the electrolysis process, but also accelerate the corrosion of the equipment. In this paper, the alkaline washing process is used to remove fluorine and chlorine from the high fluorine and chlorine zinc oxide soot from a multi-hearth furnace. Effect of sodium carbonate concentration, alkaline washing temperature, alkaline washing time, liquid-solid ratio, and sodium hydroxide concentration on the removal rate of fluorine and chlorine is studied, adding the influence of zinc loss rate. The results show that under the conditions of a sodium carbonate concentration of 150 g/L, an alkaline washing time of 2 h, a reaction temperature of 80° C, a slurry-to-solid ratio of 5:1, and a sodium hydroxide concentration of 40 g/L, the composite lye will affect the multi-hearth furnace. The removal rate of zinc oxide, fluorine and chlorine is the best, 85.01% and 93.57% respectively, and the loss rate of zinc is 2.67%.

Keywords: Multi-hearth furnace; Zinc oxide; Alkaline washing; Defluorination and chlorine removal