

烧结温度对铁尾矿多孔陶瓷结构及性能的影响

李润丰, 周洋, 郑涌, 孙智勇, 李翠伟, 黄振莺

(北京交通大学, 北京 100044)

摘要: 以北京密云地区铁尾矿为原料, 采用水基料浆泡沫注凝成形-无压烧结工艺制备了具有高气孔率的铁尾矿多孔陶瓷。结合 X 射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)观察及性能测试结果, 探讨了烧结温度对铁尾矿多孔陶瓷的孔隙率、体积密度、物相组成、抗压强度、显微结构和孔径分布的影响规律。结果表明: 采用泡沫注凝法制备的铁尾矿多孔陶瓷的气孔结构复杂, 由大的球形气孔与分布于球形孔壁上的微气孔组成, 球形孔径均匀分布于 22~78 μm 之间。随着烧结温度从 1070 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 1120 $^{\circ}\text{C}$, 多孔陶瓷的显气孔率由 89% 降低至 72%, 体积密度由 0.29 g/cm^3 上升至 0.76 g/cm^3 , 抗压强度由 0.46 MPa 上升至 6.19 MPa。当温度升高至 1120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 尾矿中的主晶相石英因溶解于液相而使其衍射峰明显变弱, 同时烧结体进一步收缩致密化, 结构更加紧密, 使得强度显著提高。

关键词: 铁尾矿; 泡沫注凝法; 多孔陶瓷; 烧结温度; 性能

中图分类号: TM285

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-103-05

北京西北部山区矿产资源丰富, 其中铁矿主要分布在密云境内。经过多年的开采, 铁尾矿的年净增量达到 $3.07 \times 10^6 \text{ t}$, 堆存量早已超过 $4.3 \times 10^7 \text{ t}$ ^[1]。铁尾矿的大量堆存不仅占用宝贵的土地资源, 污染环境, 破坏植被, 而且已经威胁到北京重要水源地密云水库的水质, 存在着巨大的安全隐患^[2]。因此探索铁尾矿利用新技术, 加快其综合利用步伐, 缓解铁尾矿对北京生态环境造成的压力已经迫在眉睫。

多孔陶瓷具有高气孔率、高表面积、高化学稳定性、低热导率、低密度等优点, 广泛应用于隔热材料、除尘过滤、催化剂载体等领域。以尾矿为原料制备多孔陶瓷不仅可消除其对环境的不利影响, 而且能转化为高附加值的产品^[3-5]。Taoyong Liu 等^[6]以铅锌尾矿、赤泥和石英砂为原料, 以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为烧结助剂制备出孔隙率为 76.2% 的多孔陶瓷, 主要晶相为 $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$ 。舒豪等^[7]利用钼尾矿、滑石、硼砂、氧化铝作为主要原料, 碳化硅作为发泡剂, 采用发泡法制备闭孔多孔陶瓷, 其孔隙率及体积密度分别为 81%、0.4 g/cm^3 。王德民等^[8]以低硅铁尾矿为主要原料制备出了尾矿添加量达 77%(质量分数)的多孔陶瓷, 其表观密度、显气孔率和平均孔径分别为 1.33 g/cm^3 、54% 和 19.80 μm 。然而以北京地区高硅铁尾矿为原料制备高显气孔率、高尾矿含量的多孔陶瓷目前还未见报道。

泡沫注凝法是近年发展起来的一种将料浆机械搅

拌发泡和凝胶注模成形工艺相结合而制备多孔陶瓷的新方法。该方法的原理为将发泡剂、稳泡剂加入到陶瓷浆料中进行搅拌发泡, 并通过加入催化剂和引发剂, 使浆料中的有机单体与交联剂快速交联聚合形成三维网络结构, 将含有泡沫的浆料原位固化成形^[9]。Sepulveda^[10]首次采用泡沫注凝法成功制备出了多孔氧化铝陶瓷。利用该方法制备的多孔陶瓷具有孔隙率高、孔径小且分布均匀、坯体强度高、成形参数可控等优点^[11]。Cuiwei Li 等^[9]采用泡沫注凝法制备了钙长石多孔陶瓷, 其气孔率、体积密度、抗压强度分别为 69%~91%, 0.24~0.83 g/cm^3 和 0.56~10.09 MPa。

本实验以密云铁尾矿为原料, 不添加其它烧结助剂, 采用水基料浆泡沫注凝成形-无压烧结工艺制备铁尾矿多孔陶瓷, 重点研究了烧结温度对多孔陶瓷结构与性能的影响, 分析了不同烧结温度下多孔陶瓷的物相组成、显气孔率、孔径结构、抗压强度等的变化规律, 以期获得一种性能优良、环境友好的铁尾矿多孔陶瓷, 满足在除尘过滤、催化剂载体等领域的应用要求。

1 实验

本实验所用原料为北京密云地区首云矿业集团公司 2015 年铁矿石开采产生的泥状细颗粒铁尾矿, 平均粒径为 10.74 μm , 主要由石英、长石及粘土矿物如绿

收稿日期: 2017-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(51472024)

作者简介: 李润丰, 男, 1990 年生, 博士生, 北京交通大学轨道交通特种材料研究所, 北京 100044, 电话: 010-51687277, E-mail: 14116375@bjtu.edu.cn

泥石、蒙脱石构成，其成分如表 1 所示。

将去离子水、有机单体（丙烯酰胺）、交联剂（亚甲基双丙烯酰胺）和分散剂（聚丙烯酸胺）配制成预混液，按照表 2 配方将干燥后的尾矿原料粉加入预混液中球磨 15 h，再在均匀分散的料浆中加入适量的发泡剂和稳泡剂，通过高速机械搅拌进行发泡，直至料浆体积不再发生变化时加入催化剂（四甲基乙二胺）和引发剂（过硫酸铵），然后将搅拌均匀的含泡浆料注入模具内固化成形，再进行脱模、干燥。

将干燥后的多孔陶瓷坯体放入马弗炉中，以 2 °C/min 升至 900 °C 保温 2 h，再分别在 1070, 1080, 1090, 1100, 1110, 1120 °C 下烧结 3 h，得到多孔陶瓷试样。

采用 X 射线衍射分析仪(日本岛津，7000 型)在 Cu 靶、扫描速度 2°/min 条件下，测定铁尾矿原料以及各烧结样品的物相组成；以水为介质，采用煮沸法测定多孔陶瓷的显气孔率和体积密度；将试样加工成直径 φ 20±0.5 mm，高 20±0.5 mm 的圆柱体，采用万能材料试验机测试多孔陶瓷的抗压强度。材料的显气孔率、体积密度、抗压强度等性能数据均为 7 个试样的平均值。

采用扫描电镜(德国蔡司 ZEISS-EVO18)观察试样的显微结构；采用压汞法(AutoPore IV 9500 V1.05)测定材料的孔径分布。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对多孔陶瓷显气孔率和体积密度的影响

图 1 给出了在不同温度烧结下铁尾矿多孔陶瓷的显气孔率和体积密度。从图 1 可以看出，随着烧结温度的升高，试样的显气孔率呈单调下降趋势，体积密度呈单调上升趋势。显气孔率由 1070 °C 时的 89.2% 下降至 1120 °C 时的 71.6%，同时试样体积密度由 1070 °C 时的 0.29 g/cm³ 上升至 1120 °C 时的 0.76 g/cm³。随着烧结温度的升高，原子的扩散动能逐渐增大，烧结活性增强，反应加剧，强化了尾矿颗粒之间的连接。

表 1 北京密云地区铁尾矿主要成分

Table 1 Chemical composition of iron ore tailing (ω/%)								
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Others
60.11	14.73	8.66	6.79	6.60	1.56	0.58	0.32	0.63

表 2 实验配方

Table 2 Composition of samples (g)				
Tailing	Water	Monomer	Cross-linking agent	Dispersant
45	55	5.5	0.55	1.38

当烧结温度高于 1100 °C 时，多孔陶瓷显气孔率和体积密度的变化突然加剧。说明此温度可能是原料中液相显著形成的温度，故高于 1100 °C 后坯体的烧结收缩程度加剧，从而导致多孔陶瓷的气孔率显著下降，体积密度显著增大。

2.2 烧结温度对多孔陶瓷物相组成的影响

图 2 是尾矿原粉与烧结温度分别为 1080, 1120 °C 制备的铁尾矿多孔陶瓷的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出，尾矿原料的主晶相为石英和辉石，与表 1 中的成分相符。当烧结温度为 1080 °C 时，原料中的粘土矿物、方解石已完全分解生成 CaO, MgO 等碱性氧化物、铁氧化物及 CO₂ 气体，同时一些新的结晶相开始形成，如普通辉石、透辉石及长石。随着烧结温度进一步升高，普通辉石、透辉石、赤铁矿相的衍射峰强度变化不明显，而主晶相石英的衍射峰明显减弱。这是由于高温下石英能够与硅铝酸盐反应形成低共熔物^[12]，因而在此温度下有较多的石英相参与反应形成液相^[13]，使得石英衍射峰减弱、含量减少，液相含量迅速增加，熔融液相充填固体颗粒间隙，起到促进烧结的作用，导致图 1 中多孔陶瓷体积密度和孔隙率的显著变化。

2.3 烧结温度对多孔陶瓷抗压强度的影响

图 3 为不同烧结温度下多孔陶瓷试样的抗压强度。从图中可以看出，随着烧结温度由 1070 °C 升至 1120 °C，抗压强度由 0.46 MPa 不断提高至 6.19 MPa，且与密度变化相对应。当烧结温度高于 1110 °C 后，抗压强度显著提高 2.5 倍。这是由于液相烧结使得多孔陶瓷骨架连接紧密、密度增大，因此抗压强度随温度显著提高。当烧结温度高于 1120 °C 时，因为试样收缩大，原有形状难以保持，并且收缩不均匀导

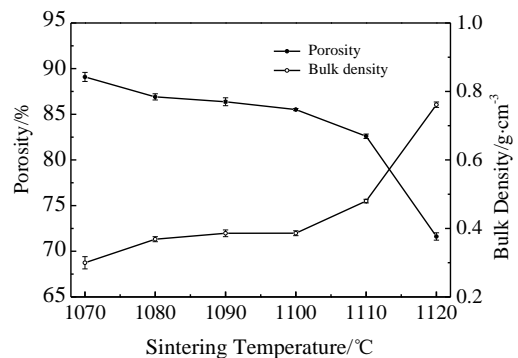


图 1 烧结温度与试样显气孔率和体积密度的关系

Fig.1 Relationship between sintering temperature with porosity

and bulk density

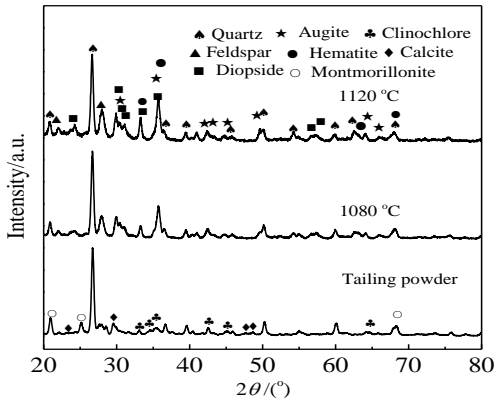


图 2 尾矿原料及 1080, 1120 °C 温度烧结后样品的 XRD 图谱
 Fig.2 XRD patterns of tailing powder, porous ceramics sintered at different temperatures

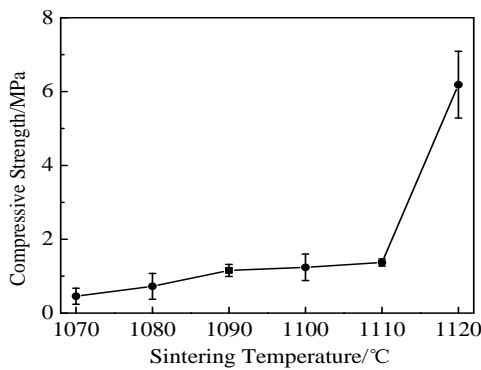


图 3 试样烧结温度与抗压强度的关系
 Fig.3 Relationship between sintering temperature with compressive strength

致热应力过大也易于形成宏观裂纹。因此 1120 °C 为本实验中密云铁尾矿多孔陶瓷的极限烧结温度。

2.4 烧结温度对铁尾矿多孔陶瓷显微结构的影响

图 4 为不同烧结温度下铁尾矿多孔陶瓷烧结表面的扫描电镜照片，其中图 4d 为图 4c 的局部放大图。从图中可以看出，采用泡沫注凝法制备的铁尾矿多孔陶瓷表面分布着 20~200 μm 大小不等、结构复杂的球形气孔。大尺寸的球形气孔是通过搅拌发泡工艺引入的气泡形成的，而孔壁上的微气孔则是坯体中有机单体等有机物在烧除过程中所形成的气体通道。随着烧结温度的升高，部分孔壁上的微气孔被液相所填充，而由于球形孔壁的不完整性使得气孔之间相互连通，形成开气孔的多孔陶瓷骨架结构^[14]。

图 5 是不同烧结温度下铁尾矿多孔陶瓷试样的断面照片，其中图 5d 为图 5c 的局部放大图。由图 5a 可以看出，经 1080 °C 烧结后试样孔壁上微气孔较多，陶瓷颗粒未被玻璃相包裹，颗粒棱角较为分明，颗粒之间结合不紧密，陶瓷骨架不致密。随着烧结温度从 1090 °C 上升至 1100 °C，烧结过程中液相含量逐渐增多，孔壁上颗粒之间的结合逐渐牢固，1100 °C 时已有较多的液相生成，如图 5c、5d 所示，将石英等固相颗粒粘结成一体。可见熔融液相对铁尾矿多孔陶瓷的烧结致密及固相反应起着重要的促进作用^[13]，因此试样的抗压强度随烧结温度的升高而增大。

2.5 烧结温度对铁尾矿多孔陶瓷孔径分布的影响

图 6 是采用压汞法测定的不同烧结温度下铁尾矿多孔陶瓷的孔径分布。由图可知，不同烧结温度制备的铁尾矿多孔陶瓷的孔径主要集中在 22~78 μm 之间。随着烧结温度从 1090 上升至 1100 °C，虽然孔径的尺寸范围没有发生明显变化，但是 20~40 μm 孔径的气孔增多，40~70 μm 孔径的气孔则相对减少，孔径呈降低趋势，且出现部分孔洞的消失和兼并^[9]。多孔陶瓷的孔径与其强度成反比，较小的孔径有助于力学性能的提高。

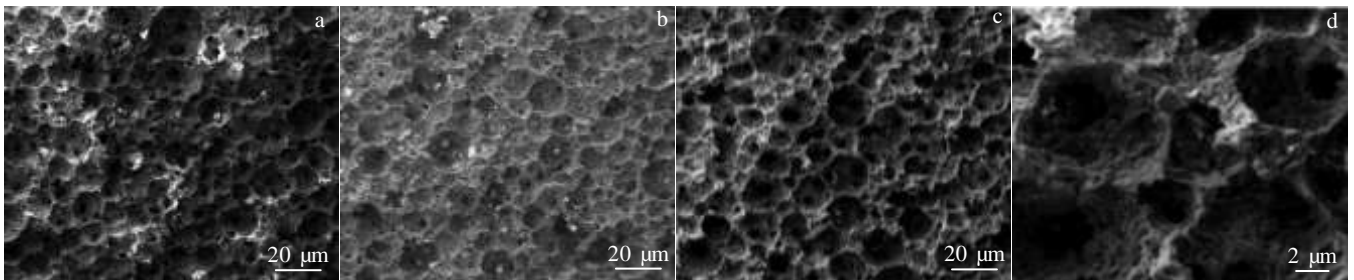


图 4 不同烧结温度下多孔陶瓷表面的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of porous ceramics sintered at different temperatures: (a) 1080 °C, (b) 1090 °C, (c) 1100 °C, and (d) high magnification image of Fig.4c

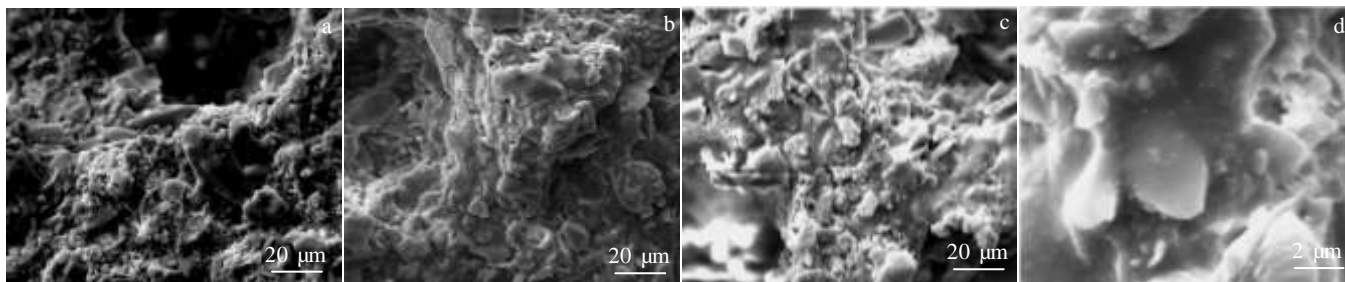


图 5 不同烧结温度下多孔陶瓷断口处的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of fracture surfaces of specimens sintered at different temperatures: (a) 1080 °C, (b) 1090 °C, (c) 1100 °C, and (d) high magnification image of Fig.5c

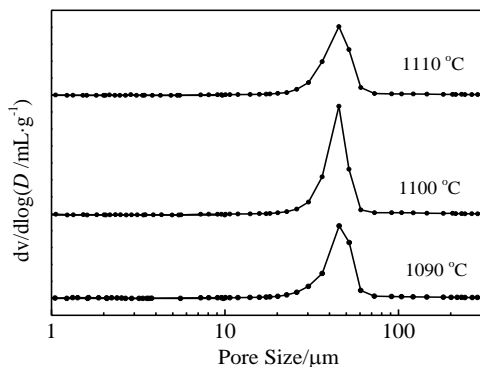


图 6 不同烧结温度下试样的孔径分布曲线

Fig.6 Pore size distribution of specimens sintered at different temperatures

3 结 论

1) 随着烧结温度从 1070 °C 升高到 1120 °C，多孔陶瓷的显气孔率由 89% 降低至 72%，体积密度由 0.29 g/cm³ 上升至 0.76 g/cm³，抗压强度由 0.46 MPa 上升至 6.19 MPa。其中 1110 °C 为原料液相显著形成的温度。

2) 铁尾矿多孔陶瓷的气孔结构复杂，球形孔径主要分布于 22~78 μm 之间，其孔径随烧结温度的升高而降低，且出现部分孔洞的消失和兼并。

参考文献 References

[1] Liu Qian(刘茜). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2013, 23: 112
 [2] Nie Yining(聂义宁), Zhang Aixing(张爱星), Gao Yang(高阳).

Environmental Science & Technology(环境科学与技术)[J], 2015, 38 (8): 87
 [3] Bao Chonggao(鲍崇高), Xu Fei(许飞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 604
 [4] Zhang Qiuping, He Feng, Shu Hao. *Construction and Building Materials*[J], 2016, 111: 105
 [5] Fabrice Motte, Quentin Falcoz. *Applied Energy*[J], 2015, 155: 14
 [6] Liu Taoyong, Li Xiuying. *Ceramics International*[J], 2016, 42: 1733
 [7] Shu Hao(舒豪), He Feng(何峰), Yan Fangling(严芳玲). *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2016, 52(7): 52
 [8] Wang Demin(王德民), Song Junping(宋均平), Liu Bohua(刘博华). *Metal Mine*(金属矿山)[J], 2012, 12: 148
 [9] Han Yao, Li Cuiwei, Bian Chao et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33: 2573
 [10] Sepulveda P, Knner J G P. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1999, 19: 2059
 [11] Miao Zheng(苗正), Li Nan(李楠), Yan Wen(鄢文). *Rare Metal Materials And Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 611
 [12] Yu Gan(于澂). *Brick and Tile World*(砖瓦世界)[J], 2008, 2:32
 [13] Chen Yongliang(陈永亮), Zhang Yimin(张一敏), Chen Tiejun(陈铁军). *Journal of Building Materials*(建筑材料学报)[J], 2014, 17(1): 159
 [14] Sun Zhiyong(孙智勇). *Study on Preparation and Performance of Porous Ceramics Prepared from fine Grained Iron Tailings in Beijing Area*(利用北京地区细颗粒铁尾矿制备多孔陶瓷工艺及性能研究)[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017: 29

Effect of Sintering Temperature on Structure and Properties of Iron Tailing Porous Ceramics

Li Runfeng, Zhou Yang, Zheng Yong, Sun Zhiyong, Li Cuiwei, Huang Zhenying

(Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Tailing porous ceramics with iron tailings as the raw material were prepared by foam-gelcasting method and pressureless sintering process. The effect of sintering temperature on porosity, bulk density, compressive strength, phase composition, microstructure and pore size distribution was investigated. Results show that as sintering temperature increases from 1070 °C to 1120 °C, porosity declines from 89% to 72%, the volume density and compressive strength increase from 0.29 g/cm³ and 0.46 MPa to 0.76 g/cm³ and 6.19 MPa, respectively. When the sintering temperature is 1120 °C, the diffraction peak of quartz becomes wider and weaker. It means that quartz is molten in liquid phase to increase the density and mechanical properties of tailing porous ceramics. The pore size is uniformly distributed between 22 μm to 78 μm.

Key words: iron tailing; foam-gelcasting method; porous ceramics; sintering temperature; property

Corresponding author: Zhou Yang, Ph. D., Professor, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China, Tel: 0086-10-51687277, E-mail: yzhou@bjtu.edu.cn