

铝土矿尾矿直接烧成制备陶瓷材料及其力学性能研究

张翱^{1,2,3}, 闵鑫^{1,2,3}, 王洪^{1,2,3}, 房明浩^{1,2,3}, 陈新义^{1,2,3}

1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083;
2. 非金属材料固废资源材料利用北京市重点实验室,北京 100083;
3. 矿物材料国家专业实验室,北京 100083

中图分类号:TD926.4;TQ174.7 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)04-0121-07
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.014

摘要 为实现铝土矿尾矿的资源化利用,以铝土矿尾矿为原料,通过直接烧成工艺制备得到刚玉-莫来石基陶瓷材料。该试验主要研究了铝土矿尾矿高温烧成过程中的物相转变行为与形貌变化规律,以及烧成温度对陶瓷力学性能的影响。结果显示,随着烧成温度的升高,样品的物相组成由一水硬铝石、高岭石和伊利石最终转变为刚玉和莫来石等,样品的形貌越来越致密直到形成大量玻璃相,样品的体积密度和抗压强度先变大后减小,当烧成温度为1 100 °C时,样品的抗压强度达到最高值225 MPa。

关键词 铝土矿尾矿;物相转变;陶瓷;体积密度;抗压强度

引言

我国一水硬铝石-高岭石型铝土矿石以中低品位为主,为此我国自行研发了铝土矿选矿-拜耳法联合工艺进行氧化铝生产,有效解决了我国铝土矿资源铝硅比低的问题^[1]。但铝土矿选矿过程会产出相当于原矿质量20%~30%的尾矿,这些铝土矿尾矿粒度小,堆积难度大^[2-3],而且含有大量的有害元素与选矿残留药剂,造成环境污染^[4-6]。因此,铝土矿尾矿的资源化利用一直是人们研究的热点问题。

目前铝土矿尾矿资源化利用的方式有制备絮凝剂^[7-9],作为添加剂掺入混凝土^[10-11],制备免烧砖^[12-13]和烧结砖^[14],制备分子筛^[15]、耐火材料^[16-18]和吸水材料等。由于铝土矿尾矿成分复杂,絮凝剂、分子筛、吸水材料等产品的性能容易受到其中杂质的影响,但经过高温烧结的陶瓷材料可以将这些杂质包覆在玻璃相中,避免铝土矿尾矿成分复杂对其性能产生

影响,因此,用铝土矿尾矿烧结制备陶瓷材料受到广泛关注。

王博等^[19]以铝土矿尾矿为主要原料,用碳粉作为造孔剂制备出显气孔率为68.79%的铝土矿尾矿多孔陶瓷。曹惠君等^[16]用微生物技术处理铝土矿尾矿制备了耐火度为1 740 °C的低铁陶瓷。郭炳君等^[18]以铝土矿尾矿为原料,采用酸浸除杂工艺,通过控制盐酸酸浸过程中的盐酸浓度与液固比,烧结合成了荷重软化温度在1 400 °C以上的刚玉-莫来石质复相陶瓷。铝土矿尾矿经过除杂后烧结得到了多种性能优良的陶瓷材料,但复杂的工艺提高了生产成本,给铝土矿尾矿的高效利用带来了不利影响。因此,探究铝土矿尾矿直接烧成制备陶瓷材料具有重要意义。

本研究利用铝土矿尾矿富含铝、硅、钾、钠等组分的特点,在不同温度下烧结制备了刚玉-莫来石质陶瓷材料,对其显气孔率、体积密度和抗压强度等性能进行测试,研究该陶瓷材料力学性能随温度变化的规律,

收稿日期:2022-05-05

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC1901501)

作者简介:张翱(1996—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要从事工业固体废弃物的高效利用研究,E-mail:zhangao19960916@163.com。

通信作者:房明浩(1978—),男,上海人,教授,博士生导师,主要从事非金属矿物资源及工业固体废弃物的高效利用研究,E-mail:fmh@cugb.edu.cn。

为铝土矿尾矿陶瓷材料化利用提供了新途径。

1 试验

1.1 原料

本试验中用到的铝土矿尾矿来自河南省焦作市中州铝业有限公司。如表 1 所示,铝土矿尾矿的化学组成复杂,其主要成分为氧化铝和氧化硅,但其他氧化物的种类超过 8 种,其中氧化铁的质量分数超过 10%。

表 1 铝土矿尾矿的化学组成 /%

Table 1 Chemical composition of bauxite tailings

| 成分 | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ | Na ₂ O |
|----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------|------|-------------------------------|-------------------|
| 含量 | 44.57 | 35.01 | 11.18 | 3.77 | 3.03 | 0.77 | 0.83 | 0.45 | 0.21 | 0.11 |

图 1 为铝土矿尾矿的 XRD 图,如图所示,铝土矿尾矿中主要矿物为一水硬铝石 [AlO(OH)]、伊利石 [KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂]、赤铁矿 (Fe₂O₃)、高岭石 [Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈]和锐钛矿 (TiO₂),通过 K 值法进行计算可知,一水硬铝石的质量分数约为 11.07%,伊利石的质量分数约为 10.71%,赤铁矿的质量分数约为 5.42%,高岭石的质量分数约为 68.22%,锐钛矿的质量分数约为 4.58%。

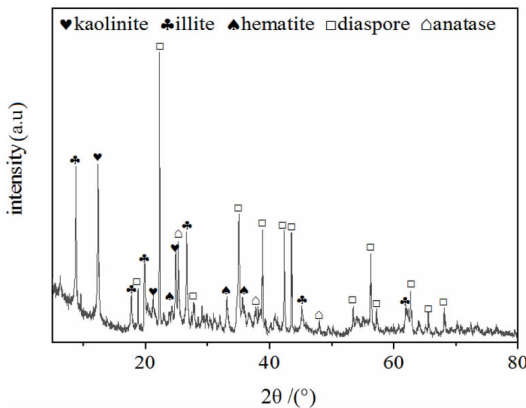


图 1 铝土矿尾矿的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of bauxite tailings

1.2 制备工艺

铝土矿尾矿经破碎机破碎、振动磨磨细后过 200 目标标准筛备用。将铝土矿尾矿粉末置于直径 20 mm 的钢模中,用粉末压片机压制成圆柱坯体。将压好的圆柱坯体放入马弗炉中,以 5 °C/min 的升温速率进行烧成,烧成温度分别为 400、500、600、700、800、900、1 000、1 100、1 200 °C,保温时间为 2 h。对烧成的样品进行

材料表征和性能测试。

1.3 表征方法

利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, PANalytical Axios, Netherlands) 分析铝土矿尾矿的化学组成,利用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany) 分析铝土矿尾矿烧成样品的物相组成,利用扫描电子显微镜 (SEM, SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany) 分析样品的形貌,用热重分析仪 (TG/DTA, Pyris Diamond, PerkinElmer, America) 研究铝土矿尾矿烧成过程的热效应。

力学性能指标的计算方法如下:

线收缩率^[21]的计算方法如公式(1)所示:

$$Y = \frac{(d_0 - d)}{d_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y 为线收缩率,%;d₀ 为烧成前样品的直径,mm;d 为烧成后样品的直径,mm。

体积密度^[22]的计算方法如公式(2)所示:

$$\rho = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

式中:ρ 为体积密度,g/cm³;m₀ 为干燥试样质量,g;m₁ 为饱和试样质量,g;m₂ 为饱和试样悬浮在水中质量,g。

显气孔率^[22]的计算方法如公式(3)所示:

$$P_a = \frac{m_1 - m_0}{m_1 - m_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中:P_a 为显气孔率,%。

抗压强度^[23]的计算方法如公式(4)所示:

$$\sigma = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (4)$$

式中:σ 为抗压强度,MPa;F 为试样受压破碎的最大载荷,N。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对不同温度下烧成的样品进行物相分析,结果如图 2 所示,烧成温度为 400 ~ 600 °C 时,样品中的物相发生转变,伊利石、一水硬铝石和高岭石逐渐消失,刚玉和白云母开始出现;烧成温度为 1 000 °C 时,白云母和偏高岭石转化为莫来石,部分石英和金属化合物一起转变为非晶相。烧成温度为 1 100 ~ 1 200 °C 时,部分物相由非晶相中析出,莫来石相占比降低,刚玉和赤铁矿成为样品中的主要物相。其反应过程可用方程式(5)~(10)来描述。

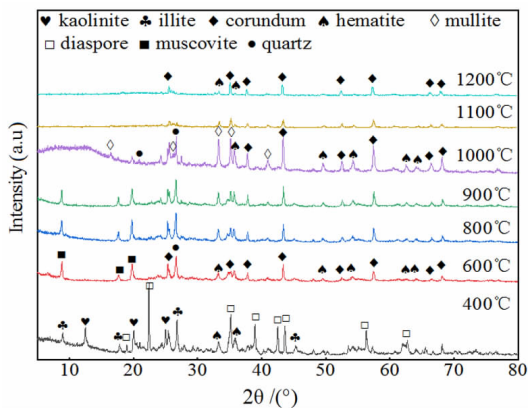
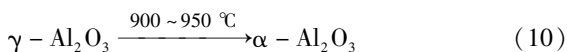
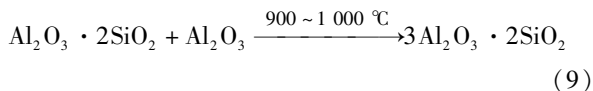
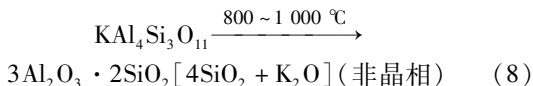
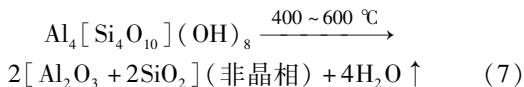
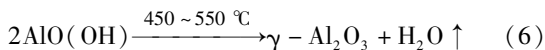
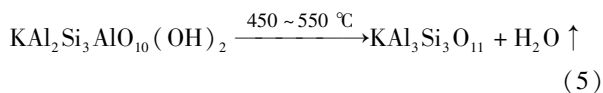


图 2 不同温度下烧成样品的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of firing sample at different temperatures



2.2 差热 - 热重分析

对样品进行了差热 - 热重分析,结果如图 3 所示, TG - DTA 曲线在 800 °C 之前有三个吸热峰。第一个吸热峰在 118 °C,表明样品失去吸附水;第二个吸热峰在 450 °C,表明伊利石脱水^[24],形成白云母;第三个吸

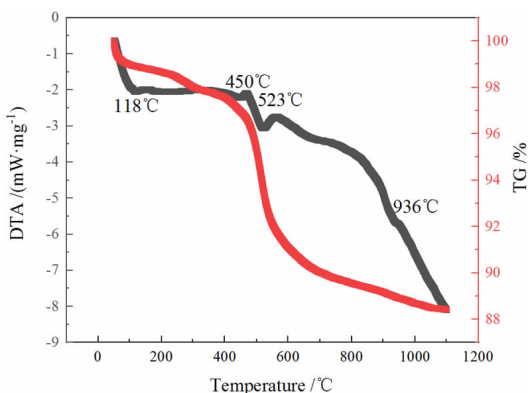


图 3 样品的 TG - DTA 曲线图
Fig. 3 TG - DTA curve of sample

热峰在 523 °C 附近,相应热重曲线急剧下降,表明一水硬铝石失去结合水^[25],高岭石脱羟基化和偏高岭石形成^[26];TG - DTA 曲线在 936 °C 附近有一个放热峰,热重曲线变化缓慢,表明白云母和偏高岭石转化为莫来石,相应结果与图 2 中 XRD 分析结果一致。

2.3 SEM 分析

图 4 为不同温度下烧成样品的 SEM 图,图中显示随着烧成温度的提高,样品的微观形貌变得更加致密。在 1 100 °C 时,样品以颗粒状紧密堆积在一起,达到最致密的状态;在 1 200 °C 时,玻璃相大量出现,并有孔隙形成。这是因为烧结前期的主要驱动力来自晶粒表面能的减少,通过加热使粉末产生颗粒黏结,因此样品形貌变得越来越致密;烧结后期的主要驱动力是晶粒总界面能的减少,晶界会朝着界面能减小的方向移动,但温度过高会使晶界移动变快,气泡留在晶体内从而形成孔隙。

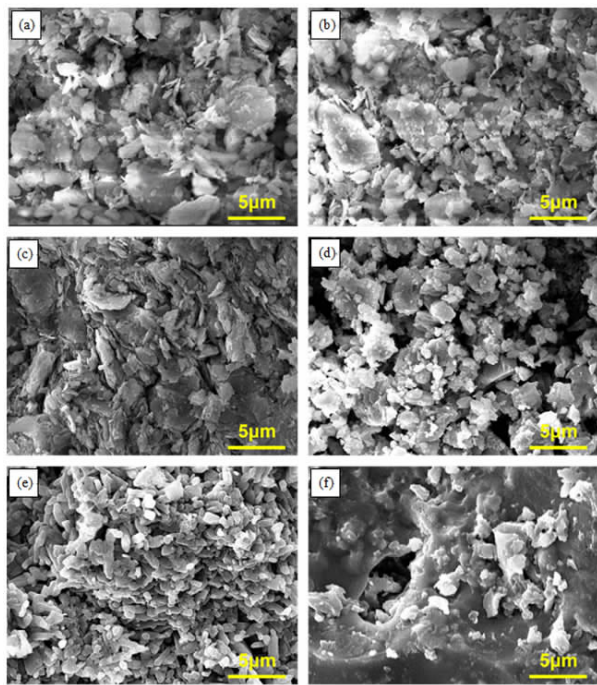


图 4 不同温度下烧成样品的 SEM 图:(a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1 000 °C, (e) 1 100 °C, (f) 1 200 °C.

Fig. 4 SEM images of firing sample at different temperature: (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1 000 °C, (e) 1 100 °C, (f) 1 200 °C.

2.4 性能测试

图 5 为烧成样品的线收缩率变化图,图中显示随着烧成温度的提高,样品的线收缩率呈现先降低后升高再降低的趋势。这是因为在烧成温度小于 800 °C

时,样品中一水硬铝石、高岭石和伊利石分解脱去结合水,样品表现发生膨胀,线收缩率降低。在烧成温度为 900 ~ 1 100 ℃ 时,样品内部产生液相,烧结速度加快,孔隙被液相填充,结构更加紧密,线收缩率快速升高。在烧成温度高于 1 100 ℃ 时,样品中存在大量液相,液相受热膨胀,样品线收缩率降低。

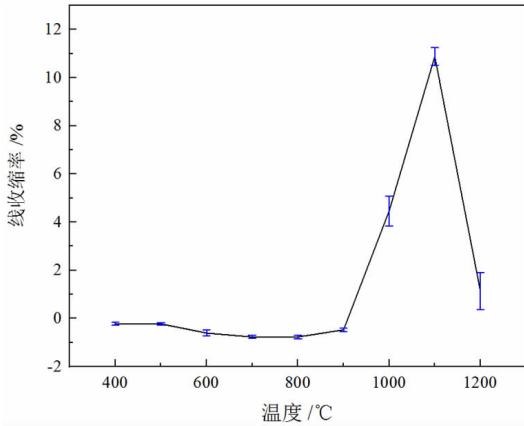


图 5 烧成样品的线收缩率变化曲线
Fig. 5 Curve of linear shrinkage of firing sample

图 6 为烧成样品的体积密度和显气孔率变化图,图中显示,随着烧成温度的提高,样品的体积密度先变大后减小,显气孔率先降低后升高。这是因为随着烧成温度的提高,样品中的液相越来越多,烧结程度不断加深,样品变得更加致密,内部孔隙不断减少,因此体积密度增大,显气孔率降低。当温度继续升高,晶界移动太快,气泡留在晶体内,样品呈现过烧现象,导致显气孔率提升,体积密度降低。

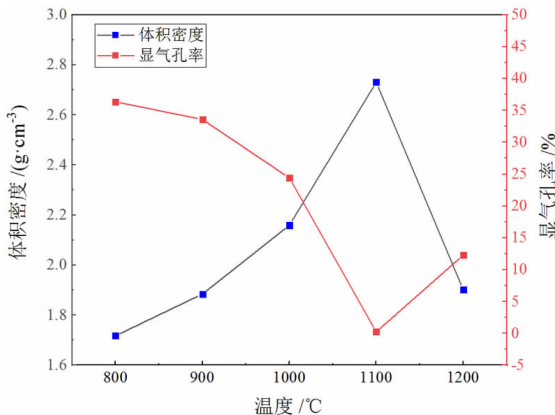


图 6 烧成样品的体积密度和显气孔率变化曲线
Fig. 6 Curve of bulk density and apparent porosity of firing sample

随着烧成温度的提高,样品的抗压强度呈先变大后减小的趋势。烧成温度在 900 ~ 1 000 ℃ 时,样品的抗压强度快速增大,分析主要原因为样品的致密度随温度的升高逐渐增大,且物相中有莫来石相和刚玉相形成。样品在 1 100 ℃ 时抗压强度达到最大值 225 MPa,当烧成温度大于 1 100 ℃ 时,样品体积密度降低,显气孔率升高,抗压强度开始下降。

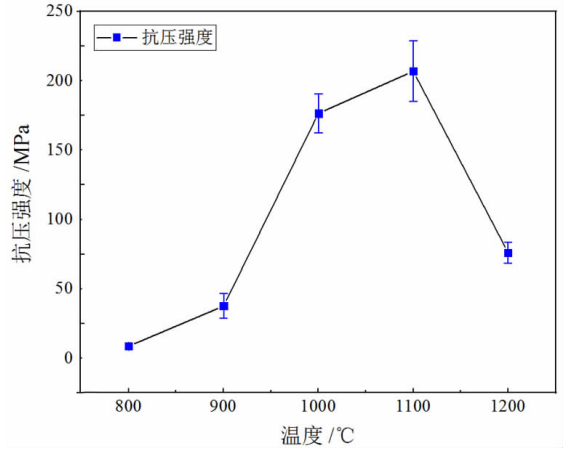


图 7 烧成样品的抗压强度变化曲线
Fig. 7 Curve of compressive strength of firing sample

3 结论

本文研究了铝土矿尾矿高温烧成过程中的物相转变行为和形貌变化规律,以及烧成温度对陶瓷力学性能的影响。结果表明,随着烧成温度的升高,样品的物相组成由一水硬铝石、高岭石和伊利石最终转变为刚玉和莫来石等,样品的体积密度和抗压强度先变大后减小。样品的最佳烧成温度为 1 100 ℃,此时样品的物相组成主要为刚玉和赤铁矿,抗压强度为 225 MPa,体积密度为 2.73 g/cm³,显气孔率为 0.24%。

参考文献:

[1] 马冬阳. 铝土矿尾矿制备莫来石基复相耐火材料[D]. 北京:北京科技大学,2015.
MA D Y. Preparation of mullite - based complex refractory form bauxite tailings[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.

[2] 童思意. 铝土矿尾矿制备超轻陶粒的配方优化研究[D]. 北京:中国地质科学院,2020.
TONG S Y. Research on formula optimization of ultra - light ceramicsite prepared from bauxite tailings[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2020.

[3] 黄钰尧,王耀武,桓书星,等. 含铝固废和低品位铝土矿制备 Al - Si 和 Al - Si - Fe 合金及其应用[J]. 矿产保护与利用,2021,41(3):

图 7 为烧成样品的抗压强度变化曲线,图中显示,

- 25-33.
- HUANG Y Y, WANG Y W, HUAN S X, et al. Preparation and application of Al-Si and Al-Si-Fe alloys from Al-Si minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 25-33.
- [4] WANG Y H, LAN H, HU Y H. Adsorption mechanisms of Cr(VI) on the modified bauxite tailings[J]. Minerals Engineering, 2008, 21: 913-917.
- [5] 蓝卓越,高天锐,吕晋芳,等. 矿山废石对环境的污染及其综合利用研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 126-131.
- LAN Z Y, GAO T R, LV J F, et al. Research status of environmental pollution and comprehensive utilization of mine waste rocks[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(3): 126-131.
- [6] 陈新义,房明浩,王洪,等. 赤泥低温烧结制备长石-刚玉质复相陶瓷[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 103-111.
- CHEN X Y, FANG M H, WANG Q, et al. Low-temperature preparation of feldspar-corundum composite ceramics from red mud[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(6): 103-111.
- [7] 童秋桃. 利用铝土矿浮选尾矿制备氧化铝和絮凝剂的研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.
- TONG Q T. Research on preparation of aluminum oxide and flocculant from bauxite tailing[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [8] 刘三军,刘永,李向阳,等. 铝土矿尾矿制备聚合氯化铝的浸出试验研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2020, 34(4): 54-57+65.
- LIU S J, LIU Y, LI X Y, et al. Experimental study on leaching of poly aluminium chloride (PAC) from bauxite tailings[J]. Journal of University of South China (Science and Technology), 2020, 34(4): 54-57+65.
- [9] 刘三军,刘永,李向阳,等. 用铝土矿选尾矿制备聚合氯化铝及污水处理试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(6): 539-542.
- LIU S J, LIU Y, LI X Y, et al. Preparation of polyaluminum chloride using bauxite tailings and its application in wastewater treatment[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(6): 539-542.
- [10] 阮文强,勾密峰,廖建国. NaOH溶液对含铝土矿尾矿加气混凝土性能的影响[J]. 非金属矿, 2021, 44(6): 38-41.
- RUAN W Q, GOU M F, LIAO J G. Effect of NaOH solution on performance of aerated concrete containing bauxite tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(6): 38-41.
- [11] 勾密峰,黄飞,王思军,等. 煅烧铝土矿尾矿对水泥凝结时间的影响[J]. 材料导报, 2015, 29(18): 100-102+112.
- GOU M F, HUANG F, WANG S J, et al. Effect of calcined bauxite tailings on the setting time of cement[J]. Materials Reports, 2015, 29(18): 100-102+112.
- [12] 易龙生,汪洲,万磊. 利用尾矿制作免烧砖的研究现状[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(3): 45-50.
- YI L S, WANG Z, WAN L. Research on current utilization of tailings to prepare non-fired bricks[J]. Mining Research and Development, 2014, 34(3): 45-50.
- [13] 汪洲. 利用尾矿制备免烧免蒸砖的试验研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- WANG Z. Experimental study on production of eco-friendly bricks from tailings[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [14] 谢武明,楼匡宇,张文治,等. 铝土矿选尾矿制备烧砖的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(7): 43-45.
- XIE M W, LOU K Y, ZHANG W Z, et al. Utilization of bauxite tailings in manufacture of fired bricks[J]. New Building Material, 2013, 40(7): 43-45.
- [15] 张梅,郭敏,王振东,等. 一种用铝土矿尾矿制备4A分子筛的方法: CN102976353A[P]. 2013-03-20.
- ZHANG M, GUO M, WANG Z D, et al. Method for preparing 4A molecular sieve from bauxite tailings: CN102976353A[P]. 2013-03-20.
- [16] 曹慧君,徐祥斌. 铝土矿尾矿用于耐火砖基料的研究[J]. 新型工业化, 2021, 11(11): 47-49.
- CAO H J, XU X B. Study on bauxite tailings used as base material for firebrick[J]. New Industrialization, 2021, 11(11): 47-49.
- [17] 申献江,马冬阳,张梅,等. 铝土矿尾矿除杂及合成刚玉-莫来石研究[J]. 耐火材料, 2017, 51(4): 256-259.
- SHEN X J, MA D Y, ZHANG M, et al. Synthesis of corundum-mullite composites from impurity-removed bauxite tailings[J]. Refractories, 2017, 51(4): 256-259.
- [18] 郭炳君,马冬阳,左亮珠,等. 铝土尾矿杂质含量对刚玉-莫来石基复相材料使用性能的影响[J]. 环境工程, 2021, 39(10): 150-156.
- GUO B J, MA D Y, ZUO L Z, et al. Influence of impurities in bauxite tailings on performance of mullite-based multiphase materials[J]. Environmental Engineering, 2021, 39(10): 150-156.
- [19] 王博,兰阳,朱孝钦,等. 铝土矿尾矿多孔陶瓷的制备研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(3): 65-68.
- WANG B, LAN Y, ZHU X Q, et al. Study on preparation of porous ceramics from bauxite tailings[J]. Industrial Minerals & Processing, 2019, 48(3): 65-68.
- [20] 刘东方,刘文凯,薛宝达,等. 铝土矿尾矿合成莫来石的研究[J]. 矿业科学学报, 2016, 1(3): 256-260.
- LIU D F, LIU W K, XUE B D, et al. Study on synthesizing mullite with bauxite tailing[J]. Journal of Mining Science and Technology, 2016, 1(3): 256-260.
- [21] 全国铸造标准化技术委员会. 熔模铸造低温模料 第1部分: 物理性能试验方法: GB/T 14235.1-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- Foundry. Low temperature pattern wax material for investment casting - part 1: testing methods for physical properties: GB/T 14235.1-2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [22] 全国日用陶瓷标准化技术委员会. 陶瓷坯体显气孔率、体积密度测试方法: QB/T 1642-2012[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.

- Domestic Ceramic. Test method for apparent porosity and bulk density of ceramic body: QB/T 1642—2012[S]. Beijing: China Light Industry Press, 2013.
- [23] 中国轻工业联合会. 陶瓷材料抗压强度试验方法:GB/T 4740 - 1999 [S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- China National Light Industry Council. Standard test method for compressive resistance of ceramic materials: GB/T 4740 - 1999[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [24] 田思达,康志忠,嵯玉群,等. 煤中铵伊利石和高岭石热反应产物的物相差异[J]. 煤炭转化,2017,40(4):13 - 17.
- TIAN S D, KANG Z Z, ZHUO Y Q, et al. Difference in phase species of thermal reaction products of tobelite and kaolinite during coal combustion[J]. Coal Conversion, 2017, 40(4): 13 - 17.
- [25] 李浩群,邵天敏,陈大融. 一水硬铝石热分解动力学研究[J]. 硅酸盐学报,2002,30(3):335 - 339.
- LI H Q, SHAO T M, CHEN D R. Kinetic analysis of diaspore thermal decomposition[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(3): 335 - 339.
- [26] REDAOUI D, SAHNOUNE F, HERAIZ M, et al. Thermal decomposition kinetics of algerian tamazarte kaolinite by thermogravimetric analysis[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(8): 1849 - 1855.