共伴生矿产与尾矿综合利用

低硅铁尾矿制备轻质陶粒试验研究

李育彪[1,2], 潘梦真[1,2], 蹇守卫[3], 吕阳[3], 陈坤[1,2], 汤启宙[4]

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070;
3. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;
4. 武钢资源集团程潮矿业有限公司, 湖北 鄂州 436000

中图分类号: TD926.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001−0076(2022)06−0073−08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.010

摘要 为解决低硅铁尾矿大量堆存且利用难度大等问题, 以杨家湾尾矿库低硅铁尾矿为主要原料, 掺入了某铜尾矿和市售煤粉, 通过烧结法制备轻质烧结陶粒, 并考察了原料配比、水料比、尾矿粒度、烧结条件等因素对陶粒性能的影响。结果表明, 质量配比为 m(铁尾矿)∶m(铜尾矿)∶m(煤粉)=8∶1∶1(即铁尾矿掺量 80%)、水料比 1∶5、烧结温度 1 120 ℃、烧结时间 20 min 的条件下制备出堆积密度为 873.2 kg/m^3、筒压强度 5.13 MPa、1 h 吸水率为 7.65% 的轻质陶粒, 结合陶粒形貌、物相及热重分析, 陶粒烧结过程中产生了起增强强度作用且呈致密网状结构的透辉石。该研究为低硅铁尾矿的资源化利用提供了新的利用途径。

关键词 低硅; 铁尾矿; 铜尾矿; 高掺量; 轻质陶粒

国家“十四五”规划明确提出: 全面推行循环经济理念, 构建多层次资源高效循环利用体系, 加强大宗固体废弃物综合利用。铁尾矿是我国产出量最大且利用率较低的一种固体废弃物, 大量堆存于尾矿库, 既浪费土地资源, 又存在安全隐患和环境危害, 其综合利用迫在眉睫。

根据铁尾矿化学组成, 一般可分为高硅型、高铝型、高钙镁型、低钙镁铝硅型和多金属类[1-2]。当前铁尾矿主要利用方式有有价金属回收, 矿山回填, 制备加气混凝土、烧结砖、水泥砂浆和陶粒等建筑材料。低钙镁铝硅型铁尾矿主要以低硬度和易风化易泥化矿物为主[3-4], 利用难度大, 且其中一些成分含量过低, 不能满足制备建材相关要求, 需对其进行改性或添加一定辅助原料[5]。

骨料作为混凝土的主要原料, 在建筑物中起骨架和支撑作用, 是建筑领域不可缺少的一种材料。为加大生态环境保护力度, 天然骨料在我国很多地方都严禁开采。人造轻骨料逐渐被广泛应用。由于陶粒具有质轻、耐腐蚀、抗冻、孔隙率高、抗震和隔音隔热效果良好等优良性能, 被广泛应用于建材、园艺、耐火保温材料、化工、石油等领域。陶粒作为一种人造轻骨料, 可由工业废料和尾矿废渣制备, 其密度低、强度高、抗冻性良好, 在建筑领域的推广应用可缓解天然骨料紧缺[6]。Yang 等[7] 以低硅铁尾矿为主要原料, 采用高温烧结工艺制备轻骨料, 添加粉煤灰和粉状石英砂调整铁尾矿化学成分, 成功制备出满足 GB/T 17431.1—2010《轻集料及其试验方法》的轻骨料。

铁尾矿主要成分 SiO_2、Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3 等与制备陶粒原料成分相近, 且 SiO_2 和 Al_2O_3 两种成分在一定温度下可形成轻质莫来石相和透辉石[8-9]。因此, 可将其作为原料烧结轻质陶粒。秦晋一等[10] 以市政污泥为主要原料, 按照最优配比制得抗压强度为 4.89 MPa、密度为 1 320 kg/m^3 的高强陶粒, 但制成的陶粒密度较高; 杜芳等人[11] 以鞍山式铁尾砂为原料, 以粉煤灰、城市污水处理厂的剩余污泥为添加剂, 进行了烧制建筑陶粒的研究, 以陶粒吸水率和堆积密度为评价指标来确定最佳的原料配比和烧制工艺, 当 m(铁尾矿)∶m(粉煤灰)∶m(城市污泥)=40.3%∶44.7%∶15% 时烧制出了满足国家标准的 700 级陶粒制品, 其制备陶粒利用的是高硅铁尾矿, 且利用率较低, 未能使用易风化易泥化难利用的低硅铁尾矿。

本文以杨家湾尾矿库低硅铁尾矿为主要原料, 某

收稿日期: 2022 − 06 − 28
基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2020BCA077)
作者简介: 潘梦真 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为固废资源化及综合利用。E-mail: 1114691869@qq.com。
通信作者: 李育彪 (1985—), 男, 博士, 教授。E-mail: Yubiao.Li@whut.edu.cn。

铜尾矿和市售煤粉为辅助原料，研究制备一种固废利用率高、性能指标满足轻集料标准的轻质陶粒，拓宽烧结陶粒的原材料范围，降低原材料成本，为市场提供了更丰富的陶粒制品，对推动低硅铁尾矿在建筑行业的应用及节能减排具有重要现实意义。

1　试验与表征方法

1.1　样品性质

以杨家湾尾矿库铁尾矿和赤马山铜尾矿作为制备陶粒的主要原料，市售标准煤粉（粒度为 38～75 μm）作为陶粒燃料和发气组分（烧失量为 93.2%）。其中，铁尾矿样品沿尾矿坝坝体至排水槽方向取 1～10 号样，尾矿平均粒度逐渐减小。由于尾矿粒径对制品影响较大，计算了尾矿砂各采样点 d_{90}，将尾矿砂的粗细程度按 d_{90} 分为粗、中、细三级，选用 3 号点、6 号点和 9 号点铁尾矿作为粗、中、细三种粒径代表进行测试（3 号点铁尾矿粒径 d_{90}=1 180.20 μm; 6 号点粒径 d_{90}=158.82 μm; 9 号点粒径 d_{90}=112.50 μm）。XRD 结果表明，三个样品物相组成和化学成分相近，其中，6 号点 XRD 结果如图 1(a)所示。铜尾矿物相分析如图 1(b)所示。

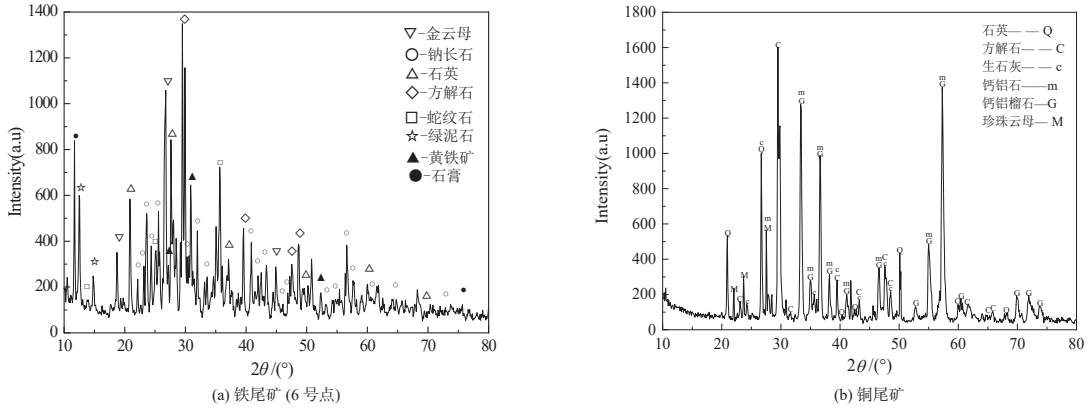


图 1　6 号点铁尾矿及铜尾矿 XRD 图
Fig. 1　XRD patterns of (a) iron tailings (point 6) and (b) copper tailings

通过 XRD 图谱分析可知，铁尾矿中含有金云母、钠长石、石英、方解石、绿泥石、蛇纹石、黄铁矿和石膏，铜尾矿中含有石英、方解石、钙铝石和云母等。对 3、6、9 号点铁尾矿及铜尾矿进一步进行 XRF 测试分析，结果如表 1 所示。

表 1　主要原料化学成分　　/%
Table 1　Chemical composition of main raw materials

原料	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	K_2O	MgO	Na_2O	MnO	TiO_2
铁尾矿 3	35.10	20.00	11.96	12.93	7.59	4.62	4.21	1.74	0.24	0.69
铁尾矿 6	25.29	26.87	16.26	9.68	9.63	2.79	6.96	0.78	0.3	0.65
铁尾矿 9	26.24	25.94	15.40	10.17	9.52	2.98	7.32	0.84	0.29	0.56
铜尾矿	27.70	35.78	25.23	5.85	0.10	0.83	2.53	0.51	0.66	0.32

铁尾矿与铜尾矿中的硅含量相近，均属于低硅尾矿，其中 6 号点总 S 含量为 5.54%，其中硫酸盐 S、硫化物和自然硫 S 含量分别为 2.65%，2.17% 和 0.72%，可在焙烧过程中脱硫。铜尾矿中 SiO_2 和 CaO 含量比铁尾矿中高，可使黏结相的黏度显著提高，用来改善铁尾矿高温黏结性，有助于陶粒烧结成型[12-14]。其中，铜尾矿粒度粒径 d_{90}=207.70 μm。选用的 6 号点铁尾矿和铜尾矿粒度均较细，满足烧结陶粒原料粒径范围。

1.2　制备方法

将铁尾矿、铜尾矿和市售标准煤粉按照配比称量后混合均匀，再按一定水料比加水，将混合均匀的物料制成陶粒胚体，烘箱 105 ℃ 干燥 2 h 后，放入马弗炉中按照设定温度及时间进行烧制。

1.3　样品表征

陶粒样品的堆积密度、表观密度、筒压强度和吸水率等指标均按照 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）》测定，采用 X-Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对产物物相进行测定，采用 Zetium 型 X 射线荧光衍射仪 (XRF) 对产物化学成分进行测定，采用 STA449F3 型综合热分析仪对产物进行热重和差热分析。

2　结果与讨论

2.1　原料配比的影响

陶粒强度主要来自原料中的硅质组分和铝质组分。高温条件下，硅铝组分烧结熔融形成莫来石网络结构是陶粒强度的主要来源[15-16]。为了改进陶粒性能，还会添加黏结剂、助熔剂、燃料等其他组分。选用粒度适中的 6 号点铁尾矿进行试验（下同），由于铁尾矿与铜尾矿中均含有大量 Fe_2O_3、K_2O、Na_2O 组分，因此不需要额外添加助熔剂。根据各组分的配比设计原理，确定添加铜尾矿为黏结剂，煤粉为燃料组分。为了提高铁尾矿利用率，设定铁尾矿质量含量大于 60%，每 10% 为一个梯度，最高 80%，探讨三种原料之间配料比的相互影响。制定 3 因素 3 水平正交表，通过对比表观密度和吸水率来确定优化配比。具体的配比设计如表 2 所示。

表 2　正交配比设计表
Table 2　Orthogonal ratio design table

因素		单位	水平		
			1	2	3
A	铁尾矿	g	60	70	80
B	铜尾矿	g	5	10	15
C	煤粉	g	0	5	10

固定烧结预热温度 400 ℃、保温时间 30 min、烧结温度 1 120 ℃、恒温烧结时间 30 min，不同配比条件下，烧结陶粒的表观密度、吸水率如表 3。

表 3　正交试验测试数据汇总表
Table 3　Summary of orthogonal test data

试验序号	因素			表观密度/（kg·m^{-3}）	1 h吸水率/%
	A	*B*	*C*		
1	1	1	1	1 965.2	3.27
2	1	2	2	2 054.5	9.73
3	1	3	3	2 200.1	5.04
4	2	1	3	1 817.1	16.28
5	2	2	1	1 879.8	14.42
6	2	3	2	2 220.0	11.71
7	3	1	2	2 252.2	3.17
8	3	2	3	1 701.5	13.16
9	3	3	1	1 938.2	12.40

对表 3 正交试验结果进行极差分析，结果见表 4。

正交试验中，以表观密度和吸水率为考核指标时，同一行中 *k* 值越小越好，不同因素之间的差异用极差 *R* 表示，*R* 值越大，说明该因素对考核指标影响越大，反之亦然。

表 4　正交试验极差分析结果
Table 4　Range analysis results of orthogonal test

因素	指标	各水平下指标的平均值(*k*)			极差(*R*)	较优水平
		k_1	k_2	k_3		
A	表观密度	2 073.3	1 972.3	1 964.0	109.3	3
	吸水率	6.01	14.14	9.58	8.12	1
B	表观密度	2 011.5	1 878.6	2 119.4	240.8	2
	吸水率	7.57	12.44	9.72	4.86	1
C	表观密度	1 927.8	2 175.6	1 906.7	268.9	3
	吸水率	10.03	8.20	11.49	3.29	2

由表 4 可知，煤粉用量的极差 *R* 值最大，说明煤粉用量对陶粒表观密度影响最大，其次是铜尾矿用量，影响最小的是铁尾矿用量。根据 *k* 值可知，铁尾矿占比在第三水平 80 时，*k* 值最小，为最佳条件；铜尾矿占比在第二水平 10 时，*k* 值最小，为最佳条件；煤粉占比在第三水平 10 时，*k* 值最小，为最佳条件。综上所述，三个因素对表观密度影响排序为：煤粉>铜尾矿>铁尾矿，最优方案为 *C*3*B*2*A*3，即 *m*(铁尾矿)：*m*(铜尾矿)：*m*(煤粉)=80：10：10 时，陶粒的表观密度最小。

由表 4 可知，铁尾矿用量的极差 *R* 值最大，说明铁尾矿用量对陶粒吸水率的影响最大，其次是铜尾矿用量，影响最小的是煤粉用量。根据 *k* 值可知，铁尾矿占比在第一水平 60 时，*k* 最小，为最佳条件；铜尾矿占比在第一水平 5 时，*k* 值最小，为最佳条件；煤粉占比在第二水平 5 时，*k* 值最小，为最佳条件。综上所述，三个因素对吸水率影响排序为：铁尾矿>铜尾矿>煤粉，最优方案为 *A*1*B*1*C*2，即 *m*(铁尾矿)：*m*(铜尾矿)：*m*(煤粉)=12：1：1 时，陶粒吸水率最小。

结合考虑铁尾矿利用率，优先选择表观密度最轻的配比。即选择 *m*(铁尾矿)：*m*(铜尾矿)：*m*(煤粉)=8：1：1 作为后续试验的优化配比。

2.2　水料比的影响

在 *m*(铁尾矿)：*m*(铜尾矿)：*m*(煤粉)=8：1：1 时，按照内掺法依次添加 10%（质量分数，下同）、15%、20%、25% 的市政水，进行水料比试验。用水量在 10% 和 15% 时物料无法全部黏连在一起，20% 时物料可以较好地形成团状，再增加水量至 25%，物料变稀，难以聚成团状。因此，水料比在 1∶5 条件下，物料可以聚成团状，有利于下一步陶粒成型。

2.3　粒度的影响

选用三种不同粒度的铁尾矿进行试验，水料比为 1∶5，配料比和焙烧试验条件不变，烧制得到的样品见图 2（从左到右依次为 3 号点陶粒、6 号点陶粒、9 号点陶粒）。

由图 2 可知，三组陶粒均呈灰褐色，3 号点和 6 号

(a) 3号点　(b) 6号点　(c) 9号点

图 2　不同粒径铁尾矿陶粒照片

Fig. 2　Photos of ceramsites using iron tailings with different particle sizes

点陶粒较密实、表面无孔洞，9 号点陶粒表面有大孔洞，内部呈空心状，可能是该点尾矿粒度较细，受热后更容易熔化，产生的气体更容易冲破陶粒表面，形成了空心状，降低陶粒强度。三组陶粒样品的堆积密度、表观密度、1 h 吸水率、24 h 吸水率以及筒压强度测试结果如表 5 所示。

表 5　不同粒度陶粒性能测试结果

Table 5　Summary of ceramsite properties with different particle sizes

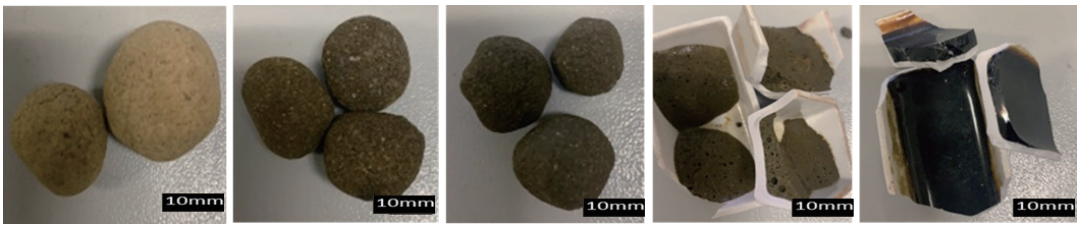
组别	采样点	配料比	堆积密度/(kg·m^{-3})	表观密度/(kg·m^{-3})	1 h吸水率/%	24 h吸水率/%	筒压强度/MPa
1	3	8∶1∶1	1 021.3	1 950.1	17.46	17.82	3.72
2	6	8∶1∶1	916.3	1 776.5	7.65	7.73	7.63
3	9	8∶1∶1	912.0	1 739.1	16.77	17.28	2.69

由表 5 可知，3 号点的筒压强度为 3.72 MPa，6 号点的筒压强度为 7.63 MPa，9 号点的筒压强度为 2.69 MPa。随着铁尾矿粒度减小，陶粒堆积密度和表观密度也逐渐减小，且变化趋势相同，说明表观密度大小可以一定程度反映堆积密度的大小，后续试验中，可通过表观密度来初步推断堆积密度，提高试验效率。24 h 吸水率与 1 h 相比变化不大，陶粒的吸水率与堆积密度呈正比关系，与筒压强度呈反比关系，说明陶粒内部气孔越多，堆积密度和表观密度就越小，筒压强度也越小。

参照国标 GB/T 17431—2010《轻集料及其试验方法》可知，3 组样品的堆积密度均大于 900 kg/m^3，而轻集料的最大的堆积密度为 900 级（堆积密度为 900 kg/m^3），均未满足国家标准，而且 900 级陶粒对应的筒压强度等级为 4 MPa，只有 6 号点样品强度满足要求。3 粒度较粗，造粒时不易成型，烧结后筒压强度较低；6 号点密实而无空心，筒压强度达到标准要求；9 号点粒度过细，受热后更容易熔化，产生的气体更容易冲破陶粒表面，形成了空心状，降低陶粒强度。3 号、9 号点样品均未达标，因此，后续试验选用 6 号点铁尾矿作为骨料。

2.4　烧结温度的影响

为探究陶粒的最佳烧结温度范围，对陶粒进行烧结温度梯度试验。选用 6 号点尾矿作为骨料，其他试验条件不变。烧结升温程序为：常温升高至 400 ℃，升温速率为 10 ℃/min，保温 30 min；400 ℃ 升高至 1 000 ℃，升温速率为 5 ℃/min；1 000 ℃ 升高至 1 100 ～ 1 200 ℃，梯度为 20 ℃，升温速率为 2 ℃/min，保温 30 min。烧结结束后，冷却至室温取出。不同烧结温度下得到的烧结陶粒如图 3 所示。



(a) 1100 ℃　(b) 1120 ℃　(c) 1140 ℃　(d) 1160 ℃　(e) 1200 ℃

图 3　不同烧结温度的陶粒

Fig. 3　Ceramsites at different sintering temperatures

对不同温度条件下烧制成功的陶粒进行堆积密度、表观密度、1 h 吸水率、24 h 吸水率以及筒压强度测试，具体的测试结果见表 6。

由图 3 和表 6 可知，不同烧结温度下陶粒形态存在较大差异，随烧结温度增加，陶粒筒压强度不断增大。1 100 ℃ 时，陶粒烧结不完全，表面颜色较浅，为灰白色，其筒压强度值较低，为 1.73 MPa；1 120 ℃ 时，陶粒表面较粗糙，有磨砂感，堆积密度减小，吸水率明显增加，可能是烧结过程中一些组分在高温条件下反应生成气体，形成空腔，密度降低，吸水率增加；1 140 ℃ 时，陶粒表面较光滑，生成釉状物质，密度增大，吸水率降低，筒压强度增大，可能是该温度下陶粒熔化形成液相较多，填补到发气组分形成的气孔中，导致了密度增大，筒压强度变大，表面形成的釉状层导致吸水率降低；1 160 ℃ 下陶粒熔化黏连在瓷舟表面无法剥落；1 200 ℃ 下，陶粒形态发生转变，生成了类似黑

表 6　不同烧结温度下的陶粒性能

Table 6　Summary of ceramsite performance tests at different sintering temperatures

组别	温度/℃	堆积密度/(kg·m^{-3})	表观密度/(kg·m^{-3})	1 h吸水率/%	24 h吸水率/%	筒压强度/MPa
1	1 100	953.2	1 823.3	6.72	6.91	1.73
2	1 120	916.3	1 776.5	7.65	7.73	7.63
3	1 140	1 170.5	2 278.8	1.01	1.07	11.07

曜石的玻璃态, 说明温度过高, 不适合本陶粒的烧制。根据 JGJ 51—2002《轻骨料混凝土技术规程》中不同密度等级对应的筒压强度, 仅 1 120 ℃ 和 1 140 ℃ 下陶粒的筒压强度和吸水率均满足 900 级 5 MPa 的标准, 结合堆积密度指标, 烧结温度选择 1 120 ℃。

2.5　烧结时间的影响

为探究最佳烧结时间, 进行时间梯度试验。烧结温度为 1 120 ℃, 其他试验条件不变, 烧结时间设置为 10 min、20 min、30 min。不同烧结时间下陶粒形貌如图 4 所示。

(a) 10 min　　(b) 20 min　　(c) 30 min

图 4　不同烧结时间的陶粒

Fig. 4　Ceramsites at different sintering times

三组陶粒的颜色差异不大, 均为灰褐色, 10 min 组陶粒表面较粗糙, 手摸有颗粒感, 20 min 组陶粒颗粒感减少, 30 min 组陶粒的手摸无明显颗粒感。对陶粒进行堆积密度、表观密度、1 h 吸水率、24 h 吸水率以及筒压强度测试, 具体的测试结果见表 7。

表 7　不同烧结时间下的陶粒性能

Table 7　Summary of ceramsite performance tests at different sintering times

组别	烧结时间/min	堆积密度/(kg·m^{-3})	表观密度/(kg·m^{-3})	1h吸水率/%	24h吸水率/%	筒压强度/MPa
1	10	816.2	1 593.5	16.72	16.94	3.78
2	20	873.2	1 650.2	9.42	9.76	5.13
3	30	916.3	1 776.5	7.65	7.73	7.63

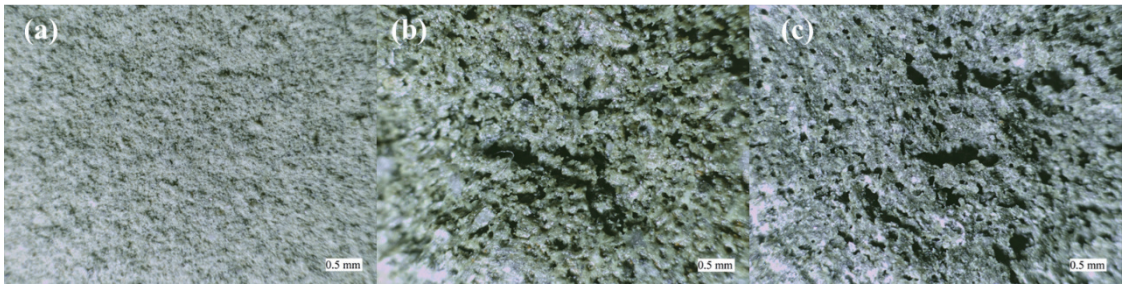
由表 7 可知, 随烧结时间增加, 陶粒筒压强度不断增大, 烧结时间 10～30 min, 陶粒筒压强度从 3.78 MPa 增加到 7.63 MPa, 说明增加烧结时间可以提高陶粒强度, 后续试验中可通过该方法调整陶粒强度。随烧结时间增加, 陶粒堆积密度和表观密度也不断增大, 且两者变化趋势相同, 烧结时间 20 min 时, 陶粒堆积密度满足 900 级标准, 筒压强度大于 5 MPa, 1 h 吸水率为 7.65%, 符合标准; 烧结时间 30 min 时, 陶粒筒压强度满足 900 级 5 MPa 标准, 但堆积密度大于 900 kg/m^3, 不符合标准。随烧结时间增加, 陶粒吸水率逐渐减少, 陶粒 1 h 吸水率从 16.72% 降到 7.65%。

确定该陶粒烧制的最优条件为: m(铁尾矿)：m(铜尾矿)：m(煤粉)=8：1：1, 水料比 1：5, 烧结温度 1 120 ℃, 烧结时间 20 min。

2.6　陶粒特性分析

利用显微镜对不同烧结温度和烧结时间下陶粒的内部形貌进行观察, 拍得目镜×20、物镜×1 的视阈下照片, 如图 5、图 6 所示。

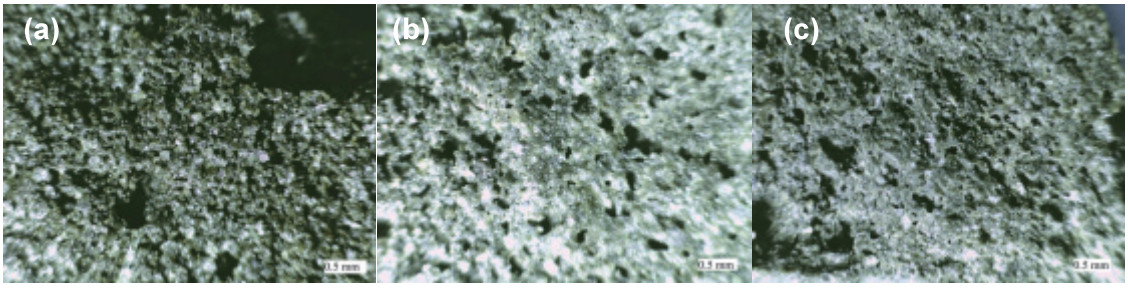
由图 5 可知, 1 100 ℃ 下陶粒内部颜色较浅, 粒度分布较均匀, 没有明显孔洞形成; 1 120 ℃ 下陶粒内部颜色加深, 出现大量孔洞, 部分颗粒黏连在一起形成网状结构; 1 140 ℃ 下陶粒内部颜色进一步加深, 较密实, 孔洞减少, 大部分颗粒黏连在一起, 中间出现了较大缝隙。随烧结温度升高, 陶粒内部各组分开始逐渐熔化, 生成液相, 同时发气组分生成的气体不断从陶粒内部溢出, 形成通道, 甚至出现较大缝隙, 使陶粒膨胀, 导致陶粒堆积密度、表观密度和吸水率增大。温度继续升高, 生成的液相进一步增多, 更多液相填补了部分缝隙, 导致陶粒内部孔洞减少而变得致密, 堆积密度和表观密度变大, 吸水率随之减小, 同时筒压强度进一步提高。因此, 选用产生了致密网状结构的 1 120 ℃ 作为最佳烧结温度。



(a) 1100 ℃　　(b) 1120 ℃　　(c) 1140 ℃

图 5　不同烧结温度陶粒的显微形貌

Fig. 5　Micromorphology of ceramsite at different sintering temperatures



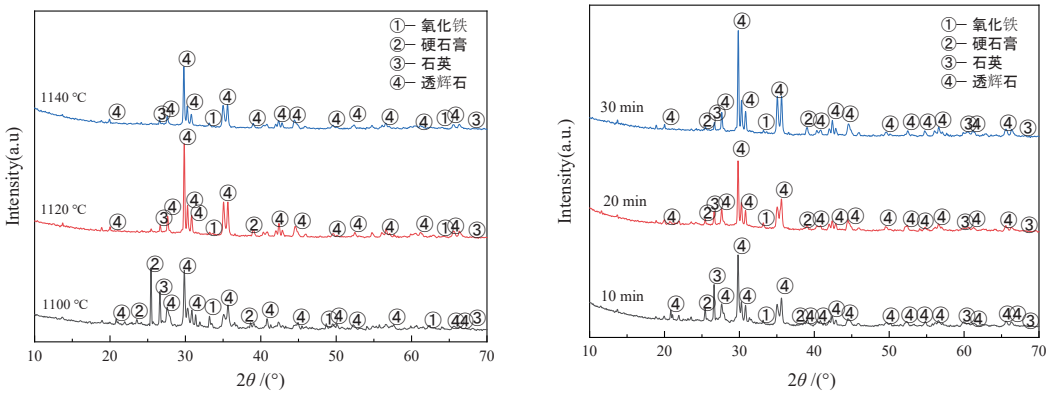
(a) 10 min　　(b) 20 min　　(c) 30 min

图 6　不同烧结时间的陶粒形貌

Fig. 6　Micromorphology of ceramsites at different sintering times

由图 6 可知，烧结 10 min 时陶粒内部颗粒黏连在一起形成网状结构；20 min 时陶粒内部颜色加深，孔洞减少但直径增大，网状结构更明显；30 min 时陶粒内部颜色进一步加深，内部较密实，孔洞减少，且孔洞直径减少，颗粒物基本消失。结合陶粒物理性能测试结果，随烧结时间增加，陶粒中矿物颗粒黏连现象越来越明显，内部产生的孔洞逐渐变小，陶粒堆积密度逐渐变大，吸水率逐渐减小；陶粒中矿物颗粒逐渐液化，相互之间黏连越紧密，陶粒筒压强度越来越高。因此，选用产生明显网状结构的 20 min 作为最佳烧结时间。

陶粒在烧结过程中发生了复杂的液固相反应，生成大量晶体矿物和玻璃相[17]，为进一步确定陶粒烧结反应后的生成物质，对不同烧结温度和烧结时间的陶粒进行 XRD 测试，并使用 Jade 软件进行分析，测试分析结果如图 7 所示。



(a) 烧结温度　　(b) 烧结时间

图 7　不同烧结温度和烧结时间陶粒的 XRD 图

Fig. 7　XRD patterns of ceramsite at different sintering temperatures/times

由图 7 可知，陶粒样品中均含有辉石、硬石膏、石英和氧化铁相，且随温度升高和烧结时间增加，硬石膏、石英和氧化铁相特征峰显著减少。与铁尾矿和铜尾矿物相相比，新生成透辉石，说明随烧结温度升高和烧结时间增加，氧化铁进入结晶相，促进石英和硬石膏逐渐转化成透辉石[18]，是陶粒强度增大的主要来源。结合筒压强度数据可知，温度越高，石英和硬石膏反应越充分，生成透辉石相也越多，陶粒强度越高。

由表 8 可知，烧结后陶粒中硫含量降至 1.283%，说明尾矿中硫在高温条件下发生反应溢出。苏航等

人[19]发现, 碳和氧化铁在 800 ℃ 下就可以和硬石膏($CaSO_4$)反应, 在 1 100 ℃ 时 S 的去除率达 95%, 结合 XRD 图谱可知, 制备烧结陶粒后硬石膏含量减少, 通过烧结可以达到脱硫效果。

表 8　最优条件下烧结陶粒的元素组成表　　/%

Table 8　Elemental composition of sintered ceramsite under optimal conditions

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
1.776	5.214	10.673	41.916	0.433	1.283	2.411	20.597	0.727	0.199	13.565
Co_3O_4	CuO	ZnO	As_2O_3	Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	BaO	PbO	
0.047	0.085	0.018	0.007	0.014	0.07	0.002	0.031	0.135	0.007	

为进一步确定陶粒烧结过程中发生的反应, 对最佳条件下的陶粒样品进行差热分析, 结果见图 8。

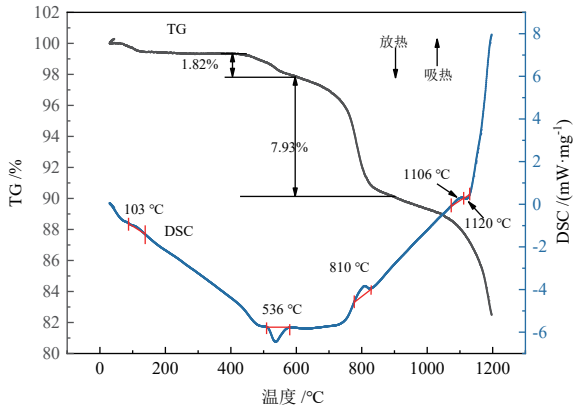


图 8　陶粒的热分析图(TG-DSC)

Fig. 8　Thermal analysis of ceramsite (TG-DSC)

由图 8 可知, 从室温升温至 200 ℃, TG 曲线呈现明显下降趋势, 质量下降 0.66%, 同时在 DSC 曲线中 103 ℃ 存在一个向上吸热峰, 可能是原料中吸附水挥发造成[20]; 温度继续升高至 600 ℃, TG 曲线下降明显, 质量下降 1.82%, DSC 曲线在 536 ℃ 有一个明显放热峰, 可能是由于铁尾矿中黄铁矿与空气发生氧化反应释放热量[21]; 继续升高至 900 ℃, TG 曲线快速下降 7.93%, DSC 曲线在 810 ℃ 存在微弱吸热峰, 主要为方解石分解反应[22]; 最后升温至 1 200 ℃, DSC 曲线在 1 106 ℃ 存在微弱吸热峰, 主要发生硬石膏分解反应, 在 1 120 ℃ 附近存在放热峰, 结合 XRD 分析, 该温度下生成了透辉石物相。

3　结论

(1)陶粒烧制最优条件: 质量配比 m(铁尾矿) : m(铜尾矿) : m(煤粉) : 8 : 1 : 1, 水料比 1 : 5; 烧结温度 1 120 ℃, 烧结时间 20 min。制成陶粒堆积密度 873.2 kg/m^3, 筒压强度 5.13 MPa, 1 h 吸水率 7.65%, 满足 GB/T 17431.1—2010《轻集料及其试验方法》中 900 级标准。

(2)陶粒烧结过程分为两个阶段: 第一阶段为发气阶段, 200～900 ℃ 范围内, 陶粒内部发气组分(主要是煤粉)在高温有氧环境下发生分解反应, 生成气体, 在陶粒内部形成孔洞, 降低陶粒密度; 第二阶段为烧结阶段, 900～1 120 ℃, 陶粒内矿物在高温下发生熔融形成液相, 矿物颗粒间相互黏结, 形成透辉石物相, 使陶粒强度不断增强。

(3)随烧结温度升高和烧结时间增加, 陶粒表观密度和堆积密度增大, 吸水率下降, 筒压强度增强。可能是由于陶粒在烧结过程中生成的液相越来越多, 填补进发气组分形成的通道中, 使陶粒更致密, 内部气孔更少, 强度更高。

参考文献:

[1] 王运敏, 常前发. 当前我国铁矿尾矿的资源状况利用现状及工作方向[J]. 金属矿山, 1999(1): 1−6.
WANG Y M, CHANG Q F. The present conditions of China's iron tailings resource and the art of state and effort direction of its utilization[J]. Metal Mine, 1999(1): 1−6.

[2] 刘鹏, 刘磊, 田馨, 等. 我国铁尾矿工艺矿物学特性及其资源化技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022(3): 169−178.
LIU P, LIU L, TIAN X, et al. Reviews of the process mineralogy characteristics and comprehensive utilization technology of iron ore tailings in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022(3): 169−178.

[3] 陈吉春, 王纲. 低硅铁尾矿的综合利用[J]. 矿产综合利用, 2003(3): 45−48.
CHEN J C, WANG G. The comprehensive utilization of low-silicon iron ore tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2003(3): 45−48.

[4] 任明昊, 谢贤, 李博琦, 等. 铁尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022(3): 155−168.
REN M H, XIE X, LI B Q, et al. Research progress on comprehensive utilization of iron tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022(3): 155−168.

[5] 陈永亮, 李杨, 张惠灵, 等. 高掺量低硅铁尾矿制备瓷质砖的研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3): 927−932.
CHEN Y L, LI Y, ZHANG H L, et al. Study on preparation of porcelain tiles with high content of low-silicon iron tailings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(3): 927−932.

[6] YANG C M, CUI C, QIN J. Recycling of low-silicon iron tailings in the production[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1213−1221.

[7] 杜晶, 薛群虎, 刘世聚, 等. 高纯莫来石原料合成工艺研究[J]. 耐火材料, 2006(2): 114−116.
DU J, XUE Q H, LIU S J, et al. Study on synthesis of high purity mullite material[J]. Refractories, 2006(2): 114−116.

[8] 田玉明, 朱保顺, 力国民, 等. 煤矸石掺量对陶粒支撑剂性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 365−369.
TIAN Y M, ZHU B S, LI G M, et al. Influence of coal gangue amount on properties of ceramic proppants[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(3): 365−369.

[9] 李晓光, 尤碧施, 高睿桐, 等. 低硅铁尾矿陶粒烧结工艺优化试验[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(1): 294−298.
LI X G, YOU B S, GAO R T, et al. Optimization sintering process of ceramsite with low silicon iron tailings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(1): 294−298.
[10] 秦晋一, 封硕, 方姣, 等. 二氧化硅对污泥烧结陶粒结构强度和孔隙率的影响[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(9): 117−122.
QIN J Y, FENG S, FANG J, et al. Effect of SiO_2 on structural strength and porosity of sludge sintered ceramsite[J]. New Building Materials, 2019, 46(9): 117−122.
[11] 杜芳, 刘阳生. 铁尾矿烧制陶粒及其性能的研究[J]. 环境工程, 2010(S1): 369−372+402.
DU F, LIU Y S. Study On Sintering of iron ore tailing for manufacturing ceramisite and its application performance[J]. Environmental Engineering, 2010(S1): 369−372+402.
[12] 范晓慧, 孟君, 陈许玲, 等. 铁矿烧结中铁酸钙形成的影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(6): 7.
FAN X H, MENG J, CHEN X L, et al. Influence factors of calcium ferrite formation in iron ore sintering[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(6): 7.
[13] 苏立新, 吴胜利, 翟晓波, 等. 巴西某高硅铁矿粉对烧结黏结相流动性及劣质矿物的影响[J]. 中国冶金, 2020, 30(1): 18−25.
SU L X, WU S L, ZHAI X B, et al. Effect of high-silica iron ore from Brazil on fluidity and inferior minerals of sintered binding phase[J]. China Metallurgy, 2020, 30(1): 18−25.
[14] 张文兴, 黄苑龄, 张周位. 烧结矿的矿物组成和气孔特征对黏结相强度的影响[J]. 现代矿业, 2018(7): 118−121+125.
ZHANG W X, HUANG Y L, ZHANG Z W. Influence of sinter mineral composition and stomata characteristics on bonding phase strength[J]. Modern Mining, 2018(7): 118−121+125.
[15] LI X G, WANG P, GUO Z, et al. Effect of Fe^{2+}/Fe^{3+} on high-strength ceramsite prepared by sintering geopolymers using iron ore tailings[J]. Ceramics International, 2022, 48(4): 5681−5688.
[16] QU L, WANG Y, YANG J, et al. Effect of sintering temperature on expansion process and structure characteristics of sludge ceramsite[J]. Cailiao Daobao/Materials Review, 2016, 30(3): 125−128.
[17] WANG Y, ZHU B, LI G, et al. Preparation of Fe/C/Mullite-based ceramsite composite absorbing materials by recycling solid waste coal gangue(Article)[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(2): 238−246.
[18] 向晓东, 唐卫军, 江新卫, 等. 高强钢渣陶粒特性试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(1): 96−100.
XIANG X D, TANG W J, JIANG X W, et al. Experimental investigation of the characteristics of steel slag ceramsite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(1): 96−100.
[19] 苏航, 左海滨, 赵骏. 石膏在高温下的分解脱硫研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(7): 68−73.
SU H, ZUO H B, ZHAO J. Desulphurization of gypsum at high temperature[J]. Inorganic Salt Industry, 2019, 51(7): 68−73.
[20] 秦晋一, 李涵, 李晓光, 等. 高Fe_2O_3含量对铁尾矿陶粒物相和力学性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(07): 83−88.
QIN J Y, LI H, LI X G, et al. Effect of high Fe_2O_3 content on phase and mechanical properties of iron tailings ceramsite[J]. New Building Materials, 2019, 46(07): 83−88.
[21] 吴俊权, 马晶, 汪应玲, 等. 高硅铁尾矿制备陶粒工艺试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 126−132.
WU J Q, MA J, WANG Y L, et al. Experimental study on preparation of ceramsite with high silicon iron tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 126−132.
[22] GUO X Y, LI Y Y, CHENG F Q, et al. Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 110: 114−121.

Study on Preparation of Lightweight Ceramsite with High Blending Capacity using Low Silicon Iron Tailings

LI Yubiao[1,2], PAN Mengzhen[1,2], JIAN Shouwei[3], LV Yang[3], CHEN Kun[1,2], TANG Qizhou[4]

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Hubei, Wuhan 430070, China;
2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan University of Technology, Hubei, Wuhan 430070, China;
3. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan 430070, China;
4. WISCO Resources Group Chengchao Mining Company Limited, Hubei, Ezhou 436000, China

Abstract: In response to the challenges of large amount of low silicon iron tailings and great difficulty in utilization, light weight sintered ceramsite was prepared using the low silicon iron tailings from Yangjiawan tailings pond as the main raw material, which was combined with copper tailings and pulverized coal commercially available. The effects of ingredient ratio, mass ratio of water and material, particle size, sintering conditions and other factors on the properties of ceramsite were investigated in details. The results showed that the lightweight ceramsite possessed a bulk density of 873.2 kg/m^3, cylinder pressure strength of 5.13 MPa and water absorption of 7.65% in 1 h, under the condition of a mass ratio of *m*(iron tailings) : *m*(copper tailings) : *m*(coal powder) = 8 : 1 : 1 (i.e. 80% of iron tailings), water to material ratio of 1 : 5, sintering temperature of 1120 ℃, and sintering time of 20 min. According to the morphology, phase and thermogravimetric analyses of ceramsite, diopside with dense network structure was formed and could improve the pressure of ceramsite during the sintering process. It therefore provides a novel way for the resource utilization of low silicon iron tailings.

Keywords: low-silicon; iron tailings; copper tailings; high dosage; lightweight ceramsite

引用格式: 李育彪, 潘梦真, 蹇守卫, 吕阳, 陈坤, 汤启宙. 低硅铁尾矿制备轻质陶粒试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 73−80.
LI Yubiao, PAN Mengzhen, JIAN Shouwei, LV Yang, CHEN Kun, TANG Qizhou. Study on preparation of lightweight ceramsite with high blending capacity using low silicon iron tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 73−80.