

萝北某石墨尾矿铁含量对制备发泡陶瓷性能影响研究

张韬^{1,2}, 程飞飞^{1,2}, 孔建军^{1,2}, 胡名卫^{1,2}, 安卫东^{1,2}, 黄功旭^{1,2}

1. 苏州中材非金属矿工业设计研究院有限公司, 江苏 苏州 215151;
2. 国家非金属矿深加工工程技术研究中心, 江苏 苏州 215151

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)06-0123-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.016

摘要 通过磁选工艺降低石墨尾矿混合原料的铁含量, 研究了铁含量对制备发泡陶瓷的性能影响。结果表明, 磁选工艺可以显著降低石墨尾矿的铁含量; 当磁选给矿-0.074 mm 含量为 71.64%、磁场磁感应强度为 0.8 T、矿浆质量浓度为 15% 时, 石墨尾矿 TFe_2O_3 含量从 6.37% 降低到 2.18%。通过发泡陶瓷制备试验发现, 磁选后的混合原料的 TFe_2O_3 含量从 4.65% 降低到 1.81%, 制备的发泡陶瓷外观颜色明显改善, 抗压强度从 7.2 MPa 提高到 7.9 MPa, 导热系数从 0.33 W/(m·K) 提高到 0.36 W/(m·K); 抗压强度有所提高, 保温性能有所降低, 整体上磁选前后发泡陶瓷的性能差异较小。

关键词 石墨尾矿; 铁含量; 发泡陶瓷; 性能

石墨是我国重要的战略性矿产资源, 用途广泛, 市场需求量大, 我国天然石墨的年产量增长迅速, 近两年达到 120 万 t 左右。由于天然石墨矿石中石墨的含量较低, 一般仅为 5%~10% 左右, 每生产 1 t 石墨精粉预计产生超过 10 t 的石墨尾矿, 因此我国石墨产业的发展也产生了大量的石墨尾矿, 每年新增石墨尾矿排放量超过千万吨, 造成了严重的环境问题, 据不完全统计, 目前我国石墨尾矿堆存量已经超过 2 亿 t。因此, 对石墨尾矿进行开发利用意义重大^[1-2]。

石墨尾矿的主要成分是石英、长石等非金属矿物, 可以用来生产陶瓷砖等建材产品^[3-4]。发泡陶瓷作为一种新型的无机保温材料, 具有质轻、强度高、保温性能好、耐火性高等优点, 在外墙保温、内墙隔断、隔热吸音以及装配式建筑、旧房改造等方面具有广阔的应用前景, 同时也能综合利用尾矿、煤矸石等固废原料, 近几年已成为研究热点^[5-6]。

本文以我国最大的品质石墨生产基地——萝北地区的某石墨尾矿为研究对象, 进行石墨尾矿的除铁和发泡陶瓷的制备试验, 研究固废原料中铁含量对发泡陶瓷性能的影响, 为石墨尾矿及其他固废在发泡陶瓷中的应用提供借鉴。

1 原材料性质分析

1.1 成分分析

对石墨尾矿进行了化学成分和矿物组成分析, 化学成分分析结果如表 1 所示, XRD 图谱如图 1 所示。

表 1 石墨尾矿的化学成分 /%
Table 1 Chemical composition of graphite tailings

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	烧失量
质量分数	57.02	11.88	6.37	0.99	7.84	2.63	2.71	2.21	8.35

由表 1 可知, 石墨尾矿的主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , TFe_2O_3 、 CaO 含量和烧失量也相对较高, 还有一定的 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 和 TiO_2 。由图 1 可知, 石墨尾矿中的主要组成矿物为石英、长石、白云母、方解石、白云石、绿泥石和磁黄铁矿。结合表 1 和图 1 分析, 石墨尾矿的具体矿物组成如表 2 所示。

从石墨尾矿的成分分析可知, 石墨尾矿的主要化学成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 与发泡陶瓷原料成分类似, 可以用作生产发泡陶瓷的主要原料; 但 Al_2O_3 含量相对较低, 且含铁量相对较高。

收稿日期: 2022-10-12

基金项目: 国家重点研发计划课题(2020YFC1909605)

作者简介: 张韬(1979—), 男, 高级工程师, 主要从事非金属矿资源选矿加工的试验研究、工程设计和咨询。

通信作者: 程飞飞(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事非金属矿及固废资源的开发利用。Email: 583464234@qq.com。

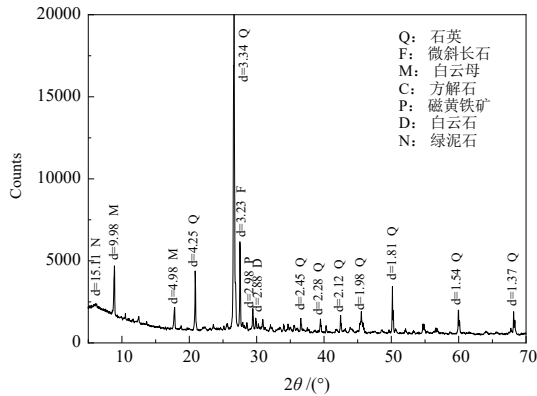


图 1 石墨尾矿的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of graphite tailings

表 2 石墨尾矿的矿物组成 /%
Table 2 Mineral composition of graphite tailings

矿物组成	石英	微斜长石	白云母	方解石	白云石	绿泥石	磁黄铁矿
质量分数	40	21	15	10	5	4	5

1.2 粒度分析

石墨尾矿为颗粒状,采用筛分方法对其进行粒度组成分析,结果如表 3 所示。

表 3 石墨尾矿粒度与化学组成
Table 3 Particle size and chemical composition of graphite tailings

粒度/mm	产率	化学组成/%					
		SiO ₂	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO
+0.50	10.23	60.87	3.43	11.84	3.34	6.67	1.92
-0.50+0.18	24.64	60.11	4.02	12.05	3.02	7.45	2.27
-0.18+0.15	30.99	57.65	5.68	12.31	2.77	8.29	2.54
-0.15+0.074	20.74	54.67	9.38	12.29	2.29	8.59	2.98
-0.074	13.40	51.39	10.93	12.17	2.41	9.12	3.57

由表 3 可知,石墨尾矿粒度分布呈现中间高两边低的类正态分布,分布率最高的为-0.18+0.15 mm 粒级,分布率超过 30%;其次为-0.5+0.18 mm 粒级和-0.15+0.074 mm 粒级,分布率为 20%~25%;最后是+0.50 mm 和-0.074 mm 粒级,分布率为 10%~14%。石墨尾矿的整体粒度偏粗,+0.15 mm 粒级累计分布率超过 65%。

各粒级化学成分分布相对不均匀, SiO₂ 和 K₂O 在粗粒级相对富集, CaO 和 MgO 在细粒级相对富集;同时 TFe₂O₃ 在细粒级富集明显,在-0.074 mm 含量高达 10.93%。

从石墨尾矿的粒度分析结果可以看出,石墨尾矿整体粒度偏粗,成分在各粒级间分布不均匀,用作生产发泡陶瓷还需要粉磨均化处理。

2 石墨尾矿磁选试验

2.1 磁选给料细度

采用球磨机对石墨尾矿进行磨矿,然后采用强磁

磁选机进行磁选除铁试验。磨矿质量浓度为 60%,通过调节磨矿时间控制磁选给料细度,磁感应强度 0.8 T,磁选矿浆质量浓度 20%,试验结果如表 4 所示。

表 4 给料细度对磁选效果的影响 /%
Table 4 Effect of feeding fineness on magnetic separation

-0.074 mm 含量	产物	产率	TFe ₂ O ₃ 含量	TFe ₂ O ₃ 分布率
13.45	磁性产品	19.30	17.95	55.44
	非磁性产品	80.70	3.45	44.56
47.83	磁性产品	7.69	46.69	57.37
	非磁性产品	92.31	2.89	42.63
71.64	磁性产品	6.89	54.63	60.31
	非磁性产品	93.11	2.66	39.69
87.92	磁性产品	6.84	55.73	60.96
	非磁性产品	93.16	2.62	39.04

由表 4 可知,随着磨矿细度的提高,磁性产品的产率逐渐降低、TFe₂O₃ 含量逐渐提高,铁去除率逐渐提高。当-0.074 mm 含量为 71.64% 时,磁性产品 TFe₂O₃ 含量达到 54.63%,铁去除率达到 60.31%;此时非磁性产品 TFe₂O₃ 含量降低到 2.66%。当磨矿细度进一步提高时,磁选除铁效果提升不明显。因此,适宜的磨矿细度为-0.074 mm 含量 71.64%。

2.2 磁选矿浆质量浓度

控制磁选给料细度为-0.074 mm 含量 71.64%,调节不同的磁选矿浆质量浓度对石墨尾矿进行磁选除铁试验,试验结果如表 5 所示。

表 5 矿浆质量浓度对磁选效果的影响 /%
Table 5 Effect of pulp density on magnetic separation

矿浆浓度	产物	产率	TFe ₂ O ₃ 含量	TFe ₂ O ₃ 分布率
25	磁性产品	7.12	50.11	56.90
	非磁性产品	92.88	2.91	43.10
20	磁性产品	6.89	57.63	63.42
	非磁性产品	93.11	2.46	36.58
15	磁性产品	6.54	65.37	68.33
	非磁性产品	93.46	2.12	31.67
10	磁性产品	6.42	66.92	68.82
	非磁性产品	93.58	2.08	31.18

由表 5 可知,随着矿浆质量浓度的降低,磁性产品的产率逐渐降低、TFe₂O₃ 含量逐渐提高,铁去除率逐渐提高。当矿浆质量浓度达到 15% 时,磁性产品 TFe₂O₃ 含量达到 65.37%,铁去除率达到 68.33%;此时非磁性产品 TFe₂O₃ 含量降低到 2.12%。当矿浆质量浓度进一步降低时,磁选除铁效果提升不明显。因此,适宜的磁选矿浆质量浓度为 15%。

2.3 磁选效果表征

对磁性产品和非磁性产品进行分析表征, 主要化学成分分析结果见表 6, XRD 图谱见图 2。

表 6 石墨尾矿磁选产品主要化学成分 /%
Table 6 Main chemical components of graphite tailings magnetic separation products

磁选产物	SiO ₂	TFe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO
磁性产品	11.84	65.48	4.19	0.74	3.09	0.64
非磁性产品	61.08	2.18	12.54	2.91	8.31	3.11

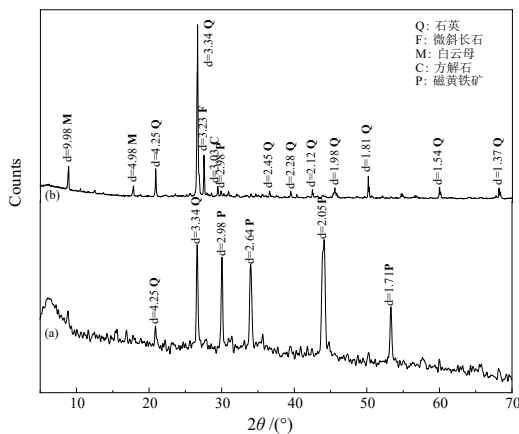


图 2 石墨尾矿磁选产品 XRD 图谱(a—磁性产品; b—非磁性产品)

Fig. 2 XRD pattern of graphite tailings magnetic separation products (a: Magnetic product; b: Non magnetic product)

可以发现, 磁性产品的主要化学成分为 TFe₂O₃, 含量为 65.48%, 另外含有少量的 SiO₂、Al₂O₃、CaO; 主要矿物为磁黄铁矿, 含量高达 90% 以上, 另含有少量的石英等。非磁性产品的 TFe₂O₃ 含量为 2.18%, 较石墨尾矿原料中 TFe₂O₃ 含量明显降低。

通过石墨尾矿的磁选除铁试验结果可知, 当给矿细度-0.074 mm 含量为 71.64%、磁感应强度为 0.8 T、矿浆浓度为 15% 时, 采用一次磁选可以将石墨尾矿中 TFe₂O₃ 含量从 6.37% 降低到 2.18%, 效果明显。

3 发泡陶瓷制备试验

3.1 制备配方与工艺

按 $m(\text{石墨尾矿}) : m(\text{高岭土}) : m(\text{长石}) : m(\text{石英}) : m(\text{滑石}) = 60 : 15 : 15 : 5 : 5$ 的质量比配制混合原料, 再加混合原料质量分数 0.2% 的 SiC, 通过湿法球磨、磁选、干燥、造粒、陈腐、布料、烧成等工艺获得发泡陶瓷。其中, 高岭土和石英用于调节配方中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的硅铝比; 长石和滑石是助熔剂, 提供 Na₂O、K₂O 和 MgO 等成分; SiC 是发泡剂, 在高温下会产生气体、形成气孔。

发泡陶瓷制备工艺如图 3 所示。其中: 磁选给料

细度为-0.074 mm 含量 71.64%、矿浆浓度为 15%、磁感应强度为 0.8 T。

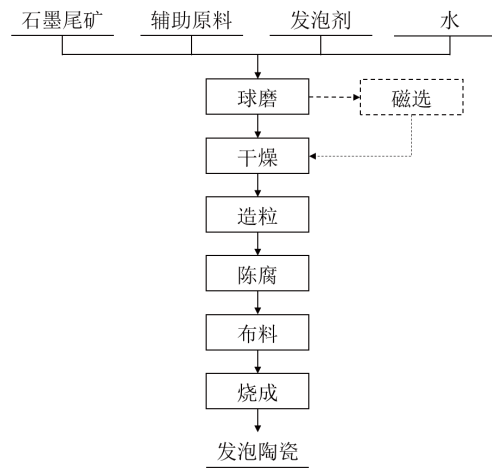


图 3 发泡陶瓷制备工艺

Fig. 3 Preparation process of foamed ceramics

3.2 试验结果

发泡陶瓷试验结果如表 7、图 4 和图 5 所示。其中, 条件 1 为球磨后不磁选, 条件 2 为球磨后磁选。

表 7 发泡陶瓷试验结果

Table 7 Test results of foamed ceramics

试验条件	原料 TFe ₂ O ₃ 含量/%	密度 / (kg·m ⁻³)	抗压强度 /MPa	导热系数 / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
1	4.65	530	7.2	0.33
2	1.81	570	7.9	0.36



图 4 未磁选石墨尾矿制备的发泡陶瓷样品

Fig. 4 Foamed ceramic samples prepared from graphite tailings without magnetic separation

可以看出, 未磁选时复配后的发泡陶瓷混合原料中 TFe₂O₃ 含量为 4.65%, 此时制备的发泡陶瓷外观呈深黑色, 密度为 530 kg/m³, 抗压强度为 7.20 MPa, 导热系数为 0.33 W/(m·K)。磁选后, 混合原料中 TFe₂O₃ 含



图5 磁选后石墨尾矿制备的发泡陶瓷样品
Fig. 5 Foamed ceramic samples prepared from graphite tailings after magnetic separation

量降低到 1.81%，此时制备的发泡陶瓷外观颜色有所改善，呈褐色；抗压强度性能上有所提高，达到 7.90 MPa，但导热性能有所降低，导热系数为 0.36 W/(m·K)。综合来看，原料磁选前后制备的发泡陶瓷的性能差异不大。

因此，从工艺简单和节约能耗的角度出发，建议不对石墨尾矿等混合原料进行磁选除杂，可直接用于制备发泡陶瓷材料。但是从美观的角度出发，可以考虑进行磁选除铁。

4 结论

(1) 石墨尾矿的主要成分与发泡陶瓷原料成分类似，可以用作生产发泡陶瓷的主要原料。但是存在 Al_2O_3 含量偏低、含铁量偏高、粒度分布不均匀等问题，需要进一步处理。

(2) 当给料细度 -0.074 mm 含量为 71.64%、磁感应强度为 0.8 T、矿浆浓度为 15% 时，采用一次磁选可以将石墨尾矿中 TFe_2O_3 含量从 6.37% 降低到 2.18%，

除铁效果明显。

(3) 对以石墨尾矿为主的混合原料进行磁选除铁，可以将原料中的铁含量从 4.65% 降低到 1.81%，进而改善发泡陶瓷的外观颜色和强度性能，使颜色变浅、抗压强度从 7.2 MPa 提高到 7.9 MPa；但会降低保温性能，使导热系数从 0.33 W/(m·K) 提高到 0.36 W/(m·K)；总体上磁选前后发泡陶瓷性能差异较小。

参考文献:

- [1] 王允威, 曹慕岚, 张召述. 石墨尾矿资源化利用现状[J]. 攀枝花学院学报, 2011, 28(6): 1-3.
WANG Y W, CAO M L, ZHANG Z S. Present situation of graphite tailings resource utilization[J]. Journal of Panzhihua University, 2011, 28(6): 1-3.
- [2] 程飞飞, 于阳辉, 张韬. 鹤岗某石墨尾矿用于陶瓷原料的可行性研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(6): 40-41.
CHENG F F, YU Y H, ZHANG T. The feasibility study of graphite tailings from Hegang for ceramic raw materials[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(6): 40-41.
- [3] 陈宝海, 杜高翔, 廖立兵, 等. 利用石墨尾矿制备建筑陶瓷[J]. 非金属矿, 2011, 34(6): 45-47.
CHEN B H, DU G X, LIAO L B, et al. Preparation of Building Ceramic Tiles from Graphite Tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(6): 45-47.
- [4] 程飞飞, 于阳辉, 张韬. 利用石墨尾矿制备陶瓷砖的试验研究[J]. 非金属矿, 2020, 43(4): 62-64.
CHENG F F, YU Y H, ZHANG T. Experimental study on preparation of ceramic tiles from graphite tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(4): 62-64.
- [5] 朱建平, 乐红志, 白荣, 等. 利用黄金尾矿制备发泡陶瓷的研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(9): 2989-2997.
ZHU J P, YUE H Z, BAI R, et al. Research on preparation of foamed ceramics from gold tailings[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(9): 2989-2997.
- [6] 孙晓刚, 马征宇, 赵家琪, 等. 黄金尾砂和煤矸石协同制备发泡陶瓷及其性能研究[J]. 金属矿山, 2021(8): 214-220.
SUN X G, MA Z Y, ZHAO J Q, et al. Preparation and properties of foamed ceramics from gold tailings and coal gangue[J]. Metal Mine, 2021(8): 214-220.

Effect of Iron Content in Graphite Tailings from Luobei on Properties of Foamed Ceramics

ZHANG Tao^{1,2}, CHENG Feifei^{1,2}, KONG Jianjun^{1,2}, HU Mingwei^{1,2}, AN Weidong^{1,2}, HUANG Gongxu^{1,2}

1. Suzhou Sinoma Design & Research Institute of Non-metallic Minerals Industry Co., Ltd., Suzhou 215151, Jiangsu, China;

2. National Engineering Research Center for Further Processing of Non-metallic Minerals, Suzhou 215151, Jiangsu, China

Abstract: This study focuses on reducing the iron content of graphite tailings through magnetic separation technology and investigating its effect on the properties of foamed ceramics. The results showed that the iron content in graphite tailings could be significantly reduced by magnetic separation processes. Specifically, the content of TFe_2O_3 in graphite tailings decreased from 6.37% to 2.18% when the content of -0.074 mm was 71.64%, the magnetic field induction was 0.8 T and the pulp density was 15%. Moreover, the appearance color of the foamed ceramics improved significantly, while the compressive strength increased from 7.2 MPa to 7.9 MPa, and the thermal conductivity increased from 0.33 W/(m·K) to 0.36 W/(m·K). After the magnetic separation process, the compressive strength of the foamed ceramics had been improved, and the thermal insulation performance had been reduced, but the overall performance remained largely unchanged.

Keywords: graphite tailings; iron content; foamed ceramics; properties

引用格式: 张韬, 程飞飞, 孔建军, 胡名卫, 安卫东, 黄功旭. 萝北某石墨尾矿铁含量对制备发泡陶瓷性能影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6): 123-127.

ZHANG Tao, CHENG Feifei, KONG Jianjun, HU Mingwei, AN Weidong, HUANG Gongxu. Effect of iron content in graphite tailings from luobei on properties of foamed ceramics[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 123-127.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn