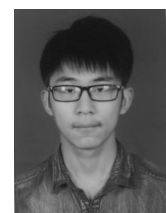


文章编号:1673-9981(2020)03-0217-09

铁尾矿粉煤灰陶粒的制备与表征

王梓,陈鸿骏,薛泽洋,宇春虎,郭小雨,裴立宅,樊传刚

安徽工业大学 材料科学与工程学院,安徽 马鞍山 243002



摘要:以铁尾矿粉、粉煤灰作为原料,通过高温烧结过程制备出了铁尾矿陶粒.采用X-射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析了铁尾矿陶粒的晶相与微观结构,系统研究了铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间对铁尾矿陶粒性能的影响,确定较优的铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间.结果表明:随着铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间的增加,铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度及筒压强度显著增强;较优的铁尾矿含量(质量分数)为70%,铁尾矿陶粒较优的煅烧工艺制度为1100℃、保温40 min.随着煅烧温度及保温时间增加到1100℃及40 min,铁尾矿陶粒主要由 CaSiO_3 、 Al_2SiO_5 、 MgSiO_3 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 及 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶相构成.煅烧温度低于900℃、保温时间为10 min时,陶粒由松散的微米级及亚微米级尺寸的颗粒及孔洞构成;随着煅烧温度、保温时间分别增加到1100℃、40 min,铁尾矿陶粒中存在尺寸为数百微米的致密无规则颗粒,从而使陶粒密度、筒压强度显著提高.

关键词:陶粒;铁尾矿;粉煤灰;X-射线分析;扫描电子显微镜

中图分类号: TN305.3

文献标识码: A

尾矿是矿石经过粉碎、选矿、加工形成精矿后以泥浆状排放的废料,具有颗粒细、数量多、残留有微量金属矿物和大量非金属矿物的特点^[1-2].尾矿的综合利用与治理的基本原则是资源化、减量化及无害化^[3-4].但是,目前我国尾矿综合利用率低,所以大力开展铁尾矿资源综合利用及提高资源利用效率,具有重要的经济效益和社会效益.我国堆积量最多的铁尾矿,每生产1 t铁精矿要排出2.5~3.0 t铁尾矿,占铁尾矿总量的1/3,而其利用率又偏低,大部分铁尾矿采用堆填处理,形成了大量铁尾矿库^[5-6].铁尾矿需要占用更多的土地来修建铁尾矿库来堆存,这不仅侵占了土地,还使铁尾矿库周围土地资源缺失导致被污染的隐患,并且耗用了大量资金.虽然部分铁尾矿可以通过固化充填的方式注入废弃矿井巷道中,进行铁尾矿固化充填,但是铁尾矿

固化充填的成本随着固化材料使用量增加而不断增大.因此,大力开展铁尾矿资源综合利用,提高资源利用率,有着十分重要的经济效益和社会意义.铁尾矿入铁尾矿库储存,不仅成本高,而且还存在环境和安全隐患,迫切需要铁尾矿资源化新技术以综合利用铁尾矿,通过综合利用产生效益来降低铁尾矿处置的总成本,实现废弃资源的综合利用.陶粒是采用粘土、长石等硅酸盐系原料经过成球、煅烧制备出的陶瓷颗粒,具有强度高、密度低等特点,陶粒广泛应用于建筑领域、水处理领域、花卉种植领域中,特别在建筑领域,陶粒作为轻质粗骨料可以减轻混凝土自重、保温隔热、吸音降噪,具有良好的应用前景^[7-8].

粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰,是燃煤电厂排出的主要固体废物.随着电力工业

收稿日期:2019-11-07

作者简介:王梓(1997-),男,江苏镇江人,在读硕士研究生,主要从事固体废弃物的研究

通讯作者:裴立宅(1977-),男,河北肃宁人,博士,教授、硕士生导师,主要从事固体废弃物、低维纳米材料的研究,Emails: lzpei1977@163.com; lzpei@ahut.edu.cn

的发展,燃煤电厂的粉煤灰排放量逐年增加,成为我国当前排量较大的工业废渣之一.大量的粉煤灰不加处理,就会产生扬尘,污染大气,若排入水系会造成河流淤塞^[9-11].粉煤灰作为燃煤电厂排出的废物,二氧化硅及氧化铝含量高,含有玻璃相及未燃尽的碳,具有良好的活性,将其添加陶粒原料中,可望提高陶粒的性能.

在铁尾矿中添加粉煤灰,制备出铁尾矿陶粒,系统研究铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间对铁尾矿陶粒性能的影响,确定制备铁尾矿陶粒较优的铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间.

1 实 验

1.1 铁尾矿陶粒的制备

铁尾矿粉及粉煤灰取自马鞍山市某公司,铁尾矿及粉煤灰的主要成分及含量如表 1 所示.按照原料比例分别称取相应质量的铁尾矿粉、粉煤灰及水,水含量为 40%.首先将固体粉末原料搅拌 15 min 混

合均匀,然后将水加入混合均匀的粉末内,搅拌 15 min,使原料与水混合均匀.把混合均匀的原料通过手工成球,得到球径为 10~20 mm 的生料球.将生料球放置于干燥箱中于 100 ℃干燥 12 h,然后将干燥后的生料球放置于箱式电阻炉内在 500 ℃下预烧 20 min,再升温至 700~1100 ℃、煅烧 10~40 min,升温速率 5 ℃/min,最后自然冷却,最终得到了铁尾矿陶粒.通过控制铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间,研究铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间对铁尾矿陶粒性能的影响,确定较优的铁尾矿含量、陶粒煅烧工艺制度.

1.2 表征方法

1.2.1 成分

在室温条件下测量铁尾矿粉、粉煤灰样品的 XRF 光谱,分析原料的成分.仪器采用美国赛默飞世尔科技有限公司生产的 ARL Advant' X Intellipower 3600 XRF 光谱仪,其测试工作条件参数为探测器能量分辨率为 145 eV、管压为 50 kV.

表 1 原料的主要成分及含量
Table 1 Main chemical compositions and content of the raw materials

原料	成分含量 $w/\%$								
	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O
铁尾矿	41.98	18.09	11.92	10.03	9.59	3.33	2.82	0.519	0.485
粉煤灰	60.77	1.42	5.48	9.16	19.27	0.146	1.46	0.745	0.847

1.2.2 堆积密度及表观密度

采用《轻集料及其试验方法第 2 部分:轻集料试验方法》GB/T 17431.2 国家标准,测定铁尾矿陶粒的堆积密度.取铁尾矿陶粒 1.5 L 放入干燥箱内干燥至恒量,用料铲将陶粒样品从离量筒(2000 mL)口上方 50 mm 处均匀倒入,让陶粒自然落下.装满后使量筒口上部试样成锥体,然后用直尺沿量筒边缘从中心向两边刮平称量.堆积密度用下面公式计算:

$$\rho = \frac{(m - m_1) \times 1000}{V} \quad (1)$$

式(1)中: ρ 为堆积密度,单位 kg/m³; m 为铁尾矿陶粒和量筒的质量,单位 kg; m_1 为量筒的质量,单位 kg; V 为量筒体积,单位 L.取 3 次试验结果的算术平均值作为测定值.

表观密度指的是材料的质量与表观体积之比,表观体积是实体积加闭口孔隙体积.采用《轻集料及其试验方法第 2 部分:轻集料试验方法》GB/T 17431.2 国家标准,测定铁尾矿陶粒的表观密度.首先取 500 g 铁尾矿陶粒放入量筒中浸水 1 h 后取出,如果有铁尾矿陶粒漂浮于水上,必须用带柄的圆形金属板将其压入水中,倒入筛子上滤水 1~2 min,然后倒在拧干的湿毛巾上,用手握住毛巾两端,使其成为槽形,让铁尾矿陶粒在毛巾上来回滚动 8~10 次后倒入陶瓷盘里.将陶粒倒入 1000 mL 的量筒中,再注入 500 mL 水,如果有陶粒漂浮于水上,可用已知体积(V_1)的圆形金属板压入水中,读出量筒的水位(V).表观密度采用下面公式计算:

$$\rho_{ap} = \frac{m \times 100}{V - V_1 - 500} \quad (2)$$

式(2)中: ρ_{ap} 为表观密度,单位 kg/m^3 ; m 为铁尾矿陶粒的质量,单位 g ; V_1 为圆形金属板的体积,单位 mL ; V 为倒入陶粒和放入压板后量筒中水的体积,单位 mL . 取 3 次试验结果的算术平均值作为测定值.

1.2.3 空隙率及吸水率

采用《轻集料及其试验方法第 2 部分:轻集料试验方法》GB/T 17431.2 国家标准,测定铁尾矿陶粒的空隙率.在测定陶粒堆积密度及表观密度的基础上,通过计算确定陶粒在自然堆积状态下陶粒之间的空隙率.空隙率采用下面公式计算:

$$v = (1 - \frac{\rho}{\rho_{ap}}) \times 100 \%. \quad (3)$$

式(3)中: v 为陶粒空隙率; ρ 为陶粒堆积密度,单位 kg/m^3 ; ρ_{ap} 为陶粒表观密度,单位 kg/m^3 .

采用《轻集料及其试验方法第 2 部分:轻集料试验方法》GB/T 17431.2 国家标准,测定铁尾矿陶粒的吸水率.取干燥的陶粒 1 kg ,浸入水中 1 h 后,倒入筛子上滤水 1~2 min ,然后倒在拧干的湿毛巾上,用手握住毛巾两端使其成为槽形,让陶粒在毛巾上来回滚动 8~10 次后称重.吸水率用下面公式计算:

$$\omega_a = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \%. \quad (4)$$

式(4)中: ω_a 为陶粒 1 h 吸水率; m_1 为陶粒浸水后质量,单位 g ; m_0 为烘干后陶粒的质量,单位 g . 取 3 次试验结果的算术平均值作为测定值.

1.2.4 筒压强度

采用《轻集料及其试验方法第 2 部分:轻集料试验方法》GB/T 17431.2 国家标准,测定铁尾矿陶粒的筒压强度.用带筒底的承压筒装铁尾矿陶粒至筒口平齐,将测量所得平均陶粒质量乘以填充系数作为陶粒样品量,陶粒的填充系数为 1.05.承压筒高度为 135 mm 、冲压模直径为 115 mm .按照上述陶粒样品量称取陶粒,装入承压筒内,先用木锤沿筒壁四周轻敲数次,然后装上导向筒和冲压模,检查冲压模的下刻度线是否与导向筒的上缘重合,如不重合,再轻敲筒壁四周至完全重合为止.把承压筒放在压力机的下压板上,以 500 N/s 的速率匀速加载荷,当冲压模压入深度为 20 mm 时记下压力值.铁尾矿陶粒的筒压强度按照下面公式计算:

$$f_a = \frac{p}{A}. \quad (5)$$

式(5)中: f_a 为陶粒的筒压强度,单位 MPa ; p 为压入深度为 20 mm 时的压力值,单位 N ; A 为冲压面积,即冲压模面积,单位 mm^2 . 取 3 次试验结果的算术平均值作为测定值.

1.2.5 XRD 及 SEM 分析

铁尾矿陶粒的物相结构分析,采用德国布鲁克公司的 AXS D8 型 X-射线衍射仪来进行测试.用 Cu 靶 K_α 辐射,波长为 0.15406 nm ,管压为 50 kV ,电流为 100 mA ,扫描范围为 $20 \sim 80^\circ$,扫描速率为 $0.05^\circ/\text{s}$.

将铁尾矿陶粒破碎成尺寸 5 mm 的样品置于导电胶表面,用日本 Nova nanoSEM FEI 430 型扫描电子显微镜对样品进行微观形貌分析,观察前进行喷金处理以增加样品的导电性,加速电压为 15 kV .

2 结果与讨论

2.1 铁尾矿含量对铁尾矿陶粒性能的影响

在烧结温度为 1100 $^\circ\text{C}$ 、保温时间 30 min 条件下,控制铁尾矿含量分别为 70%、80%及 90%,研究铁尾矿含量对铁尾矿陶粒性能的影响,从而确定较优的铁尾矿含量.首先分析了铁尾矿含量对铁尾矿陶粒堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率的影响.表 2 为不同铁尾矿含量的铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率.从表 2 可以看出,随着铁尾矿含量的降低,铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度明显增加,随着铁尾矿含量从 90%降低至 70%,堆积密度及表观密度分别从 1096.44 kg/m^3 和 2039.88 kg/m^3 增加到了 1270.46 kg/m^3 和 2237.45 kg/m^3 .这是由于粉煤灰中的氧化硅和氧化铝的含量比铁尾矿粉末中的含量高得多,高含量的氧化硅、氧化铝与其它成分在高温下出现高温固相反应使得陶粒致密度提高,从而增加了铁尾矿陶粒的密度.与堆积密度、表观密度随着铁尾矿含量变化趋势相反的是,随着铁尾矿含量的增加,空隙率和吸水率显著降低,分别从 46.25%和 8.63%(铁尾矿含量 90%)降低到了 43.22%和 6.05%(铁尾矿含量 70%).

筒压强度是陶粒的关键性指标,通过测量不同铁尾矿含量与陶粒筒压强度的关系,确定合适的铁尾矿含量.图 1 为不同铁尾矿含量在 1100 $^\circ\text{C}$ 、保温 30 min 下所得铁尾矿陶粒的筒压强度与铁尾矿含量关系曲线.从图 1 可见,当煅烧工艺条件为

1100 ℃、保温 30 min 时,随着铁尾矿含量的增加,铁尾矿陶粒的筒压强度有所降低,随着铁尾矿含量从 70%增加到 90%,陶粒的筒压强度从 11.9 MPa 降低到了 7.9 MPa. 铁尾矿含量为 70%时,所得铁尾矿陶粒的筒压强度最高. 因此,可以确定铁尾矿陶粒较优的铁尾矿含量为 70%.

表 2 不同铁尾矿含量的铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率

Table 2 Stacking density, apparent density, porosity and water absorption of iron tailing ceramics with different iron tailing content

铁尾矿 含量 $w/\%$	陶粒性能			
	堆积密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	表观密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	空隙率 / $\%$	吸水率 / $\%$
90	1096.44	2039.88	46.25	8.63
80	1143.01	2107.06	45.75	7.12
70	1270.46	2237.45	43.22	6.05

3.2 保温时间对铁尾矿陶粒性能的影响

在较优的铁尾矿含量为 70%,保温时间分别选择 10,20,30 和 40 min,煅烧温度为 1100 ℃下,研究保温时间对铁尾矿粉煤灰陶粒性能的影响,从而确定较优的保温时间. 首先分析了保温时间对铁尾矿陶粒堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率的影响,表 3 为 1100 ℃、保温不同时间所得铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率. 从表 3 可以看出,随着保温时间的增加,堆积密度、表观密度明显

增加,空隙率与吸水率有所降低. 随着保温时间从 10 min 增加到 40 min,堆积密度和表观密度分别从 1159.79 kg/m^3 、2116.98 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 增加到了 1295.57 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、2260.98 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,空隙率及吸水率分别从 45.21%和 10.12%降低到了 42.72%和 3.85%. 以上结果说明,保温时间的增加,会使陶粒的烧结更加充分,从而增加了陶粒的致密性,使铁尾矿陶粒密度的提高,但空隙率、吸水率降低. 烧结更加充分,导致了铁尾矿陶粒密度的提高,空隙率及吸水率的降低.

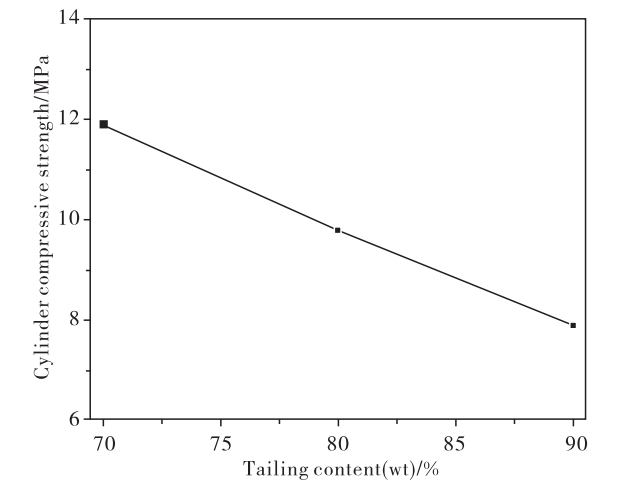


图 1 不同铁尾矿陶粒的筒压强度与铁尾矿含量的关系曲线

Fig.1 The relationship curve between the cylinder compressive strength of different iron tailings ceramicsite and the content of iron tailings

表 3 不同保温时间的铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率
Table 3 Stacking density, apparent density, porosity and water absorption of iron tailing ceramicsites obtained with different duration time

煅烧工艺制度	陶粒性能			
	堆积密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	表观密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	空隙率/ $\%$	吸水率/ $\%$
1100 ℃、保温 10 min	1159.79	2116.98	45.21	10.12
1100 ℃、保温 20 min	1220.66	2182.04	44.06	8.33
1100 ℃、保温 30 min	1270.46	2237.45	43.22	6.05
1100 ℃、保温 40 min	1295.57	2260.98	42.72	3.85

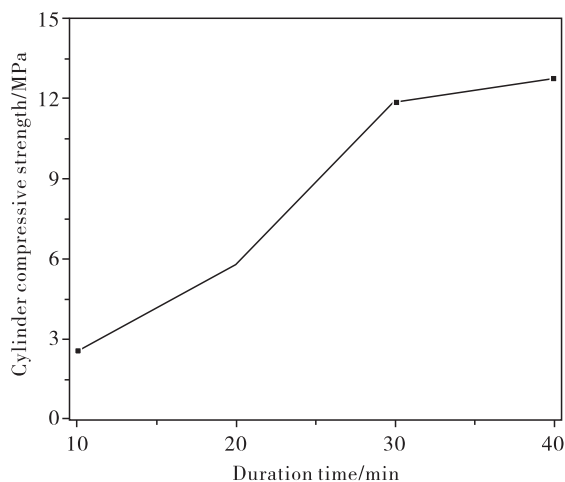


图2 1100 °C 所得铁尾矿陶粒的筒压强度与保温时间的关系曲线

Fig.2 The relationship curve between cylinder compressive strength and duration time of iron tailings ceramsites obtained at 1100 °C

图2为1100 °C、保温不同时间所得铁尾矿陶粒的筒压强度与保温时间的关系曲线.从图2可以看出,1100 °C时,随着保温时间的增加,铁尾矿陶粒的筒压强度显著增加,筒压强度从2.6 MPa增加到了12.8 MPa,保温时间为40 min时筒压强度达到最高值.可以确定,1100 °C时,40 min是较优的煅烧保温时间.这是由于随着保温时间的增加,铁尾矿陶粒密度增加,从而增强了铁尾矿陶粒的筒压强度.

通过XRD技术和SEM技术分析了1100 °C、分别保温10 min和40 min所得铁尾矿陶粒的晶相变化及微观形貌变化,研究铁尾矿中不同的成分及微观形貌的变化在铁尾矿陶粒烧成过程中的作用.图3为1100 °C、分别保温10 min和40 min所得铁尾矿陶粒及铁尾矿粉末的XRD衍射图谱.从图3可见,经过1100 °C、保温10 min烧结后所得铁尾矿陶粒的晶相(图3(a))与铁尾矿粉末的晶相(图3(c))相比发现, Al_2O_3 、 CaCO_3 及 MgO 晶相消失,陶粒中存在一些未完全反应的 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶相.除了以上三种未完全反应的 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶相外,铁尾矿陶粒主要由单斜 CaSiO_3 、三斜 Al_2SiO_5 、三斜 MgSiO_3 、斜方 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、六方 $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 及三斜 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 构成.在1100 °C的高温下,原料中的碳酸钙分解生成 CaO 与 CO_2 ,二氧化硅与氧化钙、氧化铝、氧化镁、磷酸钙高温固相反应生成 CaSiO_3 、 Al_2SiO_5 、 MgSiO_3 、 $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 及 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,氧化铁与氧化

钙高温固相反应生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.随着保温时间增加到40 min,原料中的 SiO_2 、 Fe_2O_3 及 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶相的衍射峰强度显著减少(图3(c)).因此,随着保温时间增加到40 min,原料反应较完全,铁尾矿陶粒主要由 CaSiO_3 、 Al_2SiO_5 、 MgSiO_3 、 $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 晶相构成.以上结果也说明,高温时硅酸盐、硅磷酸盐及铁酸盐晶相的形成导致了铁尾矿陶粒筒压强度的增加.

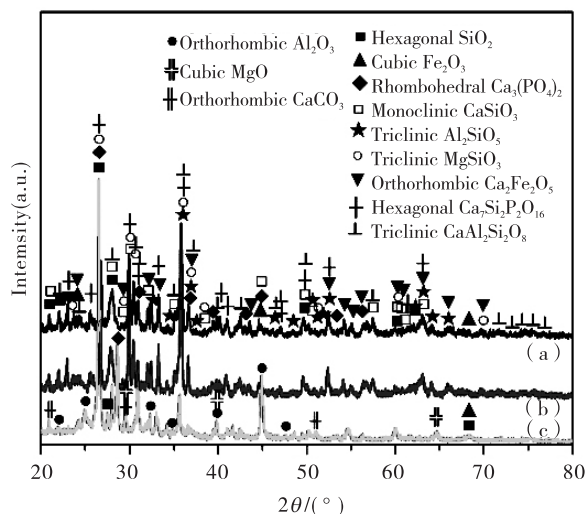


图3 铁尾矿粉末及1100 °C,保温不同时间所得铁尾矿陶粒的XRD图谱

(a) 10 min;(b) 40 min;(c) 铁尾矿粉末

Fig.3 XRD patterns of the iron tailing powder and iron tailing ceramsites obtained at 1100 °C for different duration times

(a) 10 min;(b) 40 min;(c) iron tailing powder

铁尾矿陶粒的生成主要分为预热阶段、升温阶段及烧结阶段等三个过程^[12-13].在室温至500 °C的预热阶段,此阶段主要是生料球中水分的挥发,组成生料球的固体颗粒逐渐靠拢,生料球发生少量收缩,孔隙率增加.在500 °C到800 °C的升温阶段,陶粒内部发生较为复杂的化学变化,陶粒中的有机物、碳酸钙等化合物,在此阶段发生氧化和分解反应,产生的气体逸出时使得陶粒的内部形成一定的孔隙,这些孔隙也在不同温度时煅烧所得陶粒中的显微形貌观察到.在800 °C到1100 °C的烧结阶段,由于陶粒的原料是多矿物构成的物质,没有固定的熔点,而是在一定的温度范围内逐渐熔融.当温度超过1000 °C之后,陶粒中开始出现低熔点的物质的液相,这些低熔物液相填充于未熔颗粒之间的空隙中,并在低熔物

液相表面张力的作用下,使未熔颗粒逐渐靠拢,体积急剧收缩,孔隙率下降,密度提高,强度增加,这与随着温度及保温时间的增加其密度、强度的变化趋势是一致的.在此烧结阶段,二氧化硅与氧化钙、氧化铝、氧化镁、磷酸钙高温固相反应生成 CaSiO_3 , Al_2SiO_5 , MgSiO_3 , $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 及 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 氧化铁与氧化钙高温固相反应生成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. 随着煅烧温度及保温时间的增加,陶粒的收缩持续增加,导致陶粒的孔隙率不断降低,从而提高了陶粒的密度及筒压强度.

图 4 为 1100 °C、分别保温 10 min 和 40 min 所得铁尾矿陶粒的 SEM 图像.从图 4 可以看出,1100 °C、保温 10 min 时所得铁尾矿陶粒(图 4(a)和图 4(b))由微米级及亚微米级的无规则颗粒构成,无规则颗粒的尺寸低于 100 μm,同时存在大量尺寸低于

1 μm 的亚微米级颗粒,颗粒结合较松散,颗粒间存在大量尺寸为微米级的孔洞结构.经测试可知,铁尾矿粉末、粉煤灰在 950 °C、保温 45 min 煅烧条件下的烧失率分别为 10.08%和 4.27%,说明铁尾矿、粉煤灰中存在低温挥发的水分、有机物及高温反应形成的挥发物.因此,铁尾矿陶粒中的微米级孔洞结构主要是由于较低温度下水分、有机物的分解、挥发及高温碳酸钙反应生成的二氧化碳气体的挥发在陶粒中逸出引起的.当 1100 °C、保温时间增加到 40 min 时,铁尾矿陶粒由微米级及亚微米级尺寸的颗粒构成(图 4(c)和图 4(d)),虽然仍然存在一些尺寸低于 100 μm 的孔洞结构,但是陶粒中没有松散的颗粒,陶粒的致密度显著提高,说明随着高温固相反应的完成,陶粒中形成了致密的结构,促进了陶粒密度的提高以及吸水率的降低.

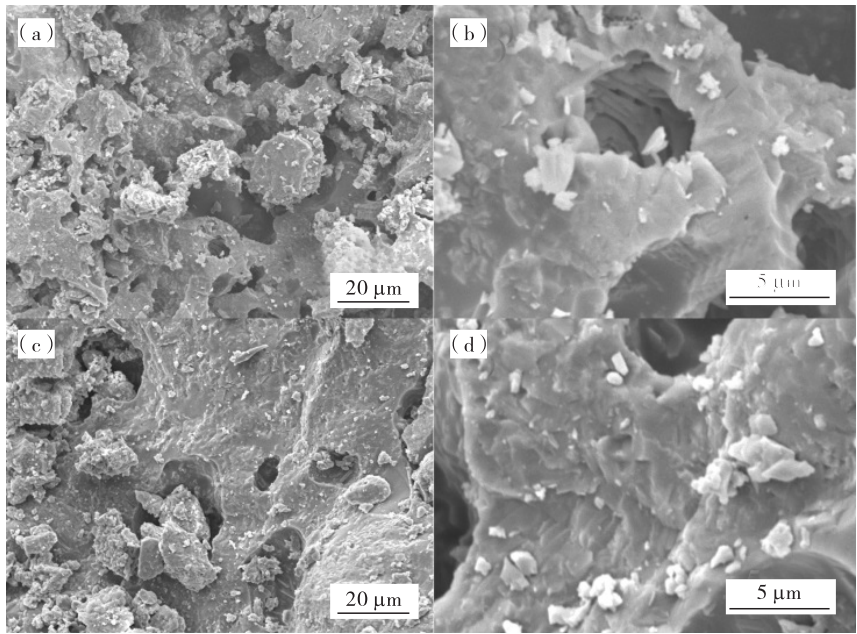


图 4 1100 °C, 保温不同时间所得铁尾矿陶粒不同放大倍数的 SEM 图像
(a),(b) 10 min; (c),(d) 40 min

Fig. 4 SEM images with different magnifications of the iron tailing ceramics obtained at 1100 °C for different duration times

3.3 煅烧温度对铁尾矿陶粒性能的影响

煅烧温度分别选择在温度 700, 800, 900 及 1000 °C,保温 40 min 条件下,研究煅烧温度对铁尾矿陶粒性能的影响,确定较优的煅烧温度.表 4 为不同温度、保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率.图 5 所示为不同煅烧温度、保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的筒压强度与温度的关系曲线.从表 4 和图 5 可以看出,随着煅烧温度

的升高,堆积密度、表观密度及筒压强度显著增加,而空隙率和吸水率降低.在低于 1000 °C 的煅烧温度时,堆积密度和表观密度分别低于 1190.79 kg/m³ 和 2135.61 kg/m³,筒压强度低于 4.2 MPa,而吸水率大于 9.32%.随着煅烧温度增加到 1100 °C,堆积密度、表观密度及筒压强度急剧增加,分别达到了 1295.57 kg/m³, 2260.98 kg/m³ 和 12.8 MPa,而吸水率急剧降低到了 3.85%.此结果表明,煅烧温度

达到 1100 ℃,陶粒的反应完全且致密度提高,从而提高了铁尾矿陶粒密度及筒压强度. 根据目前的实验结果可以确定,铁尾矿陶粒较优的煅烧工艺制度为 1100 ℃、保温 40 min.

表 4 不同温度、保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的堆积密度、表观密度、空隙率及吸水率
Table4 Stacking density, apparent density, porosity and water absorption of the iron tailing ceramicsite obtained at different temperatures and holding for 40 min

煅烧工艺制度	陶粒性能			
	堆积密度 /(kg · m ⁻³)	表观密度 /(kg · m ⁻³)	空隙率/%	吸水率/%
700 ℃、保温 40 min	844.93	1689.85	49.99	17.02
800 ℃、保温 40 min	935.88	1761.76	46.88	13.69
900 ℃、保温 40 min	1054.62	1919.24	45.05	11.92
1000 ℃、保温 40 min	1190.79	2135.61	44.25	9.32
1100 ℃、保温 40 min	1295.57	2260.98	42.72	3.85

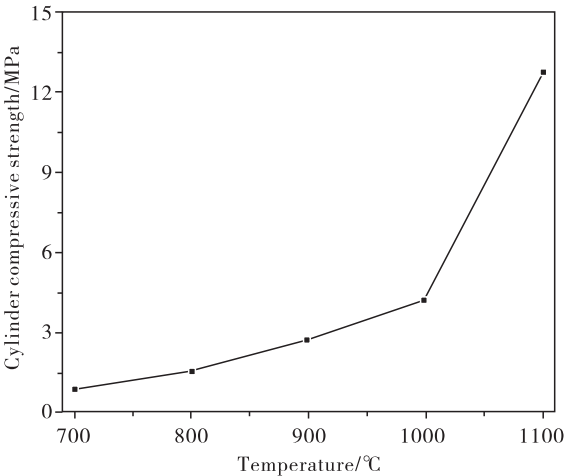


图 5 不同煅烧温度,保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的筒压强度与温度的关系曲线

Fig.5 The relationship curve between cylinder compressive strength and temperature of iron tailing ceramicsites obtained at different sintering temperatures and holding 40 min

通过 XRD 和 SEM 分析了晶相及微观形貌对铁尾矿陶粒形成及性能的影响,图 6 为铁尾矿粉在不同煅烧温度、保温 40 min 时所得铁尾矿陶粒的 XRD 衍射图谱. 从图 6 可以看出:铁尾矿粉末由 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ 及 MgO 构成;当煅烧温度为 700 ℃时,陶粒中开始生成了 CaSiO₃, Al₂SiO₅, MgSiO₃, Ca₂Fe₂O₅, Ca₇Si₂P₂O₁₆ 及 CaAl₂Si₂O₈ 晶相,而 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ 及 MgO 的衍射峰强度明显降低;随着煅烧

温度增加到 900 ℃时, CaSiO₃, Al₂SiO₅, MgSiO₃, Ca₂Fe₂O₅, Ca₇Si₂P₂O₁₆ 及 CaAl₂Si₂O₈ 晶相的衍射峰强度增加,而 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Ca₃(PO₄)₂, CaCO₃ 及 MgO 的衍射峰强度降低,甚至消失;随着煅烧温度增加到 1100 ℃,所得铁尾矿陶粒反应较完全,主要由 CaSiO₃, Al₂SiO₅, MgSiO₃, Ca₇Si₂P₂O₁₆, CaAl₂Si₂O₈ 及 Ca₂Fe₂O₅ 晶相构成,孔隙率下降,陶粒致密度提高,筒压强度显著增加.

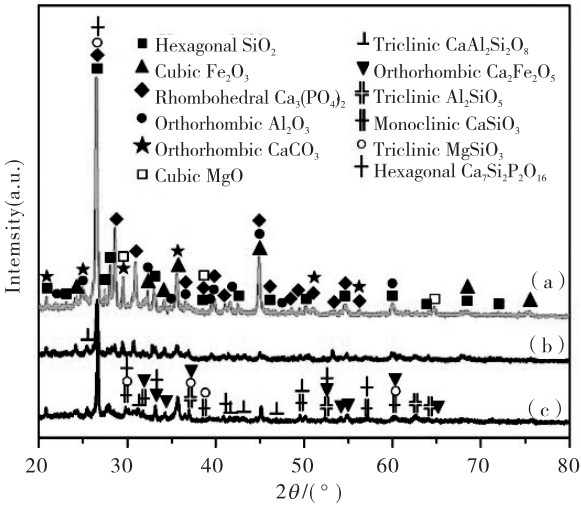


图 6 铁尾矿粉末及不同温度,保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的 XRD 衍射图谱

(a) 铁尾矿粉末;(b) 700 ℃;(c) 900 ℃
Fig.6 XRD patterns of the tailing powder and tailing ceramicsites obtained at different temperatures and holding for 40 min
(a) tailing powder;(b) 700 ℃;(c) 900 ℃

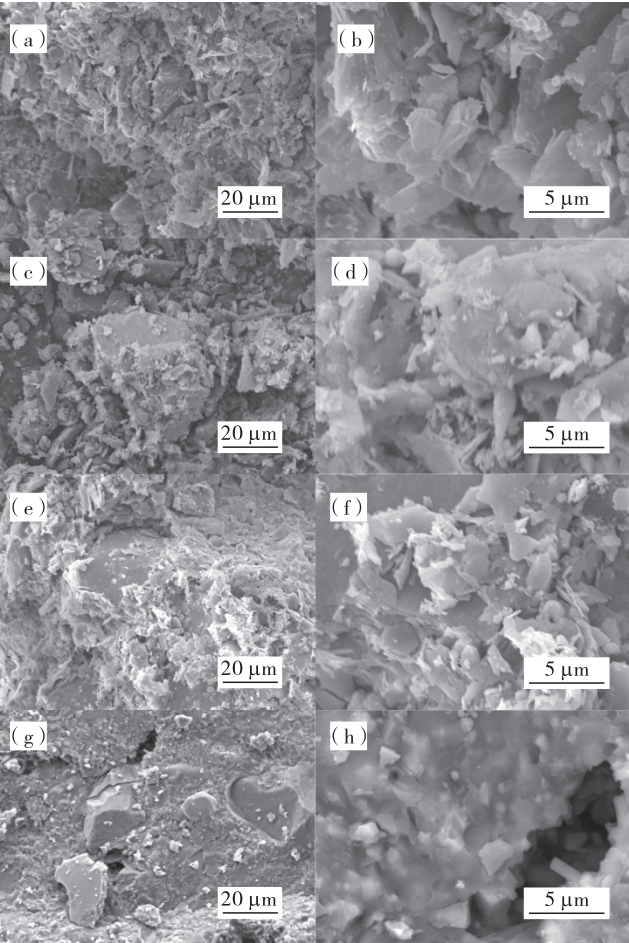


图 7 不同温度下保温 40 min 所得铁尾矿陶粒不同放大倍数的 SEM 图像
(a),(b) 700 °C ; (c),(d) 800 °C ; (e),(f) 900 °C ; (g),(h) 1000 °C

Fig.7 SEM images of the iron tailing ceramics obtained at different temperatures and holding for 40 min

图 7 为不同煅烧温度、保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的 SEM 图像. 从图 7 可以看出, 分别在 700 °C (图 7(a)和图 7(b))及 800 °C (图 7(c)和图 7(d))、保温 40 min 所得铁尾矿陶粒的微观形貌为松散的微米级尺寸的无规则颗粒构成, 陶粒内部存在大量微米级尺寸的孔洞结构. XRD 结果也表明, 900 °C 以下时陶粒中的原料初步反应, 晶体结构以 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 及 MgO 为主, 同时也生成了少量 CaSiO_3 , Al_2SiO_5 , MgSiO_3 , $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 所以 700 °C 和 800 °C 煅烧时所得铁尾矿陶粒的筒压强度低, 仅有 0.8 MPa 及 1.5 MPa. 随着煅烧温度增加到 900 °C (图 7(e)和图 7(f))和 1000 °C (图 7(g)和图 7(h)),

陶粒中的颗粒仍为微米级的无规则形貌, 但是除了尺寸为数微米的无规则颗粒外, 陶粒中还存在尺寸为数百微米致密的无规则大块颗粒, 甚至陶粒均由较致密的结构构成, 其中存在尺寸低于 20 μm 的孔洞. 此时, 陶粒的致密度明显提高, 导致其吸水率降低, 所以 900 °C 和 1000 °C 煅烧所得铁尾矿陶粒的筒压强度有所提高, 分别达到了 2.7 MPa 和 4.2 MPa; 随着煅烧温度提高到 1100 °C, 所得铁尾矿陶粒反应较完全, 主要由 CaSiO_3 、 Al_2SiO_5 、 MgSiO_3 、 $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 晶相构成, 铁尾矿陶粒的密度高, 吸水率显著下降, 筒压强度急剧增加, 达到了 12.8 MPa.

4 结 论

(1)以铁尾矿粉、粉煤灰作为原料, 通过高温烧结过程制备出了铁尾矿陶粒. 铁尾矿陶粒的性能与铁尾矿含量、煅烧温度及保温时间密切相关. 1100 °C、保温 30 min 时, 随着铁尾矿含量从 70% 增加到 90%, 陶粒的堆积密度、表观密度及筒压强度分别从 1270.46 kg/m^3 , 2237.45 kg/m^3 及 11.9 MPa 降低到了 1096.44 kg/m^3 , 2039.88 kg/m^3 及 7.9 MPa. 1100 °C 时, 随着保温时间从 10 min 增加到 40 min, 陶粒的堆积密度、表观密度、筒压强度分别从 1159.79 kg/m^3 , 2116.98 kg/m^3 及 2.6 MPa 增加到了 1295.57 kg/m^3 , 2260.98 kg/m^3 及 12.8 MPa. 随着煅烧温度从 700 °C 增加到 1100 °C, 堆积密度、表观密度、筒压强度分别从 844.93 kg/m^3 , 1689.95 kg/m^3 及 0.8 MPa 增加到了 1295.57 kg/m^3 , 2260.98 kg/m^3 及 12.8 MPa.

(2)铁尾矿陶粒较优的成分体系为: 铁尾矿 70%、粉煤灰 30%; 铁尾矿陶粒较优的煅烧工艺制度为 1100 °C、保温 40 min.

(3)XRD 分析结果表明, 700 °C 时陶粒中开始生成了 CaSiO_3 , Al_2SiO_5 , MgSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$ 及 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 晶相, 煅烧温度和保温时间分别增加到 1100 °C 和 40 min, 所得铁尾矿陶粒主要由 CaSiO_3 , Al_2SiO_5 , MgSiO_3 , $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 晶相构成. SEM 分析结果表明, 煅烧温度低于 900 °C、保温时间为 10 min 时, 陶粒由松散的微米级及亚微米级尺寸的颗粒及孔洞构成; 煅烧温度增加到 1100 °C, 陶粒由致密的结构及少量尺寸低于 20 μm 的孔洞结构构成, 陶粒密度增加, 筒压强度显著提高.

参考文献:

- [1] 蔡嗣经, 杨鹏. 金属矿山尾矿问题及其综合利用与治理 [J]. 中国工程科学, 2000, 2(4): 89-92.
- [2] LIU T Y, TANG Y, HAN L, et al. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics [J]. Ceramics International, 2017, 43(6): 4910-4918.
- [3] 刘志强, 郝梓国, 刘恋, 等. 我国尾矿综合利用研究现状及建议 [J]. 地质论评, 2016, 62(5): 1277-1282.
- [4] LIU W Z, WU T, LI Z, et al. Preparation and characterization of ceramic substrate from tungsten mine tailings [J]. Construction and Building Materials, 2015, 77: 139-144.
- [5] 夏洪波. 尾矿资源综合利用新思路 [J]. 黄金, 2016, 37(12): 70-72.
- [6] YANG Y H, WEI Z A, CHEN Y L, et al. Utilizing phosphate mine tailings to produce ceramsite [J]. Construction and Building Materials, 2017, 155: 1081-1090.
- [7] 刘亚东, 杨鼎宜, 贾宇婷, 等. 超轻污泥陶粒的研制及其内部结构特征分析 [J]. 混凝土, 2014, 36(6): 65-68.
- [8] 赵威, 王竹, 黄惠宁, 等. 金属矿基轻质高强陶粒的制备及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47(6): 1266-1271.
- [9] 王征, 郭玉顺. 粉煤灰高强陶粒烧胀规律的试验研究 [J]. 新型建筑材料, 2002, 29(2): 10-13.
- [10] 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, 28(5): 369-373.
- [11] 段美学, 闫传霖, 赵露琳. 金尾矿焙烧陶粒的制备 [J]. 砖瓦, 2014, 44(7): 52-55.
- [12] 刘亚东, 杨鼎宜, 贾宇婷, 等. 超轻污泥陶粒的研制及其内部结构特征分析 [J]. 混凝土, 2014, 36(6): 65-68.
- [13] QIN J, CUI C, CUI X Y, et al. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature [J]. Ceramics International, 2015, 41: 5648-5655.

Preparation and characterization of the iron tailing/fly ash ceramsites

WANG Zi, CHEN Hongjun, XUE Zeyang, YU Chunhu, GUO Xiaoyu, PEI Lizhai, FAN Chuangang

School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Anhui Ma'anshan 243002, China

Abstract: The iron tailing ceramsites have been obtained from iron tailings and fly ash as the raw materials. The iron tailing ceramsites were analysed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of iron tailing content, sintering temperature and duration time on the performance of the iron tailing ceramsites have been systematically analysed and the optimal sintering parameters are determined. The bulk density, apparent density and cylinder compressive strength of the iron tailing ceramsites increase obviously with increasing the tailing content, sintering temperature and duration time. The optimal iron tailing content (mass percentage) is 70%. The optimal sintering parameters are 1100 °C for 40 min. When the sintering temperature and duration time increase to 1100 °C and 40 min, the iron tailing ceramsites mainly consist of CaSiO_3 , Al_2SiO_5 , MgSiO_3 , $\text{Ca}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{16}$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phases. When the calcinations temperature is lower than 900 °C and the holding time is 10 min, the ceramsite is composed of loose micron and sub-micron size particles and pores. With the increase of the sintering parameters to 1100 °C for 40 min, irregular particles with several hundreds of micrometers exist in the ceramsites leading to the increase of the density and cylinder compressive strength of the iron tailing ceramsites.

Key words: ceramsites; iron tailings; fly ash; X-ray diffraction; scanning electron microscope