第 48 卷第 3 期
2020 年 3 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 3
March，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190333

钼矿尾矿制备低导热系数保温陶瓷板

李 坤，刘 娥，卢庆阳

(咸阳陶瓷研究设计院有限公司，陕西 咸阳 712000)

摘 要：以钼矿尾矿为主要原料(55%)，结合高岭土、红泥、长石、玻璃粉及发泡剂，烧结制备了保温陶瓷板，并对其进行了表面装饰。测定了保温陶瓷板的吸水率、体积密度、抗压强度、导热系数，观测了其显微结构并对气孔孔径进行了统计。研究了烧成温度、泥浆细度以及发泡剂添加量对保温陶瓷板的孔径影响规律。结果表明：发泡剂添加量对保温陶瓷板的孔结构、孔径大小及分布影响最为显著，是获得低导热系数保温陶瓷板的关键。钼矿尾矿基隔热保温板固废含量高、隔热保温性能优异且质轻，是一种具有广阔市场前景的新型建筑保温材料。

关键词：钼矿尾矿；导热系数；保温陶瓷板；发泡剂
中图分类号：TQ174.76　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0416–07
网络出版时间：2020–01–09



Preparation of Low Thermal Conductivity Insulating Ceramic Plate from Molybdenum Mine Tailings

LI Kun, *LIU E*, *LU Qingyang*
(Xianyang Research & Design Institute of Ceramics Co., Ltd., Xianyang 712000, Shaanxi, China)

Abstract: The insulating ceramic plate was sintered and surface-decorated using molybdenum tailings as the main raw material (55%) with kaolin, red sludge, feldspar, glass powder and blowing agent incorporated. The water absorption, bulk density, compressive strength and thermal conductivity of the insulating ceramic plate were measured, and the microstructure was observed and the pore diameter was counted. The effects of firing temperature, slurry fineness and addition of blowing agent on the pore size of insulating ceramic plates were studied. The results show that the addition of blowing agent has the most significant influence on the pore structure, pore size and distribution of the insulating ceramic plate, and is the key to obtain low thermal conductivity. In this study, the prepared molybdenum mine tailings-based insulating ceramic plate has high solid content, excellent thermal insulation performance and light weight, and is surely a new building insulation material with broad market prospects.

Keywords: molybdenum mine tailings; thermal conductivity; insulating ceramic plate; blowing agent

随着原矿的过度开采及利用，资源逐渐枯竭，尾矿作为二次原料，重又引起人们的重视。开采钼矿时会产生大量的细泥状尾矿，其不但侵占大量土地，而且污染地下水，引起严重的社会问题[1]。将其综合利用，变废为宝，具有十分重要的经济及环境效益。

保温陶瓷板节能、防火等级高、高强度、耐腐蚀、与建筑同寿命且具可比肩有机保温材料的保温隔热性能，是当前研究的热点[2]。万云萍等[3]以建筑抛光泥为主要原料，于 1 230 ℃烧结制备了吸水率为 0.41%(质量分数)、抗压强度为 10.89 MPa、导热系数为 0.198 W/(m·K)的保温陶瓷材料。罗淑芬等[4]以陶土尾矿于 1 160 ℃烧结制备了吸水率为 0.54%、抗压强度为 4.87 MPa、导热系数为 0.094 W/(m·K)的保温陶瓷材料。杨航等[5]以铁尾矿和废石为主要原料，于 1 160 ℃烧结制备了吸水率为 0.48%、抗

收稿日期：2019–05–21。　修订日期：2019–06–12。
基金项目：陕西省“13115”科技创新工程计划(2017ZDXM-SF-106)资助。
第一作者：李 坤(1987—)，男，博士，工程师。
通信作者：刘 娥(1965—)，女，学士，教授级高级工程师。

Received date: 2019–05–21.　**Revised date:** 2019–06–12.
First author: LI Kun (1987–), male, Ph.D., Engineer.
E-mai: blueonblue@whut.edu.cn
Correspondent author: LIU E (1965–), female, Bachelor, Professor-level Senior Engineer.
E-mai: Liu-e-2007@163.com

压强度为 2.20 MPa、导热系数为 0.090 W/(m·K)、防火等级为A级的保温陶瓷材料。魏红姗等[6]于 1 060 ℃烧结制备了容重为 346 kg/m^3、抗压强度为 0.41 MPa、导热系数为 0.090 W/(m·K)、防火等级为 A1 级的保温陶瓷材料，其赤泥掺入量为 70%。王珍等[7]于 850 ℃烧结制备了容重为 167 kg/m^3、抗压强度为 0.80 MPa、导热系数为 0.056 W/(m·K)的陶瓷保温板材。

利用钼矿尾矿为主要原料制备低导热系数保温陶瓷板，以期对其进行综合利用，同时弥补相关领域的研究不足。

1　实验

1.1　原料

以钼矿尾矿(陕西渭南)为主要原料，针对添加了高岭土(陕西泾阳)、红泥(内蒙古鄂尔多斯)、长石(陕西商洛)、玻璃粉(医用)设计了配方。各原料的化学组成见表 1。钼矿尾矿高硅含铝，成分类似劣质石英砂。

表 1　保温陶瓷板用原料的化学组成/%

Table 1　Chemical composition of raw materials used in preparing insulating ceramic plate　　*w*/%

Raw material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	I.L
Molybdenum mine tailings	78.18	8.17	1.47	1.29	2.76	1.39	3.73	0.45	2.07
Kaolin	44.40	37.85	0.19	0.56	0.11	0.20	0.39	0.01	16.67
Red sludge	63.18	19.36	4.84	0.77	1.43	1.34	2.31	0.54	5.82
Feldspar	70.26	16.65	0.25	0.04	0.31	0.01	8.85	2.97	0.28
Glass powder	55.87	3.45	0.15	0.16	8.61	1.40	6.02	6.06	1.62

w—Mass fraction.

1.2　配方设计

因钼矿尾矿为瘠性料，故添加高岭土和红泥改善其可塑性；钼矿尾矿烧结性能差，添加长石促进其烧结并添加玻璃粉作为粘结剂；并外加一定的发泡剂以在烧成时形成闭气孔。保温陶瓷板配方组成见表 2。

表 2　保温陶瓷板配方组成

Table 2　Formula of insulating ceramic plate　　*w*/%

Molybdenum mine tailings	Kaolin	Red sludge	Feldspar	Glass powder	Addition of blowing agent
55	18	7	15	5	0.50–1.00

1.3　工艺流程

保温陶瓷板的制备工艺流程(图 1)包括称重混料、湿磨制浆、喷雾造粒、布料及入窑烧成，为获得复合要求的保温陶瓷板，需对工艺参数进行控制，工艺参数如表 3 所示。

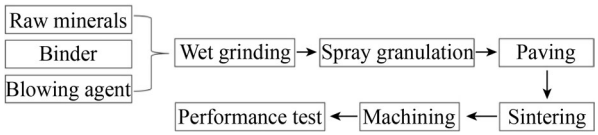


图 1　保温陶瓷板的制备工艺流程图

Fig. 1　Flow chart of preparing insulating ceramic plates

表 3　制备保温陶瓷板的工艺参数

Table 3　Process parameters for preparing insulating ceramic plate

Content	Powder: ball	Slurry moisture/%	Powder moisture/%	Drying time/h	Holding time/min
Parameters	1:2.5	45	<1.50	24	45

1.4　烧成制度

保温陶瓷板的烧成制度为 0~300 ℃升温速率为 3 ℃/min，300~1 200 ℃升温速率为 2.5 ℃/min，1 200 ℃保温 40 min。

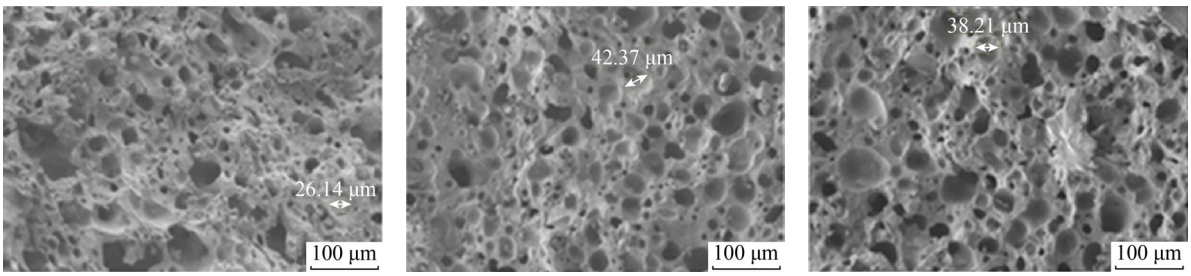
1.5　样品表征

采用湘潭湘仪仪器有限公司生产的GKF-VIII硅酸盐化学成分快速测定仪测定原料化学组成。使用筛分法测试了湿磨泥浆的细度。通过Archimedes原理测试了保温陶瓷板的吸水率和体积密度。采用北京时代新天测控技术有限公司生产的TPMBE-300平板导热仪测定了材料的导热系数。通过日本电子株式会社制造的JSM-5 610LV型扫描电子显微镜对其显微结构进行了观测并通过Image J 1.4.3 软件对显微形貌图中的孔径进行了统计。

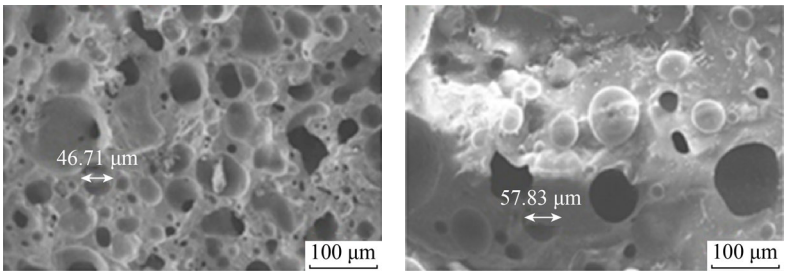
2　结果与讨论

2.1　烧成温度对保温陶瓷板的性能的影响

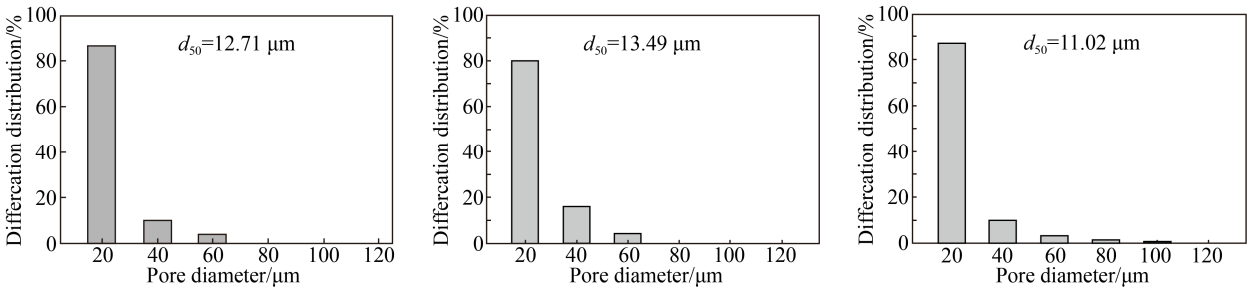
陶瓷烧成是坯体致密化及晶粒长大的过程，而烧成温度显著影响保温材料中的孔结构与孔径。图 2 为不同温度烧制的保温陶瓷板的显微形貌及孔径分布统计结果(1 160、1 180、1 220 及 1 240 ℃烧成时的升温速率以及保温时间与 1 200 ℃烧成时一致)。随着样品烧成温度的升高，其平均孔径呈现先减再增的趋势。这是由于低于 1 200 ℃烧成时，样品瓷化程度不够，在达到 1 200 ℃后进一步升高烧成温度，则可观测到平均孔径明显增大。对于保温陶瓷板，小孔径及均匀分布的气孔越多，其密度越低，导热系数越低[8]，故选择 1 200 ℃为本研究的最佳烧成温度。烧成温度过高，导致晶粒异常长大，



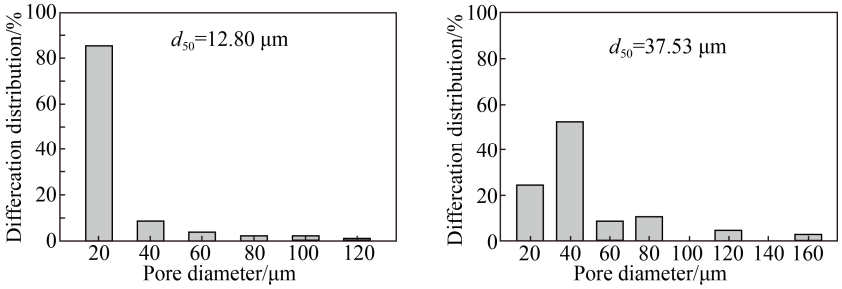
(a) Firing temperature 1 160 ℃ (b) Firing temperature 1 180 ℃ (c) Firing temperature 1 200 ℃



(d) Firing temperature 1 220 ℃ (e) Firing temperature 1 240 ℃



(f) Pore diameter distribution of Fig. 2(a) (g) Pore diameter distribution of Fig. 2(b) (h) Pore diameter distribution of Fig. 2(c)



(i) Pore diameter distribution of Fig. 2(d) (j) Pore diameter distribution of Fig. 2(e)

图 2 不同烧成温度制备的保温陶瓷板的显微形貌及孔径分布统计结果

Fig. 2 Micro-morphology and pore size distribution statistical results of insulating ceramic plates fired at different temperatures

气体来不及排出从而形成大尺寸气孔，对于获得低导热系数不利；烧成温度过高还会因过烧而降低材料的强度。1 160 ℃烧成后保温陶瓷板的气孔孔径虽较小（d_{50}=12.71 μm），但其中孔径分布均匀性较差：故其保温性能要逊色于 1 220 ℃烧成后的样品。

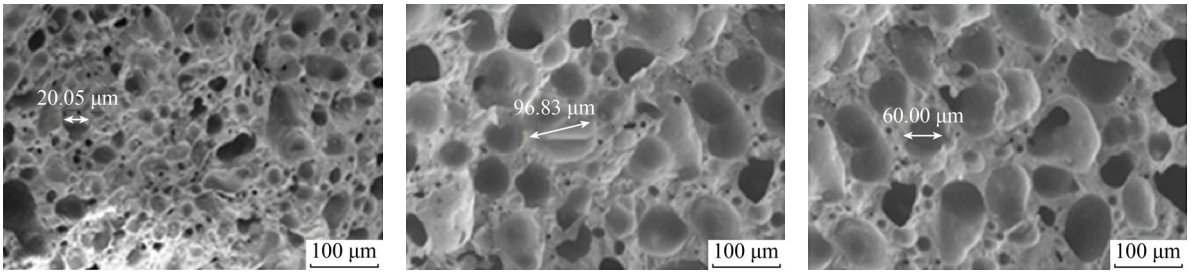
2.2 泥浆细度对保温陶瓷板的性能的影响

泥浆细度影响保温陶瓷板的密度以及孔隙结构。表 4 为泥浆细度不同时保温陶瓷板的性能参数。由表 4 可知，保温陶瓷板的体积密度及抗压强度随着浆料细度的增大而增大，导热系数与浆料细度的关系不明显。浆料细度≤5.00 时样品表面并未瓷化而其抗压强度为 3.10 MPa；浆料细度≤1.00 时样品表面完全瓷化而其抗压强度仅有 1.67 MPa：故对不同泥浆细度的保温陶瓷板的显微结构进行了观测(图 3)。由图 3 可知，泥浆细度≤0.50%、≤1.00%、≤3.00%、≤5.00%及≤7.00%时保温陶瓷板的平均孔径分别为 22.63、9.86、18.40、31.90 和 34.68 μm。平均孔径随泥浆细度的增大先减后增，这是由于泥浆细度越小，其与发泡剂的接触越充分，喷雾干燥时更容易获得粒径小的粉料，布料后更容易烧结，

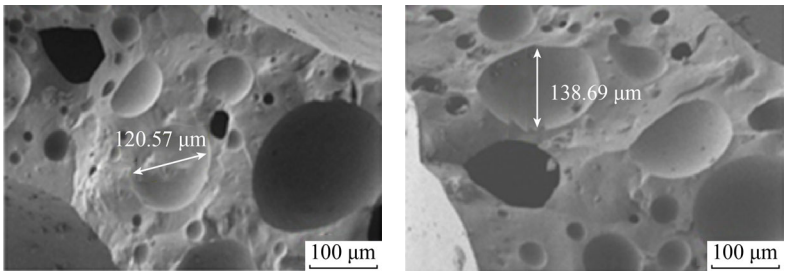
表 4　不同泥浆细度时保温陶瓷板的性能参数

Table 4　Performance parameters of insulating ceramic plates with different slurry fineness

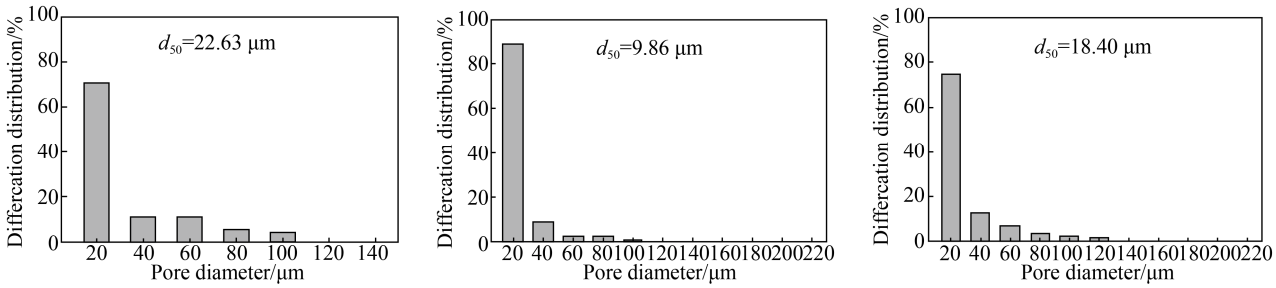
Slurry fineness/%	Bulk density/(g·cm^{-3})	Thermal conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})	Compressive strength/MPa	Product appearance
≤0.50	0.35–0.75	0.07–0.13	1.58	Well porcelainised
≤1.00	0.50–0.90	0.07–0.17	1.67	Well porcelainised
≤3.00	0.70–1.20	0.09–0.28	2.13	General porcelainised
≤5.00	0.90–1.60	0.12–0.36	3.10	Not well porcelainised
≤7.00	0.92–1.73	0.13–0.38	3.14	Not well porcelainised



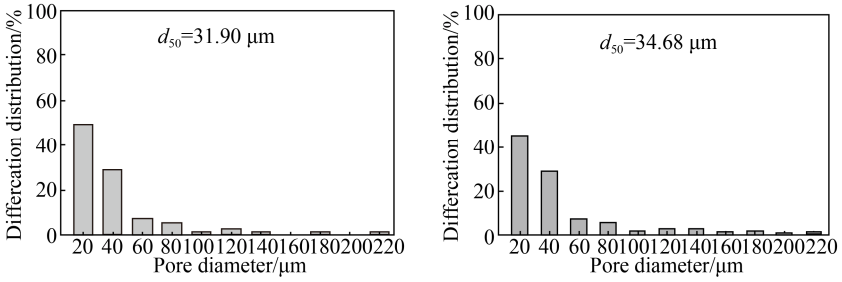
(a) Slurry fineness ≤0.50%　(b) Slurry fineness ≤1.00%　(c) Slurry fineness ≤3.00%



(d) Slurry fineness ≤5.00%　(e) Slurry fineness ≤7.00%



(f) Pore diameter distribution of Fig. 3(a)　(g) Pore diameter distribution of Fig. 3(b)　(h) Pore diameter distribution of Fig. 3(c)



(i) Pore diameter distribution of Fig. 3(d)　(j) Pore diameter distribution of Fig. 3(e)

图 3　不同泥浆细度保温陶瓷板的显微形貌及孔径分布统计结果

Fig. 3　Micro-morphology and pore size distribution statistical results of insulating ceramic plates with different slurry fineness

从而获得小孔径且分布较为均一的闭气孔，从而赋予样品更低的导热系数及密度。

当泥浆细度≤1.00%时，其平均粒径≤61 μm，再降低其细度会导致形成的粉料过细，烧成时极易导致气孔之间连通形成大孔径气孔，对材料的保温性能不利。样品的抗压强度随泥浆细度和平均孔径的降低不增反降，这可能与其显微结构有关：不同泥浆细度时开口孔隙数量从高到低依次为图 3a、图

3b、图 3c、图 3d、图 3e，受外力作用时，开口孔隙位置容易产生应力集中而使材料破坏。泥浆细度＞1.00 时，制备所得保温陶瓷板中的气孔孔径尺寸增大，孔分布均匀性急剧下降，对于获得低导热系数不利。虽然泥浆细度≤1.00%时样品的抗压强度较低，但低孔径赋予样品较低的导热系数、较小的密度，且在相同烧成温度其已经完全瓷化，故本研究中最优的泥浆细度应控制在≤1.00%。

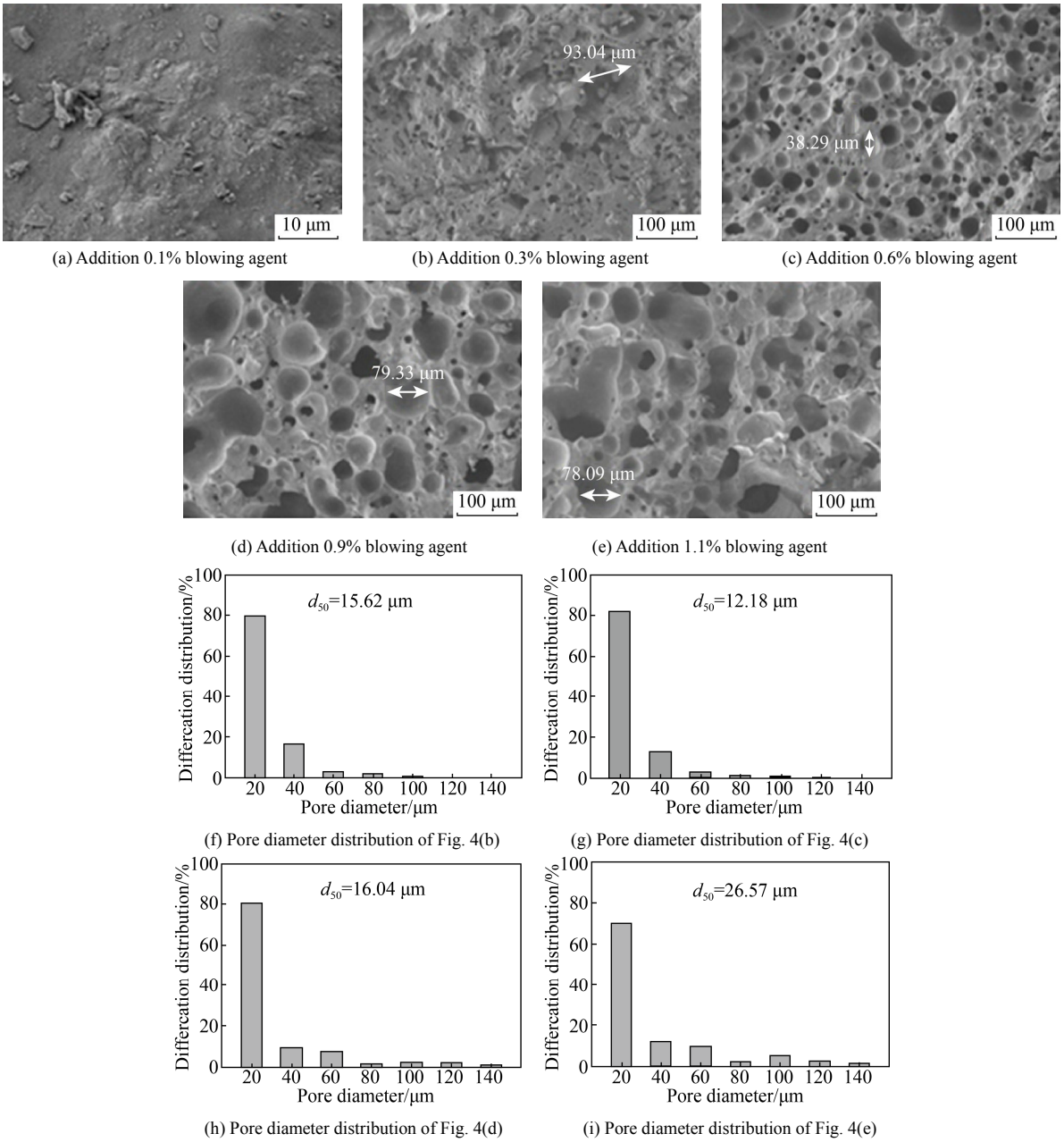
2.3 发泡剂添加量对保温陶瓷板的性能的影响

表 5 为不同添加量发泡剂制备的保温陶瓷板的体积密度及吸水率。由表 5 可知，不同发泡剂添加量保温陶瓷板烧成温度为 1 200 ℃时，样品的体积密度均低于 0.7 g/cm^3 且完全瓷化(吸水率为 0)。采用扫描电镜对不同发泡剂添加量 1 200 ℃烧成的样品显微形貌进行了观测(图 4)。烧成温度为 1 200 ℃

表 5 不同添加量发泡剂制备的保温陶瓷板的体积密度及吸水率

Table 5 Bulk density and water absorption of insulating ceramic plates prepared by different addition of blowing agents

Addition of	Bulk density/(g·cm^{-3})			Water absorption/%		
blowing agent/%	1 160 ℃	1 180 ℃	1 200 ℃	1 160 ℃	1 180 ℃	1 200 ℃
0.1	2.13	1.21	0.61	0.32	0.38	
0.3	2.08	1.18	0.67	0.36	0.37	
0.6	1.58	1.06	0.51	0.76	0.81	
0.9	1.32	0.93	0.32	0.86		
1.1	1.34	0.72	0.21	0.89		



(a) Addition 0.1% blowing agent (b) Addition 0.3% blowing agent (c) Addition 0.6% blowing agent

(d) Addition 0.9% blowing agent (e) Addition 1.1% blowing agent

(f) Pore diameter distribution of Fig. 4(b) (g) Pore diameter distribution of Fig. 4(c)

(h) Pore diameter distribution of Fig. 4(d) (i) Pore diameter distribution of Fig. 4(e)

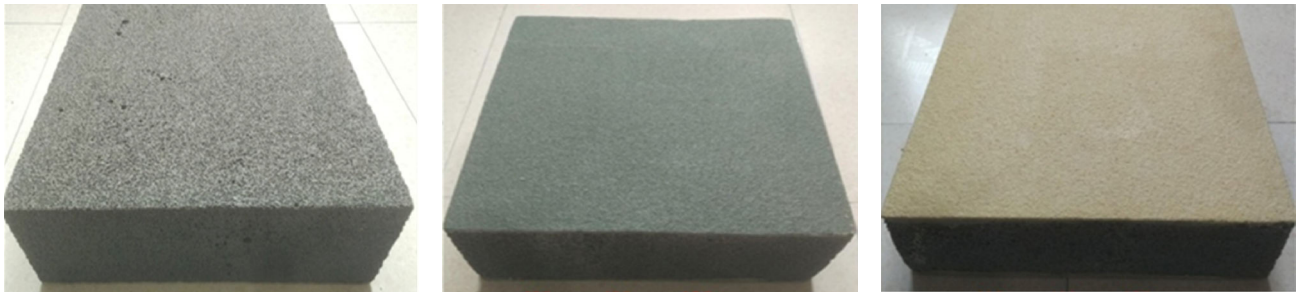
图 4 不同添加量发泡剂保温陶瓷板的显微形貌及孔径分布统计结果

Fig. 4 Micro-morphology and pore size distribution statistical results of insulating ceramic plates with different addition of blowing agent

时，发泡剂添加量为 0.1%、0.3%、0.6%、0.9%、1.1%时，样品中的平均孔径分别为 0 (因图 4a 中未观测到明显气孔，故其无对应气孔孔径分布柱状图)、15.62、12.18、16.04 和 26.57 μm：添加量为 0.1%时，样品中几乎无可见气孔；添加量为 0.3%时，样品中气孔较少且分布不均匀；添加量为 0.6%时，样品中气孔较多且分布均匀性好；添加量为 0.9%及 1.1%时，气孔孔径显著增大且均匀性急剧下降。这表明通过调节发泡剂添加量可获得不同平均孔径从而获得不同导热系数的保温陶瓷板。本研究中最佳发泡剂添加量为 0.6%。

3　保温陶瓷板的表面装饰

对本研究中获得的综合性能最优的保温陶瓷板(烧成温度 1 200 ℃，泥浆细度≤1.00%，发泡剂外加量 0.6%)进行了表面装饰，以提高其档次及美感。其装饰过程为对烧成切割后的保温陶瓷板涂抹腻子并喷涂真石漆。图 5a为未装饰的保温陶瓷板，呈灰色，尺寸 400 mm×400 mm×120 mm；图 5b为装饰后的保温陶瓷板，呈浅绿色，尺寸 400 mm×400 mm×120 mm；图 5c为装饰后的保温陶瓷板，呈浅黄色，尺寸 400 mm×400 mm×120 mm；装饰层厚度约为 5 mm。装饰后的保温陶瓷板可应用于内墙外墙装饰且具有质轻、高耐久性的特点，是一种性能优异、市场前景广阔的产品。



(a) Undecorated insulating ceramic plate, color gray　(b) Decorated insulating ceramic plate, color light green　(c) Decorated insulating ceramic plate, color light yellow

图 5　保温陶瓷板照片

Fig. 5　Photographs of insulating ceramic plate

4　结论

1) 烧成温度为 1 200 ℃、泥浆细度(250 目筛筛余)≤1.00%且发泡剂添加量为 0.6%时制备的保温陶瓷板性能最佳：体积密度 0.50 g/cm^3，导热系数 0.07 W/(m·K)，抗压强度 1.67 MPa。

2) 烧成温度、泥浆细度以及发泡剂添加量 3 个因素中，发泡剂添加量对保温陶瓷板的孔结构、孔径大小及分布影响最为显著，是获得低导热系数保温陶瓷板的关键。

3) 烧成温度过高，导致晶粒异常长大，气体来不及排出从而形成大尺寸气孔，对于获得低导热系数不利；烧成温度过高还会因过烧降低材料的强度。

4) 泥浆细度影响保温陶瓷板的孔径大小及分布：泥浆细度＞1.00 时，制备所得保温陶瓷板中的孔径尺寸增大，孔分布均匀性急剧下降，对于获得低导热系数不利。

5) 通过调节发泡剂添加量可获得不同平均孔径不同导热系数的保温陶瓷板。

参考文献:

[1] YU C, XU S, GANG M, et al. Molybdenum pollution and speciation in Nver River sediments impacted with Mo mining activities in western Liaoning, northeast China[J]. Int J Environ Res, 2011, 5(1): 205–212.

[2] 段宁, 陈浩, 李婧. 发泡陶瓷保温板应用技术及前景研究[J]. 江苏建筑, 2013(4): 100–102.
DUAN Ning, CHEN Hao, LI Jing. Jiangsu Constr (in Chinese), 2013(4): 100–102.

[3] 万云萍, 梁玉磊, 吴建青. 高效隔热保温陶瓷材料的研制[J]. 中国陶瓷, 2009, 45(5): 33–37.
WAN Yunping, LIANG Yulei, WU Jianqing. China Ceram (in Chinese), 2009, 45(5): 33–37.

[4] 罗淑芬, 林志江, 邓坚勇, 等. 低温快烧发泡陶瓷保温板的性能研究[J]. 佛山陶瓷, 2017, 27(2): 16–18.
LUO Shufen, LIN Zhijiang, DENG Xianyong, et al. Foshan Ceram (in Chinese), 2017, 27(2): 16–18.

[5] 杨航, 申士富, 刘海营, 等. 铁尾矿和废石制备建筑外墙防火保温陶瓷材料[J]. 矿冶, 2016, 25(6): 45–50.
YANG Hang, SHEN Shifu, LIU Haiying, et al. Min Metal (in Chinese), 2016, 25(6): 45–50.

[6] 魏红姗, 马小娥, 管学茂, 等. 大掺量拜耳法赤泥轻质保温陶瓷材料的研究[J]. 轻金属, 2017(4): 16–19.
WEI Hongshan, MA Xiaoe, GUAN Xuemao. Light Met (in Chinese), 2017(4): 16–19.
[7] 王珍, 丁力, 刘纯, 等. 轻质陶瓷保温板的研制[J]. 陶瓷, 2015(2): 14–19.
WANG Zhen, DING Li, LIU Chun, et al. Ceramics (in Chinese), 2015(2): 14–19.
[8] 孙国梁, 石纪军, 邓一星, 等. 石英质高温闭孔泡沫陶瓷的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(Suppl 1): 570–574.
SONG Guoliang, SHI Jijun, DENG Yixing, et al. Rare Metal Mater Eng (in Chinese), 2007, 36(Suppl 1): 570–574.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



刘娥，咸阳陶瓷研究设计院有限公司教授级高级工程师，主要从事工业及建筑陶瓷的研究开发及产业化应用。以第一作者发表论文 10 篇，申请发明专利 5 项。主持及参与国家重点研发计划项目“利用风积沙制备烧结透水材料的研究与应用”；科技部科研院所基金项目“利用陶瓷废料生产干挂陶瓷板的研究开发”；陕西省“13115”科技产业化项目“利用建筑垃圾和煤矸石制作保温陶瓷砖的研究与开发”；陕西省重点研发计划项目 “利用钼矿尾矿生产低导热系数墙体材料的研究开发”等。



李坤，武汉理工大学材料科学与工程专业博士，咸阳陶瓷研究设计院有限公司工程师，主要从事工业及建筑陶瓷材料的研究及应用。发表 SCI 论文四篇；参与“十三五”国家重点研发计划项目“工业及城市大宗固废制备绿色建材关键技术研究与应用”；西藏自治区合作项目“西藏文化元素抽取与陶瓷工艺品制造关键技术及应用示范”；企业合作项目“透辉石陶瓷仿古砖及其坯体增白技术的研究”等。