

熔融发泡法制备赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷

丁 祥^{1,2}, 潘凯凯^{1,2}, 彭 波², 胡兴胜², 邓先功³, 冉松林¹

(1. 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002;

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

3. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘 要: 以赤泥和高铝粉煤灰为主要原料, 通过高温熔融发泡法制备赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷, 研究了原料组成及发泡工艺对泡孔结构及性能的影响。结果表明: 随着原料成分中 SiO_2 和 Al_2O_3 质量比从 1.2 增加到 1.9 时, 在 1200 °C 保温 1 h 进行熔融发泡后, 获得的赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷泡孔结构由闭孔向开孔转变, 并最终形成复合泡孔结构。平均孔径及孔隙率逐渐增加, 体积密度减小, 导热系数也随之降低。当发泡剂为 5%(质量分数)的 SiC、35%的钠、钾长石作为助熔剂时, 可获得体积密度为 0.63 g/cm³、平均孔径约为 0.98 mm、总孔隙率达 70%, 泡孔分布较均匀的复合泡孔结构的赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷; 其抗折强度及导热系数分别为 7.17 MPa 和 0.34 W/(m·K)。

关键词: 赤泥; 高铝粉煤灰; 多孔陶瓷; 泡孔结构

中图分类号: TQ174.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0713-10

网络出版时间: 2022-01-26



Preparation of Porous Ceramics with Red Mud and High-Aluminum Fly Ash by Melting Foaming Method

DING Xiang^{1,2}, PAN Kaikai^{1,2}, PENG Bo², HU Xingsheng², DENG Xiangong³, RAN Songlin^{1,2}

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Metallurgical Engineering & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ma'anshan 243002, Anhui, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan 243002, Anhui, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China)

Abstract: Porous ceramics were prepared by a high-temperature melting foaming method with red mud and high-aluminum fly ash as main raw materials. The effects of raw material composition and foaming process on the cellular structure and properties were investigated. The results show that the cellular structure of porous ceramic obtained after melt foaming at 1200 °C for 1 h changes from closed to open, eventually forming a composite cellular structure. Also, the average pore size and porosity increase, while the bulk density and thermal conductivity decrease with increasing the mass ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ from 1.2 to 1.9 in the raw material composition. At the blowing agent of 5% (in mass fraction) SiC and the melting agent of albite and microcline of 35%, a composite cellular structure porous ceramic with the bulk density of 0.63 g/cm³, average pore size of 0.98 mm and bulk porosity of 70% is obtained, and its flexural strength and thermal conductivity are 7.17 MPa and 0.34 W/(m·K), respectively.

Keywords: red mud; high aluminum fly ash; porous ceramics; cellular structure

2020 年国内原铝产量接近 4×10^7 t, 占全球产量的 57%^[1]。未来几年, 随着加速推动经济复苏与增

长, 全球铝需求量将呈明显增长态势, 对原料氧化铝的需求势必增加。然而, 在 Bayer 法生产氧化铝

收稿日期: 2021-08-04。 修订日期: 2021-09-26。

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目(1908085ME158); 国家自然科学基金(U1860102); 安徽省高等学校自然科学研究项目(KJ2019A0088); 安徽省高校协同创新项目(GXXT-2020-072 和 GXXT-2019-015)资助。

第一作者: 丁 祥(1986—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 冉松林(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-04. Revised date: 2021-09-26.

First author: DING Xiang (1986—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xding17@ahut.edu.cn

Correspondent author: RAN Songlin (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ransonglin@ahut.edu.cn

过程中,大量固体废弃物赤泥被排出。目前,国内赤泥累积堆存量已超过 1.1×10^9 t,占地超 12 万亩;另外,Bayer 法赤泥的浸出液 pH 值较高,大堆存量及强腐蚀性造成严重的环境污染,氧化铝产量增加带来的赤泥处置问题日渐突出^[2]。虽然,通过回收赤泥中有价元素^[3–5],以及制备吸附剂^[6–7]、土壤改良剂及建筑材料^[8–11]等手段,最大限度实现赤泥的“无害化、减量化、资源化”利用,但在产业化道路上仍需努力^[12]。

富含硅铝资源的粉煤灰作为火力电厂燃煤发电排出的细微固体颗粒物,同样面临堆存带来的环境污染问题,不仅影响土壤、水源,同时也对大气造成严重污染。随着现代智能化进程加快,对电力能源需求不断增加,燃煤发电所占比例仍较高,粉煤灰产量将高居不下^[13]。尽管在技术上对粉煤灰的资源化再利用做出了诸多尝试,如回收有价成分^[14],合成地质聚合物^[15]、沸石^[16],制备微晶玻璃^[17]、介孔材料^[18],及作为肥料应用^[19]等,但总体上利用率仍不高,产业化高附加值利用仍处于初步阶段^[13]。另外,高铝粉煤灰作为粉煤灰的一种新类型,氧化铝含量超过 37%,除了从中提取氧化铝外^[20],也应尝试开发一条综合利用路径。近几年来,多种固体废弃物“协同互补”利用^[21–22],已发展成为固废资源 2 次利用的一种新途径,然而,固废资源成分复杂,合理利用赤泥与高铝粉煤灰,获得高附加值产品仍面临挑战。

目前,有报道将赤泥与粉煤灰通过互补利用制备多孔陶瓷,并将其应用在建筑外墙保温上^[23–24],相比传统有机保温材料具有较好的隔热与阻燃性能。Hou 等^[24]和 Chen 等^[25]以粉煤灰和赤泥为主要原料,分别以淀粉、 MnO_2 和硅酸钠作为发泡剂,通过添加少量硼酸钠作为烧结助剂,研究了

原料组成成分及烧结温度对泡沫陶瓷泡孔结构与性能的影响,发现泡沫陶瓷的力学强度、吸水率与其泡孔结构间存在密切联系。另外,也有以赤泥或粉煤灰为主要原料,并辅助添加尾矿、煤矸石或城市污泥进行制备多孔陶瓷的研究报道。综合文献^[26–29]研究结果,由于在原料成分组成及实验方法上均存在差异,无法进行对比分析;另外,相关的理论研究仍不够深入,原料组成及发泡工艺对其泡孔结构及性能的影响规律仍不完善。

以赤泥、高铝粉煤灰为主要原料,分别以 CaCO_3 和 SiC 作为发泡剂,钠、钾长石为助熔剂,通过高温熔融发泡法制备赤泥–高铝粉煤灰基多孔陶瓷,研究不同基体组成、发泡剂及发泡温度对多孔陶瓷制备的影响,并对比分析不同泡孔结构多孔陶瓷的相关性能,以期获得孔型结构及性能较好的赤泥–高铝粉煤灰基多孔陶瓷,完善其高温熔融发泡法制备工艺理论。

1 实验

1.1 原料

Bayer 法赤泥取自山东某铝业公司,高铝粉煤灰为某地皖能电厂的一级灰,钠、钾长石均来自河北石家庄某厂,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, ARL Advant'X 3600 型)对以上原料的化学成分组成进行了分析,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,赤泥中 Na_2O 含量较高,在熔融法制备多孔陶瓷中有利于低熔点铝硅酸钠盐的形成;高铝粉煤灰中 Al_2O_3 含量达到 41.86%,为发泡基体中 Al_2O_3 的主要来源。另外,钠、钾长石中 SiO_2 含量均较高,除了可将其作为助熔剂以外,还可对基体成分中 SiO_2 含量进行调节。采用分析纯的化学试剂 CaCO_3 和 SiC 作为发泡剂。

表 1 赤泥、高铝粉煤灰及钠、钾长石的主要化学成分组成

Table 1 Main chemical compositions of red mud, high aluminum fly ash, albite and microcline

w/%

Component	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	MgO	K_2O	SO_3
Red mud	16.76	18.18	17.97	27.81	11.03	5.44	1.12	0.11	0.42
High aluminum fly ash	47.80	41.86	3.02	2.58	0.46	1.75	0.62	0.65	0.40
Albite	71.46	16.59	1.14	0.49	5.18	0.03	0.32	4.62	
Microcline	62.80	20.43	0.41	0.68	2.73	0.06	0.50	11.92	

w—Mass fraction.

图 1 为原料赤泥与高铝粉煤灰的物相组成。由图 1 可见,赤泥中所含矿物组成为方解石、赤铁矿、石英、锐钛矿,以及硅铝酸盐等。而高铝粉煤灰中的主要矿物为莫来石与石英,由于粉煤灰是在高温

熔融状态下冷却形成,其物相中存在较多的非晶玻璃相,对应的 XRD 谱中包含有“馒头”状的衍射峰形。另外,对所用发泡剂 CaCO_3 经 XRD 分析确定其物相组成同样为方解石。

1.2 样品制备

首先, 将大块赤泥放入粉碎机中处理 2 min 后获得赤泥微粉, 再将微粉装入莫来石匣体铺平后, 放入烘箱在 120 °C 干燥处理 12 h; 然后, 对干燥后的赤泥粉料完全过 200 目筛(筛孔尺寸为 75 μm)以备混料用。按照 3 组不同 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量比进行配料, 分别考察原料组成及发泡剂对高温熔融发泡法制备赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷的影响, 具体物料组成如表 2 所示。钠、钾长石按质量比 1:2 进行混合添加; 另外, 考虑赤泥中含有的 CaCO₃ 以方解石矿物相存在, 为准确考察不同发泡剂对发泡的影响, 采用外加同样为方解石物相的纯化学试剂 CaCO₃ 作为发泡剂使用。

按表 2 配好的原料在混料机中干混 3 h; 然后利用模压在 20 MPa 压力下保压 120 s 后, 制成 φ50×30 mm 的圆柱形坯体, 将成型后的坯体放入烘箱在 120 °C 再干燥 12 h; 最后, 使用莫来石匣体盛装干燥完的样品并放入电阻炉中, 按照设定的升温

程序进行高温熔融发泡, 发泡温度范围控制在 1 160 至 1 250 °C 之间(依据 TG-DSC 分析结果), 保温时间为 1 h。完成高温熔融发泡后, 样品随炉冷却至室温。

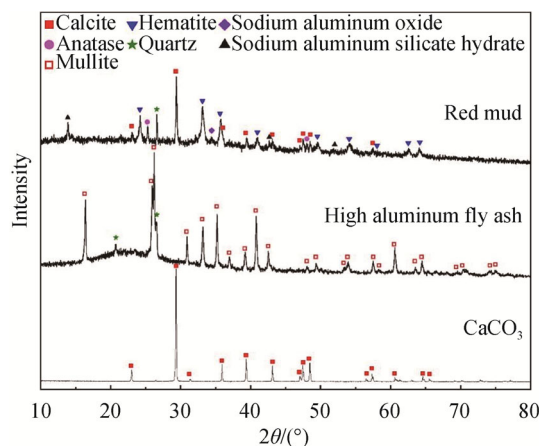


图 1 赤泥与高铝粉煤灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of red mud and high aluminum fly ash

表 2 制备赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷的物料组成

Table 2 Material compositions of preparing red mud high aluminum fly ash based porous ceramics

Sample No.	w/%				$m(\text{SiO}_2):m(\text{Al}_2\text{O}_3)$	
	Red mud	High aluminum fly ash	Blowing agent			Albite and microcline
			CaCO ₃	SiC		
A1	59.5	25.5	5		10	1.2
A2	59.5	25.5		5	10	1.5
B	18.0	42.0		5	35	1.9

m is mass.

1.3 样品表征

用 STA449F3 型综合热分析仪在空气气氛下对各种原料的物化特性进行了分析, 以升温速率 10 K/min 从室温升到 1 300 °C, 测试样品的质量及热量变化; 用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析发泡后多孔陶瓷的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, XRD 数据采用连续扫描模式收集, 扫描速率为 10 (°)/min, 2θ 衍射角范围为 10°到 90°, 步长为 0.02°; 用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对多孔陶瓷微观结构形貌进行观察。多孔陶瓷的体积密度通过外形规则立方体样品的质量和体积计算获得; 利用图像软件分析得到多孔陶瓷样品的平均孔径及表观孔隙率, 总孔隙率由体积密度和粉末密度计算得到。另外, 导热系数采用上海埃提森 ATS-DRS-T 型瞬态平面导热系数测定仪进行测定, 每个样品测试 3 次取平均值; 并利用日本岛津 AGS-X-10kN 型万能试验机对其抗折强度进行测

试, 抗折样品外形尺寸为 4 mm×8 mm×30 mm, 跨距为 20 mm; 吸水率则通过水浸法进行测量, 并经下式计算获得。每个抗折强度和吸水率均取 3 个同组样品的算术平均值, 误差棒均采用标准差进行计算。

$$w_a = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_a 为样品吸水率, %; m_1 为样品浸水前的质量, g; m_2 为样品浸水后的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 原料热变化特征

为深入了解各种原料的物化特性, 更好地为多孔陶瓷高温熔融发泡制备提供理论指导, 从室温到 1 300 °C, 对各种原料在升温过程中的物理和化学变化进行检测, 对应的 TG-DSC 分析结果如图 2 所示。由图 2a 可以看出, 704 °C 以前主要是吸附水及结构水的脱除, 在 704 °C 时出现第 1 个吸热峰, 并伴随

质量的急剧降低, 结合原料的 XRF 及 XRD 分析结果可知, 此时发生的是方解石的分解反应。当温度升高到 1 051 °C 时, 出现第 2 个吸热峰, 而质量基本不变, 说明赤泥中的低熔点硅铝酸钠盐开始熔化吸热。对比图 2b 高铝粉煤灰的 DSC 曲线可以发现, 在 1 300 °C 以前未出现明显的熔化吸热峰, 经仔细

观察, 在 684 °C 时出现微小的放热峰, 此时发生的可能是粉煤灰中微量残留碳的氧化反应。通过以上分析结果可知, 赤泥搭配高铝粉煤灰, 可有效利用赤泥中的低熔点钠盐作为助熔剂, 而高铝粉煤灰中的难熔莫来石相可作为陶瓷骨料, 另外, 方解石分解及残留碳的氧化有利于发泡过程中泡孔的形成。

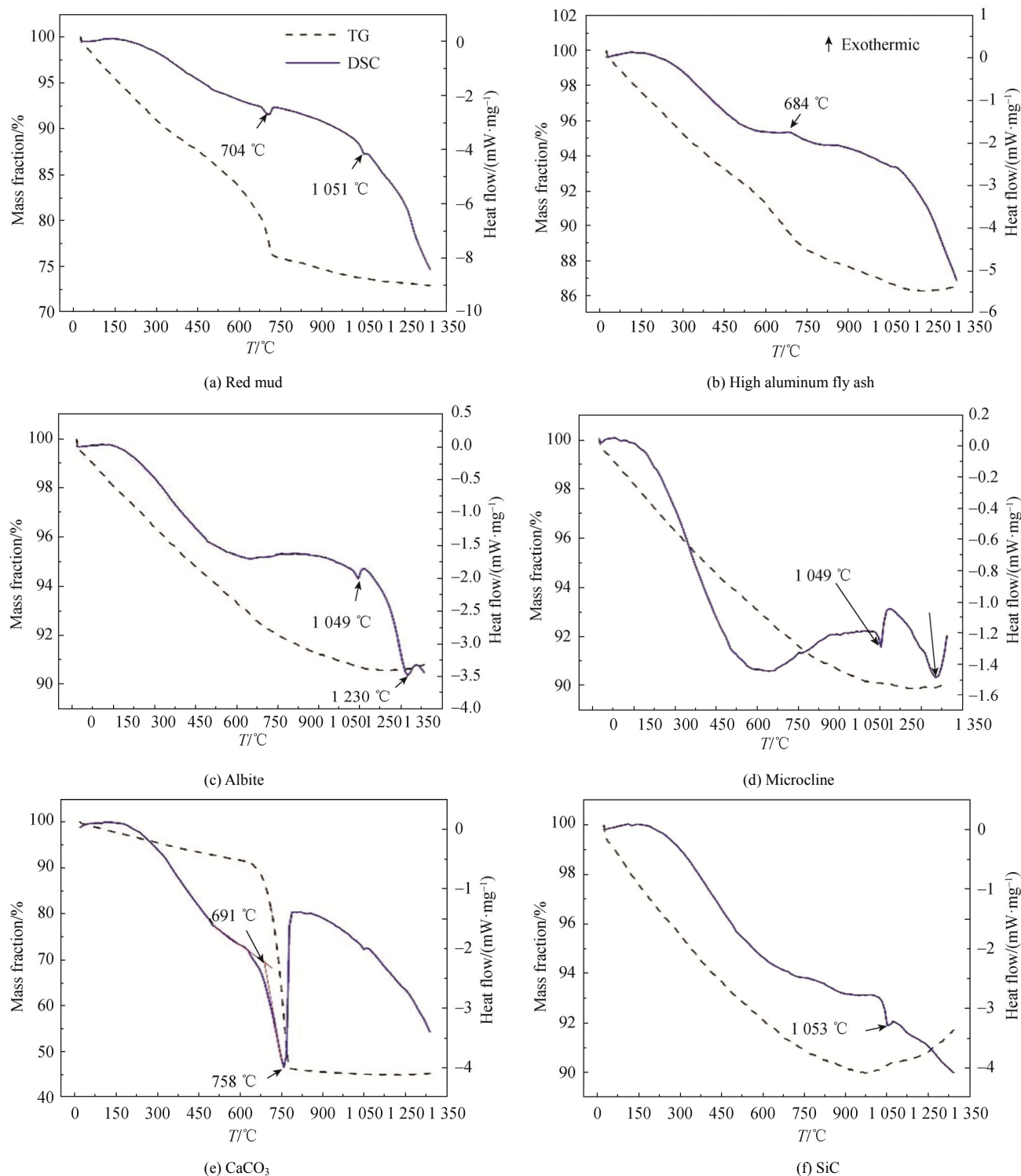


图2 各种原料的 TG-DSC 曲线
Fig. 2 TG-DSC curves of various raw materials

图 2c 与图 2d 分别为钠长石和钾长石的 TG-DSC 曲线, 两者均为碱金属的硅铝酸盐。由图 2c 与图 2d 可以看出, 钾长石的熔化温度区间要宽于钠长石, 但两者最初的熔化吸热均发生在 $1\ 049\ ^\circ\text{C}$, 均可充当助熔剂使用。作为发泡剂的 CaCO_3 与 SiC 的 TG-DSC 曲线如图 2e 和图 2f 所示, 纯 CaCO_3 的物相组成同样为方解石, 其分解吸热也发生在 $700\ ^\circ\text{C}$ 左右, 而图 2f 中 SiC 在 $1\ 053\ ^\circ\text{C}$ 出现小的吸热峰, 并伴随着质量的增加, 说明此时发生的是 SiC 的氧化反应。

综合以上原料化学成分与 TG-DSC 分析结果可知, 当以赤泥和高铝粉煤灰为原料经熔融发泡制备多孔陶瓷时, 理论上可通过上述原料间的合理搭配, 调控基体强度与熔融发泡温度, 实现基体熔化温度与发泡剂分解温度的匹配, 从而获得较好的发泡效果; 但在实际高温熔融发泡过程中, 各种原料之间存在化学反应, 进而对基体成分组成产生影响, 导致上述情况发生改变。因此, 针对以上原料组成进行制备多孔陶瓷时, 有必要进行更深入的研究。

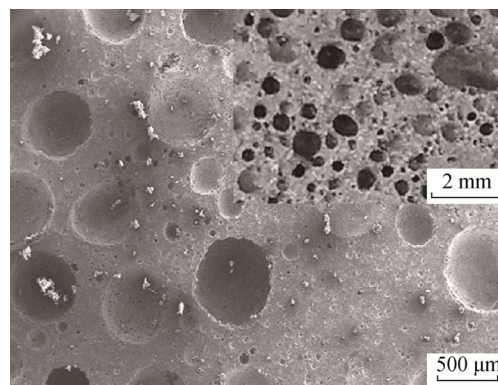
2.2 原料组成及工艺参数对发泡结果的影响

图 3 为 A1 分别在 $1\ 200$ 、 $1\ 225\ ^\circ\text{C}$ 和 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 熔融发泡温度下保温 $1\ \text{h}$ 的显微结构。由图 3 可以看出, 在熔融发泡温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时, 所获得的多孔陶瓷泡孔分布均匀, 孔型接近圆形闭孔; 随着发泡温度升高, 孔径逐渐变大, 泡孔分布逐渐不均匀; 当发泡温度为 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 时, 此时孔径最大。

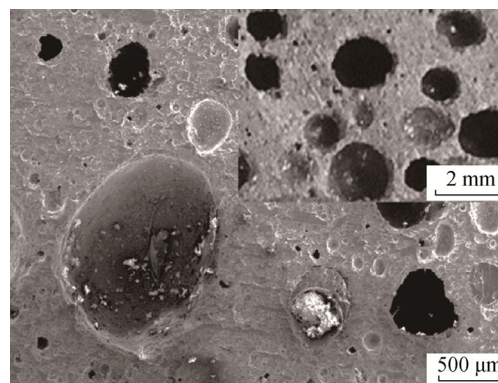
结合原料差热分析结果可知, 发泡剂方解石在基体熔化前分解产生气体, 随着熔融发泡温度逐渐升高, 致使残留在基体内部的气体受热膨胀, 泡壁内压增加; 同时, 温度上升引起多孔陶瓷坯体中熔体增多, 基体流动性增强, 在较大泡壁内压下孔径逐渐增大, 部分泡孔因泡壁变薄而破裂合并, 造成泡孔数量明显降低。对比以上 3 个温度下的发泡结果, 对于样品 A1 成分组成, 在温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 时, 所获得的多孔陶瓷泡孔分布、孔型结构及泡孔数量均较佳。

样品 A1 在不同熔融发泡温度下获得的多孔陶瓷的 XRD 谱如图 4 所示。由图 4a 可以看出, 陶瓷样品中可能形成的共熔相, 主要为钠钾铝硅酸盐形成的霞石类矿物及钙钠铝硅酸盐形成的长石类矿物, 其他物相为赤铁矿和少量石英相。随着发泡温度升高, 霞石类矿物逐渐增多, 而长石类矿物减少, 如图 4a 中箭头标记的衍射峰所示; 结合图 3 发泡后

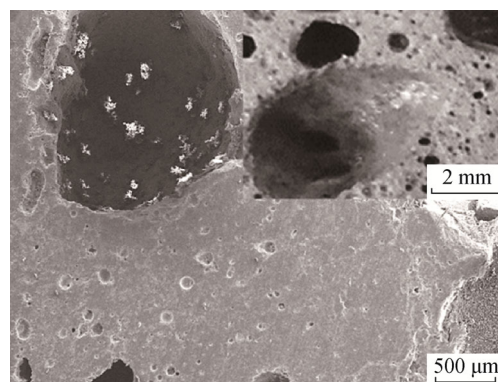
的显微结构图可判断出, 钠钾钙铝硅酸盐的高温熔体流动性能较好, 有利于泡孔的长大。从样品 A1 的配料组成来看, 其主要化学成分的含量由高到低依次为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 和 K_2O 等, SiO_2 与 Al_2O_3 的量占原料总质量的 50% 左右, Fe_2O_3 为 17% 左右; 因此, 发泡后的物相组成中有较多的铝硅酸盐生成。



(a) $1\ 200\ ^\circ\text{C}$



(b) $1\ 225\ ^\circ\text{C}$



(c) $1\ 250\ ^\circ\text{C}$

图 3 A1 在不同熔融发泡温度下保温 $1\ \text{h}$ 后的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photograph of A1 for thermal insulation of $1\ \text{h}$ at different melting foaming temperatures

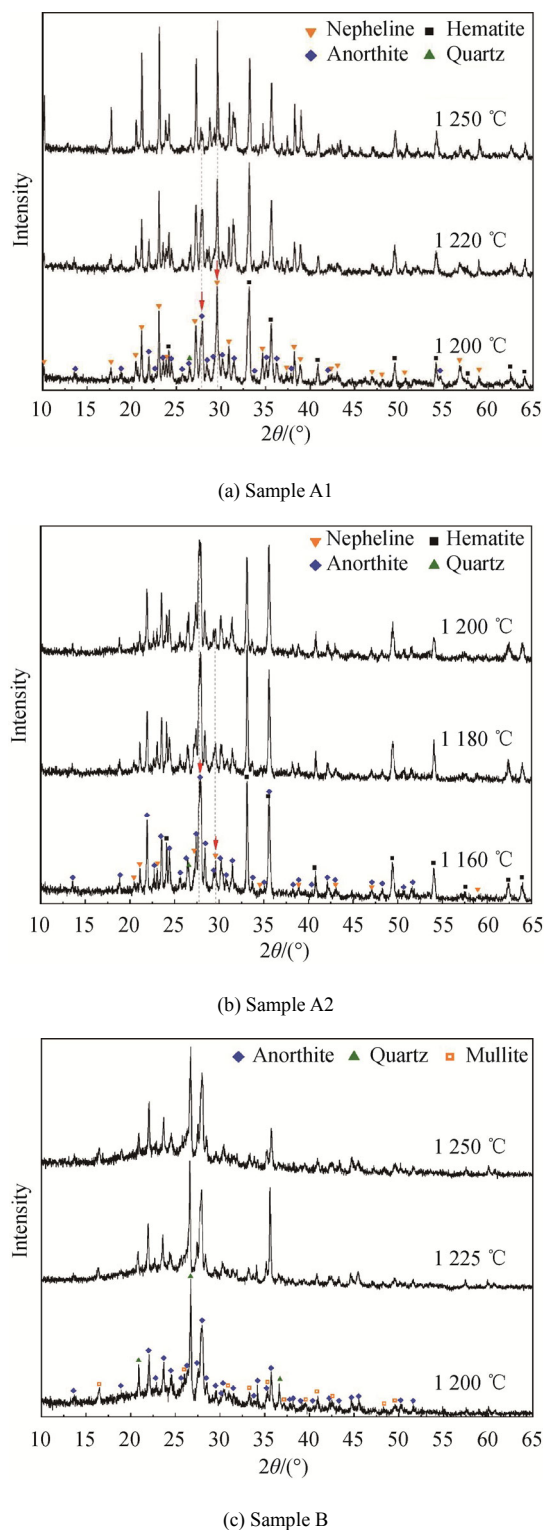


图4 样品A1、样品A2及样品B在不同温度下发泡获得的多孔陶瓷的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of porous ceramics obtained by foaming of samples A1, A2 and B at different temperatures

当发泡剂为SiC,即对样品A2进行熔融发泡时发现,在1160℃保温1h时可获得孔型结构为连通孔的多孔陶瓷,对应的显微结构如图5所示。随着发泡温度升高到1200℃时,泡孔结构基本保持不

变,发泡后形成的泡孔孔壁均较薄,孔隙率较高,说明在发泡过程中形成的熔体量较多,基体黏度较小,非常有利于泡孔的长大,以致于孔壁不足以包裹住发泡剂SiC产生的气体而破裂,进而出现较多的连通孔。

结合发泡后多孔陶瓷的物相组成进行分析可发现,如图4b所示,随着发泡剂由方解石替换成SiC后, SiC氧化形成的二氧化硅产物滞留在基体中,致使原料中SiO₂和Al₂O₃质量比增加到1.5,此时,长石类矿物的生成量明显多于霞石类矿物(对应图4b中箭头标记的衍射峰),而长石类矿物的熔点相对较低,因此,样品A2成分在较低温度下就可发泡。另外,基体中除了霞石和长石类矿物以外,其他物相组成主要为含铁矿物,进而可以推断,由于缺少黏土类矿物对基体黏度的调节,导致泡壁因黏度过小而破裂形成连通孔。

当原料中SiO₂和Al₂O₃质量比增加到1.9时,此时,基体中SiO₂与Al₂O₃的量占总质量的80%以上,各原料配比见表2中样品B,对样品B成分进行熔融发泡,发泡结果如图6所示。从泡孔的SEM照片可以看出,泡孔结构不同于前2组样品,尤其在1200℃保温1h后,获得由闭孔和连通孔组成的复合泡孔结构,孔壁上的泡孔数量明显增多;并且,随着发泡温度的升高,孔径逐渐变大,泡孔孔壁变薄,孔隙率增加。

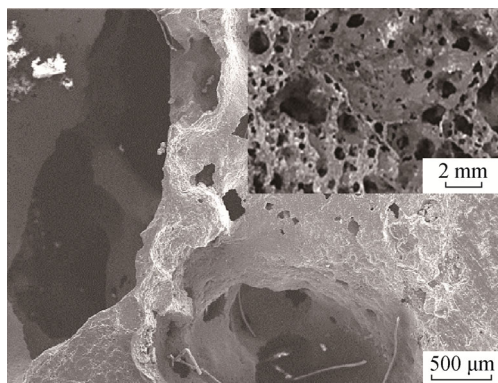
样品B发泡后获得的多孔陶瓷的XRD分析结果如图4c所示,从物相组成可发现,随着原料组成中SiO₂含量的增加,基体中铝硅酸盐相由霞石类完全转变为长石类,其他物相组成主要为石英相,并有少量莫来石相出现。长石类矿物促进了基体中熔体的形成;同时,由于黏土类矿物的存在,相比较于前2组中过多的含铁矿物,基体的黏度被控制在较适宜范围内,从而有利于发泡的进行。

2.3 不同泡孔结构对性能的影响

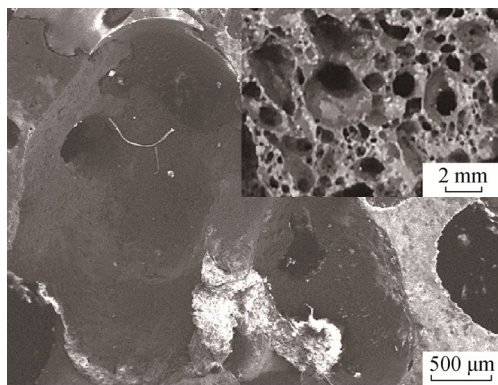
进一步通过对样品A1、样品A2和样品B成分在1200℃发泡后的多孔陶瓷XRD谱进行对比看出,如图7所示。随着基体中SiO₂含量的增加,从样品A1到样品B,玻璃相对应的“馒头峰”强度逐渐增强,说明发泡过程中形成的熔体增多;另外,由于高熔点的霞石类矿物减少,起增黏作用的黏土类矿物增加(图7中箭头所示),因此,样品B成分在发泡过程中形成了黏度适宜的均匀熔体,从而更有利于发泡。通过与样品B成分发泡前混合料的XRD谱进行对比可以看出,含有发泡剂SiC的成分样品

A2 与样品 B 在发泡后的 XRD 谱中未发现 SiC 的最强衍射峰, 说明 SiC 的发泡作用得到体现。

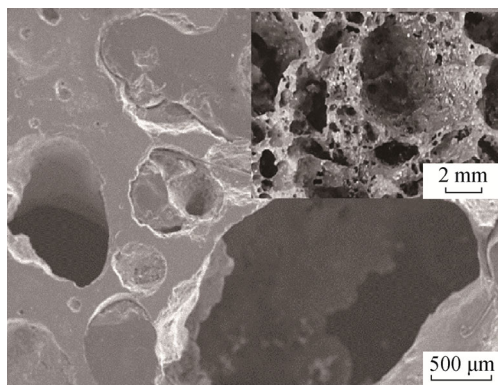
泡孔逐渐由闭孔向开孔转变, 孔径也随之增大; 当黏度较适宜时, 形成复合泡孔结构, 泡孔分布及孔径大小趋于均匀。



(a) 1 160 °C



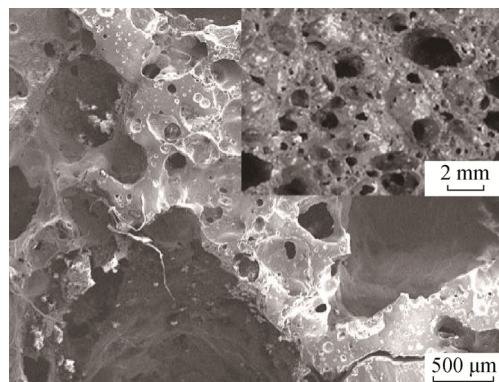
(b) 1 180 °C



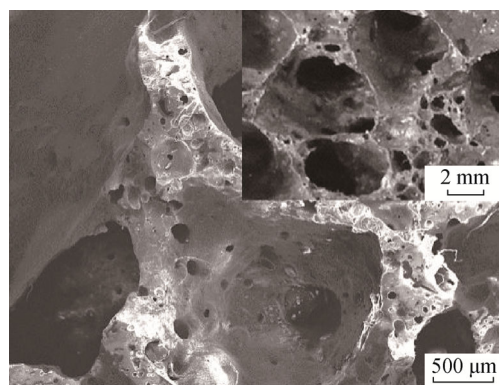
(c) 1 200 °C

图 5 样品 A2 在不同熔融发泡温度下保温 1 h 后的 SEM 照片
Fig. 5 SEM photograph of sample A2 for thermal insulation of 1 h at different melting foaming temperatures

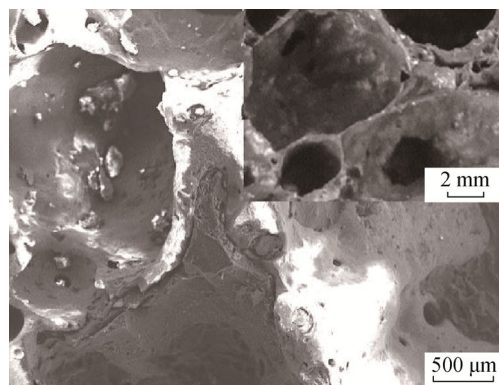
对上述 3 组成分的发泡结果进行对比分析, 经二值化后的泡孔结构及其孔径分布统计结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 不同成分组成发泡后形成的泡孔结构明显不同。泡孔结构受发泡过程中产生的熔体黏度影响较大, 随着熔体增多, 黏度降低,



(a) 1 200 °C



(b) 1 225 °C



(c) 1 250 °C

图 6 样品 B 在不同熔融发泡温度下保温 1 h 后的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photograph of sample B for thermal insulation of 1 h at different melting foaming temperatures

由图 8 还可以看出, 相比较于样品 A1 和样品 B、样品 A2 成分发泡后其孔径范围跨度较大, 小孔径泡孔的数量明显多于大孔径泡孔, 经统计后的平均孔径值较样品 B 成分的小, 结果如图 9 所示。另外,

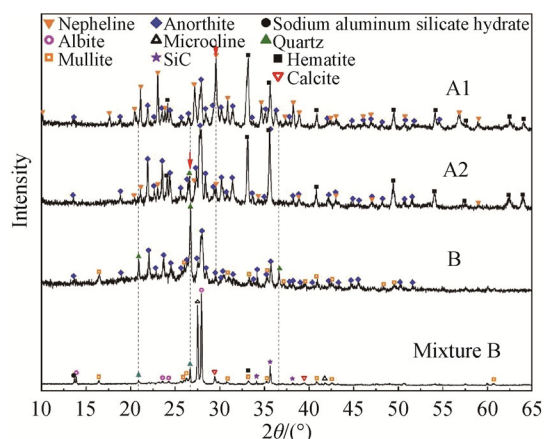
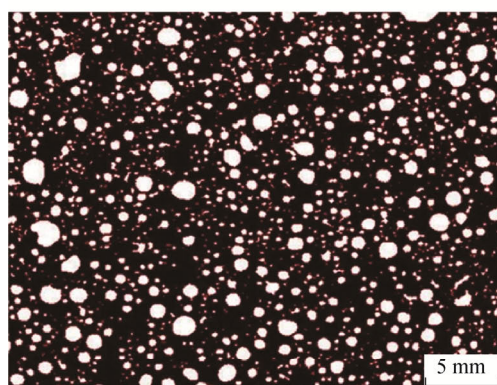


图7 样品 A1、样品 A2 和样品 B 在 1 200 °C 发泡获得的多孔陶瓷的 XRD 谱对比及样品 B 发泡前的混合原料 XRD 谱

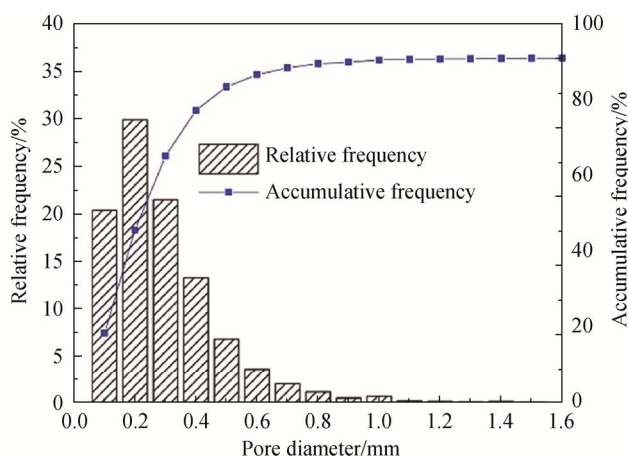
Fig. 7 Comparison of XRD patterns of porous ceramics obtained by foaming of samples A1, A2 and B at 1 200 °C, and XRD pattern of the mixed raw material B before foaming

在样品 A2 与样品 B 成分发泡后的平均孔径、孔隙率相差不大时, 样品 B 成分的体积密度明显小于样品 A2; 以上结果可能受基体成分组成的影响较大,

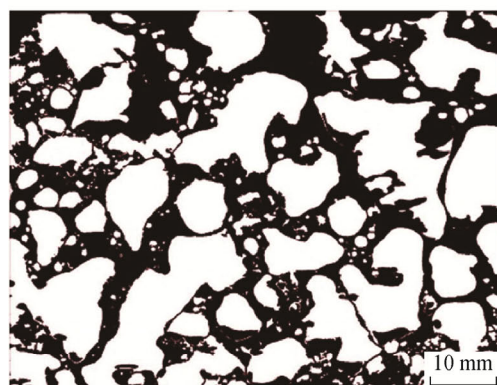
因随 SiO_2 含量的增加, 基体成分中密度相对较大的赤铁矿相逐渐减少, 进而引起密度降低。在孔隙率方面, 样品 A2 的表观孔隙率与总孔隙率相差较大, 这可能是在表观孔隙率统计时, 软件未能识别出大泡孔中的小孔径连通孔, 进而完全以大泡孔纳入到孔隙率的统计当中, 导致表观孔隙率明显增大。对 3 组不同成分发泡后获得的多孔陶瓷样品的抗折强度及导热系数进行测试发现, 两类数值大小均随着 SiO_2 和 Al_2O_3 质量比的增加而逐渐降低, 结果如图 9b 所示。从吸水率结果可以看出, 样品 A1 的吸水率明显较低, 仅为 2% 左右; 而 A2 的吸水率则达到 25% 左右, 样品 B 介于两者之间。理论上开孔陶瓷的吸水率应高于闭孔陶瓷吸水率, 以上结果佐证了泡孔结构随着原料成分的改变逐渐由闭孔、开孔向复合泡孔结构转变。当发泡剂为 SiC, 原料成分组成中 SiO_2 和 Al_2O_3 质量比为 1.9, 赤泥与高铝粉煤灰的总添加量为 60% 时, 即对应 B 成分, 在 1 200 °C 保温 1 h 进行熔融发泡, 可获得体积密度为 0.63 g/cm^3 、平均孔径为 0.98 mm、总孔隙率达 70%, 且泡孔分布



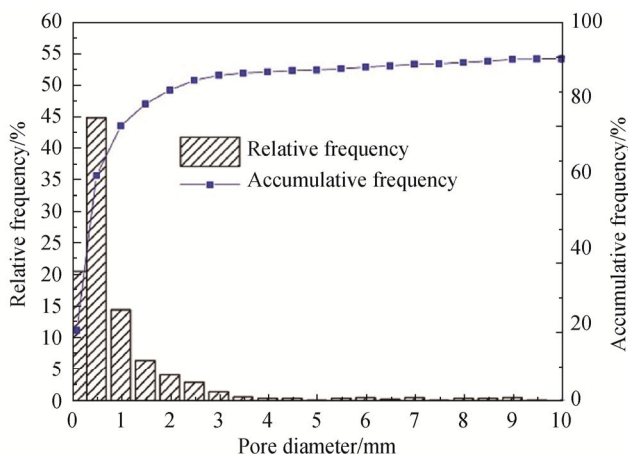
(a) Pore structure of sample A1



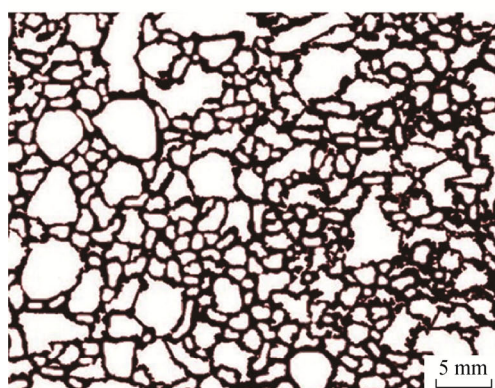
(b) Pore distribution of sample A1 in Fig. 8(a)



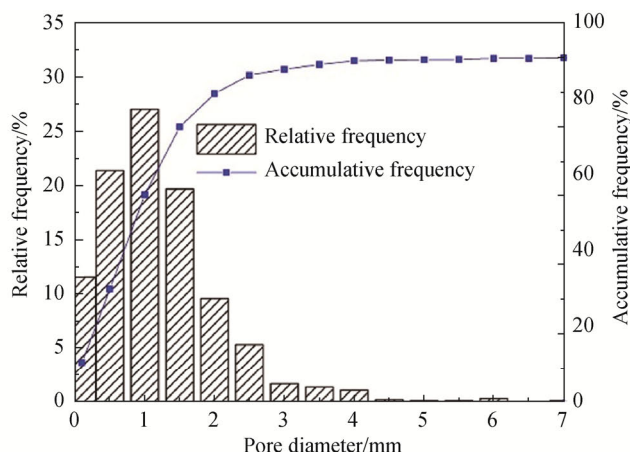
(c) Pore structure of sample A2



(d) Pore distribution of sample A2 in Fig. 8(c)

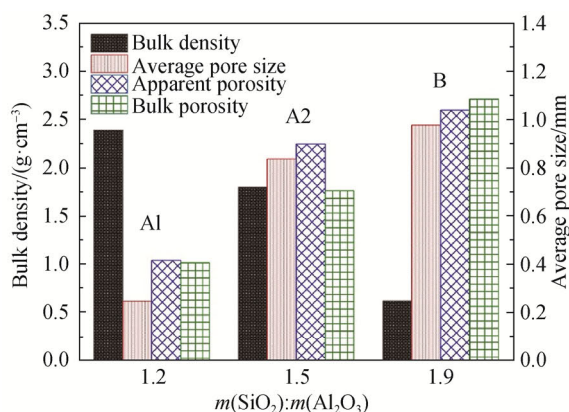


(e) Pore structure of sample B

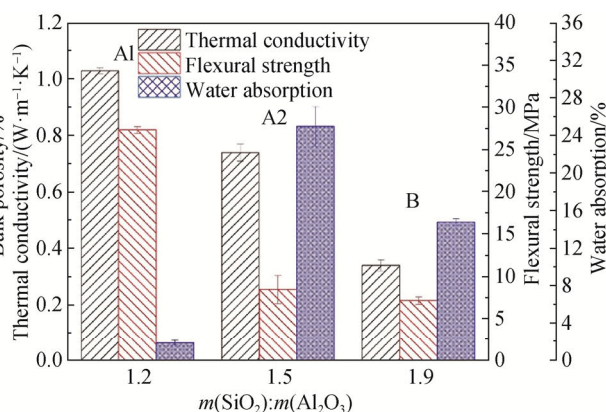


(f) Pore distribution of sample B in Fig. 8(e)

图 8 样品 A1、样品 A2 和样品 B 在 1 200 °C 发泡获得的多孔陶瓷的泡孔结构二值化结果及其孔径分布
Fig. 8 Binarization results of pore structure and its pore distribution of porous ceramics obtained by foaming of samples A1, A2 and B at 1 200 °C



(a) Bulk density, average pore size, apparent porosity and bulk porosity



(b) Thermal conductivity, flexural strength and water absorption

图 9 样品 A1、样品 A2 和样品 B 在 1 200 °C 发泡获得的多孔陶瓷样品性能对比

Fig. 9 Performance comparison of porous ceramics obtained by foaming of samples A1, A2 and B at 1 200 °C

较均匀的复合泡孔结构多孔陶瓷; 另外, 其抗折强度可达到 7.17 MPa, 并具有较强的导热系数, 即为 0.34 W/(m·K)。

3 结论

1) 分别以 CaCO_3 和 SiC 作为发泡剂, 钠、钾长石为助熔剂, 对赤泥与高铝粉煤灰进行互补利用制备多孔陶瓷, 通过控制各种原料组成配比, 在 1 200 °C 保温 1 h 进行熔融发泡后, 可获得不同泡孔结构及性能的赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷。

2) 当发泡剂为 SiC , 原料成分组成中 SiO_2 和 Al_2O_3 质量比为 1.9, 赤泥与高铝粉煤灰总添加量为 60% 时, 可获得体积密度为 0.63 g/cm³、平均孔径约为 0.98 mm、总孔隙率达 70%, 且泡孔分布较均匀的复合泡孔结构多孔陶瓷; 其抗折强度可达到 7.17 MPa, 导热系数为 0.34 W/(m·K)。

3) 通过控制原料组成, 获得黏度适宜的均匀熔体是高温熔融发泡法制备轻质、并具有良好的性能的赤泥-高铝粉煤灰基多孔陶瓷的关键; 钠、钾长石除了起到助熔作用外, 还可对基体中 SiO_2 含量进行调节, 从而获得适宜的熔体黏度来保证发泡效果。

参考文献:

- [1] 2020 年我国 10 种有色金属产量首次突破 6000 万 t 2021 年有望继续保持向好走势[J]. 有色金属材料与工程, 2021, 42(2): 62. Nonferrous Met Mat Eng (in Chinese), 2021, 42(2): 62.
- [2] 国家发展改革委, 科技部, 工业和信息化部, 等. 十部门联合印发《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》[J]. 资源再生, 2021(3): 50-53. National Development and Reform Commission, Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, et al. Resour Recycl(in Chinese), 2021(3): 50-53.
- [3] 高建军, 齐渊洪, 居殿春, 等. 从赤泥中联合提取铁和氧化铝试

- 验[J]. 钢铁, 2015, 50(9): 11–16.
- GAO Jianjun, QI Yuanhong, JU Dianchun, et al. Iron Steel(in Chinese), 2015, 50(9): 11–16.
- [4] SADANGI J K, DAS S P, TRIPATHY A, et al. Investigation into recovery of iron values from red mud dumps[J]. Sep Sci Technol, 2018, 53(14): 2186–2191.
- [5] XIE W M, ZHOU F P, LIU J Y, et al. Synergistic reutilization of red mud and spent pot lining for recovering valuable components and stabilizing harmful element[J]. J Clean Prod, 2020, 243: 118624.
- [6] NATH H, SAHOO A. Red mud and its applicability in fluoride abatement[J]. Mater Today: Proc, 2018, 5(1): 2207–2215.
- [7] 黄河, 李勇超, 徐政, 等. 赤泥吸附废水中 Mn^{2+} 的机理分析研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(9): 2801–2807, 2813.
- HUANG He, LI Yongchao, XU Zheng, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2019, 38(9): 2801–2807, 2813.
- [8] LIU X M, ZHANG N. Utilization of red mud in cement production: a review[J]. Waste Manage Res, 2011, 29(10): 1053–1063.
- [9] MANDAL A K, VERMA H R, SINHA O P. Utilization of aluminum plant's waste for production of insulation bricks[J]. J Clean Prod, 2017, 162: 949–957.
- [10] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X M, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review[J]. Resour Conserv Recy, 2019, 141: 187–199.
- [11] WANG M F, LIU X M. Applications of red mud as an environmental remediation material: A review[J]. J Hazard Mater, 2021, 408: 124420.
- [12] 李艳军, 张浩, 韩跃新, 等. 赤泥资源化回收利用研究进展[J]. 金属矿山, 2021, (4): 1–19.
- LI Yanjun, ZHANG Hao, HAN Yuexin, et al. Met Mine(in Chinese), 2021, (4): 1–19.
- [13] 孙红娟, 曾丽, 彭同江. 粉煤灰高值化利用研究现状与进展[J]. 材料导报, 2021, 35(3): 03010–03015.
- SUN Hongjuan, ZENG Li, PENG Tongjiang. Mater Rep (in Chinese), 2021, 35(3): 03010–03015.
- [14] ZHAO Z S, CUI L, GUO Y X, et al. A stepwise separation process for selective recovery of gallium from hydrochloric acid leach liquor of coal fly ash[J]. Sep Purif Technol, 2021, 265: 118455.
- [15] LEONG H Y, ONG D E L, SANJAYAN J G, et al. Suitability of sarawak and gladstone fly ash to produce geopolymers: a physical, chemical, mechanical, mineralogical and microstructural analysis[J]. Ceram Int, 2016, 42(8): 9613–9620.
- [16] BUKHARI S S, BEHIN J, KAZEMIAN H, et al. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review[J]. Fuel, 2015, 140: 250–266.
- [17] ZENG L, SUN H J, PENG T J, et al. The sintering kinetics and properties of sintered glass–ceramics from coal fly ash of different particle size[J]. Results Phys, 2019, 15: 102774.
- [18] CHENG Y, XIA M, LUO F, et al. Effect of surface modification on physical properties of silica aerogels derived from fly ash acid sludge[J]. Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2016, 490: 200–206.
- [19] 季慧慧, 黄明丽, 何键, 等. 粉煤灰对土壤性质改善及肥力提升的作用研究进展[J]. 土壤, 2017, 49(4): 665–669.
- JI Huihui, HUANG Mingli, HE Jian, et al. Soils(in Chinese), 2017, 49(4): 665–669.
- [20] 刘连花. 高铝粉煤灰提取氧化铝的工艺与机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.
- LIU Lianhua. Study on the technology and mechanism of extracting aluminum oxide from fly ash (Dissatation, in Chinese) Beijing: China University of Geosciences, 2015.
- [21] 刘雪吟, 姜斌, 黄朝晖, 等. 以粉煤灰和赤泥为原料烧结陶瓷工艺与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(1): 188–192.
- LIU Xueyin, JIANG Bin, HUANG Zhaohui, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2010, 29(1): 188–192.
- [22] 侯博智, 苏振国, 高宏, 等. 粉煤灰空心微珠多孔陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12): 1747–1752.
- HOU Bozhi, SU Zhenguo, GAO Hong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(12): 1747–1752.
- [23] 吴庆波, 刘立强, 赵东, 等. 用粉煤灰和赤泥为原料制备多孔陶瓷的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2013, (4): 43–44, 47.
- WU Qingbo, LIU Liqiang, ZHAO Dong, et al. Fly Ash Comprehens Utilizat (in Chinese), 2013, (4): 43–44, 47.
- [24] HOU L J, LIU T Y, LU A X. Red mud and fly ash-based ceramic foams using starch and manganese dioxide as foaming agent[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2017, 27: 591–598.
- [25] CHEN X J, LU A X, QU G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agents[J]. Ceram Int, 2012, 39(2): 1923–1929.
- [26] LIU T Y, LI X Y, GUAN L M, et al. Low-cost environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties[J]. Ceram Int, 2016, 42: 1733–1739.
- [27] CAO J, DONG X, LI L, et al. Recycling of waste fly ash for production of porous mullite ceramic membrane supports with increased porosity[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(13): 3181–3194.
- [28] 游世海, 郑化安, 付东升, 等. 粉煤灰合成钙长石多孔陶瓷的结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1718–1723.
- YOU Shihai, ZHENG Huaan, FU Dongsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1718–1723.
- [29] 汪庆刚, 黄剑锋, 潘利敏, 等. 粉煤灰基轻质多孔陶瓷的制备及性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 4129–4134.
- WANG Qinggang, HUANG Jianfeng, PAN Limin, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2017, 36(12): 4129–4134.