

锂云母对铝矾土尾矿低温烧结制备莫来石-刚玉 复相陶瓷力学性能的影响

陈新义, 王 淇, 房明浩, 胡心悦, 刘艳改, 吴小文, 米瑞宇, 黄朝晖, 闵 鑫

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 矿物材料国家专业实验室, 非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室, 地质碳储与资源低碳利用教育部工程研究中心, 北京 100083)

摘 要: 铝矾土尾矿是一种具有挑战性的固体废弃物, 利用前景相对较小, 大量堆存破坏生态环境, 是铝土矿实现可持续开发利用过程中亟需解决的问题。以铝矾土尾矿为主要原料, 添加铝矾土熟料、锂瓷石制备了莫来石-刚玉质复相陶瓷, 通过添加了不同含量的锂云母, 探究了其对于莫来石-刚玉质复相陶瓷的性能影响。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对陶瓷的物相组成和形貌进行分析, 研究锂云母的含量、烧结温度等对陶瓷力学性能的影响。结果表明: 锂云母的加入可降低陶瓷烧结温度, 提高其力学性能, 当添加质量分数为 10% 的锂云母、烧结温度为 950 °C, 制得莫来石-刚玉质复相陶瓷的力学性能较好, 满足建筑陶瓷材料应用领域及建筑砖使用要求, 其物相组成为刚玉、莫来石、石英、赤铁矿、金红石及玻璃相, 体积密度为 1.75 g/cm³, 导热系数为 0.447 W/(m·K), 收缩率为 5.47%, 常温抗压强度为 74.87 MPa, 在建筑陶瓷材料等领域具有广泛的应用前景。

关键词: 锂云母; 铝矾土尾矿; 低温烧结

中图分类号: TD989; TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0757-10

网络出版时间: 2023-02-07



Effect of Lepidolite on Mechanical Properties of Mullite–Corundum Composite Ceramics Prepared By Low Temperature Sintering of Bauxite Tailings

CHEN Xinyi, WANG Qi, FANG Minghao, HU Xinyue, LIU Yangai, WU Xiaowen, MI Ruiyu, HUANG Zhaohui, MIN Xin

(Engineering Research Center of Ministry of Education for Geological Carbon Storage and Low Carbon Utilization of Resources, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: With bauxite tailings as the main raw material, adding bauxite clinker and lithium chinaite to prepare the traditional mulite–corundum multiphase ceramics, adding different contents of lepidolite, to explore the influence of the properties of mulite–corundum multiphase ceramics. The phase composition and morphology of ceramics were analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The effects of lepidolite content and sintering temperature on the mechanical properties of ceramics were studied. The results show that: The addition of lepidolite can reduce the sintering temperature and improve the strength of ceramics. When 10% lepidolite is added and the sintering temperature is 950 °C, the strength of mulite–corundum multiphase ceramics is the highest, and the ceramics phase composition is corundum, mullite, quartz, hematite, rutile and glass, and the volume density is 1.75 g/cm³, the thermal conductivity is 0.447 W/(m·K), the linear shrinkage is 5.47%, and the compressive strength is 74.87 MPa. It has a wide application prospect in the fields of thermal storage ceramics and refractory materials.

Keywords: lepidolite; bauxite tailings; low temperature sintering

收稿日期: 2022-08-15。 修订日期: 2022-12-06。

基金项目: 国家重点研发计划大宗低阶固废规模化制备高值矿物材料关键技术(2018YFC1901501); 国家重点研发计划难处理微细粒尾矿精细分级与材料化利用研究与示范(2021YFC1910603)。

第一作者: 陈新义(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 房明浩(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-15. Revised date: 2022-12-06.

First author: CHEN Xinyi (1996—), male, Master candidate.

E-mail: chenxinyi521314@163.com

Correspondent author: FANG Minghao (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fmh@cugb.edu.cn

随着中国工业的迅速发展,对铝资源的需求量越来越大,一些低品位铝土矿也被大量开采。低品位铝矿石中铝硅比较低,需对其进行选矿处理,经选矿后留下的矿石难以利用,形成固体废物即铝矾土尾矿^[1]。每浮选 1 t 铝矾土,将产生约 0.25 t 尾矿^[2–5]。因此,堆积在库中的尾矿储量极大。尾矿由细碎物质组成,粒度小于 10 μm 粒级占 50% 以上。如干式堆积,遇水成浆,遇风扬沙,危害人类和动物的健康;湿式堆存,容积较大、占地广、易溃坝,安全风险更大^[6–8]。尾矿中含铝土矿选矿残留的化学药剂及铅、锌、铬等重金属,在长时间风化、雨水等自然作用下,侵入水、土壤等基质,污染湖泊、破坏土壤的生态环境^[9]。因此,未处理的尾矿粒度细、含重金属物质,大量堆积占用土地资源、污染环境、破坏生态系统,亟需开展铝矾土尾矿的规模化、无害化、消纳利用^[10]。

铝矾土尾矿中一般含有一水硬铝石 $[\text{AlO}(\text{OH})]$ 、伊利石 $[\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ 、高岭石 $[\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ 、石英 (SiO_2) 、赤铁矿 (Fe_2O_3) 、锐钛矿 (TiO_2) 等物相,主要化学成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等,针对铝矾土尾矿的综合利用,目前主要用于磨料、电瓷、建筑材料、农业生产、耐火材料等领域^[11–16]。由于铝矾土尾矿中含有大量的铝、硅元素,可用作制备发泡陶瓷、多孔陶瓷、高强保温隔热陶瓷等^[17]。莫来石和刚玉质的陶瓷具有优异的高温性能、高抗压强度、良好的化学稳定性和热耐久性等优点^[18–19]。因此,铝矾土尾矿可用于制备高附加值的莫来石和刚玉质陶瓷材料^[20–21]。申献江等^[22]以除杂后的铝矾土尾矿为主要原料,在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成刚玉–莫来石质复相材料。刘东方等^[23]利用铝矾土尾矿在 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 650 $^{\circ}\text{C}$ 合成纯度较高的莫来石,晶粒发育良好,呈长柱状,互相交错。马俊伟等^[24]以铝矾土尾矿为主要原料,在 1 380 $^{\circ}\text{C}$ 烧成陶粒支撑剂,体积密度为 1.57 g/cm^3 、抗压强度为 52.00 MPa。李悦等^[25]以铝矾土尾矿和石英砂为主要原料、淀粉为造孔剂,在 1 040 $^{\circ}\text{C}$ 合成多孔陶瓷。邢益强等^[26]以 85% 铝矾土尾矿、8% 花岗岩废料、3% 氟化钙污泥为主要原料,在 1 140 $^{\circ}\text{C}$ 烧成尾矿基陶瓷透水砖,体积密度为 1.95 g/cm^3 、吸水率为 14.30%、抗压强度 40.40 MPa。由于铝矾土尾矿粒度细、矿物相复杂、含有重金属等原因,利用铝矾土尾矿为主要原料制备陶瓷材料的研究较少。铝矾土尾矿虽含有较多助熔成分,但烧结温度仍在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 以上且性能较差。因此,选择和开发低成本、高值化的新工艺、新方

法尤为重要^[27]。

本工作根据铝矾土尾矿本身的物相特征和成分,添加少量铝矾土熟料和锂瓷石补充铝矾土尾矿中的铝硅含量并提高陶瓷稳定性,添加含有碱金属且助熔组分较多的锂云母为助烧剂,在低温条件下制备出高铝矾土尾矿添加量的高强度莫来石–刚玉质复相陶瓷,通过对其常温抗压强度、体积密度、导热性等性能分析,研究该类陶瓷性能随烧结温度和锂云母含量变化的影响规律,为铝矾土尾矿低温烧成制备莫来石–刚玉质复相陶瓷材料提供一种新方法。由于采用的实验工艺成本低廉,烧结温度低,可望为铝矾土尾矿的高值化利用和规模化消纳提供理论和技术支撑。

1 实验

1.1 样品制备

以铝矾土尾矿(河南焦作)、锂云母(江西)、铝矾土熟料和锂瓷石(山东奥福环保科技股份有限公司)为原料,根据传统的莫来石和刚玉质陶瓷生成高强度相的要求,将锂瓷石和铝矾土熟料以质量分数 30% 和 70% 配成陶瓷粉,为尽可能多的利用铝矾土尾矿并使样品具有较好的性能,以 70% 的铝矾土尾矿和 30% 的陶瓷粉为陶瓷基体,添加 0%、2%、5%、10% 的锂云母,制作陶瓷坯体原料。按配料、磨球和水质量比为 1.0:1.5:2.0 配料,称量后放入球磨罐中,湿磨 3 h 后,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 48 h,将坯体原料置于模具中干压成型,放入马弗炉中以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升至 850、900、950 $^{\circ}\text{C}$,保温时间 3 h,制备出陶瓷样品,并进行后续性能表征。

1.2 样品表征

用 PANalytical Axios 型 X 射线荧光光谱仪分析原料的化学组成。用 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪分析原料的物相及陶瓷样品的物相组成,并对物相含量进行分析和计算,测试条件: Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA。用 WAW-2000F 型微机控制电液伺服万能试验机分析陶瓷样品的抗压性能,加载速率为 0.5 mm/min。用 SUPRA55 型场发射扫描电镜分析原料和陶瓷样品的形貌及微观结构。用 Archimedes 排水法分析陶瓷样品的体积密度、显气孔率及吸水率。用游标卡尺分析陶瓷样品的收缩率。用 XFA 500 型氙灯闪射仪分析陶瓷样品的热扩散系数,升温速率为 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,喷墨。用 Basis unit DSC 214 Intracooler 型差示扫描量热仪分析陶

瓷样品的比热容。根据 GB/T39862—2021《高热导率陶瓷导热系数的检测》计算陶瓷导热系数[见式(1)]。

$$\lambda = \alpha \cdot C_{pT} \cdot \rho \tag{1}$$

式中： λ 为导热系数[W/(m·K)]； α 为热扩散系数(m²/s)； C_{pT} 为比热容[J/(kg·K)]； ρ 为体积密度(kg/m³)。

2 结果与讨论

2.1 铝矾土尾矿基陶瓷原料的物相和组成

图 1 为原料的 XRD 谱和铝矾土熟料物相相对含量。表 1 为原料的主要化学成分。由图 1 和表 1 可见，铝矾土尾矿的物相为硬水铝石、伊利石、

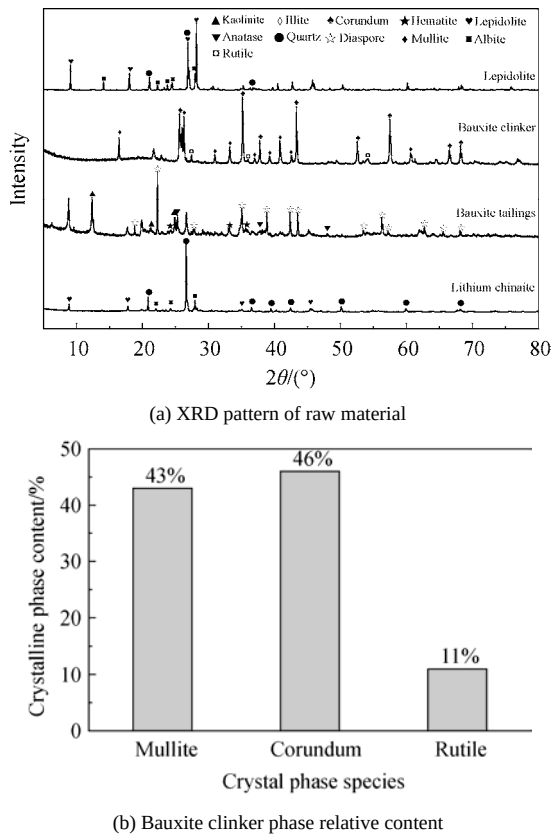


图 1 原料的 XRD 谱和铝矾土熟料物相相对含量
Fig. 1 XRD pattern of raw material and the relative content of bauxite clinker phase

表 1 原料的主要化学成分

Raw materials	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
Bauxite	44.57	35.01	11.18	3.77	0.83		3.03
tailings							
lepidolite	19.23	69.59	0.20	3.08	0.32	5.59	
Bauxite	64.50	28.70	1.67	0.86	0.47		3.04
clinker							
Lithium	20.36	65.46		3.71	3.13	3.13	
chinaite							

w—Mass fraction.

高岭石、锐钛矿，主要化学成分为氧化铝、二氧化硅和氧化铁。锂云母的物相石英、钠长石(Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂)、锂云母[KLi(Li_{0.24}Al_{0.65})Al_{0.51}Si_{3.49}O₁₁FH_{3.32}]，主要化学成分是二氧化硅和氧化铝，其钠、钾等碱金属氧化物含量也很高。铝矾土熟料的物相为刚玉(Al₂O₃)、莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)和金红石(TiO₂)，主要化学成分为氧化铝和二氧化硅，二氧化钛和氧化铁含量次之。锂瓷石的物相为石英、钠长石和锂云母，主要化学成分为氧化铝和二氧化硅，还含有钠、钾、钙等碱金属氧化物。由于铝矾土熟料的主要物相在该温度梯度下不会发生变化且与所制得陶瓷具有相同的物相，对其进行物相相对含量分析，由图 1b 可见，铝矾土熟料含有 43%莫来石、46%刚玉和 11%金红石。

2.2 铝矾土尾矿基陶瓷原料粉形貌及微观结构

图 2a 为铝矾土尾矿的微观形貌图，多为众多小颗粒在粘土等黏性材料的作用下相互嵌布、包裹，黏结在一起形成球状的大颗粒，对图 2a 中区域 A 和区域 B 放大可知，其小颗粒多为片状和球状，进行湿磨可使其分散开，有利于原料的均匀混合。图 2b 为锂云母的微观形貌图，锂云母为片状集合体，呈片状、鳞片状结构，对图 2b 中区域 C 放大可看出其断裂处具有分层形貌，图 2b 中区域 D 显示片状结构上附着有大量的细小颗粒，为小薄片集合体或大板状晶体。前期研究显示，铝矾土熟料是

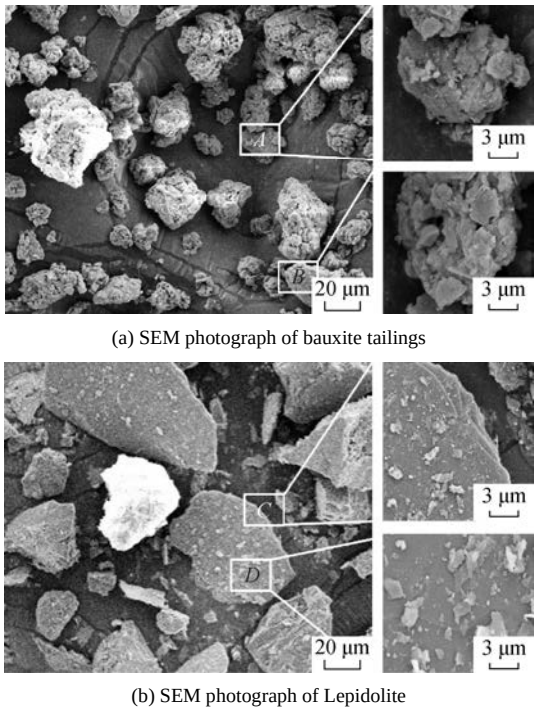


图 2 陶瓷原料粉的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ceramic raw material powder

铝土矿高温煅烧后的产品, 多为颗粒被液相包裹或黏在一起而形成致密型或蜂窝状块体; 锂瓷石多为片状结构的细小颗粒^[28]。其原料多为片状及球状, 易通过其形貌变化判断烧结程度。

2.3 锂云母对铝矾土尾矿基陶瓷物相行为的影响

图 3 为不同锂云母含量在 850、900、950 °C 烧结后陶瓷 XRD 谱。由图 3a 可见, 在 25°~30° 未有钙钠长石($\text{CaO Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)生成, 且锐钛矿未全部转化为金红石; 由图 3b 可见, 锐钛矿虽未全部转化为金红石, 但在 950 °C 生成了钙钠长石中间相; 由图 3c 可见, 850 °C 有钙钠长石相生成且随温度升高而增多, 在 950 °C 时锐钛矿全部转化为金红石; 由图 3d 可见, 在 850 °C 时有钙钠长石相生成且随温度升高而增多, 但在 950 °C 时全部转化为液相而消失, 锐钛矿在 900 °C 时已全部转化为金红石。由图 3a~图 3d 可见, 白云母相均在 950 °C 全部转变为莫来石和非晶相, 而在图 3d 中在 900 °C 时白云母相已全部消失, 这说明锂云母的加入可有利于降低该陶瓷的烧结温度, 并在锂云母加入量为 10% 烧结温度为 950 °C 时产生所需的目标物相, 该陶瓷的物相变化规律为: 在较低温度下原料中的硬水铝石、伊利石和极少量的钠长石转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、白云母($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$)和液相, 如式(2)和式(3)所示, 锂云母中的锂和氟脱去呈游离态进入液相中, 最终形成一定量的白云母和非晶相^[29-31]; 随着温度的升高, 在游离态的锂等碱金属及部分助熔物质的作用下, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 开始转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)而白云母相转变成莫来石相和非晶相, 如式(4)和式(5)所示^[30], 此时游离态的钠、钙与部分石英和氧化铝形成钙钠长石相; 钙钠长石在较高温度时会形成液相, 进一步促进固相反应的发生, 并最终形成大量莫来石、刚玉和玻璃相。

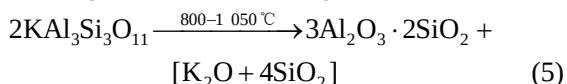
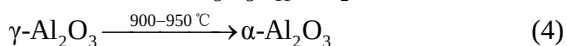
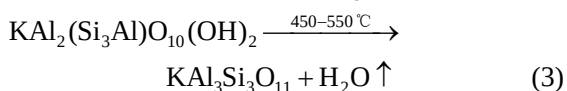
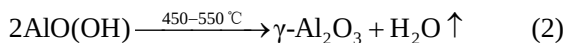


图 4 为在 950 °C 烧结后样品的 XRD 谱和主要物相含量。由图 4 可知, 未添加锂云母时陶瓷坯体中莫来石和刚玉相对含量最多分别为 9.03% (质量分数)和 9.66%, 而图 4b 显示, 烧结后的产物中莫来石和刚玉相对含量分别在 20%和 40%以上, 表明经过热处理后莫来石和刚玉相对含量增加^[32]。随着锂

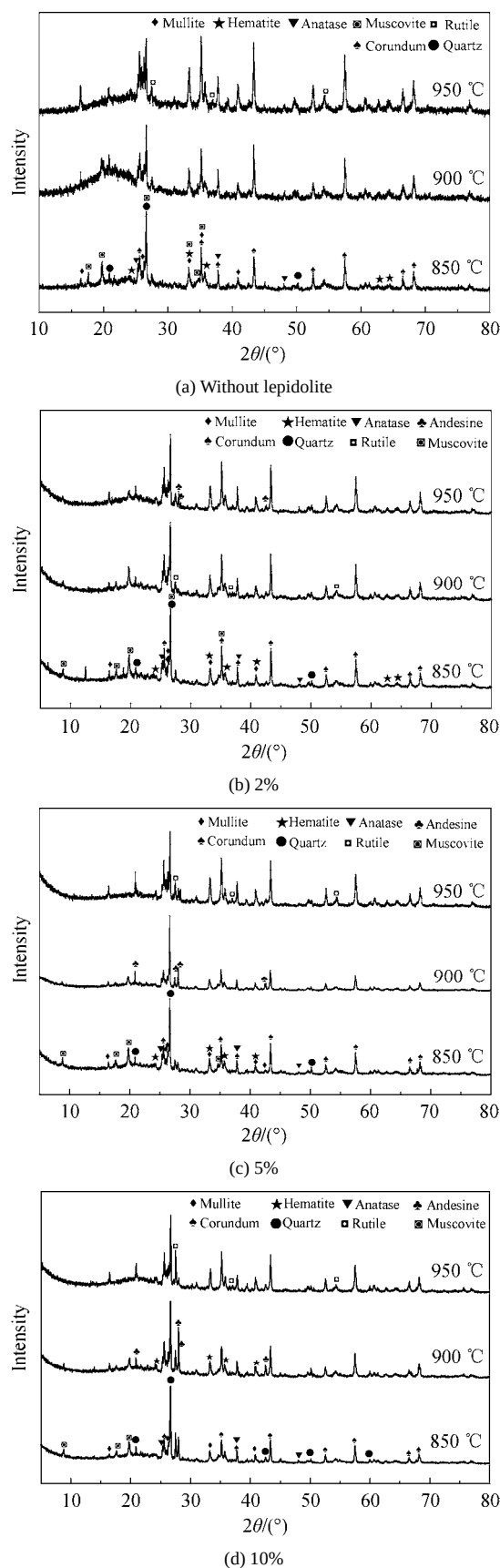
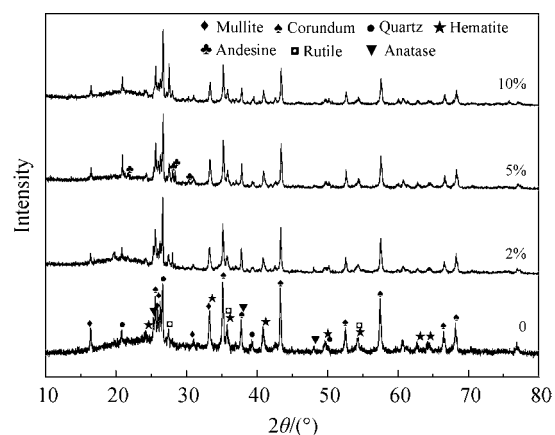
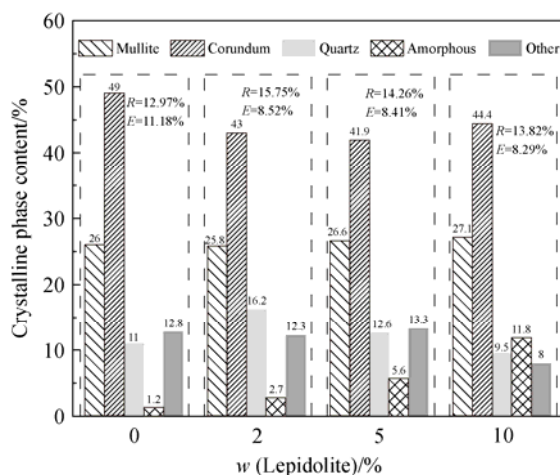


图 3 加入不同量的锂云母在 850、900、950 °C 烧结后陶瓷 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of ceramics sintered at 850, 900 °C and 950 °C after adding different amounts of lepidolite



(a) XRD pattern after sintering at 950 °C



(b) Main phase contents of ceramics sintered at 950 °C

R—Refinement error; E—Refining convergence targets.

图 4 不同锂云母含量的样品在 950 °C 烧结后的 XRD 谱和主要物相含量

Fig. 4 XRD patterns and main phase contents of samples with different contents of lepidolite sintered at 950 °C

云母添加量的增加, 非晶相含量逐渐增多。添加 10% 锂云母时, 非晶相含量最高为 11.8%, 非晶相主要由原料中的氧化钠、氧化钾、氧化锂等成分与石英在高温下反应形成, 为固相反应提供媒介和场所。适量的玻璃相还可将分散的晶粒紧密黏结在一起, 在陶瓷内部形成网状结构, 提高陶瓷的强度。添加 10% 锂云母时, 莫来石、刚玉和石英的相对含量分别为 27.1%、44.4% 和 9.5%。莫来石和刚玉的总含量在 60% 以上为该陶瓷样品的主要晶相, 承担着成瓷和提高强度的作用。相比之下, 添加 2% 锂云母时, 莫来石含量有所减少, 可能与计算误差有关。

2.4 铝矾土尾矿基陶瓷力学性能

2.4.1 锂云母含量对铝矾土尾矿基陶瓷力学性能变化规律的影响 图 5 为不同锂云母含量的陶瓷在 950 °C 烧结后物理性能变化。由图 5 可见, 随着锂

云母含量的增加, 该陶瓷的体积密度先降低后平缓, 线收缩率呈先降低后升高再降低的趋势, 显气孔率呈先上升后平缓的趋势。这是因为在此温度下锂云母会脱去结构水产生较多气体, 有发泡作用, 孔隙增加, 使体积密度和收缩率下降至 1.77 g/cm³ 和 5.24%, 显气孔率增加至 37.85%。随着锂云母含量增加会使陶瓷坯体中的锂等碱金属含量增多, 产生更多的液相, 促进固相反应的进行, 更多的白云母转变为液相以及锐钛矿转化为金红石使其陶瓷更加致密, 线收缩率增加至 6.52%, 但锂云母含量增加使发泡作用明显会导致陶瓷中孔隙增加, 使得显气孔率和体积密度变化不大, 体积密度变化小于 1%。当锂云母含量继续增加, 产生更多的液相促进反应的发生, 使陶瓷更加致密化, 但较多锂云母的加入使发泡作用更强, 体积膨胀, 线收缩率减小至 5.47%, 体积密度变化不大为 1.75 g/cm³, 显气孔率变化不超过 3%。

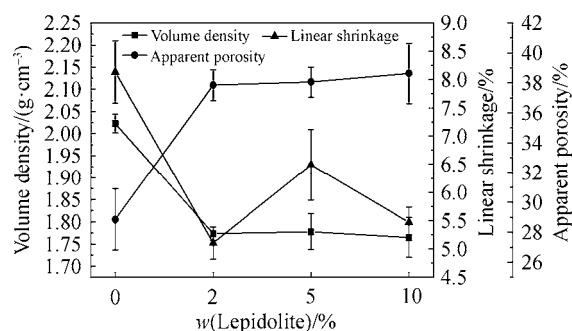


图 5 加入不同量锂云母在 950 °C 烧结后的物理性能

Fig. 5 Physical properties of different amounts of lepidolite sintered at 950 °C

图 6 为不同锂云母含量的陶瓷在 950 °C 烧结后导热系数变化。由图 6 可见, 随着锂云母含量增加, 该陶瓷的导热系数先增大后减小并趋于平缓。添加 2% 的锂云母使陶瓷在高温下的液相含量增加, 部分颗粒黏结在一起, 热量传递更加迅速, 而生成钙钠长石中间相又使陶瓷中物质种类和含量发生变化比热容增大, 导热系数增大至 0.604 W/(m·K); 锂云母含量继续增加时, 其发泡作用增强使气孔增多, 锐钛矿逐渐转变为保温隔热性能更好的金红石相, 热量传递速度减缓, 钙钠长石中间相逐渐消失使陶瓷中物质种类趋于恒定, 比热容随之减小并趋于恒定, 最终使得陶瓷的导热系数逐渐减小并趋于平缓, 添加 10% 锂云母时, 导热系数为 0.447 W/(m·K)。

图 7 为不同锂云母含量的陶瓷在 950 °C 条件下烧结后的力学性能变化。由图 7a 可见, 常温抗压强

度随锂云母含量的增加而呈先降低后增大的趋势,这是由于锂云母具有发泡特性,加入 2% 锂云母时提供的锂等降低烧结温度的物质较少且含有未反应的白云母相,促进烧结致密化的程度低于发泡带来的负面影响而使常温抗压强度降低至 16.09 MPa; 锂云母加入量 5% 时,仍有未反应的白云母相,但产生的熔融液相已足够多,锐钛矿完全转化为金红石相,使常温抗压强度升高至 38.40 MPa; 锂云母加入量 10% 时,降低烧结温度的物质含量较高,能有效产生足够多的熔融液相,提高物质迁移速率,此时的白云母相完全转化为莫来石相和液相,产生更多的刚玉、莫来石、金红石等高强度物相,使常温抗压强度极大提高为 74.87 MPa。由图 7b 和图 7c 可见,两者表现出一致的变化趋势,在锂云母加入量为 10% 的抗折强度较高为 27.20 MPa,显微维氏硬度为 2 262 MPa。

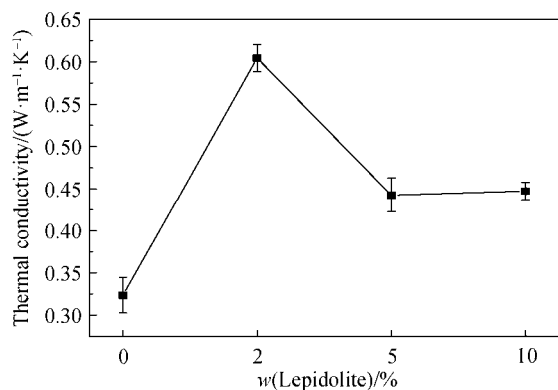
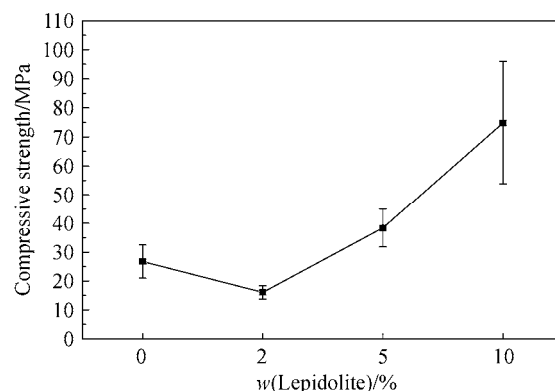
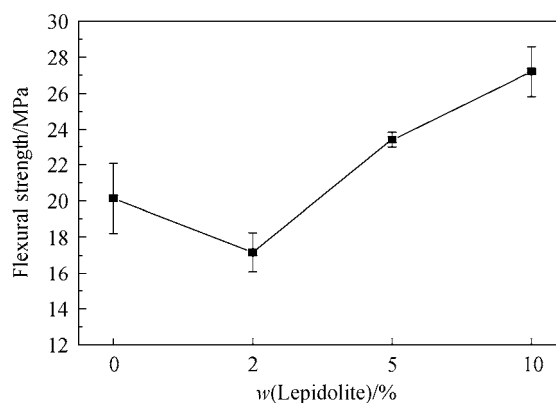


图 6 加入不同量的锂云母在 950 °C 烧结后陶瓷的导热系数
Fig. 6 Thermal conductivity of ceramics sintered at 950 °C with different amounts of lepidolite

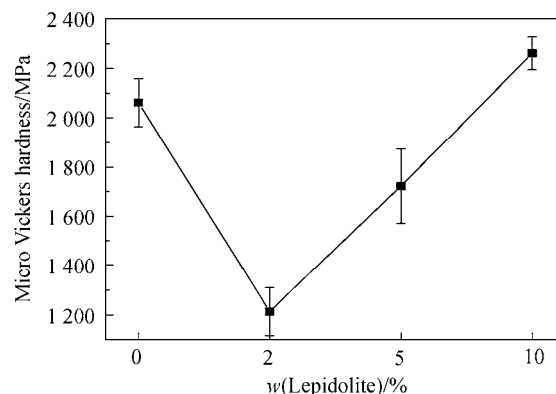
2.4.2 温度对铝矾土尾矿基陶瓷力学性能变化规律的影响 图 8 为锂云母加入量 10% 的陶瓷在不同温度烧结后的物理性能变化规律。由图 8 可见,随着温度的升高,陶瓷体积密度和线收缩率在变大,显气孔率降低,但没有严格的线性相关性,这是因为随着温度升高原料中锂、钾等碱金属及长石等助熔物质的化学键会被破坏,使其形成游离态进入液相中,熔融液相增多,黏结陶瓷颗粒使物质迁移速率增加,颗粒间出现颈部粗化,陶瓷致密化程度增加。900~950 °C 烧结时相对 850~900 °C 烧结时收缩效果更好,体积密度增加速率更快。在此温度区间,该陶瓷中白云母及长石质等低温物相更快的转化为液相,使液相含量随烧结温度升高而增加更快。在 950 °C 时体积密度为 1.75 g/cm³,线收缩率最小为 5.47%,显气孔率最低为 38.59%。



(a) Compressive strength



(b) Flexural strength



(c) Micro Vickers hardness

图 7 加入不同量的锂云母在 950 °C 烧结后陶瓷力学性能变化曲线

Fig. 7 Mechanical properties of ceramics sintered at 950 °C after adding different amounts of lepidolite

图 9 为锂云母加入量 10% 的陶瓷在不同温度烧结后的导热系数。由图 9 可见,随着温度升高,陶瓷的导热系数呈上升的趋势。由于温度升高,陶瓷中锐钛矿转化为隔热效果更好的金红石,钠、钙等游离态物质形成钙钠长石中间相,致密化程度不高,陶瓷气孔较多,空气隔热能力高于部分固体隔热能力,使导热系数略有增加;温度继续升高,钙钠长石相完全转变为非晶态的液相,陶瓷中液相含量增加,颗粒粘结更紧密,促进固相反应的进

行, 孔隙减少且变小, 陶瓷更加致密, 导热系数增大到 $0.447 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

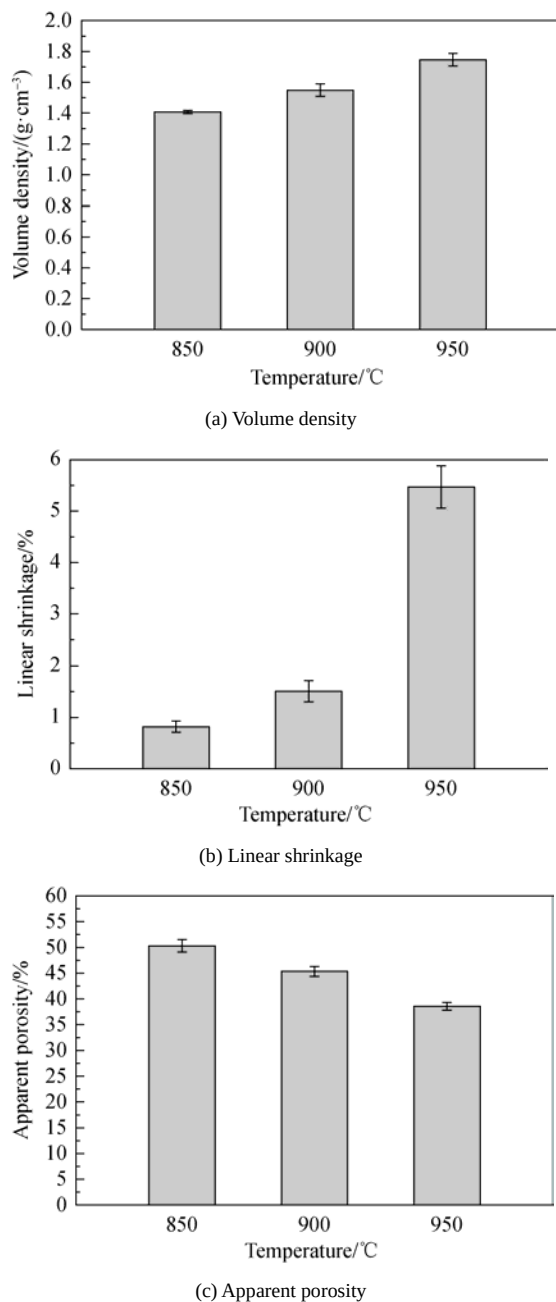


图 8 锂云母加入量 10% 的陶瓷在不同温度烧结后的物理性能

Fig. 8 Physical properties of ceramics sintered at different temperatures with 10% lepidolite content

图 10 为锂云母加入量 10% 的陶瓷在不同温度烧结后的力学性能。由图 10 可见, 随着温度升高, 陶瓷的常温抗压强度增加且在 $900\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间发生了突变。这是因为在 $850\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 液相含量较少, 致密化程度不高, 只有锐钛矿转化为金红石及钙钠长石的生成, 使强度有所升高; $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时白云母相

与钙钠长石相完全转化为刚玉和非晶态液相, 熔融液相含量增多使原料颗粒结合的更加紧密, 加快固相反应, 陶瓷更加致密, 锐钛矿完全转化为金红石以及大量的莫来石、刚玉等高强度物相的产生, 使常温抗压强度极大提高至 74.87 MPa 。图 10b 的抗折强度与图 10c 的 Vickers 硬度显示出的变化趋势与抗压强度的分析一致, 在试样中存在高强度物相以及较高密度的基体。在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时抗折强度较高为 27.20 MPa , Vickers 硬度为 $2\ 262 \text{ MPa}$ 。

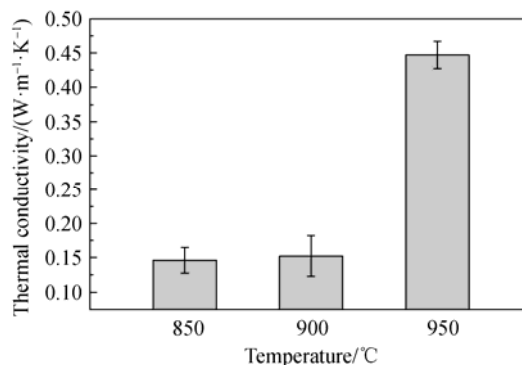
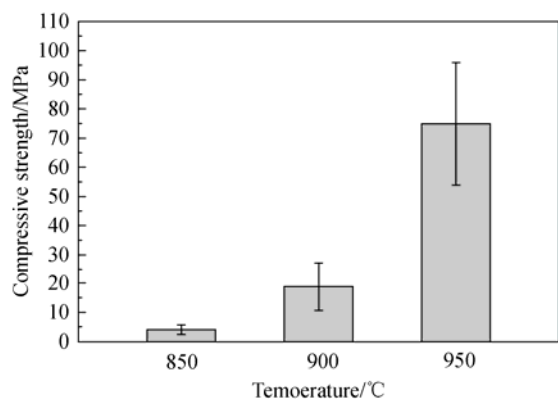


图 9 锂云母加入量 10% 的陶瓷在不同温度烧结后的导热系数
Fig. 9 Thermal conductivity of ceramics sintered with 10% lepidolite at different temperatures

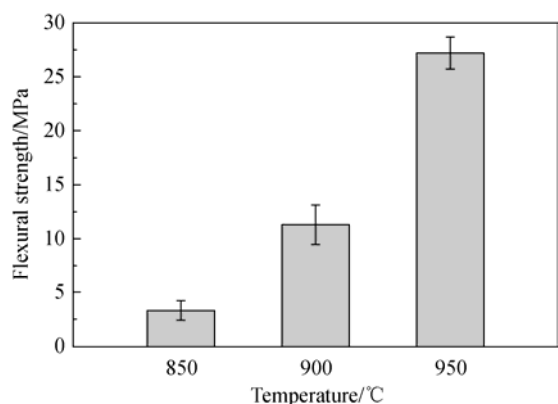
2.5 铝矾土尾矿基陶瓷微观结构

2.5.1 锂云母含量对铝矾土尾矿基陶瓷微观结构的影响 图 11 为不同锂云母含量的陶瓷在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的 SEM 照片。由图 11 可见, 当温度相同时, 不同锂云母含量的陶瓷, 微观形貌与结构不同。未加锂云母时, 陶瓷中存在许多未烧结的原料颗粒, 微观结构松散无序, 说明颗粒间液相含量极少。由图 11b~图 11d 可见, 随着锂云母含量增多, 原料颗粒形貌逐渐消失; 加 2% 锂云母, 陶瓷中存在较多的孔隙, 致密性呈较为松散状态, 说明液相含量较少, 烧结程度不高; 加 5% 锂云母, 陶瓷颗粒与颗粒间相互粘结的更加紧密, 颈部明显, 仍具有形状不一的孔洞, 说明液相含量增多; 加 10% 锂云母, 原料形貌消失, 锂云母含量较高使发泡作用增强, 孔隙增多, 但陶瓷中锂等降低烧结温度的物质含量较多, 使钙钠长石等物相转变为液相, 液相含量增多, 加快固相反应的发生, 玻璃相紧密连接陶瓷晶粒, 形成网状结构。因此, 锂云母中的锂等碱金属氧化物及其助熔物质会降低最低熔点温度, 加速固相反应的进行; 随着锂云母的含量增加, 产生大量液相, 液相传质为基体内传质主要模式, 在较低温度下加速烧结, 使高强度物相在低温下合成且

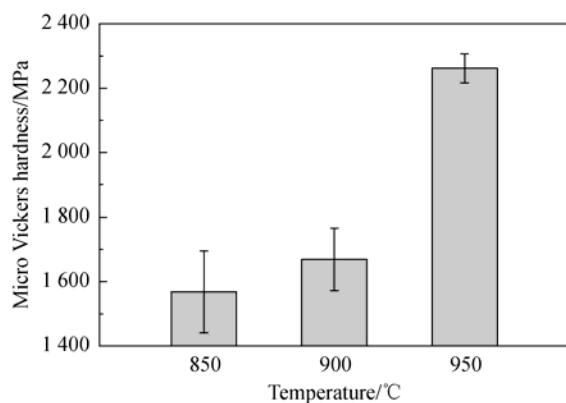
孔隙形状更加均匀。晶粒细化程度的提高及气孔分布良好, 提高了材料的力学性能。



(a) Compressive strength



(b) Flexural strength



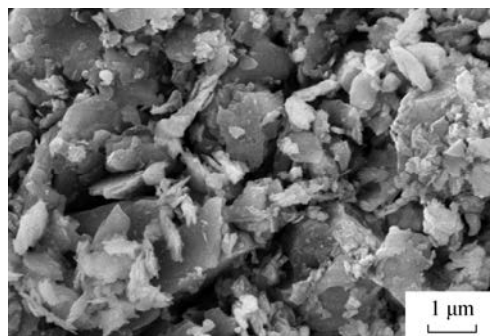
(c) Micro Vickers hardness

图 10 锂云母加入量 10% 的陶瓷在不同温度烧结后的力学性能

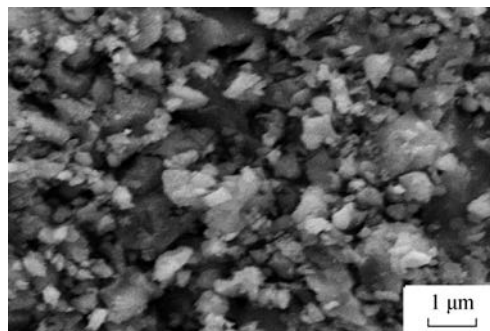
Fig. 10 Changes of mechanical properties of ceramics with 10% lepidolite content after sintering at different temperatures

2.5.2 温度对铝矾土尾矿基陶瓷微观结构的影响

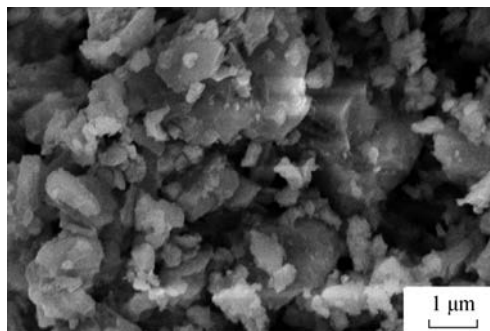
图 12 为加入 10% 的锂云母在不同温度烧结后陶瓷的微观形貌。由图 12a 可见, 原料颗粒形貌明显, 说明烧结程度低; 由图 12b 可见, 原料颗粒与颗粒间黏结更加紧密且颗粒的棱角融化, 有明显烧结在



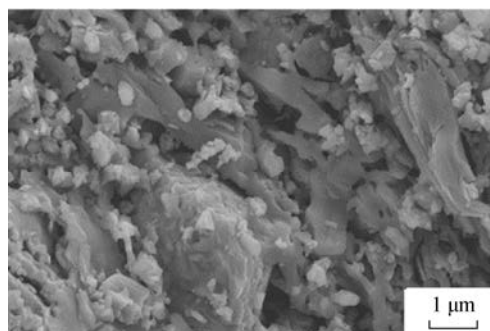
(a) Without lepidolite



(b) 2%



(c) 5%



(d) 10%

图 11 加入不同量的锂云母在 950 °C 烧结后陶瓷的微观形貌 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of ceramics sintered at 950 °C with different amounts of lepidolite

一起的大颗粒, 说明液相含量增多, 促进了晶粒的重新排列, 但孔隙形状及分布较差, 致密化程度不高; 由图 12 可见, 在 950 °C 时原料颗粒形貌完全消失, 出现了新晶相形貌且紧密连接在一起, 致密化

程度增加,说明产生了丰富的液相,极大的促进了固相反应的发生;由图 12a~图 12c 可见,随着温度升高,陶瓷微观层面仍有较多的孔隙,这是因为锂云母发泡作用产生更多的气体所致,但温度升高使陶瓷中的液相含量增加促进固相反应的发生,充足的液相量可改善陶瓷中的孔隙形状和分布。

2.6 引用文献对比分析

表 2 为以铝矾土尾矿为主要原料制备莫来石-

刚玉质陶瓷材料的性能对比表。由表 2 可见,以未经除杂处理的铝矾土尾矿为主要原料,在 950 ℃ 条件下制备出了含大量莫来石、刚玉相的陶瓷,其常温抗压强度为 74.87 MPa、体积密度为 1.75 g/cm³。相比于文献[22]和文献[23],铝矾土尾矿不需进行除杂等工艺处理,烧结温度降低了 190~600 ℃,其常温抗压强度提高了 85.32%。因此,本研究制备的陶瓷材料在能源损耗和性能方面具有更突出的优势。

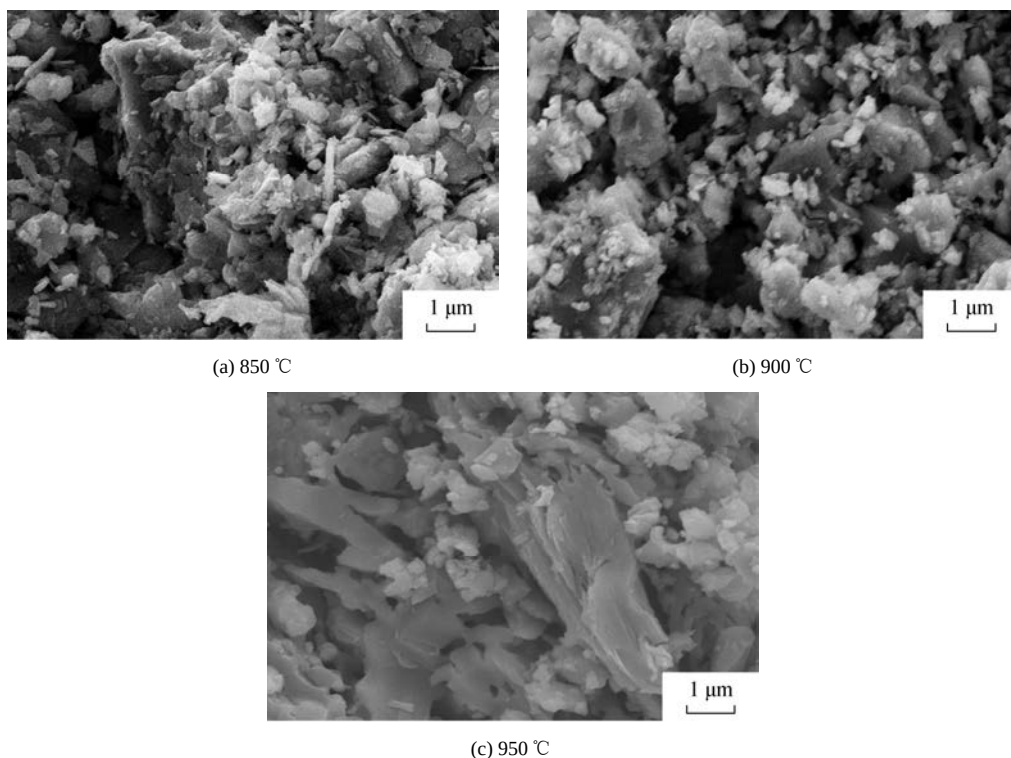


图 12 加入 10%的锂云母在不同温度烧结后陶瓷的微观形貌 SEM 照片
Fig. 12 SEM images of ceramics sintered with 10% lepidolite at different temperatures

表 2 铝矾土尾矿制备莫来石-刚玉质陶瓷材料性能比较

Table 2 Comparison of properties of mullite – gangjade ceramics prepared from bauxite tailings

w(Bauxite tailings)/%	Temperature /℃	Compressive strength/MPa	Bulk density/(g·cm ⁻³)	Impurity removal	Reference
100	1 550			Yes	[22]
90	1 380		1.57	Yes	[23]
85	1 140	40.40	1.95	No	[25]
70	950	74.87	1.75	No	This paper

3 结论

以铝矾土尾矿为主要原料,添加铝矾土熟料、锂锆石及锂云母制备出莫来石-刚玉质复相陶瓷,制得复相陶瓷中的主要物相为莫来石、刚玉、石英、金红石、赤铁矿及玻璃相。陶瓷的性能变化规律为:常温力学性能随温度升高而增强,随锂云母含量增加呈先降低后上升的趋势;陶瓷性能随温度增加而提高。锂云母加入量为 10%,烧成温度为 950 ℃时,

常温抗压强度为 74.87 Mpa,抗折强度为 27.20 MPa,显微 Vickers 硬度为 2 262 MPa,体积密度为 1.75 g/cm³,导热系数为 0.447 W/(m·K),收缩率为 5.47%。因此,锂云母的加入可大幅度降低烧结温度,提高陶瓷力学性能,满足建筑陶瓷材料标准(GB/T 23458—2009)和建筑砖标准(ASTM—2005)中的使用要求,使铝矾土尾矿在较低温度下制备成莫来石-刚玉质复相陶瓷,不仅使尾矿得到高值化利用,还使其在建筑陶瓷材料等领域具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 于延芬, 刘万超, 陈湘清, 等. 铝土矿选别尾矿制备新型土聚材料的研究[J]. 矿产保护与利用, 2012(6): 45–49.
YU Yanfen, LIU Wanchao, CHEN Xiangqing, et al. Conserv Utiliz Min Res(in Chinese), 2012, (6): 45–49.
- [2] 卢清华, 胡岳华. 铝土矿选尾矿特性[J]. 矿物学报, 2012, 32(4): 537–542.
LU Qinghua, HU Yuehua. Acta Minl Sin(in Chinese), 2012, 32(4): 537–542.
- [3] 勾密峰, 王思军, 郝中晶, 等. 铝土矿浮选尾矿对水泥砂浆性能的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 5185–5190.
GOU Mifeng, WANG Sijun, HAO Zhongjing, et al. Chin J Environ Eng(in Chinese), 2016, 10(9): 5185–5190.
- [4] ADIANSYAH J S, ROSANO M, VINK S, et al. A framework for a sustainable approach to mine tailings management disposal strategies[J]. J Clean Prod, 2015, 108(A): 1050–1062.
- [5] 谢武明, 楼匡宇, 张文治, 等. 铝土矿选尾矿制备烧结砖的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(7): 43–45.
XIE Wuming, LOU Kuangyu, ZHANG Wenzhi, et al. New Build Mater(in Chinese), 2013, 40(7): 43–45.
- [6] ZHANG Y, ZHANG J, WU L, et al. Extraction of lithium and aluminium from bauxite mine tailings by mixed acid treatment without roasting[J]. J Hazard Mater, 2021, 404: 124044.
- [7] PENG Y, OU X, CHEN X, et al. Utilization of discarded bauxite tailings into eco-friendly foamed mixture lightweight soil[J]. J Cleaner Prod, 2022, 333: 130167.
- [8] 谭宝会, 朱强, 陈莹, 等. 我国尾矿综合利用现状及存在的问题和发展对策[J]. 矿山机械, 2013, 41(11): 1–4.
TAN Baohui, ZHU Qiang, CHEN Ying, et al. Min Process Equip(in Chinese), 2013, 41(11): 1–4.
- [9] GARCÍA-GIMÉNEZ R, JIMÉNEZ-BALLESTA R. Mine tailings influencing soil contamination by potentially toxic elements[J]. Environ Earth Sci, 2017, 76(1): 1–12.
- [10] ZHOU L, GOU M, GUAN X. Hydration kinetics of cement-calcined activated bauxite tailings composite binder[J]. Constr Build Mater, 2021, 301: 124296.
- [11] 李玲, 杨超. 利用尾矿作为建材原料的研究进展[J]. 建材发展导向, 2014, 12(16): 63–67.
LI Ling, YANG Chao. Develop Guide Build Mater(in Chinese), 2014, 12(16): 63–67.
- [12] WANG L, JI B, HU Y, et al. A review on *in situ* phytoremediation of mine tailings[J]. Chemosphere, 2017, 184: 594–600.
- [13] KINNUNEN P, ISMAILOV A, SOLISMAA S, et al. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics —a review[J]. J Clean Prod, 2018, 174(10): 634–649.
- [14] QIANG Z, SHEN X, GUO M, et al. A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 287: 77–84.
- [15] OU X, PENG Y, HOU K, et al. Experimental research on biochemical consolidation of bauxite tailings clay[J]. Arabian J Geosci, 2019, 12(24): 12.
- [16] LU Q, HU Y. Whitening of bauxite tailings[J]. Powder Technol, 2013, 235: 136–139.
- [17] MA D, WANG Z, GUO M, et al. Feasible conversion of solid waste bauxite tailings into highly crystalline 4A zeolite with valuable application[J]. Waste Manage, 2014, 34(11): 2365–2372.
- [18] MALDHURE A V, TRIPATHI H S, GHOSH A. Mechanical properties of mullite–corundum composites prepared from bauxite[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2015, 12(4): 860–866.
- [19] 闫明伟, 李勇, 陈俊红, 等. 高铁低铝矾土莫来石的合成及机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1792–1797.
YAN Mingwei, LI Yong, CHEN Junhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1792–1797.
- [20] LUO X W, LI H F, XIANG W G, et al. Fabrication, properties and nonlinear thermal conductivity model of highly porous mullite ceramics[J]. J Inorg Mater, 2014, 29(11): 1179–1185.
- [21] LIN Y, LI C W, WANG C G. Effects of mullite content on the properties and microstructure of porous anorthite/mullite composite ceramics[J]. J Inorg Mater, 2011, 26(10): 1095–1100.
- [22] 申献江, 马冬阳, 张梅, 等. 铝土矿尾矿除杂及合成刚玉–莫来石研究[J]. 耐火材料, 2017, 51(4): 256–259.
SHEN Xianjiang, MA Dongyang, ZHANG Mei, et al. Refractories(in Chinese), 2017, 51(4): 256–259.
- [23] 刘东方, 刘文凯, 薛宝达, 等. 铝土矿尾矿合成莫来石的研究[J]. 矿业科学学报, 2016, 1(3): 256–260.
LIU Dongfang, LIU Wenkai, XUE Baoda, et al. J Min Sci Technol(in Chinese), 2016, 1(3): 256–260.
- [24] 马俊伟, 吴国亮, 张建强. 铝土矿选尾矿制备低密高强陶粒支撑剂的试验研究[J]. 轻金属, 2019, (10): 8–11.
MA Junwei, WU Guoliang, ZHANG Jianqiang, et al. Light Met(in Chinese), 2019(10): 8–11.
- [25] 李悦. 利用铝矾土尾矿制备过滤用多孔陶瓷[J]. 轻金属, 2016(3): 9–12.
LI Yue. Light Metals(in Chinese), 2016(3): 9–12.
- [26] 邢益强, 吴晓鹏, 潘孟博, 等. 铝矾土尾矿基陶瓷透水砖的制备及其性能研究[J]. 中国陶瓷, 2021, 57(2): 46–54.
XING Yiqiang, WU Xiaopeng, PAN Mengbo, et al. China Ceram(in Chinese), 2021, 57(2): 46–54.
- [27] 陈新义, 房明浩, 王淇, 等. 赤泥低温烧结合成长石–刚玉质复相陶瓷[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 103–111.
CHEN Xinyi, FANG Minghao, WANG Qi, et al. Conserv Utiliz Minl Res(in Chinese), 2021, 41(6): 103–111.
- [28] 马冬阳, 张梅, 郭敏. 焙烧对铝土矿尾矿相转变, 失重率及平均粒径与比表面积的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2153–2157.
MA Dongyang, ZHANG Mei, GUO Min. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2014, 33(9): 2153–2157.
- [29] XUE W J, XIE Z P. Research progress on the transformation, fracture mechanism and properties of structural ceramics at cryogenic temperatures. J Inorg Mater, 2014, 29(4): 337–344.
- [30] REN Y, REN Q, WU X, et al. Mechanism of low temperature sintered high-strength ferric-rich ceramics using bauxite tailings[J]. Mater Chem Phys, 2019, 238: 121929.
- [31] YANG H, CHEN C, PAN L, et al. Preparation of double-layer glass–ceramic/ceramic tile from bauxite tailings and red mud[J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29(10): 1887–1894.
- [32] 姚文贵, 刘贺, 马鸿文, 等. 铝土矿尾矿烧结合成莫来石反应热力学计算与试验验证[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2021(1): 60–64.
YAO Wengui, LIU He, MA Hongwen, et al. China Non-Met Min Ind(in Chinese), 2021(1): 60–64.