

# 利用碱渣和金尾矿协同制备多孔陶瓷中 孔结构和晶相的影响因素研究

王志明<sup>1,2</sup>, 渠美云<sup>3</sup>, 姚耿<sup>4</sup>, 王强<sup>1</sup>, 赵伟<sup>2</sup>,  
夏传波<sup>2</sup>, 刘庆<sup>1</sup>, 孙绍康<sup>1</sup>, 贾珍<sup>1</sup>, 吕宪俊<sup>1</sup>

(1. 山东科技大学 化学与生物工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东省地质科学研究所, 山东 济南 250013;  
3. 济钢集团国际工程技术有限公司, 山东 济南 250101; 4. 枣庄学院 化学化工与材料科学学院, 山东 枣庄 277160)

**摘要:**以双固废(金尾矿和碱渣)制备的保温型泡沫陶瓷为基础,考察了温度、发泡剂、助熔剂、稳泡剂的含量对 Ca-Mg-Al-Si 体系多孔陶瓷孔结构和晶相的影响,采用 Image-Pro Plus 6.0 软件对多孔产品的孔径分布进行了统计学分析,讨论了烧结过程中原料基本组成对微观结构的影响。研究发现:升高温度,会破坏硅酸盐聚合度,改变非晶态物质含量,通过影响熔体黏度改变孔结构;发泡剂 SiC 对孔结构的调节主要通过改变添加量来控制孔内气体压力  $P_g$ ,从而调节孔结构;Al 对孔结构的影响存在两面性,当 Al 含量低时( $n_{Al_2O_3}/n_{MO} < 1$ ,  $M = Ca, Mg, K, Na$ ), Al—O 配位体为四面体,当 Al 含量高( $n_{Al_2O_3}/n_{MO} > 1$ )时, Al—O 配位体为八面体,配位变化会引起黏度的复杂变化;Ca 对孔结构的影响分两个阶段, Ca 含量低时,主要参与打破硅酸盐网络结构, Ca 含量高时,其参与生成少量辉石晶体;Mg 通过生成辉石晶体,对孔结构进行调控,但 Mg 含量过高时,生成的大量针状晶体会对气孔产生过度抑制,导致气孔不能正常发育。

**关键词:**金尾矿;碱渣;孔径分布;晶相转变;多孔陶瓷

**中图分类号:**X753

**文献标志码:**A

## Influence factors of pore structure and crystal phase in preparation of porous ceramics with alkali residue and gold tailings

WANG Zhiming<sup>1,2</sup>, QU Meiyun<sup>3</sup>, YAO Geng<sup>4</sup>, WANG Qiang<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>2</sup>,  
XIA Chuanbo<sup>2</sup>, LIU Qing<sup>1</sup>, SUN Shaokang<sup>1</sup>, JIA Zhen<sup>1</sup>, LÜ Xianjun<sup>1</sup>

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan, Shandong 250013, China;  
3. Jigang International Engineering & Technology Co. Ltd, Jinan, Shandong 250101, China; 4. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University, Zaozhuang, Shandong 277160, China)

**Abstract:** This paper investigated the effect of temperature, foaming agent, fluxing agent and foam stabilizer contents on the pore structure and crystal phase of porous ceramics in Ca-Mg-Al-Si system based on the thermal insulation foam ceramics prepared from two solid wastes (gold tailings and alkali residue). Image-pro Plus 6.0 software was used to analyze the pore size distribution of porous products. The effect of basic composition of raw

收稿日期:2021-06-20

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51674161);山东省自然科学基金重大基础研究项目(ZR2017ZC0735);山东省金属矿产成矿过程与资源利用重点实验室、自然资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室项目(Kfkt201812);山东省地质勘查项目(鲁勘字[2018]10号)

**作者简介:**王志明(1987—),男,山东招远人,工程师,博士研究生,主要从事选矿、矿物资源综合利用研究。

吕宪俊(1965—),男,河南内黄人,教授,博士,主要从事选矿及固废综合利用研究,本文通信作者。

E-mail:lu\_xianjun@163.com

material on microstructure in sintering process was discussed. It is found that the increase of temperature will destroy the polymerization degree of silicate and change the content of amorphous materials, thus adjusting the viscosity and change the pore structure in turn. The pore structure can be regulated by the foaming agent SiC mainly by changing the adding amounts to control the gas pressure  $P_g$  in the pore. The effect of Al on the pore structure is two-sided. When the Al content is low ( $n_{Al_2O_3}/n_{MO} < 1$ ,  $M=Ca, Mg, K, Na$ ), the Al—O ligand is tetrahedral; when the Al content is high ( $n_{Al_2O_3}/n_{MO} > 1$ ), the Al—O ligand is octahedral. The changes in coordination will lead to the complex changes in viscosity. The effect of Ca on the pore structure can be divided into two stages: When the Ca content is low, it mainly participates in breaking the silicate network structure; when the Ca content is high, it participates in forming a small amount of pyroxene crystal. Mg regulates the pore structure through the formation of pyroxene crystals. However, when the Mg content is too high, a large number of needle-like crystals will exert excessive inhibition on the pore, leading to the abnormal development of the pore.

**Key words:** gold tailings; alkali residue; pore size distribution; crystal transition; porous ceramic

通过在建筑墙体中加入保温材料来提高建筑物的能效,降低供暖所产生的碳排放,有利于实现碳中和。有机保温材料因其质轻、高效、低成本等特点,而被广泛应用于保温领域。但有机保温材料存在易燃、易老化、抗压强度低等缺点,限制了其在高层建筑中的应用<sup>[1]</sup>。多孔陶瓷在兼具有机保温材料质轻性能的同时,还具有强度高、耐高温、可塑性好的特点<sup>[2]</sup>,具有广泛的应用潜力<sup>[3]</sup>。多孔陶瓷原料来源广泛,研究人员针对尾矿、粉煤灰和矿渣、冶金废渣、废玻璃、赤泥、活性污泥燃烧灰料等开展了广泛的研究。

多孔陶瓷的容重、抗压强度、导热系数等可以通过优化材料的孔径分布、平均孔径以及晶体类型和晶体含量等孔结构参数来进行优化<sup>[4]</sup>。研究<sup>[5]</sup>认为,多孔结构的类型,即烧结过程中形成的孔径大小和孔壁厚度,对产品的机械强度起重要作用,孔径越小,孔壁越厚,产品的机械强度越高。目前研究中采用的孔径和孔径分布统计方法有压汞法<sup>[6]</sup>、比表面积分析仪、粒径分析器<sup>[7]</sup>、Image Pro Plus 软件<sup>[8]</sup>、深度学习模型<sup>[9]</sup>、X射线断层扫描<sup>[10]</sup>、Image J 软件<sup>[11]</sup>、扫描电镜分析<sup>[10]</sup>、金相图像分析系统<sup>[12]</sup>。对于连通孔,常采用比表面积分析仪和压汞法进行统计;Image J 对图片灰度要求较高,适用于生物、医学图片;X射线断层扫描可进行三维统计,但检测时间和测试费用相对较高;Image Pro Plus 对于样品量大的试验来说,具有分析速度快,操作简便,相关费用低等优点,适合深入研究孔结构。

Liu 等<sup>[7]</sup>和李伟光<sup>[13]</sup>认为:SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用于形成玻璃网络框架和陶瓷骨架;SiO<sub>2</sub> 具有提高烧成温度增加表观密度的作用;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会显著提高发泡陶瓷生成液相的温度,增大液相的黏度及表面张力,可以起到稳定气孔结构,增大抗压强度的作用;CaO 具有助熔作用,可以降低烧成温度,降低液相的黏度及表面张力,但量过多时会对抗压强度产生不利影响;MgO 可以在降低烧成温度及液相黏度的情况下,增大液相的表面张力,具有稳泡的作用。Kamseu 等<sup>[14]</sup>研究发现,多孔无机高分子材料的孔径和孔径分布与材料的黏度、发泡剂浓度和结晶度有关。随着孔径的增大,基体有效导热系数减小,是由于孔径的增大改变了基体的轻质结构,减少了可以积聚热量的骨架体积。胡明玉等<sup>[11]</sup>利用煤矸石为主要原料制备了 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系统多孔陶瓷,研究发现 MgO 对泡沫陶瓷孔径的影响最大。孔径越小、孔径分布越均匀,泡沫陶瓷的强度越高;相反的,在一定范围内,孔径越大、孔径分布越均匀,泡沫陶瓷的导热系数越低。因此,要同时保证多孔陶瓷的强度和导热系数,孔径需要适中,孔径分布要均匀。Zhou 等<sup>[9]</sup>针对混凝土内部气孔(>10 μm),采用 Image-Pro Plus 建立了混凝土孔结构的数据集,该方法具有良好的操作性,适于研究孔结构与宏观性能的关联性。

## 1 实验原料和方法

### 1.1 原料

金尾矿(gold talings, GT),取自招金集团河西金矿尾矿库;碱渣(soda residue, SR),取自潍坊碱厂碱渣堆;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,商用分析纯试剂;SiC 粉,商用分析纯试剂。金尾矿和碱渣的元素组成和物相组成分别如表 1 和图 1 所示。

表 1 原料的化学组成  
Tab. 1 Chemical composition of raw materials

原料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	烧失量
GT	68.99	14.97	1.410	1.798	0.410	3.502	5.511	0.68	0.0401	0.180	0.0298	1.49
SR	11.02	4.34	4.86	30.86	6.16	1.84	0.58	—	—	—	—	30.42

分析结果显示,蚀变岩型金尾矿的主要元素为硅、铝,其次含少量钾、钠、钙、镁等碱金属和碱土金属元素以及少量铁。其主要物相为石英(SiO<sub>2</sub>, PDF# 46-1045)、微斜长石(KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, PDF# 19-0932)、钙长石((Ca,Na)(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, PDF# 20-0528)、钠长石((Na,Ca)Al(Si,Al)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, PDF# 41-1480)以及少量云母[(K,Na)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si<sub>3.1</sub>Al<sub>0.9</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, PDF# 07-0042]。其中,石英是陶瓷的主要原料,长石类矿物是陶瓷良好的助熔剂。

碱渣富含 Ca、Si 以及少量的 Mg、Fe、Al。其主要晶相是碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>, PDF# 05-0586)和硫酸钙(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, PDF# 33-0311),以及少量石英(SiO<sub>2</sub>, PDF# 46-1045)。碱渣中富含的大量钙可作助熔剂,所含的碳酸钙和硫酸钙可以在高温下分解产生 CO<sub>2</sub>和 SO<sub>2</sub>,发挥起泡剂的作用。

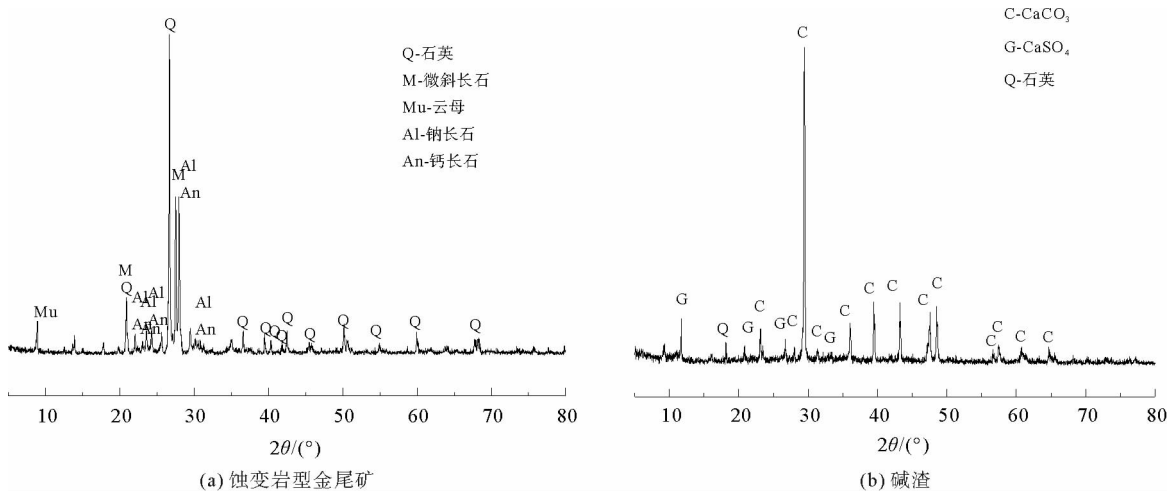


图 1 原料 X 射线衍射(XRD)图谱  
Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns

1.2 设备及方法

坯体制备。将不同配比的原料在 XQM-4 行星式球磨机(TENCAN POWER,中国长沙)中以 400 r/min 的转速混合研磨 3 min。利用 769YP-30T 手动粉末压片机(压力 20 MPa,保持 10 min)将原料颗粒压成大约 Φ50 mm×10 mm 的圆柱。

样品烧结。将坯体置于石墨坩锅中,放置于 HTMF-1800-8 高温箱式炉(恒通炉业有限公司,中国郑州)中进行烧结。以 2 °C/min 的升温速度,从室温升至 200 °C,以除去坯体中的少量水分和有机质,防止坯体因升温过快产生开裂。在 200 °C 保温 10 min,以 5 °C/min 的升温速度升至 1 170 °C、保温 120 min,然后自然冷却至室温。

性能测试。抗压强度测定采用 WDW-50 微机控制万能材料试验机。宏观结构采用数码相机拍摄,以获得产品的形貌。物相组成采用 X 射线衍射仪(Rigaku Ultima IV, Rigaku,铜靶,扫描范围 5~80°)鉴定。

导热系数计算。采用镍探头作为试样加热的热源,将探头夹于两块试样之间,在探头上通以恒定输出的直流电,由于温度升高,探头的电阻变化,导致探头两端的电压变化;通过记录电压的变化得到探头的电阻值随时间的变化关系,进而求出试样的导热系数。

孔隙率测定。由容重和粉料真密度计算样品的总孔隙率。计算得到总孔隙率:

$$V_p = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{true}}} \quad (1)$$

式中: $V_p$  为总孔隙率, $\rho_{\text{bulk}}$  为体积密度(即容重), $\rho_{\text{true}}$  为真密度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 烧结温度的影响

泡沫陶瓷由孔、孔隙和孔壁组成,适宜的烧结温度可以使多孔样品进行合理的结构重排和熔体流动,在高温下由于气体的释放,发生发泡过程,试样中产生大量孔隙,样品颗粒黏接在一起形成孔隙壁,因此研究烧结温度对多孔陶瓷结构和晶相的影响具有十分重要的意义。将样品在 1 160、1 170、1 180 和 1 190  $^{\circ}\text{C}$  下进行烧结试验,考察烧结温度对多孔陶瓷晶相的影响。为了进一步研究产品的孔径和孔径分布,采用 Image Pro Plus 软件对最佳条件获得的产品的孔径和孔径分布进行了分析。宏观形貌如图 2 所示,分析结果如图 3 所示。

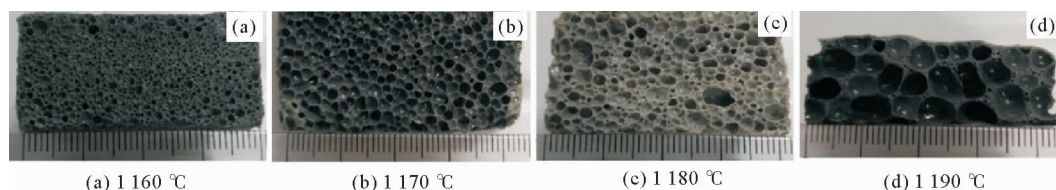


图 2 不同烧结温度下产品宏观形貌

Fig. 2 Macro morphology of products at different sintering temperatures

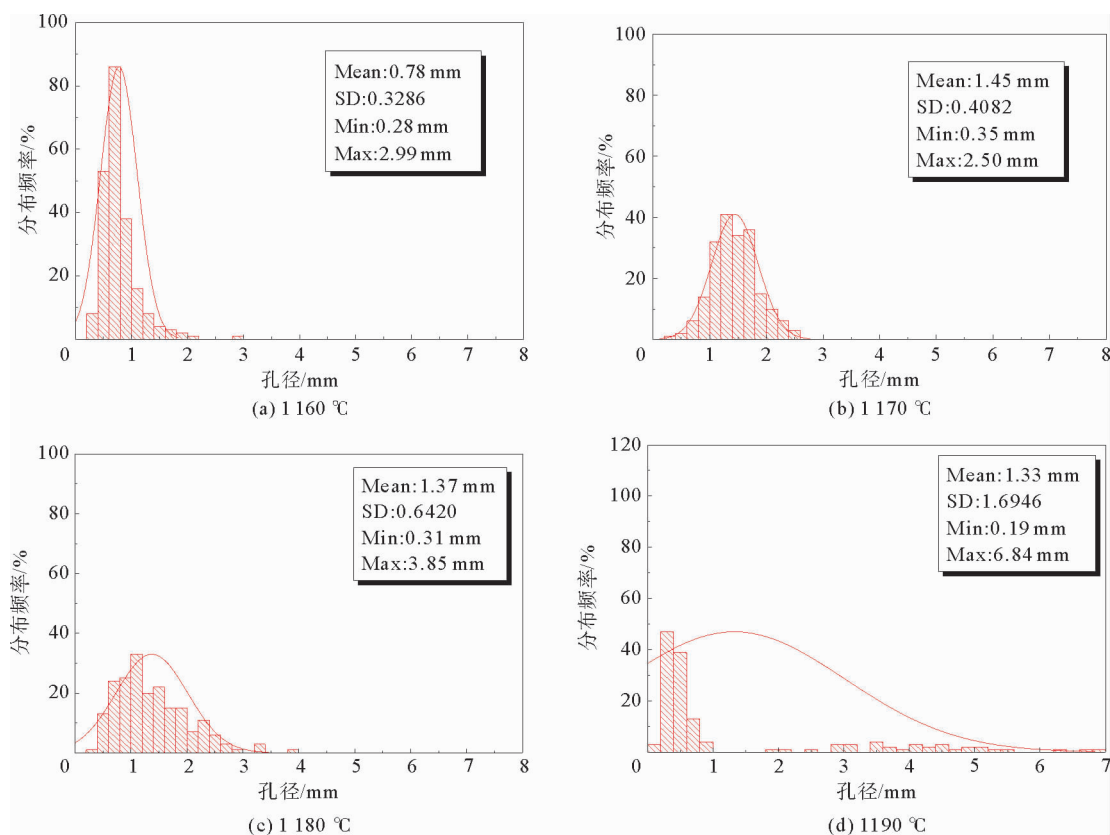


图 3 不同烧结温度下产品孔径分布直方图

Fig. 3 Pore size distribution histogram of products at different sintering temperatures

从图 2 可以看出,1 160~1 170  $^{\circ}\text{C}$  下产品的孔径分布较均匀,孔形态近似球形。从图 3 可以看出,在 1 160~1 170  $^{\circ}\text{C}$  范围内,产品孔径分布的标准差逐渐增大(从 0.328 6 增加到 0.408 2),说明孔径分布的离散程度增加;受温度升高影响,1 180  $^{\circ}\text{C}$  下开始发生孔的合并,孔径分布不均匀,孔形态各异;烧结温度升高至 1 190  $^{\circ}\text{C}$  时,这种现象更为显著。随着烧结温度的增加,孔的破裂和合并加剧,孔壁变厚,最终呈现超大

孔。1 160 °C 时,多孔陶瓷的平均孔径为 0.78 mm(图 3(a)),产品孔径较小,是由于烧结温度较低,SiC 颗粒开始分解产生气体时,颗粒间没有足够的液相对气体进行封闭,导致部分气体溢出;随着保温时间的增加,当液相量增加到足以对气体进行封闭时,此时 SiC 颗粒已部分分解,剩余的 SiC 颗粒产生的气体量少,坯体膨胀程度较小。在 1 170 °C 进行烧结时,产品孔径增大为 1.45 mm(图 3(b)),孔径分布标准偏差为 0.408 2,孔形态近似球形(图 2(b)),说明孔径适中,孔径分布均匀,发泡效果较好。当温度升高到 1 180 °C 时,产品孔径开始下降至 1.37 mm(图 3(c)),孔径分布标准偏差为 0.642 0,孔形态为椭球型或不规则多边形(图 2(c)),此时由于温度的影响,液相黏度较低,所能维持的孔内压力变小,因此平均孔径变小。当温度进一步升高到 1 190 °C 时,产生大量大于 5 mm 的大气孔(图 3(d)),孔壁变厚,说明此时高温液相黏度过低,对气体的封闭能力不足,发生孔的破裂和合并,孔壁过厚(图 2(d))。多孔陶瓷平均孔径随温度的变化趋势说明随着温度的增加,硅氧网络被破坏,硅酸盐熔体中“游离”氧离子量增加,降低了硅酸盐的聚合度,从而使熔体黏度变小。黏度的下降降低了孔隙的生长阻力,导致气孔不断膨胀。当生长阻力过小时,气孔稳定性变差,破裂和合并现象剧烈,导致孔壁变厚,出现超大孔。根据烧结速率方程(式(2)),毛细管压力( $P_c$ )与封闭孔隙内气体压力( $P_g$ )的差值为生坯的烧结驱动力<sup>[15]</sup>。

$$-\frac{d\epsilon}{\epsilon dt} = \frac{3}{4\eta_s}(P_c - P_g) \quad (2)$$

式中: $\epsilon$  是孔隙度, $\eta_s$  是熔体的有效黏度, $t$  为焙烧温度, $P_c$  和  $P_g$  分别是毛细管压力和封闭孔的气体压力。随着烧结温度增加,体系内能增加, $P_g$ (封闭孔的气体压力)增加,此时外界大气压强保持不变,为了平衡内外压差,熔体膨胀,孔径逐渐增大。但由于液体黏度过低,容易导致气孔的合并,降低孔分布的均匀性。

图 4 显示了不同烧结温度下的产品晶相变化。从图中可以看出,烧结产物的主要晶相是石英、钙长石和钠长石,无新晶相生成。与原料相比,碳酸钙和硫酸钙的衍射峰消失,是由于碳酸钙和硫酸钙在高温作用下分解。随着烧结温度升高,各晶相衍射峰逐渐变弱,是由于高温破坏了硅氧网络,且随着温度的增加,硅酸盐聚合度降低,非晶态物质含量增加,这与黏度降低的规律一致。

## 2.2 发泡剂用量的影响

碳化硅在高温下发生氧化反应,可生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  气体,有效地起到发泡剂的作用。释放出的气体溶解在熔体中,逐渐扩散到气泡核中,使其长大,原本孤立的气泡不断膨胀

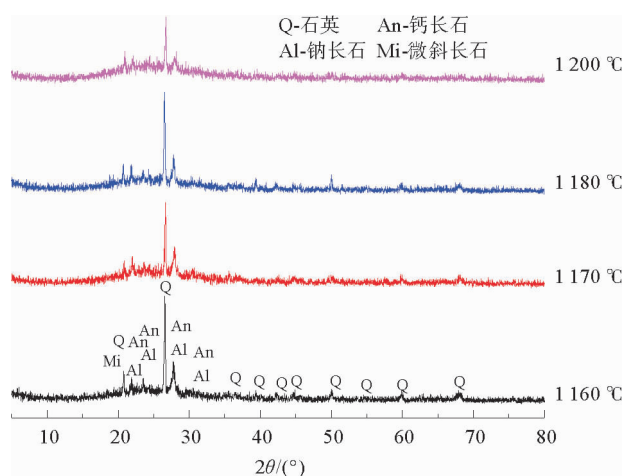


图 4 不同烧结温度对产品晶相的影响

Fig. 4 XRD result of products at different sintering temperatures

并开始互相接触,直到达到平衡。由温度试验结果可知,1 170 °C 下产品的孔径分布最为均匀,且容重较低( $0.49 \text{ g/cm}^3$ ),因此选定 1 170 °C 为适宜的烧结温度。在该温度下进行了发泡剂用量研究(0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%的添加量)。图 5 显示了不同发泡剂用量对产品孔结构的影响。在 1 170 °C 进行烧结时,烧结过程符合烧结速率方程(式(2)),随着  $P_g$ (封闭孔的气体压力)的增加,孔径逐渐增大,容重降低。SiC 添加量为 0.5% 时,平均孔径为 0.64 mm,孔径分布标准偏差为 0.141 0,孔径较小且分布集中(图 5(a)),是由于产生的气体量较少,气孔得不到良好发育。SiC 添加量为 1% 时,平均孔径为 1.45 mm,孔径分布标准偏差为 0.408 0,孔径分布均匀(图 5(b)),孔径分布连续性较好,此时发泡效果较为理想。SiC 添加量  $\geq 1.5\%$  时,平均孔径均大于 1.5 mm,孔径分布标准偏差均大于 1(图 5(c)、图 5(d)),且随着 SiC 含量的增加,标准偏差逐渐增大,说明 SiC 过多时,生成的气体量明显增加,气孔压力过大,造成孔的合并,并使孔壁变厚;SiC 含量越多,孔的破裂和合并越剧烈,孔壁趋于变厚,气孔向超大孔方向发育。相同温度和原料配比情况下,SiC 添加量的不同不会对产品晶相产生显著影响,因此未讨论不同 SiC 添加量下产品的晶相变化。



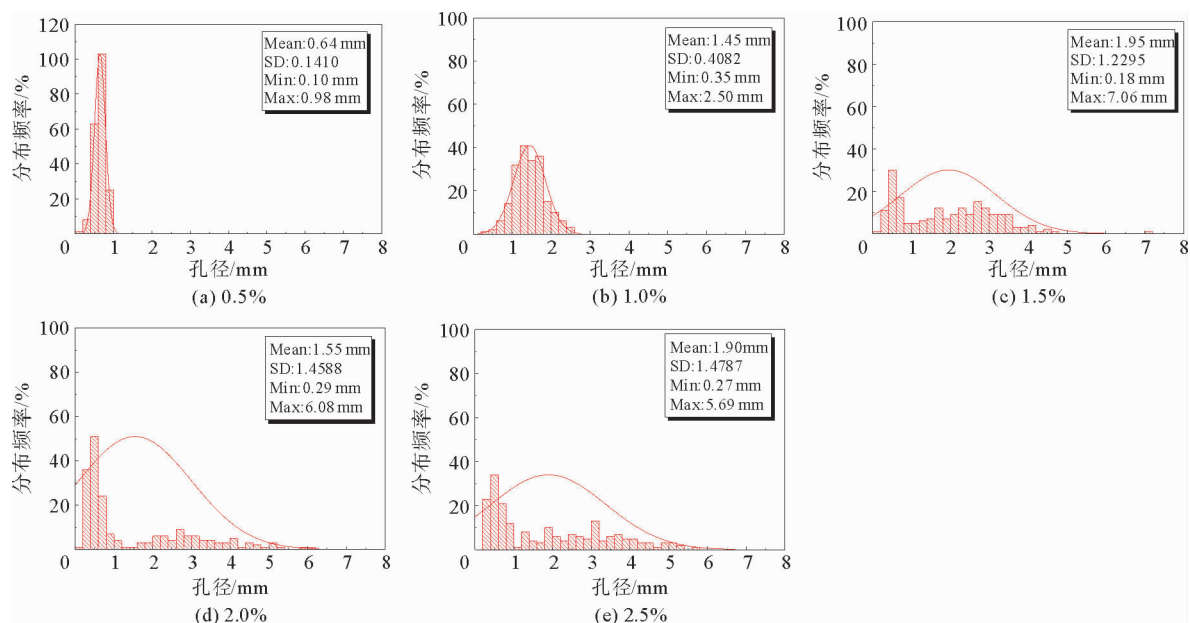
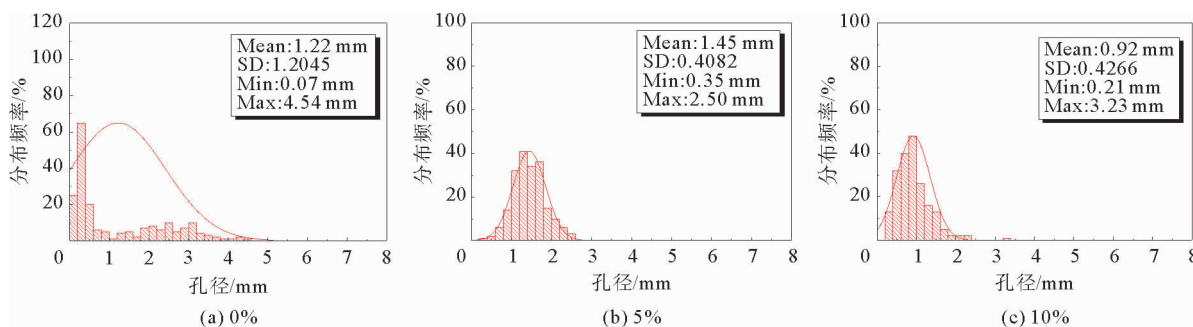


图5 不同SiC用量下产品孔结构分布直方图

Fig. 5 Pore size distribution histogram of products with different SiC contents

### 2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量的影响

烧结温度  $1170^\circ\text{C}$ 、发泡剂用量 1% 时,产品的孔径适宜,孔径分布均匀。在此条件下,考察  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末掺量(0.5%、10%、15%、20%)的影响,结果如图 6、图 7(a)所示。

图6 不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 掺量下的烧结产品孔径分布直方图Fig. 6 Pore size distribution histogram of products with different contents of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末掺量为 0 时,平均孔径为 1.22 mm,孔径分布标准偏差为 1.2045,孔径分布较离散,最大孔径大 4.54 mm,此时坯体  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{MO}}$  ( $M=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}, \text{Na}$ ) 小于 1,  $\text{Al}-\text{O}$  配位体为四面体,  $\text{Al}$  用于构成网络骨架;由于  $\text{MO}$  含量过高,大量  $\text{MO}$  的存在破坏了硅氧网络,熔体黏度较低,孔径的破裂和合并明显,孔径分布不均匀,不利于产品的容重和机械性能,因此需要在原料中适当添加  $\text{Al}$ 。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末掺量为 5% 时,此时  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{MO}}$  摩尔比大于 1,  $\text{Al}^{3+}$  离子与氧八面体配位,并进入结构间隙。由于铝硅酸盐熔体中  $\text{Al}-\text{O}$  配位的变化,向硅酸钙熔体中加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会引起黏度的复杂变化。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加,  $\text{MO}$  被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  取代,  $[\text{AlO}_4]$  四面体结构与  $[\text{SiO}_4]$  四面体结构的结合增加了硅酸盐网络的聚合度。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加,硅酸盐网络的聚合度增加,对气孔的抑制作用增强,孔径趋于变小,直至产品呈现致密化。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末掺量  $\geq 15\%$  时,烧结产品较为致密,不能正常发泡,无法对孔径进行统计。

图 7(a)显示了不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末掺量下烧结产品的晶相变化。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末含量的增加,烧结产品中的石英、钠长石、钙长石含量逐渐增加,出现刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PDF# 81-2267)。原料中的石英和长石特征峰强度随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末掺量的增加越来越强,这是由于在含有氧化铝的碱金属或碱土金属硅酸盐熔体中加入

$\text{Al}_2\text{O}_3$  可以提高坯体的熔融温度;随着 Al 含量的增加, $\text{Ca}^{2+}$  对硅网络骨架的破坏作用减弱,熔体黏度增加,这也合理解释了孔径分布的变化规律。

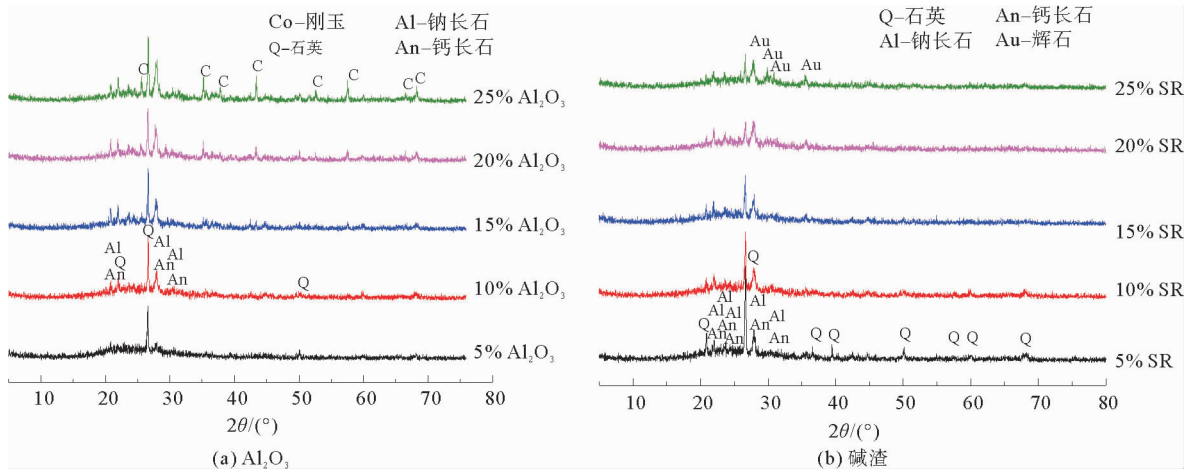


图 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和碱渣掺量对烧结产品晶相的影响

Fig. 7 XRD result of products with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents and alkali residue

## 2.4 碱渣用量的影响

研究<sup>[16]</sup>认为,碱金属氧化物的加入降低了样品的黏度和熔点。碱渣中含有大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ,使得硅酸盐结构遭到破坏,导致桥接氧的数量减少,破坏了硅酸盐结构的连续性,使架状硅酸盐向链状、层状或环状结构转变,降低了聚合度。 $\text{CaO}$  含量较少时, $\text{Ca}^{2+}$  离子主要参与打破网络结构,从而减少黏滞活化能;如果熔体中存在大量  $\text{Ca}^{2+}$ ,在  $\text{Ca}^{2+}$  富集区域会形成大量非桥氧,导致局部网络结构单元聚合,不会形成稳定而均匀的熔体。

图 8 显示了  $1170^\circ\text{C}$  下,不同碱渣掺量对孔径的影响。随着碱渣掺量不断增加,烧结产品的孔径逐渐增大,孔壁逐渐变厚,碱渣掺量 10% 左右时产品孔径的均匀性最佳(图 8(b))。碱渣含量为 5% 时, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{MO}}$

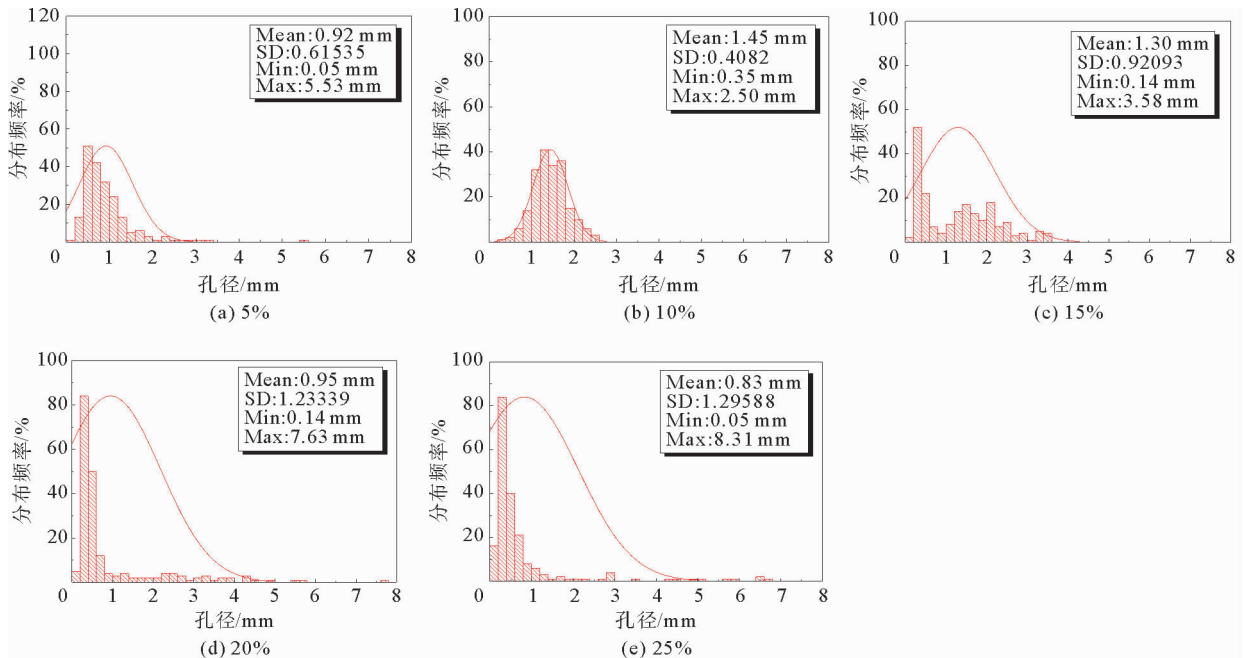


图 8 不同碱渣掺量下的产品孔径分布直方图

Fig. 8 Pore size distribution histogram of products with different alkali residue contents

大于1,  $\text{Ca}^{2+}$  对网络骨架的破坏作用受到抑制, 部分 Al 作为八面体存在, 增加了高温液相的黏度, 对气孔的抑制作用增强, 孔径较小。当碱渣含量增加到 10% 时, 有足够的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  使得硅酸盐网络的解聚作用逐渐增强, 熔体黏度降低, 对气孔的抑制作用减弱, 气孔开始发育。当碱渣掺量增加到 15% 时,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  过量, 液相黏度迅速降低, 并伴随大量气体产生, 气孔的破裂速度远远大于生成速度, 气孔合并后孔壁变厚, 孔径增加。当碱渣掺量超过 15% 时,  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}/n_{\text{MO}}$  小于 1, Al 主要作为四面体参与到网络骨架中, 大量钙离子的存在加速了作为骨架的硅氧网络的破坏, 降低了熔体的黏度, 液相表面张力降低, 高温熔体对气体的封存能力变弱, 气孔趋向于膨胀和合并; 同时碱渣高温分解产生过多的  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  气体, 增加了熔体内的气体压力, 在外界压力不变的情况下, 为了平衡内外压差, 熔体内气体膨胀, 熔体体积增大, 加剧了气孔的膨胀和合并。

图 7(b) 显示了 1 170 °C 下不同碱渣掺量对烧结产品晶相的影响。碱渣含量从 5% 到 25%, 烧结产品中石英晶相含量不断减少, 是由于碱渣的加入使石英的 Si—O 键断裂, 形成非桥接氧, 破坏了硅酸盐结构的连续性, 降低了硅酸盐的聚合度, 从而降低了形成液相所需的温度。聚合度的减少也与物理和化学变化有关, 如黏度降低, 这使得硅酸盐熔体中形成的气孔扩张阻力变得越来越小, 从而导致孔的破裂和合并。在 15%、20% 和 25% 碱渣掺量的样品中发现辉石 ( $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ , PDF# 41-1483) 晶体。在样品 5% 和 10% 碱渣掺量的样品中未发现辉石。在 5% 和 10% 碱渣掺量的样品中, MO 浓度较低,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  在整个熔体中均匀分布, 主要参与打破网络结构; 随着 MO 浓度增加, 熔体的非桥氧数量增加, 在局部  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  富集区域生成辉石、透辉石晶体, 并且随着碱渣添加量的增加, 生成的晶体含量增加。

## 2.5 MgO 含量的影响

氧化镁作为稳泡剂, 加入坯体中, 使得烧结产品的气泡稳定性更强。考察了不同 MgO 掺量 (2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%、16%) 对产品孔径和晶相的影响。氧化镁添加量从 2% 增加到 8%, 多孔陶瓷的孔径基本保持不变, 孔径分布较均匀。当氧化镁添加量  $\geq 10\%$  时, 产品的孔径受到强烈抑制, 孔径明显降低; 孔径分布标准偏差均为 0.20 左右, 说明孔径分布较为集中。从图 9 可以看出, 氧化镁可以起到一定的稳泡作用, 但含量过多对气孔产生过度抑制, 导致气孔不能正常发育。

图 10 显示了氧化镁掺量对烧结产品晶相的影响。可以看出, 随着氧化镁粉末掺量的增加, 烧结产品中的石英、钠长石、钙长石含量逐渐降低, 并生成辉石晶相, 能改善陶瓷产品的力学性能。随着氧化镁的加入, 玻璃熔体中针状辉石的含量大大提高, 针状结构晶体在熔体中的交叉分布显著阻碍了熔体在发泡过程中气孔间的流动, 提高了液相的黏度, 从而影响了气孔的均匀膨胀和分布, 有利于小孔径的均匀膨胀。高黏度熔体能有效抑制发泡过程中细小孔的漂浮和聚结, 使泡沫陶瓷中形成独立的空隙和均匀的孔径分布, 液相对气体的封闭能力增强, 气泡得到稳定。当氧化镁添加量在 0~8% 时, 液相黏度范围变动较小, 对孔内气体的抑制作用变动不大, 因此孔径及孔径分布变化不大。当氧化镁添加量超过 10% 以后, 烧结产品的表面张力迅速增加, 由开尔文公式 (式 (3)) 可知, 在弯曲液面饱和蒸气压、平液面饱和蒸气压、液体摩尔质量、液体密度保持不变, 烧结温度相同的情况下, 气泡的曲率半径增大。而对于气泡而言, 曲率半径值为负数, 曲率半径增大时, 其绝对值减小, 气孔孔径变小, 熔体对孔内气体抑制作用明显, 会导致容重迅速增加。

$$\ln \frac{p_r}{p^*} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} \quad (3)$$

式中:  $p_r$  为弯曲液面的饱和蒸汽压,  $p^*$  为平液面的饱和蒸汽压;  $\sigma$  为液体的表面张力,  $M$  为液体摩尔质量,  $\rho$  为液体的密度,  $T$  为温度,  $R$  为理想气体常数;  $r$  为对应的小液滴或小气泡的曲率半径。对于小液滴,  $r > 0$ , 对于小气泡,  $r < 0$ 。

选定孔结构最优的 8% MgO (图 9(d)) 添加量的产品, 检测其容重为 0.45 g/cm<sup>3</sup>, 抗压强度 6.02 MPa, 导热系数 0.13 W/(m·K), 达到《JGT 506—2016 尾砂微晶发泡板材及砌块》中 Md4 产品的相关指标要求。

## 3 结论

1) 采用金尾矿和碱渣双固废为主要原料, 利用 87% 的固废掺量制备出容重、抗压强度、导热系数性能达到《JGT 506—2016 尾砂微晶发泡板材及砌块》中 Md4 产品性能指标要求的产品。



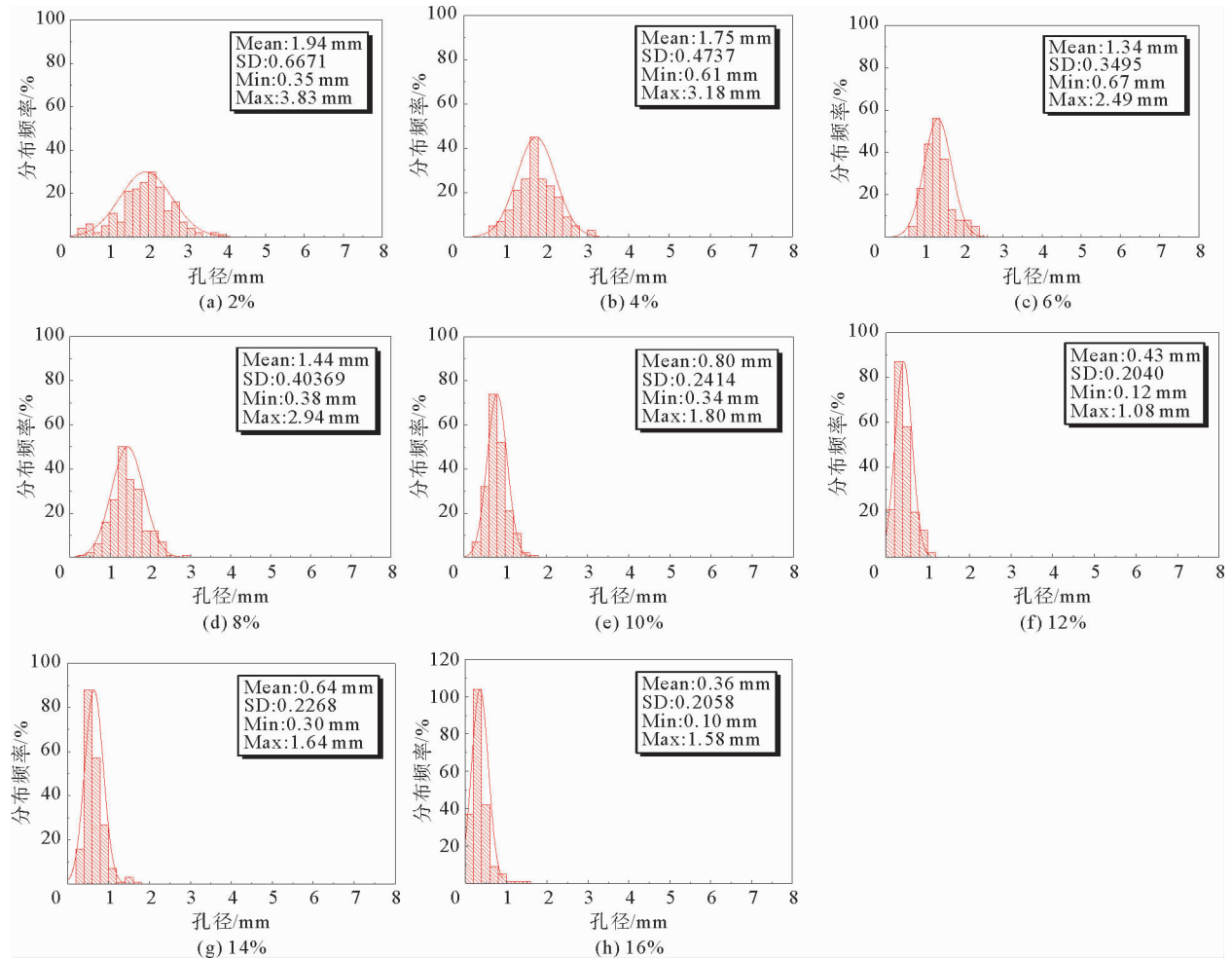


图 9 不同 MgO 掺量下烧结产品的孔径分布直方图

Fig. 9 Pore size distribution histogram of products with different MgO contents

2) 烧结产品的孔径和孔径分布、晶相可以通过参数控制获得所需的孔结构。温度和各种添加剂通过影响硅酸盐、铝硅酸盐熔体的聚合度,改变熔体黏度,从而实现对孔径的控制;同时,添加剂还可以通过控制烧结产品的晶相,对产品孔结构进行调控。产品晶相和孔结构之间存在密切联系,晶体含量的减少,晶粒尺寸的变化,以及晶体形态的变化都会对孔结构产生影响。

3) 元素组成对孔结构和产品晶相的影响不是固定不变的。对于特定组成范围的原料体系,Al 和 Ca 元素的影响存在一定的临界变化范围,而温度、Mg 含量、发泡剂含量的影响规律则呈现单一趋势:当 Al 含量低时( $n_{Al_2O_3}/n_{MO} < 1$ ),Al—O 配位体为四面体;当 Al 含量高( $n_{Al_2O_3}/n_{MO} > 1$ )时,Al—O 配位体为八面体,八面体配位增加了硅酸盐网络聚合度,加强了对气孔的抑制作用;Ca 含量低时,主要参与打破硅酸盐网络结构,

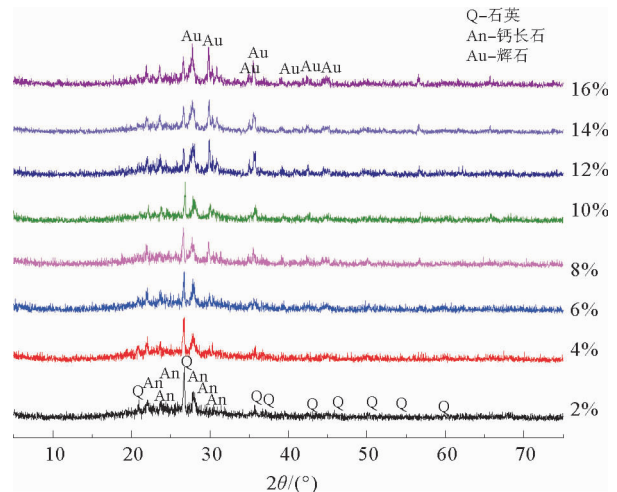


图 10 不同 MgO 掺量下烧结产品的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD result of products with different MgO contents

减少对气孔发育的抑制作用;Ca 含量高时,其参与生成少量辉石晶体,一定程度上增加了对气孔发育的抑制作用;Mg 通过生成辉石晶体,对孔发育进行抑制,但含量过高会对气孔产生过度抑制,导致气孔不能正常发育。

#### 参考文献:

- [1] YANG H Y, JIANG Y P, LIU H Y, et al. Mechanical, thermal and fire performance of an inorganic-organic insulation material composed of hollow glass microspheres and phenolic resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 530: 163-170.
- [2] ADITYA L, MAHLIA T, RISMANCHI B, et al. A review on insulation materials for energy conservation in buildings[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73: 1352-1365.
- [3] 王云, 潘云, 张军营. 煤矸石烧结砖的热值利用与节能测算模型研究[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2011, 30(6): 25-28.  
WANG Yun, PAN Yun, ZHANG Junying. Study on utilization of calorific values of coal gangue bricks and calculating model of energy savings[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Nature Science)*, 2011, 30(6): 25-28.
- [4] 刘静静, 李远兵, 李亚伟, 等. 隔热材料的热导率与孔径分布的相关性研究[J]. *耐火材料*, 2016, 50(5): 335-339.  
LIU Jingjing, LI Yuanbing, LI Yawei, et al. Correlation of thermal conductivity and pore size distribution of insulating refractories[J]. *Refractories*, 2016, 50(5): 335-339.
- [5] BERNARDO E, CEDRO R, FLOREAN M, et al. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(6): 963-968.
- [6] 杨志强, 李爱霞, 张瑞生. 水灰比和养护温度对硬化水泥浆体渗透性的影响[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2002, 21(2): 94-96.  
YANG Zhiqiang, LI Aixia, ZHANG Ruisheng. The effect of W/C ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Nature Science)*, 2002, 21(2): 94-96.
- [7] LIU T Y, LIN C W, LIU J L, et al. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 14393-14400.
- [8] ZHANG X, HUANG T H, ZHANG Y J, et al. Image-pro plus analysis of pore structure of concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2015, 18(1): 177-182.
- [9] ZHOU S X, SHENG W, WANG Z P, et al. Quick image analysis of concrete pore structure based on deep learning[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 208: 144-157.
- [10] 王美燕, 赵素素, 刘洋洋, 等. 生物模板法制备二维多孔氧化锌纳米片及其光催化性能[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 38(4): 50-57.  
WANG Meiyang, ZHAO Susu, LIU Yangyang, et al. Preparation of two-dimensional porous zinc oxide nanosheets by bio-template method and its photocatalytic properties[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology(Nature Science)*, 2019, 38(4): 50-57.
- [11] 胡明玉, 樊财进, 叶晓春.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  系煤矿废弃物泡沫隔热陶瓷的制备研究[J]. *人工晶体学报*, 2019, 48(2): 280-285.  
HU Mingyu, FAN Caijin, YE Xiaochun. Study on preparation of foam thermal insulation ceramics with coal mine wastes based on  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  system[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2019, 48(2): 280-285.
- [12] 刘静静, 李远兵, 李亚伟, 等. 隔热材料的热导率与孔径分布的相关性研究[J]. *耐火材料*, 2016, 50: 335-339.  
LIU Jingjing, LI Yuanbing, LI Yawei, et al. Correlation of thermal conductivity and pore size distribution of insulating refractories[J]. *Refractories*, 2016, 50: 335-339.
- [13] 李伟光. 碱铝质尾矿发泡陶瓷材料的研究与应用[D]. 北京: 北京建筑大学, 2018: 36-44.  
LI Weiguang. Research and application of alkali-aluminum-silica tailings foam ceramic materials[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2018: 36-44.
- [14] KAMSEU E, NGOULOURE Z, ALI B, et al. Cumulative pore volume, pore size distribution and phases percolation in porous inorganic polymer composites: Relation microstructure and effective thermal conductivity[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 88: 45-56.
- [15] ORTS M, AMORÓS J, ESCARDINO A, et al. Kinetic model for the isothermal sintering of low porosity floor tiles[J]. *Applied Clay Science*, 1993, 8(2/3): 231-245.
- [16] BENJAMIN J A, GRANT S. Glasses, Alkali and alkaline-earth silicates[J]. *Encyclopedia of Materials, Technical Ceramics and Glasses*, 2021, 2: 462-482.

(责任编辑: 吕海亮)