

石墨尾矿烧结砖制备工艺及性能研究

白志民 廖立兵

(中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

关键词 石墨尾矿 烧结砖 制备工艺 物理性质

山东青岛南墅地区是我国优质石墨的生产基地。石墨资源的开发,对当地经济发展产生了明显的带动和促进作用。但是,石墨选矿厂排放的大量固体尾矿,不仅占用了宝贵的农田,也对区域生态环境产生了不利影响。石墨选矿厂投产以来排放的尾矿,已占用了数十公顷的土地,其中最大的一个尾矿堆场,面积达10公顷,体积约32万 m^3 。裸露于地表的泥沙状尾矿粉末,随风飘扬,极易形成扬沙天气;在多雨季节,大量降水又形成泥沙流,危及周围农田。为解决尾矿带来的环境问题,石墨矿及当地政府每年都要花费巨资和人力对尾矿进行掩盖,但治理效果不佳。此外,这一地区经济较发达,工业及民用建筑对砖瓦的需求量巨大,砖瓦生产每年都吞噬大量农田。并且,该地区砖瓦粘土中含砂砾较多,生产的砖瓦质量不高。

1997年以来,我们与当地政府合作,以石墨尾矿替代粘土生产建筑砖瓦为目标,系统开展了石墨尾矿制备烧结砖及彩色瓦的工艺研究,取得了较好的结果。本文简要介绍了石墨尾矿的物质成分特点,系统总结了由石墨尾矿制备烧结砖的工艺路线及其制品的物理性能,并对烧成收缩率与制品吸水率、抗压强度的关系以及烧结机理进行了分析。

1 石墨尾矿的矿物及化学组成

南墅地区堆放的石墨尾矿有粗细两种。粗尾矿呈浅黄色,触摸染手。颗粒大小基本均匀,粒径0.3~0.4 mm。X射线粉晶衍射结果表明,粗尾矿主要由斜长石、伊利石和角闪石组成,含少量石英和绿泥石。细尾矿呈灰黑色,土状,粘性较好;颗粒大小均匀,粒径小于0.074 mm。矿物组成主要有伊利石、蒙脱石、石英、斜长石和绿泥石,少量石墨。粗、细尾矿及对比原料的化学成分见表1。由表1可以看出,尾矿中含有伊利石、蒙脱石、绿泥石等粘土矿物,可以满足制备砖瓦成型工艺对原料粘性的要求;石英、斜长石等矿物可以满足工艺对减粘原料的要求。石墨尾矿的化学组成与典型的砖瓦粘土、页岩及煤矸石^[1]相近,它们的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 含量及 Fe_2O_3 含量较高,有利于较低温度下的烧成^[2]。

2 制备工艺

根据石墨尾矿的物质组成及制备工艺对原料的要求,该项研究采用了由煤矸石制备烧结砖的工艺过程^[3],主要包括:配料—混料、磨料—半干压成型—烧成等。

表 1 石墨尾矿及对比原料的化学组成(%)

Table 1 Chemical composition of graphite tailing and comparative materials(%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量
粗尾矿	57.75	0.86	12.99	7.89	4.90	6.28	0.77	1.70	0.11	5.50
细尾矿	45.67	0.67	13.75	10.40	7.92	5.20	2.17	3.09	0.12	10.80
砖瓦粘土	62.63		15.59	5.25	2.34	4.17	4.41			8.20
砖瓦页岩	53.18		16.20	6.30	2.00	4.20	4.60			6.10
煤矸石	60.20		15.53	7.34	0.97	4.14				16.30

注: 1. 砖瓦粘土采自北京土桥砖瓦厂; 2. 砖瓦页岩为重庆市二砖厂原料; 3. 煤矸石为山东新汶县煤矿砖瓦原料煤矸石

配料: 坯体全部采用石墨尾矿, 共确定 5 个配方, 各配方粗、细尾矿的比例, 1 号配方为: 细尾矿 30%, 粗尾矿 70%; 2 号配方为: 细尾矿 40%, 粗尾矿 60%; 3 号配方为: 细尾矿 50%, 粗尾矿 50%; 4 号配方为: 细尾矿 60%, 粗尾矿 40%; 5 号配方为: 细尾矿 70%, 粗尾矿 30%。

混料、磨料: 按比例配好的样品在振动磨中混磨, 使 90% 左右的颗粒粒度达到- 200 目。通过人工造粒, 使含水量 6% ~ 8% 的粉体形成粒度 1 mm 以下的大小不等的球形颗粒。

半干压成型: 成型在单向加压的钢模具中进行, 成型压力控制在 25 MPa 左右。成型后坯体直径为 50 mm 左右, 厚度 8 mm 左右。

烧成: 坯体焙烧在箱式电炉中进行, 升温速度控制在 10 ℃/min 左右。烧成温度分别设置在 1 040 和 1 060 ℃, 恒温时间为 20 min。

3 物理性能

烧成的制品呈砖红色, 色泽均匀; 样品无明显变形、裂纹、炸裂、起层脱落等现象。

烧成后的制品分别进行了烧成收缩率、吸水率和抗压强度测定。其中, 吸水率测定采用煮沸法, 按国标 GB2470-89 要求进行。抗压强度测定按 GB2583-81 标准进行。物理性能测定结果及相关国家标准见表 2。

表 2 烧结砖物理性能及相关国家标准

Table 2 The physical properties of sintering brick and national standards

样品号	烧成温度: 1040 ℃			烧成温度: 1 060 ℃			抗压强度/ MPa (国 标)		吸水率/ % (国 标)	
	吸水率 / %	抗压强度 / MPa	收缩率 / %	吸水率 / %	抗压强度 / MPa	收缩率 / %	等级	抗压强度	砖种类	吸水率
1	22.31	19.35	1.87	16.95	22.32	2.24	MU30	30.0	粘土砖	25
2	19.90	22.49	2.13	13.83	29.29	2.84	MU25	25.0	粉煤灰砖	32
3	22.66	17.97	1.68	18.78	18.57	1.97	MU20	20.0	页岩砖	20
4	22.97	14.53	1.46				MU15	15.0	煤矸石砖	23
5	25.44	10.24	1.35				MU10	10.0	煤矸石砖	23
							MU7.5	7.5	煤矸石砖	23

注: 表中样品号与正文的 5 个配方对应; 吸水率采用国家规定的非严重风化区标准, 数据为单块砖允许最大值

从表 2 结果看, 在 1 040 ℃烧成温度下, 5 个配方样品的吸水率均小于或接近于国标粘土砖、粉煤灰砖的吸水率, 抗折强度达到了国标 MU10 及其以上标准。1 060 ℃烧成温度下的 3 个配方, 的吸水率小于国标各种烧结砖和标准, 抗折强度达到了 MU15 以上标准(2 号配方接近最高标准 MU30)。上述结果表明, 本次实验的 5 个配方, 在 1 040 ℃时恒温 20 min, 制品可以达到工业利用的基本要求; 烧成温度提高到 1 060 ℃, 制品性能可达优质品标准。

4 结果分析

4.1 吸水率、抗压强度与原料配比、烧成温度的关系

由图 1 可见, 2 号样品(细尾矿 40%, 粗尾矿 60%) 在 1 040 ℃和 1 060 ℃烧结温度下吸水率最低、抗压强度最大。细尾矿超过 40%, 烧结性能变差, 制品抗压强度明显降低, 吸水率显著升高。这一结果表明, 40% 细尾矿与 60% 粗尾矿配合, 是最理想的原料配比。由实验结果还可以看出, 提高烧结温度 20 ℃, 制品的吸水率和抗压强度等物理性能都显著改善。以 2 号样品为例, 1 040 ℃烧结, 制品抗压强度为 22. 49 MPa, 强度等级介于 MU20 和 MU25 之间。1060 ℃时, 抗压强度达到 29. 29 MPa, 接近国标规定抗压强度的最高等级(MU 30)。

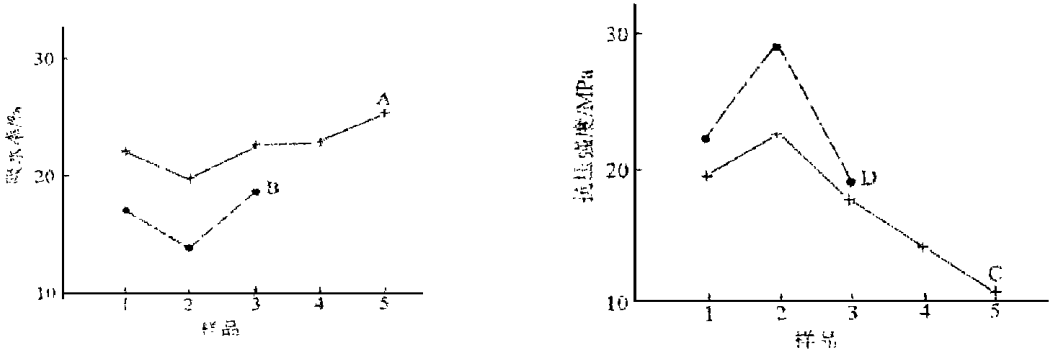


图 1 不同样品吸水率、抗压强度关系图

Fig. 1 The percent sorption and the compressive strength of the samples

A 和 C 烧结温度为 1040 ℃; B 和 D 烧结温度为 1060 ℃

4.2 吸水率、抗压强度与烧成收缩率的关系

烧成收缩率不是衡量烧结制品性能的指标, 但其与制品性能之间具有密切的内在关系, 可定量预测制品性能。由图 2 可见, 吸水率(S)与烧成收缩率(F)呈负相关关系:

$$F = - 0.1218 S + 4.4215 \quad (r = 0.918)$$

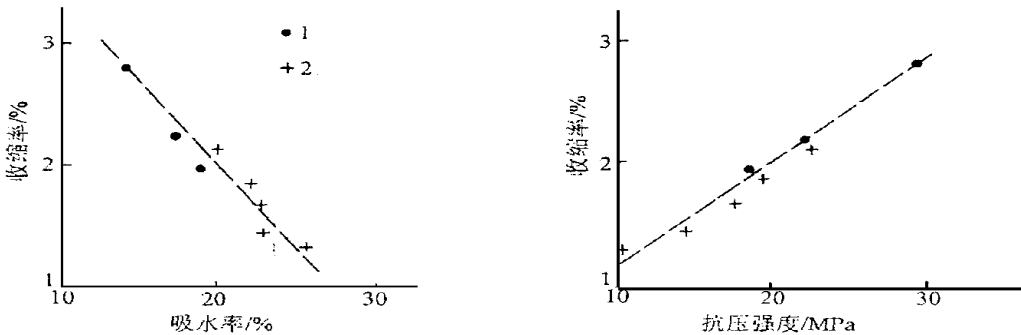


图 2 收缩率、抗压强度与吸水率关系图

Fig. 2 Diagram showing relationship between percent sorption, compressive strength and shrinkage ratio

1. 烧结温度 1 060 ℃; 2 烧结温度 1 040 ℃

抗压强度(P)与烧成收缩率(F)呈正相关关系, 相关方程为:

$$F = 0.0816 P + 0.3641 \quad (r = 0.918)$$

由于烧成收缩率的测定方法较吸水率、抗压强度测定更直观、方便和快捷, 因此可由图 2 或相关方程定量预测吸水率或抗压强度。

4.3 吸水率与抗压强度的关系

由图 3 可见, 抗压强度(P)与吸水率(F)呈负相关关系, 但不同烧成温度下相关方程不同:

$$1\ 040\ ^\circ\text{C}\text{时}, \quad P = -2.2831F + 68.642 \quad (r = 0.9181)$$

$$1\ 060\ ^\circ\text{C}\text{时}, \quad P = -2.173F + 59.291 \quad (r = 0.9995)$$

可以看出, 两个相关方程式的截距不同, 但斜率相近。这一结果说明, 烧成温度升高, 制品的吸水率降低, 抗压强度升高, 但温度升高对吸水率的影响较大。

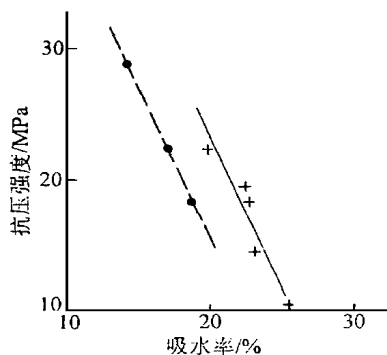


图 3 抗压强度与吸水率关系图

Fig. 3 Diagram showing relationship between percent sorption and compressive strength
样点符号同图 2

4.4 烧成机理分析

从实验结果看, 石墨尾矿烧结砖与普通粘土砖及煤矸石砖的烧结温度相近^[3], 大致为 1 040~1 060 $^\circ\text{C}$ 。在此温度范围内实现烧结与体系中出现足够的熔体有关, 而导致熔体出现的可能原因有: 1) 石墨尾矿中含有大量伊利石, 它在 600 $^\circ\text{C}$ 以上晶格开始破坏, 逐渐分解为无定形物质——熔体, 温度达到 900~1 000 $^\circ\text{C}$ 时, 分解完毕, 完全变为熔融体。其他含水矿物, 如绿泥石、蒙脱石、角闪石等也大多在 1 000 $^\circ\text{C}$ 左右分解为无定形物质。2) 尾矿中 Fe_2O_3 含量较高, 它在硅酸盐体系中与 K_2O 和 Na_2O 的作用相同(助熔剂), 可以明显降低体系的熔融温度, 有利于熔融体的形成。3) 尾矿中石英(SiO_2) 含量较低, 也有利于低共熔熔浆体系的

形成。4) 本次实验 3、4、5 三个配方, 随细尾矿比例的增加, 烧结性能变差, 可能与细尾矿中含有耐高温矿物石墨有关。5) 烧成温度提高, 熔融玻璃量会相应增加, 未熔颗粒被粘结得更牢固, 因而制品抗压强度提高; 熔融玻璃数量增加, 气孔数量会相应减少且连通性变差, 导致吸水率降低。

5 彩色瓦的制备

该研究还以粗尾矿加 4% 萤石和少量 Fe_2O_3 粉末配制了棕红色釉料。将其涂敷在由 40% 细尾矿和 60% 粗尾矿制备的生坯上, 并在 1 060 $^\circ\text{C}$ 恒温 20 min 一次烧成, 会在坯体上形成厚度、颜色均匀、无明显裂纹的棕红色釉层。釉层几乎不渗水, 符合国家建筑用瓦的质量标准。

6 结 论

(1) 山东南墅地区石墨尾矿数量巨大, 矿物组成和化学成分与砖瓦粘土、煤矸石相近, 可以作为烧结砖瓦原料。

(2) 实验表明, 以石墨尾矿为原料, 在不添加其他原料的情况下, 通过不同比例粗、细尾矿的混合和半干压成型, 在 1 040~1 060 $^\circ\text{C}$ 条件下恒温 20 min, 可以制备性能符合国标要求的建

筑砖瓦。分析发现, 40% 细尾矿与 60% 粗尾矿混合, 是制备抗压强度大、吸水率低的合格制品的最佳配方。

(3) 实验制品的烧成收缩率与吸水率具有明显负相关关系, 与抗压强度明显正相关, 因此可由烧成收缩率定量表征制品的物理性能。制品抗压强度与吸水率呈负相关关系, 但烧结温度明显影响相关曲线的截距。

(4) 石墨尾矿在 1 040~ 1 060 °C 条件下烧成与其含有大量伊利石等含水矿物、 Fe_2O_3 含量较高、石英含量低有关。细尾矿中石墨的存在不利于烧结。

(5) 以石墨尾矿为原料制备烧结砖技术可行, 且易于实现机械化和自动化生产。

(6) 初步分析表明, 由石墨尾矿制备烧结砖瓦经济上是合理的。

参 考 文 献

- 1 郑延力等. 非金属矿产开发应用指南. 西安: 陕西科学技术出版社, 1992.
- 2 李家驹. 日用陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1995
- 3 郭振明. 固体废料的处理与处置. 北京: 高等教育出版社, 1996

Preparation of Sintering Brick from Graphite Tailing and the Performances of Products

Bai Zhimin Liao Libing

(*School of Materials Science and Technology, China University of Geoscience, Beijing 100083*)

Abstract There is much graphite tailing in Nanshu area of Shandong province, which is the main locality of graphite in China. The chemical compositions and mineral components of the graphite tailing are similar to that of the common clay and gangue. The tailing can be made into sintering bricks by mixing 70% ~ 30% coarse tailing with 30% ~ 70% fine tailing, and compressed into unburnt brick, then sintered at 1040 ~ 1060 °C for 20 minutes. The relationship between percent sorption, shrinkage ratio and compressive strength is examined by using samples with different mixing ratios and different sintering temperatures. A clear positive linear correlation is recognized between the shrinkage ratio and compressive strength. A clear negative linear correlation is found out between the shrinkage ratio and percent sorption. The results show that the shrinkage ratio is an important parameter to evaluate physical properties of the products.

Key words: graphite tailing; sintering brick; processing techniques; physical properties