

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2024.04.016

引文格式:

边太义, 蔡小龙, 王鑫顺, 等. SiC 添加量对表面改性的酸洗铜矿尾渣烧结多孔微晶玻璃的气孔结构及其性能影响[J]. 陶瓷学报, 2024, 45(4): 782–789.

BIAN Taiyi, CAI Xiaolong, WANG Xinshun, et al. Effect of SiC on pore structure and physical properties of porous Glass-ceramics derived from surface modified pickling copper mine tailings [J]. Journal of Ceramics, 2024, 45(4): 782–789.

SiC 添加量对表面改性的酸洗铜矿尾渣烧结多孔微晶玻璃的气孔结构及其性能影响

边太义, 蔡小龙, 王鑫顺, 卢金山

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 以表面改性的酸洗铜矿尾渣粉体为主要原料, 以铝溶胶(1 wt.%)为烧结助剂, 以 SiC(0 wt.%~5.0 wt.%)为发泡剂, 烧结制备多孔微晶玻璃, 研究 SiC 添加量对微晶玻璃的气孔结构、抗压强度和热导率的影响。随着 SiC 添加量增大, 多孔微晶玻璃中发泡剂产生的气孔与基体中残留孔隙贯通聚并, 形成较大孔隙, 气孔率先增大后减小, 抗压强度和比强度持续降低, 热导率先减小后增大。当添加 2.0 wt.% SiC 时, 多孔微晶玻璃气孔率为 45.6%, 抗压强度和热导率分别为 60.4 MPa 和 $0.828 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。热导率的理论计算结果表明, 当气孔率较低时, 气孔聚并使得热导率理论值高于实测值; 当气孔率较高时, 理论值与实测值基本一致, 表明聚并后气孔为闭合孔隙结构。这种红色多孔微晶玻璃有望应用于轻质装饰建筑材料, 实现尾渣资源化增值利用。

关键词: 铜矿尾渣; 多孔微晶玻璃; 气孔结构; 抗压强度; 比强度; 热导率

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2024)04-0782-08

Effect of SiC on Pore Structure and Physical Properties of Porous Glass-ceramics Derived from Surface Modified Pickling Copper Mine Tailings

BIAN Taiyi, CAI Xiaolong, WANG Xinshun, LU Jinshan

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China)

Abstract: Porous glass-ceramics were derived from surface-modified pickling copper mine tailing powder with boehmite sol (1 wt.%) as the sintering additive and SiC (0–5.0 wt.%) as the foaming agent. The effect of SiC on pore structure, compressive strength and thermal conductivity of the glass-ceramics were systematically studied. With increasing content of SiC, the pores generated by the blowing agent in the porous glass-ceramics gradually connected and coalesced with the residual pores in the matrix to form larger pores. The porosity first increased and then decreased, the compressive strength and specific strength continued to decrease, and the thermal conductivity first decreased and then increased. With 2.0 wt.% SiC, the porosity of porous glass-ceramics is 45.6%, while the compressive strength and thermal conductivity are 60.4 MPa and $0.828 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, respectively. The theoretical value of thermal conductivity is higher than the measured value at low porosity, while the theoretical value is basically the same as the measured value at high porosity, indicating that the pores are of closed structure

收稿日期: 2024-04-03。

修订日期: 2024-05-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52060020); 南昌航空大学大学生创新创业项目(2023ZD012)。

通信联系人: 卢金山(1969–), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-04-03.

Revised date: 2024-05-24.

Correspondent author: LU Jinshan (1969–), Male, Ph.D., Professor.

E-mail: 1474202488@qq.com

after coalescence. These red porous glass-ceramics are suitable for lightweight decorative building materials, thus realizing the value-added utilization of copper mine tailings.

Key words: copper mine tailings; porous glass-ceramic; pore structure; compressive strength; specific strength; thermal conductivity

0 引 言

铜矿尾渣是铜矿石选矿产生的废渣,我国铜矿尾渣产量逐年递增,2021 年达到近 4 亿吨,累计堆积二十亿吨^[1]。目前铜矿尾渣利用率低,大量尾渣堆积不仅占用土地资源,而且对尾矿堆场周围的土壤和水源造成潜在的环境危害。铜矿尾渣主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等,与天然河砂主要成分相似,可部分替代天然河砂,应用于混凝土、蒸压砖、地质聚合物、多孔陶瓷等^[2-5]。

施麟芸等^[6]以工业脱硫后的铜矿尾渣为主要原料, SiC 为发泡剂,制备出泡沫微晶玻璃,当发泡剂掺量为 0.3 wt.% 时,微晶玻璃的体积密度为 $0.183 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热导率为 $0.07881 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,抗压强度为 0.6 MPa。杨航等^[7]以铜尾矿、废石、钠长石、白云石为原料,当发泡剂使用量为 0.3 wt.% 时,经 1200°C 烧结的发泡陶瓷表观密度为 $0.605 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、抗压强度为 5.3 MPa、孔隙率为 72.7%、吸水率为 1.4%。张国涛等^[8]以铜矿尾渣为主要原料,加入铝矾土、石英石、发泡剂等制备泡沫微晶玻璃,当铜矿尾渣掺入量为 85 wt.% 以上时,烧结的发泡陶瓷隔板密度 $\leq 0.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,抗压强度 $\geq 6 \text{ MPa}$ 。

铜矿尾渣含铁量高,高温下烧结时出现自发泡,影响烧结致密性和力学性能^[9]。同时,粗颗粒尾渣中石英含量高,烧结活性差。通过球磨物理化学除铁,大幅度降低尾渣粉体粒径,可以改善矿物组分均匀性以及粉体烧结活性,并降低尾渣中含铁矿物含量,抑制烧结过程中自发泡。本文以表面改性的酸洗铜矿尾渣粉体为原料,以 SiC 为发泡剂,以铝溶胶为烧结助剂,烧结制备多孔微晶玻璃,研究 SiC 添加量对铜矿尾渣微晶玻璃的气孔率、抗压强度和热导率的影响。这种轻质高强度微晶玻璃可用于轻质节能建材,为铜矿尾渣规模化增值利用提供技术支撑。

1 实 验

1.1 原 料

铜矿尾渣取自江西九江市某环保材料有限公司,包括粗粉和细粉两种,其矿物组分和颗粒尺

寸有较大差别。球磨介质为 ZrO_2 球(NanorZr-95, $\Phi 2 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$),购自广州柏励司研磨介质有限公司。分析纯盐酸(浓度 36%~37%),购自国药化学试剂公司。作为粉体表面改性剂,硅烷偶联剂选择三乙氧基(3-环氧丙基氧丙基)硅烷(KH561,纯度>96%),购自阿拉丁化学试剂公司。作为烧结助剂,铝溶胶(AlOOH , $D_{50}=0.18 \mu\text{m}$,浓度 20%)购自宣城晶瑞新材料有限公司。聚乙烯醇(纯度)购自广州穗欣化工有限公司,用于粉体造粒剂。分析纯无水乙醇购自天津市富宇精细化工有限公司。高温发泡剂为绿色 SiC 粉体($D_{50}=94.9 \mu\text{m}$,纯度 98.5%),购自国药化学试剂公司。

1.2 多孔微晶玻璃的制备

图 1 为铜矿尾渣粉体烧结多孔微晶玻璃的工艺流程图。铜矿尾渣分为粗粉和细粉,两者都要经过相同的原料预处理工艺处理。粗粉(细粉)、蒸馏水、 ZrO_2 球按固含量 20%、球粉以 3:1 的质量比混合后,在行星式球磨机(XQM,长沙天创化工)中 $380 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下球磨 2 h。球磨浆料稀释至固含量 10%,使用永磁磁铁棒磁选,去除黑色铁磁性矿物,清洗离心干燥后,过 80 目筛网,得到物理除铁后的粗粉(细粉)。化学除铁时,使用 5% 盐酸溶液代替蒸馏水,在相同条件下对物理除铁的粗粉(细粉)进行球磨,清洗干燥后,过 80 目筛网,获得酸洗的粗粉(细粉)。

将酸洗的粗粉、细粉以 2:3 质量比进行混合,配制粉体改性剂溶液,无水乙醇、KH561 以及蒸馏水的质量比为 97:2:1,并与混合粉体按照质量比 1:4 混合均匀,干燥过筛后,得到改性粉体。改性粉体中加入质量百分比为 1.0 wt.% 的铝溶胶以及 0 wt.%~5.0 wt.% SiC,混合均匀后, 105°C 干燥 1 h,过 80 目筛网。使用 3% 聚乙烯醇(PVA)水溶液进行造粒,方形模具($45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$)和圆形模具($\Phi 20 \text{ mm}$)中压力成型素坯, 500°C 下热处理 2 h,去除 PVA 黏结剂。然后,将方片素坯和圆柱素坯放入箱式电阻炉(SX2-5-12A,绍兴上虞道墟科析仪器)中 1100°C 烧结 2 h,升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,得到多孔微晶玻璃。使用 SiC 纸(200 目和 2000 目)研磨,金刚石抛光剂抛光,方形试样用于测试热导率,圆柱形试样用于测试抗压强度。

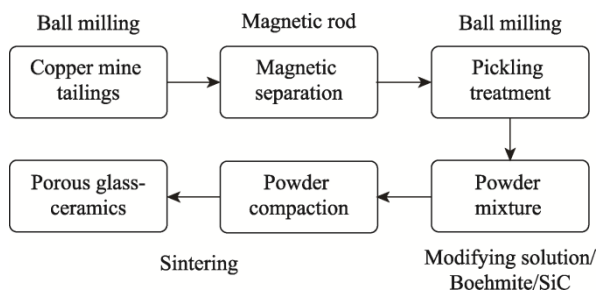


图 1 铜矿尾渣粉体烧结多孔微晶玻璃的工艺流程
Fig. 1 Flowchart of the porous glass-ceramics derived from copper mine tailings.

1.3 表征及性能测试方法

利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克)分析铜矿尾渣粉体和多孔微晶玻璃的晶相结构, 并使用 Jade 6.0 软件(Materials Data, 美国 MDI), 拟合 XRD 谱图, 计算出各种物相的相对含量(vol.%); X 射线荧光光谱 (XRF, Axios, 荷兰帕内科)分析铜尾矿渣粉体的化学成分; 激光粒度分布仪(BT-9300ST, 丹东百特仪器)分析铜矿尾渣粉体的粒径分布; 场发射扫描电子显微镜(FESEM, Sigma 300, 德国卡尔蔡司)观察粉体颗粒形貌以及多孔微晶玻璃的气孔结构, 结合能量色散 X 射线光谱分析(EDS, Xplore 30, 牛津仪器),

确定粉体颗粒的矿物相。

将方形多孔微晶玻璃, 于 105 °C 干燥, 根据其质量和体积, 计算其表观密度 $\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ 。多孔微晶玻璃破碎后过 120 目筛网, 得到粉体样品。根据 GB/T 15344-2020 标准, 采用比重瓶法测定粉体真密度 $\rho_s(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$, 由表观密度和真密度, 计算多孔微晶玻璃气孔率 P 。利用陶瓷弯曲试验机(LSA01, 湘潭仪器), 根据 GB/T 1964-1996 标准, 测试圆柱形试样的抗压强度 $\sigma_c(\text{MPa})$ 。测试样品尺寸 $\Phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 加载速率 $0.05 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。根据抗压强度 σ_c 与表观密度 ρ , 计算出多孔微晶玻璃的比强度 $\sigma_{sc}(\text{kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1})$ 。根据 ISO22007-2 标准, 利用导热系数仪(TPS2500S, 瑞典 Hot Disk AB)测定多孔微晶玻璃的热导率, 测试温度 25 °C, 测试样品尺寸为 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原料表征

图 2(a)为铜矿尾渣 XRD 谱图。铜矿尾渣主要晶相有石英(PDF#33-1161)、硫酸铝钾[$\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, PDF#30-0903]、正长石($\text{K}_{0.931}\text{Na}_{0.055}\text{Ca}_{0.009}\text{Ba}_{0.005}\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{3.03}\text{O}_8$, PDF#76-0824)、磷酸铁钠[$\text{Na}_7\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$,

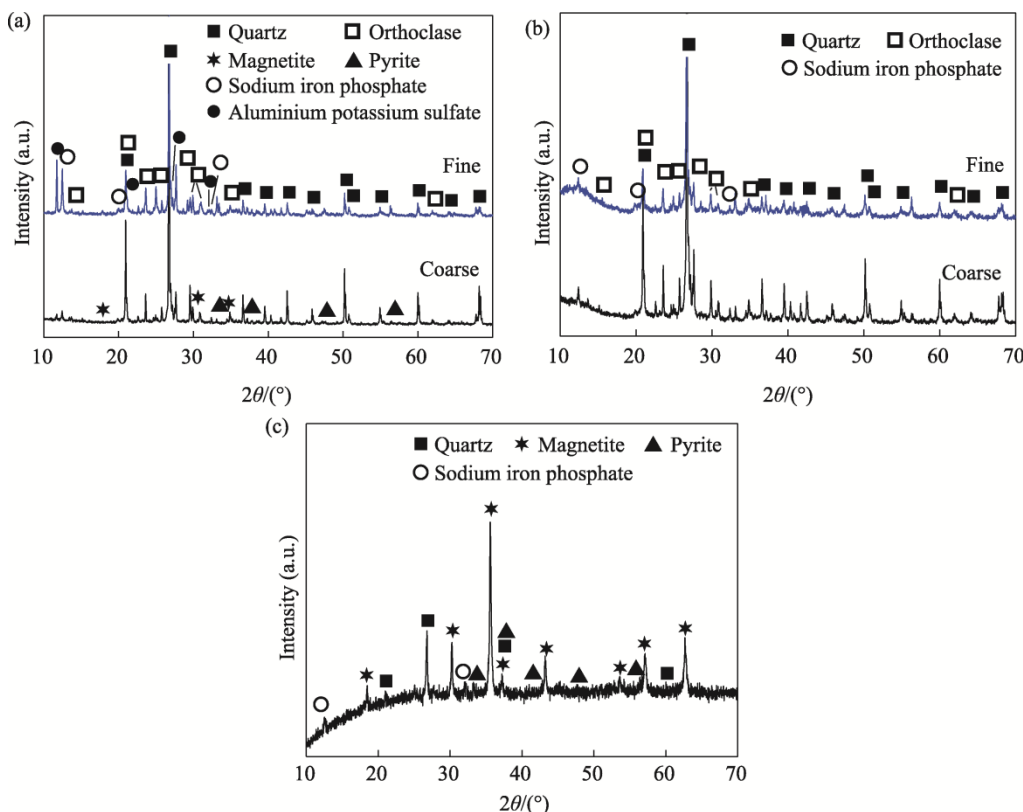


图 2 粉体 XRD 谱图: (a) 铜矿尾渣; (b) 酸洗粉体; (c) 磁选渣
Fig. 2 XRD patterns of the powders: (a) raw powders, (b) pickling powders, (c) magnetic residue

PDF#89-0364], 磁铁矿(Fe_3O_4 , PDF#19-0629)及黄铁矿(FeS_2 , PDF#71-2219), 粗粉中相对含量分别为 37.8%、7.8%、34.3%、5.4%、10.5%和 4.2%, 细粉中相对含量分别为 28.3%、7.4%、38.6%、6.7%、13.4%和 5.6%。由图 2(b)可知, 酸洗后粉体结晶相有石英、正长石以及少量磷酸铁钠, 硫酸铝钾的含量大幅度降低, 磁铁矿和黄铁矿彻底去除。图 1(c)为磁选渣的 XRD 谱图。磁选渣含有磁铁矿、磷酸铁钠、黄铁矿以及伴生的石英。

铜矿尾渣的粗粉平均粒径 D_{50} 为 $119\ \mu\text{m}$, 细粉平均粒径 D_{50} 为 $9.9\ \mu\text{m}$, 粗粉的粒径远大于细粉。经过酸洗处理后, 粗粉(PC)平均粒径 D_{50} 为 $3.1\ \mu\text{m}$, 细粉(PF)平均粒径 D_{50} 为 $3.5\ \mu\text{m}$, 二者粒径相差不大。原料粉体粒径大幅度降低有利于提高粗细粉体混合均匀性, 显著提升粉体的烧结活性。FESEM 形貌观察发现, 多数颗粒具有层状结构或尖锐棱角。EDS 分析表明, 层状结构的颗粒为正长石, 具有尖锐棱角的颗粒为石英。

表 1 为铜矿尾渣原料及其酸洗粉体的 XRF 分析结果。铁杂质在矿物中有三种存在形式: 伴生矿、夹杂物以及晶格杂质离子^[10]。其中, 铁磁性伴生矿通过球磨磁选分离, 如磁铁矿; 非铁磁性伴生矿以及部分夹杂物通过化学除铁去除, 如黄铁矿, 但晶格杂质离子无法去除。从磁选渣的晶相组成可看出, 球磨物理除铁主要去除的是磁铁矿以及少量伴生的磷酸铁钠和黄铁矿, 石英作为

夹杂含铁矿物而被挟带出来。酸洗之后, 粉体中仍然含有较高的铁杂质, 表明多数铁杂质可能以夹杂物或晶格杂质离子存在。

2.2 烧结动力学分析

粉体素坯的烧结曲线可用于分析烧结动力学, 获得烧结起始温度 T_s 、烧结速率 v 和烧结激活能 Q_s ^[11-12]。图 3(a)为添加 1 wt.% 铝溶胶的改性粉体素坯及其添加 2.0 wt.% SiC 素坯的烧结曲线。添加发泡剂后, 同样温度下, 素坯的线性收缩率增大, 这可能与发泡剂氧化释放的 CO_2 气体促进颗粒重排与玻璃液流动有关, 从而加快素坯烧结致密化^[13]。在图 3(a)中, 选取快速收缩温度区间 2 个温度点, 计算烧结速率 v 。未添加 SiC 的素坯烧结初期的温度范围为 $913\ ^\circ\text{C} \sim 973\ ^\circ\text{C}$, 从起始烧结温度开始, 选取 $913\ ^\circ\text{C}$ 、 $933\ ^\circ\text{C}$ 、 $953\ ^\circ\text{C}$ 、 $973\ ^\circ\text{C}$ 四个温度点, 画出 $\ln(\Delta L/L_0) \sim 1/T$ 曲线并线性拟合。添加 SiC 的素坯烧结初期的温度范围为 $925\ ^\circ\text{C} \sim 985\ ^\circ\text{C}$, 选取烧结初期的 4 个温度点: $925\ ^\circ\text{C}$ 、 $945\ ^\circ\text{C}$ 、 $965\ ^\circ\text{C}$ 、 $985\ ^\circ\text{C}$, 计算出 4 个等间距温度点的 $\ln(\Delta L/L_0)$, 作出 $\ln(\Delta L/L_0) \sim 1/T$ 图, 进行线性拟合, 如图 3(b)所示。根据线性拟合的直线斜率, 计算出粉体烧结激活能 Q_s 。表 2 为烧结动力学参数计算结果。添加 2.0 wt.% SiC 后, 素坯的起始烧结温度 T_s 和烧结速率 v 增大, 但烧结激活能 Q_s 降低, 这与烧结过程中发泡剂释放的气体促进基体致密化烧结有关^[14]。

表 1 铜矿尾渣和酸洗粉体 XRF 分析结果(wt.%)
Tab. 1 XRF results of the copper mine tailings and pickling powders (wt.%)

Powders	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Others
Coarse	65.65	13.68	5.62	4.45	4.44	4.09	0.62	0.49	0.39	0.24	0.34
Fine	55.73	16.13	4.89	8.01	8.11	6.13	0.60	0.91	0.51	0.30	0.68
PC	76.02	10.01	5.07	3.31	3.11	0.32	0.60	0.27	0.12	0.23	0.94
PF	64.92	13.77	5.18	6.98	6.22	0.38	0.74	0.52	0.13	0.25	0.91

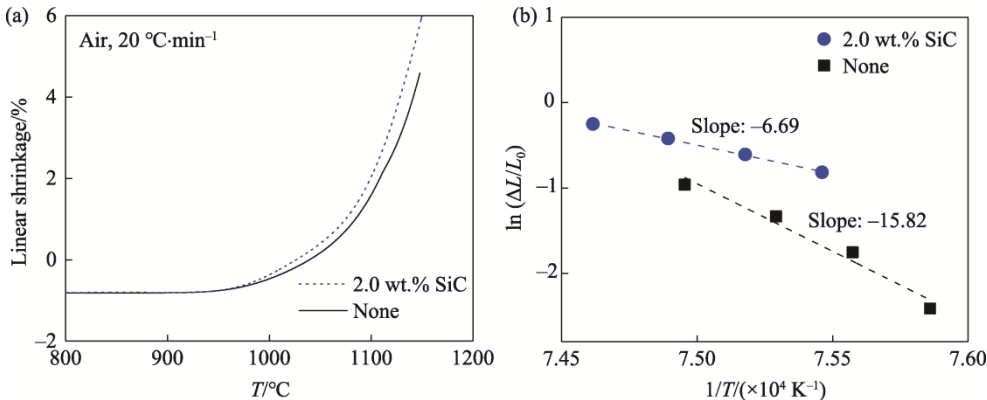


图 3 粉体素坯烧结收缩率曲线(a)以及烧结初期的 $\ln(\Delta L/L_0) \sim 1/T$ 线性拟合(b)

Fig. 3 Sintering shrinkage curves (a) and linear fitting of $\ln(\Delta L/L_0) \sim 1/T$ (b) for the powder compacts at initial sintering stage

表 2 添加 2 wt.% SiC 前后的素坯烧结动力学参数
Tab. 2 Sintering kinetic parameters of the powder compacts with and without 2 wt.% SiC

Powder compacts	$T_s/^\circ\text{C}$	$v/(\text{mm}\cdot\text{min}^{-1})$	$Q_s/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
None	913	8.94	131.5
2.0 wt.% SiC	925	9.91	55.6

2.3 多孔微晶玻璃的结构

图 4 是不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃数码照片。未添加 SiC 时, 微晶玻璃表面致密, 无明显气孔。随着 SiC 添加量增加, 气孔密度增大, 但气孔尺寸基本不变, 这与 1100 °C 烧结温度较低有关。图 5 为不同 SiC 添加量下多孔微晶玻璃 FESEM 照片, 气孔尺寸约为 200 μm 。随着 SiC

添加量增加, 气孔数量增多, 同时出现深孔以及气孔聚并, SiC 添加量 5.0 wt.% 时, 气孔聚并严重, 形成串孔。粉体烧结与发泡同时进行, 素坯烧结时残留气孔与发泡剂产生的气孔容易贯通, 这种气孔聚并在 SiC 添加量为 2.0 wt.% 时形成深孔, 添加 5.0 wt.% SiC 时出现大面积气孔聚并。显然, 过量的发泡剂影响微晶玻璃基体的烧结致密化, 将对多孔微晶玻璃的压缩强度和热导率造成负面影响^[15-16]。图 6 为不同 SiC 添加量烧结制备多孔微晶玻璃的晶相结构。多孔微晶玻璃结晶相是石英和正长石, 石英和正长石含量略有降低, 玻璃相含量从 38.6% 增加到 45.5%。这与结晶相溶解于玻璃液以及 SiC 颗粒表面的非晶 SiO_2 有关, 结晶度的小幅变化对基体强度影响有限。

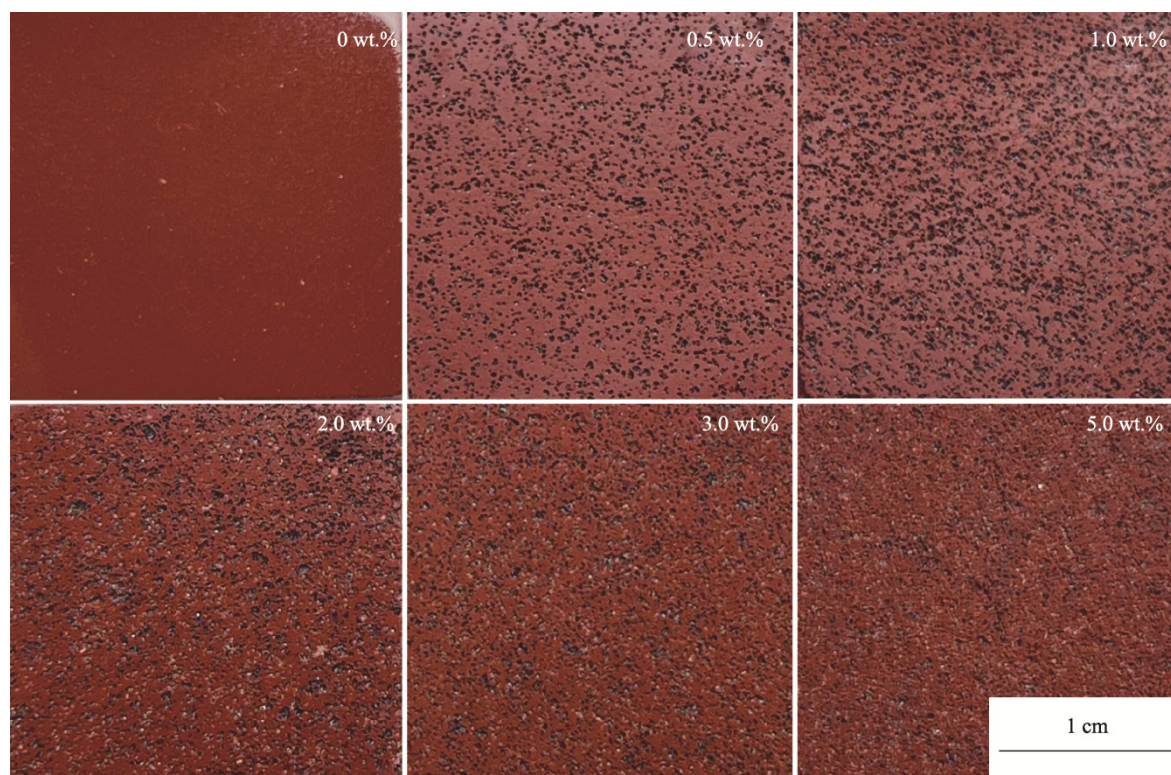


图 4 不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃数码照片

Fig. 4 Digital photos of the porous glass-ceramics with various contents of SiC

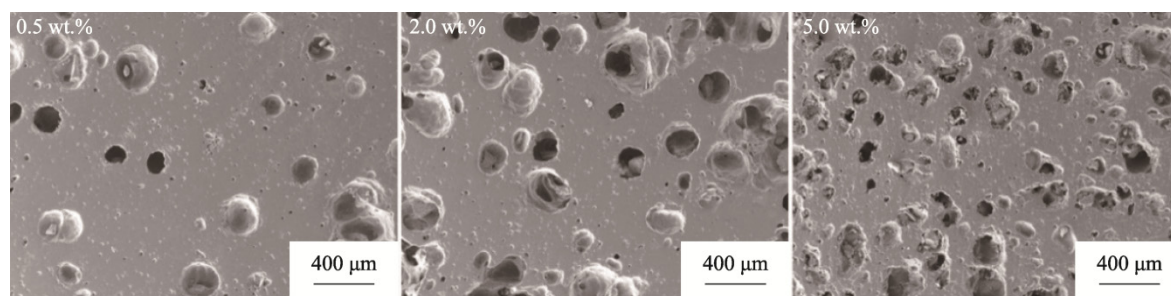


图 5 不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃 FESEM 照片

Fig. 5 FESEM images of the porous glass-ceramics with various contents of SiC

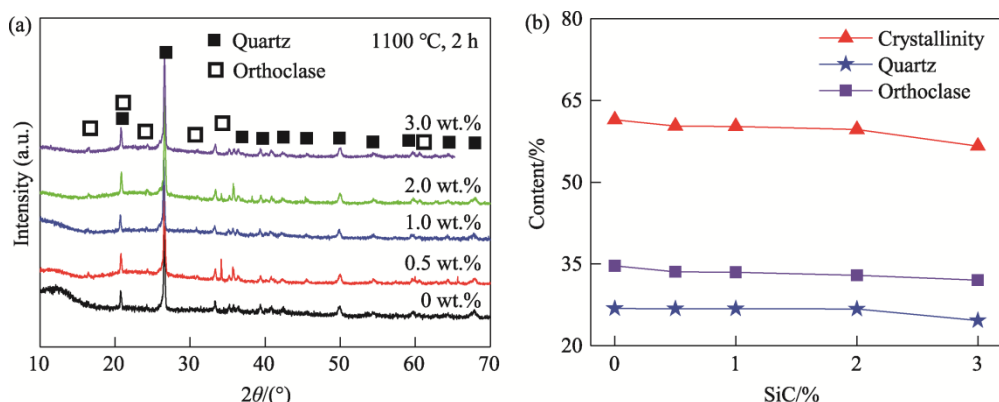


图 6 不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃晶相结构: (a) XRD 谱图; (b) 相含量
Fig. 6 Crystal structure and compositions of the porous glass-ceramics with various contents of SiC:
(a) XRD patterns and (b) phase content

2.4 多孔微晶玻璃的气孔率和抗压强度

图 7 为不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃物理性能。随着 SiC 添加量增加, 气孔率先增大后减小, 表观密度则相反, 气孔率降低与气孔聚并有关。SiC 添加量为 2.0 wt.% 时, 表观密度达到最小值 $1.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 气孔率达到最大值 45.6%。图 7(b) 中, 随着 SiC 添加量增加, 抗压强度和比强度持续下降, 添加 2.0 wt.% SiC 时, 抗压强度和比强度分别为 60.4 MPa 和 $35.5 \text{ kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。烧结过程中, SiC 含量增加不仅意味着气孔密度增大, 而且 SiC 颗粒影响微晶玻璃基体的液相烧结, 导致表观密度降低、气孔率增大以及抗压强度下降^[17]。当 SiC 添加量超过 2% 时, 微晶玻璃中开始出现明显的气孔聚并, 气孔壁破裂形成串孔, 使得气孔率降低, 表观密度有所增大, 但是孔壁的支撑作用消失, 致使抗压强度和比强度下降^[18-19]。

2.5 多孔微晶玻璃的热导率

图 8 为不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃热导率。与图 7(a) 中气孔率变化相反, 微晶玻璃热导率随 SiC 添加量增加, 先减小后增大。当 SiC 添加量为 2.0 wt.% 时, 热导率达到最小值 $0.828 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相应的气孔率为最大值 45.6%。因此, 多孔微晶玻璃热导率主要取决于气孔率^[20]。当 SiC 添加量超过 2.0 wt.% 时, 相邻气孔聚并, 导致气孔率降低, 热导率增大^[21]。多孔微晶玻璃的热导率取决于固相和气相热导率及其相对含量, 固相包括玻璃相、石英和正长石, 气相则是 SiC 氧化生成的 CO_2 气孔, 气相的相对含量即是气孔率。利用铜矿尾渣多孔微晶玻璃的晶相组成、固相和气相热导率以及气孔率数据, 可以计算出理论热导率, 并与热导率测试结果进行对比分析, 分析多孔微晶玻璃的气孔结构。

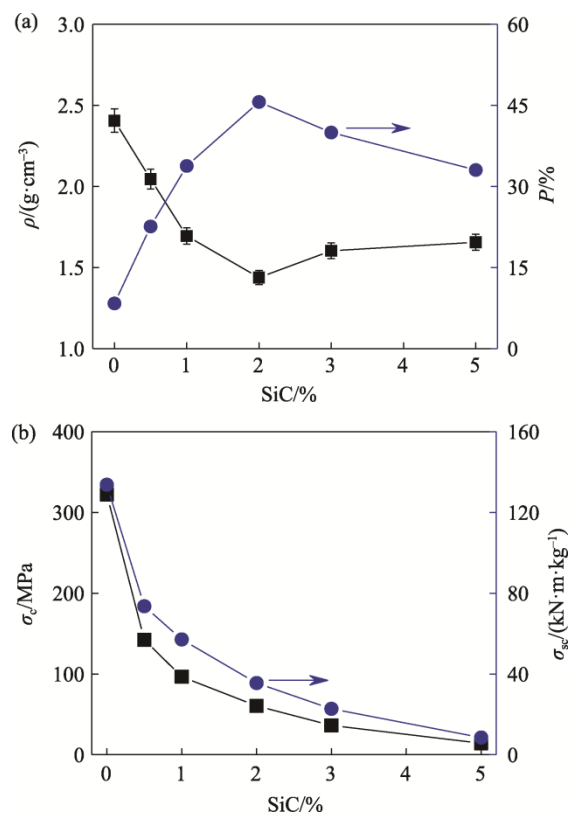


图 7 多孔微晶玻璃的物理性能: (a) 表观密度和气孔率; (b) 抗压强度和比强度

Fig. 7 Physical properties of the porous glass-ceramics:
(a) apparent density and porosity and (b) compressive strength and specific strength

根据闭合型气孔结构的 Russell 模型^[22], 多孔材料热导率(λ)可以由固相(s)和气相(g)的热导率(λ_s 和 λ_g)以及气孔率(P)计算得到, 如公式(1)所示^[23], 其中固相热导率由不同固相的比例及其热导率计算, 如公式(2)所示。玻璃相热导率为 λ_{s1} 为 $0.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[24], 石英热导率 λ_{s2} 为 $1.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[25], 正长石热导率 λ_{s3} 为 $3.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[26]。利用玻璃相、

石英和正长石的热导率及其相对含量(X_i)计算出固相热导率(λ_s), 计算结果见表 3。添加 SiC 时, 气相为 CO_2 , 其热导率 λ_g 为 $0.016 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 未添加 SiC 时, 气相为空气, 其热导率为 $0.025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。根据固相和气相热导率以及气孔率, 计算出不同 SiC 添加量时多孔微晶玻璃的理论热导率, 并与实验测试的热导率进行对比分析。

$$\lambda = \frac{\lambda_s \left[\lambda_s + P^{\frac{2}{3}} (\lambda_g - \lambda_s) \right]}{\lambda_s + (\lambda_g - \lambda_s) \left(P^{\frac{2}{3}} - P \right)} \quad (1)$$

$$\lambda_s = X_1 \times \lambda_{s1} + X_2 \times \lambda_{s2} + X_3 \times \lambda_{s3} \quad (2)$$

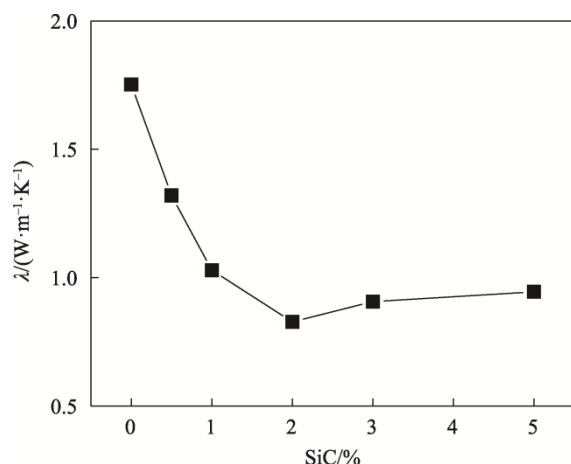


图 8 不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃热导率

Fig. 8 Thermal conductivity of the porous glass-ceramics versus the content of SiC

表 3 不同 SiC 添加量的多孔微晶玻璃固相热导率计算值
Tab. 3 Calculated thermal conductivity of the solid phases with various contents of SiC

SiC /%	P /%	Quartz /%	Orthoclase /%	Glassy phase /%	λ_s /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
0	8.4	26.8	34.6	38.6	1.7112
0.5	22.6	26.8	33.5	39.7	1.7112
1	33.8	26.7	33.5	39.8	1.6846
2	45.6	26.7	32.9	40.4	1.6692
3	40.0	24.6	32.0	45.4	1.6322

图 9 为多孔微晶玻璃热导率与气孔率的线性拟合图。当气孔率低于 33.8% 时, 理论热导率明显大于实测值, 这与素坯烧结时残留气孔与发泡剂气孔聚并形成深孔有关, 导致气孔壁热传导通道缺失。当气孔率高于 33.8% 时, 虽然相邻气孔聚并严重, 但聚并后的不规则孔隙仍然被周围基体隔离, 形成封闭孔隙, 因此, 理论热导率与实

测值基本一致。从热导率—气孔率的线性关系可以看出, 多孔微晶玻璃仍然属于闭合型气孔结构, 但气孔聚并严重影响其力学性能。解决该问题的技术途径在于有效分离烧结时的致密化过程与发泡过程, 通过适当提高烧结温度和升温速率, 加快素坯烧结以及残留气孔消除, 大幅减轻发泡引起的气孔聚并^[27]。

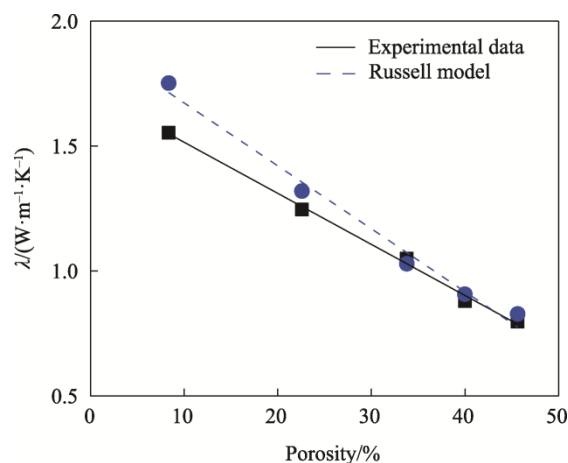


图 9 多孔微晶玻璃热导率与气孔率的线性拟合图

Fig. 9 Linear fitting of thermal conductivity versus porosity of the porous glass-ceramics

3 结 论

(1) 铜矿尾渣经过球磨磁选和酸洗处理, 粉体粒径大幅度降低, 去除了磁铁矿和黄铁矿, 但铁含量仍然较高, 表明铁杂质可能以夹杂物或晶格杂质离子存在。烧结动力学分析表明, 添加 2.0 wt.% SiC 时, 素坯的起始烧结温度 T_s 和烧结速率 v 增大, 烧结激活能 Q_s 降低。

(2) 随着 SiC 添加量增加, 发泡剂的气孔之间以及与素坯残留气孔之间的聚并日益加重, 导致气孔率先增大后减小, 多孔微晶玻璃的抗压强度和比强度持续降低, 热导率先降低后有所增大, 气孔率较低时实测值低于理论值。

(3) 当 SiC 添加量为 2.0 wt.% 时, 多孔微晶玻璃的表观密度和气孔率分别为 $1.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 45.6%, 抗压强度和比强度分别为 60.4 MPa 和 $35.5 \text{ kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$, 热导率为 $0.828 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 王鑫顺, 卢金山. 铜矿尾渣理化特性及其资源化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(5): 37-44.
WANG X S, LU J S. Industrial Minerals & Processing, 2023, 52(5): 37-44.

- [2] 丁欣, 金文辉, 成岳, 等. 利用工业废渣研制复合水泥[J]. 陶瓷学报, 2011, 32(3): 475–479.
DING X, JIN W H, CHENG Y, et al. Journal of Ceramics, 2011, 32(3): 475–479.
- [3] 占俊雄, 卢金山, 刘智勇, 等. 大宗固体废渣制备地质聚合物及其性能和应用研究进展[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(1): 54–62.
ZHAN J X, LU J S, LIU Z Y, et al. Journal of Ceramics, 2021, 42(1): 54–62.
- [4] 张硕, 刘立强, 闫绍华, 等. 工业固体废弃物成分对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系微晶玻璃的影响[J]. 中国陶瓷工业, 2021, 28(3): 1–6.
ZHANG S, LIU L Q, YAN S H, et al. China Ceramic Industry, 2021, 28(3): 1–6.
- [5] 赵绘婷, 刘振, 董龙浩, 等. 利用硅酸盐质废料制备发泡陶瓷的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2022, 29(1): 1–6.
ZHAO H T, LIU Z, DONG L H, et al. China Ceramic Industry, 2022, 29(1): 1–6.
- [6] 施麟芸, 魏琦, 聂涛, 等. 铜尾矿发泡微晶玻璃板性能优化与制备[J]. 江西建材, 2022(6): 60–62.
SHI L Y, WEI Q, NIE T, et al. Jiangxi Building Materials, 2022(6): 60–62.
- [7] 杨航, 李伟光, 申士富, 等. 江西某铜尾矿制备发泡陶瓷的正交试验研究[J]. 铜业工程, 2019(2): 78–86.
YANG H, LI W G, SHEN S F, et al. Copper Engineering, 2019(2): 78–86.
- [8] 张国涛, 邓仕豪, 杨景琪. 以铜尾矿制备发泡陶瓷墙板的研究[J]. 山东陶瓷, 2020, 43(1): 3–7.
ZHANG G T, DENG S H, YANG J Q. Shandong Ceramics, 2020, 43(1): 3–7.
- [9] HU N Y, FU F H, LUO B Y, et al. Preparation, characterization and self-foaming mechanism of total-tailings-based foamed glass-ceramics [J]. Ceramics International, 2023, 49(19): 31881–31890.
- [10] BAILA F, LABBILTA T, DARMANE Y. Feldspar purification from iron impurities: A review of treatment methods [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2023: 1–9.
- [11] WOOLFREY J L, BANNISTER M J. Nonisothermal techniques for studying initial stage sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(8): 390–394.
- [12] LU J S, LU Z Y, PENG C H, et al. Influence of particle size on sinterability, crystallization kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(1/2): 449–456.
- [13] GERMAN R M, SURI P, PARK S J. Liquid phase sintering [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44: 1–39.
- [14] SHANG H X, MOHANRAM A, BORDIA R K. Densification and microstructural evolution of hierarchically porous ceramics during sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(11): 3424–3430.
- [15] JAYA N A, LIEW Y M, HEAH C Y, et al. Correlation between pore structure, compressive strength and thermal conductivity of porous metakaolin geopolymer [J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118641.
- [16] GUO T S, LIU Z L, YU C, et al. Effect of pore structure evolution on mechanical properties and thermal conductivity of porous SiC-mullite ceramics [J]. Ceramics International, 2023, 49(21): 33618–33627.
- [17] 吴晓鹏, 詹学武, 邢益强, 等. 以 SiC 微粉为发泡剂制备花岗岩基泡沫陶瓷[J]. 耐火材料, 2020, 54(4): 296–299.
WU X P, ZHAN X W, XING Y Q, et al. Refractories, 2020, 54(4): 296–299.
- [18] 申思月, 丁威, 黄阳, 等. 稀土尾矿制备多孔陶瓷及其性能[J]. 非金属矿, 2021, 44(3): 1–4.
SHEN S Y, DING W, HUANG Y, et al. Non-Metallic Mines, 2021, 44(3): 1–4.
- [19] 陆章扬. 废玻璃烧结多孔微晶玻璃的制备、气孔结构及其物性研究[D]. 南昌航空大学, 2015.
- [20] KULTAYEVA S, HA J H, MALIK R, et al. Effects of porosity on electrical and thermal conductivities of porous SiC ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 996–1004.
- [21] HAN L, LI F L, DENG X G, et al. Foam-gelcasting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical pore structures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(7): 2717–2725.
- [22] RUSSELL H W. Principles of heat flow in porous insulators [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1935, 18(1–12): 1–5.
- [23] RINCÓN A, DESIDERI D, BERNARDO E. Functional glass-ceramic foams from ‘inorganic gel casting’ and sintering of glass/slag mixtures [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 187: 250–256.
- [24] LI X, KIM M, ZHAI W. Ceramic micro lattice and epoxy interpenetrating phase composites with simultaneous high specific strength and specific energy absorption [J]. Materials & Design, 2022, 223: 111206.
- [25] KIM G, KIM D, KANG S, et al. Research on measuring thermal conductivity of quartz and sapphire glass using rear-side photothermal deflection method [J]. Applied Sciences, 2021, 11(4): 1535.
- [26] 王琦琦, 刘作冬, 于永生, 等. 低品位钾长石制备多孔保温隔热陶瓷研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2267–2273.
WANG Q Q, LIU Z D, YU Y S, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(7): 2267–2273.
- [27] LIU J J, LI Y B, LI Y W, et al. Effects of pore structure on thermal conductivity and strength of alumina porous ceramics using carbon black as pore-forming agent [J]. Ceramics International, 2016, 42(7): 8221–8228.