文章编号:1000-324X(2023)10-1193-07

DOI: 10.15541/jim20230065

铁尾矿及其反应烧结多孔陶瓷的制备与性能研究

吴松泽¹,周洋¹,李润丰²,刘晓倩¹,李翠伟¹,黄振莺¹

(1. 北京交通大学 机械与电子控制工程学院,轨道车辆安全监测与健康管理研究中心,北京 100044; 2. 北京建筑 材料科学研究总院有限公司 固废资源化利用与节能建材国家重点实验室,北京 100041)

摘要:为拓展铁尾矿的资源化利用途径,本研究分别以细颗粒高硅铁尾矿、铁尾矿+石墨粉以及铁尾矿+石墨粉+ 碳化硅粉为原料,采用泡沫注凝成形-常压烧结、泡沫注凝成形-反应烧结和模压成形-反应烧结工艺制备了铁尾矿多 孔陶瓷和三种以碳化硅为主晶相的多孔陶瓷。通过 DSC-TG 和 XRD 分析,研究了铁尾矿自身的烧结过程以及铁尾 矿与石墨之间的碳热还原反应烧结过程,对比分析了四种多孔陶瓷材料的孔隙率、压缩强度、热导率等性能。结果 表明,以铁尾矿为原料可制备具有较高孔隙率(87.2%)、压缩强度(1.37 MPa)和低热导率(0.036 W/(m·K))的铁尾矿多 孔陶瓷,它是一种高效保温隔热材料;利用铁尾矿与石墨之间的碳热还原反应可获得碳化硅多孔陶瓷,其热导率 显著提高,但强度偏低;而在原料中加入部分碳化硅,可以明显改善多孔陶瓷的压缩强度,获得具有高孔隙率 (91.6%)、较高压缩强度(1.19 MPa)和热导率(0.31 W/(m·K))的碳化硅多孔陶瓷,它可作为轻质导热材料或复合相变 材料的载体使用;与泡沫注凝成形工艺相比,采用模压成形工艺制备的碳化硅多孔陶瓷虽然孔隙率有所降低(79.3%),

关键 词:铁尾矿;多孔陶瓷;碳化硅;反应烧结;泡沫注凝成形

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Reaction Sintered Porous Ceramics Using Iron Tailings: Preparation and Properties

WU Songze¹, ZHOU Yang¹, LI Runfeng², LIU Xiaoqian¹, LI Cuiwei¹, HUANG Zhenying¹

(1. Research Center of Rail Vehicles Safety Monitoring and Health Management, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. State Key Laboratory of Solid Waste Reuse for Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Sciences Research, Beijing 100041, China)

Abstract: To expand the utilization of iron tailings, four kinds of porous ceramics were prepared by foam gel-casting with pressureless sintering, foam gel-casting with reactive sintering, and mold forming with reactive sintering using fine-grained high-silicon iron tailings, iron tailings + graphite, and iron tailings + graphite + silicon carbide as raw materials, respectively. DSC-TG and XRD analysis was applied to investigate the sintering process of iron tailings and the carbothermal-reduction reaction between iron tailings and graphite. The four porous ceramics' porosities, compressive strengths, and thermal conductivities were further analyzed. The results show that the porous ceramics made only from iron tailings possesses high porosity (87.2%), compressive strength (1.37 MPa), and low thermal

收稿日期: 2023-02-08; 收到修改稿日期: 2023-03-15; 网络出版日期: 2023-04-11

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2021YJS144);国家自然科学基金(51872022)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (2021YJS144); National Natural Science Foundation of China (51872022)

作者简介: 吴松泽(1997-), 男, 博士研究生. E-mail: 20116052@bjtu.edu.cn WU Songze (1997-), male, PhD candidate. E-mail: 20116052@bjtu.edu.cn

通信作者:周洋,教授. E-mail: yzhou@bjtu.edu.cn

ZHOU Yang, professor. E-mail: yzhou@bjtu.edu.cn

conductivity (0.036 W/(m·K)), meeting the requirement of thermal insulation material. Silicon carbide porous ceramics with improved thermal conductivity but a slight sacrifice of strength can be fabricated through carbothermal reduction between iron tailings and graphite. Moreover, the compressive strength of silicon carbide porous ceramics can be significantly increased by adding some silicon carbide to the raw materials. The silicon carbide porous ceramics achieved high porosity of 91.6%, high compressive strength of 1.19 MPa and thermal conductivity of 0.31 W/(m·K), which can be a guarantee of a carrier for composite phase change materials or light thermal conductive materials. Compared with foam gel-casting, the mold-forming process can significantly improve the thermal conductivity (1.15 W/(m·K)) of silicon carbide porous ceramics and greatly reduce the cost of raw materials and manufacturing, which is profitable for industrialization.

Key words: iron tailing; porous ceramics; SiC; reactive sintering; foam gel-casting

铁尾矿是铁矿石通过粉碎和分离技术提取可回 收金属等有价值矿物后剩余的固体废弃物^[1-2]。我国 是全球钢铁产量最高的国家,但由于铁尾矿利用率 有限,长期以来积累了大量的尾矿废弃物^[3]。目前, 铁尾矿的利用主要包括金属资源再回收^[4]、回填^[5]、 开垦耕地^[6]、生产建筑材料等^[7-8]。在建材领域,将 铁尾矿应用于生产水泥和混凝土已有大量的研究和 探索^[9-10],但可利用的部分仅限于粗颗粒铁尾矿, 大量含有黏土矿物及难挥发水分的泥状细颗粒铁尾 矿尚未找到有效的利用途径,只能筑坝堆存,由此 会造成环境污染、侵蚀和渗漏等诸多问题^[11-12]。因 此,探索铁尾矿利用新技术,尤其是泥状细颗粒铁 尾矿的利用技术,对于解决铁尾矿资源化利用的难 题具有重要的意义。

研究表明,在商业和住宅建筑中用于供暖和制 冷系统的能源消耗逐年增加,造成了巨大的经济负 担^[13]。将保温材料应用于建筑物墙壁、屋顶、地板 等部位可以有效降低能源损耗^[14-15]。相比于聚苯乙 烯^[16]、酚醛泡沫^[17]等有机保温材料,无机保温材料 具有防火等级高、环保、耐老化等优异性能^[18],在 节能建筑中有着广阔的应用前景。同时,利用相变 材料存储和释放热能对建筑物实施主动控温是一种 更为有效的节能手段^[19-22]。如何利用细颗粒铁尾矿 满足上述两种用途的新材料,对于开发铁尾矿新的 应用领域是一项挑战。

多孔陶瓷具有低密度、高孔隙率、低热导率、 耐高温、机械性能好等优点,是一种性能优良的保 温隔热材料^[23-25]。其制备方法之一是在原料中引入 陶瓷抛光渣^[26-27],利用抛光渣中碳化硅等成分在高 温下氧化产生的气体使陶瓷发泡^[28],提高材料的 孔隙率,并降低热导率。此外,采用料浆搅拌发泡、 凝胶注模成形等工艺^[29-30]可制备高孔隙率的多孔 陶瓷^[31],通过调节料浆浓度和烧结工艺,控制多孔 陶瓷的孔隙率和孔径尺寸^[32],进而达到控制热导率的效果^[33]。

相变材料自身导热性差,通常与高导热的材料 复合使用,同时为了缓解相变体积膨胀对容器造成 应力和损伤,并防止液相渗漏,相变材料在实际使 用中通常被填充在微胶囊或封装在多孔固相载体中, 制成复合相变材料。与多孔保温材料要求低热导率 不同,为提升复合相变材料的导热效率,作为载体 的多孔材料应具有尽可能高的热导率,当铁尾矿多 孔陶瓷作为复合相变材料载体时,提高其热导率就 成为其中的关键。

本工作以泥状细颗粒高硅铁尾矿为单一原料, 采用泡沫注凝成形-常压烧结工艺制备了高孔隙率 铁尾矿多孔陶瓷。为提高多孔陶瓷的热导率,满足 其作为复合相变材料载体的应用需求,本研究在铁 尾矿中加入一定量的石墨粉,采用泡沫注凝成形-反应烧结工艺,利用尾矿中富含的氧化硅与碳之间 的碳热还原反应,制备了以碳化硅为主晶相的多孔 陶瓷,并在原料中加入碳化硅粉来提高多孔陶瓷的 强度和热导率。为简化制备工艺,提高尾矿利用率, 本研究还以铁尾矿、石墨粉和少量碳化硅粉为原料, 采用模压成形-反应烧结工艺制备了碳化硅多孔陶 瓷。通过 DSC-TG 和 XRD 分析, 研究了铁尾矿以及 铁尾矿-石墨混合粉体在烧结过程中的物相变化及 反应过程,探讨了不同原料和工艺路线制备的多孔 陶瓷材料的微观形貌特点,对比了各种材料的强度 和热导率、并分析了不同工艺路线的特点。

1 实验方法

1.1 实验原料

选用北京密云地区铁矿石选矿产生的泥状细颗 粒铁尾矿为主要原料,其平均粒径为 8.7 µm,成分 如表1所示。尾矿中SiO2含量达61.03%(质量分数), 是一种高硅铁尾矿。所用石墨粉为石墨制品加工碎 屑经破碎得到的粉体,平均粒径为33.8 µm;所用 SiC 粉购自清河科工冶金材料有限公司,纯度为 98%,平均粒径为6.4 µm。料浆发泡工艺以去离子 水作为介质,以十二烷基磺酸钠和木质素磺酸钠为 发泡剂和分散剂;注凝成形工艺使用丙烯酰胺和亚 甲基双丙烯酰胺为有机单体和交联剂,过硫酸铵和 四甲基乙二胺为凝胶反应的引发剂和催化剂;模压 成形工艺使用聚乙烯醇为黏接剂。以上所用试剂均 购自中国国药集团化学试剂有限公司。

表 1 铁尾矿主要成分 Table 1 Composition of iron tailings raw materials

Composition	SiO_2	$\mathrm{Fe_2O_3}$	MgO	Al_2O_3	CaO	K_2O	Others
%(in mass)	61.03	13.49	7.75	7.53	6.7	1.71	1.79

1.2 样品制备

采用不同原料和工艺路线制备四种多孔陶瓷材料,原料配方和工艺参数如表2所示。其中样品A、B、C分别以细颗粒铁尾矿、铁尾矿+石墨混合粉以及铁尾矿+石墨+碳化硅混合粉为原料,配制料浆并加入5.5%丙烯酰胺单体和0.55%亚甲基双丙烯酰胺交联剂(质量分数),球磨混合均匀后,加入木质素磺酸钠分散剂和十二烷基磺酸钠发泡剂,再以1200 r/min的转速搅拌10 min 使料浆发泡,并在搅拌过程中加入过硫酸铵引发剂和四甲基乙二胺催化剂。将发泡料浆倒入模具,放入45℃烘箱中使料浆凝胶,经脱模干燥获得多孔陶瓷坯体。样品D以铁尾矿+石墨+碳化硅混合粉为原料,经滚筒球磨24h 混合均匀后,添加1% PVA 溶液为黏接剂,采用模压成形工艺,在100 MPa下压制成坯体。

样品A置于马弗炉在空气气氛中升温至1090 ℃ 并保温 3 h,获得铁尾矿多孔陶瓷;样品 B、C、D 置于氩气气氛保护烧结炉中升温至 1600 ℃并保温 3 h,获得以碳化硅为主晶相的多孔陶瓷。以上样品 配方和工艺参数均是在前期研究工作基础上得到的 优化结果。

1.3 性能测试

采用 Archimedes 排水法测量样品的密度和孔隙 率;采用热场发射扫描电子显微镜与能谱分析仪 (SEM, JSM-7001F+INCA X-MAX, Japan)观察样品 形貌和微观结构;采用 X 射线衍射仪(XRD, χ'Pert PRO MPD, Netherlands)表征材料物相组成;采用同 步热分析仪(DSC-TG, STA449F3 Jupiter, Germany) 测定材料的 TG-DSC 曲线;采用电子万能试验机 (WDW-100E, Shidai, China)测试样品的压缩强度; 采用热常数分析仪(Hot Disk, TPS2500S, Swedish)分 析材料的热导率。强度、热导率、密度、孔隙率等 数据取 6 个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 铁尾矿及其与石墨的反应烧结机理

图 1 是铁尾矿原料以及四种多孔陶瓷材料的 XRD 谱图, 由图可以看出, 本研究所用铁尾矿的物 相组成以石英为主晶相, 还包括一些黏土矿物相如 蒙脱石、斜绿泥石、伊利石以及少量的方解石和长 石等。

图 2(a)是铁尾矿原料在室温至 1100 ℃升温过 程中的 DSC-TG 曲线,从图中可以看出,铁尾矿的 失重主要发生在 570~700 ℃范围,失重达 3.73%, 并在此处出现了一个明显的吸热峰,顶点在 687 ℃ 左右,这主要是由尾矿中的碳酸钙(方解石)发生分解 产生 CO₂ 气体逸出所致,如反应式(1)所示^[34]。在 963 ℃以上,DSC 曲线进入持续吸热阶段,说明在 此阶段发生了固-液相转变,铁尾矿进入液相烧结 阶段。

$$CaCO_3 \xrightarrow{600 \sim 700 \ ^{\circ}C} CaO + CO_2 \uparrow$$
(1)

图 1 的 XRD 分析结果表明, 经 1090 ℃烧结后, 铁尾矿多孔陶瓷样品 A 中生成了钙长石、透辉石、 普通辉石、赤铁矿等新物相, 说明尾矿中大量原有 的物相分解, 生成的碱性氧化物和铁氧化物起到助 融作用, 加速了矿物相融入液相的过程, 其中斜绿 泥石和伊利石伴随温度升高发生热诱导的去羟基

表 2 铁尾矿多孔陶瓷的原料配方、成形及烧结工艺

Table 2 Composition, forming and sintering technology of porous ceranics prepared using iron tanings by university interest methods											
Sample	Iron tailings/%(in mass)	Graphite/%(in mass)	SiC/%(in mass)	Forming method	Sintering temperature	Holding time					
А	100	_	_	Foam gelcasting	1090 °C	3 h					
В	75	25	_	Foam gelcasting	1600 °C	3 h					
С	48.7	16.3	35	Foam gelcasting	1600 °C	3 h					
D	71.3	23.8	5	Mold forming	1600 °C	3 h					



图 1 铁尾矿原料以及各试验样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of iron tailings raw materials and test samples

反应, 由晶态分解转变为非晶态, 使 Al³⁺的分子结 合更加活跃, 从而逐步取代 Si-O 四面体中的 Si⁴⁺, 即发生反应(2~4)^[35-37]。

$$CaO + MgO + 2SiO_2 \xrightarrow{1000 \sim 1120 \circ C}$$
 透辉石 (2)

图 2(b)是以铁尾矿+石墨混合粉为原料的样品 B 在高温烧结过程中的 DSC-TG 曲线,从图中可以看 出,样品 B 在 1050 ℃以下的失重为 8.81%,主要对 应碳酸钙分解、有机成形助剂碳化以及部分氧化物 还原过程;在 1300 ℃以上,样品出现加速失重, 1300~1600 ℃范围内失重约 15.08%,这主要是由石 墨与尾矿中的主晶相 SiO₂发生碳热还原反应,生成 的大量气体挥发所致。

样品 B 的 DCS 曲线在 1050~1600 ℃区间有 4 个明显的吸热峰,其中 1160 ℃附近的吸热峰归因 于氧化铁与石墨发生反应被还原,电子轨道杂化,逐渐形成了 Fe-Si 化合物; 1232 ℃附近的吸热峰表 明石英相熔融,生成玻璃态 SiO₂, Fe-Si 化合物加速 形成,反应如式(5)所示^[38]。

102 100 130 (b) (a) 101 1346 120 95 1232 100 Exo 99 90 110 DSC / (mW·mg⁻¹) DSC / (mW·mg⁻¹ 1483 98 TG / % 85 % -2 100 97 80 2 1160 90 96 -3 95 80 75 963 570 94 70 70 687 🖌 Exo 93 65 92 60 200 400 600 800 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 Temperature / °C Temperature / °C

$$13C + 3Fe_2O_3 + 2SiO_2 = 2Fe_3Si + 13CO\uparrow$$
 (5)

1300 ℃以上, 样品 B 的吸热曲线再次上升, 至 1346 ℃附近形成吸热峰, 这主要归因于 SiO₂ 与石 墨发生碳热还原反应生成 SiC, 反应如式(6)所示^[39], 同时产生大量挥发性气体, 导致 TG 曲线出现加速 失重。

$$3C + SiO_2 = SiC + 2CO \uparrow$$
 (6)

1483 ℃附近的第四个吸热峰很小,主要表现 为随着温度升高,未反应的石英相进一步被还原, 生成气相 SiO,部分 SiO 与石墨反应生成 SiC,剩余 SiO 在铁硅化合物液滴的催化下,满足了 SiC 晶粒 气-固生长机制的动力学条件,被吸附和溶解在 Fe₃Si 催化剂液态合金中,从而不断生成 SiC,反应 如式(7~9)所示^[40]。

$$C + SiO_2 = CO \uparrow + SiO \uparrow \tag{7}$$

$$SiO + 2C = CO \uparrow +SiC \tag{8}$$

$$\operatorname{SiO} + 3\operatorname{CO} = 2\operatorname{CO}_2 \uparrow + \operatorname{SiC}$$
(9)

2.2 多孔陶瓷的微观形貌

图 3 为制备的四种多孔陶瓷样品的宏观形貌, 其中铁尾矿多孔陶瓷样品 A 呈棕色,这是样品中含 有一定量赤铁矿相的结果,而三种 SiC 多孔陶瓷样 品分别呈灰黑色(样品 B)、灰白色(样品 C)和灰色(样 品 D),尽管三者的主晶相都是 SiC,但其他组成相 上有所差异,可见成分变化可以显著影响样品的外 观颜色。对比样品 B、C和 D 的 XRD 谱图(图 1),发 现样品 C 中无石墨残留,说明原料中添加 SiC 有助 于发生碳热还原反应。另外,与样品 B和 C 相比,采 用模压法制备的样品 D 中含有少量 Fe₃O₄相,这一 方面是由于泡沫注凝成形-反应烧结制备工艺可将 石墨分散得更均匀,有利于还原反应的发生;另一 方面则是由于注凝成形过程中引入了多种有机添加 剂,其热解后可生成额外的碳,使得样品 B和 C 中 Fe³⁺、Si⁴⁺能够被完全还原。







图 3 多孔陶瓷的宏观形貌 Fig. 3 Macrostructures of porous ceramics

图 4 为四种多孔陶瓷样品的断口形貌和微观结构。通过泡沫注凝成形工艺制备的样品 A、B 和 C 具有相似的气孔结构,断口上可见大量三维连通的 球形气孔,孔径为 100~200 μm,这是料浆搅拌发泡 所形成的气孔。而相比于样品 A,样品 B 和 C 孔壁 上的微气孔更多,这是由石墨导致的碳热还原反应 使样品 B 和 C 中原有的氧化物被还原,产生大量的 气体逸出,使孔壁变薄而生成气孔,这与 TG 曲线 (图 2)出现较大的失重相吻合。对于模压形成工艺制 备的样品 D,其断口形貌与前三者有显著差异,孔 洞随机分布在晶粒之间,形状极不规则,孔径尺寸 小于 100 μm,这是由粉体颗粒间隙、碳热还原反应 失重以及气体逸出通道共同形成。

从图 4 所示微观结构图可以看出,以不同原料 及工艺制备的四种多孔陶瓷样品的骨架中都含有一 定量的玻璃相,其中样品 A(图 4(b))和样品 D(图 4(h)) 尤为明显。样品 A 以铁尾矿为单一原料,烧结过程 中矿物相分解和硅酸盐等反应形成低共熔物,熔融 的液相填充颗粒间隙,促进样品烧结收缩,使骨架 的韧带结构更加致密。但玻璃相为非晶结构, XRD 衍射峰(图 1)中难以显现。

图 4(d, f)分别为样品 B 和 C 的微观结构, 与样

品 A(图 4(b))相比, 样品 B 和 C 的玻璃相含量明显 减少, 这是添加石墨发生碳热还原反应的结果。样 品 B 中可见少量球形颗粒, 这是由高温下熔融的玻 璃相冷却凝聚所形成。样品 C 的微观结构呈细小均 匀的晶体颗粒, 表明添加 SiC 辅助形核, 促进石墨 与铁尾矿原料的碳热还原反应, 使骨架中生成更多 的 SiC 晶粒。样品 D 的微观结构(图 4(h))相比于泡 沫注凝成形工艺制备的样品发生了显著变化, 晶体 颗粒通过玻璃相连接并被后者覆盖, 孔壁韧带结构 较粗, 整体结构完整。这是因为模压成形使原料粉 体颗粒之间结合较紧密, 碳热还原反应产物易对石 墨颗粒形成包覆, 抑制反应的持续发生, 因而材料 中氧化物玻璃相含量较多, 这也造成样品 D 中的剩 余石墨含量较高。

2.3 多孔陶瓷的性能

图 5 是不同原料及工艺制备的四种多孔陶瓷的体积密度和孔隙率,从图中可以看出,采用泡沫注凝成形工艺制备的三种铁尾矿多孔陶瓷样品均具有较低的体积密度和较高的孔隙率,其中以单一铁尾矿为原料制备的样品 A 的体积密度为 0.37 g/cm³,孔隙率为 87.2%;在铁尾矿中添加石墨后,引入的碳热还原反应生成了大量气相产物,进一步降低了



图 4 多孔陶瓷样品 A、B、C、D 的(a, c, e, g)断口形貌和(b, d, f, h)骨架微观结构 Fig. 4 (a, c, e, g) Fracture morphologies and (b, d, f, h) skeleton microstructures of porous ceramic Sample A, Sample B, Sample C, and Sample D

多孔陶瓷的体积密度,提高了孔隙率,使样品 B 的体积密度降至 0.29 g/cm³,孔隙率提升至 90.7%;在 原料中加入质量分数 35% SiC 粉后,由于 SiC 的密 度大于普通玻璃相,使多孔陶瓷样品 C 的体积密度 略有提高,达到 0.31 g/cm³,而孔隙率基本保持不变 (91.6%)。采用模压成形工艺制备的多孔陶瓷样品 D 则具有相对较高的体积密度和较低的孔隙率,分别 为 0.69 g/cm³ 和 79.3%,这是由于模压成形的坯体中 没有通过成形工艺专门引入气孔,坯体本身的孔隙率 明显低于前三个样品,因而其烧结后的孔隙率也较低。

图 6 为四种多孔陶瓷样品的压缩强度和热导率。从压缩强度来看,样品 A、C 和 D 均具有较高的强度,其中样品 A 的压缩强度最高,达到1.37 MPa;样品 D 和 C 的压缩强度相近,分别为1.23 和 1.19 MPa,两者成分类似,而样品 C 的孔隙率明显高于样品 D,说明样品 C 的烧结过程更充分,骨架更结实。样品 B 的压缩强度明显低于样品 A、C 和 D,仅为0.10 MPa,几乎一触即碎,可见仅在尾矿原料中添加石墨(样品 B),虽然可通过碳热还原反应获得高孔隙率的 SiC 多孔陶瓷,但其骨架过于脆弱,不具有使用价值;而在添加石墨的同时添加部分 SiC 粉(样品 C),则可在保持孔隙率基本不变的前提下显著提高多孔陶瓷的压缩强度。



图 5 铁尾矿多孔陶瓷的体积密度和显气孔率 Fig. 5 Bulk density and apparent porosity of porous ceramics



图 6 铁尾矿多孔陶瓷的压缩强度和热导率

Fig. 6 Compressive strengths and thermal conductivities of porous ceramics

对比四种多孔陶瓷样品的热导率可以看出(图 6), 铁尾矿多孔陶瓷样品 A 的热导率最低, 仅为 0.036 W/(m·K), 与玻璃纤维针刺毡相当, 是一种高效保 温隔热材料。在尾矿中加入石墨后, 由于碳热还原 反应, 多孔陶瓷 B 的主晶相由石英变为高导热的 SiC, 其热导率大幅提升到 0.17 W/(m·K)。在原料中 加入质量分数 35% SiC 粉后, 样品 C 在显著提高强 度的同时, 热导率进一步提升到 0.31 W/(m·K)。而 样品 D 的热导率在四种多孔陶瓷中最高, 达到 1.15 W/(m·K), 是一种性能优良的轻质导热材料。

从原料、工艺、性能等多方面对四种多孔陶瓷 样品进行综合比较,除样品 B 因强度太低而难以获 得应用外,其余样品各有特点。样品 A 的原料成本 最低,同时可最大限度消耗铁尾矿,提高尾矿利用 率,并且其热导率最低,在保温隔热领域应用前景 广阔;样品 C 具有最大的孔隙率及较高的强度和热 导率,作为相变材料载体使用时,相变材料含量高, 储能密度大,是一种性能优异的新型载体材料;样 品 D 工艺简单,生产成本低,且避免使用有机单体、 交联剂、引发剂、催化剂等化学试剂,更加绿色环 保,适合工业化批产,同时样品 D 具有最高的热导 率和较好的强度,作为轻质导热材料或复合相变材 料载体,应用潜力巨大。

3 结论

本研究以细颗粒高硅铁尾矿为主要原料,分别 采用泡沫注凝成形-常压烧结、泡沫注凝成形-反应 烧结和模压成形-反应烧结工艺制备了铁尾矿多孔 陶瓷以及三种以碳化硅为主晶相的多孔陶瓷材料, 分析了铁尾矿自身的烧结过程以及铁尾矿与石墨之 间的反应机理,对比了四种多孔陶瓷的孔隙率、压缩 强度、热导率等性能。结果表明,铁尾矿多孔陶瓷具 有较高的孔隙率 (87.2%)和极低的热导率 (0.036 W/(m·K)), 是一种高效保温隔热材料; 利用 铁尾矿与石墨之间的碳热还原反应,并加入碳化硅 作为辅助晶核,可获得高孔隙率(91.6%)和较高热导 率(0.31 W/(m·K))的碳化硅多孔陶瓷, 它是一种性 能优异的复合相变材料载体;而采用模压成形-反 应烧结工艺可制备高热导率(1.15 W/(m·K))的碳化 硅多孔陶瓷, 且其工艺简单, 绿色环保, 易于工业 化生产,作为轻质导热材料应用前景广阔。

参考文献:

[1] SARKER S K, HAQUE N, BHUIYAN M, et al. Recovery of strategically important critical minerals from mine tailings. *Journal*

1199

of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107622.

- [2] BEYLOT A, BODéNAN F, GUEZENNEC A G, et al. LCA as a support to more sustainable tailings management: critical review, lessons learnt and potential way forward. *Resources, Conservation* and Recycling, 2022, 183: 106347.
- [3] PIFFER V S, SOARES K, GALDINO A G S. Evaluation of mechanical and thermal properties of PP/iron ore tailing composites. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 221: 109001.
- [4] TANG C, LI K, NI W, et al. Recovering iron from iron ore tailings and preparing concrete composite admixtures. *Minerals*, 2019, 9(4): 232.
- [5] YANG C, CUI C, QIN J. Recycling of low-silicon iron tailings in the production of lightweight aggregates. *Ceramics International*, 2015, **41(1, Part B)**: 1213.
- [6] ZHAO J, NI K, SU Y, et al. An evaluation of iron ore tailings characteristics and iron ore tailings concrete properties. *Construction and Building Materials*, 2021, 286: 122968.
- [7] LEMOUGNA P N, YLINIEMI J, NGUYEN H, et al. Utilisation of glass wool waste and mine tailings in high performance building ceramics. *Journal of Building Engineering*, 2020, **31**:101383.
- [8] CHENG Y, HUANG F, LI W, *et al.* Test research on the effects of mechanochemically activated iron tailings on the compressive strength of concrete. *Construction and Building Materials*, 2016, **118**: 164.
- [9] LUO Y, WANG F, LIAO Q, *et al.* Effect of TiO₂ on crystallization kinetics, microstructure and properties of building glass-ceramics based on granite tailings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 572: 121092.
- [10] PENG Y, LIU Z, LIU X, et al. Preparation of composite micro-slag based on the application of tailings slag in cement and concrete. *Construction and Building Materials*, 2022, **322:** 126515.
- [11] ADIANSYAH J S, ROSANO M, VINK S, et al. A framework for a sustainable approach to mine tailings management: disposal strategies. Journal of Cleaner Production, 2015, 108: 1050.
- [12] FRANKS D M, BOGER D V, CôTE C M, et al. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. *Resources Policy*, 2011, 36(2): 114.
- [13] HUNG ANH L D, PÁSZTORY Z. An overview of factors influencing thermal conductivity of building insulation materials. *Journal of Building Engineering*, 2021, 44: 102604.
- [14] ADITYA L, MAHLIA T M I, RISMANCHI B, et al. A review on insulation materials for energy conservation in buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73: 1352.
- [15] NKWETTA D N, HAGHIGHAT F. Thermal energy storage with phase change material—a state-of-the art review. *Sustainable Cities and Society*, 2014, **10**: 87.
- [16] VILLASMIL W, FISCHER L J, WORLITSCHEK J. A review and evaluation of thermal insulation materials and methods for thermal energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **103**: 71.
- [17] WI S, PARK J H, KIM Y U, *et al.* Thermal, hygric, and environmental performance evaluation of thermal insulation materials for their sustainable utilization in buildings. *Environmental Pollution*, 2021, **272:** 116033.
- [18] GAO H, LIU H, LIAO L, et al. A novel inorganic thermal insulation material utilizing perlite tailings. Energy and Buildings, 2019, 190: 25.
- [19] ZHAO J, LI S. Life cycle cost assessment and multi-criteria decision analysis of environment-friendly building insulation materials—a review. *Energy and Buildings*, 2022, 254: 111582.
- [20] ABU-JDAYIL B, MOURAD A H, HITTINI W, et al. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: an overview. *Construction and Building Materials*, 2019, 214: 709.

- [21] ARUMUGAM P, RAMALINGAM V, VELLAICHAMY P. Effective PCM, insulation, natural and/or night ventilation techniques to enhance the thermal performance of buildings located in various climates—a review. *Energy and Buildings*, 2022, 258: 111840.
- [22] GAO D C, SUN Y, FONG A M L, et al. Mineral-based form-stable phase change materials for thermal energy storage: a state-of-the art review. Energy Storage Materials, 2022, 46: 100.
- [23] WU J, CHEN H, LUO X, *et al.* Design, fabrication, microstructure, and properties of highly porous alumina whisker foam ceramic. *Ceramics International*, 2022, 48(2): 2776.
- [24] WU Q, HUANG Z. Preparation and performance of lightweight porous ceramics using metallurgical steel slag. *Ceramics International*, 2021, 47(18): 25169.
- [25] VAKIFAHMETOGLU C, ZEYDANLI D, COLOMBO P. Porous polymer derived ceramics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2016, **106**: 1.
- [26] SONG Q, BAO J, XUE S, et al. Study on the recycling of ceramic polishing slag in autoclaved aerated foam concrete by response surface methodology. *Journal of Building Engineering*, 2022, 56: 104827.
- [27] TORKITTIKUL P, CHAIPANICH A. Utilization of ceramic waste as fine aggregate within Portland cement and fly ash concretes. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(6): 440.
- [28] WANG Y, HUANG X, CHU J, et al. Analysis of polishing waste ceramic foam packing in evaporative cooling. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 212: 118477.
- [29] ZHANG B, HUANG H, LU X. Fabrication and properties of C/SiC porous ceramics by grinding-mould pressing-sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(5): 1775.
- [30] TIAN C, HUANG X, GUO W, et al. Preparation of SiC porous ceramics by a novel gelcasting method assisted with surface modification. *Ceramics International*, 2020, 46(10, Part B): 16047.
- [31] LIANG X, LI Y, YAN W, et al. Preparation of SiC reticulated porous ceramics with high strength and increased efficient filtration via fly ash addition. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(4): 2290.
- [32] HAMMEL E C, IGHODARO O L R, OKOLI O I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. *Ceramics International*, 2014, 40(10, Part A): 15351.
- [33] ZHANG W. Tribology of SiC ceramics under lubrication: features, developments, and perspectives. *Current Opinion in Solid State* and Materials Science, 2022, 26(4): 101000.
- [34] KARUNADASA K S P, MANORATNE C H, PITAWALA H M T G A, et al. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by *in-situ* high-temperature X-ray powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, **134**: 21.
- [35] 李润丰,周洋,李世波,等.北京地区细颗粒铁尾矿烧结过程与 机理研究.建筑材料学报,2018,21(04):672.
- [36] CHEN H, LI B, ZHAO M, et al. Lanthanum modification of crystalline phases and residual glass in augite glass ceramics produced with industrial solid wastes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, **524:** 119638.
- [37] 陈伟丽, 李保卫, 张雪峰, 等. 烧结工艺对 Fe/辉石基高熵陶瓷 显微结构的影响. 人工晶体学报, 2019, **48(9)**: 1685.
- [38] LIU X, ZHOU Y, LIU X, et al. SiC-based porous ceramic carriers for heat-conductive phase change materials through carbothermal reduction method. *International Journal of Applied Ceramic Tech*nology, 2021, **18(1)**: 91.
- [39] 张广强. 不同初始状态的 SiO₂ 在高温高压下的结构转变研究. 长春: 吉林大学博士学位论文, 2009.
- [40] 刘和兴. 原位制备多孔生物质碳化硅/碳复合材料的研究. 武汉: 武汉科技大学硕士学位论文, 2020.