

综合利用与环保

赤泥基建筑保温材料制备研究

李芳¹, 郑现菊²

(1. 河南信息统计职业学院, 河南 郑州 450008; 2. 郑州财经学院, 河南 郑州 450044)

[摘要] 赤泥是氧化铝生产过程中产生的固体废弃物,大部分以堆存为主,其处置利用是铝工业所面临的重要课题之一。以拜耳法赤泥为主要原料,协同粉煤灰、陶瓷抛光废渣等物料利用烧结法制备建筑保温材料,试验考察了赤泥掺量、烧结温度、发泡剂用量等对保温材料性能的影响,结果表明,在赤泥添加量40%、烧结温度为1070℃、发泡剂用量3%的较优工艺条件下,制备的产品性能达到行业相关标准要求。该技术不仅可以规模化消纳赤泥,还充分利用了陶瓷抛光废渣等工业固废,为多固废协同利用提供了新的途径。

[关键词] 氧化铝冶炼; 赤泥; 陶瓷抛光废渣; 建筑保温材料; 烧结法; 工业固废

[中图分类号] X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)02-0093-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2022.02.015

赤泥是氧化铝生产过程中产生的固体废弃物,因含有氧化铁而呈红色^[1-3]。因铝土矿品位、生产方法和技术水平的不同,每吨氧化铝产生0.8~1.5 t赤泥^[4]。赤泥具有碱性强、成分和结构复杂等特点,目前大部分赤泥处置仍然以堆存为主^[5-6]。据统计,赤泥的综合利用率仅为15%,累计储量已达40亿t^[7],且以每年1.2亿t的速度快速增长^[8],如何处置及利用赤泥是铝工业所面临的重要课题之一。

国内外科研工作者对赤泥的处置及利用开展了大量研究,并取得了卓有成效的结果,如:利用赤泥制备水泥熟料^[10-12],制备环境功能材料^[13-14],回收稀土元素提取(Sr/La/Ce/Nd)^[15-16],等。但是这些技术存在产品附加值低、赤泥消纳量少或处理不彻底等问题,并未得到规模化应用。近年来,随着国内建筑节能技术推广应用,建筑保温材料的需求得到快速增长。截至目前,中国仅有5%的建筑达到了

节能标准,远低于发达国家的65%。赤泥中含有丰富的硅质和铝质成分,是潜在的保温材料。将赤泥调质后用作生产建筑保温材料的原料,不仅可实现赤泥中的有价值组分利用,而且有助于规模化消纳赤泥,并提升我国建筑节能水平。

以拜耳法赤泥为主要原料,以粉煤灰和陶瓷抛光废渣等为辅料,利用烧结法制备轻质保温材料,为多固废协同利用提供新的途径。

1 试验内容

1.1 试验原料及组成

试验所需主要原料为拜耳法赤泥、粉煤灰、陶瓷抛光废渣等。拜耳法赤泥取自中铝河南分公司赤泥堆场,粉煤灰取自中铝河南分公司电厂,陶瓷抛光渣取自佛山百特陶瓷公司。采用X射线荧光光谱仪对各原料化学组成进行分析,结果如表1所示。

1.2 试验辅料及试剂

试验辅料中高岭土为分析纯;水为实验室自制蒸馏水;发泡剂为实验室自制,主要化学成分为MgCO₃和SiC。

1.3 试验原理及思路

试验原理:赤泥、粉煤灰、陶瓷抛光粉等原料均

[收稿日期] 2021-10-21

[作者简介] 李芳(1980—),女,河南新乡人,硕士,副教授,主要从事工程管理、工程造价等方面的研究。

[基金项目] 河南省教育厅规划项目课题(ZJB13039)。

[引用格式] 李芳,郑现菊.赤泥基建筑保温材料制备研究[J].中国有色冶金,2022,51(2):93-98.

为含铝和硅的原料,通过复配、成型、烧结等工艺,制备成以莫来石、钙长石等为主要矿物组成的轻质隔

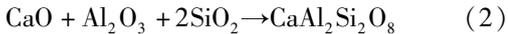
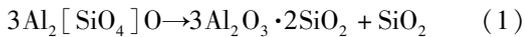
热耐火材料。在烧结过程中主要涉及的化学反应见式(1)~(4)。

表1 原料化学组成

Table 1 Chemical composition of raw materials

%

原料	组分								损失量
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	
赤泥	25.43	28.58	11.77	4.55	12.97	1.54	2.07	2.14	10.2
粉煤灰	43.01	45.88	2.60	0.10	3.54	0.47	0.45	1.70	0.25
陶瓷抛光废渣	16.49	64.37	0.90	3.41	1.97	5.67	0.96	0.02	4.8



通过抛光废渣、高岭土等物料的添加调节赤泥和粉煤灰中的原料构成,实现赤泥基建筑保温材料的复配设计。目标成分以莫来石、钙长石等主要烧结相,辅助一些高温发泡剂,烧结过程中产生大量闭气孔,使得保温材料具有较低体积密度。试验过程中主要考察原料的配比、烧结温度、发泡剂用量等因素对最终建筑保温材料性能的影响。

1.4 试验步骤

1.4.1 生坯制备

首先利用立式行星高能球磨机(UBE-V0.2L)对3种主要原料研磨处理4h,确保90%物料能通过200目筛网。在生坯制备过程中添加一定量的发泡剂,促使保温材料形成多孔结构。此外,生坯制备过程中还添加一定量的高岭土用来增强坯体的塑性。基于试验原料成分分析、目标烧结相构成,设计了赤泥基建筑保温材料的制备配比,如表2所示。将生料按照配比表进行称量、混匀后添加适量的水(约占总物料中的6%)进行充分搅拌。采用半干压成

表2 赤泥基建筑保温材料原料配比

Table 2 Raw material ratio of red mud-based building insulation materials

%

编号	赤泥	粉煤灰	抛光废渣	高岭土	发泡剂
1 [#]	30	20	30	17	3
2 [#]	35	20	25	17	3
3 [#]	40	20	20	17	3
4 [#]	45	15	20	17	3
5 [#]	50	15	15	15	3
6 [#]	40	24	20	15	1
7 [#]	40	23	20	15	2
8 [#]	40	21	20	15	4
9 [#]	40	20	20	15	5

型工艺,成型压力为15 MPa,保压时间为10 min,制成210 mm × 100 mm × 55 mm型坯。

1.4.2 生坯干燥及高温烧制

将成型后的生坯,在105℃烘箱内进行干燥4h,充分脱除生坯中的附着水,然后将其置于马弗炉恒温带内,以5℃/min的升温速度加热至烧结温度,并保温4h。本试验选择烧结温度区间为1030~1110℃,最后以炉冷方式结束试验,取出烧成料进行性能检测分析。

1.4.3 分析表征

体密度 ρ (单位 kg/m^3)可用来反应材料的孔隙率。利用AccuPyc1330全自动真密度分析仪,采用气体置换技术测定烧后试样真密度;利用FoamPyc软件分析得出保温材料闭孔率;利用C43电子万能材料试验机,以0.5 mm/min的压头速度测定材料抗压强度;应用水流量平板法测定导热系数(YB/T4130—2005);采用科夫尔(Kofler)热板法的方法测定试样软化温度。

2 试验结果与讨论

2.1 赤泥含量对保温材料性能影响

将赤泥含量为30%、35%、40%、45%、50%的试样(对应表2中编号1[#]~5[#])在温度1070℃下烧制4h。赤泥用量与制备坯体的体密度、闭气孔率、抗压强度、热导系数及软化温度等指标的关系如图1所示。

由图1可知,保温材料体密度随着赤泥含量提升呈现出先降低后增加趋势。在赤泥添加量为40%时,烧制的保温材料试样体密度最小,约为0.25 g/cm³;试样闭气孔率与体密度变化趋势相反,在赤泥用量为40%时,达到最大闭气孔率值,即72.08%。这是因为赤泥是铝土矿碱浸后废渣,赋存低熔点碱金属化合物,如Fe₂O₃、K₂O、Na₂O、CaO等,

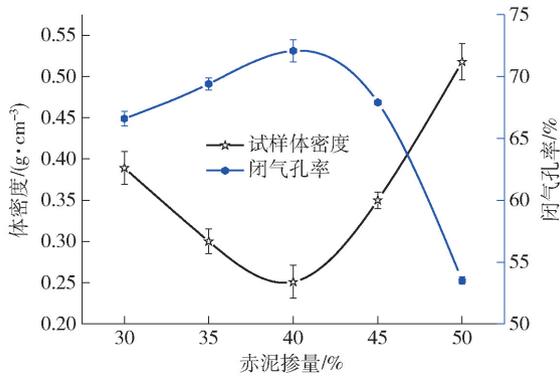


图1 试样体密度及闭气孔率与赤泥掺量的关系

Fig. 1 Relationship between the density and closed porosity of the specimen body and the amount of red mud dosing

而这些金属氧化物在高温烧结环境下容易转变成液相。因此,在高温下,坯体中的液相含量随赤泥用量增加而增多。当赤泥添加量超过40%,高温下过多的液相会充满坯体内空隙导致体密度增加,同时引起闭气孔率降低。

由图2可知,赤泥添加量在30%~45%内,试样的抗压强度随赤泥用量增加呈现逐渐增大趋势,超过45%后强度略有下降。试样中的闭孔对保温材料的强度有利,因为封闭孔隙可以起到纵梁的作用,有效分散外力,提高试样的抗压强度。此外,封闭孔隙可以提高建筑材料的保温性能。

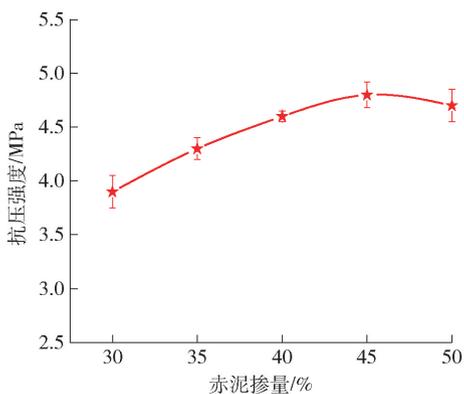


图2 试样抗压强度与赤泥掺量的关系

Fig. 2 Relationship between compressive strength of specimens and the amount of red mud dosing

赤泥用量与保温材料导热系数关系如图3所示。在赤泥用量为30%~40%,导热系数变化与赤泥量负相关,最小导热系数为0.06 W/(mK),赤泥用量超过

40%后,导热系数变化与赤泥用量呈正相关。保温材料导热系数与其自身的微观结构有关,尤其与其孔隙参数(如孔隙率、孔径和孔隙形态)有关。对于建筑保温材料来说,提高闭气孔率至关重要,因为闭孔可以有效地减少传热。此外,从图3还可以得出,试样软化温度随赤泥添加量增加逐渐降低,这是因为赤泥中含有较多低熔点化合物,导致烧制后试样熔点降低。

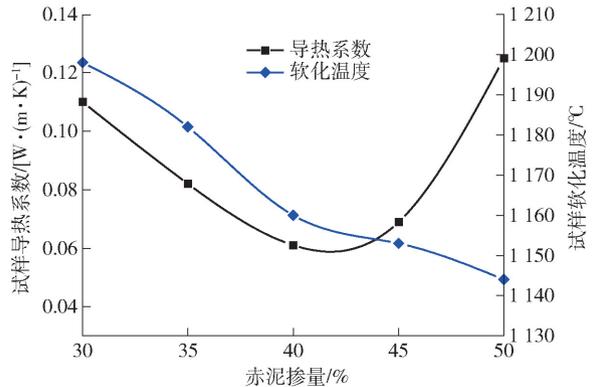


图3 试样热导系数和软化温度与赤泥掺量的关系

Fig. 3 Relationship between thermal conductivity and softening temperature of specimens and red mud dosing

综合上述,赤泥掺量对试样体密度、闭气孔率、抗压强度、导热系数及软化温度等指标的影响分析,选择40%较为适宜。

2.2 烧结温度对保温材料性能影响

试样的烧结温度主要取决于原材料的化学组成和配比。试样中的碱金属氧化物可以有效降低烧结温度,提高样品的强度。试验选取表2中3#配比进行研究。烧结温度对体密度、闭气孔率、抗压强度的影响如图4所示。

从图4可知,试样体密度随烧结温度先降低后增加,闭气孔率随烧结温度先升高后降低,两者均在烧结温度为1070 °C时达到极值,此时体密度达到最小值0.25 g/cm³,闭气孔率达到最大值72.08%。这是因为高温下发泡剂被试样中液相包裹,当烧结温度较低时,液相黏度大不利于气孔形成、长大,因此在1030 °C气孔率较低,仅为49.68%;随着烧结温度的升高,液相的含量和流动性不断增加,孔壁变薄,有利于孔隙的形成,使样品的孔隙率增加,但过高的烧结温度会大力促进碱金属氧化物的熔融,使试样的孔隙率降低,从而使这些性能恶化。综上分

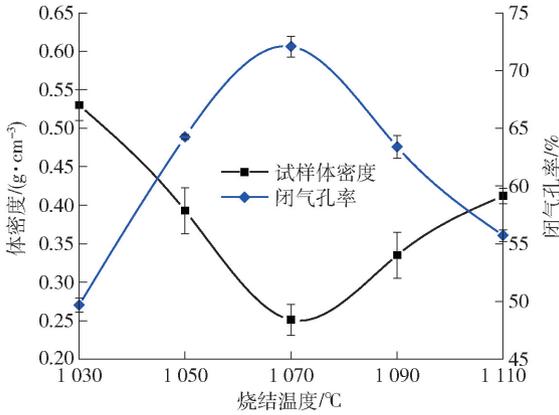


图4 试样体密度及闭气孔率与烧结温度的关系
Fig.4 Relationship between specimen bulk density and closed porosity and sintering temperature

析,较为适宜的烧结温度为 1 070 ℃。

试样抗压强度与温度关系如图 5 所示,在 1 030 ~ 1 070 ℃内试样强度随烧结温度升高而增加,超过 1 070 ℃后,烧结温度增加强度反而降低,可能的原因是温度影响坯体中液相和气孔量导致试样致密度性变化而呈现先增强后减低现象。

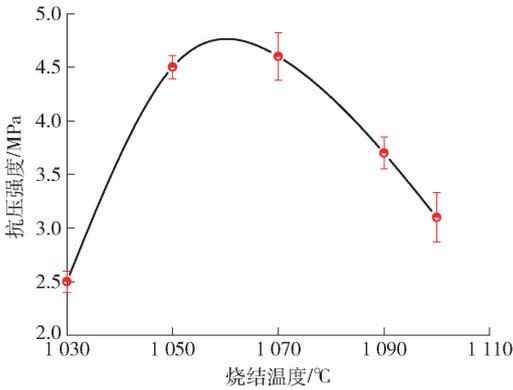


图5 试样抗压强度与烧结温度的关系
Fig.5 Relationship between compressive strength of specimens and sintering temperature

2.3 发泡剂用量对保温材料性能影响

发泡剂用量与试样体密度和闭气孔率关系如图 6 所示。试样体密度随发泡剂用量增加逐渐降低,而闭气孔率随发泡剂用量增加逐渐升高。这是因为发泡剂添加量少时,试样在烧结过程中发泡不充分,导致坯体密实,气孔率低。当发泡剂添加量超过 3% 后,继续增加发泡剂用量,试样体密度和闭气孔率变化幅度变小。

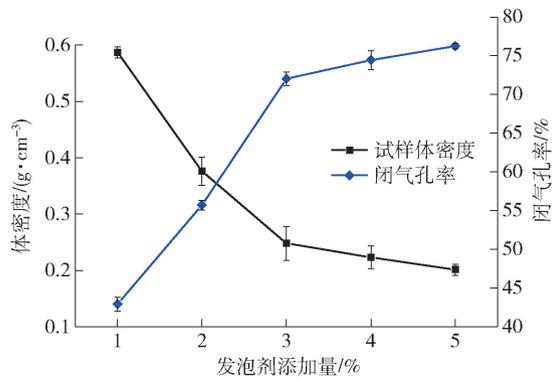


图6 发泡剂添加量对试样体密度及闭气孔率的影响规律
Fig.6 Effect of foam addition on the density and closed-cell porosity of specimens

发泡剂用量与建筑保温材料试样抗压强度关系如图 7 所示,可知保温材料抗压强度随发泡剂用量增加而降低。当发泡剂用量为 3% 时,试样抗压强度为 5.0 MPa,发泡剂用量为 4% 时,强度为 3.9 MPa,发泡剂用量为 5% 时,强度为 3.6 MPa,试样强度的降低是因为试样中气孔率增加导致的。

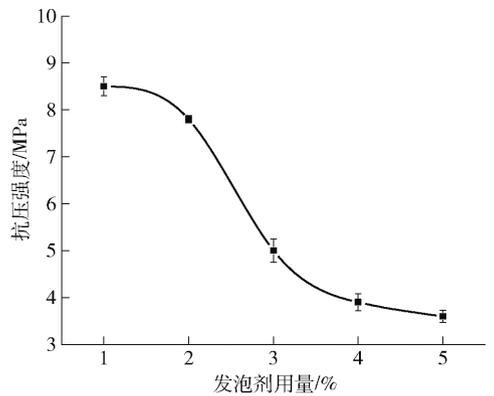


图7 发泡剂用量与保温材料抗压强度关系
Fig.7 Relationship between the amount of foaming agent and the strength of the insulation material

综合赤泥基材料体密度、闭气孔率及强度指标,发泡剂添加量选择 3% 较为适宜。

3 较优条件验证试验

基于上述分析,赤泥基建筑保温材料最佳制备工艺条件为:赤泥添加量为 40%,粉煤灰用量为 20%,抛光废渣用量为 20%,高岭土用量为 17%,发泡剂用量为 3%,烧结温度为 1 070 ℃。在最佳工艺

条件下指标的样品性能如表3所示。试样外观如图8所示,微观结构如图9所示。

表3 赤泥基建筑保温材料性能

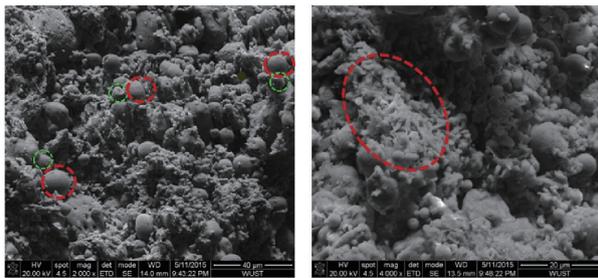
Table 3 Performance of red mud-based building insulation materials

性能指标	体积密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	抗压强度/ 度/MPa	热导系数/ [$\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{k})^{-1}$]	软化温度/ 度/ $^{\circ}\text{C}$	气孔率/ %
数值	0.25	4.6	0.06	1 160	72.08



图8 赤泥基保温材料坯体外观

Fig. 8 Appearance of red mud-based insulation material blanks



(a) 2 000倍

(b) 4 000倍

图9 赤泥基保温材料微观结构

Fig. 9 Microstructure of red mud-based insulation material

由表3可知,较优条件下制备的坯体试样的导热系数、抗压强度满足JG/T 511—2017《建筑装饰用发泡陶瓷保温板》要求。

从图9可以看出,烧后试样部分小粒径颗粒附着或填充于大粒径颗粒之间,提高了制品的强度;此外,烧后试样还存在“片状”“絮状”低熔相的桥梁、粘结作用,进一步增强了试样的强度。

4 结论

以拜耳法赤泥为主要原料,协同粉煤灰、陶瓷抛光废渣等物料,利用烧结法制备建筑保温材料,考察了赤泥掺量、烧结温度、发泡剂用量等对保温材料性能的影响,得到如下结论。

1)以赤泥、粉煤灰、抛光废渣为原料,添加适量高岭土和发泡剂,通过烧结制备建筑保温材料在技术上可行。

2)赤泥基保温材料最佳制备工艺条件为赤泥掺量40%、烧结温度1 070 $^{\circ}\text{C}$ 、发泡剂用量为3%,此条件下制备的保温材料性能满足行业相关标准规范要求。在表2配比试验范围内,粉煤灰、抛光废渣、高岭土等原料配比变化,对制备的保温材料性能影响不大,均可满足相关标准要求。

3)将赤泥用于建筑保温材料制备,不仅可以规模化消纳赤泥,还充分利用了陶瓷抛光废渣等工业固废,促进了节能减排和绿色可持续发展,值得推广。

[参考文献]

- [1] KHAIRUL M A, ZANGANEH J, MOGHADDERI B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 483–498.
- [2] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 187–199.
- [3] LIU Y T, QIN ZH H, CHEN B. Experimental research on magnesium phosphate cements modified by red mud[J]. Construction and Building Materials, 2020, 231: 117131.
- [4] VENKATESH C, CHAND M S R, NERELLA R. A state of the art on red mud as a substitutional cementitious material [C] // Annales de Chimie: Science des Matériaux, 2019, 43(2): 99–106.
- [5] LI SH, KANG Z SH, LIU W CH, et al. Reduction behavior and direct reduction kinetics of red mud-biomass composite pellets[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(1): 126–135.
- [6] NOVAIS R M, CARVALHEIRAS J, SEABRA M P, et al. Innovative application for bauxite residue: Red mud-based inorganic polymer spheres as pH regulators[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 358: 69–81.
- [7] ZHANG X K, ZHOU K G, LEI Q Y, et al. selective removal of iron from acid leachate of red mud by aliquat 336[J]. JOM, 2019, 71(12): 4608–4615.
- [8] KLAUBER C, GRÄFE M, POWER G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1–2): 11–32.
- [9] LI X B, XIAO W, LIU W, et al. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009.
- [10] KANG S P, KWON S J. Effects of red mud and alkali-activated slag cement on efflorescence in cement mortar[J]. Construction and Building Materials, 2017, 133: 459–467.
- [11] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: a review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 141: 187–199.
- [12] ROMANO R C O, BERNARDO H M, MACIEL M H, et al. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition[J].

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131 (3): 2477 – 2490.
- [13] AYDIN S, AYDIN M E, BEDUK F, et al. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe_3O_4 /red mud-nanoparticles[J]. Science of the Total Environment, 2019, 670: 539 – 546.
- [14] MYMRIN V, ALEKSEEV K, FORTINI O M, et al. Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 161: 376 – 381.
- [15] LI G H, YE Q, DENG B, et al. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues[J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 62 – 68.
- [16] BASTURKCU H. Extraction of lanthanum and yttrium from red mud following elimination of ionic impurities[J]. Separation Science and Technology, 2020: 1 – 10.
- [17] FU L P, HUANG A, GU H, et al. Properties and microstructures of lightweight alumina containing different types of nano-alumina[J]. Ceramics International, 2018, 44 (15): 17885 – 17894.

Preparation of red mud based building insulation materials

LI Fang¹, ZHENG Xian-ju²

(1. Henan Vocational College of Information Statistics, Zhengzhou 450008, China;

2. Zhengzhou Institute of Finance and Economics, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Red mud is solid waste from the process of alumina production, most of which is treated by stockpiling, its treatment and utilization is one of the major topics facing the aluminum industry. In this paper, By using red mud of Bayer process as the main raw material, together with fly ash, ceramic polishing waste powder and other materials, the building insulation material is prepared with sintering process. The result shows that under the relatively optimum conditions of 40% of added red mud, 1 070 °C of sintering temperature and 3% of foaming agent dosage, the performances of the prepared products can reach the relevant code requirements of the industry. By using this technology, not only the red mud can be treated and utilized in large scale, but also the ceramic polishing waste powder and other industrial solid waste can be fully made use of, blazing a new path for utilizing the multi-solid-waste in a synergistic way.

Key words: alumina smelting; red mud; ceramic polishing waste powder; building insulation material; sintering process; industrial solid waste

(上接第 92 页)

Determination of barium sulfate in copper anode slime by gravimetric method

NING Jun-bin¹, ZHAO Shu-yun², GUO Hai-zhen¹

(1. Inspection & Test Center, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China;

2. Metallurgy Research Institute, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract: The content of barium sulfate in copper anode slime is of great significance to the further metallurgical treatment of copper anode slime. At present, the commonly used barium sulfate measurement methods include turbidimetry, spectrophotometry, inductively coupled plasma spectroscopy, etc. When the sample composition is relatively complex, general measurement methods tend to convert barium element into barium carbonate precipitate and then into the form of soluble barium salt for measurement. In this paper, by taking advantage of low solubility of barium sulfate, a saturated solution of hydrochloric acid-ammonium bifluoride-nitric acid potassium chlorate is used to dissolve the coexisting substances of barium sulfate, and then the content of barium sulfate in the sample is determined by gravimetric method. The test results show that the detection limit of barium sulfate in this method is 9 mg. When the content of barium sulfate is between 8% and 15%, the relative error is not greater than $\pm 3\%$, which can meet the requirements of production control. This method provides a new idea for measurement of barium sulfate.

Key words: copper anode slime; barium sulfate; dissolution of coexisting substances; ammonium bifluoride; silica; gravimetric method; detection limit; relative error