

锌窑渣再利用以烧制铁基金属陶瓷及其展望

王闯, 张快, 严红燕, 李运刚

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 简述了与锌窑渣、铁基金属陶瓷相关的内容和研究成果, 为合理利用锌窑渣, 分析了锌窑渣的物相组成和化学成分等对制备铁基金属陶瓷时烧结的影响; 从相界面润湿性、原料质量等方面总结了以锌窑渣为原料烧制铁基金属陶瓷的困难之处, 并据此提出了改善陶瓷力学性能的相关措施; 旨在高效利用冶金固废, 提高锌窑渣再利用方向的合理性。

关键词: 锌窑渣; 铁基金属陶瓷; 烧结; 润湿性; 力学性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.002

中图分类号: TD989; X753 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0008-05

长期以来锌窑渣的处理利用一直困扰着人们, 以至于锌窑渣仅用作水泥配料甚至废弃堆积, 导致其中的有价金属及焦粉资源等白白浪费且污染土壤水体, 虽说当前可利用现有技术回收其中的焦粉及有价金属, 但是这些技术基本都存在过程繁琐费用高、有价金属回收单一等缺点而有待改善, 因此近年来人们正致力于探索锌窑渣合理高效的处理利用方式^[1-2]。

随着机械与设备的发展, 单一的金属材料 and 无机非金属材料已不能满足个别领域的特殊需求, 例如高载荷制动闸片、保温绝热材料等, 自金属陶瓷问世以来, 铁基金属陶瓷一直在一些特殊领域扮演着重要角色, 铁基金属陶瓷同时具备金属铁和陶瓷的某些优点, 在不失金属铁的高强度、高韧性的情况下, 还表现出陶瓷的耐高温、耐摩擦、低密度等性能, 成为这类领域个别构件制备的理想材料, 具有十分广阔的发展前景^[3]。

1 锌窑渣及铁基金属陶瓷简介

当前炼锌企业的炼锌方式主要为湿法炼锌, 原始锌矿经湿法炼锌后产生浸出渣, 浸出渣配加一定量焦粉后可作为回转窑挥发法提锌的原料来源, 经回转窑挥发法提锌后产生锌窑渣; 此外, 由于我国多组分共生铁矿石储量大且含锌元素, 特别是西南地区更为明显, 因此, 个别钢铁企业的冶炼粉尘内富含锌, 含锌粉尘经回收处理后可作为回转窑挥发法提锌的原料来源。综上, 锌窑渣为二次渣, 但锌窑渣中不仅残留有原始锌矿中的银、铜等有价金属, 还残留有浸出渣所配加的焦粉、未能被焦粉还原并挥发回收的金属氧化物等资源, 加之锌窑渣的堆放、难处理及环境污染等问题, 使得寻找一种新的锌窑渣处理利用方式迫在眉睫。

铁基金属陶瓷是金属基金属陶瓷中的一种, 且以高熔点高硬度的氧化物作为陶瓷相居多, 理想

收稿日期: 2019-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51804126)

作者简介: 王闯 (1994-), 男, 硕士研究生, 从事冶金物理化学研究。

通讯作者: 李运刚 (1958-), 男, 博士, 教授, 主要从事冶金物理化学研究, Email:lyg@ncst.edu.com。

成分主要为金属相铁和陶瓷相铁铝尖晶石，其中陶瓷相约占15%~50%体积分数，铁基金属陶瓷之所以同时具备铁的高韧性和陶瓷的耐高温摩擦等优良性能，是因为铁基金属陶瓷在铁基体的基础上引入了陶瓷颗粒作为增强体，意在引入第二相以强化铁基体的耐磨、硬度等方面的缺陷，金属相与陶瓷颗粒之间以适宜的液相润湿，互相强化，因此铁基金属陶瓷的力学性能优越，同时具备金属铁和陶瓷的某些优点^[4]。

2 锌窑渣的物相与化学成分对烧结的影响

以锌窑渣为原料烧制铁基金属陶瓷时，锌窑渣的物相组成及化学成分等方面必须满足铁基金属陶瓷烧制的基本原料要求；由于各提锌企业的提锌工艺、设备、流程、操作等存在差异，因此，不同提锌厂产出的锌窑渣，甚至于同一提锌厂不同批次的锌窑渣的化学成分及含量都不可能完全

相同，锌窑渣具体的化学成分及含量不具有广泛性，但针对某一提锌企业输出较稳定的一类锌窑渣进行系统的分析，以寻找经济有效的处理方法仍具有重要意义；同时，各提锌企业产出的锌窑渣的物相组成基本相同。

2.1 物相组成

对某提锌企业产出的锌窑渣进行物相分析，分析表明该批锌窑渣的主要物相组成为硅铝酸钙、氧化铝、铁堇青石、莫来石等；硅铝酸钙强度及导热率高；铁堇青石热膨胀系数及热传导系数低、高温力学及热学性能优良，在一定程度上可降低铁基金属陶瓷的烧结温度且利于充分烧结；莫来石耐高温、强度高、导热系数及热膨胀系数低，且在细晶强化方面效果显著，均有利于铁基金属陶瓷的烧制^[5]。

2.2 化学成分

某提锌企业某批次的锌窑渣主要化学成分及含量见表1。

表1 某企业锌窑渣的主要化学成分及含量/%
Table 1 Main chemical composition and content of zinc kiln slag in an enterprise

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	其他
25.52	6.50	16.92	16.89	3.10	0.82	0.63	0.39	0.22	29.01

2.2.1 氧化铝及氧化铁成分

1959年首例铁基金属陶瓷问世，制备原料为铁粉和Al₂O₃粉末，意在引入氧化铝颗粒以强化铁基体，从而改善铁相的耐磨、硬度等缺陷，但氧化铝颗粒与铁相之间的润湿结合效果并不好，后来人们发现，以Al₂O₃为增强体，烧结形成铁铝尖晶石(FeAl₂O₄)后，铁铝尖晶石与铁相间的润湿结合效果相对较好，且适宜含量的焦粉和Fe₂O₃、Al₂O₃等均是合成铁铝尖晶石的必备原料(Fe₂O₃+2Al₂O₃+C=2FeAl₂O₄+CO)^[6-7]；而这批锌窑渣中氧化铝及氧化铁的含量分别为6.50%和25.52%，所占比例较高，且以锌窑渣粉末为原料，实际试验制得的铁基金属陶瓷稍偏向于多孔陶瓷，陶瓷相为氧化物陶瓷相。

2.2.2 其他氧化物成分

研究表明，锌窑渣内所含有的TiO₂、MnO₂等单相物质可使陶瓷的晶粒界面生长速度不同而形成棒状晶粒，以达到自增韧的效果，TiO₂能明显降低铁铝尖晶石的合成温度，MnO₂在改善铁基金属陶瓷的物化性能、减小气孔率等方面有一定作用；MgO在铁基金属陶瓷烧制过程中可与Fe₂O₃经一系列反应生成尖晶石固溶体，促进烧结，且在烧结过程中固溶氧化镁可在一定程度上改善铁基金属陶瓷的力学性能；ZnO、PbO、CdO等氧化物是锌浸出渣普遍含有的成分，但浸出渣配加焦粉再经回转窑挥发法提锌而产生锌窑渣后，这些氧化物在锌窑渣内的含量则极其微小甚至偶见，因而对铁基金属陶瓷的烧制影响甚微；可见，锌

窑渣所含有的氧化物多数可在铁基金属陶瓷的基体强化、提高致密性等方面发挥重要作用,均有利于铁基金属陶瓷的烧制。

2.3 锌窑渣的粉化成型

目前铁基金属陶瓷的制备方法并不单一,各具优缺点,对于粉末冶金法,锌窑渣原料粉化成型的质量也是影响烧结质量的重要因素,制备铁基金属陶瓷时,粉末原料为铁粉和锌窑渣粉末,经一系列配料设计及原料混匀、研磨后,可采用PVC粘结剂压样成型、烘干以待烧制,此外,干湿法成型的选择因金属陶瓷的粉末原料含水量及具体形状用途而定,干湿法成型外的其他成型方法如压滤法成型、净尺寸成型等也正在发展^[8-10]。

3 铁基金属陶瓷力学性能的改善措施

以锌窑渣为原料烧制铁基金属陶瓷时,铁基金属陶瓷力学性能的优良与否是衡量锌窑渣再利用方向合理性的重要标准;而铁基金属陶瓷的力学性能主要与铁相和陶瓷相间的相界面润湿效果有关,润湿性差会使铁基金属陶瓷的力学性能下跌,目前仅发现金属铁与氧化物陶瓷相中的铁铝尖晶石润湿效果相对较好^[11];除相界面润湿性外,烧结质量、原料质量等也是影响铁基金属陶瓷力学性能的重要因素。

3.1 相界面润湿性

陶瓷颗粒表面产生氧化膜以及吸附气体水分等是影响金属与陶瓷界面间润湿效果的关键因素,因此对金属陶瓷进行镀镍、包镍等表面处理以提高润湿性在一定程度上达到了预期的效果。此外,烧结前期的一系列的配料准备也会对界面润湿性造成严重影响,合理的配料设计及原料混匀后,对锌窑渣进行原料预处理、添加氧化物、采用无水乙醇湿磨、合理的成型粘结剂、待烧结样品的含水量等均会在一定程度上改善或影响润湿效果^[12];虽说采用化学或物理的方法合成粉体原料针对性强,可在很

大程度上改善配料准备对烧制时润湿性的影响,但旨在对锌窑渣的合理再利用,故采用纯物质粉体为原料以改善铁基金属陶瓷的相界面润湿效果此处不多论述。

3.2 烧结质量

烧结质量的好坏主要与样品烧制时的烧制温度、烧制压力、保温时间等有关,铁基金属陶瓷合理的烧制温度应稍低于金属相的熔点,烧制不施压将会对烧制温度及保温时间等产生影响,具体影响因个例差异而各不相同;除管式炉烧制外,真空烧制、热等静压烧制等烧制工艺也正趋于成熟,但是铁基金属陶瓷烧制完成后的孔洞问题仍难以解决,提高烧制温度、延长保温时间可改善铁基金属陶瓷的致密性降低孔洞率,但也可能会造成铁相溢出^[9],粉末原料内混入一定量的铬粉,经氢气气氛无压烧制后,氧化铬与氧化铝高温固溶可降低铁基金属陶瓷的孔洞率^[12];低温烧制是当前国内外的科研热潮,烧成温度若降低200℃能耗将缩减30%~40%,烧制温度在铁基金属陶瓷性能及节能方面的矛盾将会对锌窑渣再利用以烧制铁基金属陶瓷的持续健康发展带来严重影响^[10]。

3.3 原料预处理与复合强化

采用铁粉和锌窑渣粉末为原料烧制铁基金属陶瓷,由于锌窑渣成分复杂,与针对性强的化学或物理的方法合成的粉体原料相比纯净度相差甚远,故以锌窑渣粉末为原料,制备出力学性能特别优良的铁基金属陶瓷存在一定的难度;但旨在对锌窑渣的固废处理与再利用,且金属陶瓷均具备一定的力学保障,因此该锌窑渣的处理再利用方式具有重要意义,可在提高材料的力学性能及锌窑渣的高效利用模式方面着重探索,对于锌窑渣氧化物成分外的少量其他成分,如少量金属单质及硫化物等,可在成本允许的范围内采用化学多元素分析法分离有害元素、氧化脱硫等工艺对锌窑渣进行原料预处理,以改善锌窑渣内的硫化物等

杂质在烧结时的负面影响，从而更好的满足铁基金属陶瓷烧制时的原料要求，提高冶金固废利用率。

为缓解铁基金属陶瓷在承受载荷或摩擦制动时铁基体的断裂或陶瓷颗粒的脱落现象，在铁基金属陶瓷烧制及研究时，除陶瓷颗粒与铁相间的润湿结合以强化铁基体外，还可以将纤维、晶须强化基体等考虑在内，均属于引入第二相强化，或者将铁基金属陶瓷本身的两相间润湿结合强化与纤维或晶须强化基体并存，即复合强化，以达到提高铁基金属陶瓷的力学性能、改善基体的断裂或陶瓷颗粒的脱落、高效利用锌窑渣的目的^[13-14]。

4 结 论

利用锌窑渣烧制铁基金属陶瓷是锌窑渣回收再利用的一种新型处理方式，且锌窑渣的物相组成及化学成分等均能满足铁基金属陶瓷烧制的原料要求，若合理利用锌窑渣废料的同时，铁基金属陶瓷的力学性能又相对优良，则前景广阔。

(1) 针对铁基金属陶瓷的原料要求，在经济允许的范围内规避锌窑渣固有的烧结缺陷，探索经济有效的锌窑渣加工改良方式，如洗碳、预处理、湿磨等，以更好的适应铁基金属陶瓷烧制时的原料要求，从而高效利用锌窑渣。

(2) 探索铁基金属陶瓷两相界面间润湿效果的改善措施，通过改善烧结的质量，如烧结温度、烧结压力、保温时间等，稳定铁粉的液相转化及其与陶瓷颗粒间的润湿结合能力，从而改善铁基金属陶瓷的力学性能，提高锌窑渣再利用方向的合理性。

(3) 深入研究锌窑渣的物相组成和化学成分对铁基金属陶瓷烧结及两相间润湿的影响，明确烧结的机理，着重探索烧结时适宜的弱还原性气氛的控制，以生成更多的铁铝尖晶石相，提高锌窑渣的回收再利用效率。

参考文献：

- [1] 李文亮, 王晓康, 孙章立. 用冶炼铅锌废渣作铁质原料生产水泥 [J]. 河南建材, 2004 (1):15-16.
- Li W L, Wang X K, Sun K L. Using smelted lead-zinc waste residue as iron raw material to produce cement[J]. Henan Building Materials, 2004 (1):15-16.
- [2] 闫亚楠, 宴拥华, 贺深阳. 利用炼锌尾渣生产混凝土路面砖性能研究 [J]. 混凝土, 2013 (7):121-123.
- Yan Y N, Yan Y H, He S Y. Study on performances of the concrete pavement brick from zincilate[J]. Concrete, 2013 (7):121-123.
- [3] 王秀飞, 李东生. 航空用铁基金属陶瓷摩擦材料 [J]. 材料工程, 1999 (8):27-29.
- Wang X F, Li D S. Iron-cermet friction materials for aircraft application. [J]. Material Engineering, 1999 (8):27-29.
- [4] 陈维平, 杨少锋, 韩孟岩. 陶瓷 / 铁基合金金属陶瓷的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20 (2):257-266.
- Chen W P, Yang S F, Han M Y. Research development of ceramic/Fe-based alloy composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20 (2):257-266.
- [5] 赵英娜, 任江, 常刚, 等. 堇青石 - 莫来石 - 钛酸铝窑具金属陶瓷性能研究 [J]. 中国陶瓷, 2014, 50 (1):48-51.
- Zhao Y N, Ren J, Chang G, et al. Study on the properties of cordierite-mullite-aluminum titanate kiln furniture cermet[J]. Chinese Ceramics, 2014, 50(1):48-51.
- [6] 张君博, 张刚, 肖国庆. 铁铝尖晶石的制备 [J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (5):1003-1006.
- Zhang J B, Zhang G, Xiao G Q. Preparation of hercynite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26 (5):1003-1006.
- [7] 陈肇友, 柴俊兰, 李勇. 氧化亚铁与铁铝尖晶石的形成 [J]. 耐火材料, 2005, 39 (3):207-210.
- Chen Z Y, Chai J L, Li Y. Ferrous oxide and the formation of iron aluminum spinel [J]. Refractory, 2005, 39 (3):207-210.
- [8] 左杨. Fe-Al₂O₃ 铁基金属陶瓷选择性还原制备工艺研究 [J]. 陶瓷学报, 2012, 33 (2):176-180.
- Zuo Y. Preparation of Fe-Al₂O₃ cermet by partial selective reduction[J]. Journal of Ceramics, 2012, 33(2):176-180.
- [9] 贾鑫. Fe/FeAl₂O₄ 铁基金属陶瓷制备及性能表征 [D]. 包头: 内蒙古科技大学硕士学位论文, 2015.
- Jia X. Study on the preparation and performance characterization of Fe/FeAl₂O₄ cermet[D]. Baotou: Inner Mongolia University of

Science and Technology, 2015.

[10] 赵明臻, 周留煜. 新型陶瓷的发展及其对环境保护的研究探讨 [J]. 中山大学研究生学刊, 2013, 34 (1):61-67.

Zhao M Z, Zhou Y L. Study on the development of advanced ceramics and its adaptation to environmental protection[J]. Journal of the Graduates, 2013, 34 (1):61-67.

[11] 江玉和. 非金属材料化学 [M]. 北京: 北京技术文献出版社, 1992.

Jiang Y H. Non-metallic materials chemistry [M]. Beijing: Beijing Technical Literature Press, 1992.

[12] 李海林, 鄂柱, 王正东, 等. 铬粒弥散增韧氧化铝金属陶瓷的研究 [J]. 无机材料学报, 1995, 10 (3):313-318.

Li H L, Wu Z, Wang Z D, et al. Toughening alumina by chromium particles[J].Journal of Inorganic Materials, 1995, 10 (3):313-318.

[13] 张振东, 庞来学. 铁基金属陶瓷的强韧化研究进展 [J]. 江苏陶瓷, 2006, 39 (3):8-12.

Zhang Z D, Pang L X. Research progress on strengthening and toughening of iron-based cermet[J]. Jiangsu Ceramics, 2006, 39 (3): 8-12.

[14] 师瑞霞, 李嘉, 陶文宏, 等. Al₂O₃ 基陶瓷材料的强韧化研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28 (5):56-59.

Shi R X, Li J, Tao W H, et al. Research progress in strengthening and toughening of alumina matrix ceramic materials [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2005, 28 (5): 56-59.

Reuse of Zinc Kiln Slag to Fire Iron-based Cermet and its Prospect

Wang Chuang, Zhang Kuai, Yan Hongyan, Li Yungang

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei, China)

Abstract: In this paper, the content and research results related to zinc kiln slag and iron-based cermet are briefly described. In order to make rational use of zinc kiln slag, the influence of the phase composition and chemical composition of zinc kiln slag on the sintering of iron-based cermet is analyzed. From the phase interfacial wettability, the quality of raw material and other aspects to summarize the difficulties in firing iron-based cermet from zinc kiln slag, and accordingly propose measures to improve the mechanical properties of ceramics. The main purpose is to make efficient use of metallurgical solid waste and improve the rationality of the direction of zinc kiln slag reuse.

Keywords: Zinc kiln slag; Iron-based cermet; Sintering; Wettability; Mechanical properties

////////////////////////////////////
(上接 47 页)

Study on Comprehensive Utilization of the Whole Tail of "Granite Type" Ore

Liu Tingzhong, Wu Shijin, Lu Yi, Zhou Yu

(Geological Survey Institute, Nanchang, Jiangxi, China)

Abstract: using the non-traditional mineral theory, this paper analyzes the tailings characteristics and comprehensive utilization product characteristics of four different kinds of "granite type" ore, and analyzes the feasibility of comprehensive utilization of "granite type" ore. Through research, "granite type" ore tailings is a non-metallic ore containing mica, feldspar and quartz with no mining cost and lower processing cost. The comprehensive utilization of the whole tail resource is feasible in terms of material conditions, current technical means and economy. Therefore, granite "ore can basically realize tailings recycling and no tailings, reduce the impact of tailings on the ecological environment at the same time, increase the economic income of mining enterprises.

Keywords: Whole tailings; Resource; Comprehensive utilization; "granite type" ore