基础研究

# 镁冶炼渣烧结材料制备及机理研究

杨永斌[1]，刘 臣[1]，王 伟[2]，张晓萱[1]，钟 强[1]，李 骞[1]，徐 斌[1]，姜 涛[1]
（1. 中南大学 资源加工与生物工程学院，湖南 长沙 410083；2. 榆林浙大智能自动化研究院，陕西 榆林 719000）

**摘要**：镁冶炼渣堆存量大，污染严重，针对其特性进行资源化利用具有重要意义。本文以镁冶炼渣为主要原料，煤矸石为辅料，采用高温固相烧结的方法制备出多用途的镁冶炼渣烧结材料，研究煤矸石掺量、烧结温度、恒温时间和成型压力对镁冶炼渣烧结材料性能的影响，采用XRD、TG-DSC等方法对其矿物成分和反应机理进行分析。结果表明：在尽量利用镁冶炼渣的前提下，镁冶炼渣烧结材料的最佳制备参数：煤矸石掺量为30%、烧结温度为1 180 ℃、恒温时间为2 h、成型压力为30 MPa。烧制过程中，部分矿物分解后重新形成新的结晶态物质。原料中硅酸二钙、硅酸三钙和高岭石等发生分解，形成了钙铝黄长石、硅钙石和黄长石。制备的镁冶炼渣烧结材料具有优异的物理化学性能，可用作烧结砖、陶粒等材料。

**关键词**：镁冶炼渣；煤矸石；烧结材料；高温固相烧结；烧结砖；陶粒
**中图分类号**：TF09；X758 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2022)06－0039－10
**doi**：10.13403/j.sjqt.2022.06.083

# Research on preparation and mechanism of sintered material from magnesium smelting slag

YANG Yongbin[1], LIU Chen[1], WANG Wei[2], ZHANG Xiaoxuan[1],
ZHONG Qiang[1], LI Qian[1], XU Bin[1], JIANG Tao[1]
(1. *School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha* 410083, *Hunan, China*;
2. *Yulin ZJU Intelligent Automation Research Institute, Yulin* 719000, *Shaanxi, China*)

**Abstract**: Magnesium smelting slag has a large stock and serious pollution, so it is important and significant to make resource utilization according to its characteristics. In this paper, magnesium smelting slag is used as the main raw material and coal gangue as the auxiliary material, and multi-purpose magnesium smelting slag sintered materials are prepared by high temperature solid phase sintering. The effects of coal gangue dosage, sintering temperature, constant temperature time and molding pressure on the properties of magnesium smelting slag sintered materials are studied, and its mineral composition and reaction mechanism are analyzed by XRD, TG-DSC and other methods. The results show that, on the premise of making full use of magnesium smelting slag, the best preparation parameters of magnesium smelting slag sintered material are as follows: coal gangue content 30%, sintering temperature 1 180 ℃, constant temperature time 2 h, and molding pressure 30 MPa. During the firing process, some minerals are decomposed to form new crystalline substances. The raw materials, such as dicalcium silicate, tricalcium silicate and kaolinite, are decomposed, and cacoclasite, rankinite and melilite are formed. The prepared magnesium smelting slag sintered material has excellent physical and chemical properties, and can be used as sintered brick, ceramsite and other materials.

**Key words**: magnesium smelting slag; coal gangue; sintered material; high temperature solid phase sintering; sintered brick; ceramsite

**收稿日期**：2022－08－12；**修回日期**：2022－09－13
**基金项目**：湖南省重点研发计划资助项目(2022NK2057)；湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ40776)
**作者简介**：杨永斌(1969—)，男，教授，从事钢铁冶金与资源综合利用研究。
**通信作者**：钟 强(1986—)，男，博士，讲师，从事黑色金属矿产资源加工与短流程冶金、资源综合利用等的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

镁冶炼渣(简称“镁渣”)是皮江法炼镁过程中产生的固体废弃物[1]。皮江法炼镁工艺成熟、产量大，但生产1 t粗镁会产生6.5～8 t冶炼渣[2]。目前，镁渣主要以堆存和填埋为主，国内镁渣堆存量约为6 000万吨，且每年新增约700万吨。皮江法炼镁渣在冷却过程中容易发生粉化现象，导致渣中含有高达60%的147 μm以下的粉尘，流动到空气中引起环境污染危害人类身体健康[2]；高碱性的镁渣在堆存过程中会吸收水分发生潮解，一旦融入土壤，会使土壤出现盐碱化而板结，影响农业耕种[3]。因此，镁渣的堆存不仅占用大量土地资源，而且造成严重的环境威胁和极大的安全隐患。

针对镁渣的处理问题，科技工作者开展了一系列的研究工作，但这些方法至今仍未解决镁渣大规模利用的问题。镁渣用于水泥生产，其仅作为配料使用且镁渣中MgO的质量分数限制了镁渣的添加量，得不到大规模的利用[4-6]；用于墙体材料、免烧镁渣砖及混凝土砌块，由于其易吸水膨胀而存在安全隐患且利用量不大[7-9]；用于脱硫剂、沥青改性剂和陶瓷滤球等，镁渣的利用量均较小[10-11]。究其原因，主要是这些方法要么效果有限，要么消耗量有限。而造成这些局限的主要原因：① 未能全面深入了解镁冶炼渣的基本特性，如镁渣中含有大量的CaO和少量的MgO导致其易水化，以至于应用效果不佳或者不稳定；② 未能充分考虑处理量的需要，并结合区域内相关产业结构与消耗需求量，因地制宜地开展规模化利用。针对易水化的问题，科技工作者提出了高温固相烧结的方法利用镁渣，但多搭配一些金属矿、非金属矿或纯物质利用。目前，镁渣协同其他固体废弃物的大规模资源化利用的研究尚且没有[12-13]。如李占刚等[14]利用镁渣为主要原料，添加高岭土和氧化铝制备了抗水化性能好、耐压强度高的钙铝黄长石材料，但镁渣的利用量不高，仅达到53.6%，且添加了高岭土和氧化铝并使用了PVA做塑化剂，导致成本偏高。

结合已有研究和镁渣的特性以及区域产业结构与消耗需求量，本文提出以镁渣为主要原料，煤矸石、粉煤灰等工业固体废弃物以及铝矾土和高岭土等天然矿石为辅料制备多用途烧结材料的高温固相烧结方法；研究原料配比、烧制工艺、坯体成型压力、成型水分对镁渣烧结材料性能的影响；通过XRD、TG、SEM等方法对镁渣烧结材料的矿物组成和微观结构进行分析，以期为镁渣烧结材料制备研究提供参考。

## 1 试验原料与方法

### 1.1 试验原料

试验原料为镁渣和煤矸石。镁渣取自榆林某镁业公司，外观呈灰色颗粒与粉末混合状；煤矸石取自榆林市某企业，呈灰黑色块体，经破碎后使用。经处理后的镁渣和煤矸石均取粒径小于0.147 mm的颗粒。采用X射线衍射(XRD)和X射线荧光光谱(XRF)分析镁渣和煤矸石的化学成分和物相组成，结果分别如表1和图1所示。

**表1 试验原料的主要化学成分和烧损(质量分数)**

**Table 1 Main chemical composition and burning loss of raw materials** %

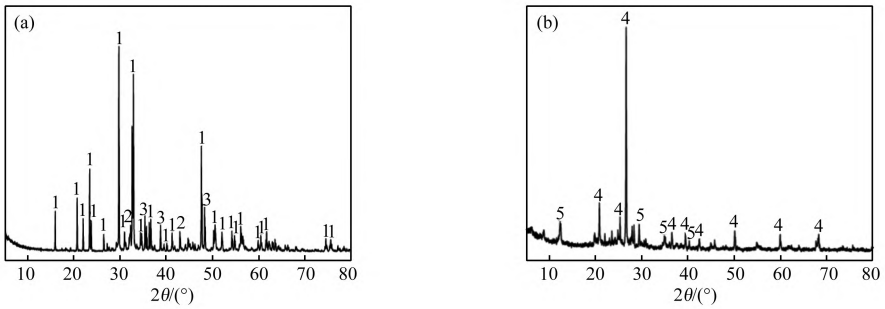
| 原料名称 | CaO | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | MgO | $Al_2O_3$ | C | 烧损 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 镁渣 | 57.53 | 30.72 | 5.88 | 4.53 | 0.62 | — | 0.85 |
| 煤矸石 | 1.97 | 53.56 | 8.91 | 1.10 | 13.09 | 12.27 | 19.98 |

由表1和图1可知：镁渣的主要物相为γ型硅酸二钙，还有少量的硅酸三钙和氧化镁相，镁渣中CaO的质量分数高达57.53%，$SiO_2$质量分数为30.72%，属于高钙、低铝型原料，在制备镁渣烧结材料的过程中不利于形成低共熔体系[15]。煤矸石的主要物相为二氧化硅和高岭石，含有较高的$SiO_2$和$Al_2O_3$。在高钙低铝的镁渣中加入一定量高硅高铝的煤矸石作为辅料，可以优化原料的化学组成，在烧结的过程中更容易形成低共熔体系，可以提高镁渣烧结材料的综合性能。

### 1.2 制备方法

镁渣烧结材料的制备工艺流程如图2所示。首先，将镁渣过孔径为0.15 mm的筛子除去其中的粗颗粒，将过筛后的原料放入105 ℃烘箱烘干后备用；煤矸石经颚式破碎机分级破碎后

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net




（a）镁渣；（b）煤矸石

1—γ 型硅酸二钙；2—硅酸三钙；3—氧化镁；4—石英；5—高岭石。

**图 1　镁渣和煤矸石的 X 射线衍射图谱**

**Fig. 1　X-ray diffraction analysis of magnesium slag and coal gangue**

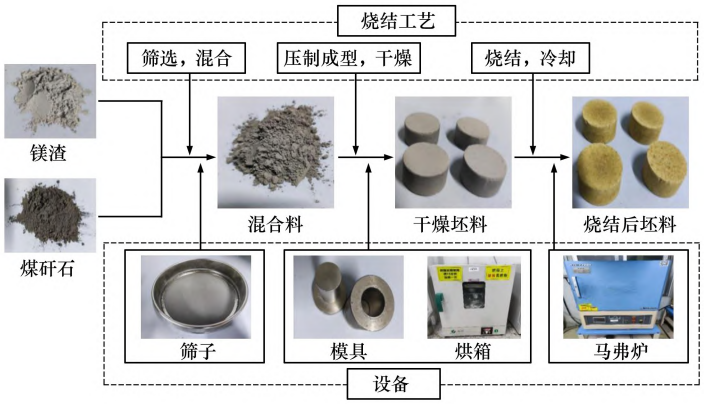



**图 2　镁渣烧结材料的制备流程**

**Fig. 2　Preparation process of magnesium slag sintered material**

过孔径为 0.15 mm 的筛子，然后将原料放入 105 ℃烘箱烘干后备用；将烘干后的镁渣和煤矸石按预先设定好的比例放入容器内搅拌，使其均匀混合，混合料的粒度分布如表 2 所示。镁渣和煤矸石的粒度比较相似，有利于两种原料的均匀混合，使烧制的材料具有良好的性能。根据试验初始成型水量，将适量的水加入混合材料中搅拌均匀，然后在室温下自然陈化 60 min。每次称量 6 g 混合料放入模具(内腔直径为 20 mm)中，在预设压力下压制成型。之后，将成型的坯料放入 105 ℃恒温烘箱中干燥 12 h 后放入马弗炉中进行焙烧。

**表 2　混合料的粒度分布(质量分数)**

**Table 2　Particle size distribution of mixed raw materials**　　%

| 原料名称 | 0.075～0.150 mm | 0.045～0.075 mm | 0.038～0.045 mm | 0.025～0.038 mm | －0.025 mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 镁渣 | 11.99 | 64.84 | 13.17 | 8.59 | 1.41 |
| 煤矸石 | 10.38 | 60.46 | 15.94 | 11.43 | 1.79 |

### 1.3　试验方案设计与测试方法

试验研究煤矸石掺量、烧结温度、恒温时间、成型压力等条件对镁渣烧结材料的影响，具体参数设计如表 3 所示。

抗压强度对镁渣烧结材料至关重要，是衡量其性能最重要的指标之一。本文采用某设备公司生产的抗压强度测试仪(ZQYC_Ⅲ)对镁渣烧结材料的抗压强度进行测试。试验中，每次取 10 个块状烧结材料进行测试，设置抗压强度测试仪的下降速度为 20 mm/min，记录烧结材料破碎瞬时的最大压力。抗压强度的计算公式如式(1)所示。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表3 烧结砖性能影响因素试验方案

Table 3 Test program for factors affecting the performance of sintered bricks

| 试验编号 | 煤矸石掺量/% | 烧结温度/℃ | 恒温时间/h | 成型压力/MPa |
|---|---|---|---|---|
| 1# | 0,10,20,30,40 | 1 180 | 2.0 | 30 |
| 2# | 30 | 1 160,1 170,1 180,1 190,1 200 | 2.0 | 30 |
| 3# | 30 | 1 180 | 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 | 30 |
| 4# | 30 | 1 180 | 2.0 | 10,20,30,40,50 |

$$P = F/S \tag{1}$$

式中：$P$ 为烧结材料的抗压强度，MPa；$F$ 为烧结材料破碎瞬时的压力，N；$S$ 为烧结材料的承压面积，$m^2$。

镁渣烧结材料的干燥质量与体积之比称为体积密度；镁渣烧结材料在烧结前后的质量差称为烧失重。低密度、高强度的镁渣烧结材料具有广泛的应用前景。吸水率直接决定着镁渣烧结材料的耐久程度，并间接反映了镁渣烧结材料内部酥松的程度，因此吸水率越低，烧结材料的耐久性越强以及对环境的抗蚀力越强。取3~5个干燥样品完全浸没于水中，24 h后取出，擦干其表面水分后称重。吸水率的计算公式如式(2)所示。

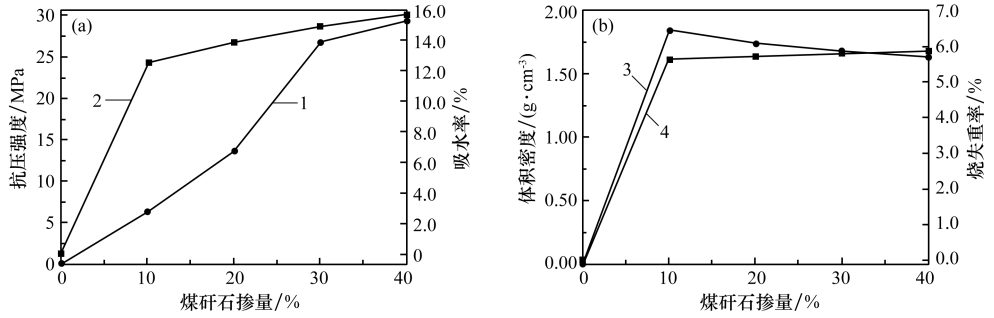
$$W_a = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中：$W_a$ 为烧结材料的吸水率，%；$m_1$ 为浸水24 h后样品重量，g；$m_0$ 为干燥样品重量，g。

## 2 镁渣烧结材料性能的影响因素分析

### 2.1 煤矸石掺量

采用单一镁渣制备烧结材料时，试样在冷却的过程中出现粉化现象，不能制备烧结砖。因此，选用煤矸石作为烧结砖辅料，考察不同煤矸石掺量对镁渣烧结材料性能的影响，以确定制备镁渣烧结材料的最佳煤矸石掺量。镁渣烧结材料性能随煤矸石掺量的变化规律如图3所示。




1—抗压强度；2—吸水率；3—体积密度；4—烧失重率。

图3 煤矸石掺量对镁渣烧结材料性能的影响

Fig. 3 Effect of coal gangue content on properties of magnesium slag sintered materials

由图3(a)可以看出，镁渣烧结材料的抗压强度和吸水率均随煤矸石掺量的增加而增大。当煤矸石掺量为10%时，镁渣烧结材料抗压强度仅为6.35 MPa，当煤矸石掺量由30%增加到40%时，镁渣烧结材料强度增加不大，达到29.34 MPa。煤矸石中的主要成分为 $SiO_2$、$Al_2O_3$，还有少量的C。随着煤矸石掺量的增加，原料中 $SiO_2$、$Al_2O_3$ 质量分数增大，烧结过程形成了更多的钙铝黄长石相，从而使得镁渣烧结材料的抗压强度增大；原料中C质量分数的增加使烧结过程中坯料产生更多的气孔，导致镁渣烧结材料吸水率增大，对镁渣烧结材料产生不利影响。综合考虑镁渣烧结材料的抗压强度和吸水率，选择煤矸石掺量为30%较为适宜。由图3(b)可以看出，镁渣烧结材料的体积密度和烧失重率均随煤矸石掺量的增加而增大，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

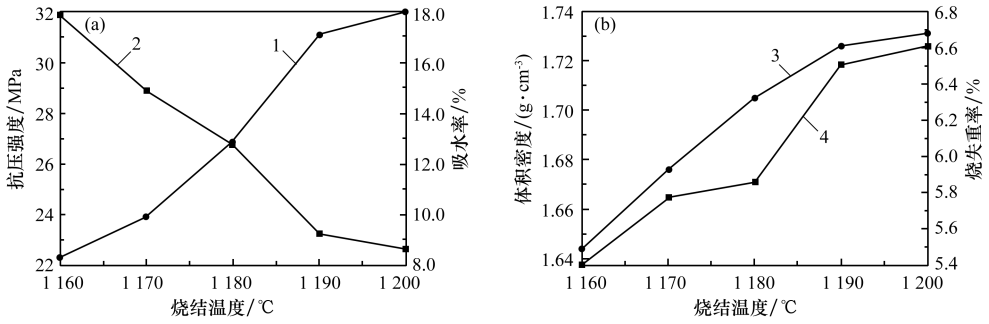
体积密度为 1.63 ~ 1.84 g/cm$^3$，变化范围不大；烧失重率最大为 5.85%。随着煤矸石掺量的增加，坯料中二氧化硅和氧化铝增加，产生更多液相，使镁渣烧结材料体积密度增大；同时增加的二氧化碳使镁渣烧结材料的烧失重率增大。当煤矸石掺量由 30% 增加到 40% 时，体积密度和烧失重率的变化均很小，所以选用煤矸石掺量为 30% 较为适宜。

综合考虑镁渣利用量和镁渣烧结材料的性能，在接下来的试验中选用煤矸石掺量为 30% 做进一步研究。

## 2.2　烧结温度

烧结温度对镁渣烧结材料性能有着至关重要的影响。当烧结温度过高时，镁渣烧结材料内部会产生过量的液相，使镁渣烧结材料产生形变，影响烧结材料的性能；当烧结温度过低时，烧结材料烧结不充分，影响烧结材料的强度。

镁渣烧结材料性能随烧结温度的变化规律如图 4 所示。由图 4(a)可知，镁渣烧结材料的抗压强度随着烧结温度的升高而增大，从 1 160 ℃时的 22.32 MPa 增加到 1 200 ℃的 32.15 MPa，且当烧结温度达到 1 190 ℃时，镁渣烧结材料的抗压强度达到 31.12 MPa，继续升高烧结温度时，抗压强度增加幅度不大。镁渣烧结材料的吸水率随着烧结温度的升高而降低，从 1 160 ℃时的 17.88% 降低到 1 200 ℃时的 8.65%。由图 4(b)可知，镁渣烧结材料的烧失重率和体积密度均随烧结温度的提高而升高；烧失重率从 1 160 ℃时的 5.40% 增加到 1 200 ℃时的 6.61%，体积密度从 1 160 ℃时的 1.64 g/cm$^3$ 增加到 1 200 ℃时的 1.73 g/cm$^3$。当烧结温度超过 1 180 ℃时，镁渣烧结材料的颜色呈深褐色，且材料产生形变，出现过烧现象。




1—抗压强度；2—吸水率；3—体积密度；4—烧失重率。

**图 4　烧结温度对镁渣烧结材料性能的影响**

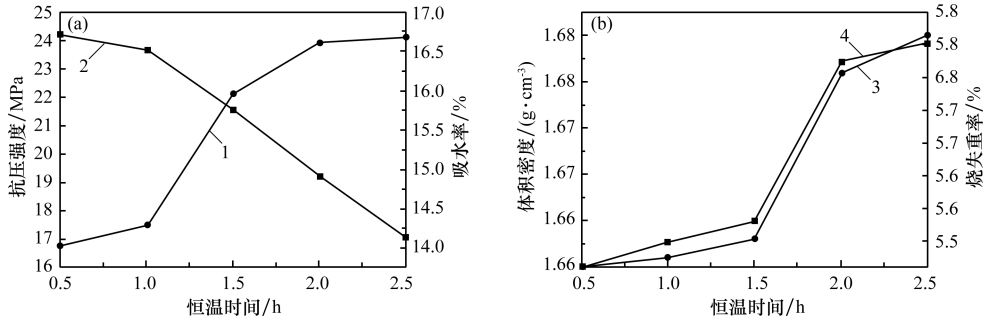
**Fig. 4　Effect of sintering temperature on the properties of magnesium slag sintered materials**

在烧结过程中，镁渣与煤矸石混合料发生了一系列复杂的物理化学变化。在温度升高过程中，混合料内一些矿物发生分解产生气体，气体从烧结材料内部向外部移动的过程中会使材料产生气孔[15-16]。在高温下，材料内原始矿物不断分解并重新生成新矿物晶体并伴随着液相的产生，液相物质会缓慢移动填充到试样孔隙中，使内部孔隙变小或者减少，使烧结材料吸水率下降；随着液相量的增加，未熔融的颗粒浸于液相中，并在液相的包裹下移动并重新排列；在液相的作用下，颗粒间共熔结晶形成网状结构，使得烧结材料体积密度和抗压强度增大[15,17]。因此，在镁渣烧结材料试验中，选择烧结温度为 1 180 ℃继续研究。

## 2.3　恒温时间

镁渣烧结材料的性能除与烧结温度的高低相关外，还与烧结恒温时间有着至关重要的关系。恒温时间是指在选定的烧结温度下的焙烧时间。在烧结材料焙烧过程中，适当延长恒温时间可以提高烧结材料的性能。恒温时间与镁渣烧结材料各项性能的关系如图 5 所示。由图 5(a)可以看出，烧结材料抗压强度随恒温时间的增加而增大；当恒温时间为 0.5 h 时，镁渣烧结材料的抗压强度为 16.79 MPa；当恒温

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net




1—抗压强度；2—吸水率；3—体积密度；4—烧失重率。

**图5 恒温时间对镁渣烧结材料性能的影响**

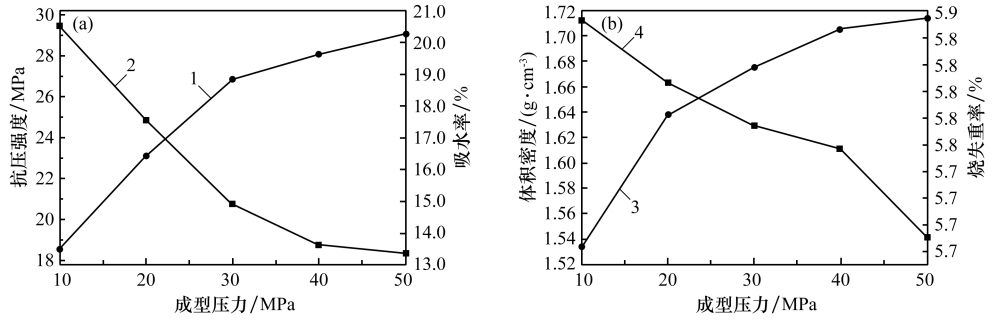
**Fig. 5 Effect of constant temperature time on the properties of magnesium slag sintered materials**

时间由1 h增加到2 h时，镁渣烧结材料的抗压强度增加较快，达到23.94 MPa；当恒温时间超过2 h时，镁渣烧结材料的抗压强度增加趋缓，2.5 h时抗压强度为24.12 MPa。随着恒温时间的增加，镁渣烧结材料的吸水率不断减小，从0.5 h时的16.71%下降到2.5 h时的14.14%。由图5(b)可以看出，镁渣烧结材料体积密度与烧失重率均随恒温时间的增加而增大，但整体变化幅度不大。体积密度从0.5 h时的1.65 g/cm$^3$增加到2.5 h时的1.68 g/cm$^3$。烧失重率从0.5 h时的5.46%增加到2.5 h时的5.80%。

在高温烧结过程中，烧结温度决定材料内部能否产生液相，而恒温时间则决定材料内部产生液相量的大小。恒温时间的延长使得材料内部产生更多的液相，部分液相包裹着未熔融的颗粒，另一部分液相填充于晶体颗粒间的孔隙。材料内部孔隙逐渐被填充，使得烧结材料更加致密，吸水率降低、体积密度与抗压强度不断提高。同时，恒温时间的延长使得液相在材料内部的流动趋于稳定，使烧结材料整体质地较为均匀，对镁渣烧结材料的性能有很大提升[18]。综合能耗和烧结材料性能考虑，选取烧结恒温时间为2 h。

## 2.4 成型压力

在不同的成型压力下，烧结材料密实度相应变化，对烧结材料性能起重要作用。镁渣烧结材料性能随成型压力变化规律如图6所示。由图6(a)可知，随着成型压力的不断增加，烧结材料的抗压强度也不断增加。当成型压力由10 MPa增加到30 MPa时，烧结材料的抗压强度从18.59 MPa迅速增大到26.88 MPa；当成型压力增加到大于30 MPa时，烧结材料的抗压强度增长速率变小，当成型压力为50 MPa时抗压强度为29.05 MPa。随着成型压力的增大，镁渣烧结材料吸水率不断降低，当成型压力为10~40 MPa时，烧结材料的吸水率降低速度较快，从20.49%降低到13.62%；当成型压力增加到大于40 MPa时，吸水率变化幅度较小，




1—抗压强度；2—吸水率；3—体积密度；4—烧失重率。

**图6 成型压力对镁渣烧结材料性能的影响**

**Fig. 6 Effect of forming pressure on the properties of magnesium slag sintered materials**

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

50 MPa 时为 13.37%。由图 6(b)可以看出，镁渣烧结材料体积密度随成型压力的增加不断升高，但总体增加范围不大，由 1.54 g/cm$^3$ 增加到 1.71 g/cm$^3$。成型压力不断提高，镁渣烧结材料烧失重率逐渐降低，由 10 MPa 时的 5.85% 降低到 50 MPa 时的 5.69%，总体降低范围不大。成型压力决定了粉体的堆积状态，较大的成型压力可以使粉体变形，改变颗粒的接触方式，使坯体更加密实，从而提高材料抗压强度和体积密度，降低材料吸水率[19]。

当成型压力从 10 MPa 增加到 30 MPa 时，粉料颗粒主要接触方式是点接触或不接触，随着成型压力的增大，颗粒填充间隙使不接触颗粒逐渐相互靠拢形成点接触[20]，这一阶段抗压强度与体积密度上升速度较快，吸水率下降较快。当成型压力继续增加到 50 MPa 时，这一阶段颗粒在高压的作用下发生变形或破碎，变形或破碎的颗粒填充进剩余空隙中，由点接触形成面接触使颗粒间堆积更加紧密，使烧结材料密实度更高；所以，这一阶段抗压强度与体积密度的增加缓慢，吸水率下降减缓，烧失重率迅速降低。综合能耗和烧结材料性能考虑，选取镁渣烧结材料的成型压力为 30 MPa。

通过上述试验，得到镁渣烧结材料的最佳制备工艺，即：镁渣与煤矸石的质量配比为 7∶3，烧结温度为 1 180 ℃，恒温时间为 2 h，成型压力为 30 MPa。

### 2.5　镁渣烧结材料烧结机理研究

#### 2.5.1　差热分析

对镁渣与煤矸石混合料(镁渣∶煤矸石的质量比为7∶3)在 $N_2$ 气氛下进行了差热分析，升温速率为 10 K/min，结果如图 7 所示。由图 7 中 TG 曲线可以看出，镁渣烧结材料原料的质量随温度的升高逐渐降低，但坯料的总失重率不大。当从室温升高到 90 ℃时，镁渣烧结材料原料的 TG 曲线下降较快，坯料失重率达 1.093%；当温度升高到 90～389 ℃范围内，TG 曲线平缓下降，失重率为 0.558%；当温度升至 389～685 ℃时，原料重量损失显著，失重率为 2.691%；当温度升高到 685～1 115 ℃时，原料重量损失变得缓慢，失重率为 1.021%；原料在 1 115～1 250 ℃质量损失加快，并达到最大，为 1.385%。此外，由图 7 还可以看出，DSC 曲线上 60 ℃附近出现了一个吸热峰，这是因为原料中有残留的自由水和吸附水，残留的自由水和吸附水吸热挥发导致了吸热峰的出现。DSC 曲线在 421 ℃和 475 ℃附近出现了两个吸热峰，这是因为原料中一些晶体发生了分解和原料中一些矿物中结晶水和结构水的受热脱除[21]。DSC 曲线在 1 080 ℃附近出现的放热峰是由于原料中一些非晶态物质的结晶引起的。1 230 ℃附近的吸热峰是由于原料产生大量液相引起的[15]。

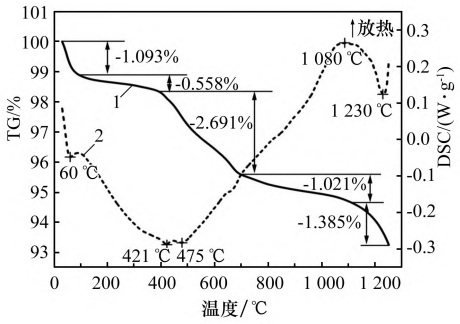
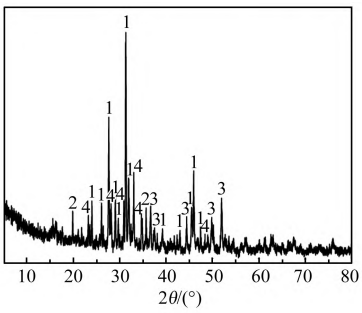



**图 7　镁渣烧结材料坯料的 TG-DSC 曲线**

**Fig. 7　TG-DSC curves of magnesium slag sintered material blanks**

#### 2.5.2　物相变化

利用 XRD 分析镁渣烧结材料的物相组成，结果如图 8 所示。由图 8 可知，镁渣烧结材料中主要矿物相为钙铝黄长石、高岭石、黄长石和硅钙石，这些新形成的矿物相为镁渣烧结材料提供了优良的综合性能[22]。将镁渣烧结材料




1－钙铝黄长石；2－高岭石；3－黄长石；4－硅钙石。

**图 8　镁渣烧结材料的 X 射线衍射分析**

**Fig. 8　X-ray diffraction analysis of magnesium slag sintered material**

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的物相和原料的物相对比分析可知，烧结后，原来存在于煤矸石中的高岭石相衍射峰减少，二氧化硅衍射峰全部消失，存在于镁渣中的矿物硅酸二钙、硅酸三钙、氧化镁的衍射峰也消失，出现了新的钙铝黄长石、硅钙石和方解石的衍射峰。四方短柱状的钙铝黄长石晶体在坯体内部的交联作用，会引起镁渣烧结材料抗压强度的增加[19]。这说明在烧结的过程中，镁渣中游离氧化钙和硅酸二钙、硅酸三钙在高温下的分解产物与煤矸石中的石英以及部分高岭石等矿物的分解产物发生反应，形成了新矿物钙铝黄长石、硅钙石、黄长石。

## 3 镁渣烧结材料的产品方案

### 3.1 建筑用烧结砖

长期以来，烧结砖因为其技术成熟、价格低、性能好等优点在世界各地被广泛用作建筑材料[23]。传统的烧结砖生产主要以黏土为原料，经过成型、干燥和高温烧成等一系列工序制成，其主要用于建筑物墙壁的建筑构件。随着国家“限黏”、“禁实”等政策的实施，黏土基烧结砖的生产和利用受到了严格限制[23]。现阶段全球范围内烧结砖块年产量约为1.391万亿块，预计砖块需求将持续增长，为了环境保护和可持续发展，亟需开发利用节能利废的新型烧结砖，这为镁渣的资源化利用提供了新的导向。目前，科研工作者们研究了各种各样的废物制备烧结砖，包括粉煤灰、矿山尾矿、矿渣、建筑和拆迁废物、污泥、赤泥、冶炼渣等。但是，关于利用镁渣制备烧结砖的研究尚且没有[24]。

以镁渣与煤矸石质量比为7∶3制备镁渣烧结砖，烧结制度：室温～1 180 ℃升温速率为10 ℃/min，1 180 ℃恒温2 h后随炉冷却至室温。制品实物如图9所示。

参考《烧结普通砖》(GB/T 5101—2017)和《砌墙砖试验方法》(GB/T 2542—2012)中对烧结砖的要求对镁渣烧结砖进行性能测试，结果如表4所示。由表4可知：镁渣烧结材料制备的烧结砖，强度等级达到MU20的要求；吸水率为12.77%，体积密度为1.70 g/cm$^3$、烧失重率为5.86%，泛霜程度为轻微泛霜，均满足国家标准要求。镁渣烧结材料用作烧结砖，不仅可以减少黏土资源的使用，还可以大量利用镁渣，变废为宝，对镁渣的资源化利用具有重要价值。

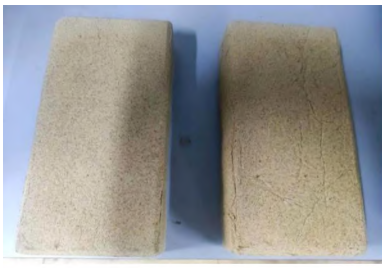


**图9 镁渣烧结砖样品**

**Fig. 9 Magnesium slag sintered brick**

**表4 镁渣烧结砖性能参数**

**Table 4 Performance parameters of magnesium slag sintered brick**

| 抗压强度/MPa | 吸水率/% | 体积密度/(g·cm$^{-3}$) | 烧失重率/% | 泛霜程度 |
|---|---|---|---|---|
| 26.88 | 12.77 | 1.70 | 5.86 | 轻微泛霜 |

### 3.2 陶粒

陶粒质轻、强度高、耐腐蚀、隔绝性能好，在工程上被广泛用于建筑材料、吸附材料、压裂支撑剂等领域，具有广阔的应用前景[25]。目前，主要以黏土、页岩、天然矿物、污泥和工业固体废弃物作为陶粒的生产原料[26]。因此，利用镁渣制备陶粒，实现变废为宝、开辟镁渣资源化利用新途径具有重要意义。

采用上述烧结材料的最佳原料配比(7∶3)制备陶粒时，陶粒的筒压强度为12.6 MPa，远高于《轻集料及其试验方法第1部分：轻集料》(GB/T 17431.1—2010)中筒压强度标准要求的强度标准。所以为了提高镁渣的利用量并考虑所制备的镁渣陶粒性能，选择镁渣与煤矸石按质量比为8∶2制备镁渣陶粒。将镁渣与煤矸石均匀混合后使用圆盘造球机造球，生球粒径为10～15 mm，生球落下强度为1.7次/(0.5 m)，生球抗压强度为4.9 N/P，生球经105 ℃烘箱烘干10 h后放入马弗炉烧结，烧结制度：室

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

温～500 ℃(升温速率为 10 ℃/min)，500 ℃预热 30 min，500～1 200 ℃(升温速率为 10 ℃/min)，1 200 ℃恒温 30 min 后随炉冷却至室温。陶粒制备过程相较于烧结材料制备过程增加了预热阶段且提高了烧结温度，预热阶段可以除去陶粒生球中残余水分，防止烧结过程中破裂和控制烧结阶段产生的气体量；陶粒的筒压强度随烧结温度的提高而升高，1 200 ℃时出现轻微黏连现象，所以选择 1 200 ℃为陶粒的最佳烧结温度[27－28]。制品实物如图 10 所示。




**图 10　镁渣陶粒**

**Fig. 10　Magnesium slag ceramsite**

参考《轻集料及其试验方法第 1 部分：轻集料》(GB/T 17431. 1—2010)中高强轻粗集料中对密度等级、筒压强度、1 h 吸水率和烧失重率的要求对镁渣陶粒进行测试，结果如表 5 所示。由表 5 可知：镁渣陶粒各项性能均符合国标要求，且制得的轻粗集料陶粒性能较好。

**表 5　高强轻粗集料陶粒国标和镁渣陶粒性能参数**

**Table 5　National standard of high-strength light-weight coarse aggregate ceramsite and performance parameters of magnesium slag ceramsite**

| 项目 | 密度等级 | 筒压强度/MPa | 1 h 吸水率/% | 烧失重率/% |
|---|---|---|---|---|
| 国标要求 | 900 | ≥6. 5 | ≤10. 0 | ≤5. 0 |
| 镁渣陶粒 | 900 | 8. 9 | 5. 6 | 3. 62 |

## 4　结　论

(1) 镁渣烧结材料最佳制备工艺为镁渣与煤矸石的质量比为 7∶3，烧结温度为 1 180 ℃，恒温时间为 2 h，成型压力为 30 MPa。最佳制备工艺条件下制备的镁渣烧结材料的抗压强度为 26. 88 MPa，吸水率为 14. 91%，体积密度为 1. 68 g/cm$^3$，烧失重率为 5. 77%，性能良好。

(2) 高温焙烧过程中，部分矿物分解后重新形成新的结晶态物质。镁渣中游离氧化钙和硅酸二钙、硅酸三钙分解产物与煤矸石中的石英以及高岭石分解产物发生反应，形成了钙铝黄长石、硅钙石和黄长石。这些新的物相在形成过程中相互反应，结合在一起，形成一定的强度，完成烧结过程。

(3) 镁渣制备的多用途烧结材料可用于烧结砖、陶粒等的制备，不仅实现了镁渣的大规模资源化利用，且具有广阔的市场价值和重要意义。

**参考文献：**

[1] FREI H, STEINFELD. Magnesium production by the pidgeon process involving dolomite calcination and MgO silicothermic reduction[J]. Stress-the International Journal on the Biology of Stress, 2008, 11(3): 198－209.

[2] 唐洋洋，李林波，王超，等. 镁渣资源化利用新进展[J]. 现代化工，2020，40(12)：63－67.
TANG Y Y, LI L B, WANG C, et al. New progress in reutilization of magnesium slag[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(12): 63－67.

[3] 郭静静. 镁渣的综合利用现状及存在的问题和对策[J]. 造纸装备及材料，2021，50(8)：64－65.
GUO J J. The current situation of comprehensive utilization of magnesium slag and the existing problems and countermeasures[J]. Papermaking Equipment & Materials, 2021, 50(8): 64－65.

[4] 赵海晋，李辉. 镁渣代替部分石灰石生产熟料及水泥的实践[J]. 新世纪水泥导报，2007(6)：9－12.
ZHAO H J, LI H. Magnesium slag replaces part of limestone to produce clinker and cement in practice[J]. Cement Guide for New Epoch, 2007(6): 9－12.

[5] 咎和平，赵海晋，高建荣，等. 镁渣配料煅烧熟料形成过程的试验研究[J]. 水泥，2007(7)：26－28.
ZAN H P, ZHAO H J, GAO J R, et al. Experimental study on the formation process of calcined clinker with magnesium slag ingredients[J]. Cement, 2007(7): 26－28.

[6] 韩伟，尤文军，马少华. 镁渣作为混合材配料的试验研究[J]. 水泥，2019(S1)：24－25.
HAN W, YOU W J, MA S H. Experimental study of magnesium slag as blending material ingredients[J]. Cement, 2019(S1): 24－25.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[7] 赵爱琴. 利用镁渣研制新型墙体材料[J]. 山西建筑,2003(17):48-49.
ZHAO A Q. Using magnesium slag to develop new wall materials[J]. Shanxi Architecture,2003(17):48-49.

[8] 陈恩清,吴连平. 镁还原渣和粉煤灰生产加气混凝土工艺研究[J]. 三峡大学学报(自然科学版),2006(6):522-523.
CHEN E Q,WU L P. Research on production technology of blown out concrete made from magnesium reduced slag and fly ash[J]. Journal of China Three Gorges University (Natural Science),2006(6):522-523.

[9] 赵卫虎,胡杰,赵宇. 镁渣在生产轻质混凝土砌块中的应用研究[J]. 砖瓦,2009(9):82-84.
ZHAO W H,HU J,ZHAO Y. Study on the application of magnesium slag in the production of lightweight concrete blocks[J]. Brick and Tile,2009(9):82-84.

[10] 杜强,崔自治,赵伟,等. 镁渣改性沥青性能的试验研究[J]. 新型建筑材料,2010,37(2):58-60.
DU Q,CUI Z Z,ZHAO W,et al. Experimental study on performance of magnesium slag-modified asphalt[J]. New Building Material,2010,37(2):58-60.

[11] 崔永成,崔自治,崔彬,等. 镁渣与水泥、粉煤灰复合改善沥青粘结性研究[J]. 粉煤灰综合利用,2009(5):11-13.
CUI Y C,CUI Z Z,CUI B,at al. Study on improving the bitumen stickiness by compositing magnesium slag with cement and fly-ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization,2009(5):11-13.

[12] 高利宁. 硅热法镁冶炼过程镁渣的应用研究[J]. 工业加热,2019,48(5):27-29.
GAO L N. Study on application of magnesium slag in magnesium smelting process by silicon thermal process[J]. Industrial Heating,2019,48(5):27-29.

[13] 郭丽娜,赵晶,李香平,等. 皮江炼镁工业废渣综合利用现状与展望[J]. 山西冶金,2019,42(6):84-86.
GUO L N,ZHAO J,LI X P,et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of pegone magnesium smelting industrial waste residue[J]. Shanxi Metallurgy,2019,42(6):84-86.

[14] 李占刚,白频波,田玉明,等. 镁渣为原料制备钙铝黄长石材料及其性能研究[J]. 太原科技大学学报,2013,34(6):435-439.
LI Z G,BAI P B,TIAN Y M,at al. Preparation and properties of gehlenite with magnesium slag as a raw material[J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology,2013,34(6):435-439.

[15] 魏作安,庄孙宁,秦虎,等. 金矿尾矿制备烧结砖的力学性能[J]. 材料科学与工程学报,2021,39(6):961-967.
WEI Z A,ZHUANG S N,QIN H,et al. Mechanical properties of sintered brick using gold tailings[J]. Journal of Materials Science and Engineering,2021,39(6):961-967.

[16] YANG C,CUI C,QIN J,et al. Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings[J]. Construction and Building Materials,2014,70:36-42.

[17] 李国旺,陈胜强,周祎,等. 城市污泥制备烧结砖试验研究[J]. 新型建筑材料,2021,48(11):166-170.
LI G W,CHEN S Q,ZHOU W,et al. Experimental study on preparation of sintered bricks with urban sludge[J]. New Building Materials,2021,48(11):166-170.

[18] 罗立群,王召,魏金明,等. 铁尾矿-煤矸石-污泥复合烧结砖的制备与特性[J]. 中国矿业,2018,27(3):127-131.
LUO L Q,WANG Z,WEI J M,et al. Preparation and characteristics of composite sintered brick by iron ore tailing,coal gangue and sewage sludge[J]. China Mining Magazine,2018,27(3):127-131.

[19] 李卫东,曹瑛,李金洪. 利用天然原料制备钙铝黄长石多孔陶瓷[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(6):30-32.
LI W D,CAO Y,LI J H. Preparation of cacolasite matrix porous ceramics from raw materials[J]. China Non-Metallic Minerals Industry,2006(6):30-32.

[20] 王绍熙,张凯帆,张苏花,等. 多元固废制备高强烧结透水砖及其性能研究[J]. 金属矿山,2021(9):206-215.
WANG S X,ZHANG K F,ZHANG S H,et al. Preparation and properties study of high-strength sintered permeable brick with multiple solid waste[J]. Metal Mine,2021(9):206-215.

[21] 杨敏,陈宝海,廖立兵,等. 烧结温度对石墨尾矿烧结砖性能的影响[J]. 矿物学报,2012,32(S1):191-193.
YANG M,CHEN B H,LIAO L B,et al. Effect of sintering temperature on the performance of graphite tailings sintered bricks[J]. Acta Mineralogica Sinica,2012,32(S1):191-193.

[22] CHEN Y,ZHANG Y,CHEN T,et al. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings[J]. Construction and Building Materials,2011,25(4):2107-2111.

[23] SUTCU M,ALPTEKIN H,ERDOGMUS E,et al. Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials[J]. Construction and Building Materials,2015,82:1-8.

[24] 沙小玉,王丹,成苗,等. 固体废弃物制备透水砖的研究进展[C]//2021年科学技术年会:环境工程技术创新与应用分会场. 天津:中国环境科学学会,2021.
SHA X Y,WANG D,CHENG M,et al. Study on of solid waste in preparation of permeable bricks[C]//2021 Annual Science and Technology Conference-Environmental Engineering Technology Innovation and Application Session. Tianjin:China Environmental Science Society,2021. (下转第145页)

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

carbonation of steel slag and its application in building materials[J]. Materials Reports,2020,34(3):132 – 138.

[8] LIU Z,ZENG H,WANG F. Development of high performance carbonatable concrete for steel slag valorization[J]. Construction and Building Materials,2021,291:123317.

[9] YANG S,MO L,DENG M. Effects of ethylenediamine tetraacetic acid(EDTA)on the accelerated carbonation and properties of artificial steel slag aggregates[J]. Cement and Concrete Composites,2021,118:103948.

[10] 张丰,莫立武,邓敏. 碳化养护对钢渣混凝土强度和体积稳定性的影响[J]. 硅酸盐学报,2016(5):1 – 7.
ZHANG Feng,MO Liwu,DENG Min,et al. Effect of carbonation curing on mechanical strength and volume stability of steel slag concrete[J]. Journal of the Chinese ceramic society,2016(5):1 – 7.

[11] JIANG Y,LING T. Production of artificial aggregates from steel-making slag:Influences of accelerated carbonation during granulation and/or post-curing[J]. Journal of $CO_2$ Utilization,2020,36:135 – 144.

[12] GHOULEH Z,SHAO Y,GUTHRIE R,et al. Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete[J]. Journal of $CO_2$ Utilization,2017,18:125 – 138.

[13] MO L,ZHANG F,DENG M,et al. Accelerated carbonation and performance of concrete made with steel slag as binding materials and aggregates[J]. Cement and Concrete Composites,2017,83:138 – 145.

[14] GHOULEH Z,CELIKIN M,GUTHRIE R I,et al. Microstructure of carbonation-activated steel slag binder[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2018,30(9):4018217.

[15] LIU G,SCHOLLBACH K,LI P,et al. Valorization of converter steel slag into eco-friendly ultra-high performance concrete by ambient $CO_2$ pre-treatment[J]. Construction and Building Materials,2021,280:122580.

[16] 李建华,杨钱荣,张方俊. 钢渣透水混凝土制备及其影响因素研究[J]. 粉煤灰综合利用,2014(5):3 – 8.
LI Jianhua,YANG Qianrong,ZHANG Fangjun. Preparation of steel slag pervious concrete and its influencing factors[J]. Fly Ash comprehensive Utilization,2014(5):3 – 8.

[17] 冯敏,郭鹏,王瑞燕. 钢渣透水混凝土影响因素研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2011,30(2):246 – 249.
FENG Min,GUO Peng,WANG Ruiyan. Study on influencing factors of steel slag pervious concrete[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University(Natural Science),2011,30(2):246 – 249.

(上接第 48 页)

[25] 汪学彬,杨重卿,张祥伟,等. 工业固体废弃物制备陶粒及其应用研究进展[J]. 中国粉体技术,2021,27(2):1 – 8.
WANG X B,YANG C Q,ZHANG X W,et al. Preparation and application of ceramsite prepared from industrial solid waste:a review[J]. China Powder Science and Technology,2021,27(2):1 – 8.

[26] 张其勇,徐郡,赵蔚琳. 轻质陶粒的制备与性能研究[J]. 砖瓦,2018(8):18 – 22.
ZHANG Q Y,XU J,ZHAO W L. Study on preparation and properties of light ceramsite[J]. Brick and tile magazine,2018(8):18 – 22.

[27] SUN Y,LI J,CHEN Z,et al. Production of lightweight aggregate ceramsite from red mud and municipal solid waste incineration bottom ash:Mechanism and optimization[J]. Construction and Building Materials,2021,287:122993.

[28] MI H C,YI L S,WU Q,et al. Preparation of high-strength ceramsite from red mud,fly ash,and bentonite[J]. Ceramics International,2021,47(13):18218 – 18229.

(上接第 115 页)

[20] 王静松,杨慧贤,佘雪峰,等. 转底炉处理冶金粉尘工艺的锌钾钠脱除及烟气形成[J]. 重庆大学学报,2011,34(3):82 – 87.
WANG Jingsong,YANG Huixian,SHE Xuefeng,et al. Study on mechanism of Zn,K,Na removal and flue gas formation in RHF direct reduction treat metallurgical dust process[J]. J Chongqing Univ,2011,34(3):82 – 87.

[21] 唐茜. 转底炉二次粉尘中有价元素提取工艺的实验研究[D]. 重庆:重庆大学,2018.
TANG Qian. Experimental study on the extraction process of valuable elements from the secondary dust of rotary hearth furnace[D]. Chongqing:Chongqing University,2018.

[22] PAN Y,SHE X,WANG J,et al. Study of the deposition formation mechanism in the heat exchanger system of RHF[J]. Metals,2019,9(4):443.

[23] 王静松,李岩,冯怀萱,等. 钢铁产业集聚区难处理尘泥处理与全量资源化利用进展[J]. 工程科学学报,2021,43(12):1737 – 1749.
WANG Jingsong,LI Yan,FENG Huaixuan,et al. Progress in the treatment and full resource utilization of refractory dust and sludge in the steel industry cluster[J]. Journal of Engineering Science,2021,43(12):1737 – 1749.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net