铜渣尾矿制备空心陶瓷微球及其表征①

张胜全[1,2]，何亮亮[1,2]，王 胜[1,2]，王 冰[1,2]，蔺有祥[1,2]，王子仁[1,2]
(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730050; 2. 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，甘肃 兰州 730050)

摘 要: 以铜渣尾矿为原料，利用火焰喷枪熔射法制备空心陶瓷微球，研究了淬熄距离对陶瓷微球形貌与性能的影响。结果表明，淬熄距离为 400 mm 时，制成的微球粒径分布均匀，直径 15 ~ 30 μm，经破碎确认为空心球。成球机理是铜渣尾矿粉末受热逐渐熔化过程中，发气物质产生气体并合并，当高温液滴喷射进入水中快速冷却凝固时，液滴中气体无法逸出，从而形成空心陶瓷微球。

关键词: 火焰喷枪熔射法; 淬熄距离; 空心陶瓷微球; 资源再利用; 铜渣尾矿
中图分类号: TD982 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253 - 6099.2020.05.030
文章编号: 0253 - 6099(2020)05 - 0120 - 04

Preparation and Characterization of Hollow Ceramic Microspheres Using Copper Slag Tailings

ZHANG Sheng-quan[1,2], HE Liang-liang[1,2], WANG Sheng[1,2], WANG Bing[1,2], LIN You-xiang[1,2], WANG Zi-ren[1,2]
(1. *School of Materials Science and Engineering*, *Lanzhou University of Technology*, *Lanzhou* 730050, *Gansu*, *China*; 2. *State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals*, *Lanzhou* 730050, *Gansu*, *China*)

Abstract: With copper slag tailings as raw materials, hollow ceramic microspheres were prepared by using thermal spraying techniques with a flame gun. The effect of quenching distance on the morphology and properties of ceramic microspheres was explored. The results show that when the quenching distance is 400 mm, the prepared microspheres are 15 ~ 30 μm in diameter with a uniform particle size distribution, and confirmed to be hollow spheres after crushing. The mechanism for microsphere preparation is that gaseous materials generate gas, which aggregates during the gradual melting process of powdered copper slag tailings. When high-temperature droplets are sprayed into the water, the gas in the droplets cannot escape after the quick cooling and solidification, thus hollow ceramic microspheres are formed.

Key words: thermal spraying with a flame gun; quenching distance; hollow ceramic microspheres; reuse of resources; copper slag tailings

铜渣的回收利用[1-3]与安全安置受到国内外的关注，当前对铜渣的主要处理方法是堆放，这不仅造成资源浪费，而且污染环境。空心微球[4-6]是一种新型微米级功能材料，具有颗粒细小、中空、质量轻、比表面积大等优点，具有广泛应用前景[7]，因此国内外都对其进行了大量研究[8]。目前制备空心微球的方法有溶胶-凝胶法[9]、水热法[10]、模板法[11]、成珠炉喷射法[12]、火焰喷枪熔射法[13-14]。本文采用火焰喷枪熔射法，以铜渣尾矿为原料制备空心陶瓷微球达到资源利用的目的，研究了不同淬熄距离对空心陶瓷微球形貌及结构的影响，同时研究了空心陶瓷微球的磁性能。

1 实 验

1.1 实验原料

以某公司经过浮选铜后的铜渣尾矿为原料，其主要成分见表 1。渣中残留少量水分、浮选药剂。

表 1 铜渣尾矿化学成分(质量分数)/%

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	C	ZnO	S	其他
28.1	5.0	2.7	46.8	10.8	3.4	1.34	1.86

1.2 实验方法

用球磨机将铜渣尾矿研磨制成粉末，筛选出粒径

① 收稿日期: 2020 - 04 - 23
基金项目: 甘肃省工业绿色低碳转型升级研究课题(GGLD-2019-45; GGLD-2019-46)
作者简介: 张胜全(1961 -)，男，陕西富平人，硕士，高级工程师，主要研究方向为二次资源再利用及冶金节能。
通讯作者: 何亮亮(1994 -)，男，甘肃甘谷人，硕士研究生，主要从事二次资源再利用研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

50 ~ 70 μm 的固体粉末颗粒，用火焰喷枪熔射喷入水中使其快速冷凝，淬熄距离分别为 200，300，400 mm，用真空抽滤法对粉末进行分离得到空心陶瓷微球。火焰喷枪使用的气体为氧气与乙炔，氧气压力为 0.7 MPa，乙炔压力为 0.1 MPa，温度约为 2 500 ℃。

1.3　表　征

使用 Mastesizar2000 型激光粒度分析仪进行粒度分析；采用 LZ-Ⅲ炉渣熔化特性测试仪测试熔点；采用 FIEDLER 3i1MSC 型红外测温仪测定在熔射过程中火焰的温度；采用 JSM-7000F 型扫描电子显微镜和 Quanta450FEG 型场发射扫描电子显微镜（SEM）对铜渣尾矿及空心微球进行形貌分析；采用 D/max-2004 型 X 射线衍射仪分析铜渣尾矿及空心微球的物相；采用 7304 型振动样品磁强机（VSM）对铜渣尾矿及空心微球进行磁性分析。

2　实验结果与讨论

2.1　铜渣尾矿分析

2.1.1　熔化特性

铜渣尾矿的熔化特性如图 1 所示。从图 1 可知，铜渣尾矿的开始熔化温度为 1 406 ℃，半球点温度为 1 420 ℃，流动温度为 1 440 ℃。在实验中以半球点的温度作为物体的软熔温度，因此铜渣尾矿粉末的软熔温度为 1 420 ℃。

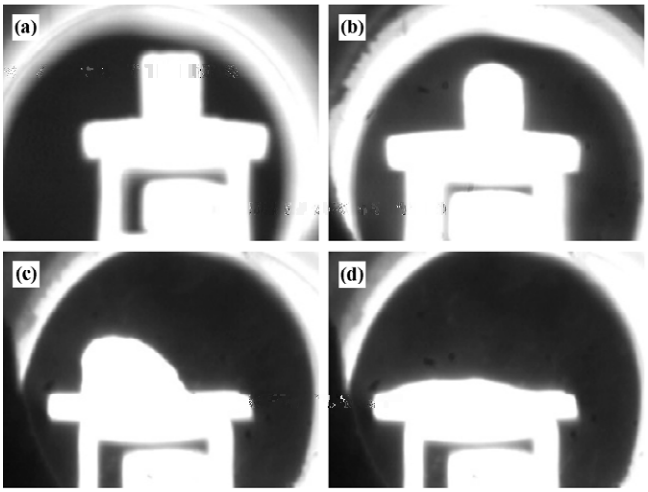

图 1　铜渣尾矿粉末的熔点测试图像

（a）原样；（b）软化温度（1 406 ℃）；（c）半球点温度（1 420 ℃）；（d）流动温度（1 440 ℃）

2.1.2　粒度分布

实验前将铜渣尾矿粉末在数控超声波洗涤器中振荡分散 5 min，粒度测试时以蒸馏水为分散剂，铜渣尾矿粒度分析结果如图 2 所示。由图 2 可见，铜渣尾矿粉末的平均粒度为 10.1 μm。

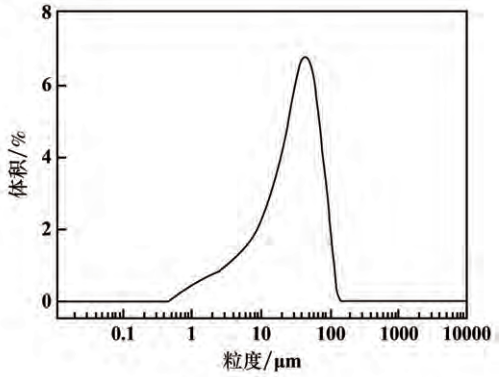

图 2　铜渣尾矿粉末粒度分布

2.1.3　XRD 分析

图 3 为铜渣尾矿的 XRD 图谱，可以看出铜渣尾矿主要物相为 Fe_2SiO_4、Fe_3O_4，含有少量的 SiO_2，铜渣尾矿的衍射峰较强，峰比较尖锐，说明铜渣尾矿的结晶度较高。

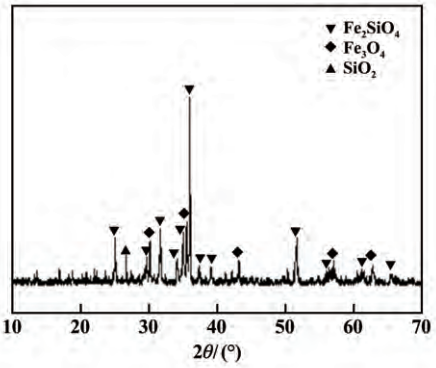

图 3　铜渣尾矿粉末 XRD 图谱

2.2　淬熄距离对空心微球形貌的影响

图 4 为不同淬熄距离熔射产物的 SEM 图片。由图 4 可以看出，淬熄距离 200 mm 时，熔射产物表面有部分开始熔融，出现了球形颗粒，大部分为不规则块状颗粒；淬熄距离 300 mm 时，熔射产物由不规则颗粒和微球组成，仍有部分颗粒未熔化，球的数量增加；淬熄距离 400 mm 时，绝大多数熔射产物为粒径分布均匀的微球。可以看出，在淬熄距离为 400 mm 时获得综合性能良好的陶瓷微球。

淬熄距离 200 mm 时，由于淬熄距离较短，铜渣尾矿粉末在火焰场的受热时间过短，表面温升不高，粉末在火焰中飞行过程中不能完全成为熔融态就进入水中，只有少部分熔化成球，粉末基本上保持了原来的状态。淬熄距离 300 mm 时，粉末颗粒受热时间变长，使大量颗粒表面开始融化，处于表层的发气物质产生的气体有一部分冲破熔融的表面进入水中，在颗粒表面形成了较多的近似球坑，而成为球状的几乎是较

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

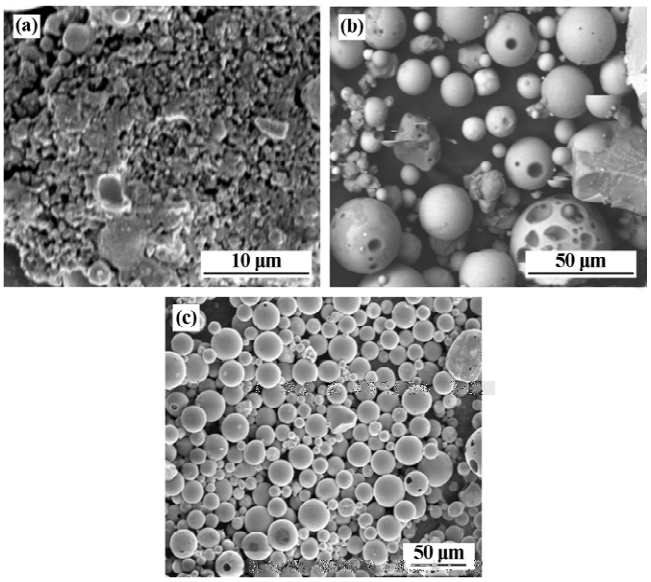

图4 不同淬熄距离时空心陶瓷微球的形貌

(a) 200 mm; (b) 300 mm; (c) 400 mm

小的颗粒。淬熄距离400 mm时,粉末颗粒受热时间延长,颗粒由表及里完全变成熔融状态,以球状进入水中成为完整的球,得到表面光滑、分散很好的熔射产物。

淬熄距离400 mm时不规则空心陶瓷微球的形貌如图5所示。随着火焰高温加热,类球体完全融化为液态,在表面张力的作用下形成球,同时由于内部产生的气体来不及逸出,在喷射进入冷却介质时瞬间凝固形成中空球状结构,但在熔射过程中也会产生一些不规则形状的微球。

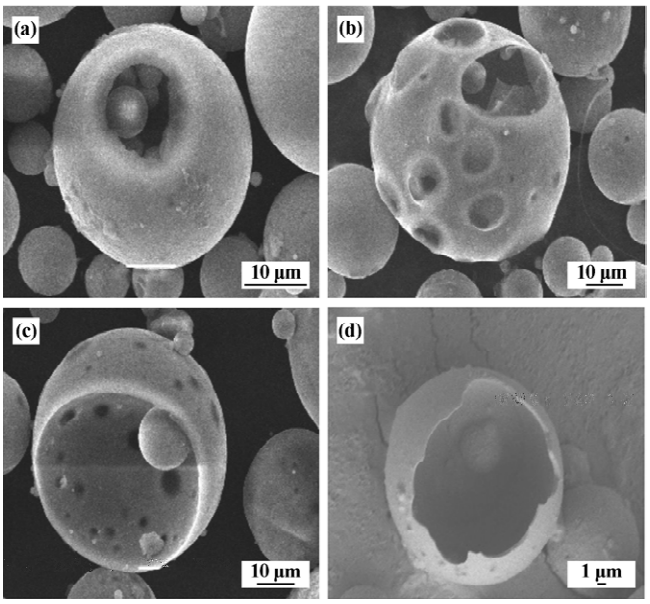

图5 淬熄距离为400 mm时不规则空心陶瓷微球的形貌

(a) 表面开孔的微球; (b) 多孔微球; (c) 碗状微球; (d) 破碎微球

2.3 空心陶瓷微球形貌及性能分析

2.3.1 粒度分析

淬熄距离400 mm时制备的空心陶瓷微球的粒度分布如图6所示。由图6可见,空心陶瓷微球平均粒度为27.6 μm,与铜渣尾矿的粒度相比,空心陶瓷微球的粒度变大。这可能是由于微球内部的发气物质产生气体导致球体膨胀,体积变大;粉末熔化后在火焰场飞行过程中碰撞且自发融合在一起,融合后液滴的表面积减少使自由能下降导致粒度变大。

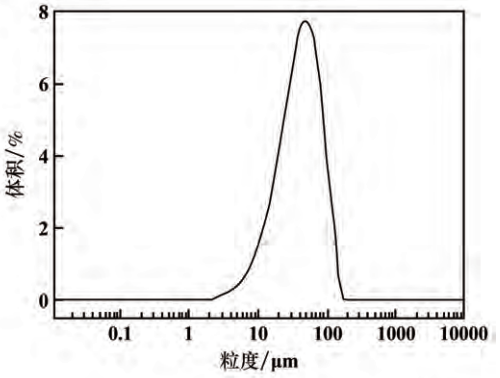

图6 空心陶瓷微球粒度分布图

2.3.2 EDS及XRD分析

为了研究空心陶瓷微球的组成成分及元素分布,对其进行能谱分析(EDS),结果如图7所示。由图7可见,淬熄距离400 mm时空心陶瓷微球中氧元素与铁元素的含量较多,分别为42.4%和36.6%。

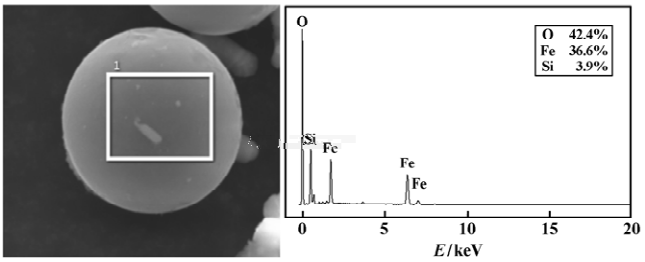

图7 空心陶瓷微球SEM和EDS分析结果

图8为淬熄距离400 mm时空心陶瓷微球的XRD图谱。由图8可知,空心微球主要由Fe_3O_4和SiO_2组成,而其中未标明的杂峰可能为未反应完全的杂质相。与铜渣尾矿的物相相比,衍射峰分布弥散,只有2种物相的衍射峰比较明显,说明空心陶瓷微球的结晶性变差,这是因为在高温熔融状态下物质进入水中时,非晶物质变多。

2.3.3 空心微球的磁性能分析

淬熄距离400 mm时铜渣尾矿粉末和空心陶瓷微球的VSM分析图谱如图9所示。在室温下,铜渣尾矿

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

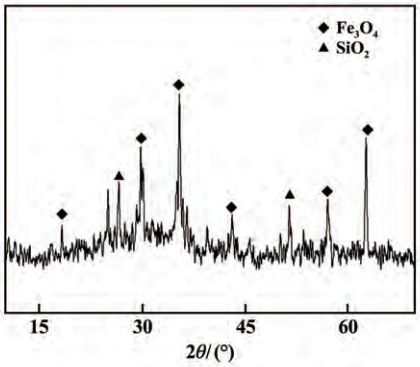

图 8　空心陶瓷微球的 XRD 图谱

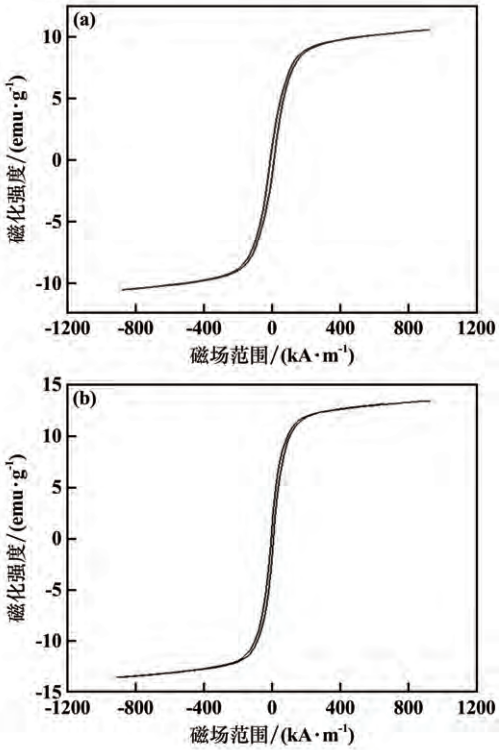

图 9　铜渣尾矿及空心陶瓷微球的 VSM 图谱

(a) 铜渣尾矿；(b) 空心微球

的饱和磁化强度为 10.31 emu/g，而空心陶瓷微球的饱和磁化强度为13.53 emu/g。当铜渣尾矿粉末转变为空心陶瓷微球时，Fe_3O_4 含量增加，导致磁性增强。从图 9 可以看出，在室温下起始磁化曲线与退磁曲线基本上重合，没有磁滞环出现，并且矫顽力趋近于 0，呈近似超顺磁性。

2.4　成球机理

铜渣尾矿粉末在加热过程中由表面向内部熔化，当表面处于熔融状态时，在表面张力的作用下趋于球状。粉末在火焰中所处位置不同，导致受热程度不同，当淬熄距离为 400 mm 时粉末基本熔化，所以最终形成的熔射产物几乎是球状，只有少数为不规则形状。铜渣尾矿粉末在火焰场中可能发生以下反应：

$$2C + O_2 = 2CO \quad (1)$$

$$C + O_2 = CO_2 \quad (2)$$

$$Fe_3O_4 + CO = CO_2 + 3FeO \quad (3)$$

$$FeO + C = Fe + CO \quad (4)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \quad (5)$$

反应产生了 CO_2、CO 气体，在熔融物质中形成了气泡，随着气泡增大、数量增加，当气泡压力大于外面熔滴的压力时，球体会膨胀；此外随着气泡增加，气泡也会合并，当遇到冷却介质时会形成空心微球。图 10 为空心微球形成的模拟图。首先熔融颗粒在飞行过程中由于物质加热产生的气体在颗粒内聚集，然后气体从颗粒表面微孔释放，从而形成空心结构。

图 10　空心陶瓷微球形成的模拟图

3　结　　论

1）以铜渣尾矿为原料，用火焰喷枪熔射法制备空心陶瓷微球，当淬熄距离控制在 400 mm 时，空心陶瓷微球结构较好，粒径在微米范围内，主要由 Fe_3O_4 和 SiO_2 组成。

2）高温下铜渣尾矿颗粒熔融，在表面张力的作用下形成小液滴，同时铜渣中的发气物质产生气体，当液滴喷射进入水中快速凝固时，液滴内的气体无法逸出，从而得到具有中空结构的陶瓷微球。

3）铜渣尾矿、空心微球的饱和磁化强度分别为 10.31 和 13.53 emu/g，表明空心微球的磁性增强。

参考文献：

[1]　姚春玲，刘振楠，滕　瑜，等. 铜渣资源综合利用及展望 [J]. 矿冶，2019，28(2)：77－81.

[2]　王　苗，杨双平，庞锦琨，等. 火法铜渣改质还原提铁试验研究 [J]. 矿冶工程，2019，39(1)：98－101.

[3]　汪　泰，叶小璐. 从铜渣中综合回收铜、银的浮选试验研究 [J]. 矿冶工程，2017，37(1)：39－41.

[4]　邓维钧，张问问，陈　亮，等. 氧化铈空心微球的制备及表征 [J]. 功能材料，2016，47(2)：2201－2205.

[5]　刘晓文，谢　岚，陈颖洁，等. CuS 花状空心微球制备工艺及其光降解性能研究 [J]. 矿冶工程，2019，39(2)：120－124.

[6]　李伟超，周烈兴，秦永剑，等. 低温无模板法制备 TiO_2 多孔球及其催化性能研究 [J]. 功能材料，2019，50(8)：8156－8160.

[7]　娄鸿飞，王建江，许宝才，等. 空心复相陶瓷微珠的自反应淬熄法制备及其吸波性能 [J]. 人工晶体学报，2012，41(5)：1430－1435.

（下转第 133 页）

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结　　论

1) 通过热模拟压缩试验获得了 TC18 钛合金在 790 ~ 900 ℃下的真应力-真应变曲线。曲线有明显峰值应力,试样在热压缩过程中发生了动态再结晶,采用 Arrhenius 函数模型建立了 TC18 钛合金的热变形本构方程。

2) 在 880 ℃、$\dot{\varepsilon} = 0.01\ s^{-1}$ 变形条件下,有限元模拟得到双圆锥台试样截面应变呈梯度分布。

3) 双圆锥台试样不同应变区域 α 相晶粒尺寸与相同应变条件下圆柱形热模拟试样 α 相晶粒尺寸较为一致,说明双圆锥台试样热变形有限元模拟所得应变分布结果较为准确,一个双圆锥台试样上可以快速获取多个不同应变条件的热变形组织。

参考文献:

[1] 莱茵斯·皮特尔斯. 钛与钛合金[M]. 陈振华,译. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[2] Lin Y C, Huang J, He D G, et al. Phase transformation and dynamic recrystallization behaviors in a Ti55511 titanium alloy during hot compression[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 795: 471 – 482.

[3] Zherebtsov S V, Murzinova M A, Klimova M V, et al. Microstructure evolution during warm working of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe at 600 and 800 ℃[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 563: 168 – 176.

[4] Tan L M, Huang Z W, Liu F, et al. Effects of strain amount and strain rate on grain structure of a novel high Co nickel-based polycrystalline superalloy[J]. Materials & Design, 2017, 131: 60 – 68.

[5] 刘岚逸,汪冰峰,张晓泳. TC18 钛合金中剪切局域化及其微观结构研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4): 149 – 151.

[6] Luo J, Wang L F, Liu S F, et al. The correlation between the flow behavior and the microstructure evolution during hot working of TC18 alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 654: 213 – 220.

[7] 尹　勇,谭　真,肖振宇. 微量 Ca、Y 元素对 AZ91 镁合金动态再结晶及力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2019, 39(1): 114 – 117.

[8] 郭俊成,肖振宇,杨续跃. 两步锻压提升铸态 AZ80 镁合金延伸率的研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(4): 144 – 148.

[9] Sakai T, Belyakov A, Kaibyshev R, et al. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions[J]. Progress in Materials Science, 2014, 60(1): 130 – 207.

[10] Jia B H, Song W D, Tang H P, et al. Hot deformation behavior and constitutive model of TC18 alloy during compression[J]. Rare Metals, 2014, 33(4): 383 – 389.

[11] Sellars C M, Mctegart W J. On the mechanism of hot deformation[J]. Acta Metallurgica, 1966, 14(9): 1136 – 1138.

[12] Zener C, Hollomon J H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel[J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15(1): 22 – 32.

[13] 彭柳锋,郭道强,魏玉勇,等. 2A12 铝合金锻件成形的有限元模拟[J]. 矿冶工程, 2017, 37(5): 99 – 104.

[14] 张　莉,李升军. DEFORM 在金属塑性成形中的应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.

引用本文: 毛　颖,雷　雨,丁　旭,等. TC18 钛合金双圆锥台试样热变形有限元模拟研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 128 – 133.

(上接第 123 页)

[8] Lv K, Li J, Qing X, et al. Synthesis and photo-degradation application of WO_3/TiO_2 hollow spheres[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1 – 2): 329 – 335.

[9] 曾爱香,熊惟浩,王采芳,等. 溶胶-凝胶法制备空心微珠表面钡铁氧体包覆层的研究[J]. 材料保护, 2004, 37(9): 19 – 20.

[10] 张　姣,江学良,余　露,等. 水热法制备二氧化铈纳米空心球及其吸附性能研究[J]. 材料研究学报, 2016, 30(5): 365 – 371.

[11] 黄　彬,江　奇,谢德钰,等. 模板法制备聚苯胺空心微球材料及其电化学性能[J]. 功能材料, 2011, 42(1): 144 – 147.

[12] 张　珂,汪太生,李自力,等. 细乳液聚合法制备聚合物空心球[J]. 高分子学报, 2018(4): 475 – 481.

[13] 叶敏伟. 新型粉末喷涂装备[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(10): 73 – 75.

[14] 吴子健. 热喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.

引用本文: 张胜全,何亮亮,王　胜,等. 铜渣尾矿制备空心陶瓷微球及其表征[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 120 – 123.

(上接第 127 页)

[14] Fehir J, Richard J. Differential polarization of spin and charge density in substituted phenoxy radicals[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(32): 9249 – 9260.

[15] Vogt P, Padova P D, Quaresima C, et al. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon[J]. Physical Review Letters, 2012, 108(15): 155501.

[16] Mizoguchi H, Okunaka M, Kitano M, et al. Hydride-based electride material, LnH_2 (Ln = La, Ce, or Y)[J]. Inorganic Chemistry, 2016, 55(17): 8833 – 8838.

引用本文: 台俊杰,肖　璇. 桥位吸附硼原子硅烯的结构与电子性质[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5): 124 – 127.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net