

利用铜矿尾矿制备微晶玻璃试验研究

廖力

(安徽省地质实验研究所,安徽 合肥 232001)

摘要:某铜尾矿主要矿物成分为石英、方解石、绿帘石、赤铁矿等,属高铁、低硅型尾矿,采用原料加工-配料混匀-熔制玻璃-水淬成粒-过筛-铺料装膜-烧结流平-晶化成型-抛磨-切割-成品检验工艺,生产 CaO-MgO-AL₂O₃-SiO₂ 四元系统的微晶玻璃,产品主要技术指标达到 GB/T13981-2008 标准。

关键词:尾矿;晶相;熔制

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.017

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0082-04

微晶玻璃,又名玻璃陶瓷,是将特定组成的基础玻璃在加热过程中通过控制晶化而制得的一类含有大量微晶相及玻璃相的多晶固体材料。微晶玻璃兼有玻璃和陶瓷的优点,具有许多常规材料难以达到的优异性能。

开发高强、高档、低成本微晶玻璃建筑、装饰或工业用耐磨、耐蚀材料,以最大程度地消耗处置这些固体废弃物,已成为国内外社会可持续发展和推动清洁生产的优先开发项目。

目前,问世的微晶玻璃种类繁多,分类方法也有所不同。通常按微晶化原理分为光敏微晶玻璃和热敏微晶玻璃;按基础玻璃的组成为硅酸盐系统、铝硅酸盐系统、硼硅酸盐系统、硼酸盐和磷酸盐系统;按所用原料分为技术微晶玻璃(用一般的玻璃原料)和矿渣微晶玻璃(用工矿业废渣等为原料);按外观分为透明微晶玻璃和不透明微晶玻璃;按性能又可分为耐高温、耐腐蚀、耐热冲击、高强度、低膨胀、零膨胀、低介电损耗、易机械加工以及易化学蚀刻等微晶玻璃以及压电微晶玻璃、生物微晶玻璃等。

本研究的重点是针对该尾矿低硅高钙、高铁组成的特点,选择适当的主晶相及基础玻璃配方,确定工艺流程和工艺参数,最大限度的利用该尾矿资源制备微晶玻璃。该技术研究,可以开发出高性能、低成本的高档建筑装饰材料,使尾矿资源得到再生,有

利于环境保护,并且提高了尾矿的附加值。

1 尾矿的主要性质

某尾矿为土黄色、细末状,松散干容重为 1.6174 g/cm³,尾矿自然含水 0.45%。通过 XRF 分析得知,尾矿中放射性元素含量低。经国家建筑材料测试中心检验 226Ra, 232Th, 40K 的比活度符合 GB6566-2010《建筑材料放射性核素限量》标准要求,完全可以作为建材生产原料来使用。

1.1 尾矿化学组成

通过 XRF 分析和化学全分析,得到尾矿的化学组成见表 1。

表 1 尾矿的化学组成/%

Table 1 Chemical composition of tailings

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|
| 28.34 | 6.27 | 20.22 | 0.34 | 18.37 |
| MgO | K ₂ O | Na ₂ O | S | LOI |
| 1.55 | 1.10 | 0.31 | 0.36 | 14.89 |

由表 1 可见,该尾矿库尾矿属于高铁、高钙、低硅型尾矿。

1.2 尾矿矿物组成

尾矿样的综合热分析(见图 1)结果表明,在 540.0℃ 出现吸热谷,并伴随着-5.51% 的质量变化,说明有一定含量的含结晶水矿物脱水;在 807.4℃ 的吸热和-7.50% 的质量变化说明有大量的

收稿日期:2016-03-24;改回日期:2016-10-26

基金项目:中国地质调查局项目《矿山尾矿及环境调查评价》(12120115041001)

作者简介:廖力(1960-),男,高级工程师,主要从事矿产资源综合利用试验研究工作。

碳酸盐矿物分解;在 1204.7℃ 的吸热和-3.03% 的质量变化表明发生了 Fe_2O_3 的还原反应,并伴随大量气体产生。

通过 XRD 分析(见图 2)结合岩矿鉴定,测得其 主要矿物组成见表 2。

表 2 尾矿的矿物组成

Table 2 Mineral composition of tailings

| 矿物 | 石英 | 方解石 | 磁黄铁矿 | 菱铁矿 | 赤铁矿 | 黄铜矿 | 绿帘石 | 绿泥石 |
|------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|
| 含量/% | 13.7 | 19.1 | 1.2 | 14.6 | 22.5 | 0.4 | 13.7 | 3.1 |

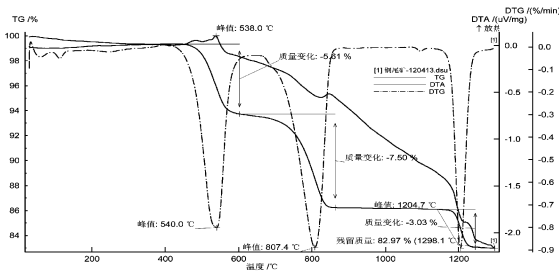


图 1 尾矿综合热分析曲线

Fig. 1 Mine tailings comprehensive thermal analysis curves

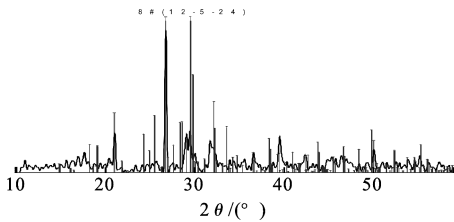


图 2 尾矿 XRD

Fig. 2 Tailings XRD

1.3 尾矿粒度组成

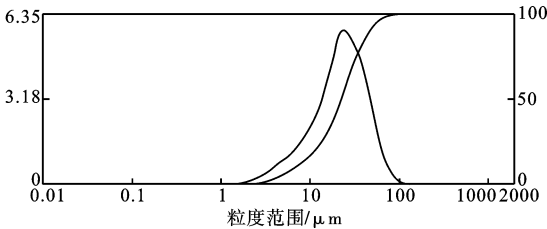


图 3 尾矿激光粒度分析结果

Fig. 3 Tailings laser particle size analysis

通过筛析(结果见表 3)和激光粒度分析,可知尾矿粒度组成以细粒级为主。从表 3 可见,尾矿的平均粒度为 0.23 mm,其中<0.074 mm 73.57%。由图 3 可见,尾矿中的“粘性”粒级含量约为 13%,具

有一定可塑性。全尾矿的粒度组成,适合材料制备的粒度要求,无需再粉磨。

表 3 尾矿粒度筛析结果

Table 3 Tailings particle size sieve analysis results

| 粒度/mm | 产率/% | 筛下累积产率/% |
|-------|--------|----------|
| 0.335 | 7.33 | 100.00 |
| 0.180 | 4.17 | 92.67 |
| 0.125 | 8.40 | 88.50 |
| 0.101 | 5.30 | 80.10 |
| 0.074 | 16.53 | 73.57 |
| 合计 | 100.00 | |

2 铜尾矿制微晶玻璃工艺

根据该尾矿物质组成和化学成分,采用国内成熟度较高的烧结法,尾矿制微晶玻璃工艺流程为:原料加工-配料混匀-熔制玻璃-水淬成粒-过筛-铺料装模-烧结流平-晶化成型-抛磨-切割-成品检验。

2.1 高钙低硅铜尾矿微晶玻璃的组成设计

该尾矿属于高钙、高铁低硅铝尾矿。尾矿的化学组成分析结果表明,其主要组分为 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO ,因此确定基础玻璃属于 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 四元系统。在这个四元系统中,可能形成的晶相主要有硅灰石、透辉石和黄长石^[2]。各种矿相有不同的物化性能,透辉石因具有较高的机械强度、良好的耐磨性、化学稳定性和热稳定性,故选择透辉石($CaMg(SiO_3)_2$)为本研制的微晶玻璃的主晶相。

本试验以质量分数 MgO 3% ~ 12% $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图为依据,来确定基础玻璃成分的组成。 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 范围在的四元系统中对于以析出透辉石为主晶相的玻璃,亚稳分相是促进玻璃微晶化的重要因素,宜把三元组成选择在亚稳分相区及其附近。但此类玻璃具有料性短,易析晶的特点。为了使设计的玻璃在成型时不析晶,综合考虑玻璃主体成分应在相图的最大共熔点附近。这样的熔融玻璃冷却时析晶温度最低。参照相图中无变量点所对应的组成及低共熔点平衡温度,结合预定的性能要求,调整各氧化物的含量,确定低硅尾矿微晶玻璃组成范围,其组成范围见表 4,设计基础玻璃配方见表 5。为了降低成本,本试验设计的基础玻璃配方中所需要引入的物质 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 分别用轻质氧化镁、氢氧化钠、氢氧化钾替代。

表4 微晶玻璃的组成范围

Table 4 Composition of the glass-ceramic ranges

| 组份 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|------|------------------|--------------------------------|-------|------|
| 含量/% | 45~60 | 3~6 | 20~30 | 3~12 |

表5 基础玻璃配方/%

Table 5 Basic glass recipe

| 配方 | 尾矿 | 石英粉 | MgO | Na ₂ O+K ₂ O | TiO ₂ |
|----|----|-----|-----|------------------------------------|------------------|
| 1 | 20 | 60 | 6 | 8+8 | 2 |
| 2 | 30 | 50 | 6 | 7+7 | 2 |
| 3 | 40 | 40 | 6 | 5+5 | 2 |
| 4 | 50 | 30 | 6 | 3+3 | 2 |
| 5 | 60 | 20 | 6 | 2+2 | 2 |

2.2 基础玻璃熔制工艺参数的确定及熔制

微晶玻璃同其他玻璃一样,要求熔制出来的玻璃液要很均匀。如果熔制出来的玻璃液均匀度差,就会在后续阶段出现晶化不均匀现象而产生内应力,造成微晶玻璃炸裂。所以基础玻璃的熔制过程对微晶玻璃的性能非常重要。

按照配方表,各配方称取 1000 g。在配料时,必须保证难熔原料尾矿、石英粉与氢氧化钠密切接触,充分混合使其均匀,以改善熔制过程。

将混均匀的配料装入 1000 mL 的刚玉坩埚中,随后放入高温电阻炉熔制。熔制温度为 1100 ~ 1200℃,保温时间为 1 h。

熔制好的玻璃液,由电炉中取出,倾倒入冷水桶。

2.3 熔制结果

高钙、高铁的低硅某尾矿,在不加任何熔剂的条件下,熔融温度为 1150℃,融液在高温状态下,极具流动性,表现为所谓的“料性短”。配方条件下试验结果见表 6。

表6 熔制结果

Table 6 Melted results

| 配方 | 熔融温度 /℃ | 熔融时间 /h | 熔制结果 |
|----|---------|---------|----------------|
| 1 | 1220 | 1 | 较易熔,粘度稍大,流动性一般 |
| 2 | 1200 | 1 | 易熔,粘度适中,流动性较好 |
| 3 | 1180 | 1 | 易熔,粘度适中,流动性较好 |
| 4 | 1160 | 1 | 易熔,粘度较低,流动性好 |
| 5 | 1140 | 1 | 易熔,粘度很低,流动性很好 |

从表 6 中可以看出,不同基础玻璃配方的熔制结果差别很大。配方 2 与配方 3 熔制效果较好,水淬后的玻璃料颜色黑亮、均匀,光润,无气孔,是本试验研究以低硅尾矿为主要原料制取微晶玻璃的最佳配料范围。考虑到尾矿最大限度的资源化利用,故选择配方 3 作为本实验基础玻璃的配方。

2.4 粉磨、成型

水淬后的玻璃料,经粉磨至 -0.074 mm,装入表面涂有氧化铝粉的氧化铝陶瓷磨具,摊平,在电阻炉内烧结晶化。

2.5 晶化

根据烧结过程的收缩率和晶化温度,确定的结晶温度制度见表 7。

表7 晶化温度制度

Table 7 Crystallization temperature system

| 温度/℃ | 室温~800 | 800~950 | 950 | 950~1000 | 1000~1120 | 1120 | 1000 | 1000~室温 |
|------|--------|---------|-----|----------|-----------|------|------|---------|
| 时间/h | 5 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 14 |

样品的 XRD 分析结果见图 4。

由图 4 可见,制品的主晶相为透辉石和辉石以及少量赤铁矿。

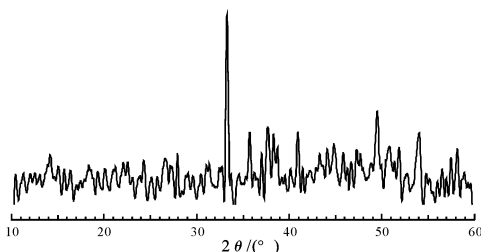


图4 样品的 XRD

Fig. 4 Sample XRD

冷却后的样品经过抛光、切边,进行检测。制得样品颜色黑亮,表面光洁。经国家陶瓷耐火材料产品质量监督检查中心检测,其主要指标达到了标准要求,见表 8。

表8 检测结果

Table 8 Test results

| 序号 | 检测项目 | 单位 | 标准 | 检测值 | 结论 |
|----|-------------|-----|-----|------|----|
| 1 | 光泽度 | | ≥85 | 90.2 | 合格 |
| 2 | 弯曲强度(干燥状态) | MPa | ≥30 | 32.9 | 合格 |
| 3 | 弯曲强度(水饱和状态) | MPa | ≥30 | 31.3 | 合格 |

3 结 论

(1)某铜矿尾矿,主要矿物为石英、方解石、绿

帘石、赤铁矿,经国家放射性元素检测,符合《建筑材料放射性核素限量》标准要求,完全可以作建材原料使用。

(2)经配方试验研究,添加40%的尾矿制成的微晶玻璃产品,经国家陶瓷耐火材料产品质量监督检查中心检测,其主要技术指标达到标准要求。

参考文献:

[1]贾清梅,张锦瑞,李凤久.高硅铁矿尾矿制取蒸压尾矿砖

的研究[J].中国矿业,2006(4):39-41.

[2]刘军,宋守志.金属尾矿微晶玻璃研究的进展与问题[J].沈阳建筑工程学院学报1999(3):234-238.

[3]邢军,吕荣.铁尾矿微晶玻璃的组成设计与晶化研究[J].矿产综合利用,2001(2):38-42.

Experimental Study on Preparation of Glass-ceramics Using Copper Tailings

Liao Li

(Anhui provincial Institute of Geology Experiment, Hefei, Anhui, China)

Abstract: A copper tailings mainly contains such mineral components as quartz, and calcite, and green curtain stone, and red iron ore, high-speed rail, and low silicon type tailings. When the process of used raw materials processing-ingredients mixed uniform-melt business glass-granulation into grain-screening-Pu material loaded film-sintering flow flat-crystal of forming-throwing mill-cutting-finished test process, for the production of CaO-MgO-AL₂O₃-SiO₂ four Yuan system of micro-crystal glass, themain technology indexes for the products reached GB/T13981-2008 standard.

Keywords: Tailings; Phase; Melted

(上接89页)

[4]欧阳素勤,陈建华,黎铨海.环江某铅锌矿中黄铁矿的浮选试验研究[J].矿产保护与利用,2010(2):33-35.

[4]曾懋华,颜美凤,奚长生,等.从凡口铅锌矿尾矿中回收

硫精矿的研究[J].矿业工程,2007,27(1):36-39.

[5]成岚,李茂林,黄光耀.某浓密机溢流中极微细粒黄铁矿的浮选回收试验[J].金属矿山,2015,3:191-193.

Experimental Study on Recovery of Pyrite from Certain Lead-zinc Tailing

Xu Hanbing¹, Li Maolin^{1,2}, Huang Yehao¹, Peng Xinghua¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Key Laboratory of Efficient Utilization of Metallurgical Mineral Resources and Agglomeration of Hubei Province, Wuhan, Huhei, China;

2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: The annual average grade of sulfur in certain Lead-zinc tailing is 6%. Research shows that the main form of sulfur is pyrite in the tailing with the degree of dissociation of 66.55%. The metal distribution of pyrite whose particle size is larger than 40 μm is 56.51%. But the degree of dissociation of this part of pyrite is just 45.8%. In order to make full use of resources and make profits for the enterprise, this kind of Lead-Zinc tailing was researched. The results showed that sulfur concentrate with sulfur grade of 42.58% and recovery of 60.12% was obtained through the process of one roughing two cleaning, and one scavenging. This sulfur concentrate can be mixed with industrial production of high quality sulphur concentrate to increase the concentrate production.

Keywords: Lead-Zinc tailing; Pyrite; Flotation