

低品位金红石精矿对钼尾矿制备微晶玻璃性能的影响

阎赞^{1,2}, 王想³, 王闻单⁴, 李峰^{1,2}, 叶媛媛^{1,2}, 殷旭良^{1,2}, 郑子龙^{1,2}, 刘明宝^{1,2}

1. 商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;
2. 陕西省矿产资源清洁高效转化与新材料工程研究中心, 陕西 商洛 726000;
3. 苏州中材非金属矿工业设计研究院有限公司, 江苏 苏州 215151;
4. 昆明有色冶金设计研究院股份公司, 云南 昆明 650051

中图分类号: TD926.4⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0157-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.021

摘要 以陕西某钼尾矿为主要原料, 低品位金红石精矿为成核剂, 采用烧结法制备钙长石和透辉石相微晶玻璃。探讨低品位金红石精矿加入量对钼尾矿微晶玻璃机械性能和化学稳定性的影响。结果表明, 低品位金红石精矿的最佳添加量为8%, 此条件下所得微晶玻璃的抗压强度、抗折强度分别为162.3 MPa、86.1 MPa, 体积密度为2.93 g/cm³, 耐酸、耐碱质量损失率分别为0.19%、0.16%。研究成果可为钼尾矿及低品位金红石精矿资源的高效利用提供新思路、新方法。

关键词 钼尾矿; 金红石; 微晶玻璃

商洛地区矿产资源丰富, 储量居陕西省首位的有铁、钒、钛等。然而在传统的工业发展模式下, 对钛资源的过度开采和大量消耗, 以及分选技术低下导致的分选指标较差, 生产的大量低品位金红石精矿积压, 选厂被迫停产。这在极大程度上造成了钛资源的浪费和生态环境的破坏, 也影响国民经济和社会经济的长远发展^[1-3]。因此, 很有必要对此部分堆积的低品位金红石精矿进行高效利用, 争取变废为宝, 在达到资源利用最大化的同时, 也可将其对自然环境的影响降到最低。

目前, 学者们针对钛渣用于微晶玻璃的制备做了相关研究, 并取得了一些研究成果。尤皓等人^[4]研究了烧结温度对提钛渣微晶玻璃析晶及显微结构的影响, 以攀枝花含钛高炉渣二次矿渣—提钛渣为原料, 采用烧结法制备了以钙镁黄长石、透辉石及钙钛矿为晶相的微晶玻璃。张圣斌等^[5]采用差热分析方法研究了金渣—钢渣—钛渣微晶玻璃的析晶动力学。贺东风等^[6]以中钛型含钛高炉渣为主原料制备微晶玻璃, 利用渣中的TiO₂作晶核剂, 研究含钛高炉渣用量的变化对基础玻璃晶化、微晶玻璃性能的影响。近年来, 针对商洛低品位金红石精矿资源, 我们研究团队在探索其提质降杂的基础上^[7-9], 首次创新性地将其用于钼尾矿微晶玻璃的制备中。微晶玻璃制备过程中常用的成

核剂有TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃、P₂O₅、CeO₂等氧化物, 卢安贤等人的研究表明, 以TiO₂作为成核剂时, 制备的微晶玻璃具有机械性能优良、化学稳定性高、密度大等特点^[10-11]。该低品位金红石精矿中TiO₂含量高达83%, 用其代替分析纯TiO₂, 不仅可以降低原料成本, 降低玻璃微晶化温度^[12], 同时制备的微晶玻璃抗压强度、体积密度均有所提高, 化学稳定性增强。还可实现该类低品位金红石精矿资源的综合利用, 实现环境效益、经济效益和社会效益的共赢。

本试验以陕西某钼尾矿为主要原料, 加入一定量的低品位金红石精矿代替TiO₂成核剂, 采用烧结法制备CaO—Al₂O₃—SiO₂系微晶玻璃。同时补充一定量的分析纯CaO和Al₂O₃, 达到优化基础玻璃组分的目的^[13]。研究低品位金红石精矿添加量对钼尾矿微晶玻璃性能的影响, 为钼尾矿及低品位金红石精矿资源的综合利用提供新思路、新方法。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

试验所用钼尾矿及低品位金红石精矿的化学成分分析结果分别见表1、表2。

收稿日期: 2022-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(21973058); 商洛市科学技术研究发展计划项目(2021-J-0010); 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金项目(2017SKY-WK012); 陕西省教育厅重点项目(21JS023); 商洛市科学技术局项目(SK2016-48)

作者简介: 阎赞(1989-), 女, 陕西西安人, 讲师, 硕士, 研究方向: 复杂难选矿物高效分选及综合利用研究。E-mail: 993131948@qq.com。

通信作者: 刘明宝(1982-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 主要从事共生伴生矿浮选分离技术及理论研究。E-mail: 85744506@qq.com。

表 1 钼尾矿化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of molybdenum tailings

成分	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
含量	77.48	4.79	4.20	1.87	2.42	1.38

成分	MgO	TiO ₂	MnO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	烧失量
含量	1.53	0.94	0.69	0.13	2.91	1.66

表 2 低品位金红石精矿化学成分 /%

Table 2 Chemical composition of low grade rutile concentrate

成分	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
含量	83.04	8.93	4.37	3.08	0.31	0.27

由表 1 可以看出,该钼尾矿中 SiO₂ 的含量高达 77.48%,属于高硅钼尾矿, SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 CaO 的总量达到了 88.34%。其中 SiO₂ 可构成玻璃骨架, Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 CaO 等氧化物可对玻璃骨架进行填充修饰,达到优化玻璃性能的目的^[14]。由表 2 可以看出,该低品位金红石精矿中 TiO₂ 含量高达 83.04%, SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的含量分别为 8.93%、4.37%,可代替分析纯 TiO₂ 作为微晶玻璃的成核剂。

试验所用主要设备有:NBD-M1500 型马弗炉、X’Pert Power PRO 型 X 射线衍射仪、YAW-3000 型微机控制电液伺服压力试验机。

1.2 试验步骤

基于钼尾矿成分特点,参考前期试验结果,设计 CAS 系微晶玻璃配方为(质量分数):60% 钼尾矿、20% 分析纯 CaO、20% 分析纯 Al₂O₃,基础玻璃的主要氧化物组成见表 3。

表 3 基础玻璃主要氧化物组成 /%

Table 3 Main oxide composition of basic glass

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂
含量	46.48	22.52	21.12	2.87	1.45	0.92	0.56

按上述比例将基础玻璃原料称好,放入混料罐中充分混合 30 min,然后装入坩埚,放入马弗炉中加热到 1 400 ℃,保温 90 min^[12]。将熔融的玻璃体迅速倒入水中进行水淬,得到玻璃颗粒,将其烘干、粉磨至粒度小于 200 目,即可得到基础玻璃。

将基础玻璃粉与不同质量分数的低品位金红石精矿成核剂混合均匀,放入 10 mm×10 mm×50 mm 的模具中压制成型,设定烧结温度为 970 ℃,保温时间为 120 min,烧结后得到微晶玻璃样品,探究低品位金红石精矿添加量对微晶玻璃性能的影响。试验流程如图 1 所示。

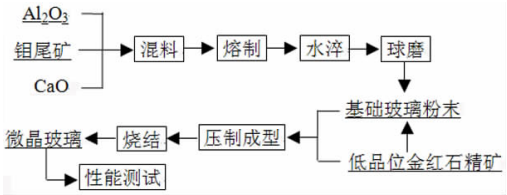


图 1 试验流程
Fig. 1 Test flow chart

2 试验结果与分析

2.1 烧结前后对比

对基础玻璃和微晶玻璃分别进行 X 射线衍射分析,见图 2。可以看出,基础玻璃无明显衍射峰,说明钼尾矿经熔化水淬后形成了非晶态物质,导致结晶相消失。而微晶玻璃却有明显衍射峰,说明基础玻璃经压制成型烧结后形成了晶态物质,结晶相为钙长石和透辉石^[15]。

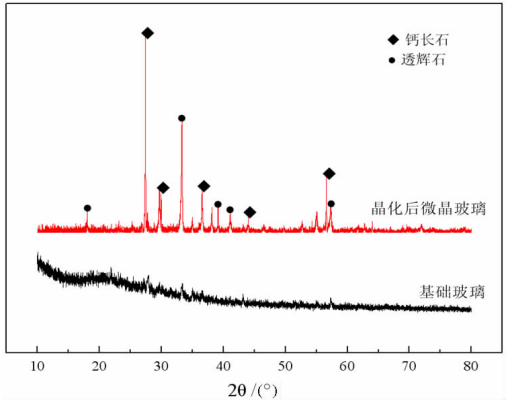


图 2 基础玻璃与微晶玻璃的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of basic glass and glass ceramics

2.2 机械性能分析

对不同低品位金红石精矿添加量条件下烧制的钼尾矿微晶玻璃进行抗压强度、抗折强度测试,结果见图 3。

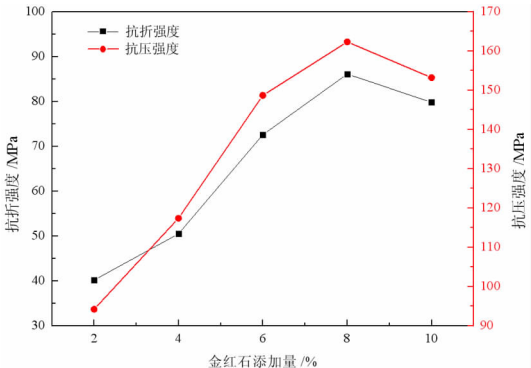


图 3 金红石添加量对微晶玻璃机械性能的影响
Fig. 3 Effect of addition amount of rutile on mechanical properties of glass ceramics

图 3 可见,随着低品位金红石精矿添加量的增大,微晶玻璃的机械性能逐渐增强,在低品位金红石精矿添加量为 8% 时达到最大值,其抗压强度、抗折强度分别为 162.3 MPa、86.1 MPa。分析认为随着低品位金红石精矿添加量的增大,微晶玻璃结晶相逐渐析出,随着结晶相的不断发育,微晶玻璃结构更加致密,抗压、抗折强度随之增大。当成核剂添加量达到某一极限值时,微晶玻璃内部晶粒聚集^[16],产生微裂纹,引起抗压、抗折强度的降低。

图 4 为不同低品位金红石精矿添加量对钨尾矿微晶玻璃体积密度的影响,可见,随着低品位金红石精矿添加量的不断增大,微晶玻璃的体积密度呈上升趋势。这是由于低品位金红石精矿添加量较低时,晶体析出不完全,生长不完整,不能形成致密结构,体积密度较小。当低品位金红石精矿添加量达到 8% 时,微晶玻璃体积密度最大,为 2.93 g/cm³。此时,晶体析出数量增多,逐渐发育并形成密排结构。进一步增加低品位金红石精矿的添加量,晶体生长受到限制^[17],微晶玻璃内部产生缺陷,孔径增大,导致体积密度降低。

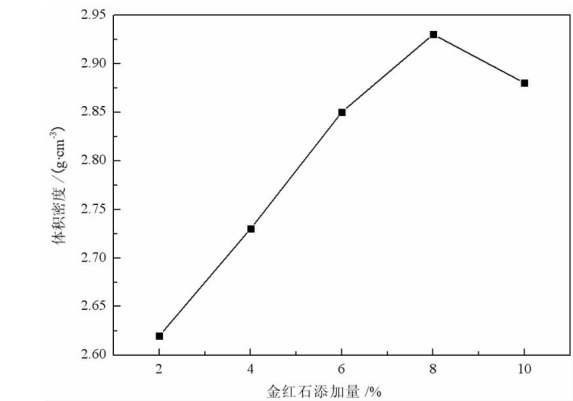


图 4 金红石添加量对微晶玻璃体积密度的影响
Fig. 4 Effect of addition amount of rutile on volume density of glass ceramics

2.3 化学稳定性分析

对不同低品位金红石精矿添加量条件下烧制的钨尾矿微晶玻璃进行化学稳定性分析,结果见图 5。可见,当低品位金红石精矿添加量相同时,微晶玻璃的耐碱腐蚀优于耐酸腐蚀,这是由于基础玻璃配方中含有较多的碱金属和碱土金属,同时硅氧四面体玻璃骨架及钙长石、透辉石结晶相在碱性环境中更稳定^[18]。随着低品位金红石精矿添加量的升高,质量损失率不断降低,耐酸、耐碱腐蚀性能逐渐增强。当低品位金红石精矿添加量为 8% 时,耐酸、耐碱质量损失率最小,分别为 0.19%、0.16%。分析认为,低品位金红石精矿有助于玻璃的微晶化,促进玻璃相向钙长石、透辉石相的转变,结构更加致密,耐酸、耐碱腐蚀性增强。继续增大低品位金红石精矿添加量,晶粒粗化,气孔率增大,

表面粗糙,质量损失率变大,化学稳定性降低。

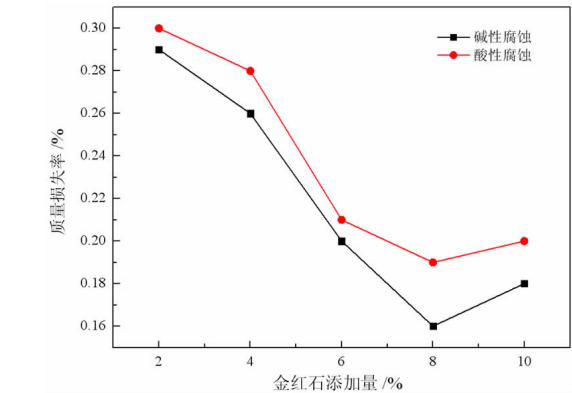


图 5 金红石添加量对微晶玻璃化学稳定性的影响
Fig. 5 Effect of addition amount of rutile on chemical stability of glass ceramics

2.4 物相分析

对不同低品位金红石精矿添加量条件下烧制的钨尾矿微晶玻璃进行 X 射线衍射分析,结果如图 6 所示。

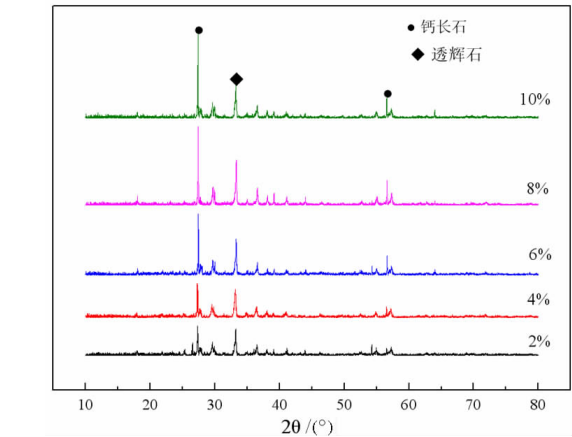


图 6 不同金红石添加量下微晶玻璃的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of glass ceramic with different dosage of rutile

由图 6 可以看出,当低品位金红石精矿添加量从 2% 提高到 10% 时,钨尾矿微晶玻璃中均有晶体析出,主要为钙长石和透辉石相。当低品位金红石精矿的添加量为 2%、4% 时,钨尾矿微晶玻璃的衍射峰强度较小,说明析出晶体少,还有玻璃相存在。随着低品位金红石精矿添加量的增加,衍射峰强度不断加强,析晶能力增强,晶体大量析出,使得玻璃的微晶化更加容易。因此,适宜的低品位金红石精矿添加量有助于玻璃的核化和晶化,促进晶体析出与发育,且不会影响晶相的种类。

3 结论

(1) 以陕西某钨尾矿为主要原料,低品位金红石

精矿为成核剂,采用烧结法制备钼尾矿微晶玻璃。在烧结温度 970 ℃、保温时间 120 min 时,低品位金红石精矿的最佳添加量为 8%。此条件下所得微晶玻璃的抗压强度为 162.3 MPa,抗折强度为 86.1 MPa,体积密度为 2.93 g/cm³,耐酸质量损失率为 0.19%,耐碱质量损失率分别为 0.16%。

(2)随着低品位金红石精矿添加量的逐渐增加,钼尾矿微晶玻璃的衍射峰强度不断增强,析出大量钙长石、透辉石相晶体。说明低品位金红石精矿中的 TiO₂ 有助于微晶玻璃的核化和晶化,可促进晶体析出,促进玻璃的微晶化,且不会影响晶相的种类。

参考文献:

[1] 张晓伟,张万益,童英,等. 全球钛矿资源现状与利用趋势[J]. 矿产保护与利用,2019,39(5):68-75.
ZHANG X W, ZHANG W Y, TONG Y, et al. Current Situation and Utilization Trend of Global Titanium Resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 68-75.

[2] 常田仓,章晓林,赵文迪,等. 金红石选矿技术研究综述[J]. 矿产保护与利用,2019,39(5):167-173.
CHANG T C, ZHANG X L, ZHAO W D, et al. Research progress on the mineral processing technology of rutile ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 167-173.

[3] 朱诗曼,李怡霏,张喆怡,等. 羧酸类捕收剂浮选金红石特性及其机理[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4):59-63.
ZHU S M, LI Y F, ZHANG Z Y, et al. Flotation characteristics and mechanism of rutile with hydroxamic acid collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(4): 59-63.

[4] 尤皓,孙红娟,彭同江. 烧结温度对提钛渣微晶玻璃析晶及显微结构的影响[J]. 材料科学与工程学报,2020,38(3):450-454.
YOU H, SUN H J, PENG T J. Effects of sintering temperature on crystallization and microstructure of glass ceramics from slags after extracting titanium[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2020, 38(3): 450-454.

[5] 张圣斌,刘立强,张亚洲,等. 金渣-钢渣-钛渣微晶玻璃的析晶动力学研究[J]. 中国陶瓷,2016,52(8):43-46.
ZHANG S B, LIU L Q, ZHANG Y Z, et al. Research on crystallization kinetics of gold slag steel slag titanium slag glass ceramics [J]. China Ceramics, 2016, 52(8):43-46.

[6] 贺东风,潘江涛,曾凡博. 中钛型含钛高炉渣制微晶玻璃及其性能研究[J]. 材料导报,2017,31(2):126-129.
HE D F, PAN J T, ZENG F B. Preparation and characterization of glass ceramics based on medium titanium bearing blast furnace slag[J]. Materials Reports, 2017, 31(2): 126-129.

[7] 阎赞,张玲杰,智超. 不同亚熔盐对高品质富钛料制备的影响[J]. 矿业工程,2019,17(6):48-50.
YAN Z, ZHANG L J, ZHI C. Influence of different sub-molten salts on the preparation of high quality titanium-rich materials[J]. Mining Engineering, 2019, 17(6): 48-50.

[8] 阎赞,赵红星,刘明宝,等. 亚熔盐法制备富钛料技术研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2020(1):19-22.
YAN Z, ZHAO H X, LIU M B, et al. Study on the Preparation Technology of Titanium Rich Materials by Sub-molten Salt Method[J]. China

Non-metallic Minerals Industry, 2020(1):19-22.

[9] 刘明宝,阎赞,印万忠. 陕南地区角闪岩型难选金红石矿选矿试验研究[J]. 矿冶,2018,27(3):7-12.
LIU M B, YAN Z, YIN W Z. Benefication study of anamphibolite-type refractory rutile ore in southern shaanxi[J]. Mining & Metallurgy, 2018, 27(3): 7-12.

[10] 卢安贤,王宇,肖卓豪. 碱金属氧化物对 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版),2008(1):42-47.
LU A X, WANG Y, XIAO Z H. Effects of alkalis on crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass ceramics[J]. J. Cent. South Univ. (Science and Technology), 2008(1): 42-47.

[11] 石永恒,苟立. 晶核剂对 CMAS 系微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 材料导报,2021,35(5):5027-5031.
SHI Y H, GOU L. Effects of nucleating agents on structure and properties of CMAS glass ceramics[J]. Materials Reports, 2021, 35(5): 5027-5031.

[12] 阎赞,李峰,孙武,等. 钼尾矿微晶玻璃的制备及性能研究[J]. 非金属矿,2020,43(6):43-45.
YAN Z, LI F, SUN W, et al. Research on preparation and performances of glass ceramics with molybdenum tailings[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(6): 43-45.

[13] 王龙浩,刘然,刘小杰,等. 化学成分对高炉炉渣冶金性能影响研究现状[J]. 铸造技术,2018,39(1):232-235.
WANG L H, LIU R, LIU X J, et al. Research status of chemical composition on metallurgical properties of blast furnace slag[J]. Foundry Technology, 2018, 39(1): 232-235.

[14] 孙睿杰,何峰,王立格,等. TiO₂ 含量对高炉渣微晶玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2019,38(8):2542-2548.
SUN R J, HE F, WANG L G, et al. Influence of TiO₂ content on structure and properties of blast furnace slag glass ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(8): 2542-2548.

[15] 王瑞鑫,王艺慈,曹鹏飞,等. 高炉渣和粉煤灰制备微晶玻璃晶核剂的优化[J]. 中国陶瓷,2020,56(11):44-49.
WANG R X, WANG Y C, CAO P F, et al. Optimization of preparation of glass ceramics nucleating agent by blast furnace slag and fly ash[J]. China Ceramics, 2020, 56(11): 44-49.

[16] 谢春帅,贵永亮,王亚文,等. TiO₂ 和 CaF₂ 对高炉渣基础玻璃微观结构和高温黏度的影响[J]. 陶瓷学报,2016,37(5):516-520.
XIE C S, GUI Y L, WANG Y W, et al. Effect of TiO₂ and CaF₂ on the microstructure and high temperature viscosity of parent glass from blast furnace slag[J]. Journal of Ceramics, 2016, 37(5): 516-520.

[17] 徐长伟,于欣,张家宝,等. 晶核剂对 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃析晶的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2017,33(1):168-175.
XU C W, YU X, ZHANG J B, et al. Effect of nucleating agent on crystallization properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2017, 33(1): 168-175.

[18] 曹超,彭同江,孙红娟,等. 热处理温度对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系粉煤灰微晶玻璃析晶及性能的影响[J]. 非金属矿,2013,36(4):5-8.
CAO C, PENG T J, SUN H J, et al. Effects of heat treatment temperature on crystallization behavior and performance of glass ceramics of CaO-Al₂O₃-SiO₂ from coal fly ash[J]. Non-Metallic Mines, 2013, 36(4): 5-8.

Influence of Low Grade Rutile Concentrate on Properties of Glass Ceramics with Molybdenum Tailing

YAN Zan^{1,2}, WANG Xiang³, WANG Wendan⁴, LI Feng^{1,2}, YE Yuanyuan^{1,2}, YIN Xuliang^{1,2}, ZHENG Zilong^{1,2}, LIU Mingbao^{1,2}

1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, Shaanxi, China;
2. Shaanxi Engineering Research Center for Mineral Resources Clean & Efficient Conversion and New Materials, Shangluo 726000, Shaanxi, China;
3. Suzhou Sinoma Design and Research Institute of Non – metallic Minerals Industry Co. , Ltd. , Suzhou 215151, Jiangsu, China;
4. Kunming Engineering & Research Institute of Nonferrous Metallurgy Co. , Ltd. , Kunming 650051, Yunnan, China

Abstract : Using molybdenum tailings from Shaanxi as the main raw material and low grade rutile concentrate as the nucleating agent, glass ceramics with anorthite as the main crystal phase and diopside as the secondary crystal phase were prepared by sintering method. The effect of low grade rutile concentrate on mechanical properties and chemical stability of glass ceramics with molybdenum tailing was investigated. The results show that the optimum addition of low grade rutile concentrate is 8% . Under this condition, the compressive strength and flexural strength of glass ceramics are respectively 162.3 MPa and 86.1 MPa, the volume density is $2.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and the mass loss rate of acid resistance and alkali resistance are 0.19% and 0.16% , respectively. The research results can provide a new idea and method for efficient utilization of molybdenum tailings and low grade rutile concentrate resources.

Keywords: molybdenum tailings; rutile; glass ceramics

引用格式:阎赞,王想,王闻单,李峰,叶媛媛,殷旭良,郑子龙,刘明宝. 低品位金红石精矿对钼尾矿制备微晶玻璃性能的影响[J]. 矿产保护与利用,2022,42(2):157 – 161.

YAN Zan, WANG Xiang, WANG Wendan, LI Feng, YE Yuanyuan, YIN Xuliang, ZHENG Zilong, LIU Mingbao. Influence of low grade rutile concentrate on properties of glass ceramics with molybdenum tailing[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 157 – 161.