

铁尾矿微晶玻璃的组成设计与晶化研究^{*}

邢军, 吕荣, 宋守志, 徐小荷

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要: 本文研究了以铁尾矿为主要原料制备微晶玻璃材料的方法, 根据微晶玻璃的基础组成, 选择 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统做为配方依据, 制成了透辉石型黑色尾矿微晶玻璃。用 DTA、XRD 和 SEM 分析了该材料的晶相和显微结构, 并对其主要理化性能进行了测试, 为综合利用尾矿资源生产高附加值产品开辟了一条途径。

关键词: 铁尾矿; 微晶玻璃; 透辉石; 复合晶核剂

中图分类号: TD981 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2001)02-0038-05

全国现有大小尾矿库 400 多个, 堆存的金属矿尾矿达到 50 亿 t 以上。据预测, 到 2000

^{*} 国家自然科学基金项目 59574029

收稿日期: 2000-05-12

作者简介: 邢军(1967—), 男, 博士, 讲师, 主要从事尾矿资源综合利用和新型无机非金属材料的应用研究

年,我国每年的矿业尾矿将达到 6 亿 t 以上。目前,我国尾矿的综合利用率仅为 7%^[1],尾矿和废渣的利用仅局限于作为充填材料、铺路材料和烧结砖原料或水泥充填料、建筑骨料等低级产品,利用价值和经济效益远未得到充分发挥^[2~4]。相当巨大数量的尾矿和废渣很难找到新的大宗利用途径,大量的尾矿只能长期推放在尾矿库,挤占农田,破坏生态,污染环境,成为制约矿业持续发展的大问题。纵观发展矿业所遇到的严峻挑战,在矿石日趋贫化、资源日渐枯竭、环保意识日益增强的今天,解决这些问题的根本出路是必须依赖于开发二次资源。

本钢歪头山铁矿每年产生数百万吨尾矿,尾矿库已面临涨满闭库,在缴纳高额环保

费的同时,还需投入大量资金进行尾矿库的维护和维修,严重制约了矿山的可持续发展。

到目前为止,并非一切物质都可以形成玻璃,多数玻璃中主要的形成氧化物是 SiO₂,歪头山尾矿化学组成属硅酸盐化合物, SiO₂ 含量高达 72.46%,其他氧化物的含量也都在玻璃的形成范围内(见表 1)。透辉石的分子式是 CaMg[Si₂O₆],属于 CaO—MgO—SiO₂ 三元系统矿物。该晶型的微晶玻璃具有较高的机械强度、较低的热膨胀系数、显著的耐腐蚀抗风化能力和良好的抗热震性能,是一种十分理想的饰面装饰材料。通过添加晶核剂和少量有益的网络结构氧化物,制成主晶相为透辉石的微晶玻璃是可行的。

结合歪头山尾矿的资源特点,综合利用

表 1 歪头山铁尾矿化学成分

成 分	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO
含量/%	72.46	5.95	5.31	4.19	0.40	1.00	5.58	2.60

尾矿资源,生产高附加值微晶玻璃建材产品,使之变废为宝,化害为利,对于节约资源、改善环境、提高效益及促进经济增长方式的转变,实现矿产资源的优化配置和矿业可持续发展,具有十分重要的意义。

1 微晶玻璃的组成设计

微晶玻璃是由基础玻璃加入晶核剂通过控制晶化行为而制得的多晶材料^[5]。微晶玻璃的组成可分为基础玻璃和成核剂两部分。

1.1 基础玻璃的组成

歪头山铁尾矿的主要成分是 SiO₂、CaO、MgO、Fe₂O₃ 及 Al₂O₃ 等,属于 CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ 四元系统,该系统玻璃所制得的微晶玻璃,其主晶相为透辉石或普通辉石类,它在机械强度、耐磨、耐酸碱腐蚀方面明显优于传统的建筑装饰材料。

在 CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ 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;同时引入适量的碱性氧化物,增加 MgO 和 Al₂O₃ 的含量,以改善玻璃的工艺及晶化特性,扩大成型温度范围,降低基础玻璃的结晶倾向。

添加少量“有利的”氧化物,可扩大结晶相比例,生成细晶结构,降低共熔温度和熔融澄清温度,设计配方时选用了 CaO、B₂O₃、Sb₂O₃ 即为此目的。

根据相图中无变量点所对应的组成及低共熔点平衡温度,在确定 CaO、MgO、Al₂O₃、SiO₂ 的基础上,结合预定的性能要求,调整各氧化物在玻璃中的百分含量(见表 2)。

1.2 晶核剂的选择

为了创造析晶条件,使玻璃中产生大量均匀分布的晶核,常用的方法之一是在原有的玻璃成分基础上引入成核剂,使玻璃在热处理时出现大量的晶胚或产生分相,促进玻璃核化。成核剂选择与基础玻璃的化学组成和期望析出晶相种类有关。

Stooken^[6]指出,良好的成核剂应具备如

表 2 微晶玻璃的组成范围

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	FeO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	晶核剂
含量/%	50~60	4~9	8~13	3~10	3~8	2~3	2~5	0~2	0.5~1	2~6

下性能:

(1)在玻璃熔融、成型温度下,应具有良好的溶解性;在热处理时应具有较小的溶解性,并能降低玻璃成核的活化能,促使整体析晶;

(2)成核剂质点扩散的活化能要尽量小,使之在玻璃中易于扩散;

(3)成核剂组分和初晶相之间的界面张力愈小,它们之间的晶格常数之差愈小($\delta < \pm 15\%$),成核愈容易。

CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ 四元系统通常认为比较理想的成核剂为 TiO₂、Cr₂O₃、P₂O₅、ZrO₂ 等。从晶格匹配角度看,成核剂晶相的晶格常数与玻璃体晶相的晶格常数相差应不大于 $\pm 15\%$,以便玻璃体晶相能在成核剂晶胚界面上贴附生长,减少新析晶相的界面能耗,促使整体析晶。在硅酸盐熔体中,当钙镁含量适当时,在一定温度下,加入 Cr₂O₃ 可以大大促进 CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ 系统玻璃的晶化。铬尖晶石的晶格常数为 $a_0 = 8.086\text{nm}$,透辉石晶格常数为 $a = 9.73\text{nm}$, $b = 8.89\text{nm}$, $c = 5.25\text{nm}$,它的 a 、 b 值,特别是 b 值,几乎和铬尖晶石的 a_0 值相等, a 与铬尖晶石的 a_0 值尚接近,正是如此匹配的晶格常数,在熔体中晶核极易形成透辉石晶体。金红石 TiO₂ 的晶格常数 $a = 4.59\text{nm}$, $c = 2.96\text{nm}$,虽然与 β -硅灰石的 ($a = 7.94\text{nm}$, $b = 7.32\text{nm}$, $c = 7.07\text{nm}$) 看来相差悬殊,但若将 TiO₂ 的 c 乘以 3,得 $3c = 8.88$,则与 β -硅灰石的 a 值比较接近($\delta = 10.5 < 15\%$),故在 TiO₂ 周围形成 β -硅灰石晶体^[4]。

不同的成核剂有其各自的特点,采用复合成核剂,可以达到双碱效应,其离子堆积密度好,可以促进在玻璃中的溶解,同时降低界面能,使成核活化能降低。经优选采用 Cr₂O₃

+TiO₂ 为成核剂。经试验优选,选定复合晶核剂的种类与比例为 Cr₂O₃ (1wt%) + TiO₂ (3wt%)。

2 实 验

2.1 玻璃熔制

配合料混合均匀后装入粘土坩埚,在硅钼棒电炉中熔制,熔制温度 1450℃,保温 1h 以使玻璃液澄清、均化;玻璃液倒在预热的铸铁模具中成型,在 700℃退火炉中退火 30min。

2.2 晶化处理

用 CRY—1 型差热分析仪测定玻璃样品的 DTA 曲线。由 DTA 曲线确定微晶化处理的温度制度为核化温度 760℃,保温 0.5h;晶化温度 820℃,保温 1h。升温速度为 3℃/min。

2.3 测试

用 X 射线衍射仪(D/MAX—RB)测定样品的 X 射线衍射谱(图 1);样品制成薄片在正交偏光显微镜下观察其结晶显微结构(图 2);用 SEM 观测试样的分相情况(图 3)。经测定,微晶玻璃的体积密度为 2.8g/cm³,抗拉强度为 12MPa。

3 分析与讨论

3.1 微晶玻璃的相组成

根据 X 射线衍射图(图 1),微晶玻璃的主晶相为透辉石[CaMg(SiO₃)₂],在正交偏光显微镜下观察(图 2),其主晶相与 X 射线衍射分析结果一致,亦为透辉石。微晶玻璃结构致密,分布均匀,含有大量聚合态晶体,呈树枝状或柱状(图 3),晶体尺寸为长 2~5 μm ,宽 1~2 μm 。

晶化后的微晶玻璃中析出主晶相为透辉

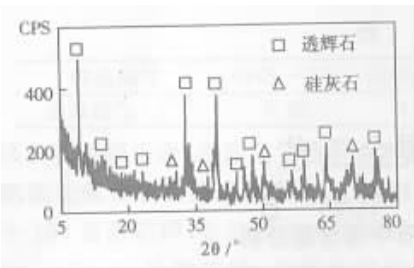


图 1 微晶玻璃的 XRD 图

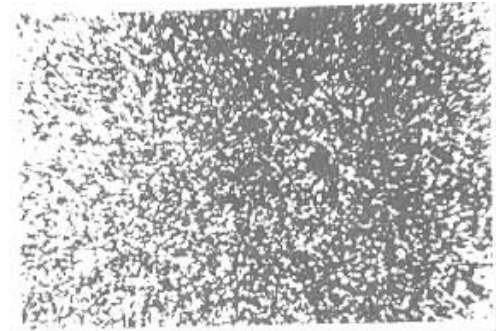


图 2 微晶玻璃的显微结构图 ×150

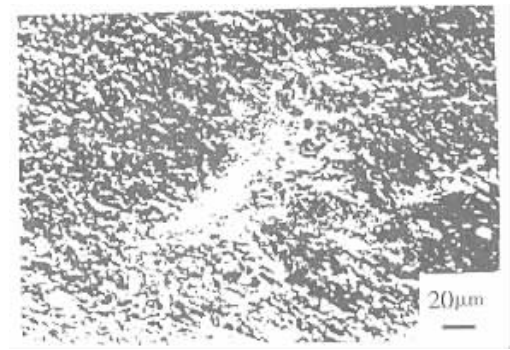


图 3 微晶玻璃的 SEM 照片

石,由于铁离子的存在和钙离子的引入,还同时析出次晶相硅灰石和少量的尖晶石晶体及玻璃相。

3.2 晶核剂对玻璃析晶的影响

本文选用复合晶核剂 $TiO_2 + Cr_2O_3$,晶核剂优化结果表明:晶核剂的添加量存在一优化值,添加量太大,易使玻璃成型时粘度偏低,析晶倾向大而产生失透现象,使得玻璃在进行微晶化处理前即形成分布不均的粗大晶体;添加量小,将有碍于成型,晶化仅发生在材料的表面,最终影响制品的性能。

3.3 影响微晶玻璃性能的因素

由性能测试结果可知,用铁尾矿为主要原料制备的微晶玻璃各种物化性能均比较好。这主要是因为该微晶玻璃的主晶相为透辉石,而不是硅灰石($\alpha-CaSiO_3$)。后者在 1150℃左右转变为 $\beta-CaSiO_3$,并伴随体积的变化,产生内应力而影响制品强度。若要获得性能优异的制品,除了选择合适的晶核剂和主晶相外,还应严格控制微晶化处理的核化、晶化温度,使其形成尽可能多的晶核,并得到分布均匀、晶粒细小的多晶材料。

微晶玻璃中的残余玻璃相,将对制品的性能,特别是耐化学腐蚀性带来不利的影响。由于玻璃组成中碱金属氧化物的含量不多,微晶玻璃中的玻璃相较少,对制品的耐化学腐蚀性的影响不明显。

4 结 论

1. 用歪头山铁尾矿为主要原料,在 CaO 和 MgO 适量时,通过添加晶核剂,可形成以透辉石为主晶相的微晶玻璃。

2. 以透辉石为主晶相的铁尾矿微晶玻璃稳定性好,各种物化性能优良,适合作为建筑装饰材料,尾矿掺量可达 65% 以上。

3. 经过优选的复合晶核剂能有效地促进 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统尾矿微晶玻璃能在较低温度下核化、晶化,有利于实现工业化生产。

4. 经 SEM 和正交偏光显微观测及 X 衍射分析表明:该微晶玻璃材料晶粒细小($<10\mu m$)、分布均匀,晶相比率在 80% 以上。

〔参 考 文 献〕

1 B. Ф. 贝佐夫,Ф. 埃特—图哈末. 世界铁矿石开采及其预测[J]. 国外金属矿山,1994,1(2):28
2 宋守志,邢军,孟宪红. 环境与发展的重要选择—尾矿利用[C]. 第一届钢铁年会论文集,1996
3 潘泳文,吴力忠,雷平喜. 发展多种经营是冶金矿山企业摆脱困境的有效途径[J]. 金属矿山,1995,1(2):23
4 孙恒虎,吴肇元,王志德. 关于全尾砂速凝固化充

填材料性能的试验研究[J]. 中国矿业, 1994, 3

Academic Press, 1979

(3)

6 Stookey S. D. Glastech. Ber International Glass

5 Mcmillan P. W. Glass Ceramics. London;

Congress. 32K, Heft, 1959

Study on the Controlled Crystallization of Glass—Ceramics from Metallic Tailings

XING Jun, LU Rong, SONG Shou-zhi, XU Xiao-he

(Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Methods of manufacturing glass—ceramics with metallic tailings as major raw materials were described in this article. According to chemical composition of the glass—ceramics, the formula for glass mixture was selected among $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system, and the black architectural glass—ceramics that predominant phase is diopside is gotten. Phase identification and microstructure examination was done using DTA, XRD and SEM. Major physical and chemical properties of the glass—ceramics were tested. A new way is started for developing high added value products from comprehensive utilization of the metallic tailings.

万方数据

Key words: Metallic tailings; Glass—ceramics; Diopside; Composite nucleating agent