

低硅铁尾矿制微晶玻璃的试验研究

陈晓玲

(安徽理工大学化工工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:用铁尾矿制备微晶玻璃,目前基本停留在高硅区($\text{SiO}_2 > 70\%$),针对该状况,本试验以安徽低硅铁尾矿为主要原料,采用烧结法研究微晶玻璃的制备。在分析低硅铁尾矿化学组分的基础上,选择透辉石为微晶玻璃的主晶相,设计微晶玻璃的基础配方组成。通过条件试验确定了制备低硅铁尾矿微晶玻璃的较佳熔制工艺参数和基础配方,并对所制得的微晶玻璃的密度,耐酸失重率,耐碱性失重率等物化性能进行了测试,测试结果表明,以低硅铁尾矿为原料制备微晶玻璃是可行的。

关键词:低硅铁尾矿; 微晶玻璃; 制备; 烧结法

中图分类号:X751 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)05-0041-04

引言

据2008年黑色冶金矿山统计年报,全国铁矿选矿厂入选原矿量为9亿t,排出的尾矿量达6亿t,占入选矿石量的66.67%。目前,我国的尾矿综合利用率只有7%,堆存的铁尾矿量高达50亿t,铁尾矿的产量大而利用率低。用铁尾矿成功制备微晶玻璃,目前基本上停留在高硅区($\text{SiO}_2 > 70\%$),对于低硅区的铁尾矿制备微晶玻璃基本上仍属空白。

微晶玻璃(Glass - Ceramics)又称为玻璃陶瓷或微晶陶瓷,是通过加入晶核剂等方法,经过一定的热处理条件使玻璃受控晶化而制得的一种含有大量微晶体的多晶固体材料。微晶玻璃的结构和性能与陶瓷和玻璃均不相同,其性质取决于微晶陶瓷相的矿物组成和微观结构以及玻璃的化学组成,因而它集中了陶瓷和玻璃的特点,具有较低的热膨胀系数,较高的机械强度,显著的耐腐蚀、抗风化能力及良好的抗热震性能。与传统玻璃相比,其软化温度、热稳定性、化学稳定性、机械强度、硬度比较高,并具有一些特殊的性能;与陶瓷相比,它的显微结构均匀致密、无气孔、表面光洁、制品尺寸准确并能生产特大尺寸的制品。它不仅可以替代工业及建筑业的传统材料,而且将开辟全新的应用领域,因此微晶玻璃是一种特殊材料。

铁尾矿因含有制备微晶玻璃所需的CaO, MgO,

Al_2O_3 , SiO_2 等化学成分,根据铁尾矿中的化学成分及含量,可以充分利用铁尾矿制备各种性能的微晶玻璃。既可以使废弃资源获得了再利用,保护环境,又提高了材料的技术含量和附加值。

本试验研究以安徽低硅铁尾矿为主要原料,在分析原料成分的基础上,设计基础玻璃的基本组成,确定低硅铁尾矿微晶玻璃的最佳工艺参数。通过加入不同种类和数量的晶核剂和引入不同数量的尾矿,采用烧结法成功研制出低硅铁尾矿微晶玻璃,并对试样的理化性进行了测试,测试结果表明,采用低硅铁尾矿为主要原料制备微晶玻璃是可行的。

1 试验研究

1.1 试验原料

以安徽低硅铁尾矿为试验原料,其化学组分分析见表1。

表1 铁尾矿化学组成/%

SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3
40.00	14.50	17.60	26.77	1.13

1.2 试验试剂与仪器

试验试剂:氧化铝,氧化镁,氢氧化钠,均为分析纯。

试验仪器:电阻炉 YFX2/160 - YC, 模具, 压力机和牛力牌制样机。

收稿日期:2011-01-08; 改回日期:2011-03-18

作者简介:陈晓玲(1964-),女,工程师。

1.3 试验方法

采用熔制、水淬、热处理等工艺制取微晶玻璃，试验工艺流程见图 1。

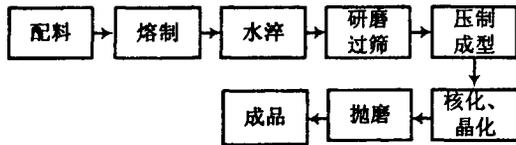


图 1 试验工艺流程

2 结果及讨论

2.1 低硅铁尾矿微晶玻璃的组成设计

2.1.1 主晶相的确定

铁尾矿的化学组成分析结果表明，其主要组分为 CaO、Al₂O₃、SiO₂ 和 Fe₂O₃、MgO，因此确定基础玻璃属于 CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 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。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(SiO₃)₂) 为本研制的微晶玻璃的主晶相。

2.1.2 基础玻璃成分组成设计

根据所查文献资料和以往实际工作经验，本试验以 MgO 质量分数固定为 10% 的 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ 系统相图为依据来确定基础玻璃成分的组成范围。在 CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 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，确定低硅铁尾矿微晶玻璃组成范围，其组成范围见表 2，设计基础玻璃配方见表 3。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 CaO、MgO、Na₂O、K₂O 分别用生石灰、轻质氧化镁、氢氧化钠、氢氧化钾替代。

2.2 基础玻璃熔制工艺参数的确定

玻璃熔制是微晶玻璃生产最重要的环节之一。它是将配合料经高温加热熔融成符合要求的玻璃液

表 2 微晶玻璃的组成范围/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
45 ~ 65	2 ~ 5	10 ~ 30	3 ~ 15

表 3 基础玻璃配方/%

配方	尾矿	石英粉	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	TiO ₂
1	20	45	0	7	4	11 + 11	2
2	20	45	4	7	4	9 + 9	2
3	20	45	7	7	4	7.5 + 7.5	2
4	30	41	7	5	2	6.5 + 6.5	2
5	30	41	7	5	2	6 + 6	3
6	40	38	7	4	4	2.5 + 2.5	2
7	40	38	7	6	4	1.5 + 1.5	2

的过程。常可根据熔制过程的不同实质分为五个阶段：硅酸盐形成阶段、玻璃形成阶段、澄清阶段、均化阶段和玻璃液冷却阶段。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。

2.2.1 原料配制

按照配方表，各配方称取 100 克。在配料时，必须保证难熔原料尾矿、石英粉、生石灰与氢氧化钠密切接触，充分混合使其均匀，以改善熔制过程。

2.2.2 配料熔制

将混均匀的配料装入 100mL 的刚玉坩埚中，随后放入高温电阻炉熔制，熔制曲线示意图见图 2。

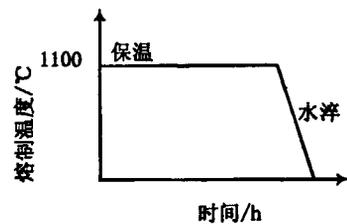


图 2 基础玻璃的熔制曲线

玻璃液带有大量的气泡、条纹，玻璃的化学成分不均匀的阶段结束于 1000℃。随后加热就是玻璃液的澄清和均化阶段。通过多次试验，最后确定在 1100℃ 下玻璃熔制效果很好。

2.2.3 加料温度对基础玻璃熔制的影响

熔制过程中，玻璃形成的各阶段都是吸热反应，温度愈高反应速度愈快，另外原料愈细反应速度也

愈快。因此,除了要选择高度均匀的玻璃液温度外,还应严格控制加料温度不宜过高,这是由于本试验所采用的铁尾矿熔点较低,若加料温度偏高,尾矿会迅速熔化,在没有充分与石英砂等难熔原料进行固相反应就会分层,从而使配料成分不均匀,导致熔制困难。不仅使玻璃偏离设计组成,而且会腐蚀电炉内的耐火材料。耐火材料若融入玻璃液,可能改变基础玻璃的成分,从而影响微晶玻璃的组成和制品的物化性能。通过多次试验,最后确定加料温度为1000℃最佳。

2.2.4 熔制结果

试验结果表明,基础玻璃的最佳熔制温度为1100℃。在此条件下进行了基础玻璃不同配方的熔制试验,试验结果见表4。

表4 熔制结果

配方号	熔制温度/℃	熔制时间/h	熔制结果
1	1100	1	易熔,粘度大,流动性不好
2	1100	1	易熔,粘度小,流动性好
3	1100	1	易熔,粘度大,流动性不好
4	1100	1	可熔,有细小颗粒,流动性不好
5	1100	1	可熔,有细小颗粒,流动性不好
6	1100	1	难熔,有颗粒
7	1100	1	难熔,有颗粒

从表4中可以看出,在相同的熔制温度和熔制时间下,不同基础玻璃配方的熔制结果差别很大。配方6与配方7熔制效果较差,难溶且有颗粒出现。1、2、3号配方熔融效果较好,其中2号配方最理想,也是本试验研究以低硅铁尾矿为主要原料制取微晶玻璃的最佳结果。

2.3 熔体的水淬、研磨与成型

升温至设定的温度,保温1h后,用特制的夹钳夹出刚玉坩埚,把熔融的熔体迅速倒入装满水的铁桶中,熔体急冷冷却越过析晶区转变成碎玻璃。1、2、3号配方熔融效果都较好,无气泡,粘度低,流动性好。再把碎玻璃装入XPM-120X3三头研磨机中研磨,到一定的粒度后把玻璃浆倒入托盘中,放入烘箱中烘干,最后分别取玻璃粉装入模具中,压制成坯体备用。

2.4 样品测试

以2号配方所制得的微晶玻璃为测试对象,进行了密度,耐酸、耐碱性失重率等物化性能的测试,

测试结果分别见图3~5。

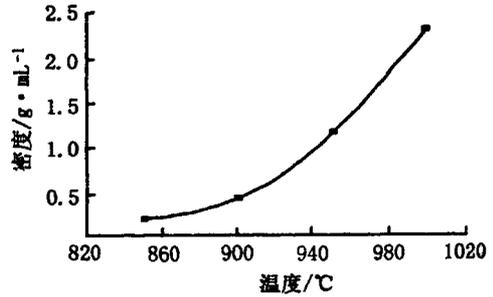


图3 烧结过程中配料的密度变化曲线

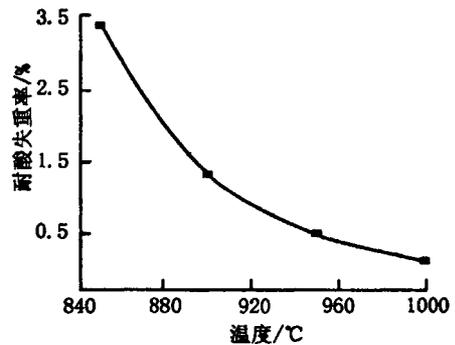


图4 烧结过程中配料耐酸性失重率变化曲线

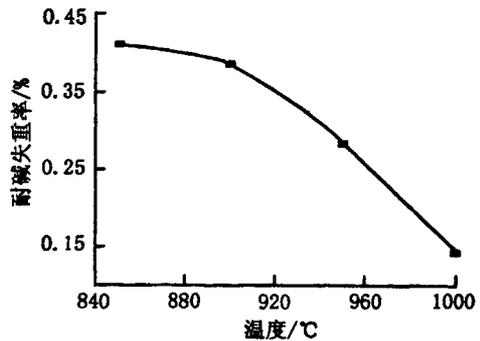


图5 烧结过程中配料耐碱性失重率变化曲线

由图3~5可知:铁尾矿含量越少越易熔融,熔融效果较好,随着温度的增高,结晶致密性越好,反应越彻底,耐酸性耐碱性越好。本试验成功研制出铁尾矿含量为20%的微晶玻璃,而且颜色黑亮,光泽度好,表面光滑。

3 结 论

1. 本试验成功利用低硅铁尾矿制备以透辉石为主晶相性能优良的微晶玻璃,为低硅铁尾矿的利用开辟了一个新的途径。

2. 基础玻璃熔制工艺最佳参数为:加料温度为 1000℃ 一次加料,1100℃ 下熔制 1h。

3. 通过对低硅铁尾矿成分的研究,选择微晶玻璃的主晶相为透辉石,在低硅铁尾矿中添加适量的氧化镁,将尾矿玻璃熔体变成 CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 系统,有助于产生透辉石主晶相。在相图的基础上,确定基础玻璃的组成设计,并且尾矿的利用率达到 20%。

4. 利用低硅铁尾矿成功制备高性能、低成本的微晶玻璃,变废为宝,不仅具有巨大的社会效益和经济效益,更具有重要的环境意义。

参考文献:

[1]常前发. 我国铁尾矿的资源状况、利用现状及发展方向[J]. 安徽地质,1998,(4):91-96.

[2]王运敏. 当前我国铁矿尾矿的资源状况利用现状及方向[J]. 金属矿山,1999,1(1):1-6.

[3]王纲,陈吉春. 低硅铁尾矿综合利用[J]. 矿产综合利用,2003,(6):11-13.

[4]徐放. 以铁尾矿为原料制造微晶玻璃的试验研究[J]. 中国非金属矿工业导报,2000,(1):15-16.

[5]崔茂林. 玻璃工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1993.

[6]邓养明,肖汉,赵运才. 与环境协调的材料—尾矿废渣微晶玻璃[J]. 中国陶瓷,2002,38(1):46-48.

[7]麦克伦伦,编,王初千,译. 微晶玻璃[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1998.

[8]梁忠友,李燕青. 复合矿渣微晶玻璃的研究[J]. 现代技术陶瓷,1998,(3):13-16.

Experimental Research on Preparation of Glass - ceramics Using Low - silicon Iron Tailings

CHEN Xiao-ling

(Anhui University of Science and Technology School of Chemical Engineering, Huainan, Anhui, China)

Abstract: At present the preparation of glass - ceramics mainly uses high - silicon (SiO₂ > 70%). Directed at this situation, this experiment adopts low - silicon iron tailings as main materials to study the preparation of glass - ceramics by sintering method. On the basis of the analysis of the composition of low silicon tailings, diopside was chosen the main phase of glass - ceramics and its basic recipe was designed. Through condition experiments the optimized process parameter and basic recipe were determined. Meanwhile, such physicochemical properties as density, acid - resistant and alkali - resistant weight loss rates of the prepared glass - ceramics were tested, whose results show that preparation of glass - ceramics using low - silicon iron tailings is feasible.

Key words: Low - silicon iron tailings; Glass - ceramics; Preparation; Sintering method

(上接 36 页)

Experimental Study on Copper - nickel Separation Flotation with the Combined Depressant

DENG Wei, WANG Chang-liang, ZHAO Kai-le, RAO Xi-ying

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The process grain - size of a copper - nickel ore is superfine. At the level of less than 0.01mm the content of chalcopyrite, pentlandite and pyrrhotite is 88.57%, 93.58% and 75.71% respectively, which leads to copper and nickel containing each other seriously. In the experiment reagents were removed from the copper - nickel bulk flotation concentrate first, then CaO and H₂SO₃ were used as combined depressant and Z - 200 was used to strengthen floatability of copper ore and recover its fine particles. When the grinding fineness was -0.030mm about 89.3%, through one - roughing, one - scavenging and three - cleaning separation, the copper concentrate of 20.11% Cu was obtained with the recovery of 74.59%, among which 0.67% Ni was contained. At the same time, the nickel concentrate of 5.57% Ni was obtained with the recovery of 98.96%, among which 0.60% Cu was contained. As a result, high - efficiency separation of copper - nickel was realized.

Key words: Copper - nickel concentrate; Combined depressant; Copper - nickel separation