

铁尾矿制备微晶玻璃的研究

南宁^{1,2}, 崔孝炜^{1,2}, 孙强强^{1,2}, 赵威^{1,2}, 王之宇^{1,2}, 李峰^{1,2}, 何奔¹

(1. 商洛学院, 陕西 商洛 726000; 2. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

摘要: 采用烧结法以商洛某尾矿库现存铁尾矿为主要原料制备微晶玻璃。对基础玻璃熔制较佳工艺进行了优化, 并探究晶化温度和保温时间对微晶玻璃的抗压强度、密度以及热膨胀系数的影响。结果表明: 在熔制温度 1400℃, 保温 2 h 条件下熔制的基础玻璃性能较优; 在晶化温度 900℃, 保温 2 h 条件下晶化处理得到的微晶玻璃试样性能较优, 其抗压强度达到 158.32 MPa, 密度为 2.74 g/cm³, 热膨胀系数为 6.8×10⁻⁶ K⁻¹。

关键词: 铁尾矿; 微晶玻璃; 抗压强度; 热膨胀系数

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.009

中图分类号: TD989;TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 03-0047-04

商洛地处秦岭深处, 矿物资源储量巨大^[1]。由于前期开放式开采加之当时工艺的限制造成了很多矿物资源的浪费, 矿山废弃物和矿渣的积累也越来越多^[2], 因此开展尾矿资源综合利用已迫在眉睫^[3]。

尾矿成分与微晶玻璃^[4]的成分基本相近, 以尾矿为主要原料配合少量附加料经高温熔制及水淬制得基础玻璃, 基础玻璃基本上全部为玻璃相^[5-6]。在玻璃相的基础玻璃粉中配入一定量的晶核剂后高温晶化可制得微晶玻璃^[7-8]。晶化过程中实现玻璃相向晶体相的转变, 使制备出的微晶玻璃机械强度及热稳定性等方面都有很大程度的提高^[9-10]。

本文采用烧结法, 以商洛某尾矿库现存铁尾矿为主要原料制备微晶玻璃, 优化基础玻璃熔制的较佳条件, 并探究晶化温度对其抗压强度、密度以及热膨胀系数的影响。得到由铁尾矿制备微晶玻璃的较佳工艺参数, 以期为当地的尾矿资源化开辟一条新途径, 对当地尾矿资源化处理有一定借鉴意义。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

原料选自商洛某现存尾矿库, 对其进行 XRF 检测, 具体化学组分见表 1。

表 1 铁尾矿的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of iron tailings

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | FeO | K ₂ O | Na ₂ O | 其他 |
|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|-------|
| 66.00 | 7.06 | 1.86 | 0.25 | 3.18 | 4.15 | 2.59 | 0.86 | 14.05 |

1.2 基础玻璃粉的制备

首先对铁尾矿进行球磨处理, 过筛取 -74 μm 粒级尾矿粉待用, 以尾矿粉为主要原料, 按给定的组分配比称取一定质量的添加剂加入尾矿粉中

充分混合均匀。将混料放入马弗炉内, 在不同温度 (1200、1300、1400℃), 不同保温时间 (1、2、3 h) 条件下进行熔制处理, 根据熔制效果选取较优的熔制条件, 基础玻璃熔制结束后快速进行

收稿日期: 2020-05-28; 改回日期: 2020-06-11

基金项目: 陕西省科技惠民计划项目 (2018ZY-HM-01); 陕西省自然科学基金企业联合基金 (2019JLM-49); 陕西省教育厅服务地方科学研究计划项目 (18JC010); 商洛市科技计划项目 (SK2018-03-02), 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金 (2017SKY-WK009)

作者简介: 南宁 (1987-), 男, 讲师, 从事固体废弃物资源化利用工作。

水淬处理，之后将得到的基础玻璃烘干球磨并过筛，得到-74 μm 粒级待用。

1.3 微晶玻璃的制备

将基础玻璃和晶核剂等添加剂充分混合均匀，并在一定压力下压制成长方形试块。按照设定好的晶化处理制度将试块于马弗炉进行晶化，结束后随炉冷却制得微晶玻璃试样，对试样开展相关性能检测。具体实验流程见图 1。

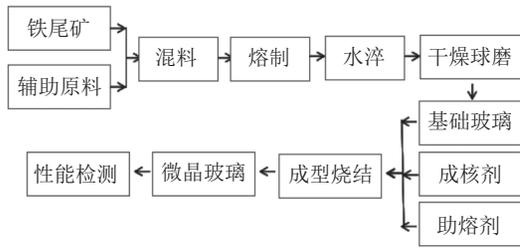


图 1 实验流程

Fig.1 Flow diagram of experiments

1.4 分析与测试

用济南恒瑞金有限公司制造的 WDW-50 型万能试验机测定微晶玻璃试样的强度；用 X'Pert Powder PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样的物相组成，用排水法测定试样的密度；用 PCY-III 型热膨胀系数测试仪测定试样的热膨胀系数。

2 分析与讨论

2.1 基础玻璃熔制参数的优化

基础玻璃熔制过程中熔融状态玻璃液的流动性和均匀性均会影响后续制备微晶玻璃的综合性能，所以，确定较佳基础玻璃较佳熔制条件尤其重要。将混料置于高温炉内在给定的条件下进行熔制。不同熔制温度和保温时间条件下的熔制结果分别见表 2、表 3。

表 2 不同熔制温度下得到的基础玻璃特性

Table 2 Characteristics of the base glass at different melting temperatures

| 熔制温度 | 1200℃ | 1300℃ | 1400℃ |
|------|--------|---------|---------|
| 特性 | 粘稠，有气泡 | 流动，少量气泡 | 易流动，无气泡 |

表 3 不同熔制时间下得到的基础玻璃效果

Table 3 Characteristics of the base glass at different melting time

| 熔制时间 | 1 h | 2 h | 3 h |
|------|--------|---------|---------|
| 特性 | 粘稠，有气泡 | 均匀，流动性好 | 均匀，流动性差 |

从表 2、3 结果可以看出，在熔制温度设定为

1400℃，熔制时间设定为 2 h 的条件下，熔制的基础玻璃特性较佳。所以，基础玻璃熔制较佳工艺参数确定为熔制温度 1400℃，保温 2 h。

2.2 晶化前后试样物相结构

图 2 中曲线 A 是在较优熔制参数条件下制得的基础玻璃 XRD 图谱，曲线 B 为较优晶化参数条件下制得的微晶玻璃的 XRD 图谱。

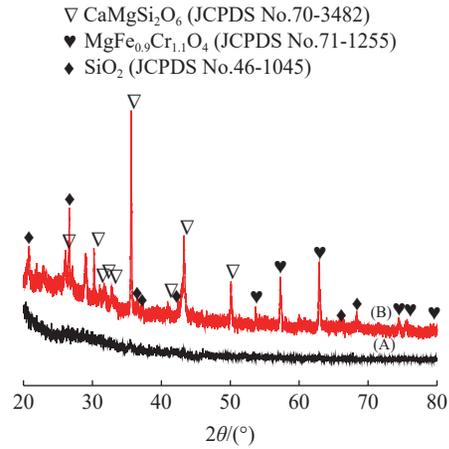


图 2 晶化处理前后基础玻璃的 XRD

Fig.2 XRD patterns of base glass before and after crystallization

对比图 2 曲线 A 和曲线 B 可知，晶化前试样表现为非晶态的玻璃相，晶化后出现明显的尖锐峰，且峰强较高，表明晶化处理后的微晶玻璃试样中有晶体形成，且结晶度较高，通过与相关标准卡片对比，确定晶化后的微晶玻璃试块的主晶相为透辉石相。

2.3 晶化温度对微晶玻璃抗压强度的影响

将基础玻璃和晶核剂等添加剂充分混合均匀，并在一定压力下压制成长方形试块，再放入炉内在给定的晶化温度（800、850、900、950、1000）℃ 下分别保温晶化 2 h，最后随炉冷却制得微晶玻璃试样，测试其抗压强度。具体结果见图 3。

从图 3 可知，微晶玻璃试样的抗压强度随晶化温度的上升出现先升高再降低的趋势，在温度升至 900℃ 时微晶玻璃试样抗压强度增至曲线中的最高点，达到 158.32 MPa，之后随温度升高其抗压强度呈现下降趋势，其原因为较低温度范围内随晶化温度的上升，试样中的非晶相逐渐析出透辉石等晶相，在晶化温度升至 900℃ 时，试样中玻璃相转变为晶相程度达到较大值，此时，微晶玻璃的结晶度和致密性均达到较大，之后伴随

温度的继续上升, 样品中出现部分气孔和裂纹, 使得试样的抗压强度出现下降趋势。因此, 试样晶化温度以 900℃ 为宜。

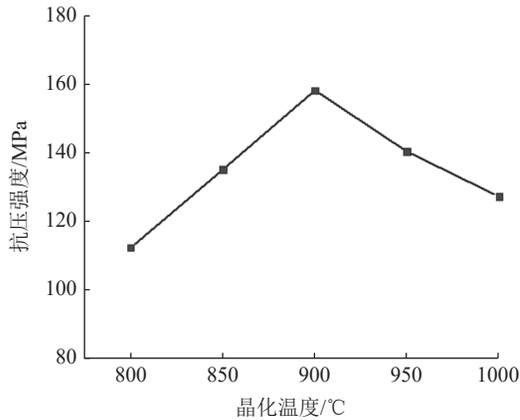


图3 晶化温度对微晶玻璃抗压强度的影响

Fig.3 Effect of crystallization temperature on compressive strength of glass-ceramics

2.4 晶化温度对微晶玻璃密度的影响

采用排水法测试不同晶化工艺条件下制备微晶玻璃试样的密度, 具体结果见图4。

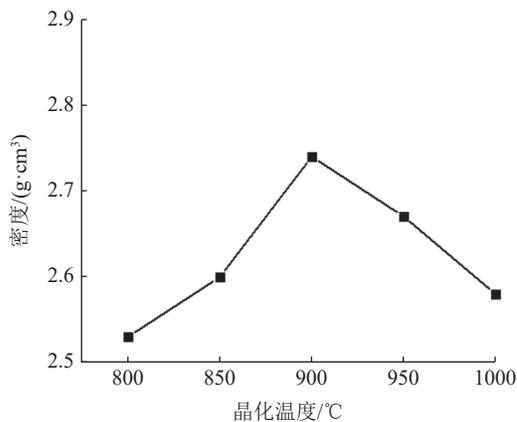


图4 晶化温度对密度的影响

Fig.4 Effect of crystallization temperature on the density of glass-ceramics

从图4中可知, 微晶玻璃试样的密度随晶化温度的上升出现先升高再降低的趋势, 在晶化温度升至 900℃ 时微晶玻璃试样密度增至曲线较高点, 达到 2.74 g/cm³, 之后继续升温其密度下降。这是因为起初阶段温度上升会使样品中析出更多的晶相, 结晶度提高, 致使样品密度增大, 在晶化温度升至 900℃ 时试样中析出的晶相达到较大值, 其密度也达较大, 之后伴随温度的继续上升, 样品中出现部分气孔和裂纹使得试样的密度出现下降的趋势。

2.5 晶化温度对微晶玻璃热膨胀系数的影响

不同晶化工艺条件下制得的微晶玻璃试样的热膨胀系数见图5。

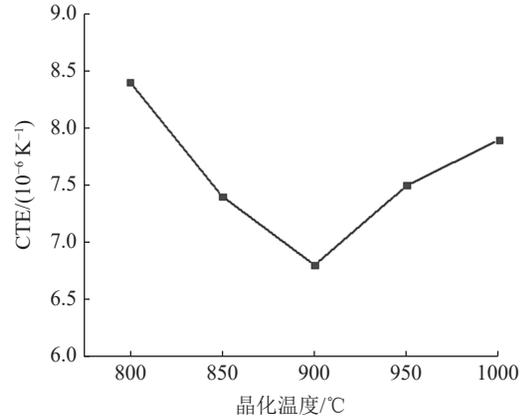


图5 晶化温度对热膨胀系数的影响

Fig.5 Effect of crystallization temperature on the thermal expansivity of glass-ceramics

从图5中可知, 微晶玻璃试样的热膨胀系数随晶化温度的上升出现先下降再升高的趋势, 在温度升至 900℃ 时微晶玻璃试样热膨胀系数降至曲线的最低点, 为 $6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 之后随温度升高其热膨胀系数呈现上升趋势。这是因为试样热膨胀系数的大小主要受晶化过程中析出晶体的种类及含量的影响, 下降阶段是大量的玻璃相析出转变为晶相, 使得热膨胀系数降低, 直至 900℃ 时晶相含量达到较大值, 相应膨胀系数降到较小值, 之后由于温度的继续升高使试样出现部分气孔和裂纹, 导致其膨胀系数出现增大的趋势。

3 结 论

(1) 基础玻璃熔制较佳工艺的较佳条件为: 熔制温度 1400℃, 保温时间 2 h。

(2) 微晶玻璃晶化较佳条件为: 晶化温度 900℃, 保温时间 2 h, 此时制得的微晶玻璃试样较优抗压强度为 158.32 MPa, 密度为 2.74 g/cm³, 热膨胀系数为 $6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 张景书. 商洛市尾矿资源综合利用现状及其对策[J]. 商洛学院学报, 2013, 27(4):3-7.
- ZHANG J S. Present situation and countermeasures of comprehensive utilization of tailings resources in Shangluo[J]. Journal of Shangluo University, 2013, 27(4):3-7.

- [2] 刘淑鹏, 张小伟. 我国金属矿山尾矿综合利用现状及对策[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(3):75-78.
LIU S P, ZHANG X W. Current situation and countermeasures of comprehensive utilization of metal mine tailings in China[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(3):75-78.
- [3] 吕绍伟, 姜屏, 钱彪, 等. 铁尾矿砂力学特性及再生利用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2):466-470.
LV S W, JIANG P, QIAN B, et al. Advances in mechanical properties and recycling of iron tailing sand[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(2):466-470.
- [4] 李红霞, 李保卫, 邓磊波, 等. 微波热处理温度对尾矿微晶玻璃晶化过程及性能的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(20):3401-3407.
LI H X, LI B W, DENG L B, et al. Effect of microwave heat treatment temperature on crystallization process and properties of tailings glass-ceramics[J]. Materials Review, 2019, 33(20):3401-3407.
- [5] 南宁, 刘萍, 孙强强, 等. 利用铁尾矿制备微晶玻璃试验研究[J]. 当代化工, 2019, 48(10):2199-2201.
NAN N, LIU P, SUN Q Q, et al. Experimental study on preparation of glass-ceramics from iron tailings[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(10):2199-2201.
- [6] 李红霞, 李保卫, 徐鹏飞, 等. 热处理时间对透辉石系尾矿微晶玻璃析晶及其性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(03):209-216.
LI H X, LI B W, XU P F, et al. Effect of heat treatment time on crystallization and properties of glass-ceramics of diopside tailings[J]. Journal of Materials Research, 2020, 34(03):209-216.
- [7] 潘德安, 逯海洋, 刘晓敏, 等. 高硅铁尾矿制备轻质闭孔泡沫陶瓷研究[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(3):51-58.
PAN D A, LU H Y, LIU X M, et al. Study on preparation of lightweight closed-cell foam ceramics from high silicone iron tailings[J]. China Ceramics, 2020, 56(3):51-58.
- [8] 佟志芳, 范佳乐, 曾庆钊, 等. 利用金属尾矿制备泡沫微晶玻璃的研究现状及展望[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(2):34-41.
TONG Z F, FAN J L, ZENG Q P, et al. Research status and prospects of foam glasses prepared from metal tailings[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(2):34-41.
- [9] 李保庆, 郭艳平, 党海峰. MgO 对飞灰屏玻璃协同制备微晶玻璃析晶及性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2020(1):135-139.
LI B Q, GUO Y P, DANG H F. Effect of MgO on crystallization and properties of glass ceramics from fly ash and waste glass[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):135-139.
- [10] 廖力. 利用铜矿尾矿制备微晶玻璃试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(6):82-85.
LIAO L. Experimental study on preparation of glass-ceramics from copper tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(6):82-85.

Investigation on Preparation of Glass-ceramics with Iron Tailings

Nan Ning^{1,2}, Cui Xiaowei^{1,2}, Sun Qiangqiang^{1,2}, Zhao Wei^{1,2}, Wang Zhiyu^{1,2}, Li Feng^{1,2}, He Ben¹
(1. Shangluo University, Shangluo, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shaanxi, China)

Abstract: The glass-ceramics were prepared by sintering method from an iron tailings in Shangluo area. The optimum process parameters of melting base glass were optimized. The effects of the crystallization temperature on the compressive strength, density and thermal expansivity of glass-ceramics were investigated. The results show that optimal performance of the base glass melted can be obtained at the melting temperature of 1400 °C and melting time of 2 h. Moreover the best properties of the glass-ceramics such as compressive strength of 158.32 MPa, density of 2.74 g/cm³, thermal expansivity of 6.8×10⁻⁶K⁻¹ could be obtained at the crystallization temperature of 900 °C and holding time of 2 h.

Keywords: Iron tailings; Glass-ceramics; Compressive strength; Coefficient of thermal expansion