



天津市科协资助出版

典型尾矿高附加值利用关键技术 研究与示范

张涛 袁敏 常文韬 闫佩 编著

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

天津市科协资助出版

典型尾矿高附加值利用 关键技术与示范

张涛 袁敏 常文韬 闫佩 编著



天津大学出版社

TIANJIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

典型尾矿高附加值利用关键技术与示范 / 张涛
等编著. —天津:天津大学出版社, 2015. 11

天津市科协资助出版

ISBN 978-7-5618-5470-9

I. ①典… II. ①张 III. ①尾矿处理—研究 IV.
TD926.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 279954 号

出版发行	天津大学出版社
地 址	天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)
电 话	发行部:022-27403647
网 址	publish.tju.edu.cn
印 刷	廊坊市海涛印刷有限公司
经 销	全国各地新华书店
开 本	169mm × 239mm
印 张	15.75
字 数	337 千
版 次	2015 年 12 月第 1 版
印 次	2015 年 12 月第 1 次
定 价	39.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

编 委 会

主 编	张 涛	袁 敏	常文韬	闫 佩	
副主编	孙 静	乔春明	高郁杰	陈珍明	乔 阳
主 审	温 娟	孙贻超			
编 委	(按姓氏笔画排序)				
王 兴	王 岱	尹立峰	冯真真	田 楷	安平凡
孙 韬	孙 蕊	江文渊	邢志杰	张征云	张 维
张旭芳	陈启华	李红柳	李 洋	李 燃	宋兵魁
宋广明	宋文华	杨占昆	李怀明	李敏娇	李 莉
邹 迪	罗彦鹤	赵 阳	赵晶磊	赵翌晨	郭 健
高 锴	徐 晗	廖光龙			

天津作为国家科技部北方环保产业基地,其定位为大宗废弃物处理研发与产业化。天津周边特别是蓟县地区和引滦上游地区,由于矿山开采,使得大量矿山剥离废石、脉石因其利用价值不高而被丢弃于大自然之中,不但造成了地质灾害隐患,破坏了植被资源,同时引滦沿线大量铁矿洗选及铁尾矿渣堆存,其溶出的重金属等有毒有害物质也会污染水源,直接威胁人体健康,影响饮用水源地安全保障。

为了实现典型尾矿高附加值利用和保护好引滦沿线上的于桥水库水源地,近年来,特别是“十二五”以来,国家科技支撑对矿山废石、脉石、尾矿渣等资源利用开展专项研究,2012年在天津开展了国家高技术研究发展计划(863计划)“典型尾矿高附加值利用技术研究及示范”课题。本课题针对当前尾矿利用技术水平落后、产品附加值较低、产业层次低、集中度不足以及尾矿堆存造成的生态环境危机问题,结合天津作为国家科技部北方环保产业基地的大宗废弃物处理研发与产业化定位,通过对天津及周边地区尾矿资源调查及其高附加值再利用途径进行规划研究,以蓟县经济技术开发区为落地承载,通过创新体制机制,集成优化和自主研发关键技术,构建综合性尾矿利用基地,构造尾矿利用产业链,以矿山剥离废石替代植物纤维造纸关键技术研究及示范、铁矿尾渣免烧活化生产预制件关键技术研究及示范、综合型尾矿资源集成利用产业化示范推广基地构建关键技术研究及示范三个专题为研究重点,实现典型尾矿高附加值利用技术和产业化,大幅增加尾矿生产附加值,形成尾矿综合利用技术体系。本书以三个专题研究成果为基础,对项目的研究成果进行了介绍,以期为全国类似典型尾矿高附加值利用提供可行的技术解决方案和翔实的参考资料。

全书共分14章,主要编写人员:张涛(第1章);袁敏(第2章);陈珍明、乔春明、王兴(第3章);孙静、尹立峰、孙韬(第4章);宋文华、李红柳、廖光龙、乔阳(第5章);赵晶磊、冯真真、陈启华(第6章);赵翌晨、李燃、宋兵魁(第7章);常文韬、高郁杰、闫佩、罗彦鹤(第8章);张旭芳、宋广明、安平凡、邢志杰(第9章);杨占昆、李莉、江文渊(第10章);王岱、赵阳、张维(第11章);郭健、李怀明、李敏娇(第12章);高锴、孙蕊、李洋、田楷(第13章);邹迪、徐晗、张征云(第14章)。

本书由张涛、袁敏、常文韬、闫佩担任主编,并负责全书统稿工作。

由于时间仓促,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

2015年9月

第1章 典型尾矿利用国内外研究现状	(1)
1.1 尾矿再选和有价值元素回收	(2)
1.2 制作建材	(3)
1.3 充填采矿区	(5)
1.4 微晶体制备	(5)
1.5 制备聚合物填料	(6)
1.6 制作肥料	(7)
1.7 剥离废石无机粉体	(7)
第2章 典型尾矿高附加值利用研究的意义及内容	(9)
2.1 典型尾矿高附加值利用研究的意义	(9)
2.2 典型尾矿高附加值利用研究的内容	(10)

第一部分 矿山剥离废石替代植物纤维造纸 关键技术研究示范

第3章 矿山剥离废石的来源及物性分析	(13)
3.1 剥离废石来源与粒径(目数)的选择	(13)
3.2 废矿石结构及成分技术分析	(13)
第4章 基于反应型复配增容剂的高比例填充剥离废石无机粉体与低比例聚乙烯的 相容关键技术研究	(16)
4.1 改善无机填料和聚乙烯相容性的目的与意义	(16)
4.2 反应型复配增容剂制备关键技术研究	(17)
4.2.1 增容剂的类型及选择依据	(17)
4.2.2 反应型复配增容剂的制备	(18)
4.2.3 MAH用量对接枝率的影响	(18)
4.2.4 DCP用量对接枝率的影响	(19)
4.3 高分子链与超细剥离废石无机粉体填料机械缠绕强化技术研究	(21)
4.3.1 HDPE-g-MAH用量对FKS/HDPE复合材料力学性能的影响	(21)
4.3.2 HDPE-g-MAH对FKS/HDPE流变性能的影响	(22)
4.3.3 缠绕强化技术机理分析	(22)

4.4 结论	(22)
第5章 剥离废石无机粉体偶联剂改善剥离废石无机粉体与树脂兼容性技术研究	(25)
5.1 偶联剂活化废矿石粉体关键技术研究	(26)
5.1.1 偶联剂种类及选用依据	(26)
5.1.2 偶联剂活化废矿石粉体制备技术	(27)
5.1.3 改性时间对活化度的影响	(27)
5.1.4 改性温度对活化度的影响	(28)
5.1.5 偶联剂用量对活化度的影响	(29)
5.2 活化废矿石粉体与树脂界面有机复合结构均匀性研究	(31)
5.2.1 偶联剂种类对 FKS/HDPE 力学性能的影响	(31)
5.2.2 偶联剂用量对 FKS/HDPE 力学性能的影响	(32)
5.2.3 L-FKS 的用量对 FKS/HDPE 力学性能的影响	(33)
5.2.4 FKS/HDPE 复合膜材断裂形貌	(34)
5.2.5 废矿石颗粒填充改性聚乙烯的模型	(34)
5.3 连续处理工艺提升改性能和经济效益	(36)
5.4 结论	(38)
第6章 废石造纸配料调节与加工过程控制技术研究	(39)
6.1 干燥剂用量对纸张外观的影响	(40)
6.2 废矿物粉体粒径对纸张综合性能的影响	(41)
6.3 树脂比对纸张综合性能的影响	(42)
6.4 吹胀比对膜材(纸材)性能的影响	(43)
6.5 尾矿粉高填充挤出发泡工艺研究	(46)
6.5.1 发泡剂用量对泡孔结构及制品性能的影响	(46)
6.5.2 口模温度对发泡质量的影响	(49)
6.5.3 螺杆转速对发泡性能的影响	(49)
6.6 电晕电流强度对纸张施胶度的影响	(50)
6.7 尾矿粉高填充壁纸	(51)
6.8 结论	(51)
第7章 矿山剥离废石替代植物纤维造纸工程示范	(54)
7.1 工程示范概况	(54)
7.2 工程示范运行情况	(54)
7.3 结论	(55)
参考文献	(59)

第二部分 铁尾矿渣免烧活化生产预制件 关键技术与示范

第 8 章 原料检验与水泥检验	(63)
8.1 原料检验	(63)
8.1.1 石膏的三氧化硫检验	(63)
8.1.2 熟料的氧化镁检验	(65)
8.2 出磨后的水泥检验	(68)
8.2.1 强度检验	(68)
8.2.2 凝结时间检验	(69)
8.2.3 筛余量检验	(69)
8.2.4 水泥中三氧化硫检验	(70)
8.3 矿渣分析	(70)
8.4 结论	(72)
第 9 章 基于激活剂与助磨剂结合的铁尾矿渣免烧激活技术研究	(73)
9.1 铁尾矿渣助磨剂配料调节与制备关键技术研究	(73)
9.1.1 助磨机理与理论	(74)
9.1.2 聚羧酸助磨剂	(76)
9.1.3 助磨试验设计	(84)
9.2 铁尾矿渣激活剂配料调节与制备关键技术研究	(88)
9.2.1 激活机理	(88)
9.2.2 激活试验设计	(89)
9.2.3 氯离子含量检验	(95)
9.2.4 凝结时间研究	(97)
9.3 结论	(99)
第 10 章 多级研磨激活设备与铁尾矿渣粉部分替代胶凝材料的研究	(102)
10.1 研磨设备多级结合关键技术研究	(102)
10.1.1 物料粉碎简介	(102)
10.1.2 辊压机预处理铁尾矿渣等原料	(104)
10.1.3 多级研磨设备联合技术研究	(106)
10.2 活性铁尾矿渣粉部分替代胶凝材料生产混凝土构件	(111)
10.3 结论	(130)
第 11 章 铁尾矿渣免烧活化生产预制件工程示范	(131)
11.1 工程示范概况	(131)
11.2 工程示范运行情况	(132)

11.3 创新成果应用	(132)
11.4 结论	(134)
参考文献	(135)

第三部分 综合型尾矿资源集成利用产业化 示范推广基地构建关键技术与示范

第12章 区域尾矿资源最优化管理系统构建关键技术	(141)
12.1 尾矿资源信息数据库构建关键技术研究	(141)
12.1.1 研究目标	(141)
12.1.2 技术路线	(141)
12.1.3 尾矿资源调查	(141)
12.1.4 尾矿资源信息数据库信息系统的开发	(151)
12.1.5 尾矿资源信息数据库信息系统的实现	(158)
12.1.6 小结	(161)
12.2 尾矿资源化利用评价指标体系和环境风险控制体系构建关键技术研究	(161)
12.2.1 尾矿资源化利用评价指标体系	(161)
12.2.2 尾矿综合利用区域环境风险控制体系	(164)
第13章 基于资源加工最优链接技术的区域尾矿综合利用基地产业规划	(166)
13.1 尾矿供给与需求的最优链接体系构建关键技术研究	(166)
13.1.1 项目概况	(166)
13.1.2 项目建设意义	(168)
13.1.3 项目整体规划	(169)
13.2 区域尾矿利用发展和产业发展规划研究与制定	(171)
13.2.1 项目规划分析	(171)
13.2.2 产业基地选址测算	(219)
13.3 规划方案	(233)
13.4 激励机制	(236)
第14章 结论	(238)
参考文献	(240)

第1章

典型尾矿利用国内外研究现状

矿石尾矿是金属或非金属矿山开采出来的矿石,经过矿厂选出有价值的精矿后而残留的其他物质。矿产资源的开采和利用为社会进步提供了巨大动力,但尾矿的产生严重地污染了生态环境。然而从另外一个角度来看,尾矿是含有大量有用组分的暂时废弃物,有着很高的利用价值,只因受到现有技术条件的制约,暂时无法充分利用。我国大宗工业固体废弃物综合利用情况如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 我国大宗工业固体废弃物综合利用“十一五”情况

种类	产生量/万 t		综合利用量/万 t		综合利用率/%	
	2005 年	2010 年	2005 年	2010 年	2005 年	2010 年
尾矿	71 400	121 400	5 000	17 000	7	14
煤矸石	37 000	59 800	19 600	36 500	53	61
粉煤灰	30 100	48 000	19 900	32 600	66	68
冶炼渣	18 000	31 700	9 000	19 000	50	60
石膏	5 000	12 500	500	5 000	10	40
赤泥	1 000	3 000	20	120	2	4
合计	162 500	276 400	54 020	110 220	33	40

表 1-2 我国大宗工业固体废弃物综合利用发展目标

种类	产生量/万 t		综合利用量/万 t		综合利用率/%	
	2010 年	2015 年	2010 年	2015 年	2010 年	2015 年
尾矿	121 400	130 000	17 000	26 000	14	20
煤矸石	59 800	73 000	36 500	51 100	61	70
粉煤灰	48 000	56 600	32 600	39 600	68	70
冶炼渣	31 700	44 000	19 000	33 000	60	75
石膏	12 500	15 000	5 000	9 750	40	65

续表

种类	产生量/万 t		综合利用量/万 t		综合利用率/%	
	2010 年	2015 年	2010 年	2015 年	2010 年	2015 年
赤泥	3 000	3 500	120	700	4	20
合计	276 400	322 100	110 220	160 150	40	50

目前,我国大宗工业固体废弃物综合利用率在 60% 左右,而产生量占大宗工业固体废弃物近一半的尾矿的综合利用率不到 15%。面对世界矿产资源日益锐减的大趋势,大力开发和再利用尾矿资源势在必行,开发高附加值产品将成为我国未来尾矿资源综合利用的主要研究方向。

当前,随着地球资源的不断减少和人们环保意识的增强,世界各国都十分重视对尾矿的综合利用。尤其是工业发达国家,他们投入大量人力物力广泛开展对尾矿的综合利用,并把利用程度作为衡量科学技术水平和经济发达程度的指标。各工业化国家把无废料矿山作为矿山开发目标,广泛开展对矿业废渣的综合利用研究。目前国内外对尾矿的研究主要集中在以下几个方面。

1.1 尾矿再选和有价值元素回收

从尾矿中回收有价值成分是提高尾矿资源利用率的重要措施。

美国犹他州阿尔丘尔和马格纳铜选厂处理堆积的尾矿,得到含铜 20% 及少量钼的精矿。澳大利亚北布罗肯希尔公司从老尾矿中回收锌,得到品位为 44.7% 的锌精矿,回收率达 87.7%。俄罗斯别洛乌苏夫铅锌选厂采用浮选方法再选含铅、锌、铜、铁的硫化物及重晶石,产出含铜、锌、铅的硫化物混合精矿,含铁 40%、回收率为 87.8% 的黄铁矿精矿以及品位为 88% ~ 90%、回收率为 48.2% ~ 61.6% 的重晶石精矿。

江西铜业集团的德兴铜矿攻克“含铜废石”堆浸技术难关,研发了“微生物堆浸-电萃取-电积”提铜技术,最大限度地利用了铜资源,形成了规模化生产,达到世界先进水平,铜、金、银的回收率分别达到 86.60%、62.32%、65.09%,采用水力旋流器对铜尾矿进行分级并重选选硫,年回收硫精矿 1 000 t,铜 9.2 t,金 33.4 kg,产值达 1 300 多万元。

攀枝花钢铁集团从铁尾矿中回收钒、钛、钴、钨等多种有色金属和稀有金属,综合回收产品的价值占铁矿总价值的 60% 以上。

1.2 制作建材

1. 尾矿生产墙体材料

早在20世纪60年代,苏联已经开始利用矿业废渣研制生产建筑材料。现俄罗斯选矿厂尾矿用作建筑材料的约占60%,现已用尾矿制造出建筑微晶玻璃、耐化学腐蚀玻璃等制品,同时研制生产出各种矿物胶凝材料和墙体材料。俄罗斯克里沃罗格铁矿将尾矿中粗级别颗粒($>14\text{ mm}$)用作重混凝土的骨料,并用于生产黏土-硅酸盐渣砖等;小于 14 mm 的尾矿可适当代替天然砂,作密实的硅酸盐、蒸压和非蒸压硅中的充填剂以及制备混凝土时代替部分水泥等。

俄罗斯最大的铁矿基地之一库尔斯克磁力异常区,对尾矿进行了合理利用,其利用率达15%左右,矿区建起了水泥厂和硅酸盐玻璃厂等,取得了较好的经济效益。高加索矿物研究所用尾矿生产硅酸盐砌墙材料、蒸压硬化饰面材料和沥青混凝土等,并列出了以铁矿石生产中产生的废料为基础的新企业与原有建材企业的主要技术经济指标比较,从中可看出,充分利用矿业废渣作为生产各种建材产品的原料是经济和合理的。

与俄罗斯相比,加拿大在利用尾矿研制生产建筑材料方面也积累了一定经验,尤其是在利用铁尾矿研制墙体材料方面最具特色,Collings. R. K等人曾研究用铁尾矿与石灰按一定比例混合制成干压灰砂砖,应用效果良好。加拿大魁北克矿山将尾矿磨细至 $74\text{ }\mu\text{m}$,并添加1%的木质磺酸钙作黏结剂,加压成型后在高温下制成硅砖,达到了预期的效果。此外,美国矿业生产企业还从废石中回收萤石、长石和石英等用于其他工业部门,目前绝大部分用作混凝土骨料、地基及沥青路面材料,同时也有人利用铁隧岩的尾矿制成密度可控制的轻质砖,从而为尾矿在轻质建材方面的利用找到了一条途径。

鞍钢矿山公司大孤山选矿厂自1979年就开始利用矿业废渣为主要原料进行尾矿蒸养砖的试验研究。该砖对原料有一定要求,其主要原料以含铁尾矿为主,加入适量的 CaO 活性材料,经一定的工艺制得,经反复研究试验,达到了国家规定的蒸养灰砂砖标准。尾矿蒸养砖生产的反应机理是:尾矿粉、生石灰、水搅拌混合后,生石灰遇水消解成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,砖在蒸压处理时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在高压(0.8 MPa)饱和水蒸气条件下与 SiO_2 进行硬化反应,生成含水硅酸钙即硬硅酸钙石及透闪石,使砖产生强度。该尾矿蒸养砖的主要技术参数是:抗压强度 $14.71\sim 29.41\text{ MPa}$,抗折强度 $3.04\sim 5.79\text{ MPa}$,容重 $1\,934\sim 2\,000\text{ kg/m}^3$,抗压性、耐久性等均符合要求。

中南工业大学章庆和等人也对尾矿进行了蒸养砖的研究,试验主要采用常压蒸养固结的方法,并对尾矿反应的机理、工艺流程等进行了研究。该尾矿是铁矿石经还

原焙烧再磁选后的废弃物,其化学组成为 SiO_2 52.74%, CaO 18%, MgO 0.16%, Al_2O_3 1.7%, 粒度较细。制品生产的反应机理为:由于该尾矿是铁矿石经过还原焙烧后再磁选的产物,尾矿中含有一定量活性 SiO_2 和活性 Al_2O_3 ,在蒸养条件下,可进行一定反应,生成一系列的水化产物,使制品固结并具有良好的物理化学性能。试验采用了一次回归正交试验,并通过计算机处理对其配方进行了优化,最后得到的最佳配方是:在尾矿中添加改性胶结剂 14% ~ 16%,生石灰 15% ~ 16%,水 16% ~ 17%,作者最后得出抗压强度和冻融强度损失各因子的回归方程。

南京梅山铁矿是我国较大的铁矿山,该矿山用细粒尾矿再选,获得铁精矿(Fe , 52%)和中矿(Fe , 34%)后,排出的最终尾矿用于烧制尾矿砖。所用尾矿化学成分为 SiO_2 29.13%, CaO 9.55%, MgO 3.2%, Al_2O_3 8.74%,尾矿在烧结砖中的掺量为 10%。砖坯在窑中焙烧 3 天后制成的尾矿砖呈铁红色,无开裂变形等现象,其抗压强度达到 5.88 ~ 6.87 MPa;同时利用尾矿和黏土混合制成的砖,尾矿掺量达 50%,该砖抗压强度达到 6.87 ~ 7.85 MPa,超过了普通黏土砖的指标。

彭建平等人利用山东金岭铁尾矿进行了灰砂砖的试验研究,该砖以尾矿为主,配以适量水泥,经搅拌均匀,再加入少量黏结材料进行碾压以提高其表面活性,经一定的工艺而制成成品砖。该砖免蒸免烧,同时工艺简单,成本较低,并通过了技术鉴定。

2. 尾矿生产水泥

潘一舟等人利用含铝铁尾矿代替部分水泥用作原材料,进行配制水泥的试验研究,通过对尾矿的分析表明:尾矿含有大量的 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 等氧化物。试验研究通过运用 X 射线衍射、差热分析、电子显微镜等多种实验手段,对熟料试样进行了宏观、微观分析研究,提出了微量元素铝在水泥熟料形成过程中的作用机理。从铝铁矿的化学元素成分看,作为水泥原材料, SiO_2 含量偏高(35% ~ 50%), Al_2O_3 含量偏低,按水泥生产的常规配方,尾矿掺量极为有限,如果改变其他原料,采用高铝质黏土配料,会增加生产成本,达不到有效利用尾矿、降低生产成本的目的。为此在实验室研究基础上进行了工业性试验,探索出了适合于工厂生产的工艺参数和尾矿掺量,并在试生产中获得成功,取得了明显的经济效益。

3. 尾矿生产建筑玻璃、微晶玻璃及建筑陶瓷

我国生产建筑玻璃和建筑陶瓷已经有多年历史,但用尾矿研制生产建筑玻璃和建筑陶瓷则是近几年才开始的。建筑玻璃和建筑陶瓷是用铝硅酸盐矿物和某些氧化物作主要原料,在一定的温度和气氛中烧制而成,其传统原料包括可塑性原料、瘠性原料、釉料和着色剂等。

中国地质科学院尾矿利用中试基地采用首钢某铁矿的尾矿研制烧出了优美的黑棕色工业陶瓷和日用陶瓷,其成品符合部颁标准,已投入批量生产。尾矿还可以用作研制生产各种彩釉墙地砖和饰面砖。例如,张杰利用歪头山铁尾矿成功地生产了彩

色地面砖和承重砌块。曹永民、王立久等利用铁尾矿进行了尾矿铺地花砖的研究,该砖由两层不同配比的材料组成,即面层和底层。面层由白水泥、彩色水泥或普通水泥加各种颜料和石粉配制而成;底层用普通硅酸盐水泥加尾矿粉拌和,含水量控制在10%~16%,水泥/尾矿=1/(3~5),同时采用一定生产工艺制成成品。经检验,该砖抗压强度可达36.8 MPa,抗折强度可达5.49 MPa,吸水率10%~15%,干容重为1 910 kg/m³,抗冻性合格,可用于室外地面作装饰材料。

唐仲民利用栗木锡矿摇床尾矿,将尾矿成分控制在一定范围:SiO₂ 77.6%~83.83%、Al₂O₃ 9.08%~12.90%、Fe₂O₃ 0.15%~0.30%、Na₂O 1.8%~4.07%、K₂O 2.41%~3.14%。由于尾矿中含SiO₂、K₂O、Na₂O高,将其用作生产玻璃的主要原料已供应广州、湛江、梧州几家玻璃厂,生产出了优质产品。这种尾矿亦可作为制作硅砖的优质原料。

4. 尾矿用作道路材料

马鞍山矿山研究院利用齐大山选矿厂尾矿加入一定的配料(碎石、砂、粉煤灰及黏土)及石灰,经一定的处理后作为路面基料,并在沈阳至盘山的道路中的12 km路段进行了工业试验,经公路部门的测定表明,已达到了二级公路对路基的强度要求。

1.3 充填采矿区

采用充填法的矿山每采一吨矿石需回填0.25~0.4 m³或更多的充填材料,矿山采空区的回填是直接利用尾矿最行之有效的途径之一。尾矿是一种较好的充填材料,可以就地取材、废物利用,免除采集、破碎、运输等生产充填料碎石的费用,一般情况下,用尾矿作水力充填料,其充填费用较低,仅为碎石水力充填费用的1/10~1/4。

云南大姚铜矿采用尾矿井下水力充填技术,将硫化矿选厂尾矿用直径125 mm的旋流器进行分级。凡口铅锌矿、麻阳铜矿等也都采用分级尾矿作为充填材料。对于部分有色金属矿山,为了改善矿柱回采条件,降低贫化损失,往往在水力充填料中加入适量的水泥或其他胶凝材料,使松散的尾矿凝结成具有一定强度的整体。金川公司用3 mm以下粒度的棒磨砂作细尾矿胶结充填,获得了很好的效果,年充填量达5万m³以上。

1.4 微晶体制备

微晶体由于特殊的物理性质和结构,越来越多地应用于科研工作中,并且取得了极好的效果。但是微晶体的制备过程却是非常复杂的,并且原材料也并不丰富。所以,寻找用于制备微晶体的原材料工作很重要。尾矿资源含有多种元素,并且数量极

大,有制备微晶体的自身优势。在此方面的研究也有了很大进展。例如于洪浩等以铁尾矿和 NaOH 为原料,NaNO₃为熔盐,在 500 ℃下煅烧 3 h,使铁尾矿中的惰性 SiO₂转变成活性的 Na₂SiO₃。以浸取 Na₂SiO₃溶液作为硅源,利用化学沉淀法成功制备了无定形白炭黑,且白炭黑产品中的 SiO₂纯度为 99.3%。又如张淑会等在热力学分析的基础上,以铁尾矿、炭黑为原料,采用碳热还原氮化法合成了 Si₃N₄陶瓷粉末,开拓了铁尾矿综合利用的新途径。薛向欣以铁尾矿合成的 SiC 粉为原料,Y₂O₃和 Al₂O₃为烧结助剂,常压烧结制备出 SiC - Y₃Al₁₅O₁₂(YAG)复相陶瓷。SiC 陶瓷因具有高温强度大、抗氧化性强、耐磨损性好、热稳定性佳、热膨胀系数小、硬度高以及热抗震和耐化学腐蚀等优良性能,在汽车工业、机械、化工、环境保护、空间技术、信息产业等领域具有广阔的应用前景。沈阳理工大学王勇等以鞍山铁尾矿为主要原料,采用烧结-水淬法制备以 BaO - Fe₂O₃ - SiO₂为系统、主晶相为 BaFe₁₂O₁₉的功能型微晶玻璃,并探讨了其组成、结构与性能之间的关系。通过与微晶玻璃的国家标准比较,表明该种微晶玻璃的理化性能基本符合国家标准。这对尾矿废渣的利用开发和新材料的研制都具有重大的意义。佳木斯大学魏宇宏等以葫芦岛杨家杖子钼矿尾矿为原料,通过熔融法制备出 CaO - Al₂O₃ - SiO₂系钼尾矿玻璃和微晶玻璃。实验结果表明,制备的 CaO - Al₂O₃ - SiO₂系钼尾矿微晶玻璃,其钼尾矿的利用率最高可达 95%(质量分数),当利用率是 90%时,该样品的晶化行为和力学性能最佳,性能达到或优于同类产品。中国地质科学院对灵湖金尾矿进行了制取微晶玻璃的试验研究,得出制取微晶玻璃的最佳配方为尾矿 72.2%、氢氧化铝 2.2%、碳酸钠 4.9%、氧化钙 17.0%、氧化锌 3.7%。株洲玻璃厂采用含硅在 80%以上,并且含有一定数量钾长石和钠长石的铅锌尾矿生产玻璃,取得了不错的效果。唐山玻璃厂等研究了利用尾矿生产微晶玻璃花岗岩的工艺技术,尽管生产上存在一些问题,但前景相当广阔。

1.5 制备聚合物填料

有些尾矿中含有石榴子石、硅灰石、云母等一些具有特种性能的非金属矿物,往往这些尾矿经过一定的处理后作为塑料、橡胶、涂料等一些产品的填充料,可大大改善其强度、电性能等。湖北大冶铜矿从尾矿中回收石榴子石精矿用作橡胶填充料,可有效提高胶料的耐磨强度和抗老化性能等,并改善了加工性能,降低了胶料成本,其用量为橡胶量的 50% ~ 100%。

中南大学胡小冬等以铝土矿选矿厂尾矿库里的矿浆作原料,烘干后,分别用干法和湿法两种方式对干粉进行超细加工,获得优化的粉磨工艺。粉磨后的粉体粒度均匀, $d_{90} < 10 \mu\text{m}$,呈类球状,化学性质稳定,热稳定性好,有一定的阻燃能力,符合塑料填料的基本要求。该研究团队采用钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂、硅油及季铵盐表面活

性剂,对超细尾矿粉体进行表面处理,共混聚氯乙烯(PVC)基料,造粒、熔融挤出、制备PVC复合材料。结果表明,填料发挥了其成分复杂的多组分效应,填充PVC复合材料的刚性和耐热性比纯PVC基体有所提高,在填料为40份时,流动加工性好,并且偶联剂有增塑、润滑作用,改性尾矿粉体能够均匀分散在PVC基体中。填充的PVC的力学性能好,悬臂梁缺口冲击强度为 7.8 kJ/m^2 ,拉伸强度为 33.8 MPa ,断裂伸长率为17%,维卡软化温度为 $86.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.6 制作肥料

除上述各种用途外,部分尾矿还被用于生产肥料。由于有些尾矿中含有锌、锰、钼、钒、硼、铁等微量元素,这正是维持植物生长和发育的必需元素,因此尾矿可以用来生产钼微肥、锰微肥、稀土微肥、锌微肥、硅-锰微肥、铬-铁微肥以及混合肥等。卡奇卡那尔采选公司的湿式磁选尾矿中含有钙、镁和硅等氧化物,用作土壤改良剂对酸性土壤进行处理,已取得了较好的效果。马鞍山矿山研究院将磁选尾矿加入到化肥中制成磁化尾矿复合肥,并建成一座年产1万t的磁化尾矿复合肥厂,取得了明显成效。美国明尼苏达州东北部是世界上铁矿石储量最丰富的地区之一,岩层以铁燧岩为主,尾矿呈碱性,无毒,有机物含量低,氮、磷含量较高,有机质偏低。从20世纪90年代开始,美国矿业总署联合一些矿业公司着手研究该尾矿作为复垦土的利用价值,对其营养结构重新进行了科学调整,加入了煤浆、庭院堆肥产品、城市生活垃圾及纸浆,这些物质的特点是含水率高,富含有机质,氮、磷含量低。

1.7 剥离废石无机粉体

国内清华大学、四川大学、华南理工大学、华东理工大学在高填充聚烯烃热塑性复合材料方向开展了系列研究,清华大学于建教授等开展了聚乙烯-碳酸钙复合材料的光氧化降解及沿深度的分布的研究。刘英俊教授研究了填料种类、粒径、表面处理、基体树脂对材料性能的影响,并重点研究了碳酸钙、滑石粉、硅藻土、硅灰石、煅烧高岭土等对农用薄膜力学性能、透光性能的影响。四川大学黄锐教授研究了碳酸钙粒径、含量对聚乙烯/碳酸钙薄膜力学性能的影响。华南理工大学赵建青教授等研究了EAA和PE-g-MAH等活性聚合物对碳酸钙填充mPE/LLDPE薄膜加工性能和力学性能的影响。国内剥离废石无机粉体填充改性主要集中在碳酸钙填充聚乙烯体系,但填充量不超过40%,主要原因是填充量高于30%时,复合体系的熔体黏度大幅度上升,加工困难,材料性能开始大幅度下降。四川大学卢灿辉教授开展了金属铁粉填充聚丙烯、SBS、PP/SBS、PP/胶粉等复合材料的研究,通过固相力化学碾磨混合分

散技术,大幅度提高了填料的分散性,填充量最高可以达到 95%,在填充量为 80% 时,PP/SBS/Fe 复合材料具有良好的隔声性能和力学性能。华东理工大学、江苏石油化工学院研制了双转子连续混炼机,较好解决了高填充体系中填料的分散难题,为高填充复合材料的制备提供了一种新设备。

国外在 20 世纪 60 年代就开展了剥离废石无机粉体(如碳酸钙、滑石粉等)填充塑料的研究。随着材料技术的发展,金属粉末、玻璃纤维、碳纤维、无机矿物纤维在高分子材料方面的应用得到普及,但由于不能很好地解决填料量增加与材料性能的矛盾,填充量低,材料的形态结构与未填充的差异不大,材料性能和功能未能得到大幅度提升,基体树脂的分子链结构和聚集态结构未发生根本改变,材料成本和树脂使用量的减量化程度非常有限,制备的复合材料不具备降解能力。近年来,国外一些大公司和大学、研究机构纷纷开展研究无机物、纤维和金属材料的高填充技术,并在一些领域得到应用,如燃料电池隔板、电磁屏蔽材料、隔声材料、金属粉末注射成型等。俄罗斯化学物理研究所开发了高填充聚烯烃复合材料,其制备方法的独特之处是,用相应的单体(如乙烯)在填料的活性表面进行聚合,使聚合物-填料形成“胶囊”结构,从而获得均质、高填充的增强塑料。复合材料中无机填料的含量可根据需要而定,最高可达 96%。选用不同填料可制得不同性能、功能各异的新材料,但由于工艺复杂,填料和树脂的选择性受到严重制约,难以大规模推广应用。用高填充量的 PE/CaCO₃ 复合材料制作等厚制品的研究工作早已开展,且取得了进展,部分技术实现了产业化。近 30 多年来,利用高填充技术制备薄膜的研究工作也有了较大的进展,但由于加工技术、原材料性能、产品使用要求等诸多因素的限制,薄膜中 CaCO₃ 的含量并不高,大多在 5%~35% 的范围内,另外 CaCO₃ 加入 PE 膜中,会使其某些力学性能受损,从而限制了其应用。在最近 10 年的研究中,人们发现,一旦能成功地在膜中填充大量(填充量 $\geq 50\%$)的 CaCO₃,则可赋予薄膜某些特殊的性能,以满足特殊的使用要求。

近年来,国际上形成了高填充复合材料研究的热潮,主要是研究在提高填充量的同时,保证材料的加工性能和力学性能,开发具备高填充能力的高分子树脂,研究功能性填充材料(粉体)在高填充时的电磁功能、导热性能、电磁屏蔽性能和吸波性能等,高填充材料的功能化正成为研究热点。但高填充复合材料(填充量 $\geq 60\%$)形成规模化生产的不多。高填充复合材料的产业化研究开发正成为产业部门的研究重点,如德国的 Brennstoffzellen Technik 公司在高填充复合材料研究和产业化方面取得了令人瞩目的成就,在高填充燃料电池材料、半导体散热材料方向负有盛名。