

国外工业废渣在玻璃工业中的资源综合利用

(第三册)

采矿工业废料在玻璃工业中的利用

上海市轻工业局科技情报研究所

目 录

- 一、引言
- 二、富铁矿尾砂在玻璃工业中的利用
- 三、铬矿石尾砂在玻璃工业中的利用
- 四、矿井排放水在玻璃工业中的利用
- 五、花岗岩锂云母尾砂在玻璃工业中的利用
- 六、铅锌矿尾砂在玻璃工业中的利用
- 七、其他尾砂资源的利用

一、引言

在国民经济中，采矿工业是一个规模很大的产业。我们知道，矿藏这种天然资源的利用，首先就要经过开采、粉碎、选矿等工序，加工成为高品位、具有一定颗粒度的原料，才能提供给冶金、硅酸盐及其他工业使用。

采矿工业废料在国外的利用，大致分为两大类：

1. 尾砂的利用

尾砂是采矿业和矿石加工业产生的一种品位较低、粒度较细的废砂，其种类很多。

2. 矿井排放废水的利用

矿井（如煤矿）排放大量的废水。废水中含有的钠盐，可以提取作为玻璃工业的原料。

以上二类废料均产量极大。若加以合理使用，不仅能保护大片农田和生态环境，还是数量可观的玻璃工业原料，可以创造大宗的财富。

在我国，亦已开展采矿尾砂在玻璃工业中的利用工作，但目前就品种、规模和产品种类方面看，还仅仅是开始。

二、富铁矿尾砂在玻璃工业中的利用

富铁矿尾砂是铁矿石在采矿过程中产生的品位较低的尾砂。

富铁矿尾砂的特点是含有较多的氧化铁。

苏联开展了利用富铁矿尾砂生产玻璃的研究工作并已大规模应用于工业生产中。

据苏联文献报道，富铁矿尾砂的平均化学组成为：

(重量%)

SiO_2	80.15,
Al_2O_3	3.00,
FeO	6.85,
MgO	3.01.
Na_2O	0.67.
TiO_2	0.15,
Fe_2O_3	2.27,
MnO	0.14.
CaO	1.99.
K_2O	1.32.

用富铁矿尾砂、霞石尾砂和石灰石等原料，可以合成玻璃。
举例如下：

玻璃的原料组成：(重量%)

原料名称	№ 1	№ 2
富铁矿尾砂	70	60
石灰石	29.5	/
霞石尾砂	/	37
亚铬酸盐	0.5	3

玻璃的化学组成：（重量%）

氧化物	№ 1	№ 2
SiO_2	62.02	60.20
TiO_2	0.10	0.24
Al_2O_3	3.57	3.36
Fe_2O_3	1.77	1.36
FeO	4.79	4.04
MnO	0.10	0.08
MgO	2.98	2.89
CaO	22.60	24.44
Na_2O	0.47	0.79
K_2O	1.34	1.10
Cr_2O_3	0.26	1.50

玻璃的相应性质为

性 质	№ 1	№ 2
熔炼温度（℃）	1450	1400
容重（克/cm ³ ）	2.78	2.85
在 20 % HCL 中的酸稳定性（%）	99.8	99.5
在 35 % NaOH 中的碱稳定性（%）	91.0	91.5

上述玻璃相应的化学组成范围如下：

（重量%）

SiO_2	55.67~62.02,
Fe_2O_3	1.12~ 1.77,
MgO	2.81~ 3.00,
K_2O	1.05~ 1.35,
TiO_2	0.09~ 0.24,
Cr_2O_3	0.01~ 1.5 ,
Al_2O_3	3.36~ 3.77,
CaO	22.60~30.18,
Na_2O	0.40~ 0.97,
FeO	3.38~ 4.79,
MnO	0.07~ 0.10.

上述尾砂玻璃可制成玻璃或微晶玻璃的耐化学腐蚀玻璃制品、贴面材料，也可制成民用建筑物的装饰贴面材料。

玻璃的微晶化温度范围是940~980℃。

另据苏联文献报道，另一种含铁量为15~16% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) 的富铁矿尾砂（其 SiO_2 含量较高，为68~69%），同样可以制得品质优良和价格低廉的建筑贴面材料。

富铁矿尾砂的颗粒度很细，一般为<0.1~1%。

三、铬矿石尾砂在玻璃工业中的利用

铬矿石尾砂可以用来合成铬金星玻璃，生产各种金星玻璃器皿和金星玻璃高级建筑饰面材料。

据苏联报道，采用顿斯基矿务局的铬矿石尾砂和高炉矿渣为基础，可以制备无毒的无氟铬金星玻璃。

玻璃的组成如下：

(重量%)

SiO_2	50.58~56.87,
Al_2O_3	8.86~ 9.02,
CaO	21.46~24.35,
MgO	3.36~ 5.51,
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	0.47~ 1.94,
Na_2O	3.03~ 3.45,
Cr_2O_3	1 ~ 7.

当玻璃中 Cr_2O_3 含量为 1.96~3.81% 时，呈现金星效应，而当 Cr_2O_3 的含量为 1.96% 时析出的晶体最大。

Cr_2O_3 是一种难熔化合物。当玻璃中 Cr_2O_3 含量增加到 7% 时，则熔炼温度提高到 1520℃ 时玻璃才能熔透。

玻璃的金星效应与熔炼气氛的关系甚大。当玻璃的熔炼气氛由还原性气氛向氧化性气氛过渡时，则晶体的数量和最大颗粒晶体的分布都将随着增加。

矿渣铬金星玻璃为黑色，在整个可见光谱中具有相等的光反射系数。

苏联曾对矿渣金星玻璃进行了深入的研究，研究结果表明，当在金星玻璃的配方中引入铬矿石后，具有良好的装饰效果。

四、矿井排放水在玻璃工业中的利用

含钠的原料，是玻璃工业几种基础原料中资源最为缺乏和价格最昂贵的原料。然而，随着玻璃工业的迅速发展，天然含钠原料就更感供应不足，在这种形势下，广泛开展工业废料的综合利用，才是扩大原料来源，减少对一次原料的需要量并有效地保护天然矿物资源的唯一可靠途径。

苏联玻璃工业在采用代钠二次原料方面曾开展了大量的工作。

过去，苏联许多玻璃厂大量采用阿拉尔硫酸盐联合企业和卡拉博加兹硫酸盐联合企业生产和加工的天然硫酸钠。然而，近年来由于天然硫酸钠资源的明显减少，迫使人们把二次原料代钠的工作提到议事日程上来。

目前，能成功地用于玻璃工业中取代含钠原料的二次原料已有多钟，大致有以下几类：

- ①在合成纤维生产中产生的废料；
- ②在生产脂肪类产品过程中产生的废料；
- ③石油化工生产中产生的废料；
- ④采矿业矿井排放水中所含的硫酸钠的利用；
- ⑤其他化学工业生产过程中产生的废料。

在本册中，我们主要介绍矿井排放水的利用，其他各种代钠二次原料的综合利用，将在后面详述。

矿井排放水是一项丰富的资源。据苏联报道，单顿巴斯煤矿的微咸矿井水一项，每年流失量就达到25万吨之多（矿井水中钠盐的提取量为3~5克/升）。

煤矿矿井排放水中所含钠盐主要是硫酸钠（同时还含少量氯化钠）。在这里，我们着重介绍在矿井排放水中提取的硫酸钠应用于玻璃

工业中的可能性。至于提取的具体工艺，另有文献专论，这里限于篇幅，不能详细介绍。

提供玻璃工业研究用的第一批 Na_2SO_4 (20 kg) 是由顿涅茨克煤矿矿井的实验及工业化设施制得的。

制得的钠盐化学组成大致如下：

(重量%)

Na_2SO_4	~ 94% 左右。
NaCl	~ 6% 左右。

在提取原料的过程中，设法排除了大量的 NaCl 。而含 Na_2SO_4 为 94% 的原料，已符合苏联有关国家标本。

NaCl 是玻璃熔炼的加速剂。因此，此原料中含有的 6% NaCl ，将对玻璃料的熔炼过程产生积极的影响。

由矿井排放水中制取的钠盐的颗粒组成如下：

0.63 %	10.85 %，
0.4 %	13.2 %，
0.315 %	10.65 %，
0.2 %	18.75 %，
0.16 %	8.7 %，
0.1 %	15.7 %，
0.063 %	15.3 %，
0.05 %	5.6 %，
余 量	1.25 %。

在实验室和在工业试验条件下熔炼的窗玻璃的化学组成为：

(重量%)

SiO_2	71.6,
Al_2O_3	1.7,
Fe_2O_3	0.1.
CaO	7.3.
MgO	3.9.
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	14.9,
SO_3	0.5.

熔制玻璃的原料配方如下:

(相应于100kg玻璃料所需要的原料公斤数)

石英砂	66公斤,
白云石	20.1公斤,
白 垩	1.3公斤,
苏 打	22.7公斤,
长石精矿	7.2公斤,
硫酸钠	1.8公斤,
碳 粉	0.13公斤.

在上述玻璃原料中,用天然 Na_2SO_3 二次原料进行了对比试验.

把制备好的配合料放在容量为1立升的刚玉坩埚中在电炉中进行实验室熔制试验.扩大中间试验是在容量为450立升的粘土坩埚里,于坩埚炉中、 $1500 \pm 10^\circ\text{C}$ 的最高温度下(接近于工业生产的条件)进行的.

同时,还在 1250°C 、 1300°C 、 1350°C 、 1400°C 、 1450°C 和 1500°C 的各种温度下熔得玻璃试样并用目测分析的方法来判定玻璃熔炼过程的动力学(玻璃的熔炼速度和澄清速度).

用二种 Na_2SO_3 熔得的玻璃的化学分析数据如下:

(重量%)

	Na ₂ SO ₄ 二次原料	Na ₂ SO ₄ 天然原料
SiO ₂	72.07	71.88
Al ₂ O ₃	1.79	1.87
Fe ₂ O ₃	0.061	0.13
CaO	7.73	7.48
MgO	3.53	3.85
Na ₂ O+K ₂ O	14.02	14.37
SO ₃	0.44	0.4
Cl	0.12	0.065

由上述分析结果的对比可以看到, 引入 Na₂SO₄ 二次原料的玻璃中, Fe₂O₃ 的含量为 0.06% (仅为通常玻璃的一半)。因此, 可使玻璃的透光率得到提高。除此之外, 其他化学成分的含量均很接近。

引入二种 Na₂SO₄ 的玻璃, 它们的性能及有关工艺参数的对比如下:

	Na ₂ SO ₄ 二次原料	Na ₂ SO ₄ 天然原料
密度, 克/厘米 ³	2.505	2.503
热膨胀系数 ^a (40~421°C) × 10 ⁻⁷ /°C	89.7	89.5
软化温度 (°C)	552~595	548~591
玻璃料开始成型的温度 (°C) $t_{\eta=3}$	1185	1183
玻璃液的澄清温度 (°C) $t_{\eta=2}$	1427	1425

由上述数据可以很容易地看到, 采用 Na₂SO₄ 二次原料和 Na₂SO₄ 天然原料熔得的玻璃, 其相应的物理性质和工艺性质都是非常相似的。

研究结果生动地表明, 采用煤矿矿井排放废水中提取的 Na₂SO₄, 完全可以取代天然 Na₂SO₄ 用于玻璃生产中。

五、花岗岩锂云母尾砂在玻璃工业中的利用

为了加速玻璃的熔炼过程、提高玻璃制品的产量，通常需在玻璃配合料中加入少量的加速剂。

大家知道，通常采用的玻璃熔炼加速剂是氟化物。玻璃配合料中当引入一定量氟化物后，能大幅度降低玻璃熔炼温度和提高玻璃熔炉的产量达10~15%，但是，由于氟化物的强烈侵蚀性而使它的应用受到限制。

后来，人们致力于寻找新的玻璃熔炼加速剂来取代氟化物。研究表明，锂的化合物（如碳酸锂）能加速玻璃的熔炼。在玻璃配合料中若加入少量的碳酸锂，就能明显地加速玻璃的熔炼过程。

苏联的有关文献报道了利用采矿工业废弃的含锂云母的尾砂作为玻璃工业的原料并能加速玻璃的熔炼过程。

这种含锂云母的尾砂，其化学组成如下：

（重量%）

SiO_2	49.7,
Fe_2O_3	5.6,
Al_2O_3	23.6,
CaO	0.8.
MgO	2.0,
Na_2O	1.6,
K_2O	5.9.
Li_2O	1.5.
MnO	0.7.
TiO_2	0.6.

含锂云母的尾砂的主要矿物组成是：

锂辉石	$\alpha - \text{LiAlSi}_2\text{O}_6$,
黑云母	$\text{K}(\text{MgFe})_2 (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$,
白云母	$\text{KAl}_2 (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$,
长石	$\text{K}_{0.6} \cdot \text{Na}_{0.4} \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_8$
石英	$\alpha - \text{SiO}_2$

苏联某矿区的上述采矿尾砂，每年产出量就达 30000 吨。

利用上述尾砂熔制普通的瓶罐玻璃。玻璃的组成为：

(重量%)

SiO_2	71.8,
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2.5,
$\text{CaO} + \text{MgO}$	11.0,
Na_2O	14.5.

含锂云母的尾砂引入玻璃中的量，取决于 Li_2O 的引入量。一般说，由尾砂引入的 Li_2O 取代 Na_2O 的量为 0.05~0.2%，在取代的同时，使玻璃中 Fe_2O_3 含量上升为 0.8% 和 Al_2O_3 达 3.5%。

下面列出原始玻璃配合料和尾砂玻璃配合料的原料配方的对比：

(熔得 1 吨玻璃时所需要的原料克数)

	原始玻璃	尾砂玻璃 № 1	尾砂玻璃 № 2	尾砂玻璃 № 3
砂	725	697	683	670
白云石	206	203	202	200
氧化铝	22.5	7.6	1.0	/
煅烧苏打	252	242	239	234
硫酸钠	12.4	12.4	12.4	12.4
含锂尾砂	/	65	97.5	130

对于尾砂玻璃，采用综合物理手段研究和观察了配合料的熔炼过

程、硅酸盐和玻璃的形成过程和玻璃料的澄清过程，采用高温显微镜直接观察了配合料的熔炼过程。

Li_2O 能显著改善玻璃的澄清过程和提高玻璃的质量。据测定，当玻璃中的 Li_2O 含量由 0.05% 增加为 0.2% 时，玻璃中的气泡数将由 110 个/ cm^3 减少到 30 个/ cm^3 。

在玻璃工业中采用含锂云母尾砂为原料，具有下列优点：

- ①可以加速玻璃的熔炼过程，有利于提高生产效率和节约能源；
- ②不形成环境污染；
- ③合理使用采矿业大批废料并产生巨大经济效益。

据苏联和匈牙利的文献报道，含锂尾砂玻璃的用途是十分广泛的。用它不仅可以生产多种玻璃瓶罐，还可生产玻璃器皿、玻璃纤维，甚至电视显象管玻璃。

尾砂还可用来生产微晶玻璃和各种釉料。

我国在 1972 年开始，亦曾对于花岗岩中富集铌钽或锡矿石精矿时废弃的大量尾砂（含有大量石英、长石、云母等较轻的分选剩余物）在玻璃制造中的利用开展了大量研究工作。

我国某矿的含锂云母尾砂的化学组成大致是：

（重量%）

SiO_2	72.01,
Al_2O_3	15.85,
Fe_2O_3	0.14,
MgO	0.14.
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	9.18.
损失量	2.18.

尾砂中 Li_2O 的含量约为 1.5% 左右。

研究结果表明，尾砂不仅可改善玻璃的熔炼质量，还可取代一部分纯碱的消耗，代碱的比例随玻璃配方面而异（平板玻璃为7~10%、器皿玻璃为5~20%、瓶罐玻璃为30~35%）。

六、铅锌矿尾砂在玻璃工业中的利用

据苏联文献报道，铅锌矿尾砂亦可利用于玻璃生产中。

同样地，铅锌矿尾砂是在富集铅锌矿精矿的分选过程中产生的以硅酸盐矿物为主的尾砂。

尾砂具有很细的颗粒度。

苏联报道的铅锌矿尾砂的化学组成为：

(重量%)

SiO_2	41.9,
Al_2O_3	12.6,
TiO_2	0.6,
Fe_2O_3	2.0,
CaO	19.6.
MgO	2.5.
Na_2O	2.0,
K_2O	2.4.
SO_3	0.7.

由尾砂的化学组成可以看到，它的铁和铝的含量大大低于含锂云母的尾砂，是玻璃工业的理想原料。

利用铅锌矿尾砂可以生产玻璃瓶。

设计的尾砂玻璃的化学组成为：

(重量%)

SiO_2	68.7,
Al_2O_3	4.6,
Fe_2O_3	2.1,
CaO	9.5.

MgO	0.4,
Na ₂ O	13.4,
K ₂ O	1.2.

尾砂玻璃的部分性质和有关工艺参数如下:

熔炼温度	1480℃,
析晶温度	725~970℃,
转变温度	536~596℃,
成型温度	792~1130℃,
热膨胀系数	$97 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

尾砂玻璃具有良好的成型性质。

由于铅锌矿尾砂的 Al_2O_3 含量较低,故设计的尾砂玻璃组成属 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统。而在含锂云母尾砂的情况下则不同,由于尾砂中的 Al_2O_3 含量较高,则在当玻璃中需要引入较多的尾砂时,必须采用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统。