

尾矿废渣的材料化 加工与应用

WEIKUANG FEIZHA DE CAILIAOHUA
JIAGONG YU YINGYONG

■ 杨华明 欧阳静 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

尾矿废渣的材料化 加工与应用

杨华明 欧阳静 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书是一本关于尾矿废渣材料化加工与应用的专著,内容涉及尾矿废渣材料化加工的原理、技术及应用,主要介绍了尾矿废渣的加工与应用现状、钨尾矿废渣的高值化加工与应用、铝土矿尾矿制备聚合物填料、高岭土尾砂制备活性胶凝材料、高铝渣制备耐火材料及聚氯化铝、脱硫尾渣制备石膏砌块及其在混凝土掺合料和路基材料中的应用、铜尾矿提取重晶石的技术等。

本书可供从事矿物材料、环境工程、资源加工及相关领域的科技工作者阅读,也可作为高等院校相关专业研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

尾矿废渣的材料化加工与应用/杨华明,欧阳静著. —北京:
冶金工业出版社, 2017. 9
ISBN 978-7-5024-7587-1

I. ①尾… II. ①杨… ②欧… III. ①尾矿—废渣—加工
利用 IV. ①X751

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 232048 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨 敏 刘晓飞 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7587-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2017 年 9 月第 1 版, 2017 年 9 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 15 印张; 293 千字; 231 页

64.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

矿产资源的高效利用是国家可持续发展的有力保障。尾矿废渣是矿石加工处理过程中产生的废弃物，其中还含有一定的有价资源，直接排放不但导致资源的流失，而且危害生态环境，所以尾矿废渣的高效综合利用已成为国家可持续发展的必然选择。利用尾矿废渣的特性，通过物理化学方法加工制备成新型功能或结构材料是实现其高值化、功能化和复合化利用的重要途径。

本书是作者利用矿物加工、化学、材料等多学科知识，将矿物加工的原理、方法与技术相结合，系统总结多年来在尾矿废渣材料化加工与应用方面的研究成果编写而成。全书共分7章：第1章介绍了尾矿废渣的分类及特点、材料化加工现状和应用前景；第2章介绍了钨尾矿废渣的高值化加工与应用，分析钨尾矿的特性，通过对钨尾矿加工与改性，将之应用于绿色建材、聚合物填料、微晶玻璃、陶瓷等领域；第3章主要介绍了铝土矿尾矿用于制备聚合物填料；第4章介绍了利用高岭土尾砂独特的化学成分和结构特点来制备活性胶凝材料，探索并优化制备工艺，检测其各项性能指标；第5章主要介绍了高铝渣的特性、高铝渣制备高铝砖和高铝轻质耐火材料、聚氯化铝的实验方法，优化制备工艺，并通过扩大试验考察工业化前景；第6章重点讨论了利用脱硫尾渣制备石膏砌块，以及脱硫尾渣在混凝土掺合料、路基材料中的应用；第7章介绍了铜尾矿资源的工艺矿物学，在此基础上研究并优化利用铜尾矿提取重晶石的技术。

在本书撰写过程中，得到了很多前辈、单位领导和同事的热情帮助与支持，以及国内许多同行、作者的历届研究生（胡佩伟、霍成立、胡小冬、梁伟斌、彭康、李阿鹏、陈光远、吕长征、张劲翼）的大力

支持和帮助；陈洪运为本书做了大量的整理工作，在此一并表示衷心感谢！同时，书中还参考了一些国内外专家、学者的书籍、学术论文等资料，在此对文献作者致以最诚挚的谢意；在章后列出了相应的参考文献，如有遗漏，表示最诚恳的歉意。

由于本书所涉及的领域较广，其内容又涉及许多复杂的问题，限于作者水平，书中不足之处，恳请读者批评指正。

作 者

2017 年 4 月

目 录

1 绪论	1
1.1 尾矿废渣的分类及特点	1
1.1.1 尾矿废渣的分类	1
1.1.2 尾矿废渣的特点	3
1.1.3 尾矿废渣材料化加工的意义	3
1.2 尾矿废渣材料化加工现状	4
1.2.1 尾矿废渣预处理	4
1.2.2 尾矿废渣制备微晶玻璃	5
1.2.3 尾矿废渣制备陶瓷砖	6
1.2.4 尾矿废渣制备聚合物填料	7
1.2.5 尾矿废渣制备耐火材料	8
1.3 尾矿废渣综合利用前景	8
参考文献	8
2 钨尾矿的高值化加工与应用	12
2.1 引言	12
2.2 钨尾矿预处理	13
2.2.1 钨尾矿的特性研究	13
2.2.2 钨尾矿的超细加工	19
2.2.3 钨尾矿的表面改性	21
2.3 钨尾矿在绿色建材中的应用	25
2.3.1 钨尾矿在水泥混合材中的应用	25
2.3.2 钨尾矿在混凝土掺合料中的应用	32
2.4 钨尾矿制备塑料填料	35
2.4.1 塑料管材的制备	35
2.4.2 塑料管材配方	36
2.4.3 产品性能检测	38
2.5 钨尾矿制备微晶玻璃	39
2.5.1 实验方法	39

2.5.2 钨尾矿制备微晶玻璃的性能	42
2.6 钨尾矿制备陶瓷砖	47
2.6.1 实验方法	47
2.6.2 钨尾矿陶瓷晶相和微观结构	49
2.6.3 钨尾矿陶瓷的性能	52
2.7 钨尾矿制备陶瓷砖扩大试验	53
2.7.1 扩大实验	53
2.7.2 产品性能检测	55
参考文献	56
3 铝土矿尾矿制备聚合物填料	61
3.1 引言	61
3.2 铝土矿尾矿预处理	61
3.2.1 铝土矿尾矿废渣特性	61
3.2.2 铝土矿尾矿的超细加工	67
3.2.3 超细尾矿粉体的表面改性	77
3.3 超细改性尾矿粉作为塑料填料的应用	95
3.3.1 塑料制品中聚合物的选型及主要助剂的作用	95
3.3.2 填充 PVC 复合材料的性能测试	97
3.3.3 尾矿改性粉体作为填料在 PVC 中的应用	98
3.3.4 铝土矿尾矿应用前景与效益分析	105
参考文献	105
4 高岭土尾砂制备活性胶凝材料	108
4.1 引言	108
4.2 实验方法	109
4.2.1 尾矿特性及矿物组成	109
4.2.2 制备过程及检测方法	110
4.3 高岭土尾砂制备活性胶凝材料	112
4.3.1 高岭土尾矿的机械研磨活化	112
4.3.2 尾矿微粉配制水泥基胶凝材料的性能	114
4.3.3 尾矿微粉试配混凝土实验	114
4.3.4 检测结果	119
参考文献	123

5 高铝渣的材料化加工与应用	124
5.1 引言	124
5.2 高铝渣特性分析	124
5.3 高铝渣制备高铝砖	127
5.3.1 实验方法	127
5.3.2 高铝渣制备高铝砖性能表征	127
5.4 发泡法制备高铝轻质耐火材料	135
5.4.1 实验方法	135
5.4.2 工艺参数对材料性能的影响	136
5.5 可燃物加入法制备高铝轻质耐火材料	139
5.5.1 实验方法	139
5.5.2 小球占比对材料性能的影响	141
5.5.3 材料物相组成及外观	143
5.6 高铝预熔渣制备聚氯化铝	145
5.6.1 高铝预熔渣的特性分析	145
5.6.2 高铝预熔渣制备聚氯化铝	153
5.6.3 扩大试验及产品应用	160
参考文献	162
6 脱硫渣的材料化加工与应用	165
6.1 引言	165
6.2 实验材料	166
6.2.1 某地脱硫渣特性	166
6.2.2 脱硫 a、b 渣特性	167
6.3 石膏砌块的制备	175
6.3.1 脱硫渣制备石膏砌块	175
6.3.2 添加钢渣制备石膏砌块	183
6.3.3 脱硫渣、钢渣共同添加制备石膏砌块	188
6.4 脱硫渣在混凝土掺合料中的应用	192
6.4.1 实验方法	192
6.4.2 制备工艺研究	192
6.5 脱硫渣在路基材料中的应用	199
6.5.1 实验方法	199
6.5.2 材料性能表征	199
参考文献	205

7 铜尾矿提取重晶石	207
7.1 引言	207
7.2 铜尾矿工艺矿物学	208
7.2.1 铜尾矿的多元素分析	208
7.2.2 铜尾矿的物相组成	208
7.2.3 铜尾矿中的矿物种类与矿物学特性	209
7.2.4 铜尾矿中重晶石与杂质矿物的关系	216
7.3 铜尾矿提取重晶石	216
7.3.1 铜尾矿提取重晶石的磨矿试验	216
7.3.2 铜尾矿提取重晶石的重选试验	218
7.3.3 铜尾矿提取重晶石的浮选试验	219
7.3.4 重晶石产品的分析检测	229
7.4 尾矿沉降测定及废水处理	230
7.4.1 尾矿沉降测定	230
7.4.2 尾矿澄清水的有害离子含量	230
参考文献	231

1 绪 论

矿石是现有经济技术条件下能被利用的矿物集合体,由多种共生、伴生矿物组成,由于传统选矿工艺水平的限制,一些难于分选的共生、伴生矿物都进入尾矿。过去,由于受选矿技术制约往往不再对尾矿进行分选利用,选矿尾矿中含有多种难于分选的共生、伴生矿物。这类“废料”多以自然堆积法储存于尾矿库中,不仅侵占大量的土地,而且污染矿区与周边环境,还存在着发生地质灾害的隐患,每年需要投入大量储存维护资金,尾矿日积月累堆积如山,已成为矿山企业沉重的包袱。很明显,尾矿废渣的综合利用必将对我国矿山的可持续发展产生重大而深远的影响。

近十几年来,尾矿废渣的利用有了突破性的进展。但总体而言,利用效果、技术装备水平还比较低,尾矿废渣的加工水平和产品品种、规模、质量与发达国家相比存在明显的差距。因此研究尾矿废渣的材料化加工与应用,就是将这些尾矿废渣变废为宝、化害为利,走出一条资源开发与环境保护相协调的矿业可持续发展道路。

1.1 尾矿废渣的分类及特点

1.1.1 尾矿废渣的分类

尾矿废渣是选矿厂在特定经济技术条件下,将矿石磨细、选取“有用组分”后所排放的废弃物,也就是矿石选别出精矿后剩余的固体废渣。一般是由选矿厂排放的尾矿矿浆经自然脱水后所形成的固体矿业废渣,是固体工业废料的主要组成部分,其中含有一定数量的有用金属和矿物,可视为一种“复合”的硅酸盐、碳酸盐等矿物材料,并具有粒度细、数量大、成本低、可利用性大的特点^[1]。

按照尾矿废渣中主要组成矿物的组合搭配情况,可将尾矿分为如下8种类型^[1]:

(1) 镁铁硅酸盐型尾矿废渣。该类尾矿废渣的主要组成矿物为 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4] \cdot \text{Fe}[\text{SiO}_4]$ 系列橄榄石和 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6] \cdot \text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 系列辉石,以及它们的含水蚀变矿物(如蛇纹石、硅镁石、滑石、镁铁闪石、绿泥石等),一般产于超基性岩和一些偏基性岩浆岩、火山岩、镁铁质变质岩、镁矽卡岩中。在外生矿床中,富镁矿物集中时,可形成蒙脱石、凹凸棒石、海泡石型尾矿。其化学组成特点为富镁、富铁、贫钙、贫铝,且一般镁大于铁,无石英。

(2) 钙铝硅酸盐型尾矿废渣。该类尾矿废渣的主要组成矿物为 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ · $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 系列辉石、 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ · $\text{Ca}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ 系列闪石、中基性斜长石, 以及它们的蚀变、变质矿物 (如石榴子石、绿帘石、阳起石、绿泥石、绢云母等), 一般产于中基性岩浆岩、火山岩、区域变质岩、钙矽卡岩中。与镁铁硅酸盐型尾矿相比, 其化学组成特点是: 钙、铝进入硅酸盐晶格, 含量增高; 铁、镁含量降低, 石英含量较小。

(3) 长英岩型尾矿废渣。该类尾矿废渣主要由钾长石、酸性斜长石、石英及它们的蚀变矿物 (如白云母、绢云母、绿泥石、高岭石、方解石等) 构成, 产于花岗岩自变型矿床, 花岗伟晶岩矿床, 与酸性侵入岩和次火山岩有关的高、中、低温热液矿床, 酸性火山岩和火山凝灰岩自蚀变型矿床, 酸性岩和长石砂岩变质岩型矿床, 风化残积型矿床, 石英砂及硅质页岩型沉积矿床。它们在化学组成上具有高硅、中铝、贫钙、富碱的特点。

(4) 碱性硅酸盐型尾矿废渣。这类尾矿废渣在矿物成分上以碱性硅酸盐矿物 (如碱性长石、似长石、碱性辉石、碱性角闪石、云母) 及它们的蚀变、变质矿物 (如绢云母、方钠石、方沸石等) 为主。产于碱性岩中的稀有、稀土元素矿床, 可产生这类尾矿。根据 SiO_2 含量, 这类尾矿可分为: 碱性超基性岩型、碱性基性岩型、碱性酸性岩型三个亚类, 其中, 第三亚类分布较广。在化学组成上, 这类尾矿以富碱、贫硅、无石英为特征。

(5) 高铝硅酸盐型尾矿废渣。这类尾矿废渣的主要组成成分为云母类、叶蜡石类等层状硅酸盐矿物, 并常含有石英。常见于某些蚀变火山凝灰岩型、沉积页岩型及它们的风化、变质型矿床的矿石中。化学成分上, 表现为富铝、硅, 贫钙、镁, 有时钾、钠含量较高。

(6) 高钙硅酸盐型尾矿废渣。这类尾矿废渣主要矿物成分为透辉石、透闪石、硅灰石、钙铝榴石、绿帘石、绿泥石、阳起石等无水或含水的硅酸钙岩。多分布于各种钙矽卡岩型矿床和一些区域变质矿床。化学成分上表现为高钙、低碱、 SiO_2 一般不饱和、铝含量一般较低的特点。

(7) 硅质岩型尾矿废渣。这类尾矿废渣的主要矿物成分为石英及其二氧化硅变体, 包括石英岩、脉石岩、石英砂岩、硅质页岩、石英砂、硅藻土以及二氧化碳含量较高的其他矿物和岩石。自然界中, 这类矿物广泛分布于伟晶岩型, 火山沉积-变质型, 各种高温、中温、低温热液型, 层控砂 (页) 岩型以及砂矿床型的矿石中。 SiO_2 含量一般在 90% 以上, 其他元素含量一般不足 10%。

(8) 碳酸盐型尾矿废渣。这类尾矿废渣中, 碳酸盐矿物占绝大多数, 主要为方解石或白云石。常见于化学或生物-化学沉积岩型矿石中。在一些充填于碳酸盐岩层位中的脉状矿体中, 也常将碳酸盐质围岩与矿石一道采出, 构成此类尾矿。根据碳酸盐矿物是以方解石还是白云石为主, 又可进一步分为钙质碳酸盐型

尾矿和镁质碳酸盐型尾矿两个亚类。

1.1.2 尾矿废渣的特点

我国矿山固体废物排放量大,综合利用率低,但尾矿并不是只有百害而无一利的废物,大量有用成分损失在尾矿中。尾矿中绝大部分是非金属矿物,有石英、长石、绢云母、石榴子石、硅灰石、透辉石、方解石等,是许多非金属材料原料。随着采选行业的发展,尾矿资源将源源不断地增加,这是一个尚未被挖掘且潜力很大的“二次资源”。若能充分加以开发和利用,则可创造出不可估量的财富。

尾矿的粒度大小与矿石性质以及选矿过程有关,但一般多为细砂至粉砂,具有较低的孔隙度,水分含量也较高,并具有一定的分选性和层理。我国多数矿山矿石嵌布粒度细,共生复杂,为获得高品位精矿,多数采用细磨后选别。因此,排出的尾矿中的有价物质多以细粒、微细粒存在,尾矿泥化与氧化程度较高,同时还有未单体解离的连生体存在,相对难磨难选。

由于尾矿是矿石磨选后的最终剩余物,因此含有大量的矿泥,且矿泥以细粒、微细粒形式存在,严重干扰尾矿中有价物质的回收。虽然粒度细的尾矿对某些建材制品的强度会产生不利影响,但只要根据其粒度、性质找出不同的回收利用途径,也会发挥很大的效益^[1]。

1.1.3 尾矿废渣材料化加工的意义

我国矿业起步晚,技术发展不平衡,不同时期的选冶技术差距很大,大量尾矿占用农田和林地、危及矿区及周边生态环境,已成为制约矿业可持续发展的主要因素。《中国21世纪议程》已把“尾矿的处置、管理及资源化示范工程”列入了优先发展领域。据统计,我国90%以上的能源和80%以上的工业原料都来自矿产资源,为维持国民经济正常运转,年消耗矿物原料已超过60亿吨。跟国外相比,我国矿产资源形势不容乐观,主要矿产资源后备储量严重不足,资源利用率不高,环境污染严重。矿产资源的综合利用将对有效利用和合理保护矿产资源发挥积极作用,对推动我国经济增长方式由“粗放型”向“集约型”转变,实现资源优化配置和经济社会可持续发展具有重要意义。尾矿作为复合矿物原料,整体开发利用使其成为经济、实用的新矿产资源,不但可使原来资源枯竭或资源不足的矿山重新成为新资源基地,恢复或扩展生产,而且可充分利用不能再生的矿产资源和原有的矿山设施,发挥矿山潜力,使国家、企业不必大量投资基础设施建设就可获得大量已加工成细颗粒原料的矿产,并可以繁荣矿业和矿山城镇,减少环境污染、改善生态环境和整治国土等,具有巨大的社会、经济、环境效益^[2];同时,它还可以推动科技进步。

尾矿的成分复杂,种类繁多,还含有少量的微量元素,很难直接用于其他材料的生产,若用于复合材料中,需要改善尾矿粉末表面的活性,来提高它的利用率,并使它的附加值得到提高。其主要方法:一是减少尾矿颗粒细度增大其比表面积和表面能,如在机械化学改性法中利用超细粉碎及其他强烈机械力作用有目的地激活矿物颗粒表面,使其结构复杂或无定形化,并使矿物表面产生新鲜表面、高活性表面和表面能量的贮存与增高^[3,4];二是促进尾矿中某些矿物晶型的转变或改变其晶体结构,以提高其活性,如高岭石在 500℃ 左右脱水,晶体结构受到破坏,生成无定形偏高岭石,其反应活性增高,一水硬铝石在 450℃ 左右开始脱水,高温下生成 α - Al_2O_3 ,活性增大;三是通过对尾矿表面进行改性,改变粉体表面的亲水性,以满足不同应用的需要。比较而言,国外尾矿的综合利用率达到 70%,并取得了良好的经济效益,而在我国,对尾矿的研究处于起步阶段,尾矿的利用率才 20% 左右。

材料化加工是尾矿废渣的高效化应用的重要途径,是连接矿物天然特性与应用性能的桥梁,是矿物综合利用的关键方法。通过合适的材料化加工方法,充分发挥矿物的天然特性,增加和激发矿物的应用性能,制备高性能矿物材料,从而实现资源的高值化利用。尾矿作为一种重要的固体废弃物,一般具有矿物成分复杂、颗粒粒度较细、残余部分有价金属及药剂等特点,这给尾矿废渣材料化加工带来了新的挑战。针对尾矿的特点,开发高效的矿物加工与改性方法,变废为宝,实现尾矿废渣的综合利用,具有重大的理论意义和实际意义^[5]。

1.2 尾矿废渣材料化加工现状

1.2.1 尾矿废渣预处理

1.2.1.1 尾矿废渣超细加工

超细加工是粉状物料高效化应用的重要途径,其作业过程是在外力作用下,通过冲击、挤压、研磨等克服物体变形时的应力与质点之间的内聚力,使块状物料变成细粉的过程。超细加工的目的:一是减少尾矿粒径、增加物料的比表面积,满足塑料填料粒径要求;二是增加尾矿粉体表面活性,以利于后续的粉体表面改性。

1.2.1.2 尾矿废渣表面改性

表面改性是矿物深加工的一种重要方法,经改性后的产品从一种原料变为具有特定功能、可直接利用的材料。根据应用的需要,采用物理、化学、机械等方法对矿物粉体表面进行处理,有目的地改善粉体表面物理化学性质,使无机矿物粉体在有机聚合物体系中具有良好的相容性和分散性。表面改性剂一般为两性表面活性剂,一端为亲水基团,另一端为疏水基团。

目前对无机粉体的表面改性方法多种多样,通常可以分为物理法、化学法和包覆法^[6],依据改性工艺不同可以分为涂覆法和偶联法^[7]。另外也可以分为包覆法、沉淀法、表面化学法、接枝法和机械化学法^[8]。

(1) 包覆改性法^[9]。包覆是利用有机物对无机粒子表面进行包覆以达到改性的方法,也称涂覆和涂层,其作用力主要为范德华力,是对无机粒子表面进行简单改性处理的一种常用方法。这种改性方法主要是提高了粉体的分散性,有效地减少了粉体的团聚。

(2) 沉淀法。通过采用沉淀化学反应有目的地将新生成的沉淀产物沉积在无机粒子表面,形成不同于基体性质的“改性层”的方法,称为沉淀法改性。沉淀法作为一种液相法,通常易于操作和控制,同时包覆层的厚度也比较容易控制。常见的沉淀法改性涉及的改性物质为氧化锌、氧化锆和二氧化钛等氧化物,在颜料^[10,11]和钛白^[12,13]行业使用得较多。

(3) 表面化学改性法。表面化学改性所指的基本上就是采用偶联剂及表面改性剂来改善无机粉体颗粒表面的性质,其主要作用方式是通过表面改性剂特定的基团与颗粒表面特定的某些基团发生化学反应来完成。由于该方法操作简单,成本相对较低,因此在有机或无机复合材料的制备行业中最为常用。基本上现有的橡塑行业中对无机粉体的表面改性均要涉及该方法的使用。常用改性试剂主要有偶联剂、高级脂肪酸及其盐等^[14,15]。

(4) 机械力化学改性法。无机粉体在超细粉碎过程中会有机械力效应,因此,在超细粉碎过程中实施表面化学改性称为机械力表面化学改性,该方法通常能够强化改性的效果^[16]。无机粉体在超细粉碎过程中,在外界施加机械能的作用下不仅可以使颗粒的粒度减小,同时还有可能破坏粒子的表面结构,使得被粉碎的粉体粒子具有较高的表面能,处于一种活化的状态^[17]。机械力化学改性不仅能够对粉体进行粉碎,还可以强化和促进表面改性的效果,这在固体颗粒的粒-粒包覆,以及表面接枝聚合物改性中常有应用^[18,19]。

(5) 表面接枝改性。表面接枝改性是在一定的外部激发条件下,将单体烯烃或聚合烯烃引入填料表面的改性过程,有时还需在引入单体烯烃后激发导致填料表面的单体烯烃聚合^[20]。

1.2.2 尾矿废渣制备微晶玻璃

微晶玻璃又称玻璃陶瓷,兼具玻璃的基本性能和陶瓷的多晶特征,成为一类独特的新型材料^[21]。由于微晶玻璃具有许多优良的性能,如机械强度高,热膨胀系数可调,介电损耗小,耐磨耐腐蚀性、化学稳定性及热稳定性好等,使得微晶玻璃不仅用于替代传统的玻璃或陶瓷以获得更好的经济效益及改善工作条件,而且开辟了许多新的应用领域,从而在能源^[22,23]、电子^[24]、建筑^[25]、生物医

学^[26,27]等领域获得广泛应用。

以金属、非金属尾矿和炉渣废弃物为原料制备微晶玻璃具有很大的潜力,是解决环境污染和资源再生利用的一个具有重要意义的途径^[28]。尾矿主要成分一般以 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 等氧化物形式存在,而这些氧化物也是微晶玻璃生产所需的重要原料。通过合适的生产工艺,利用尾矿制备微晶玻璃是一项“变废为宝”的可行技术。

目前研究较多的有硅灰石、堇青石、顽灰石等烧结微晶玻璃。此外还可以利用经晶化的粉末与其他原料复合,生产具有特殊性能的微晶玻璃,这种方法为微晶玻璃新材料的制备开辟了新天地。近些年来,随着材料检测分析技术的发展和计算机技术开始在材料设计方面的应用,逐渐实现了利用计算相图设计微晶玻璃,并得到较好的效果^[29]。

(1) 铁尾矿微晶玻璃。根据铁尾矿成分,尾矿微晶玻璃一般属 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (简称 CMAS) 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (简称 CAS) 体系。不同的硅氧比可以得到不同的晶相,当 SiO_2 、 Al_2O_3 含量低时,一般易形成硅氧比小的硅酸盐(如硅灰石),当 SiO_2 、 Al_2O_3 含量高时,易生成架状硅酸盐(如长石),玻璃结构稳定,难于实现晶化。近年来又有人研究了以 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 为系统、主晶相为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的微晶玻璃。

(2) 铜尾矿微晶玻璃。由于受产地以及其他因素的影响,铜尾矿的化学组成波动较大,但是主要化学成分为 SiO_2 , 另外还含有相当数量的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 、一定量的 CaO 、 K_2O 和 Na_2O 等。根据铜尾矿组成的特点,铜尾矿微晶玻璃一般选择 CaO-FeO-SiO_2 和 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系作为配料的依据。例如,以富铁铜尾矿制备微晶玻璃,在这个过程中回收得到铁,铁从中分离出来而剩余的矿渣成功地转变成白色微晶玻璃。

(3) 金尾矿微晶玻璃。黄金矿山尾矿基本上都是以铝硅酸盐矿物为主的复合矿物原料,其矿物成分通常以石英、长石、云母类、碳酸盐类、黏土类、角闪石、石榴石、硅灰石、绿泥石及残留金属矿物为主。根据金尾矿组成的特点,金尾矿微晶玻璃一般选择 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系作为配料的依据。

(4) 其他尾矿制备微晶玻璃。除了利用传统的铁尾矿、铜尾矿、金尾矿等制备微晶玻璃外,利用钼尾矿、镍尾矿、混合尾矿、锂辉石尾矿、石棉尾矿等制备微晶玻璃,也取得了一定的成果。

1.2.3 尾矿废渣制备陶瓷砖

尾矿主要成分为硅、铝的氧化物,并含有钙,与传统硅酸盐陶瓷原料较为相似,因此将尾矿废渣用于制备陶瓷不需要再做破碎处理,能耗和成本较低,具有

天然的优势。目前国内外对铁尾矿^[30~32]、粉煤灰^[33,34]、工业废渣^[35]、钨尾矿^[36]等制备陶瓷进行了较多的研究,并取得了一定的进展。例如,以钒钛磁铁矿尾矿为主要原料制备性能优异的尾矿瓷质砖,产品性能达到或超过相关标准要求。

1.2.4 尾矿废渣制备聚合物填料

填料是塑料的必要组成部分。目前,市场中常用的填料主要为天然矿物及工业废渣等,此外还有木粉及果壳粉等有机填料及废热固性塑料粉等。填料是塑料助剂中应用最广泛、消耗量最大的一类助剂。填料所起的作用概括为:首先是增量作用,无机填料因其成本低廉而可以有效降低塑料制品成本,如PVC及PP中大量加入的碳酸钙;其次是补强作用,即填料作为补强剂改善制品的某些物理性能,如刚性、耐热性、尺寸稳定性、降低成型收缩率及抗蠕变性等;最后是功能作用,某些塑料制品在添加填料后具有原先不曾有的特殊功能,主要是因为填料化学组成的影响,如添加石墨可增加塑料的导电性、耐磨性,有的还可以改善绝缘性、阻燃性、消烟性及隔音性等。常用填料中天然矿物类填料主要为:CaCO₃、滑石粉、硅灰石、高岭土、云母、硅藻土、粉煤灰等^[37~41]。

填料用于塑料的设计配方的要点^[42,43]如下:

(1) 填料的吸油性及吸树脂性。填料具有吸油性和吸树脂性,主要表现在填料矿物的表面极性,反映为填料在高分子聚合物中的相容性、润湿性。在填充配方设计时应注意,配方体系中含有液体助剂时要选用吸油性小的填料,配方体系中含有液体树脂时要选用吸树脂性小的填料。

(2) 填料的表面处理。填料表面处理的目的是提高填料在高分子材料中的分散性、润湿性,增大填料同树脂的相容性。由于矿物一般是亲水性物质,在用作填料时应进行表面处理,其表面处理的原理是在无机矿物粉体表面枝接一层表面活性剂,使其亲水基与矿物表面活性官能团键合,亲油基与高分子聚合物键合。不同填料品种选择的表面活性剂也不同^[44~46]。

尾矿是经过选矿后遗留下的二次资源,且粒度较细,容易加工成符合填料细度要求的原料。尾矿具有耐酸耐碱,不溶于水、油脂等溶剂,不吸潮,不易与塑料制品中的其他助剂发生化学反应的性质。尾矿粉体化学成分复杂,这给尾矿的利用带来一定的困难,目前单一无机矿物填料难以满足很多综合要求,填料成分、结构复杂化是橡塑填料的另一个重要的发展趋势,尾矿成分的复杂化,使得其在用作填料时能发挥其混合粒子协同效应,不同粒径的矿物粉体一起混合使用,可以保持和提高材料的一些性能,更好地满足填料要求^[47~50]。这些优势为尾矿粉体作为填料奠定了基础。

1.2.5 尾矿废渣制备耐火材料

在耐火材料行业,高能耗高污染的生产,使得优质原材料的可用量正在递减,选择其他原料生产耐火材料是行业所需。研究发现,有些工业废渣中含有Al、Mg等耐火材料组成元素,理论上是可以作为耐火原材料。开发以废弃物制备耐火材料的工艺路线是经济环保的,符合国家发展战略。

1.3 尾矿废渣综合利用前景

尾矿废渣的综合利用是以较高的技术含量为前提,因此材料化加工是开发利用尾矿废渣的必由之路,是尾矿废渣综合利用的主题。

(1) 充分发挥尾矿废渣的功能性特性,拓宽应用领域。尾矿废渣的综合利用是建立在对矿物性质研究和开发基础上的一系列增值技术。人们不断认识到尾矿废渣的性能及深入开发对尾矿市场开拓的深层次影响,认识到尾矿废渣的内在物质结构特征是正确设计和技术选定的基本依据。因此,充分挖掘尾矿废渣的特性,针对其性能开发相关技术及产品是尾矿废渣综合利用的发展趋势。

(2) 尾矿废渣在绿色建材中的应用。绿色建材是少用天然资源而使用固体废弃物,采用清洁生产技术生产的无毒无害的建筑材料。在国外,绿色建材已得到广泛使用;在国内,它也正受到越来越多的重视。绿色建材的特点是:原料上使用大量固体废弃物而节约天然资源,采用低能耗无污染生产技术,生产过程中不使用有毒有害添加剂,产品可回收利用,无有害废弃物产生。随着资源日益紧缺,发展绿色建材的重要性越来越显著。如以尾矿为原料生产水泥混合材和混凝土掺合料是水泥工业重要的绿色建材,有利于水泥工业的可持续发展。

(3) 环境保护走可持续发展道路。我国是世界上矿产资源丰富、品种齐全的国家之一,但由于我国人口众多,资源的人均占有量还不足世界平均水平的一半,加之近年来矿产开采能力的增加和无序开采的问题,使部分矿产的资源储备大幅度下降,矿物综合利用技术水平低下造成资源大量浪费、尾矿堆积、污染环境,破坏了生态平衡,这种局面应花大力气扭转。另一方面加强开发尾矿废渣资源,既可扩大矿物资源的综合利用,又可大幅度降低环境污染的治理成本。因此,综合利用种类繁多、储量丰富、价格低廉的尾矿废渣,走可持续发展道路,具有宽阔的前景。

参 考 文 献

- [1] 印万忠,李丽匣.尾矿的综合利用与尾矿库的管理[M].北京:冶金工业出版社,2009.