

我国利用尾矿和工业废渣生产微晶玻璃研究进展

李天祥¹ 朱 静¹ 刘 飞²

(1. 贵州大学化工学院, 贵州贵阳, 550003; 2. 贵州宏福总公司技术中心, 贵州福泉马场坪, 550501)

摘 要 近年来,我国在利用尾矿和工业废渣生产微晶玻璃研究上取得了长足进步,为减少工业废弃物排放、保护环境做出了很大贡献,综述了我国在利用尾矿和工业废渣生产微晶玻璃上的研究进展。

关键词 微晶玻璃 尾矿 工业废渣 综述

中图分类号 X705;TQ170.73

文献标识码 A

文章编号 1008-9411(2007)05-0001-04

微晶玻璃(又称玻璃陶瓷)是将玻璃受控晶化而得到的一种多晶固体材料^[1]。与常规玻璃相比,由于玻璃中具有特定性能的晶相的析出,使微晶玻璃可以在机械强度、表面硬度、热膨胀系数、化学稳定性、光电学性能等方面显现出优异的性能。因而广泛应用于电子、化工、生物、医学、军事、建筑等领域,其中以建筑装饰用微晶玻璃的使用量最大。建筑微晶玻璃装饰板由于具有无色差、不吸水、高光泽度、抗酸碱、耐风化、强度高、无放射污染、又便于清洁等优点,已成为各类公共建筑工程首选的新型高档绿色建筑装饰材料。

微晶玻璃生产方法可分为烧结法、压延法、浇铸法。产品按配方可分为两大类,一类是工业渣类,所用原料为矿渣、工业废渣。第二类为泥沙类,所用原料为泥沙、石英砂、长石、石灰石、白云石、重晶石、萤石等。

矿山生产要产生大量的尾矿,冶金工业及无机化工等行业在生产过程中会产生大量废渣,这些尾矿和废渣一般采用堆放的方式处理,不仅占用大量土地,还会因渗透而污染地下水资源。用尾矿和工业废渣生产微晶玻璃,其附加价值高,不仅可以节约资源,减少工业废弃物的排放,减轻环境压力,还可以变废为宝,带来巨大的经济效益,是微晶玻璃研究和生产的一个主要发展方向;为此,本文拟对我国近年来利用各种工业废弃物生产微晶玻璃所取得的进展做一简要介绍。

1 利用尾矿生产微晶玻璃

俞建长^[2]以福建南平钨钼矿的尾矿为主要原料,加入天然粉石英和石灰石,采用烧结法研制了硅灰石为主晶相的微晶玻璃。根据他的分析,钨钼尾矿富含 SiO_2 和 Al_2O_3 , 及一定量的 Na_2O , 适合制备以硅灰石为主晶型的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系的微晶玻璃。其研究表明,尾矿的参入量可达 50%, 较好的熔化温度为 1450°C , 在温度 855°C 下, 核化 3h, 在 920°C 下, 晶化 2h, 最后得到晶粒大小为 100

~300nm 左右、分布均匀、晶相占 60% 的微晶玻璃, 其理化性能优于陶瓷砖、天然花岗岩和天然大理石。匡敬忠也对利用钨钼矿的尾矿为主要原料制备微晶玻璃进行了研究^[3], 并用钨钼尾矿制备微晶玻璃/陶瓷复合装饰板^[4], 该复合装饰板微晶玻璃结晶好, 坯釉结合性好, 烧结完全, 表面无气孔。钨钼尾矿在微晶玻璃釉料中利用率可达 40%~50%。

姜鹏^[5]对用福建龙岩煤矿的煤矸石为主要原料, 加入石灰石、石英砂和纯碱来调节原料组成, 制备微晶玻璃。他通过正交实验方法系统考察了烧结法制备煤矸石 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系微晶玻璃过程中各个因素对体密度的影响, 得出最佳的热处理工艺条件: 核化温度 710°C , 核化时间 2h, 晶化温度 836°C , 晶化时间 2h, 煤矸石用量达原料的 43.35%。在最佳条件下, 制备的煤矸石微晶玻璃的体积密度为 $2.8036\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 且结构紧密, 具有较好的材料性能。

张锦瑞^[6]对利用唐山地区铁尾矿来探索制备微晶玻璃进行了研究, 他在分析铁尾矿成分的基础上, 探索微晶玻璃的配方, 确定晶核剂的种类和用量, 并选择了合理的热处理工艺。研究表明, 铁尾矿微晶玻璃采用复合晶核剂效果较好, 即添加 3% TiO_2 和 1% Cr_2O_3 的复合晶核剂; 核化温度 770°C , 核化保温时间 60min; 晶化温度 870°C , 晶化保温时间 60min; 升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。得到的微晶玻璃主晶相为透辉石, 次晶相为硅灰石和尖晶石。郭明彬^[7]和田英良^[8]也对铁尾矿制备微晶玻璃及性能进行了研究, 得到了合适的工艺条件和性能优良的微晶玻璃。

为促进矿渣微晶玻璃新材料的研制由纯粹的经验摸索, 向优化设计的深层次转化, 实现矿渣微晶玻璃材料设计的自动化和智能化, 张培新^[9]根据材料设计的思想, 并结合材料知识库、数据库技术开发了矿渣微晶玻璃材料设计专家系统(slag glass-ceramic expert system)。根据类比设计的原理, 模拟材料设计专家分析和解决材料设计问题的思路, 确定了

矿渣微晶玻璃类比设计模块的系统模式,分析了类比因素并改进了相应的类比关系准则,在对矿渣微晶玻璃设计过程概念化和模型化的基础上,建立了矿渣微晶玻璃材料设计类比模块。只要给定矿渣的组分,系统就能提供合适的基础玻璃组成及工艺方案,使制得的矿渣微晶玻璃具有良好的性能。该模块经检验具有很好的设计效果,是矿渣微晶玻璃材料设计专家系统的重要组成部分。

刘保顺^[10]对利用尾矿生产微晶玻璃板材的技术、微晶玻璃板材生产的市场前景、项目投资进行了分析。根据他的分析,利用尾矿生产微晶玻璃板材,年产5万m²板材平均成本约364元·min⁻²,毛利336元·min⁻²,年毛利达1680万元。因此利用尾矿生产微晶玻璃板材,可以取得良好的经济效益和社会效益。

2 利用工业废渣生产微晶玻璃

宋玉^[11]对用城市生活垃圾焚烧飞灰和炉渣为主要原料制备微晶玻璃进行了研究。他利用上海御桥垃圾焚烧厂的焚烧飞灰和炉渣为主要原料,通过添加SiO₂、MgO、Al₂O₃等组分调剂,并添加晶核剂,在1500℃下熔融30min,730℃下核化90min,缓慢升温至880℃时保温10h,再缓慢降至室温的最佳工艺条件下,制得了主晶相为透辉石(CaMgSi₂O₆)的微晶玻璃。微晶玻璃的抗压强度可达到61.50MPa。研究结果还表明:该体系制备微晶玻璃对高浓度的重金属污染物Pb、Cr和Cd等重金属有很好的固化稳定效果。

在氧化铝生产过程中,要排放大量赤泥,张培新^[12]利用赤泥为主要原料,通过添加组分调节剂后,在1400℃下融化30~100min,在550℃下退火;在不加晶核剂和730℃下,核化30~120min,再在850℃下,晶化120min。得到了主晶相为钙铁透辉石的微晶玻璃,经理化测试证实,该微晶玻璃具有抗折、抗压强度高,化学性质稳定的优良理化性能。

杨家宽^[13]利用钢渣进行热态浇注成型和一定的热处理,获得钢渣基的微晶玻璃。混料在1400℃以上经过一段时间的熔化和澄清后,倒入预热的金属模具中,即可获得钢渣玻璃样品。为防止样品开裂,成型样品必须在700℃下保温1h以上,再随炉冷却以消除玻璃样品中的应力。钢渣玻璃样再经不同温度的核化和晶化热处理,可获得微晶玻璃。微晶玻璃热处理工艺均为:核化温度700℃保持1h,晶化温度850℃保持2h。对样品进行了x-衍射分析、电子探针和扫描电镜分析,确定其主晶相为透辉

石(CaMg(SiO₃)₂)。在主晶相透辉石中,SiO₂质量分数为55%,晶间中SiO₂约44%。因此他认为在钢渣微晶玻璃中应加入富SiO₂的配料,以增加SiO₂的含量,降低CaO含量。另外,还需添加一些助熔剂和少量晶核剂;同时现有研究大部分是将冷态钢渣加入调节料后重熔,需消耗大量的能量,如果直接在出炉的高温熔融钢渣中加入一定的调节料和辅热,混合均化后成型为产品,这样不仅节省了大量的能源,而且也消除了传统水淬工艺的水污染问题,具有更大的经济和环境效益。肖兴^[14]、成姚^[15]和强林杰^[16]等人也分别对钢铁废渣制微晶玻璃进行了研究。

杨家宽^[17]还对近年来利用钢铁炉渣制备微晶玻璃的技术做了总结,他认为根据钢铁炉渣原始成份,微晶玻璃一般应设计成透辉石或硅灰石石材,废渣中可溶性重金属离子可以得到转化或固化,其重金属浸出毒性低于制砖和水泥等资源化技术,微晶玻璃的主晶相为SiO₂-Al₂O₃-CaO三元系或CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂四元系,具有耐磨性、硬度、耐腐蚀性、机械强度都较高的优良性能。可广泛应用于建材、电子、光学、化工、机械等领域。成分设计、成型工艺、热处理工艺及晶核剂选用是钢铁炉渣生产微晶玻璃的关键。

楚海林^[18]对利用钢厂废渣生产微晶玻璃的效益进行了分析,认为综合利用工业废渣,开发新型材料是保护环境的一种有力手段,以高炉废渣为主要原料生产微晶玻璃技术可行,同时其有良好的应用前景和巨大的环境效益。

王长文^[19]对以黄磷渣为主要原料的微晶玻璃制备工艺及其结构与性能等问题进行了研究,为了能得到分布均匀,整体析晶的微晶玻璃,以保证材料的良好使用性能;在配制玻璃时,必须加入一定量的晶核剂。其研究表明:以黄磷渣为原料,通过加入石英粉和其它相应的盐作组成调节剂;在1300~1400℃下熔化2h,可得到均匀的无气泡玻璃,成形后的玻璃进入退火炉进行预退火;引入3%Cr₂O₃做核化剂,在700℃下核化1h,再在870℃下,晶化1h;可得到主晶相为透辉石(MgO-Al₂O₃-2SiO₂)的微晶玻璃,而且晶粒较为均匀,具有良好的机械性能。

杨家宽^[20]也对黄磷渣制微晶玻璃及性能进行了研究,但他得到的微晶玻璃的显微结构为细长、纤维状硅灰石组织中弥散着白亮的小颗粒状透辉石晶粒,硅灰石纤维状晶体的晶宽以及透辉石粒晶体的粒径大约为1μm。曹建新^[21]对黄磷渣制微晶玻璃及性能进行了研究,而他得到的微晶玻璃的主晶相

为硅灰石。

李景华^[22]用金川镍渣为主要原料采用熔融法制备建筑装饰用微晶玻璃。研究表明:适合于镍渣微晶玻璃的最佳热处理制度是核化温度 800℃,核化时间 2h;晶化温度 864℃,晶化时间 2h;核化阶段前的升温速率 4~6℃·min⁻¹,核化至晶化阶段的升温速率为 3℃·min⁻¹;用 TiO₂ 作为属于 CMAS 系统的镍渣微晶玻璃的晶核剂,以提高形核效率,起到促使晶核生长的作用,并在一定范围内能降低晶化温度。镍渣微晶玻璃的主晶相是透辉石 (CaMgSi₂O₆),次晶相为钙长石 (CaAl₂Si₂O₈)。

王宗舞^[23]对用粉煤灰制微晶玻璃做了专题评述,根据他的评述,粉煤灰的主要化学成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、SO₃ 及未燃尽的碳,在原料中,可以通过加入化工原料或工业渣来调节原料组成。可以使用硫化物、氟化物、TiO₂ 等作晶核剂,但最好使用 (TiO₂ + CuO)、(TiO₂ + CoO) 或 (TiO₂ + CaO) 复合晶核剂。制备工艺可以采用熔融法、烧结法、压延法、溶胶-凝胶法和自蔓延高温合成法。

3 结束语

微晶玻璃是兼具玻璃、陶瓷、晶体共同优点的新型高档材料,其各项理化性能优于天然花岗岩石材,是名贵花岗岩的替代产品,应用领域和发展前景广阔。

选矿尾矿和工业废渣目前一般采用堆放的方法来处理,不仅占用大量土地,还对地下水资源构成潜在威胁。因此利用尾矿和工业废渣制备微晶玻璃不仅具有良好的经济效益,还具有巨大的社会效益。但在今后的研究中应关注一下几个问题:

(1)由于不同矿山的尾矿和不同厂家的工业废渣组成差异很大,因此配方研究是每个项目必须完成的工作。这项工作目前主要通过实验来完成,不仅费时,工作量也很大。虽然已有部分研究者开始重视配方理论的研究,但还不能满足实际需要,应加强这方面的研究。

(2)原料熔制温度需要 1300℃ 以下,高温最高达 1600℃、核化和晶化需要 800℃ 左右的高温,因此如何通过添加合适助剂来降低温度,达到节约能源、降低成本的目的,是今后研究需重点关注的地方。

(3)虽然烧结法生产微晶玻璃的技术工艺已趋成熟,生产产品的主要技术指标达到世界先进水平,但在某些方面尚未达到国外同类产品或天然石板的质量水平。如何开发新工艺、降低成本是今后研究和发展的重点。

(4)除建筑装饰微晶玻璃外,功能微晶玻璃的应用开发和产业化是值得关注的另一重要问题,应引起重视。如何根据市场的需要来开发新型功能微晶玻璃材料,如何把实验室的研究成果转化为可生产的、性能可靠的、经济的技术产品,是功能微晶玻璃发展的必然趋势。

参考文献

- [1] 谭金华.微晶玻璃的生产工艺、现状及发展前景[J].石材,2002,(4):35-38.
- [2] 俞建长,宋开新,黄清明.钨钼尾矿微晶玻璃研制[J].福州大学学报(自然科学版),2004,23(1):56-59.
- [3] 匡敬忠,钟盛文,王小强.铜尾矿和钨钼尾矿为主要原料的微晶玻璃的研究[J].陶瓷,2002,(2):32-34.
- [4] 匡敬忠,成钢,鱼永芝.用钨钼尾矿制备微晶玻璃/陶瓷复合装饰板[J].矿产综合利用,2004,(3):38-41.
- [5] 姜鹏,俞建长,王嘉庆.煤矸石微晶玻璃热处理工艺及影响因素的研究[J].玻璃与搪瓷,2003,32(2):21-24.
- [6] 张锦瑞,倪文,王亚利.利用铁尾矿制取微晶玻璃的研究[J].金属矿山,2005,(11):72-74.
- [7] 郭明彬.铁尾矿试制微晶玻璃的研究[J].矿业快报,2006,(5):21-23.
- [8] 田英良.利用铁尾矿研制 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃[J].北京工业大学学报,2002,28(3):369-373.
- [9] 张培新,文岐业,刘剑洪,等.矿渣微晶玻璃专家系统类比设计模型[J].硅酸盐学报,2004,32(8):1022-1028.
- [10] 刘保顺,袁怀雨,贾苏燕.用尾矿生产微晶玻璃板材的技术经济分析[J].矿产保护与利用,2000,(6):43-45.
- [11] 宋玉,钱光人.利用垃圾焚烧灰渣制备微晶玻璃[J].污染防治技术,2003,16(4):54-57.
- [12] 张培新,林荣毅,阎加强.赤泥微晶玻璃的研究[J].有色金属,2000,52(4):77-79.
- [13] 杨家宽,肖波,唐东玲,等.钢渣基微晶玻璃的制备与显微结构分析[J].材料科学与工程学报,2003,21(1):24-26.
- [14] 肖兴成,江伟辉,等.铁渣微晶玻璃晶化工艺的研究[J].玻璃与搪瓷,1999,27(2):7-11.
- [15] 姚强,陆雷,江勤.钢渣微晶玻璃的试验研究[J].南方金属,2006,149:41-43.
- [16] 林杰.高温液态矿渣在微晶玻璃生产中的应用研究[J].南方金属,2006,149:41-43.
- [17] 杨家宽,肖波,王秀萍.利用钢铁炉渣制备微晶玻璃技术[J].有色金属,2003,55(3):130-139.
- [18] 楚海林.钢厂矿渣微晶玻璃制造及效益分析[J].环境工程,2004,22(2):52-54.
- [19] 王长文,时东霞.磷渣微晶玻璃的研究[J].玻璃,

- 1992,(6):7-13.
- [20] 杨家宽,肖波,姚鼎文,等.黄磷渣微晶玻璃制备及显微结构分析[J].矿产综合利用,2003,(2):40-43.
- [21] 曹建新,付成兵,张煜,等.利用黄磷炉渣制造微晶玻璃的实验研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2003,32(1):33-36.
- [22] 李景华,倪文,马明生,等.镍渣微晶玻璃核化及晶化制度的研究[J].矿产保护与利用,2006,(6):24-27.
- [23] 王宗舞,王立久.粉煤灰微晶玻璃的研究进展[J].粉煤灰,2006,(6):33-35.
- (收稿日期 2007-05-28)
- 作者简介
李天祥,男,博士,贵州大学化工学院副教授。

Progress on glass - ceramic made from tailings and industrial residues in China

Li Tianxiang¹ Zhu Jing¹ Liu Fei²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Guizhou University, Caijiaguan, Guizhou 550003, P. R. China; 2. Technology centre, Hongfu Industry % Commerce Development Ltd. Machangping, Huquan, Guizhou, 550501, P. R. China)

Abstract: In recent years, many progress on glass - ceramic made from tailings and industrial residues are made in our country. Since those progresses, the industry residue discharges and environmental pollution have been decreased. The current status of producing glass - ceramic made from tailings and industrial residue is reviewed in this paper.

Key words: glass - ceramic; tallings; industrial residue; review

2008年《石油与天然气化工》杂志征订启事

由中国石油西南油气田分公司天然气研究院、西南油气田分公司重庆天然气净化总厂主办发行、西南油气田分公司川东北气矿、四川省石油学会天然气处理与加工专业委员会联合协办的《石油与天然气化工》杂志,是国内石油天然气工业类(TE)的22种中文核心期刊之一,被《中国学术期刊综合评价数据库》和《中国科学引文数据库》收录,是中国科技论文统计源期刊。被美国CA、PA收录。创刊于1972年,刊号ISSN1007-2326及CN51-1210/TE。

本刊是我国目前唯一以油气生产“下游”工程(化学加工)为主要报道方向的公开杂志,本刊论文,尤其是天然气及其凝液的利用、油气处理与加工、天然气分析等领域的研究报告代表了我国的最高水平,油田化学及油气田环境监测与治理领域的论文也代表了国内的最高或先进水平。能在相当程度上反映所涉及的科技领域国内外水平及发展动向。可供国内外相关专业领域从事研究、生产、应用和管理的人员以及相关大专院校师生参考。欢迎广大读者订阅。

本刊按国家标准即十六开版本出版为双月刊,逢双月25日出版,全年6期,每期10元,全年60元。如果需订购当年期刊光盘一张,则另加20元。

订阅办法:

通过邮局汇款

地址:四川成都华阳西南油气田分公司天然气研究院

收款人:胡兰 邮编:610213

电话、传真:(028)8560581

电子信箱:hu_l@petrochina.com.cn

通过银行汇款:

户名:四川静远工程咨询有限公司印务分公司

帐号:4402938009084550062

开户行:中国工商银行双流支行华阳分理处