

铁尾矿制备微晶玻璃研究现状

唐勇发, 张作良*, 孙哲, 李美暄, 李晨, 刘美含, 刘长林, 马贺利

辽宁科技学院冶金与材料工程学院, 辽宁省低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室, 辽宁 本溪

收稿日期: 2023年3月3日; 录用日期: 2023年4月4日; 发布日期: 2023年4月12日

摘要

铁尾矿是一种工业固体废弃物, 也是一种二次资源。国内铁尾矿综合利用率低, 堆存量逐年增加, 严重破坏了生态环境, 且高附加值综合利用少。本文综述了国内铁尾矿的特征及其在制备微晶玻璃方面的研究现状, 并指出存在的问题, 给出一定的建议, 以期铁尾矿综合利用提供参考。

关键词

铁尾矿, 微晶玻璃, 综合利用

Research Status of Preparation of Glass-Ceramics from Iron Tailings

Yongfa Tang, Zuoliang Zhang*, Zhe Sun, Meixuan Li, Chen Li, Meihan Liu, Changlin Liu, Heli Ma

Key Laboratory of Optimization and Utilization of Non-Associated Low-Grade Iron Ore, School of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning

Received: Mar. 3rd, 2023; accepted: Apr. 4th, 2023; published: Apr. 12th, 2023

Abstract

Iron tailing is a kind of industrial solid waste and a secondary resource. The comprehensive utilization rate of domestic iron tailings is low, and the amount of stockpiling is increasing year by year, which has seriously damaged the ecological environment, and the comprehensive utilization of high added value is low. This paper summarizes the characteristics of iron tailings in China and its research status in the preparation of glass-ceramics, points out the existing problems, and gives some suggestions in order to provide reference for the comprehensive utilization of iron tailings.

*通讯作者。

文章引用: 唐勇发, 张作良, 孙哲, 李美暄, 李晨, 刘美含, 刘长林, 马贺利. 铁尾矿制备微晶玻璃研究现状[J]. 矿山工程, 2023, 11(2): 210-215. DOI: 10.12677/me.2023.112027

Keywords

Iron Tailings, Glass-Ceramics, Comprehensive Utilization

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铁矿石经过破碎、筛分、研磨、重选、浮选、磁选等工艺流程，从中选出有用铁等金属后的剩余固体废弃物叫铁尾矿，是主要的工业固体废弃物[1]。同时，铁尾矿作为二次资源及其资源化开发利用已受到高度重视[2] [3]。

我国是钢铁生产大国，但铁矿石铁品位低，铁尾矿产出率较高，通常达到 60% 以上[4]。另外与国外相比，铁尾矿的综合利用率偏低，导致年排出铁尾矿量和堆存的铁尾矿量均呈上升趋势[5] [6]。据有关数据显示，我国铁尾矿综合利用率约为 17%。国外的铁尾矿综合利用率较高，如 1985 年铁尾矿在日本的综合利用率就几乎达到 100%，1994 年德国铁尾矿的综合利用率超过 95%，美国的铁尾矿综合利用率也达到 79%。

铁尾矿的大量堆存，不仅占用了土地和造成了资源的浪费，而且也给人类生活环境带来了严重污染和危害，存在极大的安全隐患。高效加工利用铁尾矿是节能环保、提高经济效益的有效途径。铁尾矿主要利用途径为有价元素再选、矿山采空区充填、建筑材料制备及植被复垦[7]。

铁尾矿中通常含有 CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等氧化物，如果能对铁尾矿进行合理的配料，可作为生产微晶玻璃的原料。本文综述了铁尾矿在制备微晶玻璃方面的研究进展，分析了铁尾矿在制备微晶玻璃中可能面临的问题并展望其发展前景，以期为铁尾矿的高值化利用提供参考。

2. 国内铁尾矿的特征

铁尾矿是一种致密、稳定、成分复杂的物质，其典型特征是种类多、堆存量、粒度细、易泥化。铁尾矿主要以硅、铁、铝、镁、钙的氧化物为主，由于产地不同，铁尾矿的化学成分变化很大。按照伴生元素的含量可分为单金属类铁尾矿和多金属类铁尾矿两大类。其中单金属类铁尾矿，根据其硅、铝、钙、镁的含量又可分为高硅鞍山型铁尾矿、高铝马钢型铁尾矿、高钙镁邯鄹型铁尾矿、低钙镁铝硅酒钢型铁尾矿；多金属类铁尾矿主要分布在我国西南攀西地区、内蒙古包头地区和长江中下游的武钢地区。该类铁尾矿的特点是矿物成分复杂，伴生元素多，除含丰富有色金属外，还含一定量的稀有金属、贵金属及分散元素[2]。综合来看，各矿山的尾矿成分大致如下： Fe_2O_3 含量一般为 6%~17%，少数达 20% 以上； SiO_2 含量一般为 30%~80%，少数在 20% 以下，其中高硅铁尾矿中 SiO_2 含量一般不低于 60%； Al_2O_3 含量一般为 1%~13%，少数达到 45%； MgO 含量一般为 1%~14%； CaO 含量一般为 1%~18%，少数达到 30%，其中高硅铁尾矿中 CaO 含量偏低，在 5% 以下[7]。铁尾矿的主要矿物包含石英、长石类矿物及粘土类矿物等，金属矿物主要是磁铁矿、赤铁矿和针铁矿等。

我国铁尾矿排放量和堆存量分布不均，距离城市近的矿山尾矿堆存量小，偏远地区矿山尾矿堆存量较大。不同产地及工艺条件下的铁尾矿性质差异较大，原料稳定性存在一定问题，导致铁尾矿产品的生产工艺不具有普适性，加大了研究及生产成本，这在一定程度上影响了其规模化发展。同时，由于大多数

矿山远离城区, 因此其尾矿产品无法实现大规模的集约经营, 在进一步降低成本、提高质量方面受到制约。

3. 铁尾矿制备微晶玻璃研究现状

由于铁尾矿复杂的成分性质且不同地区铁尾矿成分差异较大, 制备出的微晶玻璃种类繁多, 性能各异。

3.1. 高硅鞍山型铁尾矿制备微晶玻璃

早在上个世纪, 东北大学刘军等[8]研制利用歪头山铁尾矿加入调整氧化物及适当晶核剂, 采用熔融法(整体析晶法)制备出以透辉石为主晶相的建筑用微晶玻璃, 尾矿掺量可达 65%以上, 确定了尾矿微晶玻璃的最佳成分范围为: SiO_2 含量为 50%~60%, Al_2O_3 含量为 6%~9%, CaO 含量为 11%~13%, MgO 含量为 3%~5%, K_2O 含量为 3%~5%, $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 含量为 2%~8%。于欣等[9]利用歪头山高硅铁尾矿, 研究了铁尾矿掺量对微晶玻璃特性的影响, 如颜色、体积密度及化学稳定性等, 结果表明铁尾矿掺量适宜范围为 5%~40%, 当铁尾矿掺量不超过 20%时, 可制备浅色微晶玻璃, 超过 20%时, 为深色微晶玻璃, 并且随着铁尾矿掺量增加, 其体积密度逐渐增大、耐酸性增强。铁尾矿掺量的变化并不会改变微晶玻璃主、次晶相的种类, 不同铁尾矿掺量下的微晶玻璃主晶相均是透辉石, 次晶相均是钙长石; 铁尾矿的掺量对主晶相的析出存在影响, 原因可能是铁尾矿中含有 Fe_2O_3 , 其可作为晶核剂, 晶粒依附其生长, 影响了主晶相的析晶剧烈程度。

东北大学薛向欣等[10]以鞍山铁尾矿为主要原料, 采用烧结法经过 700°C 核化 3 h, 950°C 晶化 2 h 的分步热处理后得到 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 为系统、主晶相为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的功能型微晶玻璃。通过 FTIR 和 DSC 分析, 在烧结过程中玻璃网络结构中 Fe^{3+} 以 $[\text{FeO}_4]$ 四面体和 $[\text{FeO}_6]$ 八面体结构的形式存在, 经晶化处理后 $[\text{FeO}_4]$ 向 $[\text{FeO}_6]$ 转化, 对玻璃的析晶起到促进作用, 同时出现了 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的红外特征吸收峰。而且在 812~1214 GHz 之间微晶玻璃的介电损耗角正切值达到了 0.144, 而磁损耗正切值为 0.1017, 充分说明具有较好的微波介电特性。辽宁科技大学雷岩等[11]选用玻璃组成位于 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图中的堇青石相区内, 且富含氧化镁组分, 进行配料计算, 其配料比为鞍山高硅铁尾矿 54%, 菱镁石尾矿 27%, 铝矾土 19%。采用熔融法制备。获得了微晶玻璃的最佳热处理制度: 退火温度 600°C , 时间 5 h; 核化温度 800°C , 时间 2 h; 晶化温度 1150°C , 时间 2 h。得到主晶相为 α -堇青石, 晶粒形貌为条状的堇青石基微晶玻璃。之后, 该校李静等[12]以鞍山铁尾矿添加一定量的铝矾和高钛渣采用烧结法制备堇青石基微晶玻璃。获得的基础玻璃组分最佳配比为: SiO_2 含量为 53.0%、 Al_2O_3 含量为 20.0%、 MgO 含量为 15.0%、 TiO_2 含量为 5.0%、 Fe_2O_3 含量为 1.9%、 FeO 含量为 2.1%。

上述研究所针对的歪头山铁尾矿和鞍山铁尾矿, 同属高硅鞍山型铁尾矿, 易选择 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃系统, 主晶相为堇青石相, 制备工艺有熔融法和烧结法, 对铁尾矿中少量的 Fe_2O_3 和 FeO 在制备微晶玻璃时所产生的影响进行了较深入的研究。

3.2. 商洛铁尾矿制备微晶玻璃

商洛学院韩茜等[13]以商洛地区铁尾矿为主要原料, 探究烧结温度对微晶玻璃制品的影响, 结果表明, 在 1150°C 烧结 1.5 h 时样品的密度、莫氏硬度以及抗压强度最好, 分别为 $2.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、5.5~6.5 以及 132.25 MPa, 此时的酸性失重率为 0.016%, 碱性失重率为 0.121%。之后, 该校南宁等[14]也以商洛铁尾矿为主要原料, 采用烧结法成功制备了 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃, 主晶相为透辉石相。研究了晶化温度对微晶玻璃耐压强度、密度和化学稳定性的影响。当晶化温度为 900°C , 保温时间为 2 h 时, 制备的微晶玻璃性能最优, 耐压强度为 64.75 MPa, 密度为 $2.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 耐酸质量损失率为 0.11%, 耐碱质量损失率

为 0.13%。比较而言,随着烧结温度的下降,所制备微晶玻璃的各项性能呈下降趋势,尤其是抗压强度。

上述研究所针对的商洛地区铁尾矿,属低硅型铁尾矿,易选择 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 或 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃系统,主晶相为透辉石相,制备工艺有熔融法和烧结法,考察了晶化温度和保温时间对微晶玻璃性能的影响。

3.3. 白云鄂博铁尾矿制备微晶玻璃

内蒙古科技大学杜永胜等[15][16][17]以白云鄂博二次选后尾矿和粉煤灰为主要原料,添加少量的化工原料,采用熔融法制备得到了 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系尾矿微晶玻璃。研究了基础玻璃成分分配比对微晶玻璃结构的影响[15]。其中玻璃熔融温度为 1450°C ,核化温度为 720°C ,晶化温度为 850°C 。结果表明基础玻璃成分分配比直接决定微晶玻璃的主晶相形成。随着基础玻璃成分分配比的变化,微晶玻璃可能形成辉石相、钙长石相、镁铁尖晶石相或磁铁矿相。当其他元素固定, CaO/MgO 和 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 比值的减小会导致微晶玻璃由辉石相转变为镁铁尖晶石相和钙长石相。而当 SiO_2/CaO 比值大于 2 时,主晶相则由辉石相转变为磁铁矿相。性能达到最佳时的 CaO/MgO 、 $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ 及 SiO_2/CaO 比值分别为 9.1、4.5 及 1.3。 CaO 有利于析晶温度的降低,而 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 相对提高了析晶温度。力学性能测试表明抗折强度、密度、耐酸碱度与微晶玻璃主晶相有直接关系。主晶相为辉石相的微晶玻璃具有更高的抗折强度、密度和耐酸性。测定了不同氧化铁及碳含量对微晶玻璃中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的影响;研究了不同氧化铁及碳含量对微晶玻璃结构及析晶特性的影响[16]。结果表明,不同氧化铁添加量对微晶玻璃中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 影响很小,因此对微晶玻璃的析晶特性无本质影响。而随着还原碳粉的加入, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 与未加碳粉相比减小明显,微晶玻璃中 FeO 质量分数的增加极大地提高了微晶玻璃的析晶特性。但过量的碳粉加入导致单质铁的析出,反而降低了微晶玻璃的析晶能力。上述析晶特性的变化直接影响到微晶玻璃的耐酸度及抗折强度。得到的微晶玻璃的最佳性能为耐酸度 95.6%、抗折强度 232 MPa。研究了 Cr_2O_3 含量对该体系微晶玻璃显微结构及性能的影响[17]。实验结果表明:少量 Cr_2O_3 (0.5wt%)可有效降低样品的晶化温度,促进主晶相辉石相 ($\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$) 的形成,同时细化其显微组织,从而提高样品的密度、抗折强度和耐碱性,抗折强度在 Cr_2O_3 含量为 0.5wt% 时达到最大值 183.41 MPa;当 Cr_2O_3 含量大于等于 1.5wt% 时,析晶峰温度由 804°C 提高到 816°C ,同时微晶玻璃中形成不规则块状结构的镁铁铬尖晶石 ($\text{MgFe}_{0.9}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_4$) 第二相,并进而引起周围辉石相晶粒异常长大,降低其抗折强度。

上述研究所针对的白云鄂博铁尾矿,属含有稀土的多金属类铁尾矿,即使经过二次提取,其中残留的稀土含量仍然有 2% 左右,全铁的含量在 15% 左右,易选择 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃系统,随着基础玻璃成分分配比的变化,微晶玻璃可能形成辉石相、钙长石相、镁铁尖晶石相或磁铁矿相,制备工艺选择熔融法,考察了基础成分分配比、铁含量及价态及晶核剂等对微晶玻璃结构、析晶特性及性能的影响。

针对其他地区的铁尾矿制备微晶玻璃,国内研究者也做了大量的工作,均处于实验室阶段,这里不再列举[18][19][20][21]。

4. 结语

铁尾矿资源化利用“功在当代,利在千秋”,各种利用形式各有利弊。前人对铁尾矿的资源现状及综合利用进行了系统综述,本文则重点综述了国内铁尾矿在制备微晶玻璃方面的研究进展,存在的问题及建议如下。

(1) 以低硅铁尾矿为原料,一般可制备出 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系或 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃,其主晶相多为辉石相结构,以高硅铁尾矿为原料可制备出 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃,其主晶相为堇青石。但由于铁尾矿复杂的成分性质且不同地区铁尾矿成分差异较大,需添加辅料以达到制备不同性能的微晶

玻璃的目的, 辅料大多数为纯化学成分或者从环境中开采的原料, 无法避免较高的制备成本和对环境的破坏。采用多种铁尾矿并配合其他固废协同制备复合固废微晶玻璃, 既可减少辅料添加量、降低成本, 又可提高固废的利用率。需关注铁尾矿中含量较低的氧化物, 特别是 Fe_2O_3 和 FeO 对制备微晶玻璃的影响。

(2) 围绕基础玻璃体系选择、主晶相确定、成分设计、晶核剂选择及影响机制、制备工艺方法、熔制工艺参数、热处理制度、显微结构和性能等开展了一系列研究, 但均处于高校实验室阶段。工业化应用还有很长的路要走, 应重点着眼于铁尾矿整体综合利用的研究与开发。政府、科研机构、高等院校与矿山企业需要紧密结合协同推进解决产业化产生过程的难题。

(3) 加强铁尾矿微晶玻璃制备过程中核化和晶化的机理研究, 建立铁尾矿基础数据库, 包括储量、产量、矿物成分、化学成分、粒度分布特性等情况, 利用人工智能、互联网等先进技术实现全国铁尾矿等工业固废及其制备微晶玻璃的大数据系统以期工业化生产。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目(202311430115); 大学生创新创业训练计划项目(202211430050); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJKMZ20221688); 辽宁省科技厅应用基础研究计划(2022JH2/101300124); 辽宁省自然科学基金项目(2022-MS-365)。

参考文献

- [1] 唐艳东, 马北越, 邓承继. 铁尾矿的资源化利用研究现状[J]. 耐火与石灰, 2021, 46(6): 23-27.
- [2] 张淑会, 薛向欣, 金在峰. 我国铁尾矿的资源现状及其综合利用[J]. 材料与冶金学报, 2004, 3(4): 241-245.
- [3] 姚明刚, 王金龙, 任瑞晨. 辽宁西部地区铁尾矿资源化综合利用与研究[J]. 矿业工程, 2011, 9(4): 53-56.
- [4] 刘露, 郑卫, 李潘, 祝聪玲. 铁尾矿制砖研究与利用现状[J]. 四川有色金属, 2008, 9(3): 36-40.
- [5] 刘玉林, 刘长淼, 刘红召, 等. 我国矿山尾矿利用技术及开发利用建议[J]. 矿产保护与利用, 2018(6): 140-144, 150.
- [6] Tang, L., Liu, X., Wang, X., Liu, S. and Deng, H. (2020) Statistical Analysis of Tailings Ponds in China. *Journal of Geochemical Exploration*, **216**, Article ID: 106579. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106579>
- [7] 路畅, 陈洪运, 傅梁杰, 等. 铁尾矿制备新型建筑材料的国内外进展[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5011-5026.
- [8] 刘军, 邢军, 童粤明, 宋守志. 金属尾矿建筑微晶玻璃晶核剂的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 1998, 19(5): 452-455.
- [9] 于欣. 铁尾矿建筑微晶玻璃的制备及其析晶性能研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2016.
- [10] 薛向欣, 于浩浩, 黄大威. 铁尾矿制备的功能微晶玻璃及其微波介电特性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(8): 1157-1160.
- [11] 雷岩, 汪琦, 刘焕春, 孟保仓. 铁尾矿、菱镁石尾矿制备微晶玻璃的研究[J]. 矿产综合利用, 2011(2): 41-43.
- [12] 闫欣, 李静. 基于鞍山铁尾矿的堇青石系微晶玻璃制备[J]. 辽宁科技大学学报, 2013, 36(2): 113-116.
- [13] 韩茜, 张洋. 尾矿微晶玻璃的制备及其性能研究[J]. 商洛学院学报, 2015, 29(6): 37-40.
- [14] 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.
- [15] 李保卫, 杜永胜, 张雪峰, 等. 基础成分对比对白云鄂博尾矿微晶玻璃结构及性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(5): 1391-1398.
- [16] 杜永胜, 李保卫, 张雪峰, 等. 铁含量及价态对白云鄂博尾矿微晶玻璃析晶特性及性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(10): 2170-2176.
- [17] 李保卫, 王芳, 陈华, 等. Cr_2O_3 对白云鄂博西尾矿微晶玻璃显微结构及性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(3): 642-647.
- [18] 宋杰, 蔡晓波, 谢园, 等. 铁尾矿微晶玻璃的制备与性能[J]. 新型建筑材料, 2014(S1): 58-60.

-
- [19] 王长龙, 魏浩, 仇夏杰, 等. 利用煤矸石铁尾矿制备 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃[J]. 煤炭学报, 2015, 40(5): 1181-1187.
- [20] 田英良, 杨丽敏, 常新安, 等. 利用铁矿尾矿研制 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃[J]. 北京工业大学学报, 2002, 28(3): 369-373.
- [21] Yao, R., Liao, S.Y., Dai, C.L., *et al.* (2015) Preparation and Characterization of Novel Glass-Ceramic Tile with Microwave Absorption Properties from Iron Ore Tailings. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **378**, 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.066>