

文章编号:1674-9669(2020)02-0034-08 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2020.02.005

引文格式:佟志芳,范佳乐,曾庆钊,等.利用金属尾矿制备泡沫微晶玻璃的研究现状及展望[J].有色金属科学与工程,2020,11(2):34-41.

利用金属尾矿制备泡沫微晶玻璃的研究现状及展望

佟志芳, 范佳乐, 曾庆钊, 贾志恒, 林鑫

(江西理工大学材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000)

摘要:金属尾矿等工业废料属于可再利用的资源,其综合利用问题一直备受国内外学者的关注。文中介绍了制备泡沫微晶玻璃的工艺,综述了以金属尾矿为主要原料的泡沫微晶玻璃的国内外研究进展。从金属尾矿综合利用的角度,展望了金属尾矿泡沫微晶玻璃的发展方向及亟待解决问题。

关键词:金属尾矿;泡沫微晶玻璃;工业废料;烧结法

中图分类号:TF125.4;X753 **文献标志码:**A

Research status and prospect of preparation of foam glass ceramics from metal tailings

TONG Zhifang, FAN Jiale, ZENG Qingpo, JIA Zhiheng, LIN Xin

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Most metal tailings and other industrial wastes are recyclable resources, and their comprehensive utilization has been concerned by scholars at home and abroad. The preparation technology of foamed glass-ceramics was introduced, and the research progress of foamed glass-ceramics made from metal tailings as the main raw material was summarized. From the perspective of comprehensive utilization of metal tailings, the development direction and urgent problems of foam glass-ceramics for metal tailings were prospected.

Keywords: metal tailings; foam glass ceramics; industrial wastes; sintering process

随着工业化生产进程的加快,人们对宝贵的矿产资源的发掘和开采越来越多,工业废料也在工业生产活动进行的同时不断增加。目前,作为我国工业大宗固体废弃物中产出最多、综合利用率最低的金属尾矿,其综合利用程度相对于其它大宗工业固体废弃物大大落后。我国金属尾矿的综合利用率仅占所有工业固体废弃物分类的 15%^[1]。

金属尾矿已成为我国工业目前产出量最大、综合利用率最低的大宗固体废弃物。

这些工业废料排放量大且往往堆积在露天,有些企业还建立了相应的渣场,占用了宝贵的土地资源 and 人力资源。更重要的是,废弃物中往往含有铅、铬、汞、氟碳砷、氰化物、硫和放射性物质^[2-3],无疑会造成严重的环境污染和周边生态危害。随着经济科技迅速发展,商业活动日益频繁,自然资源的不断开采以及工业固体废弃物的不断堆积,造成了重大的环境和生态问题。如何解决这一问题,实现可持续发展和环境友好型社会,需要引起足够的重视。金属尾

收稿日期:2019-10-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51564017);江西省科技厅重点基金资助项目(2019ACBL20015);江西省研究生创新专项资金资助项目(YC2019-S304)

通信作者:佟志芳(1972—),男,博士,教授,主要从事冶金资源二次综合利用方面的研究。E-mail:tongzhifang1998@126.com

矿中富含氧化硅、氧化铝、氧化钙等非金属矿物资源^[4],通过现有的生产工艺可加工成若干种建筑材料,但与其它综合利用途径相比,其原始创新性不足,对产品附加值的提升较低,市场范围小,不能体现出金属尾矿综合利用生产、运输成本与质量方面的经济优势,不利于大范围应用推广。

以金属尾矿为原料制备泡沫微晶玻璃具有很大的应用潜力,是综合利用可再生资源 and 建立绿色生态环境的一个重要途径。

泡沫微晶玻璃与泡沫玻璃均是典型的多孔材料,它们由玻璃相与被其包裹着的气相组成,在高温烧结时,形成封闭的多孔结构。而与泡沫玻璃的不同之处在于,泡沫微晶玻璃是部分玻璃化而产生的,即熔点较低的组分在高温下形成玻璃相,而熔点较高的组分则形成新的微晶相趋于致密。在这种情况下,玻璃相包裹着气相形成多孔结构,而微晶相作为泡沫微晶玻璃的主体骨架,大大增强了泡沫微晶玻璃的力学性能^[5]。即克服了泡沫玻璃在加工搬运过程中容易破碎、断裂的缺点,又保留了其固有的可靠性、安全性、永久性、不受蚁鼠侵害、耐化学腐蚀性等优势,同时存在保温隔热、防火耐高温、防水防潮、耐酸碱、容重低、吸音隔声等一系列优越性能^[6]。

因此,将金属尾矿等工业废料应用于泡沫微晶玻璃建材领域,不仅可以变废为宝、提高资源综合利用率,减少占用土地,也是消除尾矿库安全隐患的有效措施。

1 泡沫微晶玻璃的制备工艺

泡沫微晶玻璃的制备方法可分为溶胶-凝胶法和烧结法 2 种^[7]。

溶胶-凝胶法是采用无机化合物或者前驱体金属有机化合物的溶液作为初始原料,经过缩合、水解反应生成溶胶,待固化为凝胶后制得氧化物或所需化合物材料的方法。

Xue 等^[8]采用溶胶-凝胶法制备的纳米前驱体粉末为原料制备了孔径为 2~5 μm 且具有生物活性的泡沫微晶玻璃。溶胶-凝胶法生产微晶泡沫玻璃时所需模具较大,这对整体发泡的均匀性造成了不利的影响,过多的结构缺陷则会导致结构不均一。

烧结法制备泡沫微晶玻璃是将发泡剂、稳泡剂等添加剂与基础玻璃混合球磨之后,把混合料装入模具,再将其放入加热炉中烧结生成泡沫微晶玻璃的方法。烧结法的优点:①生产流程简易,成品率高且性能

优越。②多孔结构的气孔率和孔径可以通过改变热处理制度或者发泡剂含量调节控制。③由于碎玻璃粒径较小而具有很高的比表面积,这使得晶体更容易析出。

因此,在实际生产过程中,烧结法是最具推广应用价值的泡沫微晶玻璃制备方法。泡沫微晶玻璃的制备过程包含发泡与析晶过程,以发泡为主,兼顾析晶的微晶泡沫玻璃制备工艺可分为“一步法”和“二步法”^[9-10]。

“一步法”制备泡沫微晶玻璃的工艺是:在基础配料或水淬基础玻璃料中加入稳泡剂、发泡剂、助熔剂等添加剂,再按照设定的热处理制度,采用一步热处理方式,使泡沫微晶玻璃的发泡与析晶过程同时进行即发泡的同时生成晶体,然后冷却退火而形成泡沫微晶玻璃的方法。

周虹伶等^[11]选用缓冷高钛高炉渣和废玻璃作为主要原料,在 980 $^{\circ}\text{C}$ 烧结制备了泡沫微晶玻璃。研究 CaCO_3 对制备泡沫微晶玻璃的影响,结果表明 CaCO_3 含量为 3% 泡沫微晶玻璃的综合性能较优。陈长洪等^[12]选用高钛高炉渣和废玻璃粉作为基础原料,研究热处理制度中保温时间对泡沫微晶玻璃结构与性能的影响,结果表明烧结温度在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下时,保温时间从 30 min 延长至 60 min 后,主晶相由斜辉石转变为钙铁辉石和普通辉石,晶相含量增加且由粒状向棒状结构过度、气泡孔径增大;体积密度、导热系数和吸水率逐渐降低,抗压强度升高,泡沫微晶玻璃的性能得到了提高。Huan Shi 等^[13]选用高钛高炉渣和废玻璃作为主要原料,氮化铝(AlN)为发泡剂,硼砂为助熔剂,在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结制备了泡沫微晶玻璃。研究添加量为 1%~5% 氮化铝对泡沫微晶玻璃晶相、组织和性能的影响;结果表明:随着氮化铝的增加,主晶相从透辉石转变为普通辉石且辉石相的结晶度下降;平均孔径和孔隙度先增大后减小,而容重和抗压强度则先减小后增加。王晴等^[14]选用废旧玻璃粉和陶瓷粉为基础原料制备了泡沫微晶玻璃,并通过正交实验优化制备工艺,对制备泡沫微晶玻璃的烧成工艺制度进行优化,使之具有轻质、高强、低导热系数等优异性能。研究表明较优烧结温度为 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 时,泡沫微晶玻璃试样的体积密度为 450 kg/m^3 ,抗压强度为 6.84 MPa,导热系数为 0.045 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,吸水率为 0.1%。

“二步法”制备泡沫微晶玻璃的工艺是:在基础配料或水淬基础玻璃料中加入稳泡剂、发泡剂、助熔剂等添加剂,再按照设定的热处理制度,采用二步热处理方式,使泡沫微晶玻璃先进行发泡过程,再进行形核析晶过程,然后冷却退火而形成泡沫微晶玻璃的方法。

李勇等^[15]以油页岩渣为基础原料,于1 250 ℃高温加热 90 min,制得基础玻璃并磨成粉末状,加入发泡剂、稳泡剂与复合晶核剂;先在1 080 ℃发泡 15 min,后进行核化温度和时间分别为 850 ℃、100 min,晶化温度和时间分别为 980 ℃、80 min的核化与晶化处理,得到主晶相为普通辉石,次晶相为钙长石,且晶相与玻璃相呈现玻晶交织结构的泡沫微晶玻璃。时冬霓等^[16]选用高炉矿渣和碎玻璃作为原料,研究了基础玻璃粉料中发泡剂的含量和种类及高炉渣、稳泡剂、助熔剂的含量变化对泡沫微晶玻璃整体物化性能产生的影响;得到了 980 ℃发泡冷却退火,再于 750 ℃核化、950 ℃晶化的较优热处理条件,制得了主晶相是透辉石且具有良好机械性能的泡沫微晶玻璃。马明龙等^[17]选用含钛高炉渣作为主要原料,研究了制备泡沫微晶玻璃过程不同参数对泡沫微晶玻璃性能的影响,结果表明:添加剂的较优掺量为发泡剂碳酸钙 1.5%,稳泡剂磷酸钠 6%,助熔剂硼砂 6%;较优热处理参数为发泡温度 900 ℃,时间为 15 min;微晶化行为的较优工艺参数为核化温度 740 ℃,时间为 80 min、晶化温度为 890 ℃,时间为 100 min;制得了导热系数为 0.20 W/(m·K),体积密度 245.80 kg/m³,抗压强度 10 MPa,平均孔径为 4.78 mm,吸水率为 9.64%的泡沫微晶玻璃。

“一步法”制备泡沫微晶玻璃的工艺流程相对于“二步法”的二次热处理过程更简单,仅需要一次热处理因此能耗也比较小,但是因为其同时进行了发泡和析晶过程,可能会因为析出的晶体与玻璃的热膨胀系数相差较大导致冷却退火过程产生微裂纹^[18-19],且烧结时间较短导致玻璃的微晶程度难精确控制;二步法制备泡沫微晶玻璃的工艺优点是发泡过程与形核析晶过程分离能更好地控制玻璃中晶体析出程度,缺点是成本高、周期长。从减少能耗,增强泡沫微晶玻璃性能的角度出发,研究烧结温度低、工艺流程短且同时兼顾析晶性能的泡沫微晶玻璃工艺制度将是促进泡沫微晶玻璃市场化,提高泡沫微晶玻璃竞争力的主要方向。

2 泡沫微晶玻璃制备过程中发泡与析晶机理

玻璃相、晶相和孔内气相 3 部分组成了泡沫微晶玻璃。在均匀分布着大量微小晶体的多孔玻璃相结构中,玻璃相与晶相紧密连接在一起,使材料的整体机械强度大大提高,形成稳定的玻晶交织结构^[20]。

在烧结法制备泡沫微晶玻璃时,配合料受热升温达到基础玻璃的软化温度(T_s),发泡剂根据其自身特性受热发生分解或氧化反应,释放大量的气体,与此同

时已经软化的基础玻璃可以将气体包裹住形成多孔结构;随着加热时间的延长,气泡内压不断增大且玻璃相的黏度逐渐降低,当气相压力超过气泡表面张力时,气泡长大,玻璃壁变薄,孔隙率逐渐上升;最后,通过快速降温冷却的热处理手段,使气相固定于玻璃相中从而形成稳定的多孔玻璃结构^[21]。吴真先等^[22]采用废弃玻璃纤维粉制备了泡沫微晶玻璃并研究其成孔机理,结果表明气泡孔径随着发泡剂粒径的减小而逐渐变小,建立了内外压强平衡方程,气泡大小与表面张力成正比,与泡壁内外压强差成反比。吴云等^[23]讨论了 CaCO_3 发泡剂的发泡机理,结果表明气泡在熔体液相中形核、长大直至破裂,配合料的黏度与发泡温度直接决定泡沫微晶玻璃的发泡程度; CaCO_3 作为发泡剂除了分解释放出 CO_2 , 剩余的 CaO 会进入玻璃熔体中,作为网络修饰体,降低其熔点和烧结温度。玻璃体的结晶能力由 2 个因素决定,即晶核生成速率和晶体生长速率。从热力学角度来看,由于玻璃的热力学能高于同成分晶体的热力学能,熔体冷却必然会导致析晶,且能量差越大,析晶趋势越大。然而,结合动力学角度分析,由于冷却时熔体黏度增加非常快,通常析晶行为在相应于黏度为 $10^4 \sim 10^6$ dPa·s 的温度范围内产生^[24],析晶所受阻力在短时间内骤升,在制备基础玻璃时形成不含微晶相的过冷液体是可能的^[25]。

泡沫微晶玻璃制备过程中晶相的析出对玻璃液相的黏度、表面张力等因素的影响十分复杂,国内外研究学者在讨论泡沫微晶玻璃的形成机理时所选取的理想模型均没有包含析晶行为的影响,而在泡沫微晶玻璃制备过程中,微晶相的析出对于提高泡沫微晶玻璃的性能是一把双刃剑。一方面,微晶相的析出能够有助于形成玻璃相与晶体相结合的玻晶交织结构,并且少量微小的晶粒能够填补大气孔壁上细小的孔隙,增强泡沫微晶玻璃的物理性能;另一方面,玻璃发泡过程中微晶的析出会增加玻璃熔体的黏度,不利于气泡的生长。同时由于晶体的热膨胀系数与玻璃的热膨胀系数不一致,冷却过程微晶相与玻璃壁间容易产生微裂纹,气泡中的气体穿过裂纹,使闭口气孔转变为开口气孔,导致对流传热增加,热导率明显升高,保温隔热性能降低^[26]。泡沫微晶玻璃制备过程中发泡与析晶相互作用机理的研究,是发展泡沫微晶玻璃自身性能,推动其市场化进程的关键问题。

3 泡沫微晶玻璃的应用

泡沫微晶玻璃作为多孔型材料,根据其制备过程所选用的添加剂与制备工艺的区别,可将泡沫微晶玻璃材

料内部含有的气孔类型分为:闭孔或者开孔型气孔^[27]。

闭孔气孔含量多的泡沫微晶玻璃的热传递依靠气孔壁和孔内气体来传导,这种热传递方式具有较小的导热系数,到热效率比较低。因此闭口型气孔占比多的泡沫微晶玻璃常用于建筑保温外墙或者管道隔热外壁等应用领域。Rasmus R. Petersen 等^[28]选用阴极射线管作为基础玻璃料,利用二氧化锰作为发泡剂制备了泡沫微晶玻璃,并研究了具有保温隔热性能的泡沫微晶玻璃的导热系数的影响因素,结果表明导热系数与密度呈线性关系,而孔隙大小和微晶相对整体导热系数的影响不大。M. Marangoni 等^[29]制备了具有改善建筑隔热性能的白色泡沫微晶玻璃砖,产品呈现的白色在可见光区域具有较高的反射率,高反射率与多孔材料带来的低导热系数相结合,使得其能够在建筑领域作为一种先进的隔热材料。

当泡沫微晶玻璃的开口孔和联通孔达到气孔总量 50%以上时,由于内部存在着大量连通的微小孔隙,当声波从外部沿着孔隙进入材料内部则不断被衰减,从而达到吸音消声的效果。

马岩美等^[30]选取高炉渣为基础原料,碳酸氢钠为发泡剂,制备了体积密度为 240 kg/m^3 ,气孔率为 95%,抗压强度为 0.70 MPa ,导热系数为 $0.14 \text{ W/(m}\cdot\text{k)}$ 的吸声泡沫微晶玻璃。研究表明在低频区域($\leq 175 \text{ Hz}$),泡沫微晶玻璃材料的厚度、空腔深度和开口气孔率的增加都能提高吸声系数,增强吸声效果。Jing Li 等^[31]采用电厂粉煤灰为主要原料, Na_2CO_3 为助熔剂, SiC 为发泡剂制备了孔隙率大,具有良好的保温隔热与隔音性能的高度绝缘泡沫微晶玻璃。与泡沫玻璃相比,泡沫微晶玻璃的力学性能得到了提升,但是在制备吸音泡沫微晶玻璃的过程中,由于开孔与联通孔的占比较大,会导致吸音泡沫微晶玻璃的力学性能降低,如何能够充分发挥泡沫微晶玻璃不同性能的优势,发展泡沫微晶玻璃的多元化应用是一个具有研究价值的方向。

此外,当前冶金工业固废的主要处理模式包括回收提取有价金属、采空区填充和新型建筑材料开发等。在这些处理方法中,制备建筑材料以其环保、经济、高效的特点成为受欢迎的工业固废处理方法。而泡沫微晶玻璃因其固有的可靠性、安全性、永久性、不受蚁鼠侵害、耐化学腐蚀性等性能在针对金属尾矿中的有害元素或放射性物质的固化效果方面有非常大的优势。范文迪等^[32]对于铬在微晶玻璃中的固化机理研究中表明,晶化程度、碱度和玻璃相中桥氧含量均对微晶玻璃的耐腐蚀性有很大的影响。晶化程度高的样品残余玻璃相较少,降低了玻璃相与酸

液的接触面积,抑制了腐蚀的发生。经过了微晶强化的泡沫微晶玻璃与泡沫玻璃相比,均匀分布在玻璃相中的微小晶体不仅使其力学性能得到大大增强,也使其对重金属等有害元素的固化效果更为显著。

根据市场调查,泡沫微晶玻璃的单位生产成本为 $70\sim 120 \text{ 元/m}^3$ 。优异的物理性能和低廉的价格优势使得泡沫微晶玻璃在建筑材料领域具有良好的发展前景。因此利用金属尾矿制备泡沫微晶玻璃,在实现金属尾矿高值化利用的同时,也大宗量地消耗了堆存的尾矿,对矿山可持续发展具有重要理论与实际意义。

4 金属尾矿制备泡沫微晶玻璃的研究现状

金属尾矿作为目前工业固废中产出量最大、综合利用率最低的二次资源,其综合利用主要包括回收有价成分和整体利用两个方面。而与高炉渣、粉煤灰等冶金废渣相比,虽然金属尾矿的化学成分比较复杂,但值得注意的是它们的金属含量很低,从这些金属尾矿中回收有价成分的经济成本非常高。相比之下其丰富的化学成分既能满足泡沫微晶玻璃的原料要求,泡沫微晶玻璃作为一种高价值的多功能材料又能显著提高金属尾矿的经济效益。因此,开展金属尾矿制备泡沫微晶玻璃的综合利用具有重要的经济意义和环境意义。

制备泡沫微晶玻璃所需要的氧化物包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 等^[33],其中 SiO_2 作为网络形成体氧化物,在泡沫微晶玻璃中形成 $[\text{SiO}_4]$ 网络; CaO 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 等作为网络外体氧化物,不能单独形成玻璃,不参加网络而处于网络之外; Al_2O_3 作为中间体氧化物,同样不能单独生成玻璃,但其作用介于网络生成体和网络外体之间,当游离氧不足时,能够进入网络,起到网络形成体的作用^[34-36]。表 1 列出了我国部分金属尾矿的氧化物组成及含量,其富含 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等非金属氧化物的组分,与泡沫微晶玻璃的基础成分体系相符合,可以通过现有的成熟工艺生产泡沫微晶玻璃等建筑材料,满足了其作为泡沫微晶玻璃初始原料的必要成分条件,这也使得金属尾矿的再利用成为可能。

4.1 以铁尾矿为原料制备泡沫微晶玻璃

铁尾矿是铁精矿经过选铁工艺后残留下来的工业固体废弃物。根据我国《环境统计年鉴—2009》统计数据显示,我国铁尾矿的大量堆放不仅占用土地资源,破坏了生态环境而且综合利用率很低,造成了大量铁矿产资源的浪费^[48]。

表 1 我国部分金属尾矿的氧化物组成及含量
Table 1 Oxide composition and content of some metal tailings in China

金属尾矿	单位:质量分数, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	其它
铁尾矿 ^[37-38]	57.00~59.00	9.00~21.00	1.30~7.90	2.50~7.70	10.60~11.50	2.70~4.30	0.50~1.40
钼尾矿 ^[53]	69.00	10.00	2.30	2.90	4.20	5.10	6.50
铜尾矿 ^[39-41]	67.00	10.80	3.40	3.50	4.00	3.10	2.60
钛尾矿 ^[42]	21.30~52.30	8.90~10.30	11.50~35.20	6.60~9.50	2.50~8.30	0.50~4.30	6.70~10.10
钨尾矿 ^[43-47]	49.20~52.90	14.90~21.80	0.60~2.30	1.20~2.20	4.70~13.70	2.60~3.40	15~16
铅锌尾矿 ^[56-58]	14.30	4.52	28.09	1.72	25.09	—	35.70
锆尾矿 ^[64]	66.68	10.82	6.55	3.66	3.54	7.10	0.60

注:“—”表示在文献中未见相应报道。

魏述燕等^[49]以北京地区铁尾矿为原料,选取碳酸钙、磷酸三钠和硼砂分别作为发泡剂、稳泡剂和助熔剂制得了微晶泡沫玻璃。并研究了不同发泡剂含量、热处理制度对泡沫微晶玻璃整体结构与性能的影响;结果表明,当发泡剂含量为 3%,发泡温度与时间为 875 ℃,30 min 时,所制得的样品物化性能较优,其表观密度为 760 kg/m³,总气孔率约为 70%,抗压强度略大于 13 MPa,吸水率约为 8%。马明鑫等^[50]以不同含量铁尾矿为原料,在 1 100~1 130 ℃的发泡温度制备了抗压强度在 4.52~7.22 MPa,体积密度在 0.28~0.35 g/cm³ 之间的泡沫微晶玻璃。黎邦城等^[51]采用低硅程潮铁尾矿为原料,添加了高岭土和石英,以 SiC 为发泡剂制备了孔隙率为 75%,孔径 1.40~1.80 mm 的泡沫微晶玻璃。

4.2 以钼尾矿为原料制备泡沫微晶玻璃

随着矿钼矿产资源的开发与利用,钼尾矿数量与日俱增,我国每年将会产生近 500 万 t 尾矿^[52]。这些钼尾矿不仅占用了大批土地资源,造成钼矿产资源的浪费,而且对矿场周边的生态环境也造成了无法弥补的危害。

戚昊等^[53]以钼尾矿为原料,选取碳粉为发泡剂,硼砂为助熔剂,研究了不同钼尾矿掺入量对微晶泡沫玻璃制备的影响,结果表明,当钼尾矿掺入量为 40% 时,制得主晶相为钙铁透辉石(Ca_{0.90}Mg_{0.71}Fe_{0.25}Si₂O₆),体积密度为 0.20 kg/m³,导热系数为 0.08 W/(m·K)的泡沫微晶玻璃气孔分布均匀,孔径约 0.80~1.20 mm,性能较优。

4.3 以铜尾矿为原料制备泡沫微晶玻璃

铜尾矿是天然铜矿石经过一系列破碎、磨矿、分选等选矿工艺后残留下来的固体废弃物。由于我国铜矿石的平均品位较低,因此在铜精矿的选矿加工过程

中会有大量的铜尾矿生成。根据我国国土资源经济研究所统计的数据^[54]:自 20 世纪 50 年代至 2007 年,铜尾矿全国累计排放量高达 20 亿余 t,而江西省作为全国排放量最高的地区约占了总排放量的 20%。铜尾矿由于不同产地的地质构造与选矿工艺等因素,其化学组成和物相存在着较大差异,但是主要的化学成分属于 CAS 体系,包含了少量的氧化镁、氧化钾、氧化钠等,可作为泡沫微晶玻璃的原料。

张雪峰等^[55]以铜尾矿为原料,发泡剂为 SiC,灵寿长石为助熔剂,研究了组成与处理工艺对泡沫微晶玻璃结构与性能的影响;结果表明加入 60%铜尾矿和 1%发泡剂 SiC,在 1 150 ℃烧结并保温 30 min 制得的体积密度为 0.22 g/cm³、抗压强度为 1.03 MPa、平均孔径为 0.33 cm 的泡沫微晶玻璃综合性能较优。

4.4 以铅锌尾矿为原料制备泡沫微晶玻璃

Liu 等^[56]以铅锌尾矿、赤泥、硅砂为原料,选用硼砂作为助熔剂,制备了主晶相为赤铁矿(Hematite)的泡沫微晶玻璃,固体废弃物的总利用率达到了 90%,孔隙率为 76.20%,机械强度为 5.30 MPa,导热系数较低(0.21 W/mK)。Yu 等^[57]以铅锌尾矿与粉煤灰相结合,在不添加助熔剂与发泡剂的情况下,利用尾矿内部反应产生的气体直接烧结制备了物理化学性能良好的泡沫微晶玻璃,其中在粉煤灰掺量为 60%时,泡沫微晶玻璃的体积密度为 0.93 g/cm³,孔隙率为 65.60%,抗弯强度为 11.90 MPa。Lin 等^[58]结合了铅锌尾矿、粉煤灰与赤泥,研究了烧结温度的调整对泡沫微晶玻璃的物化性能带来的影响,其结果表明随着烧结温度的持续升高,性能呈现先升高后降低的变化规律,在 980 ℃烧结时制得了性能较优的泡沫微晶玻璃:体积密度为 0.67 g/cm³,孔隙率为 69.20%和 7.40 MPa 的抗压强度。

4.5 以其它金属尾矿为原料制备泡沫微晶玻璃

孙小卫等^[59]以金红石尾矿为原料,采用大颗粒烧结法制备了泡沫微晶玻璃。主晶相为钙铁辉石,气孔分布均匀,孔径约 2 mm,体积密度为 780 kg/m³,吸水率为 0.52%。具有较高的机械强度,抗压强度为 9.72 MPa,抗折强度为 5.33 MPa。Xi 等^[60]选用攀枝花钛尾矿为原料,与废玻璃、发泡剂 Na₂CO₃ 和助熔剂 B₂O₃ 混合,采用粉末发泡法制备了体积密度为 (0.30±0.01) g/cm³,抗压强度为 1.0±0.1 MPa,88%孔隙率以及平均热导率为 (0.06±0.002) W/m℃的应用更加广泛的泡沫微晶玻璃。Zhang 等^[61]以拆解洗净后阴极射线管废玻璃和锗尾矿为原料,分别添加 SiC、硼酸钠、TiO₂ 作为发泡剂、助熔剂和晶核剂,制备了高强度的泡沫微晶玻璃,结果表明在 880 ℃烧结 30 min 制得的主晶相为透辉石的泡沫微晶玻璃性能较优,体积密度为 226 kg/m³,抗弯强度为 3.32 MPa,导热系数为 0.68 W/mK。Liu 等^[62]以 6 种不同含量的多金属尾矿为主要原料,未添加发泡剂制备了泡沫微晶玻璃,研究了多金属尾矿不同的化学成分与粉煤灰的掺量对泡沫微晶玻璃的发泡膨胀行为的影响。结果表明,加入适量的粉煤灰有助于提高泡沫微晶玻璃试样的孔隙率和抗压强度,适当 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 的含量也有利于形成具有合适玻璃相黏度与孔径均匀分布的孔隙结构的泡沫微晶玻璃。

采用不同种类尾矿作为制备泡沫微晶玻璃的原材料,都能制得达到国家标准的泡沫微晶玻璃产品。然而,首先由于不同种类金属尾矿含有的化学成分不同,在制备过程中,添加剂的种类、热处理制度的制定也会随之改变,这将导致不同种类尾矿为原料制备的泡沫微晶玻璃在主晶相、物化性能方面都会存在一定的差异,如何针对这些差异制定不同的生产工艺,根据不同特性发展新的应用领域值得深入研究。其次,虽然日常工业生产过程中产生的金属尾矿已经有了很多的研究与发展,但是对于金属尾矿的利用率研究仍存在不足,大部分尾矿泡沫微晶玻璃的制备中使用金属尾矿的含量均不足 60%,且大多制备工艺均采用了废玻璃作为主要的辅助材料,这使得尾矿泡沫微晶玻璃的成分体系十分单一,拓展尾矿泡沫微晶玻璃的成分体系实现高附加值的综合再利用生产仍存在发展空间。

5 总结与展望

如何能将闲置金属尾矿的宝贵资源重新利用,制备出新型绿色环保材料,一直是政府与科技工作者关

心的课题。近年来,节能环保意识越来越受到国家重视,拥有着巨大发展与应用空间的泡沫微晶玻璃,其生产与研究已获得了些许进展,但要实现大规模的工业化生产,给企业带来显著的效益,仍然存在一些问题需要解决。

1) 泡沫微晶玻璃是在制备泡沫玻璃的基础上发展起来的,在保证完整多孔结构的情况下,如何利用析晶增强泡沫微晶玻璃的性能,同时又降低析晶对发泡效果的不利影响成为了亟待解决的问题。然而目前对于在发泡与析晶过程中占据较大影响力的黏度与表明张力的研究仍存在不足,即:随着温度与析晶程度的变化,影响泡沫微晶玻璃发泡效果的关键因素黏度与表面张力的变化规律尚缺乏系统的理论研究。

2) 烧结法制备泡沫微晶玻璃生产工艺的改进。传统的一步法与二步法制备工艺均存在烧结温度高或耗时长缺点,在研究新工艺和新方法的同时应注重降低烧结温度,缩短工艺流程,减少能耗,探究低温烧结制备泡沫微晶玻璃的方法。

3) 泡沫微晶玻璃对于尾矿的利用率均不高于 60%且多使用废玻璃作为辅助原料。应多利用尾矿等工业废料的原有成分,结合现有的硅酸盐组分相图,建立更加完善的成分体系,为后续利用更多种类工业废料及提高其利用价值来制备泡沫微晶玻璃奠定基础。

4) 目前对于泡沫微晶玻璃的固有特性,尤其是吸音、多孔、耐腐蚀等性能的利用不足。如果能实现泡沫微晶玻璃的多元化应用研究,例如,生物活性材料,隔音材料,净化材料等多功能材料的制备与使用,将有利于金属尾矿等工业废料的大规模利用,促进泡沫微晶玻璃产业的发展。

能否有效地解决上述问题关乎金属尾矿泡沫微晶玻璃的研究和发展前景。改善金属尾矿泡沫微晶玻璃,对金属尾矿成分进行精确计算与调控,提高金属尾矿的综合利用率与附加值,并结合泡沫微晶玻璃的最新成果,开发泡沫微晶玻璃的多元化应用,增强市场竞争力,逐步推进金属尾矿泡沫微晶玻璃的市场化。不断深入研究,优化和革新泡沫微晶玻璃的生产工艺,将使得尾矿泡沫微晶玻璃的应用前景更加广阔。

参考文献:

- [1] 工信部,科技部,国土资源部. 金属尾矿综合利用专项规划 (2010—2015 年)[J]. 有色冶金节能, 2010,26(4):4—8,12.
- [2] JIN L B, WAN L C, LIN Y, et al. Experimental research on the mechanical properties of tailing microcrystalline foam glass[J]. Materials, 2018,11,2048.
- [3] 屈振民,张帅,张延玲. 高铁赤泥制备 CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃ 系微

- 晶玻璃[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(4): 34–38.
- [4] QIAN M, QING W W, LI D L, et al. Preparation of high strength and low-cost glass ceramic foams with extremely high coal fly ash content [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 397: 1–6.
- [5] MIRABBOS H, JESSICA D T, MARILIA S, et al. Cellular anorthite glass-ceramics: synthesis, microstructure and properties[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92(11): 2598–2604.
- [6] GIOVANNI S, GIOVANNA B, ENRICO B. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006: 158–176.
- [7] E D SOUSA, C R RAMBO, F S ORTEGA, et al. Li₂O–ZrO₂–SiO₂–Al₂O₃ glass-ceramic foams produced by the gelcasting process[J]. Ceramic, 2009, 55: 157–162.
- [8] XUE M. Preparation and properties of porous apatite-wollastonite bioactive glass-ceramic[J]. Key Engineering Materials, 2007, 330–332: 169–172.
- [9] 王海波, 孙青竹. 利用工业固体废弃物制备微晶泡沫玻璃的研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(11): 3697–3701.
- [10] WANG H, CHEN Z W. Integrated utilization of high alumina fly ash for synthesis of foam glass ceramic [J]. Ceramics International, 2018, 44(12): 13681–13688.
- [11] 周虹伶, 冯可芹. 碳酸钙对缓冷高钛高炉渣制备泡沫微晶玻璃的影响[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2016, 30(11): 143–146.
- [12] 陈长洪, 冯可芹. 热处理保温时间对高钛高炉渣制备泡沫微晶玻璃的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(4): 32–36.
- [13] HUAN S. Influence of aluminium nitride as a foaming agent on the preparation of foam glass-ceramics from high-titanium blast furnace slag[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2016, 23(5): 595–600.
- [14] 王晴, 姜晓波. 矿渣微晶泡沫玻璃核化及晶化制度的优化[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2005, 21(6): 685–688.
- [15] 李勇, 冯宗玉. 利用油页岩渣制备微晶泡沫玻璃的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(3): 131–133.
- [16] 时冬霓. 用高炉矿渣制备泡沫微晶玻璃[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [17] 马明龙. 利用含钛高炉渣制备微晶泡沫玻璃的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [18] 王承遇, 陶瑛. 泡沫玻璃研制中存在的问题及解决方案[J]. 玻璃与搪瓷, 2006, 34(6): 53–56.
- [19] RASMUS R, PETERSEN, JAKOB K, et al. The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO₂[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 425: 74–82.
- [20] KAZ O V, VERESHCHAGIN V I, SEMUKHIN B S. Structure and strength of foam glass crystalline materials produced from a glass granulate[J]. Glass Physics and Chemistry, 2011, 37(4): 371–377.
- [21] GULOYAN Y A. On the interrelation of surface tension and viscosity for glass melts [J]. Glass and Ceramics, 2014, 70(10): 350–359.
- [22] 吴真先. 废玻璃基泡沫玻璃吸声性能的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古科技大学, 2016.
- [23] 吴云. 烧结工艺和原料组成对泡沫玻璃孔结构的影响[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2014.
- [24] KAZ O V, VERESHCHAGIN V I, ABIYAKA A N. Viscosity evaluation for glass and glass crystal compositions in their foaming temperature range[J]. Glass and Ceramics, 2009, 66: 236–239.
- [25] 单志涛. 玻璃形成能力的研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
- [26] CHRISTOPH S, YVONNE R K, JANA H, et al. Validation of an experimental-numerical approach for the high temperature behaviour of open-cell ceramic foams[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 39(3): 610–617.
- [27] WILLI P, TEREZA U, EVA G, et al. Young's modulus and thermal conductivity of closed-cell, open-cell and inverse ceramic foams—model-based predictions, cross-property predictions and numerical calculations [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 2570–2578.
- [28] RASMUS R P, JAKOB K, Yue Y Z. The mechanism of foaming and thermal conductivity of glasses foamed with MnO₂[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 425: 74–82.
- [29] MARANGONI M, NAIT A B, SMITH D S, et al. White sintered glass-ceramic tiles with improved thermal insulation properties for building applications [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 1117–1125.
- [30] 马岩美, 周扬民, 罗思义, 等. 以高炉渣为原料制取泡沫玻璃对吸声的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(3): 54–61.
- [31] LI, ZHUANG X G, ELISEO M, et al. Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: implications of physical, mechanical properties and environmental features [J]. Construction and Building Materials, 2018, 175: 64–75.
- [32] 范文迪. 垃圾焚烧飞灰微晶玻璃化及 Cr 固化机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- [33] 刘敏. 稀土掺杂氟氧化物玻璃和微晶玻璃形成机理及应用[D]. 天津: 南开大学博士学位论文, 2014.
- [34] ZHANG L L. Effects of Y₂O₃ on structure and dielectric properties of aluminoborosilicate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019(503–504): 110–114.
- [35] GIOVANNI S, GIOVANNA B, ENRICO B. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006: 158–176.
- [36] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009, 98–100.
- [37] HAIRONG Y, MING X M, JIAN G B, et al. Fabrication of foam glass from iron tailings[J]. Materials Letters, 2016, 185: 511–513.
- [38] ZHANG S H, KANG Z Q, QING L U. Preparation of foam glass composite from iron ore tailing[J]. Advanced Materials Research, 2011, 170: 1653–1657.
- [39] MOHAMED E, SHAHSAVARI P, EFTEKHARI Y B, et al. Preparation and characterization of glass ceramic foams produced from copper slag [J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2015, 74: 1–5.
- [40] 兰志强, 蓝卓越. 铜尾矿资源综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2015(5): 51–56.
- [41] 舒明勇, 尹海英. 利用选钛尾矿制备微晶泡沫玻璃及其性能研究[J].

- 钢铁钒钛, 2017,38(4):74-81.
- [42] ALFONSO D P, CASTRO M, GARCIA V, et al. Recycling of tailings from the barruecopardo tungsten deposit for the production of glass[J]. J Therm Anal Calorim, 2016,125:681-687.
- [43] PURA A, ORIOL T, MAITE G V, et al. Potential of tungsten tailings as glass raw materials[J]. Materials Letters, 2018,228:456-458.
- [44] 匡敬忠,熊淑华. 钨尾矿微晶玻璃的组成及制备[J]. 矿产综合利用, 2003(3):37-39.
- [45] GEDIMINAS K, ZHOU X M, WAN K T, et al. Lightweight alkali-activated material from mining and glass waste by chemical and physical foaming [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018(1):1-24.
- [46] 刘智林,周晓文. 对某钨尾矿资源的综合回收试验研究[J]. 有色金属科学与工程,2011,2(3):64-67.
- [47] 房朝军,冯其明,欧乐明. 某钨尾矿综合回收低品位萤石浮选试验研究[J]. 有色金属科学与工程,2014,5(2):72-76.
- [48] 吕长征,彭康,杨华明. 尾矿制备微晶玻璃的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2014,33(9):2236-2242.
- [49] 魏述燕. 利用北京地区铁尾矿制备泡沫微晶玻璃的工艺及其性能研究[D]. 北京:北京交通大学, 2018.
- [50] 马明鑫. 铁尾矿泡沫玻璃制备及添加量研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2017.
- [51] 黎邦城,石棋,胡海明. 程潮铁尾矿制备泡沫陶瓷的研究[J]. 中国陶瓷, 2014,50(9):82-86.
- [52] 向兴. 利用磷尾矿制备泡沫混凝土的研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2015.
- [53] 戚昊,何峰,严芳玲. 利用钼尾矿制备微晶泡沫玻璃[J]. 陶瓷学报, 2017,38(1):76-81.
- [54] 汪洋,田健,朱艳超. 铜尾矿开发利用现状分析[J]. 环境工程, 2015(33): 623-627.
- [55] 张雪峰,陈志强,贾晓林. 以山西铜尾矿为主要原料制备泡沫玻璃的研究[J]. 中国陶瓷, 2016,52(1):64-70.
- [56] LIU T Y, LI X Y, GUAN L M, et al. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead - zinc mine tailings and red mud: foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties[J]. Ceramics International, 2016,42:1733-1739.
- [57] LIU T Y, TANG Y, HAN L, et al. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics[J]. Ceramics International, 2017,43(6):4910-4918.
- [58] LIU T Y, LIN C W, LIU J L, et al. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes[J]. Ceramics International, 2018,44(12):14393-14400.
- [59] 孙小卫. 利用金红石尾矿等废弃物研制微晶泡沫玻璃[J]. 金属矿山, 2010(4):109-111.
- [60] XI C P, ZHENG F, XU J H, et al. Preparation of glass-ceramic foams using extracted titanium tailing and glass waste as raw materials[J]. Construction and Building Materials, 2018,190:896-909.
- [61] ZHANG Q P, HE F, SHU H, et al. Preparation of high strength glass ceramic foams from waste cathode ray tube and germanium tailings[J]. Construction and Building Materials, 2016,111:105-110.
- [62] LIU T Y, LIN C W, LIU P, et al. Preparation and characterization of partially vitrified ceramic material[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019,505:92-101.