

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

利用山东焦家金矿尾矿制作玻化砖的研究

倪文 邹一民 张春艳

(北京科技大学资源工程学院, 100083)

内容提要 山东焦家金矿是中国最大的金矿之一,该金矿尾矿化学成分接近于常见商品玻化砖的化学成分。其矿物组成以石英及长石为主,接近于常见商品玻化砖的配料。实验表明,以80%尾矿加20%高可塑性粘土制成的试样,其最佳煅烧温度为1150℃,吸水率<0.2%的烧成温度的可变化范围是30℃。板状试样经煅烧后不变形,不开裂,抗压强度可达295 MPa,颜色美观,光泽度等达到了普通商品玻化砖的水平。

关键词 尾矿 玻化砖 金矿 山东

我国是世界上最大的尾矿产出国之一,到1994年底已累积产出尾矿 $7 \times 10^8 \text{ m}^3$,不仅侵占大量的农田、滩涂,而且造成严重的环境污染,同时尾矿库的破坏对人民的生命财产具有灾难性的威胁。大量尾矿利用的有效途径之一是制作建筑材料。我国许多科技工作者进行了这方面的研究^[1~3]。焦家金矿是我国最大的金矿之一,年产尾矿 $33 \times 10^4 \text{ t}$ 。虽然,该矿已采取很好措施减少尾矿排放量,但仍面临着尾矿库紧张、管理费用高和无地可征的局面。为了进一步减少尾矿排放量,本着环境治理、资源综合利用、变废为宝的精神,笔者利用焦家金矿库存尾矿进行了制作玻化砖的研究。

1 原料分析

1.1 尾矿的矿物组成

尾矿样品取自焦家金矿尾矿库边部,在金矿尾矿中属于粒级偏粗的部分。在尾矿库不同部位采集尾矿样品进行X-射线衍射分析,结果表明,各种部位的尾矿矿物组成没有明显差异,只是含量有微小的变化。从尾矿库边部(排砂口)至汇水区,尾矿粒度逐渐变细,石英含量逐渐减少,粘土矿物含量逐渐增多。

焦家金矿的矿体产于浅色花岗片麻岩中,处于半风化状态。矿床属于硫化物-石英脉型及浸染型。在选金过程中绝大部分硫化物都已被选出,因此尾矿的主要组成是含铁量低的硅酸盐类矿物,主要矿物的大致含量见表1。

1.2 尾矿的化学组成

制作玻化砖的原料一般要求以 SiO_2 及 Al_2O_3 为主,并含有 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等溶剂氧化物。并且要求 Fe_2O_3 的含量<1.0%(浅色坯)。由于玻化砖一般要求具有较低的烧成温度,较宽的烧成温度范围以及低的吸水率和较高的强度,因此国内外著名陶瓷厂家所用配料的化学成分都落在一个不太宽的范围内。表2给出了国内外一些著名厂家所生产的玻化砖的化学

成分范围。焦家金矿尾矿主要组分的化学分析数据示于表3。

表1 焦家金矿尾矿的矿物组成

Table 1 Mineral compositions of tailings of the Jiaojia gold deposit

矿物	石英	斜长石	钾长石	黑云母	绢云母	粘土	其它
含量(%)	50	13	18	1	8	8	2

表2 国内外一些玻化砖产品配方的化学组成(%)

Table 2 Chemical compositions(%) of glass ceramic tiles produced in China and other countries

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+MgO	K ₂ O+Na ₂ O
国外资料	64~70	17~24	0~3	1~3
国内资料	65~73	16~23	1~3	4~7

表3 焦家金矿尾矿化学分析(%)

Table 3 Chemical compositions(%) of tailings of the Jiaojia gold deposit

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	烧失
76.15	13.8	4.3	1.68	1.05	0.51	0.82	1.59

表4 粘土的化学成分(%)

Table 4 Chemical compositions(%) of clays

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	烧失
高岭石	65.98	18.20	3.72	1.23	0.86	2.81	0.78	5.76
蒙脱石	68.04	16.46	0.22	2.31	0.29	6.20	0.56	5.92

后强度为1.85 MPa。将干燥后的小圆柱体分别在1140℃、1150℃、1160℃、1170℃、1180℃保温40 min进行煅烧。测定煅烧后小圆柱体的吸水率、烧成线收缩率和抗压强度,结果如图1所示。

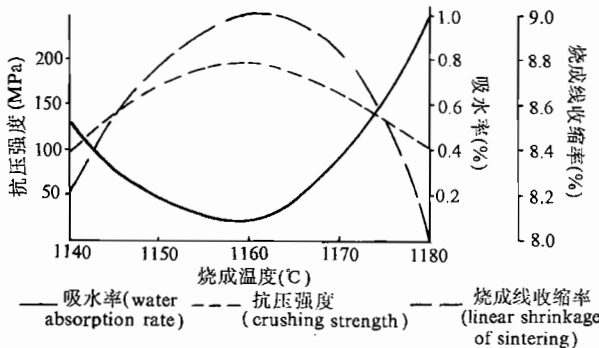


图1 纯尾矿试样烧后性能

Fig. 1 Physical properties of sintered samples of pure tailings

比较表2和表3不难发现,焦家金矿尾矿的SiO₂偏高,而Al₂O₃偏低,其它成分均在常见玻化砖的正常范围内。

1.3 可塑性粘土

尾矿中的可塑性粘土含量很低。实验表明,用磨细的纯尾矿进行制坯时,生坯强度低,烧成容易开裂,因此必须加入少量的高可塑性粘土。粘土的加入一方面能够提高生坯强度,抑制烧成开裂;另一方面还能够提高配料中的Al₂O₃含量,从而保证制品烧成后含有一定量的莫来石。所用的粘土由北京陶瓷厂提供,来自河北某地,其化学成分列于表4。

2 实验研究

2.1 纯尾矿烧成实验

将纯尾矿利用实验室行星式球磨机湿法研磨4 h,得到320目筛余<2%的泥浆,将泥浆脱水后烘干,打粉后再加入6%水造粒。将此粒料在38 MPa的压力下压制成直径20 mm、高30 mm的圆柱体。这些圆柱体的湿坯强度平均为1.02 MPa,干燥后强度为1.85 MPa。将干燥后的小圆柱体分别在1140℃、1150℃、1160℃、1170℃、1180℃保温40 min进行煅烧。测定煅烧后小圆柱体的吸水率、烧成线收缩率和抗压强度,结果如图1所示。

根据以上烧成结果确定出纯尾矿试样的最佳烧成温度为1160℃。用纯尾矿制成的试样虽然在吸水率与抗压抗折强度等方面与市场上常见的玻化砖相近,但在部分试样的边角处出现裂纹,说明烧成过程中收缩温度范围窄,不易控制,同时生坯强度偏低,难于进行工业生产。要想扩大烧成温度范围,必须添加少量高可塑性粘土。

2.2 添加粘土烧成实验

以1160℃作为基本烧成温度,将上述研磨好的纯尾矿分别加入0%、10%、20%、30%粘土,在行星式球磨机中混磨

15 min,并经过干燥与打粉造粒工序。粘土中高岭石与蒙脱石各占 50%,制成 11cm×11cm×0.5cm 板状试样,成型压力为 38 MPa,分别编号为 NW0,NW1,NW2,NW3。其制坯及烧成结果见表 5。

从表 5 可以看出,要制出合格的玻化砖,可塑性粘土的最佳加入量应在 10%~20%之间。为了使生产具有较高的成品率,可取粘土的加入量为 20%。

1160℃是纯尾矿的最佳烧成温度,但加入 20%粘土后,其最佳烧成温度必然会发生变化。为了找出最佳烧成温度,以 80%尾矿+20%可塑性粘土为基本配方进行了系列温度实验。所用试样为前述圆柱形试样,实验结果如图 2 所示。

表 5 纯尾矿添加粘土后试样性能

Table 5 Physical properties of samples made from tailing plussing clay

试样编号	NW0	NW1	NW2	NW3
干燥线收缩率(%)	<0.1	<0.1	0.2	0.2
生坯脱模后强度(MPa)	1.1	1.8	1.9	1.9
生坯干燥后强度(MPa)	1.9	2.9	3.2	3.6
烧成线收缩率(%)	8.2	8.8	9.2	9.3
烧后抗折强度(MPa)	64	78	78	72
开裂情况	开裂	有微裂纹	无	无
变形情况	微变形	不明显	不明显	不明显
烧后颜色	浅肉红	浅红	淡红	淡红
抛光后光泽度	110	110	100	100

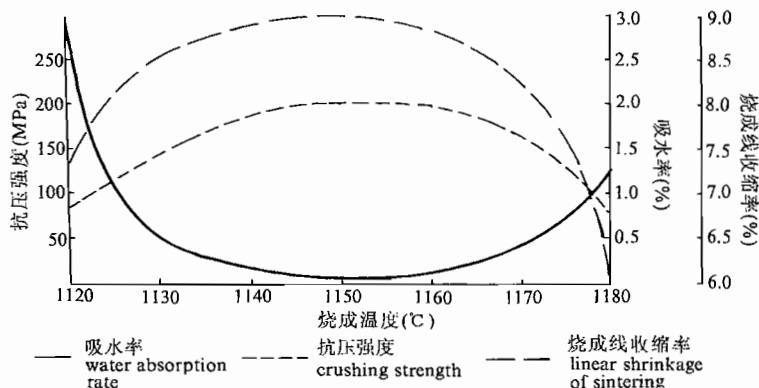


图 2 80%尾矿+20%粘土试样烧后性能

Fig. 2 Properties of sintered samples with 80% tailings and 20% clay

以上烧成结果表明,由 80%尾矿+20%粘土作为制作玻化砖的基本配方,其最佳烧成温度为 1150℃。对比图 1 与图 2 可以看出,添加 20%粘土后,抗压强度曲线与烧成线收缩曲线的两个交汇点之间的温度区间由 31.5℃增加到 55℃,说明烧成温度范围大大加宽,吸水率 <0.2% 的烧成温度可变化范围由原来的 16℃扩展到 30℃。加入少量粘土使烧成温度范围变宽主要是由两个方面的因素造成的。①塑性粘土具有极细的粒度,经过混磨大部分可达到亚微米级,这样可大大增加混合物料的反应活性,使烧结作用在较低温度下就开始进行。②粘土的加入增加了 Al_2O_3 的含量,并且新增加的这部分 Al_2O_3 都存在于极细粒的基质部分,在温度超过最佳烧成温度时可大部分进入玻璃相,或形成针状莫来石骨架。一般说来,同一温度下,硅酸盐熔体的粘度随 Al_2O_3 含量的增加而增加。因此,粘土的加入可推迟砖坯的过烧膨胀。

将不同温度下烧成的坯体切片进行显微观察表明,过烧的坯体内玻璃相增多,微气孔尺寸

变大。因此认为,坯体的过烧膨胀主要是由坯体内的残留气体膨胀造成的。这些气体部分是在前期烧结过程中未排净的游离气体,部分可能是前期溶解于熔体的气体在更高的温度下平衡遭到破坏而游离出来。

2.3 改变颜色实验

由于尾矿中含有 0.82% 的 Fe_2O_3 , 从而使制成的玻化砖样品带有浅的肉红色。虽然此颜色与现行市场上销售的某种玻化砖比较接近, 但要实际投入生产必须增加玻化砖的花色品种, 才能使企业具有竞争力。因此, 笔者开展了改变玻化砖颜色的研究。实验共使用了 3 种坯用色剂, 即 TiO_2 基黄色色剂, $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ 基蓝色色剂和 CoO-SiO_2 基蓝紫色色剂。实验结果表明, 其中使用 TiO_2 色剂 1%~3% 可得到淡红至深黄的颜色; 使用 $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ 蓝色色剂 1%~3% 可得到淡咖啡色至深蓝色的各种颜色; 使用 CoO-SiO_2 蓝紫色色剂 1‰至 3‰可得到淡紫至淡咖啡色等各种颜色。不加色剂在还原气氛下烧成可得到带有淡青的白色坯体。

2.4 制品的矿物组成及显微结构

为了研究制品中的物相组成, 笔者将尾矿玻化砖与我国佛山地区某陶瓷厂的商品玻化砖进行了 X-射线衍射谱比较。从图 3 和图 4 可以看出, 两者的衍射谱形态极为相似, 主要由石英、长石及莫来石等 3 种矿物组成, 其中尾矿玻化砖的莫来石含量略低于商品玻化砖的。

对尾矿玻化砖制品切片后进行光学显微镜观察, 结果表明, 烧成制品中的矿物相组成为: 玻璃相约 35%、残余石英 40%、残余长石 10%、莫来石 5%, 细针状新生矿物相约 5%。其中新生长石及莫来石和针状矿物主要分布在玻璃质中作为网架结构。

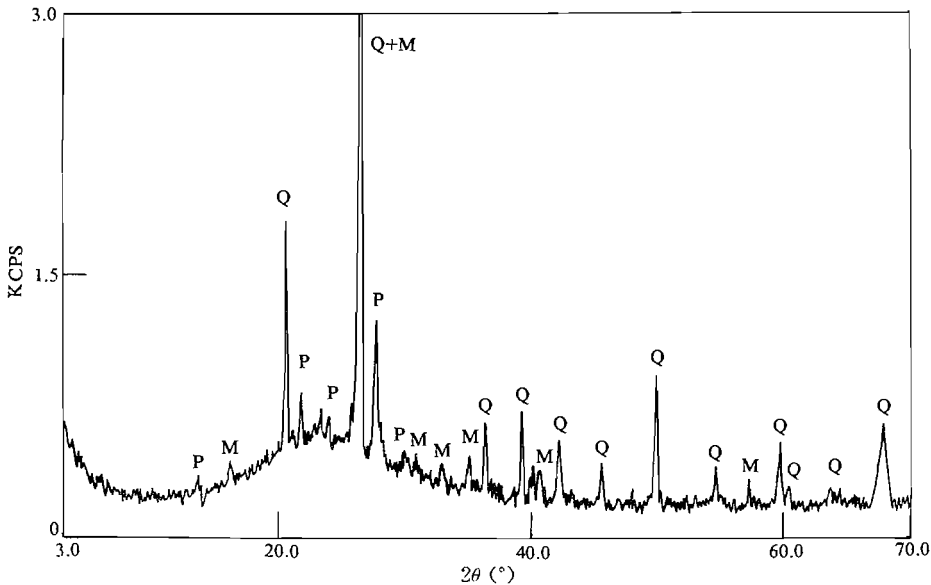


图 3 尾矿玻化砖粉末 X-射线衍射图

Fig. 3 An XRD spectrum of polished ceramic tiles with tailings as major raw materials

Q—石英; M—莫来石; P—斜长石

Q—Quartz; M—mullite; P—plagioclase

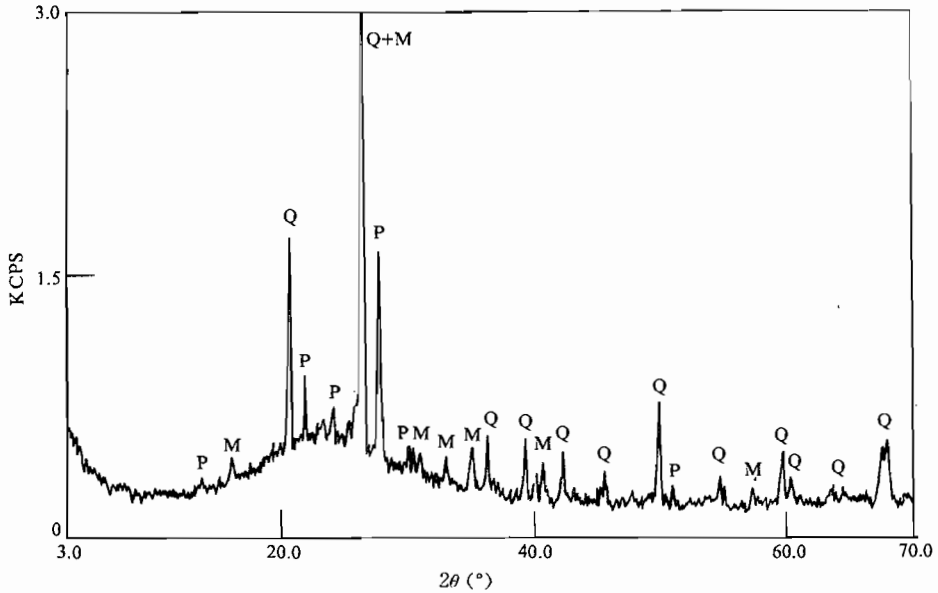


图 4 佛山商品玻化砖粉末 X-射线衍射图

Fig. 4 An XRD spectrum of commercial polished ceramic tiles from Foshan

Q—石英;M—莫来石;P—斜长石

Q—Quartz;M—mullite;P—plagioclase

3 结论

焦家金矿尾矿含铁量在尾矿中属较低的一类,其矿物组成及化学成分接近常用玻化砖配料,掺加少量粘土后可制成各种物理性能指标均符合国家标准的玻化砖。通过颜色调整可增加花色品种,能够生产出使用价值较高的优质产品。通过利用尾矿制作玻化砖可省去大部分原料费用和磨矿费用,并能节省尾矿管理费用,因此具有重要的经济意义和社会意义。

参 考 文 献

- 1 张先禹,尹文轩. 利用铜矿尾矿烧制墙地砖的研究. 陶瓷,1995,(3):25~26.
- 2 陈汇. 利用萤石矿尾矿试制玻璃马赛克砖. 新型建筑材料,1993,(12):6~8.
- 3 徐有林,程晓军. 利用铅锌矿尾矿生产免烧砖. 新型建筑材料,1993,(9):32.

A Study of Producing Polished Ceramic Tiles by Using Tailings from the Jiaojia Gold Mine, Shandong Province

Ni Wen, Zou Yimin and Zhang Chunyan

(University of Science and Technology, Beijing, 100083)

Abstract

The Jiaojia gold mine is one of the biggest gold mines in China. The chemical composition of the tailings from this gold mine is close to that of the commercial polished ceramics. The major mineral constituents of the tailings are quartz and feldspars. Such a composition is also close to that of the controlled mixture of raw materials of the commercial polished ceramics. The experiment shows that good samples can be made out of 80% pure tailing plus 20% high plastic clays.

The temperatures of samples sintering at a $<0.2\%$ water absorption has a variation range of $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. After sintering, the tile samples remain flat and intact. The cold crushing strength can reaches 295 MPa. After polishing, the samples have a lustrousness of 110 with a beautiful decorative color. The whole range of the properties reaches the same level as normal commercial polished ceramic tiles.

Key words: tailing; ceramic tile; gold deposit; Shandong

作 者 简 介

倪文,男,生于1961年10月。1982年毕业于中南矿冶学院地质系,1985~1988年在北京钢铁学院地质系获硕士学位,1992年在英国伯明翰大学获博士学位。现为北京科技大学资源工程学院副院长、副教授,从事矿物材料的研究与教学工作。通讯地址:100083,北京科技大学资源工程学院。
