

生态化利用铁尾矿制备功能化多孔复合材料应用研究

窦慧茹¹, 赵芳芳², 梁 栋¹, 任 柯¹, 王子通¹, 张春晓¹, 李 琳^{1*}

¹山东科技大学安全与环境工程学院, 山东 青岛

²滨州市生态环境局邹平分局, 山东 邹平

收稿日期: 2024年10月29日; 录用日期: 2024年11月30日; 发布日期: 2024年12月19日

摘 要

在工业蓬勃发展的背景下, 大宗工业固体废物的排放量持续增加。铁尾矿作为其中重要组成部分, 其资源化利用研究一直在积极进行。为实现铁尾矿的生态化和低能耗利用, 建立了一套生产铁尾矿制备功能化多孔复合材料的工艺流程, 并满足市场对工业固体废弃物——铁尾矿绿色、高效、高质、高值、规模化利用的需求, 减轻工业生产对环境的压力, 实现铁尾矿的资源化利用。以沂水某矿业的铁尾砂和尾泥为原料, 采用搅拌发泡-自然干燥-高温烧结法制备了多孔陶瓷, 溶胶-凝胶法制备了微晶玻璃, 以及沉淀法制备了白炭黑, 并研究了原料配比、烧结温度、酸浸条件等因素对制备复合材料的影响。研究结果表明, 制备多孔陶瓷的最佳原料配比为尾泥8 g、去离子水26 mL、明胶4 g、发泡剂2 mL及少量碳酸氢钠。在制备陶瓷过程中加入少量的碳酸氢钠可以提高多孔陶瓷的硬度。多孔陶瓷作XRD分析结果显示, 多孔陶瓷有莫来石、绿辉石、霞石、斜方钙硅石及磁赤铁矿等结构。通过溶胶-凝胶法制备的微晶玻璃在显微镜下呈现贝壳状的玻璃相结构, 同时含有少量棱状晶型结构。该研究为生态化利用铁尾矿的生态利用及其资源化利用的实现提供了新的发展途径。

关键词

铁尾矿, 资源化利用, 多孔复合材料

Research on the Application of Ecological Utilization of Iron Tailings to Prepare Functional Porous Composite Materials

Huiru Dou¹, Fangfang Zhao², Dong Liang¹, Ke Ren¹, Zitong Wang¹, Chunxiao Zhang¹, Lin Li^{1*}

¹School of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong

*通讯作者。

文章引用: 窦慧茹, 赵芳芳, 梁栋, 任柯, 王子通, 张春晓, 李琳. 生态化利用铁尾矿制备功能化多孔复合材料应用研究[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(6): 1257-1269. DOI: 10.12677/aep.2024.146160

Abstract

In the context of thriving industrial development, the emission of bulk industrial solid waste continues to increase. As an important component, iron tailings have been actively researched for resource utilization. In order to achieve the ecological and low-energy utilization of iron tailings, a process for producing functionalized porous composite materials from iron tailings has been established. This process aims to meet the market demand for green, efficient, high-quality, high-value, and large-scale utilization of industrial solid waste—iron tailings, thereby reducing environmental pressure from industrial production and realizing the resource utilization of iron tailings. Using iron tailings sand and sludge from a mine in Yishui as raw materials, porous ceramics were prepared using a stirring-foaming-natural drying-high-temperature sintering method, microcrystalline glass was prepared using the sol-gel method, and precipitated silica was prepared using the precipitation method. The study investigated the effects of factors such as raw material ratio, sintering temperature, and acid leaching conditions on the preparation of composite materials. The results showed that the optimal raw material ratio for preparing porous ceramics was 8 g of sludge, 26 mL of deionized water, 4 g of gelatin, 2 mL of foaming agent, and a small amount of sodium bicarbonate. The addition of a small amount of sodium bicarbonate during the ceramic preparation process can enhance the hardness of porous ceramics. XRD analysis of the porous ceramics revealed the presence of mullite, diopside, cordierite, wollastonite, and magnetite structures. Microcrystalline glass prepared by the sol-gel method exhibited a shell-like glass phase structure under a microscope, along with a small amount of prismatic crystal structures. This study provides a new development approach for the ecological utilization of iron tailings and the realization of their resource utilization.

Keywords

Iron Tailings, Resource Utilization, Porous Composite Materials

Copyright © 2024 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

我国矿产资源丰富，但早期工业发展过程中，固体废弃物处理方式不当，导致了严重环境污染。近年来我国对环境污染问题的关注逐渐增加，“十四五”规划中明确了大宗工业固体废弃物综合利用的重要内容[1]。目前，我国大宗固废堆存量高，占用大量土地资源，且利用率较低，存在较大的生态环境安全隐患。未来我国大宗固废仍将面临产生强度高、利用不充分、综合利用产品附加值低的严峻挑战。工业固体废物的利用通常涉及长周期、回报较低的工艺处理，因此很多研究人员进行了优化工业固体废物资源化利用的理论研究。

铁尾矿作为矿山开采后产生的固体废物，通常呈现粉末状或颗粒形态，在工业废物中占据重要地位[2]。我国铁尾矿资源种类繁多、储量巨大并且分布不均匀，长期以来由于技术问题而积累了大量废弃

尾矿。随着资源开采与利用,铁尾矿产生量逐年增加。据统计数据显示,截至 2020 年,我国尾矿废弃量已超过 600 亿 t,其中铁尾矿占比显著[3]。发展初期铁尾矿的主要利用方向包括尾矿重选和建筑材料生产[4]。尾矿重选通常以提取富含铁[5]、贵金属以及高品质非金属矿物为主。建筑材料生产方面主要包括砖块、水泥和混凝土等一般建筑材料的制备,其中像周伟伦[6]等利用铁尾矿、废玻璃、粉煤灰等制备烧结砖和 Young [7]等人发现高镁低硅的铁尾矿与粘土性能有很多相似之处,因此其可代替粘土生产水泥熟料。近些年来,回收利用尾矿的技术迅速发展,可以将其作为采空区填料[2][8]、制备土壤改良剂[9][10]以及制备多孔复合材料。我国 2012 年铁尾矿总利用率仅为 7% [11],而至 2020 年已提升至 33% [12]。尽管铁尾矿的总利用率逐步提高,但仍面临多方面挑战。一方面,随着铁尾矿储量的增加,尾矿堆积高度持续上升,铁尾矿坝存在一定的安全隐患,成为矿山安全生产的重要隐患[13]。另一方面,极细的尾矿颗粒中的重金属离子等有害成分极易通过雨水径流等方式进入环境,发生迁移和转化,对周围环境造成破坏,危害人类健康[14]。但是,铁尾矿综合利用技术尚未完善,无法有效且直接地解决尾矿堆存问题。目前西方国家多采用高端技术如生物浸出、超临界流体萃取等进行尾矿处理,但其成本高、技术难度大,难以广泛应用。国内方面,铁尾矿的利用主要集中在建筑材料生产、采空区填料、土壤改良剂等领域,但技术相对落后,附加值低。存在的主要问题包括尾矿堆存量[15]、技术瓶颈限制、环境污染风险高[16]等。因此,寻找低污染、高附加值、能够提升市场竞争力的铁尾矿综合利用方法,实现铁尾矿资源的经济和环境效益相结合,成为解决我国铁尾矿积存问题的重要目标。

本研究以沂水某矿业的铁尾矿(尾砂和尾泥)为原料,通过搅拌发泡-自然干燥-高温烧结法制备多孔陶瓷,溶胶凝胶法制备微晶玻璃以及沉淀法制备白炭黑,成功地将废弃物转化为三种经济可行的产品。该研究建立了一套铁尾矿制备功能化多孔复合材料的工艺流程,进行了铁尾矿大规模资源化利用的理论和基础研究。通过科学而合理的回收利用,将对环境造成污染的铁尾矿转变为环境友好的材料,并节省了处理此类固体废物所需的人力、物力和财力。

2. 实验材料和方法

2.1. 实验材料

本实验所用原料为临沂市沂水某矿业所产生的尾砂和尾泥。

2.2. 实验方法

2.2.1. 多孔陶瓷的制备[17]-[21]

(1) 制备 10%发泡剂。取 10 g 十二烷基硫酸钠到 200 mL 烧杯中,缓慢加入 90 mL 水,以避免局部浓度多高导致的发泡;搅拌至全部溶解,放置一段时间至没有气泡出现,形成稳定的发泡剂溶液。

(2) 制备多孔陶瓷浆料。取 8 g 尾泥到 50 mL 烧杯中,加入 26 mL 去离子水后搅拌,然后加入 2 mL 配好的发泡剂,使用磁力恒温搅拌器搅拌 10 min,确保均匀混合后,加入 4 g 明胶,升温至 60℃,再搅拌 10 min,加入少量碳酸氢钠,形成浆料后倒入合适的容器,常温冷却成型。

(3) 烧结得到多孔陶瓷。将步骤(2)得到的样品进行自然干燥,过程中避免阳光直射和快速干燥,以防止裂纹产生,后用马弗炉在 1000℃下灼烧,灼烧结束后待样品在炉内冷却至室温,得到多孔陶瓷。

(4) XRD 分析。将得到的多孔陶瓷研磨成粉末,用无水乙醇擦拭玻片,将样品放到玻片的凹槽中,用小玻片垂直向下压样品,然后将带凹槽的玻片放到 X 射线衍射仪上进行测定,测试条件:扫描范围 5°~80°,扫描速度 5°/min,得到多孔陶瓷的 XRD 相图。

(5) 主控因素分析:在制备过程中,原料配比、发泡剂用量、烧结温度及时间是影响多孔陶瓷性能的关键因素。不同种类的发泡剂会影响气孔的形态和分布,浓度过高可能导致气孔过大或连通性增强,影

响陶瓷的机械强度。通过控制单一变量, 不断调整这些参数, 得到多孔陶瓷制备的最佳材料配比, 有效控制多孔陶瓷的孔隙率、硬度和热稳定性。

2.2.2. 微晶玻璃的制备[22]-[24]

(1) 制备稀盐酸。取 42.5 mL 浓盐酸到烧杯中, 加水搅拌, 移液到 500 mL 容量瓶中, 洗涤玻璃棒和烧杯, 洗涤液移到容量瓶中, 加水到标线配制 1 mol/L 稀盐酸, 摇匀; 取 61 mL 浓盐酸到烧杯中, 加水搅拌, 移液到 250 mL 容量瓶中, 其他方法同上, 配制 10%稀盐酸, 摇匀。

(2) 酸化除杂。取 5 g 尾砂(或尾泥)加入过量的 1 mol/L 稀盐酸常温放置 2 d 后过滤、洗涤、干燥。为验证酸化时间及酸化温度对酸化的影响, 以尾泥为例, 称取 5 g 尾泥, 加入过量稀盐酸, 在不同温度下进行不同时间的充分反应, 然后过滤、洗涤及干燥, 测产生沉淀的质量。利用公式(1)计算出溶出率:

$$X = [(m_0 - m_1)] \cdot 100\% \quad (1)$$

其中:

m_0 ——与酸反应前铁尾矿的质量, g;

m_1 ——与酸反应后剩余的铁尾矿的质量, g。

(3) 制备 Na_2SiO_3 溶液。将酸浸渣加入 1.4 g NaOH 于 550℃下灼烧 50 min; 灼烧完成后, 随炉冷却, 到 200℃以上加水 50 mL, 70℃下搅拌 30 min, 之后趁热过滤以避免 Na_2SiO_3 冷却结晶, 得到 Na_2SiO_3 溶液。

(4) 制备微晶玻璃。在 70℃下, 向 Na_2SiO_3 溶液加 10%稀盐酸至生成凝胶态, 然后在 70℃下老化 6 h; 用马弗炉在 1000℃灼烧, 生成玻璃。

(5) 主控因素分析: 在微晶玻璃制备过程中, 酸化条件、 Na_2SiO_3 模数、凝胶老化时间以及烧结温度都是影响微晶玻璃结构和性能的主要因素。在制备 Na_2SiO_3 溶液过程中, 高温灼烧有助于硅酸钠的形成和尾泥中杂质的去除, 但过高的温度和时间可能导致不必要的相变或能耗增加。通过精细调控这些参数, 可以获得具有优异性能的微晶玻璃材料。

2.2.3. 白炭黑的制备[25]-[27]

(1) 同 2.2.2 步骤(1)~(3)得到 Na_2SiO_3 溶液。

(2) 制备 20% NaCl 溶液。取 20 g 固体 NaCl 到 200 mL 烧杯中, 加入 80 mL 去离子水搅拌至固体全部溶解, 得到 20% NaCl 溶液。

(3) 制备白炭黑。将 Na_2SiO_3 溶液静置一段时间后, 加入 7 mL 20% NaCl 溶液, 然后在 70℃下以 0.4~0.7 mL/min 的速度缓慢滴加 10%盐酸, 至 pH 值在 8~9 的范围时停止, 可以得到棉花状絮状沉淀; 常温陈化 0.5 h, 静置沉淀一段时间以促进上清液的分离, 之后通过抽滤得到沉淀, 用去离子水进行水洗, 直至洗涤液清澈透明, 杂质被去除; 将沉淀放在烘箱中烘干, 得到白炭黑。

(4) 主控因素分析: 在白炭黑制备过程中, pH 值和陈化时间等都是影响微晶玻璃结构和性能的主要因素。在滴加盐酸时, 应严格控制滴加速度和 pH 值监测, 以避免局部过酸导致沉淀结构的不均匀。适当的陈化有助于沉淀结构的稳定和晶粒的长大, 但过长的陈化时间可能导致颗粒团聚。因此在制备过程中, 通过不断调试, 进一步优化白炭黑的制备工艺。

综上, 通过搅拌发泡 - 自然干燥 - 高温烧结法制备多孔陶瓷, 溶胶 - 凝胶法制备微晶玻璃, 以及沉淀法制备白炭黑, 变废为宝, 实现对铁尾矿砂的资源化利用。

3. 结果与讨论

3.1. 原料的理化性质

以沂水某矿业尾砂、尾泥为原料, 测定其理化性质, 主要包括矿物组成、磁选 Fe 结果、烧失量及含

水率的测定。

3.1.1.1. 含水率的测定

如表 1 所示，尾砂含水率为 4.5478%；尾泥含水率为 15.371%。

Table 1. Determination of moisture content in tailings/mud

表 1. 尾砂/尾泥含水率的测定

组别	烘前(g)	烘后(g)	失水量(g)	含水率(%)
尾砂	50.13	47.8502	2.2798	4.5478%
尾泥	50.11	42.4076	7.7024	15.371%

沂水某矿业尾砂和尾泥的矿物成分有 SiO₂、FeO、Al₂O₃、CaO、MgO 及 Na₂O 等，这为其应用于制备多孔陶瓷、微晶玻璃和白炭黑提供了可能。

尾砂和尾泥的矿物组成见表 2。

Table 2. Mineral composition analysis of tailings and tailings mud (%)

表 2. 尾矿和尾泥的矿物组成分析(%)

名称	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	其他
尾砂	60.919	20.623	1.58	3.268	9.348	2.128	2.134
尾泥	61.265	17.28	1.185	3.182	12.927	2.072	2.089

3.1.1.2. 磁选结果分析

取尾砂、尾泥鲜样 150 g，使用磁选机分别测定 1A 和 2A 不同磁场电流下的磁铁产率，实验结果如表 3 所示。其中尾砂中磁性铁含量为 2.31%，尾泥中磁性铁含量为 0.14%。根据磁选结果可以看出，在 2A 磁场电流下，尾砂和尾泥磁选后的磁铁产率均明显提高，这表明 2A 磁场电流相较于 1A 磁场电流能有效地磁选出更多的磁性矿物。同时，在相同磁选电流下，尾砂的磁选结果明显优于尾泥，这表明样品的物理性质和磁性成分对磁选效果有显著影响。进一步研究可以探讨不同尾砂和尾泥样品的磁性矿物组成及含量，以优化磁选过程并提高磁铁产率。

Table 3. Experimental results of magnetic separation of tailings/tailings mud

表 3. 尾砂/尾泥磁选实验结果

组别	样品质量(g)	磁选电流	磁铁质量(g)	磁铁产率(干重)	磁铁产率(湿重)	磁选后剩余质量(g)
尾砂 1	150.65	1A	0.65	0.47%	0.433%	139.04
尾砂 2	150.00	2A	3.47	2.45%	2.31%	138.17
尾泥 1	150.55	1A	0.09	0.07%	0.06%	125.84
尾泥 2	150.54	2A	0.21	0.17%	0.14%	126.05

3.1.1.3. 烧失量分析

称取约 1 g 试样，精确 0.0001 g，置于已灼烧恒量的瓷坩埚中，将盖斜置于坩埚上，放在马弗炉内从低温开始逐渐升高温度，在 950~1000℃下灼烧 15~20 min，取出坩埚置于干燥器中冷却至室温，称量。结果见表 4，尾砂为烧失量 0.54%，尾泥为烧失量 0.58%。

Table 4. Result of loss on ignition of tailings/mud
表 4. 尾砂/尾泥烧失量结果

样品	坩埚(g)	坩埚 + 试样 (烘前) (g)	坩埚 + 试样 (烘后) (g)	试样(烘前) (g)	试样(烘后) (g)	烧失量	平均烧失量
尾砂 1	21.9627	22.9695	22.9641	1.0068	1.0014	0.5364%	0.54%
尾砂 2	21.9615	23.9597	23.9487	1.9982	1.9872	0.5505%	
尾泥 1	19.8943	20.8986	20.8946	1.0043	1.0003	0.3983%	0.58%
尾泥 2	19.8925	21.9383	21.9228	2.0458	2.0303	0.7576%	

3.2. 多孔陶瓷的制备

3.2.1. 明胶的影响

在配制过程中加入明胶，可以使浆料更易成型，不同含量明胶的实验配比见表 5。

Table 5. Experimental ratios of gelatin with different contents
表 5. 不同含量明胶的实验配比

编号	尾泥/g	去离子水/mL	发泡剂/mL	明胶/g	明胶含量/%	凝固成型/min
1	8	28	2	2	5	135
2	8	26	2	4	10	40
3	8	24	2	6	15	30

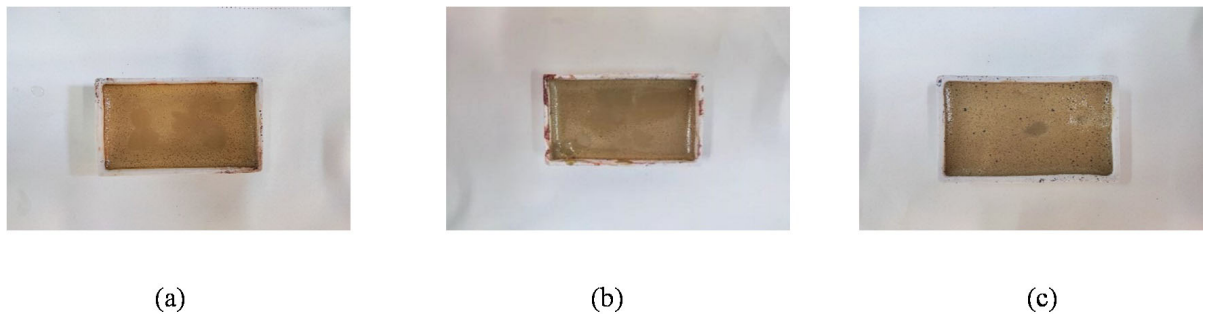


Figure 1. (a) A slurry made from 5% gelatin; (b) A slurry made from 10% gelatin; (c) Slurry made from 15% gelatin
图 1. (a) 5%明胶制得的浆料; (b) 10%明胶制得的浆料; (c) 15%明胶制得的浆料

按照表 5 实验配比及图 1 可知，编号 1 所加明胶太少，产生的泡沫小且多，浆料凝固成型时间长；编号 3 所加明胶太多，有时部分明胶未溶解，得到的浆料粘稠，产生泡沫大且多；编号 2 所加明胶 60℃ 下刚好可以全部溶解，且浆料常温凝固时间适宜。所以选择编号 2 中明胶与尾泥的配比。

3.2.2. NaHCO₃ 的影响

一开始制备多孔陶瓷时，得到的多孔陶瓷质地极脆，不易成型，见图 2(a)，但观察破碎后的多孔陶瓷可以看到其内部有大量的孔隙结构，见图 2(b)；后经研究及老师指导发现其中的 Na₂O 含量太低，所以添加少量 NaHCO₃，其高温下分解提供 Na₂O，以提高制备的多孔陶瓷的硬度。

3.2.3. 烧结温度的影响

本实验主要将样品在 850℃ 和 1000℃ 下烧制，得到样品。850℃ 下得到的主要成分是陶，如图 2(c)；1000℃ 下样品瓷化，得到多孔陶瓷，如图 2(d)。



Figure 2. (a) Extremely brittle porous ceramics; (b) Enlarged image of porous ceramics with brittle texture; (c) Samples obtained by sintering at 850°C; (d) Sample obtained by sintering at 1000°C

图 2. (a) 质地极脆的多孔陶瓷; (b) 质地脆的多孔陶瓷放大后的图像; (c) 850°C 烧结得到的样品; (d) 1000°C 烧结得到的样品

3.2.4. XDR 分析

将试样在研钵中磨碎后, 使用 X 射线衍射仪对试样进行结构分析, 测试条件: 扫描范围 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

多孔陶瓷的 XRD 图, 见图 3。

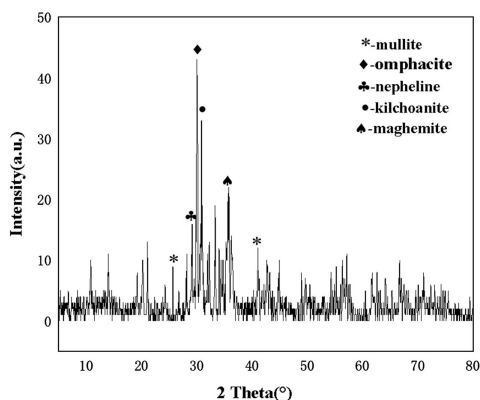


Figure 3. XRD pattern of porous ceramics

图 3. 多孔陶瓷的 XRD 图

由图可知, 多孔陶瓷中有莫来石、绿辉石、霞石、斜方钙硅石及磁赤铁矿等结构。 $2\theta = 26.236^{\circ}$ 、 40.884° 时, 为莫来石(mullite), 晶面分别为(2 1 0)、(1 2 1); $2\theta = 30.001^{\circ}$ 时, 为绿辉石(omphacite), 晶面为(-2 2 1); $2\theta = 29.484^{\circ}$ 时, 为霞石(nepheline), 晶面为(2 0 2); $2\theta = 31.137^{\circ}$ 时, 为斜方钙硅石(kilchoanite), 晶面为(1 1 6); $2\theta = 35.630^{\circ}$ 时, 为磁赤铁矿(maghemite), 晶面为(3 1 1)。

3.2.5. 多孔陶瓷显微结构

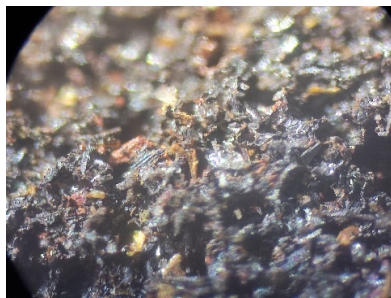


Figure 4. Microstructure of Porous Ceramic Surface

图 4. 多孔陶瓷表面的显微结构

多孔陶瓷的显微结构如图 4。由图可知, 有些物质如 Na_2O 浮在表面, 还可以看到少量的气孔结构。

3.3. 微晶玻璃的制备

3.3.1. 酸浸的影响因素及分析

(1) 酸的种类对酸浸除杂的影响

由参考文献《溶胶-凝胶法制备铁尾矿微晶玻璃的研究》知, HF 不与 FeO 反应, 理论上两者可以反应, 但反应速率极慢, 不可行。硫酸、硝酸、磷酸及盐酸均可与 FeO 反应, 与 SiO_2 不反应。但是硫酸根属于杂质离子, 且除杂不易; 硝酸易分解; 磷酸反应需要加热, 反应复杂; 盐酸可与氢氧化钠反应生成氯化钠, 作为促进硅元素提纯的分散剂, 所以选用盐酸对铁尾矿进行酸化处理。

(2) 酸化时间及酸化温度对酸化的影响

对于酸化除杂的过程, 主要考虑反应时间和反应温度对酸化效果的影响。

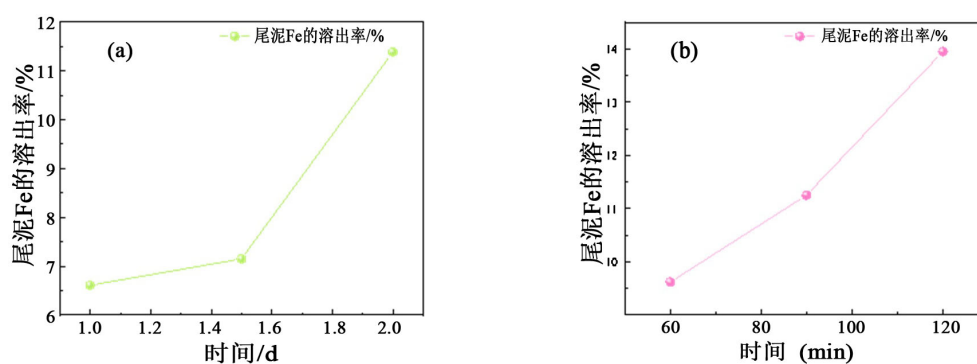


Figure 5. (a) The dissolution rate of Fe element at different acid leaching times at room temperature; (b) Dissolution rate of Fe element at different heating times under 100°C heating conditions

图 5. (a) 常温下, 不同酸浸时间 Fe 元素的溶出率; (b) 100°C 加热条件下, 不同加热时间 Fe 元素的溶出率

由图 5 可以看出, 常温和加热条件下反应时间越长, Fe 的溶出率越高; 盐酸和尾砂尾泥的加热条件下反应速率比常温条件下的反应速率快, 但是盐酸加热时间短溶出效果不明显, 加热时间长, 盐酸挥发会带来污染问题; 常温条件下, 反应时间过了最佳时期, 溶出率下降。综合考虑, 采用常温条件下, 酸浸 2 d 进行除杂处理。尾砂常温 2 d 酸浸, Fe 的溶出率是 4.17%; 尾泥常温 2 d 酸浸, Fe 的溶出率是 11.39%。

酸化后的尾砂和尾泥为灰白色, 尾砂粒度较大, 见图 6。



Figure 6. (a) Acidized tailings; (b) Acidized tail mud

图 6. (a) 酸化后的尾砂; (b) 酸化后的尾泥

3.3.2. NaOH 的用量

为了实验的经济性，减少 NaOH 的用量，本实验主要通过配制模数为 3 左右的硅酸钠溶液，制备微晶玻璃及白炭黑。所以酸浸渣中加入 1.4 g NaOH，然后在 550℃ 下灼烧 50 min，得到样品见图 7。



Figure 7. (a) After acid leaching tailings and burning with NaOH; (b) After acid leaching tail mud and NaOH sodium hydroxide incineration

图 7. (a) 酸浸尾砂加 NaOH 灼烧后; (b) 酸浸尾泥加 NaOH 氢氧化钠灼烧后

3.3.3. 制备 Na_2SiO_3 溶液

将酸浸渣加 NaOH 灼烧完成后，随炉冷却，到 200℃ 以上加水 50 mL，70℃ 下搅拌 30 min，之后趁热过滤，得到 Na_2SiO_3 溶液，为无色透明液体。 Na_2SiO_3 溶液模数小易形成黄色或绿色液体，是因为 NaOH 过量与其中的杂质离子反应。

3.3.4. 微晶玻璃制备结果

将 Na_2SiO_3 溶液在 70℃ 下加 10% 稀盐酸至生成凝胶态，然后在 70℃ 下老化 6 h；用马弗炉在 1000℃ 灼烧，生成玻璃。

反射显微镜下看到的制备玻璃的显微结构如图 8。



Figure 8. The microstructure of the prepared glass
图 8. 制备得到的玻璃的显微结构

由图 8 可以看出制备出来的玻璃有贝壳状的玻璃结构，有少量棱状晶型结构，晶型结构少，可以加长烧结时间，使其更好地成型。

3.4. 白炭黑的制备

制备 Na_2SiO_3 溶液的方法见 3.3.1~3.3.3。

3.4.1. 絮状沉淀的生成

将 Na_2SiO_3 溶液静置一段时间后，加入 7 mL 20% NaCl 溶液，然后在 70°C 下以 $0.4\sim 0.7\text{ mL/min}$ 的速度缓慢滴加 10% 盐酸，至 pH 值在 8~9 的范围时停止，可以得到棉花状絮状沉淀，如图 9。



Figure 9. Flocculation

图 9. 絮状沉淀

将上述絮状沉淀常温陈化 0.5 h，之后通过抽滤得到沉淀，用去离子水进行水洗，洗去杂质；将沉淀放在烘箱中烘干，得到白炭黑。

3.4.2. 白炭黑的制备结果

沉淀法制备白炭黑，得到的产品粒度细，满足白炭黑的粒度要求，见图 10(a)，显微结构下的白炭黑见图 10(b)。如果陈化时间、pH 值、干燥及加酸速率等实验条件不符合要求，容易得到其他产品。如陈化时间太长，容易得到颗粒感大的产品，粒度大，如图 10(c)；没有干燥完全，容易得到硅胶类的产品，如图 10(d)。

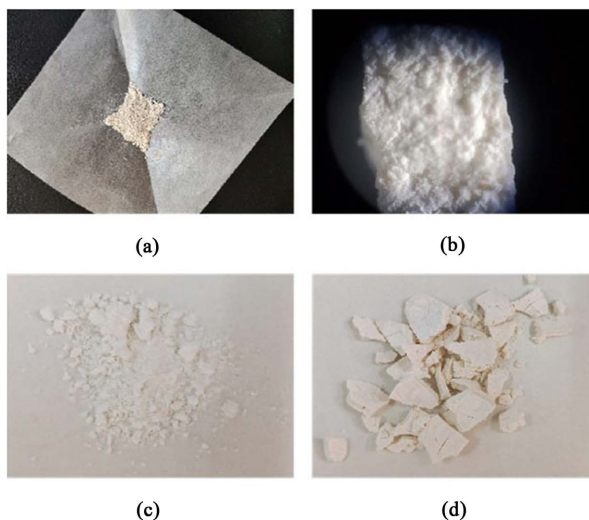


Figure 10. (a) White carbon black; (b) The microstructure of white carbon black; (c) Samples with large particle size; (d) Silicone samples

图 10. (a) 白炭黑；(b) 白炭黑的显微结构；(c) 颗粒感大的样品；(d) 硅胶类的样品

4. 结论与展望

4.1. 结论

为实现铁尾矿的生态化及低能耗利用，形成一套铁尾矿制备功能化多孔复合材料的工艺，满足工业固体废弃物 - 铁尾矿绿色、高效、高质、高值、规模化利用的市场需求，本实验通过搅拌发泡 - 自然干燥 - 高温烧结法制备了多孔陶瓷，溶胶 - 凝胶法制备了微晶玻璃，以及沉淀法制备了白炭黑。这种资源化利用方式不仅有效减少了铁尾矿的堆积量，还将其转化为具有市场价值的产品，实现了铁尾矿的高效利用。通过实验可以得到以下结论：

(1) 通过对原料配比的研究可以得到制备多孔陶瓷的最佳原料配比为尾泥 8 g、去离子水 26 mL、明胶 4 g、发泡剂 2 mL 及少量碳酸氢钠。在制备陶瓷过程中加入少量的碳酸氢钠可以提高多孔陶瓷的硬度。

(2) 对制备出的多孔陶瓷作 XRD 分析可知其中有莫来石、绿辉石、霞石、斜方钙硅石及磁赤铁矿等结构。

(3) 酸浸除杂时，从实验进程和实验污染方面考虑采用酸浸 2 d 进行铁尾矿的酸浸除杂处理。

(4) 为了实验的经济性，减少氢氧化钠的用量，本实验主要通过配制模数为 3 左右的硅酸钠溶液，制备微晶玻璃及白炭黑。通过溶胶 - 凝胶法制备的微晶玻璃在显微镜下可以观察到贝壳状的玻璃相结构，有少量棱状晶型结构。

(5) 通过沉淀法制备了粉末状白炭黑，制备白炭黑时要按照实验条件要求，否则会产生粒度大和硅胶状样品。

(6) 本研究通过大量实验确定了最佳的原料配比和工艺参数，做到了精确把控，使得制备的多孔陶瓷、微晶玻璃和白炭黑在性能上均达到了较高水平，有效提高了铁尾矿制备功能化多孔复合材料的经济性和环保性。

(7) 传统的铁尾矿处理方式往往伴随着环境污染问题，如粉尘污染、水体污染等。而本研究采用的生产工艺，如搅拌发泡 - 自然干燥 - 高温烧结法、溶胶 - 凝胶法和沉淀法等，均属于环境友好型技术，能够显著降低生产过程中的能耗和污染物排放，符合绿色发展的理念。

(8) 本研究制备的功能化多孔复合材料具有广泛的应用前景，如多孔陶瓷可用于建筑、环保、催化等领域；微晶玻璃可用于装饰、光学、电子等领域；白炭黑则可用于橡胶、塑料、涂料等行业。这些产品的市场需求量大，为铁尾矿的规模化利用提供了广阔的市场空间。

4.2. 展望

本文通过研究采用搅拌发泡 - 自然干燥 - 高温烧结法制备了多孔陶瓷，溶胶 - 凝胶法制备了微晶玻璃，以及沉淀法制备了白炭黑。但是由于实验时间、实验条件及研究水平的限制，还有一些问题需要完善，主要有以下几个方面：

(1) 本文没有对多孔陶瓷的硬度和性能方面展开进一步的研究，今后可以从烧结时间和烧结温度等方面对其进行更深入的研究；

(2) 本文在酸浸处理时产生了一些含 FeCl_2 废液，受实验时间和实验条件的限制，没有进行妥善处理，可以将其先进行氧化得到 FeCl_3 溶液，再加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，pH 值到 4 时，产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，经过处理得到 Fe_2O_3 和 CaCl_2 ；

(3) 本文通过溶胶 - 凝胶法制备微晶玻璃及沉淀法制备白炭黑，在制备硅酸钠溶液的过程中产生的沉淀也未经处理，可以考虑添加一些矿物元素进一步制备一些复合材料；

(4) 本文通过沉淀法制备白炭黑产生的生产废水也未进行处理，主要是钠盐，可以对生产废水进行钠

盐回收处理。

致 谢

本论文是在李琳老师的指导下完成的,感谢李琳老师在选题和论文上的帮助。李琳老师为人温和,平易近人。在论文完成期间,可以帮我们发现论文中的问题,让我们及时修改;做实验时,帮我们提供思路,也对我们提供了极大的支持与鼓励。同时感谢薛彦辉老师提供的理论指导,帮我指出一些实验不恰当的地方,让我能及时得到改正。祝老师们万事顺意、身体健康。

感谢师兄师姐们不厌其烦的帮我借设备和买仪器,并教会我其使用方法,可以耐心地解决我遇到的问题。愿他们前程似锦、一路繁花。

感谢舍友,每一句称赞、每一句安慰、每一次支持,都帮助我走向更好的发展,有她们陪在我的身边,可以感觉的安心放心。

感谢家人,他们的支持,让我可以无忧地专心学业;他们的理解,让我可以选择自己想走的道路。他们是我最坚实的后勤保障,也是我最温暖的港湾。

感谢自己,不放弃,不妥协。

即将走向下一个阶段的我,对于要面临的挑战,我会勇敢迎难而上,始终保持初心、砥砺前行。

参考文献

- [1] 关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见[EB/OL].
https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2021-03/25/content_5595566.htm, 2024-11-10.
- [2] 顾晓薇, 艾莹莹, 赵昀奇, 等. 铁尾矿资源化利用现状[EB/OL]. 中国有色金属学报, 2022-01-29.
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220112.1844.002.html>, 2024-11-10.
- [3] 吴浩. 我国尾矿资源综合利用研究进展与展望[J]. 资源信息与工程, 2022, 37(3): 102-104.
- [4] 杜鑫, 傅国辉, 褚会超, 等. 铁尾矿特性分析及其利用技术现状和展望[J]. 中国矿业, 2024, 33(2): 115-124.
- [5] 邓小龙, 李茂林, 刘旭, 等. 磁选-絮凝-反浮选从山东某铁尾矿中回收铁试验[J]. 金属矿山, 2018(6): 172-178.
- [6] 周伟伦, 廖正家, 陈涛, 等. 利用铁尾矿制备烧结砖的可行性及烧结固化机理[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1670-1678.
- [7] Young, G. and Yang, M. (2019) Preparation and Characterization of Portland Cement Clinker from Iron Ore Tailings. *Construction and Building Materials*, **197**, 152-156. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.236>
- [8] Coura, Í.R., Carmignano, O.R.D.R., Heitmann, A.P., Lameiras, F.S., Lago, R.M. and de Patricio, P.S. (2021) Use of Iron Mine Tailing as Fillers to Polyethylene. *Scientific Reports*, **11**, Article No. 7091.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-86456-z>
- [9] 杜艳强, 段文峰, 赵艳. 金属尾矿处置及资源化利用技术研究[J]. 中国矿业, 2021, 30(8): 57-61.
- [10] 刘文博, 姚华彦, 王静峰, 等. 铁尾矿资源化综合利用现状[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 268-270.
- [11] 邓文, 江登榜, 杨波, 等. 我国铁尾矿综合利用现状和存在的问题[J]. 现代矿业, 2012, 27(9): 1-3.
- [12] 尹琛, 白丽梅, 李绍英, 等. 铁尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 41-53.
- [13] 杨亚东, 刘新亮, 张冰, 等. 铁尾矿资源综合利用现状研究[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(1): 28-32.
- [14] Zhang, X., Yang, H. and Cui, Z. (2018) Evaluation and Analysis of Soil Migration and Distribution Characteristics of Heavy Metals in Iron Tailings. *Journal of Cleaner Production*, **172**, 475-480.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.277>
- [15] 梅国栋. 尾矿综合利用与无尾矿山建设探讨[J]. 金属矿山, 2010(10): 142-145.
- [16] 王小娜, 王雯珺, 樊巍巍, 等. 基于层次分析法和专家综合评估法的铁尾矿综合利用技术评估[EB/OL]. 环境保护科学, 2024-01-07. <https://doi.org/10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.202409018>, 2024-11-10.
- [17] Wu, Z., Sun, L., Pan, J. and Wang, J. (2018) Fiber Reinforced Highly Porous γ -Y₂Si₂O₇ Ceramic Fabricated by Foam-Gelcasting-Freezing Drying Method. *Scripta Materialia*, **146**, 331-334. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.12.017>
- [18] 石鑫, 杨绍利, 马兰. 利用尾矿制备多孔陶瓷的研究进展[J]. 四川冶金, 2019, 41(5): 15-20.

-
- [19] 刘晓倩, 周洋, 刘旭峰, 等. 碳热还原法制备铁尾矿多孔陶瓷的结构与性能[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 56-63.
- [20] 李润丰. 铁尾矿多孔陶瓷/石蜡复合相变储能材料的制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2019.
- [21] 崔孝炜, 刘信伟, 邓婉心, 等. 利用铁尾矿制备高强结构材料的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(3): 112-117.
- [22] 赵建新. 溶胶-凝胶法制备铁尾矿微晶玻璃的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2019.
- [23] 王明. 铁尾矿黑色微晶玻璃制备工艺概述[J]. 现代矿业, 2020, 36(6): 252-254.
- [24] 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.
- [25] 黄柱成, 田百洲, 梁之凯, 等. 含硅尾渣常压碱浸及浸出液制备白炭黑的研究[J]. 金属矿山, 2021(4): 215-220.
- [26] 龙金芬, 金肖肖, 黄桥风, 等. 白炭黑制备的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(11): 35-37.
- [27] Cheng, Q., Xu, C., Huang, W., Ma, C., Fan, G., Yan, J., *et al.* (2019) Preparing High Purity White Carbon Black from Rice Husk. *Food Science & Nutrition*, **8**, 575-583. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1345>