

工业固废制备微晶玻璃的研究动态

刘红盼¹, 黄小凤^{1*}, 马丽萍¹, 李国标¹, 蒋明², 付建秋¹, 陈丹莉¹

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500;

2. 云南农业大学资源与环境学院, 云南 昆明 650201)

摘要:从资源再生利用角度, 概述了工业废渣、尾矿尾砂等固废制备建筑微晶玻璃的研究现状及发展动态, 并对矿渣制备微晶玻璃的研究方向进行了展望。

关键词:工业废渣; 尾矿尾砂; 微晶玻璃

中图分类号: TQ171.72

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0033-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.008

Research trends of glass-ceramics prepared by using industry solid waste

LIU Hong-pan¹, HUANG Xiao-feng^{1*}, MA Li-ping¹, LI Guo-biao¹, JIANG Ming²,
FU Jian-qiu¹, CHEN Dan-li¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract: In this study, the research status and the trends of preparation of building glass-ceramics by using industrial waste slag, tailings and other industrial solid waste are summarized. The prospects of industrial glass-ceramics are discussed in the end.

Key words: industrial waste residue; tailings; glass-ceramics

工业固体废物主要包括冶金、化学、机械等工业生产部门产生的固体废物^[1], 其特点是数量大、种类多、成分复杂, 处理难度大, 已受到当今世界各国的普遍关注。据统计, 2012年我国工业固体废物的总产生量为33.25亿t, 其中87%的固废是由矿产采掘、金属冶炼、电力等七大行业产生的^[2], 但其总量的综合利用率仅为61.5%。工业固体废物在占用大量土地进行堆存的同时, 又通过与外界环境发生化学反应, 引起地球环境化学的变化, 最终影响人体健康。目前, 利用工业固废制备不同性能的微晶玻璃, 解决工业废渣堆存带来的经济、环境和社会问题已日益成为行业专家、政府部门和人民群众关注的焦点。近年来, 国内外学者在工业固废制备微晶玻璃方面开展了大量工作, 特别在利用工业废渣和尾矿制备微晶玻璃方面取得了一定的成果。微晶玻璃是一种通过调整热处理制度进而促进玻璃内部析出具有纤细显微结构的多晶材料^[3]。微晶玻璃作为新型材料, 与玻璃、花岗岩和天然大理石相比, 具有硬度大、化学稳定性好、机械强度高优点, 广泛应用于建材、航空、电子、国防等领域。在科技部发布的“十二五”国家科技计划材料领域的项目征集指南中, “工业微晶玻璃”被列入备选项目, 被誉为

跨世纪的综合材料。

微晶玻璃按组成体系可分为三元体系(如 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$)微晶玻璃和四元体系(如 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$)微晶玻璃; 根据所用原料又可分为2类, 一是工业废渣微晶玻璃, 主要包括矿渣微晶玻璃(如高炉矿渣、钢渣、铬渣微晶玻璃等)和灰渣微晶玻璃(如粉煤灰、飞灰微晶玻璃等); 二是尾矿尾砂微晶玻璃, 主要是指金尾砂、铜尾砂、钨尾矿微晶玻璃等。笔者在查阅大量的文献资料基础上, 对目前工业固体废物制备微晶玻璃的研究状况进行了综述, 为工业固体废物制备微晶玻璃的研究提供理论依据及方向。

1 工业废渣微晶玻璃

1.1 高炉矿渣微晶玻璃

高炉渣是冶炼生铁过程中由脉石、焦炭、助熔剂等经过1400~1600℃下高温熔融后排出的固体废物。国内外研究者开展了大量高炉渣制备微晶玻璃的研究, 对各种高炉渣的化学成分测定结果如表1所示。

由表1可知, 即使高炉渣的来源不同, 但其化学成分及含量差异较小, 其主要成分是 CaO 、 SiO_2 、

收稿日期: 2015-07-08; 修回日期: 2015-11-04

基金项目: 昆明理工大学校人培基金(KKZ3201422009); 分析测试基金(20140562, 20150471)

作者简介: 刘红盼(1988-), 男, 博士生, 主要从事工业固废资源化利用研究; 黄小凤(1972-), 副教授, 研究方向为固废资源化利用和大气污染控制工程, 通讯联系人, 0871-65920507, hxfkm@sina.com。

表1 高炉渣的化学组成(质量分数) %

来源	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TFe	其他
Francis ^[4]	26.64	36.97	14.79	6.70	0.33	12.95
岳钦艳等 ^[5]	37.59	33.46	7.78	9.67	0.11	11.39
罗国萍等 ^[6]	34.46	35.94	12.08	10.10	1.20	7.97
Zhao 等 ^[7]	38.09	33.41	14.45	9.64	0.38	3.65
Liu 等 ^[8]	36.36	37.63	12.54	10.25	0.45	0.26

表2 不同炼钢过程中钢渣的化学组成(质量分数) %

种类	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO
转炉渣						
马钢	43.15	15.55	3.84	3.42	5.19	19.22
鞍钢	45.37	8.84	3.29	7.98	8.79	21.38
平炉渣						
马钢	43.97 ~ 52.72	12.10 ~ 16.38	2.70 ~ 6.83	5.93 ~ 12.42	2.70 ~ 7.42	10.49 ~ 18.53
鞍钢	16.52 ~ 37.79	16.64 ~ 32.77	1.10 ~ 9.64	11.15 ~ 20.01	1.79 ~ 7.02	7.97 ~ 26.92

Al₂O₃, 可作为生产 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 或 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃的原料。Francis^[4] 利用高炉渣成功制备出了微晶玻璃, 其主要晶相为钙黄长石和透辉石, 通过对微晶玻璃内部针状晶粒的分析确定其为三维体积晶化。岳钦艳等^[5] 探讨了 TiO₂ 的添加量对高炉渣微晶玻璃析晶的影响, 结果显示, 随 TiO₂ 添加量的增加, 高炉渣微晶玻璃的析晶活化能呈现先减少后增加的趋势。当 TiO₂ 的添加量为质量分数 4% 时, 样品中的透辉石和金红石晶相析出较多, 效果最优。罗国萍等^[6] 研究了 P₂O₅ 作为晶核剂对高炉渣微晶玻璃在热处理过程中核化、晶化温度的影响。随着 P₂O₅ 的增加, 析晶峰的温度变化呈现先增加后降低的趋势, 微晶玻璃中的矿物相也由氟磷灰石向霞石转变, 当 P₂O₅ 的添加量为质量分数 8% 时, 微晶玻璃样品性能最优。Zhao 等^[7] 通过正交试验对微晶玻璃微观结构进行研究, 结果表明, 当核化温度为 780℃, 核化时间 0.5 h; 最佳晶化温度为 960℃, 晶化时间 1.5 h 时效果最佳, 其结晶相为辉石类, 抗弯强度约为 45.8 MPa, 添加 CaF₂ 后晶粒尺寸减小, 抗弯强度达到 120 MPa。Liu 等^[8] 利用高炉渣, 采用钾长石作为添加剂可以制得主晶相为钙铝黄长石, 显微硬度为 5.2 GPa, 抗弯强度高于 85 MPa 的微晶玻璃。覃扬颂等^[9] 对电炉法制备黄磷过程中产生的黄磷炉渣直接来制备建筑装饰用微晶玻璃进行了可行性探讨。刘红盼等^[10] 在前人研究的基础上用熔融法进一步探讨了 TiO₂ 晶核剂对自然冷却黄磷炉渣微晶玻璃的析晶行为影响。由此可见, 以高炉废渣中含有的 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 等成分作为微晶玻璃的结构骨架是有益的, 但对于高炉废渣中单一组分对微晶玻璃的影响有待进一步的探讨。

1.2 钢渣微晶玻璃

我国钢渣的排出量在总量上仅次于高炉矿渣的产生量。由于炼钢方法、炉料和炼钢过程的不同造成了钢渣的化学组分的差异, 我国马鞍山钢铁和鞍山钢铁的平炉钢渣和转炉钢渣成分分析结果如表 2^[11] 所示。

从表 2 可以看出, 钢渣中的主要种类是 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、FeO, 这些化学成分是制备 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 或 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃的必要组分, 钢渣中的 Fe₂O₃ 和 FeO 可以作为晶核剂促进微晶玻璃的析晶。Ren 等^[12] 考察了 Fe₂O₃ 对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃显微结构和力学性能的影响, 结果发现, Fe₂O₃ 的增加使整个体系的析晶活化能变大, 析晶峰温度降低, 析出晶体的晶粒尺寸变小。钢渣中若含有 V₂O₅、TiO₂ 等, 这些物质也同样可以作为有效晶核剂促进钢渣微晶玻璃的析晶^[13]。Francis^[14] 研究了利用钢铁炉渣和飞灰协同制备微晶玻璃的可行性, 并利用 DTA 来分析不同升温速率和颗粒大小对样品晶体生长的影响。Zhang 等^[15] 探讨了在热态混熔后钢渣和辅料制备微晶玻璃的方法, 为熔融态钢渣的直接利用提供了参考依据。

1.3 铬渣微晶玻璃

铬渣中含有的可溶性 Cr⁶⁺ 能够在人体内富集, 对皮肤和黏膜具有强烈的腐蚀作用, 长期接触会出现中毒症状, 属于危险固体废物。因此, 铬渣的资源化利用主要通过将 6 价铬固化或者还原。可利用铬渣制备微晶玻璃, 通过炉膛的高温使 6 价铬转化为 Cr₂O₃, 而 Cr₂O₃ 可作为良好的晶核剂被固定于微晶玻璃的晶格中, 从而为铬渣的资源化利用提供参考依据。国内一些地区铬渣的化学成分分析结果见表 3。

表3 铬渣的化学组成(质量分数) %

来源	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ⁶⁺
肖汉宁等 ^[16]	29.65	6.54	11.5	29.25	12.45	6.24	2.42
贝丽娜 ^[17]	33.74	11.02	7.64	23.16	7.17	1.65	

如表 3 所示, 铬渣中的 SiO₂ 含量较少, 需外加石英砂或其他含硅丰富的辅料才可以制备属于 CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ 或 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统的微晶玻璃。肖汉宁等^[16] 在高温还原气氛条件下将

Cr^{6+} 转化为 Cr_2O_3 作为晶核剂,微晶玻璃中残留的 Cr^{6+} 含量为 0 ~ 0.4 mg/L, 低于国标 (GB 4280—1984) 铬盐工业污染物排放标准要求, 铬渣及其他废渣的总利用率可达 50%。但铬渣用量不宜过大, 因其在硅酸盐系统中难熔, 会增加能量的消耗, 导致成本升高, 并且微晶玻璃样品中残余 Cr^{6+} 的含量亦会相应增加。Pillay 等^[18] 探讨了氧化钙和氧化铬混合后的氧化反应速率和固溶体的形成过程。以上分析可知, 利用铬渣中含有的 Cr_2O_3 作为晶核剂来制备微晶玻璃可提高铬渣的消耗量, 进一步降低微晶玻璃制备成本, 为其资源化利用开辟了一条新途径。

1.4 灰渣微晶玻璃

目前, 对灰渣微晶玻璃的研究主要集中在利用粉煤灰和飞灰制备微晶玻璃上。粉煤灰一般有 2 种: 一种含有大量硅、铝及少量石灰和硫; 另一种硅铝含量少, 具有类似水泥的性能。以粉煤灰为主要原料的优点是粒径小, 无需再研磨。粉煤灰的化学成分见表 4。

表 4 粉煤灰的化学组成 (质量分数) %

来源	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	其他
苏昊林等 ^[19]	2.8248	58.7229	27.4874	0.7270	5.7927	1.1263	3.3189
姚树玉等 ^[20]	4.5	50.7	30.3	1.32	6.43	1.24	5.51

粉煤灰中 CaO 的含量低于矿渣, 而 Al_2O_3 含量又高于矿渣, 需加入一定量含钙材料以制备性能较好的微晶玻璃。姚树玉等^[21] 利用烧结法制备 CAS 系微晶玻璃, 并利用 JMA 方程对微晶玻璃的析晶活化能进行了探讨, 结果表明, 微晶玻璃中主晶相为 β -硅灰石, 并没有随升温速率的改变而改变。姚树玉等^[20] 利用红外光谱和电子探针-波谱分析方法探讨了 $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系粉煤灰微晶玻璃中主晶相 α -硅灰石晶体的化学式为 $(\text{Na}_{0.00567}\text{B}_{0.10221}\text{Al}_{0.00866}\text{Mg}_{0.05267}\text{Ca}_{5.62669}\text{Ba}_{0.00589}\text{K}_{0.02157}\text{Fe}_{0.00913}\text{Zn}_{0.03460}\text{Sb}_{0.00555}\text{Cr}_{0.00009})[\text{Si}_{6.03626}\text{O}_{18}]$, 为微晶玻璃中晶体的研究提供了新思路。

飞灰是垃圾焚烧烟气中捕集下来的细灰, 由于其颗粒细小能够吸附烟气中的重金属, 常被当作危险废物。飞灰中含有制备玻璃所需成分 CaO、SiO₂ 等, 利用飞灰制备出的微晶玻璃主晶相为透辉石系, 其浸出毒性均符合国家安全要求。Park 等^[22] 采用熔融法用韩国釜山垃圾焚烧飞灰为主要原料, 掺入了一定量 SiO₂、MgO 和晶核剂 TiO₂, 获得了主晶相为透辉石 ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) 的微晶玻璃, 有很好的抗压抗折能力。Cheng 等^[23] 以台北垃圾焚烧飞灰为主要原料, 通过熔融法和烧结法制备微晶玻璃, XRD

分析结果表明, 2 种方法得到的微晶玻璃主晶相都为透辉石和钙铝黄长石。Karamanov 等^[24] 采用了玻璃颗粒烧结法, 探讨了不同升温速率对微晶玻璃的影响, 以快速升温 (升温速率 > 20°C/min) 的方式制备出气孔率较低的垃圾飞灰微晶玻璃。

1.5 复合废渣微晶玻璃

由于不同种类矿渣的化学组成不同, 也可利用不同矿渣成分的互补来协同制备微晶玻璃。李国标等^[25] 提出了利用不同固废的成分互补可以降低生产成本以提高固废利用效率。杨梅等^[26] 以 CaF_2 和 TiO₂ 作为复合晶核剂, 经高温熔融、水淬和晶化处理等过程制得晶粒尺寸大约为 4 μm , 主晶相为黄长石的微晶玻璃。其煤矸石与粉煤灰废弃物的利用率达到 50% 以上。李玉华等^[27] 以废玻璃和煤矸石为主要原料, 采用烧结法制备得到以透辉石和硅灰石为主晶相、密度 0.93 g/cm³、抗压强度 6.7 MPa 的新型微晶泡沫玻璃, 为煤矸石制备建筑装饰用微晶玻璃提供了一种思路。

2 尾矿尾砂微晶玻璃

尾矿是一种可再生资源, 是矿物分选出目标组分后的产物, 其主要成分是 SiO₂、Al₂O₃ 等。金尾矿含有 S、Mn、Fe 等元素, 可在一定范围内促进玻璃的整体析晶。王志强等^[28] 研制了一种主晶相为硅灰石、透辉石及其固溶体类晶体的金矿渣微晶玻璃, 平均抗折强度 > 72.5 MPa, 平均显微硬度 > 800 kg/mm², 表面失重法测得的水解等级为 I 级, 失重率 < 0.3 mg/100 cm²。铜矿尾砂中除了 SiO₂、Al₂O₃, 还有一定量的 Fe₂O₃、CaO、Na₂O 等。目前, 高硅型是利用率最高的铁尾矿, 利用率达到 60% 以上, 而高铝型和高钙镁型铁尾矿在微晶玻璃方面的研究较少。Tomohiro 等^[29] 进行了利用粉末烧结法制备高岭土尾矿微晶玻璃的研究, 微晶玻璃的主晶相为透辉石和钙长石, 平均显微硬度为 7.5 GPa。

3 结语及展望

经过多年的发展, 关于微晶玻璃材料的配方设计、热处理工艺研究及应用等方面都取得了很大的进展。但我国微晶玻璃制造工艺及设备的专利申请总量仅占世界专利申请总量的 32%^[30], 与国外微晶玻璃的发展研究有一定差距。随着现代建筑装饰行业的迅速发展, 微晶玻璃所具有的优异性能、低价格、低能耗, 明显优于传统的天然大理石等材料, 具有较大的潜力成为天然石材的理想替代品和 21 世纪理想的装饰材料。

目前,制备微晶玻璃的方法主要为烧结法、整体析晶法和溶胶-凝胶法。利用烧结法可以降低熔化温度、容易析晶,但是微晶玻璃很容易出现多孔等问题。整体析晶法能够大量利用废渣并且可以制备出不同形状的致密微晶玻璃,但其要求的温度较高、能耗较大。溶胶-凝胶法能够大幅降低制备时的温度,能够得到结构致密的微晶玻璃,缺点是絮状体较难形成和成本太高。目前,工业废渣制备微晶玻璃的研究主要集中于生产工艺上,对于核化温度、晶化温度、核化时间、晶化时间以及升温速率的确定主要是通过实验或者前人经验来确定,对其微晶化过程中的热传导和晶体的生长变化情况缺乏深入的研究。笔者认为,关于矿渣微晶玻璃的研究应该集中在以下几个方面。

(1) 微晶玻璃内部晶核剂的作用机理系统研究。

(2) 提高工业废渣制备微晶玻璃的利用率。

(3) 进一步探讨微晶玻璃在微晶化过程中各项工艺参数对微晶玻璃的影响机理。

(4) 建立不同体系微晶玻璃的热传导模型,对其工艺参数进行优化以降低能耗。

(5) 深入研究微晶玻璃微晶化过程中晶体的生长过程。

参考文献

- [1] 宁平. 固体废物处理与处置[M]. 北京:高等教育出版社,2007:204-205
- [2] 中国环境保护产业协会固体废物处理利用委员会. 我国工业固体废物处理利用行业2013年发展综述[J]. 中国环保产业,2014,(12):10-16.
- [3] Rawlings R D, Wu J P, Boccaccini A R. Glass-ceramics: Their production from wastes—A review[J]. Journal of Materials Science, 2006,41(3):733-761.
- [4] Francis A A. Conversion of blast furnace slag into new glass-ceramic material[J]. Journal of the European Ceramic Society,2004,24(9):2819-2824.
- [5] 岳钦艳,张升晓,于慧,等. TiO_2 加入量对高炉渣微晶玻璃析晶的影响[J]. 过程工程学报,2007,7(2):327-331.
- [6] 罗果萍,于文武,王艺慈,等. P_2O_5 对包钢高炉渣微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 硅酸盐通报,2013,32(2):283-288.
- [7] Zhao Y, Chen D, Bi Y, et al. Preparation of low cost glass-ceramics from molten blast furnace slag[J]. Ceramics International,2012,38(3):2495-2500.
- [8] Liu H, Lu H, Chen D, et al. Preparation and properties of glass-ceramics derived from blast-furnace slag by a ceramic-sintering process[J]. Ceramics International,2009,35(8):3181-3184.
- [9] 覃扬颂,王重华,黄小凤,等. 熔融态黄磷炉渣的综合利用现状[J]. 化工进展,2012,31(10):2319-2323.
- [10] 刘红盼,黄小凤,马丽萍,等. TiO_2 对自然冷却黄磷炉渣微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 人工晶体学报,2014,43(6):1561-1567.
- [11] 建材情报资料. 国外矿渣微晶玻璃资料汇编(第2集)[Z]. 国家建委材料科学研究院技术情报所,1973.
- [12] Ren Xiang-zhong, Zhang Wei, Zhang Yong, et al. Effects of Fe_2O_3 content on microstructure and mechanical properties of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2015,1:137-145.
- [13] Wang Q, Yan P, Feng J. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,186(2/3):1070-1075.
- [14] Francis A A. Crystallization kinetics of magnetic glass-ceramics prepared by the processing of waste materials[J]. Materials Research Bulletin,2006,41(6):1146-1154.
- [15] Zhang K, Liu J, Liu W, et al. Preparation of glass-ceramics from molten steel slag using liquid-liquid mixing method[J]. Chemosphere,2011,85(4):689-692.
- [16] 肖汉宁,时海霞,陈钢军. 利用铬渣制备微晶玻璃的研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2005,32(4):82-87.
- [17] 贝丽娜. 铬渣微晶玻璃析晶行为的研究[J]. 金属材料与冶金工程,2008,36(2):19-21.
- [18] Pillay K, Von Blottnitz H, Petersen J. Ageing of chromium(III)-bearing slag and its relation to the atmospheric oxidation of solid chromium(III)-oxide in the presence of calcium oxide[J]. Chemosphere,2003,52(10):1771-1779.
- [19] 苏昊林,王立久,汪振双. CAS系粉煤灰微晶玻璃制备工艺试验研究[J]. 功能材料,2011,42(7):1342-1345,1350.
- [20] 姚树玉,王宗峰,韩野,等. 粉煤灰微晶玻璃的结构分析及其晶体化学式的确定[J]. 材料热处理学报,2013,34(6):30-33.
- [21] 姚树玉,姚玉随,韩野,等. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系粉煤灰微晶玻璃的析晶动力学及电子探针分析[J]. 硅酸盐学报,2012,40(1):170-174.
- [22] Park Y J, Heo J. Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials,2002,91(1):83-93.
- [23] Cheng T W, Ueng T H, Chen Y S, et al. Production of glass-ceramic from incinerator fly ash[J]. Ceramics International,2002,28(7):779-783.
- [24] Karamanov A, Pelino M, Hreglich A. Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes—part I: The influence of the heating rate on the sinter-crystallisation[J]. Journal of the European Ceramic Society,2003,23(6):827-832.
- [25] 李国标,黄小凤,刘红盼,等. 复合固废微晶玻璃研究现状[J]. 硅酸盐通报,2014,33(12):3219-3224.
- [26] 杨梅,邱克辉,龙剑平,等. 利用煤炭固体废物制备微晶玻璃[J]. 实验室研究与探索,2011,30(5):42-45.
- [27] 李玉华,徐风广,郝兵. 利用煤矸石制备微晶泡沫玻璃的研究[J]. 玻璃与搪瓷,2011,39(6):1-5.
- [28] 王志强,唐乃岭,张睿,等. 金矿渣微晶玻璃及其制备方法:CN,102249545A[P]. 2011-11-23.
- [29] Tomohiro T, Yoshihiro T, Yoshikazu K. Preparation and properties of $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics from kaolin clay refining waste(kira) and dolomite[J]. Ceramics International,2004,30(6):983-989.
- [30] 李珊珊,陈胜尧,彭芳芳,等. 从专利申请浅析我国微晶玻璃现状及发展趋势[J]. 新材料产业,2012,(3):32-35. ■