

高炉渣及含铅玻璃制备微晶玻璃

Preparation of Microcrystalline Glass by Blast Furnace Slag and Leaded Glass

供稿|邓释禅¹, 李传辉¹, 王福明¹, 闫炳基², 文璐², 国宏伟² / DENG Shi-chan¹, LI Chuan-hui¹, WANG Fu-ming¹, YAN Bing-ji², WEN Lu², GUO Hong-wei²

内容导读

文章探究了以高炉渣与CRT玻璃(含铅)作为主要原料制备微晶玻璃的可行性, 研究了最优原料配比, 并分析确定了与之相对应的热处理制度。实验证明, 在加入BaO、MgO、Al₂O₃、B₂O₃等试剂之后可以使基础玻璃发生晶化并在最优配比下可以制备出内部晶化良好的微晶玻璃。同时, 实验分析了与该组配比相对应的热处理制度, 确定其核化温度为780℃, 核化时间为30 min, 晶化温度为920℃, 晶化时间为90 min。综合研究认为在添加改性剂的情况下, 可以利用高炉渣和含铅玻璃制备得到性能优良的微晶玻璃。

在高炉炼铁过程中产生的高炉渣是一种性能良好的硅酸盐材料, 其化学成分与天然矿石、硅酸盐水泥相似。且由于在高炉渣处理过程中采用急冷水淬处理, 使得其中含有大量没能形成稳定晶体的物质, 同时将大量没能释放出来的热能转化为化学能储存起来, 从而使高炉渣具有了潜在的化学活性, 因此将高炉渣进行有效回收和高效利用具有十分重要的意义^[1]。

虽然高炉渣已广泛应用于建材领域, 但一方面由于其所含化学成分的限制, 高炉渣产品在生活中的高效应用还存在一定的局限; 另一方面则是因为其中的有价值元素尚未能做到回收再利用, 不仅无法高效应用, 而且还造成了资源的浪费。因此, 目前亟需寻求一种更加经济且高效的高炉渣处理工艺^[2-3]。

将高炉渣应用在石材领域的研究已经引起了越来越多的重视。近几年来, 高炉渣在石材领域应

用的有关报道大多采用的仍是人工配渣或是添加大量的化学试剂, 且由于实际工业应用方面仍旧存在困难, 所以大规模的工业实践目标并没有实现^[4-6]。

另一方面, 国内废弃CRT玻璃存在铅污染的问题, 如何安全高效处理废弃CRT玻璃已经成为一个全球性的难题。本文研究了采用CRT玻璃代替人工配渣及化学添加试剂, 力图达到最大化利用高炉渣资源, 同时有效处理CRT玻璃等废弃污染物, 无疑具有极高的经济价值和环境价值^[7-8]。

实验内容

实验原料

实验原料主要有高炉渣以及CRT玻璃。其中高炉渣已经进行了初步的处理——将从高炉流出的呈热熔状态的高炉渣进行水冲急速冷却, 从而得到疏

作者单位: 1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215021

松颗粒。在实验室中,进一步对高炉渣进行处理,利用球磨机进行球磨从而得到高炉渣超细粉,用于进一步实验。所用CRT玻璃为锥玻璃,即在工厂中已被初步破碎成小块,在实验室中进一步破碎成较

小颗粒,最后使用球磨机磨成细粉。所用其他试剂为石英砂以及BaO、Al₂O₃、MgO、Na₂CO₃、ZnO、B₂O₃等化学纯试剂。高炉渣、CRT锥玻璃等主要原料具体成分见表1。

表1 制备微晶玻璃的主要原料化学成分(质量分数)

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	其他	%
高炉渣	33.9	16.5	35.2	10.1	0.4	0.6	0.5	<0.1	2.7	
CRT锥玻璃	52.5	0.3	3.7	2.7	0.3	6.9	6.2	23.6	3.5	
石英砂	98.5	0.5	—	—	<0.2	—	—	—	—	

基础玻璃的制备

制备微晶玻璃的实验材料配比如表2所示。将4组原料按配比混合均匀后放入200 mL的刚玉坩埚内,于硅钼炉中加热至1400℃保温2 h进行熔制,将一部分得到的玻璃熔液进行水淬,其余的倒入模具中成型。

差热分析

将水淬后的玻璃磨成粉,过200目筛,采用DSC-TG差热分析仪进行热分析测定,参比物为高纯氧化铝坩埚,升温速度为5℃/min,通氩气保护,温度范围为室温~1200℃,根据DSC结果确定热处理制度。

表2 制备微晶玻璃的实验材料配比设计(质量分数)

组别	CRT锥玻璃	高炉渣	石英砂	BaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ CO ₃	锌	硼砂	澄清剂	%
1	10.0	40.0	30.5	3.0	3.0	3.5	3.0	5.0	2.0	0.5	
2	20.0	30.0	30.5	3.0	3.0	3.5	3.0	5.0	2.0	0.5	
3	30.0	20.0	30.5	3.0	3.0	3.5	3.0	5.0	2.0	0.5	
4	40.0	10.0	30.5	3.0	3.0	3.5	3.0	5.0	2.0	0.5	

XRD及扫描电镜分析

将热处理后的微晶玻璃磨成粉,采用X射线衍射分析仪进行分析,得到微晶玻璃粉末的衍射图谱。室温下将热处理得到的微晶玻璃切割后放入质量分数为4%的氢氟酸溶液中浸泡10~15 s,并采用酒精进行超声波清洗,烘干后制样喷金粉。

结果与讨论

基础玻璃的DSC分析

对四组基础玻璃进行DSC差热分析,得到相应的差热曲线如图1所示,可以看出:

1) 1号样品曲线在680℃左右向下陷,说明发生了吸热,这一温度对应玻璃的转变温度。而900~950℃有明显的放热峰,峰很尖锐,说明结晶速率很大,但峰的面积过小,说明晶化程度不高。

2) 2号样品曲线在640℃左右向下陷,代表了玻璃的转化温度。880~950℃为结晶峰,峰跨度大,说明晶化过程易于控制。峰较为平缓而且峰的面积也较大,说明晶化程度好。

3) 3号样品曲线在630℃有向下趋势,代表其玻璃转化温度。在900~960℃有结晶峰,但是温度范围较窄,不易控制晶化过程。

4) 4号样品曲线在570℃有向下趋势,代表了玻璃的转化温度。在850~950℃有结晶峰,但是结晶峰面积较小,说明结晶程度一般。

在对样品DSC曲线进行分析后,发现玻璃的晶化温度范围就是曲线结晶峰的温度范围,并且结晶峰峰值温度越低,越容易结晶。而之前已有实验证明,玻璃的核化温度一般高于玻璃转化温度100℃~150℃,因此也可以得到每组样品的核化温度。总结可以得到每组样品的热处理制度(晶化处理)如表3所示。

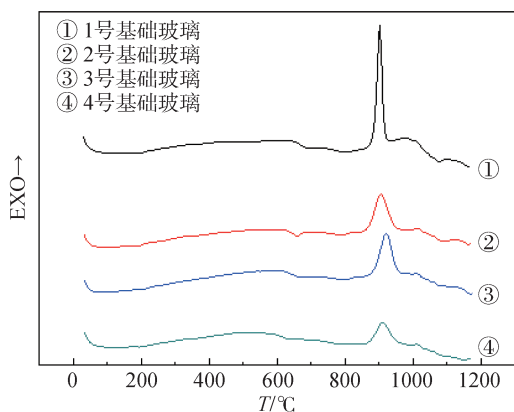


图1 基础玻璃的DSC曲线

表3 基础玻璃的热处理制度

组别	核化温度/°C	核化时间/min	晶化温度/°C	晶化时间/min
1	790	30	920	90
2	780	30	920	90
3	770	30	930	90
4	760	30	920	90

实验结果直观分析

基础玻璃经过晶化处理后得到的样品如图2所示。

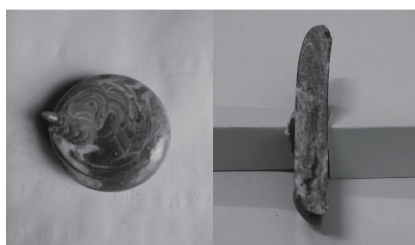
对样品进行直观分析可以得到：

1) 1号样品最直观的表现是微晶玻璃颜色发生了变化，不论是从表面还是经过切割后观察断层，都发现该组样品晶化后同时产生了白色与黑色的晶相，有可能是产生了两种不同晶相，具体结论还要经过进一步的分析才能确认。

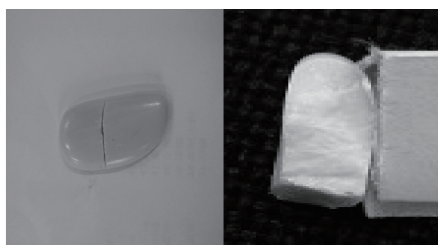
2) 2号样品是外观形貌与微晶玻璃最类似的一组，经切割后观察断层可以看出样品内部晶化非常均匀，没有分层，也没有产生玻璃相或者其他晶相。

3) 3号样品经切割后可以看出发生了表面晶化，晶相为白色，但是结晶层厚度较厚，内部为玻璃相，结晶相与玻璃相分层明显。

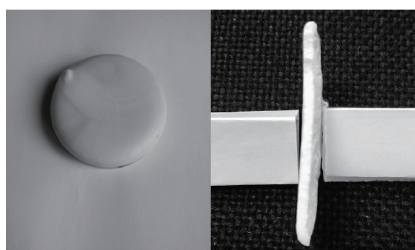
4) 4号样品经过切割后观察断面可以看出发生了表面晶化，晶相为白色，晶相厚度与3号样品相似，晶相层与玻璃层分层明显。



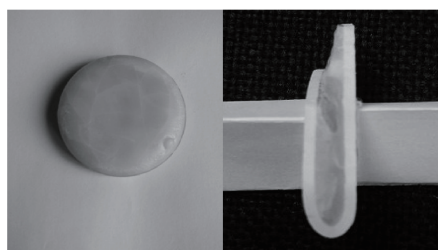
(a) 1号微晶玻璃的表面及断面



(b) 2号微晶玻璃的表面及断面



(c) 3号微晶玻璃的表面及断面



(d) 4号微晶玻璃的表面及断面

图2 晶化处理后得到的微晶玻璃照片

X射线衍射(XRD)物相分析

对4组样品做XRD物相分析，其中对3号和4号分层的样品分别测试其表面晶相层与内部玻璃层，结果如图3所示。

由XDR图可以看出，1号样品中存在两种含量都很高的相——硅灰石相和烧石膏相，有可能是造成

成品颜色变化的原因，但是没有出现目标晶相——透辉石；2号样品中发现了透辉石晶相的存在，同时发现含量不低的铝硅石存在；3号样品由于只发生了表面晶化，因此将表面结晶相和内部玻璃相分别进行检测，结果发现表面结晶相中出现了硅灰石晶相，同时产生铁酸钙晶相，内部玻璃相中无晶相存

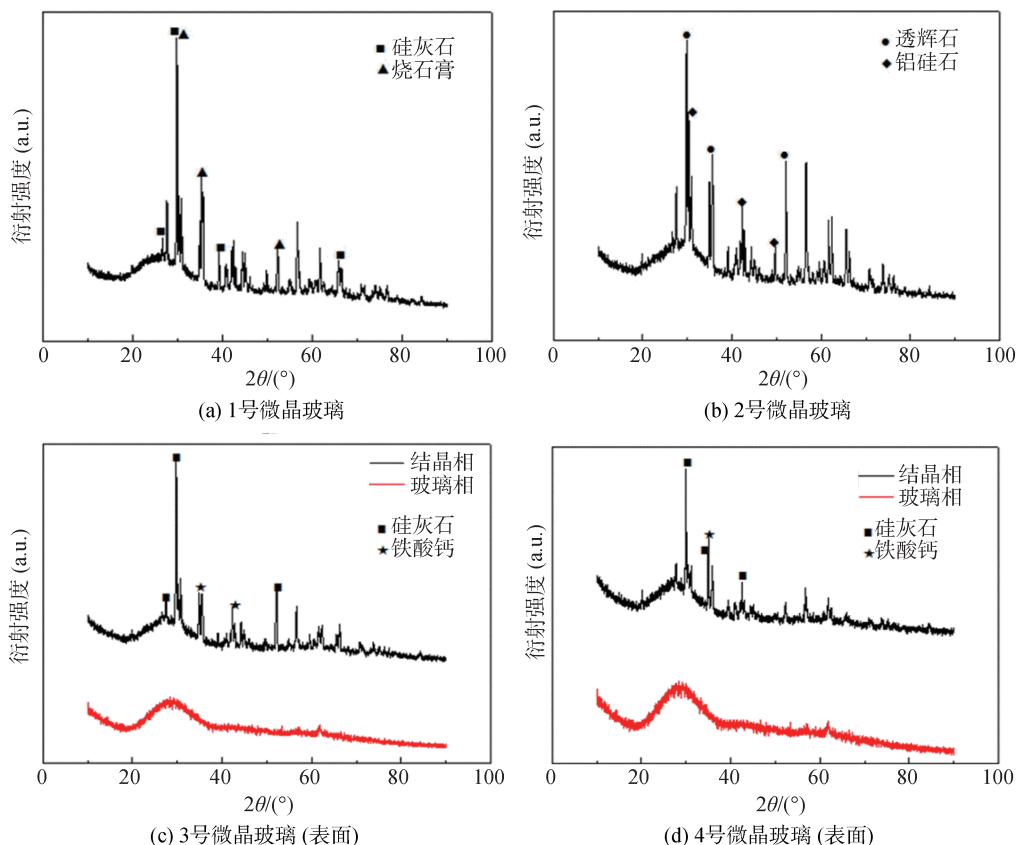


图3 微晶玻璃的XRD分析

在；4号样品检测方法同3号一样，发现表面结晶区同样产生了硅灰石相和铁酸钙相，并且内部玻璃相中无晶体产生。

扫描电镜显微结构分析

扫描电子显微镜主要是利用二次电子信号成像来观察样品的表面形态，可以清晰观察到物体表面的形貌特征。

1号样品的扫描电子显微结果如图4所示。形貌图可以看到两种不同的晶相，一种是排列整齐的竖

状晶体，另一种是无序排列的点状晶体，可以明显观察到两种晶相间界限明显，这也解释了为什么会有两种不同颜色的出现。

2号样品的扫描电子显微结果如图5所示。2号样品是观察到的结晶最为良好的样品，通过形貌图可以看出其内部已经生成了大量细小的晶粒，并且均匀分布在玻璃基体之中。

3号样品的扫描电子显微结果如图6所示。3号样品的形貌图展示了分布于样品表面的微晶层与样品

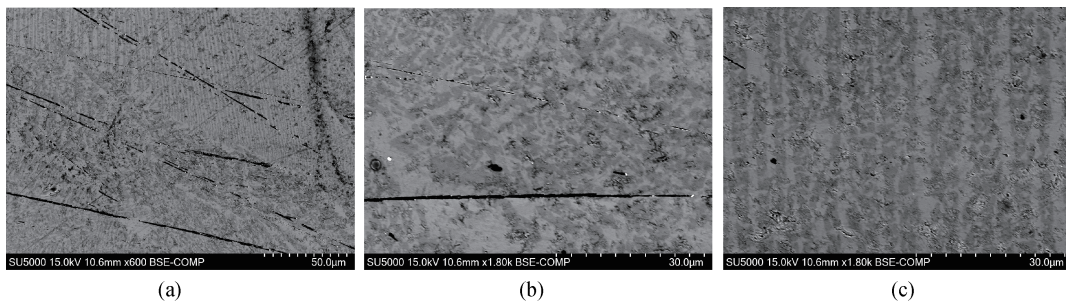


图4 1号微晶玻璃内部的不同晶相及各自形貌

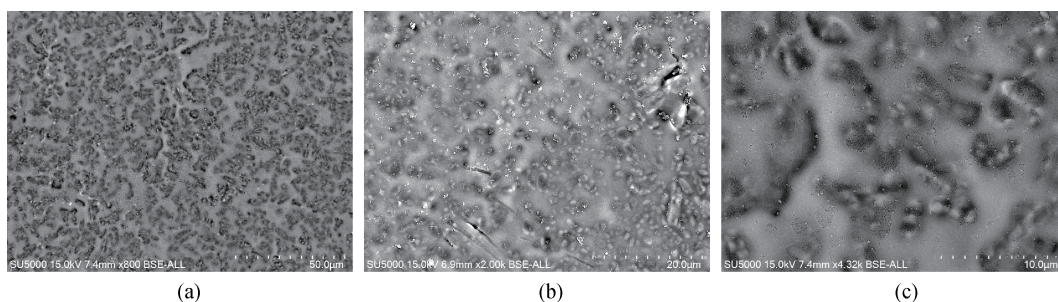


图5 2号微晶玻璃内部的细小晶粒

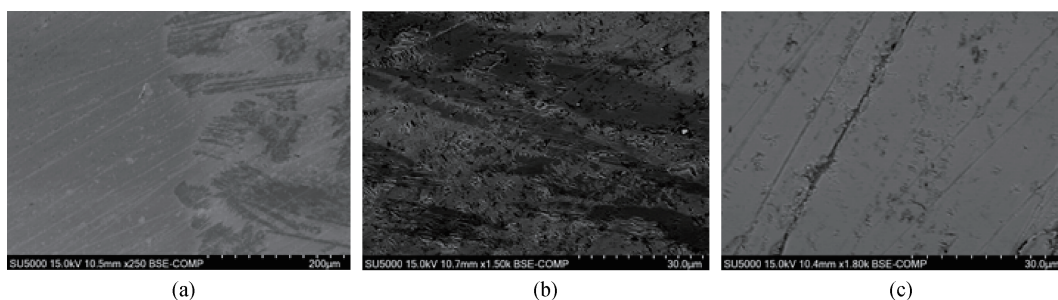


图6 3号微晶玻璃晶相与玻璃相的分界及各自形貌

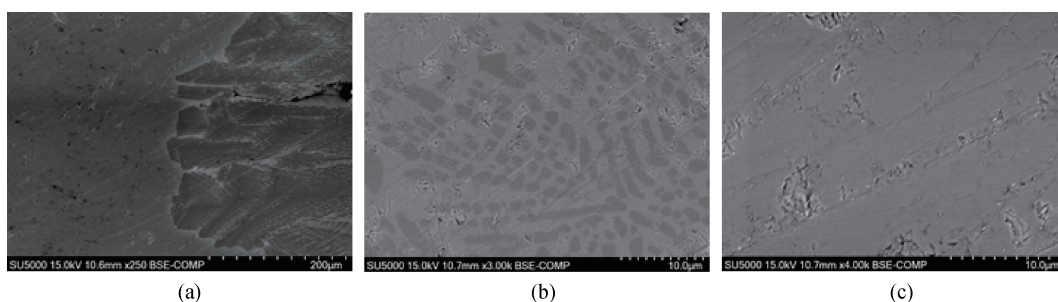


图7 4号微晶玻璃晶相与玻璃相的分界及各自形貌

内部的玻璃层，在玻璃层中没有明显的晶体存在，而微晶层中可以看到晶体以板条形式存在。

4号样品的结果如图7所示。4号样品同样也可以观察到微晶层与玻璃层的分界，其中微晶层的晶体以颗粒状存在并伴随些许条状晶体。

耐化学侵蚀性能测试

材料对于酸、碱等化学物质的抗侵蚀性可用来评价未来材料可以适应的环境条件。微晶玻璃具有良好的结构和性能，也具有良好的化学稳定性，本实验将通过耐化学侵蚀性能测试加以证明。可以明确的是2号配方制备得到的微晶玻璃完全能满足实验要求，因此对2号配方制备得到的微晶玻璃进行耐化学侵蚀实验。表4为微晶玻璃耐化学侵蚀性能的实验数据。

表4 2号微晶玻璃耐化学侵蚀性能实验数据

实验项目	质量变化/%
耐碱腐蚀	0.19
耐酸腐蚀	0.03

注：耐碱腐蚀使用体积分数为1%的氢氧化钠溶液；耐酸腐蚀使用体积分数为1%的硫酸溶液。

验数据。

根据之前的实验计划，将2号配方制得的微晶玻璃样品，称重记录后分别置于体积分数为1%的氢氧化钠溶液和硫酸溶液中浸泡24 h，之后将样品在100℃的烘箱中烘干并再次称重，与腐蚀之前的质量比较，得出质量变化值为0.19%、0.03%。可以看出微晶玻璃有较好的耐化学腐蚀性能。

结束语

本文以国内某钢铁企业炼铁厂排放的高炉渣以及报废CRT锥玻璃作为主要原料,通过添加石英砂以及BaO、Al₂O₃、MgO、Na₂CO₃、ZnO以及B₂O₃等化学试剂,采用压延法制备出了CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系统的微晶玻璃,并选择透辉石为其主要晶相。通过实验探讨了最优的基础玻璃配方、热处理工艺制度以及微晶玻璃的性能与结构。实验结果总结如下:

1) 高炉渣与CRT锥玻璃作为主要原料制备微晶玻璃在工艺上是可行的。首先,这对于高炉渣的高效利用有重大意义,避免了高炉渣的低效利用,减少了资源的浪费,如果可以达到工业化生产,是一种提高钢铁企业附加产值的有效手段。此外,这也是一条可行的CRT玻璃安全处理的方法。

2) 从实验结果来看,1号和2号样品晶化程度高,并且2号样品中得到了目标晶相。3号和4号样品只有表面结晶,内部还存留玻璃相,因此最佳配方是2号配方。

3) 热处理制度会直接影响玻璃的晶化效果,对微晶玻璃的结构和性能起关键作用。在本实验条件下,最佳配方2号配方相对应的热处理制度是:核化温度790℃,核化时间30 min,晶化温度920℃,晶化时间90 min。

参考文献

- [1] 王海风,张春霞,齐渊洪,等.高炉渣处理技术的现状和新的发展趋势.钢铁,2007,42(6):83
- [2] 王晓丽,柳晓明,文书明.攀枝花高炉渣的综合利用研究状况.国外金属矿选矿,2000(3):15
- [3] 王筱留.钢铁冶金学(炼铁部分).第3版.北京:冶金工业出版社,2013:132
- [4] 石翔,李光明,胥清波,等.废阴极射线管(CRT)玻璃资源化技术的研究进展.材料导报,2011,25(6):129
- [5] Shinkuma T, Nguyen T M H. The flow of E-waste material in the Asian region and a reconsideration of international trade policies on E-waste. *Env Impact Assess Rev*, 2009, 29(1): 25
- [6] 吴茂,沈卓身.微晶玻璃的特性、种类及其应用.中国陶瓷,2006,42(6):8
- [7] Andreola F, Barbieri L, Corradi A, et al. CRT glass state of the art, a case study: recycling in ceramic glazes. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2~3): 1623
- [8] Mostaghel S, Samuelsson C. Metallurgical use of glass fractions from waste electric and electronic equipment(WEEE). *Waste Manage*, 2010, 30(1): 140

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.51574169)

作者简介:邓释禅(1991—),男,江西南昌人,北京科技大学,硕士研究生,通信地址:100083北京市海淀区学院路30号北京科技大学冶金与生态工程学院,E-mail:kedadengshichan@163.com。

联系作者:王福明(1963—),江苏吴江人,北京科技大学教授,博士生导师,E-mail:wangfuming@metall.ustb.edu.cn。



摄影 刘冬青