

⑪
62-67

高炉钛渣和废玻璃生产矿渣 微晶玻璃的研究

TQ171.733

SLAG CRYSTALLIZING GLASS
PRODUCED by USING TITANIUM
SLAG AND CULLET

陈蓓 魏瑞航 罗启泉 胡学健
Chei Bei Wei Ruihang Luo qiquan Hu Xuejian

(重庆大学资源中心)

程川
Cheng Chuan

(重庆建筑工程学院测试中心)

摘要 以高炉钛渣和废玻璃为主要原料,在添加少量辅料的基础上研制矿渣微晶玻璃。研究中优化玻璃配方,采用反光显微镜、X-射线衍射和电镜,对样品进行显微结构分析,获得性能优良的矿渣微晶玻璃。可推荐建作材装饰和化工耐腐蚀管道的功能结构材料。

关键词 钛渣 / 废玻璃; 微晶玻璃

中国图书资料分类法分类号 TQ171.733

ABSTRACT The slag crystallizing glass is developed by using the slag and cullet as the main materials as well as some auxiliary materials. The microstructure is studied by the use of the optical microscope, x-rays diffraction and electron microscope, the product with good quality is obtained, which can be recommended to be the building materials and corrosion resistant pipe materials in chemistry engineering.

KEY WORDS titanium slags /cullet ;crystallizing glass

0 引言

我国高炉渣大都采用水淬法制成颗粒状,作为矿渣水泥的原料。但高TiO₂的渣在制造水泥方面受到限制。目前,这种高TiO₂渣还没有找到更好的利用途径。攀钢由于高炉渣中TiO₂量极高(27%左右),其渣的利用率只有9.26%。攀钢高炉渣的综合利用已经成为“八五”期间的重点研究方向之一。

我们认为,攀钢高炉渣可直接作为生产矿渣微晶玻璃的原料。高含量的TiO₂是性能优良的晶核剂和助溶剂。经水淬处理高炉渣中含大量硅酸盐化合物,是形成微晶玻璃的必要成分。本研究的特点在于用高炉钛渣和废玻璃作原料,采用不同配料方案及热处理工序,对比试样结构及性能,确定使用高炉钛渣及废玻璃生产微晶玻璃的可能性。

1 实验过程及测试结果

1.1 原料选择

本实验以攀钢高炉渣和 Na-Ca-Si 系废玻璃为基本原料,其成分见表1、表2。

表 1 攀钢高炉渣成分(%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	F ₂ O	MnO	v ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	S/2
26.5	24.4	13.3	8.5	23.8	1.6	0.5	0.3	0.4	0.4	0.2

表 2 Na-Ca-Si 系废玻璃成分(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
70~75	1~3	≤0.1	~10	1~5	~14

攀钢高炉渣颜色呈灰棕色, TiO₂ 含量极高, 含有微晶玻璃形成的主要氧化物, 可直接作为矿渣微晶玻璃的原料。废玻璃中 SiO₂ 含量极高, 是玻璃的网络形成体, 其余氧化物为矿渣微晶玻璃的需要成分, 碱性氧化物可降低矿渣微晶玻璃的熔点, 减少纯碱的使用量, 是较好的原料。

1.2 配料与熔制

玻璃成分设计是保证经热处理后得到细小、分布均匀的理想晶体, 在保证需要的机械强度和耐腐蚀等性能的前提下, 选择具有更低熔点的组成范围。根据国内外资料及含钛渣的特点, 选择基础玻璃组成, 其化学成分见表3。

根据表3, 通过计算, 分别称取配合料少许, 在研钵里充分混合, 磨细后, 放入石墨钳锅, 用管式硅钼棒电炉加热, 配合料随炉升温到1450℃, 保温1.5h, 取出空冷, 玻璃呈透明状。

表 3 基础玻璃组成(重量%)

序号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
1	46.5	12.1	29.8	4.9	6.7	10
2	56.1	11.2	19.0	5.1	8.5	8
3	59.4	10.4	17.4	5.2	7.6	10
4	55.7	11.1	19.0	6.2	7.9	12
5	55.7	11.1	19.0	6.2	7.9	14
6	55.7	11.1	19.0	6.2	7.9	16

1.3 热处理:

为了确定试样的热处理制度,选择具有代表性的四组试样进行差热分析,使用仪器为美国 Dupont 200系列分析仪,结果如图1。从图中可知试样的核化和晶化温度,确定试样的热处理制度,表1。

经热处理后样品呈深灰色,变形小,结构致密。

表 1 热处理制度

	试样1	试样2、3、4、5、6
热处理温度	760℃ × 2h	740℃ × 2h
确定	920℃ × 2h	900℃ × 2h

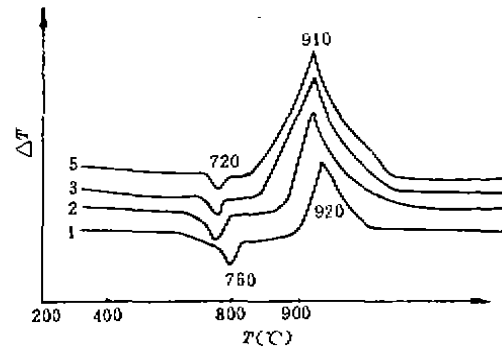


图 1 试样1、2、3、5差热曲线

1.4 结构分析

经热处理后玻璃成为微晶化的微晶玻璃制品,为了确定该微晶玻璃结晶相种类,观察其形貌和分布,对试样进行 x-射线分析,反光显微镜和电镜组织观察。



图 2 试样在反光显微镜下形貌 × 20



图 3 试样在扫描电镜下形貌

反光显微镜下,观察到试样在玻璃基体上凸了许多细小颗粒,将这些试样表面镀上一薄层金后,通过扫描电镜更清楚观察到这些晶体形貌,呈单颗粒球形状晶体或聚集状多边形晶体。这些颗粒尺寸最小的小于1μm,大的不超过15μm,大多数颗粒尺寸在几个微米~10微米之间。

分析 x-射线衍射图谱知,试样1以钙铝黄长石和钙铁辉石为主晶相,还有少量未熔钙钛矿,试样2、3、4、5、6的谱线基本一致,其主晶相为深绿辉石、钙铁辉石和钙铝黄长石。

1.5 性能测试:

1.5.1 显微硬度(用德国 Leitz Wetzlar 自动显微硬度测试仪测试样1、2、3、4)

	1	2	3	4	一般矿渣 微晶玻璃	大理石	花岗石
显微硬度(HV)	549	777	915	892	780		
莫氏硬度	5.6	6.3	6.6	6.5		3~5	5.5

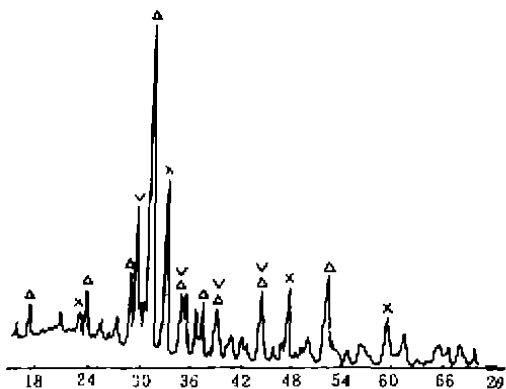


图 4 试样1的x-射线谱

△钙铝黄长石特征峰
▼深绿辉石特征峰
×钙钛矿特征峰

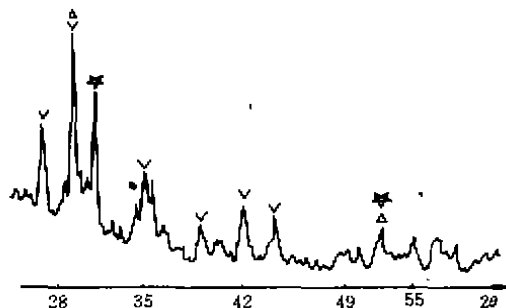


图 5 试样2的x-射线谱

▼深绿辉石特征峰
★钙铝黄长石特征峰
△钙钛矿特征峰

1.5.2 抗压强度

	试样3	一般矿渣 微晶玻璃	大理石	花岗岩
抗压强度(kg/cm ²)	2005	1200~5600	900~2300	600~3000

1.5.3 吸水率及耐酸碱性能

	试样3	一般矿渣 微晶玻璃	国外资料	大理石	花岗岩
吸水率(%)	0.00	0.00	/	0.30	0.35
耐酸性(%)	99.92 (1M _H SO ₄)	92 (1% _H SO ₄)	93~99.2 (1M _H SO ₄)	10.3 (1M _H SO ₄)	1.0 (1% _H SO ₄)
耐碱性(%)	99.98 (1M _N OH)	95 (1% _N OH)	/	99.7 (1% _N OH)	/
耐酸性	99.89 (1M _H Cl)	/	93~99.2 (20% _H Cl)	/	/

注：耐酸、碱性能测试是将试样在100~150 C烘干1h后，分别放入1M_HSO₄、1M_HCl和1M_HSOH溶液中浸泡24h，取出后再将试样度100~105 C烘干以后，称其重量。

2 讨 论

2.1 对制品组织及性能的影响

基础玻璃组成对制品最后的性能起决定性的作用。对基础玻璃组成既要求它在熔融时具有不析晶的稳定性，同时又要求它在热处理时能析出大量细小的晶体。

选择在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统中具有最低共熔点的组成 ($\text{CaO}_39, \text{Al}_2\text{O}_32, \text{SiO}_22$) 为基础组成, 以此为基础进行调节。为了提高玻璃的粘度, 降低结晶速度, 得到较为稳定的玻璃, 必须提高 SiO_2 的含量 (从 42% 到 60%), 但 SiO_2 不能超过 65%, 否则将使玻璃的熔化温度升高, 结晶过程变得困难。 CaO 在熔体中的作用具有二重性, 在高温时, 与 R_2O 相似, 提供桥非氧, 使阴离子团解体, 降低粘度; 低温时, Ca^{2+} 的配位多面体使熔体中较小的基团相互搭接, 增大了阴离子团的缔合度, 提高熔体的粘度。

TiO_2 的加入能降低熔体粘度, 加速玻璃的熔制和澄清, 是有效的助熔剂。 TiO_2 溶于较宽范围的熔融玻璃中, 但在冷却或重新加热时, 析出大量的微观粒子, 这些粒子将有助于主要晶相从玻璃中产生。从 x-射线衍射谱看出, 基本组成相同的试样 2、3、4、5、6, 在试验范围内, TiO_2 含量增加时, 其主晶体并未发生变化, 并对最后的性能也没有明显的影响。试选用基础玻璃组分范围为 $\text{SiO}_240\sim60, \text{Al}_2\text{O}_312\sim17, \text{CaO}0\sim30, \text{MgO}5\sim8, \text{TiO}_28\sim16$ 。

2.2 熔制对制品性能影响

为了得到稳定、均匀的玻璃, 熔制是一个非常关键的过程。

实验中, 试样 1 熔化时间较短, 从 x-射线谱看出, 还存在少量未完全熔融的钙钛矿, 直接导致显微硬度下降, 试样 1 的显微硬度 (549) 低于其它几组试样。

实验室熔制矿渣微晶玻璃比较理想的时间是 8~10h。

2.3 热处理对试样组织结构及性能的影响

热处理过程分为两个阶段, 第一阶段是玻璃结构的微调及晶核的形成; 第二阶段是均匀结晶。

选择在吸热和放热峰的温度热处理的试样。从反光显微镜照片可以看出, 在玻璃基体上, 分布着细小、致密的球状、针状硅酸盐颗粒体, 从电镜照片能更清楚地观察到单颗粒的球形晶体以及附着在以 Ti^{+1} 为晶核的呈聚集状的多边形球体。硅酸盐晶体约占基体总量的 30~50%, 晶体尺寸一般小于 $2\times 10^{-5}\text{m}$, 基本达到设计要求的微晶体结构, 从测试试样的性能来看, 除试样 1 因熔化时保温时间不够, 导致显微硬度略有下降外, 其余性能均达到预计要求。说明选择的热处理温度及保温时间是合理的。

2.4 含钛炉渣生产微晶玻璃特点

矿渣微晶玻璃有许多特性。他们有高的强度、高的硬度、抗氧化、耐腐蚀性、不渗透性。另外, 通过调整组成及热处理, 可使热膨胀系数在一个非常广的范围内变化, 可获得零甚至负值的热膨胀系数。由于矿渣微晶玻璃具有这些性质, 它们可广泛用于要求材料具有高的强度、硬度、耐磨和耐腐蚀等综合性能的场所。

本文对用高炉钛渣和废玻璃 (双废利用) 为原料生产矿渣微晶玻璃仅是一个初探。从测试结果看出, 用高钛渣和废玻璃为原料生产矿渣微晶玻璃是可行的。其抗压强度、硬度、耐腐蚀性均达到或超过一般矿渣微晶玻璃标准。(某些指标尚待进一步测试)。该类微晶玻璃原料来源广泛, 价格低廉, 性能良好, 可望代替铸铁、钢 (包括不锈钢) 等材料, 用于一般建筑装饰材料和化工管道材料。

3 结 论

①用含钛渣和废玻璃为原料生产矿渣微晶玻璃是可行的。

②该矿渣微晶玻璃性能良好,主要性能均达到设计要求。

显微硬度:HV915

抗压强度:2005kg/cm²

吸水率:0~0.05%

耐酸性:99.92%(1MH₂SO₄溶液)99.80%(1MHCl溶液)

耐碱性:99.98%(1MN.OH溶液)

③该矿渣微晶玻璃的高硬度和强度以及强的耐酸、碱性能,可推荐作为建筑装饰材料和化工管道材料。

参 考 文 献

- 1 P. W 麦克料伦[英]著、微晶玻璃. 中国建筑工业出版社. 1988
- 2 全国废弃物处理与管理学术讨论会论文集. 废弃物处理与管理. 中国科学技术出版社. 1990. 11
- 3 段蔚荷. 差热分析在矿渣微晶玻璃中的应用. 玻璃与陶瓷. 1986. 2
- 4 陈接诗等. 高 T₂O₂渣制取微晶玻璃的研究. 上海建材学院. 1986. 2
- 5 KIM. H. S Sintering and crystallization phenomena Sileram glass ,journal of Materials Science, 1989(24) 1025-1037
- 6 R. C. CMONTEIRO. crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-Mo-Al₂O₃-SiO₂ (M=Mg, Zn) glasses. Journal of Materials science 1989, (24)
- 7 Megumi TASHIRO ,Crystallization of Glasses, Science and Technology, journal of Non-Cryatalline solids , 1985, (73)574-584