煤矸石直接烧结法制备微晶玻璃

罗冰,张淑君,石丽,林志胜

绵阳城市学院,四川 绵阳 621010

中图分类号:TD849⁺.5;TQ171.73 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)04-0113-08 DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.04.013

摘要 以煤矸石为主要原料, CaO为助熔剂,采用直接烧结法制备微晶玻璃。探讨了热处理制度对微晶玻璃物相组成、吸水率、体积密度、线收缩率等物化性能的影响。结果表明:本试验所用煤矸石主要含 SiO₂ 40% ~50%、Al₂O₃ 25% ~40%、Fe₂O₃ 5% ~10%,在1 280 ℃下焙烧 60 min,所制备的微晶玻璃主晶相为莫来石。同时,其体积密度和线收缩率最大,分别达 2.155 g/cm³ 和 17.911%,吸水率为 0.302%。该工艺为煤矸石的资源化利用提供了一种途径。

关键词 煤矸石;微晶玻璃;烧结法;热处理

0 引言

煤矸石是煤炭采掘和洗选过程中产生的废渣,其 排放量随煤炭的大规模开发使用而逐年递增。煤矸石 堆存不仅占用大量土地,而且容易造成生态破坏和环 境污染,也存在一定的安全隐患。以煤矸石为原料制 备微晶玻璃,不仅能实现煤矸石变废为宝和资源化利 用,而且也可避免因煤矸石大量堆存而引发安全和生 态环境问题,极大提高煤矸石的附加值,具有显著的环 境、经济和社会效益。

分析研究表明,煤矸石含有与微晶玻璃相似的化 学组成,其中硅、铝氧化物占比高达70%左右。若将 这些成分进行适当配比,通过改变热处理条件,就可以 得到比陶瓷亮度高、比玻璃韧性好的微晶玻璃,SiO₂ – Al₂O₃ – CaO 系微晶玻璃尤为常见^[1],它具有强度较 高、耐腐蚀性良好、打磨后亮度较高等优良特性。微晶 玻璃制备除了需要有适当成分的基础外,热处理制度 也是一个关键技术环节。姜鹏等人^[2-3]采用硅钼棒电 炉熔融玻璃配料,通过正交试验,研究了煤矸石微晶玻 璃热处理工艺。该试验以各种工业尾矿和有色金属冶 炼废渣为主要原料生产的微晶玻璃,体积密度大,熔制 温度低,煤矸石矿渣用量达到 50%,具有较高利用价 值。管艳梅等^[4-6]采用烧结法制备煤矸石微晶玻璃并 研究了其性能。试验表明,当玻璃中 Na₂O 含量低于 20%时,随着其含量的增加,微晶玻璃的致密化程度增 强;而 Na₂O 含量过高时,反而会使微晶玻璃的线收缩 率和体积密度降低。王国平^[7]以煤矸石为主要原料, 辅加适量玻璃工业常用原料,采用烧结法制备β-硅 灰石和钙铁辉石相微晶玻璃装饰板,为煤矸石综合利 用开辟了一条新途径。

本文以房山的煤矸石为主要原料, 拟采用烧结法 研制 SiO₂ - Al₂O₃ - CaO - 系微晶玻璃, 利用 XRD、TG、 DSC 等分析手段, 测定微晶玻璃物相组成, 讨论不同热 处理制度对所制备的微晶玻璃析晶行为以及性能的影 响, 为实现煤矸石的高效利用提供参考。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

煤矸石是采煤和洗煤过程中所产生的一种深灰色

收稿日期:2022-03-31

基金项目:校级教改项目(CC - YB2120)和校级科研项目(2021XJKY07)

作者简介:罗冰(1987—),女,四川苍溪人,副教授,博士,主要从事固废资源化与能源化利用研究;E-mail:510120206@qq.com。

1%

的煤系固体废弃物,其碳含量高,与煤形成过程中的煤 层有关。本试验所使用的煤矸石来自房山。

从町有的化子成万万仞	
	深町有的化子成万万仞

Table I Chemical composition of the coal gangue										
成分	${\rm SiO}_2$	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	CaO	${\rm TiO}_2$	K_2O	SO_3	$\mathrm{P_2O_5}$	SrO	
含量	48.01	29.16	9.71	5.44	2.88	1.85	1.25	0.44	0.31	
成分	BaO	ZrO_2	MgO	Rb_2O	Na_2O	MnO	ZnO	NiO	其他	
含量	0.19	0.19	0.16	0.10	0.09	0.06	0.05	0.03	0.08	

由表1可以看出,本次试验所使用到的煤矸石的 主要含有SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO四种化学成分,同时 还有少量的Zn、Na、Ni、Ba等其他元素。因此,基础玻 璃组成中的SiO₂、Al₂O₃、CaO可以由煤矸石本身提供。

图 1 为煤矸石样品的 X 射线衍射图谱,煤矸石中 含有石英和高岭土。可以看出,煤矸石是由钙、硅和铝 的氧化物组成,和微晶玻璃的组成相似。理论上,用煤 矸石制备微晶玻璃是可行的。



图 1 煤矸石物相图谱 Fig. 1 XRD spectra of coal gangue

1.2 试样制备

用电子分析天平称取 3 g 研磨至 -0.074 mm 的煤 矸石粉末置于刚玉坩埚,用移液枪量取提前配制好的 PVA 黏接剂 3.5 mL 加入刚玉坩埚,并用玻璃棒充分搅 拌至二者混合均匀,完成造粒;然后将完成造粒的配料 移装至模具中摇晃均匀,保证配料表面铺平,最后利用 油压式粉末压片机压至压强为 22 MPa,静置 5 min 后 脱模,得到圆柱状基础玻璃生坯;将需成型的圆柱体生 坯晾置 24 h 后移放在箱式气氛炉中间位置,然后扣紧 炉膛,设定的当次试验所需的温度(分别设定 1 200 ℃、1 220 ℃、1 240 ℃、1 250 ℃、1 260 ℃、1 280 ℃)以 及时间(分别设定 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min)并多次检查温度控制仪表参数是否正确, 如多次查验均符合试验设定,则开启电炉。烧结完成 后,等箱式气氛炉自动降温至室温后取出样品,放入塑 料袋中并分别做好标记。

1.3 结构与性能测试

(1) 微观结构。采用 Philips X'Pert Pro X 射线衍 射仪和 STA409PC/PG 型差示扫描量热 - 热重仪对原 料进行物相分析以及差热分析。

(2)线收缩率。用精确度为 0.02 mm 的游标卡尺 分别测量烧结前微晶玻璃素坯和烧结后的微晶玻璃样 品的直径,分别记为 D₁ 和 D₂,按式(1)进行线收缩率 (δ)的计算:

$$\delta = \frac{D_1 - D_2}{D_1} \times 100\%$$
(1)

(3)吸水率和体积密度。首先将烧结完成的微晶 玻璃试样放入真空干燥箱中,设置105 ℃条件进行干燥至恒重,待冷却到室温后称量样品,记为m₀;把样品 放在蒸馏水中浸泡48h后取出擦去样品表面的水珠, 并称量,记为m₁。最后将样品置于浸水天平网篮,并 一起浸入蒸馏水中称量,记为m_s。则吸水率 a 和体积 密度ρ_b 可以由(2)、(3)两个公式计算得到:

$$a = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$$
 (2)

$$\rho_b = \frac{m_0}{m_t - m_s} \times 100\%$$
(3)

式中: ρ_b 为样品体积密度,g/cm³; m_0 同(2),g; m_t 和 m_s 分别为样品吸水饱和后在空气和在水中的质量,g; ρ_s 为蒸馏水密度,g/cm³。

(4) 耐酸碱腐蚀性的测定:用精度为 0.000 1 g 的 电子分析天平称取微晶玻璃样品(105 ℃下烘干至恒 重),质量记为 m_c 。将它们分别放在液固比均为 4:1 (mL/g)的浓度为 1% (V/V)的 H₂SO₄ 和质量浓度为 1% 的 NaOH 溶液中室温浸泡。26 d 后取出样品进行 清洗,然后放在 105 ℃真空干燥箱内烘干至恒重,称重 并分别记为 m_s 、 m_j ,则微晶玻璃的酸失量(S_m)和碱失 量(J_m)分别为:

$$S_m = \frac{m_s - m_c}{m_0} \times 100\%$$
 (4)

$$J_m = \frac{m_j - m_c}{m_0} \times 100\%$$
 (5)

2 结果与讨论

2.1 煤矸石热分析

图 2 为煤矸石热分析曲线,由 TG 图谱可知,在0~

550 ℃区间,均为煤矸石中水组分的蒸发,当炉温达 550 ℃左右时,煤矸石中的吸附水基本被排除;在 550~630 ℃区间,煤矸石中的碳和其他可燃聚合物受 热分解,导致质量骤降,随后又趋于缓降。在整个过程 中,煤矸石由0℃加热到1200℃,随着温度升高,煤矸 石在空气中质量逐渐降低,减少了质量的20.45%。如 图2DSC 图谱所示,温度由0℃上升,煤矸石进行固-固一级转变,产生新的熔体。之后继续升温,煤矸石开 始熔融与结晶行为,到599℃,煤矸石熔融完全。



图2 煤矸石热重曲线

Fig. 2 TG and DSC curves for coal gangue heated at 5 $\,^{\circ}\!\mathrm{C}\,$ min – 1 in air

2.2 微晶玻璃的物相组成

2.2.1 不同烧结温度下物相变化

在不同烧结温度(1 200 ℃、1 220 ℃、1 240 ℃、 1 250 ℃、1 260 ℃和1 280 ℃)下烧结 30 min,考察不 同烧结温度下烧结样品的物相变化。结果如图 3 所 示。室温下,煤矸石主要有石英、石墨、硬石膏以及赤 铁矿四种晶相,随着温度的变化,试验样品的晶相种类 发生变化,除了还保留少量原矿物外,还会产生新的高 温矿物相一莫来石、白云石。在1 220 ℃下,在 20 = $25.5°和 2\theta = 27.5°左右分别有一个弥散峰,由无规则$ 的非晶态为主组成。随着烧结温度升高,煤矸石中逐 渐析出晶体,衍射图谱上开始出现莫来石和拉长石的 衍射峰。煤矸石样品中的石墨、硬石膏、赤铁矿消失 了,出现了莫来石、拉长石、铁铝榴石三种新的晶相; 1 240 ℃、1 250 ℃和1 260 ℃下,新增了白云石。1 240 ℃时,才开始出现白云石的晶相。到1280℃,拉长石 消失了,样品中主要包括石英、莫来石、白云石、铁铝榴 石这四种晶相。由图观察可知,随温度升高,莫来石的 衍射峰峰形强度不断增强使其远远高于其他晶相所形成的衍射峰,表明这一材料是以莫来石为主要晶相的材料,同时,莫来石的衍射峰位置也随温度的上升逐渐增多,其衍射峰都较为尖锐且峰形强度较高,表明微晶玻璃中莫来石结晶程度好。拉长石峰形位置比较单一,随着温度的上升,衍射峰的峰形强度先升高后降低直至消失,这表明拉长石的含量较少,且受温度的限制^[8-9]。由此确定烧结温度为1280℃。

2.2.2 不同烧结时间的物相变化

在1280℃下,分别考察不同烧结时间(10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 和60 min)对烧结样品的物相变化。热处理结果如图4所示。由图4可以看出, 莫来石、石英、铁铝榴石以及白云石的衍射峰都随着烧结时间的增长而增强。其中莫来石和铁铝榴石的衍射峰变化较为明显,石英和白云石的变化不大,这可能是由于原料中氧化钙与氧化镁反应相对较难^[10],因此导致石英和白云石的衍射峰变化不大。而原料中部分氧化铁、氧化铝、氧化硅反应又相对容易,因此相比之下, 莫来石和铁铝榴石衍射峰高度增加较为明显。拉长石的衍射峰位置单一并且随着焙烧时间的改变峰型强度逐渐降低,到焙烧60 min 时,拉长石的晶相消失。



图 3 不同烧结温度下煤矸石的物相图谱 **Fig. 3** XRD spectra of coal gangue



图 4 不同焙烧时间下煤矸石的物相图谱 **Fig. 4** XRD spectra of coal gangue

2.3 微晶玻璃的物化性能

2.3.1 烧结温度对微晶玻璃性能的影响

(1)烧结温度对微晶玻璃吸水率的影响

不同烧结温度下烧结样品的吸水率如图5所示。 由图5可以看出,随着热处理温度升高,由于体系黏度 降低,质点填充孔隙速率加快,试样致密化程度提高, 煤矸石微晶玻璃试样的吸水率逐渐下降,烧结温度在 1280℃时吸水率为1.053%。





(2)烧结温度对微晶玻璃体积密度和线收缩率的 影响

不同烧结温度下烧结样品的线收缩率和体积密度 分别如图 6(a)、(b)所示。随着烧结温度的升高,微晶 玻璃的致密性增强。这是因为温度升高使得体系黏度 降低,从而导致煤矸石微晶玻璃的致密化速度加 快^[11-12],引起收缩率和体积密度增大。



图 6 不同烧结温度下烧结样品的体积密度和线收缩率 **Fig. 6** Bulk density and linear shrinkage of sintered samples at different temperatures

(3)烧结温度对微晶玻璃酸失量和碱失量的影响 不同烧结温度下烧结样品的酸失量和碱失量的变 化曲线如图7(a)和(b)所示。可以看出,随着烧结温 度的升高,样品的酸失量和碱失量都在不断降低,说明 其耐酸碱性随着烧结温度的上升在不断增强;这是由 于升高温度导致煤矸石微晶玻璃致密化程度增大^[13], 从而提高了其耐酸碱性。分析不同热处理温度下煤矸 石微晶玻璃试样的耐酸碱性还可以发现,在碱性溶液 中,由于 OH⁻的作用,位于玻璃表面的≡Si – OH 会离 解为≡Si – O – 和 H⁺,而微晶玻璃中的 Ca²⁺和 Mg²⁺则 会与离解出来的≡Si – O – 结合^[14-15],在煤矸石微晶 玻璃表面生成溶解度小的 CaSiO₃ 和 MgSiO₃,阻碍 OH⁻ 的进一步侵蚀,使得煤矸石微晶玻璃表现出较好的耐 碱性。



图 7 不同烧结温度下烧结样品的酸失量和碱失量 Fig. 7 The acid loss and the alkali loss of sintered samples at different calcination temperatures

2.3.3 烧结时间对微晶玻璃性能的影响

(1)烧结时间对微晶玻璃吸水率的影响





在1280℃烧结温度下,不同的焙烧时间下样品的吸水率见图8所示。由图8可以看出,随着烧结时间的增长,煤矸石微晶玻璃试样的吸水率随之下降,且烧结时间小于40min的样品吸水较快;当烧结时间大于45min后,随着热处理时间增加,煤矸石微晶玻璃试样吸水率下降幅度较小并逐渐趋于平稳,达到一个临界值,在焙烧60min时吸水率低至0.302%。

(2)烧结时间对微晶玻璃体积密度和线收缩率的 影响

1 280 ℃烧结温度下,不同焙烧时间下样品的线收 缩率和体积密度如图9(a)和(b)所示。随着烧结时间 的增加,试样的收缩率和体积密度增大。焙烧 60 min 时线收缩率和体积密度分别为 17.911% 和 2.155 g/cm³。



图9 不同焙烧时间下烧结样品的体积密度和线收缩率(1280℃)

Fig. 9 Bulk density and linear shrinkage of sintered samples under different firing time at 1 280 $\,\%$

(3)烧结时间对微晶玻璃酸失量和碱失量的影响 1 280 ℃烧结温度下,不同焙烧时间样品的酸失量 和碱失量如图 10 所示。由图 10(a)可以看出,烧结时 间小于 50 min 时,随烧结时间变长样品耐酸性提高, 但当烧结时间继续增加时,酸失量上升,这可能是由以 下两种原因造成的:一是体系中能与 H⁺发生离子交换 的 Na⁺增多,导致酸失量上升,这可以说明在一定的烧 结时间范围内,烧结时间越长,微晶玻璃的耐酸性越 好^[16];二是可能烧结时间过长,导致样品表面结构遭 到破坏,从而使耐酸性变差^[17]。图 10(b)为试样的碱 失量,由图可知当烧结时间小于 30 min 时,碱失量下 降较迅速,说明此阶段的耐碱性较差;烧结时间为 30 min 时,碱失量下降明显变缓,这是由于样品在浸碱时 脱落掉了一些小碎块,导致后续称量时质量偏轻。当 烧结时间大于 40 min 时碱失量整体下降变缓慢。由 此可知,在一定温度下,耐碱性随烧结时间的增加而变 好。



图 10 不同焙烧时间下烧结样品的酸失量和碱失量(1 280 ℃)

Fig. 10 The acid loss and the alkali loss of sintered samples at different roasting time at 1 280 $^\circ\!\mathrm{C}$

3 结论

(1)煤矸石在焙烧过程中,随着温度的升高,首先 进行固-固一级转变,产生新的熔体,之后继续升温, 煤矸石开始熔融与结晶行为,到 599 ℃煤矸石熔融完 全。整个升温阶段,煤矸石在空气中质量逐渐降低,减 少了质量的 20.45%。

(2)烧结温度对煤矸石微晶玻璃晶相的形成有一 定影响。微晶玻璃试样中莫来石的衍射峰峰形强度随 温度增加不断增强且远远高于其他晶相所形成的衍射 峰,因此本材料主要是以莫来石为主要晶相的材料;而 拉长石受温度的限制且含量较少;石英的晶相一直存 在,不随温度改变而消失;白云石则需要高温条件下才 能生成其晶相。

(3)随着烧结温度升高和烧结时间的增长,会使 微晶玻璃试样的致密性增强、黏度降低,其致密化速度 加快,煤矸石微晶玻璃的收缩率和体积密度也随之增 大,吸水率逐渐下降;同时由于煤矸石微晶玻璃致密化 程度增大,样品的酸失量和碱失量不断降低,耐酸碱腐 蚀性增强。

参考文献:

- YANG M, GUO Z, DENG Y, et al. Preparation of CaO Al₂O₃ SiO₂ glass ceramics from coal gangue[J]. International journal of mineral processing,2012,102: 112 – 115.
- [2]姜鹏.煤矸石微晶玻璃的制备与性能研究[D]. 福州:福州大学, 2004.

JIANG P. Study on preparation and properties of coal gangue glass – ceramics[D]. Fuzhou :Fuzhou University, 2004.

- [3] 姜鹏, 俞建长, 王嘉庆. 煤矸石微晶玻璃热处理工艺的研究[J]. 福州 大学学报(自然科学版), 2004(1):52-55.
 JIANG P, YU J C, WANG J Q. Research of the heat treatment of gangue glass - ceramic[J]. Journal of Fuzhou University, 2004(1): 52-55.
- [4] 管艳梅.煤矸石微晶玻璃制备及性能研究[D].合肥:安徽建筑大学, 2016.

GUAN Y. Preparation and properties of coal gangue glass – ceramics [D]. Hefei: Anwei University of Architecture, 2016.

- [5] 管艳梅,陈伟,孙道胜. 利用磷渣和煤矸石制备建筑微晶玻璃的研究
 [J]. 陶瓷学报,2020,41(1):88-92.
 GUAN Y,CHEN W,SUN D S, et al. Preparation of architectural glass ceramics from phosphorus slag and coal gangue[J]. Journal of ceramics, 2020,41(1):88-92.
- [6] 管艳梅,陈伟,孙道胜,等.碳酸钙对磷渣-煤矸石烧结多孔微晶玻 璃结构和性能的影响[J].功能材料,2021,52(4):4105-4109. GUAN Y, CHEN W, SUN D S, et al. Effect of calcium carbonate on the preparation of porous glass - ceramics from phosphorus slag and coal gangue[J]. Function Materials, 2021,52(4): 4105-4109.
- [7] 王国平. 辽宁阜新煤矸石资源化研究[D]. 成都:成都理工大学, 2005.

WANG G P. Study on resource utilization of coal gangue in Liaoning Fuxin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2005.

[8] WANG C, REN Z, ZHENG Y, et al. Effects of heat treatment system on mechanical strength and crystallinity of CaO - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ glass - ceramics containing coal gangue and iron ore tailings [J]. Journal of New Materials for Electro Chemical Systems, 2019, 22(2): 70-78.

- [9] WANG C, ZEHENG Y, LIU S, et al. Microstructure and mechanical properties of glass – ceramics prepared with coal gangue and iron ore tailings[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 441: 234 – 238.
- [10] LI Z, LUO Z, LI X, et al. Preparation and characterization of glass ceramic foams with waste quartz sand and coal gangue in different proportions [J]. Journal of porous materials, 2016, 23(1): 231-238.
- [11] DANG W, HE H Y. Glass ceramics fabricated by efficiently utilizing coal gangue [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2020, 8(2): 365 – 372.
- [12] DANG W, HE H. Comprehensively utilizing waste coal gangue to fabricate high strength glass - ceramics [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2020, 21(1): 69-74.
- [13] YU B, DU Y, WEI L, et al. Valorization of coal gangue and vanadium titanium slag into glass – ceramic coating for oxidation resistance of 60Si₂Mn spring steel at high temperature[J]. Isij International, 2021, 61(1): 326 – 334.
- [14] 王长龙,梁宝瑞,郑永超,等. 热处理对煤矸石铁尾矿微晶玻璃微观 结构和力学性能影响[J]. 材料热处理学报,2015,36(11):13-18.

WANG C L, LIANG B R, ZHENG Y C, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of glass – ceramics from coal gangue iron tailings [J]. Journal of Materials Heat Treatment, 2015, 36(11): 13 – 18.

- [15] 王长龙,魏浩,仇夏杰,等.利用煤矸石铁尾矿制备 CaO MgO Al₂O₃ SiO₂ 系微晶玻璃[J].煤炭学报, 2015,40(5):1181 1187.
 WANG C L, WEI H, CHOU X J, et al. CaO MgO Al₂O₃ SiO₂ glass ceramics were prepared from coal gangue iron tailings[J]. Journal of Coal, 2015, 40(5): 1181 1187.
- [16] 杨亚楠. 以煤矸石和稻壳为主要原料制备微晶玻璃及其性能研究
 [D]. 合肥:安徽理工大学,2018.
 YANG Y L. Preparation and properties of glass ceramics from coal gangue and rice husk [D]. Hefei: Anhui University of Science and Technology, 2018.
- [17] 杨梅,邓寅生,邢学玲. 高掺量粉煤灰 煤矸石微晶玻璃的研究
 [J]. 粉煤灰综合利用, 2005(4):46-48.
 YANG M, DENG Y S, XING X L. Study on high fly ash coal gangue microcrystalline glass[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2005(4):46-48.