

复合固废制备堇青石微晶玻璃析晶动力学研究

曹宇, 张作良*, 黄妍, 苗昇暄, 王成鑫, 冷芳宇, 苗宇同, 赵畅

辽宁科技学院冶金与材料工程学院辽宁省低品位非伴生铁矿优化应用重点实验室, 辽宁 本溪

收稿日期: 2024年9月4日; 录用日期: 2024年11月26日; 发布日期: 2024年12月6日

摘要

以铁尾矿、煤矸石和高碳铬铁渣三种工业固废为原料, 不加任何形核剂以及其他原料, 采用烧结法制备堇青石微晶玻璃。利用差热分析仪研究复合固废制备微晶玻璃析晶动力学的特点。结果表明, 升温速率控制在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下, 晶体的生长指数 $n \geq 3$, 可以实现体积析晶。

关键词

工业固废, 微晶玻璃, 析晶, 动力学

Study on Crystallization Kinetics of Cordierite Glass-Ceramics Prepared from Composite Solid Wastes

Yu Cao, Zuoliang Zhang*, Yan Huang, Shengxuan Miao, Chengxin Wang, Fangyu Leng, Yutong Miao, Chang Zhao

Liaoning Key Laboratory of Optimization and Utilization of Non-Associated Low-Grade Iron Ore, School of Metallurgy and Materials Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi Liaoning

Received: Sep. 4th, 2024; accepted: Nov. 26th, 2024; published: Dec. 6th, 2024

Abstract

Using iron tailings, coal gangue, and high-carbon ferrochromium slag as raw materials, without adding any nucleating agents or other ingredients, cordierite glass-ceramics were prepared via the sintering method. Differential thermal analysis was employed to investigate the crystallization kinetics characteristics of the glass-ceramics produced from the composite solid wastes. The results

*通讯作者。

文章引用: 曹宇, 张作良, 黄妍, 苗昇暄, 王成鑫, 冷芳宇, 苗宇同, 赵畅. 复合固废制备堇青石微晶玻璃析晶动力学研究[J]. 冶金工程, 2024, 11(4): 163-170. DOI: 10.12677/meng.2024.114020

indicated that by controlling the heating rate below $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and ensuring a crystal growth exponent $n \geq 3$, volumetric crystallization could be achieved.

Keywords

Industrial Solid Waste, Glass-Ceramics, Crystallization, Kinetics

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

在当前实现“碳达峰、碳中和”目标的大背景下，无害化和资源化是工业固体废物(以下简称“工业固废”)处置的重要方向[1]。工业固废主要包括冶金、化学、机械等工业生产部门产生的固体废物[2]。

《2019年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报》显示，2018年我国大宗工业固废如尾矿、粉煤灰、煤矸石、冶炼废渣、炉渣、脱硫石膏产生量分别为8.8亿吨、5.3亿吨、3.5亿吨、3.7亿吨、3.1亿吨、1.2亿吨，综合利用率分别为27.1%、74.9%、53.7%、88.7%、71.0%、73.6%。但也存在如下问题：产生量大，历史堆存量；跨产业领域技术研究、开发不足；高值化处置利用技术投资大，产品附加值不高；标准体系支撑不足等。

其中，尾矿和煤矸石又属矿山二次资源[3]。工业固废均含有大量不同成分配比的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 等组分，这些组分是制备微晶玻璃的原料[4]。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[5]。它广泛应用于机械、电子、航天、化工防腐、矿山、道路、建筑、医学等方面，其中建筑装饰材料是其重要应用方面之一。利用工业固废制备微晶玻璃装饰材料，不仅能得到性能优于花岗岩和天然大理石的装饰材料，而且还为工业固废的资源化处理提供一种新途径[5]。

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，特别在利用冶炼废渣和尾矿制备微晶玻璃方面取得了一定的成果[6]-[12]。例如高炉渣微晶玻璃、钢渣微晶玻璃、铬渣微晶玻璃、粉煤灰微晶玻璃、金矿渣微晶玻璃、铁尾矿微晶玻璃、铜尾矿微晶玻璃以及煤矸石微晶玻璃等。煤矸石作为煤炭开采和洗选过程中产生的废弃物，其高硅含量使其成为制备微晶玻璃的理想原料。宋建军等人[6]成功利用阜新高硅煤矸石制备出微晶玻璃材料，表明煤矸石在微晶玻璃制备中具有广阔的应用前景。金彪等人[7]进一步研究了煤矸石制备堇青石微晶玻璃，展示了煤矸石在特定成分调整下能够形成具有特定性能(如热稳定性)的微晶玻璃。尾矿和冶炼废渣是工业生产中产生的另一大类固废。王长龙等人[8][9]的研究揭示了热处理对煤矸石铁尾矿微晶玻璃微观结构和力学性能的影响，通过优化热处理工艺，可以显著提升微晶玻璃的力学性能和结构稳定性。并深入探讨了微晶玻璃的微观结构与性能之间的关系。通过SEM、XRD等表征手段，揭示了热处理过程中微晶玻璃微观结构的变化规律，并指出这些变化与其力学性能之间的密切联系。这种从微观到宏观的关联研究，为微晶玻璃材料的设计与制备提供了理论依据。此外，史培阳等人[11]则展示了利用铁尾矿、硼泥和粉煤灰等多种工业固废共同制备微晶玻璃的可能性，这进一步拓宽了工业固废的综合利用途径。在微晶玻璃的制备过程中，成分调整是优化其性能的重要手段。还有研究[10]和[12]聚焦于 CaO 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃结构与性能的影响。结果显示，适量添加 CaO 可以显著改善微晶玻璃的烧结性能和力学性能，这对于提高微晶玻璃的生产效率和产品质量具有重要意义。由于单种工业固废往往无法满足直接制备性能优异的微晶玻璃的要求，因而现如今大多采用单种工

业固废添加辅料以达到制备不同性能的微晶玻璃的目的，辅料大多数为纯化学成分或者从环境中开采的原料，无法避免较高的制备成本和对环境的破坏。而复合固废微晶玻璃则是两种或者两种以上的固废基于成分互补原理，在不添加或者添加少量辅料协同制备得到的微晶玻璃。

但是，一方面，不同产地及工艺条件下的工业固废性质差异较大，导致原料稳定性存在一定问题；另一方面，由于原料的复杂性，其生产工艺不具有普适性，加大了研究及生产成本，这在一定程度上影响了其规模化发展[13]-[16]。因此，工业固废制备微晶玻璃还需要进行大量深入的理论和实验研究。

本文拟以铁尾矿、煤矸石和高碳铬铁渣三种工业固废为原料，在不添加辅料的条件下采用烧结法制备堇青石微晶玻璃，同时利用 DSC、SEM 等分析手段研究该微晶玻璃结晶性能。根据 Kissinger 方程计算析晶活化能 E ，Augis-Bennett 方程计算晶体生长指数 n ，从而研究玻璃的析晶机理。

2. 实验

2.1. 实验原料

本实验选用的原料包括煤矸石、铁尾矿及高碳铬铁渣。铁尾矿和煤矸石是本溪地区矿山企业选矿后残余的工业固体废弃物。其中，煤矸石平均含碳量约为 3%，整体利用率很低，它的大量堆积造成了土地资源的浪费和环境的污染。高碳铬铁渣是辽阳铁合金厂冶炼高碳铬铁产出的工业固体废弃物，且属于重毒性废弃物，不仅占用很多土地资源，而且对环境造成了非常严重的污染。这些原料成本都很低，而且能够被重新利用，符合可持续发展的理念。它们的化学成分如表 1 所示。

Table 1. Chemical composition of the solid wastes (%)

表 1. 所用固废的化学成分(%)

	煤矸石	铁尾矿	高碳铬铁渣
SiO ₂	59.47	66.65	37.55
Fe ₂ O ₃	1.47	13.95	0.80
CaO	0.25	6.09	1.37
MgO	0.95	5.86	32.82
Al ₂ O ₃	31.80	5.49	23.53
K ₂ O	4.87	0.85	0.23
TiO ₂	1.01	0.32	0.33
P ₂ O ₅	-	0.35	-
MnO	-	0.15	0.12
Na ₂ O	-	0.11	-
Cr ₂ O ₃	0.05	0.06	3.17
ZrO ₂	0.02	0.01	0.01
C	1.84	-	0.34
其他	0.11	0.11	0.07

由表可知，煤矸石中富含 SiO₂ 和 Al₂O₃，可作为制备微晶玻璃的铝源，其中 TiO₂、Cr₂O₃ 和 ZrO₂ 可作为形核剂。铁尾矿中富含 SiO₂，有一定量的 Al₂O₃、MgO 和 CaO，可作为制备微晶玻璃的硅源。少量 K₂O 可降低玻璃熔制时的温度。

高碳铬铁渣中富含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO ，有一定的 Cr_2O_3 ，可作为制备微晶玻璃的镁源。少量铬可作为微晶玻璃的形核剂。利用高铬渣生产微晶玻璃可固定 Cr_2O_3 ，防止其在地下水中转变成可溶性铬酸盐。这为三种固废联合制备出堇青石微晶玻璃提供了可能性。

在制备微晶玻璃时，首先应选择微晶玻璃的成分及种类，不同种类微晶玻璃其性能和用途截然不同。根据煤矸石和铁尾矿成分计算得出熔炼渣中各种成分及含量，再根据不同主晶相的微晶玻璃种类性能综合考虑，本实验制作主晶相为堇青石的微晶玻璃，其化学分子为 $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ，堇青石微晶玻璃不仅有较好的力学性能，还有较好的电学性能和热学性能，除 α -堇青石晶相外，该体系还有 β -石英固溶体和顽辉石等晶相。根据 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图中堇青石相稳定存在的区域，确定微晶玻璃的成分配比。

配料时不考虑三种固废中存在的杂质，只关注 SiO_2 、 MgO 和 Al_2O_3 这三个主要成分，将煤矸石、铁尾矿和高碳铬铁渣中的这三种主成分按照总含量为 100 进行折算，将数据输入 excel 表格中，再将选定物系点的成分数据也输入 excel 表格中，用这些数据建立三元一次方程组，可以通过 excel 表格中的公式解出结果，算出三种原料所占比例，即配料时各种料需要加多少。本实验所采用的各固废配比如表 2 所示。

Table 2. Raw material ratio of glass ceramics (%)

表 2. 基础玻璃的原料配比(%)

高碳铬铁渣	铁尾矿	煤矸石
42.25	37.75	20.00

2.2. 实验方法

微晶玻璃的结晶一般分为两步，第一步为成核过程(核化温度)，第二步为析晶过程(晶化温度)。成核的主要形式分为两种，均匀形核和非均匀形核。均匀形核一般不需借助外部表面，直接在内部产生晶核，非均匀形核必须依靠核位，或者说在一些相界面或基质等不均匀部位而形核。玻璃内部发生的往往为非均匀形核，玻璃非均匀形核时，为使得玻璃内部形核相对容易一些，往往需要加一些形核剂。一般常用的形核剂有 TiO_2 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 CaF_2 和一些贵金属。一般工业上常用的形核剂为 TiO_2 、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 。由于贵金属比较昂贵，只用于高品质微晶玻璃生产上。

在玻璃内部形核后，在满足一定的条件下，晶核就会向界面迁移并在合适的位置长大，这个条件就是过冷度和饱和度，影响晶体生长速度的因素有两个，首先是物质向晶核表面扩散的速率，其次就是物质进入晶体结构中的速率，对于硅酸盐这类物质来说，黏度成为影响核化和晶化速度的主要因素，黏度适当，有利于质点的有序排布。但黏度过大就会适得其反。

本实验采用烧结法制备堇青石微晶玻璃。首先在真空感应炉中将三种固废熔制，待玻璃澄清均匀化一小时后，倒出玻璃液水淬，得到玻璃和少部分金属。然后将水淬后的玻璃磨成粉末并磁选出夹杂的金属。

采用德国 NETZSCH STA449F3 同步热分析仪在通入氩气氛下，分别以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升到 1200°C ，通过差热分析(DSC)方法确定玻璃的核化温度以及晶化温度。从差热分析中可以得到核化温度和晶化温度，进而确定玻璃试样的热处理制度。本实验确定的热处理制度为以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至核化温度，核化保温 2 h；然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从核化温度升至晶化温度，晶化保温 2 h，在箱式高温烧结炉中得到微晶玻璃试样用于性能测试。

2.3. 结果与分析

基础玻璃在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示。三条曲线均表现为一个吸热峰和一个放热峰，

分别对应于玻璃的转变温度和结晶温度。随着升温速率的增加,玻璃的结晶温度均向高温方向移动。当升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,放热峰较为平缓,在升温速率增加至 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 过程中,升温速率越高,玻璃晶化峰越滞后,瞬时转变速率越大,峰的强度也随之增大。结晶峰值温度和峰值强度均随升温速率的增加而增加,这表明结晶是一个活化过程[17]。

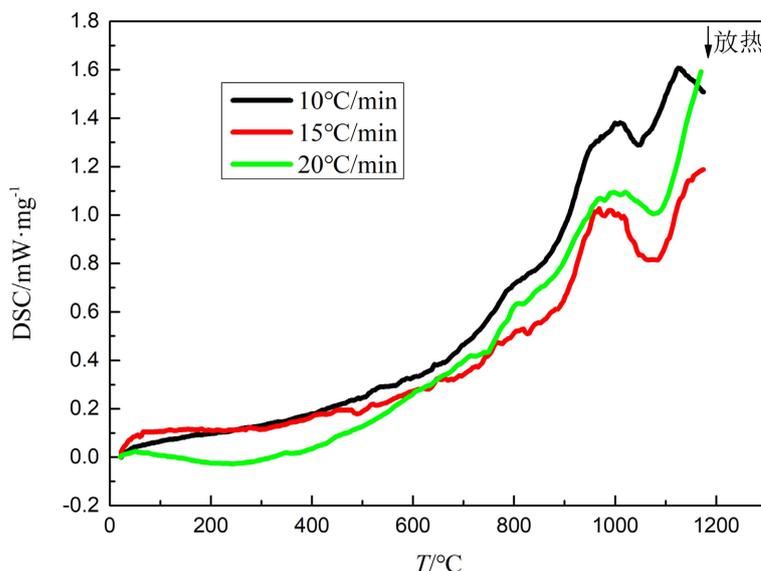


Figure 1. DSC curves of base glass under different heating rates

图 1. 基础玻璃在不同升温速率下的 DSC 曲线

根据 Kissinger 方程[18]:

$$\ln \frac{T_p^2}{\alpha} = \frac{E}{RT_p} + \ln \frac{E}{R} - \ln \nu$$

其中, T_p 为 DSC 曲线上析晶放热峰峰值温度, K; α 为差热分析的升温速率, $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; E 为微晶玻璃析晶活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot^{\circ}\text{C})^{-1}$; ν 是频率因子, min^{-1} 。

所制备基础玻璃在不同升温速率下相应参数的变化见表 3。

Table 3. Changes of relative parameters of basic glass at different heating rates

表 3. 基础玻璃在不同升温速率下相关参数的变化

升温速率/(K/min)	晶化温度 T_p/K	$\ln(T_p^2/\alpha)$	$1/T_p$
10	1320	12.06818894	0.000757576
15	1338	11.68981228	0.000747384
20	1352	11.42294824	0.000739645

将 $\ln \frac{T_p^2}{\alpha}$ 对 $1/T_p$ 作图, 如图 2 所示, 对 3 个点进行直线拟合, 其斜率为 E/R , 截距为 $\ln(E/R) - \ln \nu$ 。

由此可以求得析晶的活化能为 $186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

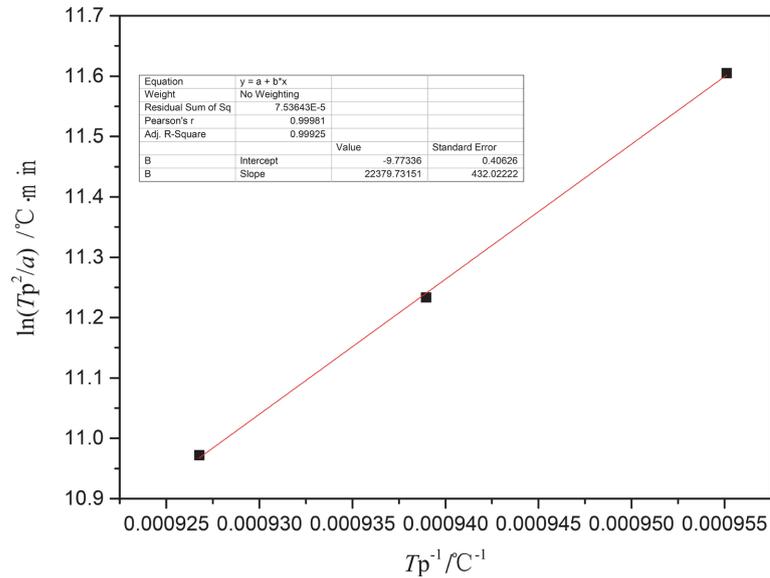


Figure 2. The $\ln(T_p^2/\alpha)^{-1}/T_p$ diagram of basic glass

图 2. 基础玻璃的 $\ln(T_p^2/\alpha)^{-1}/T_p$ 关系

活化能 E 采用 Kissinger 方程计算后, 晶体生长指数 n 可以由 Augis-Bennett 方程获得:

$$n = \frac{2.5T_p^2}{\Delta T \cdot E/R} \quad (2)$$

式中, n 为晶体生长指数; ΔT 为 DSC 析晶放热峰的半高宽, $^{\circ}\text{C}$ 。

经计算, 分别得出各升温速率下的晶体生长指数为 3.45、1.51 和 2.54。相关数据见表 4。

Table 4. n of base glass under different heating rates

表 4. 不同升温速率下的晶体生长指数

升温速率/ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	半高宽 ΔT	晶体生长指数 n
10	35	3.452936988
15	82	1.514283567
20	50	2.535666972

以升温速率 α 为横坐标、晶体生长指数 n 为纵坐标作图, 并进行直线拟合, 见图 3, 得到基础玻璃的 n - α 拟合直线方程为: $n = 3.8948 - 0.0898\alpha$ 。当 $n \geq 3$ 时, $\alpha \leq 9.96^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 也就是说升温速率控制在 $9.96^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下, 可以实现体积析晶。

对热处理后得到的堇青石微晶玻璃试样首先在砂纸上打磨, 然后在抛光机上进行抛光, 将抛光后的试样放入浓度为 5% 的氢氟酸中浸泡 90 s, 腐蚀其中的玻璃体, 因此经氢氟酸腐蚀后的微晶玻璃只剩晶体, 这样就可以观察到微晶玻璃的微观结构形态。最后经过喷金在扫描电镜下观察组织形态, 得到的 SEM 图片如图 4 所示。

由图 4 可知, 通过烧结法得到的微晶玻璃晶粒长度较短, 在 $1 \mu\text{m}$ 左右, 较致密, 均匀分布, 为体积析晶, 这与析晶动力学的分析结果一致。

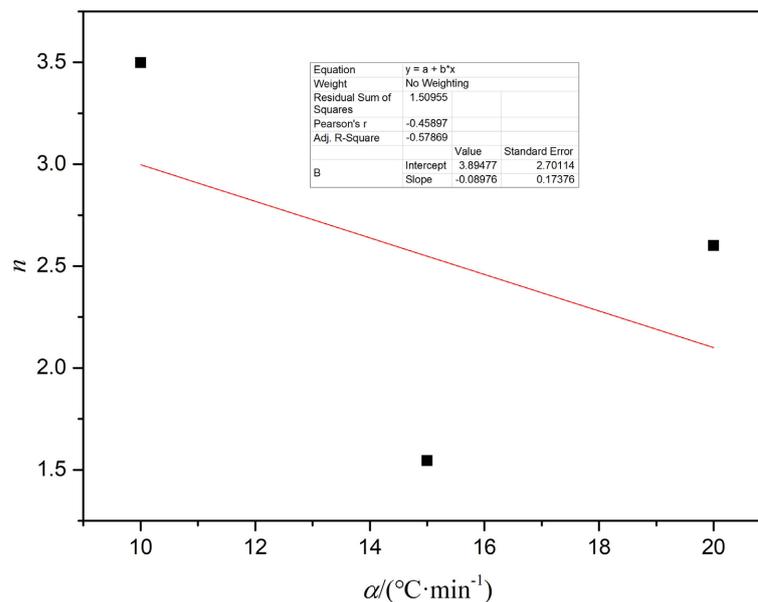


Figure 3. n - α diagram of base glass
图 3. 升温速率 α 与晶体生长指数 n 的关系

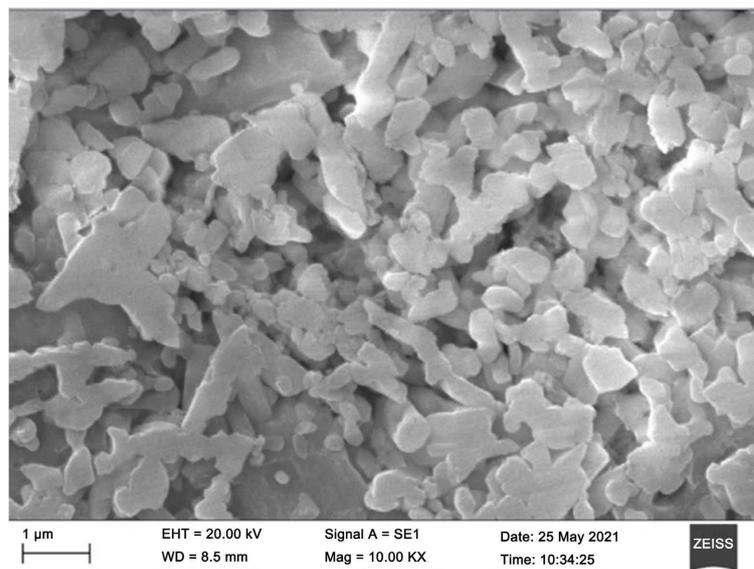


Figure 4. SEM image of glass ceramic
图 4. 微晶玻璃的 SEM 照片

3. 结论

采用高碳铬铁渣、铁尾矿、煤矸石三种固废为主要原料制备出堇青石微晶玻璃，通过 Kissinger 方程确定该玻璃的析晶活化能为 $186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，并由 Augis-Bennett 方程确定了实现体积析晶的升温速率需小于 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。SEM 分析结果验证了析晶动力学分析的正确性。

致 谢

感谢张作良和黄妍老师对我们小组的指导。从课题的选题到研究，从论文的构思、撰写到定稿，均

在两位老师的亲切关怀和悉心的指导下完成的，两位老师严肃的科学态度、严谨的治学精神和精益求精的工作作风深深感染和激励着我们小组。在老师的耐心指导下，我们学到了更多的冶金专业知识和专业技能，对冶金行业的认知也有了充分的了解。最后向发表本篇文章相关工作人员的辛苦付出表示衷心的感谢和崇高的敬意。

基金项目

大学生创新创业训练计划项目“ Cr_2O_3 对堇青石微晶玻璃析晶行为的影响”(项目号: 202411430102); 辽宁省教育厅基本科研项目“工业固废制备微晶玻璃晶核剂协同作用及控制机理研究”(项目号: 2024JYTKYTD-16); 辽宁省教育厅基本科研项目“烧结配矿提高精矿比例的应用研究”(项目号: 2024JYTKYTD-17)。

参考文献

- [1] 叶恒棣, 李谦, 魏进超, 等. 钢铁炉窑协同处置冶金及市政难处理固废技术路线[J]. 钢铁, 2021, 56(11): 141-147.
- [2] 宁平. 固体废物处理与处置[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 204-205.
- [3] 王雪峰. 矿山二次资源综合利用潜力巨大[J]. 矿产保护与利用, 2008, 28(1): 56-58.
- [4] 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.
- [5] Rawlings, R.D., Wu, J.P. and Boccaccini, A.R. (2006) Glass-Ceramics: Their Production from Wastes—A Review. *Journal of Materials Science*, **41**, 733-761. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>
- [6] 宋建军, 孙传敏, 李章大, 等. 利用阜新高硅煤矸石制备微晶玻璃材料的试验研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(6): 647-651.
- [7] 金彪, 汪潇, 杨留栓, 等. 煤矸石制备堇青石微晶玻璃的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2593-2596, 2603.
- [8] 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.
- [9] 王长龙, 郑永超, 刘世昌, 等. 煤矸石铁尾矿制备微晶玻璃的微观结构和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 234-238.
- [10] 陈国华, 刘心宇. CaO 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃烧结和性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(4): 27-29.
- [11] 史培阳, 姜茂发, 刘承军, 等. 用铁尾矿、硼泥和粉煤灰制备微晶玻璃[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(5): 22-25, 30.
- [12] 殷哲一, 张雪峰, 邓磊波. CaO 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系微晶玻璃结构与性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(11): 2107-2114.
- [13] 路畅, 陈洪运, 傅梁杰, 等. 铁尾矿制备新型建筑材料的国内外进展[J]. 材料导报, 2021, 35(5): 5011-5026.
- [14] 管艳梅, 孙道胜. 固废制备多孔微晶玻璃研究进展[J]. 中国陶瓷, 2023, 59(3): 46-54.
- [15] 翟飞龙, 王艺慈, 张云昊, 等. 白云鄂博矿选冶固废烧结法制备微晶玻璃研究[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(4): 1284-1291.
- [16] 沈月, 周亚辉, 贾璐, 等. 利用不锈钢渣制备微晶玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(1): 347-353.
- [17] Hu, Y. and Tsai, H.-T. (1998) The Effect of Bao on the Crystallization Behaviour of a Cordierite-Type Glass. *Materials Chemistry and Physics*, **52**, 184-188. [https://doi.org/10.1016/s0254-0584\(98\)80023-0](https://doi.org/10.1016/s0254-0584(98)80023-0)
- [18] 高洋, 贵永亮, 宋春燕, 等. 形核剂对高炉渣微晶玻璃析晶行为及动力学的影响[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(1): 72-77.