

商洛井边沟铁尾矿渣制备微晶玻璃的试验研究

李 春^{1,2}, 韩 茜^{1,2}, 董 菁², 周春生^{1,2}, 杨超普^{1,2}, 赵 威^{1,2}

(1. 商洛学院, 陕西省尾矿综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000;

2. 商洛学院, 化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛 726000)

摘要:以商洛铁尾矿为主要原料, 采用熔融法和烧结法制备微晶玻璃, 研究了烧结温度对微晶玻璃的物相组成、密度、力学性能和耐腐蚀性能的影响。结果表明, 随着烧结温度的升高, 烧结产品的密度和力学性能均呈现出先增大后减小的变化趋势, 而耐酸腐蚀性呈先减小后增大的变化趋势。当烧结温度为 1150℃, 烧结时间为 1.5 h 时, 其密度为 2.817 g/cm³, 莫氏硬度为 5.75, 抗压强度 135.75 MPa, 耐酸失重率 0.06%, 耐碱失重率 0.27%。

关键词:铁尾矿渣; 微晶玻璃; 烧结温度; 烧结法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.01.019

中图分类号: TG383; TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)01-0083-03

我国每年产生的铁尾矿有数亿吨, 不仅修建尾矿库要占用大量的土地和耗费大量的人力、财力和物力, 而且污染环境, 给人民的生命财产带来巨大的威胁^[1]。商洛市的尾矿贮量巨大, 占全省的 1/3, 全国的 1%。张景书^[2]分析了现阶段商洛市尾矿资源综合利用存在的问题, 并根据商洛实际情况, 结合国内外尾矿综合利用经验, 提出了一些对策和建议。

微晶玻璃具有陶瓷和玻璃的双重优点, 具有耐腐蚀、耐磨和抗氧化性能好, 机械强度高优点, 因此被广泛应用于化工、电子、航天等领域^[3]。国内外学者对使用尾矿制备微晶玻璃展开了大量的研究。宋杰^[4]等人研究结果认为, 当铁尾矿比例为 50% 时, 微晶玻璃具有良好的整体析晶能力, 同时其力学性能和化学稳定性较好。史培阳^[5]等研究了 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃析晶性能和相组成的影响, 得出铁尾矿微晶玻璃起始析晶温度为 1179℃, 析晶峰温度为 1241℃。雷岩^[6]等采用熔融法制备了以堇青石为晶相的微晶玻璃, 并确定了微晶玻璃的较佳热处理制度。刘红玉^[7]等采用简易的烧结法制备高炉渣微晶玻璃建材, 研究了烧结温度对玻璃建材物理性能、相组成、微观结构及耐腐蚀性能的影响。本文利用商洛地区的铁尾矿制备微晶玻璃, 并对其性能进行分析, 为商洛地区铁尾矿的综合利用提供技术支持。

1 试 验

1.1 试验原材料

本试验采用商洛柞水井边沟地区的铁尾矿为原料, 其化学成分见表 1。

表 1 铁尾矿的化学成分/%

Table 1 The chemical composition of iron tailings

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO、 MgO	K ₂ O、 Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
37.32 ~ 6.32 ~ 48.8	6.32 ~ 7.77	2.86 ~ 32.50	0.57 ~ 3.00	16.74 ~ 22.08	0.15 ~ 2.76	0.25 ~ 0.57

1.2 试验方法

将铁尾矿放入刚玉坩埚中, 而后置入 CD-1700X 型马弗炉中, 由室温升温至 1500℃ 并保温 4.5 h, 使得铁尾矿全部熔化。将熔化的铁尾矿迅速从炉中取出, 并直接水淬, 获得基础玻璃相。然后对所获得的基础玻璃相进行球磨, 并对粉末进行筛分。用粉末成形机进行成形, 并将成形后的样品加工成 10 mm×10 mm×25 mm 的样品, 然后对样品进行烧结处理。文献^[5]认为, 铁尾矿微晶玻璃的起始析晶温度为 1179℃, 析晶峰温度为 1241℃, 因此将烧结温度设定为 1050℃、1100℃、1150℃ 和 1200℃。在升温过程中, 室温 ~ 500℃ 升温速率为 10℃/min, 500 ~ 1000℃ 升温速率为 5℃/min, 保温时间定为 1.5 h,

收稿日期: 2015-08-25; 改回日期: 2015-09-10

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划(地方重大专项)(2012KTDZ02-02-01); 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金资助项目(2014SKY-WK013); 商洛市科技局计划项目(SK-2013-7); 商洛学院科研项目(14SKY-FWDF003)

作者简介: 李春(1986-), 男, 讲师, 主要从事尾矿资源综合利用方面的研究工作。

然后使样品随炉冷却,观察样品烧结情况。采用阿基米德排水法测定样品的密度,用硬度计和万能试验机分别测定样品的硬度和抗压强度,用 1% 的 H_2SO_4 溶液和 1% 的 NaOH 溶液对样品浸泡 24 h 后,测其耐酸碱失重率。

2 试验结果

2.1 烧结温度对密度的影响

以蒸馏水为介质,采用阿基米德排水法测定微晶玻璃试样的体积,用电子天平测量试样的质量。通过计算可得出不同烧结温度下试样密度(见图 1)。从图 1 中可以看出,随着烧结温度的升高,试样的密度呈先增大后减小的趋势。在烧结的过程中,高温低共熔的物质易于渗透到各晶体的颗粒间隙之中,使得吸附材质的颗粒结构趋于致密,同时高温作用下还将形成表面气孔。随着烧结温度的进一步升高,颗粒内部的致密组织将会进一步增加,微晶玻璃中的孔隙率下降,使得其密度增大。但烧结温度过高,将会出现过烧膨胀,在玻璃相和晶界处产生裂纹,使得密度有所下降^[8]。在 1150℃ 时,样品的晶相含量较高,获得较大密度为 2.817 g/cm³。

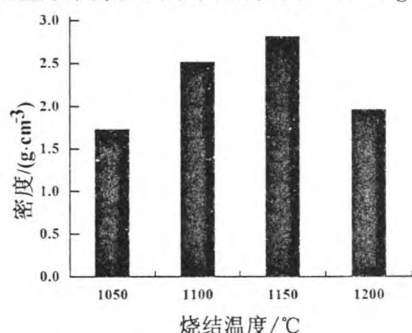


图 1 烧结温度对试样密度的影响

Fig. 1 The effect of sintering temperatures on density of glass-ceramic

2.3 烧结温度对力学性能的影响

图 2 为不同烧结温度下试样的莫氏硬度和抗压强度。从图 2 中可以看出,其硬度和抗压强度均随着烧结温度的升高呈现出增大后减小的变化趋势。当烧结温度为 1150℃ 时,其硬度值和抗压强度最高,分别为 5.75 MPa 和 135.75 MPa。微晶玻璃的力学性能取决于晶相的种类、晶相的尺寸与数量、残余玻璃相的性质与含量,以及裂纹、气泡、杂质等因素。陈维铅^[9]等研究认为:随烧结温度的升高,微晶玻璃的结晶度增大,晶体分布趋于均与,致密性提高,但烧结温度过高时,样品内部微小气泡凝聚形成较大的气孔,导致样品的致密性下降。在 1050℃

~1150℃ 温度范围内析出晶相的量逐渐多,样品的硬度和抗压强度也随之增大。当温度高于 1150℃,由于该温度超出了析晶量最大温度,在高温区部分已析出的晶相又会重新融为玻璃相,晶相的比例相对降低,同时将会在样品中形成气孔,致使微晶玻璃的力学性能下降。

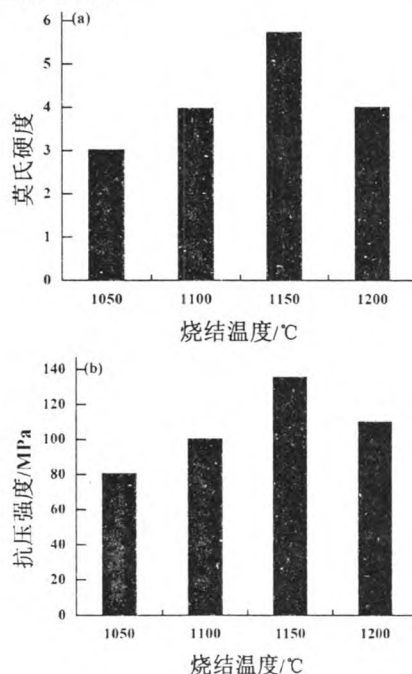


图 2 烧结温度对试样力学性能的影响:

Fig. 2 The effect of sintering temperatures on mechanical properties of glass-ceramic

2.4 烧结温度对耐酸碱性的影响

将试样分别用 1% 的 H_2SO_4 溶液和 1% 的 NaOH 溶液浸泡 24 h,然后用蒸馏水清洗,通过测定其浸泡前后质量的变化,得到不同烧结温度下微晶玻璃的耐酸碱失重率,其结果见图 3。从图 3 中可以看出,随着烧结温度的升高,其耐酸失重率呈现出先减小后增大的趋势,而耐碱失重率呈先减小后增大的趋势。李保卫^[10]等人认为显微结构是影响微晶玻璃耐酸碱性能的主要因素,而烧结温度有直接影响着微晶玻璃微观组织及结构。

本试验采用 1% 的 H_2SO_4 溶液和 1% 的 NaOH 溶液作为腐蚀剂,绝大多数情况下,微晶玻璃的侵蚀首先从玻璃相开始。碱或酸首先经水解后获得 H^+ 和 OH^- ,然后 H^+ 与玻璃相中的碱金属的阳离子发生如(1)反应,从而使得微晶玻璃受到侵蚀。而碱水解后的 OH^- 离子,与玻璃相发生的反应如(2)。此反应主要是破坏硅氧骨架,使得 Si-O 断裂,网络解体后溶解于碱液中。

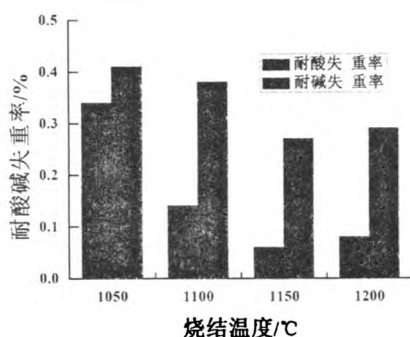
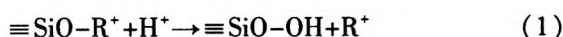


图3 烧结温度对样品耐酸失重率的影响

Fig. 3 The effect of sintering temperatures of on corrosion resistance glass-ceramic



从图3看出,制得的微晶玻璃的耐酸性比耐碱性要好。赵彦钊^[11]等人认为酸性溶液中生成的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 是一种极性分子,它能够使周围的水分子极化,而是定向地附着于自己周围,成为 $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,形成一个高度分散的 $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统,通常称为硅酸凝胶,除了有一部分溶于水外,其余大部分附着在玻璃表面,形成一层具有抗水和抗酸能力较强的硅胶保护膜,这种保护膜缓解了碱金属离子与 H^+ 的交换作用,从而使得离子交换反应速率逐渐减慢,因此,微晶玻璃的耐酸能力比耐碱能力强。

4 结 论

(1)用铁尾矿作为微晶玻璃制备的原料,采用烧结法制备微晶玻璃虽然可行,但还需要对原料的配比进行优化调整。

(2)随着烧结温度的升高,烧制成的样品密度和力学性能均呈现出先增大后减小的变化趋势,而耐酸碱呈先减小后增大的变化趋势。当烧结温度为 1150°C ,烧结时间为1.5 h时,其密度为 2.817 g/cm^3 ,莫氏硬度为5.75,抗压强度 135.75 MPa ,耐酸失重率0.06%,耐碱失重率0.27%。

参考文献:

- [1]杨辉,杨闯,郭兴忠,等.建筑节能门窗及技术研究现状[J].新型建筑材料,2012(9):84-88.
- [2]张景书.商洛市尾矿资源综合利用现状及其对策[J].商洛学院学报,2013,27(4):3-7.
- [3]邓再德,曾惠丹,英廷照.硅灰石型烧结微晶玻璃及其应用前景[J].玻璃与搪瓷,2001,29(1):42-45.
- [4]宋杰,蔡晓波,谢园,等.铁尾矿微晶玻璃的制备与性能[J].新型建筑材料,2014(S1):58-60.
- [5]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.
- [6]雷岩,汪琦,刘焕春,等.铁尾矿、菱镁石尾矿制备微晶玻璃的研究[J].矿产综合利用,2011(2):41-43.
- [7]刘红玉,孙元元,任向前,等.烧结温度对高炉渣微晶玻璃建材性能的影响[J].砖瓦,2010(4):58-61.
- [8]吕安国,王美娜,丘泰,等.烧结助剂对硼硅钙微晶玻璃结构和介电性能的影响[J].硅酸盐学报,2007,35(1):60-64.
- [9]陈维铅.金尾矿砂微晶玻璃的制备及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2014.
- [10]李保卫,登磊波,张雪峰,等.热处理温度对矿渣微晶玻璃显微结构及耐蚀性的影响研究[J].中国陶瓷,2012,48(5):56-58.
- [11]赵彦钊,殷海荣.玻璃工艺学[M].北京:化学工业出版社,2006.

Investigation on Preparation of Glass-ceramics with Iron Tailing at Shangluo Jingbiangou

Li Chun^{1,2}, Han Xi^{1,2}, Dong Jing², Zhou Chunsheng^{1,2}, Yang Chaopu^{1,2}, Zhao Wei^{1,2}

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo, Shaanxi, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shangluo University, Shangluo, Shaanxi, China)

Abstract: Through the melting method and sintering process, glass-ceramic was prepared by using Shangluo iron tailings. The effects of sintering temperature on phase determination, density, mechanical properties and corrosion resistance of glass-ceramic were studied. Results show that with sintering temperature increasing, density and mechanical properties of glass-ceramic increased firstly, and then decreased. But corrosion resistance of glass-ceramic decreased firstly, and then increased. When sintering temperature is 1150°C and sintering time is 1.5 h, the density is 2.817 g/cm^3 , and the hardness is 5.75, and the compression is 135.75 MPa , and the acid-resistant and alkali-resistant weight loss rates are 0.06% and 0.27%, respectively.

Keywords: Iron tailings; Glass-ceramic; Sintering temperature; Sintering process