

MgO 对飞灰屏玻璃协同制备微晶玻璃析晶及性能的影响

李保庆^{1,2,3}, 郭艳平^{1,2}, 党海峰⁴

(1. 广东环境保护工程职业学院, 广东 佛山 528216; 2. 广东省固体废弃物资源化与重金属污染控制工程技术研究中心, 广东 佛山 528216; 3. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510631; 4. 东莞理工学院 生态环境与建筑工程学院, 广东 东莞 523808)

摘要:以垃圾焚烧飞灰和屏玻璃为主要原料, 采用熔融法协同制备微晶玻璃。采用 DSC、XRD、SEM、EDS 等手段, 研究了 MgO 的含量对微晶玻璃样品的析晶行为和性能的影响, 并与天然大理石、花岗岩和商业微晶玻璃进行了性能对比。结果表明: 随着 MgO 含量的增加, 微晶玻璃的玻璃转变温度和晶化峰温度都逐渐降低。当 MgO 的含量为 0.5% 时, 微晶玻璃的主晶相是硅灰石; 当 MgO 的含量为 3.0% ~ 8.0% 时, 逐渐析出透辉石和镁橄榄石主晶相。晶体形态由杆状、片状逐渐发育成球状, 晶粒发育更加细化, 样品致密度逐渐增加。当 MgO 的含量为 8.0% 时, 微晶玻璃的性能较好, 除吸水率外, 各项性能均优于天然大理石、花岗岩和商业微晶玻璃。

关键词:微晶玻璃; 熔融法; 垃圾焚烧飞灰; 晶化行为

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.028

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0135-06

随着我国城市化和人民生活水平的不断提高, 城市垃圾产生量与日俱增, 其基本处理方式主要有填埋、焚烧和堆肥, 其中, 高温熔融焚烧不仅可以分解二噁英, 而且固化束缚重金属离子, 处理量大、减容性好、无害化彻底, 故焚烧已成为城市垃圾处理处置的主要措施之一^[1]。

伴随着生活垃圾焚烧的增长, 飞灰产生量与日俱增, 行业内飞灰产生率普遍为 5% ~ 7%。华夏时报报道, 据统计, 2015 年垃圾焚烧量 6811 万 t, 飞灰产生量已高达 395 万 t^[2]。数量如此巨大的飞灰如果处理处置不当, 则存在严重的环境安全隐患。现阶段对于飞灰高温熔融制备微晶玻璃的大量研究主要集中在 SiO₂ 辅料^[3-4]、热处理工艺^[5]、粉末粒度^[6]等因素对微晶玻璃晶化的影响, 而在组成成分对微晶玻璃析晶性能影响方面的研究较少。MgO 已经被证实可以减弱玻璃网络结构, 促进晶相形成^[7-8]。Lu^[9]、Young^[3-4] 研究了 MgO 对

微晶玻璃制备过程的影响, 但是 MgO 的含量对微晶玻璃样品的析晶行为、晶相组成和微观结构的影响规律的研究仍鲜有报道。

本文在前期微晶玻璃研究^[10-11]的基础上, 以垃圾焚烧飞灰和屏玻璃为主要原料, SiO₂、Al₂O₃、MgO 等化学试剂为辅助试剂, 采用熔融法协同制备了微晶玻璃。通过 DSC、XRD、SEM、EDS 等手段对样品进行表征, 探讨了 MgO 含量对微晶玻璃样品的析晶行为、晶相组成和微观结构的影响, 并测试了微晶玻璃的密度、吸水率、抗弯强度、显微硬度等理化性能, 与天然大理石、花岗岩和商业微晶玻璃的各项性能进行了比较。

1 试验

1.1 试验原料及微晶玻璃的制备

以垃圾焚烧飞灰和屏玻璃为主要原料, 其化学组成见表 1。

收稿日期: 2018-11-08; 改回日期: 2019-01-19

基金项目: 2017 年广东省科技发展专项资金项目 (2017A070712013); 2016 年佛山市自筹经费类科技计划项目 (2016AB000202); 2017 年佛山市科技创新项目 (2017AG100192)

作者简介: 李保庆 (1986-), 男, 在读博士, 工程师。

表 1 飞灰和屏玻璃化学组成 / %
Table 1 Chemical composition of fly ash and waste glass

原料	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃
飞灰	6.95	67.95	2.10	2.66	3.00	1.19	1.22	0.39	1.39	1.22
屏玻璃	59.85	0.67	0.18	2.25	—	7.57	7.52	—	—	—

根据其化学成分, 垃圾焚烧飞灰含大量 CaO, 屏玻璃含 Na₂O、K₂O, 屏玻璃的引入可以降低试验过程的熔融温度, 故以垃圾焚烧飞灰和屏玻璃为试验主要原料, 符合工业固废协同综合利用原则。辅料为 SiO₂、Na₂CO₃、CaO、Al₂O₃、MgO 等化学原料, 均为分析纯。焚烧飞灰样品取自深圳市某垃圾焚烧发电厂, 经 2 次水洗处理, 条件为常温, 固液比 1:5, 转速 300 r/min, 水洗 1 h, 0.22 μm 滤膜抽滤后, 在 105℃ 下干燥 24 h, 过 018 mm 筛, 收集备用。屏玻璃取自佛山市顺德鑫还宝资源利用有限公司, 用破碎机粉碎后, 制样机研磨 10 min, 过 80 目筛。根据前期研究基础^[11-12], 配制熔炼微晶玻璃的试验配方见表 2。

表 2 微晶玻璃试验配方 / %
Table .2 The experimental formula of the glass-ceramics

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	MgO
M1	59.94	4.67	28.31	2.02	3.20	1.36	0.50
M2	59.94	4.67	28.31	2.02	3.20	1.36	3.00
M3	59.94	4.67	28.31	2.02	3.20	1.36	5.50
M4	59.94	4.67	28.31	2.02	3.20	1.36	8.00

采用熔融法制备飞灰 / 屏玻璃微晶玻璃, 设计 MgO 含量研究范围为 0.5%、3.0%、5.5%、8.0%, 试验样品分别编号为 M1、M2、M3、M4。按照表 2, 准确称取各组原料和化学试剂, 用混料机充分混匀后盛在粘土坩埚中, 把坩埚放入 TC-17X 高温炉中, 升温至 1530℃ 并保温 2 h, 升温速率 5℃ /min。将熔体迅速倒入盛有冷水的容器中, 形成粒状的玻璃料, 烘干后, 研磨至 8 目以下, 备用。

按照球料质量比 3:1 装入 XQM-4 型行星球磨机中研磨 3 h, 转速为 1200 r/min, 过 0.074 mm 筛 (0.076 mm), 得到基础玻璃粉末。

用 SDT Q600 型同步热分析仪对上述各组基础玻璃进行 DSC 测试, 进行晶化动力学分析。以 Al₂O₃ 粉末为参比物, 升温速率为 10℃ /min, 保

护气氛为氮气。取各组适量基础玻璃粉末与 5% 水混合均匀后, 用 769YP-24B 台式手动粉末压片机以 5 MPa 压力压制成直径 30 mm、高 5 mm 的圆柱体微晶玻璃素坯。将微晶玻璃素坯放入 TC-17X 高温炉中。根据 DSC 曲线设定热处理制度, 以 10℃ /min 的速率升温至核化温度, 保温 1 h, 再以 5℃ /min 的速率升温至晶化温度, 保温 2 h。保温结束后, 自然冷却至室温, 取出, 得到对应的微晶玻璃样品。

1.2 性能测试及表征

微晶玻璃样品物相采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪进行分析; 样品断面用体积分数 10% 的氢氟酸溶液浸泡 20 s, 用去离子水冲洗干净, 喷金处理后, 采用 S-3700N 扫描电子显微镜对其显微形貌进行观测, 同时用 AZtecOne 型能谱仪进行样品微区成分元素种类与含量分析。样品抗弯强度测定参考国家标准 GB/T 4741-1999, 采用 SGW-II 智能弯曲强度试验机进行三点抗弯强度测定。样品维氏显微硬度采用公司 HVT-1000 型数显显微硬度计测试, 所用负荷为 100 g, 作用时间 10 s。样品的密度 ρ 通过阿基米德原理测得。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 为 M1-M4 基础玻璃的 DSC 曲线, 升温速率为 10℃ /min。从四条曲线可以看出, 在 680 ~ 700℃ 范围, 玻璃样品均有一吸热峰, 为玻璃转化温度 (T_g) ; 在 900 ~ 980℃ 范围处有一个明显放热峰, 为晶化峰温度 (T_p) ; 1100℃ 附近又都出现一吸热峰, 是因为温度过高, 样品完全熔融, 具体温度数值见图 1。

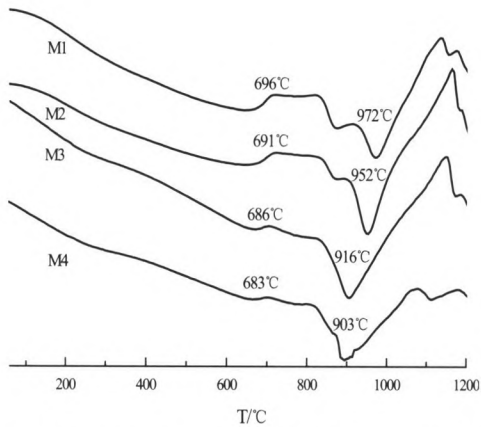
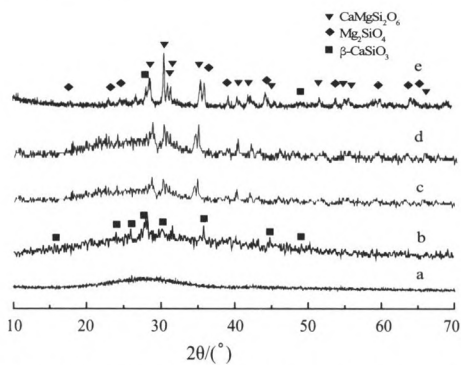


图 1 M1、M2、M3、M4 基础玻璃的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of the glass

从图中可知，T_g 和 T_p 均随着 MgO 含量的增加而降低，究其原因主要是在微晶玻璃晶化过程中，随着 MgO 含量的增加，网络外体量也相应增加，使玻璃网络连接程度下降，有利于质点的移动，促进了晶相形成^[13]。因此微晶玻璃 T_g 和 T_p 均有所降低。

微晶玻璃的热处理制度包括核化和晶化两个阶段，核化温度一般高出玻璃转变温度 50 ~ 100℃^[14]。为了研究 MgO 含量对微晶玻璃晶化过程及性能的影响，经过多次试验，选取热处理制度为：核化温度 745℃，保温 1 h，晶化温度 1000℃，保温 2 h。

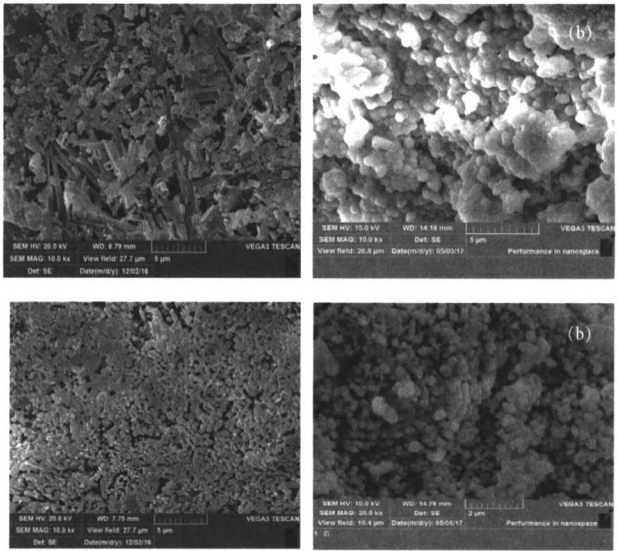


(a) M4 基础玻璃 (b) 0.5% MgO; (c) 3.0% MgO; (d) 5.5% MgO; (e) 8.0% MgO
图 2 基础玻璃和微晶玻璃样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the basic glass and the glass-ceramics samples

2.2 物相分析

图 2 为 M4 基础玻璃粒料和 M1 ~ M4 经 745℃核化 1 h，1000℃晶化 2 h 后微晶玻璃样品的

XRD 图。从图中可以明显看出 M4 基础玻璃几乎没有衍射峰出现，并且在 30° 左右出现一个非晶包，说明没有经过一定热处理的基础玻璃不会有晶体析出，主要为玻璃相存在。而 M1 ~ M4 在 1000℃下晶化 2 h 后在不同的位置有明显的衍射峰出现，基础玻璃经过高温热处理后，发生了析晶反应，有晶体析出；并且随着 MgO 含量的增加，衍射峰强度逐渐增强，说明晶相比例随着 MgO 含量的增加而明显增大。从析晶特征峰位置判断，MgO 含量的增加导致晶相种类发生变化。当 MgO 含量为 0.5% 时，XRD 图谱与 JCPDS 卡片对照，主晶相为硅灰石 (β-CaSiO₃, PDF 27-0088)。随着 MgO 含量的增加，主晶相的种类及含量开始发生变化，透辉石 (CaMgSi₂O₆, PDF 76-0237) 和镁橄榄石 (Mg₂SiO₄, PDF 74-0714) 晶体逐渐析出，且晶相比例逐渐增多。另外，在特征峰之间有明显的非晶包存在，说明微晶玻璃的晶相之间存在着一定比例的玻璃相。XRD 分析结果表明，微晶玻璃的结构由晶相和玻璃相相互交织，玻璃相均匀分布在晶相之间，且互相咬合，可以大大提升微晶玻璃的机械性能。



(a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4
图 3 M1、M2、M3、M4 晶化后的断面 SEM
Fig.3 SEM images of the glass-ceramics of different MgO content

图 4 是 M4 晶化后微晶玻璃样品晶体的断面 SEM 图, 图 5 列出了 EDS 能谱分析球形晶体微区的元素含量。从能谱图上可以看出, 该球形晶体微区含有大量的 Si、Ca、Mg 原子。另外, 从元素含量分析结果可以看出, 微晶玻璃的晶体组成 $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO} = 52.43 : 25.46 : 15.23 = 3.44 : 1.67 : 1$, 该组成与透辉石 SiO_2 、 CaO 、 MgO 理论质量比 $3.0 : 1.4 : 1$ 十分接近。EDS 分析结果和上述 XRD 分析的主晶相为透辉石的结论呈现出高度的吻合。

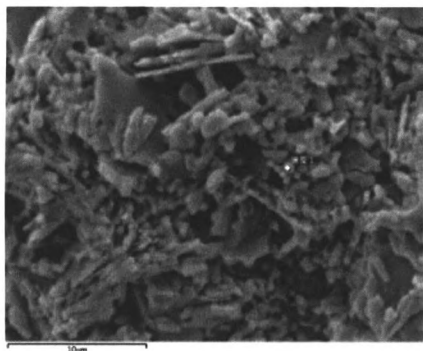


图 4 M4 微晶玻璃样品的断面 SEM

Fig. 4 SEM image of the cross-section of glass-ceramic with 8.0% MgO

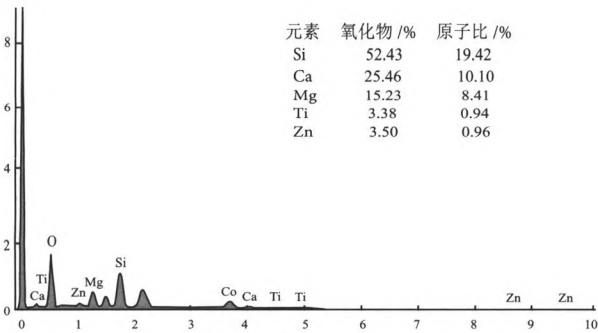
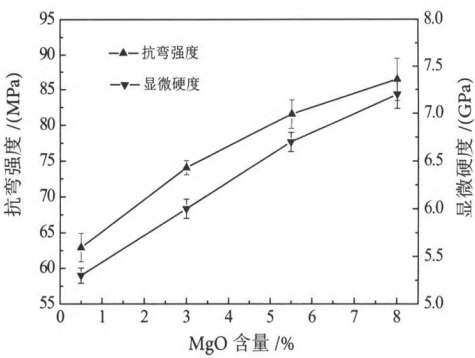
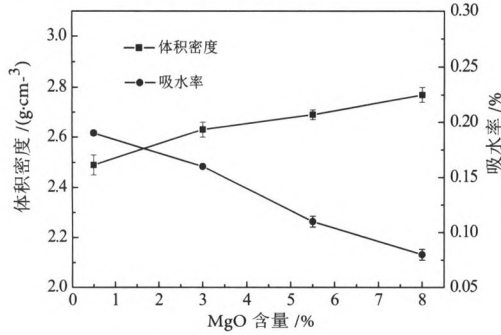


图 5 M4 微晶玻璃晶体的微区 EDS 谱和元素组成

Fig. 5 EDS spectra and elemental composition of crystal in glass-ceramic with 8.0% MgO

2.4 微晶玻璃物理及机械性能分析



(a) 体积密度和吸水率 (b) 抗弯强度和显微硬度

图 6 M1-M4 微晶玻璃样品的物理及机械性能
Fig. 6 Properties of glass-ceramics as a function of MgO content.

M1、M2、M3、M4 微晶玻璃样品的物理和机械性能测试结果见图 6 (a)、(b)。从 (a) 可以看出, 在 MgO 含量研究范围内, 体积密度随着 MgO 含量的增加而增大, 吸水率的变化正好和密度变化相反。在 MgO 含量为 8.0% 时, 体积密度达到 $2.77\text{g}/\text{cm}^3$, 此时吸水率为 0.08%, 这是由于随着 MgO 含量的增加, 微晶玻璃的微观结构变得更加致密, 空隙率减小, 导致密度增加, 吸水率减小。

从 (b) 可以看出抗弯强度和显微硬度的值都随着 MgO 含量的增加而增大, 在 MgO 含量为 8.0% 时, 抗弯强度和显微硬度的值分别为 86.5 MPa 和 7.2 GPa。较高的机械性能源于微晶玻璃样品中较高的晶相比, 晶体发育成熟, 这与前面的 XRD 和 SEM 分析结果一致。

2.5 微晶玻璃和其他石材性能比较

表 3 为不同建材的物化性能。

表 3 微晶玻璃和其他建材的性能对比
Table 3 Properties comparison of glass-ceramics and other building materials

材料	密度 /(g·cm ⁻³)	吸水率 /%	抗折强度 /MPa	显微硬度 /GPa
微晶玻璃 (8.0%MgO)	2.77	0.08	86.5	7.2
日本微晶玻璃	2.70	0.02	51.0	6.5
黄岗微晶玻璃	2.70	0.05-0.06	51.0	6.0
中辰微晶玻璃	2.65-2.70	0.02	40-60	6.5
天然大理石	2.6-2.7	0.02-0.05	15-20	5.5
花岗岩	2.3-2.4	0.10-0.60	8.5-25	3.0-5.0

从表 3 可以看出 MgO 含量为 8.0% 的微晶玻璃样品的吸水率较差于商业微晶玻璃外, 其他各项理化性能指标均优越于天然大理石、花岗岩和

商业微晶玻璃, 同时由于微晶玻璃可设计性强, 配方调控和结晶控制更容易实现, 有着无可比拟的优势。结构致密, 纹理清晰, 高端大气, 可以完全作为高档建筑装饰材料, 在市场有一定竞争优势。

3 结 论

(1) 以垃圾焚烧飞灰和屏玻璃成功制备了微晶玻璃, 在 MgO 含量为 0.5% ~ 8.0% 范围内, 随着 MgO 含量的增加, 玻璃转变温度和析晶峰温度逐渐降低, 玻璃析晶性能增强。

(2) 当 MgO 含量为 0.5% 时, 主晶相为硅灰石 (β -CaSiO₃); 当 MgO 含量为 3.0% ~ 8.0% 时, 主晶相的种类及含量发生变化, 以透辉石 (CaMgSi₂O₆) 和镁橄榄石 (Mg₂SiO₄) 为主。随着 MgO 含量的增加, XRD 衍射峰逐渐增强, 微观形貌结构越来越致密, 晶体发育更加成熟, 球形粒径 0.2 ~ 0.5 μm , 大小基本一致。

(3) 样品的体积密度、抗弯强度和显微硬度随着 MgO 含量的增加而增大, 吸水率的变化呈现相反的变化。在 MgO 含量为 8.0% 时, 样品的物理和机械性能较好, 体积密度为 2.77 g/cm³, 吸水率为 0.08%, 抗弯强度达 86.5 MPa, 显微硬度达 7.2 GPa, 只有吸水率较差于商业微晶玻璃外, 其他各项理化性能指标均优越于天然大理石、花岗岩和商业微晶玻璃。

参考文献:

[1] Li B H, Deng Z Y, Wang W X, et al. Degradation characteristics of dioxin in the fly ash by washing and ball-milling treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 339:191-199.
[2] 记者 公培佳 两会报道. 拆弹“垃圾围城” 全国人大代表方燕: 不能一烧了之 [N]. 华夏时报, 2018 年.
[3] Young J P, Jong H. Vitrification of fly ash from municipal

solid waste incinerator[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 91(1-3): 83-93.

[4] Young J P, Jong H. Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from incinerator fly ash waste[J]. Ceramics International, 2002, 28(6): 669-673.

[5] 杨敏. 晶化制度对矿渣微晶玻璃析晶行为的影响作用研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2017 (5): 50-53.

[6] 李丽卿, 张树潮, 林壮墩, 等. 配料粒度分布对微晶玻璃熔融的影响研究 [J]. 广东化工, 2011(8): 256-257, 25.

[7] Liliensten L, Fu Q, Wheaton B R, Credle A J, et al. Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 11657-11661.

[8] Zhang Y H, Luo Z W, Liu T Y, et al. MgO-doping in the Li₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics for better sealing with steel[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 405: 170-175.

[9] Lu Z Y, Lu J S, L X, et al. Effect of MgO addition on sinterability, crystallization kinetics, and flexural strength of glass-ceramics from waste materials[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3452-3459.

[10] 钟高辉, 郭艳平, 区雪连, 等. CaO/SiO₂ 质量比对铅锌尾矿微晶玻璃结构和性能的影响 [J]. 中国陶瓷, 2014, 50(12): 71-74.

[11] 李保庆, 郭艳平, 区雪连. 熔融法制备钨尾矿微晶玻璃的研究 [J]. 中国陶瓷, 2017, (53): 24-27.

[12] 周世珪, 王淙, 刘健, 等. 研究某些 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃的晶化过程 [J]. 玻璃, 1991, (4): 1-8.

[13] Lu J S, Lu Z Y, Peng C H, et al. Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash[J]. 2014, 148(1): 449-456.

[14] PENG F, LIANG K, HU A. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash [J]. Fuel, 2005, 84: 341-346.

[15] Rezvani M, Eftekhari-Yekta B, Solati-Hashjin M, et al. Effect of Fe₂O₃ and TiO₂ nucleants on the crystallization behavior of SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2004, 31(1): 75-80.

(下转至 141 页)

- [9] Weinell C E, Jensen P I, Dam-Johansen K, et al. Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992, 31(1): 164-171.
- [10] Mura G, Lallai A. Reaction Kinetics of Gas Hydrogen Chloride and Limestone[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24): 4491-4500.
- [11] 朱晓军, 朱建华. 脱氯技术现状与研究进展 [J]. 化工生产与技术, 2005, 12(1): 24-28, 51 -52.
- [12] 赵志春. 利用转炉渣制备水泥和免蒸免烧砖的试验研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008
- [13] 张朝晖, 廖杰龙, 巨建涛, 等. 钢渣处理工艺与国内外钢渣利用技术 [J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(7):1-4

Preparation of Dechlorination Agent for HCl Removal from Blast Furnace Top Gas with Converter Slag and Slaked Lime

Hu Guiyuan, Hu Binsheng, Zhang Bo, Gui Yongliang, Liu Xiaoguang

(College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The existence of converter slag can restrain the carbon dioxide gas in blast furnace gas, which does an adverse effect to chemical property of Antichlor, to ensure the mechanical strength of Antichlor before and after dechlorination reaction, so the Content of converter slag should be controlled at around 10 percent. With the increase of grinding time of converter slag and proper proportion of binder, the chemical property and mechanical strength can be improved; when the calcination temperature of the Antichlor is too high, The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 in Antichlor will be decomposed into CaO , which lead its mechanical strength severely reduced. Therefore, the proper the calcination temperature can be controlled at about 400°C .

Keywords: Converter slag; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Blast furnace top gas; Dechlorination agent

////////////////////////////////////
(上接 141 页)

Effect of MgO on Crystallization and Properties of Glass Ceramics from Fly Ash and Waste Glass

Li Baoqing^{1,2,3}, Guo Yanping^{1,2}, Dang Haifeng⁴

(1. Guangdong Polytechnic of Environmental Protection Engineering, Foshan, Guangdong China; 2. Guangdong Engineering and Technology Research Center of Solid Waste Resource Recovery and Heavy Metal Pollution Control, Foshan, Guangdong China; 3. South China Normal University, Guangzhou, Guangdong China; 4. School of Environment and Civil Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan, Guangdong China)

Abstract: Glass-ceramics were prepared using fly ash and waste glass as main raw material. Effect of MgO on the crystal performance, microstructure and properties of glass-ceramics were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The properties of glass-ceramics were compared with natural marble, granite and commercial glass-ceramics. The results indicated that the glass transition temperature and the crystallization peak temperature gradually decreased with the increase of MgO content. When the content of MgO is adjusted to 0.5%, the main crystal phase of the glass-ceramics samples precipitated into wollastonite; When the content of MgO reaches 3.0% ~ 8.0%, it gradually transformed into pyroxene and forsterite crystal phase. Simultaneously, the crystal morphology of the samples developed from rod- and plate-like shapes to globular-like form; the crystal grain grew more refined, and the density of the crystalline phase increased gradually. For the glass ceramics doped with 8.0% MgO, the performance was good. The properties are better than other building materials, other than water absorption.

Keywords: Glass-ceramics; Melting method; Fly ash; Crystallization behavior