

高炉渣和低碳铬铁合金渣协同制备微晶玻璃

王一帆，王艺慈，王瑞鑫，赵凤光，柴轶凡，罗果萍

(内蒙古科技大学材料与冶金学院，内蒙古 包头 014010)

摘要：这是一篇矿物材料领域的论文。为对大宗工业固废进行高值化利用和无害化处理，以包钢高炉渣、低碳铬铁合金渣和石英砂为原料熔融法制备 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 体系微晶玻璃。并通过差热分析 (DSC)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等分析手段探究较优原料配比。结果表明：当高炉渣、低碳铬铁合金渣、石英砂质量比例为 60:40:31 时，制得微晶玻璃的晶相为透辉石和绿辉石，此时微晶玻璃性能较优，抗折强度达到 126.25 MPa，晶化度达到 89.19%，显微结构较理想。较优原料配比条件下制备的微晶玻璃满足国家 A 类装饰装修材料 $\text{IR}_{\alpha} \leq 1.0$ 和 $I_{\gamma} \leq 1.3$ 的要求，且微晶玻璃中重金属铬的浸出浓度符合国家标准，表明采用高炉渣和低碳铬铁合金渣制备微晶玻璃具有可行性。

关键词：矿物材料；高炉渣；低碳铬铁合金渣；微晶玻璃；较优配比

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.06.003

中图分类号：TD989;TQ171 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2024) 06-0015-06

引用格式：王一帆, 王艺慈, 王瑞鑫, 等. 高炉渣和低碳铬铁合金渣协同制备微晶玻璃[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(6): 15-20+26.

WANG Yifan, WANG Yici, WANG Ruixin, et al. Cooperative preparation of glass-ceramics by blast furnace slag and low-carbon chromium iron alloy slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(6): 15-20+26.

高炉渣和低碳铬铁合金渣都是大宗工业固废，且低碳铬铁合金渣是一种含有重金属铬的危险固体废弃物，消极堆存严重污染环境并间接危害人类健康^[1-2]。高炉渣和低碳铬铁合金渣的主要成分为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ，其质量百分数之和均高于 90%，且低碳铬铁合金渣中的 Cr_2O_3 不仅是制备辉石类微晶玻璃的有效晶核剂成分，还可以对玻璃进行绿色着色处理，增强装饰效果^[3]。因此，开发高炉渣和低碳铬铁合金渣协同制备微晶玻璃新技术，是高值化利用和无害化处理这两种冶金废渣的有效途径^[4]。

微晶玻璃是一种新型复合材料，具有强度高、耐污染性好、吸水率低等优点，在矿渣综合利用方面潜力很大^[5-6]。目前，关于高炉渣

和低碳铬铁合金渣协同制备微晶玻璃的研究少见报道，因此对其展开研究意义重大。本文所研制微晶玻璃原料中冶金渣固废占比均为 70% 以上，大大减少了对一次资源的需求。其中，高炉渣与低碳铬铁合金渣提供 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 ，石英砂作为高温调质剂补充 SiO_2 ^[7]。同时 Cr_2O_3 作为晶核剂成分是由低碳铬铁合金渣直接引入的，不需要另外添加晶核剂，研究结果将为解决环境污染、资源再生利用问题提供一条有意义的途径。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

本文中所述的高炉渣主要取自内蒙古包钢炼铁厂、低碳铬铁合金渣主要取自内蒙古某铬铁合

收稿日期：2022-04-09

基金项目：内蒙古科技成果转化专项项目（2019CG073）；“固废资源化”国家重点研发计划项目（2020YFC1909105）；白云鄂博稀土矿产资源基地固废循环利用集成示范（2021ZD0016）

作者简介：王一帆（1998-），女，硕士研究生，主要从事冶金资源综合利用方面的研究。

金厂，配渣加一定量的石英砂用作调质剂来补充硅源。采用 X 射线荧光分析的方法可确定各原料

化学组成见表 1。

表 1 各原料化学组成 (质量分数)/%
Table 1 Chemical composition of raw materials (mass fraction)

成分	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaF ₂	TiO ₂	CaS	MnO	其他
高炉渣	34.43	-	0.69	34.21	0.48	0.54	13.84	9.15	-	0.78	0.89	3.2	0.52	1.27
低碳铬铁合金渣	48.64	0.58	0.5	29.46	-	-	7.36	7.23	3.48	-	-	-	-	2.75
石英砂	0.029	0.037	-	98.200	-	0.018	0.120	0.005	-	-	-	-	-	1.591

1.2 基础玻璃化学组成的确定

对玻璃进行热处理的能量能够克服析晶活化能时，晶粒从无序的硅氧网络中析出，非晶体转变为晶体，因此基础玻璃的化学组成决定了析出结晶的基本类型^[8]。以辉石晶体为主要晶相组成的微晶玻璃理化性质稳定^[9]，故可将该微晶玻璃化学相组成选择在含 MgO 质量分数为 5% 的 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系相图（见图 1）的辉石区域内。根据所选位置加入石英砂与少量纯化学试剂 Al₂O₃ 进行成分调整，使 Cr₂O₃ 质量分数分别为 1.11%，1.36%，1.60%，1.83%，2.05%，2.25%，确定基础玻璃原料质量比例见表 2。

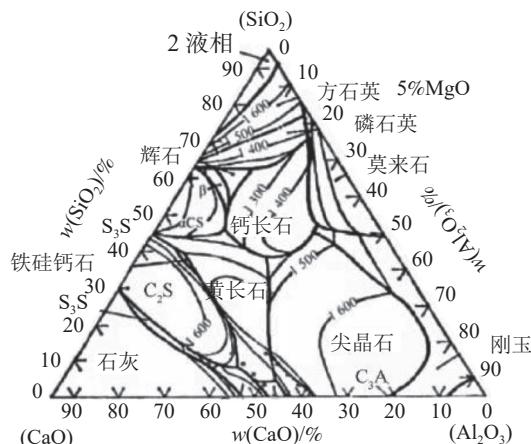


图 1 含 MgO 5% 的 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元相
Fig.1 CaO-Al₂O₃-SiO₂ ternary phase with 5% MgO

表 2 基础玻璃原料质量比例 (质量分数)/%

Table 2 Quality of ratio base glass raw materials

组别	低碳铬铁合金渣：高炉渣： 石英砂：纯化学试剂 Al ₂ O ₃	原料中固废占比
1 [#]	40:60:26.23:0	79
2 [#]	50:50:28.78:0	78
3 [#]	60:40:31.33:0	76
4 [#]	70:30:33.88:0	75
5 [#]	80:20:36.44:0.23	73
6 [#]	90:10:38.99:1.16	72

1.3 基础玻璃粘度

玻璃液具有适宜的熔体粘度值是保证其能顺利浇筑的前提。因此在熔制基础玻璃之前，首先对基础玻璃试样进行粘度测试。采用东北大学研制的 ND-II 炉渣粘度测定仪测定 6 组基础玻璃试样在 1 500 ℃ 熔融温度下的粘度值见表 3。

表 3 1 500 ℃ 时粘度实测值/ (Pa·s)

Table 3 Measured viscosity at 1 500 ℃

温度/℃	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
1 500	0.613	0.579	0.561	0.493	0.492	0.435

由表 3 可以看出 6 组玻璃熔体在熔融温度时的粘度值随着 Cr₂O₃ 含量增加而逐渐降低，这是由于晶核剂 Cr₂O₃ 在玻璃熔体中充当网络修饰体的角色，破坏了熔体中硅氧四面体的结构所致^[10-11]。表 3 中 1 500 ℃ 下玻璃熔体粘度值的范围为 0.435~0.613 Pa·s，远远小于炉渣能够自由流动的最大粘度 2.0~2.5 Pa·s，因此熔融温度下玻璃熔体的粘度值可以满足基础玻璃的制备要求。

1.4 基础玻璃制备

将高炉渣、低碳铬铁合金渣及石英砂破碎后过 0.075 mm 筛，按照表 2 称量混匀后置于 MoSi₂ 高温电炉中，以一定的升温速率（室温~800 ℃：8 ℃/min；800~1 000 ℃：5 ℃/min；1 000~1 300 ℃：3 ℃/min；1 300~1 500 ℃：2 ℃/min）升温至 1 500 ℃，保温 3 h 后均匀浇筑，随后退火冷却得到基础玻璃。

1.5 性能测试及表征

将基础玻璃经破碎研磨后过 0.075 mm 筛进行差热分析，仪器为 Labsys Evo 型差示扫描量热分析仪；采用 UltimalV X 型 X 射线衍射仪对微晶玻璃样品进行物相分析；采用 SU5000 型场发射扫描电子显微镜观察样品断面的微观形貌；采用电感耦合等离子发射光谱仪 Icap6000 对微晶玻璃样品中重金属铬的浓度进行检测；根据国家标准

《JC/T 872—2019 建筑装饰用微晶玻璃标准》,对微晶玻璃样品进行抗折强度、耐酸性等理化性能检测^[12]。

2 结果与讨论

2.1 基础玻璃热处理制度的确定

从图2可以看出大部分基础玻璃的DSC曲线上都存在一个微小的吸热峰和两个明显的放热峰,依据有关研究资料^[13],基础玻璃热处理的核化温度通常要较DSC曲线的吸热峰峰值温度高约50℃,而晶化温度则取DSC曲线的放热峰峰值温度。图2中1#~5#基础玻璃样品均有2个比较明显的放热峰,为了探究较优晶化温度,选取3#基础玻璃样品,分别以两个放热峰峰值温度作为晶化温度对3#基础玻璃进行热处理,具体热处理制度见表4。对热处理后的2个微晶玻璃样品A、B进行XRD分析,衍射曲线见图3。

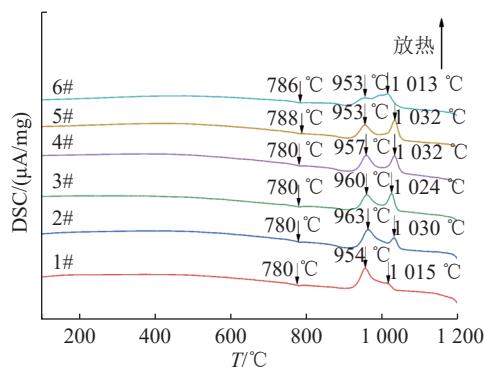


图2 基础玻璃DSC曲线
Fig.2 DSC curve of base glass

表4 3#基础玻璃在不同晶化温度下的热处理制度

Table 4 3# Base glass heat treatment system at different crystallization temperatures

样品	核化温度/℃	核化时间/min	晶化温度/℃	晶化时间/min
A	830	90	960	90
B	830	90	1 024	90

由图3可知,3#基础玻璃晶化温度取第一个放热峰峰值温度960℃时,微晶玻璃析出了透辉石相和绿辉石相,均属于辉石类矿物,与基础玻璃配方设计的预期晶相相符;而晶化温度取第二个放热峰峰值温度1 024℃时,微晶玻璃析出了响岩质碱玄岩相和碱性玄武岩相,与预期晶相不符。因此,本文基础玻璃热处理的晶化温度均取第一个放热峰峰值温度。由此确定出各基础玻璃

热处理的核化温度和晶化温度见表5。

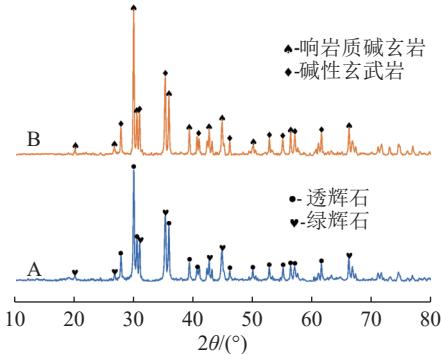


图3 3#微晶玻璃样品A、B的XRD
Fig.3 3# XRD of glass-ceramics samples A and B

表5 热处理核化温度和晶化温度

Table 5 Nucleation temperature and crystallization temperature of heat treatment

组别	核化温度/℃	晶化温度/℃
1#	828	954
2#	830	963
3#	830	960
4#	830	957
5#	838	953
6#	836	953

各基础玻璃采用的热处理升温制度为:由室温以10℃/min升至核化温度,核化时间为90 min,然后由核化温度以5℃/min升至晶化温度,晶化时间为90 min,随炉冷却后得到微晶玻璃。

2.2 微晶玻璃矿物组成分析

对热处理后的6个微晶玻璃样品进行XRD分析,得到XRD衍射图谱见图4。

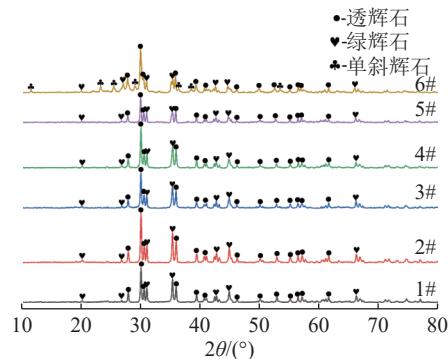


图4 微晶玻璃样品的XRD
Fig.4 XRD pattern of glass-ceramics sample

由图4可知,XRD衍射曲线上出现了透辉石、绿辉石和单斜辉石的衍射峰。当Cr₂O₃含量为1.11%~2.05%时,微晶玻璃的晶相为透辉石、

绿辉石；当 Cr_2O_3 含量达到 2.25% 时除了透辉石、绿辉石之外，又增加了单斜辉石。该结果与基础玻璃的 DSC 曲线相吻合，即 1#~5# 样品均有两个明显的放热峰，而 6# 样品的放热峰形状有所不同，数量增多，表明 Cr_2O_3 增加至 2.25% 时，析出矿物种类会有所变化。

本玻璃体系析出的晶相为透辉石、绿辉石和单斜辉石，原因如下： Cr_2O_3 和玻璃中的 MgO 等发生化学反应，容易生成 $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 尖晶石类矿物^[14]，有研究表明镁铬尖晶石的一维晶格常数与透辉石非常接近，错配度在允许的误差范围 ($\pm 15\%$) 之内^[15-16]，满足物质定向吸附的条件^[17]，因此促进了透辉石晶体的析出。需要说明的是，绿辉石与透辉石的晶体结构十分相似，是由玻璃中少量的 Na 元素对 Ca 元素、Al 元素对 Mg 元素进行部分替代，并溶入一定量的 Fe 元素形成的。透辉石和绿辉石都属于单斜辉石亚族，当 Cr_2O_3 质量分数增大到 2.25% 时，由于玻璃体系中已经析出了大量的透辉石相和绿辉石相，为析出单斜辉石相

创造了前提，故此时形成了包含二者的单斜辉石相。

2.3 微晶玻璃晶化度及显微结构分析

根据各样品的 XRD 数据，通过 Jade6.0 软件来计算微晶玻璃的晶化度（拟合参数 R 值均小于 9%），结果见表 6。

表 6 微晶玻璃样品晶化度计算值

Table 6 Calculated crystallinity of glass-ceramics samples

组别	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Cr_2O_3 含量 (质量分数) /%	1.11	1.36	1.60	1.83	2.05	2.25
晶化度/%	69.53	81.91	89.19	72.97	78.95	64.92

由表 6 可知，各微晶玻璃样品的晶化度均大于 60%，随着 Cr_2O_3 含量的增加，晶化度呈现先增大后减小的趋势。其中 Cr_2O_3 质量分数为 1.60% 的 3# 样品晶化度较高，为 89.19%， Cr_2O_3 质量分数为 1.11%、2.25% 的 1#、6# 样品晶化度较低，分别为 69.53%、64.92%。对晶化度较高的 3# 样品及晶化度较低的 6# 样品进行 SEM 显微结构观察，结果见图 5。

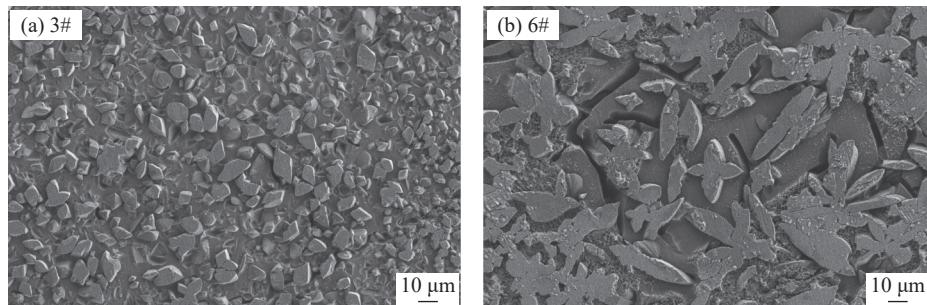


图 5 3# 和 6# 微晶玻璃样品的 SEM
Fig. 5 SEM of 3# and 6# glass-ceramics samples

当晶核剂 Cr_2O_3 质量分数为 1.60% 时，由图 5(a) 可以看出，微晶玻璃晶粒分布均匀、致密，呈现粒状、块状，晶粒当量直径约为 5~15 μm ，晶化度较高；当晶核剂 Cr_2O_3 质量分数为 2.25% 时，见图 5(b)，晶粒有明显长大趋势，长度约 30~50 μm ，呈现较为分散的长条状、片状，且分布不均匀，晶粒与晶粒之间的玻璃相面积较大，晶化度较低，这与晶化度计算结果一致。综上可知，晶核剂 Cr_2O_3 含量对微晶玻璃的晶化效果起到主要作用，这是由于 Cr 在玻璃中主要以高场强离子 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的形式存在，这两种离子能够“有序化”周围的离子，而使富铬相以铬尖晶石的形式析出^[18-19]，析出的铬尖晶石诱导基础玻璃产生分相，从而促进玻璃整体析晶。本研究中 Cr_2O_3 质

量分数为 1.60% 时晶化度较高、显微结构较为理想。

由于铬属于重金属元素，因此需检测微晶玻璃样品中铬的浸出性，选取 3# 样品，参照国家标准《HJ/T 300—2007 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》对样品进行两次检测，具体操作如下：将醋酸缓冲溶液 (pH 值为 4.93) 与微晶玻璃粉末 (粒径 <75 μm) 按液固质量比为 20:1(L/kg) 混合，在 (23±2) °C 的温度下振荡 (18±2) h，最后将浸出液抽滤后进行检测^[20]。两次检测结果表明 3# 微晶玻璃样品中总铬的浸出浓度分别为 1.22 mg/L 和 2.39 mg/L，均低于国家标准 GB 5085.3—2007 所要求的 15 mg/L^[21]，说明微晶玻璃可以固化重金属铬。这是由于热处理阶段玻璃中大量的

Cr_2O_3 形成了铬尖晶石晶核，使铬元素被固化在铬尖晶石晶核中，而透辉石晶相又以铬尖晶石作为晶核，将其包裹，使得铬元素被二次包裹，晶化后进一步增强了对铬元素的固化效果。因此利用高炉渣和低碳铬铁合金渣制备微晶玻璃可以固化

铬元素以实现对低碳铬铁合金渣的无害化处理。

2.4 微晶玻璃理化性能分析

建筑装饰材料对其物理化学性能均提出了较高的要求，表7为测得的微晶玻璃理化性能与传统建筑材料的对比情况。

表7 微晶玻璃样品与大理石、花岗岩理化性能对比

Table 7 Comparison of physical and chemical properties of glass ceramics samples with marble and granite

组别	抗折强度/MPa	莫氏硬度	密度/(g/cm ³)	耐酸性/%	耐碱性/%	吸水率/%
1 [#]	86.09	6~7	2.70	0.60	0.12	0.20
2 [#]	107.24	6~7	2.93	0.38	0.06	0.12
3 [#]	126.25	6~7	3.81	0.37	0.06	0.06
4 [#]	94.74	6~7	3.10	0.44	0.07	0.04
5 [#]	87.79	6~7	2.70	0.59	0.04	0.04
6 [#]	35.80	6~7	2.68	0.52	0.07	0.18
大理石	13~15	2.5~5	2.6~2.7	10.3~12.3	0.3	≤0.3
花岗岩	15~38	6~7	2.5~2.7	0.91	0.08	0.5~0.8

对抗折强度较高的3[#]和4[#]微晶玻璃样品进行放射性核素检测，得到检测结果见表8。

表8 3[#]和4[#]微晶玻璃样品放射性核素检测结果

Table 8 Radionuclide detection results of 3[#] and 4[#] glass-ceramics samples

组别	内照射指数IRa	外照射指数Iγ
3 [#]	0.30	0.88
4 [#]	0.19	0.70

根据国家标准《建筑材料放射性核素限量》，3[#]和4[#]微晶玻璃样品均满足A类装饰装修材料 $\text{IRa} \leq 1.0$ 和 $\text{I}\gamma \leq 1.3$ 的要求^[22]，因此由表7和表8可知，制备出的微晶玻璃可以满足建筑材料的性能标准。

当高炉渣、低碳铬铁合金渣、石英砂质量比例为60:40:31（冶金渣固废在原料中占比为76%），晶核剂 Cr_2O_3 质量分数为1.60%时，所制备微晶玻璃性能较优，远远优于大理石和花岗岩，其抗折强度较高（126.25 MPa），莫氏硬度较高（6~7）；密度较大（3.81 g/cm³），耐酸性较好（0.37%），耐碱性较好（0.06%），吸水率较低（0.06%）。这是由于基础玻璃经过热处理析出了大量透辉石、绿辉石晶体，具有交织型结构^[23]，晶粒从基础玻璃内部析出，残余的玻璃相将大量密集的晶体连接起来，从而使微晶玻璃网络结构稳定，物理化学性能优异^[24]。

3 结 论

(1) 以高炉渣、低碳铬铁合金渣及石英砂为原料制备出的微晶玻璃晶相为透辉石和绿辉石，且

当低碳铬铁合金渣质量分数超过90%时，微晶玻璃中同时析出了单斜辉石相。

(2) 较优原料配比为高炉渣、低碳铬铁合金渣、石英砂质量比例为60:40:31，冶金渣固废在原料中占比为76%，晶核剂 Cr_2O_3 质量分数为1.60%。此比例下制备的微晶玻璃晶粒致密，显微结构较为理想，此时晶化度达到89.19%，抗折强度达到126.25 MPa。

(3) 较优原料配比下制备的微晶玻璃样品的内照射指数IRa为0.19，外照射指数Iγ为0.70，满足国家A类装饰装修材料 $\text{IRa} \leq 1.0$ 和 $\text{I}\gamma \leq 1.3$ 的要求，且微晶玻璃样品中重金属铬的浸出浓度符合国家标准，因此利用高炉渣和低碳铬铁合金渣为主要原料制备建筑装饰微晶玻璃具有可行性。

参考文献：

- [1] 郝百川, 李子越, 贾东方, 等. 含钛高炉渣的综合利用[J]. 矿产综合利用, 2020(6):1-6.
- [2] HAO B C, LI Z Y, JIA D F, et al. Comprehensive utilization of titanium bearing blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6):1-6.
- [3] 苗希望, 白智韬, 卢光华, 等. 典型铁合金渣的资源化综合利用研究现状与发展趋势[J]. 工程科学学报, 2020, 42(6): 663-679.
- [4] MIAO X W, BAI Z T, LU G H, et al. Research status and development trend of resource comprehensive utilization of typical ferroalloy slag[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(6):663-679.
- [5] Yekta B E, Alizadeh P. The effect of CaF_2 and Cr_2O_3 on the crystallisation and mechanical properties of $\text{SiO}_2\text{-CaO}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}(Al_2\text{O}_3)$ glasses[J]. Glass Technology, 2005, 46(5):347-348.

- [4] 杨焕银, 郭红力. 工业固体废物制备微晶玻璃研究进展[J]. 科技资讯, 2020, 18(33):53-55.
- YANG H Y, GUO H L. Research progress in preparation of glass ceramics from industrial solid waste[J]. Science & Technology Information, 2020, 18(33):53-55.
- [5] 孙强强, 亢小红. 钙长石系尾矿微晶玻璃的制备及发光性能[J]. 矿产综合利用, 2020(4):152-155+151.
- SUN Q Q, KANG X H. Preparation and luminescent properties of anorthite tailings glass ceramics[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4):152-155+151.
- [6] 王亚文, 贵永亮, 宋春燕, 等. 高炉渣制备微晶玻璃的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2018(2):1-6.
- WANG Y W, GUI Y L, SONG C Y, et al. Research progress in preparation of glass ceramics from blast furnace slag[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(2):1-6.
- [7] 文璐, 国宏伟, 李鹏, 等. 中钛型含钛高炉渣与铬铁合金渣制备微晶玻璃[J]. 金属世界, 2020(2):68-72.
- WEN L, GUO H W, LI P, et al. Preparation of glass ceramics from medium titanium type blast furnace slag containing titanium and ferrochromium alloy slag[J]. Metal World, 2020(2):68-72.
- [8] 王亚文, 贵永亮, 宋春燕, 等. CaO/SiO₂ 质量比对 CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系微晶玻璃析晶行为的影响[J]. 矿产综合利用, 2018(1):137-141.
- WANG Y W, GUI Y L, SONG C Y, et al. Effect of CaO/SiO₂ mass ratio on crystallization behavior of CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ glass ceramics[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(1):137-141.
- [9] Deng L B, Lu W W, Zhang Z. Crystallization behavior and structure of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics prepared from Cr-bearing slag[J]. Materials chemistry and physics, 2021, 261:124249.
- [10] Li BW, Deng L B, Zhang X F. Structure and performance of glass-ceramics obtained by Bayan Obo tailing and fly ash[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 380:103-108.
- [11] Rao M V S, Rajyasree C, Narendrudu T. Physical and spectroscopic properties of multi-component Na₂O-PbO-Bi₂O₃-SiO₂ glass-ceramics with Cr₂O₃ as nucleating agent[J]. Optical materials, 2015, 47:315-322.
- [12] 王瑞鑫, 王艺慈, 曹鹏飞, 等. 高炉渣和粉煤灰制备微晶玻璃晶核剂的优化[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(11):44-49.
- WANG R X, WANG Y C, CAO P F, et al. Optimization of nucleating agent for glass ceramics prepared from blast furnace slag and fly ash[J]. China Ceramics, 2020, 56(11):44-49.
- [13] 陈莹, 陆雷, 王永志. 云母/β-锂辉石系可加工微晶玻璃热处理工艺的优化研究[J]. 中国陶瓷, 2011, 47(9):27-30.
- CHEN Y, LU L, WANG Y Z. Mica/ β-Optimization of heat treatment process of spodumene machinable glass ceramics[J]. China Ceramics, 2011, 47(9):27-30.
- [14] 刘晓光. Cr₂O₃ 对万通钢铁公司高炉渣冶金性能的影响[D]. 唐山: 华北理工大学, 2016.
- LIU X G. Effect of Cr₂O₃ on metallurgical properties of blast furnace slag in Wantong iron and Steel Company[D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2016.
- [15] Zhang S, Zhang Y L, Wu T. Effect of Cr₂O₃ on the crystallization behavior of synthetic diopside and characterization of Cr-doped diopside glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2018, 44(9):10119-10129.
- [16] Li H R, Liu S Y, Xu W C, et al. The mechanism of the crystalline characteristics of spinel-induced epitaxial growth of diopside in CMAS glass-ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(2):1603-1612.
- [17] 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):41-44.
- LEI Y, WANG Q, LIU H C, et al. Study on preparation of glass ceramics from iron tailings and magnesite tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2011(2):41-44.
- [18] 刘靖婧, 肖汉宁. 晶核剂对高炉渣微晶玻璃晶化行为的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6):878-883.
- LIU J J, XIAO H N. Effect of nucleating agent on crystallization behavior of blast furnace slag glass ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(6):878-883.
- [19] 陈国华, 刘心宇. 矿渣微晶玻璃的制备及展望[J]. 陶瓷, 2002(4):16-20.
- CHEN G H, LIU X Y. Preparation and prospect of slag glass ceramics[J]. Ceramics, 2002(4):16-20.
- [20] 贾志恒. 含铬微晶玻璃制备过程中铬的赋存状态及分布行为研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2020.
- JIA Z H. Study on the existing state and distribution behavior of chromium in the preparation of chromium containing glass ceramics[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [21] 杨健. 含铬钢渣制备微晶玻璃及一步热处理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
- YANG J. Preparation of glass ceramics from chromium containing steel slag and one-step heat treatment[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016.
- [22] 袁少伟, 戴新荣, 贺传友, 等. 浅谈建筑装饰装修材料中放射性危害及检测方法[J]. 建材与装饰, 2017(48):42-43.
- YUAN S W, DAI X R, HE C Y, et al. Discussion on radioactive hazards and detection methods in building decoration materials[J]. Construction Materials & Decoration, 2017(48):42-43.
- [23] 裴慧广, 沈强, 王传彬, 等. 微晶玻璃的种类、制备及其应用[J]. 中国建材科技, 2005(1):15-19.
- QIU H G, SHEN Q, WANG C B, et al. Types, preparation and application of glass ceramics[J]. China Building Materials Science and Technology, 2005(1):15-19.
- [24] 李保庆, 郭艳平, 党海峰. MgO 对飞灰屏玻璃协同制备微晶玻璃析晶及性能的影响[J]. 矿产综合利用, 2020(1):135-139+134.
- LI B Q, GUO Y P, DANG H F. Effect of MgO on crystallization and properties of glass ceramics prepared by fly ash screen glass[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):135-139+134.

其性能研究[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(6):2303-2308.
 SHEN F, WEI G S, PANG R N, et al. On lightweight ceramsite smelting from phosphorus tailings and its properties to be achieved[J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(6):2303-2308.
 [14] C R Cheeseman, A. Makinde, S Bethanis. Properties of

lightweight aggregate produced by rapid sintering of incinerator bottom ash[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2005,43(2):147-162.

[15] Li Y D, Wu D F, Zhang J P, et al. Measurement and statistics of single pellet mechanical strength of differently shaped catalysts[J]. Powder Technology, 2000, 13(1-2):176-184.

Preparation and Physico-mechanics Properties of Non-sintered Ceramsite from Iron Tailing Fly Ash

ZHANG Rui, LU Jianguo, YAO Huayan, LI Yunze, LU Junxiong, LIU Shuaiping

(College of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. Non-sintered ceramsite were prepared using iron tailings and fly ash as the main raw materials, and the effects of iron tailings proportion on the stacking density, apparent density, water absorption, and strength of non-sintered ceramsite were studied at different material mix ratio. The results showed that with the increase of iron tailings proportion, the stacking and apparent density of ceramsite gradually increased, while the water absorption gradually decreased. The strength shows a trend of decreasing first and then increasing. The method of preparing ceramsite from iron tailings can significantly improve the utilization rate of iron tailings. The non-sintered ceramsite production have practical application value and can provide a new way for the comprehensive utilization of iron tailings with good economic and environmental benefits.

Keywords: Mineral materials; Iron tailings; Non-sintered ceramsite; Fly ash; Proportion; Test

(上接第 20 页)

Cooperative Preparation of Glass-ceramics by Blast Furnace Slag and Low-carbon Chromium Iron Alloy Slag

WANG Yifan, WANG Yici, WANG Ruixin, ZHAO Fengguang, CHAI Yifan, LUO Guoping

(School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. In order to make high-value utilization and harmless treatment of bulk industrial solid waste, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ system glass-ceramics were prepared by melting method with Baotou Steel blast furnace slag, low-carbon chromium iron alloy slag and quartz sand as the raw materials. The optimum ratio of raw materials was explored by means of differential thermal analysis (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that when the mass ratio of blast furnace slag, low-carbon chromium iron alloy slag and quartz sand was 60:40:31, the crystalline phases of glass-ceramics were diopside and omphacite. At this time, the performance of glass-ceramics was the best, the flexural strength reached 126.25 MPa, the crystallinity reached 89.19%, and the microstructure was ideal. The glass-ceramics prepared under the optimal raw material ratio met the requirements for national class A decoration materials, i.e. IRa≤1.0 and Iy≤1.3, and the leaching concentration of heavy metal chromium in the glass-ceramics met the national standard, indicating that it is feasible to prepare glass-ceramics with blast furnace slag and low-carbon chromium iron alloy slag.

Keywords: Mineral materials; Blast furnace slag; Low-carbon chromium iron alloy slag; Glass-ceramics; Optimal ratio