第17卷 第13期 2017年5月
1671—1815(2017)13-0303-04

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 17 No. 13 May 2017
ⓒ 2017 Sci. Tech. Engrg.

环境科学、安全科学

高钙粉煤灰应用于玻璃陶瓷材料探索

宋明光 罗蒙蒙 王群英 汪 浩 陈仕国
(华电电力科学研究院,杭州 310030)

摘 要 选用了两种高钙粉煤灰,在无任何添加剂条件下,研究其直接应用于玻璃陶瓷材料的可能性。运用差热分析(DTA)、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析方法对基础玻璃及其热处理样品进行了分析研究。DTA结果表明,基础玻璃的升温过程有明显的晶化放热峰;XRD结果表明经热处理后两种基础玻璃均得到以钙长石为主要晶相的玻璃陶瓷材料;SEM图中可以看到明显且均匀的钙长石晶体。因此由高钙粉煤灰直接制备玻璃陶瓷材料是可行的。

关键词 高钙粉煤灰 玻璃陶瓷 热处理 析晶
中图法分类号 X773; **文献标志码** B

粉煤灰的主要元素为 SiO_2、Al_2O_3和CaO,符合典型的 SiO_2-Al_2O_3-CaO 三元玻璃相组成,因此利用粉煤灰作为玻璃陶瓷材料的原料是可行的[1,2]。国内近年来关于粉煤灰制备微晶玻璃已开展了广泛研究,也得到了众多的研究成果[3—5]。但目前的研究中,利用粉煤灰制备微晶玻璃需要加入CaO、SiO_2等进行成分调整,同时还需要加入晶核剂,因此造成粉煤灰的实际添加比例较低,同时制备成本较高。本文直接以高钙粉煤灰为原料,在不添加任何助剂及添加剂的条件下研究其熔融制备玻璃陶瓷材料的可能性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用高钙粉煤灰灰取自陕西某循环流化床锅炉以及福建某循环流化床锅炉,分别以SXFA及FJFA表示,其化学组成如表1所示,ICP得到的重金属含量列于表2中。

表1 飞灰的化学组成

Table 1 Chemical compositions of fly ash samples %

Fly ash	SiO_2	Al_2O_3	CaO	SO_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	MgO	Na_2O
SXFA	36.1	20.3	21	9.18	6.85	1.43	1.08	2.92	0.693
FJFA	36.6	18.8	19.4	6.66	11.6	2.38	0.932	2.54	0.363

表2 飞灰样品的重金属含量

Table 2 Heavy metals detected in fly ash samples $mg \cdot kg^{-1}$

Fly ash	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
SXFA	141.9	219.5	94.0	280.5	104.2
FJFA	120.8	211.4	140.2	349.1	147.0

很显然,两种脱硫高钙灰主要由 SiO_2,Al_2O_3以及CaO组成,总量达到了77%以上,其组成构成了典型的 SiO_2-Al_2O_3-CaO 三元玻璃体系。FJFA还有较高含量的 Fe_2O_3,在热处理过程中能够提供成核剂,使得其可能应用于制备微晶玻璃。

1.2 玻璃的熔制及热处理

将20 g粉煤灰样品装于30 mL的圆柱形刚玉坩埚中,在1 500 ℃的温度下熔融处理2 h以保证灰样的完全熔融;然后将熔融的粉煤灰连同坩埚一并取出置于已提前升温至600 ℃的加热炉中,保温1 h以消除玻璃中的残留应力,然后随炉冷却至室温。得到的样品分别记为SXFA-G及FJFA-G。

玻璃相经过热处理,其物理性质、化学性质、微观组成及相貌均会发生改变,合适组成的还可作为微晶玻璃等的二次原料。为探究上述基础玻璃制备玻璃陶瓷材料的可行性,将上述过程得到的基础玻璃以10 ℃/min的升温速率升温至650 ℃,保温1 h;

2016年10月26日收到
第一作者简介:宋明光(1988—),男,硕士,工程师。研究方向:粉煤灰综合利用。E-mail:mingguang-song@chder.com。
引用格式:宋明光,罗蒙蒙,王群英,等. 高钙粉煤灰应用于玻璃陶瓷材料探索研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(13): 303—306
Song Mingguang, Luo Mengmeng, Wang qunying, et al. Characterization of high-calcium fly ash for possible utilization in glass ceramics[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(13): 303—306

然后以 5 ℃/min 的升温速率升温至 900 ℃，继续保温 1 h；最后随炉冷却至室温。得到的样品分别记为 SXFA-GH 及 FJFA-GH。

1.3 表征

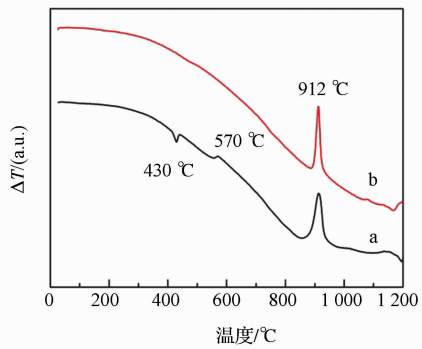
DTA 差热分析在瑞士生产的 Mettler-Toledo TGA/SDTA851e 热重分析仪上进行：将约 15 mg 基础玻璃样品放置在陶瓷坩埚中，于 100 mL/min 的空气气氛下，以 10 ℃ /min 的升温速率加热到 1 200 ℃。采用日本理学 XRF—1700 型荧光光谱仪进行化学组成测定；采用日本理学 RINT2000 型射线衍射仪进行物相鉴定；固体样品经 HNO_3—$HClO_4$—HF 消解法溶解，然后采用日本岛津 ICPE—9810 型 ICP 荧光光谱仪进行重金属含量测定；采用 JSM—6510 型电子扫描显微镜进行固体样品形貌分析；按照国标《固体废物浸出毒性浸出方法——水平振荡法》(HJ 557—2010)进行重金属浸出实验。

采用阿基米德原理进行密度测定。样品的耐酸/碱性测定步骤如下：将样品破碎至 2 mm 以下，在 110 ℃烘箱内烘干至恒重，取两份 5 g 样品分别置于 1%(*v*/*v*)H_2SO_4 和 1%(g/g)NaOH 溶液中(液固比 4∶1)在室温下浸泡 24 h；用去离子水洗净后，于 110 ℃烘箱中烘干至恒重，以前后质量损失率来表征熔渣的耐酸/碱性能。

2 结果与讨论

由高钙灰熔制得到的玻璃呈深黑色，这是因为两种灰中均含有较高含量的 Fe_2O_3，得到的玻璃均匀且无气泡。

图 1 为基础玻璃的差热分析曲线。由图 1 可知，SXFA-G 样品在 430 ℃左右有一个明显的吸热峰，对应的是玻璃转变温度。在 910 ℃左右有一个明显的放热峰，该位置的放热峰为试样烧结过程中晶化放热引起的，这与 CAS 体系玻璃的表面析晶温度 916℃基本接近[6]。同时该位置的放热峰比较尖锐且面积较大，表明试样的晶化过程显著[7]。FJFA-G 样品在 910 ℃附近也有着明显的放热峰，同样为晶体生长放热过程对应的温度，但 FJFA-G 样品没有明显的吸热峰，其玻璃转变温度不明显。从 DTA 的结果可知，两种粉煤灰熔融得到的基础玻璃在热处理作用下都有着明显的晶化放热峰，因此有可能应用于制备玻璃陶瓷材料。



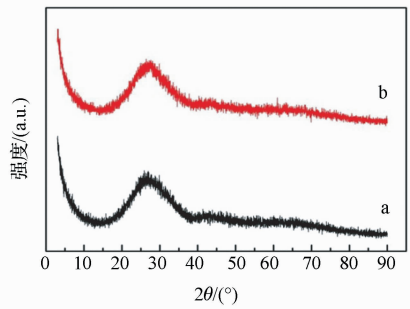
a 为 SXFA-G，b 为 FJFA-G

图 1 SXFA-G、FJFA-G 的差热分析曲线

Fig. 1 DTA curves of SXFA-G, FJFA-G

基础玻璃的 XRD 衍射图如图 2 所示，由图中可以看出，两种高钙粉煤灰经 100 ℃熔融处理 2 h 后均得到无定型的玻璃相，图中没有明显的晶体衍射峰[8]。图 3 为经热处理后样品的 XRD 衍射图，显然，经过热处理后，各样品 XRD 衍射图中出现了明显的晶体衍射峰。通过搜索比对标准卡片库，SXFA-GH 以及 FJFA-GH 均主要由钙长石晶相组成。另外 SXFA-GH 中还含有一定量的透辉石，这可以由其 DTA 曲线结果得到解释：FJFA-G 在热处理过程中产生了两种形式的晶化放热峰，相应地行成了两种形式的晶体。杨志杰等[9]的研究结果表明，当粉煤灰中的 Al_2O_3 含量低于 18% 时，将玻璃态熔渣再结晶主要得到钙铝黄长石，而当 Al_2O_3 含量高于 18% 时主要以钙长石形式析晶，本实验中两种粉煤灰中的 Al_2O_3 含量均在 18% 以上，因此经熔融－再结晶过程后得到以钙长石为主要晶相的产物。陈国华等[10]研究了 CaO 和 SiO_2 含量比值对钙长石基微晶玻璃性能的影响，在合适组成下所制备的钙长石基微晶玻璃具有低烧结温度(≤1 000 ℃)、适中介电常数(≤7.5)、低介电损耗(≤0.05%)和低热膨胀系数(≤4.3×10^{-6}/℃)，笔者认为其有望用于低温共烧陶瓷基板材料。结合本文的实验，因此认为以高钙粉煤灰直接熔融制备玻璃陶瓷材料是可能的。

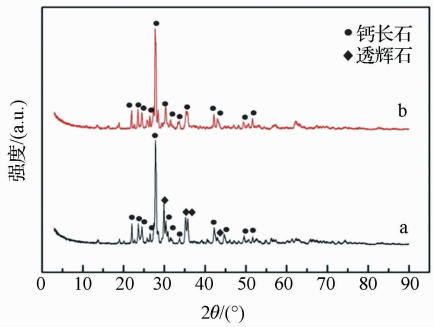
熔体和玻璃体的结晶过程一般有以下两种方法：整体析晶法和烧结结晶法[11]。整体析晶法就是



a 为 SXFA-G，b 为 FJFA-G

图 2 SXFA-G、FJFA-G 的 XRD 晶体衍射图

Fig. 2 XRD patterns of SXFA-G, FJFA-G



a 为 SXFA-GH, b 为 FJFA-GH

图 3　SXFA-GH、FJFA-GH 的 XRD 晶体衍射图

Fig. 3　XRD patterns of SXFA-GH, FJFA-GH

在玻璃组成中加入成核剂引导玻璃体析晶,从而生成玻璃陶瓷材料,通常也成为熔融法,该方法一般需要额外加入成核剂[12];烧结法是通过在基础玻璃颗粒间的烧结过程产生表面诱导析晶而生成晶体的制备工艺,烧结法的工艺无需额外加入成核剂,但需要将基础玻璃颗粒研磨至较小的颗粒[13]。本实验中的两种灰样含有较高含量的 Fe_2O_3 以及 TiO_2,均可在热处理过程中成为成核的诱导剂,因此在没有添加成核剂的情况下,均得到了结晶度较高的晶体材料。

图 4 为基础玻璃以及热处理样品的 SEM 图片。图中可以明显看出 SXFA-G 以及 FJFA-G 均为均匀的玻璃态,这与 XRD 的检测结果相一致。经过热处理之后得到的 SXFA-GH、FJFA-GH 样品中可以看到明显的圆球状晶体,推测为钙长晶相。图中可以看到晶体的排列较规则且大小比较均匀,说明所采用的热处理机制较为合适。

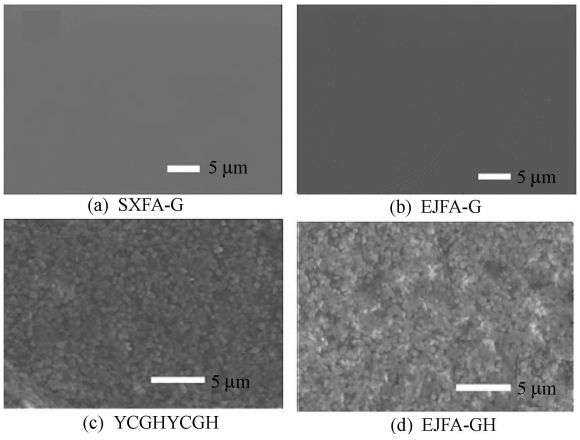


图 4　各样品的 SEM 图像

Fig. 4　SEM of samples

对于粉煤灰熔融样品以及热处理再结晶样品分析了其密度、吸水率、耐酸性、耐碱性等物化性质,结果见表 3。

表 3　各样品的部分物化性质

Table 3　Part properties of samples

样品	密度/(g·cm^{-3})	吸水率/%	耐酸性/%	耐碱性/%
SXFA-G	2.86	0.032	0.30	0.011
FJFA-G	2.77	0.042	0.22	0.006 9
SXFA-GH	3.16	0.023	0.32	0.008 8
FJFA-GH	3.09	0.028	0.24	0.005 0
文献报道微晶玻璃	2.87	0.04	0.02	0.18

由表 3 可知,SXFA-G 的密度稍高于 FJFA-G,这可能是因为 SXFA 飞灰相比较 FJFA 飞灰含有较高含量的 SiO_2-Al_2O_3,同时 CaO 含量较低,而 SiO_2-Al_2O_3 的密度要高于 CaO。较高含量的 SiO_2-Al_2O_3 使得玻璃结构更为稳定致密,因此 SXFA-G 样品的吸水率也要低于 FJFA-G 样品,这与 Erol 的结果相一致[14]。但 FJFA-G 样品的耐酸性及耐碱性均要优于 SXFA-G。经热处理之后,SXFA-GH 以及 FJFA-GH 的密度增加,这是因为经晶化处理后,各样品的结构更为致密稳定,因此密度增加,相应的吸水率降低。热处理前后样品的耐酸性及耐碱性差别较小。表 3 中列出了某文献报道[15]的一种以粉煤灰为主要原料经烧结法制备得到的微晶玻璃的性质比较,可看出 SXFA-GH 及 FJFA-GH 样品吸水率、耐碱性均要优于文献报道的微晶玻璃,但耐酸性较差,这可能是选用的两种粉煤灰含有较高含量的 Fe_2O_3,在酸性条件下部分腐蚀溶出。

3　结论

本研究表明了选用高钙粉煤灰直接熔融制备玻璃陶瓷材料是可能的,具体结果如下。

(1)DTA 结果表明由高钙粉煤灰熔融得到的基础玻璃在热处理过程具有显著的析晶能力。

(2)XRD 及 SEM 结果表明由高钙粉煤灰熔融得到的基础玻璃经热处理后得到以钙长石为主晶相的玻璃陶瓷材料。

(3)高钙粉煤灰中的 Fe_2O_3、TiO_2 以及其他微量金属组成可在热处理过程中作为成核的诱导剂,因此可在没有添加成核剂的情况下得到了结晶度较高的晶体材料。

以高钙粉煤灰为原料在不添加任何添加剂的前提下制备玻璃陶瓷材料将能大大提高粉煤灰在利用率,同时还可降低制备成本,本研究表明由高钙粉煤灰得到的基础玻璃经过热处理能够得到较为均匀的晶体结构。

参　考　文　献

1　Sheng J, Huang B X, Zhang J, *et al*. Production of glass from coal

fly ash. Fuel,2003;82(1):181—185
2 Sheng J, Vitrification of borate waste from nuclear power plant using coalfly ash (I) glass formulation development. Fuel,2001;80(10): 1365—1369
3 邓寅生, 杨 梅, 邢学玲. 用粉煤灰和煤矸石制造双层微晶玻璃的研究. 煤炭工程, 2007;(12): 84—87
Deng Y S, Yang M, Xing X L. Developing double-layer glass-ceramics with coal-solid-waste as major raw material. Coal Engineering, 2007;(12): 84—87
4 Wang S, Zhang C, Chen J. Utilization of coal fly ash for the production of glass-ceramics with unique performances: a brief review. Journal of Materials Science & Technology, 2014; 30(12): 1208—1212
5 杨淑敏, 张 伟. 利用高炉渣和粉煤灰制备微晶玻璃热处理制度的优化. 硅酸盐通报, 2015;34(3):776—781
Yang S M, Zhang W. Optimization of the heat treatment of glass-ceramics prepared from blast furnace slag and fly ash. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015;34(3):776—781
6 吴 鹏, 程金树, 谢 俊,等. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统微晶玻璃表面析晶动力学研究. 玻璃, 2006; 33(2):3—5
Wu P, Cheng J S, Xie J, *et al.* Investigation on dynamics of surface crystallization of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass ceramics. Glass, 2006; 33(2):3—5
7 彭同江, 丁文金, 孙红娟,等. 热处理制度对温石棉尾矿微晶玻璃析晶行为的影响. 矿物学报, 2013; 33(2):129—134
Peng T J, Ding W J, Sun H J, *et al.* Effects of heat treatment on crystallization behaviors of glass-ceramics from chrysotile asbestos tailing. Acta Mineralogica Sinica, 2013; 33(2):129—134
8 汪振双, 苏昊林, 周 梅. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系粉煤灰微晶玻璃的制备及其性能. 材料热处理学报, 2016; 37(01):29—33
Wang Z S, Su H L, Zhou M. Preparation and properties of $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics from fly ash by sintering. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016; 37(01):29—33
9 杨志杰, 李 宇, 苍大强,等. Al_2O_3 含量对提铁后的钢渣及粉煤灰微晶玻璃结构与性能的影响. 环境工程学报, 2012; 6(12):4631—4636
Yang Z J, Li Y, Cang D Q, *et al.* Influence of Al_2O_3 content on structure and properties of glass-ceramics prepared with steel slag extracted iron and fly ash. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2012; 6(12):4631—4636
10 陈国华, 徐华蕊, 江民红,等. CaO 和 SiO_2 含量比值对钙长石基微晶玻璃性能的影响. 材料热处理学报, 2010; 31(05): 30—35
Chen G H, Xu H R, Jiang M H, *et al.* Effect of ratio of CaO and SiO_2 on properties of anorthite-based glass ceramics. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010; 31(05):30—35
11 王 浩. $Li_2O-ZnO-SiO_2$ 系高膨胀封接微晶玻璃的制备与性能研究. 南京:南京工业大学, 2008
Wang H. Preparation and study on high expansion coefficient glass ceramics of $Li_2O-ZnO-SiO_2$ system. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2008
12 邱丽莉, 梁开明. $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-MgF_2$ 系玻璃陶瓷析晶机理及断裂机制. 硅酸盐学报, 2014; 42(6):693—697
Qiu L L, Liang K M. Crystallization and fracture mechanism of $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-MgF_2$ glass-ceramics. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014; 42(6):693—697
13 汪振双, 苏昊林. 烧结法制备粉煤灰微晶玻璃的实验研究. 硅酸盐通报, 2013;(10):2098—2102
Wang Z S, Su H L. Experimental study on fly ash glass-ceramics by powder-sintering method. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013;(10):2098—2102
14 Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A. Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production. Fuel, 2007; 86(5):706—714
15 南雪丽, 卢学峰, 傅希圣. 利用复合工业废渣制备 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 微晶玻璃. 有色金属工程, 2011; 63(1):118—122
Nan X L, Lu X F, Fu X S. Preparation of glass-ceramics of $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ with composite industrial residue. Nonferrous Metals, 2011; 63(1):118—122

Characterization of High-calcium Fly Ash for Possible Utilization in Glass Ceramics

SONG Ming-guang, LUO Meng-meng, WANG Qun-ying, WANG Hao, CHEN Shi-guo
(Huandian Electric Power Research Institute, Hangzhou 310030, P. R. China)

[**Abstract**] Two kinds of high-calcium fly ash were used to study the possibility of directly application in the glass-ceramic materials without any additives. The base glass and heat-treated samples were analyzed by Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and other analytical methods. DTA results showed that there were apparent exothermic peaks in the DTA curves of base glasses. XRD results showed that the glass-ceramics with anorthite as main crystalline phase were obtained in the heat-treated samples. SEM images showed clear and uniform anorthite crystals. So it can be conclude that it is feasible to prepare of glass-ceramic material from high calcium fly ash directly.

[**Key words**] high-calcium fly ash glass-ceramic heat treatment crystallization