

·环境矿物学·

利用高温磷渣液直接制备微晶铸石的模拟研究

舒 杼, 周 俊, 王焰新

(中国地质大学 环境学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 通过模拟实验研究了利用高温磷渣液直接制备微晶铸石的工艺。以磷渣重熔成的磷渣液作为主要原料, 掺量为 75%, 另掺 25% 的辅助原料, 经热配料、混熔、浇铸成型、晶化退火后制得微晶铸石。XRD 测定铸石的主晶相为 β -硅灰石, SEM 观测铸石是由粒径为 0.2~0.5 μm 的晶体颗粒构成的纤维状晶体集合体, 物化性能测试结果显示样品的抗折强度为 37.17 MPa, 耐碱性为 0.02%, 耐酸性为 0.42%, 均符合建筑材料相关质量标准。本文的实验工艺适合工业化生产, 为高温磷渣液的直接资源化利用、解决磷渣环境污染等问题提供了实验依据。

关键词: 磷渣; 微晶铸石; 直接制备; 资源化

中图分类号: X756; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)02-0152-05

The preparation of cast stone from thermal phosphorous slag liquid

SHU Zhu, ZHOU Jun and WANG Yan-xin

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper deals with the process of preparing cast stones directly from thermal phosphorous slag liquid. In the experiment, 75% solid phosphorous slag was remelted into thermal liquid, then mixed with 25% secondary raw materials, and subsequently melted together into the modified slag liquid that was cast, crystallized and annealed, thus resulting in the formation of cast stones. XRD and SEM observations confirmed that the main crystal phase of the cast stones was β -wollastonite, and the fibriform crystals assumed compactly granular form with the size of 0.2~0.5 μm . The bending strength, alkali resistance and acid resistance of the cast stone were respectively 37.17 MPa, 0.02% and 0.42%, consistent with the quality standards of construction materials. The process presented by the authors is suitable for industrial application, and the study is also a basic work of the resource recycle of thermal phosphorous slag liquid and the environment protection of phosphor industry.

Key words: phosphorous slag; cast stone; preparation; waste recycle

磷渣是电炉法生产黄磷时排放的废弃物, 每产 1 t 黄磷排渣 8~10 t。据统计, 2002 年我国磷渣排放量已达到 600 万 t 以上, 并逐年递增(黄弘等, 2006)。磷渣的排放温度为 1 200~1 300 $^{\circ}\text{C}$, 呈液态, 通常采用水淬方法将其冷却成常温颗粒, 再作为废弃物露天堆放, 不仅占用大量土地, 而且磷渣中的 P、F 等元素会在降水的淋滤作用下污染土壤和水体。为解决磷渣的污染问题, 实现磷渣的资源化, 可将其用于生产水泥、制砖、农肥等。然而, 现行的磷渣资源化

技术主要针对水淬磷渣进行, 无法有效回收高温磷渣液的热能。近年来, 一些学者提出直接以高温磷渣液为主要原料, 制备建筑装饰用微晶玻璃, 可有效实现磷渣物质、热能两者的回收利用, 同时避免磷渣液水淬时造成的大气和水污染问题(王长文等, 1992; 曹建新等, 2003; 杨家宽等, 2003)。然而, 微晶玻璃的制备对原料的化学成分要求严格, 且需要掺加一定量的晶核剂和助熔剂, 致使磷渣在微晶玻璃的制造中掺量低于 60%, 热配料难度较大, 生产成

收稿日期: 2007-12-11; 修订日期: 2008-01-20

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(40425001)

作者简介: 舒 杼(1985-), 男, 汉族, 硕士, 环境科学与工程专业, 电话: 027-63676389, E-mail: zhushu426@gmail.com。

本较高,因此该研究仅限于实验室内进行,目前未见工业化应用的报道。

本文通过模拟实验提出一种利用高温磷渣液直接制备微晶铸石的工艺方案。由于铸石的制备对原料的化学成分要求不高,故磷渣掺量可高于 75%,且不需添加任何晶核剂,原料配方简单,热配料过程易于实现,生产成本低廉,在技术和经济上均适宜于工业化推广应用。

1 实验

1.1 实验原料

模拟实验所用磷渣取自贵州省开阳县某磷化工企业。磷渣为灰白色,呈玻璃态,主要化学成分为 SiO_2 、 CaO 和 Al_2O_3 (表 1)。

实验还使用富含 SiO_2 和 Al_2O_3 的石英砂和高岭土作为辅助原料对磷渣进行改性,并使用少量 H_3BO_3 和 Na_2CO_3 作为助熔剂, Sb_2O_3 作为澄清剂,它们的化学成分见表 1。

1.2 实验原理

磷渣原料的主要化学成分构成了 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统,从图 1 可以看出,该磷渣原料位于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图的硅灰石相区附近。因此,只要补充一定剂量的 SiO_2 和 Al_2O_3 ,即可将磷渣改性,使其位于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图的硅灰石析晶区;又由于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统的玻璃态在一定的晶化温度区间易发生表面析晶,析出 β -硅灰石 ($\beta\text{-CaSiO}_3$) 晶体 (Partridge, 1984; Tashiro, 1984; 邵国有, 1991; 何峰等, 2005), 故改性后的磷渣液浇铸体经晶化处理后即可制得硅灰石质铸石。

表 1 原料的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of raw materials

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	B_2O_3	Sb_2O_3	TFe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	烧失量及其他	合计
磷渣	41.25	4.58	44.40	1.05	0.76	0.45			0.20	0.24	2.73	4.34	100.00
石英砂	98.50											1.50	100.00
煅烧高岭土	52.74	44.34	0.35	0.25					0.25	0.50		1.57	100.00
H_3BO_3							56.01					43.99	100.00
Na_2CO_3						56.89						43.11	100.00
Sb_2O_3								98.00				2.00	100.00

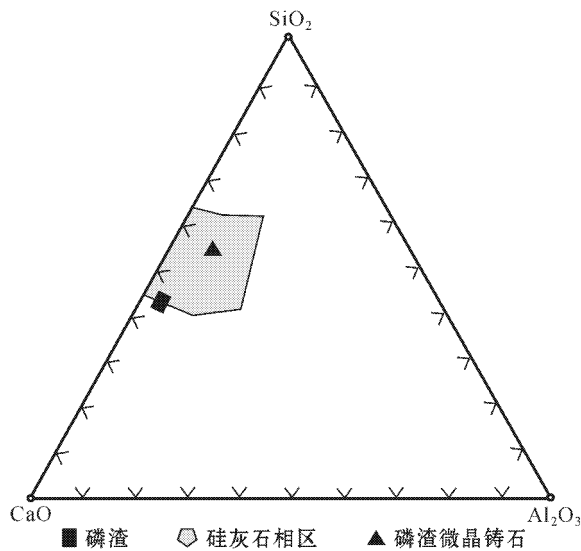


图 1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统图

Fig. 1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ phase diagram

1.3 实验方法

设计实验配方为:磷渣 75.00%、石英砂

17.30%、高岭土 5.20%、 H_3BO_3 1.00%、 Na_2CO_3 1.10%、 Sb_2O_3 0.40%。

实验工艺流程如图 2 所示,具体操作为:①辅助原料配合和预热。按实验配方将石英砂、高岭土、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 和 Sb_2O_3 等辅助原料称量并混合均匀,使用硅碳棒电炉预热至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$,保温备用;②磷渣颗粒预熔。按实验配方称取水淬磷渣颗粒,投入坩埚,置于硅钨棒高温电炉中,在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融 30 min,制得高温磷渣液;③磷渣液改性熔炼。将已配合预热的辅助原料投入高温磷渣液中搅拌混合,再在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下混熔 60 min 后进行第 2 次搅拌,继续在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融 60 min 制得料性均匀的改性磷渣液;④成型。将改性磷渣液浇注到已经预热至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的堇青石质模具中,规格为 $60\text{ mm}\times 60\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,成型为铸石母板,呈玻璃态;⑤热处理。将母板连同模具趁热转移到已预热至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的硅碳棒电炉中,在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下对母板晶化处理 90 min,再随炉自冷,出炉脱模后制得磷渣微晶铸石样品。

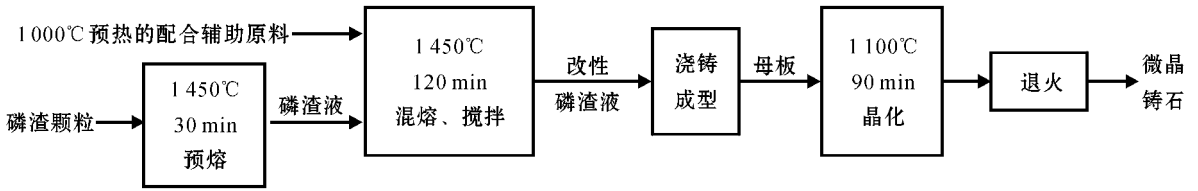


图 2 实验工艺流程图

Fig. 2 Flow chart of experimental process

2 性能测试

利用计算机扫描仪扫描记录磷渣微晶铸石样品的表面和断面的形貌;利用 X 射线粉晶衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司 D/Max-3B 型, $\text{CuK}\alpha$ 射线辐射)测试样品的晶相组成;使用 5% 的氢氟酸溶液将样品的断面切片侵蚀约 1 min,烘干后喷金处理,利用扫描电子显微镜(SEM JSM-35CF 型)观测样品的显微结构。

将磷渣微晶铸石样品切割成 $60\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 条状试块,利用 WE50 型液压式万能材料试验机,采用三点法测定样品的抗折强度,跨度 50 mm,将样品切割为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 试块,分别置于 1% H_2SO_4 、1% NaOH 溶液中浸泡 650 h,测定样品的质量损失率,以评估样品的耐化学腐蚀性。试验时利用 5 个样品平行测试,取平均值表示测试结果。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌和化学成分

磷渣微晶铸石样品的上表面呈现出直径在 3~5

mm、层次感分明的天然晶花形貌,具有独特的装饰效果,适宜建筑物的墙、地面装饰和广场铺贴之用。表 2 给出了磷渣微晶铸石样品的化学成分,可知其主要化学成分为 SiO_2 、 CaO 和 Al_2O_3 ,位于 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元相图中的硅灰石析晶区(图 1)。

3.2 晶化效果

X 射线粉晶衍射分析(XRD)结果(图 3)显示,磷渣微晶铸石样品的主晶相为 β -硅灰石,晶峰较强,而相应的铸石母板则无晶峰显现。这表明,采用辅助

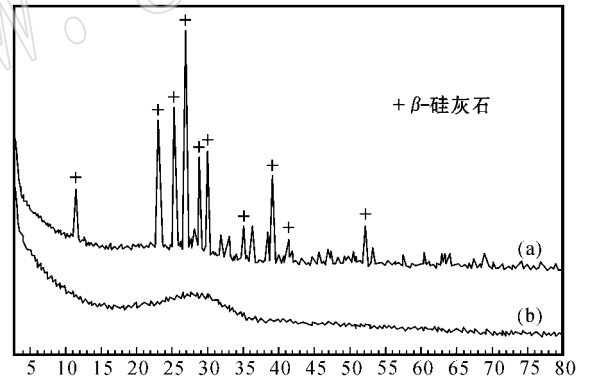


图 3 磷渣微晶铸石(a)和铸石母板(b)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the cast stone (a) and its precursor (b)

表 2 磷渣微晶铸石的化学成分

 $w_B/\%$

Table 2 Chemical composition of the cast stone

化学成分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	B_2O_3	TFe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	合计
含量	53.48	6.65	34.53	0.81	0.59	1.00	0.43	0.19	0.21	2.11	100.10

原料对磷渣液改性后,可获得呈玻璃态的铸石母板,再经 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化处理,可转化为晶体材料。利用扫描电子显微镜(SEM)对磷渣微晶铸石的显微结构(图 4)进行观测,在 10 000 倍的微观上可见铸石由粒径在 $0.2\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 之间的颗粒状晶体构成,而在 900 倍的亚微观上可见颗粒状晶体构成并行排列的

纤维状晶体集合体,这与硅灰石的晶体形貌是一致的。XRD 和 SEM 测试结果共同表明,磷渣经改性熔融后的玻璃态母板可被有效晶化,转化为微晶铸石。

将铸石母板在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别晶化处理 30 min 和 90 min,退火冷却后折断,表观观察二者的断面(图 5)可见,晶体是从母板表面开始析出,再向母板

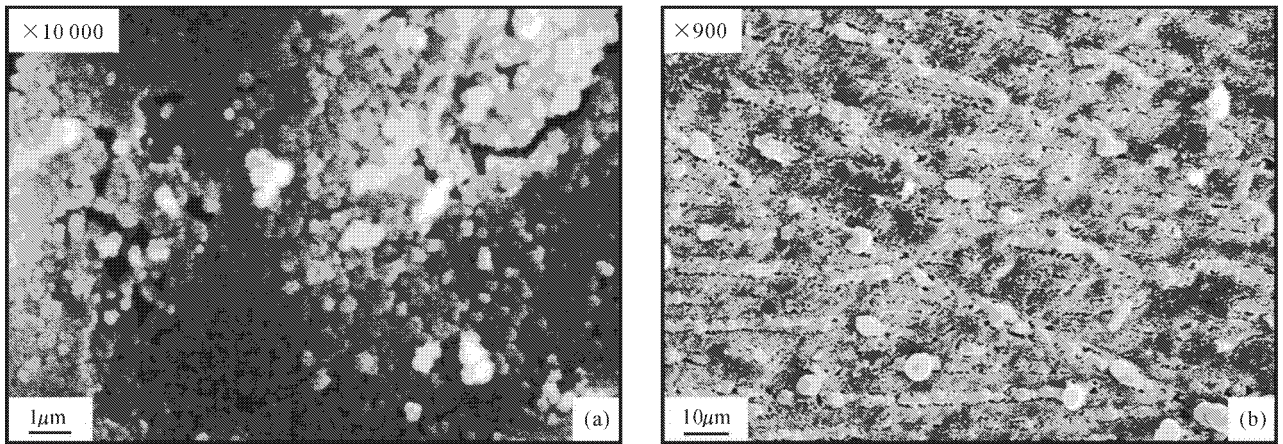


图 4 磷渣微晶铸石的 SEM 显微图片

Fig. 4 SEM images of the cast stone

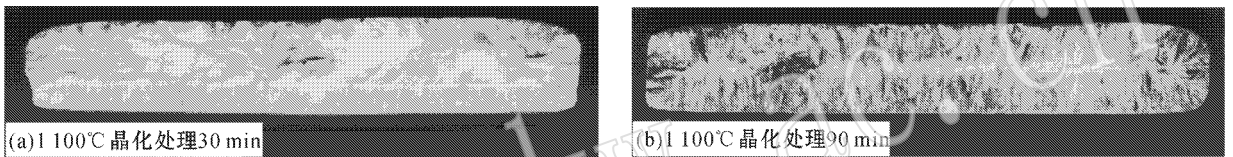


图 5 磷渣微晶铸石的断面图片

Fig. 5 Fractured cross-section photographs of the cast stones

内部生长,最终在母板中部相遇并紧密交织。可见,改性磷渣液的浇铸体的晶化类型为表面析晶。其原因在于,母板的化学组成位于 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元系统的硅灰石析晶区,易于表面析晶(Partridge, 1984; Gutzow *et al.*, 1998; Holand and Beall, 2002),因此,母板的表面将优先非均匀成核、析晶,析出的晶体再向母板内部生长,最终使整块母板达到一定的晶化度,完成晶化过程。需指出的是,母板表面最先析晶,晶化时间长,晶体发育充分,宏观上形成了完整、立体的多边形晶花,产生层次感分明的立体形貌,具有较好的建筑装饰效果。

3.3 物理化学性能

表 3 给出了磷渣微晶铸石样品的抗折强度和耐化学腐蚀性测试结果,并与典型天然石材进行了对比。结果表明,相对于天然大理石、天然花岗岩,磷渣微晶铸石的抗折强度更高,耐化学腐蚀性更好,适合建筑装饰之用。就耐酸碱性而言,磷渣微晶铸石样品的耐碱性较强,耐酸性相对较弱,但均优于天然石材。磷渣铸石耐酸性较差的原因在于,铸石中的硅灰石晶体在酸中易发生分解、溶蚀,形成絮状物(中国地质科学院地质矿产资源共享专题组, 1999),导致铸石整体上表现出较弱的耐酸性,相反,

表 3 磷渣微晶铸石的物化性能及其与典型天然石材的对比

Table 3 Properties of the cast stone in comparison with typical natural stones

	磷渣微晶铸石	天然大理石	天然花岗岩
抗折强度/MPa	37.17	10.00	15.00
耐酸性/%	0.42	10.30	0.91
耐碱性/%	0.02	0.28	0.08

磷渣铸石中的硅灰石晶体具有较强的耐碱性,碱对铸石样品的侵蚀主要表现为碱对残余玻璃相的侵蚀(曹文聪等,1996)。然而碱对玻璃的侵蚀反应过程缓慢,加之铸石中残余玻璃相比比例较低,故铸石在整体上表现出较佳的耐碱性。

3.4 高温磷渣液直接制备铸石的工业化思考

本文所提出的磷渣微晶铸石制备工艺原理是将辅助原料直接投到高温熔融态磷渣液中进行热配料,再继续熔融为改性磷渣液,经成型、晶化后制得微晶铸石。在本实验中,将水淬磷渣颗粒重熔为磷渣液后再投入辅助原料,进行热配料和铸石的制备,故该实验工艺流程对工业化利用高温磷渣液直接制备微晶铸石具有很好的模拟性。

基于本实验工艺流程,可设计实际工业化工艺流程如图 6 所示。流程具体为,直接将由炼磷电炉

排出的高温磷渣液通过流液道流入池窑,并按配方计量将已混合均匀并预热的辅助原料混合物同步投入池窑,在 1 450 °C 下熔融,并适当搅拌,使磷渣液与辅助原料充分混熔、均化成改性磷渣液,再通过常规的浇铸成型等工艺,将改性磷渣液成型为母板,随即

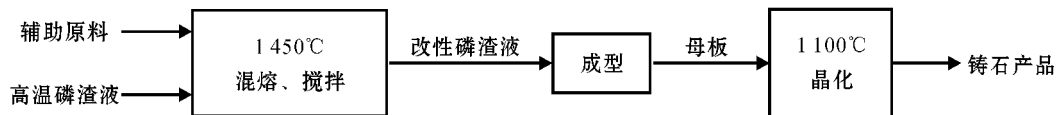


图 6 工业化工艺设计流程图

Fig. 6 Flow chart of the process in industry

4 结论

(1) 添加少量石英砂、高岭土等辅助原料,对高温磷渣液进行改性,获得的改性磷渣液经浇铸成型、1 100 °C 下晶化后,可制得机械强度较高、耐化学腐蚀性较佳的磷渣微晶铸石。铸石表面具有天然晶花纹理,装饰效果独特,可用于建筑物的墙、地面装饰和广场铺贴。

(2) XRD 显示磷渣微晶铸石的主晶相为 β -硅灰石晶体,SEM 观测到铸石是由粒径在 0.2 ~ 0.5 μm 的晶体颗粒构成的纤维状晶体集合体。两者共同表明,经辅助原料改性后的磷渣液浇铸体能被有效晶化,转化为微晶铸石。

(3) 本技术可实现高温磷渣液的直接资源化,消除环境污染,并可有效利用高温磷渣液的热能,且磷渣掺入量高达 75% 以上,有效降低了铸石的生产成本和高温配料难度,可适合工业化推广应用,具有较好的环保意义和资源化价值。

References

Cao Jianxin, Fu Chengbing, Zhang Yu, *et al.* 2003. Experimental research of producing glass-ceramic with the slag of yellow phosphorus furnace[J]. *Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition)*, 32(1): 33~36 (in Chinese).

Cao Wencong and Yang Shusen. 1996. *General Technics of Silicate* [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 124~125 (in Chinese).

Geological Mineral Resources System. 1999. Wollastonite[EB/OL]. <http://www.sdinfo.net.cn/gmrs/nmr/zxjz.htm> (in Chinese).

Gutzow I, Pascova R, Karamanov A, *et al.* 1998. The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramics material[J]. *Journal of materials science*, 33(21): 5 265~5 273.

将其转移至晶化窑中,在 1 100 °C 下晶化处理,再退火冷却后出炉,即制得建筑装饰用磷渣微晶铸石产品。该技术可实现高温磷渣液的直接资源化,消除磷渣的环境污染,并可有效利用高温磷渣液的热能,降低铸石生产能耗及成本,工艺简单,易于工业化应用。

He Feng, Lou Guanghui and Hao Xiancheng. 2005. Studied on $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system black decorated glass-ceramic[J]. *Material Science and Technology*, (2): 150~152, 157 (in Chinese).

Holland W and Beall G H. 2002. *Glass-Ceramics Technology* [M]. Westerville: The American Ceramic Society Press, 110~111.

Huang Hong, Tang Mingliang, Shen Xiaodong, *et al.* 2006. The resourcing of industrial waste and its sustainable development (I)—The characteristics of typical industrial waste and the present status of utilization[J]. *Materials Review*, 20(S1): 450~454 (in Chinese).

Partridge G. 1984. A review of surface crystallization in vitreous systems [J]. *Glass Technology*, 28(1): 9~18.

Shao Guoyou. 1991. *Lithofacies of Silicate* [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 258 (in Chinese).

Tashiro M. 1984. Crystallization of glasses: science and technology[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73(1): 575~584.

Wang Changwen and Shi Dongxia. 1992. Investigation on glass ceramics of phosphorous slag[J]. *Glass*, (6): 7~13, 37 (in Chinese).

Yang Jiakuan, Xiao Bo, Yao Dingwen, *et al.* 2003. Preparation and microstructure analysis of glass ceramics based on yellow phosphorus slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (2): 40~43 (in Chinese).

附中文参考文献

曹建新,付成兵,张煜,等. 2003. 利用黄磷炉渣制造微晶玻璃的实验研究[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 32(1): 33~36.

曹文聪,杨树森. 1996. *普通硅酸盐工艺学* [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 124~125.

何峰,姜广辉,郝先成. 2005. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系黑色装饰微晶玻璃的研究[J]. *材料科学与工艺*, (2): 150~152, 157.

黄弘,唐明亮,沈晓冬,等. 2006. 工业废渣资源化及其可持续发展(I)—典型工业废渣的物性和利用现状[J]. *材料导报*, 20(S1): 450~454.

邵国有. 1991. *硅酸盐岩相学* [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 258.

王长文,时东霞. 1992. 磷渣微晶玻璃的研究[J]. *玻璃*, (6): 7~13, 37.

杨家宽,肖波,姚鼎文,等. 2003. 黄磷渣微晶玻璃制备及显微结构分析[J]. *矿产综合利用*, (2): 40~43.

中国地质科学院地质矿产资源共享专题组. 1999. 硅灰石[EB/OL]. <http://www.sdinfo.net.cn/gmrs/nmr/zxjz.htm>.