

文章编号: 1000-6524 (2003) 04-0445-04

利用高铁砂岩质煤矸石制备瓷质砖的研究

周俊, 梁启斌, 王焰新

(中国地质大学 环境工程系, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以湖北黄石高铁砂岩质煤矸石为主要原料, 进行了制备瓷质砖的实验研究, 并对不同配方、不同烧成温度瓷坯的吸水率、断裂模数等进行了测试分析。各项性能指标的综合分析表明, 产品的吸水率低于 0.3%, 断裂模数高于 35 MPa, 符合国家有关质量标准, 颜色呈浅红-暗红-紫砂系列, 其中煤矸石最高配比可达 80%。

关键词: 煤矸石; 瓷质砖; 高铁砂岩质; 吸水率; 断裂模数; 湖北黄石

中图分类号: P579; X705

文献标识码: A

The preparation of porcelain brick by coal gangue of iron-rich sandstone

ZHOU Jun, LIANG Qibin and Wang Yanxin

(Department of Environmental Engineering, China University of Geosciences, Wuhan, China, 430074)

Abstract: In this paper, the chemical and mineral composition of the coal gangue from Huangshi City, Hubei Province, was systematically analyzed, and its quality and grade were evaluated. Experiments with different proportions of coal gangues as raw materials were carried out. The measurement and analysis of water absorption rate and rupture modulus of the porcelain bodies were made under the conditions of different dosages and sintering temperatures. The integrated analysis of performance indexes shows that the coal gangue of iron-rich sandstone from Huangshi City can be used to produce porcelain brick, with the quality consistent with the corresponding national quality standards on water absorption rate and rupture modulus of the porcelain bodies. The content of coal gangue in the porcelain brick can be as high as 80%. The water absorption rate of the porcelain bodies is lower than 0.3%, their rupture modulus is higher than 35 MPa, and their colors change from light red through dark red to purple brown.

Key words: coal gangue; porcelain brick; iron-rich sandstone; water absorption; rupture modulus; Huangshi, Hubei Province

随着煤炭生产的不断发展,煤矸石的产量与日俱增,已成为我国排放量最大的固体废弃物之一。据统计,历年积存的煤矸石约 20 亿吨,占地近 10 万亩(冷发光, 2000),而且仍然在增加。如此大量的煤矸石不仅占用了宝贵的土地资源,而且还严重污染了环境。因此,研究开发能够大量、经济合理地处理煤矸石的技术势在必行。目前,对煤矸石的研究利用主要集中在铝质粘土岩质矸石的开发上,而产量极大、分布范围极广的砂岩质矸石却很少有研究,特别是含铁量高的高铁砂岩质矸石的利用至今未见文献报道。笔者以利用高铁砂岩质煤矸石为出发点,目的在于研究出生产成本低、煤矸石消耗量大、附加值高的瓷质砖生产技术,为工业化大规模利用低品位

的煤矸石生产瓷质砖奠定基础。

1 黄石煤矸石的分析评价

黄石市郊共有 4 个煤矿,开采历史悠久,煤矸石资源丰富,现存煤矸石量 $1.8 \times 10^7 \text{ m}^3$,堆放点距开发区只有 4~5 km。煤层的上部顶板为长兴灰岩,下层底板为茅口灰岩,采出的煤矸石灰岩含量高。由于灰岩主要化学成分是 CaCO_3 ,烧成时可导致坯体大幅度收缩、软化、变形,不宜作为陶瓷生产的主要原料,故在样品采集时,滴稀盐酸鉴别出矸石中的灰岩,将其去除,仅保留砂岩质矸石作为瓷质砖的制备原料。黄

收稿日期: 2003-06-19; 修订日期: 2003-09-22

基金项目: 国家科技部“863”计划资助课题(2002AA001039); 教育部优秀青年教师教学科研奖励计划

作者简介: 周俊(1975-),男,博士,主要从事固体废弃物资源化利用方面研究,电话: 027-87484306, E-mail: zhouqinjun2001@sohu.com。

石煤矸石化学成分见表1。XRD分析结果(图1)显示,黄石煤矸石的粘土矿物含量较低,约为45%,而游离石英含量相对较高,达30%,特别是含铁矿物达10%左右,此外还含有少

量云母、长石、白云石等矿物。根据许泽胜等(2001)提出的煤矸石分类标准,黄石煤矸石属于典型的高铁砂质泥岩煤矸石。

表1 原料的化学成分

 $w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of raw materials

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TFe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | 烧失量 |
|-------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|-------|
| 黄石煤矸石 | 51.72 | 19.93 | 8.86 | 0.69 | 1.43 | 1.06 | 1.55 | 0.38 | 13.88 |
| 伟晶花岗岩 | 76.22 | 12.42 | 1.48 | 0.13 | 0.65 | 0.25 | 4.72 | 2.97 | 0.90 |
| 石英砂 | 99.98 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.02 |

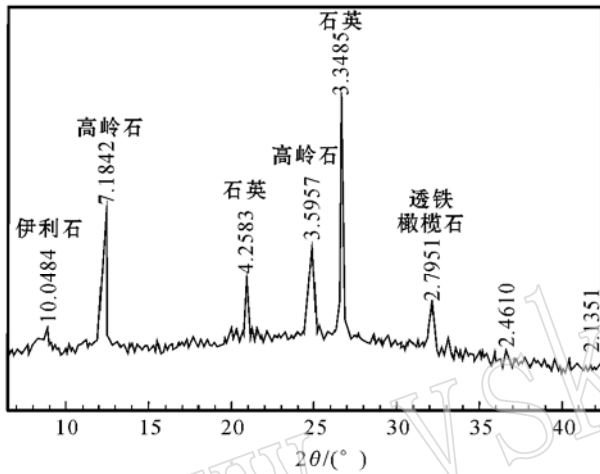


图1 黄石煤矸石的X射线粉晶衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of coal gangue from Huangshi City

2 实验

为了研究高铁砂质煤矸石的掺加量和铁含量的变化对瓷坯的色泽、最佳烧成温度、吸水率、机械强度等的影响,将煤矸石的用量作为变量,从45%逐渐增至80%,另外添加适量的伟晶花岗岩和石英砂(化学成分见表1)。根据所用原料的配比及化学成分,试算出各个配方的理论化学组成(表2): Al₂O₃含量基本维持在15%~16%, SiO₂、K₂O和Na₂O含量逐渐降低, CaO、MgO和TFe₂O₃含量逐渐增高,特别是TFe₂O₃含量由4.80%逐渐升至7.09%。

制备工艺流程如下:

(1) 球磨 按照配方,将各原料配成混合料,入球磨机,加混合料干重80%的水,湿法球磨3h,过240目筛,筛余<0.5%;

(2) 掺水造粒 浆料于200℃快速烘干,按混合料质量的

表2 煤矸石的配比及各配方的理论化学组成

 $w_B/\%$

Table 2 Content of coal gangue and theoretical chemical compositions of various formula

| 编号 | 煤矸石 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TFe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | 烧失量 |
|------|-----|------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|-------|
| LC_1 | 45 | 65.20 | 15.80 | 4.80 | 0.38 | 1.00 | 0.61 | 3.29 | 1.80 | 6.74 |
| LC_2 | 50 | 65.16 | 15.55 | 5.10 | 0.40 | 1.01 | 0.64 | 2.90 | 1.53 | 7.35 |
| LC_3 | 55 | 65.12 | 15.31 | 5.39 | 0.43 | 1.01 | 0.67 | 2.50 | 1.25 | 7.95 |
| LC_4 | 60 | 65.08 | 15.06 | 5.69 | 0.45 | 1.02 | 0.70 | 2.11 | 0.97 | 8.56 |
| LC_5 | 65 | 64.57 | 15.07 | 6.01 | 0.47 | 1.04 | 0.73 | 1.81 | 0.75 | 9.18 |
| LC_6 | 70 | 64.06 | 15.07 | 6.34 | 0.49 | 1.06 | 0.76 | 1.51 | 0.53 | 9.80 |
| LC_7 | 75 | 63.55 | 15.07 | 6.66 | 0.52 | 1.08 | 0.80 | 1.21 | 0.31 | 10.42 |
| LC_8 | 80 | 61.37 | 15.94 | 7.09 | 0.55 | 1.14 | 0.85 | 1.24 | 0.30 | 11.11 |

6%掺加水,辊压破碎,过20目筛,制成湿润颗粒料,放置陈腐2d;

(3) 压片 利用30MPa的压力将各个配方原料压制成为35mm×60mm的生坯各5片;

(4) 烧成 升温速率为:300℃以前,15℃/min;300~500℃,12℃/min;500~850℃,10℃/min;850℃,保温40min;850~ $t_{烧}$ ℃,12℃/min; $t_{烧}$ ℃,保温50min。各个配方的5片生坯分别用不同的温度烧成, $t_{烧}$ 分别为:1190、1160、1130、

1100和1070℃。

然后按照国家标准GB/T4100.1-1999所述的测试方法,对样品的吸水率和断裂模数进行测试。

3 结果与讨论

整个配方系列中,从LC_1至LC_8,相同烧成温度下的瓷坯颜色逐渐变浅;单个配方中,随着烧成温度从低到高,瓷坯

颜色从淡红色变至乌黑; 在烧成温度和配方变化的共同作用下, 使产品呈现出浅红-暗红-紫砂颜色系列。

3.1 气泡缺陷

瓷坯的气泡缺陷主要表现为起泡和鼓泡。起泡是指瓷坯表面有直径 < 1 mm 小气泡隆起; 鼓泡是指瓷坯表面有直径在 5 mm 以上的大气泡隆起。配方 LC₁ 在 1130 °C 以前烧成时无气泡缺陷产生; 1160 °C 烧成时, 有较多的小气泡产生; 到 1190 °C 烧成时, 气泡大量生成, 且表面成疙瘩状。LC₈ 在 1190 °C 时仅有极少的气泡出现, 而低于 1190 °C 的温度烧成时, 无气泡缺陷。由此可见, 从 LC₁ 到 LC₈ 气泡越来越少, 也越来越小。但值得注意的是, LC₄、LC₅、LC₆ 和 LC₈ 都出现了一个直径在 5 mm 以上的大气泡。

从黄石煤矸石的化学成分来看, TF₂O₃ 为 8.86%, 烧失量为 13.88%, 铁、碳含量都高。在烧结过程中, 坯体中的铁和碳能发生下列反应(张宏泉等, 1997; 缪松兰等, 2000): $2C + O_2 = 2CO \uparrow$, $Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2 \uparrow$, $Fe_2O_3 + C = 2FeO + CO \uparrow$ 。这些反应在 1100 °C 以上反应剧烈, 放出气体(缪松兰等, 2000), 致使坯体产生气泡。具体情况可分为两种: ① 分布均匀的、直径在 1 mm 内的小气泡。由于原料被球磨机内研磨混合, 坯体各部位的碳、铁分布均匀, 因此, 上述反应在坯体各部位同等程度发生, 产生均匀分布的小气泡。② 直径在 5 mm 以上的大气泡。如果由于偶然因素, 铁、碳在坯体的某一部位富集、含量过高, 高温反应放出的气体更多。与此同时, 坯体的熔剂成分含量又较高, 在温度稍高时大量熔融, 产生的熔体可将坯体表面的气体通道堵塞。在这些因素共同作用下, 反应放出的气体难以排出, 使坯体鼓起一个大泡。

3.2 吸水率

吸水率是反映瓷坯结构致密度的重要指标。各配方于 1070 °C 烧成时, 吸水率都非常高; 随着烧成温度的升高, 吸水率下降, 直至达到 < 0.5% 的瓷质砖吸水率标准(图 2)。但是各配方吸水率降到 0.5% 的起始温度不同, 从 LC₁ 到 LC₈, 逐渐升高。并且, 各配方的吸水率都随着烧成温度的升高而降低, 降到最小值后又呈缓慢增加的趋势。吸水率回升的坯体都出现了气泡缺陷, 折断后断面孔隙明显, 结构疏松, 表明该样品已过烧了。从 LC₁ 到 LC₈, 吸水率回升所对应的烧

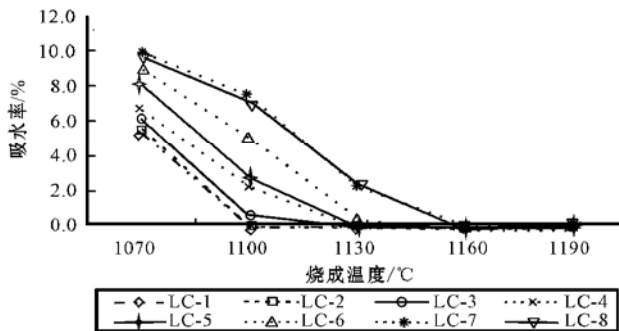


图 2 吸水率变化曲线图

Fig. 2 Variation of water absorption

成温度逐渐升高, 也即过烧温度逐渐增高(图 2)。

3.3 断裂模数

断裂模数是反应瓷坯机械强度的指标。出现断裂模数峰值的烧成温度, 应为最佳烧成温度。实验中各配方出现断裂模数峰值的烧成温度不同, 从 LC₁ 到 LC₈ 逐渐升高, LC₁ 的断裂模数峰值出现在 1100 °C, 而 LC₈ 出现在 1190 °C 以上(图 3)。在断裂模数峰值出现以前的温度烧成的样品, 表现为欠烧。坯料中的熔剂成分熔融比例太低, 难以将瘠性物料有效熔结起来, 机械强度低, 断裂模数小, 极易折断; 而在断裂模数峰值出现以后的温度烧成的样品, 表现为过烧。坯体起泡膨胀, 断裂模数下降, 也容易折断, 断面呈明显的多孔蜂窝状疏松结构。

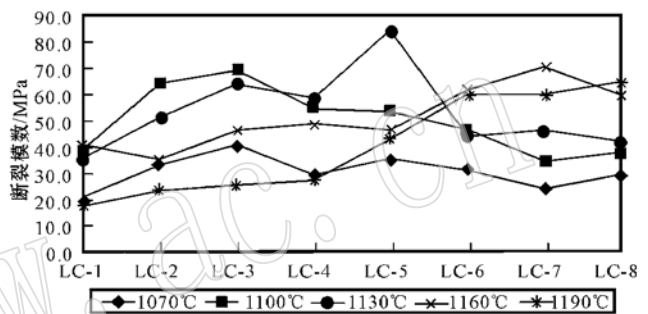


图 3 断裂模数变化曲线图

Fig. 3 Variation of rupture modulus

3.4 烧结温度范围

综合吸水率、断裂模数及气泡缺陷等的分析, 得出各配方的烧结温度范围(表 3)。表 3 显示, 从 LC₁ 至 LC₈, 烧结温度范围的上限和下限逐渐升高。产生这一变化趋势的主要原因在于配方化学组成的变化。从表 2 可以看出, 整个配方系列在 Al₂O₃、CaO 和 MgO 含量变化很小的前提下, SiO₂、K₂O 和 Na₂O 含量分别从 65.20%、3.29%、1.80% 降到了 61.37%、1.24%、0.30%。SiO₂、K₂O 和 Na₂O 含量的下降都可使烧结温度范围上移。另一方面, 含铁矿物也是熔剂, 可以降低烧成温度。在配方系列中, TF₂O₃ 从 4.80% 升至 7.09%, 增加了 2.29%。而且, 铁的摩尔质量比钾、钠高, 折算成摩尔数, TF₂O₃、K₂O 和 Na₂O 分别下降了 0.022、0.021 和 0.024。所以, 本实验配方系列中, TF₂O₃ 含量的增加所导致烧成温度降低的能力不抵 SiO₂、K₂O 和 Na₂O 含量降低所引起的烧成温度升高。因此, 尽管受含铁矿物的影响, 但在各影响因素的综合作用下, 从配方 LC₁ 到 LC₈, 最佳烧成温

表 3 烧结温度范围

°C

Table 3 Range of sintering temperatures

| 样品编号 | LC ₁ | LC ₂ | LC ₃ | LC ₄ | LC ₅ | LC ₆ | LC ₇ | LC ₈ |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 温度上限 | 1090 | 1100 | 1120 | 1125 | 1130 | 1140 | 1150 | 1150 |
| 温度下限 | 1130 | 1140 | 1150 | 1155 | 1160 | 1170 | 1180 | 1180 |

度仍表现为有规律的升高。

从表3还可看出,以高铁砂岩质煤矸石作为主要原料制备瓷质砖的烧结温度范围较窄,约为30~40℃。原因在于,该类瓷质砖的过烧现象与传统陶瓷生产中所发生的过烧现象及其原因不完全相同。传统陶瓷的过烧是由于烧成温度过高,导致坯体中的液相熔融物不断增多,以至于不能维持坯体的原有形状而软化变形;同时,因发生一系列的化学变化,使试样内气孔增大、气孔率升高,出现膨胀现象(章秦娟,1997)。本实验轻度过烧现象仅表现为坯体表面产生气泡,严重过烧时才出现膨胀现象,而此时仍未出现坯体软化变形。这是因为,利用高铁高碳煤矸石配制的坯料,在高温条件下(1100℃以上),铁与碳间容易发生释放气体的反应(缪松兰等,2000)。只要烧成温度比最佳烧成温度略微增高,铁碳反应就会剧烈增强,释放出更多的气体而导致坯体内部产生气孔、表面鼓起气泡,从而限制了烧成温度上限的提高,致使整个烧成温度范围变窄。

4 结 论

(1) 利用黄石高铁砂岩质煤矸石可以烧制出吸水率、断裂模数达到国家有关质量标准的瓷质砖。瓷坯中煤矸石最高配比可达80%。烧成温度范围内的产品吸水率低于0.3%,断裂模数高于35 MPa。瓷坯的颜色呈浅红-暗红-紫砂系列。

(2) 由于原料中的铁、碳含量较高,两者在高温下反应剧烈,释放气体,使瓷坯容易产生气泡,因此,瓷坯的过烧不同于一般陶瓷的软化变形现象,而表现为气泡缺陷。气泡缺陷的易发生性,也限制了烧成温度范围上限的提高,导致各配方的烧成温度范围变窄,约为30~40℃。

References

- Leng Faguang. 2000. The comprehensive utilization of coal slack [J]. Building Science Research of Sichuan, 26(2): 44~46 (in Chinese).
- Miao Songlan, Xu Naiping and Yu Honggang. 2000. Application of industry offscum fly_ash and slags of kaonlin earth in the porcelain tile body [J]. Ceramic Studies Journal, 15(3): 6~11 (in Chinese).
- Xu Zhesheng, Yang Qiaowen, Wang Xinguo, et al., 2001. The classing on coal gangue and its utilization [J]. Scientific and Technological Development, (7): 24~26 (in Chinese).
- Zhang Hongquan and Yang Zhongmin. 1997. Producing porcelain brick using coal fly_ash [J]. Ceramics, 127(3): 24~26 (in Chinese).
- Zhang Qinjuan. 1997. The Technology of Ceramics [M]. Wuhan: Wuhan Publishing Company of Industries, 19~20 (in Chinese).

附中文参考文献

- 冷发光. 2000. 煤矸石综合利用的研究与应用现状 [J]. 四川建筑科学研究, 26(2): 44~46.
- 缪松兰, 徐乃平, 于红纲. 2000. 工业废渣粉煤灰与高岭土尾砂在瓷质砖坯体中的应用研究 [J]. 陶瓷研究, 15(3): 6~11.
- 许泽胜, 杨巧文, 王新国, 等. 2001. 煤矸石的分类及其综合利用 [J]. 科技纵横, (7): 24~26.
- 张宏泉, 杨中民. 1997. 利用粉煤灰烧制玻化砖 [J]. 陶瓷, 127(3): 24~26.
- 章秦娟. 1997. 陶瓷工艺学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 19~20.