

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 10/00

C03C 6/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410104277.5

[43] 公开日 2005 年 8 月 3 日

[11] 公开号 CN 1648090A

[22] 申请日 2004.12.20

[74] 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任公司
代理人 毕进

[21] 申请号 200410104277.5

[71] 申请人 大连交通大学

地址 116028 辽宁省大连市沙河口区黄河路
大连交通大学

[72] 发明人 章为夷

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 利用废玻璃制备建筑用微晶玻璃板
材的方法

[57] 摘要

一种建筑用微晶玻璃板材的制备方法，是直接以废玻璃为原料，按以下工艺流程制得：废玻璃分选→清洗→粉碎→球磨→筛分→加入析晶促进剂→混料→烧结反应析晶→表面机械研磨、抛光。其特点在于晶体不是由玻璃中析出，而是通过烧结时玻璃粉末和加入的析晶促进剂反应生成；析出的晶体类型由加入的析晶促进剂类型控制，因而对玻璃成分无特殊的要求，可以直接以普通废玻璃为原料加入不同的析晶促进剂来生产不同类型的微晶玻璃，省却了现行微晶玻璃生产工艺中需先熔制特定成分玻璃的步骤，既简化了生产工艺、节省了能源、降低了成本，又为废玻璃回收利用开辟了一条新途径。

1、一种建筑用微晶玻璃板材的制备方法，其特征在于以废玻璃为主要原料，采用直接加入法，即直接在废玻璃中加入析晶促进剂，通过反应析晶来制备建筑用微晶玻璃板材；包括以下步骤：A.将废玻璃分选、清洗、粉碎成不同粒度玻璃粉；B.按重量百分比在不同比例粒度组成的玻璃粉中掺入硅酸盐化合物类析晶促进剂并充分混合均匀；C.将掺入析晶促进剂的混合玻璃粉平铺在耐火材料模具中成型；D.将混合玻璃粉连同模具一同送入加热炉中在常压下加热至一定温度保温烧结反应析晶，烧结成微晶玻璃后，随炉冷至室温出炉；E.将烧结好的微晶玻璃切边、粗磨、抛光、检验、包装。

2、根据权利要求1所述的建筑用微晶玻璃板材的制备方法，其特征在于所述的玻璃粉是由废玻璃制成的75目～300目和16目～28目两种粒度玻璃粉，按5～8:2～5重量比在搅拌机中混合均匀而成。

3、根据权利要求1所述的建筑用微晶玻璃板材的制备方法，其特征在于所述的步骤B是在混合好的不同粒度玻璃粉中加入重量百分比为5～40%的硅酸盐化合物类析晶促进剂，在搅拌机中充分混合均匀。

4、根据权利要求1所述的建筑用微晶玻璃板材的制备方法，其特征在于所说的步骤D是将混合玻璃粉和模具一同送入加热炉，在200℃下保温1～2h烘去水分，于800～1050℃下保温4～10h反应析晶和烧结成型，随炉冷却至室温出炉。

5、根据权利要求1、2、3或者4所述的建筑用微晶玻璃板材的制备方法，其特征在于在玻璃粉和析晶促进剂混合粉末中加入5～20%水后，将其装入内壁上涂一薄层高岭土粉末的耐火材料模具中堆积并摊平成型。

6、根据权利要求1或者3所述的建筑用微晶玻璃板材的制备方法，其特征在于所述的硅酸盐化合物类析晶促进剂为：A.透辉石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%)：SiO₂ 58.4-62.2、Al₂O₃ 18.0-22.8、MgO 13.3-16.8、CaO 0.3-0.7、K₂O 1.1-1.5、Fe₂O₃ 0.2-0.6、Na₂O 0.04-0.08；B. 硅灰石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%)：SiO₂ 27.0-31.8、CaO 66.4-71.4、K₂O 1.1-1.5、Na₂O 0.4-0.8；C. 钠钙长石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%)：SiO₂ 41.31-44.2、Al₂O₃ 22.4-26.39、MgO 2.26、CaO 26.2-30.47、K₂O 1.02-1.43、Fe₂O₃ 2.30-2.52、Na₂O 0.15-0.19、TiO₂ 0-1.32；D.白榴石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%)：SiO₂ 48.2-52.8、Al₂O₃ 24.8-28.7、MgO 0.0-0.2、CaO 0.3-0.4、K₂O 20.2-25.4、Fe₂O₃ 0.2-0.4、Na₂O 0.6-0.8。

利用废玻璃制备建筑用微晶玻璃板材的方法

技术领域

本发明涉及一种建筑用微晶玻璃板材的制备方法，特别是一种以废玻璃为主要原料(>60wt%)，直接加入硅酸盐化合物类析晶促进剂烧结制备微晶玻璃的方法。

背景技术

微晶玻璃也称玻璃陶瓷，是一种由晶体和玻璃组成的复合材料，它是通过对一定组成的玻璃进行晶化处理制备出来的。建筑用微晶玻璃板材是当今世界装饰豪华建筑最为新型的高档建材，其理化性能及装饰效果远远优于单一的玻璃、陶瓷、天然大理石和花岗岩，因而自80年代问世以来，越来越受到建筑设计师及广大用户的青睐，被广泛用于广场、宾馆、商场、娱乐场所、家庭住宅等场合，被誉为当今世界建筑装饰业的新型顶尖材料。建筑用微晶玻璃（以下简称微晶玻璃）以 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系玻璃为主，化学组成为(wt%): SiO_2 50~75、 Al_2O_3 5~10、 CaO 10~25、 B_2O_3 0~8、 $\text{ZnO}+\text{BaO}$ 0~10、 R_2O 5~13，析出的晶体主要为硅灰石(CaSiO_3)。制造微晶玻璃所用原料主要是天然矿物，如高岭土、石英砂、长石、方解石和一些助熔剂、澄清剂，再添加少量化工原料以调整成分。近年来为节约资源，保护环境，降低成本，原料范围扩大到各种工业废渣，如粉煤灰、煤矸石、高炉渣、各种采矿尾砂等等。由于这些原料成分复杂，所制备的微晶玻璃中除了析出硅灰石晶体外，还能析出透辉石晶体、钙长石晶体、霞石晶体等。这方面已有不少专利报道：申请号03111105公开了一种复合型粉煤灰建筑微晶玻璃制造方法；申请号02100438公开了一种利用化工废渣（白泥）生产微晶玻璃建筑材料的方法；申请号01144185公开了一种利用电厂液体渣制备微晶玻璃的工艺方法。无论使用何种原料，微晶玻璃的生产方法基本上都是一样的，主要有两种：1 熔融析晶法。其工艺为：配料→熔制玻璃→浇铸成型→热处理析晶→微晶玻璃；2 烧结析晶法。其工艺为：配料→熔制玻璃→水淬成玻璃颗粒→干燥→筛分→装入耐火材料模具→烧结析晶成微晶玻璃。烧结析晶法由于成型工艺先进，特别适用于大块板材生产，是目前微晶玻璃的主要生产方法。这两种工艺的区别只是成型和析晶方式的不同，但有一个共同点，即必须先将配料熔化成特定组成的玻璃，以便

能在随后的热处理或烧结过程中析出晶体，由此带来的问题是：(1) 玻璃熔化温度高($1450\sim1550^{\circ}\text{C}$)，能耗大，对环境也有污染，(2) 生产工艺复杂，生产成本高，(3) 工业废渣成分复杂、波动，给生产特定成分玻璃的工艺控制造成了困难。我国每年产生的废玻璃高达1000多万吨，很大一部分都是作为垃圾被丢弃，占用了大量的耕地，既破坏了环境，又浪费了宝贵的再生资源。目前各发达国家已将废弃物资源化列为国家经济建设的重点，将再生资源的开发利用视为第二矿业，正在形成一个利用再生资源的新兴工业体系，成为二十一世纪的黄金产业、朝阳产业。利用废玻璃生产建筑材料一般对玻璃成分要求不十分严格，用量也大，所以一直是废玻璃回收利用研究的一个热门课题并已取得了很大的成绩。如利用废玻璃生产玻璃马赛克、人造大理石、人造花岗岩、陶瓷地板砖等等，这方面已有不少专利报道，如：申请号00113168，申请号00106360，申请号99113188，申请号98117342，申请号98105276。申请号00103134公布了一种由碎玻璃制造玻晶砖装饰建材及其制造方法，将40~70%的废玻璃与粘土和高岭土粉末混合并加入微量色料，在 $950\sim1100^{\circ}\text{C}$ 下烧结成玻晶砖，然而由于普通钠钙玻璃的成分决定了废玻璃的析晶能力很弱，即使是在粉末状态下烧结也很难析晶，因而直接以废玻璃为原料来生产微晶玻璃的技术还鲜有报道。

发明内容

本发明的主要目的是对微晶玻璃的生产原料进行改进，特点是直接以废玻璃为原料，加入析晶促进剂，利用烧结时它和玻璃间的反应，使废玻璃中生成晶体来生产微晶玻璃，解决了废玻璃析晶能力弱的难点。使用这种生产工艺，微晶玻璃晶体的类型由加入的析晶促进剂来控制，因而无需熔制特定成分的玻璃，从而达到节约能源，简化工艺，降低生产成本的目的，并为废玻璃的回收利用开辟了一条新途径。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：提供一种建筑用微晶玻璃板材的制备方法，是以废玻璃为主要原料，采用直接加入法，即直接在废玻璃中加入析晶促进剂，通过反应析晶来制备建筑用微晶玻璃板材；包括以下步骤：A.将废玻璃分选、清洗、粉碎成不同粒度玻璃粉；B.按重量百分比在不同比例粒度组成的玻璃粉中掺入硅酸盐化合物类析晶促进剂并充分混合均匀；C.将掺入析晶促进剂的混合玻璃粉平铺在耐火材料模具中成型；D.将混合玻璃粉连同模具一同送入加热炉中在常压下进行保温烧结反应析晶，烧结成微晶玻璃后，随炉冷至室温出炉；E.将烧结好的微晶玻璃切边、粗磨、抛光、检验、包装。其中，所述的析晶促进剂是硅酸盐化合物，它们包

括：A.透辉石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%): SiO₂ 58.4-62.2、Al₂O₃ 18.0-22.8、MgO 13.3-16.8、CaO 0.3-0.7、K₂O 1.1-1.5、Fe₂O₃ 0.2-0.6、Na₂O 0.04-0.08，加入废玻璃烧结反应析晶后，可制成白色的透辉石微晶玻璃；B. 硅灰石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%): SiO₂ 27.0-31.8、CaO 66.4-71.4、K₂O 1.1-1.5、Na₂O 0.4-0.8，加入废玻璃烧结反应析晶后，可制成白色的硅灰石微晶玻璃；C. 钠钙长石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%): SiO₂ 41.31-44.2、Al₂O₃ 22.4-26.39、MgO 2.26、CaO 26.20-30.47、K₂O 1.02-1.43、Fe₂O₃ 2.30-2.52、Na₂O 0.15-0.19、TiO₂ 0.00-1.32，加入废玻璃烧结反应析晶后，可制成浅褐色或浅土灰色的主晶相为钠钙长石和硅灰石混合微晶玻璃；D.白榴石型析晶促进剂，化学组成以氧化物的形式表示为(wt%): SiO₂ 48.2-52.8、Al₂O₃ 24.8-28.7、MgO 0.0-0.2、CaO 0.3-0.4、K₂O 20.2-25.4、Fe₂O₃ 0.2-0.4、Na₂O 0.6-0.8，加入废玻璃烧结反应析晶后，可制成灰白色的白榴石微晶玻璃；上述各种硅酸盐类析晶促进剂是以各种氧化物、氢氧化物或者碳酸盐等工业用化工原料为原料合成制备的，将这些原料按析晶促进剂的化学组成配料，混合均匀后放入加热炉中，在1000~1300℃下煅烧2-5小时，冷却后粉碎成200-500目的粉末，就可得到各种析晶促进剂，其中，析晶促进剂组分中含量小于1.0%(wt%)的氧化物是原料杂质所引入。析晶促进剂也可以是其他硅酸盐化合物，或者是其它类型的化合物。在步骤A中首先对废玻璃进行分选，将无色玻璃(平板玻璃、窗玻璃和瓶罐玻璃)和有色玻璃分开，不同颜色的废玻璃烧结的微晶玻璃颜色不同，去掉金属和非金属等夹杂物，清洗干净后分类粉碎、球磨筛分成不同粒度的玻璃粉，特别是选择75目-300目和16目~28目的两种粒度玻璃粉为最佳，然后根据需要按2~9:1~8重量比，特别是按5~8:2~5重量比，在搅拌机中混合均匀成所需的玻璃粉；步骤B中在混合好的不同粒度玻璃粉中加入重量百分比为5~40%的析晶促进剂，并在搅拌机中充分混合均匀；步骤D是将混合玻璃粉和模具一同送入加热炉，先在100-200℃下加热保温1~4h，以在200℃下加热保温1~2h为最适宜，烘去水分后，升温至750~1200℃下保温4~16h，特别是在800~1050℃下保温4~10h反应析晶和烧结成型，随炉冷却至室温出炉。所用加热炉可为普通电炉、隧道窑或梭式窑，不宜使用辊道窑，因为会造成产品变形大。在这种建筑用微晶玻璃板材的制备方法中，在玻璃和析晶促进剂混合过程中，为了增加粘度和利于移动成型，可在混合均匀的玻璃和析晶促进剂混合料加入3~30%水，以加入5~20%的水为最佳。

为避免微晶玻璃板材和模具粘结和烧结后脱模方便，在将掺入析晶促进剂的混合玻璃粉平铺在耐火材料模具中成型之前，可事先在模具内壁涂一薄层常规脱模剂，其中以高岭土粉末为最佳。这种建筑用微晶玻璃板材的制备方法的实施过程中，还包括将烧结好的微晶玻璃进行定厚、入库等步骤。利用本发明方法，不仅可以生产白色微晶玻璃，还可通过以下途径生产彩色微晶玻璃：将粗颗粒有色玻璃粉末与细颗粒无色玻璃粉末按上述步骤B的比例混合，可制成白底碎花的微晶玻璃，改变颗粒粒度和玻璃颜色，可改变微晶玻璃的花纹和色彩，具有极佳的装饰效果。直接加入法制备的微晶玻璃性能如下：密度 $2.3\text{-}2.5\text{ g/cm}^3$ ，抗压强度 $80\text{-}120\text{ MPa}$ ，硬度 $\text{Hv } 660\text{-}720$ ，吸水率 $0.05\text{-}0.5\%$ ，在 5% 的 H_2SO_4 、 HNO_3 、或 NaOH 水溶液中浸泡 120h 几乎不腐蚀，在 5% HF 水溶液中浸泡 72h 腐蚀 9.2g/m^2 ，具有良好的耐蚀性。

随着人民生活水平的不断提高，住宅装饰装修的档次也在不断提高，微晶玻璃板材作为新型建材正日益受到建筑师和普通家庭的欢迎，它的理化性能及装饰效果远远优于单一的玻璃、陶瓷、天然大理石和花岗岩板材，并且没有放射性，是玻璃、陶瓷、天然花岗岩、大理石最佳的更新换代产品，现已成为现代建筑物理想的高级内、外墙及地面、立柱装饰材料，可广泛应用于广场、宾馆、商场、娱乐场所和家庭住宅等，具有广阔的市场前景。实施本发明方法不需要特殊设备，在陶瓷厂现有窑炉的基础上，只需添加粉碎机、球磨机、搅拌机、模具、抛光切割机械等设备就能生产出合格的产品，生产过程无污染，设备投资省，产品附加值高。本发明与现有的微晶玻璃生产技术比较，具有生产工艺简单，节能环保，符合当前绿色材料生产的潮流和可持续发展的基本国策。其突出优点是克服了普通钠钙玻璃析晶能力弱，烧结时不能析晶这一难题，可以直接使用废玻璃制备微晶玻璃而无需熔制特定成分的玻璃，微晶玻璃类型由加入的析晶促进剂类型来控制，省略了目前微晶玻璃生产中的熔融玻璃工序，简化了生产工艺，从而大大降低了生产成本，具有良好的经济效益和社会效益，是微晶玻璃生产技术的一项重大突破。

下面结合实施例对本发明做进一步说明，

具体实施方式

实施例 1：透辉石微晶玻璃制备。首先制备化学组成以氧化物的形式表示为(wt%): SiO_2 58.4-62.2、 Al_2O_3 18.0-22.8、 MgO 13.3-16.8、 CaO 0.3-0.7、 K_2O 1.1-1.5、 Fe_2O_3 0.2-0.6、 Na_2O 0.04-0.08 的透辉石型析晶促进剂：取石英沙 610 份、氧化铝 220

份、氧化镁 158 份、氢氧化钾 14 份，混合后放入加热炉中，于 1100℃下加热 2-5 小时，冷却后粉碎过筛得到 400 目的透辉石型析晶促进剂粉末，其组成以氧化物的形式表示为 (wt%): SiO₂ 59.9、Al₂O₃ 21.8、MgO 15.3、CaO 0.3、K₂O 1.2、Fe₂O₃ 0.5、Na₂O 0.08。对废玻璃进行分选、清洗，将无色窗玻璃粉碎、球磨，筛分成 75 目-300 目和 16 目~28 目两种粒度的玻璃粉，按 8:2 比例混合，加入重量百分比 30% 透辉石型析晶促进剂，在搅拌机中搅拌 4h 后，与 10% 水混合后倒入 500×500×80mm 内壁涂有薄层高岭土粉末的堇青石模具中摊平，送入隧道窑加热至 200℃保温 2h 烘去水分，再升温至 900~1000℃保温 6—8h，随炉冷却至室温出炉，再进行切割，表面打磨抛光处理，制成白色透辉石微晶玻璃成品板材。

实施例 2：钠钙长石和硅灰石混合微晶玻璃制备。首先制备化学组成以氧化物的形式表示为 (wt%): SiO₂ 27.0-31.8、CaO 66.4-71.4、K₂O 1.1-1.5、Na₂O 0.4-0.8 的硅灰石型析晶促进剂和化学组成以氧化物的形式表示为 (wt%): SiO₂ 41.31-44.2、Al₂O₃ 22.4-26.39、MgO 2.26、CaO 26.20-30.47、K₂O 1.02-1.43、Fe₂O₃ 2.30-2.52、Na₂O 0.15-0.19、TiO₂ 0.00-1.32 的钠钙长石型析晶促进剂。取石英沙 300 份、碳酸钙 1250 份、氢氧化钾 14 份，混合后放入加热炉中，于 1000~1200℃下加热 2-5 小时，冷却粉碎过筛得到 300 目的硅灰石型析晶促进剂粉末，分析其组成以氧化物的形式表示为 (wt%): SiO₂ 28.5、CaO 69.1、K₂O 1.3、Na₂O 0.5；取石英沙 430 份、碳酸钙 500 份、氧化铝 250 份、氢氧化钾 13 份、氧化镁 23 份、氧化铁 23 份，混合后放入加热炉中，于 1000~1300℃下加热 2-5 小时，冷却粉碎得到 250 目的钠钙长石型析晶促进剂粉末，分析其组成以氧化物的形式表示为 (wt%): SiO₂ 42.3、Al₂O₃ 24.3、MgO 2.26、CaO 27.2、K₂O 1.2、Fe₂O₃ 2.4、Na₂O 0.17、TiO₂ 0.04。对废玻璃进行分选、清洗，将无色窗玻璃粉碎、球磨，筛分成 75 目-300 目和 16 目~28 目两种粒度的玻璃粉，按 5:5 比例混合，加入重量百分比 5% 钠钙长石型析晶促进剂和硅灰石型析晶促进剂混合物（二者重量比为 1:1），在搅拌机中搅拌 4h 后，与 5% 水混合后，并在模具内壁涂一薄层高岭土粉末作脱模剂，再倒入 500×500×80mm 堇青石模具中摊平，送入隧道窑加热至 200℃保温 2h 烘去水分，再升温至 900~1050℃保温 6—8h，随炉冷却至室温出炉，再进行切割，表面打磨抛光处理，制成浅褐色或浅土灰色钠钙长石和硅灰石混合微晶玻璃成品板材。

实施例 3：白榴石微晶玻璃制备。首先化学组成以氧化物的形式表示为 (wt%):

SiO_2 48.2-52.8、 Al_2O_3 24.8-28.7、 MgO 0.0-0.2、 CaO 0.3-0.4、 K_2O 20.2-25.4、 Fe_2O_3 0.2-0.4、 Na_2O 0.6-0.8 的白榴石型析晶促进剂：烧制成白榴石型析晶促进剂。取石英沙 510 份、氧化铝 270 份、氢氧化钾 280 份，混合后放入加热炉中，于 1000~1200℃下加热 2-5 小时，冷却粉碎得到 500 目的白榴石型析晶促进剂粉末，分析其组成以氧化物的形式表示为 (wt%): SiO_2 49.8、 Al_2O_3 25.8、 MgO 0.1、 CaO 0.3、 K_2O 22.6、 Fe_2O_3 0.2、 Na_2O 0.7。对废玻璃进行分选、清洗，将无色窗玻璃粉碎、球磨，筛分成 75 目-300 目和 16 目~28 目两种粒度的玻璃粉，按 7:3 比例混合，加入重量百分比 40% 白榴石析晶促进剂，在搅拌机中搅拌 4h 后，与 20% 水混合后，并在模具内壁涂一薄层高岭土粉末作脱模剂，再倒入 500×500×80mm 莹青石模具中摊平，送入隧道窑加热至 200℃ 保温 2h 烘去水分，再升温至 800~1000℃ 保温 6—8h，随炉冷却至室温出炉，再进行切割，表面打磨抛光处理，制成白色的白榴石微晶玻璃成品板材。

实施例 4：彩色微晶玻璃制备。按照实施例 2 方法烧制成硅灰石型析晶促进剂。对废玻璃进行分选、清洗，将无色窗玻璃粉碎、球磨，筛分成 75 目-300 目粒度以下的玻璃粉，将绿色酒瓶玻璃制成 16 目~28 目粒度的玻璃粉，将它们按 6:4 比例混合，加入重量百分比 20% 硅灰石析晶促进剂在搅拌机中混合 4h 后，再加入 15% 水搅拌均匀，倒入 600×600×80mm 内壁涂有薄层高岭土粉末的耐热钢模具中摊平，送入电炉中加热至 200℃ 保温 3h 烘去水分，升温至 950℃ 保温 4—6h，随炉冷却至室温出炉，再进行切割，表面打磨抛光处理，制成白底绿色碎花硅灰石微晶玻璃成品板材。