文章编号: 1004-0609(2008)04-0676-06

油页岩渣微晶玻璃的晶化过程

李 勇1,2, 冯宗玉1, 杨 合1, 薛向欣1

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;

2. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

摘 要:以油页岩渣为主要原料制备微晶玻璃,利用 DTA、XRD、SEM 及 FT-IR 等技术对微晶玻璃的晶化过程和微观结构进行研究。结果表明:在一定的热处理条件下可以以基础玻璃制备出主晶相为钙铁透辉石,次晶相为钙长石的纤维状结构的微晶玻璃;最佳的热处理工艺为:850℃核化100 min,980℃晶化80 min;随着热处理温度的升高,红外吸收带发生明显的分裂;玻璃结构中的[AlO₄]向[AlO₄]转化;网络结构中的钛离子逐渐转变为六配位,形成微晶相——钛酸镁和钛铁晶石,为晶体的生长提供非均匀形核位置。

关键词:油页岩渣;微晶玻璃;钙铁透辉石;晶化过程

中图分类号: TG 46.1 文献标识码: A

Crystallization of glass-ceramics with oil shale residue

LI Yong^{1, 2}, FENG Zong-yu¹, YANG He¹, XUE Xiang-xin¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

Abstract: The glass-ceramics was prepared with oil shale residue as primary material. The crystallization process and microstructure of the glass-ceramics were investigated by DTA, XRD, SEM and FT-IR. The results show that the glass-ceramics with fibroid structure is produced after definite heat treatment, the main crystallization phase is hedenbergite and anorthite is the minor crystallization phase. The optimal process of heat treatment shows as follows: the nucleation temperature is 850 °C and hold time is 100 min, and the crystallization temperature is 980 °C and hold time is 80 min. With increasing heat treatment temperature, the FT-IR absorption bands appear obvious split, the aluminum-oxide polyhedron in the glass network changes from [AlO₄] to [AlO₆]. The titanium ion in the glass network gradually transforms to the 6-coordinated, moreover forms minicrystal of MgTi₂O₅ and Fe₂TiO₄ which provides the position of heterogeneous nucleation for the growth of crystal.

Key words: oil shale residue; glass-ceramics; hedenbergite; crystallization process

油页岩渣是油页岩经低温干馏制取页岩油或燃烧后的产物。我国的油页岩查明资源储量 329.89×10⁸ t,居世界第四位,每年产生大量的油页岩灰渣,需占用大量的土地并造成严重的环境污染,因此充分合理利用油页岩渣是亟待解决的技术问题^[1-2]。

国外一般将油页岩灰渣进行改性处理或者合成沸

石类硅酸盐用作吸附剂^[3-5],国内对油页岩渣的研究尚处于初步阶段,相继开发油页岩渣用于改良水泥性能,制备优质锻烧高岭土,制取聚烯烃填充母粒等技术^[2],而利用油页岩渣制备微晶玻璃未见报道。

利用工业废渣制备微晶玻璃是一种高附加值的资源化技术,目前已有研究者尝试利用尾矿废渣、粉煤

灰和污泥等多种工业废渣制备微晶玻璃^[6-8],为了提高油页岩资源的附加值以及解决环保问题,本文作者采用烧结法制备了油页岩渣微晶玻璃,并对其晶化过程进行研究。

1 实验

1.1 实验原料

油页岩渣来源于抚顺页岩油公司,其化学组成见表 1。由表可知,油页岩渣中 SiO_2 、 Al_2O_3 含量较高,占 85%以上,属于高硅铝废渣。另外加入适量碳酸钙、碱式碳酸镁作为调节成分,加入硼砂和碳酸钠作为助熔剂,加入 TiO_2 和 P_2O_5 作为晶核剂。

表1 油页岩渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of oil shale residue (mass fraction, %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	TiO_2
64.8	20.6	8.20	1.26	1.09	0.962
Na ₂ O	CaO	SO_3	P_2O_5	MnO	
0.934	0.777	0.775	0.292	0.124	

1.2 微晶玻璃制备

将原料混合均匀后放入刚玉坩锅中,用电炉加热到 1 250 ℃熔融 90 min,将高温熔体迅速倒入冷水中水淬以获得基础玻璃,其化学组成列于表 2。

表 2 基础玻璃的化学组成

Table 2 Chemical composition of glasses (mass fraction, %)

SiO ₂	CaO	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO
50.6	12.3	16.8	6.93	3.01
Na ₂ O	K_2O	TiO ₂	P_2O_5	
4.15	1.02	2.79	0.979	

将玻璃粉研磨后,取 20 mg 粉体,以 Al_2O_3 粉末 为参比物,升温速率为 20 °C/min 时,采用 FRC/T-2 型热分析仪进行差热分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,基础玻璃的 DTA 曲线吸热峰为 800 °C,放热峰温度为 960~1 020 °C。因此选择 850 °C 核化 100 min 后,分别在 960、980、1 000 和 1 020 °C 进行晶化处理 80 min,然后经过退火冷却至室温,即得微晶玻璃试样。

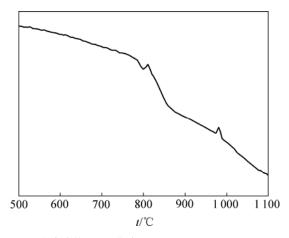


图 1 基础玻璃的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of glasses

1.3 微晶玻璃的检测粒度

将试样研磨至 74 µm 后,采用 PW3040/60 衍射 仪分析测定微晶玻璃的晶相;将试样抛磨光滑后,用 5%浓度的氢氟酸中腐蚀 120 s 后,用日立 S-3400N 扫描电子显微镜进行 SEM 显微分析,观察微晶玻璃的显微结构;将试样研磨至 74 µm 后,采用 KBr 压片法,在 Nicolet 380 红外光谱仪进行红外光谱测定。

2 结果与分析

2.1 微晶玻璃的主晶相

矿渣微晶玻璃主要采用 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (CAS)系统,效果较为显著[9-10],另外由于油页岩渣中的 SiO_2 、 Al_2O_3 含量较高,因此本实验采用 CAS 系统。

此外油页岩渣存在较多的 Fe₂O₃,在热处理时,Fe 作为网络调整体能破坏玻璃的 Si—O—Si 结构,降低玻璃黏性,有利于 Fe 从玻璃网络中脱离出来富集成相,从而促进析晶^[11-12];而 Fe 还可以固溶在透辉石晶相中,形成钙铁透辉石,提高材料的力学性能。

从降低熔制温度和析晶的角度出发,参照 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图,玻璃成分选择在共熔点或相界线附近。同时在不影响形成玻璃的前提下,应尽可能使用油页岩渣,其加入量达 70%左右。配合料的熔化温度为 1 250 ℃,熔化温度低,有利于降低能耗。

2.2 微晶玻璃的 XRD 分析

基础玻璃经过 850 ℃, 100 min 核化处理后, 分别在 960、980、1 000 和 1 020 ℃进行晶化处理 80 min。晶化后样品的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2(b)可知, 只

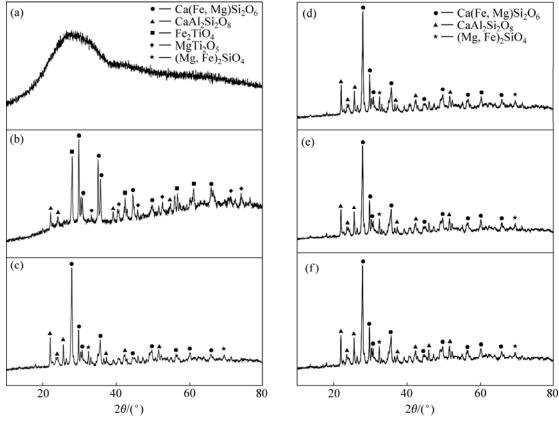


图 2 不同条件热处理后样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of glass samples after different heat treatments: (a) Glass; (b) 850 °C, 100 min; (c) 850 °C, 100 min+960 °C, 80 min; (d) 850 °C, 100 min+980 °C, 80 min; (e) 850 °C, 100 min+1 000 °C, 80 min; (f) 850 °C, 100 min+1 020 °C, 80 min

经过核化处理,试样仍有明显的玻璃态引起的馒头状峰,但已经析出主晶相钙铁透辉石和次晶相钙长石; 同时玻璃中的钛元素以钛酸镁和钛铁晶石的形式析出。

经过晶化处理后,衍射峰明显增强,馒头状衍射峰消失,析出主次晶相没有改变,但橄榄石((Mg,Fe)₂SiO₄)晶相析出;在980℃晶化处理后,主晶相衍射峰最强,结晶程度最好,在1000℃晶化处理后,主晶相衍射峰最弱。这是由于晶化温度过高,晶体发生重熔(回吸),使得晶体数量减少,玻璃相又开始增加,而经过1020℃晶化处理后,晶体又长大,故衍射峰值较高。

对比 980 ℃晶化处理和 1 020 ℃晶化处理的微晶玻璃的 XRD 谱可以看出,钙长石衍射峰有增强的趋势,而钙铁透辉石衍射峰则相对减弱,说明在晶化温度较高阶段,钙铁透辉石晶相逐渐向钙长石晶相转变。由 X 射线衍射分析结果可知,最佳的热处理工艺为850 ℃核化 100 min,980 ℃晶化 80 min。

2.3 微晶玻璃的微观形貌

图 3 所示为经不同热处理条件制备的微晶玻璃的

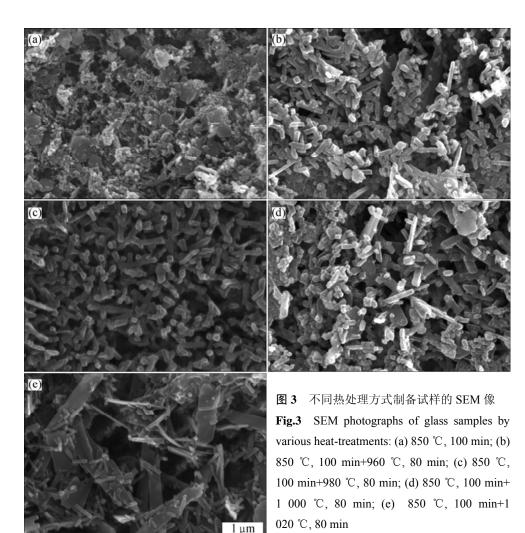
SEM 显微形貌。图 3(a)所示为经过 850 ℃,100 min 核化处理后样品的 SEM 像,由于晶核剂 TiO_2 和 P_2O_5 的分相作用,玻璃基体上呈现明显的液一液分相形貌,并且析出很多 $20\sim50$ nm 的钛酸镁($MgTi_2O_5$)和钛铁晶石(Fe_2TiO_4)等球状晶体,以及 $200\sim300$ nm 的钙铁透辉石纤维状晶体,但是玻璃基体较多。

由图 3(b)可知,随着晶化温度的提高,纤维状的 钙铁透辉石和球状晶体的钛铁晶石逐渐长大,玻璃基 体含量相对减少。

图 3(c)所示为 980 ℃晶化 80 min 的微观形貌,纤维状的钙铁透辉石晶体分布的非常均匀,纤维的长度约为 200~800 nm,直径约为 150 nm。而且纤维状晶体呈无规律的交错分布,有利于提高微晶玻璃的物化性能。球状晶体的含量相对减少,这说明部分球状晶在最佳晶化温度时逐渐长大,并且发育完善或者被纤维状晶体吞食。

当晶化温度升至 1 000 ℃时,如图 3(d)所示,晶体相较图 3(c)明显减少,玻璃相的相对含量增多,这是由于晶化温度过高,晶体回吸所致。

当晶化温度进一步升高到 1 020 ℃时,从图 3(e)可以看出,无规则状的晶体明显增多,纤维状晶体尺



寸增加,从而导致微晶玻璃物化性能降低,这是由于 晶化温度升高,晶体回吸后充分长大以及重结晶造成 的。

由以上分析可知,微晶玻璃的结构随温度的升高 而发生相应变化。经过核化处理后的样品上析出很多 的纳米级晶粒,为晶体的长大提供非均匀形核位 置;经过晶化处理后,晶体明显长大,随着温度升高, 晶体逐渐发育完善,形成纤维状细晶结构;然后温度 继续升高,一些晶体继续长大,但也有一部分晶体开 始熔融,结晶相减少,玻璃相增多;温度进一步升高 时,晶体继续生长和重结晶,晶相含量开始回升,这 与 XRD 谱的变化规律相一致。

2.4 微晶玻璃的 FT-IR 分析

图 4 所示为样品的红外吸收光谱。由图可以看出,随着热处理温度的升高,样品的吸收带分裂出多个吸收峰,说明玻璃的[Si—O]键不饱和程度增加,出现多种网络断键,从而促进晶体的析出;而且样品的振动

吸收峰明显变窄变尖,这表明晶体结构更加紧密,析 晶的完整程度逐渐增加。

图 4(a)所示为基础玻璃的红外吸收光谱,由图 4(a) 可知,在 1 500~400 cm⁻¹ 波数范围内主要存在 3 个吸收带:第一部分在 1 100~900 cm⁻¹ 波数范围内,该段吸收带最强,这是由于[SiO₄]四面体的 Si—O—Si 不对称伸缩振动、O—Si—O 键的伸缩振动以及 Si—O 键的不对称伸缩振动所引起的,其中在 1 020 cm⁻¹ 处吸收最强。第二部分在 800~650 cm⁻¹ 有一个弱吸收带,这是由于[Si(Al)O₄]四面体中 Si(Al)—O 伸缩振动[¹³]或多数 T 离子的 T—O—T 桥氧的对称伸缩振动(T:四面体配位的 Si⁴⁺、Al³⁺或 Fe³⁺)[¹⁴]所引起的。第三部分在 500~400 cm⁻¹ 范围内有一个强的吸收带,它是由 Si—O—Si 键的弯曲振动所形成的。

图 4(b)~(f)所示为基础玻璃在不同热处理后样品的红外吸收光谱,对比图 4(a)和图 4(b)可知,经过核化处理后的玻璃红外光谱发生明显的变化,1100~900 cm⁻¹和 500~400 cm⁻¹波数段出现分裂的趋势,在 950

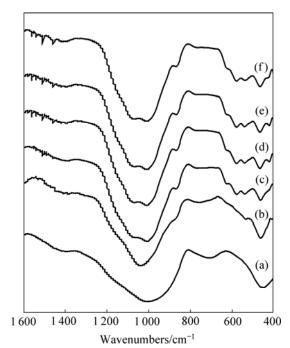


图 4 不同热处理后试样的红外吸收光谱

Fig.4 FT-IR absorption spectra of glass samples after different heat treatments: (a) Glass; (b) 850 $^{\circ}$ C, 100 min; (c) 850 $^{\circ}$ C, 100 min+960 $^{\circ}$ C, 80 min; (d) 850 $^{\circ}$ C, 100 min+980 $^{\circ}$ C, 80 min; (e) 850 $^{\circ}$ C, 100 min+ 1 000 $^{\circ}$ C, 80 min; (f) 850 $^{\circ}$ C, 100 min+1 020 $^{\circ}$ C, 80 min

cm⁻¹ 出现弱的能肩,它与 Si—O 键的振动模式有关,说明玻璃中出现较多的非桥氧;同时可以检测到玻璃中存在[TiO₆]⁸⁻(对应于 550 cm⁻¹),这表明将玻璃进行热处理时,网络结构中的钛离子逐渐转变为六配位,不在占据网络形成位置,而是与其它氧化物发生作用或形成新相钛酸镁和钛铁晶石。800~650 cm⁻¹吸收带向长波低频方向移动,出现[AlO₆]特征吸收峰(对应于 760 cm⁻¹),这说明低配位的[AlO₄]向高配位的[AlO₆]转化,起到断网作用,对玻璃的析晶有促进作用,符合程继键等^[15]描述的规律:当 X 离子具有[XO₄]和[XO₆]两种配位状态,配位数增大,吸收带向长波方向移动;同时该波段明显宽化,说明 T—O—T 桥氧结构发生调整,玻璃结构的不均匀性增大,也有利于玻璃的析晶。图 4(b)中出现钙铁透辉石特征吸收峰的雏形,说明钙铁透辉石晶体已经开始析出。

由图 4(c)~(f)可以看出,经过晶化处理后,1 100~900 cm⁻¹和 500~400 cm⁻¹吸收带发生明显分裂,呈现类似矿物晶体的红外光谱,结合 XRD 和 SEM 分析,说明样品已由基础玻璃转化为微晶玻璃。800~650 cm⁻¹吸收带继续宽化,说明玻璃结构进一步发生调整。随着热处理温度的升高,吸收带的分裂程度在

980 ℃(最佳的热处理工艺)时达到最大,出现明显的钙铁透辉石(466、630、860和1060 cm $^{-1}$)和钙长石(540和575 cm $^{-1}$)特征吸收峰,以及基础玻璃和钙铁透辉石叠加而成的红外光谱特征吸收峰(1006 cm $^{-1}$)。

3 结论

- 1) 以油页岩渣为主要原料,在 1 250 ℃较低的熔 化温度即可制备出基础玻璃,然后经过一定条件热处 理后,可以获取主晶相为钙铁透辉石和次晶相为钙长 石的纤维状微晶玻璃。
- 2) 微晶玻璃的最佳热处理工艺为: 850 ℃, 100 min+980 ℃, 80 min, 温度较高或较低时, 不规则状的晶体明显增多; 晶化温度过高时, 钙铁透辉石晶相逐渐向钙长石晶相转变。
- 3) 随着热处理温度的升高,微晶玻璃的吸收带发生明显的分裂和宽化,玻璃体中的[AlO₄]四面体逐渐向[AlO₆]八面体结构转化,对玻璃的析晶起到促进作用。
- 4) 结合 XRD、SEM 以及 FT-IR 分析,玻璃首先 发生分相,进而析出钛酸镁和钛铁晶石等微晶粒,为 晶体的生长提供非均匀形核位置,然后钙铁透辉石和 钙长石晶体逐渐长大。

REFERENCES

- [1] JIANG X M, HAN X X, CUI Z G. New technology for the comprehensive utilization of Chinese oil shale resources[J]. Energy, 2007, 32: 772–777.
- [2] 游君君, 叶松青, 刘招君. 油页岩的综合开发与利用[J]. 世界地质, 2004, 12(3): 261-265.
 YOU Jun-jun, YE Song-qing, LIU Zhao-jun. Comprehensive development and utilization of oil shale[J]. Global Geology, 2004, 12(3): 261-265.
- [3] AL-QODAH Z, SHAWAQFEH A T, LAFI W K. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash[J]. Desalination, 2007, 208: 294–305.
- [4] FERNANDES MACHADO N R C, MALACHINI MIOTTO D M. Synthesis of Na-A and -X zeolites from oil shale ash[J]. Fuel, 2005, 84: 2289–2294.
- [5] SHAWABKEH R, AL-HARAHSHEH A, HAMI M. Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater[J]. Fuel, 2004, 83: 981–985.
- [6] EROL M, KÜCÜKBAYRAK S, ERSOY-MERICBOYU A. Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization[J]. Chemical

- Engineering Journal, 2007, 132: 335-343.
- [7] TOYA T, NAKAMURA A, KAMESHIMA Y. Glass-ceramics prepared from sludge generated by a water purification plant[J]. Ceramics International, 2007, 3: 573–577.
- [8] 史培阳, 张 影, 张大勇. 矿渣微晶玻璃的析晶行为与性能 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 341–347. SHI Pei-yang, ZHANG Ying, ZHANG Da-yong. Crystallization behavior and properties of glass ceramic of ferrous tailings and slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(2): 341–347
- [9] BARBIERI L, CORRADI A, LANCELOTTI I. Thermal and chemical behavior of different glasses containing steel fly ash and their transformation into glass-ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(11): 1759–1765.
- [10] BOCCACINI A R, PETITMERMET M, WINTERMANTEL E. Glass-ceramics from municipal incinerator fly ash[J]. The American Ceramic Society Bulletin, 1997, 97: 75–78.
- [11] SUZUKI S, TANAKA M, KONEKO T. Glass-ceramic from sewage sludge ash[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32:

1775-1779.

- [12] BARBIERI L, CORRADI A, LANCELOTTI I. Nucleation and crystal growth of a MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass with added steel fly ash[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 670-674.
- [13] OKUNO M, ZOTOV N, SCHMÜCKER M. Structure of SiO₂-Al₂O₃ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 1032–1038.
- [14] LINPINSKA-KALILA K E. Infrared spectroscopic investigation of structure and crystallization of aluminosilicate glasses[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1990, 119: 310–317.
- [15] 程继键,张关林,毕昌华. R₂O(Na₂O, K₂O)-Al₂O₃-SiO₂ 系统玻璃的结构与性质[J]. 硅酸盐学报, 1978, 6(4): 307-311.

 CHENG Ji-jian, ZHANG Guan-lin, BI Chang-hua. Structure and properties of R₂O(Na₂O, K₂O)-Al₂O₃-SiO₂ system glasses[J].

 Journal of the Chinese Ceramics Society, 1978, 6(4): 307-311.

 (编辑 龙怀中)