

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0551- 04

赤泥黑色玻璃的稳定性^①

张培新¹, 林荣毅¹, 闫加强²

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 武汉工业大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

[摘 要] 以赤泥为主要原料, 制备了黑色玻璃。应用差热分析(DTA), 利用 Augis-Bennett 方程和修正的 Kissinger 方程研究了玻璃析晶动力学, 由两种方法计算得到的析晶活化能基本相同, 同时采用 $k_p(T) = A \cdot \exp [(-E/RT) \times (T/T_p)]$ 为判据, 比较了铁含量对玻璃稳定性的影响。结果表明: 铁含量增高, 玻璃稳定性下降, 有利于玻璃的晶化, 高铁含量玻璃中 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Fe}^{3+})$ 比值更接近于 Fe_3O_4 的比值, 不同价态铁的相对含量不同, 玻璃稳定性不同。

[关键词] 赤泥; 玻璃稳定性; 析晶活化能

[中图分类号] X 758; O 795

[文献标识码] A

赤泥是铝工业生产中利用铝土矿生产氧化铝的废弃物, 每生产 1 t 氧化铝排放赤泥 0.6~ 2 t。目前, 我国每年排放赤泥约 400 万 t, 但利用率很低。赤泥的大量排放, 不仅污染了环境, 而且还占用大量土地, 制约了氧化铝工业的进一步发展。关于赤泥的综合利用已有研究报道^[1~ 4], 本文作者根据广西平果铝业公司赤泥组成特点, 以赤泥为主要原料合成了黑色玻璃。并利用差热分析技术研究了赤泥黑色玻璃的稳定性。

1 实验方法

1.1 实验原料

赤泥由广西平果铝业公司提供, 外观为红褐色, 其主要矿物为赤铁矿和方解石, 颗粒直径为 0.05~ 0.3 mm, 化学组成主要为 SiO_2 6.21%, CaO 24.29%, Al_2O_3 16.78%, Fe_2O_3 25.52%, TiO_2 7.6%, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 1.96%, MgO 0.96%, 烧失量 15.29%。其它原料为分析纯或化学纯试剂。

1.2 样品制备方法

基础玻璃的化学成分如表 1 所示。将混合好的配合料加入氧化铝坩埚中熔制, 坩埚使用前预焙烧至 1400 °C。加料温度为 1280 °C, 熔制和均化温度为 1380 °C, 保温时间为 30~ 100 min。浇注成型后, 放入 550 °C 退火炉中退火。玻璃颜色为黑色。

1.3 DTA 分析

表 1 玻璃的化学组成

Table 1 Chemical composition of glasses

Sample	Mass fraction/ %						
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	TiO_2
1	38.6	21.8	10.3	15.6	4.0	5.0	4.7
2	36.2	19.2	10.3	20.6	4.0	5.0	4.7

将玻璃试样用玛瑙研钵研碎, 然后过 50 μm 的筛子, 样品称重 10~ 15 mg。差热分析使用日本 RIGAKU TAS-100 综合热分析仪, 从室温开始升温至 1100 °C, 升温速度分别为 5, 10 和 20 °C/min, 参考物质为高纯 Al_2O_3 粉末。

2 理论分析

用 DTA 或 DSC 研究玻璃析晶动力学时, 所得数据大多数采用 JMA (Johnson-Mehl-Avrami) 状态转变动力学方程来分析, 在等温条件下, 该方程可表达为^[5~ 8]:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

式中 x 为在时间 t 时已相变部分的分数; n 为晶体生长指数, 即 Avrami 指数; k 为反应速率常数, 它与温度的关系为

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (2)$$

式中 A 为频率因子, E 为析晶活化能, R 为气体常数。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(29761001), 广西自然科学基金资助项目(9824002)和广西“十百千人才工程”专项基金项目
[收稿日期] 1999- 08- 26; [修订日期] 1999- 12- 21 [作者简介] 张培新(1968-), 男, 博士, 教授。

对于加热速率为 v 的非等温过程, k 为时间 t 的函数, 设起始温度为 T_0 , 时间 t 时温度为 T , 则式 (1) 可改写为

$$x = 1 - \exp[-(\int_0^t k(t) dt)^n]$$

(3)

在 DTA 析晶峰温度 T_p 时, 析晶转化率 dx/dt 达到最大值; 则

$$\frac{d^2x}{dt^2} \Big|_{T=T_p} = 0$$

(4)

设 $T \gg T_0$, 对方程 (3) 求导, 经推导整理可得以下两种基本形式^[9]:

1) Augis-Bennett 方程

$$\ln\left(\frac{v}{T_p - T_0}\right) = \ln A - \frac{E}{RT_p}$$

(5)

以不同的升温速率 v 做 DTA 实验, 可获得不同的 T_p 值, 以 $\ln(\frac{v}{T_p - T_0})$ 为纵坐标、以 $1/T_p$ 为横坐标作图, 所得直线的斜率为 E/R , 截距为 $\ln A$ 。

2) 修正的 Kissinger 方程

$$\ln(T_p^2/v) = \ln(E/R) - \ln A + E/(RT_p)$$

(6)

以 $\ln(T_p^2/v)$ 为纵坐标、 $1/T_p$ 为横坐标作图, 所得直线的斜率为 E/R , 截距为 $\ln(E/R) - \ln A$ 。

3 结果与讨论

本文差热分析采用三种升温速率, 即 5, 10 和 20 °C/min。图 1 为玻璃的等速升温 (10 °C/min) DTA 曲线, 将玻璃在不同升温速率下获得的特征温度 (T_x —析晶起始温度, T_g —玻璃转变温度, 特征温度由计算机处理得到) 列于表 2。利用方程 (5) 和 (6), 根据 DTA 测定数据, 以 $\ln[v/(T_p - T_0)]$ 对 $1/T_p$ 及 $\ln T_p^2/v$ 对 $1/T_p$ 作图 (其中 $T_0 = 300$ K), 得到的是直线, 如图 2, 3 所示, 用最小二乘法求出各玻璃的析晶活化能和频率因子, 列于表 3。

由表 3 可知, 用 Augis-Bennett 方程和修正的 Kissinger 方程计算得到的析晶活化能基本相同, 但两种方法求出的频率因子却有数量级的差别。Bansal N P 等人^[9]在其它玻璃体系的研究中也发现

表 2 不同升温速率下玻璃的特征温度

Table 2 Characteristic temperatures of red mud glasses at various rate v (K)

No.	$v = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$			$v = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$			$v = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$		
	T_g	T_x	T_p	T_g	T_x	T_p	T_g	T_x	T_p
1	819	1068	1086	893	1078	1103	903	1095	1121
2	833	1069	1090	933	1075	1105	953	1085	1122

表 3 赤泥黑色玻璃动力学参数
Table 3 Kinetic parameters of red mud glasses

No.	Modified Kissinger method		Augis-Bennett method	
	$E/(kJ\cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}	$E/(kJ\cdot mol^{-1})$	A/min^{-1}
1	394.9	3.26×10^{16}	397.9	8.51×10^{14}
2	442.3	5.80×10^{18}	448.0	3.05×10^{17}

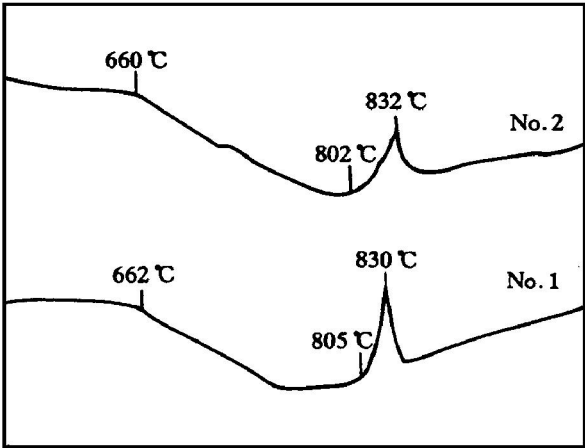


图 1 玻璃的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA Curve of Glasses at heating rate $v = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

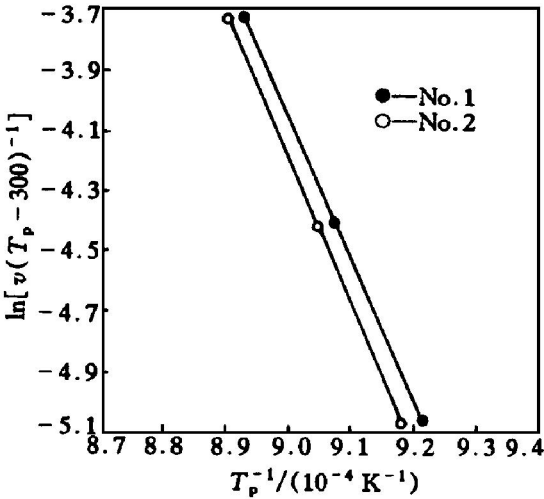


图 2 赤泥玻璃的 $\ln[v(T_p - 300)^{-1}]$ 对 $1/T_p$ 图

Fig. 2 Plots of $\ln[v(T_p - 300)^{-1}]$ vs $1/T_p$

了类似的现象, 他们认为频率因子对活化能的实验误差很敏感, 相差数量级并不影响结果的正确性。杨秋红等^[10]认为这是由 DTA 实验结果不同的处理方法所带来的系统误差所造成的。

判断多组分玻璃的稳定性有多种方法, 以析晶活化能 E 作为玻璃稳定性的判据是一种很有争议的方法, 通常都是在已知各玻璃稳定性的情况下找出 E 与其变化规律, 从而提出玻璃形成能力与 E

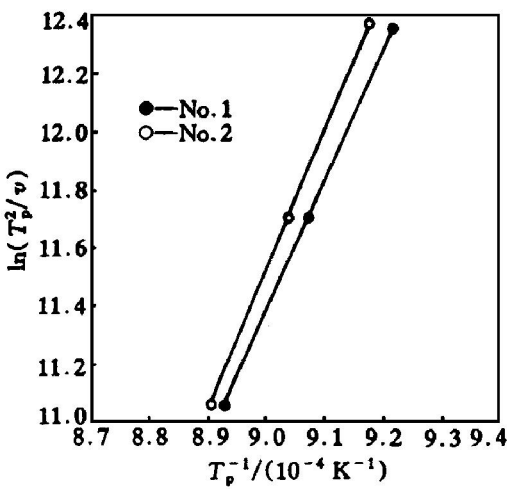


图 3 赤泥玻璃的 $\ln(T_p^2/v)$ 对 $1/T_p$ 图

Fig. 3 Plots of $\ln(T_p^2/v)$ vs $1/T_p$

的关系, 因此在不同的研究系统中通常得到截然不同的结论。

利用动力学反应速率常数 $k(t)$ 作为判据, 能很好地反映各玻璃的析晶动力学特征。虽较难区分不同系统之间玻璃析晶能力的差别, 且受升温速率的影响较大, 但能判别同一系统玻璃的稳定性, 当温度 T 取 T_g 和 T_p 时, 则得到以下两个判据:

$$k(T_g) = A \times \exp[-E/(RT_g)] \tag{7}$$

$$k(T_p) = A \times \exp[-E/(RT_p)] \tag{8}$$

综合考虑玻璃形成的热力学及动力学因素, 杨秋红等^[10]提出了一种新的判据并用实验进行了验证:

$$k_y(T) = A \times \exp(-\frac{E}{RT} \times \frac{\Delta T}{T_m}) \tag{9}$$

$$\Delta T = T_x - T_g \tag{10}$$

对于一些难以测定熔点的玻璃, 可用析晶峰温度 T_p 取代 T_m , 则式(9)变为

$$k_y(T) = A \times \exp(-\frac{E}{RT} \times \frac{\Delta T}{T_p}) \tag{11}$$

$k_y(T)$ 越小, 玻璃越稳定; $k_y(T)$ 越大, 玻璃越易析晶。

玻璃在不同升温速率下计算得到的各动力学判据列于表 4 和表 5。

由表 4 及表 5 可知, No. 2 玻璃的 $k_y(T_g)$, $k_y(T_x)$, $k_y(T_p)$ 均大于 No. 1 的, 说明随铁含量增高, 玻璃的稳定性下降, 即玻璃的析晶能力或趋势增强。作者采用穆斯堡尔谱研究了玻璃的结构, 研究表明, No. 1 玻璃中, Fe^{2+} 占据两种不同位置的八面体, 而 Fe^{3+} 处于四面体和八面体两种配位位置。对于 No. 2 玻璃, 其 Fe^{2+} 存在一个涨落分布,

表 4 各种升温速率下玻璃的各种判据 ——

$k_y(T_g)$, $k_y(T_x)$ 和 $k_y(T_p)$

Table 4 Values of $k_y(T_g)$, $k_y(T_x)$ and $k_y(T_p)$ calculated according to Eqn. (11)

Heating rate	No.	$k_y(T_g)$	$k_y(T_x)$	$k_y(T_p)$
$v = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	1	5.34×10^{10}	1.20×10^{12}	1.42×10^{12}
	2	5.66×10^{12}	1.20×10^{14}	1.48×10^{14}
$v = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	1	4.26×10^{12}	1.98×10^{13}	2.34×10^{13}
	2	3.92×10^{15}	1.02×10^{16}	1.22×10^{16}
$v = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	1	4.02×10^{12}	1.95×10^{13}	2.31×10^{13}
	2	8.20×10^{15}	1.82×10^{16}	2.20×10^{16}

A , E obtained from Modified Kissinger Method

表 5 各种升温速率下玻璃的各种判据 ——

$k_y(T_g)$, $k_y(T_x)$ 和 $K_y(T_p)$

Table 5 Values of $k_y(T_g)$, $k_y(T_x)$ and $K_y(T_p)$ calculated using Eqn. (11)

Heating rate	No.	$k_y(T_g)$	$k_y(T_x)$	$k_y(T_p)$
$v = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	1	1.26×10^9	2.90×10^{10}	3.45×10^{10}
	2	3.46×10^{11}	5.52×10^{12}	6.79×10^{12}
$v = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	1	1.04×10^{11}	4.89×10^{11}	5.79×10^{11}
	2	1.88×10^{14}	4.96×10^{14}	5.92×10^{14}
$v = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$	1	9.82×10^{10}	4.81×10^{11}	5.72×10^{11}
	2	3.96×10^{14}	8.89×10^{14}	1.08×10^{15}

A , E obtained from Augis-Bennett Method

说明 Fe^{2+} 的结晶化学环境并非相同。研究还表明, 随着 Fe_2O_3 含量增加, 玻璃中 Fe^{2+} 含量增高, $c(Fe^{2+})$ 与 $c(Fe^{3+})$ 的比值亦增高。一些研究表明铁的氧化物可在某些微晶玻璃系统中作为有效的晶核剂, 且 $c(Fe^{2+})$ 与 $c(Fe^{3+})$ 的比例非常重要^[11]。该比值越接近于磁铁矿 (Fe_3O_4) 的比值, 越有利于晶核的初期发展。由实验可知 No. 2 玻璃的稳定性低于 No. 1 的, 且更易于晶化, 其原因主要有:

1) 随着 Fe_2O_3 含量增加, 玻璃中 Fe^{2+} 增加, No. 2 玻璃的 $c(Fe^{2+})$ 与 $c(Fe^{3+})$ 比值更接近于磁铁矿的比例。同时, 由于体系中含有 TiO_2 , 而 No. 2 玻璃中 Fe^{2+} 含量较大, TiO_2 可与 FeO 结合形成尖晶石 Fe_2TiO_4 , 在结构上相当于磁铁矿, 有利于玻璃的晶化。

2) No. 2 玻璃中 Fe^{2+} 的结晶化学环境相对于 No. 1 玻璃更有利, 配位体歪曲程度的加大, 故具有更高的能量, 更易于调整网络结构。

4 结论

1) 采用 DTA 技术, 利用 Augis-Bennett 方程和修正的 Kissinger 方程研究了玻璃析晶动力学, 由两种方法计算得到的析晶活化能基本相同, 同时

比较了玻璃中铁含量对玻璃稳定性的影响, 铁含量增高玻璃稳定性降低, 有利于玻璃的晶化。

2) 高铁含量玻璃中 Fe^{2+} 含量高, $c(\text{Fe}^{2+})$ 与 $c(\text{Fe}^{3+})$ 的比值更接近于 Fe_3O_4 的比值, 不同价态铁的相对含量造成玻璃稳定性不同。

[REFERENCES]

- [1] LI Qiu-sheng(李秋生). 铝工业废渣利用与开发 [J]. Light Metals(轻金属), 1995(1): 26– 28.
- [2] LIU Zi-gao(刘子高), YANG Chang-shi(杨昌适), CHENG Zong-hao(程宗浩), et al. 拜尔法赤泥的处理和利用 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7(1): 40– 44.
- [3] YANG Ming-an(杨明安). 湖田铝矿赤泥充填料研究 [J]. Light Metals(轻金属), 1995(9): 1– 5.
- [4] ZHANG Qing-he(章庆和), ZHUANG Jian-ming(庄剑鸣) and WANG Long-qian(王隆千). 赤泥综合利用的现状以及在塑料生产中的应用 [J]. Multipurpose Utilization of Minerals(矿产综合利用), 1994(1): 37– 40.
- [5] Johnson W A and Mehl R F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth [J]. Trans Amer Inst Min Eng, 1939, 135: 416– 442.
- [6] Avrami M. Kinetics of phase change (I) —General theory [J]. J Phys Chem, 1939, 7(12): 1103– 1112.
- [7] Avrami M. Kinetics of phase change (II) —Transformation-time relations for random distribution of nuclei [J]. J Phys Chem, 1940, 8(12): 212– 224.
- [8] Avrami M. Kinetics of phase change (III) —Granulation phase change and microstructure [J]. J Phys Chem, 1941, 9(2): 177– 184.
- [9] Bansal N P, Doremus R H, Bruce A J, et al. Kinetics of crystallization of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ glass by differential scanning calorimetry [J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66(4): 233– 238.
- [10] YANG Qiu-hong(杨秋红) and JIANG Zhong-hong(姜中宏). 氟锆酸盐玻璃析晶动力学研究 [J]. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1995, 10(1): 17– 22.
- [11] McMillan P W. Glass-Ceramics(微晶玻璃) [M]. Beijing: Building Industry of China press, 1988. 91.

Stability of glasses using red mud as raw materials

ZHANG Pei-xin¹, LIN Rong-yi¹, YAN Jia-qiang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

2. College of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] The crystallization kinetics of glasses using red mud as raw materials was investigated by different thermal analysis (DTA). DTA experiment results were analyzed by Augis-Bennett method and modified Kissinger method. The crystallization activation energies obtained from both Augis-Bennett method and modified Kissinger method are almost the same. The stability of red mud glasses was evaluated by the crystallization kinetics criterion $k_y(T) = A \cdot \exp[-E/(RT) \times (\Delta T/T_p)]$. The results showed that the stability of red mud glasses is decreased with the increase of Fe_2O_3 content, thus make the glasses be favorable for crystallization. The ratio of $c(\text{Fe}^{2+})$ to $c(\text{Fe}^{3+})$ in the glass of higher Fe_2O_3 content is more close to the ratio of Fe_3O_4 . The stability of red mud glasses changes resulting in various ratio of $c(\text{Fe}^{2+})$ to $c(\text{Fe}^{3+})$.

[Key words] red mud; stability of glass; crystallization activation energy

(编辑 龙怀中)