

以油页岩渣为原料制备微晶泡沫玻璃

冯宗玉, 薛向欣, 李勇, 杨合

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 以油页岩渣为主要原料, 加入其他辅助原料制备了微晶泡沫玻璃, 并分析了各种因素对微晶泡沫玻璃性能的影响. 结果表明, 发泡剂碳酸钙和稳泡剂磷酸钠的最佳掺量为 4% 和 6%; 最佳的工艺条件为: 发泡温度 1080 °C, 发泡时间 15 min, 升温速率 14 °C/min. 试样经过预热、烧结、发泡、稳泡和退火等热处理工艺, 完成了发泡和析晶过程. 其中发泡工艺需要较高温, 并在短时间内保温. XRD, SEM 及 FT-IR 分析表明, 试样已经完全转化为微晶泡沫玻璃, 主晶相为普通辉石, 次晶相为钙长石, 晶体呈纤维状结构且相互交织. 与相关材料比较, 微晶泡沫玻璃具有机械强度高和质轻保温隔热的优点.

关键词: 油页岩渣; 微晶泡沫玻璃; 发泡剂; 发泡温度

中图分类号: TQ171.418 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)02-0378-06

1 前言

油页岩作为一种重要的能源矿产, 储量巨大, 是煤、石油及天然气的重要替代资源, 因此合理开发利用油页岩成为一项重大课题. 目前, 油页岩的主要利用方式是提炼页岩油、制煤气及直接燃烧发电, 但利用后会产生大量的灰渣, 需占用大量的土地堆放并造成严重的环境污染, 因此开发利用油页岩的同时, 如何充分合理利用其残渣是亟待解决的技术问题^[1-3].

微晶泡沫玻璃是一种在玻璃相中均匀分布着大量气孔和微晶体的新型环保建筑材料, 具有轻质高强、隔热、吸声、防火、耐腐蚀及可加工等优越性能, 因此被广泛应用于建筑承重墙、热油储罐、隔音材料和石油化工生产等领域^[4,5].

目前国内外研究者以废玻璃为主要原料制备微晶泡沫玻璃, 对工业废渣等固体废弃物的利用率较低. 例如 Gutman^[6]和 Bemardo 等^[7]以碳酸钙为发泡剂, 利用废

旧阴极射线管玻璃制备了微晶泡沫玻璃, 但原料成本较高, 而且材料析晶度较小、强度较低; 陈克荣等^[8]以废玻璃和废渣为原料制备了微晶泡沫玻璃墙体材料, 此法涉及工艺因素较多且不易控制^[9]. 本研究以油页岩渣为原料, 采用粉末法烧成技术制备微晶泡沫玻璃, 既变废为宝又有利于环保, 而且产品质量控制较好, 对于油页岩渣的合理开发利用具有重要的意义, 同时又为生产微晶泡沫玻璃寻找到新的原料来源.

2 实验

2.1 实验原料与仪器

油页岩渣来自抚顺页岩油厂(化学组成见表 1), 另加入碳酸钙(发泡剂)、磷酸钠(稳泡剂)、碳酸钠和碱式碳酸镁作为调节成分, 为了防止发泡时试样与坩埚粘结, 用氧化铝和水玻璃按一定比例配合, 涂到坩埚内壁作为脱模剂, 厚度约为 0.3~0.5 mm.

表 1 油页岩渣化学组成

Table 1 Chemical composition of oil shale residue

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO
Content (% , ω)	64.8	20.6	8.20	1.26	1.09	0.962	0.934	0.777	0.775	0.292	0.124

用 PW 3040/60 型 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)分析物相组成, 用 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 TA 公司)对微晶泡沫玻璃进行结构检测, 用 S-3400N 扫描电子显微镜(日本日立公司)观察微晶泡沫玻璃的显微结构.

2.2 实验方法

先将油页岩渣粉磨并过 200 目(75 μm)筛, 然后与碳酸钙、碱式碳酸镁和碳酸钠按表 2 的配比均匀混合, 装入高铝坩锅中, 于 1250 °C 熔融 90 min, 将玻璃液倒入水中水淬, 制备出基础玻璃, 化学组成见表 3.

收稿日期: 2007-09-03, 修回日期: 2007-11-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50674024)

作者简介: 冯宗玉(1983-), 男, 山东省费县人, 硕士研究生, 主要从事固体废物处理研究, E-mail: fengzongyu1120@163.com; 薛向欣, 通讯联系人, E-mail: xuexx@mail.neu.edu.cn.

表 2 基础玻璃的组成

Table 2 Composition of basic glass

Component	Oil shale residue	Calcium carbonate	Basic magnesium carbonate	Sodium carbonate
Content (% , ω)	75	15	5	5

表 3 基础玻璃的化学组成

Table 3 Chemical composition of basic glass

Component	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
Content (% , ω)	52.2	12.6	17.3	7.14	3.10	4.28	1.16	0.843	0.438	0.229

将基础玻璃球磨过 200 目(75 μm)筛, 与碳酸钙和磷酸钠按适当比例配料, 放入球磨机中混料 30 min, 然后装入刷好脱模剂的高铝坩锅内并放入箱式电阻炉中, 按图 1 所示的升温曲线进行热处理: AC 为预热阶段, 需要缓慢加热并保温一段时间以脱掉配合料中的水分; CD 为烧结阶段, 升温速率要快, 以防止发泡剂过多分解; DE 为发泡阶段, 发泡剂分解放出气体, 使软化的配合料的体积膨胀; EH 为稳泡和退火阶段, 迅速将试样冷却至退火温度(600℃左右), 使产生的气孔固定, 保温一段时间后随炉冷却, 以消除试样中的残余应力。

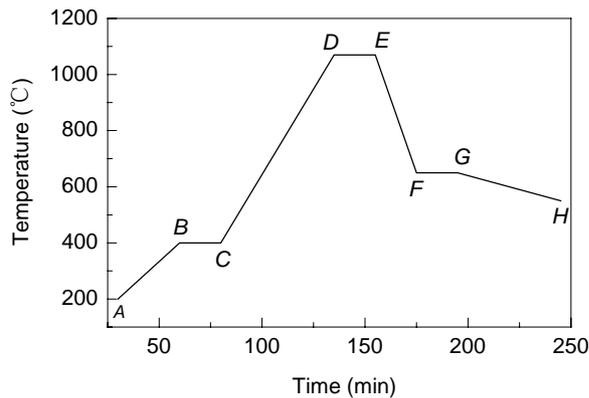


图 1 烧成曲线
Fig.1 Sintering process

待炉内温度降至室温后, 将坩锅内的试样取出进行抛磨、切割, 从而制备出微晶泡沫玻璃。具体的工艺流程为: 一次配料→高温熔化→基础玻璃→二次配料→发泡→稳泡和退火→毛坯→切割→成品。

3 结果与讨论

3.1 发泡剂对微晶泡沫玻璃的影响

用于微晶泡沫玻璃的发泡剂有很多种, 为了获得合适的气泡, 必须使配料软化温度与发泡剂生成气体的温度相匹配, 经过多次实验选择碳酸钙作为发泡剂。碳酸钙在达到配料软化温度之前已经部分分解, 发泡程度适中, 宜形成 2 mm 左右的泡孔, 较符合微晶泡沫玻璃的要求^[10]。固定其他条件, 碳酸钙掺量对微晶泡沫玻璃性能的影响如图 2 所示。

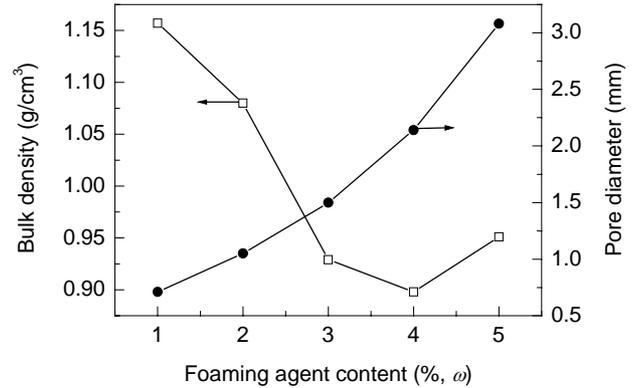


图 2 发泡剂掺量对微晶泡沫玻璃性能的影响
Fig.2 Effect of foaming agent content on the properties of foam glass-ceramic

实验结果表明, 加入 4%发泡剂时, 发泡效果最好。当发泡剂含量过少时, 分解产生的气体量达不到发泡的效果, 导致体积密度过大, 孔径过小; 当发泡剂含量过多时, 产生的气体量过于集中和剧烈, 造成气泡内压力过大, 使孔径变大, 或使气体冲破气泡壁, 形成连通孔, 结构变得疏松, 从而对材料的性能产生不利影响。

3.2 稳泡剂对微晶泡沫玻璃的影响

加入适量的稳泡剂可以提高高温下熔体的粘度, 降低表面张力, 防止小气泡相互结合形成大气泡, 稳定气泡结构, 因此稳泡剂的用量直接影响微晶泡沫玻璃的性能。磷酸钠用量对微晶泡沫玻璃性能的影响如图 3 所示。

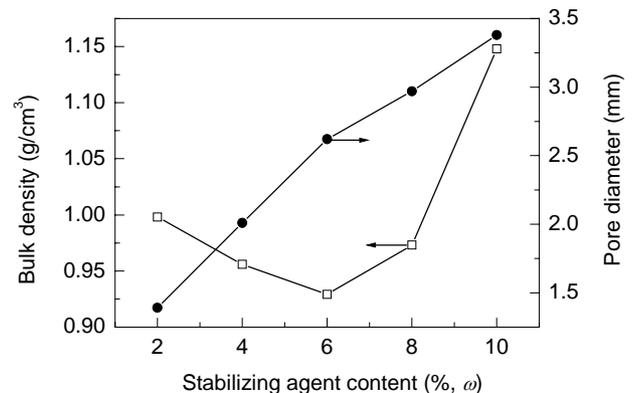


图 3 稳泡剂掺量对微晶泡沫玻璃性能的影响
Fig.3 Effect of stabilizing agent content on the properties of foam glass-ceramic

由图可以看出, 稳泡剂用量最低时, 体积密度较大, 随着稳泡剂用量的增加, 试样的体积密度逐渐降低, 而试样的孔径则逐渐增大. 稳泡剂用量在 6% 时, 发泡效果较为理想. 主要因为稳泡剂用量较少时, 玻璃液粘度较大, 产生的气体无法滞留, 造成试样体积密度较大, 孔径较小; 稳泡剂加入量过多时, 相当于增加助熔剂的用量, 玻璃液的粘度降低, 生成的气体迅速地排出, 从而导致试样的体积密度增大, 孔径变大.

3.3 发泡温度对微晶泡沫玻璃的影响

图 4 为不同发泡温度对微晶泡沫玻璃性能的影响. 由图可以看出, 随着发泡温度的升高, 试样的孔径逐渐变大, 体积密度降低到最小值后有所增加. 原因是发泡温度较低时, 玻璃液的粘度和表面张力较大, 发泡困难, 产生许多直径小于 1 mm 的气泡; 发泡温度较高时, 玻璃液的粘度和表面张力过小, 液相不能将气体包裹, 且碳酸钙的分解速率加快, 导致分解的大量气体快速上升, 不利于气体滞留在玻璃体中, 易形成大孔或连通孔. 因此发泡温度过高或过低都不利于微晶泡沫玻璃的性能, 将发泡温度选择在 1075~1085 °C 较为合适.

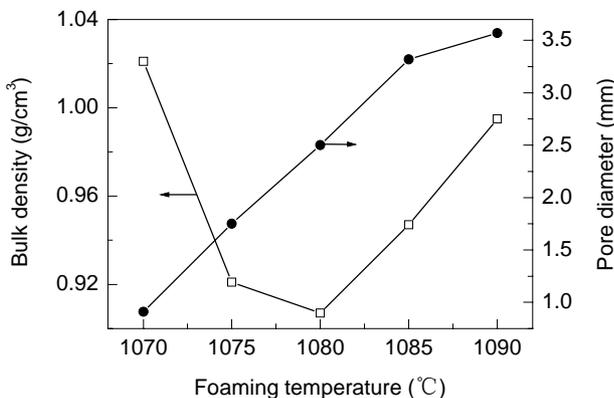


图 4 发泡温度对微晶泡沫玻璃性能的影响

Fig.4 Effect of foaming temperature on the properties of foam glass-ceramic

3.4 发泡时间对微晶泡沫玻璃的影响

图 5 为不同发泡时间对微晶泡沫玻璃性能的影响. 由图可以看出, 随着发泡时间的延长, 试样的体积密度先减小后增大, 而孔径持续变大. 发泡过程是一个随着热量传递发生一系列物理化学变化的过程, 需要合适的发泡时间供气泡膨胀成型. 发泡时间过短时, 发泡不充分, 造成气孔偏小, 数量也较少; 发泡时间过长时, 发泡剂分解气体充分, 气泡的内压逐渐增大, 从而突破液相的包裹束缚, 形成大孔甚至连通孔, 影响试样的性能. 因此发泡时间宜选择在 15~25 min.

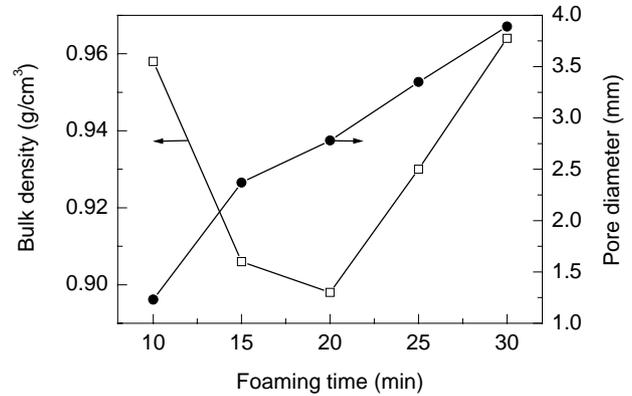


图 5 发泡时间对微晶泡沫玻璃的影响

Fig.5 Effect of foaming time on the properties of foam glass-ceramic

3.5 升温速率对微晶泡沫玻璃的影响

图 6 为不同升温速率对微晶泡沫玻璃性能的影响. 从图可以看出, 随着升温速率的提高, 微晶泡沫玻璃的体积密度逐渐减小, 孔径则逐渐变大. 升温速率过快或过慢都不利于微晶泡沫玻璃的性能, 升温速率过慢时, 还未达到配料的软化温度, 碳酸钙大部分就已经分解, 造成配料的软化温度和发泡温度不匹配, 使试样的孔径较小, 体积密度过大; 升温速率过快时, 配料的受热不均匀, 中心温度较低, 配合料还未充分熔融, 发泡剂就已经分解, 将粉料吹出较大的气泡, 使气泡分布不均匀. 因此将升温速率控制在 10~14 °C/min.

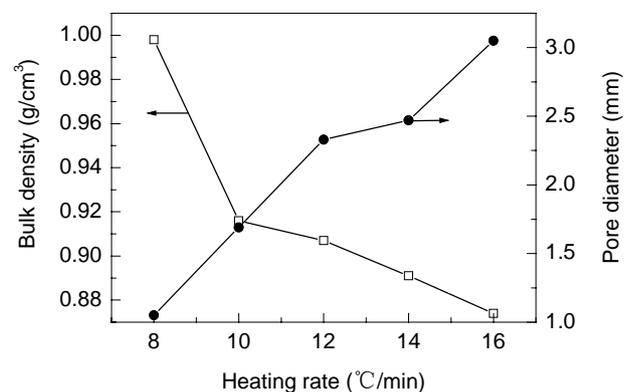


图 6 升温速率对微晶泡沫玻璃的影响

Fig.6 Effect of heating rate on the properties of foam glass-ceramic

3.6 微晶泡沫玻璃热处理制度优化

微晶泡沫玻璃热处理工艺主要包括发泡温度、发泡时间及升温速率, 它们之间存在一个最佳组合, 能够确保试样具有良好的性能. 为此, 安排三水平三因子的正交实验[L₉(3³)], 确定微晶泡沫玻璃的最佳热处理制度. 按照表 4 的因素水平设计正交实验, 结果见表 5.

表 4 $L_9(3^3)$ 正交实验因素与水平

Table 4 $L_9(3^3)$ factors and levels of orthogonal experiments

Level	Foaming temperature, A (°C)	Foaming time, B (min)	Heating rate, C (°C/min)
1	1075	15	10
2	1080	20	12
3	1085	25	14

表 5 正交实验结果

Table 5 The results of orthogonal experiments

No.	A, foaming temperature (°C)	B, foaming time (min)	C, heating rate (°C/min)	Bulk density (kg/m ³)
1	1075	15	10	931
2	1075	20	12	923
3	1075	25	14	918
4	1080	15	12	907
5	1080	20	14	898
6	1080	25	10	923
7	1085	15	14	937
8	1085	20	10	966
9	1085	25	12	986
k_{1j}	924	925	940	
k_{2j}	909.3	929	938.7	
k_{3j}	963	942.3	917.7	
R_j	161	52	67	

由表 5 可知, 在 3 个因素中, 发泡温度对微晶泡沫玻璃性能的影响最大, 升温速率影响次之, 发泡时间影

响最小. 发泡温度过高或过低对泡沫玻璃性能都不利; 而随着发泡时间的延长, 微晶泡沫玻璃的体积密度逐渐增大; 随着升温速率的提高, 微晶泡沫玻璃的体积密度逐渐减小. 以体积密度作为性能指标, 得到微晶泡沫玻璃热处理的优化方案为 $A_2B_1C_3$, 即: 发泡温度为 1080 °C, 发泡时间为 15 min, 升温速率为 14 °C/min.

3.7 微晶泡沫玻璃的结构分析

图 7(a)为基础玻璃和微晶泡沫玻璃的 XRD 图, 可以看出, 经发泡热处理后, 基础玻璃已经转化为微晶泡沫玻璃, 其主晶相为普通辉石 $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$, 次晶相为钙长石 $CaAl_2Si_2O_8$.

图 7(b)为试样的红外光谱图, 从图可以看出, 经发泡热处理后, 试样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, 出现了多种网络断键, 从而促进了晶体的析出, 有利于试样中微晶体的形成.

将试样切割后观察微晶泡沫玻璃的微观形貌[图 8(a)], 可见试样中均匀分布着大量气孔. 用 5% HF 腐蚀 60 s, 观察泡孔结构[图 8(b)], 可见泡孔内部分布着很多纤维状晶体, 交织形成鸟巢结构, 能明显提高试样性能.

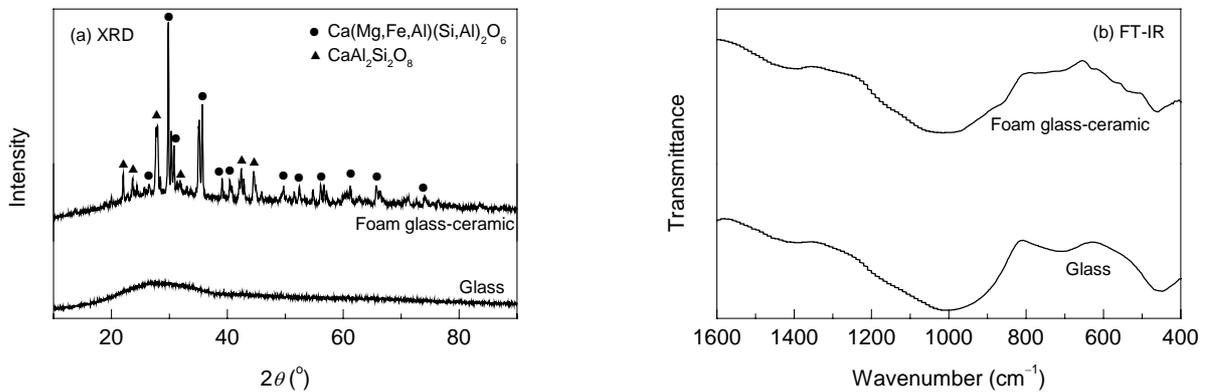


图 7 试样的 XRD 图谱和红外吸收光谱图
Fig.7 XRD patterns and FT-IR absorption spectra of basic glass and foam glass-ceramic samples

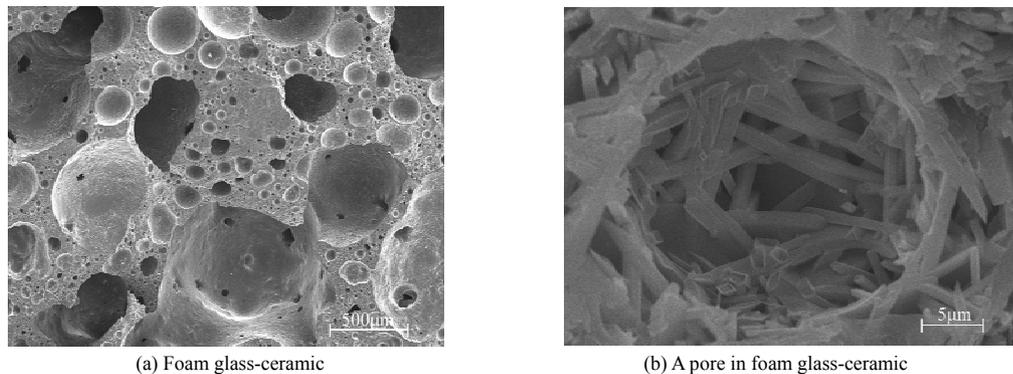


图 8 微晶泡沫玻璃的微观形貌
图 8 SEM micrographs of foam glass-ceramic

表 6 是优化工艺制备的微晶泡沫玻璃与相关材料性能比较, 可以看出油页岩渣微晶泡沫玻璃的性能良

好, 综合了微晶玻璃机械强度高和泡沫玻璃质轻保温隔热的优点, 性能指标完全可以满足新型墙体材料的要求.

表6 微晶泡沫玻璃与相关材料的性能比较
Table 6 Properties of related materials

Material	Bulk density (kg/m ³)	Pore diameter (mm)	Compressive strength (MPa)	Water absorption rate (%)	Thermal conductivity [W/(m·K)]
Foam glass-ceramic	893	2.31	23.9	12	0.21
Sintered glass-ceramic	2700	0	118~549	0	-
Foam glass	200~400	3~5	1.5~3	8~11	0.12
Fired clay brick	1560	0	6.5	-	0.49

3.8 微晶泡沫玻璃形成机理

3.8.1 组成分析

对油页岩渣的成分分析可知,废渣中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量较高,另含有其他许多成分,组分复杂,因此将玻璃设计成 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统.为了使制备的基础玻璃在发泡热处理后直接形成微晶泡沫玻璃,将玻璃成分范围选择在析晶区附近.

选择具有较高机械强度和热稳定性的透辉石作为微晶泡沫玻璃的主晶相,热导率低的钙长石作为次晶相,以扩大析晶范围和增加析晶数量.为了降低熔制温度和析出主次晶相,参照 CMAS 系统相图,最终将油页岩渣玻璃成分调整在透辉石相区靠近三元低共熔点附近,如图9中的a区域所示.

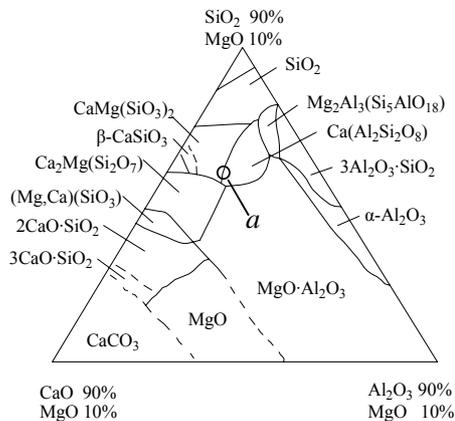


图9 含10% MgO的CaO-Al₂O₃-SiO₂相图^[11]

Fig.9 Phase diagram of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system with 10% MgO^[11]

由于油页岩渣玻璃中含有 Fe₂O₃, TiO₂ 及稳泡剂磷酸钠引入的 P₂O₅ 等作为晶核剂,在对配料进行发泡热处理的同时,晶体开始不断析出.由相图和实验结果分析可知,Fe³⁺作为晶核剂首先使晶体析出透辉石^[11],进而取代透辉石中的 Mg²⁺形成钙铁透辉石固溶体,由于玻璃相中含有一定量的 Al³⁺,取代了硅氧四面体中的 Si⁴⁺,最终形成了普通辉石晶体;Fe₂O₃ 还与 P₂O₅ 发生相互作用^[12],促进钙长石晶体的析出.同时由于渣系成分的复杂性,析出了少量的橄榄石、硅灰石等晶体.因此经过热处理后,试样形成以普通辉石为主晶相、钙长石为次晶相的多种晶相并存的微晶泡沫玻璃体系.

3.8.2 发泡机理

以油页岩渣制备的玻璃为基础原料,掺加适量的发泡剂碳酸钙和稳泡剂磷酸钠,经过预热和烧结阶段,达到低共熔温度,形成的熔融体将碳酸钙产生的气体包裹,随着保温时间的延长,气泡逐渐增多、增大,随后将试样快速冷却,气体被固化在玻璃中,最终形成富含玻璃相和微晶体的具有无数开口或闭口气孔的轻质材料.

分析可知,以废玻璃为主要原料制备泡沫玻璃,配料的软化温度较低,在低温下经过较长的保温时间进行发泡处理即可^[13,14].但以废渣制备的析晶玻璃为基础原料,软化温度较高,因此需要高温发泡,同时保温时间要短,以防止高温时发泡剂快速分解排出;此外,配料中还需掺加稳泡剂等,以稳定高温气泡结构及降低配料软化温度.

4 结论

(1) 以油页岩渣为主要原料,将玻璃成分设计在相图析晶区附近,采用粉末烧结法可以制备出性能优良的微晶泡沫玻璃,其性能指标完全可以满足新型墙体材料的要求.

(2) 分析了各种因素对微晶泡沫玻璃性能的影响,结果表明,发泡剂和稳泡剂的最佳掺量为4%和6%;最佳的工艺条件为:发泡温度1080℃,发泡时间15 min,升温速率14℃/min.

(3) XRD, SEM 及 FT-IR 分析表明,玻璃已经完全转化为微晶泡沫玻璃,其主晶相为普通辉石,次晶相为钙长石,晶体呈纤维状结构并相互交织.

参考文献:

- [1] 刘招君,柳蓉.中国油页岩特征及其开发利用前景分析[J].地学前缘,2005,12(3):315-323.
- [2] 游君君,叶松青,刘招君,等.油页岩的综合开发与利用[J].世界地质,2004,12(3):261-265.
- [3] 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.
- [4] 郭宏伟,高档妮,高淑雅,等.微晶泡沫玻璃的研制及性能研究[J].新型建筑材料,2005,(9):48-50.
- [5] 高淑雅,郭宏伟,刘新年,等.泡沫微晶玻璃的研究进展[J].硅酸盐通报,2006,25(5):118-122.

- [6] Gutman R. Thermal Technologies to Convert Solid Waste Residues into Technical Glass Products [J]. *Glass Sci. Technol.: Glastechnische Berichte*, 1996, 69(9): 285–299.
- [7] Bemardo E, Scarinci G. Foam Glass as a Way of Recycling Glasses from Cathode Ray Tubes [J]. *Glass Sci. Technol.*, 2005, 78(1): 7–11.
- [8] 陈克荣, 曾家湖, 陈小明. 微晶泡沫玻璃墙体材料及其制法 [P]. 中国专利: 02137953.X, 2003–01–08.
- [9] 方荣利, 刘敏, 周元林. 利用粉煤灰研制泡沫玻璃 [J]. *新型建筑材料*, 2003, (6): 38–40.
- [10] 吴义军, 陈克荣. 泡沫玻璃与微晶泡沫玻璃的研制 [J]. *江苏建材*, 2003, (2): 9–10.
- [11] 史培阳, 姜茂发, 刘承军, 等. 用铁尾矿、硼泥和粉煤灰制备微晶玻璃 [J]. *钢铁研究学报*, 2005, 17(5): 22–25.
- [12] Parka Y J, Moon S O, Heo J. Crystalline Phase Control of Glass Ceramics Obtained from Sewage Sludge Fly Ash [J]. *Ceram. Int.*, 2003, 29: 223–227.
- [13] Méar F, Yot P, Cambon M, et al. The Changes in Lead Silicate Glasses Induced by the Addition of a Reducing Agent (TiN or SiC) [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351: 3314–3319.
- [14] Bernardo E, Cedro R, Florean M, et al. Reutilization and Stabilization of Wastes by the Production of Glass Foams [J]. *Ceram. Int.*, 2007, 33: 963–968.

Preparation of Foam Glass-ceramic from Oil Shale Residue

FENG Zong-yu, XUE Xiang-xin, LI Yong, YANG He

(School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: Foam glass-ceramic was prepared with oil shale residue as major raw material, adding other auxiliary materials. The effects of various factors on the properties of foam glass-ceramics were analyzed. The results showed that the optimal contents of both foaming agent calcium carbonate and stabilizing agent sodium phosphate were 4% and 6% respectively. The optimal process conditions of heat treatment were obtained as follows: the foaming temperature of 1080 °C, foaming time of 15 min, and heating rate of 14 °C/min. The foaming and crystallization processes of samples were completed after heat treatment including preheating, sintering, foaming, stabilizing and annealing. In addition, the foaming process needed higher temperature and was held in a short time. The samples were transformed into foam glass-ceramic as shown by the analysis of XRD, SEM and FT-IR. The primary crystallization phase was augite, and the minor crystallization phase anorthite. These crystals formed in fibroid microcrystal structure, and completed one another. Compared with related materials, the properties of foam glass-ceramic integrated the advantages of high mechanical strength and light weight, heat preservation, and thermal insulation.

Key words: oil shale residue; foam glass-ceramic; foaming agent; foaming temperature