重金属镉对矿渣微晶玻璃微观结构与理化性能的影响*

马瑞[1,2]，崔秀涛[2]，吴楠楠[1]，欧阳顺利[1,2]

（1.广州航海学院 基础教学部， 广东 广州 510725；
2.内蒙古科技大学 材料与冶金学院， 内蒙古 包头市 014010）

摘要：为了将矿渣资源化利用和无害化处理，以尾矿和粉煤灰等固体废弃物为主要原料，通过添加不同含量的镉，利用微晶玻璃制备技术成功制备出了$CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$（CMAS）系矿渣微晶玻璃，通过差示扫描量热法（DSC）、XRD、SEM和拉曼光谱等手段对添加不同含量镉的微晶玻璃的析晶特性进行了表征，分析了不同镉含量微晶玻璃的体积密度、抗折强度、热膨胀系数、维氏硬度、毒性浸出浓度。结果表明，随着镉含量的增加，析晶峰的半高宽逐渐减小，促进了微晶玻璃的析晶，但是主晶相并未发生明显改变；微晶玻璃内相关元素因为镉的加入发生了解聚效应，改变了玻璃的微观结构；微晶玻璃的抗折强度、维氏硬度和体积密度随镉渣含量的增加呈增大趋势；毒性浸出试验的结果表明，镉的浸出浓度最高为0.030 37 mg/L，远低于国家规定的危险废物最高浸出浓度。

关键词：矿渣微晶玻璃；镉渣含量；固化；微观结构；理化性能

中图分类号：TQ171　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-2763(2025)02-0268-11

Effect of Heavy Metal Cadmium on the Microstructure and Physicochemical Properties of Slag Glass-Ceramics

MA Rui[1,2], *CUI Xiutao*[2], *WU Nannan*[1], *OUYANG Shunli*[1,2]

(1.Basic Teaching Department, Guangzhou Maritime College, Guangzhou, Guangdong 510725, China;
2.School of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: In order to make slag resource utilization and harmless treatment, $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (CMAS) slag glass-ceramics were successfully prepared with different additions of cadmium using glass-ceramics preparation technology with solid wastes such as tailings and fly ash as main raw materials. The crystallization characteristics of glass-ceramics with different additions of cadmium were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), XRD, SEM, and Raman spectrum. At the same time, the bulk density, flexural strength, thermal expansion coefficient, Vickers hardness and toxicity leaching concentration of glass-ceramics with different additions of cadmium were analyzed. The results show that with the increase of cadmium addition, the full width at half maximum of the crystallization peak gradually decreases, which promotes the crystallization of the glass-ceramics, but the main crystal phase does not change significantly. The related elements in the glass-ceramics are depolymerized due to the addition of cadmium, which changes the microstructure of the glass-ceramics. In addition, the flexural strength, Vickers hardness and bulk density of the glass-ceramics increase with the increase of cadmium slag addition. The results of toxicity leaching test indicate that the maximum leaching concentration of cadmium is 0.030 37 mg/L, which is far lower than the maximum leaching concentration of hazardous waste specified by the state.

Key words: Slag glass-ceramics, Addition of cadmium slag, Solidification, Microstructure, Physicochemical Property

0 引言

近年来，工业化进程不断加快，环境问题已成为全球关注的焦点。社会可持续发展的关键问题之一便是工业固体废物的处置和处理以及重金属对环境污染的防治。矿渣是工业过程中的一种废料，是冶炼

* **收稿日期**：2024-03-20
基金项目：国家自然科学基金地区基金项目(11964025,11564031)；内蒙古自治区重大基础研究开放课题(0406091701)
作者简介：马瑞(1995—)，男，河北张家口人，硕士研究生，主要从事固体废弃物的综合利用的研究。E-mail:marui950914@163.com
通信作者：欧阳顺利(1983—)，男，吉林长春人，博士，教授，主要从事固体废弃物综合利用和分子光谱学等方面的研究。E-mail:ouyangshunli01@163.com

生产过程中排放的含有 Cd、Cr、Mn 等重金属的冶金渣,矿渣的排放和储存不仅对环境造成了严重的污染,而且给生产企业带来了巨大的环保压力[1]。矿渣作为二次资源的综合利用有两种主要途径:一是作为冶炼溶剂在本厂循环利用,可回收丰富的金属铁和其他元素,减少废物排放,节约能源和原材料;二是作为建筑材料、筑路材料或农业肥料的原材料。综合利用矿渣有助于降低环境负担,提高资源利用率[2]。

解决上述问题的关键在于将矿渣合理的资源化利用和无害化处理。微晶玻璃是由玻璃和晶相组成的多相固体,其通过基础玻璃的受控结晶而形成[3-4]。它具有优良的机械性能,也可用于废物中重金属的解毒和固化[5-7]。因此,微晶玻璃制备技术在固体废弃物的无害化处理和资源化利用中得到了广泛的应用。目前,各种固体废弃物,如铬铁矿渣、拆解废电池、医院垃圾焚烧灰和其他危险废物焚烧残渣,已被证明可以被微晶玻璃有效固定化[8-10]。因此,从矿渣中固化重金属也可以借助于微晶玻璃,微晶玻璃对有害金属的固化效果与其结构密切相关,而微晶玻璃的结构主要取决于其基本组成和析晶行为。镉(Cd)作为周期表中的第 48 个元素,有着改善合金的性能。RAMESH 等[11]研究了重金属含量较多的燃烧灰在燃烧和冷却过程中重金属的变化,发现 Cr^{3+} 替代了莫来石晶相中处于八面体位置的 Al^{3+},同时推断出 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 进入了莫来石结构中的氧空位,由此可得重金属离子被固化在晶相中。KRAUSOVA 等[12]研究发现通过添加一些氧化物(如 TiO_2、BaO 或 SiO_2),就可以简单地将焚烧后的废物用来生产微晶玻璃,焚烧废物中的有毒金属 Cd^{2+} 一部分进入了非晶态基质,一部分 Cd^{2+} 取代 Ca^{2+} 进入透辉石相,少量 Cd^{2+} 被并入 Mg^{2+} 位,形成含镉镁橄榄石相。LIU 等[13]研究不同重金属离子对氟氧化物玻璃和微晶玻璃形成的影响,在微晶玻璃的制备过程中,引入合适的 CdF_2 对调节和控制玻璃网络结构和结晶过程至关重要,适量的 CdF_2 有利于提高玻璃的稳定性及其结晶性。

矿渣的堆积占用了大量的土地资源,为实现矿渣的资源化利用和无害化处理,本文利用微晶玻璃制备技术,通过研究矿渣微晶玻璃的析晶动力学、晶相组成以及体积密度等理化性能,确定了微晶玻璃综合性能的最优配方,研究了镉渣含量对主晶相形成的影响,以及微晶玻璃对有害金属的固化效果和理化性能。

1 试验

1.1 微晶玻璃配方与制备

本试验使用镉渣与粉煤灰制备矿渣微晶玻璃,镉渣的含量范围为 0.3%~2.0%,粉煤灰的添加量为 34%,粉煤灰的化学组成见表 1。

表 1 粉煤灰的化学组成

Table 1 Chemical composition of fly ash %

Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TFe	CaF_2	其他(不反应)
13.4	1.2	3.15	3.15	14.2	6.98	0.21	57.71

设计的微晶玻璃配方及其样品编号见表 2。试验中采用石英砂(>99%)、氧化钙(>99%)、氧化镁(>99%)、三氧化二铝(>99%)试剂进行补充,弥补 CMAS 系矿渣微晶玻璃主要成分的不足。按照设计配方称取 180 g 配料,放入球磨机中混合 2 h,得到均匀的混合物。

表 2 微晶玻璃配方

Table 2 Formulation of glass-ceramics %

配方编号	镉渣引入量	组分									
		SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	B_2O_3	Fe_2O_3	Cd	其他
S1	0.3	41.60	14.72	8.10	6.54	8.38	1.10	5	13.96	0.21	0.09
S2	0.6	41.53	14.71	8.08	6.10	8.28	1.10	5	13.94	0.42	0.24
S3	0.9	41.30	14.54	8.06	5.99	8.28	1.09	5	13.94	0.63	0.27
S4	1.2	41.15	14.20	8.06	5.99	8.18	1.09	5	13.94	0.84	0.35
S5	1.5	40.79	14.09	8.03	5.99	8.08	1.09	5	13.93	1.05	0.45
S6	2.0	40.14	13.98	8.01	5.89	7.98	1.09	5	13.92	1.40	0.59

每个含有均匀混合物的石英坩埚在 1 550 ℃的高温室电阻炉中以 10 ℃/min 的升温速率熔融 3 h。每个熔融试样取约 5%分别倒入水中,得到水淬样品,这些水淬试样用于 DSC 分析。其他熔融玻璃在金属模具中成型,并进行退火处理,得到前驱体玻璃。通过 DSC 分析制备的玻璃样品,确定合适的核

化温度与晶化温度。将样品放入电阻炉中以核化温度保温 4 h 后,再将温度提高到晶化温度保温 4 h,待冷却到室温,获得微晶玻璃。

1.2 试验方法

采用差热分析仪(NETZSCH STA 449C)获得微晶玻璃的析出峰温度(T_p),以 10 ℃/min 的速率在 25～1 300 ℃的温度范围内对微晶玻璃进行加热,研究了微晶玻璃在氩气气氛中的析晶动力学行为。采用 X 射线衍射仪对微晶玻璃样品进行物相分析,扫描角速度为 0.2°/s,扫描角度范围为 10°～80°。

使用 Zeiss Supra 55 FESEM 扫描电镜对微晶玻璃样品的微观结构和组织进行分析。将微晶玻璃样品切割成 3 mm×4 mm×6 mm 的矩形试样,选取表面平整,肉眼无缺陷(如气孔)的试样,用 600～2 000 目砂纸打磨,逐级粗磨。选择 0.25 μm 的金刚石喷雾抛光,将其抛光至表面无划痕,呈现为镜面,然后用 5%的氢氟酸溶液腐蚀表面 70 s,用蒸馏水和乙醇冲洗掉腐蚀表面的残酸,用吹风机干燥,最后用导电胶将微晶玻璃样品固定在载物台上,并使用离子喷射仪镀上金属导电膜。

采用拉曼光谱仪对样品进行结构测定,配备自动 x-y-z 台,50x Olympus 长焦镜头,分辨率为±1 cm^{-1},532 nm 激光波长,1 800 line/mm 光栅,曝光时间为 3 s,2 次累加,扫描波形范围为 100～1 900 cm^{-1},所有光谱在室温下采集。

采用显微硬度测试仪(DHV-1000)测定维氏硬度,每个样品至少测量 5 个点,以获得平均硬度,误差为±0.2 GPa;使用通用测试机(CSS-44100)采用三点弯曲法测试样品(3 mm×4 mm×40 mm)的抗弯强度,测量速度为 0.5 mm/min;使用阿基米德排水法测定体积密度。

测试样品的热膨胀系数时,将样品切割为 5 mm×5 mm×50 mm 的试样条,设置位移变化量程为 0～5 000,补偿值为 0～1 600 ℃,升温速率为 5 ℃/min,空气气氛,测试温度范围为 30～600 ℃。

根据《固体废物　浸出毒性浸出方法　硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)测定重金属的浸出浓度。样品的粒度小于 200 目(74 μm),使用浓硫酸和浓硝酸混合液作为缓冲溶液,pH 为 3.2,样品的液固比为 10∶1(L/kg),将样品放入振荡瓶中进行测试。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

图 1 为不同镉渣含量的水淬渣的 DSC 曲线,由图 1 可知,玻璃转变温度 T_g 和析晶放热峰温度 T_p 并未呈现一定的规律。根据图 1 总结出每个样品的热力学数据,结果见表 3。析晶能力强弱的重要依据是 DSC 曲线的半高宽,半高宽与结晶速率成负向相关。镉渣的添加导致析晶峰的半高宽有所减小,说明镉加速了玻璃基体的析晶速度。同时,玻璃的结晶趋势也可由玻璃的热稳定性体现,一般来讲,热稳定性与 ΔT 和 $\Delta T'$ 成正向相关,$\Delta T_c = T_c - T_g$,$\Delta T' = (T_c - T_g)/T_g$,$T_c$ 为结晶初始温度,热稳定性参数 ΔT 和 $\Delta T'$ 越大,玻璃的热稳定性越好[14]。ΔT 越大,表明玻璃晶相与液相之间的界面能越大,玻璃热稳定性越好,玻璃的核化与晶化受到抑制变得越长,玻璃中能量传递受到阻碍,成核和结晶将消耗更多的能量,导致玻璃在更高的温度下结晶[15]。由表 3 可知,S5、S6 样品的 ΔT 值较小,结合 XRD 和微观形貌检测结果,可发现此时微晶玻璃的结晶度较高并且性能较好,因此镉渣的添加促进了微晶玻璃的形核析晶。

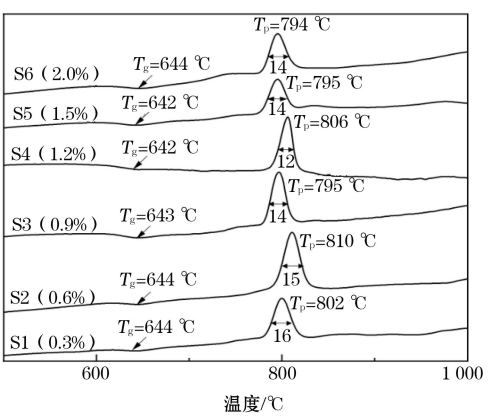


图 1　不同镉渣含量水淬渣的 DSC 曲线

Fig.1　DSC curves of water-quenched slag with different additions of cadmium slag

表 3　样品的热力学数据

Table 3　Thermodynamic data of samples

样品编号	T_g/℃	T_c/℃	ΔT_c/℃	$\Delta T'$
S1	644	782	138	0.214
S2	644	792	148	0.230
S3	643	780	137	0.213
S4	642	788	146	0.227
S5	642	776	134	0.208
S6	644	776	132	0.205

2.2 物相分析

图 2 为不同镉渣含量的微晶玻璃的 XRD 检测结果。由图 2 可知,样品 S1 至 S6 析出的晶体类型均为单一的透辉石(含铁),并且随着镉渣含量的增加,衍射峰未发生明显偏移,说明透辉石的结晶趋势并未受到镉渣含量的影响。样品 S1 至 S6 的衍射峰强度逐渐增强,表明镉是促进微晶玻璃析晶的,而衍射峰的强度与结晶度也有一定关系。本研究采用 Jade 6 软件对 X 射线衍射图谱分析计算得出相对结晶度(近似值),结晶度随镉渣含量的变化曲线如图 3 所示。

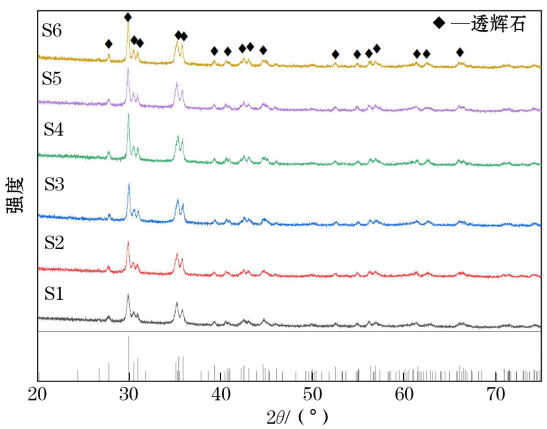


图 2 不同镉渣含量微晶玻璃的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of glass-ceramics with different additions of cadmium slag

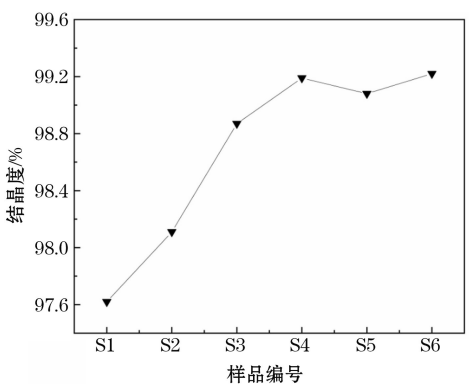


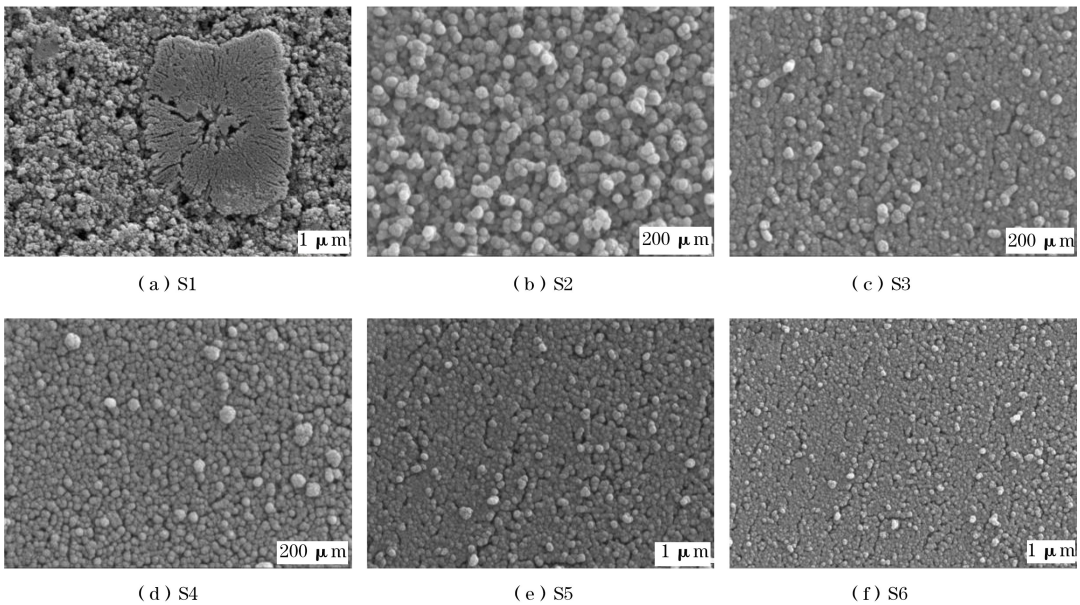
图 3 结晶度随镉渣含量的变化曲线

Fig.3 The change curve of crystallinity with the addition of cadmium slag

微晶玻璃样品的结晶程度由结晶度表示[16],结晶度体现了晶体材料内部结构的缺陷,影响材料的硬度和密度。XRD 图谱的衍射峰越宽,结晶度越小,衍射能力越弱;衍射峰越窄,结晶度越大,衍射能力越强。由图 3 可知,6 组样品整体的结晶度较高,随着镉渣含量的增加,微晶玻璃的结晶度整体呈现上升趋势。在样品 S1、S2 中,镉渣的添加量较低,Cd^{2+} 形成的形核位点相对较少,玻璃的结晶度相对较低,然而随着镉渣含量的逐渐增加,样品的结晶度也逐渐增高。样品 S6 的结晶度最高,说明在使用粉煤灰和镉渣制备微晶玻璃的过程中,MgO 和 Cr_2O_3 会诱导透辉石向外延生长,同时,Cd^{2+} 进入玻璃网络后,会打破原有稳定的硅氧四面体结构,释放出更多的自由氧。此时八面体 $[MgO_6]^{10-}$、$[SiO_3]^{2-}$ 和 $[CaO_6]^{10-}$ 以双链的形式结合成透辉石,其中的有效元素形成晶相,而重金属镉作为形核剂可以促进玻璃析晶。

2.3 微观形貌分析

图 4 为 6 组微晶玻璃样品的微观结构,在图中都观察到了明显的晶粒,微晶玻璃生长出以球状晶体为主的细小晶体,因为尾矿中含有大量的氧化铁等晶核剂,充足的晶核剂保证了微晶玻璃在热处理过程中的形核和析晶,说明 Cd^{2+} 主要存在于玻璃相中,不参与主晶相的形成,因此对晶体的形貌没有明显的影响,XRD 结果也证明了这一点。S1 所析出晶粒较少,晶粒间孔隙较多,不仅析出球晶还析出少量的花瓣状晶体,各晶体交错生长,结合 XRD 图谱,样品 S1 的衍射峰强度较低,说明此晶体析晶不完全。同时,当镉渣的含量从 0.3%增加到 2.0%时,S1 至 S6 六组样品的晶粒尺寸逐渐减小,并呈现出更加均匀且致密的特征。这表明随着镉渣含量的增加,玻璃中的形核位点也增多。在透辉石以这些形核位点为中心生长的过程中,晶粒间的孔隙逐渐减少。这种现象导致了生长界面之间更容易接触,从而促使生长过程趋于停止。因此,在这种情况下,生成的透辉石数量增多,而晶粒的尺寸则变得更小,同时,随着透辉石晶粒的不断形成,其晶粒逐渐细化且更加均匀。随着镉渣含量的增加,更多的 Cd^{2+} 可以促进玻璃析晶,Cd^{2+} 进入玻璃网络后,会破坏 Si—O—Al 键,从而导致玻璃的黏度降低,促进了质点的扩散,所以当 Cd^{2+} 浓度增加到一定程度时,便会发生分相,导致每相之间的界面增大,提供了形核的条件,使得母体玻璃中的一些成分发生转移,在相与相之间的界面处发生富集,从而促进玻璃析晶。



(a) S1 (b) S2 (c) S3

(d) S4 (e) S5 (f) S6

图 4 不同镉渣含量的微晶玻璃样品的 SEM

Fig.4 SEM of glass-ceramics samples with different additions of cadmium slag

2.4 拉曼光谱

图 5 是分别添加 0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%、2.0%的镉渣制备得到的前驱体玻璃样品的拉曼光谱,图中显示出样品具有典型的长程无序非晶结构,大致可以分为两部分:第一部分位于 400～600 cm^{-1}频段,代表玻璃网络中网络结构单元特征振动模式的低频段;第二部分位于 800～1 200 cm^{-1}频段,代表网络连通性的高频段。在低频段,振动峰的强度随着 Cd 含量的增加并未发生明显改变,说明不同含量的 Cd 对玻璃网络的影响不大。在高频段,利用高斯去卷积方法对 800～1 200 cm^{-1}波数拉曼峰进行分峰拟合,得到了玻璃样品中不同 Q^n 结构单元的峰面积。

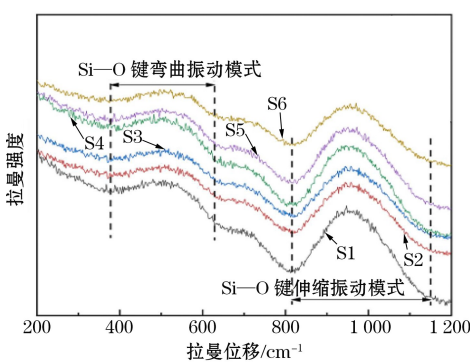


图 5 不同镉渣含量制备的前驱体玻璃的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of precursor glasses prepared by adding different contents of cadmium slag

根据先前的研究[17-19],硅氧网络可以分为两种,一种是位于 500 cm^{-1}位置的峰位,对应 Si—O 键(Q^n,n=1,2,3,4)的完全弯曲振动模式的桥氧键;另一种是位于 700 cm^{-1}位置的峰位,对应于硅氧网络之外的 O—Si—O 键(Q^n)的伸缩振动模式的非桥氧键。前驱体玻璃网络结构当中几个主要的官能团振动类型和对应的谱带见表 4[20]。

表 4 前驱体玻璃拉曼光谱中的主要振动类型和对应的谱带

Table 4 The main vibration types and corresponding bands in the Raman spectra of precursor glasses

波数/cm^{-1}	振动类型
580	完整的硅氧四面体(Q^4)中 $Si—O^0$ 的摇摆振动
600	解聚的硅氧四面体中 Si—O—Si 的弯曲振动
700～850	四面体间桥氧 Si—O—Si 的对称伸缩振动
850～1 300	不同 Q^n(n 为 0,1,2,3,4)结构单元中 $Si—O^-$ 和 $Si—O^0$ 的伸缩振动

MYSEN[21]发现单体(Q^0Si)、二聚体(Q^1Si)、链(Q^2Si)和片(Q^3Si)的特征频率分别为 840～860 cm^{-1}、900～920 cm^{-1}、960～980 cm^{-1}和 1 050 cm^{-1},结合本文研究材料,确定 905 cm^{-1},960 cm^{-1},1 015 cm^{-1},1 060 cm^{-1}分别对应 Q^1(含有 3 个非桥氧的硅),Q^2(含有 2 个非桥氧的硅),Q^3(含有 1 个非桥氧的硅),Q^4(不含非桥氧的硅)的伸缩振动,并且遵循高斯规律。对 6 组前驱体玻璃进行

高斯拟合得到如图 6 所示的拟合结果,各拟合峰对应的拉曼光谱的峰值(ν)、半高宽(W)、面积(s)、面积百分比(A)见表 5,结构单元 Q^n 的摩尔分数(X_n)与其面积百分比之间的关系如式(1)所示($\alpha_1=1.15$,$\alpha_2=1.02$,$\alpha_3=1.04$)[22-24]:

$$X_n=\alpha_n A_n \tag{1}$$

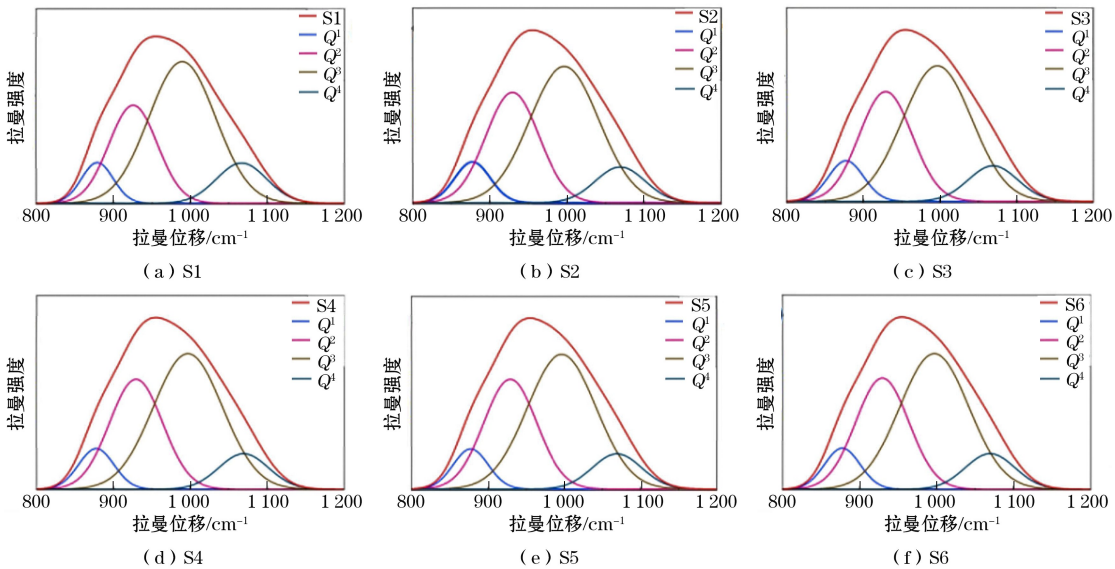


图 6 前驱体玻璃的 Raman 光谱高斯拟合结果

Fig.6 Gaussian fitting results of Raman spectra of precursor glass

根据拟合结果计算出每个结构单元 Q^n 的摩尔分数(X_n)见表 5。

表 5 前驱体玻璃 800～1 200 cm^{-1} 拉曼谱带拟合结果

Table 5 The fitting results of 800 -1 200 cm^{-1} Raman band of precursor glass

拟合项	S1	S2	S3	S4	S5	S6
ν_1	879.29	877.48	877.49	877.51	877.44	877.61
ν_2	925.73	929.20	929.22	929.27	929.25	929.53
ν_3	989.48	996.59	996.61	996.69	996.84	997.04
ν_4	1 066.53	1 069.18	1 069.19	1 069.23	1 069.31	1 069.40
W_1	48.54	54.09	54.11	54.13	53.98	54.28
W_2	73.86	81.12	81.11	81.13	81.44	81.18
W_3	102.19	106.11	106.08	106.01	106.08	105.64
W_4	76.62	76.01	76.00	75.96	75.92	75.80
s_1	13 500.61	18 102.88	18 122.82	18 147.26	17 916.32	18 311.58
s_2	49 467.39	73 390.17	73 423.96	73 567.03	74 055.54	74 183.55
s_3	98 904.75	118 682.53	118 632.69	118 489.78	118 370.31	117 780.06
s_4	21 092.93	22 299.62	22 295.73	22 270.94	22 130.95	22 199.12
A_1	7.38	7.79	7.80	7.81	7.71	7.88
A_2	27.04	31.57	31.58	31.65	31.86	31.91
A_3	54.06	51.05	51.03	50.97	50.92	50.66
A_4	11.53	9.59	9.59	9.58	9.52	9.55
X_1	8.49	8.96	8.97	8.98	8.87	9.06
X_2	27.58	32.20	32.21	32.28	32.50	32.55
X_3	56.22	53.09	53.07	53.01	52.96	52.69
X_4	7.71	5.75	5.75	5.73	5.67	5.70

从拟合结果可以看出,Q^3 所占的面积百分比最大,说明该体系中以 $Si_2O_5^{2-}$ 层状结构为主。随着镉渣含量的增加,Q^1 和 Q^2 所占的面积百分比不断增加,Q^3 和 Q^4 所占的面积百分比不断减少,即代表 Q^1($Si_2O_7^{6-}$ 双面体结构)和 Q^2(SiO_3^{2-} 链状结构)的拟合峰强逐渐增加,而 Q^3($Si_2O_5^{2-}$ 层状结构)和 Q^4(SiO_2 架状结构)的拟合峰强逐渐降低,并且 Q^1 和 Q^2 的摩尔分数逐渐增加,Q^3 和 Q^4 的摩尔分数逐渐减少。这说明随着镉渣含量的增加,含有不同非桥氧数的结构基元 Q^n 的含量发生了变化,与硅原子相关联的桥氧键的数量逐渐减少,聚合程度较大的架状和层状结构逐渐解聚成聚合程度较低的链状和双面体结构。而硅原子连接的桥氧键的多少直接影响到基础玻璃中硅酸盐体系的聚合度,进而影响到玻璃的黏度。桥氧键的减少导致聚合度降低,整个玻璃网络呈现解聚的趋势。通过对比不同镉渣配比的基础玻璃的桥氧键可以发现,在一定范围内,镉渣的加入可以促进析晶过程。

图 7 为不同镉渣含量的微晶玻璃的拉曼光谱图。本文微晶玻璃的主晶相为透辉石相,它的主要拉曼位移位于 200 cm^{-1}、306 cm^{-1}、370 cm^{-1}、457 cm^{-1}、520 cm^{-1}、656 cm^{-1}、756 cm^{-1}、975 cm^{-1}。0～400 cm^{-1} 位置的拉曼谱线与硅酸盐结构中的长程有序性相对应,反映碱土金属和氧(M—O)之间的振动以及晶格骨架间点阵振动模式,457 cm^{-1} 附近的峰表示 Si—O—Si 键的弯曲振动模式,520 cm^{-1} 附近的峰表示硅氧四面体结构中 Si—O 键的

伸缩振动,656 cm^{-1}附近的峰表示 Si—O—Si 键的对称弯曲振动,756 cm^{-1}附近的峰表示具有 4 个非桥氧键硅氧四面体(Q^0)Si—O 伸缩振动,975 cm^{-1}附近的峰表示具有 2 个非桥氧键的硅氧四面体(Q^2)的硅氧伸缩振动[25]。756 cm^{-1}处的拉曼峰(Q^0)随镉渣含量的增加而降低,Q^0表示微晶玻璃中游离态硅氧四面体含量的变化,其含量的减少说明玻璃的结晶度在逐渐增加,这也意味着镉渣的添加可促进玻璃析晶。

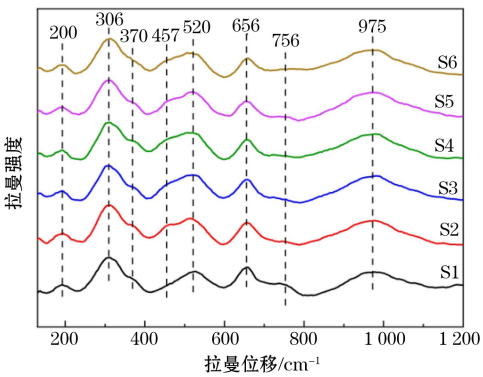


图 7 添加不同含量镉渣的微晶玻璃的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of glass-ceramics with different contents of cadmium slag

将 800～1 200 cm^{-1}范围内的拉曼谱带进行高斯拟合,拟合结果见表 6。

表 6 微晶玻璃 800～1 200 cm^{-1}拉曼谱带拟合结果

Table 6 The fitting results of 800 - 1 200 cm^{-1} Raman bands of glass-ceramics

拟合项	S1	S2	S3	S4	S5	S6
ν_1	877.41	878.92	880.43	881.01	882.05	896.85
ν_2	954.38	963.35	962.84	962.56	962.36	968.20
ν_3	1 012.74	1 023.88	1 021.70	1 022.20	1 021.05	1 039.28
ν_4	1 066.72	1 075.63	1 073.92	1 077.27	1 076.79	1 090.24
W_1	55.69	55.25	60.52	61.94	64.33	72.13
W_2	82.37	83.09	78.55	76.91	74.62	77.59
W_3	52.30	49.66	50.65	53.99	54.62	57.43
W_4	80.85	84.08	87.64	81.63	82.81	59.44
s_1	150 071.50	221 038.77	259 432.59	269 247.67	286 310.63	1 822 212.36
s_2	679 555.59	931 213.04	888 206.93	866 554.56	839 495.37	565 523.33
s_3	173 646.23	150 930.74	169 489.99	213 746.05	226 995.35	174 680.54
s_4	303 980.80	340 880.94	366 777.73	329 182.96	335 744.57	121 196.05
A_1	11.43	13.44	15.41	16.05	16.96	17.46
A_2	51.75	56.64	52.75	51.65	49.72	54.19
A_3	13.68	9.18	10.07	12.74	13.44	16.74
A_4	23.15	20.73	21.78	19.56	19.88	11.61

从峰位看,6 组微晶玻璃样品的峰位略有不规律地向高波段移动的趋势。

$$\nu=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2}$$

式中:ν 为拉曼带的峰位;μ 为约化质量;c 为光速;k 为 Si—NBO 键的力常数,k 值与玻璃网络中的金属离子有关。

微晶玻璃的成核和结晶是金属离子经过聚集沉淀形成晶核的过程,在此过程中高场强的金属离子如 Cd、Fe 等首先析出,导致 Si—NBO 键的力常数相应增大,质量降低,最终导致拉曼峰的波数增大。随着 Cd^{2+}的增加和富集,[SiO_4]四面体周围金属阳离子的浓度升高,这导致桥氧键的含量相应减少,从而加速了离子扩散过程,这一过程促进了晶体的成核和晶粒的生长。此外,晶体能够吸附微晶玻璃网络中的氧化物,使得析晶过程更为顺利。

2.5 微晶玻璃理化性能表征

对镉渣含量为 0.3%～1.5%的矿渣微晶玻璃样品的基本物理力学性能做了测试,测试结果见表 7。

表 7 样品的理化性能

Table 7 Physical and chemical properties of samples

样品编号	体积密度/(g/cm^3)	抗折强度/MPa	维氏硬度/GPa	耐酸性/%	耐碱性/%
S1	2.992	107.75	16.70	88.08	94.74
S2	2.997	139.00	16.79	92.80	94.80
S3	2.996	162.75	17.26	96.82	93.28
S4	2.999	155.00	17.37	98.16	90.48
S5	3.008	168.65	17.53	91.92	93.94
S6	3.015	212.70	18.11	92.78	94.56

2.5.1 物理力学性能分析

材料的理化性能取决于内部的微观结构[26],当镉渣的含量从 0.3%增加到 2.0%,微晶玻璃的体积密度由 2.991 7 g/cm^3 小幅度增加到 3.014 9 g/cm^3,这主要与析出晶相数量以及晶相排布有关。对于 S1 样品,其微观结构以大小不一、分布稀疏的球晶和花瓣状晶为主,存在大量孔洞和间隙等缺陷,致密化程度低。随着镉渣含量的增加,晶粒间隙和晶粒尺寸略有减小,小晶体的析出提高了微观结构中质点的排列紧密度。然而,镉渣的增加也降低了微晶玻璃网络的完整性,从而降低了其黏度。这种情况有利于有机物和黏性流体的传递,进而促进了微晶玻璃的形核与结晶过程,加速了气孔的消除,同时,微晶玻璃的整体结构致密度也随之提高。

维氏硬度表示微晶玻璃对压入塑性变形,划痕、磨损或切削等的抗力。一般来说,结晶度、晶体类型和晶体形态会影响微晶玻璃的抗折强度和维氏硬度。由表 7 可知,6 组微晶玻璃样品的维氏硬度和抗折强度随镉渣含量的增加而增大,随着镉渣的增加,玻璃基体中有更多的晶粒析出,晶粒尺寸细小且分布均匀,抗折强度

逐渐增大。结合微晶玻璃的显微形貌图,S3 至 S6 样品开始出现微裂纹且逐渐增多,微裂纹可以释放玻璃内部应力,并且析出的晶粒数量逐渐增多,尺寸也变得细小且分布密集,因此硬度逐渐增大。

维氏硬度测试过程中的压痕如图 8 所示,压痕的扩展同样与晶粒尺寸、晶粒分布和空隙等因素有关。裂纹沿菱形压痕的对角线方向产生并扩展,6 组裂纹都为直线性扩展,裂纹扩展的主要方式为穿晶扩展,样品 S1 至 S6 裂纹的扩展情况差异并不十分明显,结合扫描电镜图可知,S1 样品的晶粒尺寸较大,其裂纹扩展程度也就越大[27]。随着镉渣含量的增加,裂纹扩展长度有所缩短,晶粒尺寸越细小时结晶度越高,这可能是由于透辉石结晶度升高导致裂纹扩展缩短。根据前面的研究结果可知,Cd^{2+} 具有破坏玻璃网络的能力,使得玻璃的黏度降低,促使微晶玻璃的晶型由花瓣状晶向球晶转变,致密的球形晶体结构有助于提高微晶玻璃的力学性能[28],当微晶玻璃在外加应力的作用下发生断裂时,透辉石晶粒起到了关键作用。它们能够使玻璃内部裂纹尖端产生弯曲,并发生钝化,从而增加了产生裂纹所需的破裂功。这一过程可以减缓甚至阻止裂纹穿过透辉石晶相与玻璃相之间的界面。因此,微晶玻璃内部的透辉石晶粒越细、含量越多、内部越致密,微晶玻璃的抗压强度与维氏硬度也就相应增强。

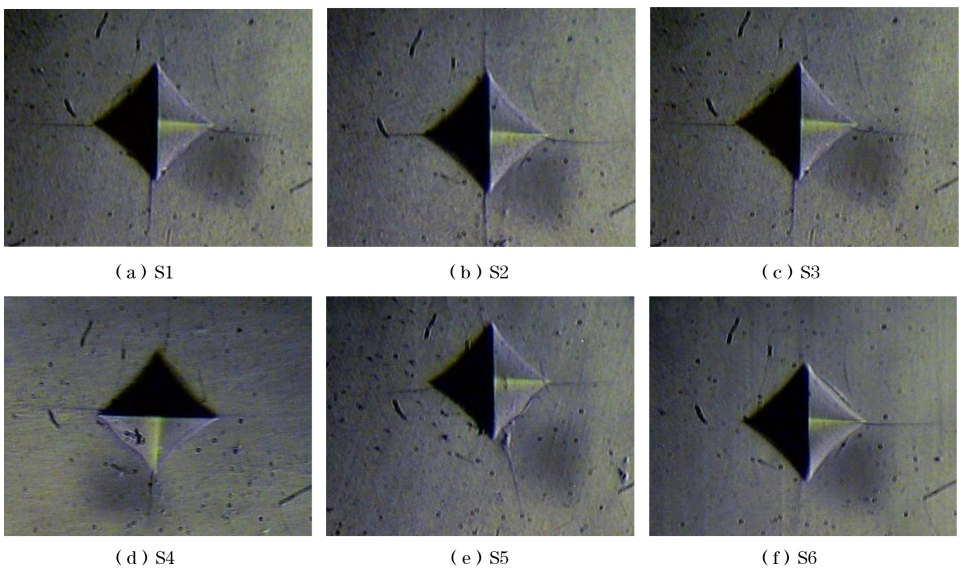


图 8 不同镉渣含量微晶玻璃的维氏硬度压痕

Fig.8 Vickers hardness indentation of glass-ceramics with different additions of cadmium slag

2.5.2 热膨胀系数分析

图 9 为不同镉渣含量微晶玻璃在 100～500 ℃ 的热膨胀系数(CTE)曲线。

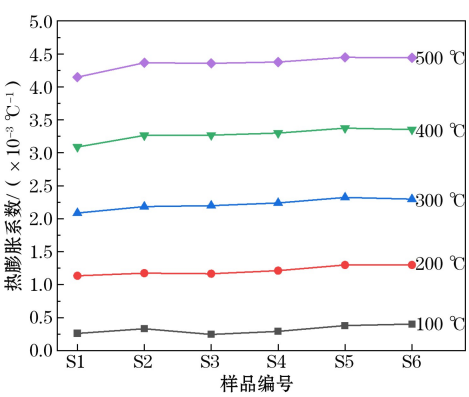


图 9 不同镉渣含量微晶玻璃在 100～500 ℃ 的 CTE 曲线

Fig.9 CTE curves of glass-ceramics with different additions of cadmium slag at 100－500 ℃

热膨胀系数与玻璃相和晶相的组成有关,属于材料的宏观性能。由图 9 可知,同一试样热膨胀系数随温度的升高逐渐增大,其中 S1 的热膨胀系数最低,表明物体受热发生的形变程度最小,具有良好的抗热震性能。材料的热膨胀系数与材料内部结构密切相关,结构紧密的固体,热膨胀系数越大,反之,热膨胀系数越小。因为结构疏松,内部空隙较多,当温度升高,原子振幅加大,原子间距增加,一部分被结构内部空隙所容纳,宏观膨胀就小。结合 SEM 图可以看出 S1 样品有较多空隙,因此 S1 样品有较小的热膨胀系数。随着镉渣含量的增加,样品的结晶度增加,形成更加紧密的结构,热膨胀系数也不断增加。

2.5.3 重金属镉的固化效果

本文制备的微晶玻璃中含有重金属镉,重金属镉不可生物降解,会对环境造成污染。为了进一步

研究镉在微晶玻璃中的固化效果,对制备的微晶玻璃样品中镉的含量进行测定,浸出液中镉的含量见表 8,随着镉渣含量的增加,镉的浸出浓度逐渐增加,但总体而言镉元素的浸出浓度符合《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中规定的危险废物浸出浓度。

表 8 微晶玻璃中镉的浸出浓度

Table 8 Leaching concentration cadmium in glass-ceramics mg/L

GB 5085.3—2007 中规定的浸出浓度	S1	S2	S3	S4	S5	S6
1	0.001 24	0.003 17	0.009 57	0.013 22	0.023 67	0.030 37

为了定量分析浸出液中的镉与样品中镉的质量百分比,引入了一个指标不稳定系数(U),不稳定比率的计算公式如下:

$$U=\frac{V\times c}{m\times w}\times 100\% \tag{3}$$

式中:V 表示浸出液的体积,L;c 表示浸出液中镉的含量,mg/L;m 表示样品质量,g;w 表示样品中镉的含量,%。

添加不同含量镉渣微晶玻璃的不稳定系数如图 10 所示。结合 XRD 和 SEM 可知,随镉渣含量的增加,微晶玻璃的结晶度呈现增加趋势,而镉的浸出浓度和不稳定系数也逐渐增加,说明只有少量镉可以被固化于透辉石晶相中,而其余镉可能位于非晶态基质里。

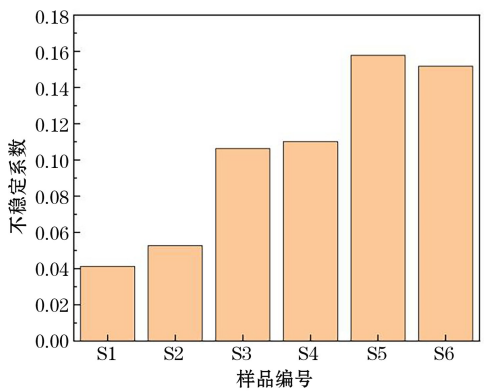


图 10 微晶玻璃的不稳定系数

Fig.10 Unstable ratio of glass-ceramics

镉在微晶玻璃中的结构如图 11 所示,根据前文能谱分析可知,少量镉可能被纳入透辉石中,少量 Cd^{2+} 将与 Ca^{2+} 置换,而剩余镉进入玻璃网络中,因此微晶玻璃能较好地固化镉。

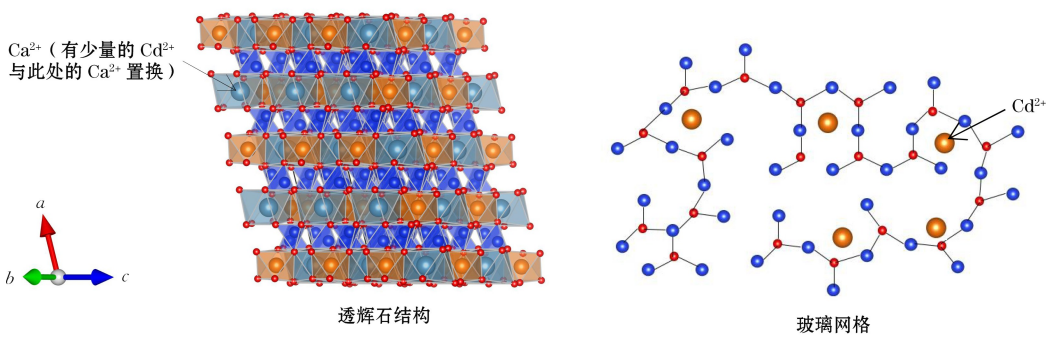


图 11 镉在微晶玻璃中的结构

Fig.11 The structure of cadmium in glass-ceramics

3 结论

本文以粉煤灰和镉渣为原料,采用熔融法成功制备了微晶玻璃,重点研究了不同镉渣含量对晶相组成、结晶度、显微结构、玻璃网络结构以及物理力学性能等方面的影响。

(1) 使用粉煤灰和镉渣制备的微晶玻璃主晶相为透辉石(含铁),随着镉渣含量增加,DSC 曲线的半高宽减小,加速了晶体从前驱体玻璃中析出的速度,镉渣含量为 2.0%时,ΔT 最小,此时玻璃最容易成核和结晶。随着镉渣的增加,X 射线衍射强度逐渐增加,晶体的微观结构也从花瓣晶变成球晶并逐渐致密。

(2) 对前驱体玻璃 800~1 200 cm^{-1} 范围的拉曼光谱分峰拟合,随着镉渣含量的增加,Q^n 的含量由聚合程度较大的架状和层状结构逐渐解聚成聚合程度较低的链状和双面体结构,整个玻璃网络趋于解聚。对微晶玻璃 800~1 200 cm^{-1} 范围的拉曼光谱分峰拟合后的峰位研究发现,6 组微晶玻璃样品的峰位略有不规律向高波段移动趋势,随着 Cd^{2+} 增

加与富集,能够吸附玻璃网络中的氧化物,也更容易析晶。

(3) 微晶玻璃样品中镉渣含量增加,抗折强度、维氏硬度以及体积密度都呈增大趋势,当镉渣的含量为2.0%时,抗折强度、维氏硬度、体积密度均达到最大值,分别为212.7 MPa、18.11 GPa、3.014 9 g/cm^3,结合SEM可知,越致密的球形透辉石晶体结构越有助于提高微晶玻璃的力学性能。

(4) 通过TCLP检测,镉的浸出浓度最高为0.030 37 mg/L,远低于远低于《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)中规定的最高允许浸出浓度,并且镉少部分被纳入透辉石晶相,剩余部分进入玻璃网络。

此项研究结果不仅为矿渣的资源化利用和无害化处理提供了重要的理论依据,也为工业化制备高性能微晶玻璃开拓了新的途径。

参考文献(References):

[1] NIDHEESH P V, KUMAR M S. An overview of environmental sustainability in cement and steel production [J]. Journal of Cleaner Production,2019,231:856-871.

[2] HUANG Y, GUO P X, CHENG H G, et al. An overview of utilization of steel slag [J]. Procedia Environmental Sciences,2012,16:791-801.

[3] WEY Mingyen, LIU Kuangyu, TSAI Tsunghsun, et al. Thermal treatment of the fly ash from municipal solid waste incinerator with rotary kiln [J]. Journal of Hazardous Materials,2006,137(2):981-989.

[4] ZHANG Y S. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science),2009,24(5):819-825.

[5] NATH S K. Fly ash and zinc slag blended geopolymer: Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 387:121673.

[6] LIAO C Z, TANG Y Y, LIU C S, et al. Double-Barrier mechanism for chromium immobilization: a quantitative study of crystallization and leachability. [J]. Journal of Hazardous Materials,2016,311(5):246-253.

[7] WONG G J, GAN M, FAN X H, et al. Co-disposal of municipal solid waste incineration fly ash and bottom slag: A novel method of low temperature melting treatment [J]. Journal of Hazardous Materials,2020,2:364-372.

[8] STOCH P, CIECINSKA M, STOCH A, et al. Immobilization of hospital waste incineration ashes in glass-ceramic composites [J]. Ceramics International, 2017, 44 (1):728-734.

[9] LIN H C, ZHANG H R, YU P P, et al. Immobilisation of heavy metals in hazardous waste incineration residue using SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO glass-ceramic [J]. Ceramics International,2021,47(6):8468-8477.

[10] SONG W F, CAO J W, WANG Z, et al. Glass-ceramics microstructure formation mechanism for simultaneous solidification of chromium and nickel from disassembled waste battery and chromium slag[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,403:123598.

[11] RAMESH A, KOZINSKI J A. Interaction between light/heavy metals and al-si phases formed from combustible solid residues[J]. Clean Air,2007,8(1):33-49.

[12] KRAUSOVA K, GAUTRON L, KAMIS A, et al. Glass ceramics and mineral materials for the immobilization of lead and cadmium [J]. Ceramics International, 2016, 42 (7): 8779-8788.

[13] LIU M, ZHAO L J, LIU Y, et al. Role of heavy metal ions in the formation of oxyfluoride glasses and glass ceramics [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30 (12):1213-1216.

[14] 杨秋红, 姜中安. 玻璃析晶动力学判据研究[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5):419-426.
YANG Qiuhong, JIANG Zhongan. The study of criterion for glass crystallization kinetics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,1994,22(5):419-426.

[15] 殷海荣, 章春香, 刘立营.差热分析在玻璃学研究中的应用[J].陶瓷,2008(6):14-18.
YIN Hairong, ZHANG Chunxiang, LIU Liying. Application of differential thermal analysis in glass [J]. Ceramics,2008(6):14-18.

[16] 曹明, 郭兴忠, 陈明形. 结晶度在 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系玻璃析晶研究中的应用[J]. 硅酸盐通报,2005(3):14-17.
CAO Ming, GUO Xingzhong, CHEN Mingxing. The application of crystallinity in the study of crystallization of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2005(3):14-17.

[17] OUYANG S L, ZHANG Y X, CHEN Y X, et al. Preparation of glass-ceramics using chromium-containing stainless steel slag: crystal structure and solidification of heavy metal chromium[J]. Scientific Reports,2019,9(1):1-9.

[18] CHEN Y, LI B W, OUYANG S L, et al. Preparation of fe-diopside matrix composites from iron tailings and fly ash[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019,678:12103.

[19] DU Y S, ZHANG, H X, OUYANG S L, et al. Effect of heat treatment on the crystallization toughening of tailing-derived glass-ceramics [J]. Journal of Ceramic Processing Research,2016,17(12):1243-1248.

[20] 王觅堂.稀土掺杂对 Na_2O-CaO-SiO_2 系玻璃结构与性能的影响[D].武汉:武汉理工大学,2011.
WANG Mitang. Effect of rare earth doping on the structure and properties of Na_2O-CaO-SiO_2 glass[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, China, 2011.

[21] MYSEN B. Physics and chemistry of silicate glasses and melts[J]. European Journal of Mineralogy, 2003, 15(5): 781-802.

[22] MYSEN B O, VIRGO D, NEUMANN E R, et al. Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-Fe-O; relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria[J]. American Mineralogist, 1985, 70: 317-331.

[23] MYSEN B O. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses[J]. American Mineralogist, 1982, 67(7/8): 686-695.

[24] UMESAKI N, IWAMOTO N, TATSUMISAGO M, et al. A structural study of rapidly quenched glasses in the system Li_2O-SiO_2[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 106(1/2/3): 77-80.

[25] 李红霞,李保卫,徐鹏飞,等.热处理时间对透辉石系尾矿微晶玻璃析晶及其性能的影响[J].材料研究学报,2020,34(3):209-216.
LI Hongxia, LI Baowei, XU Pengfei, et al. Influences of heat treatment soaking time on crystallization and properties of tailings-based glass-ceramics [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(3): 209-216.

[26] SHARIFIKOLOUEI E, BAINO F, GALLETTI C, et al. Adsorption of Pb and Cd in rice husk and their immobilization in porous glass-ceramic structures [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 17(1): 105-112.

[27] CHARITIDIS C A, KARAKASIDIS T E, KAVOURAS P, et al. The size effect of crystalline inclusions on the fracture modes in glass-ceramic materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(26): 266209.

[28] ZHANG Z K, WANG J, LIU L N, et al. Preparation and characterization of glass-ceramics via co-sintering of coal fly ash and oil shale ash-derived amorphous slag[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 20058-20065.