

钙长石系尾矿微晶玻璃的制备及发光性能

孙强强¹, 兮小红²

(1. 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室(商洛学院), 陕西 商洛 726000;
2. 西安长大公路养护技术有限公司, 陕西 西安 710055)

摘要: 以钼尾矿、铁尾矿和铜尾矿等为主要原料, 采用烧结法制备了钙长石系微晶玻璃。采用 X 射线衍射仪(XRD)、差热扫描量热仪(DTA)表征了结构和性能, 研究了 Eu³⁺在微晶玻璃中的发光性能。结果表明, 采用一步法制备钙长石微晶玻璃: 较佳熔制温度为 1450℃, Eu₂O₃在掺杂浓度 0.1% 时荧光强度最好, 当晶化温度到 1050℃时荧光强度最强, Eu³⁺的有效激发波长为 415 nm, 发射波长为 591 nm 的橙-红光。

关键词: 钙长石; 微晶玻璃; 尾矿; 稀土 Eu³⁺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.026

中图分类号: TD 989; TQ171 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0152-05

1 引言

微晶玻璃具有良好的力学性能、耐磨损性、耐腐蚀性高和稳定性好, 因此它在建筑装饰材料方面有广阔的应用发展前景。目前生产微晶玻璃主要是利用纯化学试剂制备, 但因其生产成本高而受到了经济性制约。近年来, 利用工业废弃物制备微晶玻璃已成为研究热点, 有着广阔的应用发展前景。目前生产微晶玻璃主要是利用纯化学试剂制备, 但因其生产成本高而受到了经济性制约。近年来, 众多科研工作者通过尾矿来制备微晶玻璃^[1-5]。陕西商洛钼尾矿、铁尾矿和铜尾矿的含 SiO₂、CaO 和 Al₂O₃ 等氧化物的成分多, 是钙长石系微晶玻璃的主要化学组分, 尾矿渣制备微晶玻璃是一种高附加值利用。Yang 等^[6]制备出主晶相为钙长石的铜尾矿微晶玻璃。陈维铅等^[7]采用熔融法制备主晶相为辉石和透辉石固溶体。

当微晶玻璃的基础组成一定时, 其物相结构和

组成是由热处理过程决定的, 晶化核化温度对微晶的尺寸、形貌以及烧结程度都会产生重大影响^[8]。目前国内外对利用冶金矿渣和尾矿等制备微晶玻璃的研究已有报道^[9-11], 但是利用尾矿渣来制备钙长石系微晶玻璃的研究相对较少。稀土离子中 Eu³⁺是常见的用于红光发射的激活离子, 有很好的红光发射, 红色荧光粉是白光 LED 发光材料中非常重要的组成部分, 本文以陕西商洛尾矿为主要原料, 以 Eu³⁺为掺杂, 制备了钙长石系微晶玻璃, 并进行了物相结构、表观形貌及发光性能的分析。

2 试验

2.1 基础玻璃配方

陕西商洛尾矿中, 硅、铝、钙的含量较高, 尾矿中的各种成份通过 XRF 进行测定, 其主要化学组成为 CaO、SiO₂ 和 Al₂O₃。各尾矿化学组成配比可制备 CaAl₂Si₂O₈ 系微晶玻璃的原料配方。确定基础玻璃配方见表 1。

收稿日期: 2019-12-10; 改回日期: 2020-01-06

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS036)

作者简介: 孙强强(1985-), 男, 博士, 讲师, 主要从事尾矿资源化综合利用工作。

表1 基础玻璃配方 /%

Table 1 Chemical composition of basic glass

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	H ₃ BO ₃	NaF	Na ₂ O
21	47	21	3	2	3	3

2.2 样品制备及表征

按表1各原料摩尔比称取原料研磨得到基础玻璃的配合料置于刚玉坩埚内，采用马弗炉煅烧，将配料分别在1400~1500℃保温两个小时，使配料充分融化；玻璃液800℃保温1 h，900~1100℃保温2 h，自然冷却得到产品。

基础玻璃的差热分析曲线采用差热分析仪进行分析；样品的物象结构采用X射线衍射仪测定；样品的微观结构采用扫描电镜表征；样品的荧光激发光谱和发射光谱分析采用荧光分光光度计采用主要参数：150W氘灯；波长扫描范围：EX200~500 nm，EM500~800 nm。

3 结果与讨论

3.1 差热分析

样品的差热分析曲线见图1。

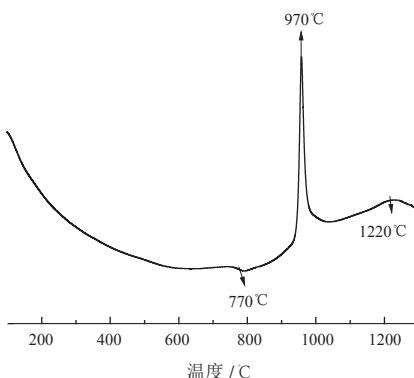


图1 基础玻璃样品的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of basic glass sample

从DTA图中可以看出，在770℃处出现吸热峰，此处应该是玻璃转化温度，同时在970℃处出现了放热峰，该放热峰为样品晶化放热温度。此外，100~600℃之间也出现了放热峰，这是由氧化还原反应引起的。从图1还可以看出，样品在1220℃完全熔融。根据图1中差热分析结果及前期试验研究可以得出，样品制备的晶化温度在950℃~1150℃，同时对比一步法与两步法烧制样品。

3.2 物相分析

3.2.1 熔制温度的确定

图2为对基础玻璃进行高温煅烧后样品产物的XRD图谱。

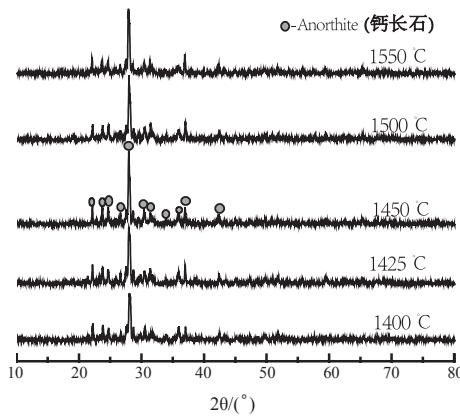


图2 样品的 XRD

Fig.2 XRD patterns of samples

从图2可以知道，当煅烧温度为1400℃、1425℃、1450℃时，产物物相中都含有CaAl₂Si₂O₈特征峰，但是衍射峰强度较弱，当升高煅烧温度至1450℃时，样品的衍射峰强度出现改变，钙长石晶相明显，同时衍射峰强度提高，继续升高煅烧温度至1500℃时，仍为钙长石成分。从以上分析可确定较佳熔制温度为1450℃，通过与标准卡片(PDF:41-1486)对照，微晶玻璃的主晶相为钙长石。

3.2.2 烧结方法的探讨

图3是分别采用一步法与二步法烧结后样品的XRD图谱。

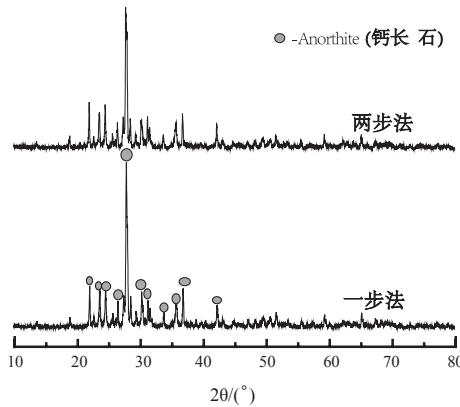


图3 一步烧结与二步烧结微晶玻璃样品的 XRD

Fig.3 XRD patterns for the glass-ceramics at one-stage sintering and two-stage sintering

由图 3 可知, 两种煅烧方式的条件下都出现了钙长石特征峰, 同时衍射峰位于 $20 \sim 40^\circ$ 之间, 对比两种煅烧方式, 峰形位置区别不大, 峰值强度同样相差不大, 但是采用一步法的制备工艺具有简单和能耗较低的优点, 因此采用一步法的煅烧方式制备了钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 系微晶玻璃。

研究烧结温度对玻璃析晶的影响, 采用一步法对玻璃进行晶化, 晶化温度范围 $950 \sim 1150^\circ\text{C}$ 分为五个温度梯度, 保温 2 h, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 然后自然冷却至室温得到试样的 X 射线衍射图见图 4。

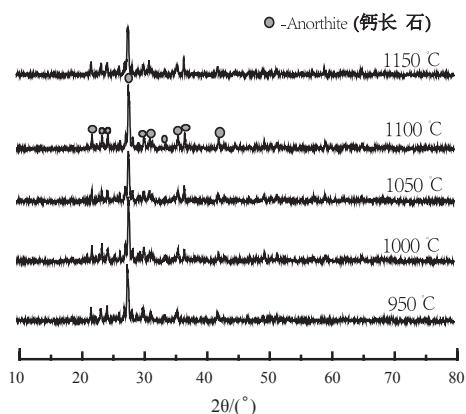


图 4 不同晶化温度微晶玻璃样品的 XRD

Fig. 4 XRD patterns for the glass-ceramics at different crystallization temperatures

从图 4 可以看出, $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ 下都有钙长石特征峰出现, 由于采用一步法的热处理制度, 并未进行核化保温, 但三种温度下都有的基础玻璃有晶核的形成, 且有相对不同程度放热生长, 虽然没有生长完全, 但也有不同晶相存在; 随着晶化温度的升至 1100°C 衍射峰强度较强, 峰型比较尖锐且结晶度较好, 均为钙长石相, 这与 DTA 中只有一处放热峰的结果相一致; 当温度升至 1150°C 时, 样品的衍射峰减弱, 原因是温度过高导致烧结致密化。

3.3 表观形貌分析

图 5 是采用一步法的煅烧方式制备的钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 微晶玻璃的扫描电镜照片。

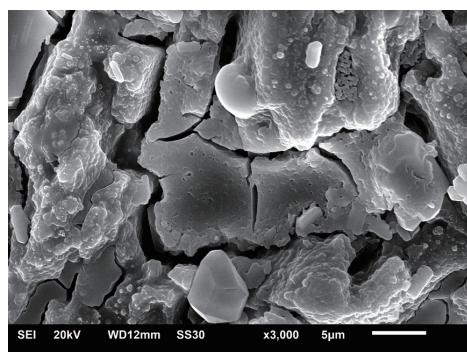


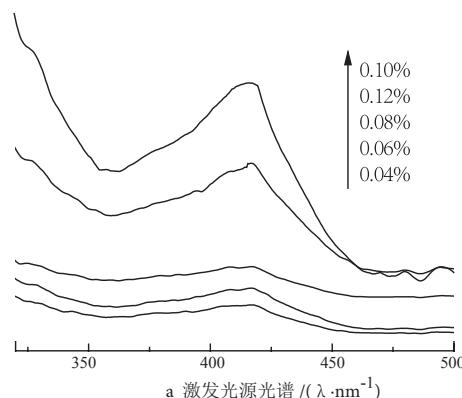
图 5 微晶玻璃样品的 XRD

Fig. 5 SEM images of glass-ceramics samples

由图 5 可知, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 微晶玻璃晶体形貌发育完全, 出现明显的块状结构, 晶相与非晶相分布均匀, 适当的晶相与非晶相组合有利于微晶玻璃性能的提高; 同时块状晶体出现烧结断裂现象, 晶粒间的距离较大, 这是由于温度的提高, 样品的析晶量减少的原因所致。

3.4 Eu^{3+} 掺杂的微晶玻璃的发光性能研究

图 6 是采用一步法制备的 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 微晶玻璃的激发光谱和发射光谱, 由图 6a 可知, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{3+}$ 的激发峰是 415 nm , 相对于常见的 Eu^{3+} 的特征激发峰 (395 nm), 该微晶玻璃的激发峰发生了较大的红移, 红移的原因可能是析晶量和玻璃中的杂质而导致。



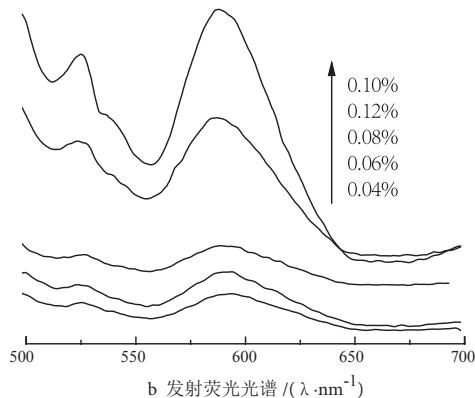


图 6 样品的激发与发射荧光光谱

Fig. 6 Fluorescence spectra of excitation and emission

由图 6b 可知, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} 的发射峰是 591 nm, 这是由于 $5\text{D}0 \rightarrow 7\text{F}1$ 跃迁所致, 样品具有较好的红光发射。改变 Eu^{3+} 的添加量, 产物的激发峰和发射峰都出现变化, 改变 Eu^{3+} 的添加量在 0.04% ~ 0.10%, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} 的发射强度逐渐增加, 当 Eu^{3+} 的浓度为 0.12% 时, 发光强度反而出现下降的趋势, 这主要是因为当稀土离子浓度增大到一定程度时, 发光离子之间的距离变小, 非辐射跃迁概率就会增大, 因此出现浓度猝灭所致。 Eu^{3+} 掺杂样品的浓度在 0.04% ~ 0.10% 范围内, 荧光强度随着浓度的增加而增加, 当 Eu^{3+} 的浓度增加至 0.12% 时, 荧光强度骤降, 原因是浓度增大, 发光离子距离越小, 造成非辐射跃迁概率越大, 故发光强度降低; 由此表明在该基质中 Eu^{3+} 的有效激发波长在紫光区域内, 可以做该发光微晶玻璃的激发光源, 此时荧光强度最强因此确定 Eu^{3+} 的浓度掺杂量为 0.10%。

4 结 论

(1) 采用一步烧结法, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} 的熔制温度为 1450 ℃。

(2) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} 微晶玻璃的激发峰处于 415 nm, 发射峰处于 591 nm, 具有较好的红光发射。

(3) 当 Eu^{3+} 浓度为 0.1% 时, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu^{3+} 荧光强度最高, 继续添加 Eu^{3+} 将出现浓度猝灭。

参考文献:

[1] Khater G A. Glass-ceramics in the $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

system based on industrial waste materials[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2010, 356(52 /54) : 3066-3070.

[2] 栾敬德, 李爱民, 崔晓波, 等. 核化和晶化时间对页岩飞灰微晶玻璃性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2010, 31(7): 1-4.

Luan J D, Li A M, Cui X B, et al. Effects of nucleation and crystallization time on the properties of shale fly ash microcrystalline glass [J]. Journal of material heat treatment, 2010, 31 (7): 1-4.

[3] Furlani E, Tonello G, Maschio S. Recycling of steel slag and glass cullet from energy saving lamps by fast firing production of ceramics[J]. Waste Management, 2010, 30(8-9) : 1714-1719.

[4] Luan J, Li A, Su T, et al. Synthesis of nucleated glass-ceramics using oil shale fly ash[J]. Journal of Hazard Materials, 2010, 173: 427-432.

[5] Zhao T, Li B W, Gao Z Y, et al. The utilization of rare earth tailing for the production of glass-ceramics[J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 170(1 /3) : 22-25.

[6] Yang Z H, Xia J, Liao G, et al. Preparation and crystallization of glass-ceramics derived from iron-rich copper slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 574: 354-360.

[7] 陈维铅, 高淑雅, 刘杰, 等. 熔融法制备金尾矿微晶玻璃及性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2014, 43(1) : 217-221.

Chen W Q, Gao S Y, Liu Jie, et al. Preparation of gold tailings glass-ceramics by melting method and its properties [J]. Acta intraocular lens, 2014, 43 (1) : 217-221.

[8] 郑晓慧, 堵永国, 肖加余, 等. 晶化时间对 $\text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃相转变和热膨胀系数的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 128-131.

Zheng X H, Tu Y G, Xiao J Y, et al. Effect of crystallization time on phase transition and thermal expansion coefficient of $\text{BaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ microcrystalline glass [J]. Acta Silicate Sin, 2008, 36(1): 128-131.

[9] 许景春, 马鸿文, 杨静, 等. 利用钾长石尾矿制备 β -硅灰石微晶玻璃的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 179-183.

Xu J C, Ma H W, Yang J, et al. Preparation of -wollastonite glass-ceramics from potash feldspar tailings [J]. Acta Silicate, 2003, 31(2): 179-183.

[10] Cetin S, Marangoni M, Bernardo E. Lightweight glass-ceramic tiles from the sintering of mining tailings[J]. Ceram Int, 2015, 41: 5294-5300.

[11] Zhang Z K, Zhang L, Liam. Development of sintering process or recycling oil shale fly ash and municipal solid waste incineration bottom ash into glass ceramic composite[J]. Waste Manag, 2015, 38: 185-193.

(下转 151 页)

Study on Comprehensive Utilization of Zinc Smelting Slag in a Zinc Smelter in Shaanxi Province

Gou Mingliang, Xia Dan

(Shaanxi Laboratory Institute of Geology and Mineral Resources Co., Ltd., Shaanxi Province Key Laboratory of Exploration and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: A smelter in Shaanxi has a large reserve of zinc slag, which has been stockpiled for many years and cannot be disposed of. Due to the dust and rain, the surrounding environment and water system are seriously polluted. Line 1 has the largest stock and high copper and silver grades, containing 1.08% copper, 99.40g/t silver and 20.15% iron. The copper and silver content of Line 2 and Line 3 is low, containing 0.3-0.5% of copper, 40 ~ 50g/t of silver and 29.32% of iron. The copper element exists in the form of chalcopyrite, and the silver is encapsulated in sulfides such as silver sulfide, galena, chalcopyrite, and the like. Iron is the evolution of pyrite, which is found in limonite, magnetite, and carbon-iron-type iron. During the smelting process, the surface of the chalcopyrite crystal is ablated severely due to roasting, but the core still has chalcopyrite properties. The three elements of copper, silver and iron mainly exist in a co-melt structure. For zinc slag of line 1, the flotation of copper elements should be started, and both silver and iron should be recovered. Weak magnetic separation was used to recover iron from zinc slag of line 2 and line 3. The tailings produced by the two schemes are sold to cement plants as ingredients. The whole recovery process realizes the comprehensive recovery and utilization without tailings.

Keywords: Smelting plant zinc slag; Roasting; Copper-silver-iron; Ablation; Co-melt; Ultra-fine grinding

#####
(上接 155 页)

Experiment of Preparing Feldspar Glass-ceramics and Luminescence Properties

Sun Qiangqiang¹, Kang Xiaohong²

(1. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources(Shangluo University), shangluo, Shaanxi, China; 2. Xi'an Changda Highway Maintenance Technology Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, China)

Abstract: Calcium feldspar glass-ceramics were prepared by sintering with molybdenum tailings, iron tailings and copper tailings as main raw materials. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DTA) were used to characterize the structure and performance of Eu³⁺. The results showed that the one-step method was used to prepare calcium feldspar glass-ceramics: the optimal melting temperature was 1450 °C, Eu₂O₃ had the best fluorescence intensity when the doping concentration was 0.1%, Eu₂O₃ had the strongest fluorescence intensity when the crystallization temperature reached 1050 °C, Eu³⁺ had the effective excitation wavelength of 415 nm, and the emission wavelength of orange - red light was 591 nm.

Keywords: Feldspar;Glass-ceramic;Fluorescence; Rare earth Eu³⁺