

中图分类号: TQ17
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 01-0063-05
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.08.001



利用油井土制备泡沫玻璃

刘浩³, 彭航³, 李进³, 尚珊珊³, 陈艳林^{1,2,3}

¹ 湖北工业大学 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068

² 湖北工业大学 绿色轻质材料与加工协同创新中心, 武汉 430068

³ 湖北工业大学 材料与化学工程学院, 武汉 430068

摘要: 油井土和废玻璃均为工业或生活固体废弃物, 如何将其合理再利用是一个亟待解决的问题。本文利用油井土和废玻璃为制备泡沫玻璃的主要原料, 同时以碳酸钙作为发泡剂、硅酸钠作为助熔剂, 固定发泡剂与助熔剂的含量, 通过控制烧结制度 (烧结最高温度、保温时间) 等条件, 最终制备得到了性能优异的泡沫玻璃。利用 X 射线衍射分析 (XRD) 对样品进行物相表征、利用扫描电镜 (SEM) 对样品进行形貌分析, 并研究了油井土含量变化对样品孔隙率及抗弯强度的影响。实验结果表明, 随着油井土含量的增加, 所制备的泡沫玻璃孔隙率呈现出先增加后减小的规律, 抗弯强度呈现先减小后增加的规律。当油井土含量为 40 wt% 时, 泡沫玻璃的各项性能均衡, 其孔隙率达到最高值 73.92%, 抗弯强度达到 1.92 MPa。

关键词: 油井土; 泡沫玻璃; 孔隙率; 抗弯强度

Preparation of Foam Glass from Oily Soil

LIU Hao³, PENG Hang³, LI Jin³, SHANG Shan-Shan³, CHEN Yan-Lin^{1,2,3}

¹ Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry,
Hubei University of Technology, Wuhan 430068, P. R. China

² Collaborative Innovation Center of Green Light-Weight Materials and Processing,
Hubei University of Technology, Wuhan 430068, P. R. China

³ School of Material and Chemical Engineering, Hubei University of Technology,
Wuhan 430068, P. R. China

Abstract: Using oily soil and waste glass as the main materials, the calcium carbonate as the foaming agent, and the sodium silicate as the fluxing agent, foam glass was synthesized by controlling the sinter process. The samples were characterized by XRD and SEM. The influence of amount of oily soil on the porosity and bending strength of samples were evaluated. The results shows that, when the amount of the oily soil increases, the porosity increased first and then decreased

收稿日期: 2017-08-08

收到修改稿日期: 2017-10-28

基金项目: 湖北省重点实验室开放基金 [(2013) 2-面上-9]; 国家自然科学基金 (51302073)。

第一作者: 刘浩 (1993-), 男, 河南濮阳人, 硕士研究生。E-mail: 361199833@qq.com。

通讯作者: 陈艳林 (1970-), 女, 湖北孝感人, 副教授。E-mail: chenyl70@126.com。

regularly, while the bending strength decreased first and then increased. When the amount of the oily soil was 40 wt%, the corresponding highest porosity was 73.92 %, and the lowest bending strength was 1.92 MPa.

Key words: Oily soil; Foam glass; Porosity; Bending strength

油井是人们为开采石油, 通过钻井方法钻成的孔眼, 以此使得石油由井底上升到井口。近年来, 随着人们对石油需求量的上升, 大量的油井被建立起来, 使得大批量的油井土成为固体废弃物。油井土大量堆放, 对大气、水和土壤形成各种污染^[1,2]。Kao 等人^[3]指出石油是世界性污染之一。

目前, 国内外对油井土污染问题大多采用生物技术处理^[2-4], 而对油井土利用问题的研究几乎是一个盲区, 相关文献报道极少。近年来, 随着环保意识的逐渐提高, 人们开始重视对固体废弃物的可持续循环发展利用。因此, 如何处理油井土废弃物, 使其变废为宝、循环再利用, 便开始成为一个亟待解决的重要问题。

泡沫玻璃是以碎玻璃为主要原料、通过添加发泡剂及各种改性添加剂而制得的一种多孔材料^[5], 其内部充满了均匀连通或封闭的气孔, 轻质、高强、不燃, 在耐高温性、耐低温性、化学稳定性和保温等方面性能优异, 且具有良好的吸声保水性^[6], 因此在建筑节能、减噪工程、绿化工程等方面具有极其广阔的发展前景^[7]。泡沫玻璃材料的发展开始于 20 世纪 30 年代。法国 Saint-Gobain 公司于 1935 年首先研制成功以碳酸钙为发泡剂的泡沫玻璃^[8]。目前, 中国和美国是生产泡沫玻璃的两个最主要国家^[8]。

本文以油井土和废玻璃为主要原料, 以碳酸钙为发泡剂、硅酸钠为助熔剂制备泡沫玻璃, 研究油井土、废玻璃的配比与样品的孔隙率、抗弯强度之间的关系。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用的油井土来自山东东营胜利油田, 废玻璃来自武汉长利玻璃有限公司, 发泡剂碳酸钙和助熔剂硅酸钠均采购于国药集团化学试剂有限公司。油井土和废玻璃的主要化学成分列于表 1。

表 1 油井土和废玻璃化学组成 (wt%)
Table 1 Chemical composition of oily soil and waste glass (wt%)

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Oily Soil	61.23	21.20	7.46	3.09	3.03	1.98	2.01	8.53
Waste Glass	68.44	5.63	0.64	4.53	5.78	1.20	13.78	0.56

1.2 泡沫玻璃的制备

将油井土置于通风处晾至半干, 将废玻璃砸碎, 分别取适量放置于两个球磨罐, 加水与球磨珠, 使料: 球: 水比为 1 : 2 : 1, 球磨 2 h 后置于烘箱烘干, 然后研磨, 过 100 目筛之后得到所需油井土与废玻璃原料。

将油井土、废玻璃、碳酸钙及硅酸钠按表 2 所列配比均匀混合, 研磨后以 10 MPa 的压力压制成型; 将坯体置于马弗炉中在空气气氛下烧结。烧结制度为: 先以 7°C/min 速度升至 400°C 保温 30 min,

然后以 15°C/min 速度升温至发泡温度 850°C 保温 20 min, 最后以 15°C/min 速度降温至 600°C 保温 30 min, 随炉冷却后取出样品。

表 2 试样制备所用的油井土和废玻璃原料组分比例
Table 2 Amount of raw materials used to prepare the test samples

Sample	Main raw material ratio (wt%)			
	Oily Soil	Waste Glass	CaCO ₃	Sodium silicate
A1	30	45	20	5
A2	35	40	20	5
A3	40	35	20	5
A4	45	30	20	5
A5	50	25	20	5

1.3 试样表征

采用日本岛津公司的 XRF-1800 型波长色散 X 射线荧光光谱仪检测样品的元素成分和含量。采用日本理学株式会社的 D/MAX-RB1 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶相组成。采用日本电子株式会社的 JSM6390 型钨丝灯扫描电镜 (SEM) 观察样品的表面形貌。按照国家标准 GB/T 1966-1996 测试样品的孔隙率。采用美国 Instron 公司的 INSTRON-1195 型电子万能材料试验机按照国家标准 GB/T 1964-1996 测定样品的抗弯强度 (加载速率为 0.5 mm/min)。

2 结果与讨论

2.1 油井土含量不同时样品的结晶相变化

图 1 给出了不同油井土含量的样品在 850°C 热处理后的 XRD 谱图。

油井土含量为 30 wt% 的样品其 XRD 谱图中包括了石英相 SiO₂ (PDF No.46-1045)、硅灰石相 CaSiO₃ (PDF No. 84-0654) 的特征峰。随着样品中油井土含量的增加, 石英相 SiO₂ 越来越少, 同时也出现了更多的 CaAl₂O₄ 相 (PDF No. 23-1036) 和普通辉石相 Ca(Mg, Fe)Si₂O₆ (PDF No. 24-0203)。

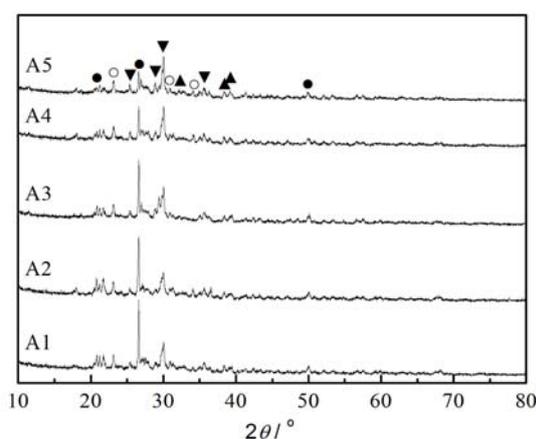


图 1 样品 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of the samples:

- : SiO₂; ○: CaSiO₃; ▼: CaAl₂O₄;
- ▲: Ca(Mg, Fe)Si₂O₆

XRD 结果表明, 当油井土含量为 50 wt% 时样品中的结晶相最多, 2θ 位置和最大衍射强度所对应的特征峰随油井土含量的增加发生很大改变, 这表明油井土百分含量对样品晶相形成有很大影响。

根据表 1 所列油井土与废玻璃的组成成分, 油井土中含有较多的 SiO₂ 和 Al₂O₃, 这些成分会提高坯体的烧结温度以及烧结过程中的粘度, 而废玻璃中含有较多的 Na₂O 等熔剂性原料, 能够降低烧结温度。随着油井土添加量的增加, 样品中的铝硅酸盐等晶相增多, 易于在烧结过程中与降低熔点的 Na₂O、MgO 等发生反应, 坯体内出现析晶现象, 促进了在烧结过程中霞石相与钙铁榴石相的生成。

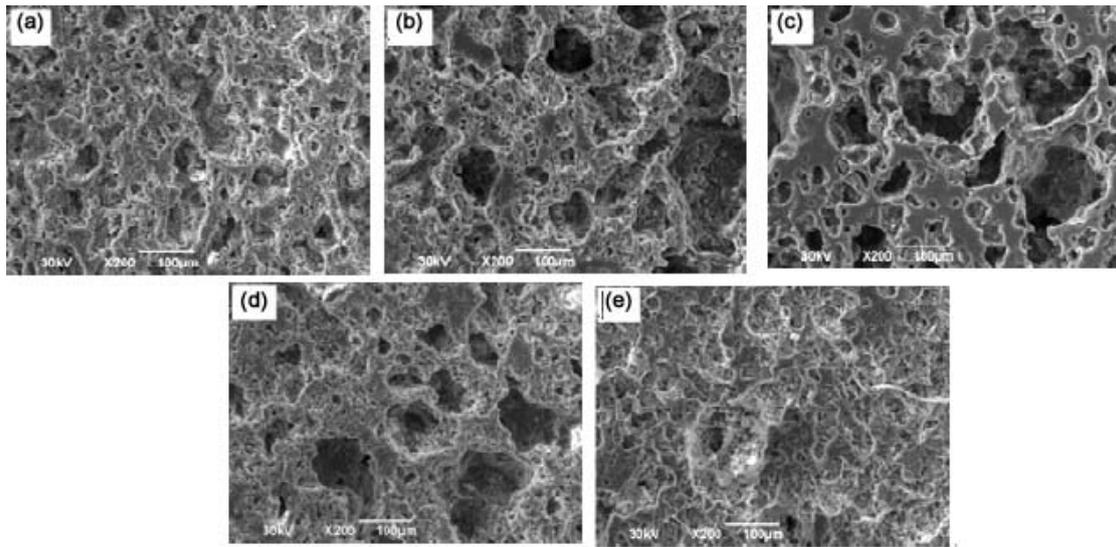


图 2 样品扫描电镜图像: (a) 试样 A1; (b) 试样 A2; (c) 试样 A3; (d) 试样 A4; (e) 试样 A5
 Figure 2 SEM images of the test samples:
 (a) sample A1; (b) sample A2; (c) sample A3; (d) sample A4; (e) sample A5

2.2 油井土含量不同时样品的微观结构变化

图 2 示出了随着油井土加入量的增加样品微观结构的变化。可以看出, 样品中气孔尺寸随着油井土的加入而增加, 当油井土含量为 40 wt% 时, 气孔尺寸达到最大 136 μm; 油井土含量分别增加到 45 wt% (气孔直径为 103 μm) 和 50 wt% (气孔直径为 45 μm) 时, 则造成了气孔尺寸的减小。

晶相形成、结晶化程度及其对初始组分和烧结温度的依赖性决定泡沫玻璃结构变化的重要因素^[7]。理想泡沫玻璃的制备需要有低结晶趋势的玻璃^[9]。晶体的形成会影响玻璃的粘度及其发泡程度。因此, 不同含量的油井土通过加速结晶化过程而改变泡沫玻璃的相组成。对油井土含量较低的样品来说, 由于两者热膨胀系数的不协调, 玻璃结晶化能力随油井土含量的增加而增加, 结晶影响了孔隙的结构完整性, 相邻气孔之间的薄层开裂, 使得在发泡过程中孔隙变大且不均匀 [图 2 (b)和图 2 (c)]。然而, 随着油井土含量增加, 过多的 SiO₂、Al₂O₃ 等掺入, 软化温度明显提高, 高温熔体粘度增大, 导致了烧结过程中粘度增加, 而高粘度对发泡是不利的, 并且降低了气孔尺寸, 因此油井土含量为 45 wt% 和 50 wt% 的样品孔隙变得更小。由于微晶含量更高, 油井土含量为 50 wt% 的样品孔隙是不均匀的 [图 2 (e)]。

2.3 油井土含量对孔隙率和抗弯强度的影响

图 3 给出了样品孔隙率和抗弯强度随油井土含量的变化关系。

随着油井土含量的增加, 样品孔隙率先是表现出逐渐增大的趋势, 这是因为样品中贯穿孔较大, 且大多与外界连通。油井土含量为 40 wt% 时孔隙率达到最大值 73.92 %。当油井土含量进一步增加到 50 wt% 时, 孔隙率开始逐渐下降, 这是因为油井土组分的过量掺入导致了坯体中

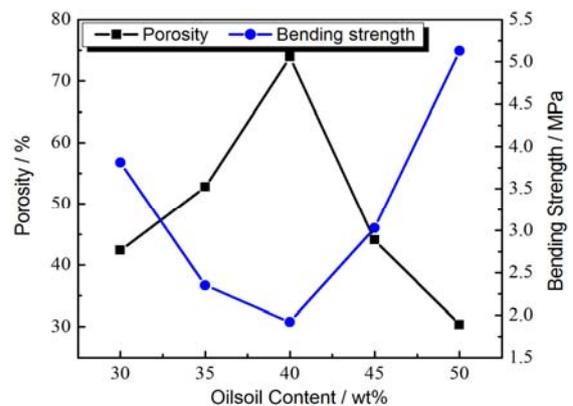


图 3 样品孔隙率和抗弯强度随油井土含量的变化
 Figure 3 The variation of porosity and flexural strength with the content of oily soil in the sample

SiO₂、Al₂O₃ 增多, 废玻璃中 Na₂O 等减少, 不利于破坏高温熔体间三维网状结构, 因此粘度大, 样品坯体难以软化进行发泡造孔。表 3 列出了样品的开口气孔率和闭口气孔率随油井土含量的变化情况, 可以看出, 油井土含量对开口气孔率没有明显影响, 而闭口气孔率先表现出增大后减小的趋势, 变化明显。当油井土含量小于 40 wt% 时, 随着油井土含量的增多, 体系粘度增大, 有利于气泡的保留, 因此闭口气孔率增大, 而当油井土含量大于 40 wt% 时, 由于晶体生成, 粘度过大, 不利于发泡, 因而闭口气孔率又呈减小趋势。这与图 2 所示样品的微观结构相符合。

表 3 油井土含量不同时样品开口气孔率和闭口气孔率的变化
Table 3 The change of open porosity and closed porosity with the content of oily soil

Oily soil / wt%	30	35	40	45	50
Open porosity / %	24.56	21.72	25.95	22.41	21.11
Closed porosity / %	17.82	31.04	47.97	21.66	9.23

一般来说, 多孔材料的尺寸、壁厚度对其抗弯强度起重要作用^[10]。如图 3 所示, 随着油井土含量的增加, 样品的抗弯强度呈现先减后增的趋势, 在油井土含量为 40 wt% 时样品的抗弯强度最低 (1.92 MPa), 而当油井土含量为 50 wt% 时样品的抗弯强度最大 (5.13 MPa), 与孔隙率之间呈负相关关系。气孔尺寸越小、分布越均匀, 受力也会更加均匀, 抗弯强度也就越好。力学强度同时反映了坯体内部孔隙结构均匀性。

4 结 论

本研究得到了以下结论:

(1) 利用油井土与废玻璃作为主要原料, 添加 CaCO₃ 和 Na₂SiO₃, 通过控制烧结制度和改变原料配比, 制备得到了不同性能的泡沫玻璃, 为充分利用油井土开辟了一条可行的途径。

(2) 随油井土含量的增加, 泡沫玻璃孔隙率先增加后降低, 抗弯强度先减小后增加, 两者呈负相关。当油井土含量为 40 wt% 时, 对应孔隙率最高 (为 73.92 %), 抗弯强度最低 (为 1.92 MPa)。

参考文献

- [1] 曹刚, 王华. 石油污染及治理[J]. 沿海企业与科技, 2005, (3): 92–94.
- [2] 贾建丽, 刘莹, 李广贺, 等. 油田区土壤石油污染特性及理化性质关系[J]. 化工学报, 2009, 60 (3): 726–732.
- [3] KAO CM, PROSSER J. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 82 (3): 275–289.
- [4] 刘文超, 李晓森, 刘永民, 等. 石油污染土壤修复技术应用现状[J]. 油田化学, 2015, 32 (2): 307–312.
- [5] LÖSEKANN T, KNITTEL K, NADALIG T, et al. Diversity and abundance of aerobic and anaerobic methane oxidizers at the Haakon Mosby Mud Volcano, Barents Sea [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2007, 73(10):3348–62.
- [6] JONES DM, HEAD IM, GRAY ND, et al. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs [J]. Nature, 2008, 451 (7175): 176–80.
- [7] 张剑波, 吴勇生. 泡沫玻璃的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2010, 28 (4): 25–30.
- [8] 邓绍云, 徐学义, 邱清华. 我国石油污染土壤修复研究现状与展望[J]. 北方园艺, 2012, (14): 184–190.
- [9] 田英良, 战梅, 孙诗兵, 等. 国内外泡沫玻璃生产技术和生产线代别综述[J]. 玻璃与搪瓷, 2014, (3): 26–32.
- [10] 高星, 吕兴军, 王亮, 等. 泡沫玻璃的研究现状及前景展望[J]. 建材技术与应用, 2014, (4): 6–8.