

利用煤矸石合成 Sialon 类陶瓷材料的研究进展

陈晓攀, 王 飞

(太原理工大学矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:围绕煤矸石在 Sialon 类陶瓷材料领域的应用和研究现状,以煤炭企业废弃煤矸石的循环利用为基本出发点,介绍了 Sialon 类陶瓷材料的不同合成方法。概述了煤矸石的分类、化学组成及分析了合成 Sialon 类材料的物质条件基础,可以充分利用煤矸石中 Al_2O_3 、 SiO_2 两种主要成分合成 Sialon 类陶瓷。阐述了利用煤矸石合成 Sialon 类陶瓷材料及其 Sialon 复相材料的研究成果和进展,分析了各种煤矸石制取 Sialon 材料方法的优缺点。列举出几种煤矸石制取 Sialon 的前处理方法,对煤矸石制备 Sialon 类陶瓷材料的技术进展作了阐述,简介了今后的发展方向。总结了碳热还原氮化、燃烧合成法存在的技术优点和缺陷。在煤矸石改性研究,制备 Sialon 类陶瓷的基础上,指出已经实现产业化的方法存在的问题,对未来的研究方向和重点,提出建议和需克服合成技术中的一些问题。

关键词:煤矸石;前处理;Sialon 材料;合成;综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.004

中图分类号:TD989;X936 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0016-05

国家“十三五”规划对我国煤炭行业的绿色发展提出了更高要求,随着我国能源结构的深入调整,煤炭企业必须走出一条资源节约与环境友好的新路。煤炭开采中,不可避免得会产生废弃煤矸石。在我国,煤炭企业堆存的矸石已达 50 亿 t,排放量以不少于每年 3 亿 t 的速度递增。预计到 2020 年前,我国煤矸石每年的排放量将不少于 7 亿 t^[1]。常年堆存的煤矸石不但浪费了大量宝贵的土地资源,还会破坏矿区的生态环境,影响矿区的地下水水质,破坏景观等^[2]。从资源的循环利用角度分析,煤矸石并不是毫无利用价值的。将煤矸石作为合成高性能陶瓷的初始物料,具有较高的二次利用价值。对煤矸石进行深加工,探索生产更高价值的附加产品,对我国煤炭企业转型升级的可持续发展具有重要意义。

Sialon 以六方晶体的 Si_3N_4 作为其结构基础,Al 或 Al+M(M 为金属离子)与 O 原子共同作用形成化学键,该化学键在熔融态下部分取代 Si_3N_4 晶体结构中的 Si-N 键,最终形成 Sialon。依据不同的取代方式可分为 β -Sialon、 α -Sialon、O'-Sialon 等^[3]。Sialon

类陶瓷具有高热导率、高稳定性、耐腐蚀、高强度等性能^[4-5]。作为一种优良特性的新型材料,Sialon 陶瓷的需求市场很大,但其推广使用却受到了高成本、复杂化工艺的限制,原因在于纯物质较高的合成成本,使 Sialon 陶瓷难以在普通的商用市场上保持竞争力。 SiO_2 、 Al_2O_3 的总含量占煤矸石各组分含量的 60% 以上,煤矸石中含有具备合成目标产物 Sialon 的物质基础。将煤炭企业堆存的废弃煤矸石作为原料,以制取新型陶瓷材料的反应,能够促进资源节约、绿色开采的企业发展,将极大地减轻废弃矸石带来的污染,变废为宝^[6]。

1 Sialon 族高性能材料的合成现状

1.1 直接化合反应

以纯物质 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、AlN 和 SiO_2 为原料,根据相图选择适当的配比,以 N_2 作为保护气氛,经高温化合反应合成 Sialon。当 Si-Al-O-N 体系中加入一定量的金属氧化物时^[7-8],由于材料中的 Al_2O_3 和 SiO_2 发生作用,在较低温度下出现液相,可用无压烧

收稿日期:2016-09-01

基金项目:国家自然科学基金(51374152),山西省自然科学基金(2013011042-3)资助。

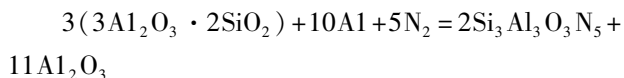
作者简介:陈晓攀(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为矿山安全与环保、矿产综合利用。

通讯作者:王飞(1972-),男,副教授,博士,主要从事矿井灾害防治及矿山废弃物利用。

结技术,而且可以通过改变 M-Si-Al-O-N 的组成点,得到不同物相组成的 α -Sialon、 β -Sialon 以及 α - β -Sialon。但这种方法制备成本较高、能耗大,利用纯化学物质合成,对设备要求高,不适于大规模生产。

1.2 硅(铝)热还原氮化合成

该方法是以单质硅粉或铝粉为还原剂,添加 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 粉料混合,当达到一定温度后,体系中的硅粉或铝粉和 N_2 发生反应。新生成的 Si_3N_4 、 AlN 再与 Al_2O_3 、 SiO_2 等在高温 N_2 氛围中,发生复杂的物理化学变化,反应熔融最后生成 Sialon^[9]。若反应原料中加入的硅粉或者铝粉足够多,反应放出的大量热足以使混合物的反应自发维持并蔓延,该反应叫自蔓延高温合成(self-propagation high-temperature synthesis,简称 SHS),也被称为燃烧合成。霍星^[10]在研究中指出,SHS 作为一种非常规的燃烧反应方法,速度快,存在的温度梯度较小,产生的能量损失低,对于 β -Sialon 的高效合成有重要作用,下式为天然矿物质燃烧合成制取 $z=3$ 的 β -Sialon 化学方程式其中之一。



邱凤英^[11]等指出 SHS 需严格控制氧分压,要求控制氧分压不高于 10^{-6} Pa,否则硅粉和铝粉将分别被氧化成 SiO_2 和 Al_2O_3 。蒋久信等^[12]用自蔓延燃烧硅铝热还原法,以煤矸石相类似的高炉炉渣作为原料,研制出晶体结构为长柱状、形貌几乎单相的 Ca- α -Sialon。材料测试结果表明,高炉炉渣制备的材料具有较低的力学性能。

1.3 由煤矸石等碳热还原氮化法(CRN)合成

以碳为还原剂,在混合粉料中加入氧化铝和硅铝原料等,在 1350°C 到 1800°C 常压流动氮气下烧结,制备 Sialon 材料,称为碳热还原氮化法(CRN)。用纯净的物质原料合成的 Sialon 成本高,难以适应大批量 Sialon 陶瓷的生产。1979 年 J G Lee 首次采用 CRN 法从黏土类矿物质中制备出 Sialon,为廉价塞隆(Sialon)材料生产另辟蹊径。王忠俊等^[13]以 CRN 法制取 Sialon 符合我国绿色开采的煤炭工业规划,有利于煤炭企业可持续发展。薛峰等^[14]在研究中指出在碳热还原氮化技术下,以天然矿物质为原料制取高性能陶瓷材料时,需强加入还原剂(C 等),依靠还原性将 Si-O 键打开,在氮气氛中完成氮

化。

2 煤矸石合成 Sialon 材料基础条件

煤矸石主要还含有高岭石、长石、伊利石、蒙脱石、硫化铁、石灰石等, CaO 、 K_2O 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 、 MgO 、 Na_2O 、 SO_3 等数量不一,占比较小^[15]。煤矸石的成分依据地域的不同而发生变化,但占比大的仍是 Al_2O_3 和 SiO_2 。Si-Al-O-N 四种元素固溶后形成 Sialon^[16]。煤矸石含有制备 Sialon 材料的物质基础物质。刘成龙等^[17]用响应曲面原理设计实验,旨在提高煤矸石中 Al_2O_3 的提取率,其试验结果表明,对于微波辐照时间为 65 min,功率达到 850 W,酸矸比达到 1.4 的试验, Al_2O_3 在煤矸石中的提取率达到 93.82%。需要指出的是,国内外研究学者在不同条件下对煤矸石合成 Sialon 时,都引入氮气加以补充。

周闯、单松等^[18]对煤矸石的组分和性质进行分析,在评价基础上得出煤矸石中的铝硅比($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 对制取高性能陶瓷占主要因素),煤矸石的铝硅比超过 0.5 时,能够作为制取可塑性好的高级陶瓷的原料。

3 煤矸石资源化利用的前处理方法

煤矸石中铁和硫对 Sialon 的合成影响较大。高会苗、戴铁军^[19]在研究中认为,煤矸石中的 MgO 和 CaO 在熔融态下能够固溶在 Sialon 结构内部,其对 Sialon 材料的性能几乎没有影响。 Fe_2O_3 的含量一定程度上能够影响 Sialon 材料的性能,当煤矸石中 Fe_2O_3 的含量占比超过 3% 时,在合成 Sialon 的过程中 Fe_2O_3 会和硅元素作用形成硅铁化合物,这种化合物在含有氧气的氛围中极易被氧化,从而将限制 Sialon 应用。酸浸法和磁选法是两种最为常见的煤矸石除铁方法。

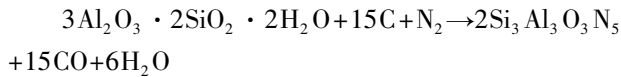
王仁棋等^[20]采用酸浸法,将煤矸石粉配以 20% 的工业盐酸,固液比达到 1:4,将温度控制在 60°C ,保温 0.5 h,除铁率达到 94%。北京化工大学闫雷^[21]在煤矸石制备蜂窝陶瓷载体的研究中,提出加入一定量的氯化铵来除掉煤矸石中过量的铁元素,其加入量一般为煤矸石中 Fe_2O_3 质量的 3 倍。陈福林、唐云等^[22]用无机硫和有机硫区别煤矸石中的硫分。无机硫以煤矸石成分中的黄铁矿 FeS_2 方式含存,有机硫的化学组成较为复杂,一般与煤分子

中的有机结构结合而成。目前,对于煤矸石除杂脱硫的研究相对较少,归纳近些年的脱硫工艺,主流方法有微生物脱硫、焙烧脱硫、碱法脱硫等。国内外对碱法脱硫的主要工艺有融碱法、高压碱液法。融碱法脱硫的效率虽然高,但用碱量较大。

4 煤矸石制取 Sialon 类陶瓷材料

天然矿物质制取 Sialon 陶瓷大多用的是碳热还原法^[23]。罗星源^[24]研究了以煤矸石为原料制备纯度高达 95% 的 β -Sialon,并对煤矸石合 β' -Sialon 的热力学进行分析。张海军^[25]以抛物线规则对煤矸石合成 O' -Sialon 热力学参数进行了评估,分析了 O' -Sialon、 β' -Sialon 和 X-Sialon 材料的形成过程,并将硅热还原氮化法和 CRN 进行比较,得出硅热还原氮化下更有利于 O' -Sialon 的形成。潘伟^[26]对煤矸石进行酸洗除铁后,采用 CRN 在 1400–1600℃ 之间烧结,600–800℃ 除去参与碳,制备出 β -Sialon+SiC 复相粉料。孙俊民以煤矸石为原料设计碳热还原性试验,制取 Sialon。

研究了在其碳热还原氮化实验中,Sialon 形成过程中的主要化学方程式(1):



在煤矸石合成 Sialon 材料的过程中,主要包含高岭石随温度升高的相变过程, SiO_2 与炭黑作用形成 SiC,最后莫来石经还原氮化作用形成 Sialon。李刚,戴铁军等^[27]使用碳热还原法,以河北开滦地区的煤矸石为起始料合成 Sialon,得出对于强还原剂 C 的过量添加,将对 Sialon 的合成产生不利影响,并增加新合成 Sialon 分解的趋势。

黄明华等^[28]研究了温度在煤矸石合成 β -Sialon 粉体中的作用,在对各个反应方程式的热力学进行计算研究后得出,(2)式反应在热力学上对于煤矸石合成 β -Sialon 粉体最为有利: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 3C + 5N_2 + 4SiC \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5 + 7CO + 3H_2O$ (2)

黄明华在其实验中得出的最佳合成温度是 1500℃,并在 1500℃ 下合成出纯度为 95% 的 Sialon/SiC 复相粉体。从黄明华等的研究中不难发现,温度过低,合成的 Sialon 粉体纯度不高,材料的物性质量很差,温度过高则会导致部分 Sialon 热解,直接造成 Sialon 的转化率变小,引起生成晶粒的粗化,过高的温度还会引起能耗的加大。

岳昌盛等^[29]将铝粉、 Al_2O_3 、硅粉混合至煤矸石原料中,采用二次氮化技术,当增加 Al 粉、Si 粉、 α -Sialon 粉的添加量,他们发现体系温度的适当提高,不但能够增强制取的 β -Sialon 力学强度,也能增大 β -Sialon 的体积和密度。他们还得出,没有除杂的煤矸石基 β -Sialon 粉能够促进增强 β -Sialon 的强度。煤矸石基 β -Sialon 原料粉纯度的高低,对 β -Sialon 材料的致密度的影响几乎可以忽略。

段锋等^[30]研究得出,碳含量和温度对 β -Sialon 相、O-Sialon 相在生成物相中的占比影响较大;合成温度强于 1420℃×6 h,反应平衡下更易朝着生成 β -Sialon 相、X 相、O-Sialon 相发展,还原剂碳的最佳配比量为 10%~16%;在保温 1350℃,16% 碳含量时,O-Sialon 在总的生成 Sialon 物相中占比 23.80%。在保温 1420℃,14% 碳含量, β -Sialon 陶瓷在总的生成 Sialon 物相中为主晶相,占比达到占 57.21%。在碳热还原氮化研究中,段锋得出煤矸石粉料制取 Sialon 的最佳保温时间为 6 h,这对于引导今后碳热还原氮化下的煤矸石制取 Sialon 具有一定的指导作用。

徐斌等^[31]采用注浆成型工艺替代传统的机压成型制各坯体,以煤矸石和天然粘土为主要原料,利用 CRN 合成高性能 Sialon 复相陶瓷。传统的机压成型制坯可能造成 Sialon 粉体的各向异性,强度不均匀等,造成陶瓷材料性能上不够完善。徐斌等在碳热还原的基础上,试验中采用的注浆成型工艺克服了传统的机压成型制坯的不足。

印度学者 M. Panneerselvam, K. J. Rao^[32]以煤系高岭石为主要原料,采用微波燃烧合成,保温 60 min,采用 XRD 物相分析,SEM 表征微观晶粒结构,成功合成了 Z 值为 2 的 β -Sialon。该团队发现在其使用微波辅助燃烧合成反应,高岭石转换为 Sialon 的过程中,本质上是单步反应,他们还通过研究,提出了在极短时间无需使用任何辅助燃烧合成的援助或压力的试验方法,燃烧合成中 N_2 压力的减小对于工艺设备的要求无疑是具有积极作用的。

赵志曼^[33]团队利用外场辅助燃烧合成技术来制备 Sialon 材料。该团队发现在其自行设计的微波炉中,当微波频率为 2450 MHz,功率为 1.1 kW,反应时间达到 15 min 时,煤矸石粉体内有莫来石产生。煤矸石合成 Sialon 材料的工艺研究中,莫来石的生成与制取被认为是硅铝系矿物燃烧合成 Sialon

材料的最为关键一步,赵志曼团队的发现对于煤矸石外场辅助下的燃烧合成的活化研究,有很大的价值。

5 结 语

(1)碳热还原氮化(CNR)的灵活性降低了材料的制备成本,在 Sialon 制取的产业化上是应用也最多。但此工艺的缺点反应速度较慢,需要热源持续加热,反应周期长。由于使用煤矸石粉料合成赛隆陶瓷,煤矸石里面的杂质不可能完全除净,因此用这种粉体制备的材料性能也会受到一定的影响。

(2)传统意义上的碳热还原法(需加入 C 粉等强还原性物质持续热源加热),保温周期长,不可忽视的是反应过程中会出现的温度梯度,即由于受热不均匀,难以确定反应的方向。今后研究重点要在温度控制上,采用电控设备对持续热源的控制,将是今后 CNR 技术的一个优化思路。在今后的研究中,要在反应物料的混合度、粒径等层面,更加精细化地获取物料,从物料制取方面提高赛隆的生成率。

(3)燃烧合成法(SHS)是一种依靠自身反应过程的放热而进行的合成手段,对碳热还原煤矸石合成 Sialon 时成品率低、能量浪费严重的缺点能够有效克服。今后煤矸石合成赛隆(Sialon),其产业化推广的一个重要方向就是燃烧合成法,但燃烧合成工艺中仍然面临很多不足。首先是煤矸石混合物料的粒径需小于 10 μm ,否则很难燃烧;稀释剂(氮化硅粉体等)的加入量过多反应将不能维持,过少则反应速度太快,体系温度过高,得不到目标物相; N_2 分压需达到 10 MPa 以上,对设备要求较高。

(4)利用 SHS 在对煤矸石粉料合成 Sialon 研究中,煤矸石原料的活化问题一直是该研究中的重点,而微波辐照可激发煤矸石潜在的活性;微波辅助燃烧合成还能降低体系的 N_2 压力要求,对现有微波设备的改进,降低成本将是今后的一个研究重点;优化现有仪器,如采用磁力耦合驱动的静压密封技术,实现超高密封性,严格控制氧分压等;采用机械活化和化学活化相结合的技术路线来实现对煤矸石原料的活化,通过衡量计算原料组分来控制反应激活能量也是今后研究的一个课题。

参考文献:

[1]李灿华,向晓东,刘思,等.煤矸石环境危害性及其资源

化利用[J].武钢技术,2016,54(02):58-62.

- [2]张世鑫,刘冬,邵飞,等.煤矸石综合利用工艺探索[J].洁净煤技术,2013,19(05):92-95,122.
- [3]段锋,马爱琼,肖国庆,等.煤矸石在高温材料中的应用研究进展[J].硅酸盐通报,2013,32(9):1811-1816.
- [4]彭彝,邱桂博,岳昌盛,等.一维 β -SiAlON 材料可控合成[J].无机材料学报,2014,29(07).
- [5]姜涛,薛向欣,杨建东.Sialon 陶瓷材料的结构、性质及应用[J].耐火材料,2001,35(04):229-232.
- [6]李淑强.不同气氛下煤矸石热解特性及热解动力学机理[D].重庆:重庆大学,2008.
- [7]陈卫武,孙维莹,等. Ln- α -Sialon-AlN-多型体(Ln=Y, Y+Sm and Sm)复相陶瓷微观结构的研究[J].无机材料学报,2000,15(03):441-446.
- [8]严东生,孙维莹. Ln-Si-Al-O-N 系统的相关系和材料组分设计[J].中国科学(B 辑化学),2000,20(03):210-216.
- [9]张宏泉,戴李,李凝芳.Sialon 的合成技术与应用[J].陶瓷研究,1996,11(02):83-87.
- [10]霍星.利用粉煤灰等固体废弃物制取赛隆的研究[D].大连,大连理工大学,2007.
- [11]郭凤英,庄汉锐,郭渊文,等.氮气压力和稀释剂对燃烧合成 β -Sialon 的影响[J].无机材料学报,1997,12(02):187-190.
- [12]蒋久信,陈卫武,王佩玲,等.炉渣 α -sialon 粉的高温自蔓延燃烧合成及炉渣 α -sialon 陶瓷性能的研究,19[J].无机材料学报,2004,19(04):953-957.
- [13]王忠俊,陈永松.煤矸石制备硅铝质高性能陶瓷材料的研究进展[J].中国资源综合利用,2013,31(01):42-45.
- [14]薛峰.Sialon 陶瓷燃烧合成的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2002.
- [15]张世鑫,刘冬,邵飞,等.煤矸石综合利用工艺探索[J].洁净煤技术,2013,19(5):92-95,122.
- [16]高瑞平.先进陶瓷物理与化学原理及技术[M].北京:科学出版社,2001.
- [17]刘成龙,夏举佩,自桂芹,等.基于微波辅助和响应曲面设计提取煤矸石中氧化铝[J].环境工程学报,2015,9(10):5071-5077.
- [18]周闯,单松.煤矸石的危害性与资源化利用技术研究[J].内蒙古环境科学,2008,20(04):32-35.
- [19]高会苗,戴铁军,肖庆丰.煤矸石制备 Sialon 材料影响因素研究[J].再生资源与循环经济,2013,6(06):28-31.
- [20]王仁祺,戴铁军,章启军,等.煤矸石酸浸除铁实验研究[J].环境科学与技术,2013,36(03):20-23,135.
- [21]闫雷,煤矸石制备蜂窝陶瓷载体及应用[D].北京:北京化工大学,2011.

- [22] 陈福林, 唐云. 煤炭微生物脱硫技术研究进展[J]. 煤, 2006, 15(06): 18-20, 39.
- [23] 郝洪顺, 徐利华, 翟玮, 等. 硅铝系固体废弃物合成 Sialon 材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2010, 25(11): 1121-1127.
- [24] 罗星源, 孙加林, 王金相, 等. 新一代 β -Sialon 复合 Mg-AlON 耐火材料抗渣及抗钢水性能[J]. 耐火材料, 2000, 34(03): 147-150.
- [25] 张海军, 刘战杰, 钟香崇. 煤矸石还原氮化合成 O'-Sialon 及热力学研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(05): 1129-1137.
- [26] 曹珍珠, 潘伟, 房明浩, 等. 利用黄河泥沙制备陶瓷多孔颗粒[C]. 中国硅酸盐学会 2003 年学术年会, 2003. 17-18.
- [27] 李刚, 戴铁军. 煤矸石碳热还原氮化制备 Sialon 的研究[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(04): 14-18.
- [28] 黄明华, 潘伟. 煤矸石合成 β -Sialon/SiC 复相陶瓷粉体中温度的作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2002(增刊): 462-464.
- [29] 岳昌盛, 彭彝, 张梅, 等. 采用煤矸石基 β -SiAlON 制备 β -SiAlON-SiC 复合材料[J]. 耐火材料, 2010, 44(02): 129-132.
- [30] 段锋, 刘民生, 马爱琼, 等. 由煤矸石制备塞隆材料的反应条件研究[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2013, 45(05): 744-749.
- [31] 徐斌, 张海潮, 徐利华, 等. 煤矸石合成环境友好塞隆复相陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(增刊): 355-358.
- [32] Panneerselvam, M. K. Rao. A microwave method for the preparation and sintering of β' -SiAlON[J].
- [33] 赵志曼. 微波辐照煤矸石陶瓷砖应用基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.

Research Progress of the Synthesis of Sialon Ceramic Materials by Coal Gangue

Chen Xiaopan, Wang Fei

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan Shanxi, China)

Abstract: Around the investigative progress of coal gangue used as Sialon ceramic materials, the different synthesis methods of Sialon ceramic materials have been introduced with the starting point of coal gangue waste recycling in the coal enterprises. There is a summary about the classification and chemical composition of coal gangue as well as the material condition of coal gangue to make Sialon ceramics. Some Sialon ceramic materials can be synthesized by full using of the Al_2O_3 and SiO_2 . The investigative progress of coal gangue used in synthesizing Sialon materials or Sialon multiphase materials by different synthesis methods are expatiated, and analyze these advantages and disadvantages. Several pretreatment methods of coal gangue for Sialon are listed. The technical progress of the preparation of Sialon ceramic materials by coal gangue is described, and the future development direction has been introduced. The advantages and defects of carbon thermal reduction nitriding and combustion synthesis technology are summarized. On the basis of study on modification of coal gangue and preparation of Sialon ceramics, point out problems existing in the process of industrialization. The future research direction and focus as well as suggestions existing in the synthesis technology which are necessary to overcome have been put forward.

Keywords: Coal gangue; Pretreatment; Sialon material; Synthesis; Comprehensive utilization