

# 由煤矸石制备塞隆材料的反应条件研究

段 锋<sup>1,2</sup>, 刘民生<sup>1</sup>, 马爱琼<sup>1</sup>, 高云琴<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 陕西 西安 710055; 2. 西部建筑科技重点实验室(筹), 陕西 西安 710055)

**摘 要:**以内蒙古煤矸石为主要原料, 采用高温还原氮化方法合成塞隆材料, 研究了碳含量、煅烧温度以及保温时间对煤矸石碳热还原氮化反应程度和反应产物的影响。通过试样烧失率的计算, 以及采用 XRD 和 SEM 分析, 研究煤矸石在碳热氮化反应过程中得到  $\beta'$ -SiAlON 相、X 相及  $O'$ -SiAlON 相的反应条件。研究表明: 反应过程中, 随着还原剂碳的增加, 试样的烧失率逐渐增大, 而保温时间对烧失率和反应生成物的影响不大; 在煤矸石碳热还原氮化反应中, 反应生成物 X 相均较少, 最高只有 12.88%, 反应条件应为反应温度高于 1 420  $^{\circ}\text{C}$ , 含碳量大于 10%; 还原剂碳含量和温度对生成  $\beta'$ -SiAlON 相、 $O'$ -SiAlON 相有显著影响, 还原剂碳的合适加入量为 10%~16%; 当反应温度高于 1 420  $^{\circ}\text{C} \times 6 \text{ h}$  时, 有利于  $\beta'$ -SiAlON 相、 $O'$ -SiAlON 相的生成。在 1 420  $^{\circ}\text{C}$ 、含碳量 14% 时, 生成主晶相  $\beta'$ -SiAlON 相占 57.21%; 在 1 350  $^{\circ}\text{C}$ ,  $Z=0.4$  时, 碳含量为 16% 时, 生成  $O'$ -SiAlON 相占 23.80%。

**关键词:**煤矸石; 碳热还原氮化反应; 塞隆; 反应条件

**中图分类号:** P 513; TU 398

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2013)05-0744-06

塞隆材料是指氮化硅中的硅原子和氮原子部分被铝原子或(铝+某原子)(某原子为金属原子)以及氧原子置换所形成的一系列固溶体的总称, 可以变换成多种形式, 有 X 相( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{AlN}$  含氮莫来石)、 $\beta'$ -SiAlON、 $O'$ -SiAlON、 $\alpha'$ -SiAlON、33R、15R 等变体<sup>[1-2]</sup>。煤矸石作为目前我国年排放量和累计堆存量最大的工业废弃物之一, 其应用方向之一就是在氮化条件下通过碳热还原反应生成塞隆材料<sup>[3-6]</sup>。自 1979 年美国犹他大学的 J G Lee<sup>[7]</sup>首次通过碳热还原氮化(CRN)粘土合成出  $\beta'$ -SiAlON 以来, 碳热还原氮化法引起众多学者高度重视, 近年来随着以 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、SiAlON 为代表的 Si 基陶瓷材料的广泛应用, 选用廉价原料煤矸石在非氧化条件下合成 Si 基材料成为材料工作者关注的热点之一<sup>[8-10]</sup>。

洪彦若<sup>[11]</sup>等人研究表明: 在非氧化气氛下, 反应分三步进行, 煤矸石中的高岭石分解为莫来石、二氧化硅等, 然后形成 33R、碳化硅及氧化铝等中间产品, 最后形成  $\beta'$ -SiAlON。反应温度对煤矸石碳热还原氮化反应过程和反应产物有着重要影响, 温度过低  $\beta'$ -SiAlON 相的产率低; 温度过高, 则会由于体系中其他反应优先进行或  $\beta'$ -SiAlON 的热分解而使反应产物成分复杂化<sup>[12]</sup>。由此可见, 煤矸石的非氧化煅烧和氮化反应是一个复杂的高温物理化学反应过程, 由于原料成分复杂, 同时高温下多个反应能够同时发生, 在不了解整个反应的条件, 控制整个反应体系向目标产物进行较困难。本课题主要研究煤矸石在氮化条件下, 用碳黑为还原剂, 以反应产物为研究对象, 通过煤矸石在氮气气氛下煅烧生成目标产物 X 相、 $\beta'$ -SiAlON 和  $O'$ -SiAlON 的反应条件的分析与研究, 为得到以  $\beta'$ -SiAlON 相为主晶相的塞隆材料提供理论指导和技术参考。

## 1 实 验

### 1.1 原料选择

煤矸石采用内蒙煤矸石, 其化学组成如表 1 所示, 粒径选取 325 目, 100 目, 1 mm 三种等级; 碳黑选

收稿日期: 2012-12-31 修改稿日期: 2013-09-03

基金项目: 国家自然科学基金委与神华集团联合基金资助项目(U1261118)

作者简介: 段 锋(1970-), 男, 陕西西安人, 博士生, 副教授, 主要从事高温陶瓷性能与制备研究。

择 C 含量大于 98.7%, 特级矾土颗粒和细粉选择  $\text{Al}_2\text{O}_3$  大于 85%, 另外还有刚玉、石英颗粒和细粉, 添加剂  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为工业纯, 结合剂为亚硫酸纸浆废液。

表 1 煤矸石内各个化合物的成分表/%

Tab. 1 Chemical composition of coal mass gauge /%

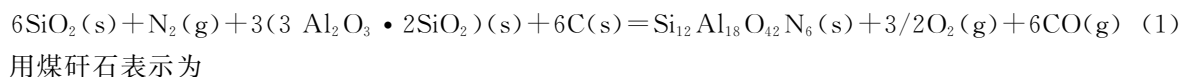
名称	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	烧失量
煤矸石	46.31	36.00	0.65	0.15	—	—			14

## 2.2 实验方案与过程

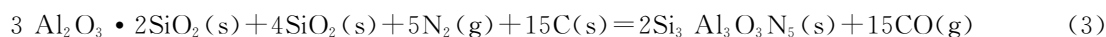
试样以内蒙煤矸石为主, 根据(1)至(8)的反应方程式, 分别设定反应生成物是  $Z=3$  的  $\beta'$ -SiAlON 相、X 相、 $Z=0.2$  和 0.4 生成  $\text{O}'$ -SiAlON、SiC 相, 其中  $Z$  值表示固溶体中被取代的硅原子数和氮原子数,  $\beta'$ -SiAlON 化学通式为  $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_x\text{N}_{8-Z}$ 。依据反应方程式中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及还原剂 C 的化学计量, 换算成煤矸石、特级矾土、刚玉和石英的加入量进行实验配料。混合好的原料粉末在 150 MPa 的成型压力下压制成  $\Phi 36\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  的圆柱形试样, 经过  $110\text{ }^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$  烘干后, 分别在  $1\text{ }350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ }420\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ }500\text{ }^\circ\text{C}$  的温度下煅烧,  $\text{N}_2$  流量为  $2\text{ L/min}$ , 并分别保温 6 h 和 12 h, 计算试样烧失率, 试样烧失率 =  $[(\text{烧后重量} - \text{烧前重量}) / \text{烧前重量}] \times 100\%$ ; 用 X 衍射仪和 PhilipsXL30-Dxi 扫描电镜进行反应生成物的物相成分和显微结构分析。

实验主要依据下列煤矸石碳热还原氮化反应的反应方程式<sup>[13-14]</sup>来进行配料计算和物料组成计算:

(1) 当反应体系中只有碳作为还原剂且量不足时, 莫来石不能完全分解还原, 此时合成 X 相( $\text{Si}_{12}\text{Al}_{18}\text{O}_{42}\text{N}_6$ ) 的反应可能如下:



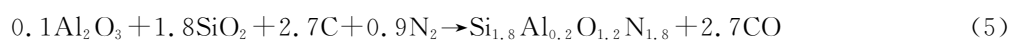
(2) 采用煤矸石、碳为原料还原氮化合成  $\beta'$ -SiAlON 的反应方程式:



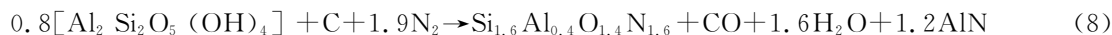
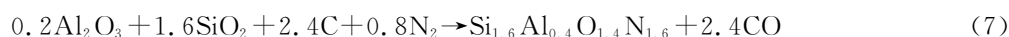
用煤矸石表示为



(3) 若  $Z=0.2$  生成  $\text{O}'$ -SiAlON 相的反应方程式为



若  $Z=0.4$  生成  $\text{O}'$ -SiAlON 相的反应方程式为



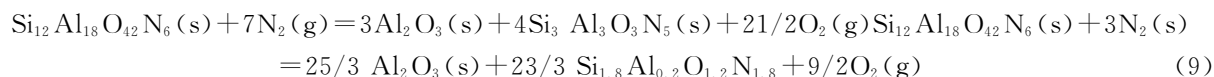
## 2 实验结果及分析

### 2.1 煤矸石碳热还原氮化反应程度与试样烧失率的关系

煤矸石在碳热还原氮化反应中, 质量损失主要是由于煤矸石在  $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  分解为偏高岭石脱羟基造成, 此外由于还原剂碳黑的加入, 夺取了煤矸石氧化物中的氧, 生成一氧化碳气相挥发, 从而使试样重量损失率进一步加剧, 因此可以通过试样烧失率来宏观表征煤矸石的高温反应进行程度, 其影响因素主要包括反应温度、还原剂碳含量、保温时间等。如下图 1 所示, 为在保温 6 h 的反应条件下, 试样烧失率与反应温度、碳含量的关系。

由图 1 可见, 随着碳的增加, 其还原作用大大增强, 因此烧失率也逐渐增大, 当碳含量在  $2\% \sim 10\%$  时, 试样烧失率变化较大, 但当含碳量在  $14\% \sim 20\%$  时, 烧失率趋于平缓, 同时在这一区间, 试样随着温度升高而烧失率增大, 而碳含量小于  $10\%$  时, 反应温度越高烧失率越小。这主要是由于含碳量低时氮化还原反应进行的程度较低, 煤矸石只能分解为莫来石、石英, 可造成质量损失的氧分子不能还原形

成 CO 气相挥发掉,因而试样烧失率变小.而当碳含量大于一定值时,生成的 SiAlON 物相之间可转化且生成 O<sub>2</sub> 挥发损失,则试样的烧失率增加.反应方程式如(9)式所示:



## 2.2 煤矸石碳热氮化还原反应目标产物与还原剂碳、煅烧温度的关系

还原剂炭黑的加入量、碳热还原氮化的反应温度均对反应目标产物的生成有影响.如下图 3 所示,分别为炭黑加入量不同时,煤矸石在不同温度下反应生成目标产物 X 相、 $\beta'$ -SiAlON 相、O'-SiAlON 相产率的对比.

由图 3 可知,还原剂炭黑的加入量、碳热还原氮化的反应温度均对反应生成物有影响,这两者关系密切.当还原剂含碳量过高或者过低,生成目标产物量都过低,添加的适宜范围是 10%~16%.含碳量过低(小于 3%)时,由于还原作用太弱而不能生成目标产物;当含碳量(大于 16%)时,则由于碳含量过多而使石英还原而生成 SiC 等产物,目标生成产物过少.

反应温度对合成目标产物的产率影响较大,当碳热还原氮化温度低于 1 400 °C 时,产物中并没有 X 相出现,原因在于煤矸石反应分解的量太少,而随着温度的升高在试样中 X 相逐渐出现,最高达到 15.29%,对这三个温度点而言,X 相出现的最低温度为 1 420 °C.并且出现 X 相的试样中,还原剂碳黑的含量至少为 10%.因此生成 X 相的条件应为反应温度高于 1 420 °C,含碳量大于 10%.对于 X 相、 $\beta'$ -SiAlON 和 O'-SiAlON 这三种反应生成物而言,其合成产率均是随温度升高而增加,其中还原剂碳含量和温度对生成  $\beta'$ -SiAlON 相、O'-SiAlON 相有显著影响,含碳量为 16% 时,煤矸石碳热还原氮化反应过程中生成主晶相  $\beta'$ -SiAlON 相占 57.21%,含量最多;生成 Z=0.4 的 O'-SiAlON 相时,目标产物最高为 23.80% 时的反应条件为温度 1 500 °C,碳含量为 16%.

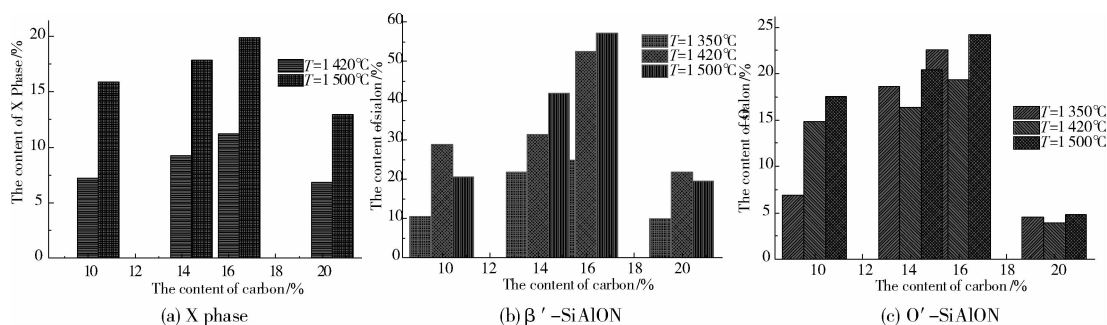


图 3 不同温度下反应目标产物 X 相、 $\beta'$ -SiAlON 相、O'-SiAlON 与含碳量关系

Fig. 3 The relationship between forming amount of target products X phase,  $\beta'$ -SiAlON and O'-SiAlON and carbon content at different temperatures

## 2.3 煤矸石碳热氮化还原反应目标产物与保温时间的关系

如下图 4 所示,为保温时间对煤矸石碳热还原氮化反应合成目标产物的影响,图 4(a)为反应温度为 1 420 °C,保温时间为 6 h 和 12 h 时对  $\beta'$ -SiAlON 产率的影响;图 4(b)为反应温度为 1 420 °C,保温时间分别为 6 h 和 12 h 时对莫来石产率的影响.由图可见,在保温时间为 6 h 时, $\beta'$ -SiAlON 与莫来石的产率均高于保温时间为 12 h 的产率.这表明,对于煤矸石的碳热还原氮化反应,单纯延长保温时间时

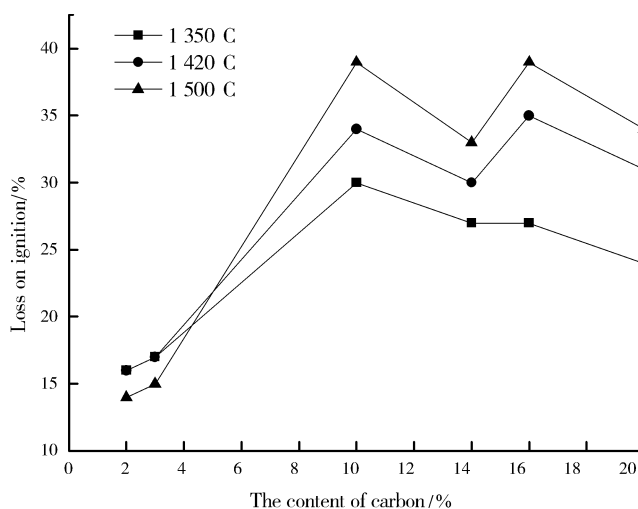


图 1 试样烧失率与碳含量的关系

Fig. 1 The relationship between loss on ignition of samples and content of carbon

目标产物的量略有下降,不利于提高目标产物的产率,保温时间对生成目标产物的影响并不是很大,综合考虑保温 6 h 即可.

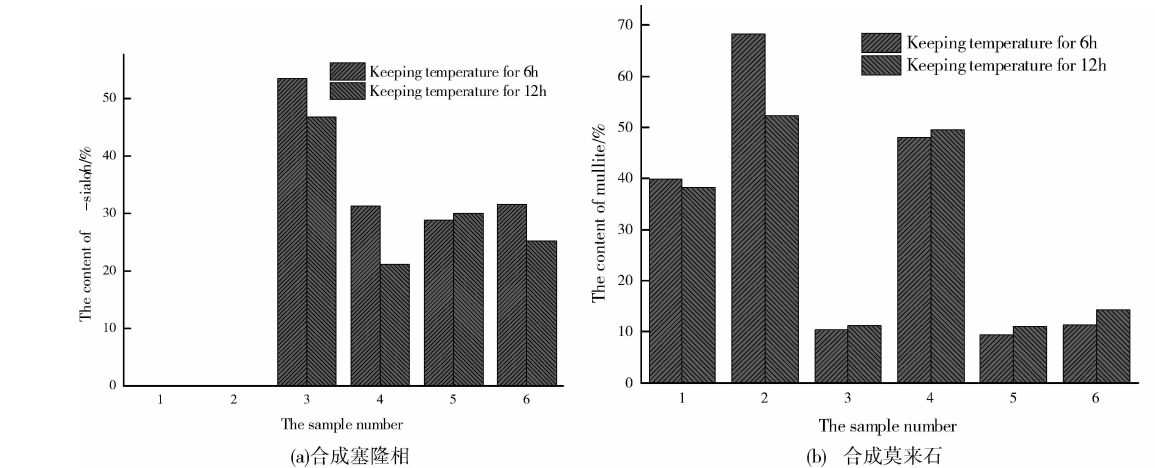


图 4 保温时间对生成物塞隆相和莫来石相的影响  
Fig. 4 Effects of keeping time on SiAlON and mullite phases

3.4 煤矸石碳热还原氮化反应产物的 XRD 和显微结构分析

表 2 所示为不同温度下碳热还原氮化后的试样 XRD 分析的物相组成含量. 由表中数据可见,随着温度升高,目标物相 X 相、 $\beta'$ -SiAlON 相、O'-SiAlON 的含量逐渐增加,当碳热还原氮化温度为 1 350℃ 时,试样中并没有 X 相出现,当反应温度升至 1 420 ℃ 时,X 相的含量为 9.52 %,反应温度继续升高至 1 500 ℃ 时,X 相的含量增加并不明显,而  $\beta'$ -SiAlON 相的生成温度低于 X 相,随着反应温度升高, $\beta'$ -SiAlON 相的产率增加较明显. XRD 分析表明,在反应温度下,物相组成中始终没有刚玉相出现,这表明,在反应条件下, $\text{Al}_2\text{O}_3$  已经参与碳热还原氮化反应.

表 2 在不同温度下反应后试样的 XRD 物相分析结果/%  
Tab. 2 XRD results of the specimens after different hot-treatments /%

温度	物相					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	$\beta'$ -SiAlON 相	O'-SiAlON 相	X 相
1 350 ℃ × 6 h	80.73	—	1.44	9.78	4.25	—
1 420 ℃ × 6 h	43.67	—	9.47	28.48	2.10	9.52
1 500 ℃ × 6 h	27.34	—	—	42.69	4.58	12.88

图 5 为试样经 1 350 ℃ × 6 h 烧成与 1 420 ℃ × 6 h 烧成后的显微形貌,通过能谱分析表明,图中 A 点是板状的刚玉相,B 点小圆柱状物质为塞隆相(X 相、 $\beta'$ -SiAlON 相、O'-SiAlON 相的合称),其中圆柱状塞隆相在刚玉相周围紧密聚在一起,随着温度升高,生成的塞隆相明显增多,这个结论与 XRD 衍射分析的结论相符合.

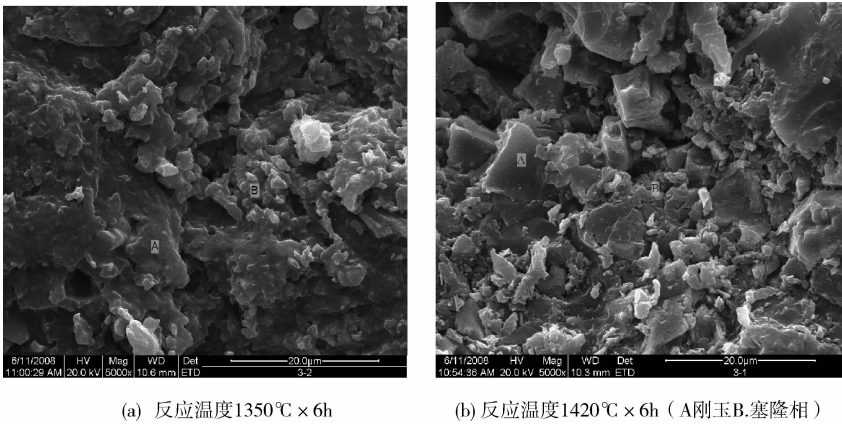


图 5 对试样的 SEM 分析  
Fig. 5 SEM of the specimens

## 4 结 论

(1) 在煤矸石碳热还原氮化反应过程中,随着还原剂碳的增加,在反应中还原作用增强,试样的烧失率也逐渐增大.当碳含量小于10%时,反应温度越高试样烧失率越小,当含碳量在14%~20%这一区间时,烧失率增加趋势较缓,而反应温度越高则试样烧失率越大.

(2) 当碳热还原氮化反应温度低于1400℃时,产物中并没有X相出现,原因在于煤矸石反应分解的量太少,而随着温度的升高在试样中X相逐渐出现,最高达到15.29%.因此生成X相的条件应为反应温度高于1420℃,含碳量大于10%.

(3) 在煤矸石碳热还原氮化反应中,还原剂碳含量和温度对生成 $\beta'$ -SiAlON相、 $O'$ -SiAlON相有显著影响,还原剂碳的合适加入量为10%~16%;当反应温度高于1420℃×6h时,有利于X相、 $\beta'$ -SiAlON相、 $O'$ -SiAlON相的生成;在1420℃、含碳量14%生成主晶相 $\beta$ -SiAlON相占57.21%;在1350℃,Z=0.4时,碳含量为16%生成 $O'$ -SiAlON相占23.80%.

(4) 保温时间对试样烧失率和反应产物影响不大,综合考虑保温6h即可.

## 参考文献 References

- [1] 窦叔菊. 塞隆陶瓷[J]. 国外耐火材料,1995(2):2-7.  
DU Shu-ju. Sialon ceramics[J]. Foreign refractories,1995(2):2-7.
- [2] 甄 强,王福明,李文超. 塞隆(SiAlON)体系热力学性质评估与报告[J]. 稀有金属,1999,23(4):254-257.  
ZHEN Qiang, WANG Fu-ming, LI Wen-chao. Assessment and prediction of thermodynamic property of compounds in sialon system[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999, 23(4):254-257.
- [3] 于三三,都兴红,李永锐,等. 天然原料还原氮化合成 $\beta'$ -SiAlON反应动力学研究进展[J]. 耐火材料,2006,40(2):126-132.  
YU San-san, DU Xing-hong, LI Yong-rui, et al. Progress in synthesis reaction dynamics of  $\beta'$ -SiAlON by carbothermal reduction and nitridation with natural raw materials[J]. Naihuo Cailiao, 2006, 40(2):126-132.
- [4] 张海军,刘占杰,钟香崇. 还原氮化法合成 $O'$ -SiAlON粉[J]. 硅酸盐学报,2004,32(10):1189-1193.  
ZHANG Hai-jun, LIU Zhan-jie, ZHONG Xiang-chong. Synthesis of  $O'$ -SiAlON powder by reduction-nitridation methods[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2004, 32(10):1189-1193.
- [5] 万 隆,尹 斌,余 舜. 高岭土碳热还原氮化制备SiAlON粉末的反应过程研究[J]. 湖南大学学报:自然科学版,2003,30(3):31-34.  
WANG Long, YIN Bin, YU Shun. Reaction analysis of sialon powder prepared by carbothermal reduction and nitridation method[J]. Journal of Hunan University: Natural Science Edition, 2003, 30(3):31-34.
- [6] 王瑞生,谷小华,王志生. 碳热还原氮化法制备 $\beta'$ -SiAlON的工艺条件研究[J]. 耐火材料,2007,41(1):50-53.  
WANG Rui-sheng, GUO Xiao-hua, WANG Zhi-sheng, et al. Technical condition of  $\beta'$ -SiAlON material prepared by carbothermal reduction and nitridation method. [J]. Naihuo Cailiao, 2007, 41(1):50-53.
- [7] LEE J G. Sinterable SiAlON powder by reaction of clay with carbon and nitrogen[J]. America Ceramic Society Bulletin, 1979, 58(9):869-872.
- [8] 于三三,都兴红,李永锐,等. 天然原料碳热还原氮化合成 $\beta'$ -SiAlON的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2006,25(3):111-115,135.  
YU San-san, DU Xing-hong, LI Yong-rui, et al. Progress in the synthesis of  $\beta'$ -SiAlON by carbothermal reduction and nitridation from natural raw materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2006, 25(3):111-115,135.
- [9] 薛向欣. 工业固体废弃物作为合成Si基陶瓷材料的开发与利用[J]. 硅酸盐通报,2005,24(2):72-74-20.  
XUN Xiang-xin. Utilization and exploitation of Si-based ceramic materials synthesized from industrial solid waste [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2005, 24(2):72-74-20.
- [10] 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(1):42-45.  
WANG Zhong-jun, CHEN Yong-song. Progress in the synthesis of high performance ceramics containing silican and aluminum driven from coal gangue[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2013, 31(1):42-45.
- [11] 洪彦若,孙加林,王玺堂,等. 非氧化物复合耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:50-60.

- HONG Yan-ruo, SUN Jia-lin, WANG Xi-tang, et al. Non-oxide Refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 50-60.
- [12] 侯新梅, 徐恩霞, 王习东. 热力学及热力学参数状态图在 SiAlON 材料合成中的应用[J]. 耐火材料, 2006, 40(2): 136-138, 144.
- HOU Xin-mei, XU En-xia, WANG, Xi-dong. Applications of thermodynamics and its parameter state diagram in synthesis of SiAlON [J]. Naihuo Cailiao, 2006, 40(2): 136-138, 144.
- [13] 张海军, 刘占杰, 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(5): 1129-1137.
- ZHANG Hai-jun, LIU Zhan-jie, ZHONG Xiang-chong. Thermodynamic study and reduction-nitridation synthesis of O'-SiAlON from Coal Gangue[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(5): 1129-1137.
- [14] LUO Xing-yuan, SUN Jia-lin, DENG Cheng-ji, et al. Synthesis of  $\beta'$ -SiAlON from coal gangue[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2003, 19(1): 93-96.

## Research on the reactive conditions of synthesizing SiAlON material from coal gangue

DUAN Feng, LIU Ming-sheng, MA Ai-qiong, GAO Yun-qin

(School of Materials & Mineral Resources, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Using Inner Mongolia coal gangue as the main raw material, different SiAlON products were synthesized by high temperature carbothermal reduction-nitridation and some reactive conditions such as the content of carbon, calcining temperature and keeping time influencing on extent of reaction and reactive products were researched. By calculating the loss rate of ignition of samples, using XRD and SEM analysis, the reactive conditions getting  $\beta'$ -SiAlON, X-phase and O'-SiAlON phase by carbothermal reduction-nitridation reaction of coal gangue were studied. The results show that the loss rate of ignition of specimens rises with carbon reducer increasing and keeping time has a little influence on the loss rate of ignition of specimens. During the carbothermal reduction and nitridation reaction of coal gangue, the yield of X phase is low and the highest yield is only 12.88 % under the reactive conditions of temperature higher than 1 420 °C and carbon reducer above 10 %. The content of carbon reducer and reactive temperature greatly influences the yield of  $\beta'$ -SiAlON and O'-SiAlON phase. The appropriate addition of reducer carbon is 10 %~16 %, and the reaction temperature over 1 420 °C and keeping time of 6h are beneficial to the formation of X phase,  $\beta'$ -SiAlON and O'-SiAlON. Under the reactive conditions of temperature 1 420 °C and carbon reducer 14 %, the yield of  $\beta'$ -SiAlON phase is 57.21%. Under the reactive conditions of temperature 1 350 °C, Z=0.4 and carbon reducer 16 %, the yield of O'-SiAlON phase is 23.80 %.

**Key words:** coal gangue; carbothermal reduction; nitridation reaction (CRN); SiAlON; reactive conditions