

煤矸石的纳米结构研究 及其烧制结晶釉的试验

牟国栋 马喆生 施倪承

(中国地质大学晶体结构与晶体化学研究室,北京 100083)

王小刚 李晓池

(西安科技学院材料工程系,西安 710054)



【摘要】 研究了硅质煤矸石的物质成分和微观结构,揭示了其纳米结构的特点。用硅质煤矸石配料烧成了硅酸锌结晶釉,并发现其烧成温度较传统配料烧成者低。煤矸石中所含的少量铁质对烧成及制品性能无不利影响。

【关键词】 硅质煤矸石;纳米结构;结晶釉;烧成

中图分类号 TQ37;TQ174.4⁺3;P619.23 /文献标识码 A

煤矸石是工业固体废物中排放量最大的污染物之一。我国是一个产煤大国,每年排出的煤矸石达1亿多吨,全国历年积存的煤矸石达数十亿吨,堆积如山的煤矸石既侵占土地又污染环境,还可造成滑坡、形成泥石流等造成巨大的生命和财产损失。如何变废为宝,实现煤矸石的资源化和卓有成效的综合利用,一直是各国政府环保部门、矿山企业和相关领域科技工作者梦寐以求的目标。但目前煤矸石的综合利用率并不高,一般在20%~30%之间,而且利用的科技含量一般也不高^[1]。

硅锌矿结晶釉是一种名贵的陶瓷艺术釉,是巨晶结晶釉的典型品种。釉中晶花系呈不同集合体形态的纤维状硅锌矿从釉熔体中自发析晶而成,花发

自然典雅,花形千姿百态,显示出别具一格的艺术效果,自从19世纪中叶问世以来,倍受人们珍视。国内外学者对它进行了大量的研究,在制备工艺等方面取得了不少进展。尤其是70年代后期以来,我国科技工作者对釉熔体中硅锌矿的析晶过程及影响因素进行了大量的研究,使硅锌矿结晶釉烧成范围窄、晶花生长难以控制和流釉粘底严重这长期以来一直困扰科技工作者的三大技术难题不复存在,且于80年代中期在我国建成了国际上第一条硅锌矿结晶釉的工业化生产线^[2,3,4]。

硅锌矿结晶釉中用量最大的组分是SiO₂,传统的配方中使用人工石英粉或二氧化硅玻璃粉,成本相对较高^[5];笔者在研究我国北方煤系地层其伴生

非金属矿产资源开发利用途径的过程中,发现我国某煤田的硅质煤矸石质量特点适合烧制硅酸锌结晶釉,并进行了烧成试验,旨在为此煤矸石的综合利用开拓一条高科技附加值、高经济效益的应用方向。

1 硅质煤矸石的物质组成与结构

试验所用煤矸石产于我国北方某矿山的侏罗系煤层中。宏观特征为黑色,隐晶质结构,纹层状构造或块状构造,含有大量的炭质及少量黄铁矿被膜。对其进行化学分析(表1)、差热分析(DTA)和X射线衍射(XRD)分析(图1)、扫描电子显微镜(SEM)分析和原子力显微镜(AFM)分析(图2)。由表1可见煤矸石的化学组成为高硅高炭,除铁的质量分数略高为0.81%外,其他氧化物的质量分数均在0.5%以下,是一种比较纯的富炭高硅煤矸石;由DTA曲线可见,在55℃~500℃之间有一个大的宽缓的放热峰,峰巅在283℃,这是炭质燃烧所致;

表1 硅质煤矸的化学成分. $w(B)/\%$

Table 1 Chemical compositions of siliceous coal-gangue

氧化物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	LOI
含量	64.41	0.36	0.15	0.81	0.24	0.23	0.09	33.38

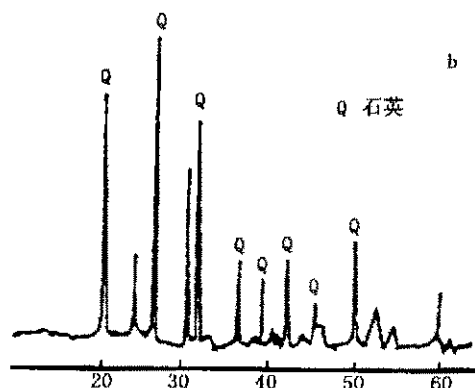
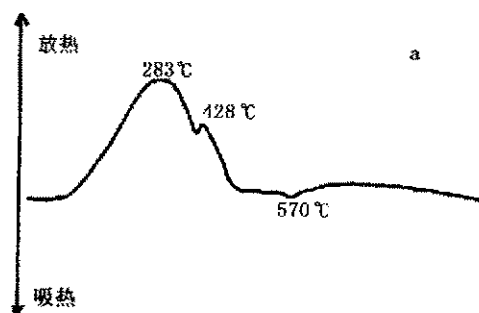


图1 硅质煤矸石的DTA(a)和XRD(b)曲线

Fig. 1 Patterns of DTA(a) and XRD(b) for siliceous coal-gangue



a



b



c

图2 硅质煤矸石的SEM(a,b)和AFM(c)图像

a. 生物结构; b. 凝聚结构; c. 纳米层状结构; 纳米粒状结构(图略)

Fig. 2 Images of SEM(a,b) and AFM(c) for siliceous coal-gangue

a. biogenic texture; b. condensation texture; c. nano-bedded texture

在其上428℃位置叠加有一小的比较尖锐的放热峰,这与试样中硫铁矿的氧化有关。在530℃~570℃有一微小的吸热谷,系α石英向β石英转变所致。说明此煤矸石的物相上主要由石英、炭质和少量的硫铁矿组成,与其化学分析的结果吻合。XRD图谱也表明其结晶物相组成以石英为主,含有少量的硫铁矿。煤矸石的SEM图像分析表明其具有生物结

构;即SiO₂呈无定型态镶嵌充填于煤丝质组的细胞腔中。SiO₂具纳米-微米级的凝聚结构,聚集体的形态及大小受丝炭细胞腔的控制,聚集单元之间并非紧密镶嵌,而是均匀分布有许多纳米级的空隙,且它们与炭质均匀分散。进一步用原子力显微镜对其微观结构进行了研究,仪器使用国产CSPM-930型多功能扫描探针显微镜,动态工作模式,微悬臂式针

尖,针尖系由 Si_3N_4 制成,弹性系数为 $0.1\text{ N/m}\sim 10\text{ N/m}$ 之间,激光偏转检测。用作 AFM 研究的样品制作方法为,将煤矸石分别沿其层理方向和垂直层理方向切成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的薄片,并细磨精抛光。观察前用酒精清洗三遍样品表面,以清除表面吸附的杂质颗粒。对煤矸石的 AFM 研究表明,其具有纳米粒状结构和纳米层状结构;即炭质和硅质在纳米尺度上高度分散、均匀混合,尺度多在 $20\text{ nm}\sim 80\text{ nm}$ 之间,这一结构特点对釉料的烧成将是有利的。

2 试验

2.1 原料的处理

釉料由硅质煤矸石、白云石、钠长石等天然矿物原料和化学纯的 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnO 和 MgO 配制。其中煤矸石及天然矿物原料全部破碎磨细过 320 目筛,化工料由于本身为细粉制品不作处理。

2.2 配方设计及烧成制度确定

在硅酸锌结晶釉中, ZnO 的用量范围很宽,从 $w(\text{ZnO})$ 为 $8\%\sim 60\%$ 都有析晶的可能性。但 ZnO 与碱的比例为 $0.3\sim 0.6\text{ ZnO}:0.7\sim 0.4\text{ KNaO}$ 时对硅锌矿的析晶最有利,而且在金属氧化物中, Na_2O 比 K_2O 更有利于硅锌矿的析晶^[5]。由于本研究的目的旨在试验用天然硅质煤矸石能否烧制出结晶釉,故没有完全重新进行配方设计,而是参照前人的成功配方,具体制定了 3 个化学组成略有差异的不同配方(表 2,3),旨在进一步了解各氧化物的相对含量对结晶釉析晶性能的影响。试验使用的瓷坯选用素烧锦砖。烧成制度根据文献^[2]确定,烧成温度: $1\,240^\circ\text{C}\sim 1\,275^\circ\text{C}$;晶核形成温度: $950^\circ\text{C}\sim 1\,125^\circ\text{C}$;晶体生长温度: $1\,100^\circ\text{C}\sim 1\,140^\circ\text{C}$;釉层厚度: $0.5\text{ mm}\sim 1\text{ mm}$ 。

表 2 釉料原料配比

Table 2 Compound ratios mixed batch for glaze							
配方	煤矸石	钠长石	白云石	Na_2CO_3	K_2CO_3	ZnO	MgO
P1	3.84	2.41	0.49	0.39	0.30	2.50	0.06
P2	3.77	2.37	0.48	0.38	0.29	2.64	0.06
P3	4.44	1.30	0.63	1.54	0.27	1.80	0.02

表 3 釉料化学组成 $w_n/\%$

Table 3 Chemical compositions of glaze (in percentage)							
配方	SiO_2	Al_2O_3	ZnO	K_2O	Na_2O	CaO	MgO
P1	51.15	5.52	31.00	2.12	5.06	2.85	2.21
P2	50.40	5.40	32.50	2.07	4.95	2.79	2.16
P3	52.20	5.44	25.00	2.15	9.28	3.41	2.29

3 试验结果分析

对上述三种配方的配料分别在玛瑙乳钵中加水混磨成浆,浸涂坯体,自然干燥,在箱式高温电阻炉中烧成。共浸涂了 8 组试件,分别进行了不同烧成制度的烧成试验,见表 4。在这 8 次烧成试验中,P1 配方的试件完全没有出现玻璃相,P2 配方除在第 7 次烧成中在试件的边部出现少许玻璃相外,其余的部分也未玻化。而 P3 配方在各次烧成中均有不同程度的析晶。这可能是由于 P1 和 P2 配方中 Al_2O_3 和 ZnO 的含量过高而使其烧成温度高于试验设计温度。P3 配方的试件在各次烧成试验中的析晶特点为 S1~S4 烧成的结晶釉晶花比较小而密集,多为较杂乱的纤状晶体;而 S5~S8 烧成的结晶釉晶花多比较大,花形成圆盘状、扇状、银杏叶状等,最大的晶花直径可达 6 mm 。其中以 S5 烧成的试件最好,晶花大而且花形好。从表 4 可见 S1~S4 烧成制度中晶核形成温度较低;而 S5~S8 烧成制度中的晶体生长温度较高,前者有利于形成大量的晶核,而后者则有利于晶体的长大。为此对 P3 配方重新配料进行烧成试验,烧成制度采取低的晶核形成温度和较高的晶体生长温度(表 5,图 3)。

表 4 烧成制度表(一)

Table 4 Firing schedule(No. 1)						
试验编号	烧成温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h	晶核形成温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h	晶体生长温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h
S1	1 245	0.5	950	0.5	1 100	2
S2	1 245	0.5	950	0.5	1 110	2
S3	1 245	0.5	950	0.5	1 125	2
S4	1 245	0.5	950	0.5	1 130	2
S5	1 250	0.5	1 125	0.5	1 135	2
S6	1 260	0.5	950	0.5	1 120	2
S7	1 260	0.5	1 120	0.5	1 140	2
S8	1 270	0.5	1 120	0.5	1 140	2

表 5 烧成制度表(二)

Table 5 Firing schedule(No. 2)							
试验编号	烧成温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h	晶核形成温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h	晶体生长温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/h	析晶状况简述
S9	1 240	0.5	950	0.5	1 125	2	密纤维状
S10	1 245	0.5	950	0.5	1 125	2	密纤维状
S11	1 250	0.5	950	0.5	1 130	2	扇形圆形
S12	1 265	0.5	950	0.5	1 125	2	疏纤维状
S13	1 265	0.5	990	0.5	1 125	2	疏纤维状
S14	1 275	0.5	950	0.5	1 125	2	未有析晶

在这 6 次烧成试验中,除 S14 完全玻化未析晶外,其余各次均有结晶釉晶花形成。花形成半圆状、扇状、圆状、束状和树叶状等,形形色色,千姿百态。晶花的颜色不是一般硅锌矿结晶釉所出现的白色,

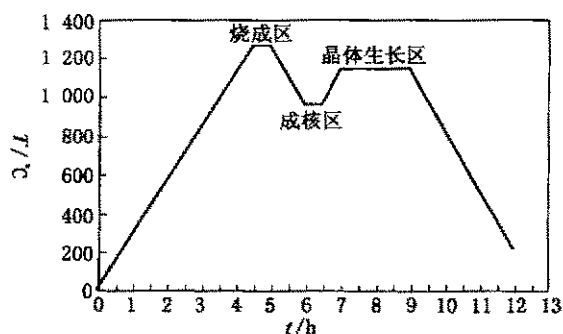


图3 结晶釉最佳烧成曲线

Fig. 3 The most favourable firing curve for the glaze

而呈现淡淡的褐黄色,这可能与煤矸石中含铁有关。其中以S11次烧成的试样效果最好,晶花既大又多,一般的晶花直径在6 mm~10 mm之间。最大者可达16 mm。所以,在本次试验的设计范围内,P3配方和S11的烧成制度是硅质煤矸石烧制硅锌矿结晶釉的最佳配方和烧成制度。为了比较硅质煤矸石和一般石英粉在烧成结晶釉方面的差异,以P3配方设计了一组对比试验,结果表明用煤矸石配烧的结晶

釉最低在1240℃烧成,而用一般的石英粉配烧的结晶釉其烧成温度要大于1260℃。分析认为造成这一差异的原因可能与煤矸石中含有大量的碳质和炭硅在纳米尺度上均匀分散有关。

4 结论

4.1 我国某矿山的硅质煤矸石具有纳米粒状结构和纳米层状结构,它们的主要组分为石英和碳质,其在纳米尺度上分散与交织。

4.2 首次用硅质煤矸石配料成功烧成了硅酸锌结晶釉,说明用硅质煤矸石烧制结晶釉是可行的。为硅质煤矸石的高附加值开发利用开拓了又一个新的应用方向。

4.3 煤矸石中的碳质与硅质由于在纳米尺度上均匀分散,具有较高的烧成反应活性,易于与氧化锌反应生成硅酸锌,使烧成温度降低20℃左右。

4.4 煤矸石中的少量铁质对结晶釉的烧成未发现有不影响,而使釉花的颜色由一般的白色变成为淡褐黄色反而增加了釉的装饰效果。

参考文献

- 1 煤炭科学研究总院西安分院. 煤炭科学研究总院西安分院文集第五集[C]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1992. 15~21.
- 2 焦新建, 苏良赫. 硅锌矿结晶釉的结晶研究—釉熔体中球粒体结晶动力学探讨[J]. 硅酸盐学报, 1988, 16(1): 19~26.
- 3 赵效忠. 硅锌矿的生长形态学研究[J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(1): 38~44.
- 4 赵效忠. 我国硅锌矿结晶釉研究进展[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(3): 270~275.
- 5 李家驹. 日用陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1992. 373~379.

INVESTIGATIONS INTO THE NANOTEXTURE OF COAL-GANGUE AND EXPERIMENT OF CRYSTALLINE GLAZE SINTERING FROM THE GANGUE

MU Guo-dong MA Zhe-sheng SHI Ni-cheng

(X-ray Laboratory, China University of Geosciences, Beijing 100083)

WANG Xiao-gang LI Xiao-chi

(Dept. of Material Engineering, Xi'an Institute of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract An investigation into the compositions and micro-texture of siliceous coal-gangue was carried out and it was found that the gangue has a nanoscaled texture which is composed of nano particles of coal and silica. Glaze of zincic silicate was successfully sintered from the siliceous gangue. It was also found that the sintering temperature was low and the iron in the gangue had no unfavorable effects on sintering and produced glaze.

Key words siliceous coal gangue; nanoscaled texture; crystalline glaze; sintering

ISSN 1001-6872(2000)01-0095-98; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author Mu Guodong, male, 40 years old, Doctor of Mineralogy and Materials Science with China University of Geosciences. Now he is engaged in nano-mineralogy, processing and Utilization for Nonmetallic materials.

万方数据