

硅铝系固体废弃物合成 Sialon 材料的研究进展

郝洪顺¹, 徐利华¹, 翟玮¹, 张作顺¹, 仇小猛², 谢志鹏³

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 中国科学院 过程工程研究所 多相反应国家重点实验室, 北京 100190; 3. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以硅铝系固体废弃物为原料合成 Sialon 环境材料, 不仅为固体废弃物的深度利用提供了一条新的思路, 而且为 Sialon 材料的廉价合成提供了一条新的绿色工艺. 简单介绍了冶金-高炉钙硅铝(钛)废渣、大宗能源系富含硅铝矸石尾矿、电厂铝硅铁灰渣、高硅多杂江河淤泥沙、稀土及贵金属伴生硅酸盐选矿后尾矿等硅铝系固体废弃物的概况, 详细阐述了硅铝系固体废弃物合成 Sialon 材料的国内外发展现状, 并对其发展前景进行了展望.

关键词: 固体废弃物; Sialon; 环境材料; 绿色工艺; 综述

中图分类号: TB321; TQ174; TQ175

文献标识码: A

Development of Sialon Ecomaterials Drived from Solid Waste of Containing Silican and Aluminum

HAO Hong-Shun¹, XU Li-Hua¹, ZHAI Wei¹, ZHANG Zuo-Shun¹, ZHANG Xiao-Meng², XIE Zhi-Peng³

(1. Advanced Material & Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Multi-phase Complex System, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. State Key Lab of New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The synthesis of Sialon ecomaterials drived from solid waste of containing silican and aluminum provides a new method to utilize the solid waste high-technically, and a new green process for low-cost preparation of Sialon material. Blast furnace slag, coal gangue, fly ashes, sediment, tailings, *etc.* are briefly introduced. It could be designed to synthesize α -Sialon, β -Sialon, O' -Sialon, *etc.* composite materials based on the chemical composition of these solid waste. The present development and prospects of Sialon ecomaterials drived from solid waste are reviewed and predicted.

Key words: solid waste; Sialon; ecomaterials; green process; review

自发现 Sialon 以来, 合成 Sialon 多采用 Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2O_3 或 Si 粉、Al 粉等纯原料, 昂贵的生产成本使其难以作为常规的耐火材料或结构材料等而获得大规模的工业应用. 1979 年 Lee^[1]首次采用碳热还原氮化法从粘土类矿物中制备 Sialon 材料, 为廉价 Sialon 材料的生产提供了新的技术途径. 目前利用天然硅铝系非金属矿(如粘土、高岭土、膨润土等)合成 Sialon 材料, 虽

然价格低廉, 但这些非金属矿为传统不可再生的矿产资源, 不是可持续发展的途径, 因此利用硅铝系固体废弃物制备 Sialon 环境材料受到人们的广泛关注. 目前中国、法国、波兰等国家相继利用高炉渣、煤矸石、粉煤灰等固体废弃物制备了 Sialon 环境材料, 并取得了一定的进展. 本文介绍硅铝系固体废弃物合成 Sialon 环境材料的研究进展.

收稿日期: 2010-04-17; 收到修改稿日期: 2010-06-08

基金项目: 国家科技支撑计划(2008BAB32B14, 2006BAB12B05, 2006BAB12B03); 国家自然科学基金(50332010)

National Key Technology R& D Program (2008BAB32B14, 2006BAB12B05, 2006BAB12B03); National Nature Science of China (50332010)

作者简介: 郝洪顺(1979-), 男, 博士研究生. E-mail: beike1952@163.com

1 硅铝系固体废弃物合成 Sialon

1.1 冶金-高炉钙硅铝(钛)废渣合成 Sialon

冶金-高炉钙硅铝(钛)废渣主要是指冶炼生铁时产生的废渣,也是冶金行业中产生数量最多的一种废渣,是我国现阶段最主要的冶炼废渣,年排放量在 3000 万吨左右,渣场堆积的高炉渣约 1 亿吨.高炉渣的堆积不仅对环境造成了严重污染,也是一种资源的严重浪费,随着世界范围资源的日益贫乏,对具有很好的潜在利用价值的高炉渣进行资源化综合利用,从而减少环境的污染、土地的占用,实现经济效益与社会效益双赢,已变得刻不容缓.高炉渣的主要化学成分包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 TiO_2 (含钛高炉渣)等氧化物,可用于生产水泥、混凝土等建筑材料,还可用于制备钛合金、 TiCl_4 和钛白粉等(含钛高炉渣),而用来合成具有较高附加值的 Sialon 环境材料也取得了一定的进展,该材料可作为新一代的耐火材料和高温结构陶瓷材料.

普通高炉渣根据其化学成分可设计合成 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$,通常采用常压烧结^[2]或高温自蔓延^[3-5]工艺合成较为纯净的 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 粉体(简称炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 粉,其 XRD 图谱见图 1),合成产物中一般还含有少量的 SiC ,并采用无压或热压烧结工艺将炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 粉烧结成炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷.与高成本化学原料制备的 $\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷相比,炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷有稍低的力学性能(见表 1),但炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷与硬度较低的 YAG 和硬度较高的 SiC 相比都具有优良的抗冲刷性能,对不同浓度的酸碱有优良的抗酸碱腐蚀性能(见表 2).此外,还可利用炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 粉为原料无压烧结制备 $(\text{Ca}/\text{Y})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷^[6],掺杂 Y^{3+} 的 $(\text{Ca}/\text{Y})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ 呈柱状晶,随着 Y_2O_3 含

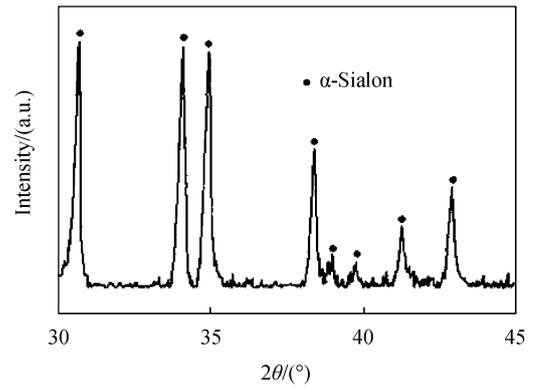


图 1 自蔓延合成炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 粉料的 XRD 图谱^[3]

Fig. 1 XRD pattern of slag $\alpha\text{-Sialon}$ powder^[3]

量的增加和烧结温度的升高, $(\text{Ca}/\text{Y})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ 的柱状晶呈现粗化和等轴化.含 10 wt% Y_2O_3 的材料在 1700℃ 烧结时可获得较高的力学性能.对含钛高炉渣采用碳热还原氮化法常压烧结可设计合成 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon-AlN-TiN}$ 粉^[7-8],通常采用碳热还原氮化法常压烧结合成 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon-AlN-TiN}$ 粉,产物中一般还含有少量 $\beta\text{-SiC}$ 、15R 和 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 等杂质相.含钛高炉渣还可设计合成 $\text{TiN}/\beta\text{-Sialon}$ 导电陶瓷粉体^[9],除 $\beta\text{-Sialon}$ 和 TiN 为合成的 $\text{TiN}/\beta\text{-Sialon}$ 导电陶瓷粉体主要物相外,还包含少量的 15R 和 Al_2O_3 .此外,含钛高炉渣又可设计合成为 $\text{TiN}/\text{O}'\text{-Sialon}$ ^[10],并以合成的 $\text{TiN}/\text{O}'\text{-Sialon}$ 粉体作为原料,常压下烧结可制备 $\text{TiN}/\text{O}'\text{-Sialon}$ 导电复合材料,其体积密度为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$,硬度为 9.2GPa,抗弯强度为 169MPa.另外,富硼高炉渣可设计合成为 $\text{BN}/(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ ^[11],不同 x 值的产物相组成变化很明显, $\alpha\text{-Sialon}$ 随着 x 值的增大逐渐增加,当 $x=1.4$ 时, $\alpha\text{-Sialon}$ 含量达到最大值,继续增大 x 值,产物中 $\alpha\text{-Sialon}$ 减少,当 $x \geq 1.4$ 时, $\alpha\text{-Sialon}$ 晶粒为长柱状.

表 1 炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷的力学性能^[3]

Table 1 Mechanical properties of slag $\alpha\text{-Sialon}$ ceramics^[3]

Sample	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	HV10/GPa	$K_{\text{IC}}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	Bend strength/MPa
PLS slag $\alpha\text{-Sialon}$, $x=0.94$	3.07	15.53	4.72	360
HP slag $\alpha\text{-Sialon}$, $x=0.94$	3.17	16.02	4.48	599
HP(Ca,Mg) $\alpha\text{-Sialon}$, $x=1.0$	3.22	20	5.60	—

PLS=Pressureless sintering, HP=Hot-pressed

表 2 炉渣 $\alpha\text{-Sialon}$ 陶瓷的抗酸腐蚀试验结果^[3]

Table 2 Resistance to acid of slag $\alpha\text{-Sialon}$ ceramics^[3]

Erosion rate/($\times 10^{-8}$, $\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)		98% H_2SO_4	30% H_2SO_4	65% HNO_3	30% HNO_3
		HP sample	0	3.0	6.1
PLS sample		0	3.0	6.9	7.8

1.2 大宗能源系富含硅铝矸石尾矿合成 Sialon

大宗能源系富含硅铝矸石尾矿主要是指在煤炭开采和洗选过程中产生的固体废弃物, 也是我国年排放量和累计堆存量最多的工业固体废弃物之一, 年排放的煤矸石超过 1 亿吨, 历年堆积的煤矸石已达约 30 亿吨, 占用土地约 111 亿平方米. 大量煤矸石, 不仅占用了大量的土地和农田, 而且给周边环境带来了一系列危害. 煤矸石的矿物成分以粘土矿物和石英为主, 主要化学成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 一般还含有少量的 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等. 从成分上, 煤矸石兼有煤、岩石和化工原料的性质, 是一种可利用的资源, 已引起人们广泛的关注. 目前根据煤矸石所含不同的化学成分和矿物组成, 有部分煤矸石可用来生产耐火材料, 如煤矸石合成 Sialon 环境材料, 不但改善了矿区环境, 还能节约资源、减少占地, 从而促进矿区的可持续发展.

因煤矸石的产地不同, 其化学成分差别较大, 主要是 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等含量的差异. 一般煤矸石的化学成分里含有的 MgO 和 CaO 较少, 它们并且可以固熔在 Sialon 中, 对 Sialon 性能的影响几乎可以忽略. 一般地区的煤矸石含有少量的 Fe_2O_3 (小于 3wt%), 几乎不含 TiO_2 , 可用来设计合成 β -Sialon^[12-16] 或 O' -Sialon^[17-18]. 还原剂采用炭黑、石墨或活性炭, 也可采用金属硅或铝(硅或铝热还原氮化一般比碳热还原氮化效果较佳, 但金属硅或铝比碳昂贵, 因此从低成本的角度考虑一般采用碳作为还原剂). 通常采用压制成型, 也可采用胶态成型, 在流动氮气气氛下, 或者在空气中埋焦炭, 于 1400~1600℃保温 4~8h. 合成的 β -Sialon(其 XRD 见图 2, SEM 照片见图 3)或 O' -Sialon 粉体的纯度很高, 基本可以作为高纯 Sialon 粉体使用. 对于某些地区的煤矸石的化学成分里含有较多的 Fe_2O_3 , 其对材料的性能会产生一定的影响. 当 Fe_2O_3 含量较高时(大于 3wt%), 在煤矸石合成 Sialon 时, 铁氧化物与硅反应会生成硅铁化合物^[19], 这使得 Sialon 在氧化气氛下很容易被腐蚀, 只能在还原气氛下应用, 大大限制了其应用范围. 因此, 一般先将含 Fe_2O_3 较高的煤矸石除铁(酸洗^[20]、磁选等), 然后再用其来合成 Sialon. 而当 Fe_2O_3 含量适量时(<3wt%), 其能有效促使莫来石还原氮化变成 X 相、 O' -Sialon, 两者再变成 β -Sialon^[21]. 还有某些地区煤矸石的化学成分里含有一定量的 TiO_2 , 适量的 TiO_2 有利于莫来石及 SiO_2 分别还原氮化为 X 相及 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 Al_2O_3 固溶形成 O' -Sialon, X 相和 O' -Sialon 再转变成 β -Sialon, 多余的 TiO_2 被还原氮化为耐火度高、耐磨

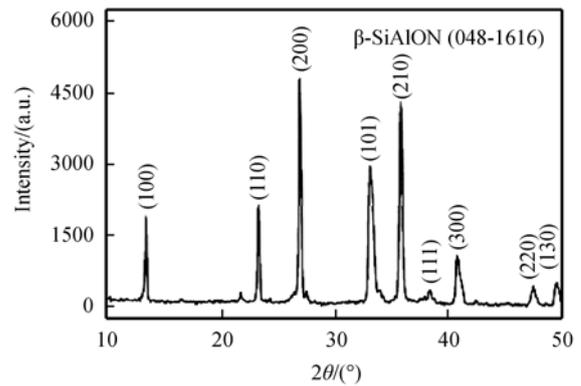


图 2 煤矸石 β -Sialon 的 XRD 图谱^[15]

Fig. 2 XRD pattern of coal gangue β -Sialon^[15]

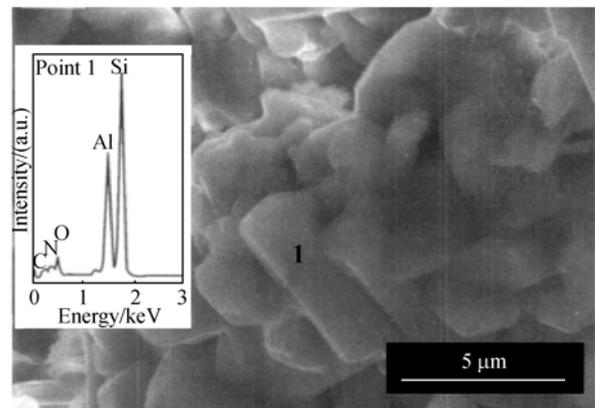


图 3 煤矸石 β -Sialon 的 SEM 图^[15]

Fig. 3 SEM image of coal gangue β -Sialon^[15]

性好的 TiN ^[22]. 目前利用煤矸石碳热还原氮化合成 β -Sialon 已取得了良好的进展. 通过半工业化的中试实验认为, 煤矸石转型的塞隆(Sialon)制品力学性能优于粘土转型塞隆制品, 其密度达 2.82g/cm^3 , 且维氏硬度和断裂韧性为 10.44GPa 和 $5.17\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 分别为粘土转型制品的 1.05 倍和 1.56 倍, 此研究为大面积推广煤矸石的生态增值利用奠定了良好的基础^[23-24].

1.3 电厂铝硅铁灰渣合成 Sialon

电厂铝硅铁灰渣(又称粉煤灰)主要是指燃煤发电厂排放的固体废弃物, 其排放量逐年锐增. 据统计已由 1990 年的 7000 万吨增加到 1995 年的 1 亿吨, 2000 年全国粉煤灰的年排放量累计达到 116 亿吨, 而且仍以每年 800 万吨的排放量递增. 如果对大量的粉煤灰处理不当, 将严重污染环境, 给人们的生活、动植物的生长等造成严重的危害. 如何变粉煤灰这一有害物质为有利于环境、有利于人民生活的有用之物, 已经成为工业和环保战线上一项重要的研究课题. 粉煤灰化学组成主要为 Al_2O_3 、

SiO_2 和 Fe_2O_3 , 可作为一种二次资源应用于建材、建工、回填、高性能陶瓷材料(如 Sialon 陶瓷)等众多领域。

对于 Fe_2O_3 含量较少的粉煤灰(<3wt%), 可以直接设计合成 β -Sialon^[25-29]. 以其为主原料, 添加少量的调剂料, 以碳为还原剂, 在流动氮气或空气气氛下, 采用常压烧结或自蔓延燃烧工艺^[30], 于 1350~1550°C 下保温 2~6h, 合成 β -Sialon 为主晶相的粉末(见图 4), 粉煤灰中 $m(\text{SiO}_2)/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 比值越高且越接近合成 β -Sialon 的理论比值, 氮化产物中 β -Sialon 的含量就越高, 其形态与结晶程度受合成条件影响, 呈粒状、板状、柱状、花瓣状或粗纤维状, 且多为聚集体(见图 5). 对于 Fe_2O_3 含量较多的粉煤灰(>3wt%), 一般先采用酸洗^[31-32]或磁选^[33-34]的方式除铁, 控制粉煤灰中 Fe_2O_3 的含量, 采用碳热还原氮化法合成主要物相为 β -Sialon 的粉体, 一般磁选除铁为较理想的方法, 其操作简便, 且可控制粉煤灰中的 Fe_2O_3 含量(Fe_2O_3 含量为 3wt% 左右), 避免粉煤灰中起催化作用的 Fe_2O_3 的含量过多时, 影响后期产品的性能, 太少时, 反应过程中生成大量非晶相物质。

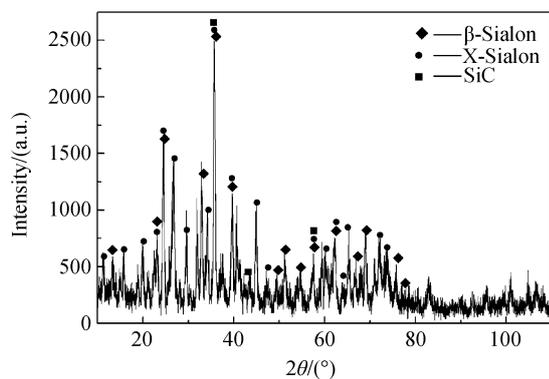


图 4 粉煤灰 β -Sialon 的 XRD 图谱^[32]

Fig. 4 XRD pattern of fly ashes β -Sialon^[32]

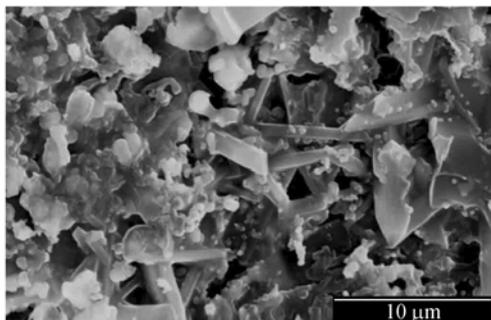


图 5 粉煤灰 β -Sialon 的 SEM 照片^[32]

Fig. 5 SEM image of fly ashes β -Sialon^[32]

1.4 高硅多杂江河淤泥沙合成 Sialon

高硅多杂江河淤泥沙作为一种有害的农业水利固体废弃物, 同时也是一种可利用的宝贵资源, 其矿物组成主要为石英、长石等, 其主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 以及其它的一些化合物等, 属硅酸盐类粘土矿物. 利用淤泥沙并添加适量的其它辅助料, 可以开发出一系列具有比较高的附加值的材料, 而且涉及内容广泛, 包括玻璃、陶瓷、水泥等. 有利于保护耕地、节能利废、保护和改善自然环境, 具有显著的经济效益和社会效益。

自从 Radwan 等^[35]以埃及沙漠沙和硅粉为原料, 采用自蔓延燃烧合成法制备了纯净的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料, 利用等离子体烧结得到了接近理论密度的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 材料, 我国的一些学者在淤泥沙合成 Sialon 方面也取得了一定的进展. 潘伟等^[36]以黄河淤泥沙为原料, 得到了 SiC 含量达到 50wt%~80wt% 的 Sialon 结合 SiC 陶瓷粉体, 其粉体适用于制造钢铁冶金、窑炉、炉具中的高档耐火材料, 也可用于制造耐腐蚀、耐磨损管道内衬材料. 本实验室也开展了一系列淤泥沙的研究^[37-44]. 以水利固体废弃物淤泥沙(黄河淤泥沙、长江淤泥沙等)为主原料, 以碳(炭黑、石墨等)为还原剂, 以少量的二氧化硅或氧化铝为校正料, 根据 Sialon 的化学式, 按照一定的质量比球磨混合, 将混合料成型(胶态成型、压制成型等), 成型后的坯体在流动的氮气气氛中(如 0.6L/min 的 N_2 流量)于 1450~1500°C 保温 4~6h, 以焦炭、石墨等为埋粉常压烧结. 合成的淤泥沙 Sialon 的主要物相为 O' -Sialon 和 SiC 相(图 6), 还含有相对少的杂质相. 其 SEM 图表明生成的产物的形貌多为片状或不规则形状(图 7). 合成的淤泥沙 Sialon 材料在钢铁冶炼、化工机械及高级窑具材料领域有着广阔的应用前景, 可用于炼铁炉腰、炉缸和下部炉身, 也可用作高炉低水水泥浇注料。

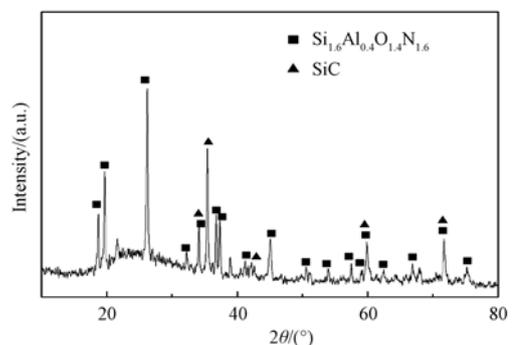
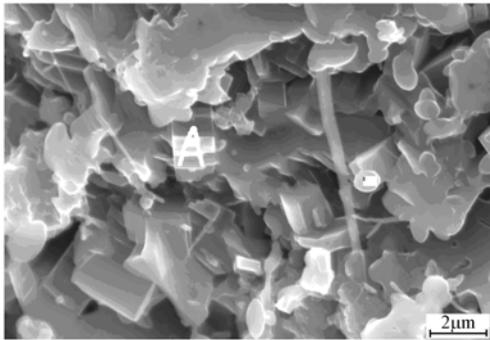
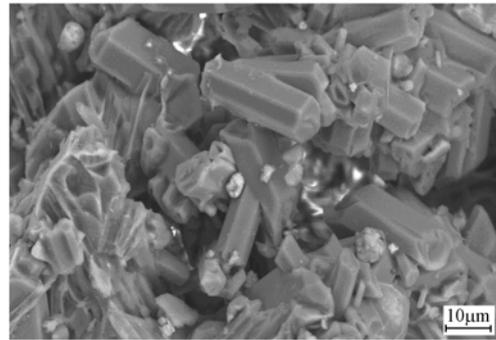


图 6 淤泥沙 O' -Sialon 的 XRD 图谱^[39]

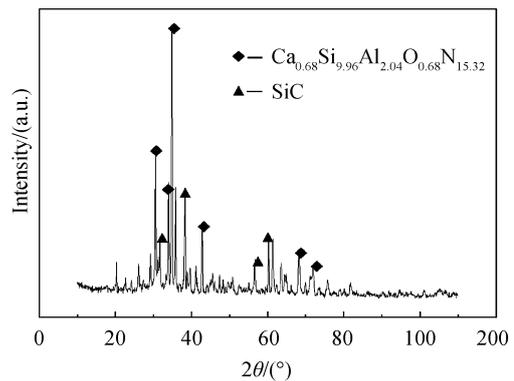
Fig. 6 XRD pattern of sediment O' -Sialon^[39]

图 7 淤泥沙 O'-Sialon 的 SEM 照片^[39]Fig. 7 SEM image of sediment O'-Sialon^[39]图 8 尾矿 Ca-α-Sialon 的 SEM 照片^[47]Fig. 8 SEM image of tailings Ca-α-Sialon^[47]

1.5 稀土及贵金属伴生硅酸盐选矿后尾矿合成 Sialon

稀土及贵金属伴生硅酸盐选矿后尾矿是指矿山开采所产生的废石和尾矿等矿山固体废弃物. 据统计, 截止到 2000 年我国的尾矿总量为 50.26 亿吨, 当年尾矿的产出量达到 6 亿吨. 按此推算, 我国现有尾矿的总量为 80 亿吨左右^[45]. 大量的尾矿不仅占用土地、浪费资源, 而且造成土壤、地表水、地下水的污染. 在矿石日益贫化、资源日益枯竭、环保意识日益增强的大环境下, 尾矿作为二次资源的再利用问题已刻不容缓. 对废弃物加以利用, 变废为宝, 既创造出新的社会财富, 又消除了对环境的污染, 是矿山废弃物治理的理想途径.

目前, 尾矿的开发利用主要有综合回收有用成分、作为硅酸盐原料进行整体利用和用作充填材料等方式, 在尾矿合成 Sialon 方面也取得了一定的进展. 仇小猛等^[46-49]以包钢稀土尾矿为主要原料, 以适量 Al_2O_3 、 CaO 调整组分, 原料经 12 mol/L 盐酸, 80°C 下酸洗, 利用碳热还原氮化法获得了柱状 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 相(见图 8). 在烧成温度 1500°C , 保温时间 6 h, 氮气流量 0.8 L/min 条件下, 生成产物中 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 相含量最高(见图 9), 晶粒生长状况良好. 他们还以河南灵宝金矿尾矿为主要原料, 利用碳热还原氮化法合成了 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon/SiC}$ 粉, 且在烧成温度 1600°C , 保温时间 5h, CaO 按化学计量 (4.2wt%) 配入的条件下, 获得良好的 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 和 SiC 复合产物, 其中 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 相对质量百分含量约为 72%, 形貌为柱状晶. 徐利华等^[50-51]以多金属尾矿为原料, 加入 SiO_2 、 Al_2O_3 , 以碳作为还原剂, 混合料经过充分混合, 加入粘结剂聚乙烯醇, 成型后在氮气气氛中烧结, 冷却后得到主晶相为 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 、副晶相为 SiC 的最终制品, 制品中 Sialon 含量为 60wt%~80wt%; 他们还以选铁尾矿制备了 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 材料.

图 9 尾矿 Ca-α-Sialon 的 XRD 图谱^[47]Fig. 9 XRD pattern of tailings Ca-α-Sialon^[47]

1.6 其它固体废弃物合成 Sialon

粘土、膨润土、高岭土、蒙脱石等天然硅铝系非金属矿的尾矿也可用来合成 Sialon 材料. 农作物富硅稻壳也可用来合成 Sialon 材料. Rahman 等^[52]以稻壳为原料, 以氧化铝为调剂剂, 以碳为还原剂, 按一定比例配料, 在流动氮气气氛下于 1430°C 烧结合成了 $\beta\text{-Sialon}$ 粉体, 粉体中还含有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 Al_2O_3 和 Mullite 等物相.

2 总结与展望

随着科技的发展, 能源和环保意识的进一步增强, 以减量化、资源化、无害化为原则, 以开发高附加值、多功能新材料为目标, 探索固体废弃物再利用的新途径已受到人们的广泛关注. 固体废弃物的排放量随着工业生产的迅猛发展而日益增大, 特别是以高炉渣、尾矿、煤矸石、粉煤灰等为代表的固体废弃物堆存量越来越大. 目前, 处理这些废料主要手段是通过“建材资源化”加以利用, 除了少量用于建材外, 大部分露天堆放, 既占用了土地, 还容易造成粉尘污染、泥石流、河道淤塞等, 危害环境. 因此, 如何合理利用固体废弃物, 变废为宝, 化害

为利,使废料再资源化,进而使人类社会可持续发展已成为当务之急.研究发现,根据这些废料的化学矿物组成,可以用其来合成 Sialon 环境材料,对实现固体废弃物的资源开发与增值利用、降低 Sialon 材料的工业生产成本,有着十分重要的理论意义和社会现实意义,为资源再循环开辟了一条新途径.

从经济、能源等方面考虑,固体废弃物还原氮化合成 Sialon 环境材料的研究是未来几十年 Sialon 研究的一个重要方向.由于所选原料的成分并非完全相同,固体废弃物自身含有其它微量杂质,添加剂的加入、具体操作工艺的不同,都会对中间反应产生一些影响,致使整个反应体系复杂以及固体废弃物还原氮化合成 Sialon 的反应机理不完全相同.通过对反应机理的研究,在研究的基础上进一步改进工艺条件,提高 Sialon 合成转化率,减少有害杂质的形成,对于把实验室研究的固体废弃物还原氮化合成 Sialon 成果用于工业化生产这一重要过程是非常有必要的.硅铝系固体废弃物作为 Sialon 原料的研究是一项多学科、多层次、多因素的系统工程,也是一个带有战略性的前沿课题,同时更是保护有限的矿产资源、促进经济发展、保护人类环境的一种有效手段.

参考文献:

- [1] Lee J G, IVAN B. Sinerable Sialon power by reaction clay with carbon and nitrogen. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1979, **58(9)**: 869-873.
- [2] 刘克明,王福明,李文超,等.高炉渣合成 Ca- α -Sialon-SiC 粉的热力学分析及工艺优化.北京科技大学学报,2001, **23(5)**: 404-408.
- [3] 蒋久信,陈卫武,王佩玲,等(JIANG Jiu-Xin, *et al*).炉渣 α -Sialon 粉的高温自蔓延燃烧合成及炉渣 α -Sialon 陶瓷性能研究.无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(4)**: 953-957.
- [4] Chen W W, Joseph Steel, Zhang Y, *et al*. Mechanical and erosion-resistance properties of slag α -Sialon ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24(9)**: 2847-2851.
- [5] Chen W W, Wang P L, Chen D Y, *et al*. Synthesis of (Ca, Mg)- α -Sialon from slag by self-propagation high-temperature synthesis. *J. Mater. Chem.*, 2002(**12**): 1199-1202.
- [6] 朱喆,茹红强,常青,等.利用高炉水淬渣制备(Ca/Y)- α -Sialon 陶瓷的组织与性能.中国稀土学报,2007, **25(5)**: 637-640.
- [7] 姜涛,薛向欣(JIANG Tao, *et al*).配料组成对含钛高炉渣合成 TiN/(Ca, Mg) α' -Sialon 粉的影响.硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2005, **33(4)**: 416-421.
- [8] Jiang T, Xue X X, Duan P N, *et al*. Carbothermal reduction-nitridation of titania-bearing blast furnace slag. *Ceram. Int.*, 2008, **34(7)**: 1643-1651.
- [9] 姜涛,李江,薛向欣,等.碳热还原氮化高钛渣合成 TiN/ β -Sialon 导电陶瓷粉体.东北大学学报(自然科学版),2008, **29(6)**: 857-864.
- [10] 姜涛,薛向欣,段培宁,等(JIANG Tao, *et al*).TiN/O'-Sialon 导电复合材料的制备及其性能.金属学报(Acta Metall. Sin.), 2007, **43(2)**: 131-136.
- [11] 姜涛,巫俊斌,薛向欣,等.富硼渣还原氮化合成 BN/(Ca,Mg) α' -Sialon 陶瓷粉.中国稀土学报,2008(**26**): 74-79.
- [12] Narciso F J, Linares-Solano A, Rodrigurz-Reinoso F. Synthesis of beta-Sialon from coals or natural graphite. *J. Mater. Res.*, 1995, **10(3)**: 727-735.
- [13] 孙俊民,王焕中.以煤矸石为原料制取塞隆陶瓷.煤炭加工与综合利用,1998(**4**): 17-19.
- [14] 马刚,岳昌盛,郭敏,等.采用煤矸石和用后 Al₂O₃-SiC-C 铁沟料合成 β -Sialon.耐火材料,2008, **42(4)**: 274-278.
- [15] 岳昌盛,郭敏,张梅,等(YUE Chang-Sheng, *et al*).无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24(6)**: 1163-1167.
- [16] Luo X Y, Sun J L, Deng C J, *et al*. Synthesis of β -Sialon from coal gangue. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2003, **19(1)**: 93-96.
- [17] 张海军,刘战杰,钟香崇(ZHANG Hai-Jun, *et al*).煤矸石还原氮化合成 O'-Sialon 及热力学研究.无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2004, **19(5)**: 1129-1137.
- [18] Zhang H J. Preparation and pattern recognition of O-Sialon by reduction-nitridation from coal gangue. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, **385(1/2)**: 325-331.
- [19] Gilbert J E, Mosset A. Preparation of β -Sialon from coal-mine schists. *Mater. Res. Bull.*, 1997, **32(10)**: 1441-1448.
- [20] 曹珍珠,潘伟,房明浩,等(CAO Zhen-Zhu, *et al*).碳热还原氮化煤矸石制备 β -Sialon 结合 SiC 复相陶瓷粉体.稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2002, **31(s1)**: 28-31.
- [21] 李素平,钟香崇. Fe₂O₃ 在煤矸石碳热还原氮化合成 Sialon 时的作用.非金属矿,2007, **30(2)**: 18-20.
- [22] 李素平,孙洪巍,钟香崇. TiO₂ 在煤矸石碳热还原氮化过程中的作用.耐火材料,2005, **39(6)**: 419-421.
- [23] 徐斌,张海潮,徐利华,等(XU Bin, *et al*).煤矸石合成环境友好塞隆复相陶瓷.稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2005, **34(s1)**: 354-358.
- [24] Yao Y, Xu L H, Qiu J. Preparation of Sialon from solid wastes by colloidal process. *Key Eng. Mater.*, 2007, **336-338**: 1927-1929.
- [25] Gilbert J E, Mosset A. Preparation of β -Sialon from fly ashes. *Mater. Res. Bull.*, 1998, **33(1)**: 117-123.
- [26] Choi H S, Roh J S, Suhr D S. Synthesis of β -Sialon powder from fly ash. *Yoop Hakhoechi*, 1996, **33(8)**: 871-876.
- [27] Li J H, Ma H W, Huang W H. Effect of V₂O₅ on the properties of mullite ceramics synthesized from high-aluminum fly ash and bauxite. *J. Hazard Mater.*, 2009, **166(2/3)**: 1535-1539.
- [28] 马啸尘,尹洪峰,张军战,等.粉煤灰的化学组成对其碳热还原氮化产物相组成和显微结构的影响.耐火材料,2008, **42(2)**: 117-119.
- [29] 张磊,杨久俊,王雪平,等.利用粉煤灰微珠制备 β -Sialon 空心球.耐火材料,2008, **42(2)**: 105-108.
- [30] 霍星.利用粉煤灰等固体废弃物制取塞隆的研究.大连:大连理工大学硕士论文,2007.

- [31] 徐利华, 王体壮, 化金良, 等. 新型生态耐火材料的制备工艺与再循环技术. 中国稀土学报, 2004, **22**: 494–497.
- [32] 徐利华, 连芳, 张微, 等. 电厂粉煤灰合成低成本高性能复相陶瓷与耐火材料的研究. 现代技术陶瓷, 2004(2): 13–15.
- [33] Kudyba-Jansen A A, Hintzen H T, Metselaar R. Ca- α / β -Sialon ceramics synthesised from fly ash - preparation, characterization and properties. *Mater. Res. Bull.*, 2001, **36(7/8)**: 1215–1230.
- [34] 鲁晓勇, 张德, 蔡水洲. 粉煤灰合成 Sialon 粉体研究. 耐火材料, 2005, **39(4)**: 259–262.
- [35] Radwan M, Lashiwagi M, Miyamoto Y. New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003(23): 2337–2341.
- [36] 潘伟, 黄月, 陈健. 利用河沙制备赛隆结合碳化硅陶瓷粉体的方法. 中国专利: 00105941.6, 2000.10.18.
- [37] 程科, 徐斌, 徐利华, 等(CHENG Ke, *et al*). 黄河泥沙非传统资源制备 O'-Sialon/SiC 耐火材料. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36(s2)**: 369–372.
- [38] 毕玉宝, 徐利华, 王体壮. 利用长江泥沙原位合成 O'-Sialon/SiC 材料的研究. 云南大学学报(自然科学版), 2005, **27(5A)**: 493–495.
- [39] Hao H S, Xu L H, Liu M, *et al*. Synthesis of O'-Sialon/SiC comaterials by using non-traditional resources: Yangtze River sand. *Mater. Sci. Forum*, 2009, **610–613(1)**: 267–273.
- [40] Xu B, Xu L H, Cheng K. Slip casting of green compact of Sialon multiphase ceramics from river sand. *Key Eng. Mater.*, 2007, **336–338**: 1386–1389.
- [41] Xu L H, Zhang X M, Lian F, *et al*. Reaction processes and thermodynamic modeling for Sialon structural ceramic powders synthesized from nonmetallic mine. *Key Eng. Mater.*, 2008, **368–372**: 1564–1567.
- [42] 徐利华, 郝洪顺, 仇小猛. 一种用淤泥沙制备包含 β -Sialon 的陶瓷粉体的方法. 中国专利: 200910086172.4, 2009.11.04.
- [43] 郝洪顺, 徐利华, 仇小猛, 等. 廉价非金属资源合成环境友好 Sialon/SiC 复相陶瓷. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2009, **38(s2)**: 670–673.
- [44] 郝洪顺, 徐利华, 仇小猛, 等. 淤泥沙资源转型应用进展与前景展望. 材料导报, 2010, **24(1)**: 125–128.
- [45] 郭玉娟, 连芳, 徐利华. 尾矿作硅酸盐原料及回收充填应用的研究进展. 硅酸盐通报, 2008, **27(1)**: 99–104.
- [46] 仇小猛, 徐利华, 刘明, 等. 利用稀土尾矿合成 Ca- α -Sialon 陶瓷粉体的工艺研究. 人工晶体学报, 2008, **37(4)**: 967–972.
- [47] 毕玉宝. 利用包钢稀土尾矿制备 Ca- α -Sialon 材料工艺的研究. 北京: 北京科技大学硕士论文, 2007.
- [48] 仇小猛, 徐利华, 郝洪顺, 等. 用金尾矿合成 Ca- α -Sialon/SiC 粉体. 金属矿山, 2008(10): 5–8.
- [49] 姚云. 利用金矿尾矿合成 Ca- α -Sialon 复合材料的研究. 北京: 北京科技大学硕士论文, 2006.
- [50] 徐利华, 毕松梅, 张菡, 等. 一种用选铁尾矿制备 Ca- α -Sialon 材料的方法. 中国专利: 200710098825.1, 2008.09.17.
- [51] 连芳, 郭玉娟, 徐利华, 等. 一种利用多金属尾矿制备 Ca- α -Sialon 材料的方法. 中国专利: 200710176777.3, 2009.10.28.
- [52] Rahman L A, Saleh M I. The formation of β -Sialon in the carbothermal reduction of digested rice husks. *Mater. Lett.*, 1995 **23(1/2/3)**: 157–160.