



以煤矸石为原料熔盐法低温合成纳米莫来石晶须

苏万福, 刘 银, 宋瀚轩, 胡志强, 陆正亮

(安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:以煤矸石和十二水硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)为原料, 采用熔盐法低温合成纳米莫来石晶须; 利用 XRD、FESEM、LPSA 等方法研究莫来石的相组成、微观形貌。结果表明 控制煤矸石与 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 1:0.8 ~ 1:1.3 时, 采用熔盐法, 合成温度为 750~1 000 $^{\circ}\text{C}$, 可得晶须直径约为 20~40 nm 的针尖状莫来石粉体。测试表明, 采用熔盐法, 通过控制合成温度可获得不同微观形貌的纳米莫来石晶须。

关键词: 煤矸石; 十二水硫酸铝钾; 熔盐法; 莫来石晶须

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2018)04-0028-04

Synthesis of nanocrystalline mullite whiskers using coal gangue as raw material by molten salt method

SU Wanfu, LIU Yin, SONG Hanxuan,
HU Zhiqiang, LU Zhengliang

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China)

Abstract: Using coal gangue and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, nanocrystalline mullite whiskers were successfully synthesized by molten salt method. The phase composition, microstructure of mullite were studied by means of XRD, FESEM, LPSA. The results show that the needle-like mullite whiskers with diameter size of 20~40 nm can be obtained when the weight ratio of coal gangue to $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ is 1:0.8 ~ 1:1.3, and the molten salt temperature is 750~1 000 $^{\circ}\text{C}$. The nano-mullite whiskers with different micro-morphologies can be obtained by controlling the synthesis temperature by the molten salt method.

Keywords: coal gangue; aluminum potassium sulfate

收稿日期 2018-02-01, 修回日期 2018-03-21。

基金项目: 安徽省科技攻关项目, 编号: 1604a0802122; 安徽省科技重大专项, 编号: 17030901091。

第一作者简介: 苏万福(1995—), 男, 研究方向为陶瓷材料、固废处理。
E-mail: 1468457404@qq.com。

通信作者简介: 刘银(1975—), 男, 教授, 博士, 研究方向为高技术陶瓷材料、功能材料、纳米材料等。E-mail: yinliu@aust.edu.cn。

dodecahydrate; molten salt method; mullite whisker

煤矸石是一种煤伴生固体废弃矿物。截止 2017 年, 据不完全统计, 中国煤矸石库存累计量达到了 45 亿 t, 且每年以 1.5~2.0 亿 t 的数量增加。如果不将煤矸石进行合理处置, 将对空气、土壤和水资源进行污染^[1]。煤矸石从其化学组成分析, 属于硅酸盐矿物, 如果仅进行填埋处理, 不符合节能减排的时代理念, 因此开展煤矸石绿色、高附加值的资源化利用具有十分重要的意义。

在 Al_2O_3 - SiO_2 二元体系中, 莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 是一种高熔点、热力学性能良好、与氧化铝具有较相近热膨胀系数的稳定化合物, 其晶须得到了广泛利用, 不仅可作为大部分材料的增强材料, 能有效改善目标材料的热稳定性能, 与非氧化物增强材料相比, 莫来石晶须具有更好的热性能和抗氧化性能^[2-3], 因此, 合适的莫来石晶须的合成工艺备受关注。

学者采用不同的原料、不同的合成工艺制备各类性能优异的莫来石产品, 如: 采用莫来石干凝胶与 AlF_3 的混合物为原料利用气相反应法合成莫来石晶须^[4]; 采用掺入 B_2O_3 或 TiO_2 的溶胶凝胶法合成莫来石晶粒^[5]; 亦有在 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 条件下掺入稀土元素的溶胶凝胶法合成莫来石晶须的工艺^[6-7]; 或以勃姆石与硅溶胶为原料与 HF 反应制备莫来石前驱凝胶粉在 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧合成莫来石晶须^[8]; 或以 SiO_2 、 Al_2O_3 与 SiF_4 为原料, 在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下合成莫来石晶须^[9]; 还有以氧化物为原料在机械粉碎研磨后、通过模具成型、煅烧合成莫来石晶须^[10]。虽然上述莫来石晶须制备方法所得产品性能优异, 但因为上述各方法具有反应温度高、合成工艺条件难以控制、原料成本较高、晶须产率低等一系列问题及原因, 上述各莫来石晶须合成方法难以进行工业化生产及应用, 因此, 有待探索一种工艺简单、可实施性强、成本低的莫来石晶须合成方法^[11]。

熔盐法是一类可实施性强、工艺简单、煅烧温度低、合成周期短、成产品尺寸均匀的粉体材料制备方法^[12-13]。与固相法相比较, 由于熔盐环境体系为反应

提供一个液相环境,使得各反应物的扩散系数变大、扩散距离变长,因此其反应温度和反应时间均有明显下降。同时熔盐法制备的粉体材料,因其在液相环境体系中进行晶体生长,晶体形态容易控制,产品的纯度也较高。基于以上几点考虑,本文中以大宗固体废弃物煤矸石和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料,系统研究熔盐环境下莫来石晶须的制备工艺及其微观形貌。

1 实验

1.1 材料

煤矸石,产自两淮矿区,主要化学组成见表 1,其中烧失物质量分数为 2%~17%。由表可知,煤矸石的组成为富硅少铝。

表 1 煤矸石的化学组成
Tab. 1 Chemical composition of coal gangue

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O
质量分数/%	40~65	15~35	1~7	1~4	2~9	1~2.5

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (纯度(质量分数)≥99.5%,江苏徐州试剂二厂)提供铝源,利用其熔点低(92 ℃)的特点,利于形成熔盐。

1.2 方法

基于莫来石原料煤矸石和十二水硫酸铝钾($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的不同比例,制订不同的实验方案,见表 2。

表 2 熔盐法制备莫来石晶须方案
Tab. 2 Scheme of mullite whisker by molten salt method

样品	质量/g		合成温度/℃
	煤矸石	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
1	1.0	1.0	750
2	1.0	1.0	850
3	1.0	1.0	900
4	1.0	1.0	950
5	1.0	1.0	1000
6	1.0	0.8	900
7	1.0	1.4	900
8	1.0	0.8	800

利用 XM-4 行星式研磨机(湘潭华丰仪器制造有限公司)将煤矸石和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 按配比混合均匀,放入刚玉坩埚内,在箱式炉中采用不同温度煅烧 3 h。产物置于玛瑙研钵中研磨,90 ℃去离子水多次洗

涤,烘干,得到莫来石粉体。
采用日本岛津 XRD-6000 型 X-射线衍射分析仪分析样品物相。测试条件:Cu 靶,扫描速率为 10(°)/min,扫描范围为 10~80 °。采用德国 SIGMA 300 场发射扫描电镜(FESEM)观察其微观形貌;日本岛津 SALD-7101 型激光粒度分析仪测定样品的平均粒径。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是原料煤矸石和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱。由图可知,煤矸石的物相主要是石英和高岭土。 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中结晶度良好,纯度高。

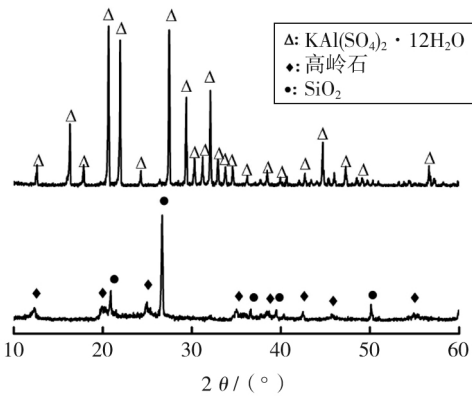


图 1 原料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of raw materials

图 2 是相同配比不同温度煅烧制备的莫来石 XRD 图谱。由图可知:当煅烧温度为 750~1 000 ℃时有莫来石晶相生成,随着煅烧温度的升高,莫来石晶相逐渐被溶解,其中样品 1 中,均为莫来石晶相,且莫来石晶相衍射峰最锐利,可见样品 1 样品中莫来石结晶度最好,样品 4 中,存在大量莫来石晶相,但开始产生少量杂质衍射峰,样品 5 中,莫来石晶相为主晶相,但杂质衍射峰明显,莫来石晶相溶解明显,且有蓝晶石晶相生成。

由图 2 的 XRD 图谱可知,莫来石中 Al_2O_3 和 SiO_2 物质的量比为 3:2 条件下,750 ℃温度煅烧 3 h 制备所得的莫来石粉体纯度较高,结晶相较优;当温度≥950 ℃,样品主晶相开始由莫来石晶相发生转变,莫来石粉体的结晶度变差,生成莫来石纯度较低。

图 3 是不同原料配比,900 ℃煅烧 3 h 得到制备的样品 XRD 图谱。由图可知,样品 3、样品 6 和样品 7 均为莫来石晶相,其中结晶度样品 6 最优,样品 3 次之,样品 3 和样品 6 中莫来石晶相明显,衍射峰锐利,可知样品中莫来石纯度高且结晶度良好。

用 NaOH 溶液检测不同配比煅烧样品的洗涤滤液

·粉体加工与处理·

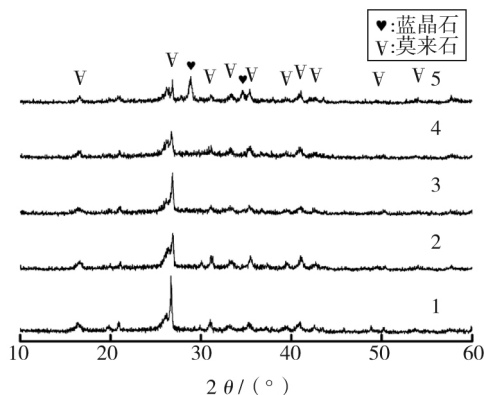


图 2 相同原料质量比、不同温度煅烧 3 h 制备样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples with same raw material mass ratio, calcined at different temperatures for 3 h

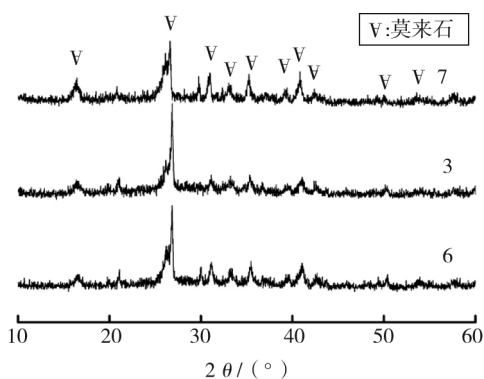


图 3 不同质量比的原料 900 °C 温度煅烧 3 h 的样品 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples under different raw material mass ratios and calcined at 900 °C for 3 h

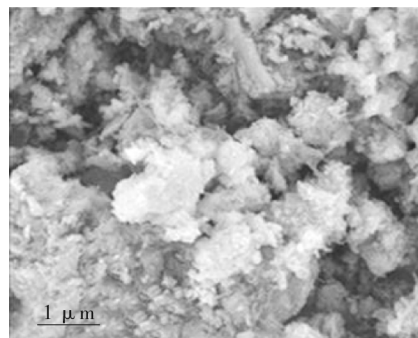
中 Al^{3+} 离子含量, 其中样品 7 滤液产生大量絮状物, 样品 3 产生少量絮状物, 样品 6 不见絮状物; 由此可见, 样品 3 和样品 7 中原料 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配比过量, 过量且未参与反应的 Al^{3+} 离子在洗涤中进入滤液。由上述样品 3、样品 6 和样品 7 的 XRD 图谱及滤液的 Al^{3+} 检测结果可知, 莫来石粉体最佳合成工艺为: 煤矸石与 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1:0.8、900 °C 煅烧 3 h。

2.2 莫来石微观形貌与尺寸

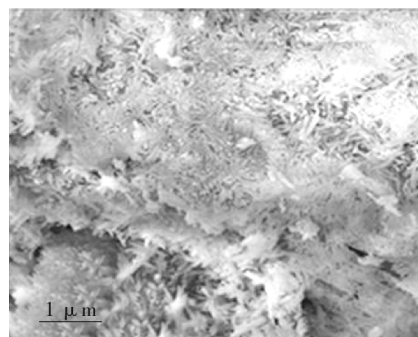
图 4 是典型的莫来石晶须 FESEM 图像。从图可知, 样品 3、样品 6 和样品 8 条件制备得到的莫来石样品皆呈现明显的针尖状结构, 且莫来石晶须达到纳米量级, 其晶须直径在 20~40 nm 之间, 长径比约为 7~20。由 3 种样品的 FESEM 图像对比可知, 样品 8 的莫来石晶须生长结构最佳, 分布均匀, 粒径最小。

图 5 是样品 8 莫来石样品的激光粒度分布图, 其对应粒径分布情况如表 3 所示。样品 8 莫来石样品中

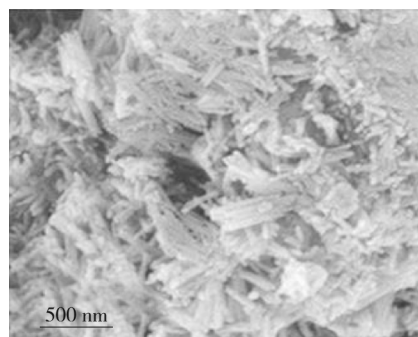
有 75% 的粉末粒径小于 29 nm, 这与 FESEM 观察到的粒径尺寸相一致。



a 样品 3



b 样品 6



c 样品 8

图 4 典型莫来石样品的 FESEM 图像

Fig. 4 FESEM images of mullite samples

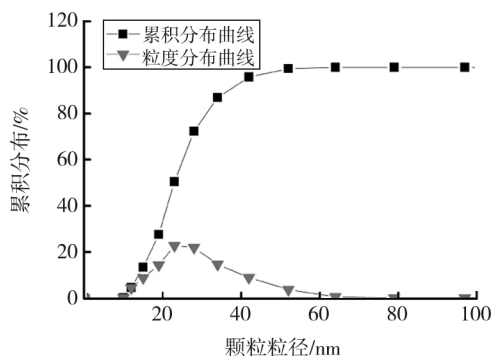


图 5 样品 8 的粒径分布曲线

Fig. 5 Particle size distribution curves of sample 8

表 3 样品 8 的颗粒尺寸
Tab. 3 Particle size of sample 8

粒径分布	粒径/nm
d_{25}	18
d_{50}	23
d_{75}	29

3 结论

1)采用煤矸石、 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 为原料,利用 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 热分解 K_2SO_4 提供熔盐环境,750~1 000 ℃煅烧 3 h 成功制备纳米莫来石晶须粉体。
2) 原料质量比及煅烧温度对莫来石晶须的物相和微观形貌有着重要影响:控制原料质量比为 1:0.8,750~800 ℃煅烧 3 h,可制备得到晶须直径为 20~40 nm 的莫来石粉体,其晶须物相纯、结晶性良好、形貌均一。

参考文献(References):

[1] 赵洪宇,李玉环,宋强等. 煤矸石动态循环淋溶液的特性[J]. 环境工程学报,2017,11(2):1171-1177.
[2] BARNAWAL R, VILLAR MP, GARCIA R, et al. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: powder characterization and sintering behavior[J]. Am Ceram Soc,2001,84(5):951-961.
[3] RT RAO. Ceramic and glass ceramic packaging in the 1990s[J]. Am

Ceram Soc,1991,74(5):895-908.
[4] OKADAK K, OTSUKA N. Synthesis of mullite whiskers by vapour-phase reaction[J]. Mater Sci Lett,1989,8(9):1052-1054.
[5] HONG S H, CERMIGNANI W, MESSING G L. Anisotropic grain growth in seeded and B_2O_3 -doped diphasic mullite gels[J]. Eur Ceram Soc,1996,16(2):133-138.
[6] SOUZA MFD, YAMAMOTO J, REGIANI I, et al. Mullite whiskers grown from erbia doped aluminum hydroxide silica gel[J]. Am Ceram Soc,2000,83(1):60-64.
[7] REGIANI I, MAGALHÃES W L E, SOUZA D P F D, et al. Nucleation and growth of mullite whiskers from lanthanum doped aluminosilicate melts[J]. Am Ceram Soc,2002,85(1):232-238.
[8] ISMAIL MGMU, TSUNATORI H, NAKAI Z. Cheminform abstract: preparation of mullite cordierite composite powders by the sol-gel method: its characteristics and sintering[J]. Am Ceram Soc,1990,21(24):537-543.
[9] MOYER J R, HUGHES N N. A catalytic process for mullite whiskers [J]. Journal of the American Ceramic Society,2010,77(4):1083-1086.
[10] KONG LB, HUANG H, ZHANG TS, et al. Growth of mullite whiskers in mechanochemically activated oxides doped with WO_3 [J]. Eur Ceram Soc,2003,23(13):2257-2264.
[11] 张冰,曹传宝,许亚杰,等. 熔盐法合成莫来石晶须[J]. 无机化学学报,2005,2(2):277-280.
[12] 钱潜,刘银,马立云,等. 熔盐法合成铁酸铋粉体及其磁性能[J]. 硅酸盐学报,2014(4):471-475.
[13] MAN P, CHOI C L, LIM W T, et al. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials:I. zeolite formation in alkaline molten-salt system[J]. Microporous & Mesoporous Materials,2000,37(1):91-98.