

碳还原粉煤灰制备 SiC/Al₂O₃ 系复合材料

李紫勇^{1 2 3)}, 吴春晗^{1 2 3)}, 郁青春^{1 2 3)✉}, 周岳珍^{1 2 3)}, 李 玮^{1 2 3)}, 杨 斌^{1 2 3)}

1) 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093 2) 昆明理工大学云南省有色金属真空冶金重点实验室, 昆明 650093

3) 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093

✉ 通信作者, E-mail: yqcy@163.com

摘要 在氩气气氛下, 以粉煤灰为原料, 石墨为还原剂, 研究碳还原粉煤灰制备 SiC/Al₂O₃ 系复合材料的反应过程, 并探索其制备的工艺条件。利用 X 射线衍射分析还原产物的物相变化规律, 使用扫描电镜和能谱仪观察复合材料的微观结构。结果表明: 在 1673 K 粉煤灰中石英相与碳反应生碳化硅, 1773 K 莫来石相基本分解完全。随着反应温度的升高, 生成碳化硅和氧化铝含量增加, 较合适的温度条件为 1773 ~ 1873 K; 保温时间的延长, 有利于碳化硅和氧化铝的生成, 较好的保温时间为 3 ~ 4 h; 增加配碳量对碳化硅和氧化铝的生成有促进作用, 较合适的 C/Si 摩尔比为 4 ~ 5。在制备出的 SiC/Al₂O₃ 复合材料中碳化硅在产物中分散较为均匀, 并且粒度小于 20 μm。

关键词 粉煤灰; 碳还原; 碳化硅; 氧化铝; 复合材料

分类号 TQ174; TB332

Preparation of SiC/Al₂O₃ composite materials from coal fly ash

LI Zi-yong^{1 2 3)}, WU Chun-han^{1 2 3)}, YU Qing-chun^{1 2 3)✉}, ZHOU Yue-zhen^{1 2 3)}, LI Wei^{1 2 3)}, YANG Bin^{1 2 3)}

1) National Engineering Laboratory for Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2) Yunnan Provincial Key Laboratory of Vacuum Metallurgy for Non-ferrous Metal, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

3) Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

✉ Corresponding author, E-mail: yqcy@163.com

ABSTRACT By using coal fly ash as a raw material and graphite as a reducer in the protective atmosphere of argon, SiC/Al₂O₃ composite materials were synthesized by carbothermal reduction. The reaction process of reduction of the coal fly ash was studied, and its influencing factors were investigated. The composition of products obtained at different temperatures was analyzed by X-ray diffraction, and the microstructure was observed by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The results show that the phases of quartz and mullite in the coal fly ash are almost completely reactive at 1673 and 1773 K, respectively. With increasing temperature, the contents of SiC and Al₂O₃ increase, and the suitable temperature condition is 1773 to 1873 K. The extension of holding time is good for the formation of SiC and Al₂O₃, and the appropriate holding time is 3 to 4 h. Increasing the carbon content has positive effect on the formation of SiC and Al₂O₃, and the optimum molar ratio of C/Si is 4 to 5. In the prepared SiC/Al₂O₃ composite materials, SiC is homogeneously dispersed in the products, and its granularity is less than 20 μm.

KEY WORDS coal fly ash; carbothermal reduction; silicon carbide; alumina; composite materials

碳化硅材料具有高温强度大、抗氧化性强、热稳定性好、热膨胀系数小、热导率大、硬度高等优良特

性, 越来越受到人们的关注, 已在许多领域得到应用^[1]。氧化铝质材料是目前研究最为广泛的陶瓷材

料和耐火材料,具有许多独特和优良的性能,但是韧性低且脆性大,大大限制其应用领域^[2]。氧化物-非氧化物复合材料已成为国内外耐火材料发展的一个重要方向^[3],在单相材料中添加第二相制成复合材料,利用材料间各物质的优势互补,可以有效提高材料的性能^[4]。研究表明^[5-7],将碳化硅(颗粒或晶须)作为增强相与氧化铝直接复合,可以制备出高温下具有较好硬度、韧性、强度、抗蠕变性、抗热冲击性等高性能SiC/Al₂O₃系复合材料。该方法碳化硅增强相颗粒越细,在基相中分散越均匀,制备出的复合材料性能就越好^[8]。但是,制备过程中存在增强相分散不均匀及使用碳化硅超微粉增强相,使得复合材料性能不佳和成本升高。

原位还原法是制备复合材料的一种先进技术,可以最大限度地减少合成的中间过程,有利于获得洁净的相界面,并且多相间的结构均匀性较好^[9-10]。以硅-铝系矿物为原料,采用原位法制备复合材料,可以降低复合材料的生产成本、提高天然原料利用价值。国内外在这方面开展了较多的研究工作,采用高岭土、叶腊石、煤矸石、黏土等可以制备出性能较好的SiC系复合材料^[11-13]。粉煤灰是燃煤电厂排放的固体废弃物,其所含化学成分与天然硅-铝系矿物相似,高铝粉煤灰主要成分为氧化铝和氧化硅(二者总质量分数通常大于75%)^[14]。在粉煤灰中添加适量的碳,制备SiC/Al₂O₃系复合材料,可以拓展粉煤灰的利用途径,使得粉煤灰

高附加值利用。

本实验在氩气气氛下以粉煤灰为原料,石墨为还原剂,制备SiC/Al₂O₃复合材料,研究不同温度条件下粉煤灰还原反应过程,探索碳还原粉煤灰制备SiC/Al₂O₃复合粉体的工艺条件。

1 实验

1.1 原料

所用粉煤灰来自山西某电厂。激光粒度分析仪检测表明,该粉煤灰的粒度96%以上小于100 μm。粉煤灰中氧化铝和氧化硅含量较高,总质量分数为76.06%,还含有多种金属氧化物及未反应的碳,详细成分见表1。根据美国ASTM C 618分类法,该粉煤灰属于F类粉煤灰,相当于我国的低钙粉煤灰(CaO质量分数≤10%)^[15]。图1为粉煤灰X射线衍射图。分析表明,粉煤灰主要物相为莫来石,还含有少量的石英和赤铁矿,在衍射角(20°~30°)之间出现宽泛的隆起峰,同时衍射图的背底较高,表明粉煤灰中存在玻璃体或非晶体物相。图2为粉煤灰扫描电镜照片,可以看出粉煤灰主要由众多球形颗粒和不规则熔融颗粒组成。能谱分析表明球形颗粒表面主要由Si、Al和O三种元素组成,而不规则熔融颗粒除含有较多上述三种元素外,还含有部分Fe元素。因此,球形颗粒主要为莫来石和石英,不规则颗粒除含有莫来石和石英外,铁含量较高。

表1 粉煤灰的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the coal fly ash

%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	C	其他
30.46	45.60	3.00	2.32	0.92	0.50	0.21	0.56	4.18	12.25

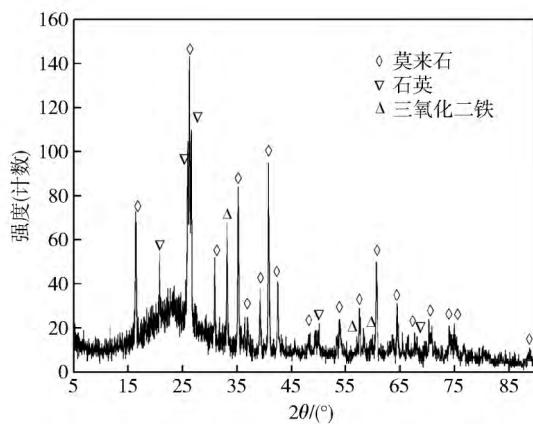


图1 粉煤灰X射线衍射图
Fig. 1 XRD pattern of the coal fly ash

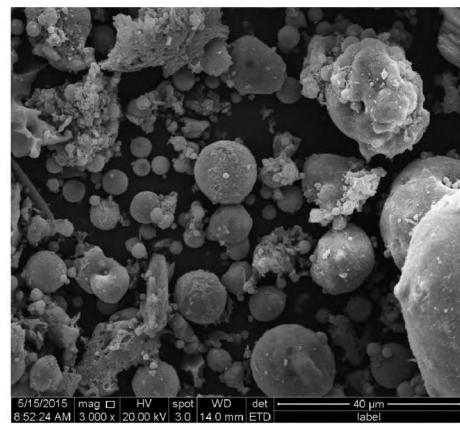


图2 粉煤灰扫描电镜照片
Fig. 2 SEM image of the coal fly ash

1.2 实验方法

石墨为还原剂(碳质量分数大于98%),根据粉煤灰中SiO₂含量及SiO₂与C反应生成SiC的反应方程式

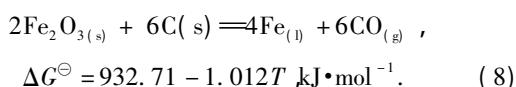
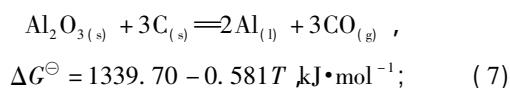
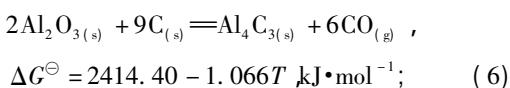
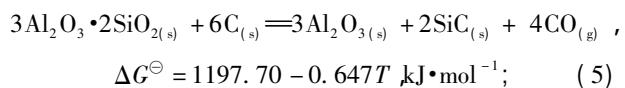
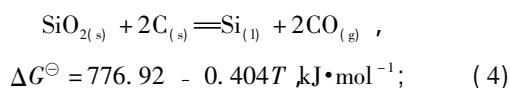
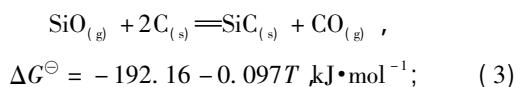
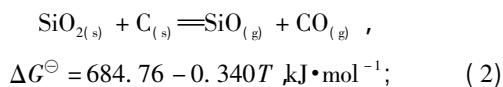
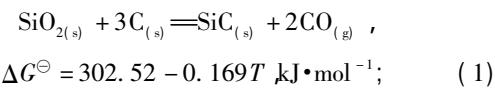
进行配碳量计算,SiO₂全部转化为SiC的理论配碳量C/Si摩尔比为3。将称量好的粉煤灰和石墨在行星式球磨机(玛瑙球磨罐)中研磨30 min,使其混合均匀。

然后在压片机 10 MPa 压力下, 制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的团块。每次实验称取 100 g 团块, 放入石墨材质坩埚, 并盖上带孔的石墨坩埚盖。将坩埚置于以硅钼棒为发热体的箱式气氛炉内, 以 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度加热到实验所需温度, 并进行保温, 实验结束后自然冷却。实验过程中, 以氩气为保护气体, 流量为 $2.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

将粉煤灰和石墨在不同温度下进行还原实验, 研究温度对还原过的影响; 然后进行保温时间和配碳量实验, 探索粉煤灰合成 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的工艺条件。还原产物利用日本理学公司(TTR18KW 铜靶) X 射线衍射仪进行物相分析, 使用 FEI 公司(Quanta200 型)扫描电镜观察产物形貌, 并结合 EDAX 公司(PHDEMX 型)能谱仪对产物微区进行成分分析。采用绝热法^[16]计算还原产物中物相的相对强度, 对各物相进行半定量分析。

2 理论分析

碳还原粉煤灰制备 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的依据为: 利用碳将粉煤灰中的石英和莫来石相转变成碳化硅和氧化铝, 从而得到 $\text{SiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。在碳存在的条件下, 粉煤灰可能发生的化学反应如下(仅考虑主要成分), 其中 T 为温度 K。



由图 3 可以看出, 反应式(1)和(4)起始反应温度分别为 1790 K 和 1923 K, 氧化硅与碳生成碳化硅的热力学条件好于生成单质硅, 莫来石与碳反应式(5)开始温度为 1851 K, 高于碳化硅生成温度, 但低于生成硅的温度, 因此石英先于莫来石与碳反应。反应式(6)和

(7) 起始反应温度分别为 2265 K 和 2306 K, 在氧化硅转化成碳化硅的温度下, 氧化铝可以稳定存在。因此碳还原粉煤灰具有较好的热力学条件, 在合适的温度下, 粉煤灰中石英和莫来石相可以完全转化成碳化硅和氧化铝。

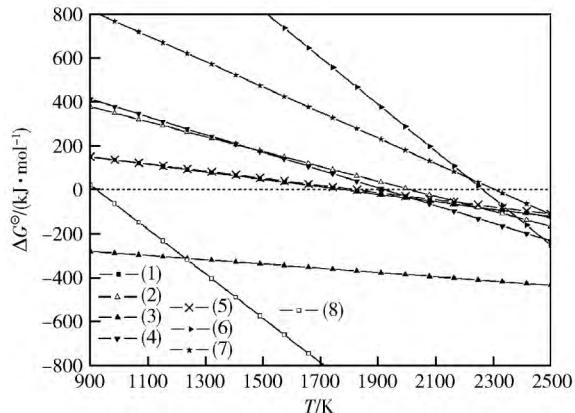


图 3 粉煤灰中主要成分与碳发生反应的 $\Delta G^\ominus - T$ 图

Fig. 3 Diagram of $\Delta G^\ominus - T$ for the main compositions in the coal fly ash reacting with carbon

根据反应式(1)、(5)和(6)热力学数据绘制 $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ 系凝聚相稳定区图, 如图 4 所示。其中 P_{co} 为 CO 气体的分压, P^\ominus 为标准大气压。由图可知: 一氧化碳分压不变的条件下, 较低温度时, 碳首先与二氧化硅反应生成碳化硅, 二氧化硅全部转化成碳化硅, 体系由 $\text{SiO}_2-\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3-\text{C}$ 稳定区域进入 $\text{SiC}-\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3-\text{C}$ 稳定区域; 升高温度, 莫来石与碳反应生成碳化硅和氧化铝, 体系由 $\text{SiC}-\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3-\text{C}$ 稳定区域进入 $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 稳定区域; 继续升高温度, 氧化铝与碳反应生成碳化铝, 体系由 $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{C}$ 稳定区域进入 $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{C}$ 稳定区域。在 1450 ~ 1900 K 温度范围内, 控制炉内合适的一氧化碳分压, 可以使得碳化硅和氧化铝稳定存在。

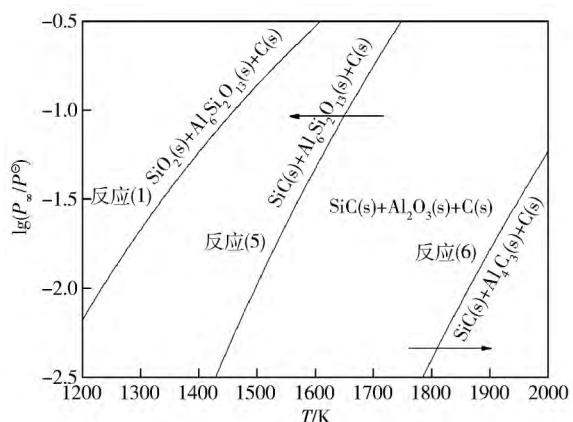


图 4 $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ 系凝聚相稳定区域图

Fig. 4 Stable region diagram of the $\text{Al}-\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ system

反应式(8)在 922 K 开始反应, 文献[17]在还原过

程中添加部分氧化铁作为催化剂,结果表明氧化铁的加入可以提高产物中碳化硅和氧化铝的生成量,碳化硅生长遵循气-固-液机理,因此粉煤灰中少量的氧化铁(质量分数为3%)对还原过程应该也有一定程度的促进作用。氧化钙与碳在高温下可以生成碳化钙(2106 K)或金属钙(2678 K),氧化钛与碳可以生成碳化钛(1564 K)和金属钛(2038 K),氧化镁与碳生成金属镁的起始温度为2127 K,因此在制备SiC/Al₂O₃复合材料的温度条件下,粉煤灰中的氧化钙及氧化镁仍然存留在还原产物中,而氧化钛可以以碳化物形式进入还原产物。粉煤灰中的其他杂质,如氧化钠和氧化钾属于低熔点氧化物,在还原过程中过早熔化,会封闭反应界面的气孔,不利于反应的进行。粉煤灰中还含有少量的碳,可以为还原过程提供碳源。粉煤灰中杂质成分含量较高,为了使反应顺利进行及使得制备的复合材料性能较好,应当选择杂质成分含量低的粉煤灰为原料。

3 结果与讨论

3.1 温度的影响

图5和图6分别为以C/Si摩尔比为4进行配料,在不同温度条件下保温2 h还原产物X射线衍射图和物相相对强度。分析可知,在1673 K粉煤灰中非晶体相及石英相基本消失,存在大量未反应的莫来石相,产物中有少量碳化硅和氧化铝生成,并且有较多碳剩余,表明在此温度下粉煤灰还原程度较低,石英与碳反应完全,只有少部分莫来石发生反应。热力学计算表明,二氧化硅与碳反应生成碳化硅的温度为1790 K,而在实验中低于该温度。这是因为在进行热力学计算时气体压力是以0.1 MPa进行计算的,实验中气体压力小于0.1 MPa。非晶体相消失原因是球形颗粒和不规则

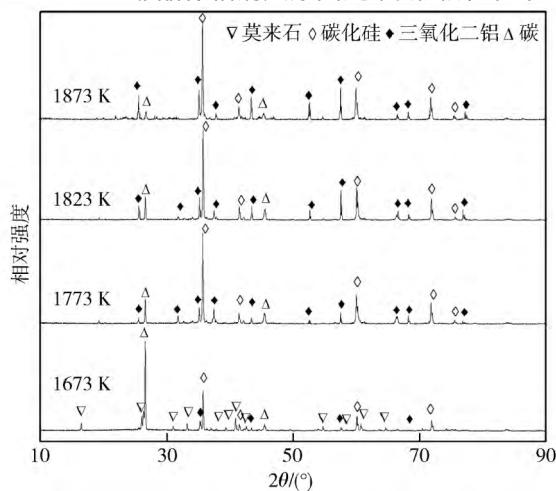


图5 不同温度下还原产物X射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of products synthesized at different temperatures

颗粒所含的石英相与碳反应生成碳化硅,随着反应程度的加深,颗粒内部的石英逐渐被消耗,造成球形颗粒和不规则颗粒破裂,莫来石相显现出来,最终使得非晶体相消失。1773 K莫来石相消失,碳含量显著减少,碳化硅和氧化铝明显增加,碳化硅和氧化铝成为主相。随着温度升高,碳化硅和氧化铝相对含量继续增加,但增加程度缓慢,表明粉煤灰和碳已经充分反应。升高温度有利于碳化硅和氧化铝的生成,较好的温度条件为1773~1873 K。

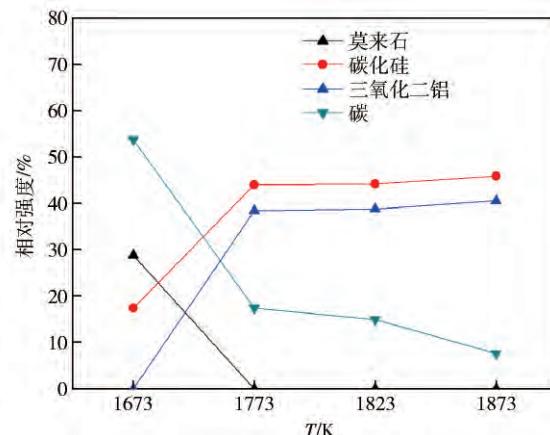


图6 不同温度下物相相对强度

Fig. 6 Relative intensity of products synthesized at different temperatures

3.2 保温时间的影响

粉煤灰和石墨以C/Si摩尔比4配料,在1823 K进行保温时间实验。图7和图8分别为不同保温时间t时还原产物X射线衍射图及物相相对强度。从图中可知,保温1 h石英相完全转变成碳化硅,仍然有大量碳剩余及部分莫来石未发生反应,只有极少量碳化硅和氧化铝生成,反应时间不足使得粉煤灰还原不充分。

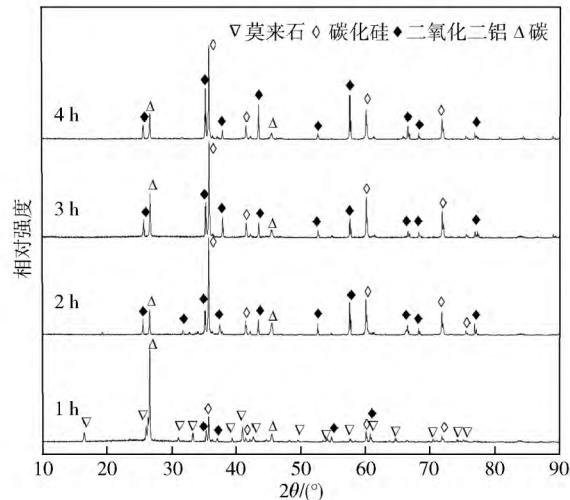


图7 不同保温时间时还原产物X射线衍射图

Fig. 7 XRD patterns of products synthesized at different holding periods of time

随着保温时间的延长，产物中碳含量逐渐减少，碳化硅和氧化铝含量不断增加。保温4 h 碳化硅和氧化铝相对强度分别为49.76% 和47.32%，接近粉煤灰中碳化硅和氧化铝的理论生成量(假设粉煤灰只含氧化硅和氧化铝两种物质)49.95% 和50.05% (质量分数)。较合适的保温时间为3~4 h，生成碳化硅和氧化铝含量较多。

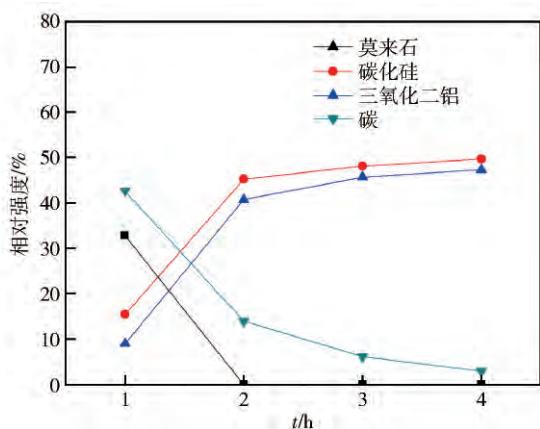


图8 不同保温时间时物相相对强度

Fig. 8 Relative intensity of products synthesized at different holding periods of time

3.3 C/Si摩尔比的影响

按粉煤灰中氧化硅的含量进行配碳量计算，理论C/Si摩尔比为3，实际配料适当增减碳含量，研究配碳量(C/Si摩尔比2、3、4和5)对还原产物的影响。图9和图10分别为粉煤灰在1823 K保温3 h不同C/Si摩尔比时还原产物X射线衍射图和物相相对强度图。为了便于比较碳化硅和氧化铝的生成量，利用绝热法计算出各物相的相对强度后，去除碳的相对强度，重新计算其他组分的相对强度。X射线衍射分析表明C/Si

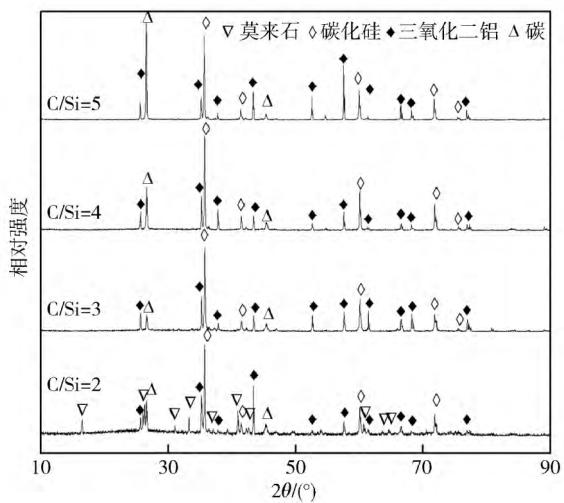


图9 不同C/Si摩尔比还原产物X射线衍射图

Fig. 9 XRD patterns of product synthesized with different C/Si molar ratios

摩尔比为2时石英反应完全，莫来石分解不完全，碳化硅和氧化铝生成量较少。随着C/Si摩尔比增加，莫来石相消失，碳化硅和氧化铝相对强度逐渐增加，C/Si摩尔比为5时两者的相对强度接近理论生成量。因此，增加碳含量有利于促进反应的进行，较合适的C/Si摩尔比为4~5。

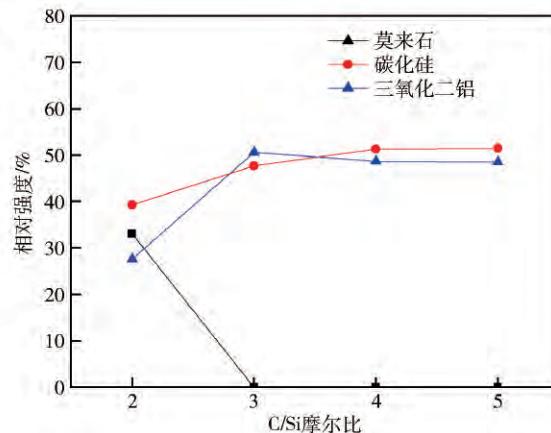


图10 不同配碳量物相相对强度

Fig. 10 Relative intensity of products synthesized at different C/Si molar ratios

3.4 SiC/Al₂O₃系复合材料的微观组织结构

图11为粉煤灰与石墨(C/Si摩尔比为4)在1823 K保温3 h还原产物扫描电镜图。从图11(a)可以看出，还原产物由大量不规则块状物(灰色)和细小颗粒物(亮白色)组成，并且细小颗粒物生长在片状物表面或边缘。图12的能谱图表明，块状物主要为氧化铝，细颗粒物为碳化硅。图11(b)为亮白色区域A放大图。从图中可以看出碳化硅呈片状，且粒度小于20 μm。

3.5 SiC/Al₂O₃的生成过程

碳化硅的生成机理，较多研究者^[18]认为反应式(1)为氧化硅与碳生成碳化硅的总反应方程式，碳化硅的生成存在关键的中间过程(2)和(3)。首先氧化硅和碳反应生成气态的SiO，然后SiO再与碳反应生成碳化硅，即碳化硅的生长遵循气-固机理。对比粉煤灰反应前和反应后的扫描电镜图可以发现，球状颗粒和不规则颗粒完全崩塌，而粉煤灰熔融性检测表明变形温度为1703 K，软化温度大于1773 K。造成颗粒破坏的原因，即SiC/Al₂O₃的生成过程是：石英颗粒及球形颗粒和不规则颗粒中石英和碳，按照两步中间过程形成碳化硅，球形颗粒和不规则颗粒被破坏，使得莫来石相暴露出来。莫来石(莫来石理论分解温度为1623~1823 K)在高温下分解为游离的氧化铝和氧化硅，氧化硅与碳生成碳化硅，随着反应的不断进行，最终使得颗粒消失。

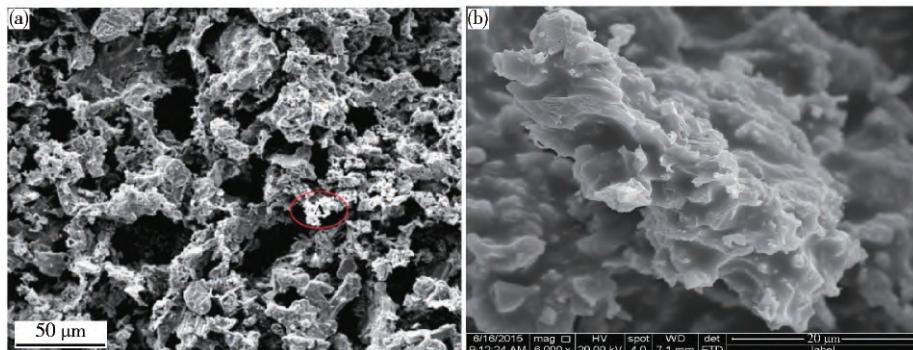


图 11 还原产物扫描电镜图(a) 及 A 区放大图(b)

Fig. 11 SEM image of the reduction product (a) and the enlarged view of Area A (b)

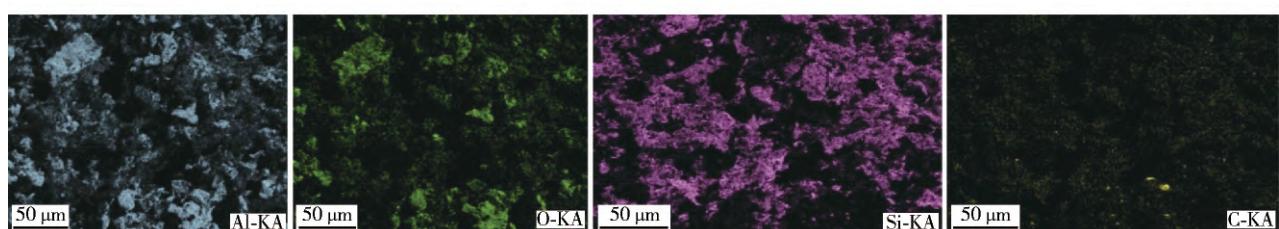


图 12 还原产物元素分布图

Fig. 12 EDS elemental distribution of the reduction product

4 结论

(1) 在粉煤灰中配入一定量的碳, 在合适的温度条件下, 保温足够长的时间, 制备 SiC/Al₂O₃ 复合材料是可行的。

(2) 粉煤灰中的石英相在 1673 K 转化成碳化硅, 莫来石相在 1773 K 基本上生成碳化硅和氧化铝, 随着反应温度的升高还原程度增大, 生成的碳化硅和氧化铝含量增加。较合适的温度条件为 1773 ~ 1873 K; 保温时间的延长, 有利于碳化硅和氧化铝的生成, 时间越长生成量越大。较好的保温时间为 3 ~ 4 h; 增加配碳量对碳化硅和氧化铝的生成有促进作用。较合适的 C/Si 摩尔比为 4 ~ 5.

(3) 碳还原粉煤灰制备的 SiC/Al₂O₃ 复合材料, 碳化硅颗粒小于 20 μm, 并且在产物中分散较为均匀。

参 考 文 献

- [1] Yu J H , Jiang D L. Development and application of silicon carbide ceramics. *Ceram Eng*, 1998 , 32(3): 3
(余继红, 江东亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用. 陶瓷工程, 1998 , 32(3): 3)
- [2] Kim W , Oh H S , Shon I J. The effect of graphene reinforcement on the mechanical properties of Al₂O₃ ceramics rapidly sintered by high-frequency induction heating. *Int J Refract Met Hard Mater* , 2015 , 48: 376
- [3] Zhong X C. Progress and development of oxide and non-oxide composite materials. *Refractories* , 2008 , 42(1): 1
(钟香崇. 氧化物-非氧化物复合材料研究开发进展. 耐火材
- 料, 2008 , 42(1): 1)
- [4] Choa Y H , Nakahira A , Niihara K. Microstructure and mechanical properties of SiC-platelet reinforced Al₂O₃/SiC-particle hybrid composites. *J Mater Sci* , 2000 , 35: 3143
- [5] Niihara K. New design concept of structural ceramics-ceramics nanocomposites. *J Ceram Soc Jpn* , 1991 , 99: 974
- [6] Davidge R W , Brook R J , Cambier F , et al. Fabrication, properties, and modeling of engineering ceramics reinforced with nanoparticles of silicon carbide. *Br Ceram Trans* , 1997 , 96: 121
- [7] Zhao J , Stearns L C , Harmer M P , et al. Mechanical behavior of alumina silicon-carbide nanocomposites. *J Am Ceram Soc* , 1993 , 76: 503
- [8] Akatsu T , Suzuki M , Tanabe Y , et al. Effects of whisker content and dimensions on the R-curve behaviour of an alumina matrix composite reinforced with silicon carbide whiskers. *J Mater Res* , 2001 , 16: 1919
- [9] Zhang G J , Jin Z Z. In-situ synthesis of ceramic composites. *Mater Rev* , 1996 , 28: 62
(张国军, 金宗哲. 原位合成复相陶瓷概述. 材料导报, 1996 , 28: 62)
- [10] Yu J K , Hiragishi K. Synthesis of Al₂O₃-SiC composite from pyrophyllite and clay and its application in carbon-containing refractories. *Taiikabutsu* , 1998 , 50(7): 375
- [11] Amroune A , Fantozzi G , Dubois J , et al. Formation of Al₂O₃-SiC powder from andalusite and carbon. *Mater Sci Eng A* , 2000 , 290(1): 11
- [12] Ma B Y , Yu J K. The latest development of SiC-based composites synthesized from natural raw materials. *Rare Met Cemented Carbides* , 2008 , 36(4): 54
(马北越, 于景坤. 天然原料合成碳化硅系复合材料的研究

- 进展. 稀有金属与硬质合金, 2008, 36(4): 54)
- [13] Han B Q, Li N, Yang L P. Research on the synthesized SiC-Al₂O₃ from gangue and anthracite. *Refractories*, 2000, 34(4): 207
(韩兵强, 李楠, 杨立平. 用煤矸石和煤合成 SiC-Al₂O₃ 复相材料的研究. 耐火材料, 2000, 34(4): 207)
- [14] Dai S F, Zhao L, Peng S P, et al. Abundances and distribution of minerals and elements in high-alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China. *Int J Coal Geol*, 2010, 81: 320
- [15] Wang F Y, Wu Z Y. *The Comprehensive Utilization of Fly Ash Handbook*. 2nd Ed. Beijing: China Electric Power Press, 2004
(王富元, 吴正严. 粉煤灰利用手册. 2 版. 北京: 中国电力出版社, 2004)
- [16] Qiu L, Hu Y H. *X Ray Diffraction Technology and Equipment*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001
(丘利, 胡玉和. X 射线衍射技术及设备. 北京: 冶金工业出版社, 2001)
- [17] Xu S, Wang Y T, Wang Z F, Zhang B G. Synthesis of Al₂O₃/SiC composite materials from waste clay brick powder. *Rare Mater Eng*, 2007, 36(2): 586
(徐圣, 王玺堂, 王周福, 张保国. 用耐火粘土废砖粉制备 Al₂O₃/SiC 复相陶瓷材料的研究. 稀有金属与材料工程, 2007, 36(2): 586)
- [18] Wang J, Ishida R, Takarada T. Carbothermal reactions of quartz and kaolinite with coal char. *Energy Fuels*, 2000, 14(5): 1108