



本科生毕业论文（设计）

程潮铁尾矿制备熔块黑釉的研究

Preparation of iron tailings research Chengchao black glaze frit

学 号： 201030451303

姓 名： 黄杰俊

专业班级： 无机非金属材料 3 班

指导老师： 石棋教授

完成日期： 2014 年 6 月 1 日

摘 要

本实验利用程潮铁尾矿研制出一种呈色稳定、效果颇佳的纯正熔块黑釉，具有环保节能的意义。本实验先将铁尾矿制成熔块。经实验后，确定出最佳熔块配方：钾长石 16.5%，钠长石 10%，硅灰石 4%，石英 22%，程潮尾矿 42%，氧化铁 5.5%。将原料碾磨均匀后，装入坩埚中烧到 1280℃，保温 20 分钟后用坩埚钳夹出后放入水中淬冷。烧制熔块后，湿磨成浆，烘干成粉进行实验。通过资料了解到方解石、氧化铁、石英、高岭土对釉面效果的影响，然后初步假设熔块黑釉的试验配方：熔块 86%，石英 4.5%，高岭土 4%，方解石 5%，氧化铁 4%，氧化锰 0.5%，再通过单因素实验法确定配方中方解石、高岭土、铁的最佳含量，实验发现在 4%-6%内，随着高岭土的含量增加釉面黑色效果越好，再往上效果基本不变。方解石在 2%-8%中，4%时的釉面光泽效果最好，含量越往上釉面反而有花纹。氧化铁在 4%-7%中，4%效果最好，含量再往上逐渐由黑转褐色再转成红色。最终得出最佳配方：熔块 86%，石英 4.5%，高岭土 6%，方解石 4%，氧化铁 4%，氧化锰 0.5%。

关键词：铁尾矿 熔块 黑釉

Abstract

This experiment using Cheng Chao iron tailings in assaying the fineness of developed a stable, pure black glaze frit effect is good, has the significance of environmental protection and energy saving. This study will first made frit iron tailings. Frit formula: 16.5% potassium feldspar, sodium feldspar, 10% 4% wollastonite, 22% quartz, Cheng Chao tailings 42%, 5.5% iron oxide. After grinding raw material evenly, into the body to burn to 1280 °C, heat preservation after 20 minutes with the poker frit pick out into the water after quenching. After burn clinker, wet ground into a paste, dried into powder. Learned through data calcite, ferric oxide, quartz, kaolin, and the effects of the glaze, then preliminary determine the frit black glaze formula, clinker 86%, 4.5% quartz, 4% kaolin, calcite, 5% 4% iron oxide, manganese oxide 0.5%, again through the single factor experiment method to determine best of calcite, kaolin, and iron content in the formula, it was found that in 4% 6%, with the content increase of kaolin glaze black effect is better, and effect is basically the same. Calcite in 2% to 8%, 4% when the glaze gloss effect best, content has a split phase condition up instead. Ferric oxide from 2% to 8%, 2% the best effect, content and gradually shifted from dark brown again into the red. Finally it is concluded that the best formula: clinker 86%, 4.5% quartz, 6% kaolin, calcite, 4% 4% iron oxide, manganese oxide 0.5%.

Key words: iron tailings frit black glaze

目录

摘 要	I
ABSTRACT	II
1 前 言	1
2 文献综述	2
2.1 釉的概述	2
2.1.1 釉层的结构与特点	2
2.1.2 釉的种类	2
2.1.3 釉层的性质	3
2.2 熔块釉	5
2.2.1 熔块釉的定义	5
2.2.2 熔块釉的分类	5
2.3 铁系黑釉	5
2.3.1 铁系黑釉简介	5
2.3.2 铁系黑釉的呈色机理	6
2.3.3 铁系黑釉的发展过程	6
2.4 铁尾矿	6
2.4.1 合理利用铁尾矿资源的意义	6
2.4.2 我国铁尾矿资源现状及其特征	7
2.4.3 铁尾矿综合利用的途径	8
2.5 展望	10
2.6 课题研究主要意义	10
3 实验内容	11
3.1 实验目的	11
3.2 实验所用原料及其作用	11
3.3 实验仪器及设备	12
3.5 实验设计	13
4 实验结果及分析讨论	18
4.1 方解石加入量对黑釉釉面效果影响	18
4.2 高岭土加入量对黑釉釉面效果影响	19
4.3 氧化铁加入量对黑釉釉面效果影响	21
5 实验结论	24

6	经济分析	25
6.1	单位样品的原材料成本核算.....	25
6.2	其他费用.....	25
6.3	税收与利润.....	25
7	致谢	26
8	参考文献	27

1 前 言

改革开放以来，我国经济大力发展，工业化进程越来越快。但是凡事都有两面性。我国的环境问题也日益严重，铁尾矿每年的排放量多达数亿吨，大量铁尾矿的堆积不仅占用了土地资源，污染环境，而且还存在一定的安全隐患。目前我国对尾矿的利用方式还不成熟，一般的利用情况还仅仅只是在单纯的回收其中的有价金属组分，对尾矿中其他的非金属组分还无法合理的开发利用。21 世纪来临，环保问题越来越受到重视，能源危机也越来越强，随着我国矿产资源的日益枯竭，对铁尾矿的合理利用势在必行。

黑釉陶瓷制品端庄、高贵，深受人们喜爱。但黑釉一般都要用到价格昂贵氧化钴等作主要着色原料，故成本比较高。曾有学者拟利用铁尾矿含铁等利于呈黑色元素的特点，尝试制备铁尾矿生料黑釉，但由于原料成分复杂，最终制品稳定性比较差，不能投入生产。本实验通过将程潮铁尾矿配合料先制成熔块，再辅以适量的陶瓷原料，配制出工艺性能佳、黑色纯正的熔块釉，大幅提升了制品稳定性和釉面质量，满足陶瓷生产需要。

2 文献综述

2.1 釉的概述

2.1.1 釉层的结构与特点

釉是覆盖在陶瓷坯体表面上的一层极薄、呈玻璃态的熔融物质,它的物理化学性质和玻璃非常相似,比如各向同性、由固态到液态或液态到固态是一个逐渐变化的过程,无固定的熔点、具有光泽、硬度大、抗酸和碱的腐蚀能力强(氢氟酸和热碱除外)等。可是釉并不是玻璃和普通的硅酸盐,有的时候还含有一定量的硼酸盐和磷酸盐,通常情况下,大部分的釉都含有较多的 Al_2O_3 ,它不但可以增加坯釉结合性,而且可防止失透。由于坯釉化学反应和成分扩散的缘故,釉不像玻璃那样组织均一,一般含有新生成的矿物结晶、气体包裹物和未反应的石英结晶等。

2.1.2 釉的种类

釉的用途广泛,品种繁多,国内外并无统一的釉料分类法。从材料学的角度来说,釉料的组成决定了釉的性能,组成包括熔剂的种类和质量。这些也是分类的重要依据。也可以说是估测釉料的烧成温度的途径之一。David Green 曾提出以含氧化铅与否将釉料划分为两大类,再按含其它熔剂氧化物的种类和数量分为更多的组别[2]。

下面介绍几种常见的釉料分类方法。

(1)按烧成温度分类有低温釉(小于 $1120^{\circ}C$)、中温釉($1200\sim 1300^{\circ}C$)、高温釉(大于 $1300^{\circ}C$)、易熔釉和难熔釉。

(2)按制备方法分类有生料釉、熔块釉和挥发釉。生料釉是直接将制釉原料一起混合均匀后直接加水研磨,调成釉浆。熔块釉是先经过高温,把原料中的含铅、钡等有毒的和一些可溶于水的化工原料熔化,并抛入水中淬冷,冷却后就形成了熔块,然后再将熔块研磨成粉状,与其他原料混合球磨,制成釉浆。挥发釉是先将坯体放入炉内烧制,等到温度比较高的时候,再向窑内投入氯化钠、氯化锌等各种挥发物,坯体表面就会发生反应,从而形成像玻璃状的薄薄的釉层。

(3)按主要熔剂的种类分类:长石釉、石灰釉、铅釉、镁质釉、锌釉、铅硼釉、锡釉等。近代釉现在大多是由多熔剂组成,也可以叫做混合釉,由长石、石英、高岭土等,再加上不同助熔剂组成釉料。

(4)按显微结构和性状来分类:透明釉、晶质釉,熔析釉。透明釉为无定形玻璃体。析晶釉、砂金釉、无光釉都属于晶质釉,当然还有一部分乳浊釉也属于晶质釉。至于熔析釉,从形态的角度看,是一种液相分离釉,这类釉的代表类型有铁红釉、兔毫釉和部分乳浊釉等。

2.1.3 釉层的性质

(1) 釉的熔融温度

釉和玻璃相同,没有固定的熔点,经高温加热时,它们有一个慢慢熔化的过程,在这个过程,在这个过程刚开始发生的那一刻时的温度,是釉的软化变形点,我们可以称之为始熔温度。在这个过程结束,即刚好全部熔化的时候的温度,我们称之为流动温度。这个过程从开始到结束,温度变化的范围,我们可以说是这个釉或玻璃的烧成温度。影响这个烧成温度的因素很多,如釉的化学组成、细度、混合均匀程度、烧成温度、烧成时间等。其中熔剂的种类和配比是最大的影响因素。可以用高温显微镜观察,用测温锥测定釉的熔融温度,也可使用酸度系数进行估测,获得近似值。

(2) 能不能在坯体表面铺展成平滑的优质釉层?这是由釉的粘度、润湿性以及表面张力釉熔体的粘度、润湿性和表面张力共同决定的。粘度和表面张力对釉熔体铺展性能都能够产生较大影响,这两个因素如果同时作用,那么它们之间也会产生相互牵制的效果。比如熔体粘度过小,那么照理说熔体能够流动开来,但是如果同时表面张力过大,那么熔体则不能流动开来,且不能铺成平滑的釉面。

我们可以用熔融釉的粘度,这一性能来作为判断釉的流动情况的尺度。通常情况下,陶瓷釉在成熟温度下,其粘度值为 200Pas 左右。

釉的组成和烧成温度是影响釉料粘度的最重要的因素。 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 等 +3 价金属氧化物和高价氧化物都增大釉的粘度,加入 TiO_2 与加入 ZrO_2 相比,对增加釉的粘度的影响大。

釉的表面张力严重影响釉的外观质量。如果釉的表面张力太大,就会使气体的排除和熔体均化受阻,而且在高温时也不利于釉对坯的润湿性,极易产生“缩釉”缺陷;如果表面张力太小,就极易产生“流釉”缺陷,并难以弥合在釉面小气泡破裂时候形成的针孔。

其化学组成、烧成温度和烧成气氛,这三个因素都会影响釉面表面张力的大小。在化学组成中, PbO 和碱金属氧化物能够非常明显有效的降低表面张力, B_2O_3 相应的效果比较弱一点,它是依靠自己的结构因素,可使熔体内部、表面的能量相差不大,也达到了一点降低了表面张力的效果。通常来说,当温度升高时,硅酸盐熔体的表面张力会慢慢降低,但 PbO_2 是个例外,因为它是不对称离子,其结构具有极性、定向性,所以温度越高,表面张力反而提高。窑内气氛对釉熔体的表面张力也有影响。在还原气氛下的表面张力约比在氧化气氛下大 20%。釉熔体对坯体的润湿性可以用釉熔体与坯体的接触角来表示。

(3) 釉的弹性和热膨胀性

釉的弹性是能否消除釉层应力引起的缺陷的重要因素。当釉的弹性好的时候,坯釉适应性得到增强,能够有效防止釉面产生缺陷。一般情况下釉的弹性会随温度

升高而降低。釉层愈薄则弹性愈大。

如何表示釉层的热膨胀性? 通常情况下, 我们可以用一定温度范围内长度膨胀百分率, 也可以用线膨胀系数来表示。釉的膨胀系数与组成关系密切。 SiO_2 是釉的网络生成体, 有很强的 Si-O 键。若其含量高, 则釉的结构紧密, 因此热膨胀小。含碱的硅酸盐釉料中, 引入的碱金属与碱土金属离子削弱 Si-O 或打断了 Si-O 键, 使釉的热膨胀增大。釉的膨胀系数还与温度有关。

(4) 釉的光学性质

白度、光泽度与透光度都是釉的性质, 它们都是入射光线在釉面上的作用结果并可以用数值来表示。当一束光线入射至釉面时, 会发生许多光学现象, 如透射、镜面反射、漫反射等现象。见图 2-1 所示。

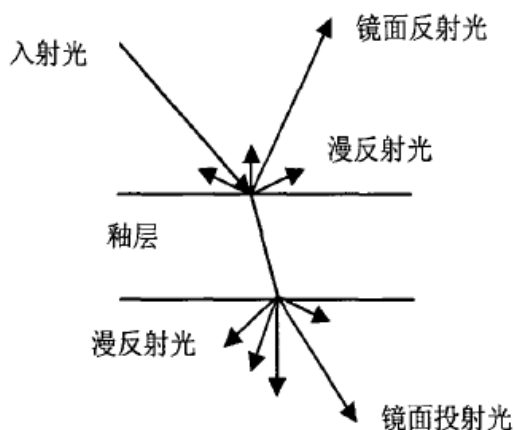


图 2-1 釉层中的光学现象

Fig2-1 Optics phenomenon on the surface of glaze

白度就是入射光在釉面上的漫反射光, 漫反射越强, 白度越高。光泽度则是釉面上镜面反射光。反射光越强, 光泽度越高; 透光度则是反映釉面对入射光线的透过能力。

釉面对入射光线的漫反射强度决定白度的高低。影响白度的因素很多, 主要有坯体的颜色、釉料的化学组成、烧成气氛、烧成温度等。 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 等高折射率的氧化物可以提高釉面的白度。改变基础釉的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值, 可调整釉面白度。在釉中引入适量的磷酸盐, 可提高釉面白度。可见, 随着乳浊剂氧化锡或锆石英的增多, 其白度逐渐增大。其主要原因是: 乳浊剂的增加使得釉面乳浊效果更好。另外氧化锌作为一种良好的助熔剂既能降低高温粘度也有助于提高白度和光泽度, 它的增加同样使得白度增加。

(5) 釉的析晶性质

在烧制乳浊釉、结晶釉、无光釉等产品时,为了获得某种特殊的釉面艺术效果,往往希望釉中出现晶体。釉的析晶能力很重要,我们可以根据这一性能对釉层的玻璃态或熔融态玻璃质与乳浊度的影响,来研究各种在釉面不同效果的釉。釉是一种亚稳相,是一种无序结构体系。该体系在合适的温度条件下就可转化为晶体。

2.2 熔块釉

2.2.1 熔块釉的定义

将着色剂放在熔块中预先熔融,还可使它在色釉中分布更为均匀,提高着色效能。熔块应与一定分量的可塑性粘土混合细磨,制成的釉浆才具有较稳定的悬浮性和对坯体的粘着性。此外,烧制熔块过程中原料挥发物的排除,有利于后序制品的烧成,使难容原料变得易容,使釉料成分均匀,扩大了配釉原料的种类等。部分原料预先熔制成熔块的形式而制作成的釉料的配方。熔块釉从程度上可以分为全熔块釉(熔块一般为95%左右)和半熔块釉(熔块含量30%~85%)。

2.2.2 熔块釉的分类

分类:透明熔块釉、乳白熔块釉、含铅熔块釉及无铅熔块釉。熔制过程中,因制造方式不同而有粒状及片状之外观。因熔块釉具有不可溶性,所以安全性高,可单独使用,也可添加于一般生料釉中当做熔剂使用。

2.3 铁系黑釉

2.3.1 铁系黑釉简介

陶瓷一直一来都是华夏文明的象征,也是中国文化艺术的重要体现,颜色釉是陶瓷文化中的一朵奇葩,是陶瓷文化中重要的内容。它色彩鲜艳动人,具有极强的艺术感染力,耐人寻味而其中的黑釉系列更是名贵与优雅。

黑釉又称为铁系黑釉,因为铁是黑釉中的主要着色物质。黑釉是我国著名的陶瓷色釉之一。在很早很早的时候,我国就用氧化焰烧制色釉,釉厚一般都是约1.1-1.6mm,烧后呈黑色。在东汉时,我国就已经能够烧制黑釉。直至东晋南朝初,制黑釉的工艺已经快要成熟,在当时德清窑就能够用5%-8%含铁量的紫金土成功配制黑釉,釉面光亮、色黑如漆。在早期,大部分的黑釉都是石灰釉,但是从唐代以后,都改用了石灰碱釉。在唐代时,北方黑釉已经非常出名,尤其河南产出量居多,当时的河南的巩县窑、山西铜川窑、山东的淄博窑也全部都烧制成功过黑釉。等到宋代的时候,黑釉工艺已经成型,并且很完善,尤其是江西吉州窑以及福建建

窑最为出名。

铁系黑釉是由于生成微晶在钙镁釉中而呈黑色，通常情况下是直接施釉在生坯上，高温一次烧成。一定要析出微晶，所以冷却速度必须缓慢，要不然就得到的效果就不好。由于黑釉品种配方不一样，故烧成温度和气氛也不一样，这样就形成不一样的釉纹机理和釉面效果。

2.3.2 铁系黑釉的呈色机理

铁系黑釉的呈色机理，现今大多数人都认为是因为晶体着色，换句话说，也就是因为釉中存在着发色的微细晶体，实际上因为是在相应的基础釉中氧化铁在高温下达到过饱和状态析出微细晶体而呈色。

2.3.3 铁系黑釉的发展过程

陶瓷一直一来都是华夏文明的象征，也是中国文化艺术的重要体现，颜色釉是的陶瓷文化中的一朵奇葩，是陶瓷文化中重要的内容。它色彩鲜艳动人，具有极强的艺术感染力，耐人寻味，而其中的黑釉系列更是名贵与优雅。黑釉又称为铁系黑釉，因为铁是黑釉中的主要着色物质。黑釉是我国著名的陶瓷色釉之一。在很早很早的时候，我国就用氧化焰烧制色釉，釉厚一般都是约 1.1-1.6mm，烧后呈黑色。我国早在东汉时就能烧制黑釉，至东晋、南朝初工艺已趋成熟，当时的山西铜川窑、河南的巩县窑、山东的淄博窑也都烧制黑釉：至宋代黑釉工艺已经完善，以江西吉州窑和福建建窑最为出名。铁系黑釉是于钙镁釉中生成微晶而呈黑色，一般是在生上直接施釉或将低温素烧，施釉后高温一次烧成。

直至清康熙年间，在景德镇的山上斜壁的黄土层里，窑工们发现了一种鸡蛋大小的团块乌金土。在这种土里竟分别含有 30%左右的氧化铁和 8-10%的二氧化锰。他们用这样的乌金土来配制，并配制成功釉水，施于坯体上后经过高温还原焰，竟然烧出了色黑如漆、釉面光亮的纯黑釉，在当时非常出名，大家称之为乌金釉。

如今，人们大都采用钴来做黑色色料，然后用于釉中再施在坯上直接烧成得到纯黑釉面。但由于钴成本太高，人们开始采用经济的原料来制备黑色纯正的原料，而铁尾矿就是很经济的原料。

2.4 铁尾矿

2.4.1 合理利用铁尾矿资源的意义

近代以来，从工业革命开始，钢铁工业一直迅速发展，随之工业固体废弃物的产生也越来越多，可是最近我们发现铁矿石尾矿在这些废弃物中所占的比例也越来越大。根据现今不完全统计，目前我国暂时发现有 160 多种矿产，8500 多座矿山

被开发建立了,一共累计生产尾矿 69.7 亿 t。令人震惊的是其中堆存的铁尾矿量占全部尾矿堆存总量的近 1/3,这些尾矿不但大量的占用了土地,还造成了资源的浪费,并严重污染和危害人类生活环境,破坏生态平衡,这个状况现已受到了全社会的广泛关注。同时,大量开发和利用矿产资源使得矿石日益贫乏,而尾矿作为二次能源,已经受到世界各国的重视。目前我国尾矿的综合利用率仅为 7%,从我国尾矿资源的实际出发,大力开展尾矿资源综合利用,实现资源开发与节约,并举提高资源利用效率,有着十分重要的经济意义和社会意义。

2.4.2 我国铁尾矿资源现状及其特征

(1) 铁尾矿成分复杂,种类繁多

铁尾矿是复合矿物原料,不仅含少量金属组分,脉石矿物是它主要矿物组分,像辉石、石英、长石、角闪石、石榴石及其蚀变矿物。铁尾矿的化学成分主要是铁、镁钙、硅、铝等金属的氧化物,有的时候还含少量的磷、硫等。按照伴生元素的含量分类,我国铁尾矿资源可分为单金属类铁尾矿和多金属类铁尾矿两大类。两个之中的单金属类铁尾矿,我们根据其硅、镁、铝、钙的含量又可分为以下几类:

高硅鞍山型铁尾矿:在两种尾矿中,它的数量最大的,尾矿中含硅高,甚至有的含高达 83%的 SiO_2 。这类尾矿通常不含有价伴生元素,尾矿的平均粒度在 0.04~0.2 mm 之间。像本钢南芬、歪头山、鞍钢东鞍山、齐大山、弓长岭、密云、水厂、太钢、峨口、大孤山、首钢大石河、唐钢石人沟等都是属于这类的选矿厂。

高铝马钢型铁尾矿:这类尾矿主要是分布在长江中下游和宁芜一带,它的年排出量不大。有江苏吉山铁矿、南山铁矿、马钢姑山铁矿、及黄梅山铁矿等选矿厂。其主要特点是 Al_2O_3 含量较高,多数尾矿不含有伴生元素和组分,个别尾矿含有伴生硫、磷, <0.074 mm 粒级含量占 30%~60%。

高钙、镁邯鄹型铁尾矿:该类尾矿有许多的伴生元素,邯鄹地区的铁矿山,如玉石洼、西石门、符山、玉泉岭、王家子等是它的主要集聚地。主要伴生元素为 S、Co,还有极微量的 Cu、Ni、Zn、Pb、Au、As 和 Ag 等,小于 0.074 mm 粒级含量占 50%~70%。

低钙、镁、铝、硅酒钢型铁尾矿:该类尾矿中主要非金属矿物是重晶石、碧玉、伴生元素有 Co、Ni、Ge、Ga 和 Cu 等,尾矿粒度 <0.074 mm 的占 73.2%。两种之一的多金属类铁尾矿则在我国内蒙古包头地区、西南攀西地区和长江中下游的武钢地区分布广泛。矿物成分复杂,伴生元素多是该类铁尾矿的特点,它不仅含有丰富有色金属,有的时候还含一定量的贵金属、稀有金属及分散元素。可从价值上看,如果回收这类铁尾矿中的伴生元素,它的回收价值已远远超过主体金属铁。

(2) 铁尾矿排放量大,尾矿库建设运营费用高

根据 1996 年黑色冶金矿山发表的统计年报表示:全国铁矿厂入选原矿量已经

达到 2.15 亿 t, 排出的尾矿量 1.30 亿 t, 这些占入选矿石量的 60.46%。而全国重点铁矿厂入选原矿量为 1.10 亿 t, 排出的尾矿量高达 5 802.6 万 t, 占入选矿石量的 52.75%。此外, 投资 1~3 元/t 运行费 3~5 元/t 来建立尾矿库来治疗尾矿问题。我国政府每年投入资金 7 亿元以上来处理尾矿问题。如果这种状况不加以改善, 堆存量将会逐年增大。

(3) 铁尾矿分布不均匀

我国国有重点矿山铁尾矿排放量和堆存量分布不均现象最为严重, 其次是地方国有矿山。如果按地区分, 河北、辽宁、山东、陕西、四川 5 省现象最严重。而且距离城市越近的矿山, 尾矿堆存量越小, 而越偏远地区矿山, 尾矿堆存量越大。这个原因在于: 一是国有重点、地方骨干矿山的资源利用率受到重视, 贫富矿一齐采, 平均品位低, 所以尾矿产率高。而地方中小矿山特别是乡镇民办矿山, 他们往往采厚弃薄, 采富弃贫, 所以尾矿产率低。二是按国家要求, 重点和骨干矿山都设置了尾矿库, 按工艺选出精矿并排出尾矿堆存。这样一来, 尾矿堆存量较大。相反许多乡镇民办矿山建矿不按照国家的要求, 不设置尾矿, 当然有些虽有尾矿库, 但因排放距离远, 觉得运营成本高, 这样就导致有库不存, 乱排乱放的现象发生。三是距离城市近的矿山土地价格昂贵、紧缺, 尾矿库征地困难。

(4) 铁尾矿严重污染环境

通常情况下, 矿山尾矿大多都已磨至 0.15~0.07 mm 以下, 细度小, 通常的处理办法也是储存于尾矿坝中, 要不然就是就近排入河道、山谷、低地。这样就造成常渗流溢出, 或者是刮风扬尘, 势必严重污染水、土和空气。而有些未复垦的尾矿库, 表面的沙尘就可能会被风吹到库区周围, 严重的时候甚至形成矿尘暴, 周边地区的生活和生产条件会严重恶化。尾矿中的有害成分以及残留的选矿药剂也是严重的污染源。例如曾经冶金矿山的 9 个重点选矿厂, 在厂附近的 14 条河流被污染。粉尘造成了周围土地沙化, 造成产 4 129 亩农田减产, 甚至 3 631 亩农田绝产。有时还曾发生过毒死牲畜的事件。由于超负荷的尾矿, 暴雨成灾的事也时有发生。由上述可知, 对铁尾矿的治理和利用已经迫在眉睫。

2.4.3 铁尾矿综合利用的途径

(1) 铁尾矿再选和有价元素的综合回收

一些国家在铁尾矿再选与有价元素的综合回收方面成就突出。特别是美国、前苏联为代表, 他们在铁选厂的尾矿中回收有价金属均成绩显著。当然, 我国也做出了一些努力, 我国一些矿山企业为提高经济效益, 保护环境, 陆续建成了一些铁尾矿回收选厂, 当然事实证明, 也取得了明显的经济效益。年回收硫精矿 5 万余 t, 石榴石具有硬度大、熔点高、化学性质稳定、晶体结构特殊等特点。可广泛用于磨料、精密仪器轴承及工艺品等。

(2) 铁尾矿用做建筑材料

我国铁矿资源嵌布粒度细, 这些铁矿资源通常需经二段磨矿, 有些甚至要三段磨矿、然后选别。因此将一些预选抛出的粗粒尾矿除外, 剩下的大部分选矿排出并堆存的尾矿粒度较细。当然, 一般尾矿粒度小于 0.070 mm 的要占到 50%~70%, 只有长江中下游, 那一带的尾矿粒度会较粗。而且因为铁尾矿化学成分和建筑用陶瓷材料非常接近, 建筑中玻璃、砖瓦的成分。这就是使得尾矿用于制作建筑材料变成了可能。

(3) 用做铺路材料、黄沙替代品等

铺路材料、黄沙替代品等, 他们是非常简单, 最基本的建筑材料, 化学成分的要求不高, 只要材料有一定的硬度和粒度, 就可以达到要求。为了弥补价格较低的缺点, 这种产品用量可以加大, 并且无需再加工。另一方面, 大量出售这种产品是解决尾矿堆场紧张的困难一种有效途径。我们可以收集选矿过程中抛出的废石和磁选过程中产生的尾矿, 用它们直接作为建材产品。这样的例子有: 马钢姑山铁矿、江苏吉山铁矿、上海梅山铁矿, 首钢大石河铁矿等一些矿山。这些矿山都开展了这项工作, 他们根据自身选矿工艺和当地资源情况, 最终都取得了一定的经济效益。例如马钢姑山铁矿把 5~12mm 的粗尾矿外销, 用于制造民用和工用的混凝土, 把小于 0.5 mm 细尾矿砂来代替黄沙, 就凭着这两项, 年销售收入达 125 万元以上。

(4) 用于研制生产墙体材料

长期以来,我国一直主要用粘土烧结砖来作为建设墙体材料,但是生产粘土烧结砖,大量农田将会被占用,如今土地资源急缺,因此这个现象已经引起社会各界的高度重视。为了经济可持续发展,我国一般采用粉煤灰、煤矸石等工业废渣来作为生产墙体主体材料,现今研究利用铁矿尾矿生产墙体材料方面也做出了许多努力。现在各矿山利用尾矿的主要方面都放在了研制生产墙体材料上。例如,梅山铁矿利用细粒尾矿(0.075mm 占 75.2%)再选,获得铁精矿和中矿后,排出的最终尾矿,被其用来烧制尾矿砖。尾矿在烧结砖中占 10%,制成呈铁红色的砖、并且无开裂变形。其抗压能力强,强度达到 5.58~6.77 MPa,同时利用尾矿和粘土混合制成的砖,尾矿掺入量达 50%,该砖抗压强度达 6.87~7.85 MPa。这终强度远远超过了普通粘土砖的合格指标。

(5) 铁尾矿整体综合利用

开发利用尾矿对社会具有重大意义,其中开发尾矿整体综合利用的高附加值产品,极具市场竞争力。从 20 世纪 90 年代开始,国内就已经开始研究利用尾矿,用尾矿制取微晶玻璃、墙地砖、玻化砖等建筑材料。在当时中国地质科学院尾矿利用中心同梅山铁矿合作,终于在实验室研制出白、红、黑、蓝 4 种色调微玻岩。到近期刑军等人研究制备微型玻璃材料,创造性的想出以铁尾矿为主要原料,并惊艳般的成功制成了主晶相为透辉石性黑色尾矿微晶玻璃。

2.5 展望

我国的铁尾现状有三个特点：矿量大、分布广、性质复杂。我国应该全面地掌握我国铁尾矿资源状况，并且提出其合理利用途径。到目前为止，我国在铁尾矿的综合利用方面已经做出了很多努力，并积累了一定的经验，当研制成功了较成熟的技术和机械设施后，各地都应积极推广，组织应用。今后我们也应该重点着眼于铁尾矿整体综合利用的研究与开发上面，这是一条实现矿山尾矿资源化、无害化的有效途径。铁尾矿综合利用是一项多层次、多学科、多因素的系统工程，也是一个带有战略性的大课题，还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。铁尾矿资源的综合利用，是一项艰巨的任务，当今更是迫在眉睫。我国在这一方面起步较晚，所以更需要加速发展。相信在政府、科研机构、高等院校与矿山企业的共同努力下，我国矿山铁尾矿综合利用必将取得可观的成果。

2.6 课题研究主要意义

21 世纪以来，全球经济都迅速发展，但是人类盲目的追求发展，一味的追求自身利益，而对环境造成了巨大污染。地球上物产丰富，能源充足，可自从工业革命以来，由于长期对大自然的掠夺，加上各种不合理的开发，造成了许许多多的浪费，到现在全球出现了能源危机。在这样的社会背景下，针对现今社会面临的能源危机和环境污染问题，本课题很好的把节能和环保结合在了一起，用污染环境的废弃物铁尾矿，制备出成本较高，名贵优雅的黑釉，既达到了经济效益，对节能环保也具有重大意义。

3 实验内容

3.1 实验目的

本实验目的是利用程潮铁尾矿研制出一种成色稳定、效果颇佳的纯正熔块黑釉。通过调整配方中方解石，高岭土，氧化铁的含量来确定最佳配方。

3.2 实验所用原料及其作用

（1）石英

石英的主要成分是二氧化硅，二氧化硅是形成玻璃体的成分，在日用瓷釉料中一般含量在 60~75%之间，通过 $\text{SiO}_2/(\text{R}_2\text{O}+\text{RO})$ 的摩尔比可初步判断釉的熔融性能，摩尔比为 2.5~4.5 之间的较易熔，4.5 以上的则较难熔。其作用主要有以下几点：①料中二氧化硅的提高能够影响釉的主要物理—机械性质。②提高熔融温度和粘度。③予釉以高的机械强度和硬度。④提高釉的耐化学侵蚀能力。⑤降低釉的膨胀系数。

（2）高岭土

高岭土的主要成分是 Al_2O_3 。其主要作用如下：①提高釉的耐化学侵蚀能力。②提高釉面硬度。③降低釉的膨胀系数。④提高釉的熔融温度。在确定了釉的烧成温度之后，氧化铝的含量只能在有限的范围内变化。我国一些日用瓷厂所用釉料中的氧化铝含量(按釉式得出)在 0.3~0.7 摩尔之间。氧化铝的含量提高将使熔融温度提高。因此，氧化硅的含量确定之后，氧化硅和氧化铝的分子比值一般控制在 6~15 之间。

（3）方解石

方解石的主要成分是 CaO 。其在釉中的主要作用如下：①在釉中是主要溶剂，它可以降低高硅釉的黏度，提高釉的流动性和釉面光泽度，对有些色釉可增强釉的着色能力，但会使得釉面白度降低。②增加釉的抗折强度和硬度，降低釉的热膨胀系数。③提高釉的化学稳定性，即增加抗水、酸、风的抵抗力和耐磨性。

（4）氧化铁、氧化锰

氧化铁、氧化锰在本实验中主要起着色作用。

（5）熔块

由程潮铁尾矿为主，再加入钾长石、钠长石、硅灰石、石英、氧化铁等原料制成的最后成粉状。这是本次实验制釉的主要原料。

3.3 实验仪器及设备

表 3-3 实验仪器及设备

Table3-3 The instrument and equipment of experiment

名称	型号	产地
滚辊式球磨机	YY7411	上海尼丰机电有限公司
电子天平	JA2003	上海良平仪器仪表有限公司
恒温干燥箱	NC202-2	江西电热设备厂
坩埚钳	--	--
坩埚	--	--
烧杯	--	--
箱式硅碳棒电炉	--	江西电热设备厂
光泽度仪	--	上海良平仪器仪表有限公司
研钵	--	--
玻璃棒	--	--
扫描电镜	--	广东清远仪器仪表有限公司
XRD 分析仪	--	上海良平仪器仪表有限公司

3.4. 实验工艺流程及工艺参数

本过程包括熔块制备和成品釉的制备，其工艺流程如图 3.4 所示。

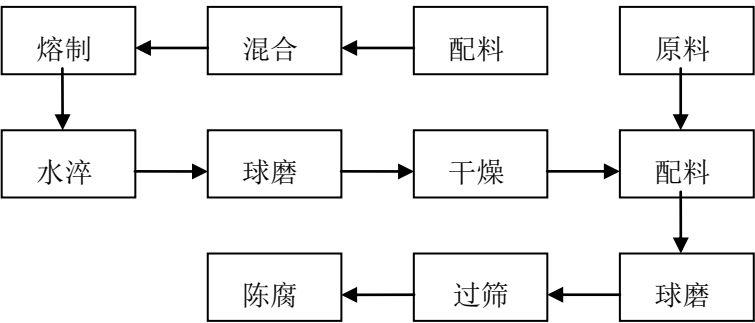


图 3.4 熔块与釉浆的制备工艺图

Figure 3-5 clinker with glaze slurry preparation process

尾矿制备黑釉的具体步骤及工艺参数为：

（1）将尾矿预先干法球磨 12 小时，球料重量比为 1：1，使细度满足 200 目筛筛余小于 1.8%；

（2）磨细的尾矿和其他原料按照计量比称量，球料重量比为 1:1.5，干法球磨 1 小时；

（3）取出混合料放入陶瓷干锅中，放入窑炉里升温至 1280℃，保温至物料全部熔融均匀，取出并快速倒入水中淬冷成熔块；

（4）将熔块烘干破碎成厘米级小块，分成多份，湿磨多次，每次湿磨 30 分钟，每次球料比为 2:1；

（5）将球磨的浆料倒出，静置 1 小时，倒出多余的水，剩下的放入恒温箱中烘干待用；

（6）熔块粉加其他配方原料配制釉料，加 35%的水，球磨 10 分钟，过 250 目筛（筛余 0.05~0.10%）后陈腐备用。

（7）用浸釉法将釉施在坯体上，自然干燥。

（8）1250℃氧化焰烧成。

施釉与烧成。烧成制度为：起始温度~500℃，90 分钟；500~1000℃，100 分钟；1000~1250℃，70 分钟；1250℃保温 20 分钟；自然冷却。

3.5 实验设计

（1）原料

本实验采用的其他原料主要是钾长石，石英，方解石，硅灰石，高岭土，以及工业氧化铁，其化学组成如表 3-5-1 所示。

表 3-5-1 原料的化学组成 /%

The chemical composition of raw material / 3-5-1 %

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	IL
钠长石	64.92	15.76	0.11		0.42	0.31	3.53	15.43	1.25
钾长石	65.22	19.18	0.20		0.36	0.23	19.18	9.74	0.83

石英	97.95	0.53	0.19		0.33	0.63	0.44	0.29
方解石	0.38				55.87	0.37		43.02
硅灰石	52.29	0.83	0.50		42.65	1.53	0.20	2.32
高岭土	45.55	35.99	3.25	1.23	0.30	0.14		14.03
氧化铁			99.8					

(2) 烧制熔块以及熔块配方的确定

结合尾矿的成分分析与相关黑釉制备文献资料,可确定配方中配料成分。由于配料种类太多,用正交实验法太繁琐。所以采用单因素实验法,对于熔块配方中成本最低的程潮尾矿含量进行研究,实验如表 3-5-2 所示。

表 3-5-2 熔块的配料比例 /%

Table 3-5-2 clinker ingredient proportion / %

配方号/原料(%)	钾长石	钠长石	硅灰石	石英	程潮尾矿	Fe ₂ O ₃
甲	16.5	10	4	22	40	5.5
乙	16.5	10	4	22	42	5.5
丙	16.5	10	4	22	44	5.5
丁	16.5	10	4	22	46	5.5
戊	16.5	10	4	22	48	5.5

按表 3-5-2 中配方烧制熔块:

将熔块配料都按配方比例调好后,放入球磨机中干磨 10 分钟,也可自行放入研钵手动碾磨 10 分钟,将磨好的料放入坩埚中,放入炉子里烧制,烧制温度:起始温度~600℃,90 分钟;500~1000℃,80 分钟;1000~1280℃,80 分钟;1280℃保温 20 分钟;在保温时,用一个脸盆装满水,准备好火钳,戴好防火手套,待保温结束后,立即打开炉门,用坩埚钳夹住装有熔块的坩埚,丢入脸盆水里淬冷,操

作时需要注意安全。待熔块冷却后，将胚体打碎，取出熔块，这时的熔块是较大的块状固体。将熔块放入研钵中简单粉碎后，放入球磨罐中，加水湿磨 25 分钟。球磨后将罐子中的浆料倒出，放入恒温箱中烘干。烘干后，碾磨，得到成粉末状的熔块。

将熔块粉末湿磨成釉浆，用浸釉法直接施于素坯上，将素坯放入电炉中烧制，烧成制度：起始温度 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，90 分钟； $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，100 分钟； $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，70 分钟； 1250°C 保温 20 分钟。

将样品取出后观察发现，甲、乙、丙、丁、戊五组配方的样品中，乙组样品颜色最黑。由此确定最佳配方：

表 3-5-3 熔块的配料比例 /%

Clinker ingredient proportion / %						
原料	钾长石	钠长石	硅灰石	石英	程潮尾矿	Fe_2O_3
含量	16.5	10	4	22	42	5.5

（3）确定黑釉最佳配方

根据对直接由熔块烧制的样品的观察，发现釉面上存在着极大的缺陷。为了改善釉面效果，根据文献资料可知，方解石、石英、高岭土等对于改善釉面质量有很多作用，所以继续设计黑釉配方是相当有必要的。根据文献资料设计出黑釉的初步试验配方：熔块 86%，方解石 4%，石英 4.5%，高岭土 4%，氧化铁 4%，氧化锰 0.5%。对其中的方解石、高岭土、氧化铁的含量进行改变，用单因素变量试验得出最佳试验配方。通过对试验配方中方解石、高岭土、氧化铁的所占百分比的变化，来研究它们在釉中所起的作用和确定在什么百分比时，釉面效果最好。这样就可以确定出最佳实验配方，来制备出呈色稳定、效果颇佳的纯正熔块黑釉。表 3-5-4 为研究方解石在配方中含量的变化对熔块黑釉釉面效果的影响，配方化学组成如下：

表 3-5-4 釉的配料比例/%

Table 3-5-4 glaze ingredients proportion / %						
配方号/原料(%)	熔块	石英	高岭土	方解石	氧化铁	氧化锰
A-1	86	4.5	4	2	4	0.5

A-2	86	4.5	4	4	4	0.5
A-3	86	4.5	4	6	4	0.5
A-4	86	4.5	4	8	4	0.5

表 3-5-5 为研究高岭土在配方中含量的变化对熔块黑釉釉面效果的影响，配方化学组成如下：

表 3-5-5 釉的配料比例/%

Table 3-5-5 glaze ingredients proportion / %

配方号/原料(%)	熔块	石英	高岭土	方解石	氧化铁	氧化锰
B-1	86	4.5	4	4	4	0.5
B-2	86	4.5	5	4	4	0.5
B-3	86	4.5	6	4	4	0.5
B-4	86	4.5	7	4	4	0.5

表 3-5-6 为研究氧化铁在配方中含量的变化对熔块黑釉釉面效果的影响，配方化学组成如下：

表 3-5-6 釉的配料比例/%

Table 3-5-6 glaze ingredients proportion / %

配方号/原料(%)	熔块	石英	高岭土	方解石	氧化铁	氧化锰
C-1	86	4.5	4	4	4	0.5
C-2	86	4.5	4	4	5	0.5
C-3	86	4.5	4	4	6	0.5

C-4	86	4.5	4	4	7	0.5
-----	----	-----	---	---	---	-----

4 实验结果及分析讨论

4.1 方解石加入量对黑釉釉面效果影响

根据文献资料可知方解石作为一种常用原料引入釉中，对釉面性能的改善有益。方解石能提高和改善釉面光泽度和光润平整度，解决缩釉问题。方解石在高温下能够降低釉的表面张力，增加坯釉结合性。对于方解石加入量对于黑釉釉面效果的影响，效果如下表 4-1：

表 4-1 釉面产生的效果
Glazed effect produced

配方号	效果
A-1	釉面颜色黑，有光泽
A-2	釉面颜色黑，光泽度更好，甚至反光
A-3	颜色黑中偏褐，釉面光泽度下降
A-4	颜色黑中偏褐，釉面光泽度下降



A-1



A-2



A-3

A-4

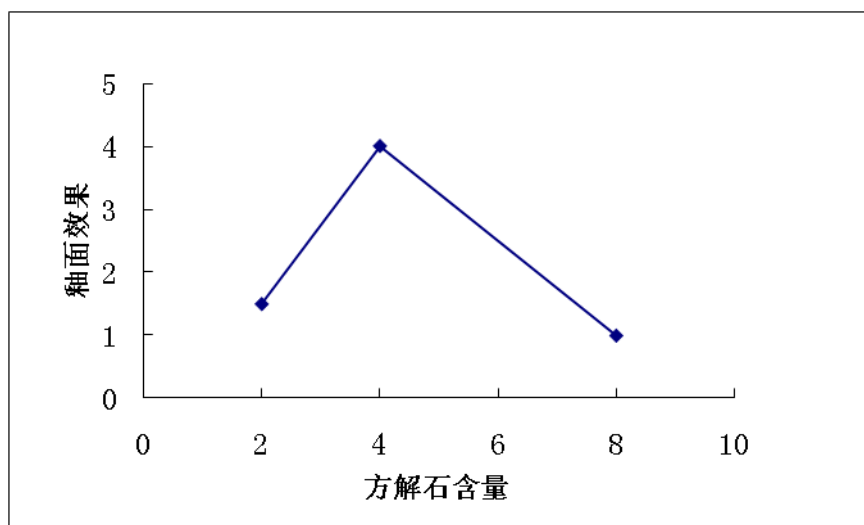


图 4.1 方解石含量对熔块釉面效果的影响（注：由于釉面效果所测各项指标较多，且有指标不能量化，所以采用打分方式来评判上述三个指标的好坏，以 1~5 来表明这些指标的状态，1 表示不好，2、3 表示一般，4 表示好，5 表示最好）。

Figure 4.1 calcite content on the fritted glaze effect (note: because the glaze effect measured is more, the indicators and indicators to quantify, so the scoring method to judge the stand or fall of the above three indicators, with 1 ~ 5 to indicate that these indicators of state, said 1 is not good, 2, 3, said the general, said good, 4 5 said the best).

由效果图和图 4.1 可知，方解石的加入显著提高了釉面的光泽度，但加入量不是越多越好，在 4% 的时候效果最好，加入量过多反而会有晶相、针孔产生。

4.2 高岭土加入量对黑釉釉面效果影响

高岭土能改善釉的性能，提高化学稳定性、硬度和弹性，并能降低釉的热膨胀系数，防止釉面龟裂。对于高岭土加入量对黑釉釉面效果的影响，效果如下表 4-2：

表 4-2 釉面产生的效果
Glazed effect produced

配方号	效果
B-1	釉面不均匀，有缩釉现象，颜色偏棕
B-2	釉面有开裂现象，颜色显黑
B-3	釉面平整，无缩釉，开裂现象，颜色显黑
B-4	釉面平整，无缩釉，开裂现象，颜色显黑



B-1



B-2



B-3

B-4

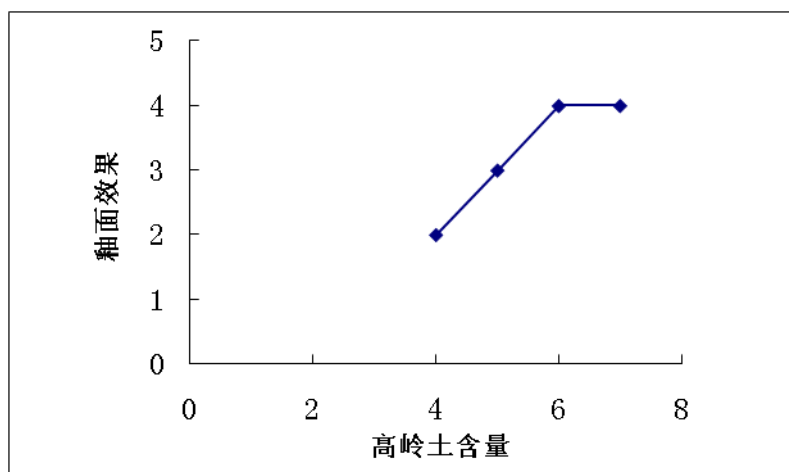


图 4.2 高岭土含量对熔块釉面效果的影响

Figure 4.2 kaolin content on the fritted glaze effect

由效果图和图 4.2 可知，加入高岭土的确能改善釉的性能，提高化学稳定性和平整度，防止釉面开裂，在 4%-6% 时，随着高岭土的增加釉面效果越来越好，但是在这之后继续增加，则看不到明显的改善效果。

4.3 氧化铁加入量对黑釉釉面效果影响

在本实验中，氧化铁重要起呈色作用。但氧化铁的含量却是影响实验最大的因素，如果不对釉中铁的含量进行控制，就得不到黑色。

表 4-3 釉面产生的效果

Glazed effect produced

配方号	效果
C-1	颜色普黑
C-2	颜色黑中偏褐色

C-3

颜色显褐色

C-4

颜色褐色偏红



C-1



C-2



C-3



C-4

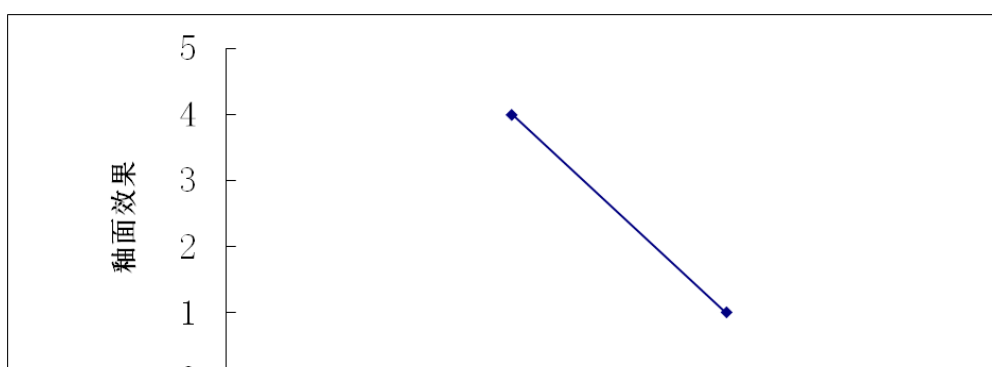


图 4.3 氧化铁含量对熔块釉面效果的影响

Figure 4.3 iron oxide content on the fritted glaze effect

由效果图和图 4.3 可知，氧化铁的含量越高，呈色效果就越明显，但想得到黑色效果就需对氧化铁的含量需要控制。氧化铁在 4%-7%中，4%效果最好，含量再往上逐渐由黑转褐色再转成红色。

5 实验结论

本实验主要研究了程潮铁尾矿制熔块黑釉过程中，配方中方解石、高岭土、氧化铁含量的变化给黑釉带的不同效果。从而得出如下结论：

1、本实验中的最佳熔块配方：钾长石 16.5%，钠长石 10%，硅灰石 4%，石英 22%，程潮尾矿 42%，氧化铁 5.5%。在配方中，程潮尾矿利用率很高。

2、本实验得出最佳配方组成为：熔块：86%，石英：4.5%，方解石：4%，高岭土：6%，氧化铁：4%，氧化锰：0.5%。

烧成制度为：将配好的混合料干磨混合均匀后放入电炉中烧制，起始温度 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ ，90 分钟； $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，80 分钟； $1000\sim 1280^{\circ}\text{C}$ ，80 分钟； 1280°C 保温 20 分钟后取出熔块淬冷，得到块装熔块后湿磨，湿磨后的浆料烘干后成细粉料。用细料和石英、方解石等原料混合加水湿磨得到釉浆，用浸釉法上好釉后，将素坯放入电炉中烧制，烧成制度为：起始温度 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，90 分钟； $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，100 分钟； $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，70 分钟； 1250°C 保温 20 分钟；自然冷却。

3、方解石对面釉面光泽度和平整度有显著提高。在方解石在 2%-8%中，4%时的釉面光泽效果最好，含量越往上反而不好，甚至有花纹出现即分相状况。

4、高岭土对釉面稳定性有显著提高，能防止缩釉和釉面开裂现象。但在含量超过 6%之后，对继续提高釉面质量无明显效果。

5、氧化铁在配方中起明显的呈色作用。但是含量过高会严重影响釉面颜色。在含量超过 4%后，釉面颜色由黑转褐色，最终变成红色。

6 经济分析

根据各种原料的市场价格，我们可以对实验优选出的适合大生产工艺的最佳配方的釉料的成本价格、销售价格及其利润率作一个大概的估算。

6.1 单位样品的原材料成本核算

按配方的计量关系，估计成本可以得出以下数据表：

原料价格表

Table6-1 Price list 1 of raw materials

原料	铁尾矿	石英	高岭土	方解石	氧化铁	氧化锰
单价	0	400	500	650	5000	4000

本配方原料成本= $0.045 \times 400 + 0.06 \times 500 + 0.04 \times 650 + 0.04 \times 5000 + 0.005 \times 4000 = 294$ 元/吨

6.2 其他费用

假设在运费每吨原料平摊到 150 元，生产过程中耗能如下：

球磨：30 度 烘箱功能：10 度

则每吨耗能总费用为： $(30+10) \times 0.6 = 24$ 元

如果设备折旧率 0.1%：

$(\text{烘箱 } 800 + \text{球磨机 } 3000) \times 0.1\% = 3.8$ 元

假设每吨料摊到的工人费用为 20 元。

6.3 税收与利润

根据税率为 10%，保守估计每吨黑釉市场价格为 3000 元，因此每吨成本为：
 294 （原料成本）+ 150 （运输费）+ 24 （电费）+ 3.8 （设备折旧费用）+ 20 （工人费用）= 491.8 元

则每吨黑釉的总利润为 $3000 \times (1-10\%) - 491.8 = 2208.2$ 元，经过利润分析，可以得出本产品具有广阔的市场前景，适合开发利用。

7 致谢

这个课题是在石棋导师的悉心指导和黎邦城师兄的大力帮助下，经过自己三个月的不断实验下，终于完成了这次课题。

通过实验，我对自己的知识进行了梳理和检阅，对于基础知识以及一些相关的陶瓷知识有了更深的了解。本次实验大大的提高了我解决问题的能力和分析问题的能力。当然由于知识的欠缺和自身水平有限，加上时间比较短，不可避免的有些纰漏和不完善，在这诚恳希望各位老师多多批评指正。

最后，我真诚的感谢我的导师石棋教授的悉心指导，他严谨的科学态度和一丝不苟的科研精神深深的影响了我。也感谢我的师兄黎邦城，没有他的帮助我也不可能在这么短的时间内完成这个课题。在此，我向他们表达自己最真挚的感谢。

8 参考文献

- [1] 李家驹主编.日用陶瓷工艺学.中国轻工业出版社.2010.1
- [2] 祝桂洪.陶瓷釉配制基础[M].北京.1989
- [3] 石棋,付江盛.低温快烧生料釉的研究[J].中国陶瓷,2005.04
- [4]成岳.夏光华铁—锰系列无钴黑釉的研制[J]中国陶瓷工业 1006-2874(2001)01-00
- [5] 夏清,张世英,廖红卫,等.锶硼低温釉的研究[J].2003,10(1):11-13
- [6] 施珍.铁系黑釉的研制[J]佛山陶瓷 2010 年第 5 期第 164 期"
- [7] 樊震坤.刘贤纪.萧海波 [J] 精细瓷餐具系列熔块釉的研究.中国陶瓷第 33 卷第 4 期 1997 年 8 月
- [8] 邹伟斌釉料熔块炉有效节奏途径[J]. 四川建材, 1997
- [9] 张淑会,薛向欣,金在峰.我国铁尾矿的资源现状及其综合利用[J].材料与冶金学报第 3 卷第 4 期, 2004.12
- [10] 杨敏.历代铁系釉的发展及其影响.景德镇陶瓷学院硕士学位论文.2009
- [12] 刘永光. 王晓雷. 铁尾矿资源化综合利用的发展[J].现代矿业,2010,2
- [13] 刘维良,喻佑华等.先进陶瓷工艺学[M].武汉:武汉工业大学出版社,2004
- [14]叶宏明.浙江古代黑釉瓷器.中国陶瓷.1982 年第一期