

# 粉煤灰短流程制取白炭黑的研究

班卫静,周霞萍,柯一龙

(华东理工大学 资源与环境工程学院,上海 200237)

**摘要:**采用浓碱熔出法短流程提取粉煤灰中的  $\text{SiO}_2$ ,结合相图分析、XRD 和 SEM 等研究得出了最佳灰碱比,制备出纯度  $\geq 98\%$  的白炭黑,通过对产品进行表面改性,获得纳米级白炭黑,通过测定表面羟基个数,验证了纳米  $\text{SiO}_2$  的改性效果。

**关键词:**粉煤灰;短流程;纳米白炭黑;改性

中图分类号:TQ127.2;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)06-0099-04

白炭黑(分子式  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,质量分数大于 90%)是一种无毒、无定形的原始粒径为 10~40 nm 的白色微细粉状物。白炭黑因表面含有较多羟基,易吸水成为聚集的细粒,羟基也易与有机物键结合,而被广泛应用。

源于粉煤灰的白炭黑是煤在高温燃烧时,煤中不燃物高温熔融、骤冷而形成的富含玻璃体的球状物料。中国粉煤灰中  $\text{SiO}_2$  质量分数约为 34.30%~65.76%,同时含有质量分数为 14.59%~40.12%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等难分离物。

制取白炭黑的方法主要有气相法<sup>[1]</sup>、沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法<sup>[2]</sup>、离解法<sup>[3]</sup>。从粉煤灰中提取白炭黑的方法主要为离解法<sup>[3]</sup>,该方法工艺流程短,白炭黑产品纯度高,且经济效益明显,但对原料组成有一定的要求<sup>[4-5]</sup>。

改性后的白炭黑具有粒径小、比表面积大、化学纯度高、分散性能好等特征<sup>[6]</sup>。以其优越的稳定性、补强性、增稠性和触变性等在橡胶、涂料、医药、造纸工业领域得到应用,并为其在新材料等相关工业领域的进一步发展提供了技术保证<sup>[7]</sup>。

## 1 试验部分

### 1.1 原料与主要仪器

原料:粉煤灰,NaOH(CP),HCl(CP),无水

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (AR),KH550。

仪器设备:马弗炉,镍坩埚,循环水泵,烘箱,PHS-225 酸度计,全自动比表面积及孔隙度分析仪(TriStar 3000),X 射线衍射仪(D/max 2550V),真空扫描式电子显微镜(JSM-6360LV)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 活化粉煤灰

根据自制的多相分离图,确定粉煤灰、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  或  $\text{CaCO}_3$  的称取比例,900 °C 下,马弗炉里煅烧 2 h,放凉取出,磨碎。

#### 1.2.2 提取白炭黑

称取 1.2.1 中制备的活化粉煤灰 5 g 和 NaOH 5 g,按不同方式混合均匀后放入马弗炉中,灼烧至 550 °C 并保温 1 h,冷却到室温后,磨碎呈粉末状,放入 250 mL 烧杯中,加入体积比为 1:1 的浓 HCl 溶解,并用玻璃棒不断搅拌,使反应生成的气体逸出,控制反应温度为 50 °C,反应完全后滤去酸不溶物,取上清液(主要为硅酸与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等的混合物)陈化 24 h,此间滤液中的硅酸经缩聚出现固、液分相,并生成水合  $\text{SiO}_2$ ,再经过滤分离,将滤饼中杂质离子洗净后置于干燥箱中干燥,即得样品。滤液中含有  $\text{Al}^{3+}$ ,调节 pH 值,通入  $\text{CO}_2$  气体,得到  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀,650 °C 煅烧 2 h,得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

收稿日期:2011-09-02 责任编辑:宫在芹

作者简介:班卫静(1985—),女,河南卫辉人,硕士研究生,从事粉煤灰提取方面研究工作。通讯作者:周霞萍。

1.2.3 改性白炭黑

称取 1.2.2 中制得的 SiO<sub>2</sub> 1 g 左右,装于三口烧瓶中,加入一定量的乙醇和正庚烷,搅拌,加热至 60 °C 恒温 1 h,一次性加入试验所需全部的 KH550,升温至回流温度进行反应,反应 1 h 左右,待反应结束后,将反应液用乙醇过滤、洗涤,在 120 °C 下干燥 4 h

即可得到所需产品<sup>[8-9]</sup>,通过测定表面羟基数<sup>[10]</sup>的变化来验证改性效果。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰化学组成对流程选择的影响

表 1 为试验用山东某电厂粉煤灰的化学组成。

表 1 粉煤灰的化学组成

%

$\omega(\text{CaO})$	$\omega(\text{SiO}_2)$	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\omega(\text{MgO})$	$\omega(\text{SO}_3)$	$\omega(\text{TiO}_2)$	$\omega(\text{MnO})$	$\omega(\text{K}_2\text{O})$	$\omega(\text{Na}_2\text{O})$
34.822	30.102	17.446	11.183	2.995	1.148	0.583	0.455	0.439

由表 1 可以看出,粉煤灰中的 SiO<sub>2</sub> 质量分数约为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 2 倍,适宜用浓碱熔出法,即先将粉煤灰中的 SiO<sub>2</sub> 提取出来,然后再提取 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11]</sup>。

2.2 利用相图的分离机理及效果

图 1 为 950 °C 下的 SiO<sub>2</sub> - CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图,粉煤灰与 CaO 按比例混合,在高温下进行煅烧,粉煤灰中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 分别与 CaO 生成 3 种易溶的铝酸钙 (CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),一种不溶性的 2CaO · SiO<sub>2</sub>。这些物质的生成,为 SiO<sub>2</sub> 的溶出创造了条件。图 1 中根据 A/S 的物质的量分数比不变的特点,以 CaO 为起点, A/S 比为终点做一条直线,选择所需要分离物质为区域,进行物质质量的配比。

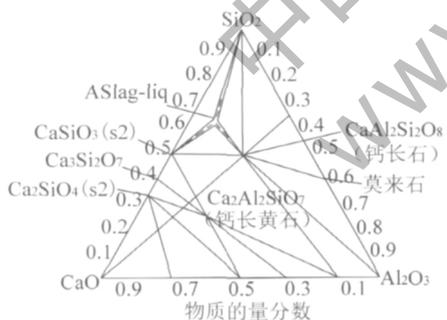


图 1 SiO<sub>2</sub> - CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图

图 2 为 SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O 相图<sup>[12-13]</sup>,利用相图的 A/S 比(硅铝物质质量的比)不变的特点,以 Na<sub>2</sub>O 为起点, A/S 比为终点做一条直线。选择所需要分离的霞石区域,再平行于硅铝线做直线过霞石区域,即为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Na<sub>2</sub>O 转化)的配料比,从中分离粉煤灰中的主要矿物成分为玻璃体 SiO<sub>2</sub>。表 2 为根据相图筛选出的粉煤灰活化条件,试验中粉煤灰质量均为 20 g,烧结温度为 950 °C,保温时间为 2 h。图 3 为样品 1 活化粉煤灰的 XRD 图。

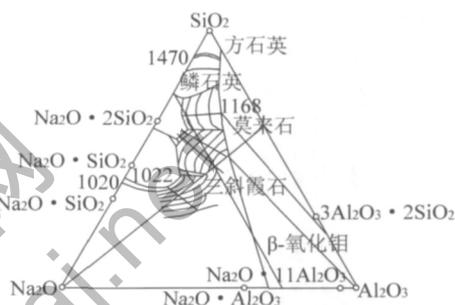


图 2 SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O 相图

表 2 根据相图筛选出的粉煤灰活化条件

样品编号	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / g	CaO / g
1	21	0
2	17.5	0
3	8.87	0
4	0	19
5	21	19
6	21	12

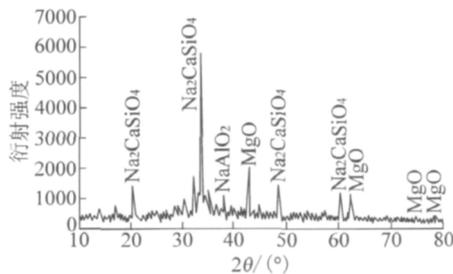


图 3 样品 1 活化粉煤灰的 XRD 图

由表 2、图 3 可知,活化后的硅铝可以完全分离。取活化粉煤灰 5 g 和 NaOH 4 g,湿法混合,在 550 °C 下煅烧 1 h,陈化 24 h,与体积比为 1:1 的浓 HCl 反应,得到的溶出率见表 3。

表 3 不同活化条件下 SiO<sub>2</sub> 溶出率

%

编号	1	2	3	4	5	6
溶出率	90.84	88.61	75.81	64.81	75.16	78.29

由表 3 可知, CaO 的加入并不能大量提高 SiO<sub>2</sub> 的溶出率, 而且由于样品中已经含有大量的 CaO, 所以活化过程并不需要再添加 CaO。试验发现加入一定量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可以使得 NaOH 的用量减少, 并且增加 SiO<sub>2</sub> 溶出率。即在煅烧温度 950 °C 粉煤灰与活化剂原料配比 1:1.05, 所得 SiO<sub>2</sub> 溶出率较高。

试验中粉煤灰与 NaOH 混合时, 搅拌不充分, 导致两者混合不均, 所以对其进行了干法和湿法混合的研究, 图 4 为不同混合状态下 SiO<sub>2</sub> 的溶出率。由图 4 可知湿法混合得出的 SiO<sub>2</sub> 的溶出率比干法高, 由此可以发现, 湿法可以使其混合得更加均匀。这是因为在实验前将两者混合后加入少量的水, NaOH 呈溶液状态, 这样可以与粉煤灰充分混合, 然后放入烘箱中干燥至水分蒸干, 再放入 550 °C 的马弗炉中灼烧 1 h, 与体积比为 1:1 的浓 HCl 反应。

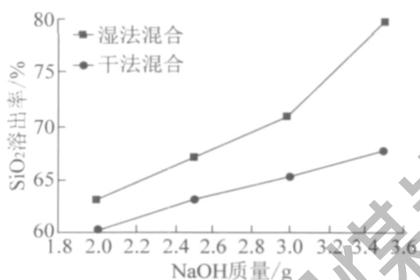


图 4 不同混合状态下 SiO<sub>2</sub> 的溶出率

5 g 粉煤灰与 2.5 g NaOH 混合, 反应煅烧温度为 550 °C, 反应时间 1 h, 与体积比为 1:1 的浓 HCl 反应。图 5 为陈化时间对 SiO<sub>2</sub> 溶出率的影响。由图 5 可以看出, 随着陈化时间的延长, SiO<sub>2</sub> 的溶出率不断提高, 随着反应时间的延长, 溶出率趋于稳定。说明在反应过程中, 反应液中生成的 SiO<sub>2</sub>, 刚开始时由于浓度不高, 无法使所得到的产物富集, 随着陈化时间的延长, 可以使 SiO<sub>2</sub> 的溶出率不断提高。但是并不是随时间的延长呈直线增长趋势, 而是随着时间的延长, 溶出率在慢慢降低。

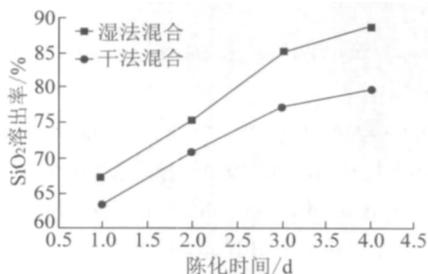


图 5 陈化时间对 SiO<sub>2</sub> 溶出率的影响

5 g 粉煤灰中加入不同质量的 NaOH, 湿法混

合, 在 550 °C 下煅烧 1 h, 陈化 24 h, 与体积比为 1:1 的浓 HCl 反应。图 6 为 NaOH 用量对 SiO<sub>2</sub> 溶出率的影响。由图 6 可以看出, 随着反应 NaOH 用量的增大, SiO<sub>2</sub> 的溶出率缓慢提高, 得到的 SiO<sub>2</sub> 溶出率高达 95%, 这是因为碱可以使玻璃体溶解, 产生游离的 SiO<sub>2</sub>。

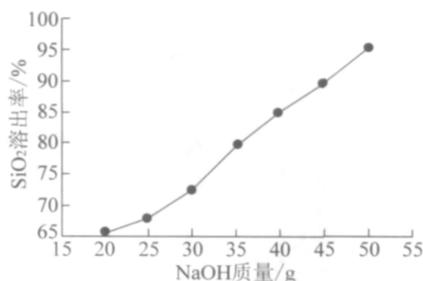


图 6 NaOH 用量对溶出率的影响

反应中使用了浓 HCl 和体积比为 1:1 的 HCl 分别与灼烧后的物质反应, 使用浓 HCl 时溶出率较高, 反应后产品纯度仅为 85% 左右, 而使用体积比为 1:1 的 HCl 时, 溶出率虽然比使用浓 HCl 时低, 但是产品的纯度较高, 有时可达 98%。因为浓 HCl 可以使灼烧后的物质全部溶解, 而且使用的酸的体积较少。使用体积比为 1:1 的浓 HCl 制得的产品和使用浓 HCl 制得的产品, 都为无定形的水合 SiO<sub>2</sub>。

### 2.3 白炭黑改性及表面羟基的变化

取纳米 SiO<sub>2</sub> 0.5 g, 溶剂乙醇, 预处理时间 50 min, 预处理温度 60 °C, 反应温度 90 °C, 反应时间 50 min。未改性纳米 SiO<sub>2</sub> 表面羟基数为 40 个/nm<sup>2</sup>。

图 7 为 KH550 用量对表面羟基数的影响。由图 7 可知, 随着 KH550 用量的增加, SiO<sub>2</sub> 表面羟基数下降, 当 KH550 用量继续增加, SiO<sub>2</sub> 表面羟基数下降缓慢, 最终粉体表面羟基数可减少到 0.3312 个/nm<sup>2</sup>。这可能是由于随着纳米 SiO<sub>2</sub> 表面羟基数的减少, 硅烷基基团增加, 使 SiO<sub>2</sub> 空间位阻增大, 不利于纳米 SiO<sub>2</sub> 与改性剂接触, 导致改性剂用量增加, SiO<sub>2</sub> 表面羟基数下降缓慢。

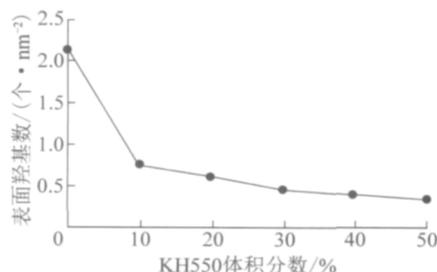


图 7 KH550 用量对表面羟基数的影响

### 2.4 白炭黑改性前后对颗粒行貌及分散性的影响

改性白炭黑和未改性白炭黑的扫描电镜分析如图8所示。由图8可知,未改性样品的颗粒在乙醇溶剂中倾向于团聚,分散性不佳,由TriStar 3000分析显示(未改性白炭黑 BET 39.87 m<sup>2</sup>/g,改性白炭黑 BET 152.55 m<sup>2</sup>/g),粉体表面羟基数可减少到0.3312个/nm<sup>2</sup>,形成的二次结构中孔隙较小,改性后样品的电镜照片也显示,其分散均匀,空间网络结构发达,二次结构存在较大孔隙。

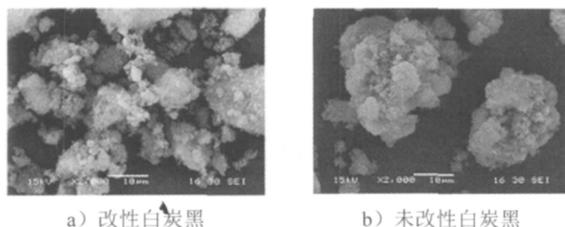


图8 改性白炭黑和未改性白炭黑的扫描电镜分析

## 3 结 论

(1) 根据相分离理论,在煅烧温度 950 °C,粉煤灰与活化剂原料配比 1:1.05,及优化的分离工艺下,得到的 SiO<sub>2</sub> 溶出率高达 95%。

(2) 试验发现,对 SiO<sub>2</sub> 含量高的粉煤灰,采用浓碱熔出法先提取 SiO<sub>2</sub>,再提取 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可缩短白炭黑制取流程。

(3) 对白炭黑改性,粉体表面羟基数可减少到 0.3312 个/nm<sup>2</sup>,粒径分布范围变窄,在有机介质中的分散性提高,BET 约增大 150 m<sup>2</sup>/g。

### 参考文献:

[1] 刘莉. 气相法白炭黑的应用新领域[J]. 有机硅氟资讯,

2003(8):32-33,35.

[2] 骆锋,阮建明,万千. 微乳液法制备纳米二氧化硅粉末工艺的研究[J]. 硅酸盐通报,2004(5):48-52.

[3] 王平,李辽沙. 粉煤灰制备白炭黑的探索性研究[J]. 中国资源综合利用,2004(7):25-27.

[4] 季彦卫. 从粉煤灰中提取二氧化硅的实验研究[J]. 河南化工,2010,27(2):53-54.

[5] 翟玉祥. 用粉煤灰制取白炭黑的工艺方法[J]. 黑龙江电力技术,1995,17(3):148-151.

[6] 唐洪波,张新萌,马冰洁,等. 六甲基二硅胺烷改性纳米二氧化硅工艺[J]. 沈阳工业大学学报,2007,12(6):663-661.

[7] Yonghong Ni, Xuewu Ge, Zhicheng Zhang, et al. Fabrication and Characterization of the Plate-Shaped Y-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2002(14):1048-1052.

[8] 吉小利,王君,李爱元,等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版),2004,24(S):83-87.

[9] Kryszalkiewicz A, Rager B, Jesionowski T. The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica[J]. Journal of Materials Science, 1997,32(5):1333-1339.

[10] 欧阳兆辉,伍林,李孔标,等. 气相法改性纳米二氧化硅表面[J]. 化工进展,2005,24(11):1265-1268.

[11] 闫丽,薛济来,朱骏,等. 粉煤灰苏打烧结法制备氧化铝溶出熟料过程的研究[A]. 冶金研究(2008)[C]. 北京:冶金工业出版社,2008:224-228.

[12] E. F. Osborn, Arnulf Muan. Phase equilibrium diagrams of oxide system[M]. American Ceramic Society and Edward Orton, 1960.

[13] Morey G W, Bowen N L. The binary system sodium metasilicate-silica[J]. The Journal of Chemical Physics, 1924,28(11):1167-1179.

## Research on short process extraction of silica from fly ash

BAN Wei-jing, ZHOU Xia-ping, KE Yi-long

(School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The silica existed in coal ash was extracted in short technological process by stripping method with concentrated alkali. The optimal proportion of ash and alkali was obtained according to analyzing phase diagram, XRD(X-ray Diffraction) and SEM(Scanning Electron Microscope). The mass fraction of silica can reach 98%. Nano-silica can be obtained by modifying the surface of silica. To validate the modification effects, measure the quantity of hydroxyl, shapes and distribution of particles.

**Key words:** ash fly; short technological process; nano-silica; modification