

用低温煅烧法从粉煤灰中提取纳米Al₂O₃和SiO₂

徐子芳 张明旭* 李新运
(安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要 以粉煤灰为铝、硅源制备纳米 α -Al₂O₃ 和 SiO₂ (白炭黑), 并对 α -Al₂O₃ 进行表面改性实验研究, 结果表明: 粉煤灰和碳酸钠采用 1:1 的配比, 800℃低温保温 2h, 可得到自粉化较容易的霞石相。硅、铝分离盐酸浓度 3.5mol/L, 样品的产率较高。XRD 衍射图谱及 SEM 分析得知: Al(OH)₃ 经 1100℃煅烧后, 得到纯度达 99.9%, 比表面积为 180m²/g, 粒径达到纳米级的 α -Al₂O₃; 从硅胶可获得纯度达 99.9% 比表面积为 374m²/g 的 SiO₂ (白炭黑)。改性研究表明: 制备的 α -Al₂O₃ 性能优良。

关键词 粉煤灰 氧化铝 表面改性 煅烧 浸取
中图分类号: TM628 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8098(2009)01-0027-04

Extraction of Nano- α -Al₂O₃ and SiO₂ from Fly Ash by Low Temperature Calcination

Xu Zifang Zhang Mingxu Li Xinyun

(School of Material Science and Engineering, Anhui university of Science and Technology, Huainan 232001)

Abstract The nano- α -Al₂O₃ and SiO₂ were prepared from fly ash, at the same time the surface modification of α -Al₂O₃ was researched. The results showed that when the rate of fly ash and Na₂CO₃ was 1:1, the nephelinite phase was easy to be gained with 800℃ low temperature roasting for 2h. When the consistency of HCl was 3.5 mol/L, the productivity of silica and alumina was more high. The XRD and SEM analysis showed that after the Al(OH)₃ was calcined under 1100℃, the nano- α -Al₂O₃ with 99.9% purity and specific surface area of 180m²/g was gained; the SiO₂(white carbon) with 99.9% purity and specific surface area of 374m²/g was gained from the colliod. The surface modification research showed that the performance of α -Al₂O₃ product was excellent.

Key words fly ash alumina surface modification calcination leaching

淮南、淮北火力电厂每年排放出来的固体废弃物粉煤灰,因堆储量大,处理困难,给环境造成了巨大的污染,长期以来作为一种固体污染废弃物受到了相关企业及社会的高度重视,寻找其有效的处理方式和综合利用途径成为国内外研究的热点问题。粉煤灰中 Al₂O₃ 平均含量达 33%,是制备超细 Al(OH)₃、Al₂O₃ 的资源,本文采用 Na₂CO₃ 焙烧工艺从粉煤灰烧结料浸出液中制取高纯超细氢氧化铝,通过控制煅烧制度,得到氧化铝纳米粉体。对制备氧化铝的活化过程、浸出过程和煅烧过程的化学原理与工艺控制进行了研究与分析,确定了制备高纯氧化铝纳米粉体的较佳实验条件和工艺参数。具有工艺简单、成本低、低温烧结、易控制的优点,对工业化生产有着重要的意义;以粉煤灰为原料,采用 Na₂CO₃ 低温烧结法制备纳米 α -Al₂O₃ 和高比表面积的白炭黑工艺可充分利用粉煤灰,为淮河两岸解决了很大的环境压力,生产得到具有非常高经济价值的纳米 Al₂O₃ 和高比表面积的白炭黑,可以获得较好的经济利益。

1 实验
1.1 原材料 实验用粉煤灰来自淮南洛河发电厂出厂原灰,其主要物理性质见表 1。其主要化学成分 (wt%) 为: 烧失量,0.53; SiO₂,58.75; Al₂O₃,33.48; Fe₂O₃,4.52; CaO,1.74; MgO,1.34; SO₃,0.15。少量碳酸钠、NaOH 溶液、盐酸溶液、无水乙醇等实验用剂当地购置。

表1 粉煤灰的物理性质

性质	密度 (kg/m ³)	堆积密度 (kg/m ³)	密实度	比表面积 (cm ² /g)	含水量 /%
测值	1200~1700	550~1000	0.5~0.8	1600~3500	<5

1.2 实验方法 采用粉煤灰和碳酸钠为主要原料,按照一定的配比在 800℃保温 2h,得到烧结物经自粉化冷却(所得产物是一种可以与酸反应的霞石),然后加入适量的盐酸溶液,形成大量的硅胶,用抽滤机进行多次洗涤,所得胶体在 650℃下煅烧 2h,可得到高比表面积的白炭黑;得到的滤液先加入氨水至无沉淀生成,然后加入适量的 NaOH 溶液,然后过滤,滤渣为 Fe(OH)₃ 等杂质(可以进一步处理为水泥铁原料),滤液为 NaAlO₂ 溶液,然后加入适量的盐酸,得到 Al(OH)₃ 沉淀,将沉淀在 80℃下彻底烘干,然后

收稿日期: 2008-11-30
基金项目: 2008年度安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2008B274)
*通讯作者: E-mail: zhfxu@aust.edu.cn

经煅烧得到纳米 Al_2O_3 ；采用 SEM (Scanning Electron Microscopy) 扫描及 D/MAX 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffractometer) 对所制备产品进行物相成分对应分析。

2 实验结果与分析

2.1 工艺控制条件及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 煅烧制度的确定 加入盐酸和 NaOH 溶液进行硅铝分离,对滤渣进行 7 次水洗,两次醇洗,按粉煤灰和碳酸钠的不同比例分别和所配制盐酸进行正交实验,当粉煤灰和碳酸钠的最优配比为 1 : 1,盐酸的最佳浓度为 3.5mol/L,得到的 Al_2O_3 、 SiO_2 的质量最多,如图 1 所示。煅烧升温速度为 $7^\circ\text{C}/\text{min}$,随炉冷却所得的粒度较好,采用如图 2 的煅烧制度,可得到粒径小于 50nm 的 Al_2O_3 粒子。对胶体采用 650°C 下保温 2h 可得到较纯的高比表面积为 $374\text{m}^2/\text{g}$ 的白炭黑粉体。本实验工艺具有:流程简单,操作方便,易于实现工业放大,无三废排放,充分利用粉煤灰余热,工艺条件要求较低等优点。

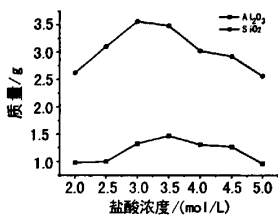


图1 Al_2O_3 及 SiO_2 (白炭黑)的产率和盐酸浓度关系图

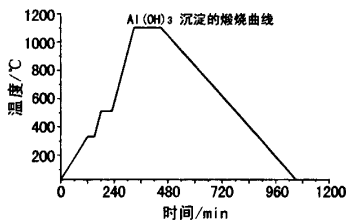


图2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀的煅烧制度

2.2 Al_2O_3 和 SiO_2 (白炭黑) 的 XRD 衍射图谱分析 图 3 和图 4 分别为 SiO_2 (白炭黑) 和 Al_2O_3 的 XRD 衍射图谱,从图 3 可知: 在 $2\theta=23^\circ$ 处出现了一个宽化峰,表明所得产物为非晶态二氧化硅(比表面积为 $374\text{m}^2/\text{g}$)。和标准二氧化硅 XRD 衍射图谱对比知: 实验得到的二氧化硅具有多孔、高比表面积的性质,二氧化硅含量为 99.9% 的高纯产品。

由图 4 可知: 氧化铝经 1100°C 煅烧,均已经几乎完全转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。XRD 的峰形较尖锐、背底较低,产品纯度高,结晶好。根据 Shcerrer 公式进行计算,得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的理论尺寸值 D_{th} ,由制取产品的 XRD 图谱计算得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的实际尺寸值 D_{ac} ,然后求平均值 $D_{\text{ac,av}}$,计算结果见表 2。由表 2 可知,实验得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已达到纳米级,实际平均一次粒径为 38.9nm ,达

到实验目的。

表2 Al_2O_3 的一次粒径

$2\theta/(^\circ)$	D_{th}/nm	D_{ac}/nm	$D_{\text{ac,av}}/\text{nm}$
25.632	34.726	41.1	38.9
35.199	25.475	39.6	
37.835	23.759	40.4	
43.402	20.832	34.4	

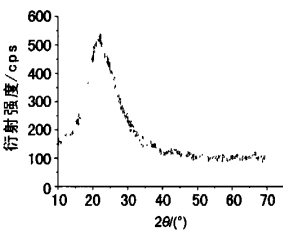


图3 SiO_2 (白炭黑) 的 XRD 衍射图谱

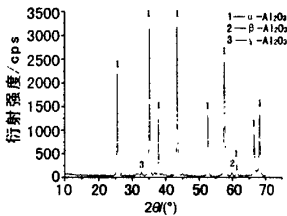


图4 Al_2O_3 的 XRD 衍射图谱

2.3 Al_2O_3 和 SiO_2 (白炭黑) 的 SEM 扫描分析 从图 5、图 6 可见: 所得到的 SiO_2 (白炭黑) 是不规则的形状,比表面积较大,和 XRD 表征一致表明了以粉煤灰为原料,采用 Na_2CO_3 烧结法,以粉煤灰和 Na_2CO_3 为 1 : 1 的配比在 840°C 下保温 2h,用盐酸和 NaOH 溶液分离硅、铝,然后采用图 2 的煅烧制度可得到纳米 Al_2O_3 粉体。但通常用 SEM 检测到的小颗粒往往是几个单粒子颗粒团聚在一起的原因,因此,图 6 所得的 SEM

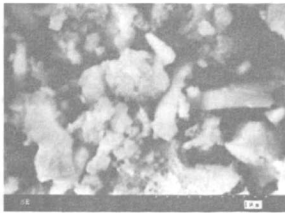


图5 SiO_2 (白炭黑) 的 SEM 图像

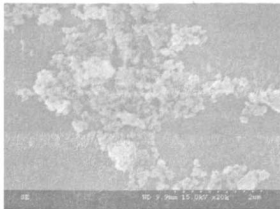


图6 Al_2O_3 的 SEM 图像

扫描图象所检测到的粒径要比根据 Shcerrer 公式计算得到的粒径要大一些,实验事实也证明了这一点。

2.4 制备的纳米 Al_2O_3 的改性研究 纳米 Al_2O_3 最广泛的应用范围之一是用作塑料和橡胶的填充材料,它的加入可显著提高其硬度和耐磨性,而对于无机粉体,其表面是亲水性的,与高分子材料极性差异较大,无机粉体表面规则性原子结构的破坏产生活性点,接触大气中的水、氧等气体而发生一系列复杂反应,形成羧基、羟基等表面基团,使粉体表面常呈碱性、酸性。对 Al_2O_3 粒子进行表面改性,即增加其比表面积, TiO_2 可促进 Al_2O_3 中铝空位的扩散,提高 Al_2O_3 的活性和热稳定性;向新粒子表面引入亲油基团,使填料变为亲油颗粒,从而增加填料与高分子的界面结合程度,增加填料分散时的均匀分散性和填充量等,从而改善填充复合材料的性能。按 1.2 节实验中制取工艺方案得到的纳米 Al_2O_3 进行改性实验研究,改性方案如下:

方案 1: 称取 1g 实验室制取的纳米 Al_2O_3 , 放入 10ml 去离子水烧杯中,加入纳米氧化铝重量 6% 的改性剂 TiO_2 , 溶液为碱性时用配制好的盐酸 ($\text{pH}=4$), 溶液为酸性时用配制好的 NaOH ($\text{pH}=10$) 溶液调节悬浮液 pH 值至 7, 在 30°C 水浴槽中反应 50min, 将悬浮液过滤, 所得沉淀以去离子水洗涤, 微波干燥 3min, 所得产品稍稍研磨, 以待检测。

方案 2: 称取 6 份各 1g 实验室制取的纳米 Al_2O_3 , 放入 6 个 10ml 去离子水烧杯中, 分别加入配制浓度为 0.5 mol/L, 1.0 mol/L, 1.5 mol/L, 2.0 mol/L, 2.5 mol/L, 3.0 mol/L 的月桂酸钠。各加入 5ml 无水乙醇, 在温度 30°C 水浴槽中反应 50min, 将悬浮液过滤, 所得沉淀以无水乙醇洗涤, 微波干燥 3min, 所得产品稍稍研磨, 以待检测。

方案 3: 称取 1g 实验室制取的纳米氧化铝, 放入星型球磨机中加入 3ml 三乙醇胺, 开启星型球磨机研磨 1h, 取出产品, 以待检测。

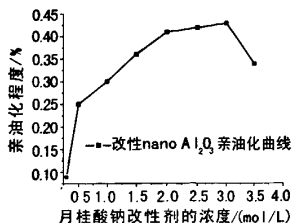


图7 改性纳米氧化铝的亲油化曲线

方案 1 得到了高比表面积为 $195\text{m}^2/\text{g}$ 的纳米 Al_2O_3 ; 方案 2 得到的亲油化效果较好, 从图 7 可见: 亲油化程度随着改性剂浓度的增加而急剧增加到一

定值后, 又有较大幅度的减小, 这是由于改性剂浓度很小时, 吸附量很小, 改性剂覆盖纳米粉体颗粒较少; 当改性剂达到一定浓度后, 吸附量陡增, 然后随着改性剂浓度的增加, 吸附量缓慢地趋于极值, 这时粉体表面吸附位全部被改性剂占据。此过程是一个单分子层吸附的过程, 即粉体表面被一层定向排列的分子覆盖; 继续增大体系的浓度, 溶液内部将发生聚集, 活性剂分子形成疏水基团朝内, 亲水基团朝向水相的聚集集体。也就达到了表面活性剂的临界胶束浓度。此外, 还有许多因素影响产品的亲油化程度, 随着改性温度的升高, 亲油化程度有降低的趋势; 在酸性条件下, 亲油化程度较好 ($\text{pH}=4$), 而在碱性条件下, 亲油化程度较差; 随着反应时间的增加, 亲油化程度也增加, 到达一定时间后, 不再增加, 适宜的改性时间为 40~60min。

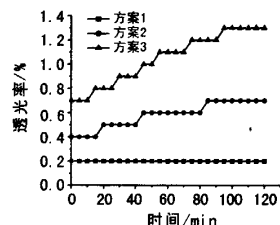


图8 纳米氧化铝的光透率曲线

从图 8 可知: 方案 3 得到的产品的光透率效果最好, 三乙醇胺对纳米 Al_2O_3 的改性主要影响的是产品的光透率, 看出方案 2 和方案 3 的改性效果要优于方案 1 的效果。这是由于方案 1 在改性过程中引入了水的缘故, 为了更好的吸附胺类, 可以采用去掉吸附水的方案 1 提高粉体表面酸性, 从而增强其与胺类的结合力。

3 产品的经济技术指标分析

产品制取的最佳方案中粉煤灰和碳酸钠为 1 : 1 的配比, 淮河两岸粉煤灰中 Al_2O_3 含量平均为 33%, 实验中从粉煤灰中提取的主要产品: 纳米 Al_2O_3 产率为 96%, SiO_2 (白炭黑) 产率为 99%, 因是废弃物利用项目, 免收税收。按消耗的粉煤灰和碳酸钠各 1t 计算, 能提取的纳米 Al_2O_3 为 0.32t, SiO_2 (白炭黑) 0.58t。产品的经济效益初步核算如下:

①成本核算: 原材料成本: 2250 元 / t, 工资: 3000 元 / t, 水电费: 300 元 / t, 设备折旧费: 50 元 / t, 其它: 100 元 / t。综合成本: 5700 元 / t。

②利润核算 (按装置能力开工 60% 计算): 纳米 Al_2O_3 售价: 200000~260000 元 / t, SiO_2 (白炭黑) 售价: 8500 元 / t, 一年按消耗 500t 粉煤灰计算, 则产品纳米 Al_2O_3 利润为: $(200000 - 5700) \text{元} / \text{t} \times 500 \text{t} / \text{年} \times 0.32 = 3108.8 \text{万元} / \text{年}$ 。 SiO_2 (白炭黑) 利润为: $(8500 -$

5700) 元/t \times 500 t/年 \times 0.58=81.2 万元/年。年利润:(3108.8+81.2) 万元=3190 万元。

以上分析可见:按每年消耗粉煤灰 500t 的中小型企业效益核算,可知利润是可观的,同时消耗固体废弃物,而且工艺流程简单,操作方便,易于实现工业放大,无三废排放,是变废为宝,资源化再利用的新工艺、新途径。

4 结论

1. 粉煤灰和碳酸钠采用 1:1 的配比,可以得到自粉化较容易的霞石相,在硅、铝分离实验中,盐酸浓度采用 3.5mol/L,样品的产率较高。

2. 氢氧化铝的脱水温度为 331℃和 511℃,煅烧时,脱水温度附近适当提高加热速度使剧烈脱水,导致粉体碎裂,从而使煅烧产物中的细粒子数目增加;但升温速率不能过高,因为升温过快不利于传热,会造成微观不均匀。

3. XRD 衍射图谱及 SEM 分析得知:煅烧后得到纯度达 99.9% 的粒径达到纳米级的 α - Al_2O_3 和纯度达 99.9% 的比表面积为 374m²/g 的白炭黑。

4. 用 TiO_2 对纳米氧化铝进行改性,可以得到高比表面积的纳米氧化铝;用月桂酸钠改性纳米氧化铝:改性温度 30℃;改性 pH=4;改性浓度 3.0g/L;改性时间 50min,可以得到表面亲油化的粒子,改性后的产品亲油化度为 0.43,月桂酸钠与纳米氧化铝发生键合。用三乙醇胺改性纳米氧化铝,可以得到透光率良好的纳米氧化铝。

5. 低温烧结法从粉煤灰中提取纳米 Al_2O_3 和

SiO_2 , 流程简单,操作方便,易于实现工业放大,无三废排放,充分利用粉煤灰余热,工艺条件要求较低等优点。

6. 产品的经济技术分析可见:从固体废弃物中提取纳米 Al_2O_3 和 SiO_2 是变废为宝,创造价值,资源化再利用的新工艺、新途径。

参考文献:

- [1] 孙韵,叶颖,金江. 沉淀法制备低成本纳米氧化铝粉体[J]. 材料导报, 2007(5): 150-152.
- [2] 李芳,许珂敬,白咏梅. 用作催化剂载体的纳米氧化铝的制备及改性[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2007(5): 23-26.
- [3] 王铀,田伟,刘刚. 热喷涂纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 涂层及其应用[J]. 材料科学与工艺, 2006(6): 254-257.
- [4] 高霞童,海英,李金霞. 纳米氧化铝[J]. 化学教学, 2006(2): 26-28.
- [5] 朱燕萍. 纳米颗粒团聚问题的研究进展[J]. 天津医科大学学报, 2005(2): 338-341.
- [6] 季惠明,马艳红,吴萍,等. 由粉煤灰提取纳米氧化铝过程研究[J]. 环境化学, 2007(7): 220-224.
- [7] PARK H C, PARK Y J, STEVENS R. Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash[J]. Materials Science and Engineering, 2004(3): 166-170.
- [8] 钱觉时. 粉煤灰和粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 5-65.
- [9] 陆胜,方荣利,赵红. 用石灰烧结自粉化法从粉煤灰中回收高纯超细氧化铝粉的研究[J]. 粉煤灰, 2003(1): 15-17.
- [10] 王文静,韩作振,程建光,等. 酸法提取粉煤灰中氧化铝的条件选择[J]. 能源环境保护, 2003(4): 18-19.
- [11] 赵连全,处肖彬. 氢氧化铝的脱水研究[J]. 化学工程, 2006(3): 269-271.

MA

(上接第 26 页) 4.5%) 有关。本试验表明,饲料中添加凹土和沸石后,明显改善饲料的制粒加工质量,且随添加量的增加,饲料颗粒的加工质量提高。说明凹土和沸石具有一定的黏结性,可提高添加油脂含量较高的饲料加工质量,有助于提高颗粒饲料的硬度,降低颗粒饲料的粉化率和含粉率。

4 结论

添加不同的凹土或沸石可改善肉鸡颗粒饲料的坚实度、硬度和含粉率,凹土和沸石各添加 2.5% 时,对颗粒饲料的加工质量改善效果更佳。

参考文献:

- [1] Mumpton F A, Fishman P H. The application of natural zeolites in animal science and aquaculture[J]. Journal of Animal Science, 1977, 45: 1188-1203.
- [2] 余振宝,宋乃忠. 沸石加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

2005.

- [3] Papaioannou D, et al. The role of natural and synthetic zeolites as feed additives on the prevention and/or the treatment of certain farm animal diseases: A review[J]. Micropor Mesopor Mater, 2005, 84: 161-170.
- [4] 罗有文,王龙昌,周岩民,等. 沸石、凹凸棒石黏土对肉鸡抗氧化性能和组织胆固醇的影响[J]. 粮食与饲料工业, 2006(12): 37-39.
- [5] 罗有文,周岩民,王恬. 凹凸棒石黏土的生物学功能及其在动物生产上的应用[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(6): 159-164.
- [6] 王龙昌,罗有文,陈君洪,等. 沸石、凹凸棒石黏土对肉鸡生产性能、免疫指标及肠道形态的影响[J]. 非金属矿, 2008, 31(1): 37-40.
- [7] Angulo E, et al. Effect of sepiolite on pellet durability in feeds differing in fat and fibre content[J]. Animal Feed Science and Technology, 1995, 53: 233-241.
- [8] Angulo E, et al. Effect of a sepiolite product on pellet durability in pig diets differing in particle size and in broiler starter and finisher diets[J]. Animal Feed Science and Technology, 1996, 63: 25-34.
- [9] 曹康. 现代饲料加工技术[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2003.

MA