



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109354029 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811395363.4

(22)申请日 2018.11.22

(71)申请人 山西大学

地址 030006 山西省太原市坞城路92号

(72)发明人 崔静磊 柳丹丹 郭彦霞 程芳琴

薛芳斌

(74)专利代理机构 太原晋科知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 14110

代理人 任林芳

(51) Int. Cl.

C01B 33/193(2006.01)

C01B 33/32(2006.01)

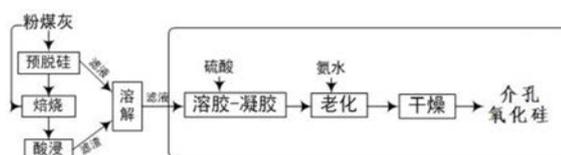
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

一种由粉煤灰制备介孔氧化硅的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用粉煤灰制备介孔氧化硅的方法,包括如下步骤:1)将粉煤灰与氢氧化钠溶液按照固液比1:2~1:4混合,在90~100℃下反应2~4h,过滤分离得到脱硅灰和脱硅液;2)将脱硅灰与粉煤灰、钠盐混合研磨,在850~900℃下焙烧2~3h;3)将焙烧产物与盐酸溶液混合,在80~90℃下反应2~4h,过滤水洗得到酸浸渣;4)将酸浸渣与脱硅液按照固液比1:2~1:5混合,在70~100℃下加热反应0.5~2h;5)用硫酸调节高模数水玻璃的pH值为2~4,进行溶胶-凝胶反应;6)用氨水调节溶胶的pH值为7~10至体系形成凝胶,在40~90℃下老化0.5~2h;7)对老化后混合物进行分离,将得到的固体粉末在105℃下干燥0.5~2h,得到介孔氧化硅产品。



1. 一种利用粉煤灰制备介孔氧化硅的方法,其特征在于:包括如下步骤:

1) 预脱硅:将粉煤灰与20wt.%的氢氧化钠溶液按照固液比为1:2~1:4混合,在90~100℃下反应2~4h,反应结束后过滤、分离得到脱硅灰和脱硅液;

2) 焙烧:将步骤1)制得的脱硅灰与粉煤灰、钠盐混合研磨,在850~900℃下焙烧2~3h,其中Na:Al:Si摩尔比为0.5:1:1~1.5:1:1;

3) 酸浸:将步骤2)制得的焙烧产物与20wt.%盐酸溶液混合,在80~90℃下反应2~4h,反应结束后过滤、水洗得到酸浸渣,其中焙烧产物与盐酸固液比为1:3~1:5;

4) 水玻璃的制备:将步骤3)制得的酸浸渣与步骤1)制得的脱硅液按照固液比为1:2~1:5混合,在70~100℃下加热反应0.5~2h后,过滤得到高模数水玻璃;

5) 用硫酸调节步骤4)得到的高模数水玻璃的pH值为2~4,进行溶胶-凝胶反应,得到溶胶;

6) 用氨水调节步骤5)得到的溶胶的pH值为7~10至体系形成凝胶,在40~90℃下老化0.5~2h;

7) 对老化后固液混合物进行固液分离,将分离得到的固体粉末在105℃下干燥0.5~2h,得到介孔氧化硅产品。

2. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤1)中粉煤灰与氢氧化钠溶液的固液比为1:3。

3. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤2)中Na:Al:Si摩尔比为0.8:1:1~1.2:1:1。

4. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤3)中焙烧产物与盐酸溶液的固液比为1:3。

5. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤4)中酸浸渣与脱硅液的固液比为1:3~1:4。

6. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤5)中硫酸的浓度为10~30%,pH值为2~3。

7. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤6)中氨水的浓度为10~25%,pH值为7~10,老化温度为40~60℃,老化时间为2h。

8. 根据权利要求1所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述步骤7)中得到的介孔氧化硅的表面积可达715m²/g、平均孔径为7~9nm,孔容为1.1cm³/g。

9. 根据权利要求1~8任意一项所述的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,其特征在于:所述钠盐为氢氧化钠、碳酸钠或硫酸钠中的一种。

一种由粉煤灰制备介孔氧化硅的方法

技术领域

[0001] 本发明属于工业固体废弃物粉煤灰资源化利用及介孔氧化硅合成技术领域,具体涉及一种由粉煤灰制备介孔氧化硅的方法。

背景技术

[0002] 粉煤灰是燃煤电厂产生的主要的固体废弃物之一,其产量达6亿吨以上。目前,粉煤灰被广泛应用于建材、建工领域,利用率达到70%,剩余未得到有效利用的粉煤灰大量堆存不仅占用了宝贵的土地资源,而且由于扬尘、排入水系等方式对环境产生了严重的影响。粉煤灰提取氧化铝是实现粉煤灰高值化利用的重要途径之一。为了实现粉煤灰中铝硅的同步利用,避免产生硅渣导致二次污染,将硅转化为水玻璃,可用于一系列硅基材料如白炭黑、沸石、介孔氧化硅、气凝胶等的制备。

[0003] 介孔氧化硅由于具有适宜的比表面积、孔径,在催化、吸附分离等领域有着广泛应用。目前以粉煤灰制备介孔氧化硅材料大部分是利用粉煤灰基硅酸钠为前驱体,在模板剂的辅助下,采用水热法或者溶胶-凝胶法制备。然而,前驱体即硅酸钠溶液模数较低(0.1~0.8),硅浓度为5~10g/L,由于模板剂昂贵、硅浓度较低而导致制备介孔氧化硅的成本较高、生产效率低。此外,低模数的硅酸钠溶液使得在材料制备过程中产生大量的钠盐,后处理困难,难以在工业上推广应用。因此,亟待开发一种高效的、大规模生产粉煤灰基介孔氧化硅的方法,从而满足介孔氧化硅不断生长的需求,同时也对粉煤灰进行充分消纳,真正解决粉煤灰的处置问题。

[0004] 综上所述,本发明以粉煤灰为原料首先制备高模数的硅酸钠溶液,采用简单的溶胶-凝胶工艺,通过控制化学反应过程从而控制硅酸钠的水解、聚合速度,实现了介孔氧化硅的大规模的可控合成,在国内外并未见相关报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法。本发明方法采用的原料价格低廉,合成成本低;合成过程在工业上简单易行,能耗较低;合成的介孔氧化硅材料具有较大的比表面积和孔容,在吸附领域具有广阔的应用前景。

[0006] 为实现上述目的,本发明所设计的一种利用粉煤灰制介孔氧化硅的方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 预脱硅:将粉煤灰与20wt.%的氢氧化钠溶液按照固液比为1:2~1:4混合,在90~100℃下反应2~4h,反应结束后过滤、分离得到脱硅灰和脱硅液;

[0008] 2) 焙烧:将步骤1)制得的脱硅灰与粉煤灰、钠盐混合研磨,在850~900℃下焙烧2~3h,其中Na:Al:Si摩尔比为0.5:1:1~1.5:1:1;

[0009] 3) 酸浸:将步骤2)制得的焙烧产物与20wt.%盐酸溶液混合,在80~90℃下反应2~4h,反应结束后过滤、水洗得到酸浸渣,其中焙烧产物与盐酸固液比为1:3~1:5;

[0010] 4) 水玻璃的制备:将步骤3)制得的酸浸渣与步骤1)制得的脱硅液按照固液比为1:

2~1:5混合,在70~100℃下加热反应0.5~2h后,过滤得到高模数水玻璃;

[0011] 5)用硫酸调节步骤4)得到的高模数水玻璃的pH值为2~4,进行溶胶-凝胶反应,得到溶胶;

[0012] 6)用氨水调节步骤5)得到的溶胶的pH值为7~10至体系形成凝胶,在40~90℃下老化0.5~2h。

[0013] 7)对老化后固液混合物进行固液分离,将分离得到的固体粉末在105℃下干燥0.5~2h,得到介孔氧化硅产品。

[0014] 作为优选方案,所述步骤1)中粉煤灰与氢氧化钠溶液的固液比为1:3。

[0015] 作为优选方案,所述步骤2)中Na:Al:Si摩尔比为0.8:1:1~1.2:1:1。

[0016] 作为优选方案,所述步骤3)中焙烧产物与盐酸溶液的固液比为1:3。

[0017] 作为优选方案,所述步骤4)中酸浸渣与脱硅液的固液比为1:3~1:4。

[0018] 作为优选方案,所述步骤5)中硫酸的浓度为10~30%,pH值为2~3。

[0019] 作为优选方案,所述步骤6)中氨水的浓度为10~25%,pH值为7~10,老化温度为40~60℃,老化时间为2h。

[0020] 作为优选方案,所述步骤7)中得到的介孔氧化硅的表面积可达715m²/g、平均孔径为7~9nm,孔容为1.1cm³/g。

[0021] 作为优选方案,所述钠盐为氢氧化钠、碳酸钠或硫酸钠中的一种。

[0022] 本发明的有益效果如下

[0023] 第一,本发明以工业废物粉煤灰为原料,既实现了粉煤灰的资源化利用,又合成了可广泛应用于吸附领域的介孔氧化硅;

[0024] 第二,本发明采用高模数、高浓度的硅酸钠溶液合成介孔氧化硅,提高了介孔氧化硅的生产效率,降低了后处理的成本;

[0025] 第三,本发明不添加模板剂,通过控制硅酸钠溶液的水解和缩合速率合成了孔结构可控的介孔氧化硅,比表面积高达700m²/g。

附图说明

[0026] 图1为本发明方法的工艺流程示意图。

[0027] 图2为实施例1中介孔氧化硅样品的氮气吸脱附曲线和孔径分布图。

[0028] 图3为实施例2中介孔氧化硅样品的氮气吸脱附曲线和孔径分布图。

[0029] 图4为实施例3中介孔氧化硅样品的氮气吸脱附曲线和孔径分布图。

具体实施例

[0030] 下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明内容不仅限于这些实施例。

[0031] 实施例1

[0032] 将粉煤灰与20wt%的氢氧化钠溶液混合,控制粉煤灰与氢氧化钠溶液的固液比为1:3,在100℃下反应2h,反应结束过滤分离;将得到的脱硅灰与粉煤灰、氢氧化钠按照Na:Al:Si摩尔比为0.9混合研磨,在850℃下焙烧2h;将得到焙烧产物与20wt%盐酸按固液比1:4混合,在90℃下反应2h,反应结束后过滤水洗得到酸浸渣;将酸浸渣与脱硅液按1:3混合,

在80℃下反应2h后,过滤得到高模数水玻璃。将水玻璃中硅的浓度调整为60g/L,用10wt.%硫酸调节其pH值至2.0,并在常温反应30min;用20wt%氨水调节混合体系的pH值为7.0,在40℃下老化2h;反应结束后,对固液混合物进行固液分离,将分离得到的固体粉末在105℃下干燥;对制备出的介孔氧化硅进行氮气等温吸附/脱附测试,得吸脱附曲线和孔径分布曲线如图2所示。从图2中可以看出所制备的氧化硅表现出典型的IV型吸附曲线,表明其具有典型的介孔结构,比表面积为617m²/g;孔径分布曲线显示氧化硅孔径集中分布于2~10nm之间,平均孔径为7.10nm。

[0033] 实施例2

[0034] 将粉煤灰与20wt%的氢氧化钠溶液混合,控制粉煤灰与氢氧化钠溶液的固液比为1:4,在100℃下反应2h,反应结束过滤分离;将得到的脱硅灰与粉煤灰、氢氧化钠按照Na:Al:Si摩尔比1.0混合研磨,在850℃下焙烧2h;将得到焙烧产物与20wt%盐酸按照固液比1:5混合,在90℃下反应2h,反应结束后过滤水洗得到酸浸渣;将酸浸渣与脱硅液按1:3.5混合,在100℃下反应1h后,过滤得到高模数水玻璃。将此水玻璃中硅浓度调整为50g/L,用20wt.%硫酸调节其pH值至2.5,并在常温反应30min;用15wt%氨水调节混合体系的pH值为8.0,在50℃下老化2h;反应结束后,对固液混合物进行固液分离,将分离得到的固体粉末在105℃下干燥;对制备出的介孔氧化硅进行氮气等温吸附/脱附测试,得吸脱附曲线和孔径分布曲线如图3所示。从图3中可以看出所制备的氧化硅表现出典型的IV型吸附曲线,表明其具有典型的介孔结构,比表面积为715m²/g;孔径分布曲线显示氧化硅孔径集中分布于2~10nm之间,平均孔径为5.09nm。

[0035] 实施例3

[0036] 将粉煤灰与20wt%的氢氧化钠溶液混合,控制粉煤灰与氢氧化钠的固液比为1:4,在100℃下反应2h,反应结束过滤分离;将得到的脱硅灰与粉煤灰、碳酸钠按照Na:Al:Si摩尔比0.8混合研磨,在850℃下焙烧2h;将得到焙烧产物与20wt.%盐酸按照固液比1:5混合,在90℃下反应2h,反应结束后过滤水洗得到酸浸渣;将酸浸渣与脱硅液按照1:3.2混合,在90℃下反应1h后,过滤得到高模数水玻璃。将模数为3.4的硅酸钠溶液硅浓度调整为40g/L,用30wt%硫酸调节其pH值至3.0,并在常温反应30min;用25wt%氨水调节混合体系的pH值为9.0,在60℃下老化2h;反应结束后,将固液混合物进行固液分离,将分离得到的固体粉末于105℃干燥;对制备出的介孔氧化硅进行氮气等温吸附/脱附测试,得吸脱附曲线和孔径分布曲线如图4所示。从图4中可以看出所制备的氧化硅表现出典型的IV型吸附曲线,表明其具有典型的介孔结构,比表面积为612m²/g;孔径分布曲线显示氧化硅孔径集中分布于2~10nm之间,平均孔径为6.58nm。

[0037] 以上所述本发明的具体实施方式,并不构成对本发明保护范围的限定。任何根据本发明的技术构思所做出的各种其他相应的改变与变形,均应包含在本发明权利要求的保护范围内。

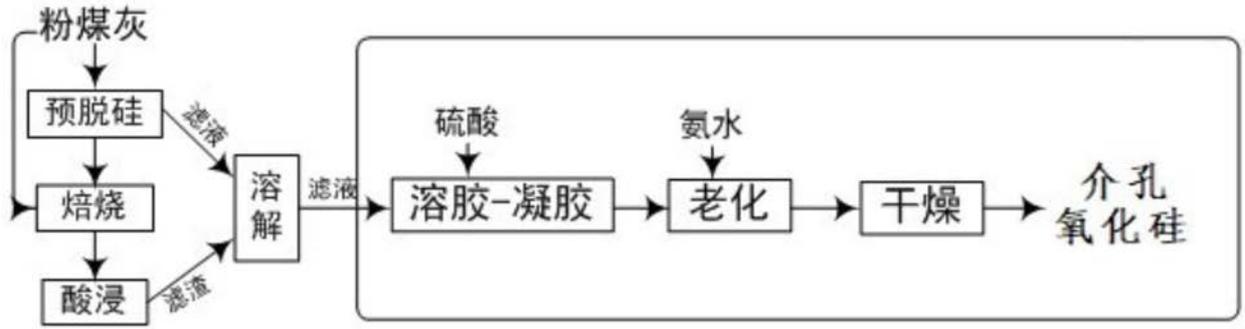


图1

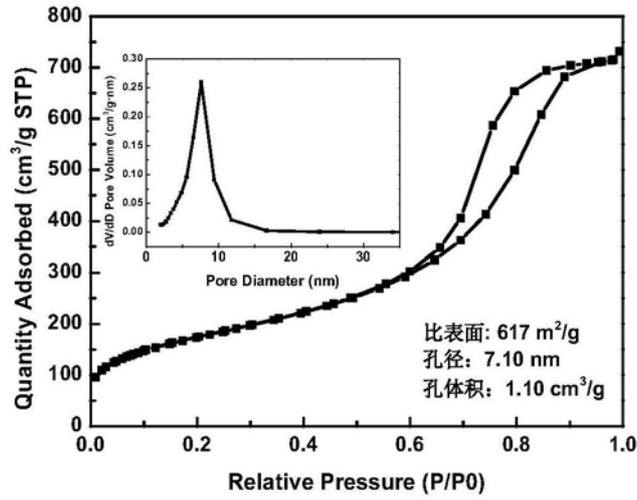


图2

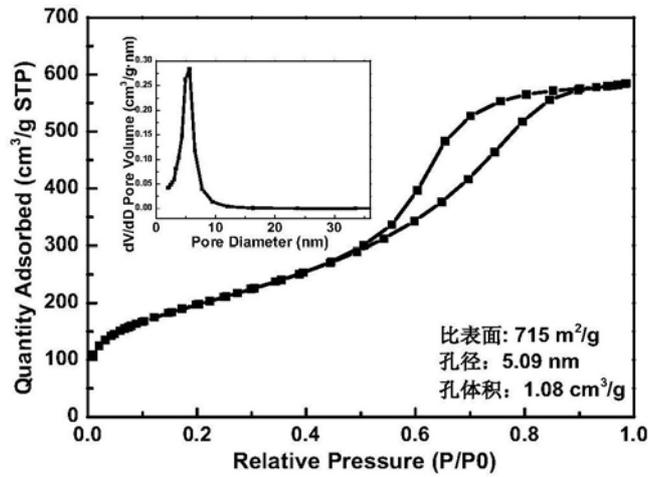


图3

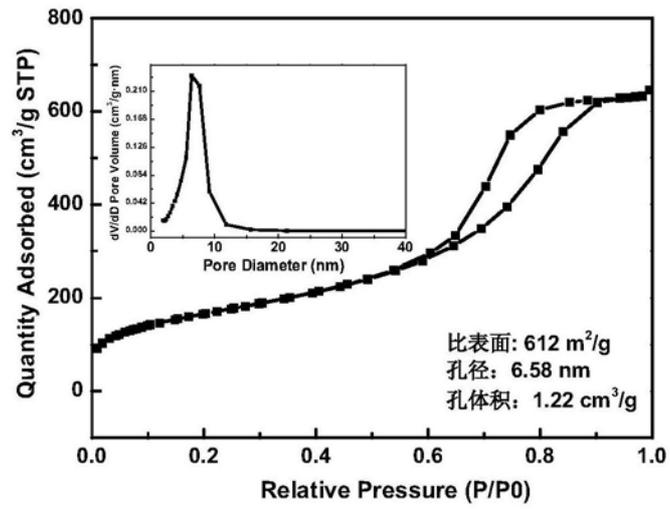


图4