

电石渣制备多孔硅酸钙实验研究

周金华¹, 伍泽广^{2*}, 易重庆¹, 唐凯永², 杨静²

(1.湖南省湘维有限公司, 湖南 怀化 419323; 2. 湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要:以电石渣、水玻璃为原料, 采用水热合成工艺制备多孔硅酸钙, 考察了电石渣活化温度、石灰乳的消化时间、水热合成条件等因素对多孔硅酸钙的影响。研究发现, 最佳的工艺条件为: 电石渣煅烧活化温度 950 °C, 消化时间 2 h, 按照钙硅比 (CaO/SiO₂) 1.0、反应温度 105 °C、搅拌速度 800 r/min 的进行水热合成反应。利用电石渣制备多孔硅酸钙为电石渣的综合利用开辟了新的思路。

关键词:电石渣; 多孔硅酸钙; 水热合成

中图分类号:TQ132.3

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2016)04-0066-04

Experiment research on preparation of porous calcium silicate from carbide slag

ZHOU Jinhua¹, WU Zeguang², YI Chongqing¹, YANG Jing²

(1.Hunan Xiangwei Co, Ltd, Huaihua 419323, China;

2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The calcium silicate was prepared by hydrothermal synthesis process using carbide slag and sodium silicate as raw material. The factors included the activation temperature of carbide slag, digestion reaction time of lime, and conditions of hydrothermal influenced on porous calcium silicate were investigated. The results indicated that, after activation at the temperature of 950 °C by calcination, carbide slag had been prepared into lime milk by digestion reaction in 2 h, and the best porous calcium silicate had been prepared by hydrothermal synthesis process under the reaction conditions include the ratio of CaO/SiO₂ was 1.0, the temperature of reaction was 105 °C and the stirring speed was 800 r/min. The research work opened up a new way for carbide slag comprehensive utilization.

Key words: carbide slag; porous calcium silicate; hydrothermal synthesis

电石渣是水解电石生产乙炔系列产品过程中产生的废渣, 其主要成分为氢氧化钙, 含有少量硫化氢、乙炔气等杂质。我国电石年产量超过 $2\ 000 \times 10^4$ t, 若按每消耗 1 t 电石将会产生 1.2 t 电石渣计算, 每年产生的电石渣超过 $2\ 400 \times 10^4$ t, 已经成为我国主要工业固体废弃物之一^[1-5]。目前, 电石渣的开发利用方向仍以生产水泥、生石灰、砌块等建筑材料为主, 且利用率尚不足 30%^[5-7]。电石渣的长期堆存, 不仅占用大量土地资源, 还易对土壤、大气和水资源等造成环境污染。电石渣资源的高效合理开发利用已成为我国亟待解决的问题^[8]。

多孔硅酸钙是一种新的白色、硬质无机硅酸盐材料, 其化学式为: $\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 无毒无味, 不溶于水、酒精和碱, 溶于酸。由于具有密度小、孔隙率高、导热系数小、比表面积高和吸附性强等特点, 多孔

收稿日期: 2016-06-18

基金项目: 湖南省教育厅科技项目 (15C0533); 湖南科技大学博士启动基金 (E51454)

* 通信作者, E-mail: xiaowuzg@163.com

硅酸钙被广泛应用于医药、化工、造纸、橡胶、塑料和环保等领域^[9-15].多孔硅酸钙的制备方法包括微乳法、水热合成、溶胶-凝胶法等,硅质原料为硅藻土、水玻璃、石英等,而钙质原料主要为石灰石^[16-18].以电石渣为钙质原料制备多孔硅酸钙原料易得,成本低廉,既可以减少石灰石自然资源的消耗,又能够为电石渣的综合利用创造有效途径,提高产品的附加值.

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

电石渣原料由湖南省湘维有限公司提供,其主要化学成分见表1.水玻璃($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯)、盐酸(HCl分析纯)、均为市售,去离子水自制.SX-G03162型节能箱式电炉(天津中环电炉股份有限公司),额定工作温度为1600℃.HH-2型数显恒温水浴锅(金坛市实验仪器厂).101-1型电热鼓风干燥箱(湘潭仪器仪表有限公司).

表1 电石渣的化学成分(%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	烧失量
68.52	3.58	2.45	0.10	0.10	24.36

1.2 实验过程

首先将经高温煅烧后的电石渣自然冷却,用80~100℃的热水进行消化反应一段时间制备石灰乳;石灰乳进行过滤除杂后与模数为1.0的硅酸钠溶液按照一定的钙硅比、温度及搅拌条件下在水浴锅内进行水热合成反应,水热反应完成后的产物经过滤、洗涤、干燥即得多孔硅酸钙产品.

1.3 表征方法

多孔硅酸钙的形貌采用日立SU8010型场发射扫描电子显微镜进行表征,粒径采用马尔文仪器有限公司的Mastersizer 3000型激光粒度仪进行表征.采用瑞士ARLADVANT'XP+型X射线荧光光谱分析仪分析电石渣和多孔硅酸钙的化学组分.按照YB/T105-2005《冶金石灰物理检验方法》标准,利用盐酸滴定法测定电石渣的活性度.

2 结果与讨论

2.1 电石渣的煅烧温度对活性度影响

将电石渣经过不同高温煅烧1h后,按照YB/T105-2005《冶金石灰物理检验方法》对其活性度进行分析,发现电石渣经过煅烧的温度不同,其活性度也各不相同:电石渣经800,850,900,950,1000℃煅烧后,其活性度分别为364,368,370,374,354 mL.由此可见电石渣的最佳煅烧活化温度为950℃.

2.2 电石渣制备石灰乳消化时间对硅酸钙颗粒粒度分布的影响

电石渣经950℃煅烧活化后,制备石灰乳的消化时间与多孔硅酸钙粒度的变化规律见图1.从图1中可以看出,随着时间的逐步增加,多孔硅酸钙的粒度 D_{97} , D_{90} 等级呈先降低后逐步增加的趋势, D_{50} 等级则变化不大.产生上述现象原因可能是由于消化时间太短,电石渣煅烧活化后的化乳不充分颗粒太粗;而消化时间太长生成的石灰乳颗粒容易团聚,使得制备的多孔硅酸钙粒度较大.因此,电石渣活化后,制备石灰乳的消化反应时间应当控制在2h以内.

2.3 水热反应温度对多孔硅酸钙颗粒粒度的影响

图2为多孔硅酸钙的粒度随着水热合成温度变化关系图.从图2可以看出,当合成多孔硅酸钙温度从70℃升温到90℃时,硅酸钙产品的粒度逐渐增加,到90℃为最高,当90℃升温至105℃时粒度分布开始下降,粒度变小.反应温度在105℃时硅酸钙的粒度最小且分布较均匀,因此多孔硅酸钙水热合成过程中温度保持在105℃时最佳.

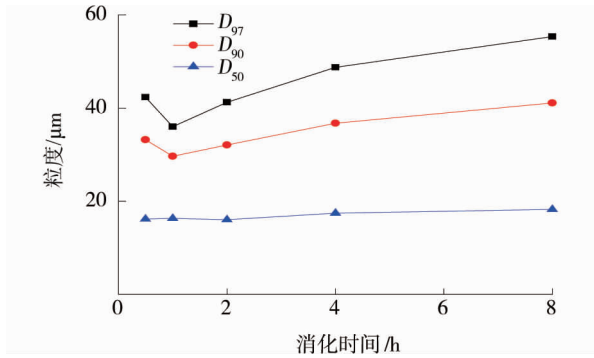


图1 石灰乳消化时间对多孔硅酸钙粒度的影响

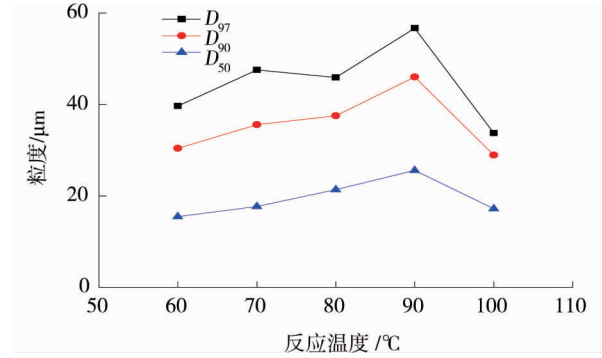


图2 反应温度对多孔硅酸钙粒度的影响

2.4 水热合成过程中搅拌转速对硅酸钙颗粒的影响

多孔硅酸钙水热合成过程中搅拌速度对多孔硅酸钙颗粒的影响见表2. 从表2可以看出,随着反应搅拌转速的增加,则硅酸钙颗粒粒度逐步变小,含水率逐步降低,堆积密度呈逐步增加的趋势.在实验过程中还发现,搅拌速度增加的同时,多孔硅酸钙的产率呈现下降的趋势,因此,水热合成过程中的搅拌速度控制在800 r/min 比较适宜.

表2 反应搅拌速度对多孔硅酸钙颗粒的影响

转速/(r/min)	含水率/%	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{97}/\mu\text{m}$	堆积密度/(g/100mL)
200	74.73	31.70	61.19	76.97	20.87
400	74.58	26.95	57.60	74.70	20.79
600	71.53	18.24	41.11	55.37	21.28
800	70.88	17.27	34.51	42.85	23.60

2.5 钙硅比 (Ca/Si) 对硅酸钙形貌的影响

将石灰乳和硅酸钠按照不同钙硅比(Ca/Si)水热合成制备多孔硅酸钙形貌的扫描电镜分析图谱见图3.从图3a和图3b可以看出,当水热合成硅酸钙的石灰乳和硅酸钠溶液的钙硅比为0.6和0.8时,多孔硅酸钙的微孔比较小且不均匀,颗粒形貌不完整;钙硅比为1.0时,硅酸钙的微观孔隙发育最好且均匀,因此在制备硅酸钙时,石灰乳和硅酸钠的配比建议控制在1.0为宜.

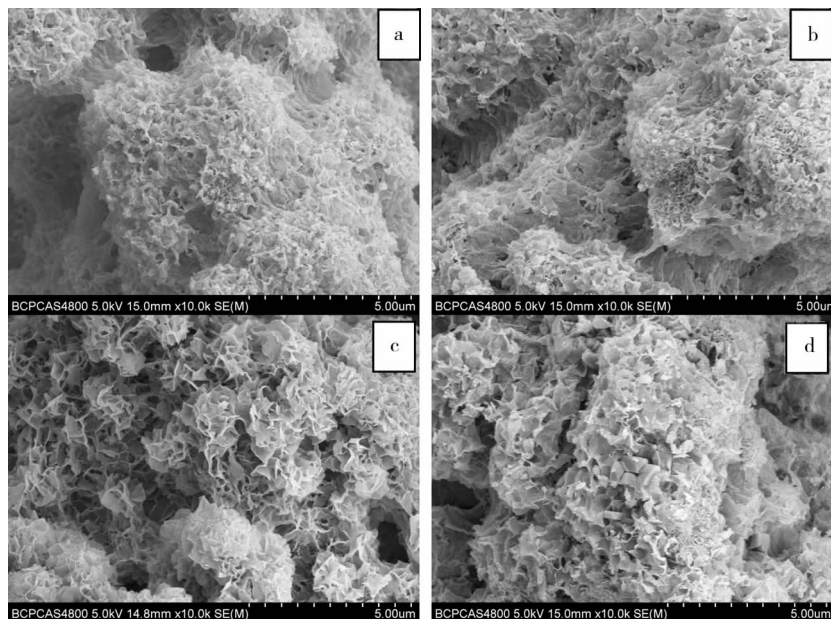


图3 多孔硅酸钙的扫描电镜图

(a, b, c, d 的钙硅比分别为 0.6, 0.8, 1.0, 1.2)

3 结论

以电石渣为原料,经过高温煅烧活化后,采用水热合成工艺可以制备出多孔硅酸钙,最佳工艺条件:电石渣的煅烧活化温度为 950 ℃,制成石灰乳的消化时间为 2 h,水热合成的温度、钙硅比、搅拌速度分别为 105 ℃,1.0,800 r/min.

参考文献:

- [1] 王慧青,童继红,沈立平.电石渣的资源化利用途径[J].化工生产与技术,2007,14(1):47-51.
- [2] 邵丹娜,刘学敏,姚娜,等.电石渣资源化利用分析[J].中国资源综合利用,2013,31(3):30-34.
- [3] 邓琪,王琪,黄启飞,等.层次分析法评价电石渣资源化利用途径的研究[J].现代化工,2010,30(2):85-90.
- [4] 卢忠远,康明,姜彩荣,等.利用电石渣制备多种晶形碳酸钙的研究[J].环境科学,2006,27(4):775-779.
- [5] 刘飞,曾令可,曹立新,等.基于电石渣的硬硅钙石晶须的制备与表征[J].人工晶体学报,2010,39(2):416-421.
- [6] 刘春英.工业废弃物——电石渣的国内现状及其资源化方向[J].水泥技术,2006(6):60-62.
- [7] 包先法.电石渣生产水泥熟料的工艺[J].中国氯碱,2006(12):35-40.
- [8] 钟永铎,胡艳刚,钟永金.电石渣干法制水泥技术在聚氯乙烯行业中的应用[J].中国氯碱,2016(6):18-20.
- [9] 马林.利用电石渣生产水泥的研究[J].中国水泥,2009(3):72-74.
- [10] 孙俊民,王成海,张战军,等.多孔硅酸钙作为造纸功能性填料的助留作用研究[J].中国造纸,2014,33(9):1-5.
- [11] 郑俊,马露露,刘宝河.多孔硅酸钙滤料吸附床除磷试验研究[J].环境污染与防治,2013,35(8):28-32.
- [12] 林开利,常江,汪正.多孔硅酸钙生物陶瓷的制备及体外活性和降解性研究[J].无机材料学报,2005,20(3):692-698.
- [13] 唐鑫,惠岚峰,刘忠,等.新型硅酸钙填料对涂布阻燃纸性能影响的研究[J].中华纸业,2014,35(2):24-27.
- [14] 孙德文,宋宝祥,王成海,等.合成硅酸钙特性及其在造纸废水处理中的应用[J].纸和造纸,2011,30(6):52-54.
- [15] 刘钦甫,张士龙,孙俊民,等.活性硅酸钙填充丁苯橡胶复合材料性能研究[J].湖南科技大学学报(自然科学报),2013,28(2):95-101.
- [16] 胡长文,李会峰,任玲,等.微乳法制备纳米硅酸钙[J].北京理工大学学报,2006,26(4):261-263.
- [17] 朱宏扬,尹光福,吴江,等.溶胶-凝胶法制备硅酸钙及其体外生物活性的研究[J].生物医学工程研究,2008,27(1):9-12.
- [18] 彭小琴,赵会星,蒋小花,等.水化硅酸钙超细粉体制备及表面改性[J].硅酸盐学报,2008,36(S1):176-177.