

文章编号:1674-2869(2014)07-0020-04

煅烧对微硅粉性能的影响

毛 静^{1*}, 向后奎², 陈伟亚¹

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074;
2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:采用同步热分析法、X 射线衍射、扫描电镜、比表面积和白度等测试手段对煅烧前后的微硅粉样品进行了分析. 实验结果表明:在 600 ℃、4 h 煅烧时微硅粉的除碳效果最佳,煅烧后样品中碳的质量分数由 1.96% 下降到 0.65%;样品主要成分二氧化硅晶体结构并未变化,仍旧为非晶态,煅烧后仍出现了碳化硅的特征峰,表明煅烧去除的主要为游离碳;微观形貌分析表明,煅烧后样品微观颗粒粒径在长大,片状物质的含量却明显减少,但是组成颗粒的一次粒子长大并不明显;比表面积测试表明煅烧前后比表面积变化不大,但白度由 31.04 提高到 70.14.

关键词:煅烧;微硅粉;游离碳;白度

中图分类号:TQ172

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.004

0 引 言

微硅粉,亦称硅灰或凝聚硅灰,是铁合金在冶炼硅铁和工业硅(金属硅)时,矿热电炉内产生大量挥发性很强的 SiO₂ 和 Si 气体,气体排放后与空气迅速氧化冷凝沉淀而成^[1-3],后经特别设计的收尘器收集得到的粉体材料,其主要成分为粒度为 0.1~0.5 μm 之间非晶态的球状二氧化硅粒子.因为微硅粉质量比较轻,通常还需要用加密设备进行加密以方便储存和运输.其被广泛应用于建筑、冶金、水泥、化工、耐火材料等领域^[4-8].

由于铁合金冶炼过程中一般都使用了大量的碳质还原剂,所以微硅粉中除了 SiO₂ 之外,也夹带有少量杂质,如游离 C、Fe₂O₃、CaO、K₂O、Na₂O 等^[9-11].微硅粉的颜色也随着 C、Fe₂O₃ 含量的增高,色泽由白、灰白到灰、深灰变化.就其质量而言, SiO₂ 含量越高,颜色淡白为好.而绝大部分通过收集铁合金冶炼烟气方式所得到的微硅粉一般颜色较暗,其白度一般为 30~50.微硅粉应用于需要较高白度的地方时,这就会有成为主要问题.其白度低主要原因在于里面含有质量分数大约为

3% 的碳.姜子炎^[12]等人研究了使用流化床法除去微硅粉游离碳工艺,结果表明对游离碳的去除效果不错.不过该方法对设备要求较高,增加了产品的生产成本.煅烧是工业生产中非常普遍、设备要求简单且成本相对低廉的一种工艺方法,而采用直接煅烧的方法除碳以提高微硅粉白度的相关研究未见报道.本实验将微硅粉直接煅烧,探讨了温度对除碳的影响,并采用同步热分析(TG-DSC)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、比表面积(BET)、白度等测试手段对微硅粉煅烧前后的形貌、成分、结构和白度进行了表征.结果表明,经 600 ℃、4 h 煅烧之后,微硅粉中 SiO₂ 晶型仍为非晶态,BET 基本无变化,碳的质量百分数由 1.96% 下降到 0.65%,白度则由 31.04 提高到 70.14.结果说明本方法能很好去除微硅粉中游离碳,能有效提高白度,提高了微硅粉的应用价值.

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用微硅粉来自某铁合金厂家,其主要成分见表 1.

表 1 实验所用微硅粉的主要成分

Table 1 The chemical composition of silicon fume in the experiments

样品	灼烧减量/% (自然基)	灼烧减量/% (干基)	w(SiO ₂)/ %	w(Ca)/ %	w(Mg)/ %	w(Mn)/ (mg/kg)	w(Fe)/ (mg/kg)	w(Al)/ (mg/kg)	w(Cu)/ (mg/kg)
微硅粉	2.14	1.46	92.09	0.97	0.30	68.00	780	40.62	0.002

说明:灼烧减量(自然基):烧失物包括自由水和其他;灼烧减量(干基):烧失物不包括自由水;自然基灼烧减量-干基灼烧减量=加热减量

收稿日期:2014-04-14

作者简介:毛静(1985-),女,湖南岳阳人,助理工程师,硕士.研究方向:环境工程.*通信联系人.

1.2 实验方法及仪器

测定物质的白度通常以氧化镁为标准白度 100%,并定它为标准反射率 100%,以蓝光照射氧化镁标准板表面的反射率百分率来表示试样的蓝光白度,反射率越高,白度越高,反之亦然^[13]. 对于实验原料,首先将原始微硅粉在 550、600、650、700℃及900℃条件下在箱式电阻炉中煅烧 4h 之后的烧失量,从而确定其最佳煅烧温度. 然后采用了 XRD、TG-DSC、SEM、BET、白度等测试手段对实验样品的形貌、成分、结构和白度进行了表征. 实验所用仪器和设备型号等见表 2.

表 2 实验所用仪器设备

Table 2 Instruments and equipments in the experiments

仪器设备	型号	生产厂家
箱式电阻炉	SX-12-16	武汉中亚仪器有限公司
XRD	D8 Advance	德国 BRUKER 公司
TG-DSC	STA 409 PC/ 4/H LUXX	德国 Netzsch 公司
SEM	JSM-5510LV	日本电子株式会社
BET	NOVA2200e	美国康塔仪器公司
白度仪	WSD-3C	北京康光仪器有限公司

2 实验结果与分析

2.1 煅烧工艺条件的确定

微硅粉中含有一定量的游离碳,而游离碳的含量直接影响了微硅粉的白度等性质. 实验过程中发现,当煅烧时间小于 4 h 时,煅烧产物颜色不均匀,肉眼观察有一部分灰色物质,说明微硅粉中的游离碳未反应完全;当反应时间≥4 h 时,肉眼观察颜色基本无变化,因此煅烧时间选为 4 h. 图 1 是原始微硅粉在空气气氛下的 TG-DSC 曲线. 从样品的 DSC 曲线中可以看出,样品在 76.3℃有一个吸收峰,可能为微硅粉表面的吸附水蒸发引起的;523.3℃有一个放热峰,其应该是游离碳燃烧放热峰. 从样品的热重 TG 曲线可以看出,样品的重量是一个先略有增加后减少、600℃左右渐趋平稳过程.

为了进一步定量研究煅烧温度对游离碳的除去影响,本文还使用碳硫仪研究了在箱式电阻炉中,原始样品分别在 550、600、650、700℃及900℃条件下煅烧 4 h 之后的除碳、除硫以及上述温度下样品的烧失量情况,如图 2 所示. 从图 2 原始样品的碳硫仪定碳曲线可以清楚地看到,原始样品的碳质量分数约为 1.96%,而 600℃煅烧后的碳质

量分数为 0.65%,游离碳去除率达到66.8%. 此外,900℃煅烧后的碳质量分数为0.61%,与 600℃相比,仅仅降低了 0.04%,说明 600℃时样品中的游离碳基本消耗完全,与图 1 中样品的 TG 曲线结果相吻合. 因此,考虑到经济因素和除碳效率,煅烧温度选为 600℃即可.

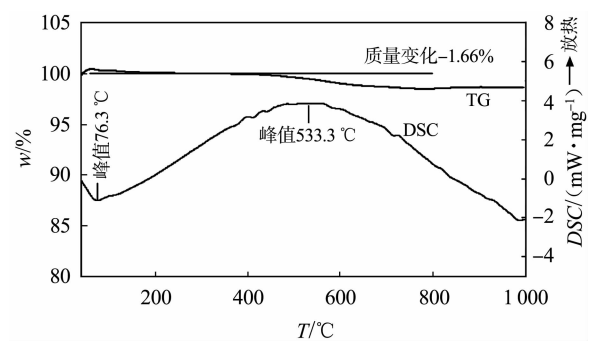


图 1 原始样品空气气氛下 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curve of the original sample under the air astomsphere

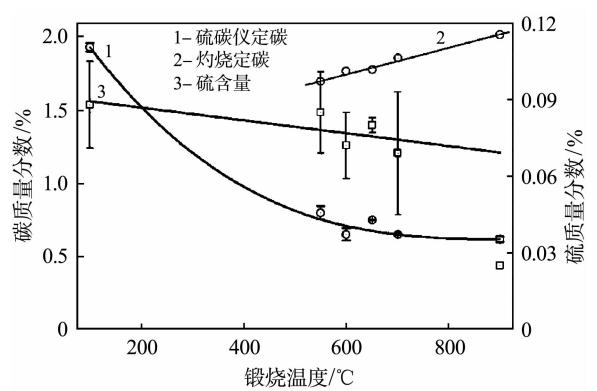


图 2 原始样品空气气氛下定碳曲线

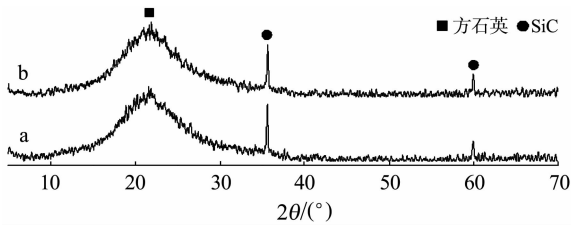
Fig. 2 Carbon curve of the original sample under the air astomsphere

2.2 煅烧对微硅粉性质的影响

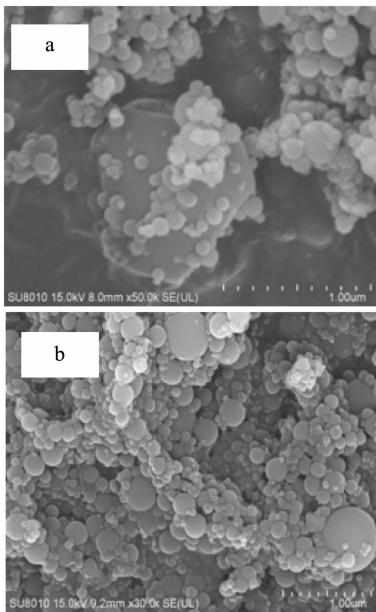
2.2.1 煅烧对 SiO₂ 晶型的影响 图 3 为微硅粉最佳煅烧工艺前后的 XRD 花样. 从图中可以看到,样品煅烧前后衍射花样基本无任何变化,均在 2θ=22°左右有一个非晶态的弥散峰,该峰与方石英(高温石英)接近,也很好反应了微硅粉高温形成的特点. 此外,图 3 中 2θ= 37°和 60°左右还有两个尖锐的结晶峰,对比标准 PDF 卡片发现为 SiC 的两个特征峰(JCPDS 29-1129),说明杂质中含有碳化硅,在本煅烧工艺对 SiC 去除效果不大.

2.2.2 煅烧对形貌影响 为了对样品最佳煅烧工艺前后的微观形貌及结构进一步了解,作者用场发射扫描电镜观察对样品进行了测试,如图 4 所示. 其中,图 4(a)为原始微硅粉的 SEM 照片,图

4(b)为样品 600 ℃、4 h 煅烧后的 SEM 照片. 从照片中可以看到, 颗粒为一个一个团聚在一起的非常规则的小球, 其一次粒子的粒径非常小, 大部分达到了纳米级别. 图 4(a)中还可以很清楚的看到片状结构的物质, 应该是杂质碳和碳化硅晶体. 而经过 600 ℃、4 h 的煅烧后, 样品依然呈现为由一个一个很规则的圆球团聚在一起的团聚体, 其一次粒子的粒径比较小, 玻璃态的 SiO₂ 结晶长大并不明显, 但是片状结构的物质含量明显减少.

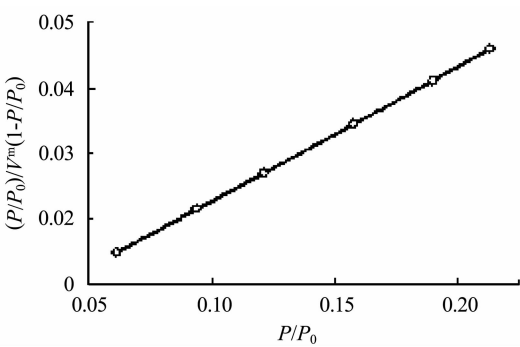


a 为煅烧前, b 为煅烧后
图 3 样品煅烧前后的 XRD 衍射花样
Fig. 3 XRD parttens of the samples

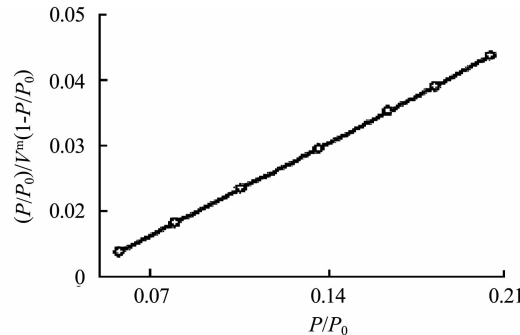


a 为煅烧前, b 为煅烧后
图 4 样品煅烧前后 SEM 照片
Fig. 4 SEM of the samples

2.2.3 煅烧对 BET 的影响 图 5 为样品最佳煅烧工艺前后的氮气吸附脱附曲线. 测试结果显示, 煅烧前样品的比表面积为 21.066 m²/g, 煅烧后为 BET 比表面积为 21.046 m²/g, 变化不大. 究其原因, 结合 SEM 照片和粒度测试结果可知, 虽然整个颗粒粒径在长大, 但是其一次粒子长大并不明显, 煅烧后并未出现多孔状物质, 因此其比表面积变化不显著.



(a) 煅烧前



(b) 煅烧后

图 5 样品煅烧前后氮气吸附脱附曲线
Fig. 5 The nitrogen adsorption and desorption curves of the samples

2.2.4 煅烧对白度的影响 白度表示物质表面白色的程度, 以白色含有量的百分率表示. 微硅粉的白度大小直接影响其具体的应用. 测试结果显示, 原始样品煅烧前其白度为 31.04, 煅烧后的白度达到 70.14, 白度值增加了 126%, 差异明显.

3 结 语

实验通过定碳和 TG-DSC 的方法确定了微硅粉的最佳煅烧工艺条件, 采用 XRD、SEM、BET、白度等测试手段对最佳工艺条件下煅烧前后样品的形貌、成分、结构和白度进行了表征. 研究结果表明:

- a. 微硅粉煅烧的最佳工艺条件为 600 ℃、4 h;
- b. 对比最佳工艺条件下煅烧前后微硅粉各种性能测试结果可以得到, 煅烧之后微硅粉中 SiO₂ 晶型并未发生改变, 游离碳去除效果明显, 其去除率达到 66.8%, 白度提高了 126%, 比表面积则变化并不明显.

致 谢

本研究得到武汉工程大学分析测试中心老师的大力支持, 在此致以衷心的感谢!

参考文献:

[1] ZHANG Peng, LI Qingfu. Fracture properties of pol-

- propylene fiber reinforced concrete containing fly ash and silica fume[J]. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2013, 5(2): 665-670.
- [2] Vipul Thakur, Dheeraj Mandloi, Deepak Khare, et al. Significance of silica fume in enhancing the quality of concrete[J]. International Journal of Engineering Research, 2013, 2(2): 91-96.
- [3] 刘晓华, 盖国胜. 微硅粉在国内外应用概述[J]. 铁合金, 2007, 196(5): 41-44.
LIU Xiao-hua, GAI Guo-sheng. Application of micro-silica at home and abroad[J]. Ferro-Alloys, 2007, 196(5): 41-44. (in Chinese)
- [4] MAZLOOM M, RAMEZANIANPOUR A A, BROOKS J J. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2004, 26: 347-357.
- [5] DAMGIR R M, GHUGAL Y M. Compressive strength for FRC member using silica fume[J]. International Journal of Engineering Science and Technology, 2011, 3(1): 356-357.
- [6] 周爱军, 钟毅, 张皖苏, 等. 补强剂对遇水膨胀橡胶的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(3): 62-65.
ZHOU Ai-jun, ZHONG Yi, ZHANG Wan-su, et al. Influence of reinforcing filler on water swelling rubber[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(3): 62-65. (in Chinese)
- [7] 郑聚成, 向腾瑞, 林志东. 纳米白炭黑增强丁苯橡胶材料的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(3): 44-47.
ZHENG Ju-cheng, XIANG Teng-rui, LIN Zhi-dong. Characterization and preparation of silica/styrene butadiene rubber nanocomposites[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(3): 44-47. (in Chinese)
- [8] LI Yongchao, LI Tielong, JIN Zhaohui. Stabilization of FeO nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(7): 1211-1218.
- [9] 茅康林, 乔维. 硅业微硅粉的发展前景[J]. 有色金属设计, 2011, 38(4): 55-57.
MAO Kang-lin, QIAO Wei. Talking about development prospects of silica fume[J]. Nonferrous Metals Design, 2011, 38(4): 55-57. (in Chinese)
- [10] 张德懿, 冯辉霞, 雒和明, 等. 利用废弃微硅粉制备纳米 SiO₂ 粉体[J]. 粉煤灰综合利用, 2009(5): 18-20.
ZHANG De-yi, FENG Hui-xia, LUO He-ming, et al. Preparing of nano-silica from waste light silicon ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2009(5): 18-20. (in Chinese)
- [11] 唐建新, 吕艳红, 李传山, 等. 固体废弃物微硅粉应用研究进展[J]. 现代陶瓷技术, 2013(4): 17-21.
TANG Jian-xin, LÜ Yan-hong, LI Chuan-shan, et al. Research progress in application of solid waste silicon ash[J]. Advanced Ceramics, 2013(4): 17-21. (in Chinese)
- [12] 姜子炎, 铁生年, 汪长安. 流化床法除去微硅粉游离碳工艺研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(1): 19-23.
JIANG Zi-yan, TIE Sheng-nian, WANG Chang-an. Research on remove free carbon in silica fume by fluidized bed [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(1): 19-23. (in Chinese)
- [13] 王晋海, 张新丽. 白度的目视评价和仪器度量[J]. 现代涂料与涂装, 2006(6): 47-49.
WANG Jin-hai, ZHANG Xin-li. Visual evaluation and instrumental measurement of whiteness [J]. Modern Paint & Finishing, 2006(6): 47-49. (in Chinese)

(下转第 29 页)