第 17 卷 第 6 期
2011 年 12 月
中国粉体技术
CHINA POWDER SCIENCE AND TECHNOLOGY
Vol.17 No.6
Dec. 2011
doi:10.3969/j.issn.1008-5548.2011.06.004

以石英为原料制备白炭黑的实验研究

刘海峰，彭同江，马国华，孙红娟，雷 翼

（西南科技大学 分析测试中心，四川 绵阳 621010）

摘要：为研究白炭黑的制备工艺，以石英原矿、浓硫酸、Na_2CO_3 和 NaOH 为原料，利用煅烧-淬冷-硫酸酸洗工艺制备质量分数大于 99% 的高纯石英粉，并利用煅烧-沉淀法制备非晶白炭黑。采用 X 射线荧光（XRF）和 X 射线衍射（XRD）等手段研究钠源（Na_2CO_3）与石英比例、不同钠源（NaOH）等对白炭黑品质的影响。结果表明：将石英与 Na_2CO_3 或 NaOH 混合煅烧后制成溶液，通入 CO_2 气体后可生成非晶白炭黑，最佳工艺条件为：$n(Na_2CO_3):n(SiO_2)=1:1$，混合物在 1 250 ℃下煅烧 2.5 h。

关键词：白炭黑；石英；煅烧
中图分类号：TN304.2，TD985　　**文献标志码**：A
文章编号：1008-5548(2011)06-0011-03

Experimental Study of White Carbon Black Prepared from Quartz

Liu Haifeng, *Peng Tongjiang*, *Ma Guohua*, *Sun Hongjuan*, *Lei Yi*
(Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to study the industrial preparing process of white carbon black, high-purity quartz powder which mass fraction was more than 99% was prepared by calcination-quenching-dip in sulfuric acid process and white carbon black was prepared by calcination-deposition using quartz ore, concentrated sulfuric acid, sodium carbonate and sodium hydroxide as raw materials. Through X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and X-ray diffraction (XRD), the effects of the ratio of sodium source (Na_2CO_3) and quartz ratio, the sodium source (if replaced by NaOH) on the preparation of white carbon black were studied. The results showed that the amorphous white carbon black prepared by heat-treating the mixture of Na_2CO_3 and quartz powders, dissolving the heat-treated powder and insufflating CO_2 gas into the solution. In addition, the best conditions of preparing white carbon black were obtained: $n(Na_2CO_3):n(SiO_2)=1:1$, the mixture of Na_2CO_3 and quartz was heat-treated at 1 250 ℃ for 2.5 h.

Key words: white carbon black; quartz; calcination

石英是自然界最常见、应用最广泛的非金属矿物原料，其化学成分为 SiO_2。随着国民经济和科学技术的飞速发展，石英砂的应用已不再局限于玻璃制品，更多地开始进入高新技术产业领域，如半导体技术、光纤通讯电缆材料以及国防科技尖端等诸多方面[1-2]。白炭黑即非晶态二氧化硅，又名水合二氧化硅，分子式为 $SiO_2\cdot nH_2O$，是一种白色、无毒、无定型微细粉状物，具有多孔性、高分散、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧和电绝缘性好等优异性能，广泛应用于农业化学、日用化工等诸多领域[3-5]。白炭黑按其制备方法可分为物理法和化学法[6]。用物理法制备的白炭黑产品档次不高，橡胶行业所需的白炭黑填料通常是采用化学法生产的。化学法可分为干法热解法（包括气相法和电弧法）和湿法，湿法按其生成特征又可分为沉淀法（包括硫酸沉淀法、盐酸沉淀法、硝酸沉淀法、二氧化碳沉淀法和水热法）和凝胶法（包括普通干燥类和气凝胶类）[7-10]。

本文中采用石英原矿、浓硫酸、碳酸钠和氢氧化钠为原料，利用煅烧-淬冷-硫酸酸洗工艺制备高纯石英粉体，然后利用煅烧-沉淀法制备白炭黑。通过 X 射线荧光（XRF）、X 射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）等手段研究了钠源（Na_2CO_3）与石英比例、不同钠源（NaOH）等对白炭黑品质的影响。

1 实验

1.1 实验原理

Na_2CO_3 与石英（SiO_2）在常温下不反应，但是在高温下能反应生产硅酸钠，反应方程式为：

$$Na_2CO_3+nSiO_2\rightarrow Na_2O\cdot nSiO_2+CO_2\uparrow。$$

NaOH 与石英（SiO_2）在常温下能缓慢反应，在高温下反应速度会加快，其反应方程式为：

$$2NaOH+nSiO_2\rightarrow Na_2O\cdot nSiO_2+H_2O\uparrow。$$

将反应生成的硅酸钠溶于水中，形成硅酸钠溶液。再通入二氧化碳气体，由于碳酸的酸性比硅酸的酸性强，所以在通入 CO_2 气体能将 SiO_2 换出来。其反应方程式为：

$$Na_2SiO_3+CO_2+nH_2O\rightarrow Na_2CO_3+SiO_2\cdot nH_2O。$$

反应生成的 $SiO_2\cdot nH_2O$ 即为白炭黑，将此过滤、水

收稿日期：2011-05-23，修回日期：2011-07-21。
基金项目：国家自然科学基金项目，编号：51002126。
第一作者简介：刘海峰（1983-），男，硕士，讲师，主要研究方向为纳米材料与功能材料。电话：0816-2419016，E-mail：liuhaifengdeai@yahoo.com.cn。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

洗、烘干，即得白炭黑样品。

1.2 实验原料与设备

主要原料：石英原矿（产自四川江油）；浓硫酸，质量分数为 98%；Na_2CO_3，分析纯；NaOH，分析纯。

主要设备：YB 型电子天平、DZKW-4 型水浴锅、DF-101S 智能集热式磁力搅拌器、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱、KYM-S 型快速研磨机、TMF-4-13 型陶瓷纤维高温炉。

1.3 样品制备

以石英为原料制备白炭黑的实验步骤如下：

1）石英的破碎。取石英块体原矿用蒸馏水清洗，在 100 ℃干燥 15 min；将烘干的石英块体放入高温炉中在 850 ℃下煅烧 1 h；将煅烧好的石英块体在高温下从炉中取出，放入装满蒸馏水的盆中淬冷，然后用蒸馏水水洗，100 ℃干燥 20 min；将煅烧后的石英碎块各取 100.00 g 用快速研磨机研磨 5 min 制得石英粉体；

2）石英粉体的提纯。称取 10.00 g 石英粉体放入 50 mL 烧杯中，置于 50 ℃水浴锅中；称取 30.00 g 配制好的质量分数为 20%的硫酸溶液，将称量好的硫酸溶液倒入装有石英粉体的烧杯中并搅拌 3 h；过滤至洗液 pH 值约为 7；滤渣在 100 ℃干燥 1.5 h，取出用玛瑙研钵研磨 10 min。

3）白炭黑的制备。用电子天平称取 5.00 g 石英粉体和一定量的 Na_2CO_3 或 NaOH，搅拌均匀后装入坩埚；将坩埚放入高温炉中，在 1 250 ℃下反应时间 2 h；冷却后将坩埚洗净放入加蒸馏水的烧杯中，在水浴锅中温度为 85 ℃条件下进行溶解，形成硅酸钠溶液；将硅酸钠溶液冷却到室温，取其清液，并通入 CO_2 气体，将析出的絮状物体过滤，用蒸馏水水洗 5 次，在 50 ℃下干燥 20 min，取出样品用研钵研磨 10 min，制得白炭黑。

1.4 样品分析

提纯石英粉体的化学成分及纯度检测是利用荷兰帕纳科公司产 Axios 型波长色散 X 射线荧光光谱仪完成的。测试条件：IQ+无标半定量分析系统；制样方法：粉末压片。样品的晶体结构分析利用荷兰帕纳科公司生产的 X′Pert PRO 型 X 射线衍射仪完成。测试条件：Cu 靶，管压 40 kV，管流 40 mA；X′Celerator 超能探测器；连续扫描，步宽 0.03°，每步停留 30 s。选取在 $n(Na_2CO_3)$∶$n(SiO_2)$=1∶1 条件下制得的白炭黑样品，利用英国 Leica Cambridge LTD 公司生产的 S440 型扫描电镜对其进行形貌及粒度分析。测试条件：加速电压为 20 kV，放大倍数 2 000。

2 结果与讨论

2.1 提纯后石英粉体原料的结构及化学成分分析

图 1 为提纯后石英粉体原料的 X 射线衍射

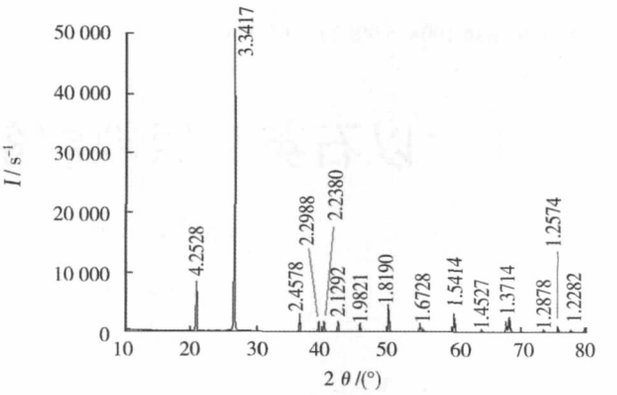

图 1 提纯后石英粉体原料的 X 射线衍射谱图

Fig.1 XRD pattern of purified quartz powder material

（XRD）图谱。利用 X′Pert HighScore Plus 软件分析此图谱得出，d 值为 4.256 8、3.341 7、2.457 8、2.298 8、2.238 0、2.129 2、1.982 1、1.818 9、1.672 8、1.541 4、1.452 7、1.371 4、1.287 8、1.257 4、1.228 2 Å 时分别对应于标准卡片 00-046-1045（石英 SiO_2）的（100）、（101）、（110）、（102）、（111）、（200）、（201）、（112）、（202）、（211）、（113）、（301）、（104）、（302）、（220）晶面。衍射峰均尖锐，未发现其它物质的衍射峰，说明此石英原料粉体结晶很好，纯度也较高。

表 1 所示为提纯后石英粉体原料的 X 射线荧光（XRF）分析数据。由表可以看出，提纯后石英粉体原料中 SiO_2 质量分数大于 99%，纯度较高，仅含少量的杂质。这与前面 XRD 的分析结果是一致的。

表 1 提纯后石英粉体原料的 XRF 数据

Tab.1 XRF data of purified quartz powder material

化学组分	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	P_2O_5	SO_3	Cl
质量分数/%	99.83	0.03	0.02	0.03	0.07	0.03

2.2 碳酸钠与石英比例对合成白炭黑的影响

图 2 所示为不同碳酸钠与石英比例合成白炭黑样品的 XRD 图谱。由图分析可知，在 $n(Na_2CO_3)$∶$n(SiO_2)$=1∶1、2∶1 条件下合成的样品都属于非晶态，未发现其它物质的结晶峰，质轻而疏松，说明合成的样品为非晶态的 SiO_2，即白炭黑。由在 $n(Na_2CO_3)$∶$n(SiO_2)$=4∶1 条件下合成样品的 XRD 图可以看出，合成样品基本为非晶态物质，但发现了其它物质的衍射峰；经分析，d 值为 3.069 6、2.642 2、2.438 6、2.252 9 Å 均属于 $Na_2Si_2O_5$ 的特征衍射峰（标准卡片 00018-1242）。

以上分析可以看出，以 Na_2CO_3 和石英为原料合成白炭黑的理论物质的量比为 1∶1，但在 $n(Na_2CO_3)$∶$n(SiO_2)$=1∶1 甚至 $n(Na_2CO_3)$∶$n(SiO_2)$=2∶1 条件下均可合成完全非晶态的白炭黑样品，而当 Na_2CO_3 过量时，不利于合成完全非晶态的白炭黑样品，合成的样品里

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

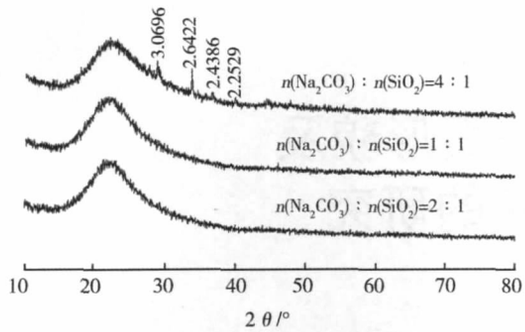

图 2　不同 Na_2CO_3 与石英比例合成白炭黑样品的 X 射线衍射谱图

Fig.2　XRD patterns of white carbon black samples prepared with different ratios of Na_2CO_3 and quartz

便含有结晶的 $Na_2Si_2O_5$，因此，可将 $n(Na_2CO_3)$:$n(SiO_2)$ 控制在 1:1~2:1，便可合成完全非晶态的白炭黑样品；考虑到生产成本，从而选择 $n(Na_2CO_3)$:$n(SiO_2)$=1:1。

2.3　氢氧化钠与石英比例对合成白炭黑的影响

采用 NaOH 为钠源合成白炭黑，以研究不同钠源对合成白炭黑的影响。图 3 所示为以 NaOH 为钠源合成白炭黑样品的 XRD 图谱。可以看出，在 $n(NaOH)$:$n(SiO_2)$=1:1、2:1、4:1 的条件下合成的白炭黑样品的 XRD 图谱上均出现了结晶 $Na_2Si_2O_5$ 的特征衍射峰。同以 Na_2CO_3 为钠源合成白炭黑样品的情况相比，说明在以石英为原料合成白炭黑时，利用强碱性的 NaOH 为钠源的效果较差，不如以 Na_2CO_3 为钠源合成的白炭黑样品效果好。

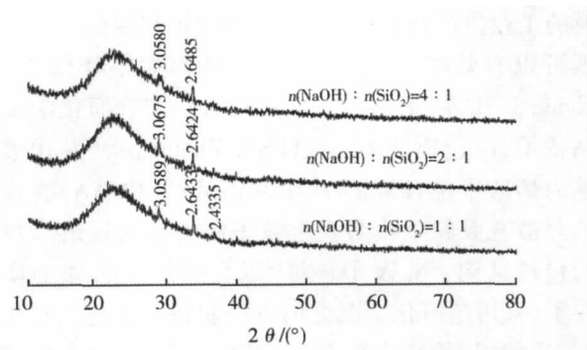

图 3　不同 NaOH 与石英比例合成白炭黑样品的 X 射线衍射谱图

Fig.3　XRD patterns of white carbon black samples prepared with different ratios of NaOH and quartz

2.4　白炭黑样品的形貌及粒度分布

图 4 所示为 $n(Na_2CO_3)$:$n(SiO_2)$=1:1 条件下制得白炭黑样品的 SEM 图像。可以看出，制得白炭黑粉体颗粒均近似球形，分散良好，不团聚，球形颗粒的粒径约 2~3 μm，粒度分布窄。

3　结论

1）以石英为原料，通过与 Na_2CO_3 或 NaOH 粉末混合煅烧后制成溶液，通入 CO_2 气体后，可生成非晶态的白炭黑样品，简单易行，成本较低；

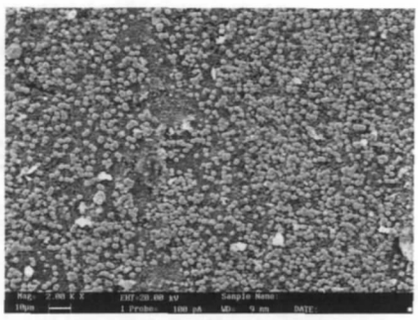

图 4　$n(Na_2CO_3)$:$n(SiO_2)$=1:1 条件下制得白炭黑样品的扫描电镜图像

Fig.4　SEM image of white carbon black sample prepared with $n(Na_2CO_3)$:$n(SiO_2)$=1:1

2）以石英为原料，利用煅烧–沉淀法制备非晶态白炭黑的最佳工艺条件为：$n(Na_2CO_3)$:$n(SiO_2)$=1:1，混合粉末在 1 250 ℃下煅烧 2.5 h。

3）利用强碱性 NaOH 为钠源制备的白炭黑样品中存在结晶 $Na_2Si_2O_5$，说明利用煅烧–沉淀法制备非晶态白炭黑的钠源不适合用 NaOH。

致谢：感谢西南科技大学横向项目（编号：09zh0173）对本研究的支持！

参考文献（References）：

[1] 葛鹤松，李舟，李浩，等. 天然粉石英超细提纯试验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊，2010(4)：30–33

[2] 阎勇，姜政志，朱伟长，等. 石英粉提纯工艺研究[J]. 非金属矿，2008，31(5)：14–16

[3] ZHANG Bin，LIN Yan，TANG Xiaoning，et al. Mechanism of antibacterial activity of silver and praseodymium-loaded white carbon black[J]. Journal of Rare Earths，2010，28：442–445

[4] LIU Bo，SUN Jialin，TANG Guangsheng，et al. Effects of nanometer carbon black on performance of low-carbon MgO–C composites[J]. Journal of Iron and Steel Research，2010，17(10)：75–78

[5] 李索英，钱海燕. 白炭黑的制备与应用现状[J]. 无机盐工业，2008，40(1)：8–10

[6] 谭鑫，钟宏. 白炭黑的制备研究进展[J]. 化工技术与开发，2010，39(7)：25–31

[7] 李歌，马鸿文，邹丹. 高铝粉煤灰碱溶脱硅液制备白炭黑的实验研究[J]. 矿物学报，2010(增刊)：174–175

[8] 郑林义，徐初阳，张明旭，等. 煤矸石低温煅烧法制备白炭黑[J]. 矿冶工程，2010，30(5)：100–103

[9] 王光芳，于波，孙德，等. 气相法纳米白炭黑的表面疏水改性[J]. 橡胶工业，2010，57(11)：664–667

[10] 陈霞. 影响气相法白炭黑质量的因素及处理措施[J]. 河南化工，2010，27(10)：37–38

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net