

煤矸石酸碱一步催化法制备 SiO₂ 气凝胶

刘维海¹, 李淑敏², 武泽民², 杨波², 张德忠², 陈欢乐¹, 夏晨康¹, 尚阳², 胡博², 张鑫源¹, 苗洋¹, 高峰¹

1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;
2. 阳煤集团纳谷(山西)气凝胶科创城管理有限责任公司, 山西 阳泉 045000

中图分类号: TD849+.5; TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0165-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.024

摘要 以山西朔州煤矸石为单一硅源, 采用酸碱一步催化法制备超疏水二氧化硅气凝胶材料。通过单因素浸出试验, 考察了盐酸浓度和酸浸温度对氧化铝浸出的影响、氢氧化钠浓度和碱浸温度对二氧化硅浸出的影响、酸碱一步催化时盐酸浓度对气凝胶的影响。结果表明: 当酸浸过程中盐酸浓度为 3 mol/L、酸浸温度 100 °C、氢氧化钠浓度 3 mol/L、碱浸温度 80 °C、酸碱一步催化过程中的盐酸浓度为 2 mol/L 时, 氧化铝浸出率达 81.26%、二氧化硅浸出率达 86.53%, 气凝胶样品的表观密度、比表面积和疏水角分别为 0.04 g/cm³、610.68 m²/g 和 144.8°。该技术为煤矸石的综合利用提供了一种有效途径。

关键词 煤矸石; 酸碱一步催化法; 废物处理; 二氧化硅; 气凝胶; 常压干燥

引言

二氧化硅气凝胶包含 98% 以上的空气和 2% (高度) 交联网络结构形式的固体二氧化硅^[1]。气凝胶具有独特的纳米多孔结构, 有极低的密度、高透光率和极低的热导率以及较大的表面积^[2]等特性, 使其可以应用在催化剂^[3]、透明隔热材料^[4]、薄膜^[5]、反射隔热涂料^[6]、药物释放系统^[7]等领域中。随着研究者们对二氧化硅气凝胶制备的研究, 发展出以水玻璃为硅源的硅酸盐前驱体, 以及正硅酸乙酯 (TEOS)、正硅酸甲酯 (TMOS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、多聚硅氧烷 (PEDS)、倍半硅氧烷 (POSS) 等硅醇盐为硅源前驱体^[8]。黄健等^[9]以正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 以 NH₄F 为催化剂, 常压干燥制备出比表面积为 667 m²/g 的 SiO₂ 气凝胶材料。有机前体制备的二氧化硅气凝胶不含有杂质, 且比表面积较高, 生产二氧化硅气凝胶的前驱体一般用昂贵的有机前体^[10]。由于高额的生产成本限制了气凝胶的大批量生产。为了节约成本, 可选用煤矸石做二氧化硅气凝胶的原料。据统计, 我国目前煤矸石累计存量达 70 亿 t 以上, 仍以 3.0~3.5 亿 t/a 的速度增加^[11]。煤矸石堆积占用大量的土地和污染环境^[12], 合理利用

煤矸石的问题迫在眉睫。就目前而言大多产品利用煤矸石的附加值比较小且利用率不高, 如生产水泥、砖、沸石和肥料等^[13]。煤矸石制备气凝胶不但使废弃物资源化利用, 而且可以实现煤矸石的高附加值利用。

目前针对煤矸石制备二氧化硅气凝胶方面研究较少, 主要利用有机硅来提高硅含量。Zhu 等^[14]以煤矸石为原料, 通过常压干燥法制备出表观密度为 0.255 9 g/cm³ 的疏水性 SiO₂ 气凝胶。虽然利用煤矸石为单一硅源制备出二氧化硅气凝胶, 但其表观密度过高。ZHU 等^[15]以煤矸石为原料, 添加正硅酸乙酯, 制备出比表面积为 600 m²/g 的气凝胶。虽然添加正硅酸乙酯后性能提高, 但大大增加了生产成本, 因此以煤矸石为单一硅源制备气凝胶具有经济效益。在溶胶-凝胶的催化领域, 研究人员一般采用酸碱两步催化法或一步酸催化法来制得湿凝胶, 前者相比后者制备得湿凝胶透光性更好, 且孔结构更加均匀, 在干燥阶段不容易塌缩。酸碱一步催化法不仅兼具酸碱两步催化法的优点, 而且使酸碱两步催化过程简化, 避免了新杂质离子的引入, 本文以煤矸石为单一硅源, 采用酸碱一步催化法, 最终得到超低表观密度、超疏水和高比表面积的二氧化硅气凝胶。

收稿日期: 2021-12-11

基金项目: 阳煤纳谷气凝胶科创城揭榜招标项目 (YK20002)

作者简介: 刘维海 (1997-), 男, 研究生, 主要从事气凝胶的研究, E-mail: 1349487840@qq.com。

通信作者: 苗洋, E-mail: miaoyang198781@163.com。

1 试验材料与方法

1.1 煤矸石组成和物相分析

山西朔州煤矸石化学成分分析结果见表 1。

表 1 山西朔州煤矸石化学成分分析结果 /%
Table 1 Chemical composition analysis of coal gangue from Shuozhou, Shanxi Province

Content	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	IL
Mass	44.44	38.40	0.82	0.25	0.24	14.4

从表 1 可知,该煤矸石中主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃,质量分数合计约 82.84%,其中 SiO₂ 的含量超过 40%,还含有少量的钛、钠、铁等杂质。以上化学组成和物相分析结果表明,煤矸石达到了制备 SiO₂ 气凝胶对原料的要求。

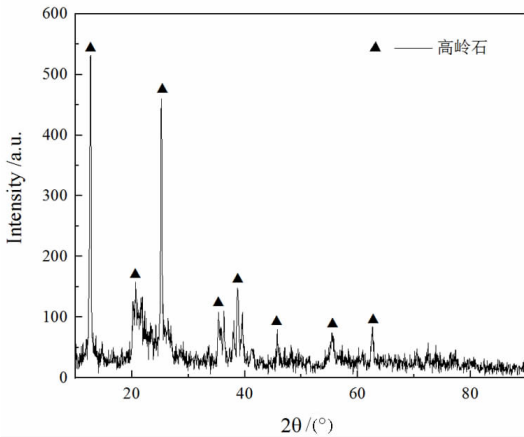


图 1 山西朔州煤矸石 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Shuozhou, Shanxi coal gangue

由图 1 可知,煤矸石主要矿物成分为高岭石,而煤矸石 XRD 谱图中未出现钛铁矿物的衍射峰,这表明钛铁矿含量较少,衍射峰的强度不高。2θ 在 25° 左右有一个较小的馒头峰,说明在煤矸石中主要物相是晶体,含有少量非晶相。

硅主要以高岭石形式存在于煤矸石中,由于高岭石反应活性较低^[16],为充分提取原料中的硅,需要在 850 °C 的温度条件下对煤矸石进行高温活化处理并对活化后的样品进行 XRD 测试。

由图 2 可知,XRD 图谱显示 2θ 在 10° ~ 40° 之间有一个明显的馒头峰,说明样品中非晶态占主要部分;在 2θ 为 30° 左右时有一个明显的强峰,说明煅烧后的煤矸石含有晶体,而碱浸渣主要成分为莫来石,莫来石在 900 °C 以上才能形成,因此煤矸石中含有少量的莫来石晶体。而高岭石在低温煅烧条件下会先转化为较高反应活性的偏高岭石。随着温度的持续升高,偏高岭石会转化为无定形的二氧化硅与氧化铝^[17]。

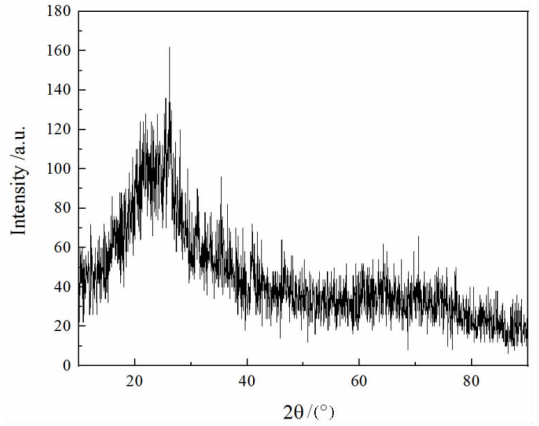


图 2 煅烧后煤矸石 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of calcined coal gangue

1.2 气凝胶制备方法

煤矸石制备二氧化硅气凝胶的流程图如图 3 所示。将煤矸石粉碎、研磨,置于电阻炉中进行煅烧。将活化后的煤矸石采用一定浓度的盐酸溶液进行酸浸去除氧化铝,酸浸渣与一定浓度的氢氧化钠溶液进行碱浸来提取氧化硅,向不同浓度的盐酸中缓慢加入上述最佳碱浸液调节 pH 为 6,溶液快速凝胶,在常温下老化 24 h 后,通过磁力搅拌器打碎,用同体积的无水乙醇浸泡并搅拌 24 h 后抽滤,再与同体积的正己烷浸泡并搅拌 24 h 后抽滤。TMCS 与正己烷之比为 1 : 4 的改性液浸泡湿凝胶,在搅拌的条件下对湿凝胶改性,使凝胶漂浮且溶液分层后静置 12 h。当改性液底部沉淀不再增加时,对漂浮的湿凝胶进行抽滤,然后在通风处干燥 12 h,即可得二氧化硅疏水气凝胶。通过对工艺条件的控制,系统研究不同盐酸浓度、酸浸温度对氧化铝的浸出率的影响;不同的氢氧化钠浓度和碱浸温度对二氧化硅浸出率和偏硅酸钠模数的影响,调节 pH 时的不同浓度盐酸对气凝胶的影响,从而得出煤矸石制备二氧化硅气凝胶的优化制备工艺。

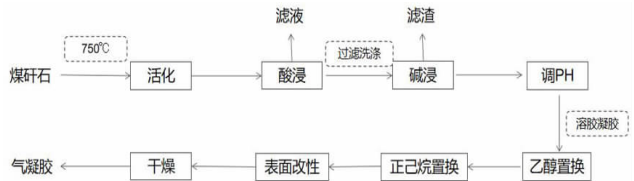


图 3 煤矸石制备二氧化硅气凝胶的流程
Fig. 3 Flow chart of silica aerogel preparation from coal gangue

1.3 检测方法

使用安捷伦 ICP OES 730/Agilent 7700 检测试验中浸出液的硅、铝含量;采用丹东型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相表征检测煤矸石和试验过程中固相产物的物相;用 LYRA 3 XMH 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 SiO₂ 气凝胶的微观形貌;使用中国精微高博生产 JW - BK122W 比表面及孔径吸附仪检测 SiO₂

气凝胶的比表面积和孔径分布;用 JC2000D1 型接触角测量仪测试 SiO₂ 气凝胶疏水性能,以水滴在气凝胶表面的疏水角表示;

气凝胶的表观密度按以式(1)计算:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

式(1)中, ρ 为气凝胶的表观密度, m 为气凝胶的质量, V 为质量为 m 的气凝胶的体积。

2 结果与讨论

2.1 盐酸浓度、酸浸温度和时间对氧化铝浸出的影响

固定酸浸时间为 4 h,考察不同盐酸浓度和酸浸温度对铝浸出率的影响,试验结果分别如图 4 和图 5 所示。

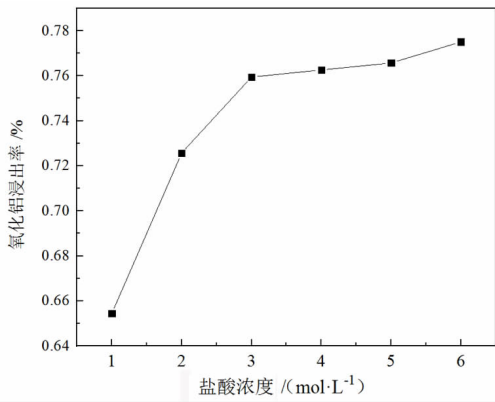


图 4 盐酸浓度对氧化铝浸出的影响

Fig. 4 Effect of hydrochloric acid concentration on alumina leaching

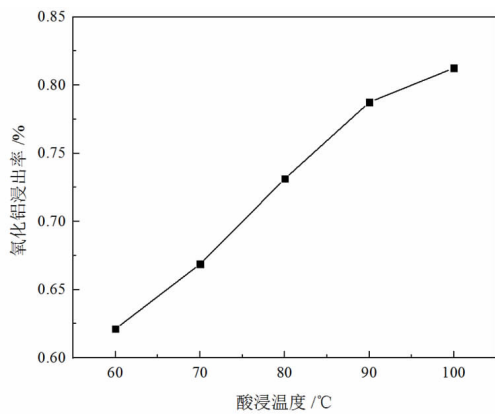
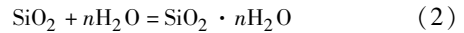


图 5 酸浸温度对氧化铝浸出的影响

Fig. 5 Influence of acid leaching temperature on alumina leaching

由图 4 可知,在浸出时间和酸浸温度(90 °C)相同的条件下,随盐酸浓度的增加,氧化铝与盐酸的反应进

行得愈加彻底,浸出率逐渐升高。盐酸浓度由 1 mol/L 增加至 3 mol/L 时,浸出率上升较为显著;由 3 mol/L 增加至 6 mol/L 浸出率有所上升但增长的幅度较小,这是因为随着盐酸浓度的增加,氧化铝与盐酸反应速度加快,而在 3 mol/L 盐酸中浸出 4 h 后氧化铝已基本反应充分。当酸浸浓度为 3 mol/L 时,浸出率达 75.94%,如果再继续增加盐酸浓度对浸出率提升不大,从试验可得出盐酸浓度为 3 mol/L 较为适宜。在该试验条件下,发现浸出氧化物和剩余干燥残渣的质量和超出原料的 10%,说明部分二氧化硅与水反应生成水合二氧化硅,反应如式(2):



由图 5 可知,在浸出时间和盐酸浓度(3 mol/L)相同的条件下,随着浸出温度的增加,氧化铝与盐酸反应速度加快,氧化铝的浸出率增加。在温度达 100 °C 时,氧化铝浸出率达 81.26%。当酸浸时,溶液由透明变为浅绿色并且随着时间的推移,颜色会缓慢变深,由此可以说明氧化铝不断浸出。4 h 后颜色不再变化,无定形氧化铝基本溶出。

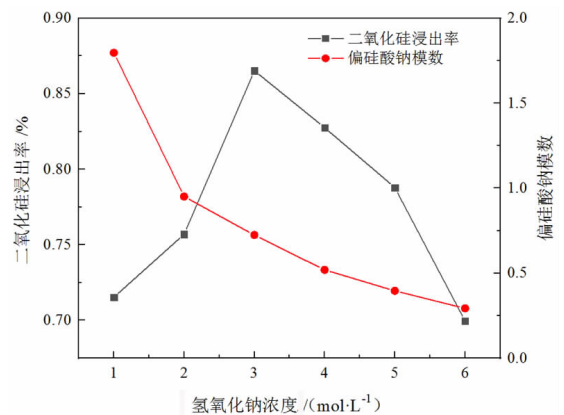


图 6 氢氧化钠浓度对二氧化硅浸出和偏硅酸钠模数的影响

Fig. 6 Influence of sodium hydroxide concentration on silica leaching and sodium silicate modulus

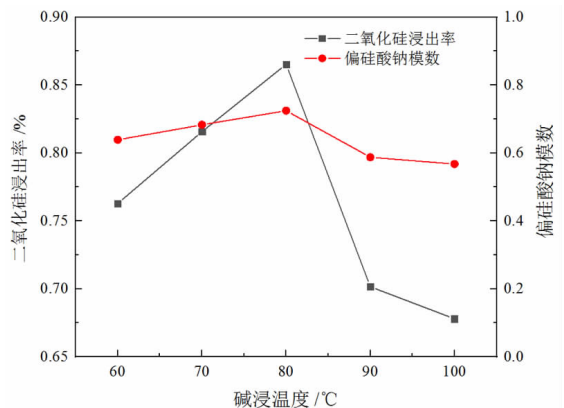


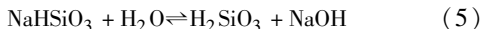
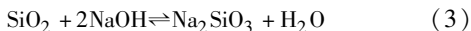
图 7 碱浸温度对二氧化硅浸出和偏硅酸钠模数的影响

Fig. 7 Influence of alkali leaching temperature on silica leaching and sodium silicate modulus

2.2 氢氧化钠浓度和碱浸温度对二氧化硅浸出的影响

固定碱浸时间为 4 h,考察氢氧化钠浓度和碱浸温度对二氧化硅浸出的影响,结果分别如图 6 和图 7 所示。

由图 6 可知,在浸出时间和碱浸温度(80 ℃)相同的条件下,随着氢氧化钠浓度的不断提高,二氧化硅的浸出率呈现先增大后减小的趋势;偏硅酸钠的模数逐渐减小,模数与氢氧化钠的浓度呈现负相关。二氧化硅和氢氧化钠发生的反应如式(3)~(5):



当氢氧化钠浓度由 1 mol/L 增加至 3 mol/L 时,反应速率加快,浸出率增大;当浓度达到 3 mol/L 时,无定形二氧化硅大部分生成偏硅酸钠,浸出率达 72.46%;当浓度由 3 mol/L 增加至 6 mol/L 时,氢氧化钠的浓度过高,抑制偏硅酸钠的水解,使得偏硅酸钠的浓度过高,不利于反应式(3)的进行,从而导致二氧化硅的浸出率降低。

由图 7 可知,在浸出时间和氢氧化钠浓度(3 mol/L)相同的条件下,随碱浸温度的升高,二氧化硅的浸出率和偏硅酸钠模数都呈现先增大后减小的趋势,体现出一定的相关性。在碱浸温度由 60 ℃ 增加至 80 ℃ 时,随着温度升高,反应速率增加,浸出率增大;由 80 ℃ 增加至 100 ℃,浸出率明显降低。由于二氧化硅生成偏硅酸钠为放热反应,随着温度的升高,反应式(3)的反应受到抑制,二氧化硅浸出率减小。当温度为 80 ℃ 时,不仅反应速率较高,而且对反应式(3)的抑制不大,浸出率达 86.53%。

2.3 盐酸浓度对气凝胶的影响

用偏硅酸钠制备湿凝胶时通常采用酸碱两步法调节 pH,使偏硅酸水解缩合。这种方法不仅过程复杂,会耗费过量的酸与氨水,且溶液会被引入杂质。本文通过试验确定了盐酸的浓度,然后将碱浸液缓慢滴加到盐酸中,既保证了在酸性条件下的水解,也防止了杂质的引入。将该方法称为酸碱一步法来调节 pH。

将上述最佳条件下得到的碱浸液缓慢滴入不同浓度的盐酸中,将 pH 调节为 6,通过溶胶凝胶法形成湿凝胶。当盐酸浓度为 1 mol/L 时,偏硅酸的浓度较小,得到的湿凝胶骨架纤细,一碰即碎,制备的气凝胶比表面积只有 490 m²/g;当盐酸浓度为 2 mol/L 时,可形成较高硬度的湿凝胶,制备的气凝胶比表面积高达 610.68 m²/g;当盐酸浓度为 3 mol/L 时,偏硅酸浓度过高,水解过程太过剧烈,生成一簇一簇的絮状物,无法形成凝胶。因此选用 2 mol/L 的盐酸最佳。

2.4 SiO₂ 气凝胶的表征

改性过程中产生的沉淀 XRD 谱图如图 8 所示。

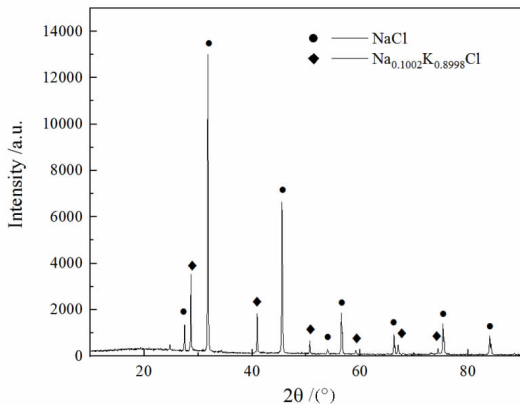


图 8 改性产生的沉淀 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of precipitation produced by modification

为了防止湿凝胶在干燥时坍塌,需要对湿凝胶进行疏水改性处理。疏水改性是指表面改性剂与粒子表面一些基团发生化学反应,以获得疏水稳定的产品。本文试验以 TMCS 为改性剂,对二氧化硅凝胶进行疏水改性。该疏水改性凝胶机理为:凝胶骨架上的羟基被 TMCS 的甲基基团所替代, TMCS 与凝胶骨架表面发生如式(6)的羟基反应:



在改性过程中,改性液中会形成沉淀,由图 8 可知,凝胶在经过多次溶剂置换后,在改性时还会生成大量的氯化钠与氯化钾沉淀。这说明钠离子与钾离子不是全部存在于溶液中,而是吸附在湿凝胶骨架上的,在溶剂置换时保留了下来。凝胶经改性后,使得气凝胶骨架上附着的氯化钠与氯化钾脱离下来,形成沉淀。

二氧化硅气凝胶 XRD 谱图如图 9 所示。

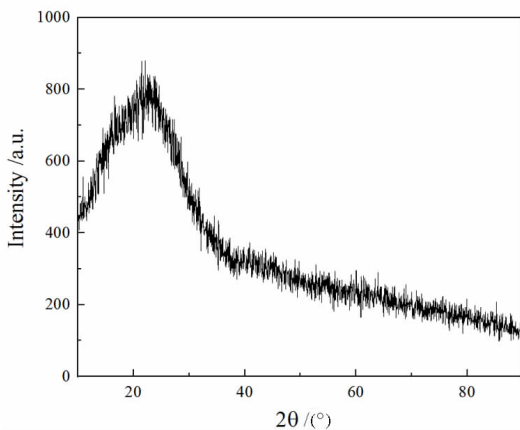


图 9 二氧化硅气凝胶 XRD 谱图
Fig. 9 XRD patterns of silica aerogel

由图 9 可知,衍射角 2θ 在 10°~30° 范围时存在强

而宽的馒头峰,证明 SiO₂ 气凝胶主要为无定形非晶态物质,且无明显强峰出现,气凝胶中不含晶体物质。

扫描电镜观察 SiO₂ 气凝胶的微观形貌如图 10 所示。

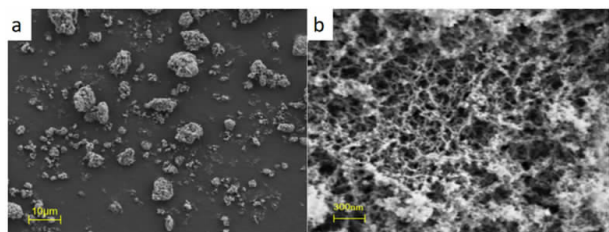


图 10 二氧化硅气凝胶 SEM 照片
Fig. 10 SEM images of silica aerogel

由图 10(a)可知,气凝胶的粒度大部分在 2 ~ 15 μm 之间,颗粒呈现球状结构;由图 10(b)可知, SiO₂ 气凝胶材料的孔隙结构分布较为均匀,孔径大小均小于 50 nm,孔隙分布均匀,骨架明显,呈现出良好的纳米材料的介孔结构,这种极小的纳米材料的孔隙结构赋予了气凝胶材料极好的绝热性能。

采用氮气吸附法对 SiO₂ 气凝胶进行分析, SiO₂ 气凝胶氮气吸附脱附曲线和孔径分布曲线分布如图 11 所示。

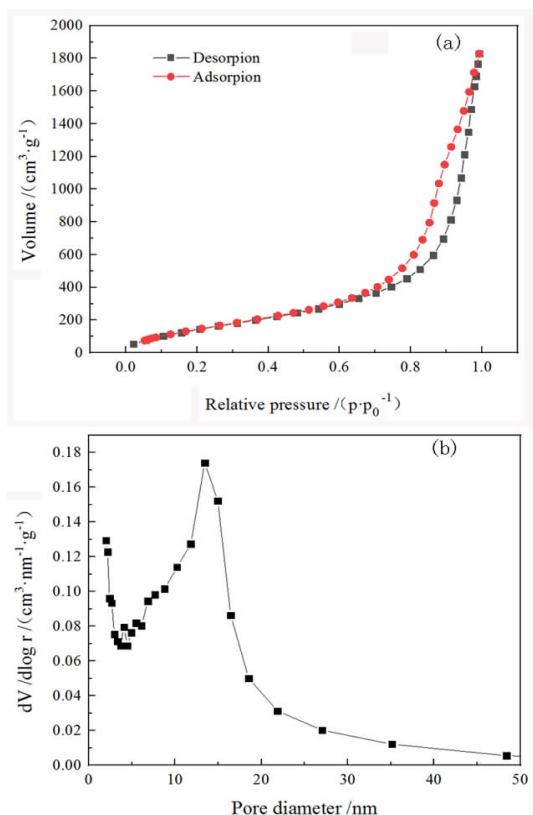


图 11 二氧化硅气凝胶(a)氮气吸附脱附曲线和(b)孔径分布曲线分布

Fig. 11 (a) Nitrogen adsorption and desorption curve and (b) Pore size distribution curve of silica aerogel

由图 11(a)可知,样品的吸脱附等温线分类属于 IV 型,符合气凝胶特征的吸脱附等温线类型^[18]。由图 11(b)可知,样品均由中孔、微孔和大孔组成。大部分的孔径集中在 10 ~ 20 nm 之间,3 nm 孔径大小的微孔也较多。而微孔的存在是由于硅胶水凝胶溶剂置换时产生的渗透压导致过度收缩造成的;大孔的产生可能因为在溶胶凝胶时过快,导致骨架不均匀形成的。BET 多点法计算样品的比表面积为 610.68 m^2/g ,BJH 法计算比孔容 2.761 cm^3/g ,平均孔径 18.09 nm,最可几孔径 2.13 nm。测量样品的表观密度为 0.04 g/cm^3 。

水滴在硅胶气凝胶上的接触角为 144.8°。二氧化硅的含量可达 70.48%,含有 13.82% 的氧化铝杂质,而氧化铝会提高气凝胶的高温热稳定性^[19]。耿刚强等^[20]以水玻璃为硅源制备出比表面积为 613 m^2/g 的二氧化硅气凝胶。水玻璃制备的气凝胶相对于煤矸石制备的气凝胶在性能指标方面没有优越性,且后者具有较好的热稳定性。选用煤矸石为硅源更具有意义。

3 结论

(1)酸浸除杂、碱浸提取二氧化硅的单因素浸出试验结果表明,盐酸浓度为 3 mol/L、酸浸温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,氧化铝的浸出率达 81.26%;当氢氧化钠浓度为 3 mol/L、碱浸温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,硅浸出率达 86.53%。酸碱一步催化的盐酸浓度以 2 mol/L 为最佳。

(2)传统溶胶凝胶法主要以酸碱两步催化法制备气凝胶,本文以山西朔州煤矸石作为单一硅源,通过试验提出了酸碱一步催化法,来制备超疏水二氧化硅气凝胶。制备出的疏水 SiO₂ 气凝胶具有高的比表面积和较好的介孔特征。气凝胶的表观密度为 0.04 g/cm^3 ,气凝胶的疏水角高达 144.8°。该技术为煤矸石的综合利用提供了一种有效途径,有利于促进煤炭行业的绿色发展。

参考文献:

- [1] 杨倩,滕藤,刘彤,等.常压干燥条件下乙醇对 SiO₂ 气凝胶密度的影响[J].化学研究,2021(5):430-437.
YANG Q, TENG T, LIU T, et al. Effect of ethanol on density of silica aerogels by ambient pressure drying method [J]. Chemical Research, 2021(5): 430-437.
- [2] 黎白钰,李响.气凝胶的制备与应用[J].广东化工,2018(7):135-138.
LI B Y, LI X. Preparation and application of aerogels [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018(7): 135-138.
- [3] 万晶,徐丽慧,潘虹,等.基于 SiO₂-TiO₂ 复合气凝胶制备超疏水光催化自清洁棉织物[J].印染,2021(6):19-24.
WAN J, XU L H, PAN H, et al. Preparation of superhydrophobic photocatalytic self-cleaning cotton fabric based on SiO₂-TiO₂ composite aerogels [J]. China Dyeing & Finishing 2021(6): 19-24.
- [4] 代坤义,陈志涛,季金苟,等. SiO₂ 气凝胶透明隔热涂层的制备及性能表征[J].涂料工业,2015(11):35-39.
DAI K Y, CHEN Z T, JI J G, et al. Preparation and characterization of

- SiO₂ aerogel transparent thermal insulation coating [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2015(11): 35–39.
- [5] 孙骐, 吴广明, 周斌, 等. 疏水型 SiO₂ 气凝胶薄膜的制备[J]. *功能材料*, 2002(4): 430–431.
SUN Q, WU G M, ZHOU B, et al. Preparation of hydrophobic silica aerogel films on glass [J]. *Journal of Functional Materials*, 2002(4): 430–431.
- [6] 李伟胜, 赵苏, 吕毅涵. 二氧化硅气凝胶在反射隔热涂料中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2020(6): 316–322.
LI W S, ZHAO S, LV Y H. Application of silica aerogel in reflective thermal insulation paint [J]. *Electroplating & Finishing*, 2020(6): 316–322.
- [7] 李华. 二氧化硅气凝胶载药性能的研究[J]. *河南大学学报(医学版)*, 2017(3): 182–186.
LI H. Kano – drug loaded by supercritical rapid expansion [J]. *Journal of Henan University(Medical Science)*, 2017(3): 182–186.
- [8] 马利国, 孙艳荣, 李东来, 等. 二氧化硅气凝胶硅源选择的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2020(8): 11–16.
MA L G, SUN Y R, LI D L, et al. Research progress on silicon source selection of silica aerogel [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020(8): 11–16.
- [9] 黄健, 房猛, 张爱满, 等. 疏水性 SiO₂ 气凝胶常压干燥制备与表征[J]. *硅酸盐通报*, 2018(1): 96–102.
HUANG J, FANG M, ZHANG AM, et al. Preparation and characterization of hydrophobic SiO₂ aerogel via ambient pressure drying [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018(1): 96–102.
- [10] 李万景, 汪勇, 李建彬. 常压干燥制备二氧化硅气凝胶的工艺研究[J]. *佛山陶瓷*, 2019(9): 17–18.
LI W J, WANG Y, LI J B. Preparation of silica dioxide aerogel by atmospheric drying [J]. *Foshan Ceramics*, 2019(9): 17–18.
- [11] 王晓栋, 张玥, 陈松, 等. 煤矸石资源化利用的研究进展[J]. *化学工程师*, 2021(4): 68–69.
WANG X D, ZHANG Y, CHEN S, et al. Current situation research on resource utilization of coal gangue [J]. *Chemical Engineer*, 2021(4): 68–69.
- [12] 邓代强. 中国西南地区煤矸石利用现状与展望[J]. *矿产保护与利用*, 2019(2): 136–141.
DENG D Q. The present situation and prospect of coal gangue utilization in southwest China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019(2): 136–141.
- [13] 贾敏. 煤矸石综合利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2019(4): 46–52.
JIA M. The current situation research on comprehensive utilization of coal gangue [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019(4): 46–52.
- [14] ZHU J M, HUI W C, NAN N D. Study of synthesis of SiO₂ aerogel from coal gangue at an ambient pressure [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 997(0): 614–617.
- [15] ZHU P H, ZHENG M, ZHAO S Y, et al. Synthesis and thermal insulation performance of silica aerogel from recycled coal gangue by means of ambient pressure drying [J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2015, 30(5): 908–913.
- [16] 魏存弟, 马鸿文, 杨殿范, 等. 煅烧煤系高岭石的相转变[J]. *硅酸盐学报*, 2005(1): 77–81.
WEI C D, MA H W, YANG D F, et al. Phase transformation for calcined coal measures kaolinite [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005(1): 77–81.
- [17] 刘玉林, 刘长森, 刘岩, 等. 我国朔州地区煤矸石的矿物学特征及煅烧组分变化研究[J]. *矿产保护与利用*, 2020(3): 100–105.
LIU Y L, LIU C M, LIU Y, et al. Mineralogical characteristics and calcination composition changes of coal gangue in Shuozhou area of China [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020(3): 100–105.
- [18] 刘博, 刘墨祥, 陈晓平. 用废弃煤矸石制备高比表面积的 SiO₂ – Al₂O₃ 二元复合气凝胶[J]. *化工学报*, 2017(5): 2096–2104.
LIU B, LIU M X, CHEN X P. Preparation of SiO₂ – Al₂O₃ composite aerogel with high specific surface area by sol – gel method from coal gangue [J]. *CIESC Journal*, 2017(5): 2096–2104.
- [19] 李华鑫, 陈俊勇, 乐弦, 等. Al₂O₃ – SiO₂ 复合气凝胶的制备与表征[J]. *材料导报*, 2019(18): 3170–3174.
LI H X, CHEN J Y, LE X, et al. Preparation and characterization of Al₂O₃ – SiO₂ composite aerogels [J]. *Materials Review*, 2019(18): 3170–3174.
- [20] 耿刚强, 康爽, 王宏震, 等. 以工业水玻璃为硅源常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶[J]. *机械工程材料*, 2013(4): 35–37.
GENG G Q, KANG S, WANG H Z, et al. Preparation of silica aerogel using industrial sodium silicate as silicon source by ambient pressure drying method [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2013(4): 35–37.

Preparation of SiO₂ Aerogel from Coal Gangue by One – step Acid – base Catalytic Method

LIU Weihai¹, LI Shuming², WU Zemin², YANG Bo², ZHANG Dezhong², CHEN Huanle¹, XIA Chenkang¹, SHANG Yang², HU Bo², ZHANG Xinyuan¹, MIAO Yang¹, GAO Feng¹

1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Research and Development Center of Nagu (Shanxi) Aerogel Innovation City Management Co. LTD. Yangmei Group, Yangquan 045000, China

Abstract: Using coal gangue from Shuozhou, Shanxi as a single silicon source, superhydrophobic silica aerogel materials were prepared by acid – base one – step catalytic method. The effects of hydrochloric acid concentration and acid leaching temperature on alumina leaching, sodium hydroxide concentration and alkali leaching temperature on silica leaching, and the effects of hydrochloric acid concentration on aerogel under acid – base one – step catalysis were investigated by single factor leaching test. The results showed that: when hydrochloric acid concentration in acid leaching process was 3 mol/L, acid leaching temperature was 100 °C, sodium hydroxide concentration was 3 mol/L, alkali leaching temperature was 80 °C, and hydrochloric acid concentration in acid – base one – step catalytic process was 2 mol/L, the leaching rate of alumina and silica was 81.26% and 86.53%, respectively. The bulk density, specific surface area and hydrophobic angle of aerogels could be 0.04 g/cm³, 610.68 m²/g and 144.8°, respectively. This technology could provide an effective way for comprehensive utilization of coal gangue.

Keywords: coal gangue; acid base one – step catalysis; waste treatment; silica; aerogel; ambient pressure drying

引用格式:刘维海,李淑敏,武泽民,杨波,张德忠,陈欢乐,夏晨康,尚阳,胡博,张鑫源,苗洋,高峰.煤矸石酸碱一步催化法制备 SiO₂ 气凝胶[J].矿产保护与利用,2022,42(1):165 – 171.

LIU Weihai, LI Shuming, WU Zemin, YANG Bo, ZHANG Dezhong, CHEN Huanle, XIA Chenkang, SHANG Yang, HU Bo, ZHANG Xinyuan, MIAO Yang, GAO Feng. Preparation of SiO₂ aerogel from coal gangue by one – step acid – base catalytic method [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 165 – 171.