

文章编号:0253-9993(2013)01-0150-06

石煤烧渣中硅、钒的高效分步提取

张国范, 闫继武, 刘 琨, 冯其明, 欧乐明, 卢毅屏

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:针对我国石煤沸腾炉渣钒、硅含量很高的特点,提出一种新的工艺进行硅与钒的分步高效提取。取一定量碳酸钠混匀于石煤烧渣中,经1 400 ℃高温熔融后进行水淬;得到的水淬渣在100 ℃用NaOH溶液进行浸出,可制得水玻璃溶液,原料中硅的浸出率达80.5%;产生的碱浸渣用10%硫酸在60 ℃下进行酸浸,加入一定量氧化剂后,钒的浸出率可达93.1%。该工艺在高效提取钒的同时,实现了石煤烧渣中硅的综合利用,可减少约70%的尾渣排放量。

关键词:石煤烧渣;熔融;水淬渣;浸硅;浸钒

中图分类号:TQ028.9, TQ135.1 **文献标志码:**A

Efficient step-by-step extracion of vanadium and silicium from stone coal cinder

ZHANG Guo-fan, YAN Ji-wu, LIU Kun, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A new efficient step-by-step process of extracting vanadium and silicium from stone coal cinder was proposed, which overcomes the tendency of stone coal slag to contain vanadium and high silicium during the power generation process in China. The results show that when the stone coal cinder blending with the right amount of sodium carbonate is melted at 1 400 ℃ for two hours and then is poured into water, then the resulting cinder is leached in sodium hydroxide solution at 100 ℃, water glass solution can be produced, and the leaching rate of silicium in raw material is 80.5%. At the same time, the obtained alkaline leaching residue is leached in 10% sulfuric acid solution at 60 ℃, adding small amount of oxidant, the leaching rate of vanadium is 93.1%. As well as effectively extracting vanadium, this process could realize the comprehensive utilization of silicium in stone coal, and reduce tailing by 70%.

Key words: stone coal cinder; melting; water quenching slag; leaching silicium; leaching vanadium

我国目前可以被开采和利用的含钒矿物主要为钒钛磁铁矿和石煤。据估计,我国石煤中钒的含量是钒钛磁铁矿中的7倍,占我国钒储量的87%,但我国钒的主要来源却是钒钛磁铁矿,这是因为石煤是一种低品位含钒矿,目前还没有特别经济有效的选矿方法来实现钒的富集^[1-4]。由于我国石煤分布广泛,各地石煤特性存在差异,缺乏通用的高效提钒方法,因此导致石煤提钒效果不好或难以提取,大量石煤中钒资源被闲置和浪费。目前,石煤提钒一般采用的工艺是将含钒矿石通过焙烧、浸出处理后,生产氧化钒和钒酸盐^[5]。传统的石煤提钒是采用氯化钠焙烧-浸出

工艺,工艺简单,加工成本低,但焙烧过程中环境污染严重,钒回收率低。后来一些新的工艺被提出,如石煤空白焙烧-碱浸提钒工艺、石煤钙化焙烧工艺、石煤高酸浸出工艺、石煤氧压浸出工艺、循环氧化法提钒工艺等^[6-9],这些工艺取得了一些效果,但在技术、经济和环境上仍存在问题,无法在工业上推广使用。石煤作为含碳的热能资源,已被用作燃烧热源^[10-11],燃烧完的烧渣中主要成分为石英,现行的提钒工艺只从石煤烧渣中提取钒,却无法综合利用其中的低品质石英,所形成的大量尾矿只能堆置,造成了严重的环境负荷。近年来,国家大力提倡“建设资源

收稿日期:2011-12-19 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50974133)

作者简介:张国范(1971—),男,湖南常德人,副教授,博士。Tel:0731-88830913, E-mail: zhangguofan2002@163.com; 通讯作者:刘 琨(1979—),男,湖南长沙人,讲师,博士后。Tel:0731-88877203, E-mail: kliu@csu.edu.cn

节约型、环境友好型社会”。为此,本文提出了一种石煤烧渣高效分步提取硅、钒的工艺。相对于传统工艺而言,新工艺可在提高石煤烧渣中钒的提取率的同时,实现石煤中硅的综合利用。

1 实 验

1.1 实验原料

实验原料为湖南岳阳某电厂的石煤沸腾炉渣;实验所用 H_2SO_4 , $NaOH$, Na_2CO_3 均为市售分析纯; $Ca(ClO)_2$ 为化学纯;实验所用水为自来水和去离子水。表 1 列出了岳阳石煤烧渣的主要化学成分,其中 Al, Fe, Ba 含量较高。图 1 为石煤烧渣的 XRD 图谱。

表 1 石煤烧渣的主要化学成分

Table 1 Chemical composition of stone coal cinder

| O | Si | V | Ca | Zn | Mg | Ti | Al | K | P | Ba | S | Fe |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 47.600 | 37.030 | 0.549 | 0.518 | 0.173 | 0.187 | 0.100 | 1.730 | 0.445 | 0.129 | 3.570 | 1.220 | 1.110 |

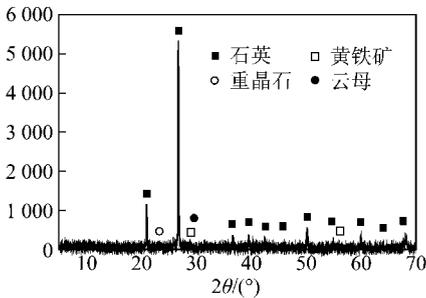


图 1 石煤烧渣的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of stone coal cinder

采用熔融焙烧,石煤烧渣加钠盐熔融后生成硅酸钠,然后被急速水淬,形成无定形的水淬渣,矿相结构破坏彻底,V(III)很容易被释放出来,极大地提高了钒的浸出率。同时,石英也和添加剂在高温下反应生成硅酸钠,溶出也较容易,使得硅的综合利用可以实现^[16-19]。石煤中的钒主要以 V(III) 存在,由于焙烧时熔融态液相的包裹 V(III) 不会被氧化,V(III) 溶于酸不溶于碱,硅酸钠在碱液中溶解度很高,因此可以首先选择用 NaOH 溶液将硅酸钠溶出。钒仍留在固相中,液固分离后再用硫酸对固相中的钒进行浸出,即可达到硅和钒的分步提取。

1.3 实验方法

称取固定量的石煤烧渣和焙烧添加剂共 500 g,在高温下完全熔融,继而迅速倒入水中进行水淬,得到的固体经干燥、磨碎至粒度小于 200 目,为水淬渣。每次取一定量水淬渣加入到 NaOH 溶液中进行加热浸出后,液固分离,滤液即为水玻璃溶液,滤渣反复洗

可以看出,石煤烧渣中主要矿物为石英,其次为重晶石、黄铁矿、云母等。

1.2 实验原理

我国绝大多数石煤中的钒主要赋存在伊利石类黏土矿物和云母类矿物中,一般 V(III) 以类质同象形式部分取代硅氧四面体“复网层”和铝氧八面体“单网层”中的 Al^{3+} 。这种硅酸盐矿物结构较为稳定,因此对于石煤而言,提钒的难点和关键点就在于矿物的分解和钒的溶出过程。只有破坏这类矿物晶体结构,同时钒被氧化为四价或五价的价态才可以被很好地浸出。但由于传统工艺对铝硅酸盐晶体结构破坏的不彻底,钒的浸出率并不高^[12-15]。

涤至残余碱被冲洗干净为止,以减少浸钒部分酸的用量。称取一定量干燥滤渣(即浸硅渣),将少量浸出助剂加入到 H_2SO_4 溶液中进行加热浸出后,液固分离,滤液即为含钒液,滤渣为尾渣。所有的滤液和滤渣分别采用 ICP 与化学分析进行元素定量分析。浸出工艺流程如图 2 所示(水玻璃和钒产品的后继处理过程,本文暂不涉及)。

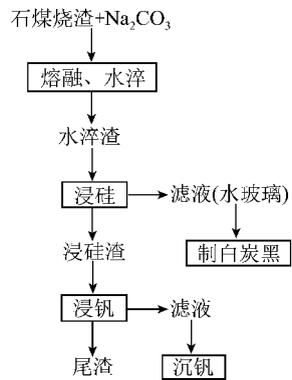


图 2 提取硅和钒的分步浸出流程

Fig. 2 Step-by-step leaching flowchart of extracting silicon and vanadium

2 结果及讨论

2.1 石煤烧渣熔融焙烧

由 $SiO_2 - Na_2O$ 高温相图最低熔融点处 SiO_2 和 Na_2O 的配比计算出石煤烧渣与焙烧添加剂的配比(如,以 Na_2CO_3 为添加剂时,石煤烧渣与 Na_2CO_3 的质量比为 2.4),该配比下的熔融温度最低。水淬渣的浸出液为 10% NaOH 溶液,将浸出液与水淬渣按

液固比 1.5 mL : 1 g 的比例混合放入烧杯中,用电炉加热煮沸 4 h,煮沸过程中需加水保证液固比不变,并加以搅拌。采用实验型电炉在一系列温度下进行焙烧,发现当温度低于 1 400 °C 时焙烧料无法在较短时间内形成熔融态,当温度达到 1 400 °C 时,在 2 h 内可以形成很好的熔体,因此选择焙烧温度为 1 400 °C,焙烧时间为 2 h。表 2 比较了 3 种焙烧添加剂 (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 和 NaOH) 所形成的水淬渣的浸出效果。从表 2 可以看出,在 3 种不同添加剂的条件下,水淬渣中大部分硅都可以被浸出,钒的浸出率很低;特别是以 Na_2CO_3 作为添加剂时,硅浸出最多而钒浸出最少,有利于硅、钒的分步提取。因此,焙烧部分选择 Na_2CO_3 作为添加剂,整体工艺采用硅和钒分步提取工艺。

表 2 3 种添加剂制得水淬渣的浸出结果
Table 2 Leaching result of three additives in water quenching slag

| 添加剂 | 硅的浸出率/% | 钒的浸出率/% |
|--------------------------|---------|---------|
| Na_2CO_3 | 75.68 | 3.54 |
| Na_2SO_4 | 55.52 | 14.75 |
| NaOH | 60.34 | 17.20 |

图 3 为水淬渣的 XRD 谱图,可以看出,水淬渣为无定形态,原本各种矿物结构已被彻底破坏,有利于钒的浸出。

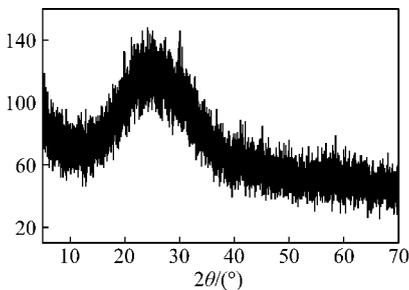


图 3 石煤烧渣和水淬渣的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of stone coal cinder and water quenching slag

2.2 硅的预先浸出

图 4 为时间对硅浸出率的影响。将水淬渣加入到液固比为 1.4 mL/g 的 10% NaOH 溶液中,在 100 °C 浸出。浸出时间对硅的浸出有明显影响:随着浸出时间的延长,硅的浸出率增加;当浸出时间为 4 h 时,硅的浸出率达到最大;继续延长浸出时间,浸出率不再增加,反应基本达到了平衡。

图 5 为 NaOH 浓度对硅浸出率的影响。将水淬渣加入到液固比为 1.4 mL/g 不同浓度的 NaOH 溶液中,100 °C 浸出 4 h。随着 NaOH 溶液质量分数的增

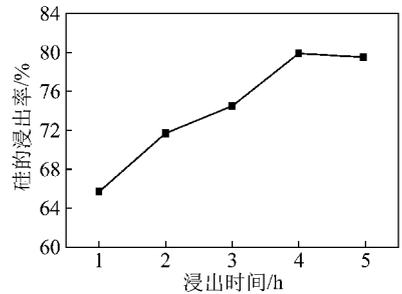


图 4 浸出时间对硅浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching time on silicon leaching rate

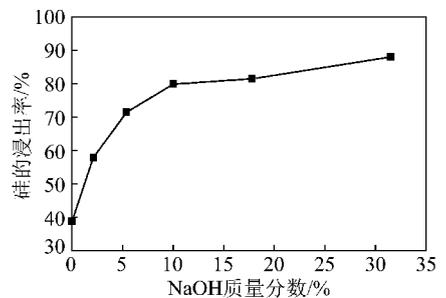


图 5 NaOH 溶液质量分数对硅的浸出率的影响

Fig. 5 Effect of sodium hydroxide concentration on silicon leaching rate

加(由 0 到 11.6%),硅的浸出率增大,且增长速率比较快;而继续增加 NaOH 的质量分数(由 11.6% 到 32.0%),浸出率略有增加,但增长速率很慢,这是因为固相中活性比较高的硅在一定的 NaOH 质量分数下基本都被浸出。综合各因素, NaOH 的最佳质量分数为 10%。

图 6 为液固比对硅浸出率的影响。取水淬渣加入到不同液固比的质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中,在 100 °C 浸出 4 h。硅的浸出率随液固比的增加而增加。液固比增大,溶液中硅酸钠浓度降低,矿浆黏度减少,反应体系中各物质之间的扩散系数和扩散速度增大,有利于硅溶出。但液固比增大所消耗的 NaOH 也增加,综合考虑后选取液固比为 1.4 mL/g 为宜。

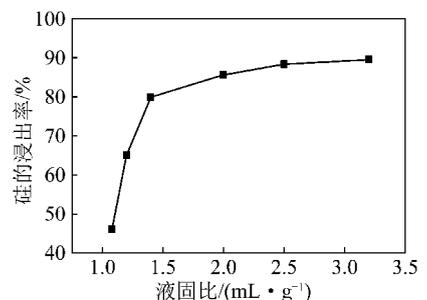


图 6 液固比对硅的浸出率的影响

Fig. 6 Effect of liquid-to-solid on silicon leaching rate

图 7 为温度对硅浸出率的影响。水淬渣加入到液固比为 1.4 mL/g 的 10% NaOH 溶液中,在不同温度下浸出 4 h。100 °C 以下采用的是常压浸出,100 °C 以上采用的是加压浸出。对浸出过程影响最大的是温度,温度升高,反应速度常数 K 会增大,扩散系数也会增大,有利于硅的浸出。从图中可以看出,小于 100 °C 时,随着温度升高,硅的浸出率升高;高于 100 °C 后浸出率增长极为缓慢,最终选取硅浸出温度在 100 °C 为宜。

在最优条件(浸出温度 100 °C,浸出时间 4 h,液固比 1.4 mL/g,NaOH 质量分数 10%)下,石煤烧渣中 80% 的硅被浸出,浸硅渣质量仅为石煤烧渣的 31.6%,约 5.1% 的钒进入到水玻璃溶液中,其余钒

仍留在固相中;浸硅渣中钒元素的含量由石煤烧渣中的 0.549% 提高到 1.380%,富集比为 2.51,对于浸钒环节非常有利。浸硅渣主要成分见表 3。

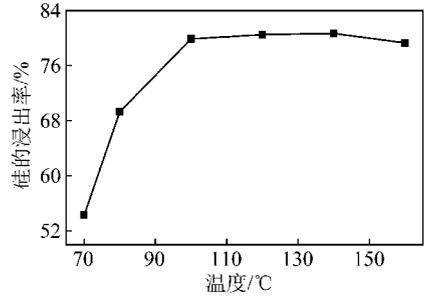


图 7 温度对硅浸出率的影响

Fig. 7 Effect of temperature on silicon leaching rate

表 3 浸硅渣的化学成分

Table 3 Chemical composition of alkaline leaching residue

| O | Si | V | Ca | Zn | Mg | Ti | Al | K | P | Ba | S | Fe |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 33.200 | 22.070 | 1.380 | 1.600 | 0.362 | 0.478 | 0.271 | 3.430 | 0.309 | 0.070 | 10.640 | 0.236 | 3.283 |

2.3 钒的浸出

图 8 为硫酸质量分数对钒浸出率的影响。在 10 g 浸硅渣中加入 2% 的氧化剂 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$,按液固比为 3 mL/g 加入一定质量分数的硫酸,95 °C 浸出 2 h。可以看出,钒的浸出率随着硫酸用量的增大而增大;在硫酸质量分数为 1% 时,钒的浸出率已有 54%;在质量分数为 10% 时,钒浸出率已达 96%。

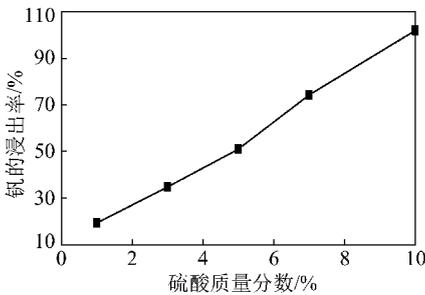


图 8 硫酸质量分数对钒的浸出率的影响

Fig. 8 Effect of sulfuric acid on vanadium leaching rate

图 9 为温度对钒浸出率的影响。在 10 g 浸硅渣中加 2% 的 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$,按液固比为 3 mL/g 加入质量分数为 10% 的硫酸,在一定温度下浸出 2 h。钒的浸出率随温度增加呈线性增加,因为温度升高时反应速度常数和扩散系数均会增大,有利于钒的浸出。在温度为 25 °C 时,钒的浸出率就可达 84%;在 60 °C 时,钒的浸出率已达 90%。从降低能耗的角度出发,选取 60 °C 为合理浸出温度。

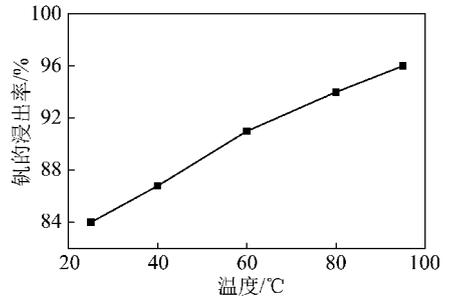


图 9 温度对钒浸出率的影响

Fig. 9 Effect of temperature on vanadium leaching rate

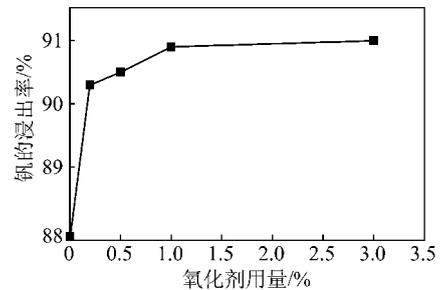


图 10 氧化剂用量对钒浸出率的影响

Fig. 10 Effect of dosage of antioxidant on vanadium leaching rate

3 mL/g 加入质量分数为 10% 的硫酸,60 °C 浸出 2 h。可以看出,氧化剂对钒的浸出影响是有限的。这是因为矿相的破坏使 V(III) 很容易暴露或被置换出来,无需进行氧化也可溶出。不加氧化剂时,钒的浸出率达 88%;加入 0.2% 的 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 时,钒浸出率达到 90.3%;继续增加氧化剂的用量,钒的浸出率基本不

变。因此选取 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 用量为 0.2% 作为最优条件。

图 11 为时间对钒浸出率的影响。在 10 g 浸渣中加入 0.2% 的 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 按液固比为 3 mL/g 加入质量分数为 10% 的硫酸, 在 60 °C 浸出。可以看出, 钒的浸出率在 0.5 ~ 2.5 h 内都是随时间基本呈线性增加, 在 2.5 h 后浸出率变化非常缓慢。由此看出在 60 °C 搅拌浸出 2.5 h 后, 钒的溶出已经基本接近平衡。因此选取 2.5 h 作为最佳浸出时间。

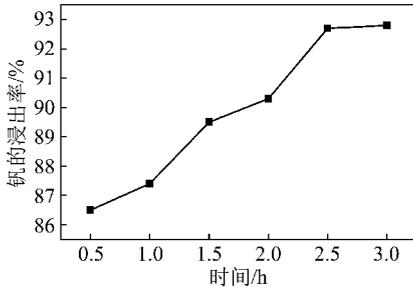


图 11 浸出时间对钒的浸出率的影响

Fig. 11 Effect of leaching time on vanadium leaching rate

本文还考虑了液固比对钒浸出的影响, 当液固比小于 3 mL/g 时, 液相过少无法完全浸没固相; 液固比增大, 耗酸量增加, 同时降低了浸出液中钒的浓度, 不利于后继工序, 因此选取液固比为 3 mL/g。

浸渣渣在加入少量助剂的情况下, 以 10% 的硫酸为浸出剂, 液固比为 3 mL/g, 在 60 °C 即可获得很好的浸出效果, 钒的浸出率可达 93% 左右, 尾渣中钒的含量仅为 0.15%。钒的高浸出率归结为 3 个原因: ① 熔融水淬后, 矿相变为无定形态, 提高了钒的活性; ② 大部分硅的除去使得硅对钒的覆盖大为减少; ③ 大部分硅的除去使钒得到充分富集。因此, 该工艺可以有效提高钒的浸出率。

2.4 石煤烧渣钒、硅分步提取的综合性试验

将石煤烧渣与 Na_2CO_3 按质量比 2.4 配成 500 g, 均匀混合, 在 1 400 °C 焙烧 2 h 形成熔体后, 迅速水淬, 将得到的水淬渣分为 3 等份, 在最佳浸出条件下, 进行 3 次综合试验, 结果见表 4。

表 4 综合性试验结果

Table 4 Results of comprehensive experiments

| 试验序号 | 硅的浸出率/% | 钒的浸出率/% |
|------|---------|---------|
| 1 | 81.6 | 91.8 |
| 2 | 80.2 | 93.4 |
| 3 | 80.8 | 94.1 |

由表 4 可知, 在最佳工艺条件下, 石煤烧渣中硅的平均浸出率可达 80.9%, 钒的浸出率可达 93.1%。

同时, 从最终得到的产品白炭黑和 V_2O_5 计算, 该工艺全流程可以实现石煤烧渣中 80.3% 的硅和 81.5% 的钒的回收 (钒在焙烧熔融过程中会有 7% 左右的损失, 在后继的萃取、净化等过程中也有少量损失)。浸钒后最终的尾渣量仅为石煤烧渣量的 28.5%, 大大减轻了尾矿堆放压力和环境负荷。

3 结 论

(1) 对湖南岳阳某发电厂石煤烧渣进行硅、钒提取时, 可采用熔融—水淬—先浸硅—后浸钒的分步提取工艺。

(2) 其最优工艺条件为: 石煤烧渣与 Na_2CO_3 按质量比为 2.4 均匀混合, 1 400 °C 焙烧 2 h 后水淬; 水淬渣以液固比 1.4 mL/g 加入质量分数为 10% 的 NaOH 溶液, 在 100 °C 浸出 4 h; 液固分离后, 所得浸渣洗涤至中性, 加入 0.2% 的 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, 按液固比 3 mL/g 加入质量分数为 10% 的硫酸, 在 60 °C 浸出 2.5 h。硅的浸出率达到 80.5%, 总回收率达到 80.3%; 钒的浸出率达到 93.1%, 总回收率达到 81.5%。

(3) 石煤中硅的提取可减少约 70% 的尾渣排放量, 实现石煤的综合利用, 降低环境负荷。

参考文献:

- [1] 漆明鉴. 从石煤中提钒现状及前景[J]. 湿法冶金, 1999, 72(4): 1-10.
Qi Mingjian. The status and prospects of vanadium leaching from stone coal[J]. Hydrometallurgy of China, 1999, 72(4): 1-10.
- [2] Wang M Y, Xiang X Y, Zhang L P, et al. Effect of vanadium occurrence state on the choice of extracting vanadium technology from stone coal[J]. Rare Metals, 2008, 27(2): 112-115.
- [3] 冯其明, 何东升, 张国范, 等. 石煤提钒过程中钒氧化和转化对钒浸出的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1348-1352.
Feng Qiming, He Dongsheng, Zhang Guofan, et al. Effect of vanadium oxidation and conversion on vanadium leaching in extraction process of vanadium from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1348-1352.
- [4] 宾智勇. 石煤提钒研究进展和五氧化二钒的市场状况[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(1): 16-20.
Bin Zhiyong. Progress of the research on extraction of vanadium pentoxide from stone coal and the market of V_2O_5 [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(1): 16-20.
- [5] Taylor P R, Shuey S A, Vidal E E, et al. Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: a review[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2006, 23(2): 80-86.
- [6] 张中豪, 王彦恒. 硅质钒矿氧化钙化焙烧提钒新工艺[J]. 化学世界, 2000, 41(6): 290-293.
Zhang Zhonghao, Wang Yanheng. A new process of vanadium extrac-

- tion from silica based vanadium ore by oxidation roasting with calcium compounds[J]. *Chemical World*,2000,41(6):290-293.
- [7] 鲁兆伶. 用酸法从石煤中提取五氧化二钒的试验研究与工业实践[J]. *湿法冶金*,2002,21(4):175-183.
- Lu Zhaoling. Investigation and industrial practice on extraction of V_2O_5 from stone coal containing vanadium by acid process[J]. *Hydrometallurgy of China*,2002,21(4):175-183.
- [8] 魏昶,李存兄,樊刚,等. 石煤湿法强化提钒新工艺[J]. *中国有色金属学报*,2008,18(S1):80-83.
- Wei Chang, Li Cunxiong, Fan Gang, et al. New process of vanadium extraction from black shale by strengthening hydrometallurgy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2008,18(S1):80-83.
- [9] 陈铁军,邱冠周,朱德庆. 循环氧化法石煤提钒新工艺试验研究[J]. *煤炭学报*,2008,33(4):454-458.
- Chen Tiejun, Qiu Guanzhou, Zhu Deqing. Experiment study on new technology of extracting vanadium from stone coal with cyclic oxidation[J]. *Journal of China Coal Society*,2008,33(4):454-458.
- [10] 任强,刘建忠,周俊虎,等. 石煤燃烧硫析出动态特性[J]. *煤炭学报*,2006,31(1):99-103.
- Ren Qiang, Liu Jianzhong, Zhou Junhu, et al. Dynamic characteristic of sulfur release during stone coal combustion[J]. *Journal of China Coal Society*,2006,31(1):99-103.
- [11] 施正伦,骆仲泱,周劲松,等. 石煤流化床燃烧重金属排放特性试验研究[J]. *煤炭学报*,2001,26(2):209-212.
- Shi Zhenglun, Luo Zhongyang, Zhou Jinsong, et al. Experimental research on heavy metals emission from fluidized bed with stone coal fired[J]. *Journal of China Coal Society*,2001,26(2):209-212.
- [12] Tong X, Rao F, Luo X, et al. Recovery of vanadium from stone coal through an environmentally friendly acid leaching technology[A]. *International Mineral Processing Congress(IMPC)*[C]. AUSIMM, 2010.
- [13] Chen T, Zhang Y, Liu T, et al. A study of extracting vanadium from stone coal using cyclic oxidation[A]. *International Mineral Processing Congress(IMPC)*[C]. AUSIMM, 2010.
- [14] 何东升. 石煤型钒矿焙烧-浸出过程的理论研究[D]. 长沙:中南大学,2009:1-2.
- He Dongsheng. Theoretical Investigation of roasting and leaching processes of stone coal-type vanadium ore[D]. Changsha: Central South University, 2009:1-2.
- [15] 刘万里,王学文,王明玉,等. 石煤提钒低温硫酸化焙烧矿物分解工艺[J]. *中国有色金属学报*,2009,19(5):943-948.
- Liu Wanli, Wang Xuewen, Wang Mingyu, et al. Mineral decomposition process of vanadium recovery from stone coal by low temperature sulphating roasting[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2009,19(5):943-948.
- [16] 王平,李辽沙. 粉煤灰制备白炭黑的探索性研究[J]. *中国资源综合利用*,2004(7):25-27.
- Wang Ping, Li Liaosha. Research on preparation of silica white from fly ash[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*,2004(7):25-27.
- [17] 罗道成,刘俊峰. 硅酸盐矿物制白炭黑的研究进展[J]. *无机盐工业*,2008,40(7):10-12.
- Luo Daocheng, Liu Junfeng. Research progress on preparation of white carbon black from silicate ore[J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2008,40(7):10-12.
- [18] 崔天顺,吴宏海,王虹. 硅藻土合成白炭黑工艺研究[J]. *非金属矿*,2004,27(6):34-36.
- Cui Tianshun, Wu Honghai, Wang Hong. Study on synthesis technology of white carbon black from diatomite[J]. *Non-Metallic Mines*,2004,27(6):34-36.
- [19] 刘欣梅,潘正鸿,李国,等. 用煤系高岭土制取白炭黑的研究[J]. *石油大学学报*,2005,29(2):121-124.
- Liu Xinmei, Pan Zhenghong, Li Guo, et al. Preparation of amorphous silica from coal-based kaolin[J]. *Journal of the University of Petroleum*,2005,29(2):121-124.