

作者简介:陈庆春(1974—),男,江西高安人,1997年毕业于大连理工大学化工学院。现为华东地质学院2000级在职研究生,发表论文十余篇。

硅灰石制备多孔 SiO_2 粉体的研究

陈庆春, 王廷吉, 彭人勇, 周萍华

(华东地质学院材料科学与工程系, 江西 临川 344000)

摘要:以硅灰石、盐酸、PEG和水为基本原料制备多孔 SiO_2 粉体。经ST-03A型表面孔径测定仪测定,该粉体比表面积可达 $400\sim 600\text{m}^2/\text{g}$,经NSKC-1A颗粒分析仪测定,该粉体的中位径为 $6\sim 12\mu\text{m}$ 。

关键词:硅灰石;多孔 SiO_2 粉体;比面积

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2001)01-0007-03

硅灰石是一种天然白色矿物,主要成分为偏硅酸钙(CaSiO_3),晶体状态为针柱状,具有良好的绝缘性能,无毒、无味,目前已在涂料、橡胶及塑料行业中得到广泛应用。

多孔 SiO_2 具有高比表面积及蜂窝状结构,在高科技领域中可以作为新型催化剂载体、选择性吸附剂、航空用绝缘、绝热材料等。目前有学者利用 Na_2SiO_3 合成了比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上的多孔 SiO_2 ^[1]。

作者在系列实验的基础上^[2~5],利用硅灰石与盐酸反应制得了多孔 SiO_2 粉体,该粉体比表面积可达 $400\sim 600\text{m}^2/\text{g}$,粒度测定中位径为 $6\sim 12\mu\text{m}$ 。该 SiO_2 粉体不同于其他硅灰石为原料制备的沉淀 SiO_2 ^[6,7]。

1 实验

1.1 原料的试剂

硅灰石:江西上高产,400目, CaSiO_3 平均含量94%(质量分数)以上;

盐酸:化学纯试剂;

氢氧化钾:化学纯试剂;

PEG:美国进口分装。

1.2 实验方法

将100g硅灰石配成10%(质重分数)悬浮液,加适量无机(铵型)和有机助剂(PEG),加热到 $50\sim 60^\circ\text{C}$,在不断搅拌下加盐酸反应。加酸速度由反应体系所需控制的pH值决定,反应100min后用碱中和到一定pH值,陈化10min,过滤、洗涤、干燥(105°C),灼烧(700°C)后进行物性测试。

反应全程用PHS-2型精密酸度计监测,并适时记录pH值。

1.3 物性测试方法

比表面积:以ST-03A型比表面积测定仪测定。采用BET动态氮吸附法,在不同氮分压下测定其平衡吸附量,共5个点。根据BET公式,由所得直线的斜率和截距,求出产品比表面积。

DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸着率:按GB10528-89方法测定。

容量:按GB5211.4-85“颜(填)料装填体积和表观密度测定”方法测定。

产物颗粒形态:在XP-1型偏光显微镜100-200X下观察。

产物粒径:YT-125油漆调制机处理15min,再高剪切乳化机10min,用NSKC-1A颗粒分析仪测定。

2 实验结果与讨论

2.1 产物物理性质及中位径等

表1给出了4种比较典型和具有代表意义的产物的反应条件及物理性质。

2.2 物理性质形成因素分析

表1表明产物的特点是:高比表面积、低DBP吸着率、容量也较大。其主要原因是反应条件(主要是pH值)及所加PEG引起的。详细分析曾有报道^[8,9],在此不再赘述。

收稿日期:2000-10-16 修回日期:2000-11-19

基金项目:江西省自然科学基金资助项目(编号:975015)

表 1 反应条件及产物物理性质

序号	pH	产率 /%	容量 /(g·cm ⁻³)	每 100g	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	中位径 (d ₅₀) /μm
				产物 DBP 吸着率 /mL		
1	1.4	53.3	0.386	151.5	432	7.50
2	1.3	53.3	0.364	152.0	434	6.70
3	0.50	49.6	0.313	170.0	499	8.20
4	0.45	52.3	0.289	200.2	533	10.51

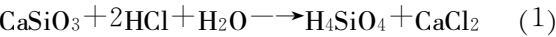
2.3 产物为多孔 SiO₂ 粉体的依据

表 2 为硅灰石的矿物组成。

表 2 硅灰石的矿物组成

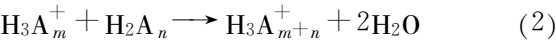
组成	CaSiO ₃	CaCO ₃	透辉石	石英	石榴石
w/%	94.1	1.24	0.86	0.37	0.96

在本实验条件下,表 2 中后 3 项不与盐酸反应,只有 CaSiO₃ 和 CaCO₃ 与盐酸反应。其中 CaSiO₃ 与盐酸反应存在 CaSiO₃ 溶解与硅酸聚合成固两步反应:



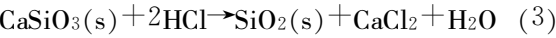
(1)式为溶解反应,反应速度决定于酸浓度,即体系 pH 值。

硅酸聚合反应比较复杂。有文献^[10]报道,在较大酸度条件下,硅酸主要以可溶性低聚物 H₃A_m⁺ 和 H₂A_n 形式存在,其中 A_m 代表 [Si_m(OH)_{4m+2}]²⁻, A_n 代表[Si_n(OH)_{4n+2}]²⁻,其聚合反应如下:



(2)式聚合反应并无 OH⁻放出,体系 pH 值不发生变化。若 H₃A_{m+n}⁺ 分子量不够大,还可以与中性低聚物 H₂A_n 继续聚合,直到高聚物发生相变沉淀,析出水合 SiO₂ 为止。

总反应为:



在 XP-1 型偏光显微镜下观察,原矿硅灰石是一种针柱状晶体,没有无定形颗粒存在,且为透明晶体。本研究所得样品灼烧后镜下观察颗粒形态绝大多数仍保持针柱状,但不再透明,为黑色。初步分析,这黑色麻点是颗粒表面或内部孔洞引起的。

图 1 为硅灰石原矿与产物之一的 X 射线衍射分析,可以发现产物晶体结构遭到极大破坏,衍射峰完全消失,进一步证明产物为 SiO₂。

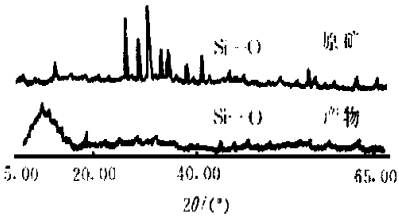


图 1 原矿与产物的 X 射线衍射分析

采用原样为 400 目,粒径约为 40μm,而产物经粒度分析仪测定后如表 1 所述,均在 6~12μm 之间,为微米级粉体,明显变细。

4 结 论

(1)以 400 目硅灰石×盐酸和 PEG 为基本原料,制备出的 SiO₂ 具有 400~600m²/g 的比表面积,内孔发达;

(2)该多孔 SiO₂ 粉体经粒度分析仪测定,其中位径在 6~12μm,属微米级粉体。

[参考文献]

[1] 王子忱,王莉玮,赵敬哲,等.沉淀法合成高比表面积超细 SiO₂[J].无机材料学报,1997,12(3):391.
[2] 王廷吉,肖旭贤,彭人勇.硅灰石与盐酸反应动力学规律探讨[J].无机盐工业,1998,(5):12.
[3] 王廷吉,周萍华,李顺如,等.硅灰石与盐酸反应模式及产物性质研究[J].华东地质学院学报,1999,22(1):1.
[4] 陈庆春,谢运华,史文元.影响硅灰石产物性质的工艺研究[J].华东地质学院学报,1999,22(3):243.
[5] 陈庆春,王廷吉,周萍华,等.硅灰石合成高比表面积二氧化硅的工艺研究[J].化工矿物与加工,2000,29(8):1.
[6] 江西省七宝山铁矿.硅灰石处理利用新工艺[P].中国专利:CN1072391A,1993-05-26.
[7] 四平师范学院.用硅灰石合成白炭黑新工艺[P].中国专利:CN109334A,1994-10-12.
[8] 王廷吉,陈庆春,周萍华,等.硅灰石合成多孔二氧化硅——反应速度与产物性质研究[J].非金属矿,2000,23(2):8~10.
[9] 王廷吉,陈庆春,周萍华,等.表面活性剂在硅灰石制二氧化硅中的应用研究[J].精细化工,2000,17(8):438~440.
[10] 戴安邦.硅酸聚合作用的理论[J].中国科学(英文),1963,12(9):1311.
[11] 北京大学胶体化学数研室.胶体与界面化学实验[M].北京:北京大学出版社,1993.

Study on Preparation of Porous Silica Powder from Wollastonite

CHEN Qing-chun, WANG Ting-ji,
PENG Ren-yong, ZHOU Ping-hua

(Department of Material Science and Engineering, East China
Geological Institute, Jiangxi Linchuan 344000, China)

Abstract: The porous silica powder is prepared basing on wollastonite, hydrochloric, PEG and water. The specific surface area of this powder is $400\sim600\text{m}^2/\text{g}$ through the instrument of ST-03A, and the median diameter of this powder is $6\sim12\mu\text{m}$.

Key words: wollastonite; porous silica powder; specific surface area

信息之窗

集强力干燥、超微粉碎、高精度分级于一体
新型 GJF 干燥超微粉碎机在浙江丰利诞生
攻克了高含水量物料的超微粉碎难题

浙江省重点科研项目——集强力干燥、超微粉碎、高精度分级三重功能于一体的新一代干燥超微粉碎设备 GJF 干燥超微粉碎机, 由我国粉体工程领域技术创新的先导企业——浙江丰利粉碎设备有限公司, 吸收消化国外先进技术研制而成, 目前通过专家验收。专家认为: 该机的研制成功解决了含水量高的物料的超微粉碎难题, 是粉体工程的重大突破, 其技术处于国内领先水平。所采用的三角形齿圈定子和带高速活动锤的转子结构以及带变速分散机构的双螺旋加料装置属国内首创。

粉碎是制取粉体材料的主要技术手段, 超微粉体材料日益广泛应用于各行业的尖端技术领域。随着我国化工、医药、食品、饲料、农药、非金属矿及高新技术材料产业的发展, 对粉碎成品的粒度及品质要求越来越高。而国内由于工艺装备落后, 对含水量较高的物料的干燥和粉碎都是分阶段进行的, 这类工艺由于烘干时间长, 使产品质量受到影响; 同时由于干燥后再粉碎, 整个过程难以密闭操作, 极易产生粉尘外溢, 污染环境; 一般物料经粉碎后不分级, 粒度不均匀。

GJF 干燥超微粉碎机的问世很好地解决了上述难题, 并使我国的干燥、超微粉碎、分级技术工艺迅速达到国际水平。该机下部由三角形定子和高速活动锤的转子构成, 上部为叶片后倾的多叶片式分级机构; 加料机构为一带变速分散装置的低速双螺旋加料机加料, 整机具有结构紧凑、运行平稳可靠、工艺流程短、成品质量好、高效节能、检修清理方便; 集干燥、超微粉碎、分级三重工艺于一体等特点。可干燥、粉碎含水量高达 80% 的湿物料, 经干燥、粉碎后成品含水量可低至 0.1%; 物料在机内边粉碎分级、边干燥, 停留仅数秒钟, 提高产品品质, 增加产品附加值; 产品粒度无级可调, 粒度分布窄, 最细可达 $2\mu\text{m}$ 以下; 配用动力 90kW, 处理量为 $200\sim3000\text{kg/h}$; 系统在密闭负压下工作, 环境无粉尘污染。广泛适用于化工、染料、颜料、医药、食品、饲料、农药、塑料、非金属矿等行业的块状、片状、粉末状、纤维状、胶状、膏状、糊状、浆状、(碳酸钙) 滤饼状等不同物料及粘性物料的干燥、超微粉碎。产品经浙江省技术监督检测研究院检测, 各项性能指标均符合标准要求。经用户使用, 质量稳定可靠, 并有显著的经济和社会效益。

(吴宏富)

总经理: 王春峰 联系人: 叶向红 电话/传真: 0575-3185888、3100888、3105888

技术总监: 奥特马·霍恩伯格(德国) 法人代表: 余绍火 邮编: 312400

地址: 浙江省嵊州市城关罗柱岙 E-mail: fengli@mail.sxptt.zj.cn