



石墨微粉的流动性及其影响因素

史卫东, 张 良, 郭建广, 蒋 云

(防化研究院, 北京 102205)

摘要: 针对石墨微粉在运输过程中易振实, 严重影响施放烟幕质量的问题, 根据 Carr 指数法原理测试多个样品的流动性能, 并通过模拟汽车运输振动试验获得石墨微粉的具体振实情况, 研究粉体压缩度、粒径分布、流散剂包覆效果等因素对流动性能的影响规律。结果表明: 当粒径在 4.0~13.0 μm 的石墨微粒的体积分数大于 60%、中值粒径为 5.5 μm 左右, 且流散剂混合与包覆效果较均匀时, 石墨微粉的流动性和抗振实性能较好。

关键词: 石墨微粉; 流动性; 表面包覆

中图分类号: O613.71, TQ567.5

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)03-0015-04

Research on Flowability of Graphite Powders and Its Influencing Factors

Shi Weidong, Zhang Liang,
Guo Jianguang, Jiang Yun

(Research Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

Abstract: In order to solve the problem of graphite powders becoming highly dense in transit, which could greatly reduce the quality of discharging smoke, the flowability of several samples was tested on the basis of Carr index theory. The details of compaction were gained by a vibration-simulated test. Then the impact of several factors, such as compression degree, size distribution, surface coating quality on flowability was studied. The results showed that the graphite powder has better flowability and compaction-resistant performance under the following conditions. The volume fraction of graphite particles between 4.0 μm and 13.0 μm was larger than 60%. The median diameter d_{50} was about 5.5 μm . The graphite powder was well mixed and coated by the free-flowing agents.

Key words: graphite powders; flowability; surface coating

石墨微粉在大气中形成的高浓度气溶胶对红外辐射具有很好的吸收和散射作用, 已被用于制作红外干扰发烟剂^[1-4]。石墨微粉的流动性能对于发烟剂的储存、管道输送、喷撒成烟等过程具有很大影响。在实际

使用中发现, 石墨微粉在料桶中经过车辆运输后会被振实, 甚至发生结块, 因而很难形成连续烟幕, 严重影响了使用效果。为了解决这一问题, 本文中将研究粉体压缩度、粒径分布、流散剂包覆效果等因素对其流动性能的影响规律, 探讨石墨微粉产生振实的原因, 对改进生产工艺提出一些建议。

1 实验部分

1.1 实验样品收集

所用实验样品为鳞片状石墨微粉, 中值粒径在 5.5 μm 左右, 为改善其流动性能, 在其中掺入了纳米 SiO_2 流散剂, 对石墨颗粒表面进行包覆。为了较全面地掌握形成振实的原因, 收集了 4 种不同来源的石墨微粉, 将其编号为 1—4 号。

1.2 实验设备及测量方法

BT-1000 型粉体综合特性测试仪, 丹东百特科技有限公司生产, 用以测量石墨微粉的安息角、崩溃角、松装密度、振实密度等特性参数, 然后按照 Carr 指数法计算流动性指数和喷流性指数^[5]; 模拟汽车运输振动试验系统根据国家军用标准 GJB 797.1—1990, 将模拟试验系统设置为汽车在三级公路上以 35 km/h 的速度行驶 300 km 的振动状态; JL9200 型激光粒度分析仪, 用于测试粉体的粒径分布, 所有样品均在同等条件下进行测试, 所用分散介质是蒸馏水, 分散剂是洗涤剂, 具体测量步骤按照《JL9200 型激光粒度分析仪操作方法》进行; 用 S4800 冷场发射扫描电子显微镜对各个样品表层的微观形貌进行扫描, 分别获得了放大 3 千倍、2 万倍和 6 万倍的图像。

2 结果与讨论

2.1 流动性和喷流性测试

根据 Carr 指数法原理, 流动性指数为安息角、抹刀角、压缩度、均齐度 4 个参数所对应的指数之和, 主要影响粉体在管道内的气力输送过程; 喷流性指数为流动性、崩溃角、差角、分散度 4 个参数所对应的指数之和, 每项指数最大为 25, 主要影响粉体喷撒成烟以

收稿日期: 2010-11-30, 修回日期: 2011-01-26。

第一作者简介: 史卫东(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向为军事化学与烟火技术。电话: 010-66758380-8224, E-mail: swd1986@mail.ustc.edu.cn。

及扩散过程。测试结果如表 1 所示。

表 1 样品流动性指数和喷流性指数

Tab. 1 Indexes of flowability and floodability

参数	样品号				技术指标
	1	2	3	4	
流动性指数	62.5	60.5	64.0	47.0	60
喷流性指数	85.0	76.0	76.5	66.0	75

由表中数据可知:1—3 号样品的流动性和喷流性均符合技术指标要求,这 3 个样品的流动性指数相差不大,其中 3 号样品略大一些;对于喷流性指数,1 号样品最大,2、3 号近乎相等。而 4 号样品的两项指标明显低于 1—3 号样品,均未达到技术要求。

2.2 模拟汽车运输振动试验

该试验是为了观测不同样品在车辆运输过程中的具体振实情况。将 1—4 号样品装在烧杯中,保持料面与杯口平齐,上端用盖子压紧,固定在试验罐内;将试验罐固定在模拟振动台上,即开展试验,得到图 1 和图 2。

用粉体综合特性测试仪对 4 个样品的密度进行测试,并计算压缩度,得到表 2。对比各个图表数据可知:石墨微粉经振动之后,确实发生了不同程度的振实:1—3 号样品的压缩度相近,保持在 30%左

表 2 4 种样品的压缩度对比

Table 2 Compression degree of four samples

性能	样品号			
	1	2	3	4
松装密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.229	0.226	0.272	0.230
振实密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.339	0.339	0.383	0.439
压缩度/%	32.4	33.3	29.0	47.7

右,其中 3 号样品的压缩度最小;而 4 号样品压缩度最大,接近 50%,振实问题最为严重,并且出现团聚成球现象。

综合流动性测试结果,可以看出:压缩度相近的 1—3 号样品,流动性能也相近;压缩度最大的 4 号样品,流动性最差,振实问题最为严重。因此,压缩度能在很大程度上直接反映石墨微粉的流动性能,在试验范围内,压缩度大的粉体流动性差。

2.3 粒径分布测试结果分析

通过粒径分布测试发现,1—3 号样品粒谱分布基本相同,而 4 号样品与之差别较大。

如图 3 所示,2 号样品粒径分布频率曲线(体积分数)的幅高约 9.9%,2%时的幅宽约 $19\ \mu\text{m}$ 。在图 4 中,4 号样品频率曲线的幅高约 9.0%,2%时的幅宽约 $24\ \mu\text{m}$ 。

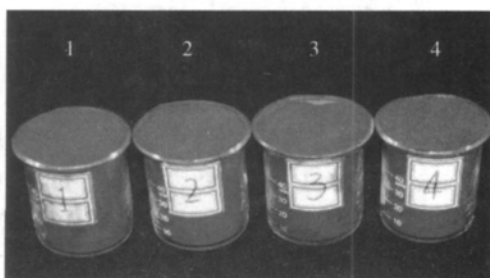


图 1 石墨微粉振动前的状态

Fig. 1 State of smoke agent before vibration

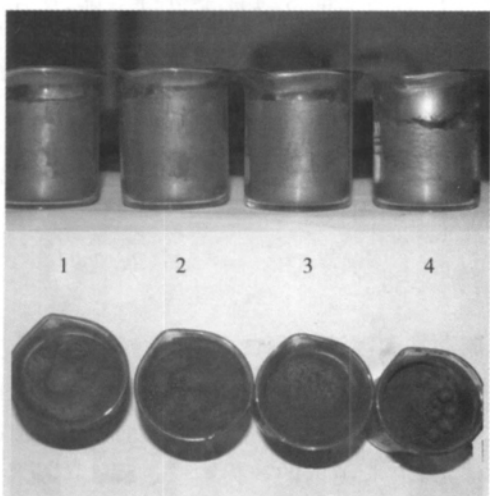


图 2 石墨微粉振动后的状态

Fig. 2 State of smoke agent after vibration

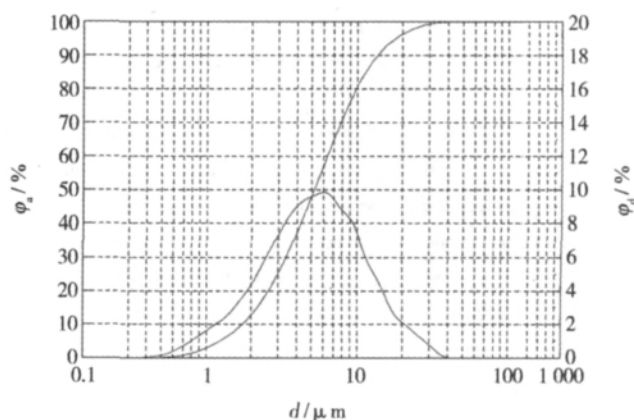


图 3 2 号样品粒径分布曲线

Fig. 3 Size distribution curve of sample 2^a

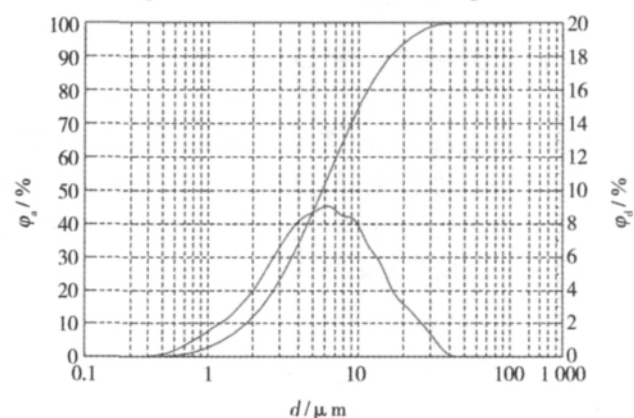


图 4 4 号样品粒径分布曲线

Fig. 4 Size distribution curve of sample 4^a

表 3 数据显示:4 个样品的中值粒径都在 5.5 μm 左右;在 4.0~13.0 μm 粒径区间,1—3 号样品对应的体积分数都在 60%以上,而 4 号样品为 57.8%,明显偏小。

表 3 各个样品粒径分布数据统计
Tab. 3 Data of particle size distribution

参数	样品号			
	1	2	3	4
$\varphi(0.4\sim4.0\ \mu\text{m})/\%$	24.2	28.4	26.2	26.0
$\varphi(>4.0\sim13.0\ \mu\text{m})/\%$	61.2	60.2	60.7	57.8
$\varphi(>13.0\sim40.7\ \mu\text{m})/\%$	14.6	11.4	13.1	16.2
中值粒径/ μm	5.85	5.22	5.53	5.75

以上数据表明:当石墨微粉的中值粒径为 5.5 μm 左右,且粒径分布集中,4.0~13.0 μm 的粒子所占体积分数大于 60%时,石墨微粉的流动性和抗振实性能较好。

2.4 样品微观形貌分析

为了从微观层面探求引起石墨微粉流动性能不同的原因,用扫描电镜(SEM)观察样品表面,结果见图 5 和图 6。

实验发现,1—3 号样品的微观形貌基本相同,如图 5 所示,在 2 号样品放大 3 千倍图像中,石墨微粉明显呈鳞片状,粒径分布比较均匀。从放大 2 万倍和 6

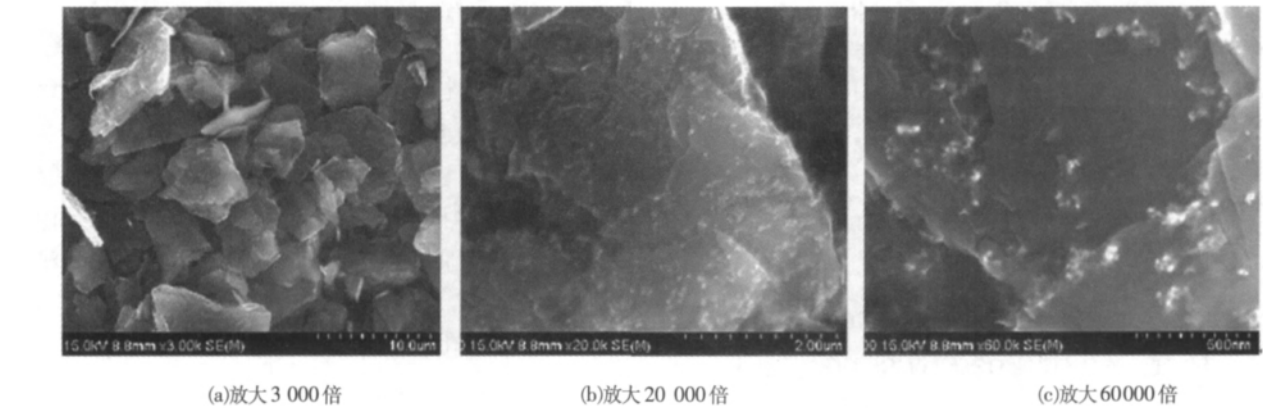


图 5 2 号样品扫描电镜图像
Fig. 5 SEM images of sample 2^a

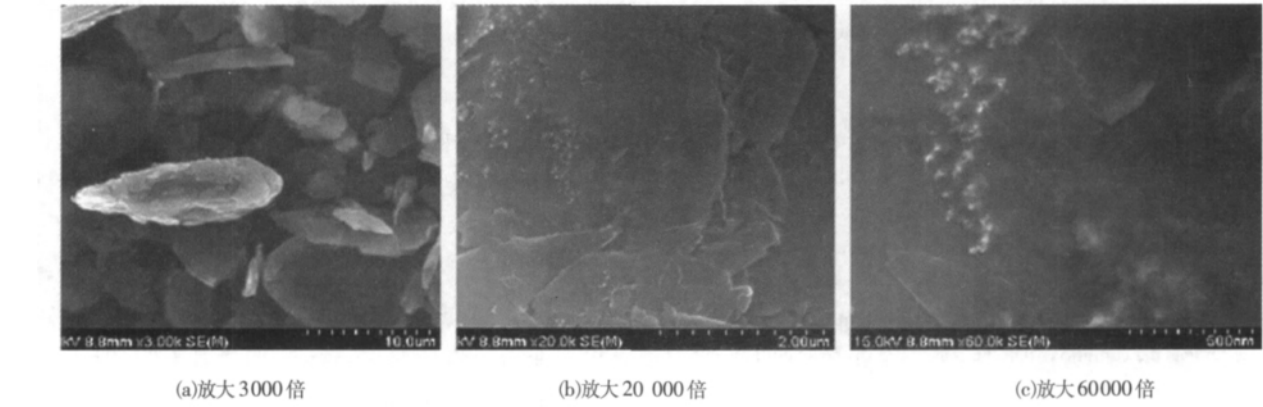


图 6 4 号样品扫描电镜图像
Fig. 6 SEM images of sample 4^a

万倍的图像中可以看出:样品中石墨与流散剂整体混合比较均匀,而且流散剂在单个石墨微粒表面的包覆效果也比较均匀。

在图 6 中可以看出:4 号样品中流散剂混合均匀性以及包覆均匀性都不如 2 号样品。由此可见,纳米 SiO_2 流散剂在鳞片状石墨表面包覆的均匀性对于石墨微粉的流动性和抗振实性能影响显著。

3 结论

1)模拟汽车运输振动试验结果显示:不同石墨微

粉样品发生了不同程度的振实;压缩度能直接反映石墨微粉的流动性能,在试验范围内,压缩度大的粉体流动性差。

2)当中值粒径为 5.5 μm 左右,且粒径分布集中,4.0~13.0 μm 的粒子所占体积分数大于 60%时,石墨微粉的流动性和抗振实性能较好。

3)纳米 SiO_2 流散剂在鳞片状石墨表面包覆的均匀性对于石墨微粉的流动性和抗振实性能影响显著。

综上,要改善石墨微粉的流动性和抗振实性能,
(下转第 32 页)

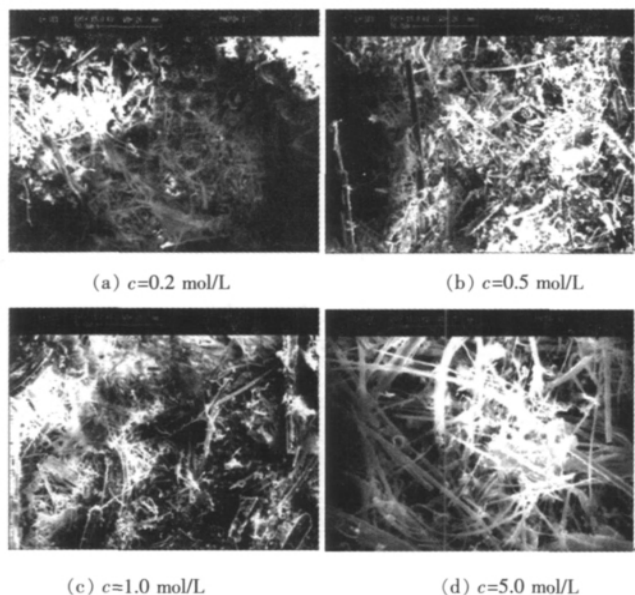


图 3 不同草酸浓度酸蚀蛇纹石石棉纤维的扫描电镜图像
Fig.3 SEM images of chrysotile fibers treated by different concentration of oxalic acid

对充分酸蚀的产物进行化学组分分析,结果见表 2。该酸蚀产物的 SiO_2 的质量分数达到 72.63%, MgO 的质量分数为 1.57%,结合 XRD、SEM 图像与化学成分分析结果可知:酸蚀产物的残余固体是为纯度较高的纳米白炭黑纤维。

4 结论

通过用草酸对蛇纹石石棉纤维进行酸蚀处理制

表 2 蛇纹石石棉酸蚀后产物化学成分含量及变化量

Tab. 2 Components of chrysotile treated by oxalic acid

组分	SiO_2	MgO
$w/\%$	72.63	1.57
$\Delta w/\%$	+93.8	-95.6

备纳米纤维白炭黑,得出以下结论:

1)通过 H^+ 的作用,中和了其中的 OH^- ,降低了纤维中 Mg 元素的含量,酸蚀量随 H^+ 浓度的增加而增加,草酸浓度在 1.0 mol/L 时,失镁率就达到 98.46%。

2)纳米纤维白炭黑继承了蛇纹石石棉的独特的纤维结构,是一种白色、松散、无定形微细粉状物,该物质具有多孔性、高分散型、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧、电绝缘性好的优异性能,经 XRD 与化学组分分析可知,白炭黑的质量分数为 72.63%。

3)通过 H^+ 的作用,蛇纹石石棉结构中 Mg 元素转化为溶液中的 Mg^{2+} ,改变了蛇纹石石棉的组成和微观结构,从而降低石棉的生理毒性,达到改性的目的。与传统的白炭黑比较,纤维状白炭黑的独特结构和它的粗糙表面是它的优势,纤维状白炭黑主要通过搭成格架,阻碍纳米微粒状粒子团聚,所以作为填料或其他用途,它比普通粒状纳米白炭黑粒子更具优势。

参考文献 (References):

- [1] 朱自尊. 我国几种石棉矿物研究[J]. 矿物岩石, 1986(4): 7-9
- [2] 王长秋, 王丽娟, 鲁安怀. 纤蛇纹石在纳米材料及环境科学中的意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2003(12): 410-412
- [2] WANG Xuanyu, PAN Gongpei. Study on the extinction coefficient of graphite smoke to 10.6 microns laser emission[J]. Proceeding of SPIE, 2005: 6 028
- [3] 王玄玉, 宋黎, 程乐见. 石墨气溶胶粒度测试及远红外消光因子研究[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(s): 91-93
- [4] 陈宁, 潘功配, 关华. 真空中石墨微粉烟幕的红外消光性能研究[J]. 火工品, 2007(3): 34-36
- [5] 王秀凤, 张良, 何海燕, 等. 卡尔指数法在评价红外干扰发烟剂粉体特性中的应用[C]// 中国兵工学会第十一届火工烟火学会年会论文集, 西安, 2001: 245-249

(上接第 17 页)

生产过程中要严格控制微粉粒径大小及分布,同时应控制好混料比例和时间,以保证流散剂对石墨微粉的包覆均匀性。

参考文献 (References):

- [1] UWE Krone, KLAUS Moller, ERNEST Shulz. Pyrotechnic smoke composition for camouflage purposes: US Patent, 5656794[P]. 1997-08-12

(上接第 22 页)

与种子质量比为 9,且将引发剂溶于单体中一起加入,两个溶胀阶段时间均为 10 h。在以上条件下可制得粒径为 12.2 μm 左右的单分散性较好的 PS 微球。

参考文献 (References):

- [1] 段海宝, 蔡宇杰, 丁先锋, 等. 粒径单分散高聚物微球制备研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 28-31
- [2] 曹同玉, 戴兵, 戴俊燕. 大粒径单分散聚合物微球的合成及应用[J]. 聚合物乳液通讯, 1994(2): 1-7
- [3] DESMAZES Partick L, GUILLOT Jean. Dispersion polymerization of styrene in ethanol-water media: monomer partitioning behavior and

locus of polymerization [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1998, 36: 325-335

- [4] DOWDING Peter J, VINCENT Brian. Suspension polymerization to form polymer beads[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 161: 259-269
- [5] MA Guanghui. Control of polymer particle size using porous glass membrane emulsification [J]. China Particuology, 2003, 1 (3): 105-114
- [6] UGELSTAD John. Preparation and application of mono-disperse polymer particles[J]. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1985, 22 (2): 225 - 236
- [7] 李璐, 程江, 杨卓如. 种子溶胀法制备单分散多空聚合物微球的溶胀动力学研究[J]. 精细化工, 2008, 25(12): 1 153-1 157