

选冶试验

机械力化学法超细改性硅灰石实验研究

李珍, 杨春蓉, 沈上越, 黄凌雄

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以湖北大冶大箕铺硅灰石为研究对象,以制备具有大长径比的改性硅灰石为主要目的,采用机械力化学法进行改性工艺试验。探讨了超音速气流磨、行星式球磨机、砂磨机三种工艺条件下,机械力化学法改性产品的性能特点,分析了不同工艺对改性硅灰石产品微观形貌、粒度、白度、活化率、润湿角等性能指标的影响、产生的结果及原因。结果表明:机械力化学改性法制备增强型硅灰石填料是一种简捷有效的方法。活化率、润湿角、红外光谱分析表明此方法改性效果良好,可以满足增强型填料的要求。

关键词:机械力化学改性;硅灰石;超细粉碎;长径比;超音速气流磨

中图分类号:TD921⁺.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)02-0003-05

1 前 言

针状、纤维状硅灰石具有较大的长径比,可用作高分子增强型填料,广泛应用于陶瓷、化工、冶金、机械、电子、建筑、橡胶、塑料等工业部门。在实际生产应用中,此类硅灰石在加工过程中一方面要尽可能保持它的晶形完整,另一方面需经过改性以提高其在高分子材料中的分散性,保证其高分子增强的作用。在前人实验研究基础上,我们以机械力化学法改性硅灰石生产增强型硅灰石填料,重点研究改性后的硅灰石在粒度、长径比、活化率、红外光谱等方面的变化,探讨机械力化学法改性硅灰石的机理,并对工艺条件进行对比分析研究。

2 机械力化学法改性硅灰石工艺实验

2.1 实验原料

实验原料采用湖北大冶大箕铺硅灰石矿石,经雷蒙磨加工成-325目硅灰石成品,经JL-1155型激光粒度分析仪测定,平均粒径为25.59 μm ,其中-10 μm 占26.24%,40 μm 占84.17%,20 \pm 10 μm 之间的硅灰石含量为44.52%,同时测得比表面积为6103 cm^2/cm^3 。通过X粉晶衍射测得硅灰石含量约为90%,石英、长石等杂质约占10%。镜下观察,硅灰石在[100]上的解理完全。原料制备的助磨改性剂为硬脂酸。

2.2 实验工艺流程

利用机械力化学法改性硅灰石,要求达到的主要目标是:①超细粉碎硅灰石,使粉体达到一定粒度要求;②改善硅灰石表面同高分子基材料的结合性能;③保持硅灰石晶体具有较大的长径比,满足硅灰石作为增强型

收稿日期:2001-11-01

基金项目:国土资源部科技司重点项目资助(2000207);国土资源部矿产资源定量预测及勘查评价开放研究实验室研究基金资助项目(MGMR2000-28)

作者簡介:李珍(1963—),女,副教授,长期从事非金属材料超细、改性合成、性能检测等研究工作。

填料的要求。实验中使用了行星式球磨机、砂磨机、超音速气流磨三种粉碎机械并加入助磨改性剂进行机械力化学法改性硅灰石,以

对比研究不同实验工艺条件(表 1)对硅灰石粒度、活性、长径比等的影响。实验工艺流程见图 1。

表 1 硅灰石机械力化学法改性工艺条件

实验编号	粉碎设备	实验工艺条件
I	QM-1SP 行星式球磨机	1L 陶瓷球磨罐中加入 100g 样品和氧化铝质研磨球(Φ10mm15 个, Φ5mm30 个),转速 200r/min,粉碎 45min
II	KSM-2 型 砂磨机	200g 样品,加水 500ml,称重约 600g 氧化铝研磨球(Φ1.0~1.2mm)放入,转速 2800r/min,研磨约 1h 后将料浆干燥
III	DS50 型 超音速气流磨	加料压力 0.1~0.2MPa,粉碎压力 0.3~0.4MPa,磁振动加料电流 25~55mA

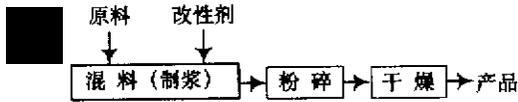


图 1 硅灰石机械力化学法改性原则工艺流程

3 机械力化学法改性硅灰石效果的预评价

3.1 粒度及白度

为对硅灰石样品的粒度及白度进行分析比较,测试使用的仪器为 JL-1155 型激光粒度分析仪和 DSBD-1 数字白度仪,测量数据见表 2。

由表 2 可知三种机械力超细改性硅灰石样品的平均粒径相差不是很大,说明该类工艺具有一定的稳定性。就平均粒径而言,砂磨

表 2 硅灰石样品粒度及白度测试数据

机械力超细改性硅灰石样品	平均粒径 /μm	累积 10% 粒径/μm	中位径 /μm	累积 90% 粒径/μm	白度 /%
硅灰石原样(GY-0)	25.59	2.80	21.03	45.46	85.0
行星式球磨机粉碎硅灰石(GX-1)	5.77	0.39	4.11	13.85	85.9
砂磨机粉碎硅灰石(GS-2)	5.76	0.79	5.39	11.43	60.3
超音速气流磨粉碎硅灰石(GQP-3)	6.52	0.86	6.01	13.30	85.9

机、行星式球磨机、超音速气流磨均能将硅灰石产品的平均粒度控制在 6μm 左右,基本可满足作为高分子材料的填料要求,因此在粒度这一指标中,三种粉碎设备所生产出的产品粒度相近,均可以满足作填料的要求。

通过比较可知 GX-1 和 GQP-3 的白度同 GY-0 的值很接近,GS-2 的白度较 GY-0 则有大幅度下降,说明超音速气流磨和行星式球磨机两种方法生产的硅灰石粉体保持了较高的白度,砂磨机产品白度不符合要求。从理论来说,硅灰石经过超细粉碎后,得到的粉体白度应随粒径的减小而有一定程度的提高,行星式球磨机和超音速气流磨两

种工艺的表现基本与此吻合,砂磨机工艺则与理论相悖,我们认为这同粉碎设备有关。砂磨机使用的研磨罐和搅拌杆均是不锈钢质,在工作过程中由于机件磨损造成有色杂质进入硅灰石粉体内,引起白度下降。超音速气流磨以高速气流粉碎物料,机件磨损少,污染小;行星式球磨机粉碎使用的陶瓷罐和研磨介质耐磨性好,对产品白度影响不大。因此超音速气流磨和行星式球磨机机械力粉碎改性有利于提高硅灰石的白度。

3.2 显微形貌

硅灰石作为增强填料的效果好坏的决定因素之一是它的长径比,为准确评价硅灰石

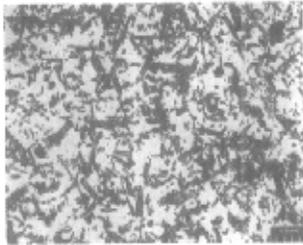
的增强效果,利用 Olympus 偏光显微镜系统,对三种工艺产品进行显微形貌观察(图

2)和长径比统计(表 3)。

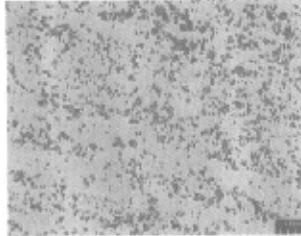
根据表 3 可知,同 GY-0 的晶体形状比

表 3 硅灰石显微形貌

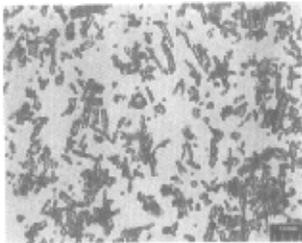
样品号	晶体形状	针、纤维状所占的比例/%	最大长径比		平均长径比
			比 值	所占比例/%	
GY-0	针、柱状	75	12	15	7
GX-1	细碎颗粒	<2	5	5	2~3
GS-2	针、柱状	80	15	10	9
GQP-3	针、纤维状	90	>25	>25	15



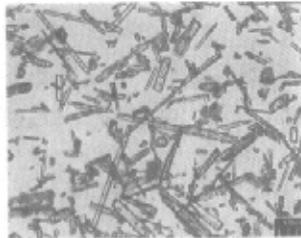
a. GY-0



b. GX-1



c. GS-2



d. GQP-3

图 2 硅灰石显微形貌分析图

较,可以看出超音速气流磨和砂磨机两种工艺生产的硅灰石产品的晶形保持较好,具有较大的长径比。行星式球磨机对硅灰石晶形破坏最为严重,粉碎样品基本成了细碎的微小颗粒,长径比已失去意义。

从图 2 可见,硅灰石产品所表现的微观形貌同超细粉碎工艺的粉碎机理密切相关。硅灰石晶体的解理明显,采用适当的工艺能够在超细粉碎时很好地保护它的晶形,获得大长径比。这一点可由砂磨机和超音速气流磨进行超细粉碎的产品看出,两者同样以冲击、摩擦和剪切等作用为主使物料粉碎,摩擦力和剪切力的粉碎作用,使硅灰石沿解理处

粉碎,避免冲击带来的晶形的破坏。在这两种方法中,冲击力在粉碎力中所占的比例已大大下降。而以冲击力粉碎作用为主的行星式球磨机,由于研磨介质和物料的碰撞使硅灰石粉碎成细碎不规则的微小颗粒,丧失了大长径比的优势,也就无法作为增强型填料。使用超音速气流磨和砂磨机超细粉碎硅灰石基本能达到对产品的长径比要求。

3.3 活化率

通常以活化率来评价改性硅灰石的改性效果,具体方法是:称量 1g 试样倒入 10ml 量筒,加水至 10ml,振荡摇匀后静置一段时间,这时改性效果好的粉体浮在水的上层,未改

性或改性效果不佳的沉于水底,待基本平衡后读取试样的上浮体积和下沉体积。

表 4 硅灰石改性粉活化率

样品编号	上浮体积 V_1 /ml	下沉体积 V_2 /ml	活化率 /%
GX-1	3.8	1.6	70
GS-2	1.0	2.00	33
GQP-3	5.6	<0.1	>98

注:活化率为 $V_1/(V_1+V_2)$ 。

通过测试计算超音速气流磨和行星式球磨机机械力粉碎改性硅灰石的活化率远高于砂磨机机械力粉碎改性硅灰石(表 4)。说明超音速气流磨和行星式球磨机机械力粉碎改性法改性效果比砂磨机机械力粉碎改性法效果好。即干式机械力化学法改性比湿式机械力化学法改性效果好。

3.4 润湿角

机械力化学法改性硅灰石要使硅灰石表面从亲水性转变为疏水性。实验中用润湿角来表征硅灰石表面性质的转变程度。测试前先将 2g 试样在压力成型机上压制成片,然后再将该样片置于润湿角测量仪的测量台上,滴上小液滴测取润湿角大小。

比较水在试样表面的润湿角(表 5),可以得到同活化率相似的结论,即改性效果好的样品,润湿角大。润湿角大表明水对硅灰石表面润湿能力小,疏水性提高。

表 5 硅灰石润湿角比较

样品号	GY-0	GX-1	GS-2	GQP-3
润湿角/(°)	14	57	18	90

3.5 红外光谱分析

实验中对 GY-0、GQP-3 和硬脂酸作红外光谱分析,比较三者红外光谱图谱线(图 3),在图上发现硬脂酸在 1697cm^{-1} 处的吸收峰在 GQP-3 的红外光谱图上消失了,说明硬脂酸的 C=O 已经遭到破坏,在硅灰石表面上产生化学吸附,达到了改性目的。在 GQP-3 的红外光谱图上还可以见到在

2912cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 处产生的两个吸收峰,分别表示甲基中 C—H 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动特征吸收峰。在 1574cm^{-1} 、 1540cm^{-1} 处产生两个新的吸收峰,这是由羧基中 C—H 对称伸缩特征吸收产生的。

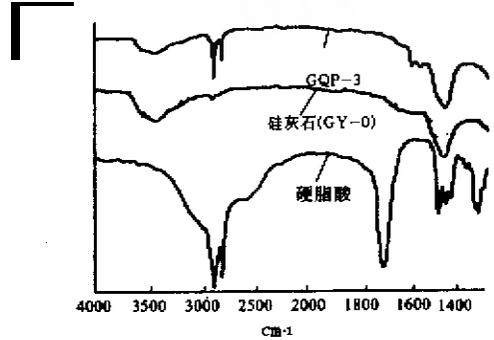


图 3 改性硅灰石红外光谱图

4 结 论

比较超音速气流磨、砂磨机、行星式球磨机三种条件下的机械力化学法改性硅灰石,笔者认为超音速气流磨机械力化学法改性在规定工艺条件下的改性效果最佳,GQP-3 的平均长径比达到 15,最大长径比在 25 以上,活化率、润湿角、红外光谱分析表明它有良好的改性效果,可以满足增强型填料的要求。通过 GQP-3、GY-0、硬脂酸红外光谱分析,超音速气流磨粉碎中高速气流对物料有强大的机械力作用,力的作用使粉体颗粒在破碎过程中产生应变,生成新的表面,由此引起颗粒的物理化学性质产生变化,表面有活性点或离子键生成。同时,硬脂酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)中的羧酸根在机械力作用下也易于破坏,当与硅灰石颗粒在超音速气流中相互碰撞、粉碎,硬脂酸就与硅灰石表面反应或产生化学吸附紧密结合,使硅灰石表面从亲水转变为疏水,从而达到改性目的。工艺条件对于机械力化学法改性效果有很大影响,改变机械力化学法改性实验的工艺设备、改性剂的用量等对于改性的效果都有较大的影响,如使用超音速气流磨机械力化学法改

高档钼精矿的制备技术

冯安生, 李洪潮

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006)

摘要: 采用非金属矿业中具有剪切作用的剥磨设备代替常规球磨机制备高档钼精矿, 可获得良好效果。对入选原料含钼 47.24% 的辉钼矿常规精矿, 经一段磨矿, 一次粗选, 一次精选, 精矿品位可提高到 56.07%, 钼回收率 88.18%。

关键词: 高档钼精矿; 剥磨设备; 助磨剂

中图分类号: TD952 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)02-0007-04

性的 GQP-3, 含硬脂酸约 2%, 其活化率接近 100%, 晶形保持也较好。

参考文献:

- 1 杨怡, 孙传敏, 龚夏生. 硅灰石粉碎机机理的研究[J]. 成都理工学院学报, 1998(3).
- 2 李冷, 日下英史, 中广吉孝. 硅灰石的微粉碎与物性研究[J]. 中国粉体技术, 1999(4).
- 3 吴伟端, 潘兆槽, 赵煌, 郭建斌. 机械力化学改性硅灰石机理研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999(4).
- 4 马正先, 盖国胜, 胡小芳. 硅灰石针状粉超细粉碎

技术的研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1999(5).

- 5 李冷. 机械力化学效应对硅灰石超细粉物性影响的研究[J]. 硅酸盐学报, 2000(6).
- 6 李珍, 沈上越, 王文起. 超细重质碳酸钙表面改性与充填聚丙烯试验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1999(4).
- 7 Jihuai Wu et al. Chemical modification of minerals and its application as silicone rubber reinforcing filler. Chemistry Letters, 1998(6): 509~510.

The Study on Mechanochemical Pulverization and Modification Experiment of the Superfine Wollastonite

LI Zhen, YANG Chun-rong, SHEN Shang-yue, HUANG Ling-xiong
(China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: This thesis mainly discussed the production of ultrafine activated wollastonite. All experiments were based on the mechanism of mechanochemical modification. The material that was used in experiments comes from Daye, Hubei. We design four schemes to pulverize activated wollastonite in order to validate the effect of different techniques. Experimental results indicated that those samples which pulverized and activated by supersonic speed airflow have excellent properties.

Key words: Mechanochemical modification; Superfine pulverization; Aspect ratio; Wollastonite; Supersonic speed jet mill

收稿日期: 2000-12-19

基金项目: 国土资源部跨世纪人才基金资助项目。

作者简介: 冯安生(1962—), 男, 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所所长, 研究员。