

几种锆类化合物添加剂对硬硅钙石形貌的影响

陈淑祥, 倪文, 江翰, 董文辉

(北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:考察了几种锆类化合物添加剂对硬硅钙石形貌的影响。实验结果表明:锆英石和氧化锆作为添加剂时,硬硅钙石结晶不好,纤维结合紧密,形成了密实、团聚的硬硅钙石二次粒子,此结构倾向于制备高强度绝热制品;使用氧氯化锆作为添加剂所制备的硬硅钙石结晶良好,所生成的硬硅钙石二次粒子具中空结构,此种结构易于形成超轻绝热制品。

关键词:硬硅钙石; 添加剂; 锆类化合物

中图分类号:TQ175.71 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)01-0024-05

硬硅钙石($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)型硅酸钙材料由于具有容重小、导热系数低、使用温度高等优点被广泛应用于工业保温隔热材

料^[1~3]。目前制备硬硅钙石型硅酸钙主要利用动态水热法。影响硬硅钙石的形成因素有很多,例如压力、温度、保温时间、原料品种、

参考文献:

- [1]《浸矿技术》编委会编. 浸矿技术[M]. 北京:原子能出版社,1994.
- [2]周德庆. 微生物学教程[M]. 北京:高等教育出版社,1993:242.
- [3]李改平,等. 三种化学诱变剂对汤姆青霉 PT95 化学诱变效应的研究[J]. 山西大学学报(自然

科学版),2002,25(2):59~62.

- [4]童雄. 微生物浸矿的理论与实践[M]. 北京:冶金工业出版社,1997:40.
- [5]陶文沂. 工业微生物生理与遗传育种学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1997.
- [6]张在海,等. 氧化亚铁硫杆菌亚铁氧化活性诱变育种理论探讨[J]. 铜业工程,2001(1):12~15.

Study on Breeding of Thiobacillus Ferrooxidans Mutagenized with NTG

JIANG Jin-long, JIA Jian-bo

(Huaiyin Institute of Technology, Huai'an, Jiangsu, China)

Abstract: The article studied on mutagenic breeding of *Thiobacillus ferrooxidans* in logarithmic growth phase with MNTG. The effects of different concentrations of mutagen and different mutagenized times on mutagenesis were studied. It was found that the oxidizing activity of the strains after mutagenesis was increased about 4 times. The strains mutagenized were refrigerated. This disposal could decrease reversion and improve its oxidizing activity about one time.

Key words: MNTG; *Thiobacillus ferrooxidans*; Mutagenic breeding

收稿日期:2004-03-12

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:50172009);教育部跨世纪优秀人才计划资助项目

作者简介:陈淑祥(1972-),男,在读博士研究生,从事无机材料研究。

搅拌等,其中添加剂也是很重要的因素之一。目前认为 K^+ 、 Sr^{2+} 化合物作为添加剂有利于硬硅钙石结晶的生成^[4-5],而在绝热材料行业广泛应用的锆类化合物作为添加剂对硬硅钙石影响却未见系统研究。课题组在研制超轻硬硅钙石和高强硬硅钙石过程中,研究了锆英石、氧化锆和氧氯化锆几种锆类化合物添加剂对硬硅钙石生成的影响,得到了一些有价值的实验结果。

1 实 验

1.1 实验设备

实验选用大连第四仪表厂生产的 FYX-2 型高压釜作为动态水热反应设备,容积为 2L,带有电磁搅拌装置和控制温度的电加热设备。锆英石、氧化锆添加剂的粉碎使用上海微型电机厂产 U400/80-400 型搅拌磨,搅拌速度控制在 1000r/min。使用英国剑桥公司生产的 S250 型扫描电镜观察硬硅钙石纤维晶体、球状二次粒子的形貌,由北京科

技大学新金属材料国家重点实验室测试,加速电压 20kV。

1.2 原料选择

1. 钙质原料

天然石灰石原料中普遍存在着 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质成分,为避免这些离子的干扰,本课题组使用化学纯碳酸钙($CaCO_3$ 含量 $\geq 99.0\%$,北京化学试剂公司生产)在 1000℃ 温度下煅烧 4h 获得 CaO 做为实验用钙质原料。

2. 硅质原料

使用江西粉石英。江西粉石英是在江西发现的一种非金属矿产资源,主要分布在萍乡、宜春、莲花、安福,已探明的储量 2000 多万吨^[6]。由于其具有资源丰富、硅含量高、价格低廉等优点,被广泛应用于硬硅钙石型硅酸钙的生产。

课题组所用粉石英主体粒度为 5 ~ 20 μm , d_{50} 为 10 μm ,化学成分见表 1。

3. 添加剂

表 1 粉石英化学成分/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	烧失
99.01	0.07	0.05	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01	0.64

锆英石($ZrSiO_4$):锆英石不溶于水,耐火度高,化学稳定性好,抗腐蚀性强,被广泛应用于耐火材料。本实验所用的锆英石中 $ZrSiO_4$ 含量为 99.1%,利用搅拌磨,湿磨 3h 后烘干备用。其电镜照片见图 1(A)。

氧化锆(ZrO_2):氧化锆的熔沸点很高,抗腐蚀强,主要用于制造耐火材料、压电元件、陶瓷等。本实验所用的氧化锆中 ZrO_2 含量为 99.5%,利用搅拌磨,湿磨 3h 后烘干备用。其电镜照片见图 1(B)。

氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$):北京刘李店化工厂生产, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \geq 99.0\%$ 。氧氯化锆是一种易溶于水的化合物,作为添加剂溶入水中使用。

万方数据

1.3 反应过程

将煅烧获得的 CaO 在 40℃ 以上、10 倍重量水中消解,闷浸 7d,转变为 $Ca(OH)_2$,然后过 200 目筛,除去大颗粒团聚体。配制 $Ca^{2+}/Si^{4+} = 0.99:1$ (摩尔比)的浆液,水/固(重量比) = 1:40,加入 $ZrSiO_4$ 添加剂使 $Zr^{4+}/(Ca^{2+} + Si^{4+}) = 0.05$ (摩尔比)。配好的料浆放入高压釜中,使用电加热,在 2h 内,高压釜内温度从室温升到 220℃,压力达到 2.30MPa,然后保温 6h。在升温 and 保温过程中一直搅拌,搅拌速度控制在 300 ~ 500r/min 之间。保温结束后,关闭电源。停止搅拌,自然冷却,取出料浆,然后烘干,获得样品 1。同样方法条件制备样品 2、样品 3 及对照样。

样品 2 添加剂改为 ZrO_2 , $\text{Zr}^{4+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}) = 0.05$ (摩尔比); 样品 3 添加剂改为 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}^{4+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+}) = 0.05$ (摩尔比); 对照样不加任何添加剂。

2 结果与讨论

各样品使用扫描电镜观察, 所得硬硅钙石形貌见图 2~5。

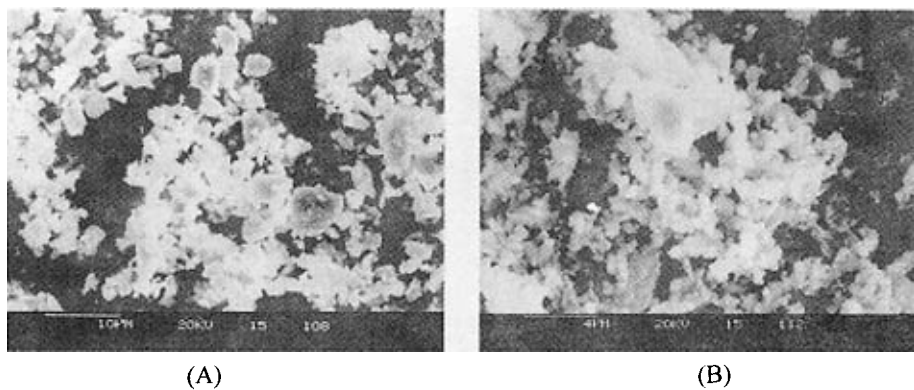


图 1 添加剂扫描电镜图

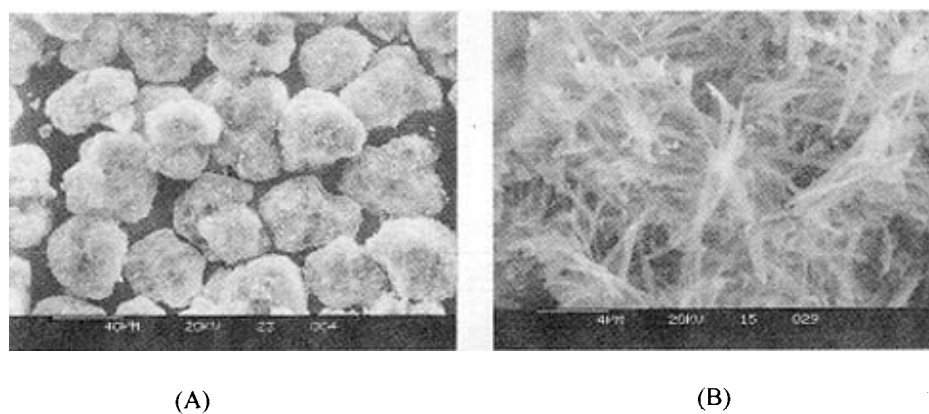


图 2 对照样品扫描电镜图

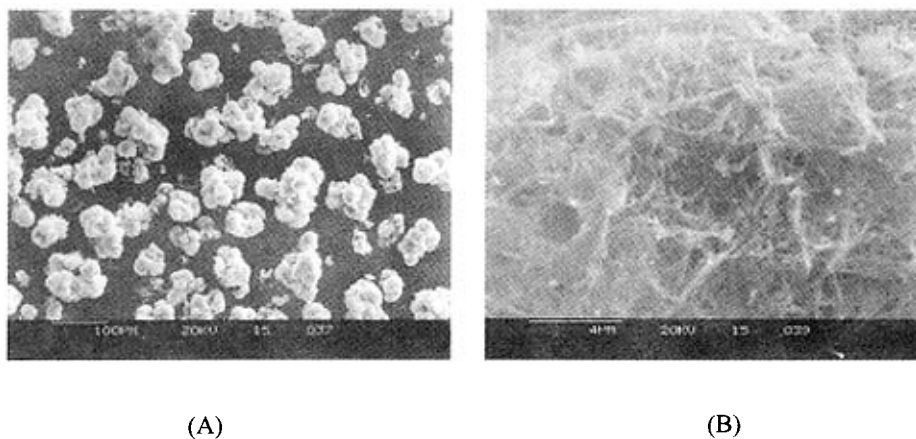


图 3 样品 1 扫描电镜图

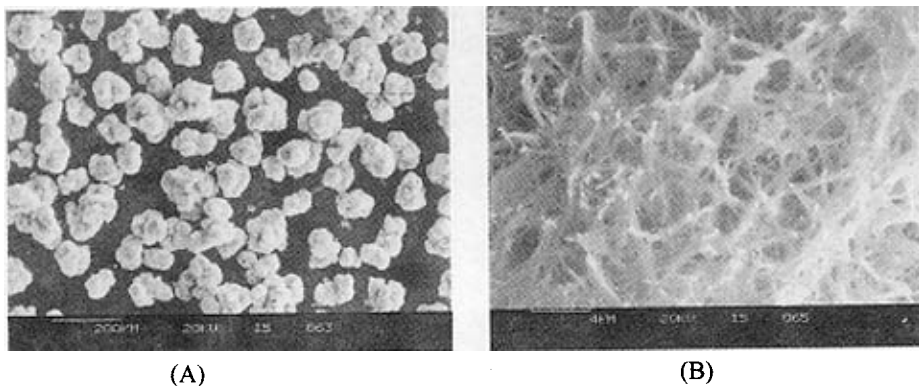


图4 样品2 扫描电镜图

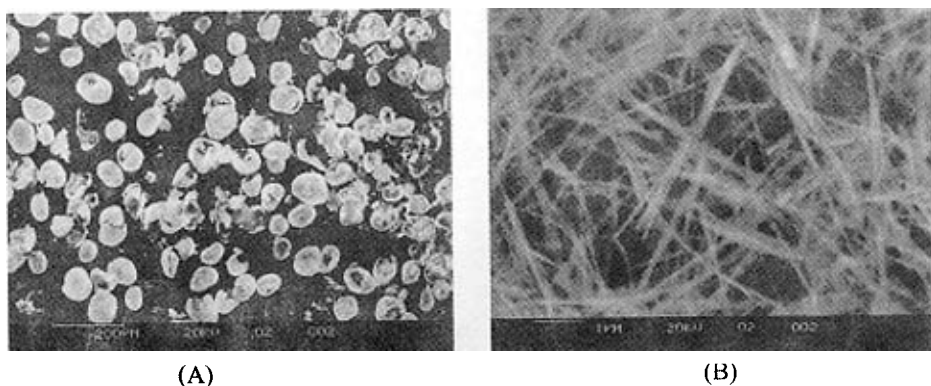


图5 样品3 扫描电镜图

由扫描电镜图中可以发现添加锆类化合物对硬硅钙石二次粒子形成及纤维晶体生成有很大影响。图2为未加添加剂所制备的样品。从图2(A)可以发现未加入添加剂制成的硬硅钙石球状二次粒子较发育,球型明显,未发现中空的硬硅钙石二次粒子的存在,也未发现明显的二次粒子的团聚。从图2(B)可以发现硬硅钙石针状纤维晶体发育良好。图3为加入 ZrSiO_2 添加剂所生成的硬硅钙石样品照片。由图3(A)中可以发现加入 ZrSiO_4 添加剂所生成的硬硅钙石二次粒子较小,总是团聚在一起,并且团聚较为紧密。图3(B)显示所生成的硬硅钙石纤维发育不很好,倾向于紧密的结合在一起。图4为加入 ZrO_2 添加剂所生成的硬硅钙石样品照片。由图4

(A)显示加入 ZrO_2 所得到的硬硅钙石二次粒子也较小,倾向于紧密的团聚。图4(B)显示硬硅钙石纤维结晶不好,但也倾向于紧密的交织结合。图5为加入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 添加剂所生成的硬硅钙石样品照片。图5(A)显示,加入适当 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 添加剂可以生成结构中空的硬硅钙石,同时二次粒子较大,呈分散状态。图5(B)显示所生成的硬硅钙石纤维结晶良好,纤维直径在100nm左右。

密度是衡量硬硅钙石产品质量的一个重要指标,也是形成超轻硬硅钙石制品的关键。我们采用自然沉降的方法获得各个样品的料浆,然后放入 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm} \times 4\text{cm}$ 模具中,不加任何压力在 105°C 干燥获得的样品块进行密度测试。表2为各样品的体积密度。

表 2 不同样品的体积密度值

样品号	对照样	样品 1	样品 2	样品 3
体积密度/kg·m ⁻³	140	222	230	56

由表 2 可以发现未加入添加剂的对照样体积密度为 140kg/m³; 而加入 ZrSiO₄、ZrO₂ 添加剂所得到的硬硅钙石二次粒子样品体积密度大, 分别达到了 222kg/m³、230kg/m³, 这从宏观上反映了加入 ZrSiO₄、ZrO₂ 添加剂所制备硬硅钙石二次粒子堆积紧密、团聚; 加入适当 ZrOCl₂·8H₂O 添加剂所得到的硬硅钙石二次粒子样品体积密度最轻, 为 56kg/m³, 这与中空的大直径硬硅钙石二次粒子结构以及松散分布有关。加入 ZrSiO₄ 或 ZrO₂ 添加剂后, 所生成硬硅钙石显示出共同特点即二次粒子直径小, 但形成紧密团聚, 硬硅钙石纤维同样紧密结合, 这种结构倾向于制备高强度的硬硅钙石产品; 加入氧氯化锆添加剂则可以生成大直径中空结构的硬硅钙石, 这种结构倾向于形成超轻硬硅钙石产品。加入 ZrSiO₄、ZrO₂ 以及 ZrOCl₂·8H₂O 添加剂对硬硅钙石结晶生长影响机理, 目前本课题组正在研究之中, 在以后的文章会陆续进行论述。

3 结 论

1. 锆类化合物添加剂对硬硅钙石形貌的

Effect of Zirconium Compounds on the Morphology of Xonotlite Crystals

CHEN Shu-xiang, NI Wen, JIANG Han, DONG Wen-hui

(Beijing University of Science and Technology, Beijing, China)

Abstract: The effect of several zirconium compounds as additives on the morphology of xonotlite crystals was examined. Results have shown that the xonotlite fibers were not well developed when zircon and zirconia were used as additives, therefore the xonotlite fibers formed dense and aggregated secondary particles through close intergrowth, Such secondary particles are usually stronger than the hollow secondary particles, therefore are readily amenable to prepare high strength thermal insulating materials. When zirconium oxychloride was used as additive, the prepared xonotlite minerals are well crystallized. The intergrowth of the xonotlite minerals formed secondary particles with hollow structure, such secondary particles are readily amenable to form super light thermal insulating materials.

Key words: Xonotlite; Additive; Zirconium compound

万方数据

影响很大, 针对不同目的可以选用不同锆类化合物添加剂。

2. 使用 ZrSiO₄、ZrO₂ 所得到的硬硅钙石二次粒子球偏小, 易于团聚。硬硅钙石纤维结晶不很好, 但结合紧密, 这种结构倾向于制备高强度的硬硅钙石制品。

3. 使用 ZrOCl₂·8H₂O 可以生成中空的硬硅钙石二次粒子, 结晶良好。这种结构可以制备超轻硬硅钙石制品。

参考文献:

- [1] 蔡子明. 硅酸钙制品的性能及应用[J]. 保温材料与节能技术, 1996(4): 25~30.
- [2] Yasuo ARAI, Tamotsu YASUE, Shigeki AOKI et. al., Effect of Additive on Crystal Shape and Control of Xonotlite, Inorganic Materials, 1995, 2(258): 310~319.
- [3] 姚治才. 硅酸钙隔热保温材料[J]. 陶瓷, 1992, 99(5): 33~36.
- [4] Yasuo ARAI, Tamotsu YASUE, Shigeki AOKI et. al., "Crystal Shape and Size Control of Xonotlite", Inorg. Mater. Japan (Gypsum & Lime), 1994(248): 17~25 (in Japanese).
- [5] Wieslawa Nocun -wczelik, Effect of inorganic admixtures on the formation and hydrothermal, Condition Cement and Research. 1997(27): 83~92.
- [6] 余志伟. 江西省非金属矿产资源及开发建议[J]. 中国粉体技术, 2002, 18(3): 45~48.