

酸溶条件对橄榄石制备超细二氧化硅的影响

王玲¹, 贾蓝波¹, 崔兆纯¹, 熊雨婷¹, 范晨子², 聂轶苗¹, 刘淑贤¹, 王龙¹

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北唐山 063210; 2. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 橄榄石矿物酸溶制备超细二氧化硅, 原料价格低廉易得, 生产工艺简单, 可大大降低超细二氧化硅的生产成本, 但酸溶环境对二氧化硅粒径有明显的影响。本文考察了硫酸浓度、液固比、超声分散及金属阳离子对超细二氧化硅粒径大小及分布特征的影响。结果表明, 硫酸浓度过高会导致二氧化硅颗粒的团聚; 增大液固比、橄榄石酸溶的同时辅以超声分散、延长超声分散时间可显著减少二氧化硅的团聚; 金属阳离子会导致二氧化硅的团聚; 在硫酸浓度 4 mol/L、液固比 60 mL/g、酸溶时辅以超声分散可制备出平均粒径 5.39 μm 的超细二氧化硅。本研究为非金属矿酸法制备超细二氧化硅提供理论与技术支持。

关键词: 橄榄石; 超细二氧化硅; 硫酸浓度; 液固比; 超声分散

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.026

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0152-07

超细二氧化硅是一种无毒无味的白色粉末, 具有化学性质稳定、耐高温、电绝缘性良好、多孔性等优良特性, 在橡胶、涂料、复合材料、光电领域、润滑剂、污染物处理、塑料、陶瓷等领域具有广泛的应用^[1-5]。传统的超细二氧化硅制备方法包括气相法^[6]和沉淀法^[7]等, 是以硅酸钠、四氯化硅、正硅酸乙酯做硅源, 除硅酸钠外, 其他原料价格昂贵, 且工艺要求严格, 成本高, 极大地限制了超细二氧化硅的应用。寻求成本低廉、质量优良的超细二氧化硅的制备新方法具有重要的经济意义。同时, 以硅酸盐矿物为原料制备超细二氧化硅的非金属矿法, 受到较多研究者的关注^[8-9]。

目前, 非金属矿法制备超细二氧化硅多采用酸碱联合法, 将矿物原料与酸、碱反应制得 NaSiO_3 , Na_2SiO_3 酸化制备二氧化硅, 生产工艺较复杂^[10]。本文利用橄榄石矿物酸溶直接制备超细二氧化硅, 考察酸溶条件对超细二氧化硅粒径及分散性能的影响为硅酸盐矿物的深加工和综合利用开辟了一条新途径。

1 实验

1.1 实验原料、试剂与仪器

原料与试剂: 橄榄石矿物; 浓硫酸; 聚乙二醇-6000 (PEG-6000); 去离子水。实验所用化学试剂均为分析纯。

收稿日期: 2019-12-27; 改回日期: 2020-03-26

基金项目: 河北省高等学校科学研究计划项目 (QN2015091); 唐山市科技局项目 (19130216g); 唐山市工业固体废物清洁利用基础创新团队项目 (19130207C); 中国地质调查项目 (DD20190589); 河北省自然科学基金项目 (E2019209494)

作者简介: 王玲 (1977-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料及环境矿物学, 矿产资源综合利用。

仪器：HJ-3 型恒温磁力搅拌器；HZX-200 型电子天平；DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱；RS-2 旋片式真空泵；XPM-Φ120×3 三头研磨机；KQ-100DB 型数控超声波清洗器。

1.2 实验过程

将橄榄石样品干磨至 -0.074 mm，量取一定体积的稀硫酸于三角瓶中，同时加入 15% 的非离子型表面活性剂 PEG-6000，当水浴温度达到 90℃ 时，称取 1 g 橄榄石样品加入三角瓶中，恒温水浴、磁力搅拌条件下，浸出反应 3 h，将反应后的固液混合物抽滤、水洗、烘干，得到白色粉末样品，待测。

1.3 样品的表征

采用 Bruker D8-advance 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成；采用 NKT6100-D 型激光粒度分析仪测定样品的粒径；利用 Rosin-Rammler-Bennet (RRB) 分布模型对超细二氧化硅的粒度分布进行拟合分析，其模型方程见式 (1) 所示^[11-12]：

$$R=100e^{-\left(\frac{x}{d_e}\right)^n} \quad (1)$$

式中：R 为粒径比 x 大的累积质量分数，%；x 为二氧化硅粒径； d_e 为二氧化硅颗粒的特征粒径（相当于筛余量为 36.79% 时的粒径）；n 为均匀性系数。

利用式 (1) 对二氧化硅颗粒粒径数据进行处理、拟合，在 $\ln(100/R) - (\lg x - \ln d_e)$ 图上形成一条拟合直线，直线的斜率即为 n。n 值越大，二氧化硅颗粒越均匀。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度对二氧化硅粒径的影响

橄榄石酸溶过程中，改变橄榄石酸溶的硫酸浓度，考察其对二氧化硅粒径的影响，结果见图 1。

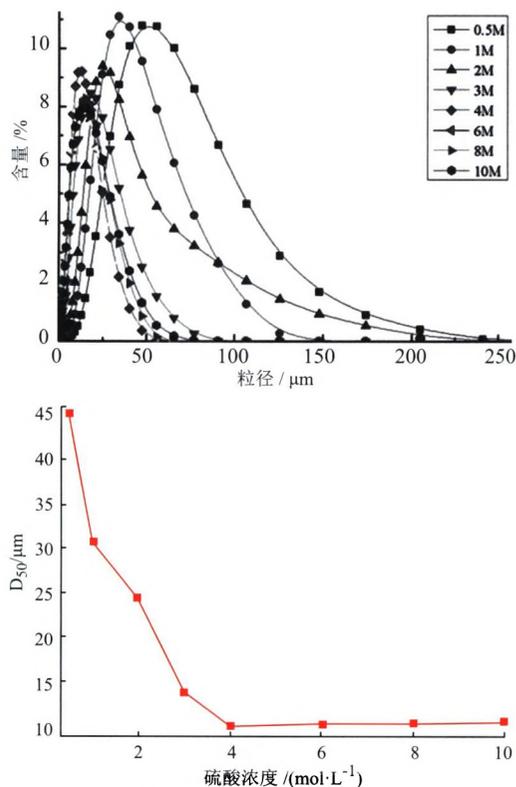


图1 硫酸浓度对二氧化硅粒径的影响

Fig.1 Influence of sulfuric acid concentration on particle size of silica

由图 1 可知，在不同硫酸浓度下浸出制备的二氧化硅粒径有明显差异。在硫酸浓度为 0.5、1、2 mol/L 时，二氧化硅的粒度分布曲线跨度大，分布区间较宽，其最大粒径均超过 100 μm；在硫酸浓度为 3、4、6、8、10 mol/L 时，二氧化硅的粒度分布曲线跨度明显减小，颗粒分布范围变窄。在硫酸浓度低于 4 mol/L 时，二氧化硅的粒径随着硫酸浓度的增加而减小，粒径分布范围变窄，在 4 mol/L 时达到最小值，此时二氧化硅平均粒径 (D_{50}) 为 10.08 μm，但继续增大硫酸浓度，二氧化硅产品粒径则表现为增大的趋势。

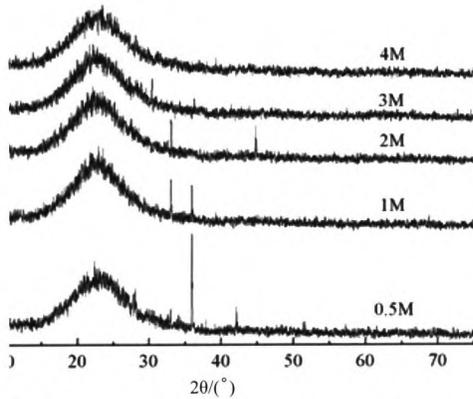


图2 不同硫酸浓度下二氧化硅的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of silica at different sulfuric acid concentration

在硫酸浓度低于 4 mol/L 时，橄榄石矿物溶解不完全（由图 2 可知，在硫酸浓度低于 3 mol/L 浸出时，XRD 图谱中除了弥散的无定形二氧化硅特征衍射峰外，还有尖锐的晶体衍射峰的存在；在硫酸浓度为 4 mol/L 时，XRD 图谱中没有尖锐的晶体衍射峰的存在），酸溶滤渣中尚有未溶解的橄榄石，故而造成测试粒径较大。继续增大硫酸浓度，橄榄石酸溶速度加快，单位时间内生成大量的硅酸溶胶粒子，加速了粒子间的相互碰撞、聚集，二氧化硅颗粒间团聚现象逐渐加重^[13-14]。因此，随着硫酸浓度的增加，二氧化硅粒径会出现先逐渐减小后逐渐增大的趋势。

利用式 (1) 对二氧化硅的粒径进行处理，考察二氧化硅均匀性关系见图 3。

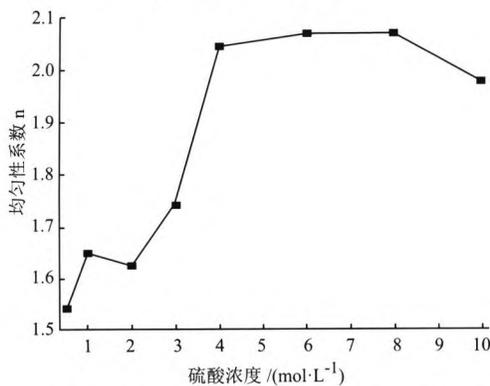


图3 硫酸浓度对二氧化硅均匀度的影响

Fig.3 Influence of sulfuric acid concentration on the uniformity of silica

可以看出，随着硫酸浓度由 0.5 mol/L 增加至 4 mol/L，二氧化硅产品均匀性系数 n 从 1.55 急剧增加到 2.05，而后趋于平缓，但在硫酸浓度增加为 10 mol/L 时又突然降低。表明随着硫酸浓度的增加，二氧化硅颗粒均匀性先增大后降低。

2.2 液固比对二氧化硅粒径的影响

橄榄石酸溶过程中，改变橄榄石酸溶的液固比，考察其对二氧化硅粒径的影响，结果见图 4。

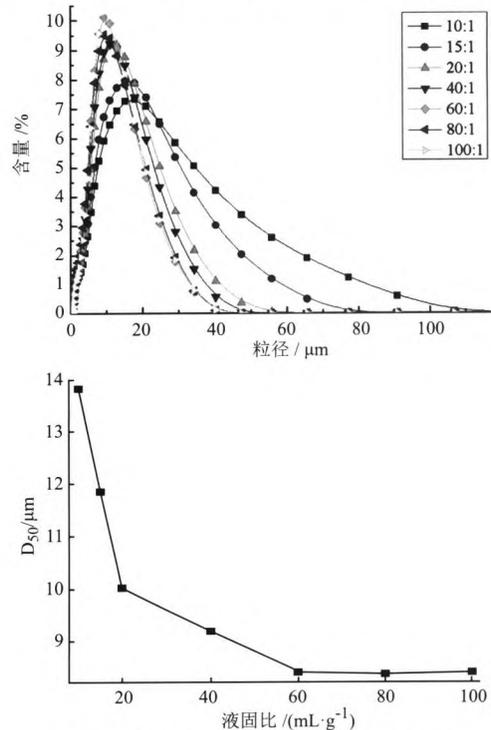


图4 液固比对二氧化硅粒径的影响

Fig.4 Influence of liquid-to-solid ratio on particle size of silica

由图 4 可知，在液固比为 10、15 mL/g 时，二氧化硅的粒度分布曲线跨度较大，粒径分布范围较宽，其最大粒径均超过 80 μm，在液固比为 (20、40、60、80、100) mL/g 时，二氧化硅的粒度分布区间跨度小，粒径分布范围较窄，且在液固比为 (60、80、100) mL/g 时，粒径分布曲线基本相同。表明随着液固比的逐渐增大，二氧化硅的粒径逐渐减小，液固比增大到 60 mL/g 时粒径达到最小值，二氧化硅平均粒径 (D_{50}) 减小至 8.39 μm；此后，继续增大液固比，二氧化硅的粒径趋于稳定不变。

在液固比较低时，酸溶体系中二氧化硅颗粒较多，其相互碰撞机率增大，团聚速度快。且由图 5 可以看出，橄榄石在 10、15 mL/g 液固比浸出时，XRD 图谱中除了无定形二氧化硅特征衍射峰外，还有尖锐的晶体衍射峰存在，说明液固比低时橄榄石矿物颗粒溶解不完全，也造成二氧化硅产品粒径较大；在液固比为 20 mL/g 时，XRD 图谱中不再有晶体衍射峰的存在，表明橄榄石矿物基本溶解完全。继续增大液固比，单位体积的溶液中二氧化硅的数量减少，二氧化硅团聚速度减慢，二氧化硅产品的粒径逐渐减小；在液固比达到 60 mL/g 后，继续增大液固比对二氧化硅的粒径影响不大。

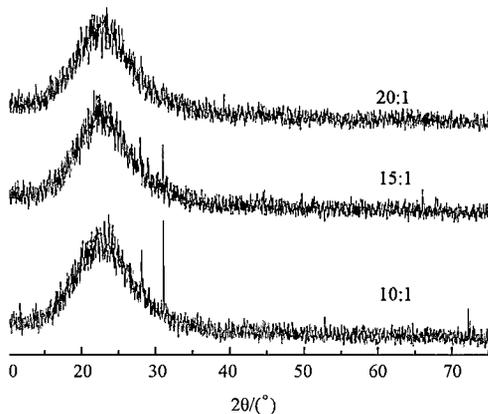


图 5 不同液固比下二氧化硅的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of silica at different liquid-to-solid ratio

利用式 (1) 对二氧化硅的粒径进行处理，考察二氧化硅均匀性关系如图 6 所示。

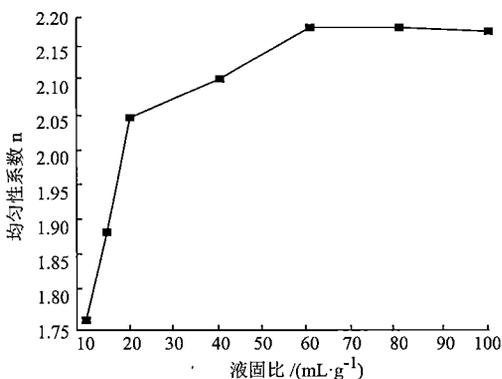


图 6 液固比对二氧化硅均匀度的影响

Fig.6 Influence of liquid-to-solid ratio on the uniformity of silica

可以看出，当液固比由 10 mL/g 上升至 20 mL/g，二氧化硅颗粒的均匀性系数 n 为由 1.75 急速上升至 2.05；液固比继续增大至 60 mL/g，均匀性系数 n 增长趋势稍缓，逐渐增大至 2.18，二氧化硅颗粒的均匀性增强。继续增大液固比，均匀性系数 n 稳定不变。随着液固比的增大，二氧化硅产品颗粒均匀性先增大后趋于稳定不变。

2.3 超声分散对二氧化硅粒径的影响

2.3.1 超声对二氧化硅粒径的影响

橄榄石酸溶过程中，酸溶的同时辅以超声分散，考察其对二氧化硅粒径的影响，结果见图 7。

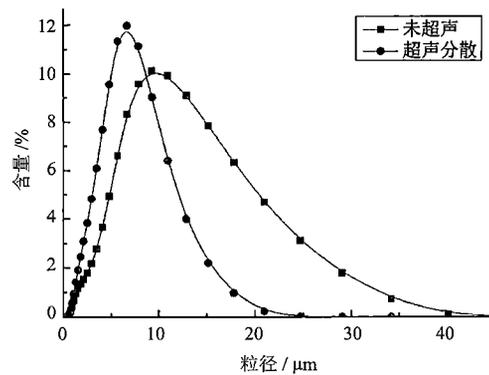


图 7 超声分散对二氧化硅粒径的影响

Fig.7 Influence of ultrasonic dispersion on particle size of silica

由图 7 可知，相比较于搅拌浸出，浸出的同时超声分散制备的二氧化硅粒径分布较窄，其平均粒径 (D_{50}) 为 5.39 μm 。同时，二氧化硅的均匀性系数 n 由 2.18 升高到 2.64。在橄榄石酸溶的过程中，超细二氧化硅具有巨大的比表面能，在热力学上是不稳定的，有自动凝结团聚的趋势。利用超声空化作用可以抑制颗粒间的团聚，其产生的冲击波和微射流具有粉碎作用，可以使二氧化硅团聚体分散成细小颗粒 [15]。

2.3.2 超声时间对二氧化硅粒径的影响

对橄榄石酸溶后的固液体系进行超声分散，考察超声分散时间对二氧化硅粒径的影响，结果见图 8。

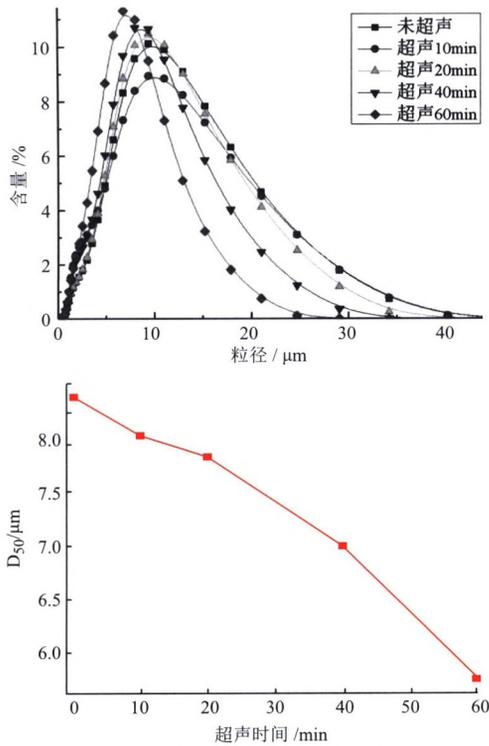


图 8 超声分散时间对二氧化硅粒径的影响

Fig.8 Influence of ultrasonic dispersion time on particle size of silica

由图 8 可知，相对于未超声的颗粒，二氧化硅的粒径分布曲线随着超声时间的延长有明显左移的趋势，超声作用使细粒二氧化硅含量逐渐增加，表明超声作用消除了二氧化硅颗粒间的软团聚，二氧化硅的粒径变小、分布变均匀。在超声分散 60 min 时，二氧化硅最大粒径为 24.7 μm，D₅₀ 为 5.72 μm。

利用式 (1) 对二氧化硅的粒径进行处理，结果如图 9 所示。

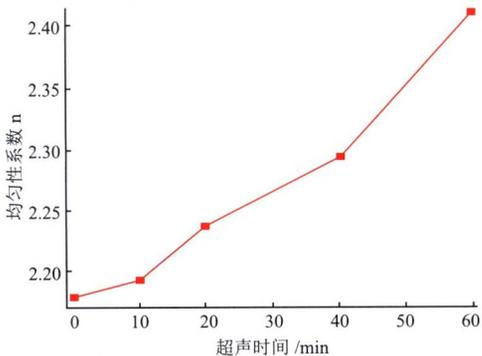


图 9 超声分散时间对二氧化硅均匀度的影响

Fig.9 Influence of ultrasonic dispersion time on the uniformity of silica

2.4 金属阳离子对二氧化硅粒径的影响

橄榄石酸溶过程中，添加金属阳离子（以添加 NaCl 为例），考察其对二氧化硅粒径的影响，结果见图 10。

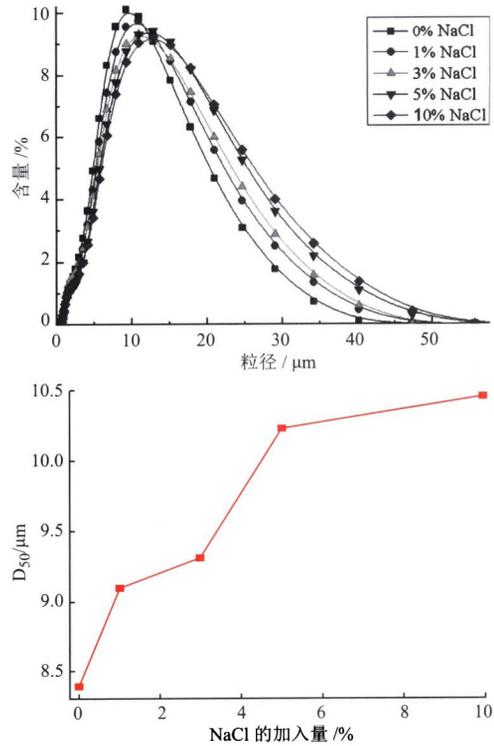


图 10 Na⁺ 对二氧化硅粒径的影响

Fig.10 Influence of Na⁺ on particle size of silica

由图 10 可知，在 NaCl 加入量（相对于橄榄石的质量分数）由 0 增加到 10% 时，二氧化硅的粒径变大，粗粒级颗粒变多。在加入 10% NaCl 时，二氧化硅的平均粒径 (D₅₀) 会增加至 10.46 μm。在橄榄石浸出制备二氧化硅时，金属阳离子会破坏 SiO₂ 微粒表面双电层的稳定性，进而促使其发生团聚形成粒径更大的团聚颗粒^[16]。因此，橄榄石酸溶过程中释放金属阳离子 (Mg²⁺、Fe²⁺ 等) 会导致二氧化硅的团聚。

利用式 (1) 对二氧化硅的粒径数据进行处理，考察二氧化硅均匀性关系见图 11。

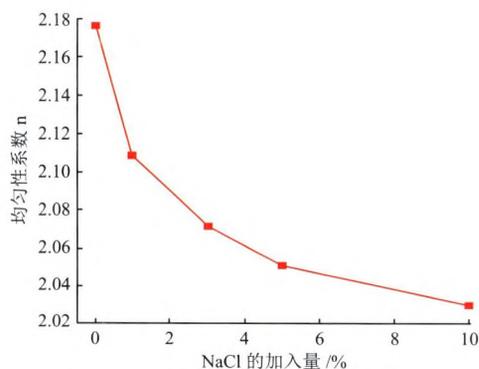


图 11 Na⁺ 对二氧化硅均匀度的影响

Fig.11 Influence of Na⁺ on the uniformity of silica

可以看出，在未超声时，二氧化硅颗粒的均匀性系数 n 为 2.18，随着超声时间的延长至 60 min，均匀性系数 n 急剧增大至 2.41。表明随着超声时间的延长，二氧化硅产品颗粒均匀性逐渐增大，颗粒分布更为均匀。

可以看出，随着 NaCl 加入量增加到 10%，二氧化硅均匀性系数 n 由 2.18 逐渐降低至 2.03，粗粒级二氧化硅颗粒变多，二氧化硅变得不均匀，二氧化硅产品颗粒均匀性逐渐降低。

3 结 论

(1) 橄榄石酸溶制备超细二氧化硅的过程中，提高硫酸浓度有助于橄榄石矿物溶解，但过高的硫酸浓度会促使二氧化硅颗粒的团聚，造成二氧化硅粒径增大，在 4 mol/L 硫酸浓度时制备出的二氧化硅粒径最小。

(2) 液固比较低时，二氧化硅粒径较大，随着液固比的逐渐增大，二氧化硅的粒径逐渐减小，当液固比增大至 60 mL/g 后，继续增大液固比，二氧化硅的粒径稳定不变。

(3) 在橄榄石酸溶的同时或酸溶结束后辅以超声分散，可以有效减少二氧化硅颗粒间的团聚，二氧化硅颗粒粒径更小、分布更均匀。

(4) 橄榄石酸溶过程中释放金属阳离子 (Mg²⁺、Fe²⁺ 等) 会导致二氧化硅的团聚。

参考文献：

- [1] 毛义梅, 田庆丰, 王延鹏, 等. 纳米二氧化硅的制备及其在橡胶中的应用研究进展 [J]. 化学研究, 2016, 27(4):495-501.
- [2] MAO Y M, TIAN Q F, WANG Y P, et al. Preparation of nano-sized silica and its application in rubber [J]. Chemical Research, 2016, 27(4):495-501.
- [3] JIANG B, TAO P H, HUANG Y D. Study of the adsorption performance and preparation of functional nano-Silica pigment particles[J]. Dyes and Pigments, 2014, 104(9):169-174.
- [4] VAHANIAN E, YAVRIAN A, GILBERT R, et al. Enhancement of the electrical response in high concentrating photovoltaic systems by antireflective coatings based on silica nanoparticles[J]. Solar Energy, 2016, 137:273-280.
- [5] 陈潇. 纳米金、二氧化硅、石墨烯及其复合材料在 PTB7:PC71BM 太阳能电池中的应用研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2017.
- [6] CHEN X. Application of gold nanoparticles, silicon dioxide, graphene and its composite materials in PTB7:PC71BM solar cells [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2017.
- [7] LI Y H, LI K Y, SU M, et al. Fabrication of carbon/SiO₂ composites from the hydrothermal carbonization process of polysaccharide and their adsorption performance[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 153:320-328.
- [8] 曾好. 多晶硅副产物 SiCl₄ 制备超细二氧化硅工艺研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [9] ZENG H. Preparation of ultrafine silicon dioxide by polycrystalline silicon by-product SiCl₄ [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016.
- [10] 胡彦伟, 程琪, 李浩然, 等. 化学沉淀法制备超细 SiO₂ 颗粒 [J]. 化工学报, 2016, 67(S1):379-383.
- [11] HU Y W, CHENG G, LI H R, et al. Preparation of ultrafine SiO₂ particles by chemical precipitation [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 67(S1):379-383.
- [12] A. Lazaro, Y.X. Chen, C. Verhoeven, et al. One-step synthesis of ordered mesoporous silica from olivine and its pore size tailoring[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 238(20).
- [13] 刘佳茵. 钾长石高附加值绿色化综合利用的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- [14] LIU J L. Study on the green comprehensive utilization of potassium feldspar with high added value [D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [15] 张明熹, 李锋锋, 吕朝霞, 等. 铁尾矿提纯纳米白炭黑

的研究 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(2):33-35.

ZHANG M X, LI F F, LV Z X, et al. Study on the purification of nano silica from iron tailings [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(2):33-35.

[11] XU P Y, HU C, GAN M, et al. Analyses on uniformity of particles under HPGR finished grinding system [J]. Journal of Central South University, 2018, 25:1003-1012.

[12] 肖佳, 何彦琪, 郭明磊. 石粉粉磨时间与其颗粒分布特性的相关性 [J]. 中国粉体技术, 2017, 23(5):49-53.

XIAO J, HE Y Q, GUO M L. Correlation between grinding time and particle distribution characteristics of stone powder [J]. China Powder Powder Technology, 2017, 23(5):49-53.

[13] 龙思思. 石煤中钒硅资源综合利用的理论与新技术研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.

LONG S S. Research on theory and new technology of comprehensive utilization of vanadium and silicon resources in

stone coal [D]. Changsha: Central South University, 2013.

[14] 王利华. 超细二氧化硅的制备及性能表征 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2013.

WANG L H. Preparation and performance characterization of ultrafine silica [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2013.

[15] 石磊, 季桂娟, 苗丽娜, 等. 油页岩灰渣提取硅酸钠制备超细二氧化硅 [J]. 应用化学, 2011, 28(10):1195-1120.

SHI L, JI G J, MIAO L N, et al. Preparation of ultrafine silica from sodium silicate extracted from oil shale ash residue [J]. Applied Chemistry, 2011, 28(10):1195-1120.

[16] 孔清泉, 王小炼, 赖鑫, 等. 二氧化硅微球的可控制备研究 [J]. 成都大学学报 (自然科学版), 2018, 37(2):203-205.

KONG Q Q, WANG X L, LAI X, et al. Preparation of silica microspheres using a novel method [J]. Journal of Chengdu University (Natural Science Edition), 2018, 37(2):203-20.

Effect of Acid Dissolution Conditions on Preparation of Ultrafine Silica by Olivine

Wang Ling¹, Jia Lanbo¹, Cui Zhaochun¹, Xiong Yuting¹, Fan Chenzi², Nie Yimiao¹, Liu Shuxian¹, Wang Long¹
(1.College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, Tangshan, Hebei, China; 2.National Research Center for Geoanalysis, Beijing, China)

Abstract: The cost of ultrafine silica prepared by acid dissolution of olivine minerals can be reduced greatly, the raw material is cheap and is easily to obtain, the production process is simple. But the acid dissolution environment has obvious effect on the particle size of silica. The effects of acid dissolution concentration, liquid-to-solid ratio, ultrasonic dispersion and metal cations on the particle size and dispersion properties of ultrafine silica were investigated. The results showed that high sulfuric acid concentration can lead to agglomeration of silica. Increasing liquid-to-solid ratio, ultrasonic dispersion while olivine acid dissolution, and extending ultrasonic dispersion time can significantly reduce the agglomeration of silica. Metal cations can lead to agglomerate of silica. Ultrafine silica with an average particle size of 5.39 μm was produced at 4mol/L sulfuric acid concentration, 60 ml/g liquid-to-solid ratio, and ultrasonic dispersion while olivine acid dissolution. This study can provide theoretical and technical support for non-metallic mineral acid dissolution to produce ultrafine silica.

Keywords: Olivine; Ultrafine silica; Sulfuric acid concentration; Liquid-to-solid ratio; Ultrasonic dispersion