

硅灰石粉末的制备和应用现状^{*}

刘晓文, 黄圣生, 邱冠周

(中南大学矿物工程系, 长沙, 410083)

摘要:介绍了近些年来硅灰石粉末矿物材料的制备、表面改性与应用现状,探讨了其目前研究中存在的问题和发展趋势。认为硅灰石粉体主要应用于六个方面,经表面改性的高长径比的硅灰石针状超细粉体的制备和开发应用是目前硅灰石粉体研究的热点和趋势。

关键词:硅灰石;粉末;制备;表面改性;应用

中图分类号:TD977⁺.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2001)01-0020-05

Preparation and Application of Wollastonite Powders

LIU Xiao-wen, HUANG Sheng-sheng, QIU Guan-zhou

(Mineral Engineering Department of University of Central-south, Changsha 410083, China)

Abstract: In this paper, the preparation, surface treatment and application of wollastonite mineral powder materials were reviewed. The developing prospects as well as the existing problems of wollastonite powders are also discussed here. It was thought that wollastonite powers had been applied in six aspects. The preparation and application of wollastonite ultra-fine powders, which had high aspect ratio and had been surface treated, were the key research question and tendency.

Key words: wollastonite; powder; preparation; surface treatment; application

0 前言

随着粉体技术、合成技术和表面改性技术的发展,硅灰石粉末的应用领域正在不断地扩大和深入,主要用于塑料、橡胶、聚合物、涂料、染料、陶瓷、冶金、建材、环保及石棉的代用品等方面。中国的硅灰石在世界市场上起着重要的角色,已占据了欧洲的铸造粉末市场的三分之二,但高长径比的硅灰石针状超细粉体制备技术落后于发达国家。

与其他工业矿物一样,硅灰石的市场价格取决于这种材料的质量和数量。高长径比的硅灰石针状超细粉体,由于可被用作功能性增强材料而远较其磨矿粒级产品或原矿石的价格高出很多,同时又由于其价格较为低廉,而可取代其他的短纤维矿物原料及其他合成晶体。若经表面改性,其价格又会增加不少。因此,经表面改性的高长径比的硅灰石针状超细粉体的制备和开发应用是目前国内外研究的热点问题之一。

^{*} 收稿日期:2000-08-07;收稿日期:2000-11-06

作者简介:刘晓文(1966-),男,讲师,在读博士,主要研究矿物材料的制备与检测及工艺矿物学。

2 硅灰石的基本性质

硅灰石($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$)为一种链状硅酸盐矿物,常含有铁、锰、镁等类质同相混入物,有铁硅灰石和锰硅灰石成分的变种。属于三斜晶系平行双面晶类,晶体结构特点为:硅氧四面体键是由一个双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 和一个单四面体 $[\text{SiO}_4]$ 平行b轴交替排列而成。其中一个硅氧四面体棱平行于链的方向。硅氧四面体链与 $[\text{CaO}_6]^{10-}$ 八面体链的相互聚合,沿b轴延伸。其中, Ca^{2+} 为六次配位,形成八面体 $[\text{CaO}_6]^{10-}$,八面体是以棱相连,形成单链。晶胞在c轴和b轴边界为八面体的棱,四面体和八面体在a、b、c轴方向上均没有对称轴。通过高分辨率电子显微镜对硅灰石的亚显微结构的研究,人们认为硅灰石晶体的线缺陷可引起单位层的堆垛顺序的变化,动力学因素是决定这些变化机理的重要方面^[1]。对于硅灰石晶体的精细结构、多型和微粒表面特性等问题仍有待于进一步地研究。

晶体常呈沿b轴延伸的纤维状、针状,长径比为8~10:1以上,以片状、放射状或纤维状集合体形式存在。依(110)或(001)形成双晶,双晶轴平行 $\{010\}$,双晶结合面平行 $\{100\}$ 。解理 $\{100\}$ 完全, $\{001\}$ 、 $\{-102\}$ 中等。硬度4.5~5.5。比重2.75~3.10。熔点1540℃。通常为白色、带灰或浅红的白色,条痕白色,玻璃光泽,解理面呈珍珠光泽。有时发橙红或黄色的荧光,亦发磷光。其沿b轴的膨胀系数不高以及膨胀随温度的线性变化的特点,对于这种矿物的应用来说是重要的参数。具有高电阻,低介电常数,这表明硅灰石是一种良好的高频绝缘材料。在磁学方面,硅灰石不具有磁性。硅灰石矿物在中性水中的溶解度为0.0095g/100ml(25℃),它的溶解度还取决于它的细度,即颗粒越细,它的溶解度越高,而且值得注意的是含10%硅灰石的泥浆呈碱性,pH值可达10左右或以上。硅灰石的吸油性和吸水性都很小,经

测试,每100g的硅灰石只吸油20~26ml。

2 硅灰石粉末的制备工艺

天然硅灰石产品按粒径可分为块粒、普通粉、细粉、超细粉和针状粉五类^[2],粉末的制备方法按原理可分为物理制备和化学制备,其中物理制备中以机械制备为主,化学制备中以烧结法和熔融法为主。

2.1 机械粉碎

随着硅灰石粉末应用领域的不断扩大和深入,人们对硅灰石粉末尤其是对具有高长径比的硅灰石细粉——超细粉末的机械粉碎原理和粉体分级工艺进行了较为深入的探讨和研究。机械粉碎依环境介质不同可分为干法和湿法两种方法,湿法微波粉碎对保护纤维长径比、单纤维细度和一次松懈度均较好;干法能耗较高但粉体团聚问题没有湿法的突出,因此亦为有效的途径。机械粉碎依物料的受力方式不同可分为挤压、冲击、剪切、研磨等几种方法,根据硅灰石的矿物学特征,以剪切力为主的机械粉碎方式能获得具有高长径比的硅灰石超细粉末。在处理硅灰石粉体物料时,由于硅灰石为亲水性物质,即使在湿度较低的空气中,亲水性颗粒亦可吸附少量的水而形成覆盖层,相接触的颗粒之间显示出吸附层键合,因此在空气中要使粉体颗粒分散,需尽量除去其表面上的吸附层。Arthur R. Henn等^[3]对起增强作用的纤维沿纵向破碎成细小纤维的原纤化作用程度进行了理论分析,对磷酸钠纤维、研磨的玻璃纤维和硅灰石纤维的原纤化作用程度进行了对比。

用于硅灰石细磨的设备有研磨机、气流磨、高速机械冲击式磨机等。振动磨、超细球磨、搅拌磨不适合生产大长径比产品^[4,5],而气流粉碎设备能量利用率较一般机械设备高,适用于干法生产超微粉体,国际上流行扁平式、循环管式、单喷式、对喷式、流化床式

(也称沸腾床式)等五种代表机型。为降低能耗,提高粉碎效率,相继研制成功一些超声速的气流粉碎机及新型分级机投入工业应用。气流粉碎技术,在超微粉碎工程中所占有的重要地位也越来越明显,国家科委已将超微粉体材料与技术工程列为“九五”重点高科技项目加以推广^[6]。

2.2 化学合成

硅灰石的合成方法主要有:熔融法,烧结法,水溶液合成法。国内外近些年来利用合成的硅灰石主要用于冶金工业。采用烧结法来生产 α -CaSiO₃ 是较为经济可行的,如德国于 70 年代就开始烧结法合成硅灰石的试验,并利用回转窑成功地合成了较细的、颗粒分布较好的硅灰石^[7]。

3 表面改性

矿物材料作为填料通过表面改性和复合技术,可以明显地改善高分子材料机械力学、电学等性能。粉体表面改性可用物理的、化学的方法对粉体物料表面进行处理,具体的方法主要有涂敷改性、表面化学改性、沉淀反应改性、交囊化改性、机械化学改性和高能改性等,以改变粉体表面的物理化学性能。最常用的表面改性剂主要有钛酸盐、铝酸盐、硬脂酸盐和硅烷等^[8]。

优化选择低能耗、短流程、高效的硅灰石粉末的表面改性深加工方法是目前表面改性的热点之一。根据 Lewis 酸碱理论,有人提出了在气体环境下硅灰石的磨矿对酸/碱表面化学位的影响,可获得一种简单的通过磨矿调整硅灰石表面的方法,以达到研磨和表面改性的目的^[9]。

表面改性的另一个热点是表面改性机理的研究。胡东红等^[10]对硅灰石等矿物/硅橡胶的界面的张力等热力学参数进行了计算,并分析探讨了硅灰石矿物填料与硅橡胶之间界面相互作用与复合材料力学性能的关系,

提出了衡量矿物填充硅橡胶的力学性能的重要参数。朱晓光等^[11]通过设计界面、控制组分和优化共混工艺得到以 EPDM 为壳、硅灰石为核的复合分散相,并应用共混填充剂制备了 PP/硅灰石/EPDM 三元复合材料,建立了理论模型对其进行了分析拟合。该复合材料具有均衡的力学性能、超高韧性和较好的刚度。许峰林等^[12]讨论了矿物填料填充高分子聚合物(PP)的应力-应变特征。张显友等^[13]重点研究了硅灰石短纤维-玻璃纤维-环氧树脂-咪唑缠绕增强体系,并提出无机短纤维的增强模型。袁世平等^[14]通过建立用以表征涂敷改性效果的“包覆指数”的概念,来确定硅灰石粉改性的最佳工艺参数,并对改性后的硅灰石粉作为内胎填料的使用效果做了研究。

4 硅灰石粉末应用

由于硅灰石具有针状晶形、三维方向稳定性、高亮度与白度、烧失量低、熔融温度低、较高的硬度和化学惰性等点,随着粉体技术、合成技术和表面改性技术等加工工艺的发展,硅灰石粉末的应用领域正在不断地扩大和深入,主要表现在以下几个方面。

4.1 塑料、橡胶和聚合物工业

高长径比的硅灰石经表面改性后作为填料充填在塑料、橡胶和聚合物中,可增强其机械强度和表面光滑、减少收缩、增强阻污力、允许填充较多的填充剂、减少颜料的用量、增强电绝缘性、增强耐磨性等,从而可降低制品的生产成本,提高制品的力学性能,并赋予塑料、橡胶和聚合物自身所没有的特殊功能^[15]。

4.2 涂料和染料工业

在涂料和染料工业中,可生产优质的白色和浅色(特别是色彩柔和的色调)涂料,从而可减少染料和粘合剂的用量,增加亮度和降低成本;高长径比的硅灰石可起平展剂的

作用,使含硅灰石的涂料具有抗腐蚀、抗洗刷和抗风化的能力,涂抹容易,涂层均匀,和堵缝坚固等优点,提高涂料和染料的附着力、耐久性和耐候性等性能^[16]。

4.3 陶瓷工业

在陶瓷工业中,硅灰石可以降低陶瓷的烧成温度和缩短点火时间,能减少热膨胀,同时高长径比的硅灰石可使坯体具有较高的强度和较好的压型质量,有助于形成快速排除气体的通道和提高坯体表面的声学效应,大大减少在快速焙烧过程中产生翘曲、分层和开裂现象,这不仅大幅度降低了能耗和增加了产量,而且能大大地改善陶瓷制品的机械性能,提高了产品的质量^[16]。因此,在陶瓷工业中被广泛地用于生产建筑陶瓷、日用陶瓷、美术工艺陶瓷、多孔过滤陶瓷、低介电陶瓷、精密铸造陶瓷模具、火花塞、生物活性陶瓷等等。

4.4 冶金工业

铸钢工业中理想的保护渣材料。可使铸坯无缺陷、表面光洁;可减少配渣的基料种类,简化工艺,且可增强保护渣吸收 Al_2O_3 的性能,使保护渣具有良好的热稳定性。用硅灰石作电焊条药皮配料,可减少焊接的火花,使焊缝成型整洁美观,增加机械强度。

4.5 建材工业

纤维状的硅灰石愈来愈大量地代替石棉,制品具有良好的防火和较好隔音效果。可用作混凝土和水泥制品的掺合料^[17,18]。在玻璃和玻璃纤维工业生产中,添加少量的硅灰石可以减少能耗、玻璃液表面上的浮渣以及玻璃内部的微小的气泡。利用珍珠岩和灰岩原料再加少量的氟化物和磷酸盐等生产具有硅灰石微晶的玻璃材料可以替代价格较高的花岗岩和大理岩^[19]。

4.6 环保材料

环境保护是当今人们关心和研究的重要

问题之一,其中废水处理问题尤显得相当突出,可利用硅灰石颗粒的表面性质来除去水溶液中的有害杂质离子以达到净化水质的目的。如利用硅灰石作为吸附剂来分别除去废水溶液中的 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 等有害杂质离子以及废水中的其他有害物质,以取代价格昂贵的活性炭等作为吸附剂^[20~23]。在各类纤维材料(玻璃纤维、碳纤维和金属纤维等)中,以高长径比的硅灰石粉末为原料作为主要增强组份的磨擦材料,由于它具有成本低、摩擦性能基本稳定等特点,从而取代热退现象严重、污染环境的石棉^[24]。

5 存在问题及其发展趋势

硅灰石是具有独特理化性能的多功能材料,随着科学技术的发展,其应用领域将会越来越为广泛,其发展趋势为超细、高长径比和表面改性的方向,以提高其附加值。在超细粉碎过程中,既要硅灰石进行超细粉碎,又要保持高的长径比,同时进行表面改性,此超细粉碎工艺有待于进一步地深入研究。同时可依据硅灰石的晶体结构和物化性质,利用分形等理论对具有高长径比的硅灰石超细粉的机械破碎机理进行深入地分析研究。根据分子设计理论^[25],依据硅灰石晶体的表面结构和表面化学性质来设计和优化选择加工过程中的分散剂和表面改性剂,从而可设计和优化选择具有低能耗、短流程的硅灰石粉末的深加工流程,以满足其不同的应用要求。

从矿物学角度对其进行研究,尤其是对硅灰石的多型、尺寸效应、晶体表面结构和表面化学等问题有待于进一步地深入研究。对异形硅灰石矿物材料的表征研究,尤其对针状的微米级以下的硅灰石超细粉等异形矿物材料的表征进行研究,进一步地揭示其性能与结构的关系,拓宽其应用领域。

参考文献:

- [1] Ross John Angel. Transformation Mechanisms between Single-chain Silicates[J]. American Min-

- eralogist, 1986, 71(11-12):1441-1454.
- [2] 朱训主编. 中国矿情(第三卷)——非金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 399-419.
- [3] Arthur R. Henn, Phillip B. Fraundorf. Quantitative measure of the degree of fibrillation of short reinforcing fibres[J]. Journal of Materials Science. 1990, 25(8):3659-3663.
- [4] 周立秋, 王丹, 张景. 硅灰石针状粉加工方法及原理研究. 武汉工业大学学报, 1994, 16(3):118-122.
- [5] 曲迎东, 等. 冲击粉碎制备针状硅灰石微粉的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4):299-302.
- [6] 蒋新民, 王新功, 左金. 超微气流粉碎机研制与应用[J]. 非金属矿, 1999, 22(增):22-24.
- [7] Tim Power. Wollastonite - Performance Filler Potential[J]. Industrial Minerals, 1986, 220:19-33.
- [8] Rachel Bolger. Wollastonite - Quality Remains the Key Aspect[J]. Industrial Minerals, 1998, 374:41-51.
- [9] R. J. Pugh, M. Boutonnet - Kizling and C. O. Palm. Technical Note Grinding of Wollastonite under Gaseous Environments: Influence on Acidic/Basic Surface Sites[J]. Mineral Engineering, 1995, 8(10):1239-1246.
- [10] 胡东红, 等. 矿物粉体的表面能及对硅橡胶增强作用的影响[J]. 岩石矿物杂志, 1998, 17(2):173-178.
- [11] 朱晓光, 等. 壳/核结构复合分散相对 PP 硅灰石/EPDM 体系力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1):115-118.
- [12] 许峰林, 方旋, 徐传云. 矿物填料填充高分子聚合物(PP)的应力-应变特征研究[J]. 科技通报, 1997, 13(5):291-296.
- [13] 张显友, 韩焕梅, 陈平, 魏新芳. 硅灰石短纤维-玻璃纤维-环氧树脂增强体系性能的研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(2):17-19.
- [14] 袁世平, 袁斌. 硅灰石粉的改性研究及其在内胎中的应用[J]. 橡胶工业, 1997, 44(11):657-660.
- [15] Liu Jingjiang, Wei Xiufen, Guo Qipeng. The β - Crystalline Form of Wollastonite - Filled Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 41(11-12):2829-2835.
- [16] Charles Houssa. Minerals in Paint & Coatings - Focus on Alternative Technologies[J]. Industrial Minerals, 1998, 375:23-33.
- [17] Norman M. P. Low, J. J. Beaudoin. The Effect of Wollastonite Micro - Fibre Aspect Ratio on Reinforcement of Portland Cement - Based Binders[J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(6):1467-1479.
- [18] Norman M. P. Low, J. J. Beaudoin. Mechanical Properties and Microstructure of High Alumina Cement - Based Binders Reinforced With Natural β Micro - Fibres[J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(4):650-660.
- [19] Rosa A. Kazaryan, Lilit K. Behmyan and Aida Kh. Mirdjafardjian. Using Armenian Rock as a Glass Crystal Material[J]. The American Ceramic Society Bulletin, 1996, 75(9):89-90.
- [20] K. K. Panday, G. Prasad, V. N. Singh. Use of Wollastonite for the Treatment of Cu(II) Rich Effluents[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1986, 45(7):287-296.
- [21] A. K. Singh, D. P. Singh, K. K. Panday, V. N. Singh. Wollastonite as Adsorbent for Removal of Fe(II) from Water[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1988, 47(2):39-49.
- [22] Y. C. Sharma, G. S. Gupta, G. Prasad, D. c. Rupaiawar. Use of Wollastonite in the Removal of Ni(II) Aqueous solutions[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1990, 49(2):69-79.
- [23] G. S. Gupta, S. P. Shiklay. Treatment of Crapet Effluents by Adsorption on Wollastonite[J]. Journal of the Indian Chemical Society, 1996, 73(1):61.
- [24] 彭建平. 矿物磨擦材料及其摩擦特征的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1997.
- [25] 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.