

综 合 评 述

硅灰石的深加工及应用进展^{*}

陈德良, 杨华明, 邱冠周

(中南大学矿物工程系无机材料研究所, 湖南长沙, 410083)

摘 要 硅灰石是天然产出的偏硅酸盐纤维矿物, 具有许多优异的工业应用特性。磨细硅灰石是优质的陶瓷原料、冶金助剂, 高长径比硅灰石是石棉和短玻璃纤维的理想替代品, 可用作橡胶、塑料和油漆涂料的填料, 起增量与补强的双重作用。介绍了硅灰石的工业应用及其深加工进展。

关 键 词 硅灰石, 纤维矿物, 超细粉碎, 表面改性, 工业应用

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2001)04-0041-06

Trends in Further Processing and Industrial Application of Wollastonite

CHEN De-liang, YANG Hua-ming, QIU Guan-zhou

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

Abstract : Wollastonite, a natural fibrous mineral, has a lot of excellent properties in the industrial application. Ultra-fine wollastonite powders is popularly used as ceramics materials and metallurgical agent. Wollastonite with high aspect ratios is a good substitute for asbestos and glass short-fiber, which can widely be used in rubber, plastic and paint as filler with reinforcement and increment effects. The industrial application and development trends in further processing of wollastonite are discussed in the paper.

Key words : wollastonite; fibrous mineral; ultrafine grinding; surface modification; industrial application

硅灰石(CaSiO_3 或 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$)为链状偏硅酸盐矿物, 有高温、低温两种变体。通常所说的硅灰石是指低温变体 $\beta\text{-CaSiO}_3$ (有些文献将高温变体称为 $\beta\text{-CaSiO}_3$)。硅灰石晶体沿{001}发育, 集合体呈纤维状、针状, 亮白色或带浅灰、浅红的白色, 有玻璃或珍珠光泽, 纤维状者具丝绸光泽, 低吸油率, 高比

电阻, 低介电常数, 无磁性, 低热膨胀系数, 优良的耐热、耐腐蚀、耐侯性及机械性能, 低温时呈化学惰性, 高温时易于高岭石、叶蜡石、滑石等发生固相反应^[1]。

世界硅灰石资源总量估计在 8 亿吨以上, 探明储量约 3 亿吨, 分布在中国、印度、墨西哥、美国、芬兰、澳大利亚、南非、加拿大等

^{*} 收稿日期 2001-04-18

作者简介 陈德良(1975-)男, 硕士研究生, 主要研究方向为超细粉体的制备及表面改性、聚合物复合材料的填料制备、无机矿物基浅色复合导电粉末的制备研究。

20 多个国家和地区。中国硅灰石储量约 2 亿吨,保有储量 13265 万吨,分布在吉林、辽宁、浙江、江西、湖北、安徽、云南等地,居世界首位。目前,世界年产硅灰石 60 余万吨,中国硅灰石产量 30 万吨,约占世界总产量的 50%。但是,国内硅灰石加工和应用的总体水平不高。

1 硅灰石的工业应用

硅灰石产品可分为高长径比硅灰石和磨细硅灰石两大类。前者主要利用其针状物理机械性能,广泛用于塑料、橡胶、石棉代用品、油漆涂料等领域,可增加制品硬度、抗弯强度、抗冲击性,改善材料的电学特性,提高热稳定性和尺寸稳定性,是最有前途的应用领域。后者主要用于陶瓷和冶金工业,硅灰石中的 SiO_2 、 CaO 成分提供了低的膨胀率和良好的抗热震性。部分应用领域对硅灰石的质量要求如下^[2]:(1)陶瓷: $\text{SiO}_2 38\% \sim 58\%$, $\text{CaO} 36\% \sim 55\%$, $\text{CO}_2 \leq 6\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 1.7\%$;(2)冶金助剂:硅灰石 $\geq 50\%$,方解石 $\leq 50\%$,石英 $\leq 5\%$, $S \leq 0.01\%$, $P \leq 0.01\%$;(3)油漆涂料: $\text{SiO}_2 \geq 49\%$, $\text{CaO} \geq 45\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.2\%$,325 目矿粉吸油量为 20~25g/100g,水溶物 $\leq 0.5\%$,水萃取 pH 值为 7~9,325 目矿粉白度 $\geq 90\%$;(4)电焊条: $\text{SiO}_2 45\% \sim 55\%$, $\text{CaO} 35\% \sim 45\%$, $\text{MgO} \leq 0.8\%$, $S \leq 0.03\%$, $P \leq 0.03\%$ 。

1.1 作陶瓷原料

硅灰石可用于制备各种电磁、建筑用瓷和日用瓷,占世界硅灰石总消费量的 40%~45%^[3]。硅灰石可以致密陶瓷结构,提高机械强度,降低湿膨胀系数,提高坯体强度和压型质量,降低烧成温度,缩短烧成周期,达到节能增效的目的。在制釉工业中,硅灰石可提高釉的白度,改善流动性能,减少制品的刺点。硅灰石可提高坯体的抗热冲击性能且固相反应生成钙长石(熔点 1550℃),可实现低

温快速烧结。显微硅灰石链增强了玻璃相微粒之间的联结,使制品能承受切锯、钻孔等特殊机械加工,而且它还提供了一种低损耗绝缘结晶相,可用作电工陶瓷、电子陶瓷。日本学者^[4~6]在该领域做了许多有益的工作。

1.2 替代玻纤作塑料的增强填料

填料用硅灰石是其最有潜力、附加值最高、增长最快的应用领域。目前,该领域占硅灰石世界总消费量的 25% 左右^[3]。硅灰石可取代或部分取代玻纤作聚合物复合材料的增强体,提高材料性能,降低成本,起增量和增强的双重作用。目前硅灰石应用研究重点是硅灰石填充复合材料在电子元件、封装材料、高性能橡塑制品、汽车壳体、模具以及光盘材料等领域中的应用。硅烷偶联剂改性硅灰石增强尼龙的填充量可达 50%,冲击强提高了 20 多倍,并具有极低的吸湿率,超细改性高长径比硅灰石和碳纤维填充聚四氟乙烯树脂可制成耐用、不泄漏的自动密封圈体,应用在减压阀、蝶阀以及压缩机反复轴中。

1.3 作石棉代用品

硅灰石具有针状特性及低热膨胀性、优良的抗热冲击性,是短纤维石棉的理想替代材料。作石棉替代品用硅灰石占世界硅灰石总消费量的 20%~25%^[3]。高摩擦系数硅灰石替代石棉制备的摩擦材料主要应用在刹车片、阀塞、汽车离合器等领域。李国华^[7]的研究表明,硅灰石针状粉部分取代石棉的制动补片的综合性能良好,其摩擦系数在 300℃ 以下比较稳定,热衰退不明显,恢复性好,摩擦损率较小,制品的冲击强度有所降低但高于国家标准。此外,高强无收缩水泥^[8]、硅灰石防火材料^[9]、热硬性粘结复合材料^[10~11]、耐火金属或矿物表面涂层用无机复合材料^[12]等均有文献报道。

1.4 作油漆涂料填料

硅灰石作油漆涂料的填料,可改进产品的物化性能、持久性和耐候性,减少油漆的断

裂、老化。目前,硅灰石在该领域的消耗量尚小,仅占总消耗量的5%^[3]。硅灰石粉替代钛白粉生产油漆涂料不仅可以改善制品色泽,提高油漆的光整度,增强涂料的抗张能力、减少裂纹,而且还可以减少吸油量,增强抗腐能力。硅灰石色泽光亮,反射率高,适于生产高质量的白漆和清亮透明的有色漆。针状硅灰石是很好的平光剂,颜色覆盖率高且分布均匀;具有抗紫外线的特性,在内墙涂料、外墙涂料、特种涂料(尤其是防火涂料)以及乳胶漆中得到广泛的应用。粒度越细,白度、pH值愈高,油漆色泽和涂敷性愈好,且油漆显碱性可用作钢件等金属设备的防腐涂层。

1.5 作冶金助剂

硅灰石具有低温助熔特性,广泛用于冶金工业。尤其在连铸方面,硅灰石的优越性能更加明显。世界上每年有12%~15%的硅灰石消耗在该领域^[3]。硅灰石用作冶金保护渣基料,具有减少配料种类、热稳定好、化学成分稳定、铸件表面光洁、低 Al_2O_3 、低碳等优点。模铸对保护渣的基本要求是低密度、低熔点、 CaO/SiO_2 比小于1、适当的熔化速度和较好的铺展性。天然产出的硅灰石熔点(1540°C)相对较高、密度($2.8\text{g}/\text{cm}^3$)较大且 CaO/SiO_2 比为1,不能很好地满足保护渣的基本要求,但通过添加助剂(萤石、碱粉、水玻璃)密度小的配料(膨胀珍珠岩、蛭石、石墨)和含 SiO_2 丰富的电厂灰即可达到要求。

1.6 用于制备生物活性材料

人工骨通常是在钛合金表面涂敷一层具有生物活性的陶瓷材料制成的。这种人工骨强度高、韧性好是其优点,但其成分与人骨组织的成分相差较大,很难达到真正意义上的愈合,而且容易被腐蚀。许多学者的研究^[13~14]表明,以硅灰石为主要原料制备的生物陶瓷,生物活性高、强度高、稳定好、与人骨组织的相容性好,可望在人工骨领域得到

应用。日本学者^[15]以 Bis-GMA(Bisphenol- α -glycidyl methacrylate)树脂为有机基材料,分别选出磷灰石-硅灰石(AW)、羟基磷灰石(HA)和 β -磷酸三钙(β -TCP)三种无机填料来比较研究制成的粘固粉与真骨组织相容性及结合状态。结果表明,AWC移植胫骨移植后两周,在未愈合的 Bis-GMA 基树脂表面层全部被新生成的类骨组织填满,AW 玻璃陶瓷颗粒被骨组织包围并通过磷灰石与骨组织紧密结合在一起,而没有出现中间软组织;其他两种粘固粉均有较好生物相容性,但需要的时间比较长。

1.7 作白炭黑的制备原料

白炭黑是人工合成的无定型二氧化硅超微粒子(粒子 $\leq 0.3\mu\text{m}$),具有耐酸、耐碱、耐高温性能以及良好的电绝缘和分散性能,广泛用作高档橡胶、密封胶、纸张、塑料、电缆的补强剂、填充剂、遮盖剂及涂料油墨的增稠剂与防沉剂。高比表面积 SiO_2 具有蜂窝状多孔结构,在高科技领域中可以用作新型催化剂载体、选择性吸附剂和航空用绝热材料等。硅灰石中偏硅酸钙纯度可达94%以上,杂质少,能溶于盐酸,是制备白炭黑的理想原料。陈庆春、王廷吉等人^[16~18]对以硅灰石为原料酸法制备高比表面积白炭黑的反应机理及最佳工艺参数进行了研究。结果表明,酸法制备白炭黑的过程中,存在 CaSiO_3 的溶解和硅酸聚合沉淀两个反应,产物颗粒的几何形状与体系pH值大小、两个反应速度的相对大小有关。当反应体系pH值 < 2.0 时,溶解反应速度大于沉淀速度,产物为无定型;当反应体系pH值 > 2.0 时,产物呈针状或柱状。当控制反应体系的pH值 < 1.5 时,反应时间 $> 40\text{min}$,中和最终pH值为4.0,则可制得比表面积为 $400\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 的无定型白炭黑。李珍^[19]和陈天虎^[20]等人对用硅灰石制备白炭黑的工艺也进行了研究,其结果相近。

1.8 其他用途

硅灰石配加少量辅助材料可制成水稻生

长发育中不可缺少的硅肥。硅灰石电焊条药皮能有效地抑制焊接时放电,提高熔体流动性,使焊缝整洁美观,增强机械强度。

2 硅灰石矿物的深加工

非金属工业矿物的深加工内容可概括为“六化”:高纯化、超细化、纤维化、薄膜化、晶体化、复合化。硅灰石的深加工也不例外,尤其是硅灰石的高纯化、超细化、纤维化和复合化。根据国家建材行业标准《硅灰石》(JC/T535-94)^[21],天然硅灰石产品质量指标如表1所示,其种类划分如下:块粒 103μm~250mm;普通粉 38~1000μm;细粉 10~38μm,超细粉<10μm,针状粉长径比≥10。

表1 硅灰石产品技术指标(%)

检测项目	优等品	一级品	二级品	合格品
CaSiO ₃ 含量	90	80	70	60
SiO ₂ 含量	48~52	46~54	44~56	41~59
CaO 含量	45~48	42~50	40~50	38~50
Fe ₂ O ₃ 含量	≤0.2	≤0.4	≤0.8	≤1.5
烧失量	2.5	4.0	6.0	9.0
白度	90	85	75	

水萃液碱度≤46,吸油量一般 18%~30%,粒径<5μm 的 10%~35%;105℃挥发物含量≤0.5%;块粒、普通粉筛余量≤0.5%,细粉、超细粉大于粒径余量≤10%。

2.1 提纯

硅灰石提纯的主要任务是选除有害的铁矿物及降低矿石中方解石、透灰石、石榴石、石英等限量矿物的含量。常用的提纯方法有手选、筛选、磁电选、浮选和联合选,实际生产中根据矿物的性质采用合适的提纯方法。手选是为防止混入的废石在破碎过程中产生更多的细小颗粒增加后续提纯的难度而在破碎前设置的一段作业。

筛选是针对矿石的选择性破碎而设置的提纯方法。硅灰石矿物中常含有一定量的方解石、透灰石、石榴石、石英等脉石矿物,且多以一定粒度的块状集合连生体产出。因它们的硬度、机械性质不同,可碎性就不一样。实

践证明^[21],硅灰石纤维松解,受外力作用,极易沿纤维解理面破碎成较细颗粒,而其它脉石矿物破碎后粒度较粗,细粒较少,即可实现硅灰石集合体的选择性破碎。选择性破碎后分段筛选即可实现颗粒硅灰石与其它脉石矿物的较好分离。

硅灰石矿石中,硅灰石无磁性,而铁矿物、透灰石、石榴石等脉石矿物为磁性或弱磁性矿物。根据矿物的磁性差别,用强磁选可达到硅灰石与脉石矿物的分离或部分分离。硅灰石中的脉石矿物通过手选、筛选、磁选已大部分被选除,是否进一步进行浮选提纯,视硅灰石的应用领域而定。在陶瓷工业中,原料中的方解石因在焙烧过程中分解放出CO₂气体而影响产品质量,其允许含量相当低,其它脉石则影响硅灰石的品位,因而必要时需采用浮选进一步提纯。已有学者对硅灰石与方解石^[22~23]、硅灰石与透灰石^[24~25]、硅灰石与石榴石^[26]以及硅灰石与石英^[27]的浮选分离作了比较详实的研究。

2.2 超细加工

在β-硅灰石的结晶构造中[SiO₄]四面体链和[CaO₆]八面体柱沿b轴方向相连;[SiO₄]四面体链由共顶点的[Si₂O₇]双面体和[SiO₄]单四面体构成,[CaO₆]八面体柱由共棱的三条[CaO₆]八面体链构成。[CaO₆]八面体与[SiO₄]四面体骨架连接形成的复合单链成为硅灰石结晶构造的基本单元。硅灰石的结晶构造决定了即使是细小颗粒也呈纤维状或针状的性质。硅灰石性脆,单束纤维长度约1~4μm,由于横向裂纹的存在,完整晶体的长度均小于1μm。硅灰石的α晶型长径比为5:1,β晶型为20:1,最高可达30:1,其长径比随粉碎方式的不同有很大的差异。在超细过程中,物料的受力方式有挤压、冲击、研磨、剪切、摩擦等形式,不同的受力方式粉碎产物的形貌各异。实践表明,剪切和摩擦作用始终具有使颗粒沿着与力作用方向平

行的结晶解理面剥离的趋势,而解理面往往是颗粒内部强度最弱的结合面。因此,适当大小的剪切力和摩擦力具有将晶体束剥离成单根纤维的作用,有利于高长径比超细硅灰石的制备。

目前,用于硅灰石针状粉超细粉碎加工的设备主要有机械冲击式粉碎机、气流磨(又分为扁平式、单喷式、流化床式)、搅拌磨(又分为立式、卧式)、雷蒙磨、振动磨等,其工作原理和超细效果如表 2 所示。影响硅灰石针状粉性能指标的主要因素有粉碎设备类型、分散介质、粉碎机械作用力特性等,适量的助磨剂也有利于提高产品的长径比。硅灰石针状粉分级设备主要依赖非纤维矿物分级设备,并且大部分是将超细粉碎与分级组合在一个设备内,分级效果不够理想,极大地限制了高长比纤维矿物超细粉的生产。分级作业方式有湿式和干式,一般有前段工艺特性决定。袁鹏等人^[28]研究了振动磨制备硅灰石短纤维针状粉的工艺。吴伟端等人^[29]利用超音速气流使硅灰石和硬酯酸在同一粉碎腔碰撞粉碎,制得了粒度均匀、长径比较大的针状粉。

表 2 硅灰石针状超细粉碎常用设备

设备	工作原理	粉碎效果
冲击式粉碎机	高速转子将物料分散到粉碎腔周边,同时受到冲击作用,并在一定的细度定子和转子的间隙处受到离心(10~30μm),惯性力和摩擦力的挤压、剪切,较高的长径比而破碎,细粉被气流带出粉碎(10~12)区经分级后成为产品	
	气流的高速运动使物料颗粒之间、颗粒与器壁之间产生强烈的冲击碰撞和摩擦剪切而使物料粉碎	较高的长径比(12~15),能耗太高
气流磨	研磨体连同物料靠插入筒体中的悬吊式螺旋提升至顶点,且受悬转螺旋的离心力作用抛向筒体壁而使物料破碎	平均细度可达 4.5μm,平均长径>6~8,能耗小,效率高
搅拌磨	筒体高频振动使筒体内的研磨介质对物料进行剧烈的碰撞、研磨而导致物料逐渐产生疲劳裂纹乃至破碎	细度 90% 小于 20μm,长径比大于 8:1 占 50% 以上。

万方数据

2.3 表面改性处理

硅灰石颗粒呈针状,可用作高聚物基复合材料的补强填料。但是,未经改性的普通硅灰石表面性质与塑料的基体树脂显著不同。在塑料中,树脂是连续相,无机填料是分散相,两者表面的结合状态直接影响制品性能。要使硅灰石填料对树脂起到增量、增强和改进性能的作用,必须对其表面进行物理或化学处理,即硅灰石的表面改性处理。工业上常用的表面改性剂主要有偶联剂、高级脂肪酸及其盐类和不饱和有机酸等。其中,偶联剂包括硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类和锆酸酯类^[30~31]。表面改性设备,国内主要采用高速加热搅拌机,国外则多用流态化和冲击式改性装置。表面改性处理的工艺主要有:干法,即在混合机搅拌填料的同时把改性剂溶液用干燥空气喷雾到填料表面;湿法,即将填料制成泥浆,再添加改性剂溶液,经搅拌后静置、分离干燥;喷涂法,即直接将改性剂溶液喷涂到高温填料表面;直接共混法,即在树脂中同时添加填料和改性剂,并不断地搅拌。前三种方法改性剂用量较少,一般为填料量的 0.5%~2%,第四种方法需用 1%~3% 的改性剂。改性效果通常可以用表面接触角、悬浮液粘度来评价。沈上越等人^[32]的研究表明,硅灰石湿法改性比较理想的工艺为 1.5% 硬酯酸作改性剂,40% 的矿浆浓度,在 50℃ 下改性 15min。

3 几点建议

硅灰石是具有诸多优异性能的少数异形矿物之一,在未来工业中将得到更为广泛的应用。笔者认为在以后的研究开发中应突出以下几点:

- (1) 强调硅灰石的深加工,尤其是改性高长径比硅灰石产品的开发。
- (2) 拓展硅灰石在塑料、优质油漆涂料、摩擦及生物活性材料等领域的应用。

(3) 重视适于高长径比硅灰石生产的设备研制和流程开发。

(4) 研究硅灰石与云母、高岭土、石英、滑石等混杂粒子在聚合物复合材料中的协同效应, 提高材料的综合性能。

参考文献:

- [1] 李英堂, 田淑艳, 汪美凤编. 应用矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 朱训主编. 中国矿情(第三卷): 非金属矿产[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 399-416.
- [3] 梁建银. 世界硅灰石产销及市场回顾[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2000(3): 41-43.
- [4] JP86 288[P], 2000.
- [5] JP136 50[P], 2000.
- [6] JP130 523[P], 1999.
- [7] 李国华. 硅灰石在摩擦材料中的应用[J]. 非金属矿, 1992(4): 49-56.
- [8] JP116 31[P], 1999.
- [9] CN1 204 678[P].
- [10] JP49 964[P], 1999.
- [11] JP116 314[P], 1999.
- [12] DE19 725 76[P].
- [13] Mousa, Weamf, et. al. Effect of silance treatment and different resin compositions on biological properties of bioactive bone cement containing apatite—wollastonite glass ceramic powder[J]. J. Biomed. Mater. Res., 1999(3).
- [14] Matsuoaka H et al. In vitro analysis of the stimulation of bone formation by highly bioactive apatite- and wollastonite- containing glass- ceramics released calcium ions promote osteogenic differentiation in osteoblastic ROS 17/2.8 cells[J]. J. Biomed. Mater. res., 1999 47(2): 176-188.
- [15] Okda, Yoshifumi et. al. Transmission electron microscopic study of interface between bioactive bone cement and bone comparison of apatite and wollastonite containing glass- ceramic filler with hydro-xyapatite and β -tricalcium phosphate filler[J]. J. Biomed. Mater. Res., 1999(4).
- [16] 王廷吉, 等. 硅灰石合成多孔二氧化硅——反应速度与产物性质研究[J]. 非金属矿, 2000, 23(2): 8-10.
- [17] 陈庆春, 等. 表面活性剂在硅灰石合成多孔二氧化硅的中应用研究[J]. 非金属矿, 2000, 23(5): 14-15.
- [18] 陈庆春, 等. 硅灰石合成高比表面积二氧化硅的工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2000(8): 1-3.
- [19] 李珍, 陈克勤. 大箕铺硅灰石酸法制备白炭黑工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 1999(1): 18-20.
- [20] 陈天虎. 硅灰石酸溶法制取白炭黑工艺研究[J]. 非金属矿, 1995(3): 45-49.
- [21] 胡中柱. 湖北冯家山硅灰石选矿工艺及流程研究[J]. 非金属矿, 1998(2): 34-36.
- [22] 毛钜凡, 陈卫泉. 硅灰石与方解石浮选分离研究[J]. 矿业工程, 1991, 11(2): 43-47.
- [23] 王晓富. 高碱硅灰石矿选矿研究[J]. 非金属矿, 1993(3): 13-19.
- [24] 曹明礼, 袁楚雄, 袁继祖. 单宁酸与硅灰石和透灰石的作用机理[J]. 矿业工程, 1997(2).
- [25] 曹明礼, 袁楚雄, 袁继祖. 硅灰石与透灰石的浮选分离研究[J]. 非金属矿, 1996(3): 20-22.
- [26] 方和平, 徐晓军. 硅灰石和石榴石浮选分离特性研究[J]. 非金属矿, 1996(3): 37-40.
- [27] 方和平, 徐晓军, 肖玉菊, 罗亚田. 硅灰石与石英浮选分离特性研究[J]. 非金属矿, 1996, (4): 18-20.
- [28] 袁鹏, 刘英, 李双应. 硅灰石短纤维针状粉制备工艺研究[J]. 非金属矿, 1998(4): 35-43.
- [29] 吴伟端, 郭建斌, 赵煌等. 超音速气流粉碎——活化硅灰石红外吸收光谱的研究[J]. 矿产综合利用, 1997(6): 17-19.
- [30] 丁浩, 卢寿慈, 张克仁, 张银年. 矿物表面改性研究的现状与前景展望(IV)[J]. 矿产保护与利用, 1997(2): 31-34.
- [31] 汪镜亮. 塑料生产与非金属矿[J]. 矿产保护与利用, 1996(1): 42-46.
- [32] 沈上越等. 硅灰石表面改性及效果评价[J]. 矿产保护与利用, 2000, 12(6): 24-28.