

硅灰石超细粉碎与晶型保护研究*

刘新海^{1,2}, 李一波^{1,2}, 郭敏^{1,2}, 郝小非^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 郑州, 450006)

摘要: 采用多种超细粉碎设备对制备超细高长径比硅灰石进行了研究, 通过粉碎产品粒度检测、扫描电镜 (SEM) 分析, 表明流化床式气流粉碎可有效地保护硅灰石的针状晶体形貌。

关键词: 硅灰石; 超细粉碎; 晶型保护; 流化床式气流粉碎

中图分类号: TB383; TD453; TQ314. 261 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2006)04-0016-05

Study on Selectivity Superfine Grinding Process and Crystal Structure Protection of Wollastonite

LIU Xin-hai, LI Yi-bo, GUO Min, et al.

(Zhenzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhenzhou 450006, China)

Abstract: Varieties of the superfine grinding equipments are used to study on the protection of wollastonite needle crystal structure. By the size measuring and the SEM analysis of the crushing products, it is indicated that the type of fluidized bed opposed jet mill can protect the needle crystal structure of wollastonite effectively.

Key words: wollastonite; superfine grinding; crystal structure protection; fluidized bed opposed jet mill

1 硅灰石的性质

硅灰石属三斜晶系, 晶体常沿 *b* 轴延伸成板状、柱状和针状; 集合体为放射状、纤维状块体, 较纯净的硅灰石呈白色和乳白色, 具有玻璃光泽, 解理面呈珍珠光泽。{100} 解理完全, { $\bar{1}$ 02} 中等解理。硬度 4.5~5.5, 密度 2.75~3.1, 熔点 1540℃。遇浓盐酸可分解并形成絮状物。含 0.02%~0.1% 锰的硅灰石在阴极射线照射下会发出强烈的黄色荧光。硅灰石具有较好的化学稳定性能, 在 25℃ 的中性水溶液中溶解度为 0.0095g/100ml; 热膨胀系数较小 (25~800℃ 时约为 6.5×10^{-6} mm/℃); 吸湿性 (< 4%) 和吸油率低; 电导率低。另外, 硅灰石能在相

对较低温度下 (1060~1149℃) 与氧化铝、氧化硅等相熔, 起到降低混合物熔融温度的作用^[1]。

2 硅灰石的晶体结构

硅灰石晶体结构特点是以三个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复单位 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 的单链, 且平行 *b* 轴延伸。链与链平行排列, 链间的空隙仅由 Ca 离子充填, 形成 $[\text{CaO}_6]$ 八面体。 $[\text{CaO}_6]$ 八面体共棱联结成平行 *b* 轴的链^[2] (图 1)。所以, 即使微小硅灰石颗粒也保持其针状晶体结构, 单束纤维的长度约 1~4 mm, 由于晶体中普遍存在有横向裂纹, 则完整晶体的长度均小于 1 mm。β 晶型硅灰石纤维长径比通常达到 20:1, 最高可达 30:1。在粉碎过程中, 不可能保持

* 收稿日期: 2005-11-09; 修回日期: 2006-04-06

基金项目: 国土资源部科技发展计划重点项目 (项目编号: 2000207); 国家科技部科研院所基金项目 (项目编号: 2003EG230015); 国土资源部地质调查项目 (项目编号: 200320190012)

作者简介: 刘新海 (1963-), 男, 河南开封县人, 研究员, 博士, 长期从事非金属矿物新材料研究和开发。

原有的长径比,或多或少地会使长径比减小,并且随粉碎方式的不同会有很大的差异^[3-4]。

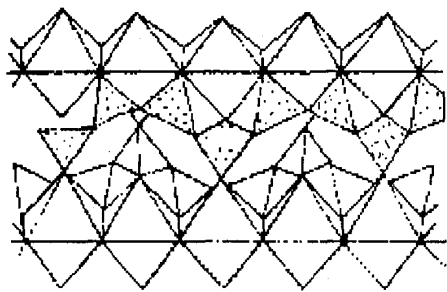


图1 硅灰石晶体结构

3 硅灰石超细粉碎

在硅灰石超细粉碎过程中,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。通常,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。

3.1 硅灰石介质搅拌磨粉碎

湿法介质搅拌磨制备硅灰石超细粉的影响因素主要有磨矿时间、搅拌速度、矿浆浓度、磨矿介质、助磨剂等。试验采用 ZJM-20 搅拌球磨机,磨矿条件为:球料比 5:1(介质为 $\Phi 2\text{ mm}$ 硅酸锆),磨矿浓度 50%,搅拌转速 800 r/min,试验入料粒度为 100 目。按搅拌球磨机的设计原理,结合针状硅灰石的晶体特性,介质搅拌磨法应很难制备出针状超细硅灰石粉体,试验结果也证明了这一点。

表 1 为介质搅拌磨湿法磨矿 6 h 产品粒度分析结果,图 2 为介质搅拌磨湿法磨矿 6 h 产品粒度分布曲线;图 3(a、b)为介质搅拌磨湿法磨矿 6 h 产品扫描电镜照片。

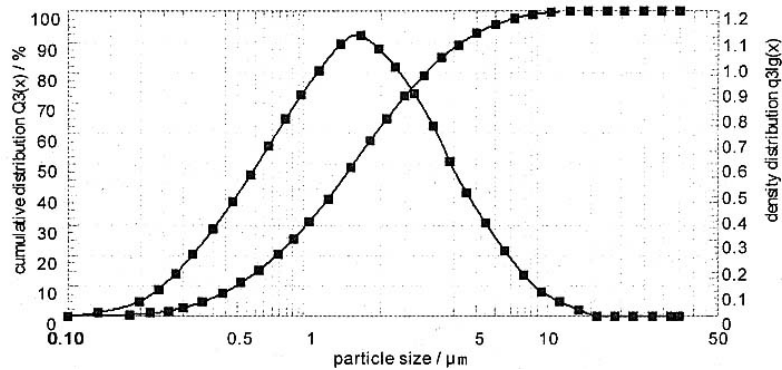


图2 介质搅拌磨湿法磨矿6 h 产品粒度分布曲线

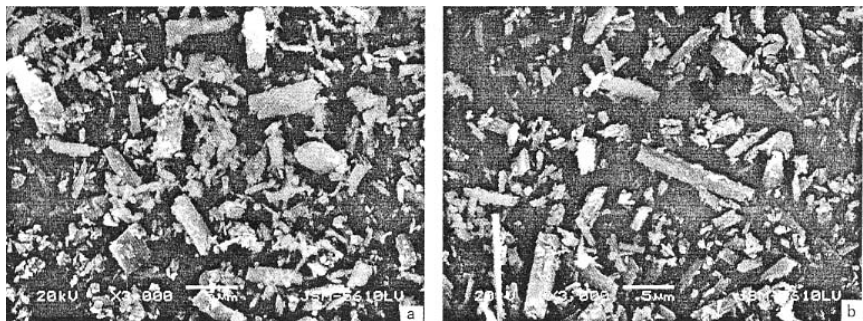


图3 介质搅拌磨湿法磨矿6 h 产品 SEM 照片

3.2 硅灰石冲击式粉碎

硅灰石试验原料经给料斗给入 CM-51 型冲击

式超细粉碎机的粉碎腔内,在粉碎腔内经过两级粉碎后由尾部安装的风扇式输送机送至涡轮分级机

表 1 介质搅拌磨湿法磨矿 6 h 产品粒度分析结果(μm)

粒级	X_{10}	X_{16}	X_{50}	X_{84}	X_{90}	X_{99}
尺寸	0.50	0.64	1.54	3.52	4.45	9.29

X_{50} 为平均粒径; SMD(按颗粒面积统计的平均粒径) = 1.08 μm, VMD(按颗粒体积统计的平均粒径) = 2.11 μm, S_v (按颗粒体积统计计算的比表面积) = 5.57 m²/cm³, S_m (按颗粒面积统计计算的比表面积) = 19 558.30 cm²/g。

内,其中微细颗粒随气流一起通过高速旋转的分级

机叶片间隙进入到收尘器中,通过固气分离,超细产品从收尘器底部排出,净化的空气经高压风机排入大气。在分级机中,达不到粒度要求的大颗粒物料被高速旋转的分级机叶轮打到分级筒的边缘,并在边缘沿螺旋线轨迹下落,经旋转阀门返回到粉碎腔进行再粉碎。表 2 为冲击式粉碎产品粒度分析结果;图 4 为冲击式粉碎产品粒度分布曲线;图 5 为冲击式粉碎产品 SEM 照片。

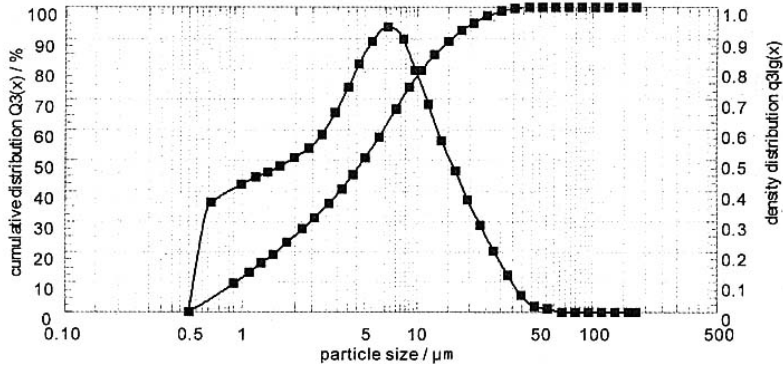


图 4 硅灰石冲击式粉碎粒度分布曲线

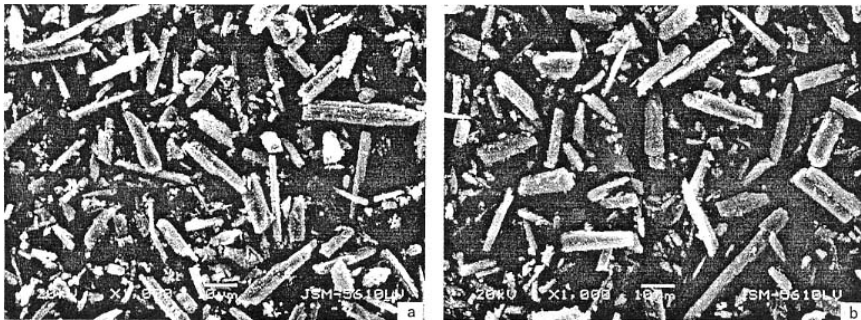


图 5 冲击式粉碎产品 SEM 照片

表 2 硅灰石冲击式粉碎粒度分析结果(μm)

粒级	X_{10}	X_{16}	X_{50}	X_{84}	X_{90}	X_{99}
尺寸	0.95	1.30	4.93	12.45	16.16	33.57

SMD = 2.61 μm, VMD = 7.05 μm, S_v = 2.30 m²/cm³, S_m = 8 054.69 cm²/g。

3.3 硅灰石振动磨粉碎

振动磨机工作时,筒体内的物料随着研磨介质一起运动,它不断受到研磨介质强烈的冲击、剪切和研磨,物料在这些力的作用下不断细化。同时在振频和振幅的作用下产生自转和公转,不断沿圆周做

螺旋运动使物料位移直到出料口。这个过程中物料不仅产生分布混合,还上下剪切产生分散混合。试验采用 MZG-3 型振动磨,入料粒度为 0~5 mm,磨矿介质为组合型刚玉球形介质。表 3 为硅灰石振动磨粉碎产品粒度分析结果;图 6 为硅灰石振动磨粉碎产品粒度分布曲线;图 7 为硅灰石振动磨粉碎产品 SEM 照片。

3.4 硅灰石气流粉碎

硅灰石气流粉碎实验室试验采用的是 QLM-I 型流化床式气流粉碎机。硅灰石入料粒度:0~2

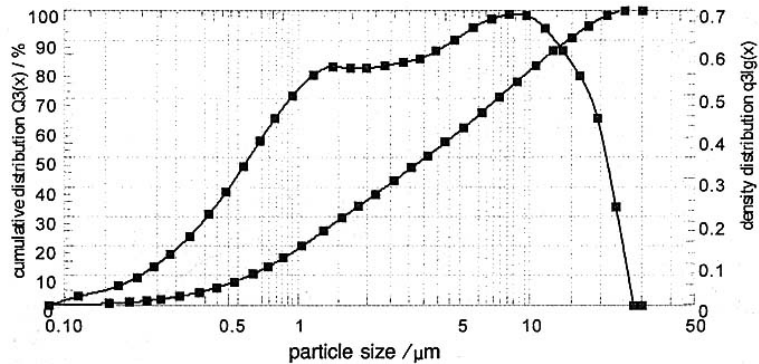


图 6 硅灰石振动磨产品粒度分布曲线

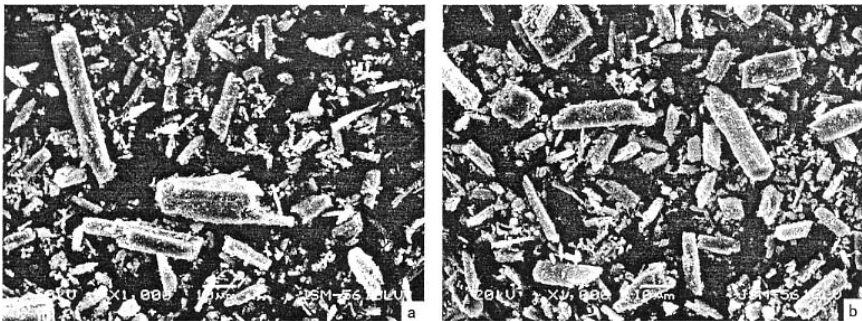


图 7 硅灰石振动磨粉碎产品 SEM 照片

表 3 硅灰石振动磨粉碎产品粒度分析结果(μm)

粒级	X ₁₀	X ₁₆	X ₅₀	X ₈₄	X ₉₀	X ₉₉
含量	0.72	1.00	4.11	13.57	16.90	26.72

SMD = 1.77 μm, VMD = 6.64 μm, S_v = 3.38 m²/cm³, S_m = 11 870.45 cm²/g。

mm;工作压力:0.7 MPa;分级电流频率:100 Hz、150 Hz、200 Hz、250 Hz、300 Hz,对应的分级轮转速分别为6 000 r/min、9 000 r/min、12 000 r/min、15 000 r/min 和18 000 r/min。试验通过改变气流磨分级电流的频率,对分级轮转速进行调整,从而达到对粉碎产品粒度的控制。表 4 为分级电流频率 200 Hz 条件下粉碎产品粒度分析结果,图 8 为对应的粒度分布曲线;图 9(a、b)为分级电流频率 200 Hz 条件下粉碎产品扫描电镜照片。

表 4 200 Hz 分级电流频率条件下产品粒度分析结果(μm)

粒级	X ₁₀	X ₁₆	X ₅₀	X ₈₄	X ₉₀	X ₉₉
含量	1.22	1.63	4.16	11.21	14.07	23.88

SMD = 2.50 μm, VMD = 6.07 μm, S_v = 2.40 m²/cm³, S_m = 8 421.04 cm²/g。

4 结 语

粉碎产品粒度分析结果表明,所选择的设备在相应工艺参数条件下,冲击粉碎产品平均粒径 X₅₀ 为 4.93 μm,振动磨粉碎产品平均粒径 X₅₀ 为 4.11 μm,介质搅拌磨(6 h)粉碎产品平均粒径 X₅₀ 为 1.54 μm,流化床式气流磨粉碎(200 Hz)产品平均粒径 X₅₀ 为 4.16 μm。不同粉碎方法粉碎产品的平均粒径均小于 5 μm,特别是介质搅拌磨粉碎可以制备出产品平均粒径 1 μm 左右的硅灰石超细粉体,在不需要特殊硅灰石晶体形貌的应用领域,这些硅灰石微粉的制备工艺将具备优势。

从不同粉碎设备粉碎产品粒度分布曲线可以看出,粉体粒度分析测试技术还不能准确地表征矿物粉体的特征。图 2 介质搅拌磨(6 h)粉碎产品粒度分布曲线呈明显的正态分布,是因为粉碎产品的形貌近似颗粒状;而其它方法粉碎的产品粒度分布曲线则呈明显的不规则分布,因为现代激光粒度仪的测试原理采用的是全米氏(Mei)理论,仪器的光学结构系统依据的是傅立叶光学原理;测试时假

定颗粒是均匀、各向同性的圆球^[5,6]。所以,现代激光粒度仪不能准确地测试异形矿物粉体(针状、片

状)的形貌特征,但在粒度特征方面是可以借鉴的。

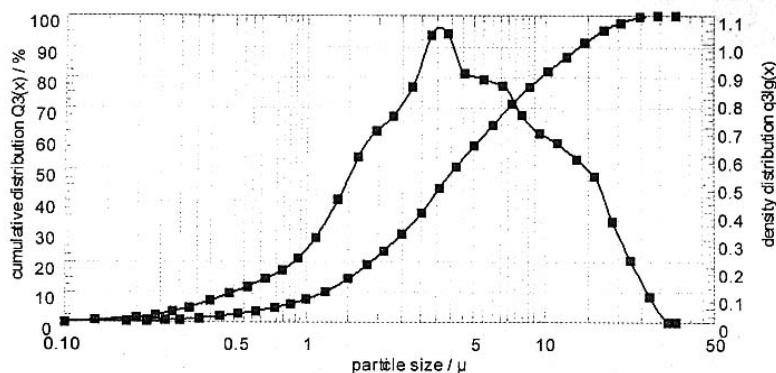


图8 分级电流频率200 Hz粒度分布曲线

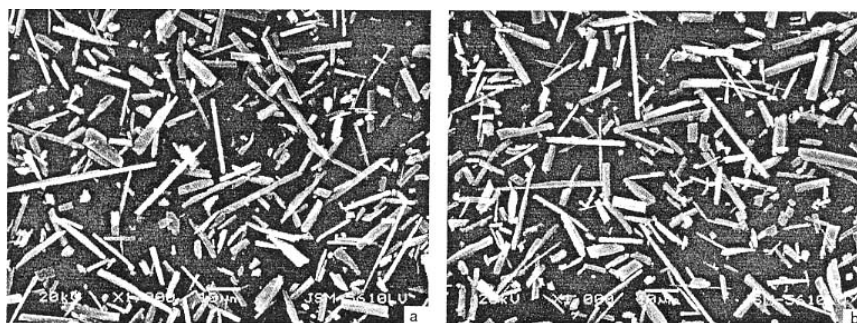


图9 分级电流频率200 Hz条件下粉碎产品 SEM 照片

流化床式气流粉碎(200 Hz)产品平均粒径为 $4.16\text{ }\mu\text{m}$,按我国粉体分类方法^[7]已经成为超细粉体,针状晶体形貌完好,而其它几种方法的粉碎产品不同程度地出现过粉碎现象,不能很好地保护硅灰石的针状晶体形貌。

试验结果表明,采用流化床式气流机粉碎硅灰石,均能得到矿物晶体形貌较好的针状硅灰石产品,关键是解决好分级电流频率和产品细度的关系,当分级轮转速太高时,粉碎产品中颗粒状和短柱状的比例明显增加。由于气流粉碎实验室试验采用的是QLM-I型气流粉碎机,分级轮的直径较小而转速又相对较高,硅灰石针状晶体在经过分级轮进入旋风分离器收集系统时容易折断,而工业型气流粉碎机分级轮的直径较大而转速又相对较低,将会得到晶体形貌更好的针状硅灰石粉体。

参考文献:

- [1] 戴长禄,肖泽贵,昂志,等. 硅灰石[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1986:7-9.
- [2] 吴伟端,硅灰石/橡胶复合材料界面行为[M]. 武汉:中国地质大学出版社,2001:1-3.
- [3] 周立秋. 硅灰石针状粉加工方法及原理研究[J]. 武汉工业大学学报,1994,(3):118-122.
- [4] 朱美林. 机械法制备超细粉机理和能耗的理论研究[J]. 东南大学学报,1994,(4):1-7.
- [5] 张福根. 现代激光粒度仪采用全米氏(Mei)理论的必要性[J]. 中国粉体技术,2001,(7):16.
- [6] 任中京. 激光粒度分析的傅立叶光学原理[J]. 中国粉体技术,2001,(7):4.
- [7] 王富祥,高春晖. 流化床式气流磨制备非金属矿超微粉[J]. 非金属矿,1998,(4):18-20.
- [8] 冯安生,等. 中国非金属矿物材料进展[J]. 矿产保护与利用,2006,(3):49-54.