

文章编号: 1000- 6524 (2002) 03- 0291- 07

硅灰石与盐酸快速反应规律及应用研究

王廷吉¹, 周 光², 陈庆春¹

(1. 华东地质学院 材料科学与工程系, 江西 抚州 344000; 2. 重庆市建筑科学研究院, 重庆 400015)

摘 要: 反应体系 pH \leq 1.5 时, 硅灰石与盐酸快速反应。反应后体系中 Si、Ca、Fe、Mg 等元素在固液两相中化学状态及分布不同。当 pH 值为 0.3~ 0.6 时, 液相中 SiO₂ (硅溶胶) 比例最大, Ca 主要存在于液相中, 但固相中总有少量 Ca 存在。快速反应固相比表面积较大, 若反应前添加 PEG, 反应后中和到 pH= 4, 可制备高比表面积多孔 SiO₂, 其比表面积 > 430 m²/g, 孔径 1~ 2 nm。该产物在合成以二氧化硅为基质的纳米复合材料及用作催化剂载体等方面有较好的应用前景。

关键词: 硅灰石; 盐酸; 快速反应; 应用

中图分类号: P578.959; P579

文献标识码: A

The regularity of rapid reaction between wollastonite and hydrochloric acid and its application

WANG Ting_ji¹, ZHOU Guang² and CHEN Qing_chun¹

(1. Department of Material Science and Engineering, East China Geological Institute, Fuzhou 344000, China;
2. Chongqing Research Institute of Building Science, Chongqing 400015, China)

Abstract: Wollastonite and hydrochloric acid react quickly when the pH value is not higher than 1.5. This paper studies the chemical conditions and distribution of such elements as Si, Ca, Fe and Mg in solid phase and liquid phase after reaction. When the pH value is 0.3~ 0.6, the ratio of silica in liquid phase (silica sol) is the highest. Ca is mainly in liquid phase, with always a little in solid phase. The specific surface area of solid phase is large in rapid reaction. If PEG is added to the system before reaction and the PH value is adjusted to 4 after reaction, porous silica with specific surface area larger than 430 m²/g and pore size of 1~ 2 nm can be prepared. The product can be used in the preparation of nano_composite based on silica and catalyst holder.

Key words: wollastonite; hydrochloric acid; rapid reaction; application

硅灰石作为一种填充剂, 已在涂料、橡胶、塑料工业中得到广泛应用。我国多数硅灰石白度好, CaSiO₃ 含量高, 且很易与酸反应。近几年国内有学者用酸对硅灰石表面改性, 制备

收稿日期: 2001- 05- 08; 修订日期: 2001- 12- 14

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(975015)

作者简介: 王廷吉(1939-), 男, 汉族, 教授, 从事无机非金属材料研究。

白色颜料代用品(周克毅等, 1990)。更多学者把硅灰石作为一种硅源, 与酸完全反应, 制备沉淀白炭黑, 1991~ 1996 年间就有 5 项制备方法的中国发明专利申请公开(周光等, 2001), 但这些文献均未涉及硅灰石与酸反应机理。笔者在很宽的反应条件下, 对硅灰石与盐酸反应规律进行了较系统的研究, 提出快速和慢速两种反应模式, 慢速反应模式已报道(王延吉等, 1999), 本文对快速反应模式及应用做进一步研究。

1 实验原料和试剂

硅灰石: 江西上高产, 400 目, 主要矿物组成($w_B/\%$): CaSiO_3 94. 1, CaCO_3 1. 24, 透辉石 0. 86, 石英 2. 37, 石榴石 0. 96。盐酸、氯化铵、氢氧化钾、聚乙二醇(PEG6000)均采用化学纯。

2 实验方法

将硅灰石制成固液比为 1: 10 的水悬浮液, 加热到 50~ 60 °C, 在不断搅拌下, 加入 6 mol/L 盐酸, 加酸速度以控制反应体系保持预定的 pH 值范围为准。反应一定时间后, 用 KOH 溶液中和到 pH= 4, 过滤, 洗涤到无 Cl^- , 120 °C 烘干, 750 °C 灼烧得到产物。为了研究快速反应的规律及其对产物性质影响, 采用 3 种实验方法, 如图 1 所示。其中方法 3 是酸反应后离心进行固液分离, 固相部分得沉淀产物, 液相部分加入有机助剂聚乙二醇(PEG6000), 再中和得到溶胶产物。方法 2 是在酸反应前就加入 PEG, 得产物 2。方法 1 未

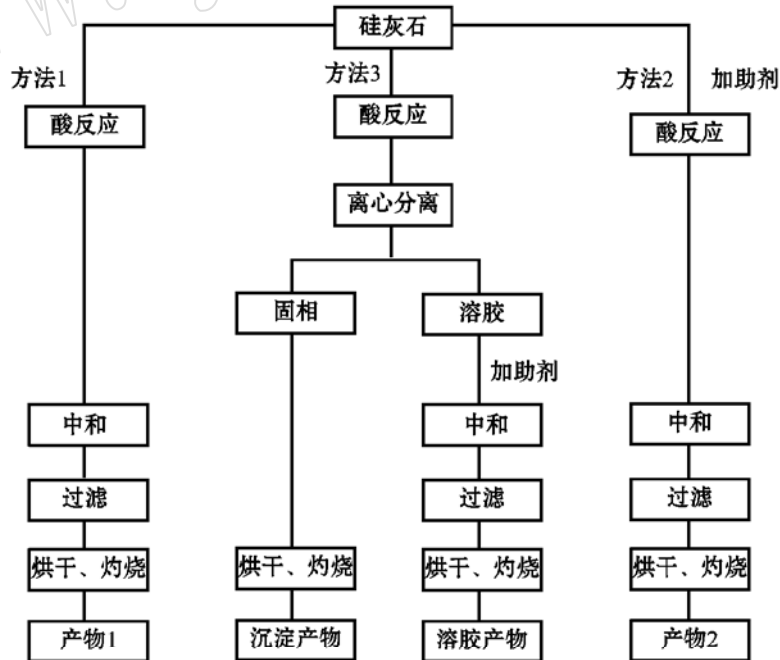


图 1 不同实验方法简图

Fig. 1 Simplified diagram showing different experimental methods

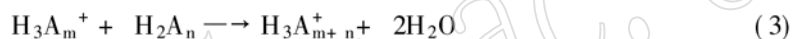
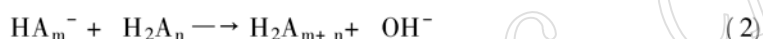
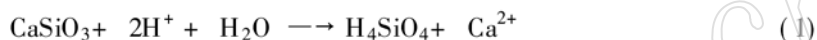
加 PEG。

用 XPI 型偏光显微镜观察产物颗粒形态, 表观密度用 ZT-200 型装填体积测定仪按 GB5211.4-85 方法测定, DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸着率按 GB10528-89 方法测定, ST-03A 型比表面积测定仪测产物比表面积及孔径分布(BET 法), 用 NSKC-1A 型光透射粒度分析仪测定中位径及粒径分布, JEOL JEM-200CX 型透射电镜观察产物颗粒微观形态及孔洞分布。

3 实验结果与讨论

3.1 反应原理

硅灰石与盐酸反应属固液多相反应, 其中包括 CaSiO_3 的溶解和硅酸聚合两种反应, 主要反应式为:



(1) 式溶解反应速度决定反应体系 H^+ 浓度。(2)、(3) 式为硅酸聚合反应, HA_m^- 、 H_2A_n 、 H_3A_m^+ 为可溶性低聚硅酸, 当聚合度足够大时即发生相变析出水合二氧化硅。(2) 式适合中、低酸体系, (3) 式适合高酸度体系。据文献(戴安邦, 1963)报道, 当温度和 pH 一定时, 硅酸胶凝时间与浓度平方根成反比, 即浓度越低, 越不易聚合。当温度和浓度一定时, 在盐酸体系中, pH 约在 1.5 时单分子硅酸最稳定, 不易聚合, 随 pH 增加, 其稳定程度迅速下降, pH 约为 8 时为最低点, 单硅酸极易聚合, pH > 8, 其稳定程度又增加。所以可溶性单硅酸或低聚硅酸聚合速度与其浓度和体系 pH 密切相关。

3.2 反应速度与产物性质

硅灰石与酸反应速度取决于反应体系 pH 值, 按实验方法 1, 不同反应条件及产物性质见表 1。从表 1 看出, 当反应 pH > 3 时, 反应速度极慢, 经 671 min 反应, 反应率仍不足 90%, 且产物比表面积很低。当反应 pH ≤ 1.5 时, 反应速度极快, 为了达到预定 pH 值, 所需盐酸在 5 min 内就加完, 随后不用再加酸, 体系 pH 值基本恒定。产物比表面积有很大提高。因此要提高产物水合二氧化硅的比表面积, 只有采用快速反应方法。与慢速反应不同, 快速反应方法 1 中和后体系极难过滤, 所得二氧化硅产率很低, 反应体系静置 24 小时, 上层均形

表 1 硅灰石与盐酸反应条件及产物性质

Table 1 Conditions of reaction between wollastonite and hydrochloric acid and characteristics of the product

样号	pH 值	反应时间 min	反应率/%	比表面积 m^2/g	表观密度 g/cm^3	DBP 吸着率 $\text{mL}/100 \text{g}$
1-1	3.5~3.8	671	88.8	3.27	0.82	58
1-2	≤1.5	107	≈100	60	0.54	97
1-3	1.0	100	≈100	177	0.37	137
1-4	0.6	100	≈100	226	0.27	211
1-5	0.3	40	≈100	197	0.32	150

成冻胶,表明体系中尚存在较多的以硅溶胶形式存在的水合二氧化硅。

3.3 快速反应体系状态

硅灰石与盐酸快速反应后,体系分为沉淀和溶液两部分,溶液部分为以溶胶形式存在的二氧化硅(硅溶胶)和 CaCl_2 ,沉淀部分为凝聚态水合二氧化硅和酸不溶性杂质矿物。研究目的是了解硅灰石中的 Si、Ca 及其他化学元素在固液两相的分布,特别是反应条件对硅元素在两相分布的影响及产物颗粒形态。

实验采用方法 3,不同反应条件对二氧化硅在两相分布影响实验结果见表 2。从表 2 看出,不同反应条件所得总二氧化硅十分一致,但硅溶胶中二氧化硅占总二氧化硅比例相差较大,其中反应 pH 值在 0.3~0.6 时,硅溶胶中二氧化硅占总二氧化硅比例较大,延长反应时间,比例会下降。前一结果与文献(戴安邦,1963)关于单硅酸在 $\text{pH} = 1.5$ 时最稳定报道有所差别,可能是本实验体系中存在大量 Ca^{2+} 而使低聚硅酸最稳定的 pH 值降低。

表 2 快速反应条件与 SiO_2 在两相中的分布

Table 2 Conditions of rapid reaction and distribution of silica in two phases

实验号	pH 值	反应时间/min	沉淀部分/g	溶胶部分/g	总 SiO_2 /g	溶胶占总 SiO_2 /%
3-1	0.1	40	14.50	9.40	23.90	39.3
3-2	0.3	40	12.75	10.95	23.70	46.2
3-3	0.6	40	12.86	10.98	23.84	46.1
3-4	0.6	40	12.61	11.10	23.71	46.8
3-5	1.0	100	13.81	10.05	23.86	42.1

注:原料硅灰石质量 50 g。

为了解硅灰石快速反应时其化学组成在两相中的分布,对硅灰石原料和表 2 中沉淀部分与溶胶部分所得产物二氧化硅进行化学成分分析,分析结果见表 3。

表 3 硅灰石及其不同产物的化学成分

$w_B/\%$

Table 3 Chemical composition of wollastonite and different products

样品	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	MnO	TiO_2
硅灰石	46.45	42.66	0.45	1.02	0.06	0.01
沉淀产物	88.36	3.72	0.163	2.49	0.009	0.005
溶胶产物	94.88	0.04	0.197	0.002	0.002	0.003

从表 3 中看出,硅灰石中 CaO 绝大部分转入溶液。溶胶产物是反应结束经固液分离由液相中硅溶胶所制得的二氧化硅,该液相体系只有可溶性组分,尽管体系中有大量 Ca^{2+} ,但溶胶产物 CaO 含量极低,说明硅溶胶凝聚析出的水合二氧化硅对 Ca^{2+} 没有吸附作用。原料中 Fe_2O_3 主要存在于 CaSiO_3 中,随其溶解而进入溶液,由于水合二氧化硅沉淀对 Fe^{3+} 有较大吸附,因而在两部分产物中分配相近。原料中 MgO 在溶胶产物中极少,但在沉淀部分反而富集,所以 MgO 主要来自硅灰石中酸不溶性杂质矿物镁铝石榴石 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。沉淀部分 CaO 含量高达 3.72%,酸不溶性杂质矿物透辉石中 CaO 含量 25.9% (Pan, 1994),从硅灰石矿物组成及表 2 有关数据可初步估算由透辉石带入沉淀部分的 CaO 约 0.7%。剩余约 3% CaO 是由未反应完全的 CaSiO_3 所带入,即使增加反应时间,沉淀部分 CaO 含量降低也

不太多。

硅灰石慢速反应产物及快速反应沉淀产物和溶胶产物颗粒形态见图2。已报道慢速反应是生成物水合二氧化硅以多孔形式包覆在未反应完全的硅灰石表面, 形成包覆式反应模式, 颗粒形态与原始硅灰石类似, 多为柱状颗粒(图2b)(王廷吉等, 1999)。快速反应沉淀产物(图2c)也有不少柱状颗粒, 表明在快速反应中, 尽管反应速度很快, 但仍有部分颗粒形态具有慢速反应特征。溶胶产物颗粒形态与用硅酸钠为原料所制备的沉淀二氧化硅相同, 颗粒形状不规则(图2d)。

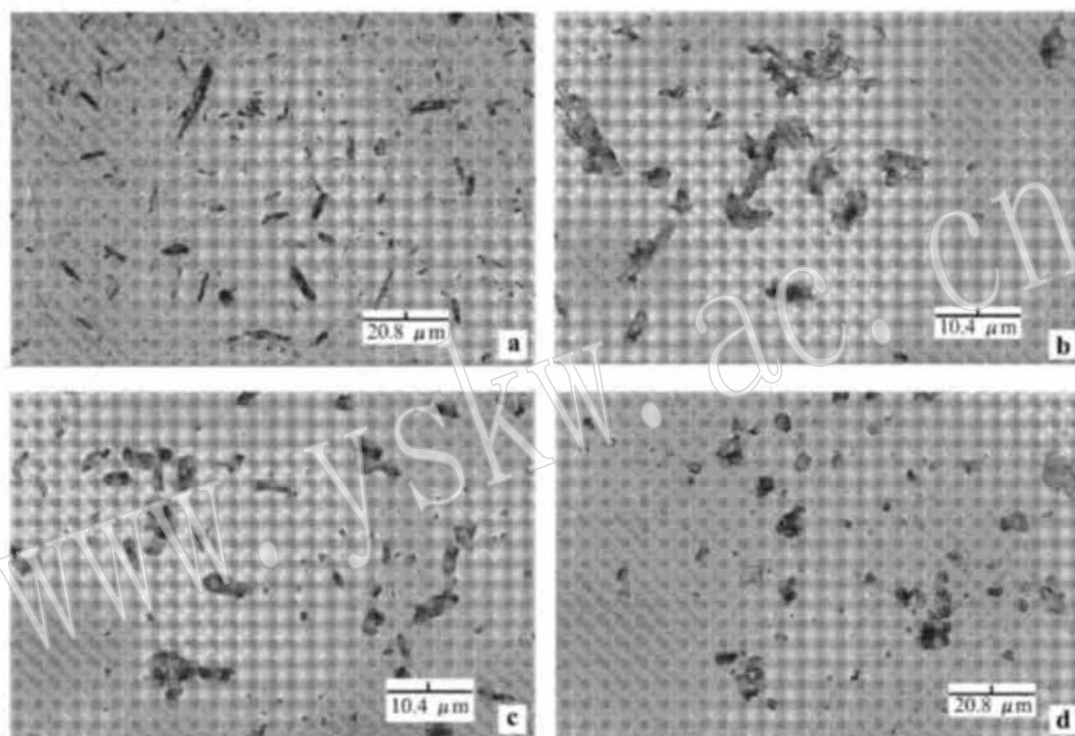


图2 硅灰石及其产物颗粒形态

Fig. 2 Grain shapes of wollastonite and its products
a—硅灰石; b—慢速反应产物; c—沉淀产物; d—溶胶产物

3.4 快速反应模式及产物应用研究

快速反应中, 体系 $\text{pH} \leq 1.5$ 时, $[\text{H}^+]$ 浓度较大, (1) 式 CaSiO_3 溶解速度很大, 体系中可溶性低聚硅酸浓度急剧升高, 其浓度远超过该 pH 条件饱和浓度, 有足够的相变驱动力, 自身成核形成无定形水合二氧化硅沉淀析出。这个过程是一动态过程, CaSiO_3 不断溶解, 沉淀不断生成。在这过程中, 不可避免地仍有部分低聚硅酸在未反应完的硅灰石表面析出, 形成包覆式反应模式。这部分颗粒具有慢速反应特征, 其内部硅灰石溶解反应速度下降很快, 中心部位极少量硅灰石很难反应完全, 这就是沉淀产物中 CaO 含量高的原因。反应结束体系达到平衡后, 二氧化硅以沉淀和硅溶胶两种形式共存。中和过程是将硅溶胶完全转变成水合二氧化硅的过程。

笔者已报道表面活性剂在硅灰石制二氧化硅中的应用(王廷吉, 2000), 其中发现 PEG

有促进硅溶胶凝聚和大幅度增加产物比表面积的作用。表 4 是沉淀产物、溶胶产物及实验方法 2 所制得的二氧化硅对比。从数据看出,未添加 PEG 的沉淀产物比表面积不大,只相当于市售沉淀白炭黑水平。但添加 PEG 的溶胶产物和实验方法 2 系列产物比表面积都大于 $430 \text{ m}^2/\text{g}$,超过气相白炭黑水平(德国用 SiCl_4 合成系列气相白炭黑,其中比表面积最大的 AeroisI-380 产品,比表面积 $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$)。表 4 所列一些产物虽然比表面积很高,但表观密度大,DBP 吸着率不高,预示产物为多孔二氧化硅,产物的孔径分布(图 3)及透射电镜照片(图 4)证实这两种产物均为多孔二氧化硅,孔径 $1\sim 2 \text{ nm}$ 。沉淀产物颗粒不具有微孔结构。

表 4 不同二氧化硅产物主要性质

Table 4 Main characteristics of different sorts of silicas

样品	产率/%	比表面积 m^2/g	表观密度 g/cm^3	DBP 吸着率 $\text{mL}/100 \text{ g}$	D50 μm
沉淀产物-1	25.5	211	0.40	145	—
沉淀产物-2	25.0	170	0.40	142	6.0
溶胶产物-1	21.9	474	0.28	208	—
溶胶产物-2	22.0	457	0.28	212	—
溶胶产物-3	22.0	443	0.28	234	4.5
2-1	49.6	507	0.31	170	8.2
2-2	50.3	535	0.32	178	7.5
2-3	49.1	506	0.35	156	7.4
2-4	53.3	434	0.36	152	6.8

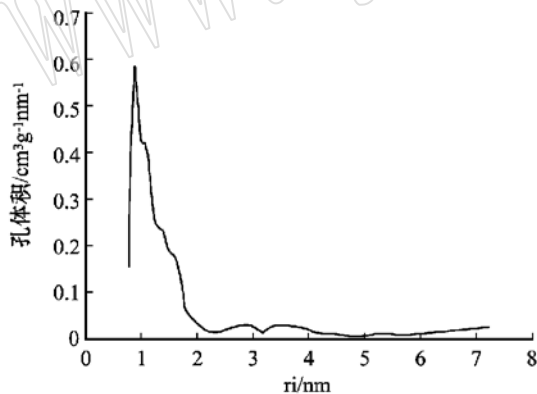


图 3 孔径分布图

Fig. 3 Diagram of hole distribution

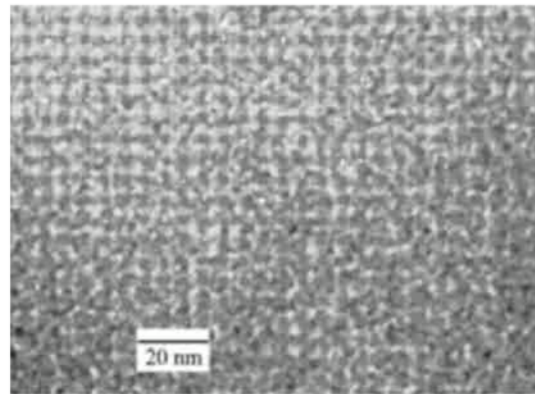


图 4 透射电镜照片

Fig. 4 TEM photograph of porous silica

快速反应过程及表 4 中溶胶产物比表面积与方法 2 所得产物相当,这表明 PEG 在快速反应一开始就起作用,所以 PEG 在加盐酸前就应加入。为了提高反应体系中溶胶中二氧化硅比例,快速反应 pH 值最好控制在 $0.3\sim 0.6$ (表 2)。方法 2 工艺简单,过滤也极易,但石灰石中少量酸不溶杂质矿物会影响产物二氧化硅纯度,根据粒度分析,这些杂质粒径均在 $20 \mu\text{m}$ 以上,在过滤前沉降分离,可使产物中二氧化硅含量达 90% 以上。溶胶产物虽然纯度较高,但工艺中必须离心分离,且产率较低。沉淀产物比表面积不高,只能作一般沉淀白

炭黑使用。

4 结 论

(1) 反应体系 $\text{pH} \leq 1.5$ 时, 硅灰石与盐酸反应为快速反应, CaSiO_3 的溶解与可溶性低聚硅酸凝聚同时进行, 反应结束后, 体系中液相主要为硅溶胶和 CaCl_2 , 固相为水合二氧化硅及少量酸不溶性杂质矿物; 当 pH 值为 0.3~0.6 时, SiO_2 在液相中的比例较高。快速反应中仍有少量具有慢速反应特征的柱状颗粒, 其中心 CaSiO_3 很难反应完全, 使沉淀产物 CaO 含量高达 3%。快速反应产物 SiO_2 比表面积可达 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(2) 利用硅灰石与盐酸快速反应, 并在反应前添加有机助剂 PEG, 反应 pH 值 0.3~0.6, 反应结束后用 KOH 溶液中和到 $\text{pH} = 4$, 可制得高比表面积多孔 SiO_2 , 比表面积 $> 430 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径 1~2 nm。该产物可用于催化剂载体, 若利用孔洞作微型反应器, 将其他金属氧化物分散在其孔洞中, 有合成以二氧化硅为基质的纳米复合材料的前景。

Reference

- Dai An_bang. 1963. The theory of silicic acid collection[J]. Science in China, 12(9): 1 311~ 1 313 (in Chinese).
- Wang Ting_ji, Chen Qing_chun, Zhou Ping_hua, et al. 2000. Application of surfactant to the production of silica from wollastonite[J]. Fine Chemicals, 17(8): 438~ 440 (in Chinese).
- Wang Ting_ji, Zhou Ping_hua, Li Shun_ru, et al. 1999. Studies on reaction model and product characteristics of the reaction between wollastonite and hydrochloric [J]. Journal of East China Geological Institute, 22 (1): 1~ 5 (in Chinese).
- Zhou Guang, Wang Ting_ji. 2001. Present and future of manufacturing amorphous SiO_2 using acid-immersed wollastonite[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 3: 12~ 14 (in Chinese).
- Zhou Ke_yi, Zhao De_ren, Wen Bao_tian. 1990. Study on the surface treatment of wollastonite powder and the application of the product[J]. Chemical Building Materials, 1: 11~ 15 (in Chinese).

附中文参考文献

- 戴安邦. 1963. 硅酸聚合作用的理论[J]. 中国科学, 12(9): 1 311~ 1 313.
- 王廷吉, 陈庆春, 周萍华, 等. 2000. 表面活性剂在硅灰石制二氧化硅中的应用研究[J]. 精细化工, 17(8): 438~ 440.
- 王廷吉, 周萍华, 李顺如, 等. 1999. 硅灰石与盐酸反应模式及产物性质研究[J]. 华东地质学院学报, 22(1): 1~ 5.
- 周光, 王廷吉. 2001. 酸浸硅灰石制备无定形 SiO_2 的现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 3: 12~ 14.
- 周克毅, 赵德仁, 闻保填. 1990. 硅灰石粉的表面处理及其在乳胶涂料中的应用研究[J]. 化学建材, 1: 11~ 15.