



非金属矿 开发与应用

刘伯元 主编

**CHINA
NON-METALLIC
MINERALS
EXPLOITATION AND
UTILIZATION**

冶金工业出版社

中国非金属矿开发与应用

刘伯元 主编

**CHINA NON-METALLIC MINERALS
EXPLOITATION AND UTILIZATION**

Liu Boyuan

北 京

冶金工业出版社

2003

内 容 提 要

随着材料科学与工程不断发展,为满足作为其基础材料之一的无机非金属材料的发展需要,本书精选了近年来有关我国非金属矿深加工技术开发与应用方面有代表性的文章 30 余篇,共分三篇。第一篇综述,主要介绍非金属纳米材料粉体的表面改性和非金属粉体粒度测试技术;第二篇非金属矿在各个工业领域中的应用,包括陶瓷、橡胶、塑料、涂料、建材等;第三篇非金属单矿物加工与开发应用,包括沸石、膨润土、超细重质碳酸钙等。本书较全面地介绍了我国非金属矿的生产技术、开发应用及发展,适合从事非金属矿开发应用研究的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

中国非金属矿开发与应用/刘伯元主编. —北京:冶金工业出版社,2003.1
ISBN 7-5024-3127-6

I. 中… II. 刘… III. ①非金属矿—矿产资源—资源开发—中国②非金属矿—矿产资源—资源利用—中国 IV. F426.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 079590 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 谭学余 王雪涛 美术编辑 王耀忠 责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2003 年 1 月第 1 版,2003 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 20.75 印张; 508 千字; 325 页; 1-1800 册

49.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序 言

非金属矿产是人类赖以生存的三大类矿产(金属矿、能源、非金属矿)之一。随着科技的进步,非金属矿作为各项工业的“粮食”的重要意义越来越显著。

21 世纪将是科技发展的世纪,也是知识经济的世纪,21 世纪四大科技项目之一就是材料科学。而材料科学的基础之一就是无机非金属材料。

中国非金属工业走过 50 年历史,已从无到有、从小到大,到 2000 年其产值已超过金属矿产,成为中国经济的脊梁。然而,中国非金属矿工业仍十分落后,仅靠资源吃饭,靠以量取胜,远远不能赶上时代步伐。

中国非金属矿工业出路在哪里?出路只有一条,就是走发展非金属矿深加工道路。只有对非金属矿产进行深加工,依靠科技手段,提高产品附加值,才能使中国非金属矿工业兴旺发达。非金属矿工业深加工技术,用一句简单的话来概括,那就是“提纯、超细、改性、复合”。中国非金属矿最大的需要是市场,是依靠深加工技术将各种非金属矿加工成各个工业领域需要的各种各样的产品。也就是说,非金属矿工业必须重视开发应用,必须以市场为导向,指导企业的生产。

应该说,开发应用是决定非金属矿工业兴衰的关键。只有通过非金属矿的开发应用研究,才能将非金属矿产品变成各个工业领域所需要的“粮食”,才是开拓非金属矿产市场的惟一途径,而恰恰中国非金属矿的开发应用始终是最不受重视的薄弱环节。

作者致力于非金属矿开发应用研究,十余年来从事地质、塑料、造纸、橡胶、涂料、化肥、农业、建筑建材等行业非金属矿产品的开发应用研究工作,一心要把“石头和土”变成这些工业的填料。

为了促进非金属矿的开发与应用研究,作者精选十余年来工作成果和各位专家在中国非金属矿深加工技术和开发应用领域内的重要文献,汇集了有关非金属矿深加工、非金属材料 and 有机高分子复合材料、纳米技术和工业废渣利用四个方面的研究成果,以《中国非金属矿开发与应用》为题出版,贡献给中国的非金属矿工业。“精卫填海”,希望能为中国非金属矿工业的腾飞尽绵薄之力。

本书的出版,得到了珠海欧美克科技有限公司、杭州高新自动化仪器仪表公司、张家港市通沙塑料机械有限公司、青岛青矿矿山设备有限公司、中国非金属矿工业协会网站、甘肃临洮化工原料厂的大力支持与帮助。在此,一并对上述单位及其领导表示衷心的感谢。

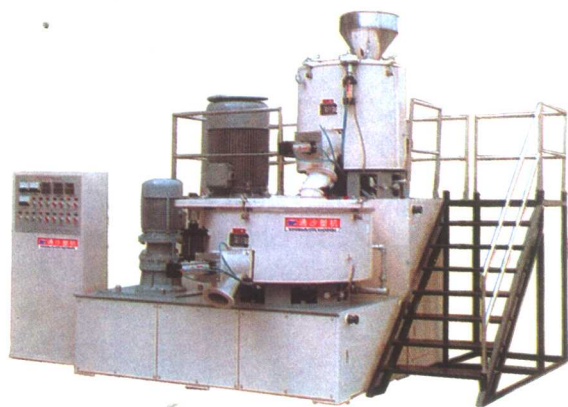
刘伯元

2002 年 9 月

8A029/02



重质碳酸钙及超细粉末专用改性设备



SRL—系列 高 低 速 混 合 机 组

适用年产量 1~5 万吨范围，此设备能使物料温度降至 45~50℃

.....

用途与特点

1. 用于各种非金属矿粉活化改性，微粉通过表面活化处理，表面光滑、变白、细度可以达到 $2\mu\text{m}$ ，从而使重钙使用范围扩大。目前已使用到塑料、涂料、造纸、油漆等行业。
2. 还用于各种改性造粒，填充母料、色母料造粒。本公司除生产改性设备，还生产干燥机、上料机、拌色机、磨粉机、破碎机；管材、板材、型材及 PPR 管生产线。

SHR—系列高速混合机



适用年产量 0.5~1 万吨

张家港 · 通沙

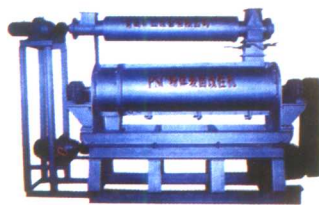
R 型雷蒙机

RXJ 超细粉体分级机
PSC 系列改性处理机
RFS 型扁布袋除尘器
CX 型滚筒式电磁和永磁磁选机



R 型摆式磨粉机

分3R2714、4R3216和5R4119型，适用于上百种非金属矿产物料的粉体加工，在矿业、建材、化工、医药等各个行业得到广泛应用，是矿山粉体加工的理想设备，一次成粉，细度可在80~400目之间任意选择。



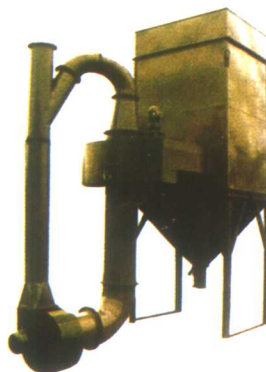
PSC 系列改性处理机

是采用连续式的生产设计，粉体表面包复率可高达99%以上，具有改性剂用量少，颗粒间无黏结、颗粒不增大等特点，是粉体表面改性的理想设备。



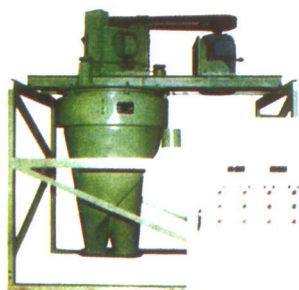
CX 型滚筒式电磁和永磁磁选机

广泛用于磨料、建材、化工等各种被选物料中磁性物的去除，本机可单台使用，也可用于磨粉机生产线。



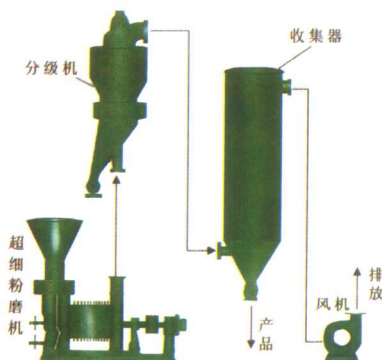
RFS 型扁布袋除尘器

可与 R 型磨粉机配套使用，具有国内领先水平，除尘效率达 99% 以上。



RXJ 超细分级机

是一种可与R型磨粉机配套使用的分级设备。该机可对不同密度物料进行分离，分级范围宽广，适用于含水量小于1%的粉体，在8~40 μm 粒度范围内任意选择，微粉回收率高达75%以上。



CM型超细粉磨机配套示意图

CM 型超细粉磨机

用途：本机适用于滑石、方解石、重晶石、高岭土、石墨、石英、云母、石膏、碳粉、黏土等非金属矿及其他物料的干法超细粉碎，莫氏硬度不大于7级，入料≤8mm，出料细度可在325~1500目间无级可调。

性能：

1. 本机实现了干法超细粉碎。
2. 成套性能强，从入料到成品一次成粉。
3. 入料粒度范围：≤8mm
4. 无粉尘污染、噪声低、操作方便。
5. 粒度切割准确、质量稳定、耗能低。

青岛·青矿

目 录

一 综述

非金属纳米材料	1
非金属粉体粒度测试技术	26
粉体表面改性	40

二 非金属矿在各个领域中的应用

中国造纸无机矿物颜料发展现状与走向	59
非金属矿在陶瓷工业及耐火材料工业中的应用现状及发展前景	68
非金属矿物填料在塑料、橡胶及造纸工业中的应用现状及发展前景	79
橡胶工业用非金属矿粉体材料的改性	91
非金属矿物材料在橡胶工业中的应用	97
非金属矿物填料、颜料在涂料中的应用现状和发展趋势	101
非金属矿物材料在化学建材中的应用现状和发展趋势	109
超细烧黏土(轻烧高岭土)在建筑、建材中应用的研究	117
超细粉碎 技术在建筑、建材业中的应用	123

三 非金属单矿物加工与开发应用

沸石在农业中的应用	134
膨润土在建筑涂料中的应用	152
硅灰石深加工及其产品在塑料中的应用	156
煤系高岭土的深加工产品——橡塑填料的开发应用	161
沸石抑制混凝土碱集料反应(AAR)危害的研究和工业化进程	173
沸石及其开发应用	184
重质碳酸钙的加工与应用	190
超细重质碳酸钙在造纸中的应用	200
超细重质碳酸钙在塑料中的应用	208
超细重质碳酸钙在涂料工业中的应用	218
有机包覆超细重钙在PVC制品中的应用	230
有机包覆三元共混体系新型材料的研究	236

黏土类矿物深加工技术现状与发展·····	244
江西广丰黑滑石开发应用研究·····	254
赤峰膨润土的活化·····	263
膨润土的性能及其应用·····	268
浏阳海泡石矿石特征与综合利用研究·····	273
绢英粉——一种新型工业填料·····	278
陕西省洛南滑石矿的开发应用·····	285
陕西汉中蓝晶石类矿的开发与应用·····	297
粉煤灰的开发应用·····	307
山东枣庄碳酸锶的开发·····	313
附录 非金属矿加工与测试设备及厂家索引·····	324

— 综 述

非金属纳米材料

刘伯元

(冶金部华东地勘局矿产品开发研究所)

中国非金属矿工业协会

中国塑料加工协会改性塑料专业委员会)

黄 锐

赵安赤

(四川大学)

(清华大学)

1 纳 米 材 料

1.1 纳米材料的定义

“纳米”是长度计量单位,1 纳米(nm)是 1 米的十亿分之一(10^{-9}m)。纳米粒子是指粒径为 1~100 nm 的粒子。纳米粒子是处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域,是一种典型的介观系统。

研究纳米材料和纳米结构的重要科学意义在于它开辟了人们认识自然的新层次,是知识创新的源泉。

由于纳米结构的单元尺度(1~100 nm)与物质中的许多特征长度,如电子的德布罗意波长、超导相干长度、隧穿势垒厚度、铁磁性临界尺寸相当,从而导致纳米材料和纳米结构的物理、化学特性既不同于微观结构的原子、分子,也不同于宏观物体。从而把人们探索自然、创造知识的能力延伸到介于宏观和微观物体之间的中间领域。在纳米领域发现新现象,认识新规律,提出新概念,建立新理论,为构筑纳米科学体系框架奠定基础,也将极大丰富纳米科技研究内涵。

在充满生机的 21 世纪,信息、生物工程、能源环境、先进制造技术、国防的迅速发展对材料提出新的要求,材料的尺寸越来越小。而纳米材料和纳米结构是当今新材料的研究领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的一类,也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的一类。它的应用将会调整国民经济产业结构,正如美国科学家所说:“这种

人们肉眼看不见的极微小的物质很可能给各个领域带来一场革命。”

1.2 纳米粒子的特性

纳米粒子是由数目较少的原子或分子组成的原子群或分子群,其表面原子是既无长程有序又无短程有序的非晶层,而在粒子心部,存在着结晶完好、周期性排布的原子,正是由于纳米粒子的这种特殊结构类型,导致了纳米粒子特殊的表面效应和量子体积效应等特性,并由此产生了许多与宏观块状样品不同的理化性质。

1.2.1 表面效应

表面与界面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比,随着粒径的减小而急剧增大后引起性质上的变化。纳米粒子尺寸小、表面能高、比表面积大、位于表面的原子占有相当大的比例,如表 1 所示。

表 1 纳米粒子尺寸与表面原子数的关系

纳米粒子尺寸/nm	表面原子所占比例/%
10	20
4	40
2	80
1	99

随着粒径减少,粒子的比表面积急剧变大。高的比表面积使处于表面的原子数增多,导致表面能和表面结合能的迅速增加。同时由于表面原子周围缺少相邻原子,存在许多悬空键,容易与其他原子相结合而稳定下来,故具有很高的化学活性。并且表面原子的活性也会引起表面电子自旋构相和电子能谱的变化,从而给予纳米粒子低密度、低流动速率、高吸气体、高混合性等特点。

1.2.2 小尺寸效应

当微粉尺寸减小到纳米粒子尺寸时,这时它与光波波长,德布罗意波长以及超导的相干长度或透射深度等特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热及一些化学特性发生变化,呈现出新的小尺寸效应。例如:光吸收显著增加,并且产生吸收峰的等离子共振频移,磁有序向磁无序态转变,超导相向正常相的转变,声子谱发生改变等。这些小尺寸效应为实用技术开拓了很多新领域。如纳米尺寸的强磁性颗粒,当颗粒为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡,磁性钥匙,磁性车票等。通过改变颗粒尺寸、控制吸收边的位移,还可制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,可用于磁波屏蔽,隐性飞机等。

1.2.3 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指粒子尺寸减小时,体积缩小,粒子内的原子数减少而造成的效应。日本科学家久保(Kubo)给量子尺寸下了以下定义:当粒子尺寸降到最低值时,出现费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象。此时处于离散能的电子将给纳米粒子带来一系列特殊性质,如高的光学非线性、超导电性和光催化特性。

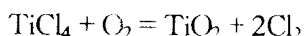
上述三个效应是纳米粒子与纳米材料的基本特性。它使纳米粒子和纳米材料出现了许多奇异的物理、化学性质。

2 纳米粒子与纳米材料的制备

从现有技术看来,通过机械加工方法可以制备出粒径达 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子,直接加工成纳米粒子机械磨碎的方法还不行。

制备纳米粒子和纳米材料主要是合成法,它分两大类。

(1)气相法。气相法制备纳米粒子与纳米材料的方法有:真空蒸发法、气相化学反应法、等离子体法等。其中气相化学合成法是传统方法,如 TiO_2 纳米材料的制备,其气相合成反应为:



(2)液相法。通过液相制备纳米粒子和纳米材料的方法主要有:沉淀法、氧化加氢法、还原法、水热法、溶液-溶胶法(sol-gel)、喷雾干燥法、冷冻干燥法等。

如 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇水溶液喷雾热分解时,可得到 $\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。又如 AgNO_3 溶液在 1000°C 温度下喷雾热分解,可得到球状 Ag 纳米粒子。

(3)中国近十年的进展。在 1990~2000 年 10 年中,中国打破资本主义国家对中国的封锁,已建立了多种物理和化学方法制备纳米材料。研制了气体蒸发、磁控溅射、激光诱导 CVD、等离子加热气相合成等 10 多台制备纳米材料的装置。发展了化学共沉淀、溶液-凝胶、微乳液水热、非水溶剂合成和超临界液相合成制备包括金属、合金、氧化物、氮化物、碳化物、离子晶体和半导体等多种纳米材料的方法。

(4)几种重要制备纳米材料的方法。对于制备纳米材料的有重要的历史或里程碑意义的方法我们将作重点介绍。

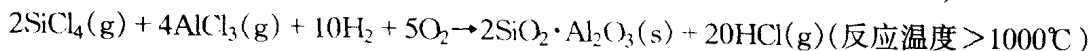
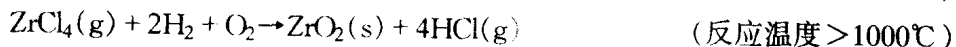
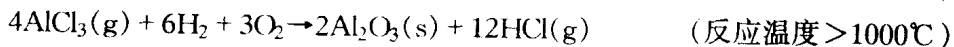
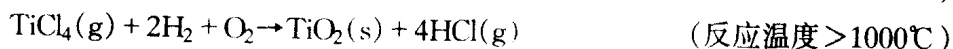
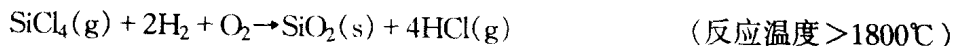
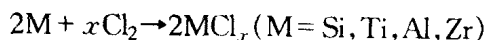
2.1 气相合成法

气相合成法主要介绍气相法白炭黑和气相法氧化物。

1941 年德国迪高沙公司开发出气相四氯化硅氧焰水解法,制造白炭黑的新技术,商品名为“Aerosil”。20 世纪 80 年代以来,国外一些大公司对这种工艺稍有改进,进行纳米级氧化物生产,如纳米级二氧化钛、二氧化锆、三氧化二铝及其改性产品。此方法简称“Aerosil”法,是全世界主要生产纳米材料的方法。目前全世界气相法白炭黑的总生产能力已超过 11 万 t/a,而年需求量达 9.7 万 t/a。国际上长期对中国封锁这一技术,到 1996 年我国才打破封锁,20 世纪 90 年代中国已在沈阳兴建 5000 t 的工厂,此外还有上海、自贡两家。

2.1.1 生产原理

气相法白炭黑(二氧化硅)、二氧化钛、二氧化锆、三氧化二铝是由相应的氯化物蒸气在氢氧火焰中水解而制得。其反应式为:



2.1.2 生产工艺流程

经精制的氢气,空气和氯化物蒸气以一定的配比进入水解炉进行高温水解,生成气溶胶。经聚集器变为较大颗粒,然后经旋风分离出大粒子,再经脱酸而得产品,其工艺流程方框图见图 1。

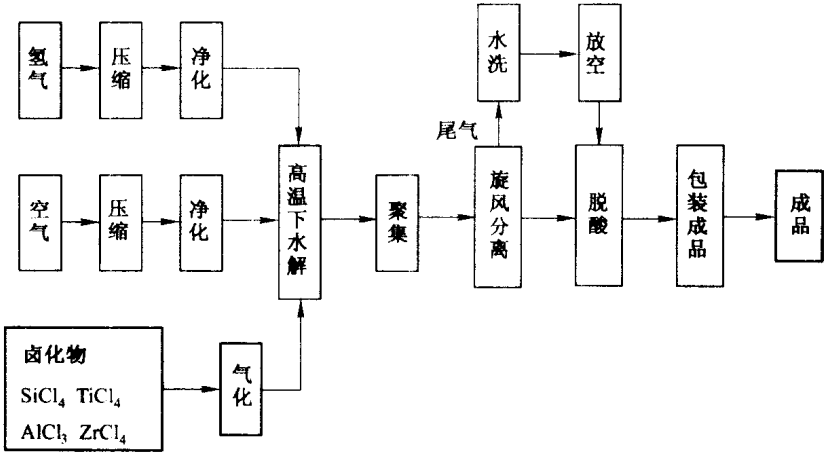


图 1 气相合成法工艺流程图

与沉淀法(Precipitated)、碳化法(Fused)、凝胶法相比,Aerosil 法有以下优点:

(1)四氯化硅等氯化物易得,具有挥发性,易水解,易提纯,生成的产品不需要再粉碎,生产过程连续,易自动化控制。

(2)气相法的物质浓度小,生成粒子的凝聚少,一次颗粒粒径为 7~20 nm。

(3)通过调节、控制反应条件,容易掌握粒径,且粒度分布集中,还可以得出不同比表面积的系列牌号,最大比表面积可达 400 m²/g。

(4)气相反应生成物表面整洁,产品纯度高,达 99.8% 以上。

(5)产品作为补强填料使用性能卓越,颗粒表面具有氢键网络。

2.1.3 质量指标

气相法纳米级氧化物产品质量指标,以 Dessua 公司产品为例,见表 2、表 3。

表 2 Aerosil 法白炭黑质量指标

项 目	Aerosil 130	Aerosil 150	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380	Aerosil OX50	Aerosil TT600	Aerosil MOX80	Aerosil MOX170	Aerosil COK84	Aerosil R972
比表面积 /m ² ·g ⁻¹	130±25	150±15	200±25	300±30	380±30	50±15	200±50	80±20	170±30	170±30	110±2
平均原级 粒径/nm	16	14	12	7	7	40	40	30	15		16
捣实密度轻 质材料	约 50	约 50	约 50	约 50	约 50	约 130	约 40	约 60	约 50	约 50	约 50
重质材料 /g·cm ⁻³	约 120	约 120	约 120	约 120	约 120			约 160	约 130		
出厂水分/%	<1.5	<0.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<2.5	<1.5	<1.5	<1.5	<0.5
灼烧损失/%	<1.0	<1.0	<1.0	<2.0	<2.5	<1.0	<2.5	<1.0	<1.0	<1.0	<2.0
pH 值	3.5~4.3	3.6~4.3	3.6~4.3	3.6~4.3	3.6~4.3	3.8~4.5	3.6~4.3	3.6~4.3	3.6~4.3	3.6~4.3	3.5~4.1

续表 2

项 目	Aerosil 130	Aerosil 150	Aerosil 200	Aerosil 300	Aerosil 380	Aerosil OX50	Aerosil TT600	Aerosil MOX80	Aerosil MOX170	Aerosil COK84	Aerosil R972
$w(\text{SiO}_2)/\%$	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	82~86	>99.8
$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.08	<0.05	0.03~1.3	0.3~1.3	14~18	<0.05
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.01	<0.003	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
MO_2	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
$\text{HCl}/\%$	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.01	<0.025	<0.025	<0.025	<0.01	<0.05
$45\ \mu\text{m}$ 筛分余量/ $\%$	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	

表 3 Aerosil 法超微细氧化物质量指标

品 种	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	$\text{TiO}_2\text{-P}_5$	$\text{V}_p\text{-ZrP}_2$
表面性质		亲水	
外观		疏松白色粉末	
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	10015	5015	4015
平均原级粒径/ nm	13	21	30
捣实密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	约 80	约 100	约 200
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	约 3.2	约 3.7	约 5.4
干燥失重(2h 105℃)	5.0	1.5	1.0
pH 值	4.5~5.5	3~4	5.5~6.5
$\text{SiO}_2/\%$	0.1	0.2	0.02
$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	99.6	0.3	0.1
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	0.2	0.01	0.1
$\text{TiO}_2/\%$	0.1	99.5	0.02
$\text{ZrO}_2/\%$			97
$\text{HfO}_2/\%$			2.0
$\text{HCl}/\%$	0.5	0.3	0.1
$45\ \mu\text{m}$ 筛分余量/ $\%$	0.05	0.05	
灼烧失重(2h, 100℃)	3.0	2.0	1.0
包装净重/ $\%$	10	10	10

2.1.4 产品功能

Aerosil 法气相氧化物的基本功能见表 4、表 5。

表 4 Aerosil 法白炭黑的基本功能

牌 号	基 本 功 能
Aerosil 90	在 RTV 硅橡胶密封剂中起补强和结构化作用
Aerosil 1300	在室温固化密封剂中起增稠、补强、结构化作用
Aerosil 150	室温硫化硅橡胶的标准补强剂,增强透明性

续表 4

牌 号	基 本 功 能
Aerosil 200	提供增稠、补强、触变和分散作用
Aerosil 300	高比表面,有更大的触变性、增稠性
Aerosil 380	最高比表面,为高触变体系设计
Aerosil OX50	粒径大,不易凝聚,适于低增稠场合
Aerosil TT600	有显著的聚焦结构,特别适于消光作用
Aerosil MOX80	含 1% Al ₂ O ₃ ,为水分散体系和特殊用途设计
Aerosil COK84	为硅、铝复合氧化物,特别适于水分散体系
Aerosil R202	为环氧树脂体系提供增稠、结构化作用
Aerosil R805	为环氧树脂体系提供增稠、结构化作用
Aerosil R812	增稠、触变性
Aerosil R972	具有疏水性,特别适于改善粉末流动性及增加疏水性的场合
Aerosil R974	与 R972 比,提供更好的增稠、触变效果和透明性
Aerosil MOX170	特别适于水分散体系

表 5 Aerosil 法 Al₂O₃-C 基本功能和用途

基 本 功 能	应 用 领 域
原料	氯化铝的生产
光滑、填充	喷墨纸
降低附着力	热传导印刷
提高绝缘能力	电缆绝缘
流变、抗凝剂	高压绝缘体
流变、补强性	透明涂料
流变性	焊接保护层
防热及辐射保护	钢板涂层
增加热稳定性	绝热混合物
促进流动和附着力	粉末涂料
增加调理性能	香波
抗凝性	含颜料的丙烯酸酯悬浮液
流变性	集成电路产品光保护层

2.1.5 应用领域

发达国家气相白炭黑应用领域十分广泛。受其发达的有机硅工业的影响,年消费增长率为 5%。美国在 1993 年消费 2.45 万 t,消费结构见表 6。

表 6 1993 年美国气相法白炭黑消费结构

行 业	硅 橡 胶	聚 酯 树 脂	油 漆 涂 料	黏合剂密封胶	工 业 油 墨	有机硅产品	其 他
比例/%	51	12.6	9	8	2.5	5	12

气相法的应用领域有 10 个方面:

(1)涂料中的应用:气相法白炭黑已广泛用于各种涂料,可以防结块,防流挂,具有乳化性、流化性、消光、支持性、悬浮、增稠、触变剂等功能。

(2)在黏合剂和密封剂中的应用:主要提供以下功能:增稠、触变和流动性控制,增加粘合强度,提高耐温性,保证自由流动,防止结块,保持透明度,防下垂,补强、抗剪切等。

(3)在橡胶中作补强剂。

(4)在塑料中的应用:由于白炭黑在液态中具有增稠、触变、悬浮的特殊能力,因而加入聚酯树脂、环氧树脂、乙烯基树脂,可显著提高产品质量,方便成型加工。

(5)在轻工产品中的应用:在食品方面,主要提供增稠、悬浮、防结块、啤酒保鲜功能。在化妆品应用方面,如面霜、香粉、爽身粉、洗发香波、染发剂等。

(6)在医药、农药方面的应用:白炭黑可用于各种药剂填料、起增稠、悬浮、载体之用。

(7)在润滑剂中的应用。

(8)用于生产高纯度硅酸盐原料。

(9)用于特种催化剂载体。

(10)用于农业种子处理剂,可以缩短成熟期和提高产量。

由于气相法白炭黑达到纳米级,故有以上种种优异性能。

我国已经打破发达国家封锁,可以自行生产,前途十分光明。

2.2 水热法

2.2.1 水热法发展过程

水热法又叫热液法,是指在密闭容器中,以水或其他流体为介质在高温($100\sim 374^{\circ}\text{C}$),高压($<15\text{MPa}$)下制备材料的一种方法。

水热法一直用于地球科学研究,最早是在 1845 年 Schafhautl 以硅酸为原料在水热条件下制备石英晶体。以后一直由地质学家采用水热法制得许多矿物,到 1900 年已制备出 80 种矿物。1900 年以后 Morey 和他的同事在美国华盛顿地球物理实验室开始相平衡研究,建立了水热合成理论。现在的单晶生长和陶瓷粉的水热合成都在此基础上建立起来的。现在用水热法制备水晶已经实现了工业化生产,并成为单晶生长的主要方法之一。目前,这一古老的方法不仅用于单晶生长,还用于制备无机薄膜、微孔材料,还成为制备纳米材料(如纳米陶瓷粉)的一种重要方法。

2.2.2 水热法制备纳米材料技术

水热法制备纳米材料属液相化学法,其工艺流程见图 2。

2.2.3 各种方法简介

根据水热条件下反应过程的不同,水热法制备的纳米材料可分为:水热氧化、水热晶化、水热分解、水热沉淀、水热合成、水热脱水、水热机械化学反应、水热电化学反应、微波水热法、超声水热法等方法。

2.2.3.1 水热氧化

水热氧化是采用金属单质为前驱物,经水热反应,得到相应的金属氧化物粉体。例如,以金属锆粉为前驱物,以水或 Ca、Mg、Y 的硝酸盐或氯化物为反应介质,在一定的水热条件下(温度高于 450°C ,压力 100MPa)可制得 ZrO_2 粉。

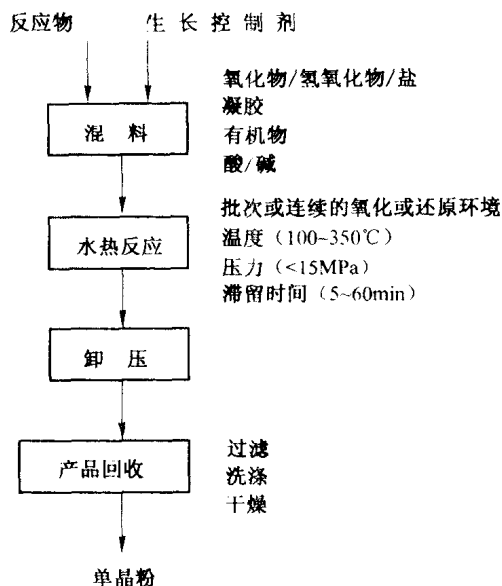


图2 水热法制备陶瓷粉工艺流程

2.2.3.2 水热晶化

水热晶化是指无定形前驱物经水热反应后形成结晶完好的晶粒。例如,以 ZrCl_4 水溶液中加入沉淀剂(氨水、尿素)得到的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 胶体为前驱物,在温度为 300°C ,压力为 100MPa 的条件下,以 KF 或 NaOH 为矿化剂进行水热反应制得粒度为 $20\sim 40\text{ nm}$ 的单斜相 ZrO_2 晶体。以 H_2O , LiCl 和 KBr 为矿化剂进行水热反应制得粒度为 20 nm 以下的单斜相和四方体 ZrO_2 混合晶体。

2.2.3.3 水热分解

一些复杂化合物在一定的水热条件下能分解出预定的粉体。如天然钛铁矿的主要成分为: $\text{TiO}_2: 53.61\%$, $\text{FeO}: 0.87\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3: 20.62\%$, $\text{MnO}: 0.65\%$ 在。 10mol/L 的 KOH 溶液中,温度为 500°C ,压力在 $25\sim 35\text{MPa}$ 下,经过 63 h 水热处理,天然钛铁矿可以完全分解,产物是磁铁矿 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_3$ 和 $\text{K}_2\text{O}_4\text{TiO}_2$ 。检测表明在此条件下得到的磁铁矿晶胞参数($a = 0.8467\text{ nm}$)大于符合化学计量比的纯磁铁矿的晶胞参数($a = 0.8396\text{ nm}$),这是由于 Ti^{4+} 在晶格中以替位离子形式存在,形成 $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 固溶体。在温度 800°C ,压力 30MPa 下,水热处理 24 h ,则可得符合化学计量比的纯磁铁矿粉体。

2.2.3.4 水热沉淀

是在水热条件下进行沉淀反应制备粉体。如采用 ZrOCl_4 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 混合水溶液为反应前驱物,经水热反应沉淀后可制得立方相和单斜相 ZrO_2 晶粒混合粉体。

我国现在制备纳米硅酸锆就是使用水热合成法。具体方法是:采用 250 mL 筒式高压釜,配有精密的温度、压力测量和控制装置。

以 ZrOCl_2 溶液和 Na_2SiO_3 溶液混合后得到的溶胶或沉淀,经水洗、过滤、干燥后的粉末为前驱物。水热反应用 NaF 做矿化剂,以去离子水为反应介质。影响因素由主到次的顺序为:前驱物配比、反应温度、反应时间、升温速率。

使用前驱物 $m(\text{Zr}):m(\text{Si}) = 1.2:1.0$,反应温度为 335°C ,反应时间为 3 h ,升温速率为

1.6℃/min 时,可得到结晶完好、晶粒规整、分散性好、粒度在 100 nm 以下的 ZrSiO_4 粉体。

2.2.3.5 水热合成

水热合成可理解成以一元金属氧化物或盐在水热条件下反应合成二元甚至多元化合物。如选用 TiO_2 粉体和 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 粉体为前驱物,经水热反应即可得到钙钛矿 CaTiO_3 晶体。以 Bi_2O_3 和 GeO_2 粉体为前驱物,水热反应可制得 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 晶体。

2.2.3.6 其他

水热机械化学反应、水热电化学反应、微波水热法以及超声水热法是最近新开发的水热粉体制备方法,它们的机理分别是在机械力、电场、微波、超声波的作用下进行水热反应,从而达到提高成核生长速率、控制产品粒度等目的。

2.2.4 水热法与其他方法比较

粉体制备方法有三大类:固相法、液相法和气相法。固相法不易制得纳米粒子。气相法成本较高,但具有颗粒比表面积大、粒度分布均匀、低温下易烧结、表面粗糙度低等优点。但从原料来源、操作条件、生产成本等方面来看,湿化学法是制备纳米材料的好方法。表 7 对常用的氧化物粉体制备方法进行了比较。

表 7 常用氧化物粉体制备方法比较

方 法 项 目	传统方法 (固相反应法)	溶液-凝胶法 (sol-gel)	共 沉 淀 法	水 热 法
成 本	低中	高	中	中
发展阶段	工业化阶段	研究开发阶段	工业化论证阶段	论证阶段
组分可控制	差	优	良	良优
形态可控制	差	中	中	好
粉末反应活性	差	好	好	好
纯度/%	<99.5	>99.9	>99.5	>99.5
煅烧工艺	有	有	有	无
球磨工艺	有	有	有	无

在湿化学法中,沉淀法是目前应用最广泛的粉体制备方法,用该方法制备的粉体粒径小,粒度分布均匀并可制得多组分粉体。但该方法需要经过煅烧才能得到最终产品,工艺复杂、能耗较高等。溶液-凝胶法可以使煅烧温度降低 200℃ 左右,是最近几年研究比较活跃的方法,但由于价格高限制了使用。水热法优点很多,最近在制备纳米陶瓷粉方面发展很快,特别是不用煅烧和球磨,优点非常突出,具有很强的发展势头。

2.3 沉淀法

在液相法中以沉淀法最为重要。目前用沉淀法生产纳米级沉淀碳酸钙已经成为重要的纳米材料之一。在中国已有北京化工大学的“40 t/a 超重力反应结晶法”和河北工业大学的“喷射吸收法”。沉淀法生产轻钙最重要的过程是碳化过程。

碳化反应过程原理如下:

氢氧化钙悬浊液与二氧化碳气体碳化反应时,其热化学方程式可表示为:



根据水溶液的电离理论,该碳化反应按下列步骤进行: