

Na₂CO₃矿化剂对生长石英砂粒度的影响

张超逸¹, 鄢强^{1,2*}, 宋慧瑾¹

¹成都大学, 机械工程学院, 四川 成都

²四川宇戕科技有限公司, 四川 德阳

收稿日期: 2024年1月8日; 录用日期: 2024年2月20日; 发布日期: 2024年2月28日

摘要

采用水热法生长微米级石英砂, 研究在温度、温差、填充度等参数固定情况下矿化剂浓度对生长石英砂粒度的影响。结果表明, 在矿化剂Na₂CO₃的浓度参数为1n (0.5 mol/l)生长速率较快, 平均生长速率6.9 μm/d, 生长后平均粒径为102.84 μm, 沿(101)晶面择优生长; 矿化剂浓度超过1 n范围, 生长速度不再增加, 且整体晶粒尺寸均匀性下降, 大粒径颗粒与小粒径颗粒粒径差异变大。

关键词

水热法, 石英砂, Na₂CO₃矿化剂浓度, 生长速率

The Effect of Na₂CO₃ Mineralizer on the Grain Size of Grown Quartz Sand

Chaoyi Zhang¹, Qiang Yan^{1,2*}, Huijin Song¹

¹School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

²Sichuan Yujian Technology Co., Ltd., Deyang Sichuan

Received: Jan. 8th, 2024; accepted: Feb. 20th, 2024; published: Feb. 28th, 2024

Abstract

Micrometer-level quartz sand were grown by the hydrothermal method, the impact of mineralizer concentration on the grain size of the grown quartz sand, under fixed parameters such as temperature, temperature difference, and fill rate were investigated. The results show that the growth rate is faster when the concentration of the mineralizer Na₂CO₃ is at 1 n (0.5 mol/l), with an aver-

*通讯作者。

age growth rate of 6.9 $\mu\text{m}/\text{d}$, and the average particle size after growth is 102.84 μm , preferentially growing along the (101) crystal plane. When the concentration of the mineralizer exceeds about 1 n, the growth rate no longer increases, and the overall uniformity of crystal grain size decreases, with a larger difference in particle size between large and small grains.

Keywords

Hydrothermal Method, Quartz Crystal, Na_2CO_3 Mineralizer Concentration, Growth Rate

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科技的发展, 各行各业对石英砂的需求越来越大, 如何更加快速的生产出人造石英砂是企业实际生产面临的重要挑战[1] [2] [3] [4]。水热法具有生成晶体粒径小、团聚轻、缩合过程比较完全等优点, 已作为首选技术应用人造石英砂的制备上。但是, 该技术实验参数的选取考虑不周全对生长速率有影响, 直接影响到企业效益[5] [6] [7] [8] [9]。石英生长比较常用的是 NaOH 、 Na_2CO_3 两种试剂中的一种或两者的混合溶液[10] [11] [12]。研究表明, 在相同的温度、压力和温差条件下, 以 Na_2CO_3 溶液做矿化剂的石英砂的生长速率要明显高于以 NaOH 溶液做矿化剂的石英砂[13] [14] [15]。华大辰[16]利用对籽晶晶面的遮挡来提升生长速率。张保川[17]等人以 Na_2CO_3 溶液做矿化剂生长石英, 着重研究反应温度对石英结晶生长的影响。K. YANAGISAWA [18]等人也用水热法合成石英, 结果表明在较浓的矿化剂溶液中, 石英颗粒尺寸与温度成正比。

笔者采用水热法生长微米级石英砂, Na_2CO_3 矿化剂, 营养料与生长料是平均粒径为 0.847 μm 的标准石英砂, 在温度、温差、填充度等参数固定情况下矿化剂浓度在 0.8 n (0.4 mol/l)~1.2 n (0.6 mol/l) 范围内生长石英砂。通过粒度分析仪对生长出来的样品进行粒度分析, 得出样品粒度分布, 选取较快生长速率的浓度参数工艺, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)对该浓度参数工艺生长的样品的物相结构进行表征。

2. 实验

2.1. 试剂及仪器

采用试剂: 纯水、无水碳酸钠(分析纯, 成都科隆化学品有限公司)、微米级石英粉(工业级, 东海县富彩矿物制品公司)

仪器: 日本岛津公司 DX-2000 型 X 射线衍射仪(XRD), 丹东百特仪器有限公司 Bettersize3000 粒度分布仪。

2.2. 材料制备

按反应釜内胆体积及填充度 55%计算出矿化剂溶液及营养料配比, 使用无水碳酸钠分别调配出 0.8 n (0.4 mol/l)、1 n (0.5 mol/l)、1.2 n (0.6 mol/l)的矿化剂溶液, 将其和营养料分批放入反应釜中, 生长架上放入生长料。溶解区 380 $^{\circ}\text{C}$, 生长区 340 $^{\circ}\text{C}$, 生长时间 15 天。反应结束后泄压冷却, 得到石英砂。

3. 结果与讨论

3.1. 粒度分析

图 1 为 Na_2CO_3 矿化剂浓度为 0.8 n 时测出的石英砂晶粒分布图。由图 1 可以看出，积累曲线中 d 达到 10% 的晶粒直径 $D(10)$ 为 $50.19 \mu\text{m}$ ，达到 40% 的晶粒直径 $D(40)$ 为 $86.9 \mu\text{m}$ ，达到 90% 的晶粒直径 $D(90)$ 为 $163.58 \mu\text{m}$ 。平均粒径为 $97.75 \mu\text{m}$ 。 $D(10)$ 和 $D(90)$ 有较大差异，晶粒均匀性有待提高。

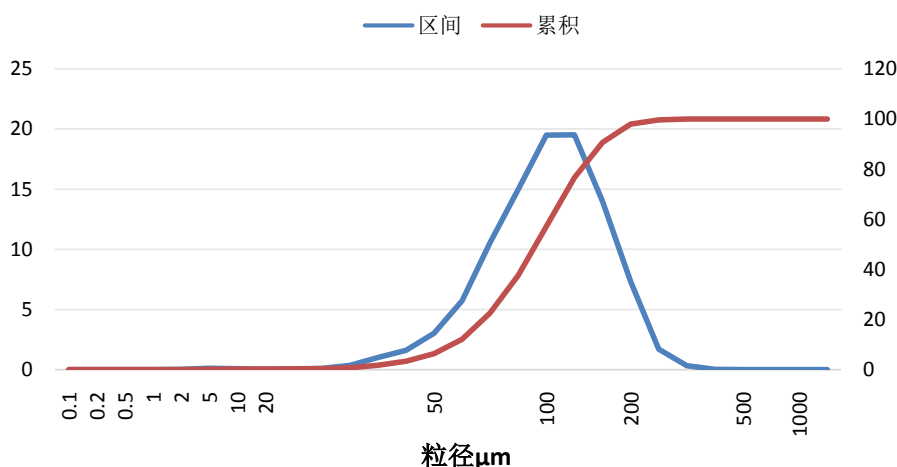


Figure 1. Particle size distribution of quartz sand grown with a mineralizer concentration of 0.8 n
图 1. 矿化剂浓度 0.8 n 生长石英砂粒度分布图

图 2 为 Na_2CO_3 矿化剂浓度为 1 n 时测出的石英砂晶粒分布图。由图 2 可以看出，积累曲线中 d 达到 10% 的晶粒直径 $D(10)$ 为 $59.96 \mu\text{m}$ ，达到 40% 的晶粒直径 $D(40)$ 为 $93.44 \mu\text{m}$ ，达到 50% 的晶粒直径 $D(50)$ 为 $102.84 \mu\text{m}$ ，达到 75% 的晶粒直径 $D(75)$ 为 $129.30 \mu\text{m}$ 达到 90% 的晶粒直径 $D(90)$ 为 $D(90) = 153.63 \mu\text{m}$ 。平均粒径为 $102.84 \mu\text{m}$ 。 $D(10)$ 和 $D(90)$ 的差值进一步缩小，说明晶粒生长的均匀性有较大提升。对比矿化剂浓度 0.8 n 方案生长后石英晶粒，可以看出没有粒径 $21.95 \mu\text{m}$ 以下的晶粒，而且根据粒度分析结果中粒径 $21.95 \sim 53.91 \mu\text{m}$ 范围内的晶粒粒径区间分布及累积分布有明显变小，而且平均粒度有所提高。

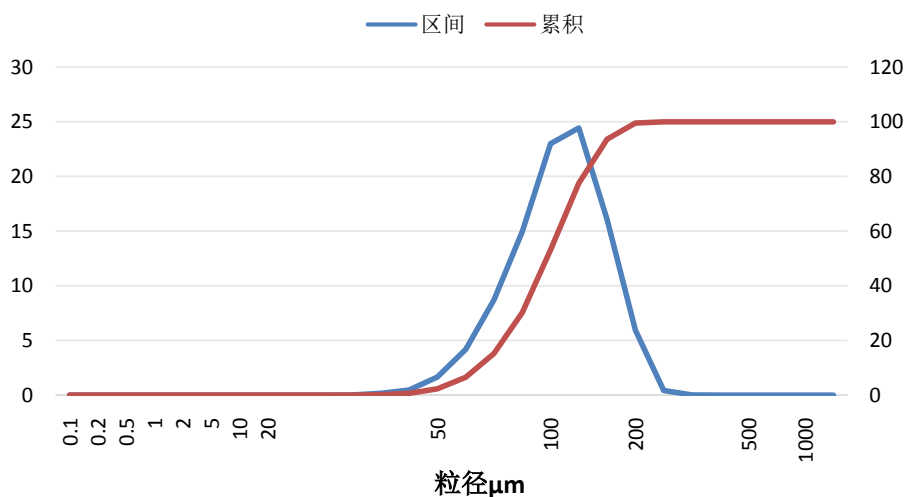


Figure 2. Particle size distribution of quartz sand grown with a mineralizer concentration of 1 n
图 2. 矿化剂浓度 1 n 生长石英砂粒度分布图

图 3 为 Na_2CO_3 矿化剂浓度为 1.2n 时测出的石英砂晶粒分布图。由图 3 可以看出, 累积曲线中 d 达到 10% 的晶粒直径 $D(10)$ 为 $59.87 \mu\text{m}$, 达到 40% 的晶粒直径 $D(40)$ 为 $93.85 \mu\text{m}$, 达到 50% 的晶粒直径 $D(50)$ 为 $103.42 \mu\text{m}$, 达到 75% 的晶粒直径 $D(75)$ 为 $130.49 \mu\text{m}$ 达到 90% 的晶粒直径 $D(90)$ 为 $156.53 \mu\text{m}$ 。平均粒径为 $103.42 \mu\text{m}$ 。 $D(10)$ 和 $D(90)$ 的差值有略微增大, 说明晶粒生长的均匀性有较小下降。对比矿化剂浓度为 1 n 方案生长后石英晶粒粒度分布结果, 我们发现反而又出现了粒径 $21.95 \mu\text{m}$ 以下的晶粒, 而且根据粒度分析结果平均粒径相比下来没有明显大范围增长的情况下, 粒径 $D(90)$ 的晶粒粒径区间分布及累积分布略微变大。

结合图 1~3, 可以得出由于矿化剂浓度的提升使得生长速率随之提高, 且溶质的溶解度提高让溶液过饱和加快, 小粒径晶粒也加快了生长。但矿化剂浓度超过一定范围, 生长速度不再增加, 猜测在矿化剂浓度继续增加的情况下生长速度反而会下降, 而且 $D(10)$ 和 $D(90)$ 的差异值会越来越大。综上所述, Na_2CO_3 矿化剂溶液浓度为 1 n (0.5 mol/l) 时效果较好, 生长速率较快。

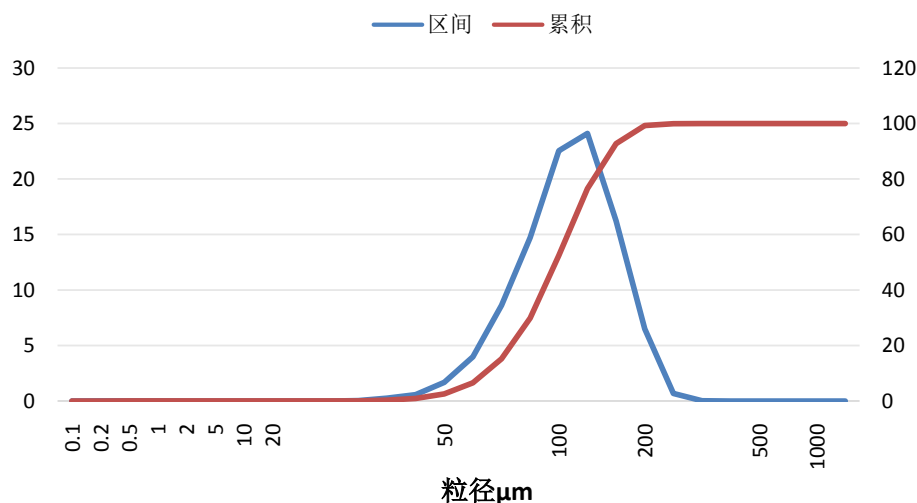


Figure 3. Particle size distribution of quartz sand grown with a mineralizer concentration of 1.2 n
图 3. 矿化剂浓度 1.2 n 生长石英砂粒度分布图

3.2. XRD 物相分析

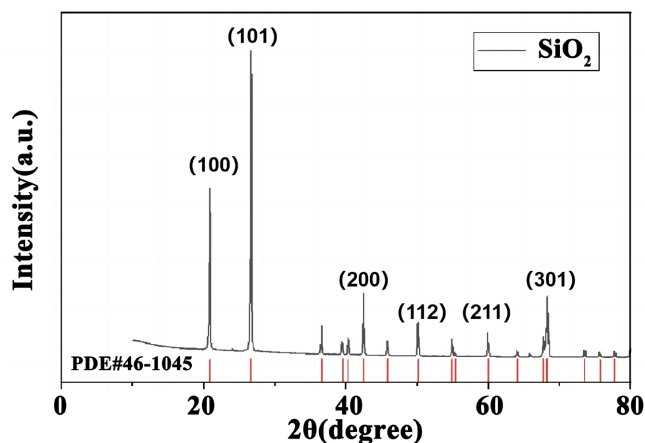


Figure 4. XRD analysis results of quartz sand regrown with 1 n concentration of mineralizer
图 4. 矿化剂浓度 1 n 生长石英砂 XRD 分析结果

矿化剂浓度 1 n 再生长后石英砂 X 射线粉末衍射图如图 4 所示, 根据 XRD 测试数据, 采用 X Pert HighScore 软件对晶体与标准卡片对比进行了分析, 其衍射峰的分布和相对强度与标准卡片相比基本一致, 证明生长的石英砂的微观结构较为理想。在 2θ 为 20.9° 、 26.5° 、 36.5° 、 39.3° 、 40.1° 、 42.4° 、 45.8° 、 49.9° 、 54.8° 、 59.9° 、 63.9° 、 65.8° 、 68.3° 、 73.4° 、 75.6° 、 77.6° , 分别出现二氧化硅相的(100)、(110)、(102)、(111)、(200)、(201)、(003)、(013)、(210)、(121)、(113)、(122)、(203)、(104)、(302)、(220)的衍射晶面。

分析显示晶体结果显示合成的人造石英砂属于六方晶系 P3121 点群, 晶格常数 $a = 4.91515$, $b = 4.91515$, $c = 5.40730$ 。试样密度 = 2.6455 g/cm^3 。

4. 结论

在矿化剂 Na_2CO_3 的浓度参数为 1n (0.5 mol/l) 生长速率较快, 平均生长速率为 $6.9 \mu\text{m/d}$ 。生长后平均粒径为 $102.84 \mu\text{m}$, 沿(101)晶面择优生长; 矿化剂浓度超过 1n 左右范围, 生长速度不再增加, 且整体晶粒尺寸均匀性下降。综上所述, Na_2CO_3 矿化剂生长微米级石英砂较快生长速率的浓度参数方案我们选择 1n。

参考文献

- [1] 裴业虎. 内蒙古某地石英矿选矿工艺试验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2022(1): 59-61.
- [2] 林敏, 裴振宇, 熊康, 臧芳芳. 我国高纯石英制备技术现状[J]. 矿产综合利用, 2017(5): 18-21.
- [3] 王九一. 高纯石英——二氧化硅中的“大熊猫”[J]. 地球, 2022(1): 17-21.
- [4] 欧阳静, 陈广, 梁力行, 彭勇慧, 周文韬. 石英矿物资源的提纯及在战略性新兴产业中的应用技术分析[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 35-45. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.005>
- [5] 侯清麟, 梁晓亮, 周方革, 肖嘉凯. 高纯石英砂制备技术研究现状[J]. 西部皮革, 2021, 43(18): 12-14.
- [6] 聂兰舰, 玉芬, 向在奎, 饶传东, 隋梅. 高纯合成石英粉的研究现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(10): 12-17.
- [7] Demazeau, G., Lafon, F., Curtet, J. and Largeteau, A. (1994) The Hydrothermal Crystal Growth of Quartz: New Developments. *High Pressure Research*, **12**, 329-335. <https://doi.org/10.1080/08957959408201678>
- [8] Gérard, D. and Largeteau, A. (2015) Hydrothermal/Solvothermal Crystal Growth: An Old but Adaptable Process. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **641**, 159-163. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400515>
- [9] Soliman, T.S., Vshivkov, S.A. and Elkalashy, S.I. (2020) Structural, Thermal, and Linear Optical Properties of SiO_2 Nanoparticles Dispersed in Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Films. *Polymer Composites*, **41**, 3340-3350. <https://doi.org/10.1002/pc.25623>
- [10] Rajput, N. (2015) Methods of Preparation of Nanoparticles—A Review. *International Journal of Advanced Engineering and Technology*, **7**, 1806-1811.
- [11] White, R.J., Luque, R., Budarin, V.L., Clark, J.H. and Macquarrie, D.J. (2009) Supported Metal Nanoparticles on Porous Materials. Methods and Applications. *Chemical Society Reviews*, **38**, 481-494. <https://doi.org/10.1039/B802654H>
- [12] Yoshimura, M. and Suda, H. (1994) Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future. In *Hydroxyapatite and Related Compounds*, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 45-72. <https://doi.org/10.1201/9780203751367-3>
- [13] O'Sullivan, C.K. and Guilbault, G.G. (1999) Commercial Quartz Crystal Microbalances—Theory and Applications. *Biosensors and Bioelectronics*, **14**, 663-670. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(99\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00040-8)
- [14] Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2005) Handbook of Hydrothermal Technology—A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew Publishing, New York, USA, 198-218.
- [15] 王强涛. 高品质石英晶体生长及性能表征[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春理工大学, 2010.
- [16] 华大辰, 孙志文, 王晓刚, 等. 一种石英晶体的生长方法[P]. 中国专利, CN101311368, 2008-04-29.
- [17] 张保川, 薛纪, 张进, 刘玉红, 邓洪斌. 以四氯化硅水热法合成高纯微米级石英晶体[J]. 无机盐工业, 2013, 45(2): 33-35.
- [18] Yanagisawa, K., Zhu, Y., Onda, A. and Kajiyoshi, K. (2004) Hydrothermal Synthesis of Mono-Dispersed Quartz Powders. *Journal of Materials Science*, **39**, 2931-2934. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000021484.13846.e4>