

煤系高岭土/醋酸钾插层复合物制备及意义*

陈洁渝, 严春杰

(中国地质大学纳米科技中心, 武汉 430074)

摘要:山西大同煤系高岭土与醋酸钾和少量水的混合物经研磨、烘干,不但使醋酸钾分子快速插入高岭土层间,得到了高岭土/醋酸钾插层复合物,而且研磨也促进了高岭土的剥离,缩短了插层时间,减少了醋酸钾的用量。水洗清除插层复合物中的醋酸钾后,SEM观察表明高岭土被剥离成细小的鳞片状,粒径小于 $2\mu\text{m}$ 。根据XRD图谱,经Scherrer方程计算,表明高岭土被剥离成二维纳米材料。

关键词:煤系高岭土;大同;醋酸钾;插层;插层复合物;剥离

中图分类号:TB332 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2004)06-0016-05

Preparation of Coal Series Kaolin - Potassium Acetate Intercalation Complex and its Significance

CHEN Jie - yu , YAN Chun - jie

(Nano - Tech Center , China University of Geosciences , Wuhan , 430074 , China)

Abstract : The potassium acetate is intercalated into layers of kaolin quickly and kaolin - potassium acetate intercalated complex is prepared by grinding the mixture of coal - series kaolin from Datong , Shanxi , potassium acetate and a little water and drying them. At the same time , kaolin is exfoliated rapidly during grading. This method not only shortens intercalation time , but also reduces the quantity of potassium acetate. Watering kaolin - potassium acetate intercalated complex , kaolin is exfoliated into fine slice and the size of grain is less than $2\mu\text{m}$. According to the x - ray powder diffraction and the equation of Scherrer , kaolin is exfoliated into two dimensions nano material.

Key words : coal - series kaolin , Datong ; potassium acetate ; intercalation ; intercalated complex ; exfoliation

剥片是高岭土深加工工艺中的一道重要工序。高岭土的剥片技术有磨剥法、高压挤出法和化学浸泡法^[1]。前两种方法工艺较复杂,生产成本高。而据报道,化学浸泡法是一种有效的剥离方法,它是指在高岭土的层间加入某种化学药剂,药剂分子进入高岭石层间破坏其结合力而使之发生离解。因此,很多学者开始着手研究采用化学浸泡法来完成晶体叠层的剥离。如用工业纯脲溶液来浸泡二级苏州

土^[2],制备出二维高岭土材料。后来,丁述里等^[3]在化学法的基础上引入超声剥片,将高岭石 - DM-SO 夹层复合体、高岭石 - 水合联胺夹层复合体及高岭石 - 丙烯酰胺夹层复合体进行超声剥片,大大提高了 $2\mu\text{m}$ 的产率。基于药剂可使晶层间的结合力变弱的特点,研究通过机械和化学相结合的方法剥离高岭土的新工艺取得了一定的进展。如丁敦煌等^[4]采用三种不同的药剂浸泡高岭土10d后,再置

* 收稿日期 2003 - 12 - 09, 修回日期 2003 - 04 - 02

基金项目:国家863项目《利用煤工业废弃物制备超细高岭土及高档瓷质砖新产品的产业化技术开发》资助(编号:2002AA001039)

作者简介:陈洁渝(1976 -),女,陕西人,硕士研究生,研究方向为矿物粉体材料。

入阻尼式砂磨机中剥离,得到了较满意的结果, -2 μm 含量由 28% 提高到 66.9%。

本文在前人研究的基础上,以醋酸钾为插层药剂,改以往用饱和醋酸钾溶液浸泡高岭土为研磨醋酸钾、高岭土及少量水的混合物,使插层和剥离同时进行。在制备出插层复合物的同时,也使高岭土得

到了一定程度的剥离,不但缩短了插层时间,而且减少了醋酸钾的用量。

1 试验原料

高岭土:山西大同煤系高岭土,高岭石含量 95% 粉碎至 325 目。其物理指标如表 1。

表 1 山西大同煤系高岭土原样的化学成分(%)

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TFe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Loss
含量	38.49	45.36	0.32	0.44	0.16	0.11	-	0.08	0.04	-	14.33

本试验所用醋酸钾为天津市博迪化工有限公司生产的分析纯。

2 实验

(1)山西大同煤系高岭土粉料 5 g、醋酸钾 1.5 g 和少量水(约为高岭土质量的 10%)混合均匀,用玛瑙研钵研磨 20 min,然后放在烘箱中烘干(95 ~ 100℃),即可制得高岭土-醋酸钾插层复合物。

(2)高岭土-醋酸钾插层复合物粉料用水清洗,然后离心,此过程重复四次,以除去醋酸钾。

3 结果分析与讨论

3.1 XRD 分析

利用日本理学 D/Max - III BX 射线衍射仪(XRD)对试验所得样品进行了分析。测定条件为 Cu 靶, Ni 滤波, 30 kV, 30 mA, 4°/min 扫描。XRD 图谱如图 1 所示。

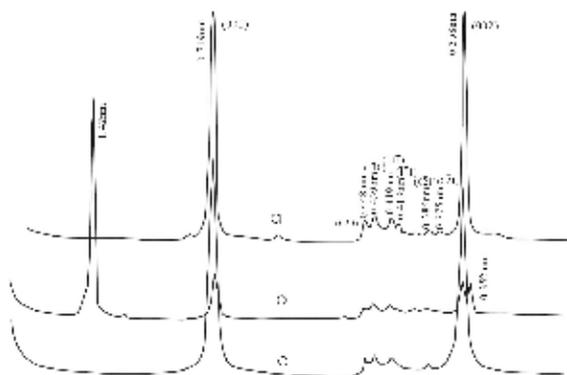


图 1 原样(a)、插层后(b)、水洗后(c)的高岭土 XRD 图谱
万方数据

图 1a 为高岭土原样的 XRD 图谱。在 $d(001)$ 与 $d(002)$ 之间有六条分裂清晰的衍射峰,分别为 $d(020) = 0.448 \text{ nm}$, $d(1\bar{1}0) = 0.439 \text{ nm}$, $d(11\bar{1}) = 0.419 \text{ nm}$, $d(1\bar{1}\bar{1}) = 0.413 \text{ nm}$, $d(0\bar{2}1) = 0.386 \text{ nm}$, $d(0\bar{2}\bar{1}) = 0.375 \text{ nm}$ 。表明该高岭土结晶程度好,在结晶差的高岭土中,这六条衍射峰难以辨认。高岭土原样 $d(001)$ 值为 0.719 nm ,加入醋酸钾后, $d(001)$ 值膨胀至 1.42 nm ,同时还出现了一个强度很弱的峰 1.13 nm 。说明醋酸钾进入高岭石层间形成插层复合物(图 2),据下面公式可计算出该插层反应的插层率^[5]:

$$Q = I_{1.42\text{nm}} / (I_{1.42\text{nm}} + I_{0.719\text{nm}})$$

由公式可得 $Q = 80.5\%$ 。

相对于以往采用饱和醋酸钾溶液浸泡高岭土的方法,提高温度在很大程度上缩短了插层反应的时间。1966 年,Robert^[6]在室温下研磨高岭土与醋酸钾的混合物,之后,将该混合物在 10 mol/L 的醋酸钾溶液中浸泡 1 个晚上,得到插层复合物。之后,国内外很多学者^[7-10]或沿袭该做法或改为先研磨然后在水浴上放置过夜,还有先搅拌,然后在 60°C 下放置 20 h 以上,可得到插层率为 80% 的插层复合物。该试验加入高岭土质量 30% 的醋酸钾研磨后,再在 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 下放置约 3 h 烘干,即可得到插层率为 80.5% 的插层复合物。

醋酸钾极易溶于水,因此,醋酸钾-高岭石插层复合物水洗后, $d(001)$ 值又坍塌至 0.719 nm ,如图 1c。1966 年,Robert 等人由于忽略了醋酸钾溶于水这个事实,所以,他将插层复合物分散在蒸馏水中风干,仅得到少量的插层复合物,且层间距为 1.16 nm ,而大部分保持在 0.713 nm 的未膨胀状态。

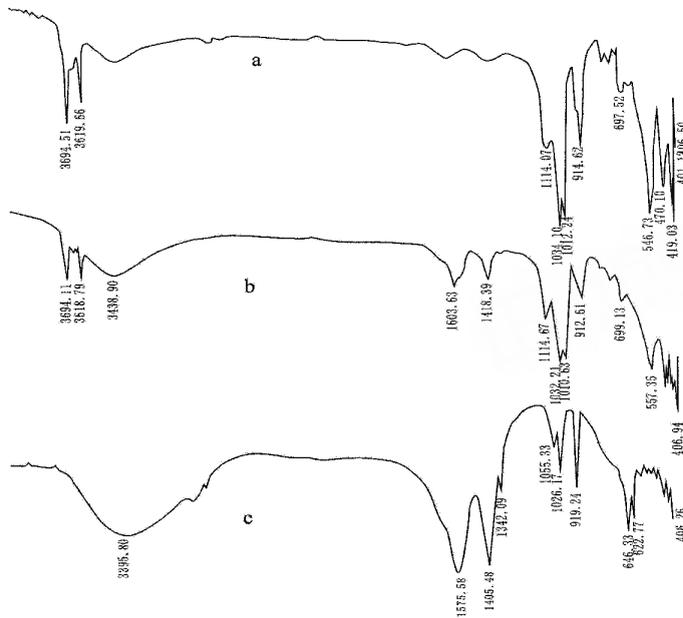


图2 红外光谱分析

a—山西大同高岭石原样 b—醋酸钾-高岭石插层复合物 c—醋酸钾。

对比图 1a、b、c 可以看出 ,b、c 衍射图谱图中 ,在 18 ~ 26° (2θ) 范围的衍射峰强度变小 ,部分消失。尤其是 b 中 ,该范围内的衍射峰变得很模糊。据须藤俊男的研究^[11] ,在 X 射线衍射峰中 18 ~ 26° (2θ) 范围内的衍射峰形状能清楚地反映高岭土结构的规则性 ,即结晶的完整程度。这种完整程度表明每一层与相邻层的堆积规则程度。(002) 峰 (0.358 nm) 的清晰对称表明高岭土层间距保持不变。而系列衍射峰 (020)、(110)、(111)、(111)、(021)、(021) 逐渐变小变模糊 ,表明各层在堆积时 ,在 a、b 轴方向上发生平移 ,结晶程度变差。从陈祖雄^[12] 等人的研究可知 ,高岭石的结晶程度降低 ,则其粒径减小。水洗处理后的图谱 ,相对于原样 ,也存在同样的现象。另外 ,κ(001) 的半高宽明显大于前两个图谱 ,这也说明高岭石的粒径变小。根据 Scherrer 方程^[13] 可计算高岭石粒径的变化 :

$$L_{hkl} = k\lambda / \beta \cos\theta$$

其中 L_{hkl} 为晶层厚度 ,单位与 λ 相同 ; k 为 Scherrer 常数 0.89 ; λ 为波长 ,取 0.154178 nm ; θ 为衍射角 ; β 为宽化指数 ,通过下面公式计算 :

万方数据

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$$

式中 , B 为试样 (hkl) 峰半高宽 , b 为标准物质的半高宽 ,单位为弧度。

在 XRD 图谱中 ,用尺子分别量出山西大同煤系高岭土原样及清除醋酸钾后的高岭土样品的 (001) 衍射峰的半高宽 ,代入 Scherrer 方程计算 ,得出结果如表 2 所示。从表中可看出 ,经醋酸钾插层后 ,高岭石的厚度比原来减小了 23 倍 ,即在 Z 轴方向 ,高岭石被剥离到纳米尺寸 ,成为沿二维方向延伸的纳米粉体。

表2 用 Scherrer 方程计算的处理后的高岭石的粒径

样品	B (弧度)	b (弧度)	λ (nm)	k	L_{001} (nm)
高岭土原样	$9.8765\pi \times 10^{-4}$	0.03419 π	0.154178	0.89	-
处理后样品	$16.53\pi \times 10^{-4}$	0.03392 π	0.154178	0.89	14

3.2 红外光谱分析

在本研究中 ,利用红外光谱来研究醋酸钾插层前后高岭石结构的变化。在高岭石中 ,红外吸收峰的位置和原因见表 3。高岭石包括两种类型的羟基基团 (1) 外部羟基基团 ,即所谓的内表面羟基 ,与

高岭石结构单元层四面体片的氧原子不在同一层, 3694 cm^{-1} 、 3669 cm^{-1} 和 3652 cm^{-1} 是由它伸缩振动引起的吸收峰(2)内部羟基基团,位于高岭石结构单元层四面体片和八面体片的结合面上, 3620 cm^{-1} 是由它伸缩振动引起的吸收峰。

下面通过红外光谱分析山西大同煤系高岭石醋酸钾插层前后分别引起高岭石及醋酸钾结构的变化。

如图2 a 为山西大同煤系高岭土原样, b 为醋酸钾-高岭石插层复合物, c 为醋酸钾。图2b中,醋酸钾插入高岭石后,高岭石的内表面羟基振动吸收峰 3694 cm^{-1} 的强度明显减弱,内羟基的振动吸收峰 3619 cm^{-1} 向低频转移(插层后变为 3618 cm^{-1});在低频区, Si-O 伸缩振动吸收频率中, 1114.07 cm^{-1} 向高频转移,出现在 1114.67 cm^{-1} ; 1034.10 cm^{-1} 和 1012.24 cm^{-1} 向低频转移,出现在 1032.21 cm^{-1} 和 1010.63 cm^{-1} ; Al-O-OH 弯曲振动 914.62 cm^{-1} 变为 912.61 cm^{-1} 。从上面这些变化可看出,醋酸钾插入了高岭石层间,破坏了层间的氢键,与内表面羟基和氧形成新键,引起了内表面羟基与氧弯曲和伸缩振动频率的变化,同时对内羟基的振动产生影响。从醋酸钾来看,插层后,醋酸钾的振动吸收峰 1342.09 cm^{-1} 、 1026.17 cm^{-1} 、 1055.53 cm^{-1} 等消失或变得很弱, 1575.58 cm^{-1} 和 1405.48 cm^{-1} 转向高频 1603.63 cm^{-1} 和 1418.39 cm^{-1} 。

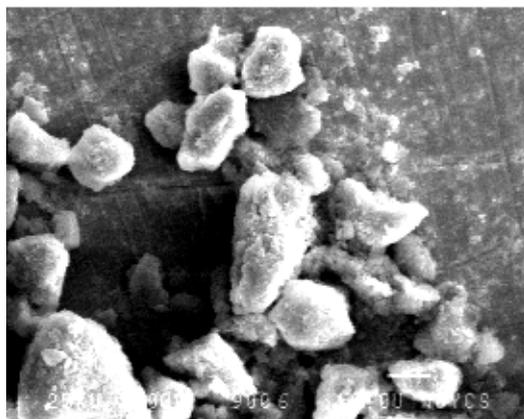
表3 高岭石红外光谱振动频率

吸收峰(cm^{-1})	原因
3700~3600	OH 伸缩振动
3420 附近	层间水的偏移振动
1600 附近	H_2O 的偏移振动
1200~1000	Si-O 伸缩振动
950~900	Al-O-OH 弯曲振动
800~600	多数吸收峰是 Si-O-Al 振动或 Si-O-Si 振动
500~400	多数吸收峰是 Si-O 振动,其中 540 cm^{-1} 为 Si-O-Al 振动

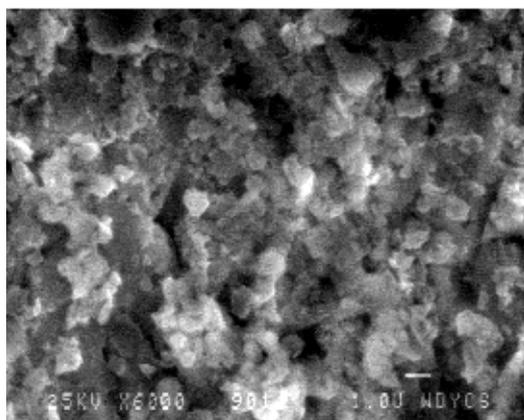
3.3 SEM 分析

为了进一步了解醋酸钾插层处理后,高岭石的粒度变化及晶体形态,采用日本理学 JEOLJSM-35CF 扫描电子显微镜对高岭石原样和插层处理后的高岭石样品进行检测、分析、对比。结果如图3所示, a 为高岭土原样, b 为醋酸钾插层复合物冲洗后

的高岭土样品。从图中可看出,高岭土原样多为集合体,外形呈粗粒状。根据前人的研究,插层是由外向内进行的,当颗粒太粗时,客体分子进入内部需要的能量增大,时间延长,插层速率减小。Weiss 在1970年提出最大插层反应速率为颗粒尺寸在 $3.8\sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间。因此,在研磨的初期,高岭土集合体颗粒首先经机械破碎被磨细到一定程度,接着醋酸钾才进入高岭石晶层间。由于醋酸钾的介入削弱了高岭石层间的结合力,再施以机械研磨,高岭石片即比较容易地被剥离开来。如图3b所示,水洗后,高岭土呈细小的鳞片状,轮廓清晰,粒度分布及分散均匀,粒径基本为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。



a. 高岭石原样, 1000 倍



b. 插层处理后, 6000 倍

图3 SEM 分析

4 结论

(1) 醋酸钾插入高岭石晶层间,使高岭石 d

(001)值由 0.719 nm 膨胀至 1.42 nm ,得到了高岭土/醋酸钾插层复合物 ;

(2)采用研磨及 95 ~ 100℃ 保温 ,相对以往利用饱和醋酸钾溶液浸泡插层 ,不但降低了醋酸钾的用量 ,而且加快了插层反应速率 ,并可促进高岭土的剥离。

(3)醋酸钾 - 高岭石插层复合物不稳定 ,冲洗后 ,插层复合物结构坍塌 ,利用其不稳定性 ,可制备超细高岭土 ;

(4)用 Scherrer 方程计算得出插层处理后的高岭土为二维纳米材料。

参考文献 :

[1] 茹为玉. 高岭土剥片技术[Z].

[2] 陈祖熊, 张建中. 二维高岭土材料的制备与性质[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(1) : 54 - 57.

[3] 丁述理, 杨晓杰, 刘钦甫. 煤系高岭石有机夹层作用及在剥片中的应用[J]. 中国矿业, 1997, 6(5) : 17 - 21.

[4] 丁敦煌, 唐兆麒, 赖德勇, 等. 高岭土的机械——化学剥离的工艺技术研究[J]. 矿产综合利用, 1997, (2) : 24 - 26.

[5] P. J. R. UWINS, I. D. R. MACKINNON, J. G.

THOMPSON and A. J. E. YAGO, *ibid*[Z]. 41 (1985) 490.

[6] Robert L. Ledoux. Infrared studies of hydrogen bonding intercalation between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea, *Journal of colloid and interface science*[J] 1966, 21 : 127 - 152.

[7] 何盟, 合寿英, 王强, 等. 有机化合物插入高岭石研究初探[J]. 云南师范大学学报, 1998, 18(4) : 86 - 87.

[8] 刘钦甫, 丁述理. 煤系高岭石 - 醋酸钾复合体的热行为[J]. 矿物学报, 1997, 17(3).

[9] Ray L. Frost, Oliver B. Locos and Janos Kristof. Infrared spectroscopic study of potassium and cesium acetate - intercalated kaolinite[J]. *Vibrational spectroscopy*, 2001, 26 : 33 - 42.

[10] 李学强, 夏华. 高岭土 - 乙酸钾夹层复合物制备[J]. 非金属矿, 2002, 25(4) : 22 - 23.

[11] 须藤俊男. 粘土矿物学[M]. 严寿鹤译. 北京: 地质出版社, 1981. 131.

[12] 陈祖熊, 颜卫, 王坚, 等. 2000. 胼对高岭土插层的研究(II) [J]. 建筑材料学报, 3(3) : 151 - 155.

[13] 张宏放, 高焕, 刘思杨, 等. 聚合物微晶尺寸和晶格畸变[A]. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文集[C].



欢迎订阅 2005 年《非金属矿开发与应用》

《非金属矿开发与应用》杂志是国家新闻出版署批准出版,由建筑材料工业技术情报研究所、全国非金属矿情报信息网主办的目前国内唯一一本以非金属矿开发利用技术、市场信息为主的信息类刊物。主要栏目有:决策参考、开发利用、新产品新技术、市场动态、综合信息、国外非矿、数据统计、非矿价格、外企动向、供求信息、为您服务。杂志内容丰富,每期均有大量的第一手国内与国外非金属矿技术和市场信息,所刊信息力求快、精、准,已成国内企业和科研院所及有关单位和人员了解国内及国际非金属矿技术与市场信息的一个窗口,深受企业家和科技人员等广大读者的欢迎,已成为从事非金属矿行业有关同仁的得力助手和参谋。

《非金属矿开发与应用》杂志主要发行对象是从事非金属矿的开采、加工生产单位,从事非金属矿研究设计的科研院所、大中专院校,非金属矿产品的用户单位,非金属矿开采、加工设备的厂商以及非金属矿产品的经营贸易公司等。

《非金属矿开发与应用》杂志为大 16 开本,正文内容为 56 页码。本刊为双月刊,逢双月出版,每期收取工本费 12 元,全年 6 期共 72 元。欢迎订阅! 欢迎刊登广告!

本刊地址:北京朝阳区管庄东里甲 1 号建材情报所《非金属矿开发与应用》编辑部电话:010 - 65748832、51164634 传真:010 - 65748832 邮编:100024 联系人:王文利手机(0)13501390850