

萍乡硬质高岭土矿物学特征及插层复合物制备*

王万军, 张晓东, 赵彦巧

(河南理工大学资源环境学院, 河南 焦作, 454000)

摘要:通过化学分析、岩矿鉴定、红外光谱、热重-差热分析、X射线衍射和扫描电镜分析测试和观察,对江西萍乡某矿煤系硬质高岭土的矿物学特征进行了研究。结果表明:江西萍乡煤系硬质高岭土矿物组成简单,主要由高岭石组成,杂质含量极少,结晶程度高,可用于合成催化剂用分子筛和制备有机物插层等。在此基础上,进行了高岭石-甲酰胺插层复合物制备的试制研究。

关键词:硬质高岭土;矿物学特征;高岭石-甲酰胺;插层复合物;萍乡

中图分类号:TD873^{+.1};TD849^{+.5} **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2007)05-0019-05

Research on Intercalation Compound and Mineralogy Characteristics of a Hard Kaolin from Pingxiang, Jiangxi Province

WANG Wan-jun, ZHANG Xiao-dong, ZHAO Yan-qiao

(Institute of Resources and Environment, He'nan Polytechnic University, Jiaozuo, He'nan 454000, China)

Abstract: This paper studied the mineralogy characteristics of coal series hard kaolin of Pingxiang by means of chemical analysis, mineral examination, infrared spectrum, thermogravimetric-differential thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopic analysis. The results showed that the hard kaolin was made up of kaolinite mainly with tiny impurities, and its crystallinity was good, which can be used as the materials for preparation of catalyzer-carrier molecular sieve and intercalation compound. Based on the results, the authors have made the research of kaolinite-formamide intercalation compound.

Key words: hard kaolin; mineralogy characteristics; kaolinite-formamide; intercalation compound; Pingxiang

高岭土作为一种重要的非金属矿产,因具有良好的可塑性、高白度、易分散性、高粘结性和优良的电绝缘性等,广泛应用于陶瓷、电子、造纸、橡胶、塑料、搪瓷、石油化工、涂料、建筑材料、农业和油墨等行业。近年来,高岭土在新材料中的应用也得到逐步深入研究,如用于制备高岭石有机插层纳米材料、赛隆材料、地聚物材料、层柱分子筛等。中国煤系高岭土分布广泛,成矿时代多,成因复杂,储量丰富,质

地优良,是我国一种重要的自然资源和非金属矿产资源,在全世界独具特色,具有良好的开发利用前景^[1]。江西萍乡地区煤系地层发育,近年来发现有多层硬质高岭土矿体产于其中,矿体呈层状产出,厚度一般为0.3~0.6 m。在某矿地表处见有两层高岭土矿体,上层为白色、灰白色硬质高岭土,厚度0.50 m左右;下层为灰色、深灰色硬质高岭土,厚度在0.35 m左右。地表见有多处民采坑口。总的来

* 收稿日期:2007-03-29;修回日期:2007-07-30

作者简介:王万军(1964-),男,河南洛阳人,讲师,博士,研究方向为矿产普查与勘探和矿物及相关材料。

说,萍乡地区硬质高岭土远景储量较大。经化验分析,高岭石含量高,杂质少,矿石质量好,是开发高岭土深加工产品的优质原料。目前,萍乡地区硬质高岭土绝大部分用作日用陶瓷、建筑陶瓷原料等,少部分用于造纸、橡胶、塑料等填料,偶见合成沸石分子筛的报道,但高岭石-插层复合物鲜有报道。因此,本文主要研究了该地区某矿硬质高岭土的矿物学特征和高岭石-甲酰胺插层复合物的制备。

1 矿物学特征

1.1 化学成分特征

试验用高岭土样品采自萍乡某矿的白色硬质高岭土,矿石为块状构造,贝壳状断口,见少量细脉状褐红色铁染,白度高,化学成分接近于高岭石的理论值^[8](见表1),杂质极少, K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 等碱及碱土氧化物的含量低,说明矿石中杂质矿物含

量低。与国内其他地方的煤系高岭土比较,属于天然的高品级煤系高岭土矿。

表1 高岭土样品的主要化学成分(%)

样号	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	LOI
PX-0	45.70	38.35	0.42	0.01	0.06	0.04	14.19

1.2 矿物成分特征

经镜下鉴定,矿物成分主要为高岭石,极少量的石英和褐铁矿。高岭石呈片状,自然片径主要在 $1 \sim 5 \mu m$ 左右(图1、图2),为片状集合体,成书册状、鳞片状堆垛在一起。高岭石经手选后粉碎,粉磨后的粉体颗粒粒径分布范围为 $0 \sim 56 \mu m$ (图3、4),平均粒径为 $8.72 \mu m$ 。粉碎后的颗粒呈近似球状、椭球状、板状、板柱状以及等粒状,大小混杂堆积在一起,粒度大小悬殊,层状结构不甚明显。

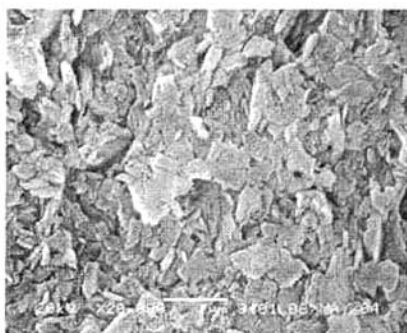


图1 高岭石光片扫描电镜照片

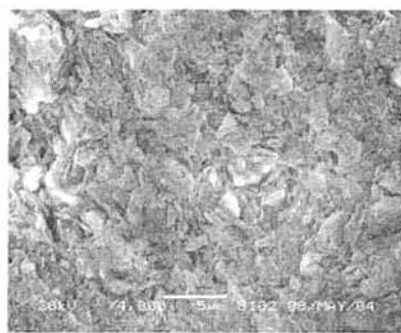


图2 高岭石光片扫描电镜照片

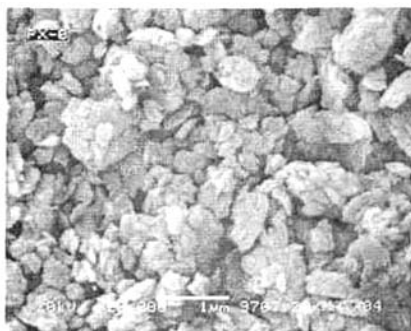


图3 高岭石粉样扫描电镜照片



图4 高岭石粉样扫描电镜照片

将高岭石粉体样品的X射线粉晶衍射图谱(XRD,见图5)与高岭石的标准图谱对照,未发现其它矿物的衍射峰,表明此种高岭土极少含或不含其

它杂晶,基本上由高岭石组成。高岭石的X射线衍射图谱上,双生线分开且衍射线清晰而对称,Hinckley指数为1.1250,表明结晶程度高。

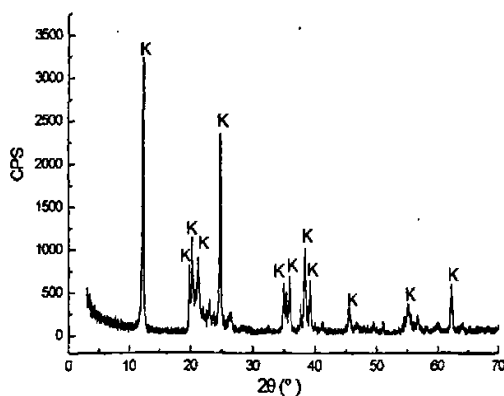


图5 高岭土样品的X射线衍射图谱

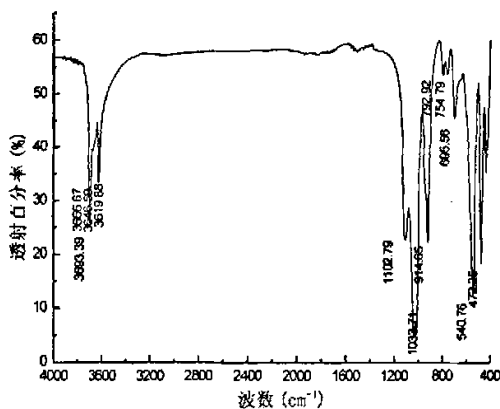


图6 萍乡高岭石样品的红外光谱

1.3 红外光谱特征

高岭石的红外光谱(IR)主要包括Si-O、OH和层间水的振动。在高频区、中低频区的吸收峰的特征反映了高岭石的结构及成分特征,萍乡高岭石样品的红外光谱见图6。高频区为高岭石羟基伸缩振动区,出现四个OH振动峰,位置为 3693.39 cm^{-1} 、 3666.67 cm^{-1} 、 3646.59 cm^{-1} 、 3619.88 cm^{-1} 。前三个振动峰属于内表面羟基的振动,其中 3693.39 cm^{-1} 为内表面羟基的伸缩振动峰, 3666.67 cm^{-1} 、 3646.59 cm^{-1} 为内表面羟基的变形振动峰,仅形成微弱的峰肩; 3619.88 cm^{-1} 属于内羟基的振动。 3693.39 cm^{-1} 和 3619.88 cm^{-1} 为强峰,峰形似蟹钳状,且前者的强度大于后者,反映高岭石结构单元间的底面羟基基团结构比较完善,有序度较高。中低频区为高岭石的晶格振动区,在 $1200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 区间内出现两个Si-O键伸缩振动峰 1102.26 cm^{-1} 、 1033.50 cm^{-1} ; 914.65 cm^{-1} 为Al-OH的振动峰。

在 $800\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区间内,出现了 792.92 cm^{-1} 、 754.79 cm^{-1} 、 695.56 cm^{-1} 、 540.76 cm^{-1} 、 472.25 cm^{-1} 、 432.33 cm^{-1} 等六个峰,峰形尖锐,分峰明显,也说明结构单元间的底面羟基基团结构比较完善。

1.4 热稳定性

高岭石的差热-热重分析(DTA-TG)图谱特征反映了高岭石含水量、晶体化学特征和结构特征。样品的图谱(图7)显示了以下特征:

(1)从DTA曲线看, 80°C 左右有一个明显的吸热谷,脱除大部分吸附水。继续升温, 520.79°C 有一吸热谷,为高岭石脱羟基所致;明显的脱羟基作用从 449°C 开始, 520.79°C 最强,到 778.13°C 左右已几乎完全脱去结构水,而转化为偏高岭石。

(2)从TG曲线分析,高岭石样品的总失重率约为 14.18% ,而从 100°C 至 800°C 区间样品的失重率为 12.58% ,与高岭石理论结构水含量 13.95% 接近,从而旁证了样品质量较高,基本不含杂质。

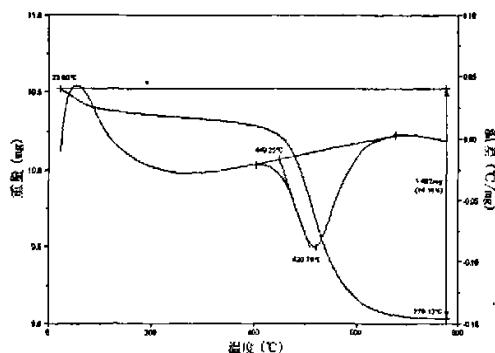


图7 高岭石样品的差热-热重分析

以上测试分析表明,该硬质高岭土样品矿物组成简单,主要由高岭石组成,杂质含量极少,样品高岭石结晶程度高,可作为合成沸石分子筛和制备高岭石-有机物插层的原料。

2 高岭石-甲酰胺插层复合物的制备

甲酰胺(FM)为质子活性的极性小分子,可接受和给出质子与高岭石表面羟基和四面体氧形成氢键。高岭石-甲酰胺(Kao-FM)插层复合物也是常用来制备其它有机复合物的前驱体。甲酰胺含氨基和羰基,而高岭石、氨基化合物和含羰基的有机物在沉积物中分布广泛,所以研究高岭石-甲酰胺有机反应对于了解沉积物中有机物与粘土矿物的作用

机制也有重要意义。IR 光谱和 Raman 光谱技术是研究高岭石表面羟基和有机基团作用的有效手段,我们用 X 射线衍射和红外光谱研究了高岭石-甲酰胺插层反应及插层作用对高岭石微结构的影响。

2.1 试验用主要原料

高岭石样品为萍乡硬质高岭土,粉磨后低温烘干备用。甲酰胺(上海凌峰化学试剂有限公司),分析纯。水为蒸馏水。

2.2 Kao-FM 的制备

取 10 g 高岭土,与 100 ml 甲酰胺溶液、5 ml 蒸馏水混合,于室温(25℃)下连续搅拌 7 d,离心分离后得高岭石-甲酰胺插层复合物,于 70℃干燥 48 h 后密封备用。

2.3 结果与分析

2.3.1 Kao-FM 的 XRD 分析

高岭石的 d_{001} 衍射峰位于 0.71734 nm,插层后膨胀至 1.01664 nm。

插层反应效果用插层率表征:

$$I.R. = I_c / (I_c + I_k)$$

其中 I_c 为甲酰胺插层后复合物产生的 d_{001} 衍射峰(1.01664 nm)的强度, I_k 为残留的高岭石 d_{001} 衍射峰(0.71618 nm)的强度。

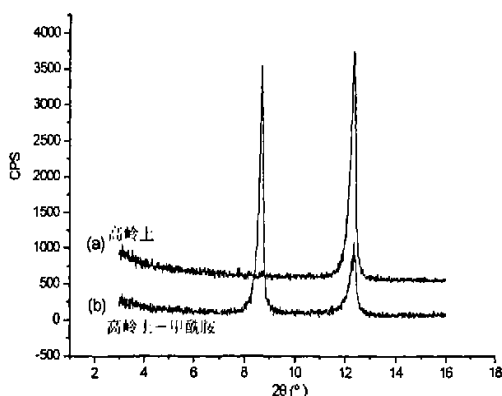


图8 高岭土和高岭土-甲酰胺的 XRD 图谱

高岭土插层前后的 XRD 图谱见图 8,计算结果表明,高岭石的插层率为 79.76%。插层复合物新产生的 d_{001} 衍射峰对称而尖锐,说明甲酰胺在高岭石层间为高度取向的有序排列。

2.3.2 Kao-FM 的 IR 分析

Kao-FM 复合物的 IR 光谱见图 9,高岭石与 Kao-FM 复合物的羟基振动区的图谱见图 10。高岭石的内表面羟基位于层间,容易受到插层的影响,在插层前后变化显著。而内羟基位于高岭石的层内,远离插层剂分子,受插层作用的影响一般较小。

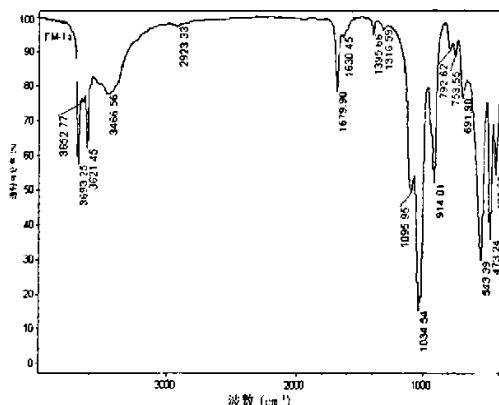


图9 高岭石-甲酰胺插层复合物的 IR 图谱

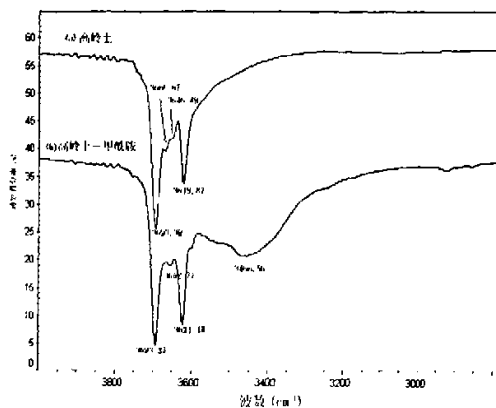


图10 高岭石及高岭石-甲酰胺插层复合物高频区的 IR 图谱

由高频区的 IR 图(图 9)可知,未插层高岭石羟基伸缩振动区的 IR 谱由 4 个振动峰构成:内表面羟基面内同相伸缩振动峰 3 693.39 cm^{-1} 、面内异相伸缩振动峰 3 666.67 cm^{-1} 和 3 646.59 cm^{-1} 、内羟基伸缩振动峰 3 619.87 cm^{-1} 。经甲酰胺插层后,高岭石羟基伸缩振动由 3 个谱峰组成:3 693.25 cm^{-1} 、3 652.77 cm^{-1} 、3 621.45 cm^{-1} 。甲酰胺插层作用使高频区的 IR 图谱形态发生显著变化。高岭石的内羟基伸缩振动峰 3 619.87 cm^{-1} 强度基本未变,位置移动到 3 621.45 cm^{-1} 。内表面羟基振动峰 3 693.39

