

文章编号: 1000-6524(2003)01-0099-04

快速制备胍-高岭石插层复合物的方法及意义

陈洁渝, 严春杰

(中国地质大学 测试中心, 湖北 武汉 430074)

摘要: 将一定浓度的胍溶液与高岭土混合, 施以机械研磨, 不仅加快了胍分子插入高岭石的速率(10分钟内可使插层率达96%), 而且超细效果明显。在加温120℃后, 插入高岭土层间的胍分子挥发, 产生的气体能进一步将高岭土剥离, 最后得到 $-2\mu\text{m} > 90\%$ 的超细高岭土粉体, 且片状晶形完好。这种技术为制备“双90”超细高岭土提供了新的思路和方法。

关键词: 高岭石; 胍; 插层反应; 插层复合物

中图分类号: P597; P619.23⁺2

文献标识码: A

A method for rapid preparation of hydrazine-kaolinite intercalation complex and its significance

CHEN Jie-yu and YAN Chun-jie

(Test center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Grinding the mixture of kaolin and hydrazine concentrate can not only raise the speed of intercalation so that the intercalation rate reaches 96% in 10 minutes, but also greatly improve the refining of kaolin. When the complexes are heated to 120℃, the gas they send out can further delaminate kaolin. In this way, we can get the refined kaolin whose grain size is $-2\mu\text{m} > 90\%$, and the lamellar crystal is perfect. This technology offers an innovational thinking and a method for preparing “double 90” refined kaolin.

Key word: kaolinite; hydrazine; intercalation reaction; intercalation complex

高岭土被广泛应用于造纸、涂料、橡胶、陶瓷、耐火材料、石油催化剂等行业。随着我国工业的快速发展和产品档次的提高, 对高档“双90”(粒度 $-2\mu\text{m} > 90\%$ 、白度 $> 90\%$)超细高岭土产品的需求量愈来愈大。但由于技术、设备和资源等因素的影响, 我国“双90”高岭土的生产远远不能满足市场的需要, 长期依赖进口维持生产(王卫初, 1999)。因此, 高岭土超细化研究在生产实践中具有十分重要的意义。

近年来, 国内外高岭土专家利用插层技术剥离高岭土使其超细化进行了大量的研究, 取得了卓有成效的成果, 采用的插层剂有DMSO (Gardolinski *et al.*, 2000)、脲(Frost *et al.*, 2000)、醋酸钾(Frost *et al.*, 2000; Ledoux *et al.*, 1996)、胍(Dolores *et al.*, 2000; 陈祖熊等, 2000a, 2000b)和丙烯酰胺(丁述理等, 1997)等, 但由于成本高、插层反应速度慢等因素, 给规模化生产带来了较大困难。本文提出了一种快速插层和快速剥离高岭土的方法, 为“双90”超细高岭土的工业化生产

提供了一条新的途径。

1 实验方法

1.1 实验原料

本实验采用的高岭土原样为广东茂名刮刀土样, 经初步提纯、漂白, 主要成分为高岭石, 其物化性能指标如下: 平均粒径12.52 μm , 白度85%, 比表面积12.3213 $\text{sg. m}^2/\text{g}$, 含水量 $< 30\%$, 化学成分($w_B/\%$)为 Al_2O_3 37.00, SiO_2 47.21, Fe_2O_3 0.59, TiO_2 0.23, CaO 0.28, MgO 0.23。实验所用试剂为湖北大学化工厂生产的水合胍溶液, 纯度85%, 浓度17 mol/L 。

1.2 实验

1.2.1 胍-高岭石插层复合物的制备

(1) 研磨法 称取高岭土原样10g, 加入85%的水合胍溶液10mL, 用研钵研磨10min后离心除去多余的胍溶液;

收稿日期: 2002-01-21; 修订日期: 2002-07-30

作者简介: 陈洁渝(1977-)女, 硕士研究生, 从事矿物学及矿物材料研究。

(2) 浸泡法 称取高岭土原样 10 g, 加入 85% 的水合肼溶液 10 mL, 浸泡 2 h。

1.2.2 清除插层剂

(1) 水洗法 取研磨法制备的胂-高岭石插层复合物少量, 加水冲洗, 离心并倒掉上部的水溶液, 此过程重复 3 次, 最后把所得的样品烘干;

(2) 加热法 分别取研磨法和浸泡法制备的胂-高岭石插层复合物少量, 放在烘箱中, 加热到 120 °C, 恒温 1 h。

2 结果分析与讨论

2.1 XRD 分析

为了检验胂插层对高岭土结构的变化, 利用日本理学 D/Max-III BX 射线衍射仪(XRD)对实验所得样品进行了分析, 结果如图 1 所示。图 1A 为高岭土原样的 XRD 图谱, 其 d_{001} 值为 0.72 nm, 加入水合肼研磨后, d_{001} 值变为 1.04 nm, 形成胂-高岭石插层复合物(图 1B)。据下式可计算出该插层反应的插层率: $Q = I_{1.04\text{nm}} / (I_{1.04\text{nm}} + I_{0.72\text{nm}})$, Q 为插层率, $I_{1.04\text{nm}}$ 、 $I_{0.72\text{nm}}$ 分别为插层反应后层间距为 1.04 nm 和 0.72 nm 的衍射峰的强度(Gardolinsri *et al.*, 2000)。由公式可得 $Q = 96\%$ 。

以往研究胂对高岭石的插层多采用浸泡法, 最佳插层胂浓度为 17 mol/L, 溶液浸泡高岭石 2 h 的插层率为 96.7% (陈祖熊等, 2000); 本实验用研磨法, 在 10 min 内使插层率达到 96%。因此, 研磨可大大缩短插层反应的时间。

胂-高岭石插层复合物不稳定, 用水冲洗后, 插入高岭石层间的胂分子重新溶于水被清除, 高岭石结构坍塌, d_{001} 值又回复到 0.72 nm (图 1C)。

相对于图 1A, 在图 1B 和图 1C 中, 高岭土系列衍射峰(如

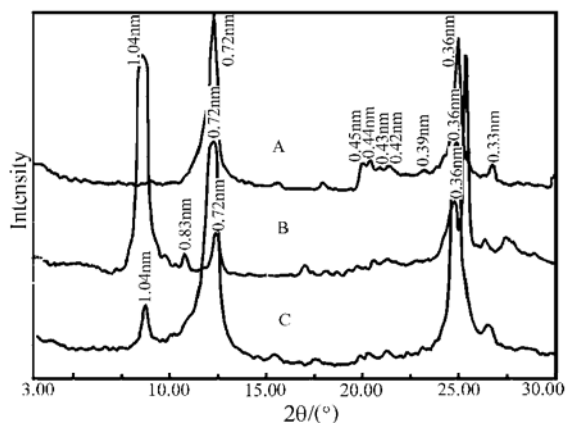


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

A—高岭土原样; B—胂-高岭石插层复合物; C—冲水后插层复合物

A—raw kaolin; B—kaolinite-hydrazine intercalation complex;
C—intercalation complex washed by water

0.45 nm、0.44 nm、0.43 nm 等)部分合并, 分辨不清, 且强度大幅度减小近乎为零; 主要衍射峰(0.72 nm、1.04 nm、0.36 nm)明显宽化, 弥散严重。这些现象均表明高岭土结晶程度下降(张锡秋等, 1988)。当胂分子插入高岭土层间时, 高岭土层间被撑开, 部分高岭土片发生剥落, 原有的结晶有序性被破坏; 当用水冲洗时, 高岭石结构坍塌, 在发生剥离的同时, 还发生层间位错, 导致其结晶有序性降低。

2.2 激光拉曼光谱分析

利用英国 Renishaw MKI-1000 激光拉曼光谱仪对高岭土原样和胂-高岭石插层复合物的拉曼光谱图进行了分析(图 2)。

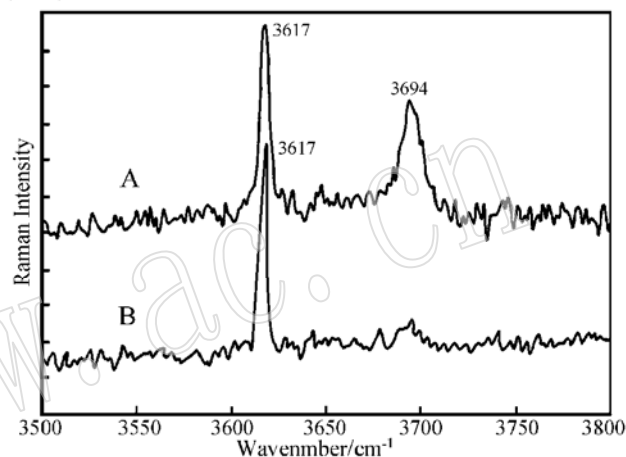


图 2 样品的激光拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectra of samples

A—高岭土原样; B—胂-高岭石插层复合物;

A—raw kaolin; B—kaolinite-hydrazine intercalation complex

图 2A 为茂名高岭土原样, 存在两个明显的振动吸收峰(ν_1 、 ν_3): 一个是内表面羟基震动吸收产生的 3694 cm^{-1} (ν_1), 另一个是内羟基震动吸收产生的 3617 cm^{-1} (ν_3)。结晶程度好的高岭土的激光拉曼光谱一般存在 5 种羟基震动吸收峰: 3697 cm^{-1} (ν_1)、 3669 cm^{-1} (ν_2)、 3652 cm^{-1} (ν_3)、 3685 cm^{-1} (ν_4) 和 3620 cm^{-1} (ν_5)。其中, ν_1 、 ν_2 、 ν_3 为内表面羟基震动引起的吸收峰, ν_1 为同相震动, ν_2 和 ν_3 为异相震动; ν_1 和 ν_4 为纵向和横向的光学分裂; ν_5 为内羟基震动吸收峰。当高岭土结构高度缺陷时, ν_2 和 ν_3 出现在同一位置, 互相削弱, ν_4 则看不到(Forst *et al.*, 2001)。茂名高岭土即是如此, 当形成胂-高岭石插层复合物时, 胂分子中的 NH_2 与高岭土结构中的内表面羟基键合, 在激光拉曼图谱中, 内表面羟基吸收峰 3694 cm^{-1} 的强度几乎为零(图 2B)。而内羟基吸收峰 3617 cm^{-1} 强度无明显变化, 则表明胂分子未能与内羟基成键。

2.3 扫描电镜分析

为了检验高岭土粒度的变化, 对高岭土原样、实验所得的高岭土样品分别做扫描电镜(SEM, JEOL JSM-35CF, 日本)分析, 如图 3 所示。

图 3A 为高岭土原样, 多呈叠片状集合体, 粒径较大且分

布范围广;脘插层处理后,高岭土粒度发生不同程度的减小(图 3B、C、D)。对于研磨法制备的插层复合物,用水洗法清除插层剂,其粒度稍细(图 3B),原来堆垛的叠片状高岭土小部分发生剥离;用加热法清除插层剂,其粒度大为减小(图 3C),原来堆垛的叠片状高岭土大部分剥离成小片状,且片状

晶形完好,分散性好,统计分析(统计 100 个颗粒的最大交叉长的算术平均值(张立德等, 2001))表明,该样品粒径 $< 2 \mu\text{m}$ $> 90\%$ 。而对于浸泡法制备的插层复合物,通过加热所得样品(图 3D)其粒度分布范围狭窄,粒径大小介于前两者之间。由此可看出,研磨和加热对高岭土的剥离起到了很大作用。

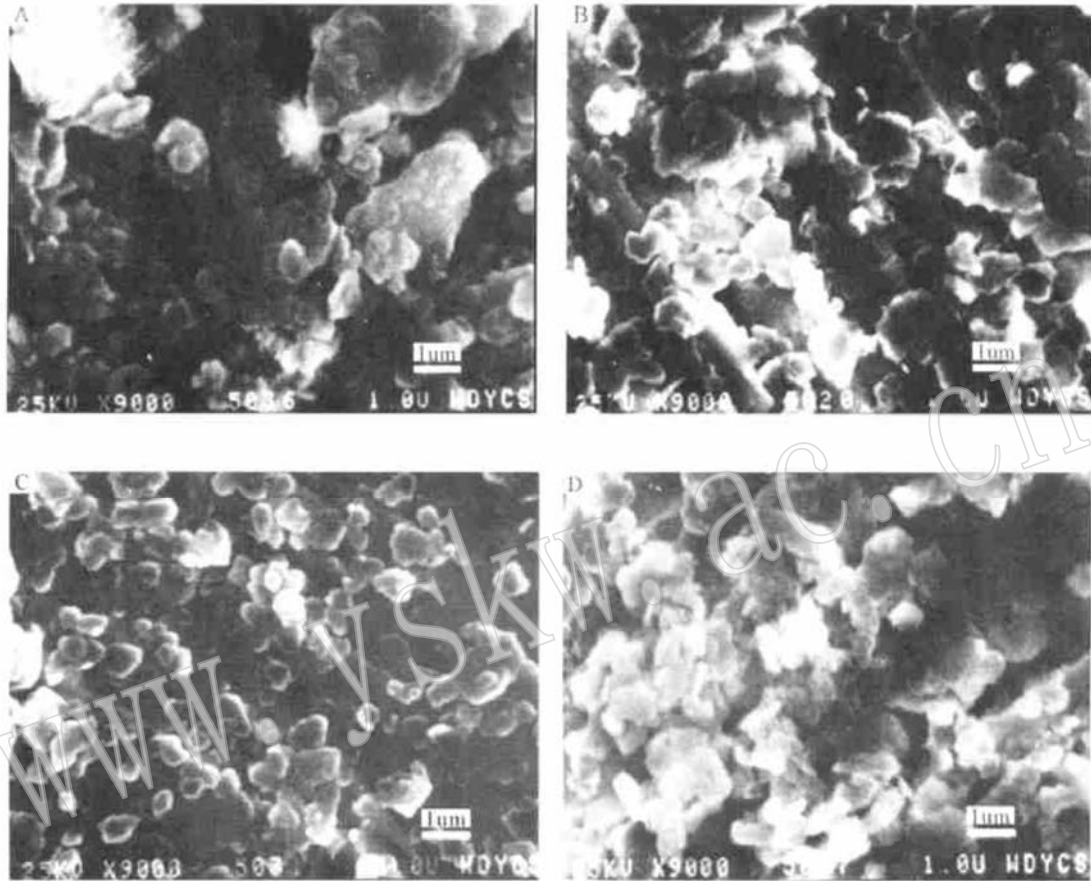


图 3 样品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photos of samples

A—高岭土原样; B—研磨法制备的脘-高岭石插层复合物水洗后; C—研磨法制备的脘-高岭石插层复合物加热处理后; D—浸泡法制备的脘-高岭石插层复合物加热处理后

A—raw kaolin; B—washed hydrazine-kaolinite intercalation complex made by grinding; C—heated hydrazine-kaolinite intercalation complex made by grinding; D—hydrazine-kaolinite intercalation complex made by soak

水合脘与高岭土在混合研磨过程中,脘分子插入了高岭石层间,一方面,层间距膨胀产生的力使高岭土部分发生剥离;另一方面,脘分子插入高岭石层间,削弱了高岭石层间的作用力,使相邻层变得易滑动,在机械力的作用下,高岭土叠片剥离加剧。通过加热清除插层剂时,插入高岭石层间的脘分子在 120°C 变成气态挥发,体积膨胀产生的作用力使高岭土片再次发生剥离;而冲水过程只是脘分子简单地重新溶解在水中,虽然有层间距的坍塌部分剥离发生,但对其粒径的影响没有加热影响大。

3 结 论

脘插入高岭石的过程中施以机械研磨,不但加快了插层

反应速率,相对于浸泡法,其速率提高十几倍;同时,研磨也促进了高岭土的剥离。当加温 120°C 时,插入高岭石层间的脘分子挥发,产生的气体使高岭土进一步剥离。此法可将茂名高岭土由平均粒径为 $12.52 \mu\text{m}$ 剥离到 $< 2 \mu\text{m}$ $> 90\%$,其超细效果显著,该法有望用于工业生产超细高岭土。

References

- Chen Zuxiong, Yan Wei and Wang Jian, *et al.* 2000a. Study on hydrazine intercalation of kaolinite(I) - Effect of hydrazine concentration on intercalation[J]. Journal of Building Materials, 3(2): 151 ~ 155 (in Chinese with English abstract).
- Chen Zuxiong, Yan Wei and Wang Jian, 2000b. Study on hydrazine in-

- tercalation of kaolinite [II]— Effect of structure and morphology of kaolinites on intercalation[J]. *Journal of Building Materials*, 3(3): 240~ 245 (in Chinese with English abstract).
- Ding Shuli, Yang Xiaojie, Liu Qinfu. 1997. Intercalation of organic compounds in kaolinite of coal-bearing strata and its application in peeling[J]. *China Mining Magazine*, 6(5): 17~ 22 (in Chinese).
- Dolores M., Cruz R and Franco F. 2000. Thermal behavior of the kaolinite-hydrazine intercalation complex[J]. *Clays and Clay Minerals*, 48(1): 63~ 67.
- Frost R L, Kristof J and Rintoul L, *et al.* 2000. Raman spectroscopy of urea and urea-intercalated kaolinite at 77 K[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 56: 1 681~ 1 691.
- Frost R L, Kristof J, Schmidt J M, *et al.* 2001. Raman spectroscopy of potassium acetate-intercalated kaolinites at liquid nitrogen temperature[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 57: 603~ 609.
- Gardolinski J E, Carrera L C M and Cantao M P, *et al.* 2000. Layered polymer-kaolinite nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science*, 35: 3 113~ 3 119.
- Ledoux R L and White J L. 1996. Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazine, formamide, and urea[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21: 127~ 152.
- Zhang Lide, Mou Jimei. 2001. *Nanomaterial and Nanostructure* [M]. Beijing: Science Press, 146~ 147 (in Chinese).
- Zhang Xiqiu, Fang Yesen, Hu Lixun. 1988. *Kaolin* [M]. Beijing: Light Industry Publishing Company, 185~ 188(in Chinese).
- Wang Weichu. 1999. Introducing the producing technique of kaolin and improving the quality of kaolin product[J]. *Journal of Design and Study on Colored Metallurgy*, 20(2): 4~ 11 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈祖熊, 颜卫, 王坚, 等. 2000 a. 胍对高岭土插层的研究 (I) ——胍溶液浓度对插层的影响[J]. *建筑材料学报*, 3(2): 151~ 155.
- 陈祖熊, 颜卫, 王坚, 等. 2000 b. 胍对高岭土插层的研究 (II) ——高岭土结构对插层的影响[J]. *建筑材料学报*, 3(3): 240~ 245.
- 丁述理, 杨晓杰, 刘钦甫. 1997. 煤系高岭石有机夹层作用及在剥片中的应用[J]. *中国矿业*, 6(5): 17~ 22.
- 王卫初. 1999. 引进高岭土生产工艺, 提高高岭土产品质量[J]. *有色冶金与研究*, 20(2): 4~ 11.
- 张立德, 牟季美. 2001. *纳米材料和纳米结构* [M]. 北京: 科学出版社, 146~ 147.
- 张锡秋, 方邨森, 胡立勋. 1988. *高岭土* [M]. 北京: 轻工业出版社, 185~ 188.

2001 年度中国科技期刊影响因子前 400 名中的地质学类期刊

总名次	刊名	影响因子	总名次	刊名	影响因子
4	地质学报	1.816	162	地球学报	0.515
6	冰川冻土	1.469	176	地球科学	0.502
13	中国科学 D	1.278	178	岩矿测试	0.500
14	地质论评	1.249	203	矿物学报	0.475
21	矿床地质	1.047	204	石油学报	0.474
23	岩石学报	1.035	213	海洋地质与第四纪地质	0.466
24	地学前缘	1.028	217	沉积学报	0.463
29	古地理学报	0.953	218	西北地质	0.462
57	地质科学	0.791	243	极地研究	0.431
59	地球物理学报	0.787	250	地震地质	0.424
60	地球化学	0.783	291	地层学杂志	0.392
64	科学通报	0.764	306	古生物学报	0.375
71	地震学报	0.720	326	微体古生物学报	0.361
77	第四纪研究	0.693	335	中国岩溶	0.350
78	高校地质学报	0.691	339	大地构造与成矿学	0.346
95	地球科学进展	0.640	378	现代地质	0.325
127	岩石矿物学杂志	0.564	386	石油与天然气地质	0.322
140	古脊椎动物学报	0.552	396	地壳形变与地震	0.317

本表数据取自中国科技信息研究所《2002 年版中国科技期刊引证报告》(2002 年 10 月)。