

·环境矿物学·

# 不同产地煤系高岭土的矿物学特征及插层复合物的制备

陆银平<sup>1</sup>, 邢学玲<sup>1</sup>, 刘钦甫<sup>2</sup>

(1. 河南理工大学 材料学院, 河南 焦作 454000; 2. 中国矿业大学 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 金洋、蒙西和雪纳高岭土化学成分以  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主, K、Na、Ca、Mg 含量低, 而 Fe、Ti 含量较高, 矿物成分以高岭石为主, 还含有少量一水软铝石、石英、蒙脱石等。XRD 和 IR 分析结果表明, 金洋和蒙西高岭石的有序度较高, HI 结晶指数分别为 1.19 和 1.23, 而雪纳高岭石的衍射峰峰形弥散, 对称程度差, HI 结晶指数仅有 0.56。二甲基亚砜和甲酰胺与煤系高岭土相互作用后均能进入高岭石层间并撑大其晶面间距, 其中金洋高岭土的插层率最高, 雪纳次之, 蒙西高岭土的插层效果最差。

**关键词:** 煤系高岭土; 插层; 二甲基亚砜; 甲酰胺

中图分类号: P579; P578.965

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2014)03-0561-06

## Mineralogical characteristics and intercalation composite preparation of kaolin in coal measures of different coal-producing areas

LU Yin-ping<sup>1</sup>, XING Xue-ling<sup>1</sup> and LIU Qin-fu<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The chemical composition of kaolin in coal measures of Jinyang, Mengxi and Xuena is  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with low content of K, Na, Ca and Mg and relatively high content of Fe and Ti. The mineral composition is mainly kaolinite with minor boehmite, quartz and montmorillonite. The XRD and IR analytical results reveal that kaolinite in Jinyang and Mengxi exhibits a highly ordered structure with HI index being 1.19 and 1.23, while kaolin from Xuena shows dispersed and low symmetry diffraction peaks, with HI index being only 0.56. On such a basis, kaolin-dimethyl sulfoxide and kaolin-formide intercalation composite was prepared. The XRD patterns indicate that dimethyl sulfoxide and formide can insert into the inter layer of kaolinite and increase the interplanar spacing. Kaolin from Jinyang has the best intercalation ratio, kaolin from Xuena takes the second place, and kaolin from Mengxi is the worst.

**Key words:** kaolin in coal measures; intercalation; dimethyl sulfoxide; formide

插层 (Intercalation) 是指某些物质在层状固体物质层间的化学引入作用。插层研究最早可追溯到一百多年前, 1841 年, Schafault 将石墨浸于浓硫酸中得到硫酸-石墨插层化合物, 并发现沿解离方向石墨

膨胀为原来的 2 倍左右, 由此揭开了插层研究的序幕。目前, 插层涉及的矿物除了石墨 (韩志东等, 2007) 外, 还有蒙脱石 (Loo and Gleason, 2004)、高岭石 (张敬阳等, 2011)、水滑石 (Lin *et al.*, 2006) 累

收稿日期: 2013-12-12; 修订日期: 2014-03-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51034006); 河南理工大学博士基金 (648182)

作者简介: 陆银平 (1979-), 女, 博士, 主要从事矿物加工与矿物材料方面研究, E-mail: lyshelly@163.com; 通讯作者: 刘钦甫 (1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事煤系共生伴生矿资源地质研究与开发、应用粘土矿物学、煤油气地质的研究, E-mail: lqf@cumtb.edu.cn

托石(马晓燕等, 2004)、蛭石(Xu *et al.*, 2005)、海泡石(Bokobza and Chauvin, 2005)等。其中,高岭石是 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物,具有无膨胀性、阳离子交换量小且层间作用力强等特点,因此插层作用较难进行,只有二甲基亚砷、醋酸钾、胍等少数强极性的有机小分子可直接进入层间;而含有一CO—、—CO—NH—、—NH—等官能团的有机单体可通过替代或置换的方式实现插层,大分子聚合物可通过单体置换或直接熔融插层等途径进入高岭石层间(Li *et al.*, 2008)。高岭石经过插层作用后,形成的插层复合物在力学、吸附、电学、催化等方面展示出独特的性能,在功能陶瓷、非线性光学材料、电流变液和聚合物基复合材料等领域具有广阔的应用前景,是目前材料科学研究的一个热点。

高岭土的有机插层反应过程受高岭石的结构特征、插层分子特性以及插层条件的影响。不同产地的高岭土由于成因和形成环境不同,高岭石的表面结构特征和晶格缺陷等方面存在一定的差异,在一定程度上会影响插层效果。如 Frost 发现 Birdwood 地区有一种高有序度的高岭石插层乙酰胺或甲酰胺的反应很难进行,超过 18 天插层率仅达 20% 左右(Frost *et al.*, 2002);陈树恒以 Conwall、大同、龙岩和萍乡高岭土为原料,进行 N-甲基甲酰胺的插层反应,结果表明单独从高岭石结晶度指数来判断插层反应的难易程度存在一定的局限性,而从高岭石层间功能基团的特征入手来总结制约插层反应的因素,并结合高岭石结晶度指数来判断插层反应更为准确(陈树恒等, 2008)。本文选取山西、内蒙和安徽 3 个厂家提供的煤系高岭土为原料,以二甲基亚砷、甲酰胺为插层剂进行插层反应,研究不同产地煤系高岭土的插层效果,以期对插层高岭土的工业应用奠定一定的基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

煤系高岭土为块状样品,分别由山西金洋煅烧

高岭土有限公司、内蒙古蒙西高岭粉体股份有限公司和安徽省雪纳非金属材料有限责任公司提供,代号依次为 JY、MX 和 XN,机械粉碎至 325 目待用。二甲基亚砷和甲酰胺为分析纯,北京市北化精细化学品有限公司出品。

### 1.2 样品制备

高岭土 10 g,二甲基亚砷 100 mL,水 9 mL,将三者混合后在 60℃ 搅拌 8 h,离心分离,然后将所得复合物于 60℃ 烘干,即得高岭土/二甲基亚砷插层复合物。

高岭土 10 g,甲酰胺 100 mL,水 5 mL,将三者混合后在 60℃ 搅拌 4 d,离心分离,然后将所得复合物于 60℃ 烘干,即得高岭土/甲酰胺插层复合物。

### 1.3 样品表征

用美国 Thermo Fisher 公司的 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定样品的化学成分。

用日本 RIGAKU 公司的 D/max-rA12 kW 型 X 射线衍射仪测定插层前后样品的 XRD 图谱,研究样品的矿物组成及插层率,测定条件为:Cu 靶,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描步宽 0.02°,扫描速率为 8°/min。

采用美国 Thermofisher 公司生产的 Nicolet6700 型 Fourier 变换红外光谱仪测试样品的 FTIR 光谱, KBr 压片法制备样品,扫描范围为 4 000~600 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同产地煤系高岭土的矿物学特征

#### 2.1.1 煤系高岭土的化学成分

表 1 为 3 个产地高岭土的 XRF 测试结果。从表中可看出,不同产地高岭土的化学组成变化不大, SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为高岭石中的主要成分,其中蒙西高岭土的 SiO<sub>2</sub> 含量最低(53.47%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量最高(42.94%),其 Si/Al 摩尔比(2.12)也最接近高岭石的理论组成。高岭石中的 CaO、MgO、K<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 主要代表母岩中残留的矿物,如长石、云母以及其它的粘土矿物,如伊利石、蒙脱石等。在采集的样品中, CaO、MgO、K<sub>2</sub>O 和 CaO 的含量均在 0.5% 以下。此

表 1 煤系高岭土的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of kaolin in coal measures

样号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
JY	56.42	41.52	0.48	0.418	0.15	0.14	0.016	0.63	0.033	
MX	53.47	42.94	0.78	0.174	0.068	0.26	0.015	1.69	0.143	0.173
XN	54.82	41.35	1.12	0.28	0.093	0.13	0.349	1.36	0.131	0.123

外,不同产地的煤系高岭土中 Fe、Ti 含量均较高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的平均含量为 0.79%, 雪纳高岭土的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量最高, 为 1.12%;  $\text{TiO}_2$  的平均含量为 1.23%, 蒙西高岭土中  $\text{TiO}_2$  含量最高, 达到 1.69%。与风化型高岭土相比, 含煤建造的高岭土的 K、Na、Ca、Mg 含量低, Fe 和 Ti 含量较高, 这与前人的研究结果一致。

### 2.1.2 煤系高岭土的 X 射线衍射分析

图 1 为 3 个样品的 XRD 图谱, 均呈现出典型的高岭石特征图谱, 有 0.71 nm 和 0.35 nm 两个强衍

射峰, 它们分别属于高岭石的(001)和(002)晶面的衍射峰。同时, 在  $35^\circ \sim 40^\circ$  之间出现两个“山”字峰, 在(001)和(002)晶面衍射峰之间出现数量不等的衍射峰, 说明样品主要由高岭石组成。除高岭石的衍射峰外, 在各图谱中均出现一水软铝石的特征衍射峰( $d=0.61$  nm), 且蒙西样品的强度最高。此外, 金洋高岭土中还出现微弱的石英( $d=0.335$  nm)和三水铝石( $d=0.486$  nm)的衍射峰, 蒙西高岭土在 1.529 nm 和 0.294 nm 处出现蒙脱石的特征衍射峰。

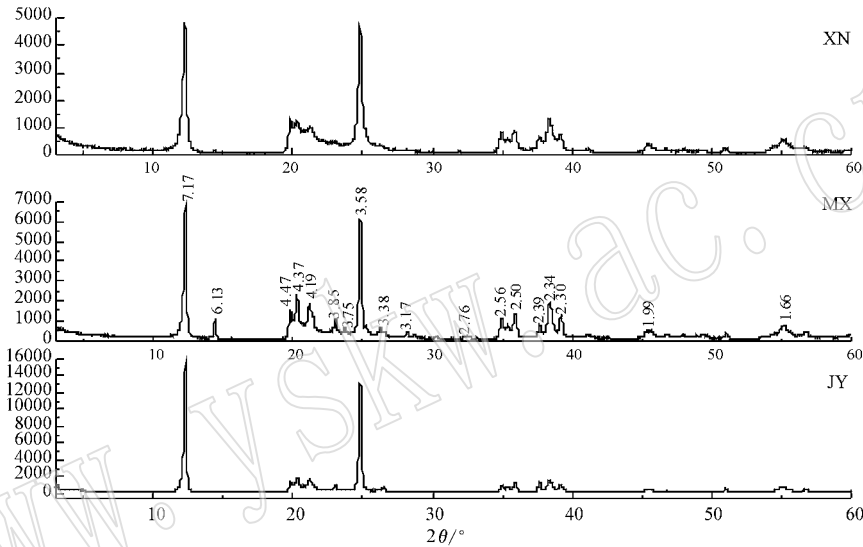


图 1 煤系高岭土的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of kaolin in coal measures

根据高岭石衍射峰中  $20^\circ \sim 25^\circ$  之间衍射峰的数目及分裂程度, 以及  $35^\circ \sim 40^\circ$  之间“山”字峰的尖锐程度和对称性, 可分析高岭石的结晶度。从衍射图中可看出, 蒙西高岭土的衍射峰峰形尖锐, 对称性好,  $20^\circ \sim 25^\circ$  之间的特征衍射峰分裂明显, 经计算其 HI 指数为 1.23。金洋高岭土的衍射峰的峰形尖锐程度与蒙西样接近, 但对称性略差, 其 HI 指数为 1.19。而雪纳高岭土的衍射峰峰形弥散, 对称程度差, 说明其具有较低的结构有序度, 其 HI 指数仅为 0.56。

### 2.1.3 煤系高岭土的红外光谱分析

图 2 为高岭土样品的 FTIR 图谱, 其中高频区为高岭石羟基伸缩振动区, 中频区为 Si—O 的伸缩振动和羟基弯曲振动, 低频区主要为 Si—O—Al 伸缩振动、Si—O—Al 弯曲振动和羟基平动。金洋和蒙西高岭土在  $3694$ 、 $3669$ 、 $3652$  和  $3620$   $\text{cm}^{-1}$  附近出现 4

个 OH 振动峰, 且 4 个峰分裂明显, Si—O 伸缩振动峰  $1033$   $\text{cm}^{-1}$  和  $1010$   $\text{cm}^{-1}$  也分峰清楚, 说明这两个高岭土样品有序度较高。而雪纳高岭土在  $3669$   $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰强度较弱, Si—O 伸缩振动峰  $1033$   $\text{cm}^{-1}$  和羟基弯曲振动峰  $937$   $\text{cm}^{-1}$  消失, 反映雪纳高岭土的有序度较低, 这与前面的 XRD 分析结果一致。

### 2.2 煤系高岭土/二甲基亚砷插层复合物的形成

图 3 为高岭土-二甲基亚砷插层复合物的 XRD 图谱。从图中可看出, 高岭石与二甲基亚砷相互作用后, 高岭石原衍射峰强度大大降低, 层间距增加了  $0.41$  nm, 在  $1.129$  nm 附近出现新的衍射峰, 表明二甲基亚砷的插入撑大了高岭石的晶面间距。根据衍射峰的强度可计算出二甲基亚砷对不同产地高岭土的插层率, 经计算, 金洋、蒙西和雪纳高岭土的二甲基亚砷插层率依次为  $94.07\%$ 、 $72.25\%$  和  $86.51\%$ 。

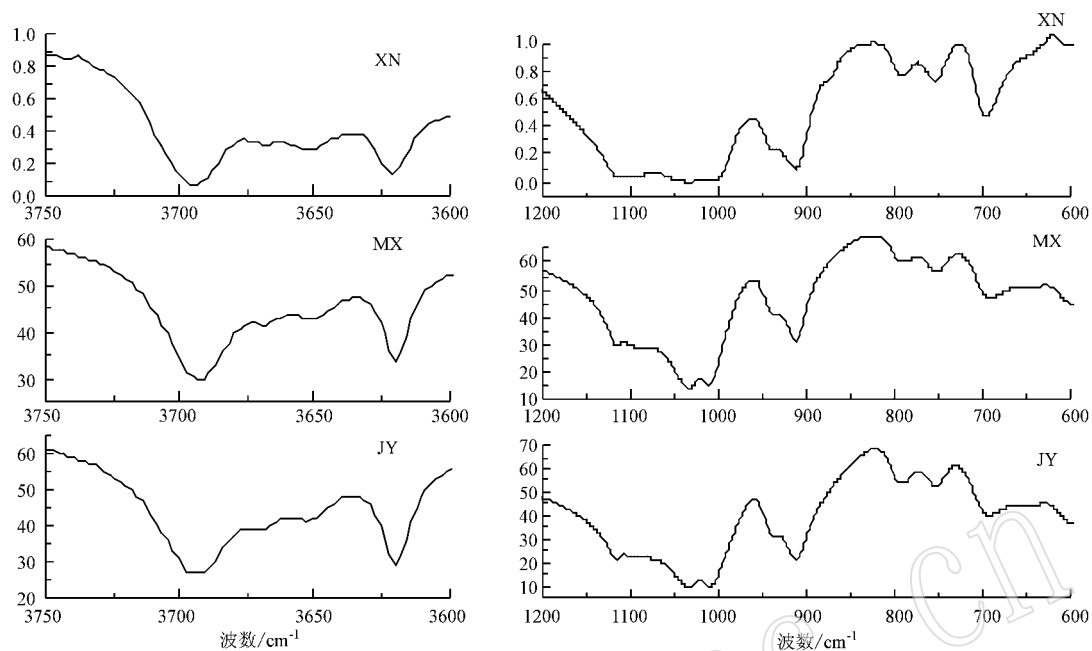


图 2 煤系高岭土的红外吸收光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of kaolin in coal measures

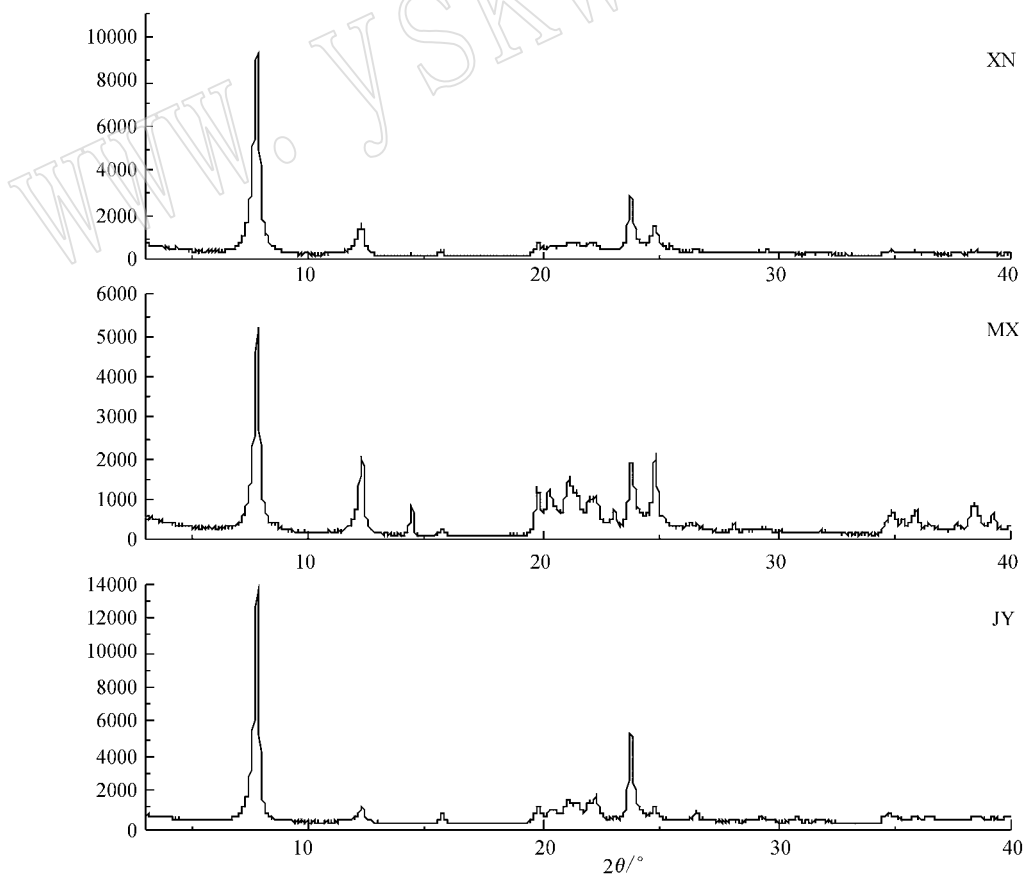


图 3 煤系高岭土/二甲基亚砒插层复合物的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of kaolin in coal measures/DMSO intercalation composite

### 2.3 煤系高岭土/甲酰胺插层复合物的形成

图4为高岭土-甲酰胺插层复合物的XRD图谱。从图中可看出,高岭土与甲酰胺作用后,在1.020 nm附近出现新的衍射峰,同时高岭土的特征衍射峰强度明显降低甚至消失,说明甲酰胺插入高

岭石层间并撑大了晶面间距,且插层后高岭石有序度降低。根据插层后衍射峰的强度计算出甲酰胺对金洋、蒙西和雪纳高岭土的插层率依次为84.10%、37.38%和60.24%。

一般认为,高岭石的结晶指数越高,插层反应越

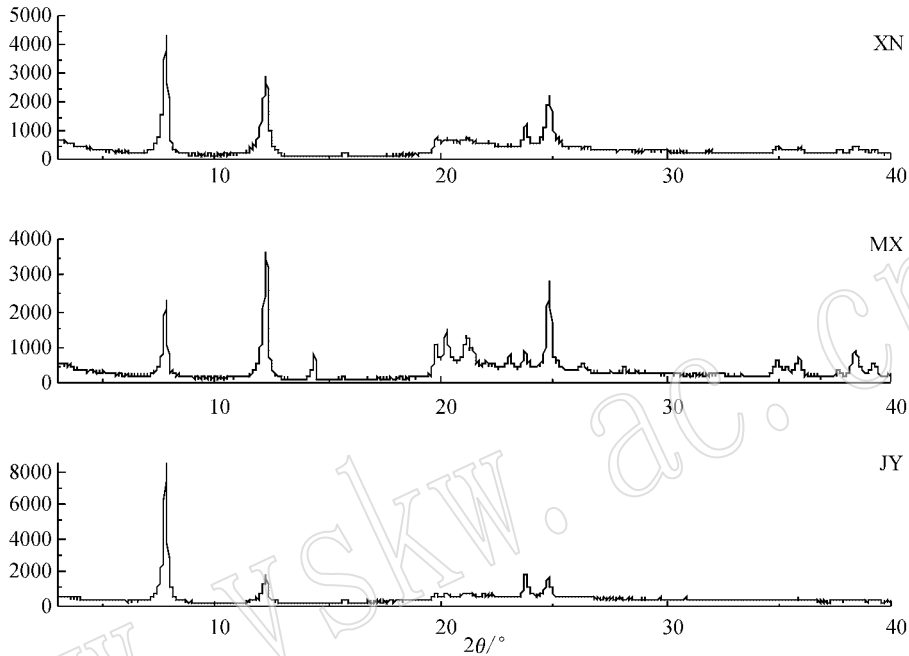


图4 煤系高岭土/甲酰胺插层复合物的X射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of kaolin in coal measures/formide intercalation composite

易进行,插层率也越高(顾涛等,2005)。插层实验结果表明,金洋和雪纳高岭土遵循上述规律,但蒙西高岭土的结晶指数最高,其二甲基亚砷和甲酰胺插层率均最低。因此,高岭石的有序度会在一定程度上影响插层反应,但在形成煤系高岭土的地质作用过程中,不可避免地混入其它杂质,如三水铝石、蒙脱石、碳质和石英等,这些杂质可能会影响高岭土的插层效果。杂质矿物对插层效果的影响以及高结晶度蒙西高岭土具有低插层率的原因将在后续的实验过程中做进一步的研究。

### 3 结论

(1)金洋、蒙西和雪纳高岭土化学成分以 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为主,K、Na、Ca、Mg含量低,而Fe和Ti含量较高,矿物成分以高岭石为主,还含有少量一水软铝石、石英、蒙脱石等。

(2)XRD和IR分析结果表明,金洋和蒙西高岭

土的有序度较高,HI结晶指数分别为1.19和1.23,而雪纳高岭土的衍射峰峰形弥散,对称程度差,HI结晶指数仅有0.56。

(3)插层实验结果表明,二甲基亚砷和甲酰胺与高岭土相互作用后,均能撑大高岭石的晶面间距,其中金洋高岭土的插层率最高,雪纳次之,蒙西高岭土的插层效果最差。

### References

- Bokobza Liliane and Chauvin Jean-Paul. 2005. Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite [J]. *Polymer*, 46(12): 4144~4151.
- Chen Shuheng, Wang Linjiang, Xie Xiangli, et al. 2008. Effect of microstructure on the intercalation of kaolinite-IR spectra study of characteristic band[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 27(2): 269~275 (in Chinese with English abstract).
- Frost R L, Van Der Gaast S J, Marek Zbik, et al. 2002. Birdwood

- kaolinite : a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate-an XRD , SEM and Raman spectroscopic study[ J ]. Applied Clay Science , 20( 4 ) : 177~187.
- Gu Tao and Zou Zhengguang. 2005. Study of kaolinite/organic intercalated composites and their applications[ J ]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society , ( 4 ) : 70~74( in Chinese with English abstract ).
- Han Zhidong , Zhang Dawei , Dong Limin , *et al.* 2007. Preparation of expandable graphite intercalated by ammonium phosphate and ammonium polyphosphate[ J ]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry , 23( 2 ) : 286~290( in Chinese with English abstract ).
- Li Yanfeng , Zhang Bo and Pan Xiaobing. 2008. Preparation and characterization of PMMA-kaolinite intercalation composite[ J ]. Composites Science and Technology , 68 : 1954~1961.
- Lin Yanjun , Wang Jianrong , Evans David , *et al.* 2006. Layered and intercalated hydroxalcalite-like materials as thermalstabilizers in PVC resin[ J ]. Journal of Physics and Chemistry of Solids , 67 : 998~1001.
- Loo L S and Gleason K K. 2004. Investigation of polymer and nanoclay orientation distribution in nylon/montmorillonite nanocomposite[ J ]. Polymer , 45( 17 ) : 5933~5939.
- Ma Xiaoyan , Lu Haijun , Liang Guozheng , *et al.* 2004. Preparation and properties of intercalated rectorite/polypropylene nanocomposites [ J ]. Acta Polymerica Sinica , ( 1 ) : 88~92( in Chinese with English abstract ).
- Xu J , Li R K , Xu Y , *et al.* 2005. Preparation of poly( propylene carbonate )/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation[ J ]. European Polymer Journal , 41( 4 ) : 881~888.
- Zhang Jingyang and Ye Ling. 2011. Mineralogical characteristics and intercalation composite preparation of kaolin from Longyan[ J ]. Acta Petrologica et Mineralogica , 30( 2 ) : 307~312( in Chinese with English abstract ).

### 附中文参考文献

- 陈树恒,王林江,谢襄漓,等. 2008. 微结构特征对高岭石插层反应的影响 I ——特征基团红外吸收光谱研究[ J ]. 硅酸盐通报, 27( 2 ) : 269~275.
- 顾涛,邹正光. 2005. 高岭石有机插层复合材料的研究及其应用[ J ]. 硅酸盐通报, ( 4 ) : 70~74.
- 韩志东,张达威,董丽敏,等. 2007. 磷酸铵与多聚磷酸铵插层可膨胀石墨的制备[ J ]. 无机化学学报, 23( 2 ) : 286~290.
- 马晓燕,鹿海军,梁国正,等. 2004. 累脱石/聚丙烯插层纳米复合材料的制备与性能[ J ]. 高分子学报, ( 1 ) : 88~92.
- 张敬阳,叶玲. 2011. 龙岩高岭土矿物学特征及插层复合物的制备[ J ]. 岩石矿物学杂志, 30( 2 ) : 307~312.