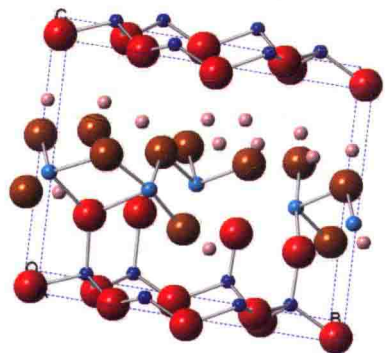


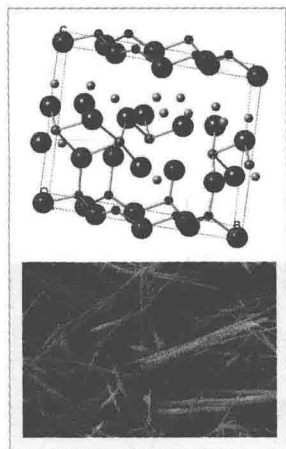
层状铝硅酸盐矿物 热活化原理与应用

李光辉 姜 涛/著



层状铝硅酸盐矿物 热活化原理与应用

李光辉 姜 涛/著



科学出版社
北京

内 容 简 介

本书重点介绍了硅酸盐矿物加工理论与高效利用方面的研究成果,分为基础理论与应用研究两篇。第1~3章为基础理论篇,重点介绍了典型层状铝硅酸盐矿物在热活化过程中的物质组成、物相转变和结构特征,以及活化后铝、硅在酸、碱溶液中的溶解行为。第4~7章为应用研究篇,重点介绍了应用矿物热活化原理所开发的,以铝硅酸盐为主的高硅铝土矿化学选矿脱硅新工艺和高铝煤矸石资源综合利用新工艺,由高岭石、叶蜡石经热活化-酸(碱)浸出制备多孔矿物材料的新方法,以及碱浸脱硅产生的含硅碱液水热法合成托贝莫来石晶须的新技术。

本书可供从事矿物加工、冶金工程和无机非金属材料、环境工程等专业的高等院校、科研院所的科研工作者以及厂矿企业的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

层状铝硅酸盐矿物热活化原理与应用 / 李光辉, 姜涛著. —北京: 科学出版社, 2016. 1

ISBN 978-7-03-046853-6

I. ①层… II. ①李… ②姜… III. ①层状硅酸盐矿物-活化-研究

IV. ①P578. 94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 303926 号

责任编辑: 李 敏 周 杰 / 责任校对: 彭 涛

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 黄华斌 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 1 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016 年 1 月第一次印刷 印张: 14

字数: 250 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

硅酸盐矿物种类多、分布广，拥有独特的结构与性质，成为当今人类日常生活、工农业生产及高科技等领域中不可缺少的矿物原材料，享有“万能土”的美誉。《层状铝硅酸盐矿物热活化原理与应用》一书是李光辉、姜涛两位教授在国家重点基础研究发展计划（973 计划）、国家杰出青年科学基金和国家自然科学基金重点项目等支持下，在层状铝硅酸盐矿物加工理论与应用方面研究成果的结晶。

该书分为基础理论与应用研究两篇。在基础理论篇，作者综合运用热分析、FTIR、XRD、MAS NMR 等技术，以及酸、碱浸出等实验手段，深入研究了典型层状铝硅酸盐矿物——高岭石、叶蜡石、伊利石和蒙脱石在热活化过程中的物质组成、物相转变、结构特征的变化规律，以及矿物活化后铝、硅在酸、碱溶液中的溶解行为，形成了系统的铝硅酸盐矿物热活化理论基础，为层状铝硅酸盐矿物的加工与高效增值利用提供了新原理与新思路。从热处理过程的谱学特征变化入手研究矿物的活化机理，视角独特，构思新颖，在该领域已出版的论著中尚属首次。在应用研究篇，作者根据所建立的热活化理论，开发出针对含硅矿物主要为铝硅酸盐的物料的化学选矿脱硅新工艺，为高硅铝土矿、高铝煤矸石等资源的开发与综合利用提供了新方法；以我国储量丰富的高岭石、叶蜡石为对象，开发出热活

化—酸（碱）浸出制备氧化硅基和氧化铝基多孔矿物材料的新方法，所制得的多孔材料对污水中的铜、镉、铅等离子具有优良的吸附作用；针对苛性碱浸出活化矿物后所得的硅酸钠溶液，开发了水热法合成托贝莫来石晶须功能材料的新技术，这些研究成果为硅酸盐矿物资源的高效利用与增值加工提供了新途径。

该书的出版对丰富矿物加工理论体系、推动非金属矿物资源加工利用技术的进步具有重要的作用。



2015 年 6 月

前 言

硅酸盐矿物具有独特的结构与物理化学性质，成为当今人类日常生活、工农业生产及高科技等领域中不可缺少的矿物原材料，享有“万能土”的美誉。作为构成岩石和土壤的最常见成分，硅酸盐矿物广泛分布于各种矿床之中，对金属矿物的分离与提取具有重要影响。近年来，随着硅酸盐矿物资源在功能材料领域的广泛应用，以铝硅酸盐矿物为原料制备功能矿物材料已成为无机非金属材料加工领域的研究热点。

本书以层状结构铝硅酸盐矿物为对象，综合运用热分析、FTIR、XRD、MAS NMR、TEM 等测试技术，揭示了高岭石、叶蜡石、伊利石与蒙脱石 4 种典型矿物在热处理过程中结构与成分的演变规律，查明了活化矿物在酸、碱溶液中的溶解行为，形成了层状铝硅酸盐矿物热活化的理论基础。在此基础上，针对高硅铝土矿选矿脱硅、高铝煤矸石的高效利用问题，研究开发了热活化—碱浸脱硅提高矿石铝硅比的化学选矿新工艺与层状铝硅酸盐矿物热活化制备多孔矿物材料的新技术。同时，针对苛性碱溶液浸出活化矿物后所得硅酸钠溶液的回收利用问题，研究了水热法合成托贝莫来石晶须功能材料的新技术。

全书分 8 章，按照由基础到应用、由理论到实践的原则进行编排：绪论中概述了层状铝硅酸盐矿物的晶体结构特点及其应用现状；第 1 章重点研究了 4 种典型层状铝硅酸盐矿物在热活化过程中的谱学特征，探明了铝硅酸盐矿物热处理过程中成分、物相与结构的变化规律；第 2 章着重研究了热活化矿物中不同形态的硅在苛性碱溶液中的溶解行为和 SiO_2 的碱浸溶出技术；第 3 章主要研究了热活化矿物中不同配位结构铝在无机酸溶液中

的溶解行为和 Al_2O_3 的酸浸溶出技术；第 4 章针对含硅矿物以复杂铝硅酸盐矿物为主的高硅、低铝硅比铝土矿选矿预脱硅问题，重点研究了基于热活化-碱浸溶硅技术的铝土矿化学选矿方法；第 5 章开发了高铝煤矸石中铝和钛等资源的综合利用新工艺；第 6 章重点研究了高岭石、叶蜡石制备多孔氧化硅和多孔氧化铝矿物材料的方法与技术，以及多孔矿物材料对污染废水中铅、镉、铜等重金属离子的吸附作用；第 7 章针对 NaOH 浸出活化矿物后的碱性硅酸钠溶液的回收利用问题，研究了水热法合成托贝莫来石晶须的方法与技术。

本书的研究工作先后获得了国家重点基础研究发展计划（973 计划）（G1999064901）、国家杰出青年科学基金（50725416）、国家自然科学基金项目（51234008 和 51174230）以及教育部新世纪优秀人才支持计划（NCET-11-0515）等的资助。另外，感谢罗骏、张吉清、程伟、艾玲凤，以及曾精华、李卓宣、游志雄和饶明军等研究生对本书研究工作和在资料收集整理过程中所做的贡献。

对书中存在的不足之处，恳请读者批评指正。

著 者

2015 年 8 月

目 录

0 绪论	(1)
0.1 层状铝硅酸盐矿物的晶体结构	(1)
0.1.1 基本结构特点	(1)
0.1.2 典型矿物的晶体结构	(3)
0.2 层状铝硅酸盐矿物的应用	(8)
参考文献	(11)

上篇 基础理论篇

1 层状铝硅酸盐矿物热活化的谱学研究	(15)
1.1 高岭石热活化的谱学研究	(15)
1.1.1 热分析	(15)
1.1.2 红外光谱分析	(17)
1.1.3 X 射线衍射分析	(20)
1.1.4 固体核磁共振分析	(22)
1.2 叶蜡石热活化的谱学研究	(31)
1.2.1 热分析	(31)
1.2.2 红外光谱分析	(32)
1.2.3 X 射线衍射分析	(35)
1.2.4 固体核磁共振分析	(38)
1.3 伊利石热活化的谱学研究	(44)
1.3.1 热分析	(44)

1.3.2	红外光谱分析·····	(45)
1.3.3	X 射线衍射分析·····	(49)
1.3.4	固体核磁共振分析·····	(51)
1.4	蒙脱石热活化的谱学研究·····	(56)
1.4.1	热分析·····	(56)
1.4.2	红外光谱分析·····	(58)
1.4.3	X 射线衍射分析·····	(60)
1.4.4	固体核磁共振分析·····	(61)
	参考文献·····	(64)
2	热活化矿物中硅的碱溶特性·····	(68)
2.1	热活化高岭石中硅的碱溶行为·····	(68)
2.1.1	X 射线衍射分析·····	(68)
2.1.2	红外光谱分析·····	(69)
2.1.3	硅的碱浸溶出率·····	(73)
2.2	热活化叶蜡石中硅的碱溶行为·····	(74)
2.2.1	X 射线衍射分析·····	(74)
2.2.2	红外光谱分析·····	(75)
2.2.3	硅的碱浸溶出率·····	(77)
2.3	热活化伊利石中硅的碱溶行为·····	(79)
2.3.1	X 射线衍射分析·····	(79)
2.3.2	红外光谱分析·····	(81)
2.3.3	硅的碱浸溶出率·····	(83)
2.4	热活化蒙脱石中硅的碱溶行为·····	(84)
2.4.1	X 射线衍射分析·····	(84)
2.4.2	红外光谱分析·····	(86)
2.4.3	硅的碱浸溶出率·····	(87)
	参考文献·····	(89)

3 热活化矿物中铝的酸溶特性·····	(91)
3.1 热活化高岭石中铝的酸溶行为·····	(91)
3.1.1 固体核磁共振分析·····	(91)
3.1.2 红外光谱分析·····	(93)
3.1.3 X 射线衍射分析·····	(94)
3.1.4 铝的酸浸溶出率·····	(96)
3.2 热活化叶蜡石中铝的酸溶行为·····	(100)
3.3 热活化伊利石中铝的酸溶行为·····	(104)
参考文献·····	(107)

下篇 应用研究篇

4 高硅铝土矿的化学选矿脱硅·····	(111)
4.1 引言·····	(111)
4.1.1 铝土矿资源概况·····	(111)
4.1.2 铝土矿的脱硅方法·····	(115)
4.2 原料与方法·····	(119)
4.2.1 高硅铝土矿·····	(119)
4.2.2 活化及碱浸方法·····	(122)
4.3 高硅铝土矿的热活化·····	(124)
4.3.1 热活化过程物相转变·····	(124)
4.3.2 铝土矿的热活化工艺·····	(126)
4.4 活化矿的碱浸脱硅工艺·····	(129)
4.4.1 溶出温度和时间的影响·····	(129)
4.4.2 Na_2O_k 浓度的影响·····	(132)
4.4.3 液固比的影响·····	(134)
4.4.4 碱浸脱硅机理·····	(136)
4.5 铝土矿精矿的拜耳法溶出·····	(139)
参考文献·····	(141)

5 高铝煤矸石的综合利用	(144)
5.1 引言	(144)
5.2 原料性能	(146)
5.2.1 物相组成及嵌布关系	(146)
5.2.2 化学成分	(147)
5.3 煤矸石的活化焙烧	(148)
5.4 焙砂的碱浸脱硅	(152)
5.4.1 NaOH 浓度的影响	(153)
5.4.2 浸出温度与浸出时间的影响	(153)
5.4.3 浸出液固比的影响	(155)
5.4.4 搅拌速度的影响	(156)
5.5 氧化铝精矿的拜耳法溶出	(158)
5.6 赤泥中钛的富集	(159)
5.7 综合利用新流程	(160)
参考文献	(162)
6 层状铝硅酸盐矿物制备多孔材料	(163)
6.1 引言	(163)
6.2 氧化铝基多孔矿物材料的制备	(165)
6.2.1 高岭石制备多孔氧化铝	(165)
6.2.2 叶蜡石制备多孔氧化铝	(171)
6.3 氧化硅基多孔矿物材料的制备	(175)
6.3.1 铝溶出率与比表面积	(175)
6.3.2 孔径与孔径分布	(176)
6.3.3 表面形貌	(179)
6.4 多孔矿物材料吸附重金属离子的探讨	(181)
参考文献	(186)
7 含硅碱液制备托贝莫来石晶须	(188)
7.1 引言	(188)

7.1.1 水化硅酸钙材料的用途	(188)
7.1.2 托贝莫来石的结构特点	(189)
7.1.3 托贝莫来石的制备方法	(191)
7.1.4 含硅碱液及其利用	(192)
7.2 硅酸钠合成托贝莫来石	(192)
7.2.1 反应温度的影响	(194)
7.2.2 反应时间的影响	(195)
7.2.3 氯离子的影响	(196)
7.3 苛性碱体系中硅酸钠合成托贝莫来石	(197)
7.3.1 NaOH 浓度的影响	(197)
7.3.2 铝离子的影响	(198)
7.3.3 氯离子的影响	(202)
7.4 脱硅碱液合成托贝莫来石晶须	(204)
7.4.1 反应温度的影响	(205)
7.4.2 反应时间的影响	(206)
参考文献	(208)

0 绪 论

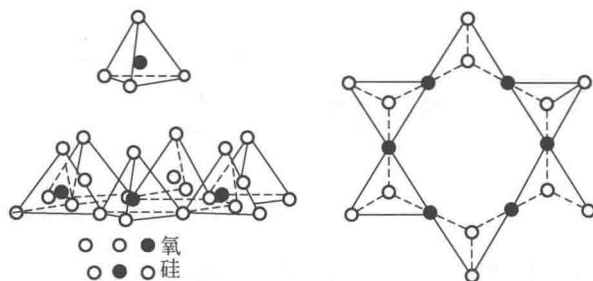
0.1 层状铝硅酸盐矿物的晶体结构

0.1.1 基本结构特点

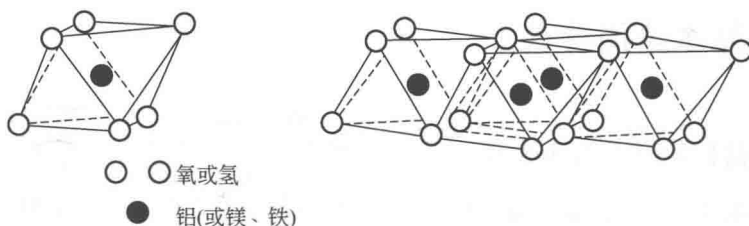
硅酸盐矿物种共有 548 种，约占已知矿物种总数的 24%，广泛分布于岩石与土壤中。依据晶体结构上的差异，硅酸盐矿物又可分为岛状、环状、链状、层状和架状五大结构类型。已知的层状硅酸盐物种共有 162 种，约占硅酸盐物种总数的 29.56%（王璞等，1984）。

层状铝硅酸盐矿物是若干由硅氧四面体片和铝氧八面体片按不同规律连接起来的结构层堆垛而成。四面体片是由一个 Si（也可以被 Al 等取代）与 4 个氧紧密堆积所构成的四面体呈六角网连接，按二维面无限展开所构成 [图 0.1 (a)]。四面体片底面上所有的氧都是桥氧，电荷都已达到平衡，而尖端的一个氧除与四面体中心的一个硅离子相连得到一个单位正电荷外，尚有一个单位的负电荷未得到中和，故为活性氧，又称自由氧。它必须与片外的其他阳离子相连接，因此四面体片在自然界中不能独立存在。硅氧四面体片在平面上呈六方网格状，在实际矿物结构中四面体片只能以与阳离子和附加氧离子结合的形式存在。占据四面体配位位置的只能是体积较小的四面体阳离子，主要是 Si^{4+} ，其次为 Al^{3+} 等。八面体片是 Al 按六次配位与氧（或 OH）紧密堆积而成的八面体沿二维面彼此共棱相接

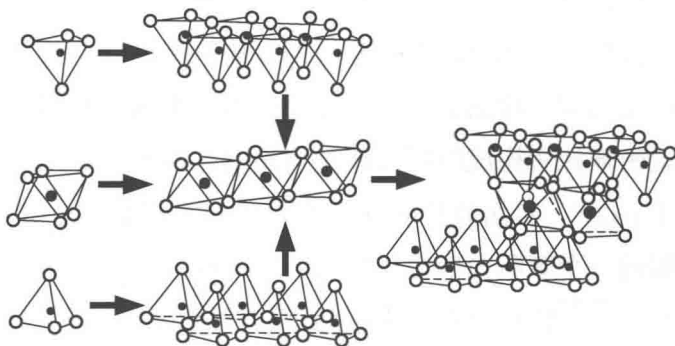
无限展开而构成 [图 0.1 (b)]。与四面体片不同，八面体片可以单独构成矿物，常见的如三水铝石和三羟铝石。



(a) 硅氧四面体组成四面体片



(b) 铝氧八面体组成八面体片



(c) 层状铝硅酸盐中硅氧四面体片和铝氧八面体片的连接

图 0.1 层状铝硅酸盐矿物的晶体结构示意图

层状结构铝硅酸盐中硅氧四面体片和铝氧八面体片连接成的结构层如图 0.1 (c) 所示。由一个四面体片和一个八面体片所组成的单位晶层称为 1:1 型结构层 (简称 1:1 型); 如果由两个四面体片中间夹一个八面体

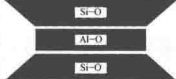
片组成则称为 2 : 1 型结构层 (简称 2 : 1 型)。图 0.1 (c) 中硅氧四面体片所构成的六连环, 每个角顶位置代表着一个活性氧, 中心部位是 OH 的位置, 与之相连的部分代表三个共棱的八面体, 八面体的中心可以被一个金属离子 M 占据。每个六连环里, 最多只能有三个 M 离子。若三个位置上均有阳离子占位时, 称作三八面体型; 如果只有两个位置被占则称作二八面体型。八面体片中的每个八面体如果是由 $M-O_2(OH)_4$ 组成, 说明结构层仅由一个四面体片和一个八面体片所构成, 属 1 : 1 型 (如高岭石)。在 1 : 1 型结构层中, 八面体片与四面体片相连接的面是由羟离子构成的, 而另一个面则仅有羟离子。如果八面体片中的每个八面体是由 $M-O_4(OH)_2$ 组成, 在每个八面体的上下均有一个指向相反的四面体与之相连, 构成 2 : 1 型结构层 (如叶蜡石、伊利石、蒙脱石等)。与 1 : 1 型结构层不同, 2 : 1 型结构层中的八面体片上下两个面都由氧和羟离子构成。

结构层彼此堆垛形成了层状铝硅酸盐矿物的特有层状结构。假如结构层中的正负电荷已经达到平衡, 那么结构层之间只能以微弱的分子键或氢键相维系。当未达到平衡而有多余的负电荷时, 此种电荷称为层电荷。例如, 由于 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 引起层电荷, 为了达到正负电荷的平衡, 层间必须存在一定数量的金属阳离子, 如 K^+ 、 Na^+ 等, 通过其间的离子键力使结构层彼此相连。显然, 它的键强比分子键或氢键要强得多, 如果层间金属阳离子是二价的 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等), 则强度更大。

0.1.2 典型矿物的晶体结构

根据国际黏土研究协会 (AIPEA) 1980 年公布的黏土矿物国际分类简表, 表 0.1 列出了几种主要层状铝硅酸盐矿物的晶体结构性质。

表 0.1 几种主要层状铝硅酸盐矿物的晶体结构性质

矿物名称	高岭石	叶蜡石	伊利石	蒙脱石
结晶化学式	$\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	$\text{Al}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$	理想: $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} (\text{OH})_4$ 实际: $\text{K}_x\text{Al}_4\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20} (\text{OH})_2$	理想: $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 实际: $(1/2\text{Ca}, \text{Na})_x (\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x}) (\text{Si}_8\text{O}_{20}) (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
晶体结构单元类型 (层电荷 e)	1 : 1 $\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_8$	2 : 1 $\text{SiO}_{10} (\text{OH})_2$	2 : 1 $\text{SiO}_{10} (\text{OH})_2$ (0.6 < e < 0.9)	2 : 1 $\text{SiO}_{10} (\text{OH})_2$ (0.2 < e < 6)
堆垛形式 ^①				
结构层间距/nm	0.717	0.913	1	1.4
电荷来源	晶体边沿断键	晶体边沿断键	Al^{3+} 取代 Si^{4+}	Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 取代 Al^{3+}
层间离子	无	无	K^+	$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$
层间力	氢键力	范德华力/氢键力	范德华力/离子键力	范德华力/离子键力

注：① Si-O 表示硅氧四面体片；Al-O 表示铝氧八面体片。

(1) 高岭石

高岭石的化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，属三斜晶系，空间群 C_1 ，其晶体结构如图 0.2 所示（Parmelee and Rodriguez, 1942；Grim, 1953；王璞等，1984），理论化学成分为 Al_2O_3 39.5%、 SiO_2 46.54% 和 H_2O 13.96%。高岭石为典型的二八面体 1 : 1 型层状铝硅酸盐矿物，其结构单元层由 SiO_4 四面体片和 AlO_6 八面体片沿 c 轴堆垛而成，单元层厚度 0.717nm，层间由氢键连接。 Al^{3+} 配位数为 6，其中 2 个是 O^{2-} 、4 个是 OH^- ，形成 $[\text{AlO}_2 (\text{OH})_4]$ 八面体， Al^{3+} 占据八面体空隙的 2/3，2 个 O^{2-} 把铝氧层和硅氧层连接起来。在 $\text{Al-O} (\text{OH})$ 八面体片中，六个配位体的空间分布是固定的，在背离 Si-O 四面体的一侧，分布有三个羟基，称为外羟基，在紧邻 Si-O 四面体的一侧，有一个羟基，称为内羟基，而其他两个氧原子配体同时又是 Si 的配体。

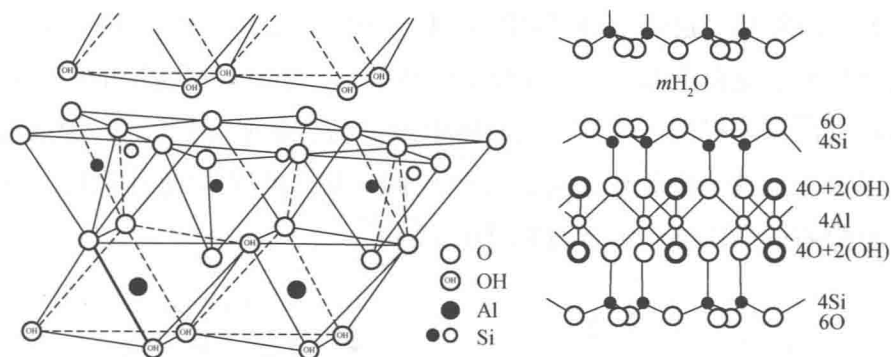


图 0.2 高岭石的晶体结构示意图

高岭石多呈隐晶质、分散粉末状或疏松块状集合体。纯高岭石呈白色，因含杂质可染成深浅不同的黄、褐、红、绿、蓝等各种颜色，致密块体呈土状或蜡状光泽。高岭石在电镜下呈假六方板状、半自形鳞片状或他形片状晶体，集合体常为片状、蠕虫状、鳞片状及放射状等，粒度一般为 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ ，且 (001) 晶面极易完全解理，硬度一般为 $2.0 \sim 3.5$ ，密度为 $2.60 \sim 2.63 \text{g/cm}^3$ 。土状块体具粗糙感，干燥状态下具吸水性，润湿态下具可塑性，但不具膨胀性（王璞等，1984）。

(2) 叶蜡石

叶蜡石的结构式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，晶体主要为单斜晶系，理论化学成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3 28.3\%$ 、 $\text{SiO}_2 66.7\%$ 和 $\text{H}_2\text{O} 5.0\%$ （王璞等，1984）。叶蜡石是最简单的 2:1 型层状结构矿物，由上下两层 (Si-O) 四面体片中间夹一层 (Al-O, OH) 八面体片组成单位结构层。铝充填于八面体空隙中，配位数为 6，即被 4 个 O^{2-} 和 2 个 OH^- 所包围。理论上八面体片中可安置 Al^{3+} 的位置有 6 个，但实际上在叶蜡石的晶体结构中只有 4 个 Al^{3+} ，只占有 $2/3$ 的位置，因此叶蜡石属二八面体结构（Gruner, 1934；王璞等，1984）。

叶蜡石结构层中，单位晶胞内正负电荷各为 44，刚好达到平衡，一般不发生离子置换。因此，在没有任何层间物的情况下，这些 2:1 层状结构呈电中性，层间引力是由弱的范德华作用所提供。在天然产出的样品中，常显示有少量四面体或八面体被其他阳离子置换的现象，四面体中的