

硅酸盐矿物精细化加工 基础与技术

杨华明 唐爱东 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

内 容 提 要

本书共分7章,第1~3章为硅酸盐矿物精细化加工基础,分别介绍硅酸盐矿物的结构特征、应用开发和精细化加工现状,硅酸盐矿物的应用矿物学,硅酸盐矿物的活化改型。第4~7章为硅酸盐矿物精细化加工技术,重点介绍铝硅酸盐矿物制备聚合氯化铝、铝硅酸盐矿物制备纳米氧化铝、硅酸盐尾渣制备白炭黑、硅酸盐矿物制备4A分子筛干燥剂。

本书可作为矿物加工、矿物材料、无机非金属材料等专业的高年级本科生和研究生的教材或参考书,也可供新材料、陶瓷、化工技术、环境工程等行业从事研发和生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

硅酸盐矿物精细化加工基础与技术/杨华明,唐爱东著.

—北京:冶金工业出版社,2012.4

ISBN 978-7-5024-5944-4

I. ①硅… II. ①杨… ②唐… III. ①硅酸盐矿物—
精细化—加工 IV. ①TD979

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 069784 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjcbbs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨秋奎 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5944-4

三河市双峰印刷装订有限公司印刷; 冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销
2012 年 4 月第 1 版, 2012 年 4 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 12 印张; 291 千字; 183 页

39.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010) 64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010) 65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

非金属矿物作为工业原材料、高新技术产业的支撑材料，在人类经济发展中扮演越来越重要的角色。非金属矿业被誉为 21 世纪的“朝阳产业”。近 50 年来，非金属矿业有了突飞猛进的发展，经济发达国家非金属矿业的产值已是金属矿业产值的 2~3 倍。我国的非金属矿业也呈高速发展，它的重要性已被现代社会广泛认可。但长期以来，我国的非金属矿业主要以原矿和初级产品为主，对其进行精细化加工是实现非金属矿高值化、功能化和复合化应用的基础。

硅酸盐矿物是一类由金属阳离子与硅酸根化合而成的含氧酸盐矿物，是构成地壳、上地幔的主要矿物，约占整个地壳的 90% 以上。硅酸盐矿物作为非金属矿领域最重要的矿种之一，在微电子、航空航天、生物医药、新能源、新材料等领域越来越受到重视，也是非金属矿物领域的研究重点。笔者立足矿物加工科技的前沿，充分利用矿物加工、化学、材料等多学科知识，将原理、方法与技术相结合，系统总结近 20 年来在硅酸盐矿物精细化加工理论与技术方面的研究成果。

本书共分 7 章，第 1 章介绍硅酸盐矿物的结构特征、应用开发和精细化加工现状；第 2 章介绍硅酸盐矿物的应用矿物学，侧重于从应用特性分析硅酸盐矿物的形貌、颗粒尺寸、微区特征和表面性质；第 3 章主要介绍硅酸盐矿物的活化改型，研究预处理对硅酸盐矿物性质的影响规律，为开发及应用奠定基础；第 4 章介绍利用铝硅酸盐矿物独特的化学成分和结构特点来制备聚合氯化铝，探索并优化制备工艺，并通过扩大试制考察工业化前景；第 5 章介绍铝硅酸盐矿物制备纳米氧化铝的原理与方法，在系统表征的基础上研究从矿物到纳米材料的转化机制；第 6 章重点探讨利用硅酸盐尾渣制备白炭黑的基本途径，并以其为载体制备白炭黑基复合

功能材料,探索其环境治理的应用特性;第7章主要介绍硅酸盐矿物制备4A分子筛,并研究了其作为高性能干燥剂的各项性能,通过扩大试制为产业化提供技术支撑。

本书在撰写过程中得到了很多前辈、单位领导和同事的热情鼓励与帮助,得到了国内许多兄弟单位同仁的大力支持。笔者历年研究生杨武国、杜春芳、胡佩伟、苏琳娜、李传常、刘明珠、彭康的研究成果为本书提供了全面、充足的实质性素材,对他们的贡献表示谢意。

由于作者水平所限,书中不妥之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2012年2月

目 录

1 绪论	1
1.1 硅酸盐矿物的结构特征	1
1.1.1 高岭土	2
1.1.2 伊利石	3
1.1.3 叶蜡石	4
1.1.4 滑石	4
1.2 硅酸盐矿物的应用开发	5
1.2.1 造纸工业	5
1.2.2 陶瓷工业	6
1.2.3 油漆工业	6
1.2.4 日用化学工业	6
1.2.5 塑料橡胶工业	6
1.2.6 其他应用	6
1.3 硅酸盐矿物的精细化加工现状	7
1.3.1 柱撑法	7
1.3.2 插层法	8
1.3.3 机械活化酸浸法	10
参考文献	10
2 硅酸盐矿物的应用矿物学	14
2.1 引言	14
2.2 硅酸盐矿物的物相组成分析	14
2.2.1 X射线衍射的定量物相分析	14
2.2.2 不同形貌高岭土的基本分析	15
2.2.3 不同形貌高岭土的物相组成	16
2.2.4 高岭土的颗粒尺寸分布	18
2.2.5 高岭土精细分级的探索	20
2.3 高岭石与杂质矿物的赋存关系	21
2.3.1 硅酸盐矿物的矿相鉴定方法	21
2.3.2 棒状高岭土的矿物学特征	23
2.3.3 片状高岭土的矿物学特征	29
2.4 高岭土的微区成分分析	33

2.4.1 棒状高岭土的微区成分分析	33
2.4.2 片状高岭土的微区成分分析	34
2.5 高岭土的孔性能研究	39
2.5.1 氮吸附等温线	39
2.5.2 BET 表面积测试	41
2.5.3 高岭土的孔性能变化分析	41
2.6 高岭土的表面电性	44
2.6.1 硅酸盐矿物的表面荷电特性	44
2.6.2 高岭土的表面电性	45
参考文献	48
3 硅酸盐矿物的活化改型	51
3.1 引言	51
3.2 硅酸盐矿物的球磨活化	52
3.2.1 实验方法	52
3.2.2 球磨对矿物晶体结构的影响	52
3.2.3 矿物各晶面的晶粒尺寸	54
3.2.4 球磨对矿物化学键的影响	56
3.3 滑石球磨活化的浸出分析	62
3.3.1 滑石酸浸的工艺优化	62
3.3.2 浸出动力学基础	65
3.3.3 滑石浸出的动力学讨论	67
3.3.4 晶格缺陷对浸出反应的影响	70
3.3.5 浸出动力学的分形表征	70
3.4 高岭土的煅烧活化	73
3.4.1 高岭土的煅烧及表征	74
3.4.2 高岭土在不同温度煅烧后的红外光谱	75
参考文献	77
4 铝硅酸盐矿物制备聚合氯化铝	81
4.1 引言	81
4.2 实验材料和方法	83
4.2.1 高岭土原料特性	83
4.2.2 实验方法	85
4.2.3 检测方法	86
4.3 高岭土中铝的溶出	88
4.3.1 高岭土的预处理	88

4.3.2 高岭土中铝溶出的正交实验	90
4.3.3 铝溶出工艺参数的优化	92
4.4 聚合工艺的试验研究	92
4.4.1 聚合工艺方法的研究	92
4.4.2 碳酸钙对聚合反应及产品的影响	94
4.4.3 铝形态对 PAC 稳定性的影响	96
4.5 聚合氯化铝处理废水的实验研究	97
4.5.1 实验材料和方法	97
4.5.2 处理模拟甲基橙废水	97
4.5.3 处理生活废水	98
4.5.4 铝在水溶液中的化学特性	100
4.6 扩大试验及产品工业试用	102
4.6.1 扩大试验	102
4.6.2 产品工业试用	104
参考文献	107
5 铝硅酸盐矿物制备纳米氧化铝	110
5.1 引言	110
5.2 实验方法	113
5.2.1 实验原料	113
5.2.2 实验方案设计	114
5.2.3 测试及表征	114
5.3 高岭土的酸浸工艺	115
5.3.1 高岭土物性分析	115
5.3.2 酸浸条件对离子浸出率的影响	116
5.4 纳米氧化铝的制备及性能表征	118
5.4.1 纳米氧化铝热分析及物相分析	118
5.4.2 纳米氧化铝形貌分析	119
5.4.3 纳米氧化铝红外分析	120
5.4.4 ^{27}Al 及 ^{29}Si NMR 过程形态分析	121
5.4.5 高岭土制备纳米氧化铝的形成机制	122
5.5 高岭土制备纳米介孔氧化铝	123
5.5.1 高岭土制备纳米介孔氧化铝的工艺分析	123
5.5.2 以中性模板剂制备纳米介孔氧化铝	124
5.5.3 以阴离子模板剂制备纳米介孔氧化铝	127
5.5.4 高岭土制备纳米介孔氧化铝的机理探讨	130
参考文献	133

6	硅酸盐尾渣制备白炭黑	137
6.1	引言	137
6.2	实验材料及方法	141
6.2.1	实验准备	141
6.2.2	白炭黑的制备流程	141
6.2.3	样品的表征	142
6.2.4	尾渣浸出动力学计算方法	142
6.3	高岭土尾渣制备白炭黑的研究	142
6.3.1	研磨介质对铝浸出率的影响	142
6.3.2	研磨时间对白炭黑的影响	143
6.3.3	高岭土尾渣酸浸的动力学	147
6.3.4	高岭土尾渣酸浸反应的表现活化能	153
6.4	白炭黑基复合材料的制备及性能	154
6.4.1	白炭黑基复合材料的制备	154
6.4.2	复合材料的结构表征	154
6.4.3	复合材料的催化性能	156
	参考文献	157
7	硅酸盐矿物制备 4A 分子筛干燥剂	162
7.1	引言	162
7.2	实验流程与设计	165
7.2.1	实验流程	165
7.2.2	实验设计	166
7.3	硅酸盐矿物制备 4A 分子筛	166
7.3.1	高岭土的热处理	166
7.3.2	碱度对 4A 分子筛结构的影响	168
7.3.3	胶化条件对 4A 分子筛结构的影响	170
7.3.4	晶化条件对 4A 分子筛结构的影响	170
7.3.5	4A 分子筛的形貌控制	173
7.4	4A 分子筛干燥剂性能表征	175
7.4.1	碱度对干燥剂性能的影响	175
7.4.2	胶化条件对干燥剂性能的影响	177
7.4.3	晶化条件对干燥剂性能的影响	177
7.4.4	黏结剂用量对干燥剂性能的影响	178
7.5	4A 分子筛的扩大试制	179
7.5.1	试制流程	179
7.5.2	产品结构及性能检测	179
	参考文献	181

1.1 硅酸盐矿物的结构特征

硅是自然界中分布极广的一种元素，约占地壳中元素总含量的 1/4，主要以硅酸盐和石英的形式存在。目前已知的硅酸盐矿物种共有 548 种，占已知矿物种总数的 24% 左右，广泛分布于各种类型的岩石中^[1]。在硅酸盐矿物的晶体结构中，最基本的结构单位硅氧四面体除以单四面体形式存在外，大多数情况下是以共角顶的方式连接成双四面体、环、链、层和架等各种骨干。这些骨干再同其他种的阳离子结合，从而构成各种结构基型的硅酸盐，如双四面体的岛状基型、环状基型、链状基型、层状基型和架状基型的硅酸盐^[2]。

在硅酸盐矿物结构中，硅氧四面体的连接方式同与之结合的他种阳离子（及骨干以外的阳离子）的种类之间存在着一定的内在联系。从晶体结构化学角度来看，硅氧四面体的连接方式必然要同与之连接的他种离子相适应，致使硅氧骨干的形式很大程度上取决于阳离子的大小及其配位多面体的形式。硅氧骨干以外的阳离子可分成中等大小的阳离子和大阳离子两类。中等阳离子主要是六次配位的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Ti^{4+} 等离子半径中等的阳离子，这些阳离子配位多面体的棱长为 0.26 ~ 0.28nm，与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的棱长大致吻合，故与这些阳离子配位多面体相适应结合的硅氧骨干以孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为主。大阳离子主要是 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 等大半径阳离子，其配位多面体棱长远超过 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的棱长，所以与这类阳离子配合形成的硅氧骨干就不完全是孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，而是与 $[\text{SiO}_4]$ 连接成的双四面体、环、链等相适应。大阳离子或者存在于硅氧层状骨干之间，或充填于架状骨干的大空隙之中起连接或者平衡电价的作用^[3]。

层状硅酸盐矿物已知总共有 162 种矿物，是由一系列 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以角顶相连成二维无限延伸的层状硅氧骨干组成的硅酸盐矿物，其基本单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过三个公共氧所构成的向二维空间无限延伸的六节环的硅氧层。在层状硅酸盐矿物中，连接层的阳离子有两类，一类是中等离子半径的 Fe^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 、 Li^+ 等，另一类是大离子半径的 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 等。这一类的主要矿物有滑石、叶蜡石、高岭石、蒙脱石、水云母（伊利石）和白云母等。硅氧骨干中最常见的是每个四面体均以三个角顶与周围三个四面体相连而成六角网孔状的单层，其所有活性氧都指向同一侧。它广泛地存在于云母、绿泥石、滑石、叶蜡石、蛇纹石和黏土矿物中，通常称之为四面体层。四面体层通过活性氧再与其他金属阳离子（主要是

Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等)相结合。这些阳离子都具有八面体配位,各配位八面体均共棱相连而构成二维无限延展的八面体层。四面体层与八面体层相结合,便构成了结构单元层。如果结构单元层只由一片四面体层与一片八面体层组成,是1:1型结构单元层,如高岭石、蛇纹石中的单元层。如是由活性氧相对的两片四面体层(复网层)夹一片八面体层构成,则为2:1型结构单元层,如云母、滑石、蒙脱石中的单元层。如果结构单元层本身的电价未达平衡,则层间可以有低价的大半径阳离子(如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)存在,如云母、蒙脱石等。后者的层间同时还有水分子存在。在复网层内,如果八面体空隙全部都被金属离子填满时称为三八面体型;如果只有三分之二的空隙被填满时则称为二八面体型。此外,八面体片中与四面体片的一个六元环范围相匹配的是中心呈三角形分布的三个八面体。当八面体位置为二价阳离子占据时,此三个八面体中都必须有阳离子存在,才能达到电价平衡。若为三价阳离子时,则只需有两个阳离子即可达到平衡,此时另一个八面体位置是空的。据此,还可将结构单元层区分为三八面体型和二八面体型^[4]。

1.1.1 高岭土

高岭土中主要成分为高岭石。高岭石化学组成为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,各组成理论含量: Al_2O_3 , 41.2%; SiO_2 , 48.0%; H_2O , 10.8%。高岭石属于三斜晶系 C_1 空间群, $a=0.514\text{nm}$, $b=0.893\text{nm}$, $c=0.737\text{nm}$, $\alpha=91.5^\circ$, $\beta=104.5^\circ$, $\gamma=90^\circ$ ^[1]。高岭石属硅酸盐晶型结构类型中的层状平面层类型,这种结构的基本单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过三个公共氧所构成的向二维空间无限延伸的六节环的硅氧层^[5]。在六节环中,可以取出一个矩形单位 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$,每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体上只有一个活性氧,它还可以与正离子发生再配位关系。其结构特点是层状硅酸盐矿物具有二维网格状延展的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体骨架。由硅氧四面体共3个角顶连接成二向展平的六方网层,称四面体片。其一侧的活性氧需要大小适宜的阳离子相配位以使电荷平衡,且与氧和羟基构成配位八面体,八面体共棱连接构成八面体片。四面体片与八面体片通过共用活性氧组成层状硅酸盐的结构单元层。若结构层由一个四面体片和一个八面体片组成,称为T—O层或1:1层;若结构层由一个八面体片和两个指向相反四面体片组成,则构成T—O—T层或2:1层。对应于四面体片的一个六方环,包含有3个共棱的八面体,如果八面体阳离子为2价时,这样的结构层称为三八面体层;同理,如果八面体阳离子为3价,则称为二八面体层。结构层彼此堆垛相连,构成了层状结构硅酸盐矿物的特有结构^[6]。高岭石晶体结构如图1-1所示,其没有复网层,而是一层水铝石加在一层硅氧层上的单网层。高岭土结构中 Al^{3+} 配位数为6,每个 Al^{3+} 同时与两个 O^{2-} 和四个 OH^- 相连,形成 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体。即六个 OH^- 中有2个 OH^- 被硅氧层的 O^{2-} 代替了。这种 O^{2-} 起着桥梁作用把硅氧层和水铝层联系在一起形成了单网层, Al^{3+} 只填充了八面体空位数的三分之二^[7]。高岭土的单网层之间以氢键连接成一个整体,因为结合力较弱,故高岭土容易解理成片状小晶体,但 OH—O 键仍有一定的吸引力,所以单网层之间水分子不易进去,不会因为水含量增加而膨胀。纯高岭土为白色,集合体光泽暗淡呈蜡状光泽,其(001)晶面具有极完全解理,硬度为2.0~

3.5, 密度为 $2.60 \sim 2.63 \text{ g/cm}^3$ 。

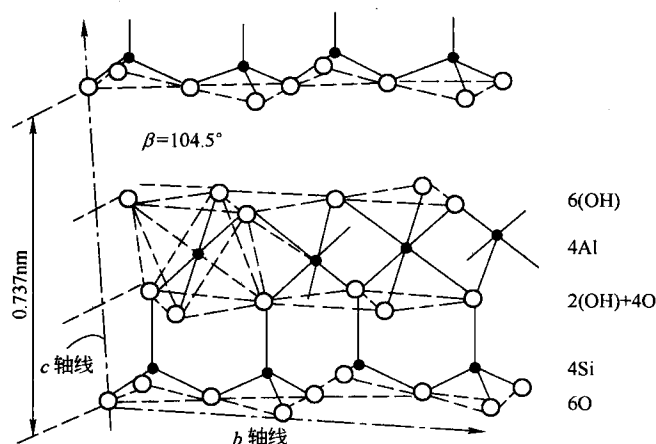


图 1-1 高岭石晶体结构示意图

1.1.2 伊利石

伊利石是一种 2:1 型的黏土矿物，其主要成分为氧化钾、氧化铝和氧化硅，化学组成可用式 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 表示，各组成含量一般为 K_2O , 6.0% ~ 12.0% ; Al_2O_3 , 20.0% ~ 40.0% ; SiO_2 , 40.0% ~ 60.0%^[1]。伊利石因具有与蒙脱石、云母、高岭石、滑石等相似的性质，具有明亮、光滑、松软、耐热、绝缘性能好及遮盖率高等特点，可广泛用于造纸、化妆品、塑料、橡胶、油漆、陶瓷、线缆绝缘材料等工业领域。又因其富含钾、铝，故对其进行化学加工可以生产钾肥、活性氧化铝及活性硅粉等工业产品^[8]。伊利石晶体结构如图 1-2 所示。伊利石与蒙脱石的不同点是：(1) 同形置换主要发生在四面体，其层电荷也主要分布在四面体，其电荷密度也高于蒙脱石，这

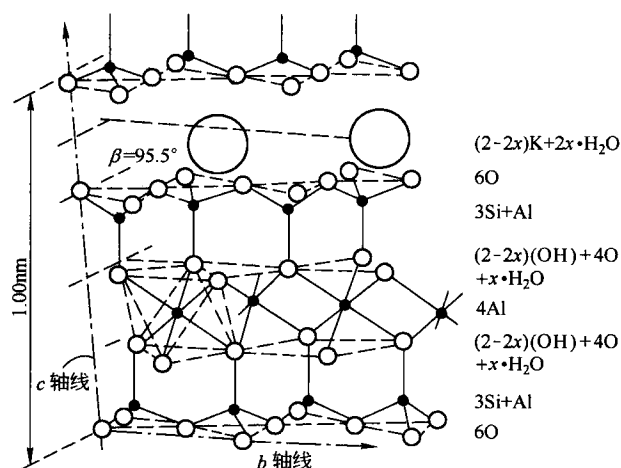


图 1-2 伊利石晶体结构示意图

两点对 K^+ 的固定是十分有利的；(2) 层间阳离子主要是 K^+ ，也有少量 Na^+ 等半径较小的阳离子，它们都是不可交换的^[1]。伊利石是一种含钾铝硅酸盐黏土矿物，属水云母族矿物中的一种，又称“水白云母”，晶体结构为八面体，在显微镜下观察呈细小鳞片状，粒度多在 $1 \sim 5\mu m$ 之间。伊利石多为火成岩、云母片岩、片麻岩等岩石中的云母的风化产物。伊利石矿常伴有少量石英、蒙脱石、铁矿物（褐铁矿、黄铁矿）、钛矿物、长石、叶蜡石等，因所含伴生矿物的不同，伊利石颜色有黄绿色、灰黄色、纯白色、灰黑色等。纯的伊利石似珠玉状，有油脂光泽和滑感^[9]。我国有极其丰富的伊利石资源，且分布较广，河南、河北、浙江、山东、内蒙古、湖北、吉林、福建等省区已发现有伊利石矿藏，浙江、河南、河北已探明的伊利石矿储量均在亿吨以上，其中浙江伊利石矿储量在全国居首位^[10]。

1.1.3 叶蜡石

叶蜡石是含水的铝硅酸盐矿物，分子式为 $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ ，相应的化学式为 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ，理论成分含量： Al_2O_3 ，28.35%； SiO_2 ，66.65%； H_2O ，5%。叶蜡石通常呈细粒、均匀球状小晶体集合体、放射状大晶体三种状态，一般呈灰色，半透明，有玻璃光泽（致密块状者呈油脂光泽，白色微带浅黄或浅绿色）；密度为 $2.66 \sim 2.90 g/cm^3$ ，莫氏硬度为 $1 \sim 2$ ；其薄片可弯曲，但无弹性；线膨胀系数平均为 $6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ；熔点 $1700^\circ C$ ；性柔，有滑感；具有化学惰性、绝缘性、耐火性、耐强酸、高熔点、遮盖性能好、吸油率高、含水量低，热膨胀性低、收缩性小、白度高、硬度低、热导率低、电导率低等特性^[11,12]。叶蜡石晶体结构如图 1-3 所示。

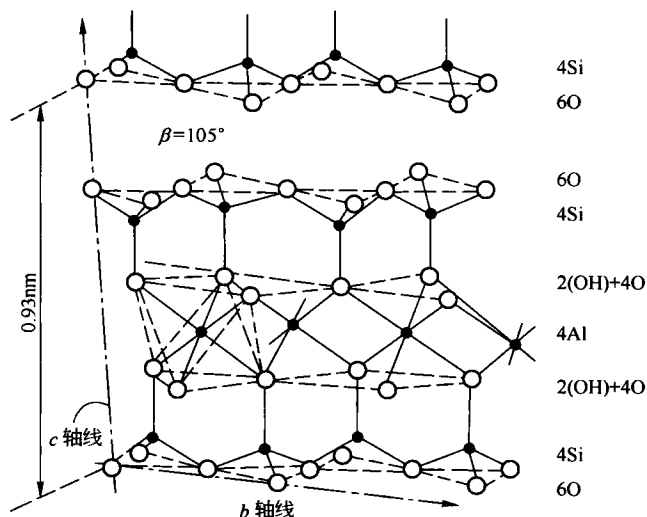


图 1-3 叶蜡石晶体结构示意图

1.1.4 滑石

滑石是一种天然的含水的硅酸镁矿物，属单斜晶系 C_2/C 空间群， $a = 0.526 nm$ ，

$b = 0.910\text{nm}$, $c = 1.881\text{nm}$, $\beta = 100^\circ$ 。它有脂肪光泽, 手摸有滑腻的感觉。滑石的特征是沿一定方向解理, 所以其外观多半呈六方形或菱形板状晶体, 也有片状、鳞片状或致密块状集合体。颜色有白色、浅黄、浅绿、灰白色等。由于质软, 所以用做摩氏规范 No. 1 的标准硬度。密度为 $2.6 \sim 2.8\text{g/cm}^3$ 。其主要成分是 MgO 、 SiO_2 , 同时还含有少量的 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等, SiO_2 的含量直接影响到滑石粉的滑度即磨耗度^[13]。滑石属于层状硅酸盐结构, 层内的 $\text{Si}-\text{O}$ 键要比层与层之间的键力强得多, 因此, 这些层状结构的硅酸盐容易沿层间结合力较弱处劈开成薄片。层状结构 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中所有未饱和的氧离子都分布在层的一边。在结构中层与层之间依靠分子间力吸引在一起, 结果使这类矿物具有完全的片状解理。同时在某些层中的水分子由于结合并不牢固, 所以将水分排除后也不引起晶格破坏^[1]。在滑石的晶体结构(图 1-4)中, 一个八面体的水镁石层夹在两个四面体的二氧化硅层之间, 两层硅氧层和一层镁氢氧层所组成的复网层是电中性的。层与层之间靠较弱的分子间作用力来联系, 这样的结合力是很弱的, 促成滑石晶体具有片状解理的特征, 并有滑腻感。滑石黏土外观之有两种类型: 一种是土块状, 另一种是土片状, 前者是风化型矿石, 后者是原岩型矿石, 两者常常共生, 在同一矿区往往表部为土块状, 往下渐变为土片状。颜色以灰、浅灰为主, 亦有呈灰紫、深褐、黑色等。土块状矿石可塑性高, 外表呈丝绢光泽, 但干燥后光泽变弱; 土片状矿石呈片状, 易碎成碎片。

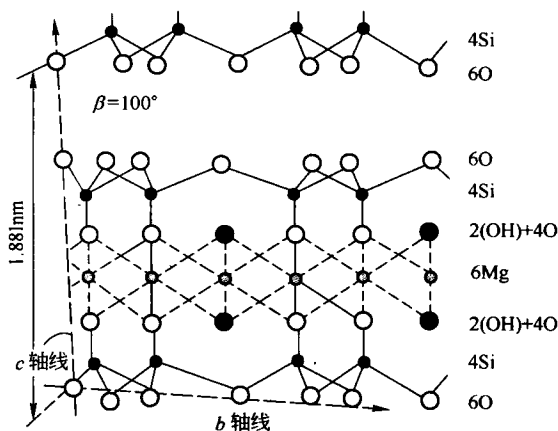


图 1-4 滑石的晶体结构示意图

1.2 硅酸盐矿物的应用开发

1.2.1 造纸工业

滑石、高岭土由于白度高、分散性好, 主要作为造纸工业的填充剂、树脂吸附剂、涂布剂等。两者用作造纸填料有一系列的优点, 除价格便宜、白度和折射指数高等优点外, 它们是片状粒子, 有利于在纸页中留着和改善纸页平滑度; 它的磨耗性小; 化学性质稳定, 不妨碍在酸性条件下抄纸; 表面具有亲油性, 可以吸附有机物质, 使纸机白水

和浆料系统比较洁净；可与某些施胶剂相容，并改善其存留率，还可防止有机质印刷油墨渗入纸页内部等^[14]。

1.2.2 陶瓷工业

在现代陶瓷制品中，当加入不同用量的层状硅酸盐粉末时，可使陶瓷制品具有不同的性能。如加入 15% 的滑石粉时，产品韧性强，半透明，色彩明亮；当加入 30% ~ 40% 的滑石粉时，可制出堇青石陶瓷制品；当加入 50% ~ 60% 的滑石粉时，制造的黏土陶瓷是一种镁质陶瓷，其热稳定性高，线膨胀系数低，绝缘性能好，介电损耗小，广泛应用于无线电陶瓷中；加入 40% ~ 80% 的滑石粉时，可使建筑陶瓷如瓷砖、瓷片等具有极小的热膨胀和湿膨胀性，强度高，不产生龟裂，色彩美丽^[15]。

1.2.3 油漆工业

由于滑石粉吸油性强，易在油中高度分散，故滑石另一重要用途是用在油漆工业。滑石的添加可以防止油漆沉淀，并可调节光泽。另外，由于滑石化学性能稳定，且具有较强的遮盖能力，故可防止油漆涂层老化、破裂，提高油漆防风化能力。一般高品级滑石粉用作油漆填充料和配制白色油漆。

1.2.4 日用化学工业

高品级的滑石、高岭土在国内外都用来制作高级化妆品或用于医药工业中。作为掺和料用来吸附油脂和香料，制造各种高档化妆品以及牙膏、肥皂等，或在医药中用来配制各种药膏、药粉和防护油等。这方面的用量在欧美国家一般占其消耗量的 15% 左右，在我国一般占年产量的 4% ~ 6%。

1.2.5 塑料橡胶工业

滑石、高岭土等层状硅酸盐一般作为填充料和绝缘材料与塑料、橡胶混合，制造各种塑料产品和橡胶产品。层状硅酸盐的加入可增强塑料、橡胶的坚固性能和绝缘性。在很多热塑料中，可以使用滑石作增强剂，它能控制溶体的流变性，减少模压制品的蠕变，增加模压循环周期，提高热挠曲温度和尺寸的稳定性。当使用片状滑石时，对模压机的零件能起到良好的润滑作用。最为重要的是，滑石可降低塑料产品的总成本。在聚烯烃塑料成分中，可以加入滑石充填剂，加入量为 1% ~ 50%。在个别情况下，如在乙醚纤维中，可以添加 70% 的滑石，这种塑料为热塑塑料并能溶于水^[16]。

1.2.6 其他应用

硅酸盐矿物的其他用途较多。如在纺织工业上，还可以用作填充剂和漂白剂（如漂白棉麻袋、绳索和线等）；水泥工业中用作白水泥的原料；农业中用作农药的掺和剂、载体；还可做润滑材料，如铸模涂料、油布和涂布的填充料、油脂和有机颜料的吸附剂；玻璃工业中做打光剂，糖果的防黏结剂。

1.3 硅酸盐矿物的精细化加工现状

作为非金属矿产中最重要的部分之一，以高岭土和滑石为代表的硅酸盐矿物广泛应用于国民经济的各个重要部门，是国民经济健康发展的基础性原料。除了进行常规的超微细、表面改性等精加工外，还可利用硅酸盐制备功能材料，这也是实现其高值化的重要途径，同时还是矿物加工领域的前沿研究方向之一。随着现代工业对新型功能材料需求的不断上升，人们针对层状硅酸盐的特点，研制出很多高附加值的新功能材料，如柱撑黏土、聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料及多孔材料等。其制备方法主要分为三类：柱撑法、插层法以及新发展起来的机械活化酸浸法。

1.3.1 柱撑法

柱撑法是黏土层间可交换的离子全部或者部分被一些特定的离子（无机、有机水解阳/阴离子）或离子聚合物所替代并固定在其层间的一种制备新型多孔固体材料的方法。其中水解的无机阳离子是由金属盐水解后形成的聚合物，或者形成金属水合阳离子的低聚体。通过加热，金属水合阳离子经过脱水和去羟基后，形成稳定的金属氧化物聚合物并作为柱子存留在黏土的硅氧层内，经过离心分离后形成了分子尺寸大小的层间距。图 1-5 所示为 SiO_2 柱撑蒙脱石制备示意图^[17]。

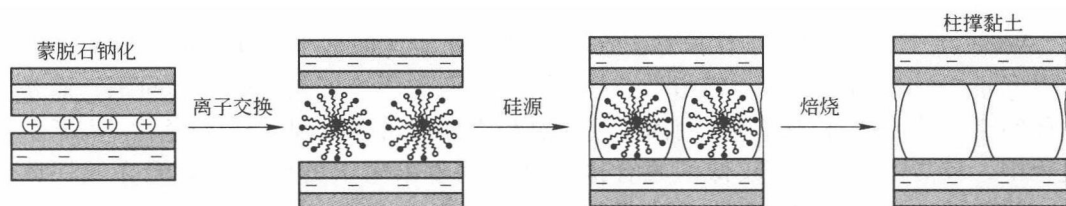


图 1-5 SiO_2 柱撑蒙脱石制备示意图

柱撑黏土矿物的制备通常有两种方法：一种为滴定法，另一种为离子交换法。滴定法主要适合于用 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等的水化离子来柱撑黏土矿物。这些离子的特性为遇碱不立刻生成沉淀。离子交换法主要适合用 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 等的水化离子来柱撑黏土矿物，这些离子在碱中易生成沉淀^[18]。随着人们研究的不断深入，对于引入不同的聚合羟基阳离子的柱撑黏土能够满足各种应用领域对其性能的要求，如孔的大小和分布、热稳定性、化学活性、导电性、导热性和光学性能等。因此，柱撑黏土在环保材料、膜材料、光电材料和生物材料等领域具有广阔的应用前景^[19]。

1.3.1.1 催化剂及催化剂载体

柱撑黏土因颗粒尺寸小、比表面积大、孔结构可调且分布均匀、酸性高等特点而成为新型分子筛催化材料，应用于催化裂解、烯烃齐聚、芳烃烷基化和歧化等^[20]。Campos 等人^[21]制备了 Al-Zr、Al-Hf 和 Al-Ce 柱撑黏土，其多孔结构有利于癸烷的加氢转化，且对癸烷的催化裂解效果与活性较高的 USY 型沸石相当，故在催化裂解领域有较大的

应用潜力。Moronta 等人^[22]对比了离子交换、柱撑和离子交换/柱撑三种方法得到的改性蒙脱土对丁烯的异构化作用,柱撑蒙脱土和离子交换/柱撑蒙脱土显示了比离子交换蒙脱土强的异构化作用,且 Al 柱撑蒙脱土由于具有高的比表面积和高的酸性,其催化效果最好。

1.3.1.2 环保材料

柱撑黏土具有大的比表面积且引入的聚合羟基金属阳离子极大降低其亲水性,使其作为吸附剂在环保领域得到广泛的应用^[23]。Bineesh 等人^[24]采用 V 掺杂 Ti 柱撑黏土选择催化氧化 H_2S 。研究表明,当温度在 $220 \sim 300^\circ\text{C}$ 时柱撑黏土对 H_2S 有良好的催化氧化性。V 掺杂量达到 5% (质量分数) 时, H_2S 转化率达到最高值,这与 V 在柱撑黏土中的存在状态是分不开的: V 在柱撑黏土中主要以单体和聚合态形式存在。当 V 掺杂量达到 10% 时由于柱撑黏土比表面积的减小及 V_2O_5 氧化物的形成,使得柱撑黏土的 H_2S 转化率降低。Yuan 等人^[25]采用磁铁矿柱撑蒙脱土吸附水中的 Cr^{6+} 离子。结果显示磁铁矿柱撑蒙脱石主要通过两条途径降低水中 Cr^{6+} 的含量:一是将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ;二是将 Cr^{6+} 固定在磁铁矿晶格中,说明磁铁矿柱撑蒙脱土在环保领域有广阔的应用前景。

1.3.1.3 择形分子筛

Wang 等^[26]首次报道了柱撑黏土在气体动力分离(即基于气体在柱撑黏土上的停留时间不同)中的应用。他们指出,柱撑黏土中孔的大小不是取决于层间距,而是受柱体间距的控制,且可通过控制离子交换过程中柱体密度来调整柱体间距。离子交换过程中,较高的 pH 值、较低的聚合体浓度和竞争阳离子的引入,均能降低柱体密度。他们用柱撑黏土作为动力分离吸附剂,应用于空气及二甲苯同分异构体的分离。Binitha 等人^[27]对比了天然蒙脱石、钠化蒙脱石及柱撑蒙脱石对甲苯的选择性催化作用,结果显示天然蒙脱石和钠化蒙脱石同时对二甲基及三甲基产品都有选择催化作用,而柱撑蒙脱石仅对二甲苯具有选择性催化作用,这与柱撑蒙脱石的孔结构是分不开的。

1.3.2 插层法

插层法是指黏土经过离子交换,将单体或聚合物插入到黏土片层间,破坏黏土的片层结构,使其以厚度为 1nm 左右的片层分散于聚合物中,形成聚合物纳米复合材料的一种方法。聚合物与黏土达到分子水平的复合,大大增加了聚合物与黏土的界面相互作用,从而使复合材料具有卓越的力学性能^[28]。插层黏土相对于柱撑黏土缺少焙烧这一步骤。1987 年,日本丰田研究所的 Okada^[29]首次报道利用插层法制备了尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料(NCH),因显著提高了尼龙-6 的各项力学性能,故聚合物/黏土复合材料受到了世界各科学机构的关注,先后合成出了多种聚合物/黏土复合材料。这些聚合物包括尼龙-6、聚酰亚胺、环氧树脂、橡胶、聚己丙酯、聚氧化乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯^[30-36]等。根据黏土特殊的层状结构,可将所有聚合物和黏土的纳米复合称为插层复

合, 具体分为以下三类^[37]:

(1) 聚合物单体插层原位复合。聚合物单体插层原位复合是将聚合物单体和有机改性黏土分别放入某一溶剂中, 单体充分溶解后进行搅拌, 使单体进入硅酸盐晶层之间。然后, 在适当的条件下聚合 (图 1-6)^[38]。另一种情况是将有机改性黏土直接与熔融单体混合后聚合。聚酰亚胺/蒙脱石和 PA/蒙脱石纳米复合材料的制备是这一方法的典型。中科院化学研究所赵竹第等人^[39]采用“一步法”制备了尼龙 6/蒙脱石复合材料, 测试结果表明: 蒙脱石以约 50nm 分散于尼龙基体中, 当蒙脱石含量为 45% 时, 其层间距由原来的 1.26nm 增加到 1.96nm; 当蒙脱石含量为 15% 时, 层间距增加到 6.2nm。由此可见, 蒙脱石含量越少, 层间距膨胀越大。约 5% 时插层效果最好, 其力学性能和热学性能都有显著提高。

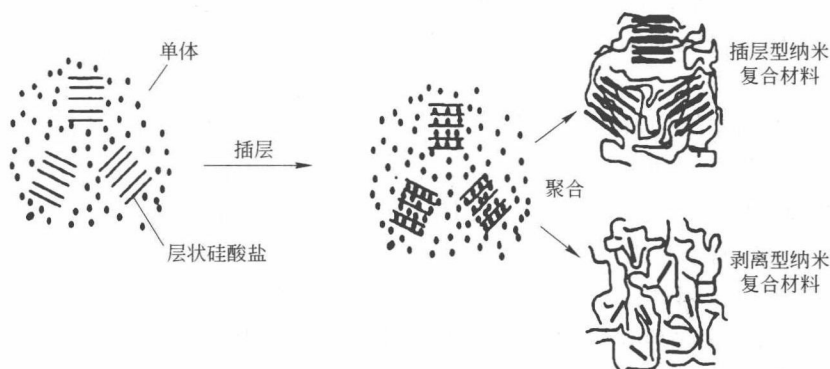


图 1-6 单体插层原位复合制备聚合物/黏土复合材料示意图

(2) 聚合物水溶液插层复合。聚合物水溶液插层复合是将层状硅酸盐微粒浸泡在聚合物溶液中加热搅拌, 聚合物从溶液中直接插入到夹层中, 形成纳米复合材料。由于聚丙烯 (PP) 链上不含极性基团, 不能直接与极性的黏土直接共混制备纳米复合材料, 因此需要添加一种既含有极性基团又与 PP 有很好相容性的相溶剂。正是基于这样的考虑, Oya 等^[40,41]首次采用了溶液插层法将双丙酮丙烯酸胺 (简称 DAAM)、引发剂和有机黏土在甲苯中混合, 使 DAAM 聚合并插入黏土层间。形成的凝胶与马来酸酐改性聚丙烯在甲苯中混合之后再与 PP 共混。X 射线衍射分析显示, 黏土尖锐的 (001) 面衍射峰的强度在复合材料中降低但并不消失, 层间距无大的变化但片层厚度减小, 说明黏土在复合材料中仍为堆积的层状结构, 聚合的 DAAM 有利于硅酸盐片层层间距的扩张。

(3) 聚合物熔体插层复合。聚合物熔体插层复合是由美国 Cornell 大学 Giannelis 等人首先采用的一种新方法。这一方法先将改性黏土和聚合物混合, 再将混合物加热到软化点以上, 实现聚合物插入黏土晶层间。前两种方法都必须有合适的溶剂才能实现, 但许多聚合物/黏土体系无法找到合适的溶剂, 而采用聚合物熔融直接插层法可克服这一缺点。此外, 这一方法还有不污染环境, 使用面广等优点。Giannelis 等人^[42]将聚环氧乙烷 (PEO) 与改性黏土进行溶液插层和熔融插层。DSC 研究表明, 溶液插层复合材