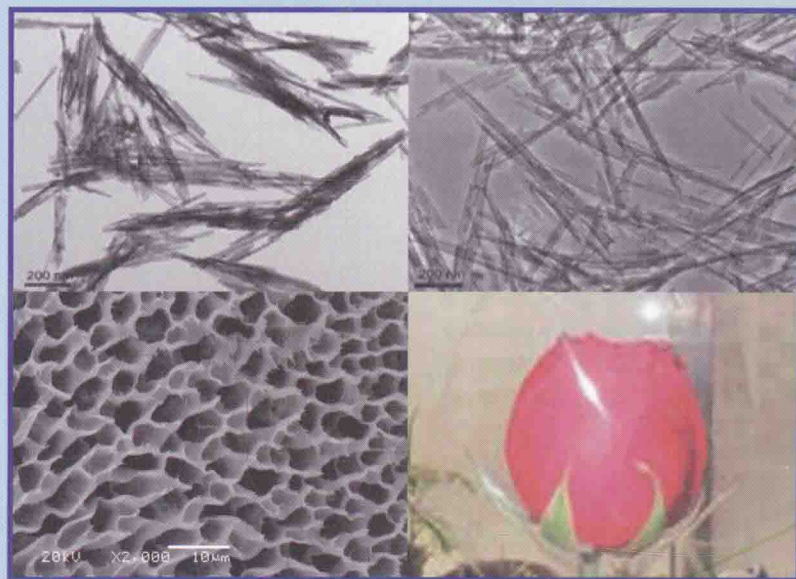


# 凹凸棒石棒晶束解离 及其纳米功能复合材料

王爱勤 王文波 郑易安 郑茂松 刘晓勤 著



科学出版社

# 凹凸棒石棒晶束解离及其 纳米功能复合材料

王爱勤 王文波 郑易安 郑茂松 刘晓勤 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

近年来,非金属矿的纳米材料特性及其在功能复合材料中的应用日益受到重视,其中,凹凸棒石黏土已成为研究热点之一。凹凸棒石黏土又称坡缕石或坡缕缢石,是一种以凹凸棒石为主要成分的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,由于凹凸棒石独特的棒晶形貌和孔道结构,目前已在许多方面得到了广泛应用。本书在全面介绍凹凸棒石研究和应用现状的基础上,重点介绍作者在凹凸棒石棒晶束解离和各种改性方法对凹凸棒石微结构及其理化性能的影响以及有机-无机复合等方面的研究工作进展,分析凹凸棒石黏土产业发展目前存在的问题,展望了未来应用前景。

本书可供从事凹凸棒石研究开发的科研人员阅读,也可供从事凹凸棒石生产的技术人员参考,还可作为大专院校相关专业师生的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料 / 王爱勤等著. —北京:科学出版社, 2014. 8

ISBN 978-7-03-041206-9

I. ①凹… II. ①王… III. ①坡缕石-纳米材料-功能材料-复合材料-研究 IV. ①P513.74 ②T

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第13390号

责任编辑: 杨 霞 2014.9.2 责任校对: 胡小洁

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 铭轩堂

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

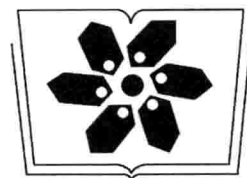
2014年8月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2014年8月第一次印刷 印张: 40 1/2 插页: 4

字数: 940 000

定价: 168.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



中国科学院科学出版基金资助出版

## 序

近年来,非金属矿的高值化利用受到了广泛关注,也取得了阶段性的研究和应用成果,但总体而言产品的附加值较低。非金属矿在我国储量丰富,但它属于不可再生资源,提高资源利用率和开发高附加值的产品离不开技术的持续创新。因此,开展黏土矿物的创新应用研究,发挥科学技术的先导作用,是促进黏土产业发展的基本前提。

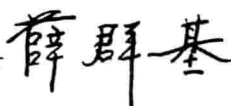
凹凸棒石(Attapulgite)黏土又称坡缕石或坡缕缟石(Palygorskite),是以凹凸棒石为主要成分的一种层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,其晶体呈棒晶状集合体,单根棒晶的直径为20~70 nm,长度可达0.5~5  $\mu\text{m}$ ,符合纳米材料的尺度标准。但天然凹凸棒石常伴有蛋白石、石英和碳酸盐等杂质,同时较强的氢键和静电作用力,使天然凹凸棒石中的棒晶大多以鸟巢状或柴垛状聚集,严重制约了凹凸棒石黏土资源的高值化利用。为此,从凹凸棒石棒晶束解离关键技术入手,解决制约凹凸棒石黏土应用的瓶颈,对拓展凹凸棒石黏土的应用范围和链接七大新兴战略产业具有重要的意义。

多年来,国内在凹凸棒石方面的研究主要以跟踪国外和实际应用为主,无论在应用基础还是在新产品开发方面,与国外有一定的差距。但近5年来,国内在凹凸棒石表面改性和功能复合材料的研究与开发方面取得了长足的进展。从Web of Science检索,截至2014年3月底,在Web of Science中输入题名“Attapulgite”或“Palygorskite”,自1936年发表首篇SCI论文以来,在国际公开出版物发表论文数量有1876篇。其中,我国发表688篇,美国207篇,西班牙168篇;尤其是近5年全世界共发表720篇,而我国科研人员发表507篇,美国52篇,西班牙44篇,法国34篇。由此可见,我国已成为世界上凹凸棒石研究的主力军,部分研究成果达到了国际领先水平,受到了世界各国学者的高度关注。

该书作者多年来一直从事凹凸棒石的应用基础研究和新产品开发,在国家“863”计划、国家自然科学基金、中国科学院“战略性新兴产业项目”、中国科学院“西部之光”、江苏省科技支撑计划和产学研前瞻性项目以及甘肃省科技支撑计划等项目的支持下,系统地开展了凹凸棒石的应用基础研究和加工工艺研究,通过高压均质技术和有机溶剂处理方法,在基本保持凹凸棒石固有长径比的前提下,有效解离了凹凸棒石的聚集体和棒晶束,为凹凸棒石新产品开发奠定了坚实基础;开展了各种处理方法对凹凸棒石微观结构的研究和表征,揭示了微观结构与宏观性能之间的关系;开展了凹凸棒石有机-无机纳米三维网络复合吸附剂的开发研究工作,利用凹凸棒石表面羟基的可反应性和悬浮液碱性特征,通过绿色水溶液分散聚合工艺,一步法创制了粒状三维网络纳米复合吸附剂,解决了生产过程能耗高和后处理繁杂等问题;完成了中华人民共和国国家标准GB 29225—2012《食品安全国家标准食品添加剂凹凸棒黏土》和中国建材行业标准JC/T 2266—2014《凹凸棒石黏土制品》的起草和制订工作;主办了“2010甘肃-江苏凹凸棒石黏土应用学术研讨会”和“2013甘肃-江苏凹凸棒石黏土应用学术研讨会”,推进了产学研的密切合作。该书侧重于凹凸棒石应用基础研究和新产品的拓展应用,集中反映了作者在该领域近年来的最新

研究成果。

我国于 20 世纪 70 年代，在苏北、皖东地区找到了大型优质凹凸棒石黏土矿床。后来陆续在甘肃、四川、贵州、河南、山西、内蒙古、湖北、河北和云南等地陆续发现了一批矿床（点），矿产资源前景非常可观。目前凹凸棒石黏土产业正处在由传统产业向新兴产业的过渡期，相信该书的出版将有助于进一步推动我国凹凸棒石的深入研究和拓展应用。

中国工程院院士 

2014 年 6 月

# 前言

凹凸棒石黏土又称坡缕石或坡缕缟石，是以凹凸棒石为主要成分的一种具有特殊棒晶状晶体形态结构的黏土矿物。凹凸棒石独特的纳米棒晶结构，赋予了凹凸棒石黏土胶体性能好、比表面积大、吸附能力强和耐盐碱等理化性质，使其在油品脱色、钻井泥浆、干燥脱水、功能复合材料、催化或药物载体材料、功能复合肥料、饲料添加剂、废水处理和功能涂料等领域得到了广泛的应用。

我国于 20 世纪 70 年代末在江苏六合发现了凹凸棒石黏土矿带，之后在安徽明光也发现了凹凸棒石黏土矿。近年来，陆续在甘肃、贵州、河南和内蒙古等地也发现了较大的凹凸棒石黏土矿。从 20 世纪 80 年代以来，我国凹凸棒石黏土产业的发展经历了起步、仿制和自主创新等阶段。目前全国约有上百家的科研院所和大专院校从事与凹凸棒石相关的研究和开发工作，近几年平均每年约有 300 篇凹凸棒石研究论文发表，尤其是 SCI 论文呈现逐年增长的趋势，表明我国在凹凸棒石的研究方面已进入自主创新阶段。但目前凹凸棒石应用的附加值还较低，其主要原因是过去在应用基础和微观结构方面的研究偏少。凹凸棒石在我国储量丰富，但它属于不可再生资源。因此，进一步发挥科学技术的先导作用，是促进凹凸棒石高值化利用的基本前提。

凹凸棒石的显微结构一般包括三个层次：一是凹凸棒石的基本结构单元，即棒状晶体，简称棒晶；二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束；三是由棒晶束（也包括棒晶）间相互聚集而形成的各种聚集体。在透射电子显微镜中观察，凹凸棒石棒晶长  $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ，直径通常为  $20 \sim 70 \text{ nm}$ 。天然凹凸棒石黏土常伴有蛋白石、石英和碳酸盐等杂质，同时较强的氢键和静电作用力，使天然凹凸棒石黏土中的凹凸棒石棒晶大多以鸟巢状或柴垛状聚集，属于显微结构中的第三个层次。因此，尽管凹凸棒石棒晶符合纳米材料的尺度标准，但棒晶束多以聚集体存在，在实际应用时远没有发挥出凹凸棒石固有的纳米材料性质。为此，在凹凸棒石黏土使用前，需要采用适当方法去除杂质和解离棒晶聚集体，以改善凹凸棒石的胶体性能、吸附性能和载体性能。

凹凸棒石黏土在形成过程中由于地质条件的变化，往往会共生出许多其他矿物，它们的存在会对凹凸棒石的晶体发育程度产生影响，并最终影响凹凸棒石的化学组成和棒晶结构。因此，凹凸棒石的研究既具有共性问题又具有鲜明的地域特色。近年来，凹凸棒石研究受到了国内学者的广泛关注，研究者从不同的角度对资源分布、理化性能、表面改性、有机/无机复合和矿物组成等方面开展了研究，但目前的研究多集中在表面改性处理和功能复合等方面，对凹凸棒石棒晶束的解离和均一化等制约产业发展的关键瓶颈问题涉及不多。

凹凸棒石的晶体有结构电荷和表面电荷。凹凸棒石晶体的理论化学式为  $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，从凹凸棒石化学成分分析来看，凹凸棒石晶体远没有达到理想的发育程度。这是由于在形成过程中存在类质同象取代等现象，造成实际产出的凹

凸棒石的晶体化学式与理论化学式存在一定的差异。其中,  $\text{Si}^{4+}$  可以少量被  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{Al}^{3+}$  取代,  $\text{Mg}^{2+}$  可以少量被  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  取代, 各种离子取代的综合结果是凹凸棒石常带少量的负电荷, 因而表现出较好的胶体性能和吸附性能。改性处理可使凹凸棒石的表面性质发生变化, 通过改变凹凸棒石的表面电荷影响其理化性能。到目前为止, 主要的改性方法有酸处理、热处理、盐交换和有机化处理等方法。这些方法可以去除凹凸棒石黏土中的无机盐, 疏通孔道, 在一定程度上增大比表面积, 从而增大吸附容量; 可以部分改变凹凸棒石的表面性质, 提高胶体的悬浮稳定性; 可以增强材料的界面复合功能, 改善复合材料的理化性能。但这些研究工作, 由于没有从本质上解决凹凸棒石棒晶聚集体的有效解离和分散问题, 凹凸棒石固有的结构性能远没有有效发挥出来。

目前凹凸棒石棒晶束聚集体解离的方法主要有干法和湿法。干法包括对辊、球磨和石磨等方式, 主要原理是将强大的剪切力直接作用于棒晶束聚集体, 实现棒晶聚集体一定程度的解离, 进而提高凹凸棒石的纳米分散性和胶体性能。湿法主要是将凹凸棒石黏土分散在水溶液中, 借助高速机械搅拌、超声和微波等手段, 来实现凹凸棒石棒晶的部分解离。然而, 这些传统机械力作用方法对棒晶聚集体的解离效果只是局部的, 完全解离需要反复高强度剪切, 但这样的处理方式又会损伤棒晶, 使凹凸棒石损失纳米材料功能性和胶体性能。近年来, 也有利用干湿法结合进行棒晶束解离的报道, 如采用传统辊压与冻融或辐照相结合的方法, 但仍存在操作工艺繁琐、成本高和难以规模化应用等不足, 可进行产业化应用的凹凸棒石棒晶束解离技术至今仍未取得实质性突破。

团聚现象是纳米粉体制备过程中的一个难题。纳米颗粒由于粒度小, 比表面积大, 表面能大, 处于能量不稳定状态, 因而很容易团聚, 失去纳米颗粒所具备的特性。凹凸棒石棒晶束解离烘干后, 棒晶也会发生二次团聚。为此, 在有效解离棒晶束的前提下, 如何防止纳米分散棒晶二次团聚也是迫切需要解决的关键问题。目前液体介质中纳米颗粒团聚的控制方法主要是加入分散剂。通过调节界面膜性质, 改变颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用, 使颗粒间有较强的排斥力, 从而形成稳定的纳米粒子。但对于不同矿点棒晶发育程度不一和应用面较广的凹凸棒石来讲, 仅从加入分散剂的角度考虑, 是一种治标不治本的解决方法。目前也有加入聚丙烯酸钠和六偏磷酸钠的报道, 但仍没有在防止二次团聚方面取得突破性进展, 尚需要从新的角度寻找新的方法。

高压均质是利用液体在稳定流动时的能量守恒定理——伯努利定理和空穴效应所设计的一种液-液乳化或液-固分散的均质技术。与传统机械剪切相比, 高压均质过程中物料的膨胀主要是作用在具有更多空隙的单个棒晶之间连接处, 不会直接作用于棒状晶体表面, 对棒晶的损伤程度小。为此, 作者采用对辊处理—制浆提纯—高压均质—溶剂处理一体化工艺, 在保持原有棒晶长度的基础上, 有效解决了凹凸棒石棒晶束的解离和二次团聚问题, 在此基础上, 开发了凹凸棒石纳米矿物凝胶、棕榈油脱色剂、废水处理用三维网络吸附剂和新型高吸水性树脂等高端产品。目标产品不仅可实现凹凸棒石黏土资源高值化利用, 而且可促进化工行业和环保产业发展。通过棒晶束高效解离关键技术的突破, 努力解决制约凹凸棒石黏土应用的瓶颈, 力图在推进传统产业升级转化的同时, 实现凹凸棒石黏土资源的高值化利用。该研究内容先后得到了国家“863”计划(2006AA100215 和 2013AA032000)、国家自然科学基金(20877077 和 21377135)、中国科学院“战略性新兴产业项目”(YDJDBNJ-2012-012)、中

国科学院“西部行动”(KGCX2-YW-501)、江苏省科技支撑计划(BS2007118、BE2008087、BY2010012和BE2012113)和产学研前瞻性项目(BY2011194和BY2012150)以及甘肃省科技支撑(2GS052-A52-002-07、0804GKCA03A和1208RJYA087)等项目的支持。

国内已陆续出版了几本有关凹凸棒石黏土的专著,但多偏重于矿物学 and 实际应用介绍。事实上,凹凸棒石的应用更多依赖于其棒晶束的解离和微观结构的研究。为此,为促进科技与经济的结合,交流凹凸棒石科学技术成果,推进凹凸棒石黏土产业融入到七大新兴战略产业,作者结合多年来有关凹凸棒石的研究成果,编著了《凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料》一书。期望本书对正在从事凹凸棒石相关领域研究和开发的人员有参考价值。本书也可作为非金属矿和功能复合材料等专业学生的参考书,以期能为深化凹凸棒石的基础研究和加快凹凸棒石的应用开发发挥积极作用。

全书共分十章。第1章概论(王爱勤、郑茂松)、第2章凹凸棒石的晶体结构和表征方法(王爱勤、王文波)、第3章凹凸棒石棒晶束解离(王爱勤、王文波、徐继香)、第4章凹凸棒石纳米矿物凝胶(王文波、王爱勤)、第5章天然水体浸泡对凹凸棒石胶体性能的影响(王文波、王爱勤)、第6章凹凸棒石棕榈油脱色剂(王爱勤、康玉茹、郑茂松)、第7章凹凸棒石干燥剂(刘晓勤)、第8章凹凸棒石三维网络纳米复合吸附剂及其应用(郑易安、王爱勤)、第9章凹凸棒石处理方式对高吸水性树脂性能的影响(郑易安、王爱勤)和第10章聚乙烯醇/凹凸棒石纳米复合膜(王文波、黄大建、王爱勤)。

感谢中国科学院科学出版基金的资助。在本书编写过程中,得到了清华大学、中国矿业大学、东华大学、兰州大学、南京大学、南京理工大学、南京工业大学、浙江工业大学、西北师范大学、兰州理工大学、常州大学、淮阴工学院和中国科学院宁波材料技术与工程研究所等单位同行的鼓励和支持。中国科学院兰州化学物理研究所康玉茹副研究员、牟斌副研究员、徐继香博士、黄大建博士和田光燕博士参与了有关章节的编写工作。在此,向关心和参与本书编写和出版的同仁和同志们表示衷心感谢!此外,在编写过程中,作者参考了公开发表的文献资料,对所引用文献的作者表示诚挚的谢意。

由于凹凸棒石研究涉及的学科领域较多,发展速度很快,加之作者的水平及能力有限,本书难免会存在不足之处,敬请读者批评指正。

作 者

2014年6月

## 彩 图

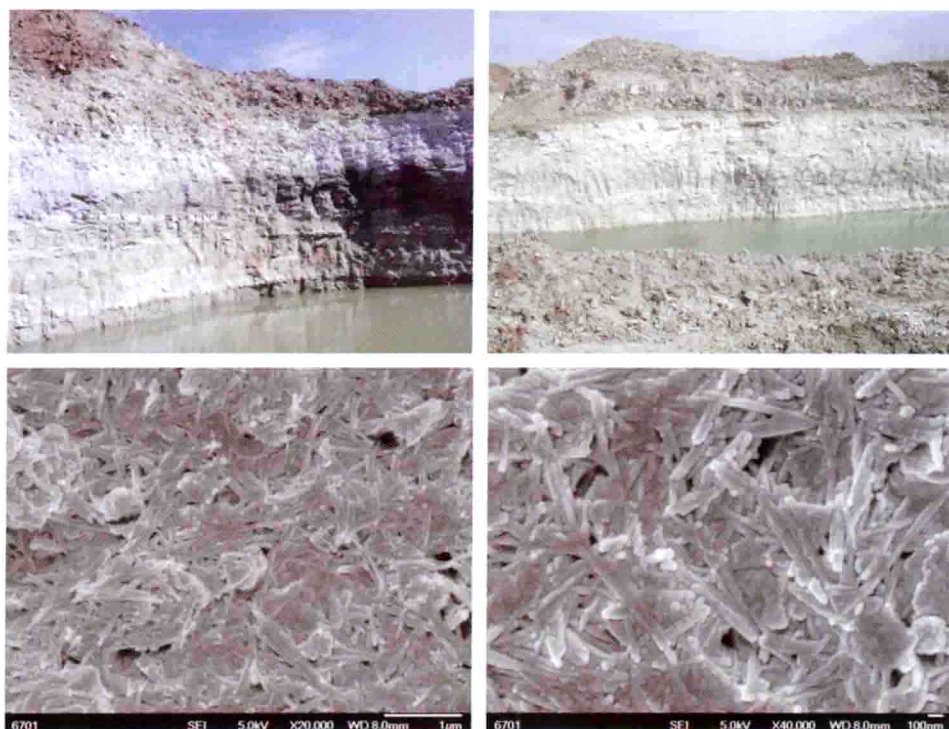


图 1-23 黄泥山凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片



图 1-24 白虎山凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片



图 1-25 高家洼凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片



图 1-28 官山凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片

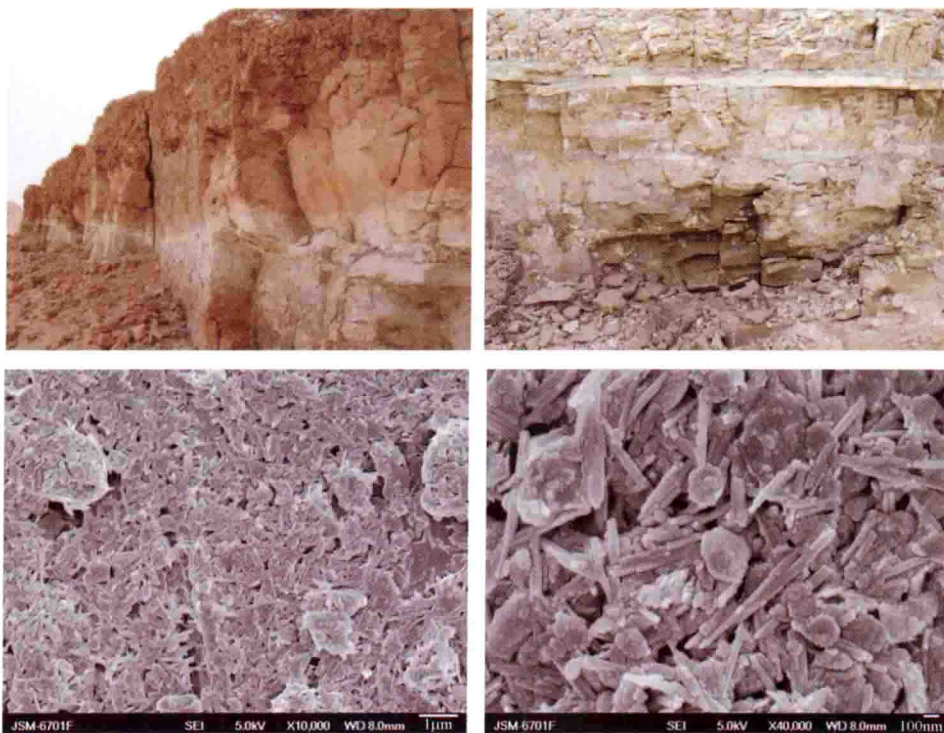


图 1-29 临泽正北山凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片

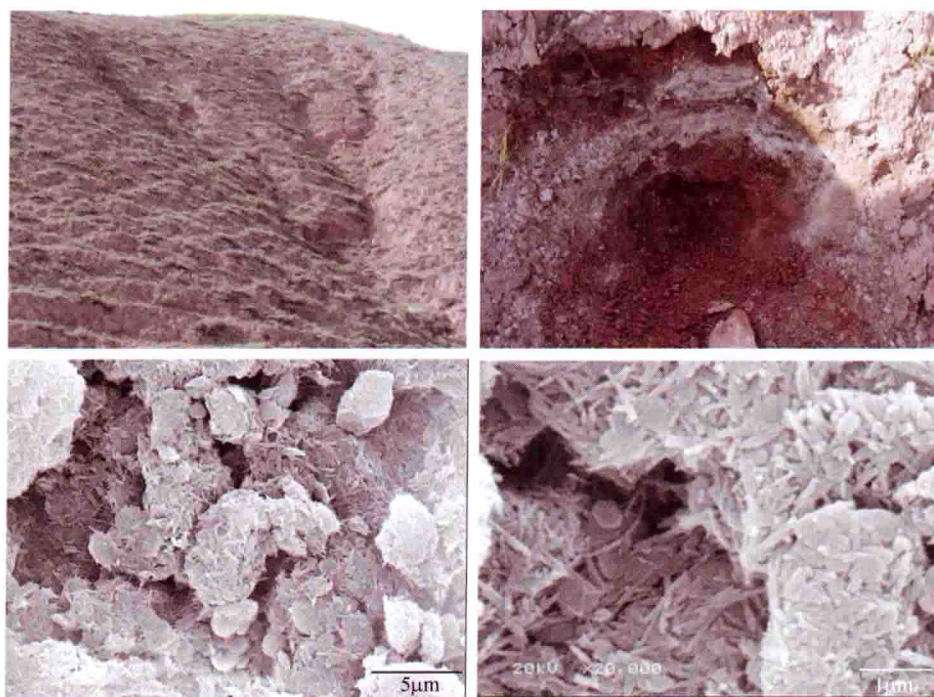


图 1-30 会宁凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片

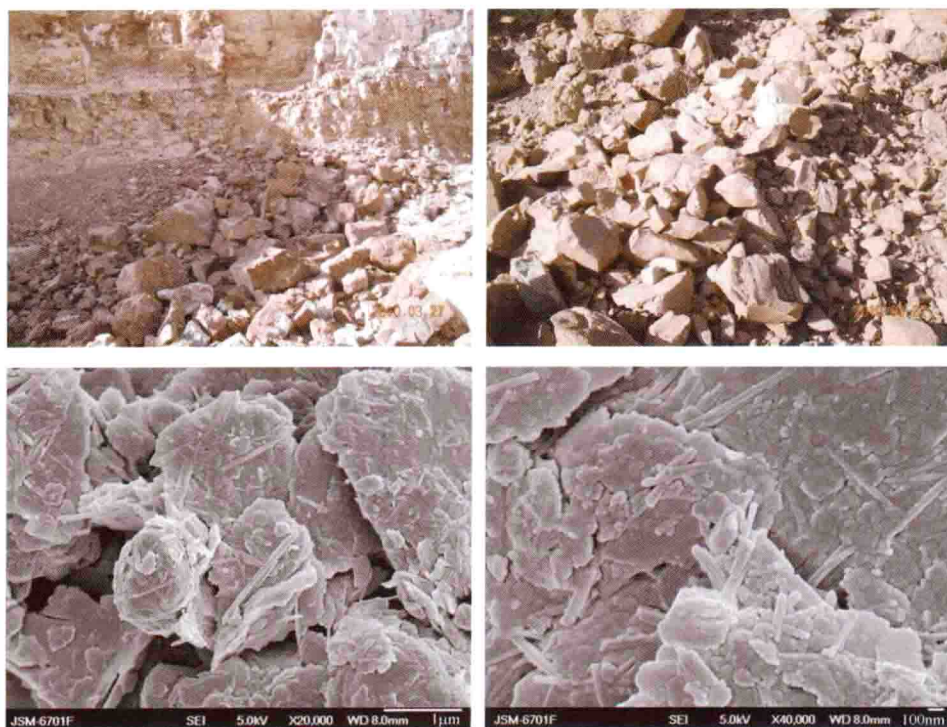


图 1-31 靖远凹凸棒石黏土矿及其 SEM 图片

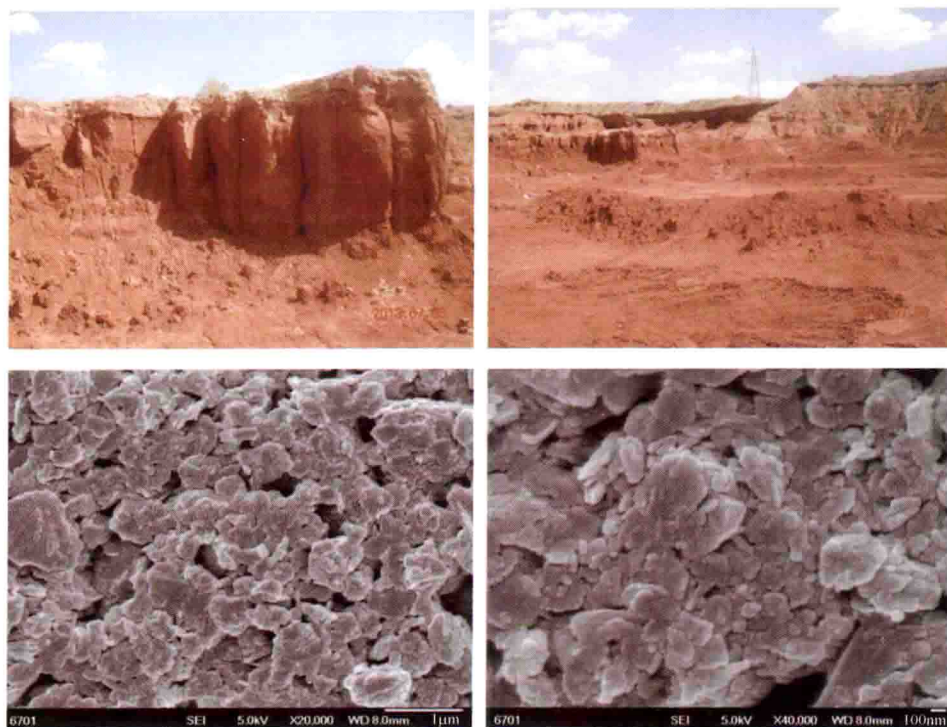


图 1-36 巴拉贡矿区和黏土矿物的 SEM 图片



图 1-75 凹凸棒石(a)、甲基紫(b)、凹凸棒石+2% 甲基紫研磨后(c)、140℃ 加热后(d)和在乙醇中萃取后(e)的数码照片<sup>[246]</sup>



图 1-78 安徽明光官山矿及上中下层对应的 SEM 照片

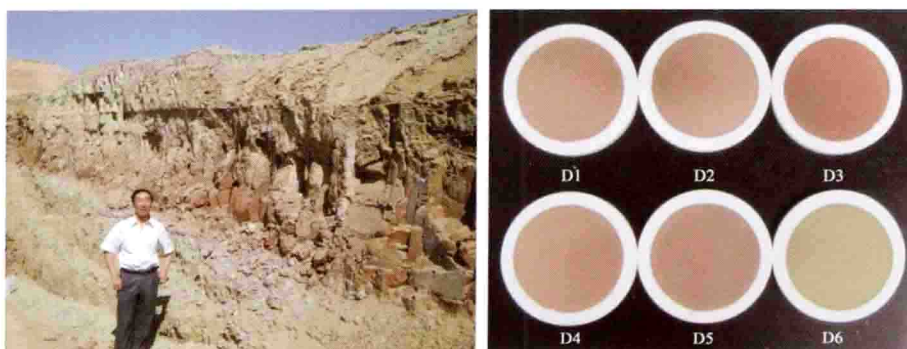


图 2-8 阳台洼滩矿区凹凸棒石黏土矿

# 目 录

序

前言

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 第1章 概论 .....                 | 1   |
| 1.1 凹凸棒石黏土矿分布及形貌特征 .....     | 4   |
| 1.1.1 国外凹凸棒石黏土矿分布及形貌特征 ..... | 5   |
| 1.1.2 国内凹凸棒石黏土分布及形貌特征 .....  | 15  |
| 1.2 凹凸棒石黏土产业发展概况 .....       | 27  |
| 1.2.1 国外凹凸棒石黏土产业发展概况 .....   | 27  |
| 1.2.2 国内凹凸棒石黏土产业发展概况 .....   | 30  |
| 1.3 凹凸棒石黏土研究概况 .....         | 41  |
| 1.3.1 凹凸棒石论文发表情况 .....       | 42  |
| 1.3.2 凹凸棒石专利申请情况 .....       | 52  |
| 1.3.3 凹凸棒石标准制定情况 .....       | 59  |
| 1.4 凹凸棒石黏土的应用 .....          | 62  |
| 1.4.1 吸附性能应用 .....           | 62  |
| 1.4.2 胶体性能应用 .....           | 76  |
| 1.4.3 载体性能应用 .....           | 79  |
| 1.4.4 增韧补强性能应用 .....         | 85  |
| 1.4.5 凹凸棒石杂化材料 .....         | 95  |
| 1.5 凹凸棒石黏土应用存在的问题 .....      | 97  |
| 1.5.1 棒晶束的有效解离 .....         | 97  |
| 1.5.2 纳米棒晶的二次团聚 .....        | 98  |
| 1.5.3 不同长径比棒晶的均一化 .....      | 99  |
| 1.5.4 表面电位与胶体性能 .....        | 99  |
| 1.5.5 沸石水与吸附性能 .....         | 100 |
| 1.5.6 表面改性与补强性能 .....        | 102 |
| 1.5.7 分层、分类、分级圈定和开采 .....    | 102 |
| 1.6 凹凸棒石黏土研究与产业发展趋势 .....    | 103 |
| 1.6.1 基础研究成为研究重点 .....       | 104 |
| 1.6.2 功能改性成为研究热点 .....       | 106 |
| 1.6.3 增韧补强成为应用亮点 .....       | 107 |
| 1.6.4 高值利用成为产业持续发展主题 .....   | 108 |
| 1.6.5 产学研结合成为技术突破重要方式 .....  | 111 |

|                                                |            |
|------------------------------------------------|------------|
| 1.6.6 政府是推进产学研结合的重要桥梁 .....                    | 115        |
| 参考文献 .....                                     | 115        |
| <b>第2章 凹凸棒石的晶体结构和表征方法 .....</b>                | <b>128</b> |
| 2.1 引言 .....                                   | 128        |
| 2.2 凹凸棒石的晶体结构 .....                            | 128        |
| 2.2.1 凹凸棒石的基本结构 .....                          | 128        |
| 2.2.2 凹凸棒石的晶体学参数 .....                         | 129        |
| 2.2.3 凹凸棒石的结构式 .....                           | 131        |
| 2.2.4 凹凸棒石的类质同晶取代 .....                        | 132        |
| 2.2.5 凹凸棒石中铝离子的配位 .....                        | 136        |
| 2.2.6 凹凸棒石结构中 $H_2O$ 、 $OH_2$ 和 $OH$ 的位置 ..... | 137        |
| 2.3 凹凸棒石黏土的化学组成 .....                          | 138        |
| 2.3.1 不同地区凹凸棒石黏土的化学组成 .....                    | 138        |
| 2.3.2 不同断面凹凸棒石黏土的化学组成 .....                    | 140        |
| 2.3.3 不同酸处理凹凸棒石黏土的化学组成 .....                   | 142        |
| 2.4 凹凸棒石黏土的比表面积 .....                          | 143        |
| 2.4.1 不同地区凹凸棒石黏土的比表面积 .....                    | 144        |
| 2.4.2 机械处理凹凸棒石黏土的比表面积 .....                    | 144        |
| 2.4.3 热处理凹凸棒石黏土的比表面积 .....                     | 145        |
| 2.4.4 酸处理凹凸棒石黏土的比表面积 .....                     | 146        |
| 2.5 凹凸棒石的表征方法 .....                            | 148        |
| 2.5.1 红外光谱 .....                               | 148        |
| 2.5.2 XRD 衍射 .....                             | 149        |
| 2.5.3 SEM 和 TEM 分析 .....                       | 155        |
| 2.5.4 Zeta 电位 .....                            | 170        |
| 2.5.5 失重特征 .....                               | 173        |
| 2.5.6 穆斯堡尔谱 .....                              | 176        |
| 2.5.7 固体核磁 .....                               | 178        |
| 2.5.8 其他表征手段 .....                             | 178        |
| 参考文献 .....                                     | 180        |
| <b>第3章 凹凸棒石棒晶束解离 .....</b>                     | <b>186</b> |
| 3.1 引言 .....                                   | 186        |
| 3.2 干法处理 .....                                 | 187        |
| 3.2.1 球磨处理 .....                               | 187        |
| 3.2.2 碾磨处理 .....                               | 188        |
| 3.2.3 对辊挤压 .....                               | 193        |
| 3.2.4 辐照处理 .....                               | 194        |
| 3.3 湿法处理 .....                                 | 194        |