

文章编号:1673-9469(2008)02-0058-04

一种硬质高岭岩剥片实验研究

丁述理¹,王明振¹,宋黑²,徐博会¹

(1.河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室,河北 邯郸 056038;

2.河南省地矿建设工程集团有限公司,河南 郑州 450007)

摘要:以醋酸钾作为插层剂制备高岭石-醋酸钾复合体,高岭石层间距从0.714nm增大到1.42nm,夹层率为80%。利用复合体的结构不稳定性,进行功率超声剥片。讨论了在一定功率超声场中,浆液体积、浆液浓度和超声时间对剥片作用的影响。实验结果表明:在输入功率为150W、变幅杆断面直径100mm、超声频率为18kHz的条件下,浆液体积为200mL、浆液浓度为10%、超声时间为15min时超声剥片的效果最佳。声空化作用产生的冲击波、质点产生的巨大加速度是引起高岭石-醋酸钾插层复合体顺层剥离的根本原因。在声空化作用下,浆液中高岭石颗粒间的高速碰撞使其颗粒进一步变细。

关键词:硬质高岭岩;高岭石-醋酸钾复合体;剥片;功率超声;声空化作用

中图分类号: P578

文献标识码: A

A peeling experiment of hard kaolinite

DING Shu-li¹, WANG Ming-zhen¹, SONG Hei², XU Bo-hui¹

(1. Key Laboratory of Resources Reconnaissance of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Henan Geology and Mining Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 45000, China)

Abstract: Using potassium acetate as intercalation reagent, the kaolinite - potassium acetate complex was prepared. The basal spacing of raw kaolinite enlarged from 0.714nm to 1.42nm and its intercalation ratio was about 80%. The power ultrasonic peeling test was taken with instability of kaolinite - potassium acetate complex. The effects of surry volume, surry concentration and processing time on peeling were discussed under certain power ultrasonic circumstance. It is shows that the best peeling result was got in 200 mL surry volume, 10% surry concentration and 15 min processing time under the power ultrasonic condition of 150W, 18kHz and with 100 mm end diameter of horn. That the fluid shock wave and the enormous particle acceleration generated by acoustic cavitation is a fundamental cause for peeling of kaolinite - potassium acetate complex. Also, high velocity impact among kaolinite particles in fluid makes much more fine power.

Key words: hard kaolinite, kaolinite - potassium acetate complex, peelling, power ultrasonic, acoustic cavitation

目前,国内外高岭石(土)解离主要是物理剥片(机械剥磨法和高速喷射剥磨法)和化学剥片^[1-3]。前者需受长时间、高强度磨剥,因此高岭石晶体结构会受到严重破坏,部分甚至变成非晶物质而影响使用;后者主要是利用极性或强极性分子能够进入高岭石层间削弱其晶层间键合力的

原理^[4-6]进行水洗剥片,此剥片方法获得的-2 μ m粒级的含量一般只能达到40~50%且易引起环境污染,所以在实际生产中应用较少。虽然早在20世纪中期就已经有人提出了超声粉碎的概念,但功率超声最先在超声雾化、超声乳化、超声催化、超声医疗、超声清洗等方面得到应用^[7]。本研究

收稿日期:2007-12-22

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(D2007000695)

特约专稿

作者简介:丁述理(1960-),男,山东莱阳市人,工学博士,教授,从事沉积矿产教学与研究。

首先制备高岭石-醋酸钾复合体,再利用该复合体结构的不稳定性,通过功率超声在固液混合相中的特殊能量转换形式进行剥片。此剥片方法减少了对矿物晶体的破坏、提高了超细高岭石晶片的径厚比,与水洗剥片相比粒度更细,并且醋酸钾溶液可以重复利用。

1 材料与方 法

材料:硬质高岭岩样采自山西省某矿区,属晚二叠世山西组煤层夹矸。此高岭岩中高岭石矿物成分占98%以上。实验方法:①复合体的制备:称取一定量-325目高岭石经过除杂后加入饱和醋酸钾溶液剧烈搅拌数小时,再在常温条件下放置数天,离心分离得到高岭石-醋酸钾复合物。②功率超声:配置不同浓度和体积的高岭石-醋酸钾复合体浆液,调整功率超声场参数功率为150W、变幅杆断面直径100mm、超声频率为18kHz进行功率超声剥片实验。测试用X-射线衍射仪为D/max-RA型,CuK α ,40kV,100mA,扫描速度4 $^\circ$ (2 θ)/min。红外光谱分析使用的是Perkin-Elmer577型双束红外分光光度计,分辨率1cm $^{-1}$,KBr压片法。功率超声发生器为超声乳化强化处理机。粒度分析采用Malvern-2000型激光粒度分析仪。

2 结果与讨论

2.1 高岭石-醋酸钾复合体

一般认为,高岭石中存在着两类羟基,一类羟

基位于高岭石层状结构单元的内部(称为内羟基),位于3621cm $^{-1}$ 附近。另一类羟基位于高岭石层间表面(内表面羟基),在红外光谱图上有三个峰,波数分别为3695、3670、3653cm $^{-1}$ 左右^[8]。当醋酸钾分子插入高岭石层间后,就会对内表面羟基产生扰动,使振动峰的位置或强度发生一定程度的变化。图1为原料高岭石(A)及高岭石-醋酸钾复合体(B)的IR图谱。从中可以看出,原料高岭石的内羟基振动峰在3619.20cm $^{-1}$ 处,内表面羟基振动峰在3695.05cm $^{-1}$ 处(图1A)。而在高岭石-醋酸钾复合体中,代表内振动羟基的3619.20cm $^{-1}$ 峰已经消失,原内表面羟基3695.05cm $^{-1}$ 振动峰偏移到3694.50cm $^{-1}$ 处,这说明插入高岭石晶层的醋酸钾分子对高岭石的内羟基和内表面羟基均产生明显影响。同时,在高岭石-醋酸钾插层复合物中,新增加了三个峰,即两个强振动峰1565.46cm $^{-1}$ 和1413.95cm $^{-1}$,一个弱振动峰1344.82cm $^{-1}$ 。其中,1565.91cm $^{-1}$ 处为CH₃COO-的反对称伸缩振动峰,1413.95cm $^{-1}$ 处为CH₃COO-的对称伸缩振动峰,而1344.82cm $^{-1}$ 处为C-O振动和O-H的面内变形振动耦合的结果^[9]。这三个新峰的存在说明醋酸钾已经成功的插入到高岭石层间。从X-射线衍射图中可以看出(图2),插层复合体的d₀₀₁值向左移到1.42nm处,原0.714nm处的衍射峰强度大大降低,这说明醋酸钾已经成功的插入到高岭石层间,层间距从0.714nm增大到1.42nm。根据公式I.R./% = I_{001复合物}/(I_{001复合物} + I_{001高岭石}) × 100%,可以计算出其插层率约为80%。

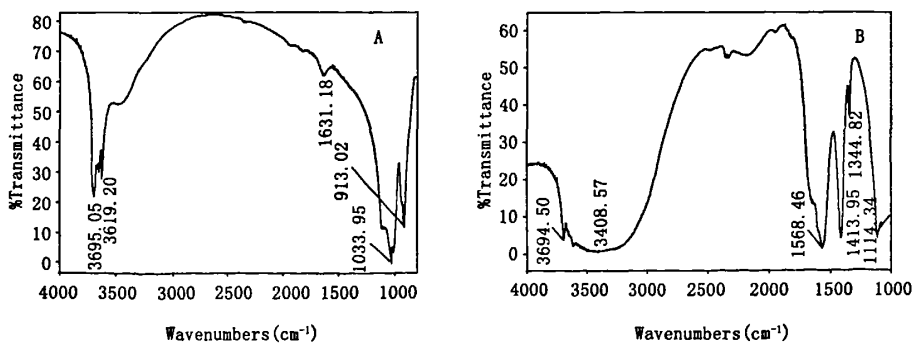


图1 高岭石(A)及高岭石/醋酸钾插层复合物(B)的IR谱图
Fig.1 IR spectra of raw kaolinite(A)and kaolinite-potassium complex(B)

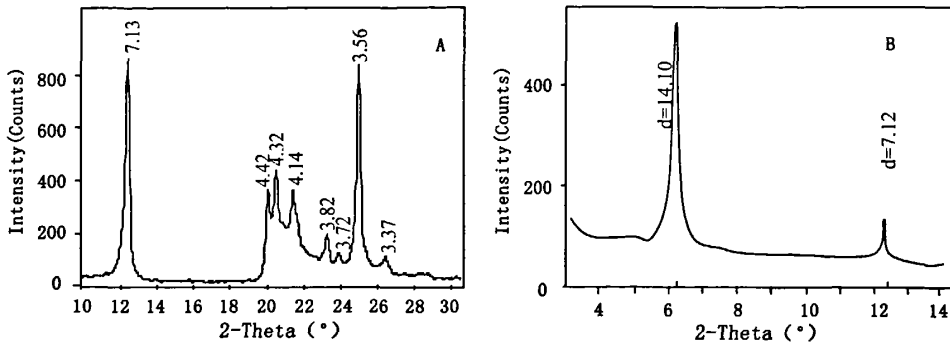


图2 高岭石(A)及高岭石/醋酸钾插层复合物(B)的XRD谱图
Fig.2 The XRD spectra of raw kaolinite(A) and kaolinite/potassium complex(B)

2.2 超声剥片

2.2.1 体积对剥片的影响

在控制高岭石-复合体浆液浓度为10%、超声时间为5min和pH值为7.0的条件下进行试验,结果见表1。对于体积不同的浆液来说,随着体积的增加,超声强度不断衰减,体积大的浆液超声强度相对较低。体积越大,0.2-0.5 μm 粒级含量越少。在参数相同的功率超声场体系中,体积小的浆液经受的超声强度大,颗粒受到的冲击力和颗粒互相碰撞的机率大,颗粒容易变细。然而,太细的颗粒又往往发生团聚,使的总体粒度又变粗。所以不难理解剥片效果的优劣顺序为 $b > a > c$ 。

表1 浆液体积剥片效果的影响

Tab. 1 The effect of surry volume on peeling of kaolinite

Experimental number	a	b	c
Surry volume/ml	100	200	500
specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	7.80	7.83	7.08
average size (D[3,2])/ μm	0.333	0.335	0.369
average size (D[4,3])/ μm	0.769	0.707	0.862
- 1 μm content/%	72.74	75.30	67.92
- 2 μm content/%	91.86	92.78	89.92

2.2.2 浓度对剥片效果的影响

在高岭石-醋酸钾复合体浆液体积为200mL、超声时间为5min和pH值为7.0的条件下进行试验,结果见表2。由于声空化作用,高岭石颗粒受到气泡崩溃时产生的冲击力和巨大加速度产生的颗粒间碰撞力的作用使得高岭石(复合体)粒度逐

渐变细。同时,浆液的粘滞系数和表面张力也随着高岭石颗粒变细而增大,空化阀随之升高。浓度越大,要维持高岭石颗粒高速运动所需要的能量也越大。在参数相同的功率超声场体系中,当浆液浓度达到一定值后,就会出现浆液浓度越高、超声剥片后高岭石颗粒中粗粒含量越多的现象。当然,浆液浓度太低,颗粒之间的碰撞和接触机率变小,也不利于剥片作用的进行。

表2 浆液浓度对剥片效果的影响

Tab. 2 The effect of surry concentration on peeling of kaolinite

Experimental number	a	b	c	d
Concentration/%	5	10	20	50
specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	7.3	8.13	7.67	7.36
average size (D[3,2])/ μm	0.357	0.321	0.340	0.354
average size (D[4,3])/ μm	0.878	0.684	0.706	0.772
- 1 μm content/%	64.13	76.26	72.29	71.91
- 2 μm content/%	82.83	92.02	90.45	91.21

2.2.3 时间对剥片效果的影响

在高岭石-醋酸钾复合体浆液浓度为8%、体积为200mL和pH值为7.0的条件下进行试验,实验结果见表3。功率超声在不同时间段内剥片效果不尽相同。在开始阶段,各个时间所产生 $< 0.2 \mu\text{m}$ 的细粒含量几乎完全相同,随着超声时间的延长,细粒组分增多。超声时间为5min时的细粒组分最少;超声作用时间为15min时,形成的0.2~0.5 μm 粒级的含量最多;当超声时间达到30min时,由于更细组分的出现和持续增多,开始出现团聚现象,反而出现总体粒度变粗的现象。所以当

超声作用达到一定的时间后,功率超声时间与颗粒细度之间的关系不是单调增函数。按细粒含量的多少排序,剥片效果为 $b > a > c$ 。

表3 超声处理时间对剥片效果的影响

Tab. 3 The effect of power ultrasonic processing time on peelling of kaolinite

Experimental number	a	b	c
Processing time/min	5	15	30
specific surface area / $m^2 \cdot g^{-1}$	7.83	8.12	7.96
average size (D[3,2])/μm	0.335	0.320	0.328
average size (D[4,3])/μm	0.707	0.686	0.819
- 1μm content/%	75.30	72.28	71.1
- 2μm content/%	92.78	95.66	91.29

3 结论

利用饱和醋酸钾溶液可以制备出插层率达到80%的高岭石-醋酸钾复合体。复合体的结构不稳定性有利于剥片作用。在功率超声参数一定的情况下,选取适当的浆液浓度、浆液的量和超声时间是取得较好剥片效果的关键。

参考文献:

[1] 孙成林. 中国超细粉碎机械研发现状[J]. 中国非金属

矿工业导刊, 2007, (3): 46 - 49.

- [2] SHULI DING, HEI SONG, QINFU LIU. The effect of mechanical grinding on kaolinite structure and thermal behavior [J]. World Journal of Engineering, 2006, 3(2): 86 - 90.
- [3] 蒋军华. 煤系高岭石超细粉碎技术[J]. 非金属矿, 1993, (3): 21 - 23.
- [4] FRANCO F. Factors influencing the intercalation degree of kaolin minerals with potassium acetate, formamide, dimethylsulphoxide and hydrazine [J]. Clay Minerals, 2004, 39: 193 - 205.
- [5] FROST R L. Rehydration and phase changes of potassium acetate - intercalated halloysite at 298 K [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, (2): 318 - 327.
- [6] KELLEHER B P. The effect of kaolinite intercalation on the structural arrangements of methylformamide and 1 - methyl - 2 - pyrrolidone [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, (2): 219 - 224.
- [7] SUSLICK K S. Ultrasound: its chemical, physical and biological effects [M]. New York: VCH Publishers, 1988.
- [8] 丁述理, 金瞰昆, 刘炳辛. 夹层高岭石的热稳定性试验研究[J]. 河北建筑科技学院学报, 1996, 14(1): 62 - 65.
- [9] RUIZ CRUZ M D, FRANCO DURO F I. New data on the kaolinite - potassium acetate complex [J]. Clay Minerals, 1999, 34: 565 - 577.

(责任编辑 刘存英)

一种硬质高岭岩剥片实验研究

作者: [丁述理](#), [王明振](#), [宋黑](#), [徐博会](#), [DING Shu-li](#), [WANG Ming-zhen](#), [SONG Hei](#), [XU Bo-hui](#)

作者单位: [丁述理,王明振,徐博会,DING Shu-li,WANG Ming-zhen,XU Bo-hui\(河北工程大学,河北省资源勘测研究重点实验室,河北,邯郸,056038\)](#), [宋黑,SONG Hei\(河南省地矿建设工程集团有限公司,河南,郑州,450007\)](#)

刊名: [河北工程大学学报\(自然科学版\)](#) 

英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING\(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)

年,卷(期): 2008,25(2)

被引用次数: 2次

参考文献(9条)

1. [孙成林](#) [中国超细粉碎机械研发现状](#)[期刊论文]-[中国非金属矿工业导刊](#) 2007(03)
2. [SHULI DING;HEI SONG;QINFU LIU](#) [The effect of mechanical grinding on kaolinite structure and thermal behavior](#) 2006(02)
3. [蒋军华](#) [煤系高岭石超细粉碎技术](#) 1993(03)
4. [FRANCO F](#) [Factors influencing the intercalation degree of kaolin minerals with potassium acetate,formamide,dimethylsulphoxide and hydrazine](#)[外文期刊] 2004
5. [FROST R L](#) [Rehydratation and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K](#)[外文期刊] 2000(02)
6. [KELLEHER B P](#) [The effect of kaolinite intercalation on the structural arrangements of methylformamide and 1-methyl-2-pyrrolidone](#)[外文期刊] 2002(02)
7. [SUSLICK K S](#) [Ultrasound:its chemical,physical and biological effects](#) 1988
8. [丁述理](#); [金瞰昆](#); [刘炳辛](#) [夹层高岭石的热稳定性试验研究](#) 1996(01)
9. [RUIZ CRUZ M D;FRANCO DURO F I](#) [New data on the kaolinite-potassium acetate complex](#) 1999

本文读者也读过(9条)

1. [董孔祥](#). [卢迪芬](#). [Dong Kongxiang](#). [Lu Difen](#) [超声波对氟金云母剥离细化作用的研究](#)[期刊论文]-[中国粉体技术](#) 2008,14(2)
2. [陆银平](#). [李凯琦](#) [煤系高岭岩质量评价方法及深加工方向探讨](#)[期刊论文]-[中国非金属矿工业导刊](#)2002(3)
3. [张钧涛](#) [超声波采油技术在孤东油田的应用](#)[期刊论文]-[黑龙江科技信息](#)2007(21)
4. [兰竹](#). [陈南梁](#). [LAN Zhu](#). [CHEN Nanliang](#) [涤纶基布前处理对层压类柔性复合材料力学性能的影响](#)[期刊论文]-[纤维复合材料](#)2009,26(2)
5. [彭丽英](#) [超声效应及其在机械领域中的应用](#)[期刊论文]-[中国农机化](#)2008(4)
6. [任振](#). [郑少华](#). [姜奉华](#). [王介强](#). [王雪梅](#). [Ren Zhen](#). [Zheng Shaohua](#). [Jiang Fenghua](#). [Wang Jieqiang](#). [Wang Xuemei](#) [一种新型超声波纳米粉碎机的开发研究](#)[期刊论文]-[粉末冶金技术](#)2005,23(6)
7. [沈国柱](#). [徐政](#) [超声化学法在纳米材料制备中的应用](#)[期刊论文]-[材料导报](#)2004,18(z1)
8. [王平](#). [郑少华](#). [陶珍东](#). [崔英静](#) [超声波对微细粉体制备的影响的研究](#)[期刊论文]-[济南大学学报\(自然科学版\)](#) 2002,16(1)
9. [任振](#). [郑少华](#). [张海鹏](#). [王雪梅](#). [姜奉华](#). [REN Zhen](#). [ZHENG Shao-hua](#). [ZHANG Hai kun](#). [WANG Xue-mei](#). [JIANG Feng-hua](#) [超声波机械法在纳米粒子制备中的实验研究](#)[期刊论文]-[中国粉体技术](#)2005,11(4)

引证文献(2条)

1. 徐博会, 丁述理 变差系数法在伊/蒙混层矿物混层有序性判断中的应用 [期刊论文]-河北工程大学学报(自然科学版) 2009(2)
2. 程宏飞, 刘钦甫, 赫军凯, 吉雷波, 张志亮, 崔晓南 机械—化学法制备超微细煤系高岭土研究 [期刊论文]-煤炭工程 2012(6)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjkjxyxb200802016.aspx