



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107235495 B

(45)授权公告日 2019.07.19

(21)申请号 201710435267.7

B82Y 30/00(2011.01)

(22)申请日 2017.06.10

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107235495 A

CN 102701231 A,2012.10.03,
CN 104402013 A,2015.03.11,
CN 103979565 A,2014.08.13,

(43)申请公布日 2017.10.10

Jixiang Xu et al..A novel approach
for dispersion palygorskite aggregates
into nanorods via adding freezing process
into extrusion and homogenization
treatment.《Powder Technology》.2013,第249
卷

(73)专利权人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中
路18号

(72)发明人 王文波 王爱勤 康玉茹 牟斌
汪琴 朱永峰 宗莉 张俊平

审查员 吴洋

(74)专利代理机构 兰州智和专利代理事务所
(普通合伙) 62201

代理人 张英荷

(51)Int.Cl.

C01B 33/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维
纳米材料的方法

(57)摘要

本发明公开了一种解聚黏土矿物晶束制备
高长径比一维纳米材料的方法,属于非金属矿深
加工和纳米材料制备技术领域。本发明通过挤
压、冷冻-解冻、微波、挤出等处理过程的有效结
合形成优势互补,实现一维黏土矿物晶束的高效
解离,同时有效防止解离后晶束的二次聚集,在
室温条件下得到单晶分散的一维硅酸盐纳米材
料,促进了一维黏土矿物在塑料、橡胶、膜、催化
剂、功能复合材料等领域的高值化利用。另外,本
发明不需要高温高压,能耗低;不引入其它化学
物质,绿色环保;工艺简单易行,可连续生产,溶
剂可以循环利用,无排放。

1. 一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,包括以下工艺步骤:

(1) 挤压处理:将一维黏土矿物原矿经过破碎和对辊后,用过氧化氢溶液调整到黏土矿物原矿的水含量在35~39%,再经过挤压处理得到厚度0.2~4 mm的黏土矿物薄片;

(2) 冷冻-解冻处理:将黏土矿物薄片在-20℃~-40℃下冷冻2~12h,再进行微波解冻处理;

(3) 高压均质处理:将冷冻-解冻处理后的薄片均匀分散于醇/水溶液中,机械搅拌均匀得悬浮液;再将悬浮液进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质,然后进行高压均质处理;

(4) 双螺杆挤出处理:将高压均质处理后的悬浮液离心分离,得到水含量45~60%的滤饼,再将滤饼用双螺杆挤出机挤出,烘干,粉碎,得到高长径比一维纳米材料。

2. 根据权利要求1所述一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,其特征在于:所述一维黏土矿物为凹凸棒石、海泡石或埃洛石。

3. 根据权利要求1所述一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,其特征在于:所述微波处理的功率为1000~4000 W,频率为2450 MHz,处理时间为5~20min。

4. 根据权利要求1所述一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,其特征在于:所述醇/水溶液中,醇的质量分数为5~20%;醇为甲醇、乙醇或异丙醇。

5. 根据权利要求1所述一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,其特征在于:所述高压均质处理的压力为5~60 MPa。

6. 根据权利要求1所述一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,其特征在于:烘干是在下60~120℃进行。

一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,属于非金属矿深加工和纳米材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 我国非金属矿产资源丰富,其中以凹凸棒石、海泡石和埃洛石为代表的一维黏土矿物在江苏、内蒙古、甘肃、湖南、四川、陕西、陕西、河北、河南、云南、广西等地区均发现了大型优质矿床,在功能材料领域蕴藏着巨大的潜在应用价值。但目前这些矿物仅用于开发脱色剂、钻井泥浆、宠物垫料、空气净化剂、建筑填料等低附加值产品,不仅造成了资源的极大浪费,而且“资源优势”没有转变成“经济优势”,制约了产业的发展。因此,如何通过技术突破实现“大宗式”低端应用向“味精式”高端应用转变,成为我国乃至全世界非金属矿产业发展亟待解决的关键问题。

[0003] 从显微结构上看,凹凸棒石、海泡石和埃洛石分别具有纳米棒、纳米纤维和纳米管基本形貌。然而存在氢键和范德华力作用,同时有大量有机胶结物存在于单个晶体之间,导致晶体呈鸟巢或柴垛状聚集。因此,一维黏土矿物仅仅是一种纳米材料前驱体,在解聚之前不具备纳米材料特性,不能用于开发功能复合材料等高端产品。

[0004] 目前,一维黏土矿物晶束的超细化方法主要有干法和湿法。干法如碾磨、球磨等尽管具有操作简单、不需要溶剂等优点,但解离效果不理想,而且较强的机械作用会折断晶体,降低长径比。相比之下,湿法解离效果更好,而且对晶体结构的破坏程度小。U.S. Pat. 6130179 以聚丙烯酸钠为分散剂,采用水化法对凹凸棒石实现有效分散,是颇具代表性的湿法工艺。国内金叶玲等采用六偏磷酸钠作为分散剂,协同超声水热实现了凹凸棒石的超细化、纯化和脱色一步完成(非金属矿, 28(3), 42-44;中国矿业, 14(1), 76-78.)。CN 101898765B公开了一种凹凸棒石晶束有效分散解聚及防止二次团聚的方法,是将经挤压机挤压处理的凹凸棒石原矿用回转窑干燥至其水分 $<2\%$,气流粉碎机粗碎至200目得凹凸棒石粉;然后将凹凸棒石粉常温置于有密封盖、带超声搅拌器的反应容器中,加入极性有机溶剂,浸泡30~60分钟,浸泡后再超声搅拌20~40分钟得浆料;最后,滤物置于真空干燥器中干燥至溶剂含量 $<0.5\%$ 得成品。CN 102320618B公开了一种基于高压膨胀保护物料高长径比结构的粘土微纳米化方法,将黏土矿物调到含水量40~60%后,加入4%六偏磷酸钠,对辊挤压2~3次,然后放在耐压容器中,在120~180℃下保温1~2小时,快速泄压,然后经低温烘干脱水得到纳米黏土粉体。这种解离的方法在一定程度上保护棒晶不受损伤,但需要密闭体系加热产生高压,不能连续生产;而且还引入了化学物质六偏磷酸钠,在解离后很难除去。

[0005] 高压均质技术是一种通过高压均质机来实现的细化分散技术。被均质物料通过高压均质机阀座与阀杆间大小可调的间隙时,可产生巨大的压力降,当压力降低到液体的饱和蒸汽压(或空气分离压)时,液体就开始“沸腾”,迅速“汽化”,内部产生大量汽泡。汽泡在短时间内大量生成和破灭就形成了空穴现象,液体中的晶束或聚集体就在空穴、湍流和碰撞作用下被解离。所以,高压均质技术具有瞬间压缩、作用时间短,污染少和操作安全等特

点,是一种可连续生产的、适合于工业化的棒晶束解离新技术。

[0006] 综上,每种解离方法都有各自的优势,将它们有效结合成为一维黏土矿物晶束高效、无损解离的新途径,但目前利用一体化工艺进行一维黏土矿物晶束高效解聚制备纯净的一维纳米硅酸盐材料既没有文献报道,也未见应用前例。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,以实现一维黏土矿物晶束的高效解离,得到单晶分散的一维硅酸盐纳米材料。

[0008] 本发明解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法,包括以下工艺步骤:

[0009] (1) 挤压处理:将一维黏土矿物原矿经过破碎和对辊后,用过氧化氢溶液(质量浓度为1~5%)调整到黏土矿物原矿的水含量在35~39%(质量百分数),再经过挤压处理得到厚度0.2~4 mm的黏土矿物薄片。一维黏土矿物为凹凸棒石、海泡石或埃洛石。利用挤压处理的目的是使大块体黏土聚集体蓬松化。

[0010] (2) 冷冻-解冻处理:将黏土矿物薄片在-20℃~-40℃下冷冻2~12h,再在功率1000~2400W,频率2450 MHz下微波解冻处理5~20min。冷冻处理使大晶束膨胀分散成小晶束,用微波解冻处理的目的是除去小晶束内部的有机胶结物。

[0011] (3) 高压均质处理:将冷冻-解冻处理后的薄片均匀分散于醇/水溶液中,机械搅拌均匀得悬浮液;将悬浮液进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质,然后进行高压均质处理。

[0012] 所述醇/水溶液中,醇的质量分数为5~20%;醇可为甲醇、乙醇或异丙醇;分散于醇水溶液的为了防止晶束的二次聚集。

[0013] 所述高压均质处理的压力为5~60 MPa。通过高压均质处理使得一维黏土矿物从大聚集体转变成小聚集体,再转变成小晶束。

[0014] (4) 双螺杆挤出处理:将高压均质后的悬浮液离心分离,得到水含量45~60%的滤饼,再将滤饼用双螺杆挤出机挤出,双螺杆挤出的剪切作用使细小的晶束解离成为单分散一维纳米晶;60~120℃下烘干,粉碎,得到高长径比一维纳米材料。

[0015] 本发明产品的结构表征:通过X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)证实一维黏土矿物解聚前后结构和形态变化。图1为凹凸棒石原矿和本发明制备的纳米凹凸棒石的XRD图谱。从图1可以看出,凹凸棒石黏土原矿中含有凹凸棒石晶相和石英伴生矿,经过本发明工艺处理后,凹凸棒石晶相的特征衍射峰强度没有变化,表明凹凸棒石棒晶没有被破坏。但石英晶相的特征衍射峰明显减弱,说明一体化工艺有效去除了石英伴生矿。图2为凹凸棒石原矿(a)、本发明一体化工艺制备纳米凹凸棒石(b)的SEM图片及TEM图片(c)。从图2a可以看出,凹凸棒石为纳米棒状结构,但棒晶紧密地团聚在一起以晶束和聚集体形式存在,没有观测到单分散的棒晶。从图2b可以看出,经过本发明一体化工艺处理后,凹凸棒石晶束和聚集体消失,有大量单分散的凹凸棒石棒晶出现。从图2c可以看出,凹凸棒石棒晶的分散较好,没有明显的晶束存在。与原矿相比,凹凸棒石棒晶的长度解聚后没有明显变化。图3为海泡石原矿(a)和本发明一体化工艺制备纳米海泡石(b)的TEM照片。从图3可以看出,海泡石的TEM中可以观察到明显的晶束和聚集体,而经过本发明工艺

处理后,聚集体和晶束被充分解聚,形成了分散较好的海泡石纤维。

[0016] 本发明与现有方法相比具有以下优点:

[0017] 1、本发明通过挤压、冷冻-解冻、微波、挤出等过程的有效结合形成优势互补,实现一维黏土矿物晶束的高效解离,同时有效防止解离后晶束的二次聚集,从而得到单晶分散的一维硅酸盐纳米材料,促进一维黏土矿物在塑料、橡胶、膜、催化剂、功能复合材料等领域的高值化利用;

[0018] 2、本发明有效保持了一维纳米材料固有的长径比,同时解决了晶束无损解聚和防止二次团聚两个难题;

[0019] 3、本发明不需要高温高压,能耗低;不引入其它化学物质,绿色环保;工艺简单易行,可连续生产,溶剂可以循环利用,无排放。

附图说明

[0020] 图1为凹凸棒石原矿和本发明一体化工艺制备纳米凹凸棒石的XRD图谱。

[0021] 图2为凹凸棒石原矿和本发明一体化工艺制备纳米凹凸棒石的SEM和TEM图片。

[0022] 图3为海泡石原矿和本发明一体化工艺制备纳米海泡石的TEM图片。

具体实施方式

[0023] 下面通过具体实施例对本发明解聚黏土矿物晶束制备高长径比一维纳米材料的方法作进一步说明。

[0024] 实施例1

[0025] 将100 kg凹凸棒石原矿经过破碎和对辊处理,用过氧化氢水溶液(质量分数1%)调整凹凸棒石原矿的水含量为39%;先经过挤压处理得到厚度为4 mm的凹凸棒石原矿薄片;将原矿薄片先在-10℃下冷冻12 h,再用1000 W、2450 MHz下微波解冻处理20分钟,然后直接均匀分散到甲醇/水溶液中(甲醇的体百分数为20%),机械搅拌均匀后进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质,然后在60 MPa下高压均质处理;将均质处理得到的悬浮液压滤得到水含量60%的滤饼,再用双螺杆挤出机挤出,在80℃下烘干,粉碎,得到白色纳米凹凸棒石产品。

[0026] 所得纳米凹凸棒石以20%分散到水中时,悬浮液中凹凸棒石粒径 $D_{90} \leq 1$ 微米,凹凸棒石棒晶平均长径比 ≥ 31 。产品用于聚乙烯醇膜可使膜的断裂伸长率提高31%,拉伸强度提高42%。

[0027] 实施例2

[0028] 将100 kg海泡石原矿经过破碎和对辊处理,用过氧化氢水溶液(质量百分数3%)调整到海泡石原矿的水含量达39%,经过挤压处理得到厚度为0.2 mm的海泡石原矿薄片;将海泡石原矿薄片先在-40℃下冷冻2 h,再用4000 W、2450 MHz的微波进行解冻处理20分钟,然后直接均匀分散到乙醇/水溶液中(乙醇的体积百分数为20%),机械搅拌均匀后进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质,然后在50 MPa下高压均质处理;得到的悬浮液压滤得到水含量60%的滤饼,再用双螺杆挤出机挤出,在80℃下烘干,粉碎,得到白色纳米海泡石产品。

[0029] 所得纳米海泡石以10%分散到水中时,悬浮液中海泡石粒径 $D_{90} \leq 1.6$ 微米,海

泡石纤维平均长径比 ≥ 46 。产品用于聚乙烯醇膜可使膜的断裂伸长率提高36%，拉伸强度提高39%。

[0030] 实施例3

[0031] 将100 kg埃洛石原矿经过破碎和对辊处理，用过氧化氢水溶液（质量分数3%）调整埃洛石原矿水含量到35%，经过挤压处理得到厚度为1 mm的埃洛石原矿薄片；将埃洛石原矿薄片先在 -30°C 下冷冻12h，再用3000 W、2450 MHz的微波进行解冻处理15分钟，然后直接均匀分散到8%的异丙醇/水溶液中（异丙醇的体积百分数8%），机械搅拌均匀后进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质，然后在50 MPa下高压均质处理，得到的悬浮液压滤得到水含量45%的滤饼，再用双螺杆挤出机挤出，在 120°C 下烘干，粉碎，得到白色纳米埃洛石产品。

[0032] 所得纳米埃洛石以10%分散到水中时，悬浮液中埃洛粒径 $D_{90} \leq 0.86$ 微米，埃洛石纳米管平均长径比 ≥ 23 。产品用于聚乙烯醇膜可使膜的断裂伸长率提高26%，拉伸强度提高43%。

[0033] 实施例4

[0034] 将100kg凹凸棒石黏土原矿经过破碎和对辊处理，用过氧化氢水溶液（2%质量分数）调整凹凸棒石黏土原矿到水含量39%，经过挤压处理得到厚度为1 mm的薄片；将凹凸棒石黏土原矿薄片先在 -40°C 下冷冻2h，再用4000W、2450 MHz的微波进行解冻处理10分钟，然后直接均匀分散到5%的甲醇/水溶液中（甲醇的体积百分数5%），机械搅拌均匀后进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质，然后在40 MPa下高压均质处理；得到的悬浮液压滤得到水含量50%的滤饼，再用双螺杆挤出机挤出，在 90°C 下烘干，粉碎，得到白色纳米凹凸棒石产品。

[0035] 所得纳米凹凸棒石以20%分散到水中时，悬浮液中凹凸棒石粒径 $D_{90} \leq 1.2$ 微米，凹凸棒石棒晶平均长径比 ≥ 30 。产品用于聚乙烯醇膜可使膜的断裂伸长率提高35%，拉伸强度提高44%。

[0036] 实施例5

[0037] 将100kg海泡石原矿经过破碎和对辊处理，用过氧化氢水溶液（质量分数1.5 %）调整海泡石原矿水含量到35%，经过挤压处理得到厚度为0.5 mm的海泡石原矿薄片；将海泡石原矿薄片先在 -20°C 下冷冻12 h，再用2000W、2450 MHz的微波进行解冻处理20分钟；然后直接均匀分散到甲醇/水溶液中（甲醇的体积百分数10%），机械搅拌均匀后进行旋流分级处理除去石英砂及大颗粒物质，然后在50 MPa下高压均质处理；得到的悬浮液压滤得到水含量50%的滤饼，再用双螺杆挤出机挤出，在 80°C 下烘干，粉碎，得到白色纳米海泡石产品。

[0038] 所得纳米凹凸棒石以20%分散到水中时，悬浮液中凹凸棒石粒径 $D_{90} \leq 1$ 微米，凹凸棒石棒晶长径比 ≥ 31 。所得纳米海泡石以10%分散到水中时，悬浮液中海泡石粒径 $D_{90} \leq 1.8$ 微米，海泡石纤维平均长径比 ≥ 44 。产品用于聚乙烯醇膜可使膜的断裂伸长率提高38%，拉伸强度提高41%。

[0039] 实施例6

[0040] 将100 kg埃洛石原矿经过破碎和对辊处理，用过氧化氢水溶液（质量分数5%）调整埃洛石原矿水含量到35%，经过挤压处理得到厚度为0.8 mm的埃洛石原矿薄片；将埃洛石原矿薄片先在 -30°C 下冷冻5 h，再用2000 W、2450 MHz的微波进行解冻处理10分钟，然后均匀分散到乙醇/水溶液中（乙醇的体积百分数20%），机械搅拌均匀后进行旋流分级处理除去石

英砂及大颗粒物,然后在40 MPa下高压均质处理,得到的悬浮液压滤得到水含量45%的滤饼,再用双螺杆挤出机挤出,在100℃下烘干,粉碎,得到白色纳米埃洛石产品。

[0041] 所得纳米埃洛石以10%分散到水中时,悬浮液中埃洛粒径 $D_{90} \leq 0.81$ 微米,埃洛石纳米管平均长径比 ≥ 24 。产品用于聚乙烯醇膜可使膜的断裂伸长率提高24%,拉伸强度提高37%。

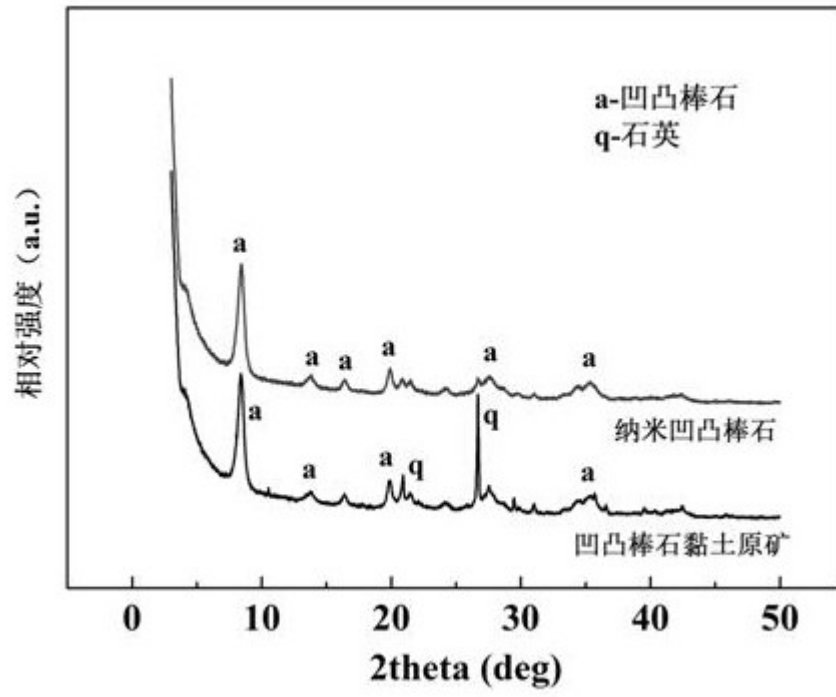


图1

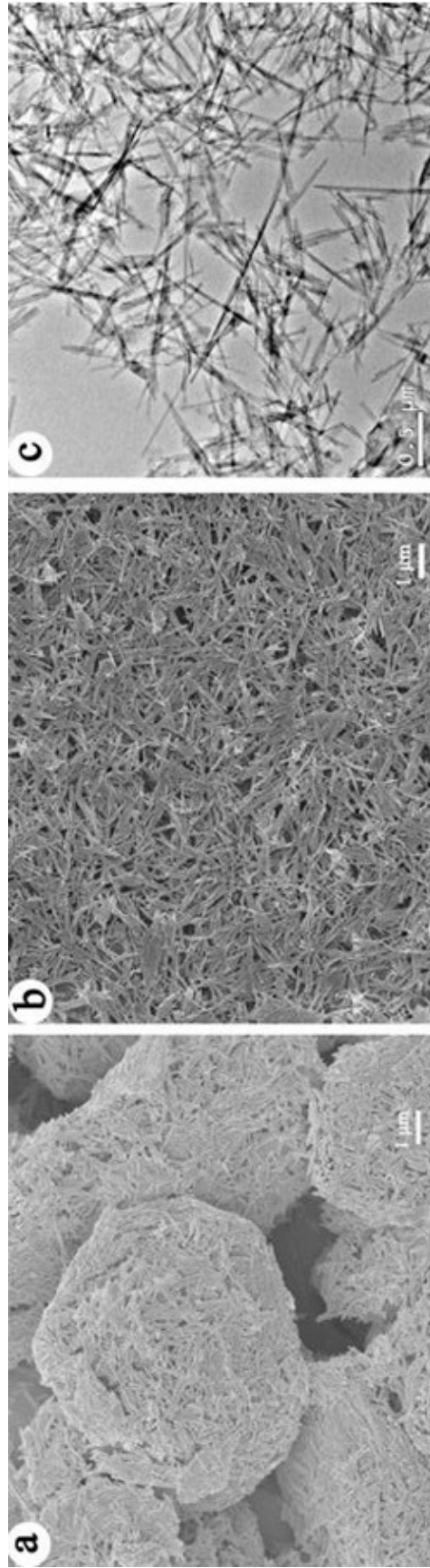


图2

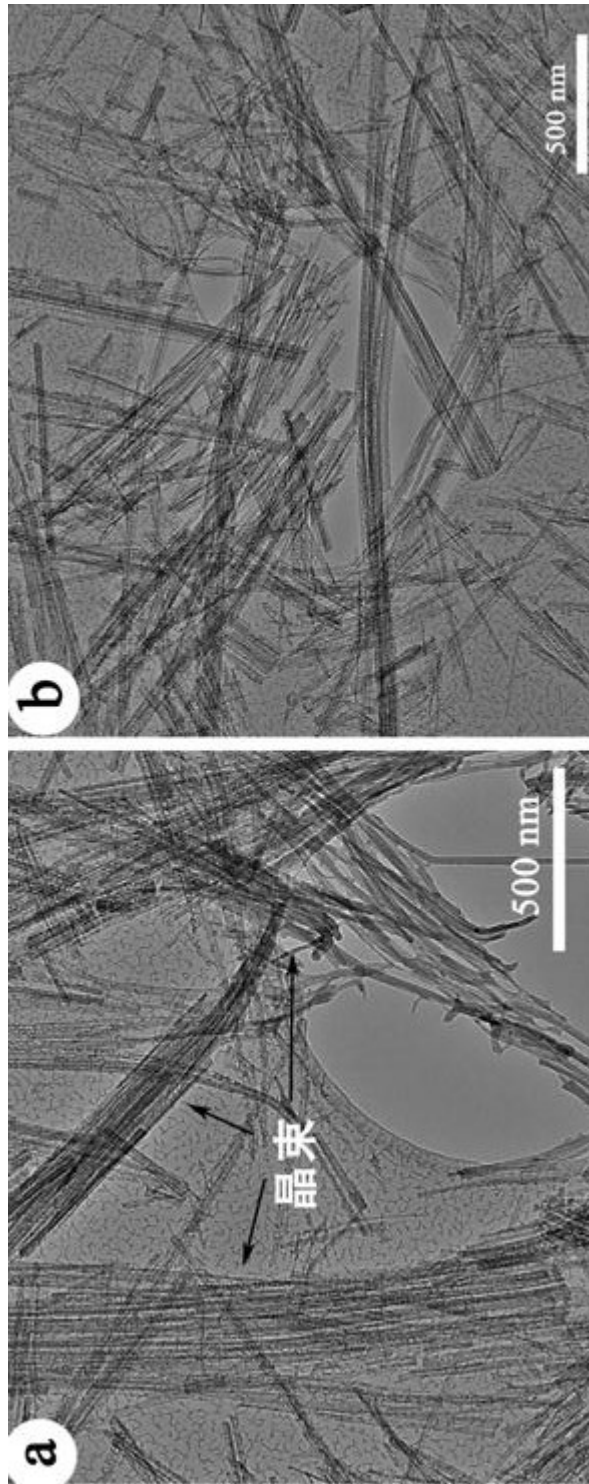


图3