

Nanostructure and Application of Sepiolite Environmental Minerals Materials

Fei Wang^{1,a}, Jin-sheng Liang^{1,b}, Qing-guo Tang^{1,c}

¹ Institute of Power Source & Ecomaterials Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

Email: ^a wangfei36777@163.com, ^b liang_jinsheng@sina.com, ^c qingguo_tang@163.com

Abstract: Synthetic procedures of nanofibers involve high investment scale, high energy consumption and environmental pollution. An alternative to obtaining nanofibers is to process fibrous minerals, which has advantages of low investment scale, low energy consumption and environmental protection. Therefore, it gradually has been research focus in the field of one-dimensional nanometer materials. Sepiolite minerals materials have excellent physical-chemical properties, and they usually occurs as large bundles of nanofibers due to their minerogenetic condition, and effective defibering treatment for sepiolite could obtain the natural nanofibers. In this paper, the preparation methods and structural characteristics of sepiolite environmental minerals nanofibers were summarized, and the application fields of sepiolite environmental minerals nanofibers were prospected.

Keywords: sepiolite; environmental minerals materials; nanostructure; nanofibers

海泡石环境矿物材料的纳米结构及应用

王菲^{1,a}, 梁金生^{1,b}, 汤庆国^{1,c}

¹ 河北工业大学能源与环保材料研究所, 天津, 中国, 300130

Email: ^a wangfei36777@163.com, ^b liang_jinsheng@sina.com, ^c qingguo_tang@163.com

摘要: 合成法制备纳米纤维投资规模大, 能耗高, 环境负荷较大。加工纤维状矿物制备天然纳米纤维具有投资规模小, 能耗低, 环境负荷较小等优点, 逐渐成为当前一维纳米材料领域的研究热点。海泡石矿物材料具有优良的物化性能, 由于其成矿条件, 在自然界中常以纳米纤维聚集形式存在, 对其进行有效解束处理可以得到天然纳米纤维。本文介绍了海泡石环境矿物纳米纤维的制备方法和结构特点, 并对其应用领域作了展望。

关键词: 海泡石; 环境矿物材料; 纳米结构; 纳米纤维

1 引言

自碳纳米管被发现以来, 一维纳米结构逐渐得到广泛关注^[1]。由于纳米纤维独特的一维纳米结构, 近年已在许多领域得到应用^[2-4]。制备合成纳米纤维一般采用模板法和电子旋转法^[5-7]等方法, 这些方法投资规模大, 能耗高, 环境负荷较大。事实上, 拥有数亿吨储量的纤维状矿物可以作为纳米纤维的理想来源, 加工天然矿物, 是一种投资规模小, 能耗低, 环境负荷较小的制备方法, 同时此方法利用自然资源, 容易推广应用。

由于海泡石成矿条件, 天然海泡石以纳米纤维集合体的束状形式存在, 对其进行解束处理理论上可以

得到天然纳米纤维^[8-9]。目前, 我国海泡石矿物纤维产品大多数廉价出口到其他国家, 这不仅浪费了宝贵的资源而且附加值很低。此外, 海泡石纤维中存在许多纳米级孔, 理论上具有良好的隔热性能和吸附性能^[10-12]。利用海泡石矿物纤维开发低成本制备天然纳米纤维的方法, 不仅能够提高我国优势资源的利用价值, 还能够提升传统产业技术水平。

2 海泡石环境矿物纳米材料的制备方法

2.1 水热法

水热法是指在高温高压下, 在水或蒸汽等流体中进行有关反应的总称。水热法处理一般在高压釜内进行, 即将一定物料和一定量水混合加入反应釜内, 在一定温度下搅拌一定时间, 产物经分离、干燥后进行

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重点项目 (编号: 2008BAE60B07)

其他处理。水热法所用高压反应釜的示意图, 见图 1。

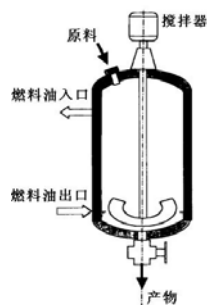


Figure 1. Diagram of autoclave

图 1 高压反应釜示意图

水热法常用于合成材料, 例如: 李懋强^[13]通过动态水热合成生成了硅酸钙微孔球形颗粒, 其空隙率可达 90%以上, 颗粒由无数纤维状硬硅钙石晶体构成。文中系统讨论了合成工艺参数对形成球形颗粒的影响, 结果表明, 反应物中 SiO_2 和 CaO 的比例需保持 1: 1, 否则反应最终产物中可能出现其它硅酸钙矿物。搅拌对形成球形颗粒起决定性作用, 在搅拌作用下 C-S-H 凝胶表面受到切向剪切力矩的作用, 片状的凝胶被卷成为球形颗粒。在水热合成过程中, 加入矿化剂能够降低凝胶粒子 ζ 绝对值, 促进 C-S-H 凝胶形成大的团聚体。近年来, 一些科学工作者利用水热法对矿物材料进行加工处理^[14-16]。对于纤维状矿物海泡石, 同粉碎→水溶胀→强力搅拌进行微细化处理的工艺相比, 水热法处理优点在于: 水热法处理采用较低的搅拌速度, 使之对纤维束的解离作用大于断裂作用, 纤维束在水热作用下, 先离解成细长纤维丝, 再逐渐断开, 由于浆液中细微粒子较少, 因而分离性能较好; 对于层间或纤维束间粘合力强、溶胀后纤维强度仍较高的海泡石, 因为搅拌强度过大会得到含过多极细微粒子的浆液, 很难分离, 不利于后续的洗涤等操作。通过水热处理, 海泡石的吸附量大大提高, 并且由于浆液中极细粒子较少, 分离性能较好。当温度过高时, 由于海泡石纤维分解为细小纤维, 使其粘度增大, 从而会使分离难度增加。水热法处理理论上可以获得高长径比的超细纤维, 但是, 水热法处理存在处理量小、处理时间长等缺点, 不适合进行批量化生产^[17-18]。

2.2 化学松解法

化学松解法是通过表面活性剂降低水的表面张力, 使水流在机械搅拌下产生的剪切力充分作用于纤维之间, 从而实现纤维的松解。在化学松解法处理纤

维状矿物过程中, 表面活性剂主要起三种作用。①处理前纤维状矿物一般呈团聚态被空气包围, 进入水中要将其周围的空气取代出来, 此过程中作用力可以看作水在矿物纤维表面上铺展系数 S ($S = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg}$)。加入表面活性剂会在界面上使 σ_{sl} 、 σ_{lg} 下降, 使空气更易被水取代。②团聚态矿物纤维受到高速搅拌机机械力作用会产生许多微裂缝, 这些缝隙由于自身分子力会被愈合。加入表面活性剂后, 表面活性剂分子会进入裂缝中, 使裂缝逐渐深入、变大, 有利于纤维的松解。③吸附表面活性剂后, 固体表面吸附层逐渐增厚, 可以有效地阻止矿物纤维的再次聚集。

用阴离子型表面活性剂进行石棉纤维的化学松解工艺已成功地应用于石棉湿纺布和泡沫石棉的生产。该方法可以有效地松解纤维, 同时又避免了粉尘污染和纤维的过度损伤。化学松解方法应用的先决条件是根据矿物的表面电性选择合适的表面活性剂, 由于海泡石的表面电性与石棉纤维显著不同^[19], 因而其表面活性剂的选用以及相应松解工艺参数也不同。刘开平等^[20]通过实验研究发现, 在以水溶性磷酸盐为分散剂对海泡石纤维松解处理过程中, 增大筛分孔径、增加打浆时间、提高打浆速度均有利于纤维的松解。刘开平等^[21]还研究了不同种类分散剂对海泡石纤维的松解效果的影响。结果表明, 在海泡石纤维松解处理过程中, 水溶性磷酸盐类表面活性剂所得纤维松解效果好。其中, 磷酸三钠及六偏磷酸钠松解效果最好, 但松解处理后所得的海泡石纤维直径仅达到亚微米级、还没有批量制备出直径为纳米级的纤维样品。

2.3 机械粉碎法

目前, 矿物纤维加工处理多采用破碎或研磨设备通过磨球等介质对纤维进行粉碎, 这些方法会严重减小纤维长度, 破坏纤维的结构。根据 Comejo 等^[22]研究结果, 长时间研磨会使海泡石的四面体、八面体单元结构被破坏。尹辉等^[10]研究发现: 对海泡石进行球磨处理一定时间后, 纤维状结构完全消失, 转变为球形颗粒, 并出现了颗粒二次团聚体, 如图 2 所示。

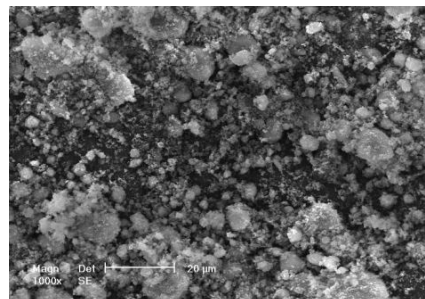


Figure 2. Microstructure of sepiolite treated by ball milling
图 2 球磨处理后海泡石显微结构

球磨粉碎过程中, 主要粉碎作用来源为介质球之间相互碰撞、介质球与罐壁间相互碰撞, 从而使矿物细化, 此过程示意图, 见图 3。

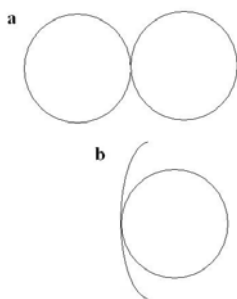


Figure 3. Diagram of collision in the process of ball milling
(a: interball collision; b: collision between ball and inwall)

图 3 球磨粉碎过程碰撞示意图
(a: 磨球间的碰撞, b: 磨球与罐壁间的碰撞)

如图 3 所示, 球磨粉碎过程中球状介质粉碎作用力与物料以点接触, 不利于针状、纤维状结构的保护。气流粉碎处理是一种通过高速气流作用的超细粉碎方法, 由于其不用磨球等粉碎介质且采用干法生产, 工艺较简单, 因而被广泛地应用于许多领域中。气流粉碎机是以流体-压缩空气作为工作介质对粉体实行粉碎的设备, 其起到粉碎作用部分主要由箱体和喷嘴组成, 对于纤维状海泡石矿物, 样品被高速气流产生的压力加速, 其粉碎作用主要通过纤维之间、纤维与箱体之间的碰撞实现, 如图 4 所示^[23]。

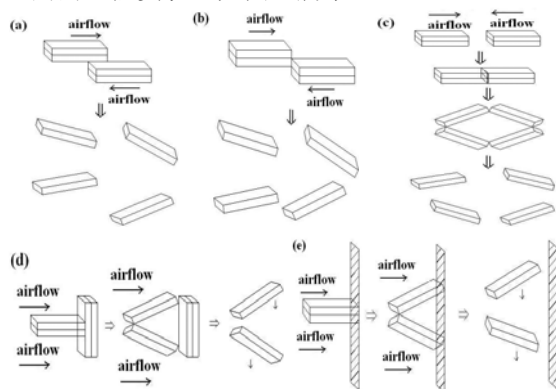


Figure 4. Diagram of collision in the process of airflow grinding
(a-d: interfibrous collision; e: collision between fiber and inwall)

图 4 气流粉碎过程碰撞示意图
(a - d: 纤维间的碰撞; e: 纤维与箱体内壁之间的碰撞)

如图 4 所示, 气流粉碎利用压缩空气压力形成高速气流作用, 使纤维状物料受力。其中, 以剪切力作用为主。气流粉碎过程中作用力与物料以线接触, 当外应力大于物料自身内应力时, 物料延长轴劈开而粉碎, 此种粉碎方式利于纤维状、针状物料结构的保护。对于矿物的气流粉碎处理, 国外有一些相关研究^[24-27]。国内对于矿物的气流粉碎处理研究近年来比较普遍, 在针对针状或纤维状矿物处理方面, 目前最常见是对于硅灰石的超细加工处理。例如: 王文起等^[28]比较了介质搅拌磨和超音速气流磨在针状硅灰石粉碎处理中的效果。结果表明, 介质搅拌磨严重降低了产品长径比, 破坏了晶体结构。超音速气流磨制备出的产品长径比较大, 同时晶体结构也得以保持。李珍等^[29]比较了圆盘式气流磨和星式球磨在制备针状硅灰石上的应用效果。结果表明, 圆盘式气流磨制备出产品长径比明显比星式球磨制备出的产品长径比大。

3 海泡石环境矿物材料的纳米结构

近二十年来, 国内外陆续发现了有关海泡石的许多新矿点和新矿床, 但其在应用之前均存在着材料纳米化的问题。国内外对石棉矿物的研究时间长、程度深, 但是在海泡石环境矿物材料研究方面, 目前还不能在保持其纤维长度和晶体完整性的前提下, 批量制备出一维纳米纤维, 这在很大程度上限制了海泡石环境矿物材料的应用领域和使用效果。

实现矿物纤维的保护性松解, 避免纤维径向断裂, 是增大纤维长径比, 提高纤维应用价值的关键。矿物纤维晶体的径向一般比较脆弱, 利用传统的机械加工粉碎方法, 矿物纤维大多沿径向断裂, 制得样品大部分为短柱状且极易发生团聚, 失去了优异的性能。同时, 纤维与杂质之间结合十分牢固, 若不进行分离与提纯, 会严重影响解束的效果。为此, 本课题组在除杂的基础上系统探索了干法气流解束海泡石的工艺方法, 得出了干法气流解束制备海泡石纳米纤维工艺: 将除杂后的海泡石样品用气流磨在高速气流作用下进行解束, 磨腔的气压控制在 0.7-0.85 MPa 之间, 清洗气体压力为 0.15 MPa, 給料速度为 2-12 kg/h, 制得干法气流解束海泡石纤维样品。当給料速度为 6 kg/h 时, 堆密度达最小值 0.0352 g/cm³, 细化效果最佳。X-射线衍射与红外光谱分析表明, 干法气流解束后海泡石晶体结构得到保持。干法气流解束前后海泡石的显微结构, 如图 5 所示^[23]。

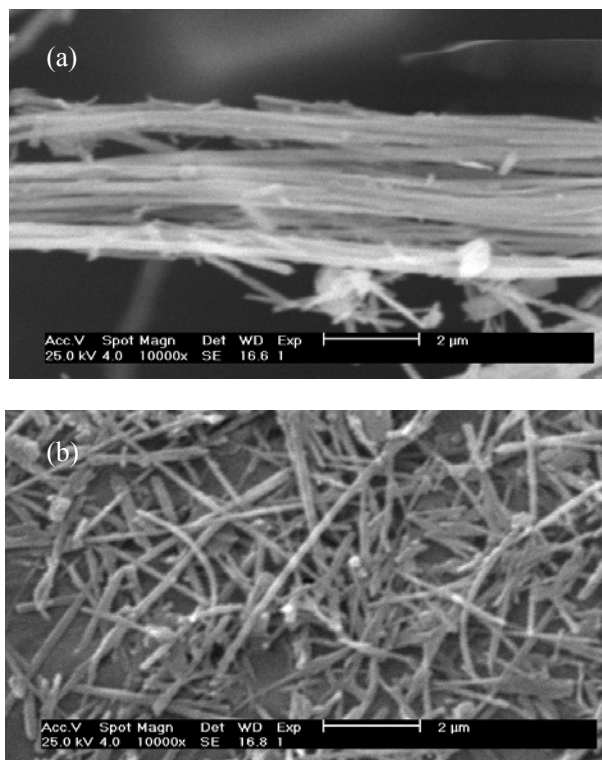


Figure 5. Microstructure of sepiolite fibers
(a: sepiolite prior to airflow defibered treatment; b: sepiolite posterior to airflow defibered treatment)

图 5 海泡石的显微结构
(a: 气流解束前海泡石; b: 气流解束后海泡石)

由图 5 可以看出, 干法气流解束后, 海泡石纤维长度得到有效保持, 这主要是由于气流磨本身没有粉碎介质, 其粉碎作用主要在高速气流产生的加速压力通过纤维之间、纤维与箱体内壁之间的碰撞实现。同时, 干法气流解束后, 海泡石纤维被解离, 直径明显变细, 经过统计, 其平均长度大于 $5\ \mu\text{m}$, 平均直径为 $100\ \text{nm}$ 左右。

4 海泡石环境矿物纳米材料的应用

由于特殊的显微结构及性能, 海泡石被广泛应用于现代科学技术中。增强剂方面, Chen 等^[30]采用原位聚合方法制备海泡石/聚氨酯纳米复合材料。测试结果表明, 复合材料的断裂拉伸强度与断裂伸长率随海泡石增加而加强, 同时海泡石增加会增强复合材料的热稳定性。透射电镜分析表明, 海泡石在聚氨酯基体中以纳米尺度均匀分散。Ma 等^[31]使用超临界二氧化碳作为添加剂, 制备出分散均匀的聚丙烯/海泡石纳米复合材料。测试结果表明, 使用超临界二氧化碳可以提高海泡石的分散度, 并且减少海泡石纤维的断裂。吸

附剂方面, Ceyda^[32]经过研究发现, 海泡石对有机物有较强的吸附作用。Unal 等^[33]研究了不同种类季铵盐处理海泡石的脱色效果。结果表明, 棕色海泡石具有更完整的结构、较大的表面积和较强的脱色能力, 在水中以较小的颗粒形式分散。在棕色海泡石中增加少量季铵盐, 可以明显增强其对于糖汁的去除能力。通过海泡石环境矿物材料纳米化, 可以改进纤维的性能, 提高纤维的应用价值, 具有十分重要的现实意义。本课题组在涂料基础配方中添加干法气流解束海泡石纳米纤维, 制成隔热涂料, 并对其常规性能和隔热效果进行评价。结果表明, 隔热涂料常规性能指标均符合 GB/T9755-2001 要求。其中, 涂料对比率 ≥ 0.98 、耐擦洗性达 20000 次以上。添加海泡石纳米纤维后涂料所得涂层隔热效果, 如图 6 所示。可以看出, 添加海泡石纳米纤维后涂料所得涂层隔热效果明显提高, 样板上下表面最大温差为 $11.6\ ^\circ\text{C}$ 。

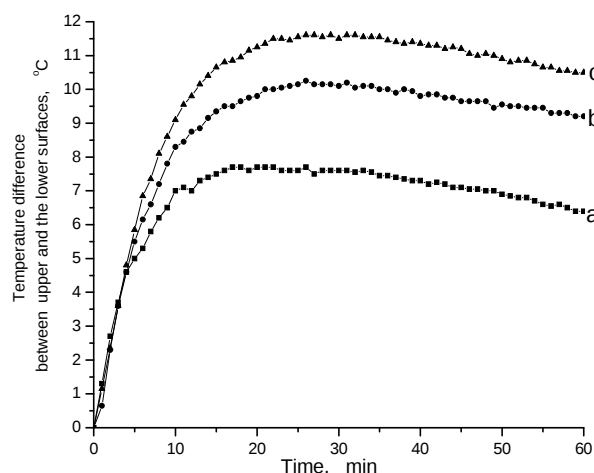


Figure 6. Influence of sepiolite on thermal insulation effect of the coatings (a: control coating; b: coating containing undefibered sepiolite; c: coating containing defibered sepiolite nanofibers)

图 6 海泡石对涂层隔热效果的影响
(a: 基础配方; b: 基础配方中添加未经气流解束海泡石; c: 基础配方中添加经过气流解束海泡石)

5 结论

加工矿物制备天然纳米纤维具有投资规模小, 能耗低, 环境负荷小等优点, 由于特殊的成矿条件, 海泡石在自然界中常以纳米纤维聚集形式存在, 对其进行有效解束理论上可以得到天然纳米纤维。本文首先介绍了与海泡石环境矿物纳米纤维制备相关的几种方法, 然后介绍了本课题组经过系统探索得出的干法

气流解束制备海泡石纳米纤维的最佳工艺。在此工艺下,海泡石纳米纤维平均长度大于 $5\text{ }\mu\text{m}$, 平均直径为 100 nm 左右。通过攻克海泡石环境矿物材料解束技术,可以将廉价出口的矿物材料低成本批量制备为天然纳米纤维,充分提高我国优势资源的利用价值。

References (参考文献)

- [1] S Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354 (6348): 56~58.
- [2] G Lv, F He, X M Wang, et al. Novel nanocomposite of nano Fe_3O_4 and polylactide nanofibers for application in drug uptake and induction of cell death of leukemia cancer cells. *Langmuir*, 2008, 24 (5): 2151~2156.
- [3] C A Bessel, K Laubernds, N M Rodriguez, et al. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105 (6): 1115~1118.
- [4] J K Chinthajjala, K Seshan, L Lefferts. Preparation and application of carbon-nanofiber based microstructured materials as catalyst supports. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46 (12): 3968~3978.
- [5] M Graeser, M Bognitzki, W Massa, et al. Magnetically anisotropic cobalt and iron nanofibers via electrospinning. *Advanced Materials*, 2007, 19 (23): 4244~4247.
- [6] A C Patel, S X Li, C Wang, et al. Electrospinning of porous silica nanofibers containing silver nanoparticles for catalytic applications. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(6): 1231~1238.
- [7] S N Lakshmi, B Subhabrata, D B Jared, et al. Fabrication and optimization of methylphenoxy substituted polyphosphazene nanofibers for biomedical applications. *Biomacromolecules*, 2004, 5(6): 2212~2220.
- [8] F Wang, J S Liang, Q G Tang, et al. Preparation and properties of thermal insulation latex paint for exterior wall based on defibred sepiolite and hollow glass microspheres. *Adv. Mater. Res.*, 2009, 58: 103~108.
- [9] R M Celis, C Hermosin, J Cornejo. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34 (21): 4593~4599.
- [10] H Yin, J S Liang, Q G Tang, et al. Influence of sepiolite microstructure on thermal insulation properties of coating material. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(3): 519~525 (ch).尹辉, 梁金生, 汤庆国, 等. 海泡石显微结构对涂层材料隔热性能影响. *人工晶体学报*, 2005, 34(3): 519~525.
- [11] A Celzard, J F Mareche, G Furdin. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(1): 93~179.
- [12] R I Baxter, R D Rawlings, N Iwashita, et al. Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous carbon/carbon composite thermal insulation. *Carbon*, 2000, 38(3): 441~449.
- [13] M Q Li. Hydrothermal synthesis of micro-porous spherical particles of calcium silicate. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2002, 30(S1): 64~67 (ch).李懋强. 水热合成硅酸钙微孔球形颗粒. *硅酸盐学报*, 2002, 30(S1): 64~67.
- [14] S N White. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*, 2009, 259(3-4): 240~252.
- [15] V P Samusikov. Regularities in the impurity element content of minerals during hydrothermal ore formation. *Russian Geology and Geophysics*, 2010, 51(3): 266~276.
- [16] R S Orduna, J C Rendon-Angeles, K Yanagisawa. Kinetic study of the conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(1-2): 12~18.
- [17] Q S Wu. Stabilized Y-Ce-ZrO₂ nanopowder prepared by alcoholaqueous heating and hydrothermal synthesis. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(9): 1170~1173 (ch).吴其胜. 醇水加热水热法制备稳定 Y-Ce-ZrO₂ 纳米粉体. *硅酸盐学报*, 2004, 32(9): 1170~1173.
- [18] D H Wu, X Y Shi, Z X Zhang, et al. Preparation of monodispersed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particles by hydrothermal method. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(9): 1170~1173 (ch).吴东辉, 施新宇, 章忠秀, 等. 水热法制备分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子. *硅酸盐通报*, 2004, (5): 24~28.
- [19] Y Xia, G F Guan. Making modified asbestos by wet process. *Journal of Nanjing University of Chemical Technology*, 2000, 22(2): 55~58(ch).夏毅, 管国锋. 湿法制作改性石棉. *南京化工大学学报*, 2000, 22(2): 55~58.
- [20] K P Liu, P F Lu, H Gong, et al. Research of chemical fiberization process of sepiolite fibers. *Mining Research and Development*, 2004, 24(4): 25~30(ch).刘开平, 陆盘芳, 宫华, 等. 海泡石纤维化学松解工艺研究. *矿业研究与开发*, 2004, 24(4): 25~30.
- [21] K P Liu, Z H Sun, J E Zhou. Chemical defiberization effects of dispersants to sepiolite fibers. *China Pulp & Paper*, 2004, 23(7): 17~19(ch).刘开平, 孙志华, 周敬恩. 分散剂对海泡石纤维的化学松解效果. *中国造纸*, 2004, 23(7): 17~19.
- [22] J Cornejo, M C Hermosin. Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Minerals*, 1988, 23(4): 391~398.
- [23] F Wang, J S Liang, Q G Tang, et al. Preparation and far infrared emission properties of natural sepiolite nanofibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(3): 2017~2022.
- [24] M Oja, R Tuunila. The influence of comminution method to particle shape. *Developments in Mineral Processing*, 2000, 13: 64~70.
- [25] M Margit, M Laszlo. Comminution and structural changes in a jet mill. *Powder Technology*, 1976, 15(2): 261~266.
- [26] M Muller, A Novy, M Brunner, et al. Powder composite cores of nanocrystalline soft magnetic FeSiB-CuNb alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 196-197(5): 357~358.
- [27] N Midoux, P Hoek, L Pailleres, et al. Micronization of pharmaceutical substances in a spiral jet mill. *Powder Technology*, 1999, 104(2): 113~120.
- [28] W Q Wang, Z Li, S Y Shen. Preparation of aciform wollastonite powder. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2004, (3): 15~17(ch).王文起, 李珍, 沈上越. 针状硅灰石粉制备研究. *中国非金属矿工业导刊*, 2004, (3): 15~17.
- [29] Z Li, S Y Shen. Y S Yang, et al. Superfine grinding and crystal

- form protection of aciform wollastonite powder. *Non-metallic Mines*, 2002, 125(11): 11~13(ch).李珍, 沈上越, 杨友生, 等. 针状硅灰石超细粉碎与晶形保护研究. *非金属矿*, 2002, 125(11): 11~13.
- [30] H X Chen, M S Zheng, H Y Sun, et al. Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 445-446(15): 725~730.
- [31] J Ma, E Bilotti, T Peijs, et al. Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO₂ assisted mixing. *European Polymer Journal*, 2007, 43(12): 4931~4939.
- [32] B Ceyda. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 281(1): 33~38.
- [33] [33]H B Unal, B Erdoan. The use of sepiolite for decolorization of sugar juice. *Applied Clay Science*, 1998, 12(5): 419~429.