

【开发利用】

我国凹凸棒石粘土应用研究现状

张印民, 刘钦甫, 刘威, 高建燕

(中国矿业大学(北京)地球与测绘工程学院地球信息与科学系, 北京 100083)

【摘要】凹凸棒石粘土作为一种重要的粘土矿产在工业上具有广泛的应用。本文概述了凹凸棒石的基本结构和主要性能, 综述了我国凹凸棒石粘土的应用研究现状。

【关键词】凹凸棒石粘土; 物化性能; 应用

【中图分类号】P619.231; TD985

【文献标识码】A

【文章编号】1007-9386(2010)03-0018-03

Attapulgite Clay Progress in Research and Application of China

ZHANG Yin-min, LIU Qin-fu, LIU Wei, GAO Jian-yan

(China University of Mining & Technology Beijing, College of Geoscience and Surveying Engineering, Beijing 100083, China)

Abstract: Attapulgite clay has a wide applications in the industry. The article outlined the basic structure and main properties of attapulgite and reviewed the attapulgite clay status in research and application of China.

Key words: attapulgite clay; physical and chemical properties; application

1 引言

凹凸棒石粘土(简称凹土)是一种以凹凸棒石矿物为主要组分的天然粘土。凹凸棒石又称坡缕石, 在矿物学上隶属海泡石—坡缕石族^[1]。凹凸棒石是一种链层状结构的含水镁铝硅酸盐矿物, 属于2:1型的层状矿物。凹凸棒石的晶体结构分为三个层次^[2]: 一是凹凸棒石的基本结构单元, 即棒状单晶体; 二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; 三是由棒晶束间相互聚集而形成的各种聚集体。其晶体中水以4种状态存在: ①表面吸附水; ②(OH)水; ③进入空洞的水分子, 以H₂O表示; ④参加八面体配位的, 出现在空洞壁上受镁离子束缚较强的结合水, 以OH₂表示。陈天虎等^[3]对凹凸棒石做了热处理分析, 结果显示, 65℃开始脱去外表面吸附水, 98℃时脱去孔道水, 230℃部分脱去结晶水, 481℃脱去剩余结晶水, 595℃左右缓慢脱去结构水。

凹凸棒石具有特定直径和发育的孔道, 内外比表面积较大, 同时表面带有多余的正负电荷和特殊的表面电荷分布^[4]。因此, 凹凸棒石具有特殊的物理化学性质, 主要包括吸附性、离子交换、流变性、催化性和可塑性等, 可以应用于石油、化工、建材、造纸、医药、农业、环保、印刷和生活用品等领域。

2 凹凸棒石粘土的应用现状

2.1 吸附性能及应用

凹凸棒石的晶体结构中贯穿着纵向孔道, 其横断面积为0.38nm×0.63nm, 一个单位晶胞容纳4个水

分子, 具有很大的内表面积, 同时其表面物理化学结构及离子状态使其具有良好的吸附性能。

凹凸棒石是一种很好的脱色剂。Presnall H^[5]等人发现, 凹凸棒石粘土吸附剂对油脂具有较好的脱色效果, 对植物油脱色净化, 不仅可以提高油品的质量, 而且对其储运十分有益。Boki K等^[6]人利用凹凸棒石粘土漂白菜籽油和大豆油, 漂白率分别为13%~53%和93%~97%, 并且凹凸棒石粘土的漂白效果优于其他吸附剂。刘元法等^[7]对凹凸棒石吸附剂在油脂脱色中的应用做了初步研究, 考察了温度、吸附时间和吸附剂用量对色素吸附的影响, 结果显示, 吸附脱色时间为30min, 吸附剂添加量为油质量的1%, 脱色温度为110℃时, 脱色效果较好。沈彩萍等^[8]用硫酸酸化的凹凸棒石对棕榈油进行脱色, 脱色率达到96.65%, 用表面活性剂处理后, 脱色率达到99.7%。此外, 凹凸棒石粘土还可用于凡士林、煤油、燃料油、润滑油、甘油三酯油等的脱色^[9]。

凹凸棒石可以应用于废水的处理。周伟等^[10]用硫酸改性的凹凸棒土吸附铜废水中铜离子, 当酸浓度为1mol/L时, 去除率达到85%左右。胡涛等^[11]利用改性凹凸棒石粘土对含氟废水处理进行了研究, 结果表明, 在酸性条件下, 吸附时间为80min时, 热处理改性的凹土对浓度为100mg/L的氟离子去除率为93.68%, 纯化改性的凹土则达到96.87%。彭书传等^[12]对凹凸棒石吸附水中亚甲基蓝进行了动力学研究, 认为凹凸棒石对亚甲基蓝的吸附是化学吸附和液

膜扩散共同控制的过程。王瑛等^[13]研究发现,用聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)改性后的凹凸棒石粘土对微污染水中苯酚具有较强的吸附能力,吸附去除率达到89%,其静态吸附行为符合Freundlich吸附等温方程。齐治国等^[14]用热活化结合微波有机改性凹凸棒石粘土,大大提高了对苯酚的去除率,达到99%以上。

凹凸棒石粘土是放射性物质和有毒气体极好的吸附剂,能用于防原子辐射和防化学武器。唐方华^[15]发现,200目的凹凸棒石粘土对¹³⁷Cs具有较好的吸附效果。宋金如等^[16]研究了凹凸棒石粘土对铀的吸附性能,实验结果显示,其对实验室含铀废水中铀的去除率达到99.5%。王金明等^[17,18]对凹凸棒石吸附模拟核素Sr²⁺、Cs⁺进行了研究,凹凸棒石吸附液对Cs⁺的平衡吸附时间为10d左右,对Sr²⁺的平衡吸附时间为14d左右,其吸附趋势随着温度的升高和pH值的增大逐渐增大。

2.2 胶体性能及应用

凹凸棒石具有独特的三维结构以及沿Si-O-Si平行的面开裂成不寻常的针状颗粒,使凹凸棒石粘土在系统剪切力的作用下分散良好,分散过程中针状晶束离解成不规则晶格,流变性良好,具有独特的胶体性能,是理想的无机胶凝材料^[2]。在涂料、钻井液材料、高黏剂等方面具有重要的应用。凹凸棒石粘土应用于涂料行业主要是作为增稠剂,可以有效调整涂料粘度,并使涂料的其他性能有显著改善。凹凸棒石粘土作为钻井泥浆,具有分散性好、流变性良好、造浆率高、封闭性好、抗盐碱、耐高温、性能稳定、防止井塌等优点^[2]。经过处理制成的高粘凹凸棒石粘土,其分散性能、悬浮性能、粘度都比普通高黏剂高,而且其稳定性好,不易被电解质絮凝,可用于油基铸造型砂、砂糖精制、铝矾土颗粒、分子筛及润肤化妆品等。近几年其应用范围扩大到建材和装饰材料上,如聚丙烯板材、聚酯树脂地板及混凝土等。

2.3 补强性能及应用

凹凸棒石外形呈纤维状,具有管状结构,其长度约500~5000nm,直径为30~100nm,是天然的一维纳米材料。其表面有结构残基、表面羟基、Lewis酸和Brounste酸性点通过极性吸附等形式可与有机物相互作用^[19],可以在微米填充和纳米增强两个水平上与聚合物进行复合。

用铵盐改性剂对凹凸棒石进行有机化改性后,加入到天然橡胶中,采用乳液共凝法制备凹凸棒石/天然橡胶复合材料,凹凸棒石均匀分散到橡胶基体中,与天然的硫化胶相比,拉伸强度、撕裂强度和Shore

A型硬度分别提高175.4%,95.9%和104.2%。彭书传^[20]用KH-590改性剂对凹凸棒石进行改性,在相同的配方和实验条件下,其对橡胶具有较好的填充效果,增强性能优于陶土和轻钙。王益庆等^[21]利用机械共混法将凹凸棒石粘土加入到丁腈橡胶和羧基丁腈橡胶中,研究显示,凹凸棒石粘土在其中都达到了纳米级分散,用偶联剂Si-69改性后,与丁腈橡胶混合后,取得了良好的增强效果,达到了N330炭黑增强的水平。曲成东等^[19]采用共混共凝的方式制备了凹凸棒石粘土/丁苯橡胶复合材料,具有优良的物理性能,经过改性后的凹凸棒石粘土,分散性得到改善,增强效果得到提高。

凹凸棒石粘土经过改性后,与聚烯烃制成凹凸棒石/聚烯烃复合材料,其力学性能、结晶能力、加工性能得到较好的改善。钱运华等^[22]将凹凸棒石用KH-590改性后,制成聚丙烯/凹凸棒石复合材料,其力学性能得到明显改善,且优于传统使用的CaCO₃填充PP复合材料,补强作用明显。戴兰宏^[23]对凹凸棒石增强聚丙烯复合材料的断裂韧性做了研究,结果显示,当凹凸棒石的质量分数为2%~3%时,复合材料增韧效果最好。王平华等^[24]通过超声分散法制成了123型低密度聚乙烯/凹凸棒土复合材料,其拉伸性能得到一定的提高,但是冲击强度下降,同时凹凸棒石能够明显提高聚丙烯材料的结晶速率。田明等^[25]对EOC/ATP复合材料的制备、结构与性能进行了研究,当ATP用量较少时,复合材料的100%拉伸模量和拉伸强度有所提高,当用量较高时,复合材料的某些性能下降。

2.4 载体性能及应用

凹凸棒石的比表面积大,机械强度高,热稳定性好,结构中常有非晶质微畴,这些非晶质微畴或无序畴是化学反应最易发生之处。其特有的分子结构的不规则性和晶体中的晶格缺陷使其具有再释放出来的能力,因此,凹凸棒石具有载体功能,可以作为催化剂的载体,同时还可以作为缓释肥料和农药的载体。

荣俊峰等^[26]利用凹凸棒石粘土微球作为MgCl₂/THF/TiCl₄的载体,制成高效球形催化剂,并对其制备规律和结构作了研究。研究结果显示,适当的温度可以提高催化剂的聚合活性,但当温度过高时,由于凹凸棒石结构的破坏,其聚合活性降低,同时活性组分均匀承载于凹凸棒石粘土的纳米级晶须上及由晶须纤维搭成的孔隙中。陈天虎等^[27]以凹凸棒石为载体,通过钛酸四丁酯—丙醇溶液浸渍—过滤—丙醇蒸发—水蒸气作用下钛酸四丁酯水解低温煅烧程序操作,获

得凹凸棒石-TiO₂纳米复合光催化材料。梁敏等^[28]以凹凸棒石为载体,通过溶胶凝胶法合成了凹凸棒石负载型TiO₂光催化剂,同时利用SnO₂·nH₂O对凹凸棒石-TiO₂光催化剂改性,得到了各组分最佳比例。凹凸棒石作为肥料农药的载体,具有固氮作用,可增加肥料、农药的缓释性,提高养分利用率。凹凸棒石粘土经有机改性后作为载体和粘结剂参与复混肥造粒,不仅能显著地降低返料,而且能有效地控制养分的释放,使复混肥养分的释放有明显的缓释效果^[2]。

3 结语

凹凸棒石粘土具有特殊的物理化学性质,被广泛的应用于农药、医药、化工、石油、建材、环保等领域。我国是世界上主要的凹凸棒石粘土资源国和生产国。30多年来,我国的凹凸棒石粘土产业不断发展,应用技术也得到了较大的提高。与国外相比,我国凹凸棒石粘土发现较晚,开发应用的总体水平仍然不高。凹凸棒石是一种天然一维纳米矿物,目前对凹凸棒石进行纳米尺度矿物学的研究较少,在凹凸棒石的补强性能和载体性能方面,很多微观机理尚没有被人们认知。因此,对凹凸棒石进行纳米矿物学研究具有重要的理论意义和实际意义。

【参考文献】

- [1]赵杏媛,张有瑜.粘土矿物与粘土矿物分析[M].北京:海洋出版社,1990.
- [2]郑茂松,王爱勤,詹庚申.凹凸棒石黏土的应用研究[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [3]陈天虎,王建,庆承松.热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J].硅酸盐学报,2006,34(11):1406-1410.
- [4]陈天虎,徐晓春,岳书仓.苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M].北京:科学出版社,2004.
- [5]PRESNALL H, STEWART H, et al. Removal of Aromatic Color Bodies from Aromatic Hydrocarbon Streams[J]. PCJ. International Application,1992,30(4):478-499.
- [6]BOKI K, MORI H, KAWASAKI N. Bleaching Rapeseed and Soybean Oil with Synthetic Adsorbents and Attapulgites[J]. J. Am. Oil Chemistry Science, 1994,71(6):595-601.
- [7]刘元法,王兴国.凹凸棒石吸附剂特征及其在油脂脱色过程中的

- 应用研究[J].中国油脂,2006,31(9):27-30.
- [8]沈彩萍,汤庆国,梁金生.改性凹凸棒石对棕榈油的脱色研究[J].非金属矿,2008,31(4):45-48.
- [9]张煜,杨成武.凹凸棒粘土吸附特性及研究应用进展[J].现代机械,2009,(3):94-96.
- [10]周伟,杜卫刚,许干.改性凹凸棒土处理含铜废水的研究[J].四川化工,2007,10(3):432-435.
- [11]胡涛,张强华,李冬.改性凹凸棒石粘土对含氟废水的研究[J].非金属矿,2006,29(3):52-55.
- [12]彭书传,王诗生,陈天虎.坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学[J].硅酸盐学报,2006,34(6):733-738.
- [13]王瑛,谢刚,赵霞.有机改性凹凸棒土吸附微污染水中苯酚的试验研究[J].兰州理工大学学报,2006,32(4):74-77.
- [14]齐治国,史高峰,白利民.微波改性凹凸棒黏土对水中苯酚的吸附研究[J].非金属矿,2007,30(4):56-59.
- [15]唐方华.两种粘土材料对¹³⁷Cs吸附特性的研究[J].核技术,1997,20(3):179-183.
- [16]宋金如,龚治湘,罗明标,等.凹凸棒石粘土吸附轴的性能研究及应用[J].华东地质学院学报,1998,21(3):265-272.
- [17]王金明,易发成.改性凹凸棒石对模拟元素Sr²⁺的吸附性能的研究[J].水处理技术,2006,32(10):25-28.
- [18]王金明,易发成.改性凹凸棒石表征对模拟元素Cs⁺的吸附研究[J].非金属矿,2006,29(2):53-55.
- [19]曲成东,田明.凹凸棒土/聚合物的研究进展[J].合成橡胶工业,2003,26(1):1-4.
- [20]彭书传.凹凸棒石粘土橡胶填料改性研究[J].非金属矿,1998,21(1):15-16.
- [21]王益庆,张立群,张慧峰,等.凹凸棒土/橡胶纳米复合材料结构和性能研究[J].北京化工大学学报,1999,26(3):25-29.
- [22]钱运华,金叶玲,陈振国.凹凸棒石粘土填充聚丙烯的研究[J].非金属矿,1998,(2):23-24.
- [23]戴兰宏.凹凸棒土增强聚丙烯复合材料冲击断裂韧性的研究[J].高压物理学报,1996,10(1):63-68.
- [24]王平华,徐国永.LDPE/凹凸棒土纳米粒子复合材料的制备与性能研究[J].中国塑料,2004,24(3):17-20.
- [25]田明,曲成东,张立群,等.凹凸棒石/茂金属聚烯烃热塑性弹性体复合材料结构与性能研究[J].中国塑料,2002,16(2):26-28.
- [26]荣峻峰,景振华,洪晓宇.粘土矿物用于乙烯聚合催化剂的研究[J].石油化工,2004,33(1):28-32.
- [27]陈天虎,史晓莉,彭书传.凹凸棒石/TiO₂纳米复合材料制备与表征[J].硅酸盐通报,2005,(1):112-114.
- [28]梁敏,孙世群,彭书传,等.凹凸棒负载型TiO₂光催化剂的制备及改性研究[J].合肥工业大学学报,2009,32(2):145-149.

【收稿日期】2009-12-29

【修回日期】2010-04-12

信息

有机蛭石制备及催化性能

西南科技大学研究人员以硝酸为酸化剂、氯化钠为钠化剂、十六烷基三甲基溴化铵为插层剂,采用“酸化—钠化—插层”工艺制备了有机蛭石。对有机蛭石的XRD和阳离子交换容量(CEC)测试表明,采用0.1mol/L硝酸,饱和浓度的氯化钠和1.5倍蛭石CEC的十六烷基三甲基溴化铵时,插层效果最佳。高密度聚乙烯基复合材料的热降解分析测试显示,有机蛭石对高密度聚乙烯-膨胀型阴燃剂复合材料的交联成炭反应有催化作用。

水泥企业忙扩张,填补落后产能缺口

水泥行业已被国家明确定义为产能过剩行业,并出台了一系列措施进行规范和限制,但实际上,各大水泥企业的产能扩张并未因此减速。

大型水泥企业一是通过产业并购,二是通过新增符合国家产业政策导向的余热发电及产业链延伸项目以扩充产能,增加自身市场份额。除此之外,落后产能淘汰产生的需求缺口也是刺激各大水泥企业争相投建新产能的兴奋剂。目前,全国仍有5亿t落后产能,约占现总产能的27%。