

凹凸棒石粘土的开发利用现状及发展趋势*

朱海青, 周杰

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥, 230009)

摘要:凹凸棒石粘土是一种主要产于我国安徽嘉山和江苏盱眙一带的稀有非金属矿。主要从凹凸棒石粘土的矿物特性、选矿技术、深加工技术及应用领域等方面, 综述了国内凹凸棒石粘土开发应用现状, 并指出了开发中的一些问题和发展趋势。

关键词:凹凸棒石; 粘土; 坡缕石; 矿物特性; 选矿技术; 深加工技术; 开发应用; 发展趋势

中图分类号: P968. P578. 94 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2004)04-0014-04

The Present Exploitation Situation and Development Trend of Attapulgite Clay

ZHU Hai-qing, ZHOU Jie

(School of Materials Science & Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Attapulgite is a kind of rare non-metallic minerals, which in our nation is mainly produced in some areas of Jiashan, Anhui and Xuyi, Jiangsu. The paper reviewed ongoing research and application of attapulgite clay including its mineralogical performance, purification, further processing and products application, while analyzed some problems in current research and its development trend.

Key words: attapulgite; clay; palygorskite; mineralogical performance; purification; further processing; application; development trend

1 凹凸棒石粘土的矿物特征

凹凸棒石(又名坡缕石)是一种层链状的含水铝镁硅酸盐矿物,其理想分子式为 $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ 。凹凸棒石矿物的晶体结构单元层由8个Si-O四面体以2:1型层状排列。单晶体具有棒状不对称外形,长0.5~5 μm ,宽0.05~0.15 μm ,常呈束状集合体产出,并向c轴方向延伸。Mg等阳离子充填在由氧及OH⁻构成的配位八面体位中,在[Si₄O₁₀]带间存在平行于C轴的孔道,孔道横截面半径达(3.7~6.4)×10⁻¹⁰m,孔道内由沸石水充填。

凹凸棒石矿物的晶体结构示意图见图1。

2 凹凸棒石的选矿技术

由于不同的生成环境,凹凸棒石粘土矿物种类和含量均不同,其中伴生矿物主要有蒙脱石、伊利石/蒙脱石混层矿物、白云石、蛋白石、方英石、石英、方解石等。由于凹凸棒石粘土矿富矿有限,中低品位矿居多,故一般在应用之前需经过选矿加以提纯,以满足使用要求。一般的凹凸棒石粘土选矿方法主要有干法和湿法两种。

(1)干法:其主要流程为:原矿→手选→干燥→破碎→磨粉分级→包装。干法的关键工艺在于磨粉分级,一般采用雷蒙机磨粉,分级主要靠空气分级机完成,合理选择旋风集尘器能达到分选目的。石英、

* 收稿日期:2003-12-25;修回日期:2004-04-11

作者简介:朱海青(1979-),男,江苏省无锡人,材料加工工程专业在读硕士,研究方向为无机非金属材料加工。

方解石等不易磨碎的颗粒可以通过分级机的抛掷装置丢弃。但是干选的效果有限,一般干选产品只可

用于化工、橡胶、塑料等行业作填料。

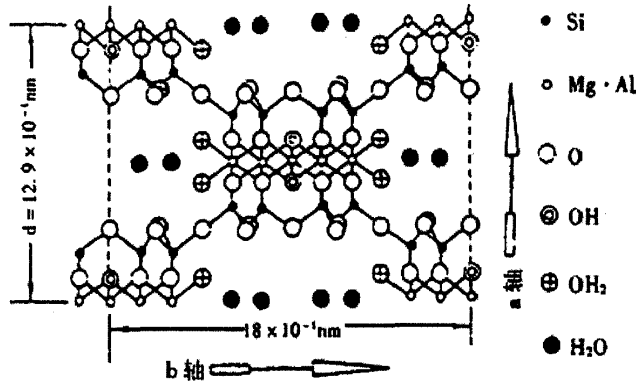


图1 凹凸棒石晶体结构示意图

(2)湿法:用湿法选矿技术提纯,主要用于对凹凸棒石纯度要求较高的行业部门,如化妆品、洗涤剂

件下就可在介质中解体分散,形成较高粘度(如二次挤压凹凸棒石的粘度可达未挤压凹凸棒石的5~10倍)。经济挤压后,其水悬浮液的触变性和依时性明显增强,胶体性能得到明显改善。

等。湿法选矿提纯,主要依据凹凸棒石与杂质矿物的物理和结构特性不同而进行分离,其步骤为分散、分级、分离。首先必须将原矿制成悬浮液,通常需加入适量分散剂,并以高剪切力搅拌,以制成分散体系。再用自然沉降法、重力选矿法或离心分离法等手段进行处理,以获得较好效果。但由于凹凸棒石很细且很粘,分离时浓度很稀,这给后续脱水工作带来了很大困难,且目前缺乏能有效保持原矿性质不变和满足应用对象要求的药剂以及高效过滤设备,所以说凹凸棒石湿法选矿尚未真正进入工业化生产。

3.2 表面改性处理

凹凸棒石的改性处理所使用的改性剂根据其用途不同而各异,但目的均是为了使凹凸棒石能应用于各个方面,使其增值。如凹凸棒石经过硅烷处理后能降低亲水性,从而使其在环氧树脂、聚酯树脂或丁腈橡胶中降低吸水性能,改善它作为油渣胶凝剂的处理效果。以十八烷基胺对其改性,可大大提高凹凸棒石的可湿性,使其在作为聚合物的填料时能充分分散,发挥其优异性能。

3 凹凸棒石深加工现状

3.3 活化处理

3.1 凹凸棒石的机械加工处理

目前工业上通常使用的活化方法主要有热活化方法和酸活化方法。

在凹凸棒石各种深加工处理方法中,机械加工是优先采用和较为常用的,可分为干、湿两种。

3.3.1 热活化法

干法是指通过各种破碎机、磨粉机将凹凸棒石粉碎至200目或更细,增大其比表面积,使产品的分散性、吸附性能、脱色性能等增强。

热活化方法主要用于制取性能良好的催化剂以及吸附剂等方面的研究。目前工业上通常采用回转式煅烧炉煅烧法。热活化的温度视产品不同级别(挥发份含量多少)而定。当凹凸棒石粘土的挥发份经加热释放至 $\leq 10\%$ 时,将失去它原有的胶体性能;当活化温度 $T \geq 550^\circ\text{C}$,晶体结构将发生折叠变化至结构破坏。但是热活化处理后的凹凸棒石沸石

湿法机械加工主要为挤压和胶磨,其目的是将凹凸棒石束状纤维撕开分离,从而增大空隙体积与比表面积,使其显微结构水化膨胀,以致在弱分散条

孔道和表面性能得到极大改进,比表面积提高,机械性能增强,表面氧化能力增加。热活化工艺流程简单,但其性能提高有限,其脱色性能较差,脱色力一般为 80~130,因而产品应用范围有限。

3.3.2 酸活化法

酸化作用主要表现为两方面:一是纤维间的解离,主要为粒间杂质胶结物的分解;二是对阳离子的萃取作用,即 H^+ 对孔道间 Na^+ 、 K^+ 的置换,及对八面体中阳离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 由边缘至中心的依次置换(主要为 Mg^{2+})。另一方面, H^+ 的作用使凹凸棒石晶体吸附中心增多(电荷不平衡),晶体中的阳离子也变得不稳定而更易被置换,这很大程度上增强了凹凸棒石的化学吸附性能。

经过酸活化工艺生产的活性凹凸棒石,其吸附、脱色性能比原矿或热活化的好,其产品脱色力一般为 200~220,因而其产品应用广泛。但湿法酸活化工艺流程复杂,耗水量大,能耗高,生产周期长,成本较高。酸活化工艺中的这些难题在工业化生产中至今仍未得到有效解决。

美国专利 US4120782(Cl208-305;ClOG25/12)报道了一种无水 HCl 气体活化法。在能加热的装置内,装入干燥过的凹凸棒石粉,再将 1% 的无水 HCl 气体通入其内,加热时可使凹凸棒石达到酸、热活化的目的。这种方法也可以提高凹凸棒石的脱色吸附能力,但仍小于湿法酸化效果,同时需要耐 HCl 蒸气腐蚀的特殊材料的活化设备。

4 凹凸棒石产品开发应用现状

凹凸棒石(特别是经过活化过程后的凹凸棒石)具有优越的流变性、吸附性能、催化剂和耐热性等性能,利用其这些优异性能,凹凸棒石在石油、化工、医药、建材、塑料等行业领域具有十分广泛的应用。

4.1 脱色、吸附方面的应用

天然凹凸棒石及活化后的凹凸棒石是优良的吸附剂,它不仅吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属阳离子,染料桃红类的大分子量极性有机分子(阳性),此外还吸附包括润滑油脂、醇、醛、芳香烃链等的大分子量化合物和大团块的微菌霉素等。 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属阳离子以及小半径的阳性极性有机分子的吸附主要受具负电性的吸附中心的影响,这些吸附中心包括了 Si

-OH 基团,异价类质同象置换产生的未配位 O^{2-} ,酸活化及热活化造成断键的 $Si-O^{2-}$ 或 $O^{2-}-Si$,晶格缺陷位的电荷不平衡等。

以凹凸棒石粘土为基本原料,经改性加工成 AP-I 型矿物吸附剂,具有吸附废矿物油中的酸、水和各种有机和无机杂质等功能。用其吸附剂在再生废变压器油、废机油、废柴油中,能够恢复和改善油品质量,使之达到部颁的运行油标准。在棉籽油精炼中,可以有效去除其中的色素和杂质,达到净化目的,能够降低净化成本,油质达到国家食用标准。

由于凹凸棒石结构中的三种水(沸石水、结晶水、结构水)在不同温度条件下呈规律性脱水复水变化,故经过适当热处理后的凹凸棒石也是一种优异的干燥剂,可广泛应用于食品加工和包装中。利用凹凸棒石粘土独特的结构和性能,加工成除臭剂,用于食品保鲜,比原有的活性炭吸附剂效果大为增强。该吸附剂不会破坏食品鲜度,对氨、一氧化碳、硫化氢以及其它一些有机气体等吸附性能很强。

合肥工业大学的张国生等人以凹凸棒石为主要原料研制的新型净化矿化剂能对饮用水进行有效的净化矿化处理。范文元、赵彩荣等人用凹凸棒石粘土吸附剂处理含铬(Cr^{6+})废水,使其排放达到国家规定的排放标准。

4.2 利用其流变性方面的应用

由于凹凸棒石晶体具有与纤维轴平行的(110)良好解理,以及层链状晶体结构和棒状-纤维状的细小晶体外形,使得凹凸棒石粘土在外加压力下(系统剪切力)能够充分分散,悬浮液具有非牛顿特征,它的性质取决于凹凸棒石的浓度、剪切力大小及 pH 值。

凹凸棒石粘土具有良好的胶体性、流变性和触变性。在离子型或非离子型溶液中能有效形成触变凝胶,在大多数有机溶液中,当用各种阳离子或非离子表面活性剂分散时,也会触变凝胶,表现出增稠和悬浮液特性。故凹凸棒石粘土也常用作钻井泥浆、胶体泥浆、悬浮剂、触变剂以及粘结剂等。

4.3 耐热性方面的应用

由于凹凸棒石具有的分散性好、耐热传导性强及集合体的孔结构分布等优良性能,郑自立等人研制成功了以凹凸棒石为主要成分的新型节能材料-SM 复合硅酸盐保温材料。这种保温材料可大大地

降低热损失,保温效果优于硅藻土及微孔硅酸钙等保温材料。AT型凹凸棒石保温涂料是安徽省建材设计研究院研制生产出的一种高效节能保温涂料,产品性能稳定,产品在全国50多家水泥厂几大类设备中普遍使用。

4.4 催化剂方面的应用

凹凸棒石不仅满足异相催化反应所需要的微孔和表面特征,影响反应的活化能和级数,利于有机反应中正碳离子化作用,同时还将产生酸碱协同催化反应,以及具有分子筛的择形催化裂解。典型的应用有丁烯解聚作用和异构化作用催化剂。此外,凹凸棒石还是良好的负载型催化剂载体,贵金属及大多数金属离子催化剂如Pt、Ni、Cu等可均匀分散在凹凸棒石的表面和内部孔道中。例如,国外报道用 $\text{AlCl}_3 - \text{CuCl} - \text{KCl}$ 催化剂,以粉碎的凹凸棒石粘土作载体,可以将乙烯经氯-氧反应生成1,2-二氯乙烷,收率大于99%。

4.5 其它方面的用途

除了上述应用之外,凹凸棒石还有其它许多重要用途。粒度 $<15\mu\text{m}$ 的凹凸棒石粘土可用于化妆品、牙膏、洗发精、分子筛、高级填料载体、去污剂、高级涂料的填料等,改性后的凹凸棒石可作橡胶和塑料的填料,代替石棉用于摩擦材料等。

5 凹凸棒石开发应用中存在的一些问题及发展方向

由于我国凹凸棒石粘土发现比国外晚得多,其研发、生产和加工水平也比较落后,再加上国家非金属矿加工业基础相对薄弱,因此,我国凹凸棒石粘土

产品主要应用于无机化工、建材行业、农业、食用油加工等领域,初级加工产品和低附加值产品比例较高,造成优质原料往往没有用于生产或无法大量生产高档产品。这就需要各地的凹凸棒石生产和加工企业针对其矿产特点,优选适当的选矿工艺、选矿设备、深加工工艺和设备,开发研制出高档的凹凸棒石产品,应用在一些高附加值产品行业(如化妆品、医药行业)中,开拓新的市场。这是凹凸棒石生产和加工行业今后的主要发展方向。另外目前国内市场上的产品品种单调,一般为高粘凹凸棒粉、抗盐粘土、猫砂、活性白土等。这些无法跟上凹凸棒石应用范围推广的要求,也无法满足用户对产品的越来越多、越来越高的使用要求。凹凸棒石生产和加工企业应该能够灵活调整产品结构,针对不同用户的不同要求不断研究开发新的凹凸棒石产品,满足市场需要,这也将是凹凸棒石生产和加工企业今后的发展方向之一。

参考文献:

- [1] 田煦,郑自立,易发成. 中国坡缕石矿石特征及物化性能研究[J]. 矿产综合利用,1996,(6).
- [2] 郑自立,宋锦新,易发成,等. 中国坡缕石[M]. 地质出版社,1997.
- [3] 冯启明,田煦. 凹凸棒石粘土的活化工艺浅析及其新工艺的探索[J]. 矿产综合利用,1999,(3).
- [4] 周杰,马毅杰. 挤压对凹凸棒石粘土胶体性能的影响及其机理[J]. 矿物学报,1999,(4).
- [5] 张国生. 凹凸棒石处理对其物性的影响[J]. 非金属矿,1988,(1).