

凹凸棒石环境矿物材料的制备及应用^①

千方群^{1,2}, 周健民^{1*}, 王火焰¹, 杜昌文¹, 陈小琴¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 机械力改性、物理改性和化学改性是凹凸棒石环境矿物材料制备的 3 种主要改性方法。机械力改性法和物理改性法工艺简单, 化学改性法效率高且在实际生产中应用较多, 但仅仅依靠一种改性作用目前尚难以满足环境应用领域对凹凸棒石矿物物理性能和化学性能的要求。因此, 深入系统地研究凹凸棒石环境矿物的基本性能, 揭示环境矿物的净化机理, 提出进一步提高环境矿物净化性能的改性工艺, 将有利于进一步扩大其应用领域。

关键词: 凹凸棒石黏土; 环境矿物材料; 机械力改性; 物理改性; 化学改性

中图分类号: X52; P579

凹凸棒石黏土是以凹凸棒石为主要矿物组成的一种天然非金属黏土^[1]。凹凸棒石(attapulgite), 又称坡缕石或坡缕缟石(palygorskite), 是具层链状结构的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 属硅酸盐类, 层状硅酸盐亚类, 黏土矿物族^[1]。凹凸棒石的理想结构式是 $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 具 2:1 型结构, 内部多孔道, 内外表面发达, 但它没有连续的八面体片, 与典型的 2:1 型结构不同, 它的主要特性是具有平行纤维隧道孔隙, 且孔隙体积占纤维体积的 1/2 以上, 持水性强, 但不具膨胀性, 阳离子交换量也非常低^[2]。我国这类矿种发现和利用较晚, 1976 年在江苏六合发现国内首例凹凸棒石黏土矿, 之后在全国 14 个省区发现凹凸棒石黏土矿点^[3]。目前我国已是凹凸棒石黏土的主要资源国和生产国之一, 江苏和安徽凹凸棒石黏土早已开采, 并有系列产品问世, 但与国外相比差距较大。由于凹凸棒石特殊的晶体结构和性质, 使之具有特殊的应用性能, 例如胶体性能、吸附性能、补强性能和载体性能等, 可广泛应用于化工、轻工、农业、纺织、建材、地质勘探、铸造、硅酸盐工业、原子能工业、环保及制药等领域^[4]。

凹凸棒石环境矿物材料是指由凹凸棒石及其改性产物组成的与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料^[5]。综合国内外研究现状来看, 凹凸棒石黏土在生产和应用方面的主要特点是: 大力发展深加工, 充分开发其本身的优

异性能, 增加或赋予矿物必要的特性, 以提高其利用性能和价值^[6]。凹凸棒石黏土的加工是指针对其用途, 利用各种方法或措施提高其纯度, 或改变其矿物结构、化学组成等, 进一步扩大或改善其应用范围, 其有效途径之一是改性。凹凸棒石环境矿物材料应用研究范围已经涉及到室内空气和工业废气净化, 印染、皮革、电镀、钢铁等行业废水治理以及生活废水、污染河水、综合废水的治理, 在环境污染治理中的应用已经取得一定实效和进展^[7-8]。鉴此, 本文回顾了凹凸棒石环境矿物材料制备过程中改性方法的国内外研究进展, 并提出凹凸棒石环境矿物材料研究的进一步发展趋向, 供有关研究者参考。

1 凹凸棒石环境矿物材料的制备

由于凹凸棒石具有广泛的应用前景, 目前国内外许多国家开展了对凹凸棒石性能的研究和改善, 因各行业利用凹凸棒石的目的不同, 所以不同学科开展凹凸棒石的研究及改性方法也不尽相同, 本文主要针对凹凸棒石黏土防治污染与修复环境的功能等环境属性, 对其改性方法分机械力改性(机械力活化)、物理改性和化学改性 3 大类介绍。

1.1 机械力改性

机械力化学法表面改性是利用超细粉碎及其他强烈机械力作用有目的地对矿物表面进行激活, 在一定程度上改变矿粒表面的晶体结构、溶解性能(无定形

①基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC40801085)、国家重点基础研究发展计划项目(2007CB109301)和国际植物营养研究所(IPNI)合作项目(Nanjing-10)资助。

* 通讯作者(jmzhou@issas.ac.cn)

作者简介: 千方群(1984—), 女, 安徽巢湖人, 博士研究生, 主要从事水体环境污染与控制研究。E-mail: fqgan@issas.ac.cn

化)、化学吸附和反应活性(增加表面的活性基团)等,主要包括超细粉碎和挤压。

1.1.1 超细粉碎 目前,超细粉碎的主要方法仍是机械法,其中以球磨法最为常见。

机械法超细粉碎过程不仅是物料粒度减小的过程,同时还伴有物料晶体结构和物化性质不同程度的变化^[9]。研磨能够显著影响凹凸棒石的孔径结构,有效地增加孔容,改善样品的传质效应,且显著提升样品的表面吸附能^[10]。凹凸棒石黏土质地较软,硬度只有 2.5 左右,在超细粉碎过程中其晶体结构和形貌很易发生变化。但是当颗粒的粒度减小至微米级后,粉碎难度大大增加,且因比表面积及表面能显著增大,微细颗粒极易再次团聚,形成“二次”或“三次”颗粒,晶体趋于非晶质化。为了防止颗粒的再团聚,获得更细的颗粒,提高粉碎效率,最有效的办法是加入助磨剂^[11]。研究表明,干法球磨过程中,凹凸棒石黏土团聚,粒度急剧上升,非晶质化加剧,棒晶结构遭到破坏,加入助磨剂有良好的助磨效果^[12];湿法球磨能有效保护凹凸棒石黏土的晶体结构,并可将凹凸棒石黏土粉碎至所需的晶状体^[9,12]。凹凸棒石活性很大程度上受粉碎时间的限制,同时,影响机械力活化作用强弱的因素还与粉碎设备类型、机械力作用方式、粉碎环境等有关。显然,仅仅依靠机械力活化作用目前还难以满足应用领域对凹凸棒石矿物物理性能和化学性能的要求。为解决这些问题,应综合考虑运用多段粉碎和多组合闭路粉碎装置,以及组合干燥等工艺措施。

1.1.2 挤压 挤压处理是一种较早研究并已被普遍使用的加工方法,最早大约可追溯至 20 世纪 40 年代初期^[13]。凹凸棒石本身的内部结构是致密而牢固地聚集在一起的,经过适当的机械力作用,其紧密结合的纤维束结构被松散和撕裂,内部显微结构被“膨松化”,并形成显微间隙与裂缝,使得凹凸棒石黏土在水等分散介质中更容易分散成细小的晶束或棒晶,亦即具有更好的分散性,从而使得凹凸棒石的胶体性能能够更容易地得到发挥^[13-14],但这并不能提高凹凸棒石黏土的极限粘度,只是使凹凸棒石黏土容易分散和容易达到极限粘度^[13];同时,随着凹凸棒石黏土解体分散成较细小的晶束,孔的总量均大幅度增加,孔容比原矿增加 50%,粉末样与片状样相比更富含较小的孔隙,挤压通过剪切力使棒晶之间解离并形成较为规则的网状孔隙结构,致使大孔相对较多^[10]。另外,通过对原矿及挤压试样的表面能特征分析,机械加工对表面能量的影响效应显著。挤压过程中会导致纤维状、棒状晶体的错断,晶体间通过高能表面间的联结也会

打开,因此造成高能表面的急剧增加^[10,14]。

1.2 物理改性——加热

物料干燥按其导热方式可分为两类:①依靠物料表面将热介质热量逐层传入物料内部使之升温,称为表面热传导加热法,即常规干燥法,其热介质可为热空气、蒸汽,以及远红外线辐射(热源)等;②依靠微波透入物料内,与物料的极性分子间相互作用转化为热能,使物料内各部分都在同一瞬间获得热量而升温,这种具有物料整体热源加热状况的称为微波加热干燥法,这两种加热方式及其热传导特性是迥然不同的^[15]。

1.2.1 焙烧 凹凸棒石在不同温度下发生的结构、形貌、性质变化规律是其材料科学应用研究的重要基础资料。研究表明,凹凸棒石在温度 $<150^{\circ}\text{C}$ 时脱失吸附水和沸石水, 300°C 脱去部分结晶水;随着焙烧温度的升高,在 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时,凹凸棒石随着结晶水和结构水的脱除发生结构折叠; $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 处理的凹凸棒石的形态表现出收缩弯曲,出现烧结现象^[1]。天然凹凸棒石的比表面积约为 $140\sim 210\text{ m}^2/\text{g}$,经高温焙烧,比表面积能够显著增加,甚至达到 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上。但当温度升高到一定程度,如焙烧超过 600°C 时,比表面积就会出现下降趋势,这可能是因为温度过高,凹凸棒石失去部分结构水或羟基脱出引起孔洞塌陷、纤维束堆积,针状纤维束紧密烧结在一起,孔隙容积和比表面积减小,致使吸附能力减弱。一般凹凸棒石活化温度不宜超过 500°C ,选择 300°C 左右为宜,活化时间不宜超过 3 h ^[3]。

1.2.2 微波加热 微波能转化为热能具有即时性,对物料加热无情性,只要有微波辐射,物料即刻得到加热,反之,物料就得不到微波能量而停止加热,这种使物料能瞬间得到或失去加热动力(能量)来源的性能,符合工业连续自动化生产加热要求^[15]。并且微波加热能够加快多孔介质内部的传质速度,消除内扩散的影响^[3],加热过程中无需对热介质、设备等做预加热,从而避免了预加热额外能耗,微波能量利用率高。因此,微波活化凹凸棒石,能够改善加热质量,缩短加热时间、节省能源、降低成本,并且因为微波加热均匀快速,可能会达到更好的活化效果^[15]。至今为止,微波改性凹凸棒石的方法还少有报道,鉴于微波本身的特点与其在其他领域的应用,将凹凸棒石微波改性与其它改性方法相耦合可能具有很大的应用前景。例如,目前有机物污染严重,凹凸棒石的有机化应用前景广阔,可以考虑应用微波有机化凹凸棒石的改性方法。

1.3 化学改性

1.3.1 无机改性 无机凹凸棒石黏土的制备方法一般为加入各种无机化合物形成无机复合物，多为加入各种无机酸。

(1) 酸改性。酸处理是凹凸棒石黏土常用的改性手段，其目的是提高凹凸棒石的吸附性能和脱色性能、催化性能等。凹凸棒石黏土酸化过程为杂质去除→晶簇分散→离子溶出→孔道疏通→表面增加的机制^[6]。凹凸棒石在酸处理过程中由于四面体和八面体不均匀、不连续溶解，部分八面体对四面体起支撑作用，在酸蚀较弱的阶段，八面体阳离子和少量四面体溶解导致凹凸棒石孔道开放和直径扩大，比表面积增加^[1]。同时凹凸棒石的孔道中常含有其他伴生矿物等杂质，酸化处理可除去分布于凹凸棒石黏土孔道中的杂质，使孔道疏通，增大孔容积。一般来说，酸改性凹凸棒石比表面积随着酸含量的增加、改性时间的增长而增大。但是如果酸含量过大，凹凸棒石中八面体阳离子近乎于完全溶解时，四面体结构失去支撑引起结构塌陷，会引起比表面积下降^[1,3]。

根据酸种类的不同，酸改性包括硫酸法、盐酸法、硝酸法、磷酸法、硫酸-盐酸混合法等。一般认为盐酸法较易活化、洗涤，硫酸法成本较低，目前国内主要采用盐酸法、硫酸法或硫酸-盐酸混合法。酸处理的影响因素主要有凹凸棒石黏土类型、酸浓度、活化时间和温度等，不同成因的凹凸棒石黏土与酸反应有差异，不同酸浓度下凹凸棒石黏土存在不同的活化机理，且随着反应时间的延长，其在酸中的溶解行为也不相同^[6,16]。研究表明，酸活化凹凸棒石的吸附能力大大提高，对菜油的脱色力约为原土的1~5倍左右^[17]，对印染废水的脱色能力可达到635 ml/g，COD的去除率为82%^[18]，并能有效去除菜油^[17]和肉鸡日粮^[19]、肉鸭日粮^[20]中的黄曲霉素。硫酸、盐酸和硝酸均能不同程度地提高凹凸棒石对重金属的吸附能力^[21-27]，且4 mol/L的硫酸、3 mol/L的盐酸和4 mol/L的硝酸改性后的凹凸棒石对水溶液中重金属离子去除率接近100%^[21-23]；1 mol/L磷酸改性能大幅度提高凹凸棒石黏土对染料和酚等污染物的吸附能力^[28]；酸改性凹凸棒石黏土可以固定脂肪酶^[29]，还可以用作有机污染物的降解催化剂^[30]。但目前为止，还没有对不同酸改性的凹凸棒石吸附同一种污染物的优劣进行比较的研究，哪种酸的改性效果最好也不清楚，因此，需要根据使用目的不同、污染物的不同，选择不同的无机酸对凹凸棒石进行改性以达到预期的目的。

(2) 其它无机改性。随着污染物种类越来越复杂，

根据应用的需要，凹凸棒石改性剂的种类也越来越多样化，包括碱盐、稀土元素、金属元素等。栾兆坤等^[31]利用表面包裹氧化铝层的凹凸棒石黏土吸附剂，进行了除F动态柱吸附效能试验，其F去除率可达95%以上，吸附饱和后的吸附剂经再生处理后仍具有较高的吸附性能。王今明等^[32]研究了质量分数8%的氢氧化钠溶液改性凹凸棒石在不同环境条件下对模拟核素Cs的吸附性能，结果表明改性凹凸棒石的面网间距增大，吸附能力得以提高，研究结果为中低放射性核废物处置提供一定的参考依据。稀土改性的凹凸棒石黏土吸收液还可以成为一种较为理想的柴油机尾气吸收剂，对柴油机尾气污染物的脱除效果良好^[33]。

1.3.2 有机改性 用于凹凸棒石黏土有机改性的试剂种类繁多，有偶联剂、表面活性剂、有机胺、有机酸，例如：硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、乙醇胺、三乙醇胺等^[34]。

阳离子型表面活性剂与凹凸棒石黏土之间主要以离子交换机理进行，有机阳离子与凹凸棒石黏土中的可交换阳离子发生交换而与凹凸棒石结合在一起，凹凸棒石表面的负电性也产生对有机阳离子的吸附，从而使大分子有机物覆盖于凹凸棒石的表面，进而改变凹凸棒石的表面性质，将无机凹凸棒石黏土改性成为具有亲油性的有机凹凸棒石黏土^[3]。有机凹凸棒石黏土的制备通常以季铵盐阳离子表面活性剂对其改性。由于季铵盐阳离子主要通过离子交换吸附与凹凸棒石发生作用，生成凹凸棒石黏土-有机表面活性剂复合体，大分子量有机基团取代了原有的无机阳离子，凹凸棒石颗粒表面也因各种活性中心的存在而吸附一部分有机物。同时晶格内外的部分结晶水和吸附水被有机物取代，从而改善了凹凸棒石黏土的疏水性，也增强了去除有机污染物的能力。但随着季铵盐加入量的增加，凹凸棒石可出现超当量的离子吸附，超当量吸附的有机阳离子可通过范德华力在凹凸棒石表面形成“双重层”使外层表面活性剂亲水基朝外，反而导致疏油性增加^[3]。

有机凹凸棒石黏土的制备按工艺又可分为传统搅拌法和超声波法两种。传统搅拌法流程简单、操作容易，是较常用的一种凹凸棒石有机改性工艺。一定量的改性剂与凹凸棒石混合在一定温度下水浴振荡，不断搅拌一定时间，一般为2h左右，水洗、抽滤、干燥、研磨和过筛得到有机凹凸棒石。包军杰等^[35]采用传统搅拌法，用十六烷基三甲基溴化铵和溴代十六烷基吡啶等有机阳离子剂作为改性剂，对凹凸棒石表面

进行改性, 结果表明改性能大大提高凹凸棒石对苯酚的吸附率。超声波法是较传统搅拌法先进的一种方法。由超声波发生器发出的高频振荡信号转换成高频机械振荡而传播到介质, 并通过液体介质向四周传播, 由于超音频纵波传播的正压区和负压区交替作用, 产生成千上万个超过 100 MPa 的微小气泡并随时爆破, 产生“超声空化”。空化作用更容易实现反应物均匀混合, 消除局部含量不匀, 提高反应速度, 刺激新相的形成^[3]。黄健花等^[36]采用超声波技术, 用十八烷基三甲基氯化铵作为改性剂对凹凸棒石进行改性, 结果表明, 经超声波有机改性的凹凸棒石苯酚去除率可达酸处理凹凸棒土的 80 倍以上, 是传统搅拌有机改性凹凸棒土的 1.5 倍。

1.3.3 复合改性 天然凹凸棒石黏土杂质含量较高, 杂质的存在削弱了凹凸棒石的原有性能, 比如影响其吸附性、胶体性和脱色性等, 使用时有一定的局限性, 无法达到良好的效果, 而单独改性方法也往往达不到应用要求, 因此采用多元复合改性愈来愈受到人们的关注。已见报道的改性方法主要有: 酸热复合、热盐复合、酸热盐改性、微波有机改性等。例如, 物理改性和微波有机改性结合方法改性的凹凸棒石黏土对苯酚的去除率可达 99% 以上, 而凹凸棒石黏土原土对苯酚的吸附性能较差, 通常只有 20% 左右; 单纯的酸活化、热活化及有机改性土对苯酚的去除率通常都只在 60% ~ 80%, 处理后废水的苯酚量仍达不到国家规定的排放标准^[37]。将超声分散制得的纳米凹凸棒石颗粒有机化, 通过引入表面修饰层, 可以有效地阻止粒子的长大和相互之间的团聚, 将此种改性后的有机纳米凹凸棒石与聚合物复合时, 可使聚合物获得其他优异的物理、化学及力学性能^[38]。研究还表明, 酸热稀土联合改性的凹凸棒石因镧含量的不同, 其耐热性能存在显著的差异。因此, 通过对凹凸棒石黏土的物理改性结合各种化学改性, 突破了传统凹凸棒石黏土单因素改性的不足, 改善了凹凸棒石黏土的应用性能, 扩大了其应用范围。

2 凹凸棒石环境矿物材料的应用

2.1 水污染治理

2.1.1 重金属废水 凹凸棒石环境矿物材料可用于处理含有重金属离子的废水。赵彩荣等^[40]研究表明, 在 pH = 1 的含 Cr 废水中加入质量分数为 8% 的经活化的凹凸棒石黏土, 20℃ 下搅拌 60 min, Cr 的净化率达 99.75%, 滤液中残留的 Cr 可达到国家排放标准。秦非等^[41]利用凹凸棒石黏土 (AT) 和石英砂 (SS) 制成新

型复合颗粒吸附剂, 对含 Pb 废水进行了静态和动态吸附实验, 结果发现 AT-SS 颗粒具有良好的稳定性和除 Pb 效果, 在静态实验中, Pb 的吸附量可达 500 mg/g 以上, 反应 15 min 内即可达到平衡; 在动态实验中, 吸附容量约为 60 mg/g, 穿透时间为 20 h, 回收率为 48.3%。张宇等^[42]利用活化过的凹凸棒石黏土粉末处理含 Ni 废水时发现, 当土水比为 1 : 1500 时, 吸附率已达 100%, 处理同量的废水, 凹凸棒石用量少于硫铁矿和改性的膨润土, 由于凹凸棒石价格更低, 所以更有实用价值; 另外还发现, 凹凸棒石黏土吸附含 Ni 废水时, 其适用 pH 范围很广。

2.1.2 富营养化水体 N、P 等营养成分的富集是导致水体富营养化的根本原因, 如何有效控制并设法去除水体中的 N、P 日益显得重要^[43]。但不同矿物组成的凹凸棒石黏土对氨氮污染水体的吸附净化性能不同, 其中以含蒙脱石的凹凸棒石黏土的 P 吸附性能较强, 其对畜禽废水的氨氮去除率可达到 75.1%^[44]。酸处理的凹凸棒石黏土对 PO_4^{3-} 的吸附量比原土提高了 6 倍, 而碱处理的凹凸棒石黏土对 PO_4^{3-} 的吸附量则提高了 16 倍多, 特别是经过高浓度碱长时间处理的凹凸棒石黏土具有较高的除 P 效果^[45]。热活化^[46]、酸化改性或酸热处理^[47]的凹凸棒石黏土具有更高的 P 素吸附容量和更快的吸附速率, 但对 P 的吸附容量随 pH 升高而下降。董庆洁等^[48]用含有氧化硅、Al、Fe 的硅酸盐无机矿黏土-凹凸棒黏土与 MgCl_2 反应制成的复合吸附剂对 P 具有很强的吸附性能, 在 PO_4^{3-} 初始浓度为 100 mg/g 时, 常温条件下, pH = 5.4 时可获得最大吸附容量为 34.8 mg/g, 而热力学数据同时还表明, 在吸附剂固体表面与被吸附的 PO_4^{3-} 之间除了有物理吸附外, 还有很强的化学吸附, 故在浓度较低的碱性溶液中即可回收 PO_4^{3-} 。这种吸附剂因为成本低廉, 操作简便, 所以应用前景非常广阔。

2.1.3 有机废水 改性凹凸棒石对印染废水具有较好的处理效果, 在最佳处理条件下, COD 去除率 > 70%, 色度去除率 > 90%, 优于常见的无机混凝剂^[49-52]。热活化^[17]、复合改性^[53]凹凸棒石对阳离子染料生产废水均具有较好的处理效果, 复合改性凹凸棒石的脱色率和 COD 去除率分别达到 87.5% ~ 99.8% 和 45.4% ~ 72.3%, 其处理成本不及粉末活性炭相应费用的 5%; 且酸热复合改性凹凸棒石黏土研制的催化氧化剂还可用于印染废水中间体废水的处理^[54]。以凹凸棒石黏土为主要原料制成的吸附剂对癸二酸单钠盐溶液具有较好的脱色效果, 并对萃取后的癸二酸生产废水有较好的吸附处理效果; 在选定的条件下, 其脱色率达 85.3%,

癸二酸单钠盐产率达 92.0%，比活性炭脱色时产率提高约 12%，该吸附剂经过脱色、再生可反复使用 12 次，其脱色率无明显下降，总损失率仅为 3.3%，且再生操作方便简单、劳动强度低，可望代替活性炭脱色；对萃取后的癸二酸生产废水进行吸附时，COD 和酚类的去除率分别达到 99.3% 和 99.2%^[55]。有机改性凹凸棒石黏土对苯的吸附容量和去除率可比原土均提高 2 倍多^[56]，溴化十六烷基三甲胺（CTMAB）改性的凹凸棒石黏土对水中酚的去除率达 88.5%，且有机土可以反复再生使用^[57]；十六烷基三甲基铵离子（HDTMA）改性后的凹凸棒石黏土可以有效地吸附模拟地下水中的苯系物，吸附量比原土高出几十甚至几百倍^[58]。周平等^[59]利用天然凹凸棒石黏土处理造纸黑液，其 COD 去除率 > 50%，且以处理废液后的凹凸棒石沉渣为主要原料，通过不同配方和不同工艺条件可烧制出性能合格的建筑陶瓷。

2.1.4 特殊污染水体 凹凸棒石黏土对某些特种工业废水亦具有较好的处理效果。朱振海等^[60]研究发现，当凹凸棒石吸附剂用量为 16 g/kg 时，可使含毒（黄曲霉毒素 B₁，即 AFTB₁）质量分数为 $50 \times 10^{-9} \sim 250 \times 10^{-9}$ 的菜籽油净化后的残留 AFTB₁ < 5×10^{-9} （阴性）；当凹凸棒石用量为 32 g/kg 时，对含毒质量分数高达 500×10^{-9} 级的油品也可使其呈阴性。凹凸棒石去毒吸附剂对含 AFTB₁ 的油品选择吸附性强，在含毒浓度高的情况下，一次去毒净化，即可达到国家卫生标准，同时又可实现脱色、脱臭的效果。

凹凸棒石及其活化产品对严重有机污染河水的色度、挥发酚、油、NH₃-N、COD_{Cr}^[61]等及阳极电泳漆废水的 COD 和色度均有明显的去除作用^[62]，当与某些混凝剂组合使用时，对 SS 和 COD 的净化呈明显的增强作用，从而使污染河水的整体水质大大改善，其中某些水质指标可达到我国地面 I 级、II 级的质量标准。朱继存^[63]利用凹凸棒石黏土投料-活性污泥法处理城市废水，结果发现用活化过的凹凸棒石黏土做投料，采用完全混合活性污泥法处理城市废水具有较好的处理效果，并且可以通过增加投料量提高处理效果，和投加活性炭粉末相比，该法具有价格低廉、处理效果好等优点。栾兆坤等^[31]利用表面包裹了氧化铝层的凹凸棒石吸附剂，进行了除 F 动态柱吸附效能实验，其 F 去除率可达 95% 以上，累计 F 吸附容量可达 10.55 mg/g，吸附饱和后的吸附剂再生后仍具有较高的吸附性能。胡涛等^[64]利用改性凹凸棒石对含 F 废水进行处理，考察了热改性条件及纯化凹凸棒石不同 pH 值、凹凸棒石投加量、吸附时间等因素下对 F 去除率

的影响。结果表明，热改性凹凸棒石对含 F 量高达 100 mg/L 的废水都有较好的处理能力，F 去除率可达 93.68% 以上，处理后的废水符合国家许可排放标准。张国生^[65]以凹凸棒石黏土为主要原料，添加多种矿物质制成了净化效果好、矿化作用强、具有良好耐水性的人工矿化剂，这种矿化剂能对饮用水进行有效的净化矿化处理，其作用大小的影响因素是与净化矿化剂的类型、用量，水的流速、流量、静置时间及温度有关；经这种矿化剂处理的自来水含有 10 多种人体必需的常量元素和微量元素，其中 Zn、I、Li、Sr 等均达到 GB8537-1987“饮用天然矿泉水标准”，且有重金属和细菌学指标大大低于国家天然矿泉水标准。自来水经过凹凸棒石净化矿化剂处理后成为清澈、味甘，可直接冷饮的优质人工矿泉水，其水质可与天然矿泉水相媲美。

2.2 大气污染治理

大气污染具有不可见性、广泛性和无国界性的特点，凹凸棒石因比表面积大、吸附性强，作为吸附过滤材料广泛应用于净化污染空气。以凹凸棒土为主要原料制备的吸附干燥剂可用于环境的除湿，室内空气的净化；以优质凹凸棒原矿配以适量的膨润土为主要原料经过粉磨、造粒、焙烧，制成一种高强度的颗粒，可用于吸附空气中的有机磷、硫化氢及大气中痕量的气态甲苯和丁醇，用于工厂、农牧场、罐头厂、屠宰场、制革厂、汽车修配厂及货栈等场所，能除去脂肪、油污和臭味，以保持地面或其他表面的环境清洁，与以活性炭为主要原料的同类产品相比，具有成本低、生产工艺简单、不会产生二次污染等特点^[4]。凹凸棒石黏土吸收液具有胶体特性，还可改善碳烟颗粒的润湿性能，并对 NO_x、SO₂ 的氧化具有催化作用，因而对尾气中的碳烟颗粒物、NO_x、SO₂ 等污染物具有良好的脱除效果。稀土改性凹凸棒石黏土吸收液更是一种较为理想的柴油机尾气吸收剂，对柴油机尾气污染物的脱除效果良好，实验条件下，碳烟的脱除率为 71.3%，NO_x 的脱除率可达 90.6%，SO₂ 和 HC 的脱除率均 > 90%，该净化技术已成功应用于工程中^[33]。

2.3 土壤污染修复

在重金属污染土壤原位修复中，利用黏土矿物钝化土壤中的重金属是一种有效的技术。凹凸棒石具有独特的孔结构，同时，针、棒状晶体粒子构成的聚集体发育有大小不一的间隙孔。在晶体化学组成上，由于 Al 可能对 Si 的部分替代以及配位八面体边缘位置 Mg²⁺ 的存在，造成了凹凸棒石晶体对金属离子的可置换性。另外，凹凸棒石普遍存在晶格缺陷以及晶体生

长缺陷, 这些缺陷可成为有效的负电荷中心而吸附金属离子。这些固有的结构特征使凹凸棒石表现出较好的吸附性能, 以及较大的比表面积和分散性能。因此, 可利用凹凸棒石的吸附能力, 通过离子交换作用, 固定土壤中的重金属, 防止其在土壤中迁移与转运。研究表明, 凹凸棒石对有毒重金属 Cd 有很好的吸附作用, 且随着 Cd 浓度的增加, 其对 Cd 的吸附量增大; 在 Cd 污染土壤中添加少量的凹凸棒石可使玉米的 Cd 中毒程度降低, 促进玉米生长^[66-67]。

2.4 固体废物和放射性核废物处理

凹凸棒石黏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, 一旦烧结, 便可阻止放射性物质的渗漏, 例如, 用凹凸棒石黏土和水泥使放射性废料固化, 再用硅烷烷聚合物封装, 或直接埋入土中, 均能达此目的^[4]。

曾明果^[68]认为, 将凹凸棒石加工成粉状, 针对不同的废液, 采用不同的活化方法, 可获得一系列特效产品, 可将放射性元素离子质量分数为 10×10^{-3} 的废液, 处理到 $< 5 \times 10^{-6}$ 的低量环境允许值。吸附了核废料的黏土可经水泥等固化, 再简单密封、埋藏, 具有明显的经济和环境效益。唐方华^[69]发现, 200 目的凹凸棒石黏土对 Cs 具有较好的吸附效果。宋金如等^[70]研究凹凸棒石黏土吸附 U 的性能, 并采用交换柱, 处理了实验室含 U 废水, 使 U 的去除率达到 99.5%, 不仅排放液中 U 的残余浓度小于国家规定的排放允许量(0.05 mg/L), 而且柱上的 U 可用质量分数为 5% 的 HCl 解析, 用化学法回收, 交换柱液可反复使用, 该方法操作简单, 成本低廉, 有可能处理大量含 U 废水。

2.5 环境载体材料

凹凸棒石在晶体化学组成上广泛存在异价类质同晶置换及配位八面体边缘 Mg^{2+} 占位特点, 且普遍存在晶格缺陷及晶体生长缺陷, 这些缺陷可成为晶体表面能高聚集区中心和强吸附位点, 这些固有的结构特征造成了凹凸棒石晶体有较强的金属离子可置换性, 使凹凸棒石与其他无机载体相比, 表现出更好的吸附性能, 以及大的比表面积和分散性, 使之作为载体具有更广阔的前景。

胡春等^[71]通过浸渍方法将氧化钛粘接在凹凸棒石粒径表面, 结果表明, 质量分数为 2% 的 TiO_2 /凹凸棒石具有较高的活性和稳定性, 对偶氮染料和废水进行光催化降解时发现脱色率高达 100%, COD 和 TOC 去除率分别为 69% 和 63%。胡发社等^[72]用硝酸银溶液和经过盐酸活化过的凹凸棒石黏土制成了热

分解温度高、稳定性好、安全性好、抗菌能力强、性能持久的新型无机抗菌剂——载银抗菌剂, 这种抗菌剂在日常生活中有着极为广泛的应用。Koga 等^[73]将活化过的凹凸棒石黏土制成颗粒状, 用以固定酶, 结果发现这种载体具有较好的耐酸性; 并且经凹凸棒石黏土固定的酶具有较好的活性^[73-74]。凹凸棒石为载体加载钛氧化物制成的重复使用的固体催化剂, 能够提高臭氧的氧化效果, 对人工模拟染料废水进行复合催化氧化处理, 取得了较好的效果。在 $pH = 11$, 人工合成染料废水浓度为 400 mg/L 的条件下, $m(TiO_2) : m(\text{凹凸棒石})$ 为 1 : 20 的 Ti-凹凸棒石催化剂使臭氧氧化效率(以 COD 去除率计)从 21.5% 提高到 73.8%, 重复使用 3 次后, TiO_2 流失率和 COD 去除率都较满意^[75]; 且 $Cu^{[76]}$ 、 $Ag^{[77]}$ 改性凹凸棒石为载体加载钛氧化物, 还可用于亚甲基蓝降解脱色。

3 结语

利用天然矿物治理污染与修复环境是建立在充分利用自然规律的基础上, 体现天然自净化的特色。凹凸棒石黏土因具有较大的比表面积而表现出良好的吸附性, 在污染治理和环境修复领域中发挥着独特的作用, 并在污染治理的规模、成本、工艺、设备、操作、效果及消除二次污染等方面具有明显的特点和较大的优势。目前美国等国已经可以生产超过 100 余种凹凸棒石产品, 而我国仅开发出 10 余种, 且真正用于实际工程中的实例很少, 所以应深入系统地研究凹凸棒石环境矿物的基本性能, 揭示环境矿物的净化机理, 开发环境矿物的净化性能, 将有利于进一步扩大其应用领域。

参考文献:

- [1] 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学. 北京: 科学出版社, 2004: 160-162
- [2] Dixon JB, Weed SB. Minerals in soil environments. Soil Science Society of America Book Series, 1989
- [3] 赵萍, 姚莹, 林峰, 张春霞. 凹凸棒石改性方法及其应用现状. 化工生产与技术, 2006, 13(5): 47-49, 55
- [4] 胡涛, 钱运华, 金叶铃, 梅莉. 凹凸棒土的应用研究. 中国矿业, 2005, 14(10): 73-76
- [5] 高平, 申俊峰, 赵瑞华, 等. 环境矿物材料. 北京: 化学工业出版社, 2008: 116-117
- [6] 刘云, 董元华, 马毅杰. 坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(4): 351-358
- [7] 陈天虎. 凹凸棒石粘土吸附废水中污染物机理探讨. 高校地质

- 学报, 2000, 6(2): 265-270
- [8] 董元华, 沈培友, 马毅杰, 王慎强, 江玉平. 凹土在环境治理中的应用研究进展. 中国凹凸棒石粘土科技高层论坛会刊, 2007
- [9] 金叶玲, 钱运华, 朱洪峰, 姚虎卿, 赵宇培. 超细粉碎对凹凸棒石粘土晶体结构及形貌的影响. 非金属矿, 2004, 27(3): 14-15, 27
- [10] 孙亦彬, 陆现彩, 尹琳, 熊飞, 赵连泽. 初级加工对凹凸棒石矿产品表面性质及孔结构的影响. 中国非金属矿工业导刊, 2004(4): 29-31
- [11] 郑水林著. 超细粉碎. 北京: 中国建材出版社, 1999
- [12] 金叶玲, 钱运华, 朱洪峰, 赵宇培, 姚虎卿. 凹凸棒石粘土助磨超细粉碎的研究. 化工矿物与加工, 2005(8): 11-12
- [13] 周杰, 马毅杰, 刘兰俊, 刘逊芬. 挤压对凹凸棒石粘土胶体性能的影响及其机理. 矿物学报, 1999, 19(4): 405-412
- [14] 王松. 机械挤压对凹凸棒石粘结合性能的影响. 中国非金属矿工业导刊, 2005(3): 23-24
- [15] 王绍林. 微波加热原理及其应用. 物理, 1997, 26(4): 232-237
- [16] Suárez Barrios M, Flores Gonzalez LV, Vicente Rodríguez MA, Martín Pozas JM. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. *Applied Clay Science*, 1995, 10(3): 247-258
- [17] 李虎杰, 郑自立. 坡缕石粘土的吸附性能研究. 矿产综合利用, 2002(5): 24-27
- [18] Guo XL, Yao YD, Yin GF, Kang YQ, Luo Y, Zhuo L. Preparation of decolorizing ceramsites for printing and dyeing wastewater with acid and base treated clay. *Applied Clay Science*, 2008, 40 (1/4): 20-26
- [19] 夏枚生, 胡彩虹, 许梓荣, 叶瑛. 酸活化坡缕石对肉鸡日粮中黄曲霉毒素B₁的去毒效果. 中国兽医学报, 2005, 25(1): 107-110
- [20] 夏枚生, 许梓荣, 胡彩虹, 叶瑛. 改性坡缕石对肉鸭日粮中黄曲霉毒素B₁的去毒作用及机理. 畜牧兽医学报, 2005, 36(1): 21-27
- [21] 王红艳, 张艳, 周守勇, 张莉莉, 赵宜江. 硫酸改性凹凸棒粘土的性能表征及吸附Pb工艺研究. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2005, 4(1): 47-50
- [22] 王红艳, 周守勇, 张艳, 赵宜江, 张莉莉. 改性凹凸棒石粘土及其吸附Cd工艺的研究. 淮阴工学院学报, 2005, 14(1): 80-82
- [23] 王红艳, 赵宜江, 张莉莉, 张艳, 周守勇. 改性凹凸棒石粘土吸附工艺的研究. 电镀与环保, 2005, 25(4): 35-37
- [24] 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 冯有亮, 王诗生. 盐酸活化纯凹凸棒石吸附Cr³⁺的性能研究. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2004, 27(6): 611-614
- [25] 王红艳, 张莉莉, 张艳, 周守勇, 赵宜江. 酸处理对凹凸棒石粘土表面及其吸附Hg(II)的影响. 应用化工, 2005, 34(2): 94-96
- [26] Wang WJ, Chen H, Wang AQ. Adsorption characteristics of Cd (II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology*, 2007, 55: 157-164
- [27] Chen H, Zhao YG, Wang AQ. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149: 346-354
- [28] 陈天虎. 改性凹凸棒石粘土吸附性能对比实验研究. 工业水处理, 2000, 20(4): 27-29
- [29] Huang JH, Liu YF, Wang XG. Influence of differently modified palygorskites in the immobilization of a lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2008, 55: 49-54
- [30] Beena J, Swapankumar G, Padmaja P, Lalithambika M. A facile 1,2 proton migration of chalcone epoxide using acid activated palygorskites. *Catalysis Communications*, 2005, 6: 573-577
- [31] 栾兆坤, 马钢平, 赵春禄. 改性凹凸棒氧化膜吸附剂的除氟性能. 大连铁道学院学报, 1998, 19(2): 27-31
- [32] 王金明, 易发成. 改性凹凸棒石表征及其对模拟核素Cs的吸附研究. 非金属矿, 2006, 29(2): 53-55
- [33] 邹建国, 钟秦. 用稀土改性凹凸棒石粘土净化柴油机尾气. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 1028-1031
- [34] 马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展. 材料导报, 2006, 20(9): 43-46
- [35] 包军杰, 余贵芬, 蒋新, 彭伟. 改性凹凸棒石对模拟含酚废水处理机制的研究. 环境化学, 2006, 25(1): 37-40
- [36] 黄健花, 王兴国, 金青哲, 刘元法. 超声波有机改性凹凸棒土的苯酚吸附性能研究. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(9): 25-28
- [37] 齐治国, 史高峰, 白利民. 微波改性凹凸棒石粘土对废水中苯酚的吸附研究. 非金属矿, 2007, 30(4): 56-59
- [38] 宋仁峰, 杨利营, 盛京, 沈宁祥, 康文韬. 纳米凹凸棒土的表面修饰及表征. 硅酸盐通报, 2003, 22(3): 36-38
- [39] Melo DMA, Ruiz JAC. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalyst. *Alloys and Compounds*, 2002 (344): 352-355
- [40] 赵彩荣, 范文元. 利用凹凸棒石粘土吸附处理含铬废水. 化工环保, 1989, 9(4): 248-249
- [41] 秦非, 许鸥泳, 蒋挺大. AT-SS复合颗粒吸附剂的制备和除铅性能研究. 环境科学, 1996, 17(4): 47-50
- [42] 张宇, 赵剑英. 凹凸棒土处理含镍废水的研究. 江苏化工, 1997, 25(1): 48-49
- [43] 贾晓燕. 废水除磷技术的研究进展. 重庆环境科学, 2003, 25(12): 191-192

- [44] 王雅萍, 刘云, 董元华, 马毅杰. 凹凸棒石粘土对氨氮废水吸附性能的研究. 农业环境科学学报, 2008, 27(4):1525-1525
- [45] 邱菲. 凹凸棒石粘土吸附剂除磷酸盐的研究. 矿产综合利用, 1995(5): 26-30
- [46] Gan, FQ, Zhou, JM, Wang, HY, Du, CW, Chen, XQ. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. Water Research, 2009, 43(11), 2907-2915
- [47] Ye HP, Chen FZ, Sheng YQ, Sheng GY, Fu JM. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto modified palygorskites. Separation and Purification Technology, 2006, 50(3): 283-290
- [48] 董庆洁, 邵仕香, 李乃瑄, 郭星, 孟欣. 凹凸棒土交合吸附剂对磷酸根吸附行为的研究. 硅酸盐通报, 2006(2): 19-22
- [49] 张国生, 范文元, 梅万芳, 陈天虎. 凹凸棒石型净水剂处理印染废水的研究. 合肥工业大学学报(自然科学版), 1992, 5(1): 86-91
- [50] 范文元, 史小农. 凹凸棒石吸附剂处理印染污水. 化学工程师, 1989 (4): 13-16
- [51] 王连军, 黄中华, 孙秀云, 刘晓东, 靳建永. 改性凹凸棒土处理染色废水研究. 南京理工大学学报, 1998, 22(3): 240-243
- [52] Rudenko VM, Tarasevich YI. Kinetics and dynamics of adsorption of anionic dyes on a coal mineral sorbent. Khim Technology, 1993, 15(11-12): 715-718
- [53] 裘祖楠, 翁行尚, 李勇, 蔡明星, 赵德昌. 活化凹凸棒石对阳离子染料的脱色作用及其应用研究. 中国环境科学, 1997, 17(4): 373-376
- [54] 汪开明, 周华为, 黄永平, 曹平安. 凹凸棒石催化氧化及处理燃料中间体废水的研究. 安徽化工, 2006, (4): 37-40
- [55] 魏凤玉, 邓传芸, 虞文良. 癸二酸生产中单钠盐溶液的脱色及萃取—吸附法处理含酚废水. 中国环境科学, 1998, 18(4): 371-373
- [56] 惠天凯, 裘祖楠, 汪学才. 改性凹凸棒土对水溶液中苯的吸附研究. 上海环境科学, 2000, 19(7): 317-318
- [57] 彭书传, 魏凤玉, 周元祥, 崔康平, 汪承忠, 黄金梅. 有机凹凸棒粘土吸附水中苯酚的试验. 城市环境与城市生态, 1999, 12(2): 14-16
- [58] 李万山, 高斌, 冯建坊, 王晓蓉. HDTMA改性粘土对模拟地下水中苯系物的吸附. 中国环境科学, 1999, 19(3): 211-214
- [59] 周平, 王寻, 姚礼. 利用天然矿物处理造纸黑液. 地学前缘, 2000, 7(2): 541-545
- [60] 朱振海, 郑茂松, 孙新友, 崔明高. 凹凸棒石粘土净化含强致癌物质黄曲霉毒素B₁油脂工艺技术研究. 非金属矿, 1998, 21(6): 15-17
- [61] 裘祖楠, 姚振淮, 漆德瑶. 用凹凸棒石净化污染河水的研究. 上海环境科学, 1993, 12(10): 14-16
- [62] 裘祖楠, 沈祖勤, 詹洪新. 凹凸棒石处理电泳漆废水研究. 上海环境科学, 1994, 13(11): 10-13, 45
- [63] 朱继存. 凹凸棒石粘土处理城市废水的实验. 江苏地质, 2000, 24(3): 157-160
- [64] 胡涛, 张强华, 李东, 金叶玲. 改性凹凸棒石黏土处理含氟废水研究. 非金属矿, 2006, 29(3): 52-55
- [65] 张国生. 凹凸棒石净化矿化饮用水的研究. 水处理技术, 1997, 23(1): 55-59
- [66] 杨秀敏, 胡桂娟. 凹凸棒石修复镉污染的土壤. 黑龙江科技学院学报, 2004, 14(2): 80-82
- [67] 戴荣玲, 章钢娅, 胡钟胜, 宗良纲. 凹凸棒石黏土对Cd²⁺的吸附作用及影响因素. 非金属矿, 2006, 29(5): 47-49, 67
- [68] 曾明果. 坡缕石对核废料的吸附特性及应用前景. 贵州地质, 1996, 13(1): 90-92
- [69] 唐方华. 两种粘土材料对Cs吸附特性的研究. 核技术, 1997, 20(3): 179-183
- [70] 宋金如, 龚治湘, 罗明标, 肖恺. 凹凸棒石粘土吸附铀的性能研究及应用. 华东地质学院学报, 1998, 21(3): 265-272
- [71] 胡春, 王怡中. 凹凸棒负载 TiO₂ 对偶氮染料和防止废水光催化脱污. 环境科学学报, 2001, 21(1): 123-125
- [72] 胡发社, 程海丽, 杨飞华, 郑桂兵, 张海梅, 郑自立, 李博文. 坡缕石型载银抗菌剂的研制. 现代化工, 2001, 21(6): 35-37
- [73] 张国宇, 王鹏. 凹凸棒石粘土及在水处理中的应用. 工业水处理, 2003, 23(4): 1-5
- [74] Koga N, Yazaki Y. Preparation of Carrier for Enzyme Immobilization from Hydrophilic Clay Minerals. JP0411913, 1992
- [75] 尹琳, 陆现彩, 艾飞. Ti-凹凸棒石催化剂对染料废水的臭氧氧化降解的影响. 硅酸盐学报, 2003, 31(1): 66-69
- [76] Zhao DF, Zhou J, Liu N. Surface characteristics and photoactivity of silver-modified palygorskite clays coated with nanosized titanium dioxide particles. Materials Characterization, 2007, 58: 249-255
- [77] Zhou DF, Zhou J, Liu N. Characterization of the structure and catalytic activity of copper modified palygorskite/TiO₂ (Cu²⁺-PG/TiO₂) catalysts. Materials Science and Engineering, 2006, A431: 256-262

Preparation and Application of Palygorskite Environmental Mineralogical Material

GAN Fang-qun^{1,2}, ZHOU Jian-min¹, WANG Huo-yan¹, DU Chang-wen¹, CHEN Xiao-qin¹

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Three methods have been mainly used to modify palygorskite in the preparation of environmental mineralogical material, namely, mechanical modification, physical modification and chemical modification. Both mechanical modification and physical modification are characterized by simplified technology, and chemical modification has its own characteristic of high efficiency and has more application than the former two, while, just with only one modification method, it is difficult to meet the requirements of physical and chemical capabilities applied to environmental field. Consequently, a deep and systematic research should be carried out to improve the basic properties of palygorskite, which could reveal the decontamination mechanism of the environmental minerals, thus modification process further increasing purification performance could be put forward and extend the application field of palygorskite.

Key words: Palygorskite, Environmental mineralogical material, Mechanical modification, Physical modification, Chemical modification