

综 合 评 述

粘土硅酸盐矿物改性技术研究现状^{*}

严春杰, 刘意, 李珍, 王洪权, 朱小燕, 段平

(中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:粘土矿物资源储量丰富、颗粒微细、廉价易得且用途广泛。然而粘土矿物由于地质演变过程导致表面活性减弱或丧失,颗粒团聚或者体型化导致纳米化效应减弱或者丧失。未经功能化改性的粘土矿物不能满足当今新材料、新技术的发展要求,因此需要对粘土矿物材料进行物理、化学改造。该综述从适应不同的工业应用需求出发,总结了粘土硅酸盐矿物应用中的活化、接枝、插层等活性激发和功能化制备技术。

关键词:粘土矿物;活化;接枝;插层

中图分类号:TD985 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2018)05-0139-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.05.017

Current Research of the Modification Technology of Clay Minerals

YAN Chunjie, LIU Yi, LI Zhen, WANG Hongquan, ZHU Xiaoyan, DUAN Ping

(Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Clay minerals are abundant, cheap and readily available. The clay particles are fine and can be used in various industrial applications. However, due to the geological evolution, the surface activity is decreased or lost. The “nanometerization effect” is eliminated by particle aggregation and shaping. Clay minerals that have not been functionally modified cannot meet the requirements of current new materials and new technologies. Therefore, physical and chemical transformation of clay mineral materials is required. In view of different industrial applications, this review summarizes the active excitation and functionalization preparation techniques such as activation, grafting and intercalation in the application of clay silicate minerals.

Key words: clay minerals; activation; grafting; intercalation

引言

粘土矿物分布广泛,资源丰富且廉价易得。由于其颗粒细微(微纳米级),粘土矿物通常具有很大的比表面积。粘土矿物是构成岩石和土壤细粒部分($<2\ \mu\text{m}$)主要组成的矿物。一般情况下,粘土矿物是细分散的、含水的层状构造硅酸盐矿物和层链状结构硅酸盐矿物及含水的非晶质硅酸盐矿物^[1],具有一些特殊的性质如吸水膨胀性、可塑性、吸附离子

交换性、分散性、触变性、耐火性与烧结性等,因此具有极高的经济价值和应用价值^[2]。例如,由于粘土矿物具有较大的比表面积、较多的空隙,同时成本低、再生容易,在环境修复、净化方面具有广阔的应用前景^[3]。随着科技的进步,粘土矿物在日常生活用品、工农业生产和科技尖端技术使用上日益广泛,因此粘土矿物应用和研究具有极其重要的意义。

粘土矿物的表面、层间以及结构中具备活性以及可变性。粘土矿物表面由于残缺引起的不饱和价

* 收稿日期:2018-08-09

基金项目:湖北省高等学校省级教学改革研究项目(2016A02);中国地质大学(武汉)教学研究项目(2016148)

作者简介:严春杰(1963-),男,湖北武汉人,博士,教授,主要从事矿物材料与综合利用、工业废水处理、环境矿物材料及吸附分离研究,E-mail:chjyan2005@126.com。

键导致表面形成各种 B 酸、L 酸等的活性中心;粘土结构间的结合力如分子键、氢键以及离子键非常弱;粘土结构内硅氧四面体、铝氧八面体存在结构不饱和以及类质同象等现象;粘土矿物的表面及结构中存在功能基团如铝醇基、硅醇基等。这些活性和可变性是粘土矿物应用的基础^[4]。然而在粘土矿物的开发利用中,其应用价值不能够充分发挥,例如在制备建筑材料过程中,只是利用了粘土矿物的化学成分(SiO_2 , Al_2O_3)以及物理性能,粘土矿物的结构特征以及因此具备的特性并不能够被充分利用。改性是粘土应用的必要环节,经过改性后的粘土具有更大应用潜力。

1 粘土矿物改性技术

粘土矿物性能优异,然而地质演变过程导致其表面活性丧失或者减弱,需要研究活性激发技术;此外粘土矿物由于团聚或体型化,其纳米效应减弱或丧失,需要研究分散以及提纯技术。因此,粘土矿物的应用关键在于功能化改造以及功能化制备技术,未经功能化改性的粘土矿物不能满足当今新材料、新技术的发展要求。表面功能化是矿物最重要的深加工技术之一,涉及化工、材料和矿产资源等领域,是界面科学和粉体工程学领域的重要研究课题。表面功能化同时是作为工业制品填料的非金属矿物从一般性填料转变为功能性填料的重要途径。非金属矿物经合理的改性处理,可明显提高在树脂等有机基体中的分散性,增进矿物与有机基体的界面相容性,进而提高塑料、橡胶等复合材料的力学性能,并有益于制品的加工过程。粘土矿物的改造以及功能化制备技术主要有以下几种。

1.1 粘土矿物的活性激发/活化

粘土矿物的活性激发包含两种技术路线:一种是高温激发。例如,高岭土在 $650 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下经过煅烧,会发生结构变化,因层状结构的脱水破坏,形成了结晶度很差的偏高岭土。由于偏高岭土的分子排列不规则,呈热力学介稳状态,因此具有良好的火山灰活性^[5]。Yang 等^[6]研究高岭土的火山灰活性与煅烧温度的关系,将高岭土从 $500 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内煅烧,结果显示高岭土在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下活性最高。魏博等^[7,8]研究表明在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后,高岭土比表面积和活性硅、铝溶出率均达到最大值。经过高温激发后的高岭土因具有较好的活性,通常被进一步应用于制备地质聚合物^[7-10]、分子筛^[11,12]

以及吸附材料^[13,14]等的研究。

粘土矿物的活性激发的另一种路线是酸碱激发。粘土矿物颗粒表面羟基间在酸性和碱性条件下,发生化学反应,形成以粘土矿物颗粒为基本单元的新的聚合体。酸性条件下,粘土矿物表面硅羟基与质子连接形成质子化硅羟基,质子化硅羟基与硅醇缩合,脱去水分子,形成硅氧硅键,释放出质子,催化后续缩合反应,逐渐形成硅氧聚合体。碱性条件下,粘土矿物表面硅羟基与氢氧根结合形成硅氧烷阴离子,硅氧烷阴离子对硅醇缩合进行亲核攻击,脱去水分子,形成硅氧硅键,释放出氢氧根,催化后续缩合反应,逐渐形成硅氧聚合体。

粘土矿物的酸活化是一个常用的活化方法,酸活化的作用为获得部分溶解的粘土矿物材料使其具有更高的比表面积、孔隙率、表面酸性或者展现出新的性能应用于新的领域。粘土的溶解程度取决于矿物种类以及反应条件,如酸/粘土比例、酸浓度、反应时间和反应温度等。粘土酸活化的一个典型应用为膨润土在盐酸或硫酸中的活化,酸活化钙基膨润土可用于食用油、脂肪的脱色,石油化工产品的脱色精制等^[15]。除了传统的膨润土酸活化之外,其他的粘土矿物,例如膨胀蛭石、以及各种非膨胀矿物(高岭石类矿物、海泡石、坡缕石等)^[13-16]也能够采用酸来活化,酸活化目前仍然是热门的研究领域。

碱激发粘土矿物的一个重要用途是以偏高岭土矿物为原料制备地质聚合物^[17]。地质聚合物是由硅氧四面体以及铝氧四面体为结构单元形成的三维立体网状结构的无机聚合物。利用碱激发偏高岭土制备的地质聚合物修复材料具有快凝、早强、耐久、耐腐蚀和环保的特性。偏高岭土基地质聚合物的研究涉及反应机理、微观结构、化学、热力学和机械稳定性方面等^[10]。近年来,研究者对地质聚合物的研究兴趣不断增大,研究机构以及发表的科研论文也呈指数级的增多。

1.2 粘土矿物的表面接枝技术

粘土的表面存在许多硅氧烷基、硅烷基以及铝醇基,这些活性基团可与多种有机物发生化学反应,可以根据需要将不同类型的有机官能团引入粘土的结构中,引起粘土矿物表面物理化学性质的变化。液相环境中,粘土矿物的表面羟基能与溶解态的物质发生反应。粘土矿物接枝有机大分子常用的有两种方法:一种是将有机大分子通过异相醚化反应或者异相酯化反应直接接枝到矿物基材表面;另一种

是通过紫外光作用等手段,使得矿物表面产生自由基,该自由基引发烯烃类单体(苯乙烯、丙烯酸、丙烯等),形成烯烃自由基,进而继续进行自由基聚合,在矿物表面形成高分子链。

紫外光接枝的方法可以将丙烯酸接枝到坡缕石(ATP)表面形成聚丙烯酸刷修饰的坡缕石材料(PAA@ATP)^[18]。该材料对 Ce^{3+} 具有超高的吸附性能。图1为坡缕石以及PAA@ATP的SEM图像。坡缕石呈棒状,直径约50 nm,表面相对光滑,经过PAA接枝后样品直径增大至约100 nm,表面粗糙。接枝后的样品对 Ce^{3+} 吸附具有极好的吸附速率以及极高的吸附量。在50 mL时对 Ce^{3+} 吸附时间仅为1 min,即使在较高浓度的 Ce^{3+} 溶液中,其吸附平衡时间仅为20 min,最大吸附量可达295.4 mg/g。在现已报道的吸附材料中具有非常大的优势^[18]。证实了粘土矿物紫外光接枝的可靠、有效的特点。

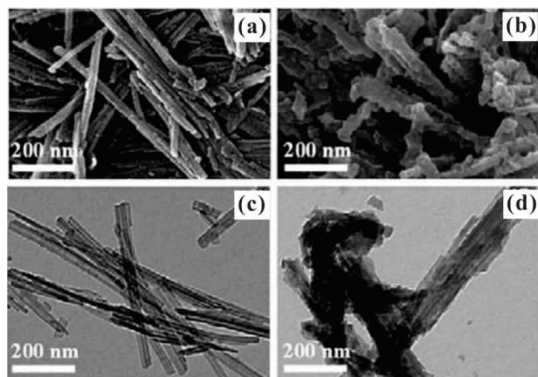


图1 坡缕石(a,c)的SEM图像以及聚丙烯酸刷修饰的坡缕石(b,d)TEM图像

Fig.1 SEM images of ATP (a,c) and TEM images of poly(acrylic acid) brushes-decorated ATP (b,d)

由于有机化合物种类繁多,与粘土矿物之间的相互作用复杂,因此粘土矿物的接枝研究内容丰富^[19-25],而且利用前景广阔。目前接枝有机粘土矿物已经广泛的应用于石油化工、橡胶塑料、油漆涂料等工业领域^[26, 27]。

1.3 粘土矿物的插层技术

利用粘土特有的层状结构,可以将无机离子团、有机分子插入粘土硅酸盐层间,使得粘土矿物的物理化学性能显著的改变,从而使得粘土矿物在分子材料、固体电解质、高性能陶瓷等领域得到广泛的应用。

以高岭土插层为例说明插层技术的应用。高岭土的是二八面体1:1型层状硅酸盐结构,每层单元

由一层硅氧四面体以及铝氧八面体通过共同的顶点氧原子连接而成,层间不含可交换离子,被氢键紧紧连在一起。原生高岭土的粘浓度一般在50%~65%之间,但是造纸涂料所需的高岭土粘浓度通常在66%~68%之间。将极性分子(如二甲基亚砜、尿素、胍等)插入高岭土层间,这些极性分子与铝氧四面体以及硅氧八面体形成氢键,从而使得高岭土层间距增加,层间距作用力减弱,从而增大高岭土粘浓度。以脲插层技术可将高岭土的粘浓度由68%提高至74%以上^[28],从而满足高岭土在满足造纸涂布工艺中的应用。图2为利用插层技术实现层间结构调控前后的高岭土XRD图谱^[28],高岭土原矿层间距 $d(001)$ 约为0.71 nm,经脲插层改性后,层间距扩大至1.08 nm。经过插层后解决了高岭土高固相颗粒易团聚的瓶颈。高岭土的插层使得该复合物不仅有粘土矿物自身的分散、流变、吸附等特性,而且具有有机官能团的反应活性,因此插层有机高岭土具有更广泛的应用领域。目前,插层高岭土的研究逐渐深入,研究内容包括制备、结构与性能表征等方面^[29, 30]。粘土矿物插层材料的应用领域逐渐转向更先进的领域,如插层的膨润土用作聚合物基摩擦材料^[31]、高温缓凝剂^[32]等,插层高岭土、埃洛石应用于高性能有机纳米陶瓷、非线性光学材料、纳米反应器等^[29, 33]领域。

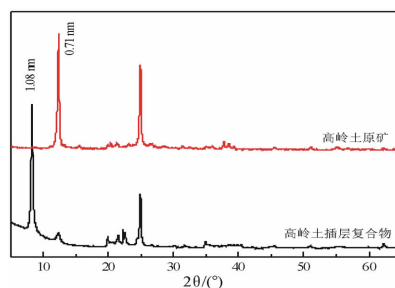


图2 插层前后高岭土样品XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of kaolin before and after intercalation

2 展望

本文总结了粘土矿物中常用的活化、接枝、插层的改性技术。粘土矿物的活性激发包含高温激发和酸碱激发两种路线,可以提高粘土矿物的活性;粘土矿物的表面接枝技术将不同类型的有机官能团引入粘土的结构中,可以应用于新型复合材料领域;粘土矿物的插层技术利用粘土层间域结合力较弱的特点,插入无机离子团、有机分子改善其物理化学性能。结果表明,通过对粘土矿物进行表面、层间等结

构进行改性,可以改变粘土矿物结构形态,制备出新的应用性能材料以适用于工业应用。

目前粘土矿物的活化、接枝、插层的改性技术工艺日趋完善,效率逐步提高,对粘土矿物改性的研究正在深入。我国粘土矿物资源丰富,粘土矿物的改性研究可以增强其物化性能和提高产品价值,开展粘土矿物活化、接枝、插层技术的研究有助于提升产品的竞争力。

参考文献:

- [1] 张汀兰,曾雄丰,张文丽. 粘土插层研究进展[J]. 山东陶瓷, 2015(3):8-12.
- [2] 姜腾达. 粘土矿物对水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附及机理研究[D]. 长沙:中南大学,2014.
- [3] 易发成,王哲. 粘土矿物在环境保护领域的应用现状和发展前景[C]. 桂林:proceedings of the 全国非金属矿产地质学术研讨会,2005.
- [4] 杨南如,徐玲玲. 粘土的结构特点和开发利用[J]. 建筑材料学报,2003(4):337-344.
- [5] 徐小彬. 偏高岭土的结构特点及其应用研究综述[J]. 大众科技,2012(6):129-130.
- [6] Huang Y, Deng J, Wang W, et al. Preliminary investigation of pozzolanic properties of calcined waste kaolin[J]. Mater sci, 2018, 24(2):181-192.
- [7] 魏博,张一敏,包申旭. 煅烧制度对高岭土活性及地聚物性能的影响[J]. 非金属矿,2016(4):31-34.
- [8] Lin M, Liu Y Y, Lei S M, et al. High-efficiency extraction of al from coal-series kaolinite and its kinetics by calcination and pressure acid leaching[J]. Appl clay sci, 2018, 161:215-224.
- [9] Liew Y M, Heah C Y, Mohd Mustafa A B, et al. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review[J]. Prog mater sci, 2016, 83:595-629.
- [10] Zhang Z H, Zhu H J, Zhou C H, et al. Geopolymer from kaolin in china: an overview[J]. Appl clay sci, 2016, 119:31-41.
- [11] 孔德顺,宋说讲,王茜,等. 基于碱融活化的高岭土水热法制备干燥剂 NaP 分子筛[J]. 硅酸盐通报,2017(11):3653-3658.
- [12] Zhang J, He Y, Wang Y, et al. Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture[J]. Mater lett, 2014, 116:167-170.
- [13] 多喜. 高岭土改性吸附材料的制备表征及其吸附性能的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古师范大学,2017.
- [14] 金敏丽. 高岭土改性吸附材料的制备表征及其吸附性能[J]. 化工管理,2018(15):35-36.
- [15] Komadel P. Acid activated clays: materials in continuous de-

- mand[J]. Appl clay sci, 2016, 131:84-99.
- [16] Komadel P, Madejová J. Acid activation of clay minerals[J]. Developments in clay science, 2006, 1(5):263-287.
- [17] Duan P, Yan C, Luo W. A novel waterproof, fast setting and high early strength repair material derived from metakaolin geopolymer[J]. Constr build mater, 2016,124:69-73.
- [18] Li X, Yan C, Luo W, et al. Exceptional cerium(III) adsorption performance of poly(acrylic acid) brushes-decorated attapulgite with abundant and highly accessible binding sites[J]. Chem. eng. j., 2016, 284:333-342.
- [19] AitAghzaf A, Rhouta B, Rocca E, et al. Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in nacl medium[J]. Corros sci, 2017, 114:88-95.
- [20] Lei Z Q, Wen S X. Synthesis and decoloration capacity of well-defined and pmma-grafted palygorskite nanocomposites[J]. Eur. polym j., 2008, 44(9):2845-2849.
- [21] Molatlegi O, Alagha L. Adsorption characteristics of chitosan grafted copolymer on kaolin[J]. Appl clay sci, 2017, 150:342-353.
- [22] Taimur S, Yasin T. Influence of the synthesis parameters on the properties of amidoxime grafted sepiolite nanocomposites[J]. Appl surf sci, 2017, 422:239-246.
- [23] 梁学峰. 黏土矿物表面修饰及其吸附重金属离子的性能规律研究[D]. 天津:天津大学,2015.
- [24] 张乾,张白梅,张玉德,等. 机械力化学法制备硅烷接枝高岭石的研究[J]. 硅酸盐通报,2017(3):942-946.
- [25] 周奇. 粘土矿物的有机功能化及其重金属吸附特性研究[D]. 武汉:中国地质大学,2016.
- [26] 林美群,马少健. 偶联剂在非金属矿物改性中的应用[C]. 衢州:第十三届全国粉体工程及矿产资源高效开发利用研讨会,2007.
- [27] 赵丽颖,蒋引珊,王秀平. 改性粘土矿物在橡胶中的应用[J]. 世界地质,2001(1):95-99.
- [28] 朱小燕,严春杰,陈洁渝. 脲插层技术对茂名高岭土粘浓度的影响[J]. 非金属矿,2010(4):50-53.
- [29] 曹明礼,余永富,袁继祖,等. 插层型粘土复合材料的制备与研究现状[J]. 非金属矿,2002(4):5-7.
- [30] Wang Y, Shui Z, Huang Y, et al. Improving the pozzolanic activity of metakaolin by urea intercalation technique[J]. Constr build mater, 2018, 172:19-28.
- [31] 马原野,王占红,侯贵华,等. 插层改性膨润土对聚合物基摩擦材料摩擦性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018(5):6-11.
- [32] 彭志刚,张博建,冯茜,等. 聚合物插层蒙脱土复合型高温缓凝剂的制备及性能[J]. 硅酸盐学报,2018,46(8):1087-1094.
- [33] Zhang Y, Tang A, Yang H, et al. Applications and interfaces of halloysite nanocomposites[J]. Appl clay sci, 2016, 119:8-17.

引用格式:严春杰,刘意,李珍,等. 粘土硅酸盐矿物改性技术研究现状[J]. 矿产保护与利用,2018(5):139-142.

YAN Chunjie, LIU Yi, LI Zhen, et al. Current research of the modification technology of clay minerals[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(5):139-142.