

凹凸棒石的研究与应用发展现状

孙祥云, 梁龙, 谢广元, 彭耀丽

(中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。凹凸棒石是一种利用价值较高的重要矿产资源, 广泛应用于农业、环境、材料、化工、生物、催化等领域, 在我国储量丰富, 有较好的开发前景。目前对凹凸棒石的利用率还较低, 大量的凹凸棒石并未被有效开发。本文对国内外凹凸棒石分离提纯与应用现状进行了分析与总结, 简述了凹凸棒石的矿物学特征与晶体结构特性; 总结了凹凸棒石的成因类型, 资源分布, 矿产储量, 矿石类型, 理化性质; 归纳了凹凸棒石分离与提纯的研究现状, 凹凸棒石表面改性的方法与研究进展, 凹凸棒石在矿物功能材料方面的应用状况, 在当前研究内容的基础上, 分析目前研究过程中出现的问题, 提出凹凸棒石研究与应用的新思路与方向。

关键词: 陶瓷及复合材料; 凹凸棒石; 理化性质; 分离提纯; 表面改性; 应用发展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.016

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2024)05-0111-08

引用格式: 孙祥云, 梁龙, 谢广元, 等. 凹凸棒石的研究与应用发展现状[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 111-118+132.

SUN Xiangyun, LIANG Long, XIE Guangyuan, et al. Development status of research and application of attapulgite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 111-118+132.

凹凸棒石又称为坡缕石或坡缕缟石, 是一种层链状结构的含水富镁、铝的硅酸盐矿物^[1]。于1862年在苏联乌拉尔首次被发现, 1913年被费父斯曼命名为 Palygorskite。后来在法国的莫尔摩隆地区和美国佐治亚洲的 Attapulgis 地区也发现了该种矿物, 在1935年被第拉白连特用 Attapulgite 命名^[2]。凹凸棒石多为白色、灰色、黄色、灰绿色, 有蜡质、土质光泽, 不透明, 莫氏硬度为2~3, 比重为1~2.6, 属于单斜晶系, 具有带电性、强吸水性。凹凸棒石的理论化学式为 $Mg_5Si_8O_{20} \cdot (OH)_2(OH_2)_4 \cdot H_2O$, 属于海泡石族。凹凸棒石晶体中有较多的 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 会取代 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 。凹凸棒石的硅氧骨干属于层链过渡型, 任意两层四面体片之间, 活性氧与活性氧对应, 惰性氧与惰性氧对应。在活性氧相对的位置, 两层活性氧呈密集堆积, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子充满其铝氧八面体空隙, 构成无限延伸的八面体片^[3]。凹凸棒石的

成因有多种, 表1为对凹凸棒石矿床(点)成因类型作出的分类^[4]。凹凸棒石资源遍布世界各地, 很多国家都有凹凸棒黏土矿床。国外的凹凸棒石储量并不多, 已探明的储量不足1亿t, 并且在世界范围内实现凹凸棒石工业化开采的国家并不多, 主要国家只有澳大利亚、西班牙、美国、意大利等; 我国凹凸棒石资源虽然发现较晚, 但是储量处于遥遥领先的地位, 在甘肃境内的超大型凹凸棒石黏土矿带被发现后, 我国凹凸棒石储量达到4亿t。我国已发现的凹凸棒石粘土按资源分布区域可主要分为三大区域: 苏皖区、西北区和华中区, 其他的一些地区也有分布, 但是储量不大^[5]。我国的凹凸棒石矿石类型主要分为土状凹凸棒石黏土和纤维状凹凸棒石两大类^[6]。

凹凸棒石独特的层链状构造, 使其具备一些特殊的物理化学性质, 主要包含以下几点: 吸附性、载体性、催化性、流变性^[7]。

收稿日期: 2022-10-15

作者简介: 孙祥云(1999-), 男, 博士研究生, 研究方向为矿物材料。

表 1 凹凸棒石矿床成因类型
Table 1 Genetic types of attapulgite deposits

类型	亚型	特性	矿床(点)分布
沉积型	内陆湖泊火山沉积亚型	多产自火山喷发间歇期的黏土沉积层, 凹凸棒石黏土呈土状, 含量较高	江苏盱眙, 安徽明光
	内陆湖泊碎屑沉积亚型	一般在古老变质岩、白垩系或第三系内陆湖泊碎屑沉积岩系, 岩层的含矿层厚度不一, 凹凸棒石厚度大, 分布广, 含量较低 (<30%) 含矿层主要有碳酸盐岩(白云石、石膏)与碎屑岩组成。矿石主要由黏土矿物(伊利石、蒙脱石、凹凸棒石)、碳酸盐矿物、少量碎屑物(石英、长石)组成	山西天镇, 甘肃白银, 河北阳原, 内蒙察右前旗、杭锦旗
	内陆湖泊化学沉积亚型	含矿层位稳定, 矿体呈层状、似层状。矿物由滑石、海泡石、凹凸棒石、方解石、石英等组成, 海泡石与凹凸棒石的含量较低	青海西宁, 甘肃天水, 湖北江汉、随州
热液型	海相沉积亚型	火山岩主要为火山熔岩和火山碎屑岩, 经热液直接或转化形成纤维状凹凸棒石黏土矿床, 伴生矿物通常为高岭土	湖南浏阳, 江西萍乐
	岩浆热液亚型	由雨水下渗、热卤水、地下水等成矿作用形成, 一般呈脉状、似层状, 凹凸棒石含量高, 规模小	江苏濮阳, 安徽全椒, 山东青岛
	地下水热液亚型	凹凸棒石在断裂和裂隙中生成, 形成凹凸棒石脉或断层岩; 矿物组成主要为凹凸棒石、钠长石和石英	四川绵竹
	构造动力变质热液亚型	由两种或两种以上热液混合形成的热液类型; 有囊状、脉状、似层状三种含凹凸棒石矿体, 其中囊状含矿体最具经济价值	安徽肥东
风化型	混和热液亚型	由富含MgO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、CaO和Fe ₂ O ₃ 等成矿物质的岩石经风化淋滤作用而转入成矿溶液, 在低温、低压和碱性的条件下沉积形成; 凹凸棒石均由蒙脱石转化形成	贵州大方, 重庆奉节, 四川珙县
	风化淋滤亚型	矿体呈似层状、脉状、囊状, 分布广泛, 规模较小, 矿石种类较多, 含量变化较大, 是干旱和半干旱土壤的典型代表	江苏盱眙, 安徽明光, 贵州西南, 安徽广德
	风化残积亚型		江苏六合, 贵州大方

凹凸棒石具有较大的比表面积, 其吸附性主要与其较大的比表面积和丰富的孔道结构有关。有学者对凹凸棒石作表面改性处理, 发现比表面积越大, 孔道结构、吸附位点越多, 吸附效果越好^[8]。黏土矿物的吸附作用有以下三种: 物理吸附、化学吸附、离子交换。物理吸附是通过范德华力将吸附质分子吸附在凹凸棒石的内外表面。化学吸附的实质是通过化学键的力相互吸引, 在凹凸棒的表面形成吸附中心。凹凸棒石的吸附作用主要是化学吸附: (1) 硅氧四面体的类质同晶置换作用; (2) 在纤维边缘与金属阳离子配位结合的负水分子与 OH⁻吸附核形成的氢键作用; (3) 在四面体层外表面上由 Si-O-Si 桥氧键断裂形成的 Si-OH 基与晶体外表面的吸附分子结合、与一些有机试剂形成共价键, 产生吸附作用; (4) 晶体内非等价的电荷发生类质同晶置换以及失去配位水, 导致电荷不平衡, 从而产生吸附作用^[7]。离子交换性是因为凹凸棒石的外表面有破键, 具有少量的表面电荷, 根据电中性原理, 为了达到电性平衡, 会有等量的异号离子吸附在凹凸棒石表面上^[9]。因为凹凸棒石的这些特性, 使其作为一种良好的矿物材料广泛应用于吸附剂、净化剂、脱色剂等的制作中^[10-13]。

凹凸棒石具有良好的载体性, 被广泛的用作催化剂载体。凹凸棒石具有很多纳米孔道, 有大量的活动中心, 具有一定的催化活性, 是一种良

好的催化载体材料^[14]。凹凸棒石在热处理后具有较强的力学性能和热稳定性等特性, 能够经过增大物质的孔容量和表面性能来提升异相催化反应所需要的活化能, 也可发生酸碱协同催化反应, 体现其优异的催化性能^[15]。

流变性能是凹凸棒石的主要特性之一, 由于氢键和静电引力的作用, 天然凹凸棒石的棒晶会团聚在一起, 无机粉末在烘干或者放置的时候会产生二次团聚^[16]。当凹凸棒石遇到水或其他极性溶液时, 可以迅速溶胀和分散, 形成一种无规律的纤维网络, 最终形成具有流变性能的高粘度、高稳定性的悬浮液。凹凸棒石的流变性能取决于它的浓度、剪切应力、pH 值、电解质等因素^[17]。凹凸棒石优异的流变性能使得它可用作粘度增加剂、凝胶剂、增稠剂、悬浮剂、粘结剂等, 在众多领域起着重要的作用^[18]。

1 凹凸棒石的分离提纯

凹凸棒石原矿中存在大量的非粘土矿物, 这些杂质的存在削弱了其原有的胶体性、粘性和吸附性; 由于范德华力和氢键作用, 凹凸棒石晶体通常以聚集体和棒晶束的形式存在, 这样会影响其比表面积, 进而影响其吸附性能, 限制了它的应用范围。因此, 实际应用过程中, 凹凸棒石需要先进行分离提纯, 去除其中的杂质, 解离凹凸棒石棒晶, 将凹凸棒石纯化、超细化, 改善其微

观结构,进而提高其胶体性、吸附性和粘结性能^[19]。目前关于凹凸棒石的分离提纯方法已有不少学者进行过探索,主要可分为干法提纯与湿法提纯,湿法提纯又包括重选提纯和浮选提纯。

1.1 干法提纯

凹凸棒石根据其提纯的难易程度可分为易提纯凹凸棒石与难提纯凹凸棒石。易提纯凹凸棒石有石英凹凸棒石、白云石凹凸棒石等,难提纯的有蒙脱石凹凸棒石等。干法提纯的处理对象是易提纯凹凸棒石,凹凸棒石与石英等脉石矿物硬度不同,在磨矿处理后,能使其充分解离,由于其密度的差异,在重力的作用下,较重的脉石矿物被去除,从而实现有用矿物的富集,达到提纯效果。干法分选通常主要分离设备有风力分选机、离心分选机、分级机等^[20]。

干法工艺的关键之处在于磨矿和分级,磨矿一般使用雷蒙磨或球磨机,分级主要是依靠空气分级机来完成^[21]。Boudriche等^[22]通过反气相色谱探究了不同干磨工艺对凹凸棒粘土性质的影响。干法提纯只能去除如石英、方解石等硬度较大、理化性质与凹凸棒石有较大差异的脉石,而与其性质相似的蒙脱石等黏土矿物,干法提纯的分离效果不好,对凹凸棒石的品质提高有限,因此,目前对干法提纯的研究较少。干法提纯主要用于品位较低的产品,一般干选产品只可用于橡胶、塑料、化工等行业作填料,或者作为干法-湿法联合工艺的预处理(抛尾)。

1.2 湿法提纯

1.2.1 重力分选

凹凸棒石的湿法提纯主要根据凹凸棒石与脉石矿物的结构特性与物理性质不同而进行分离的。凹凸棒石湿法提纯的具体步骤为:将凹凸棒石原矿加入水中,浸泡处理,加入适量分散剂,用高剪切力搅拌,制成凹凸棒悬浮液,再用离心分离法、自然沉降法或重力选矿法等方法处理,可简要概括为分散、分级、分离三步,其中最关键的是分散^[23]。湿法提纯的实质是凹凸棒石悬浮液在加入分散剂后,根据分散剂处理后的凹凸棒石与分散剂处理后的脉石矿物流变性能的不同,从而实现目的矿物与脉石的分离。因此,凹凸棒石的分散程度对提纯效果有着重要的影响。

周世学等^[24]使用自然沉降法提纯凹凸棒石,将提纯后的凹凸棒石改性处理,探究其对藻类生

长的影响。陈天虎等^[25]使用EDTA络合、碳酸钠洗涤然后再离心过滤的方法去除凹凸棒石中的碳酸盐、非晶蛋白石、石英等,提纯后的样品纯度大于98%。在湿法提纯中,常用的分散剂有六偏磷酸钠、焦磷酸钠等。

湿法提纯分离精度高,提纯效果好,提纯产品主要用于对凹凸棒土的纯度要求较高的领域,比如洗涤剂、助滤剂、催化剂和化妆品等。传统的湿法处理可分为两种:一类是加入分散剂,将凹凸棒石制成悬浮液后自然沉降;另一类是不加分散剂,将制成的凹凸棒土悬浮液离心处理。无论哪种方法,最后都会面临脱水的问题。凹凸棒石具有高粘度、溶胀性和流变性,因此,在湿法提纯工艺中脱水、干燥是一大难题,脱水时应选择高效的过滤设备,并且添加一定量不影响原矿性质的絮凝剂,降低矿浆的粘度,提高脱水效率。杨玉珍等^[26]在凹凸棒石悬浮液中加入臭氧化的聚丙烯酸钠,改变了凹凸棒石泥浆的稳定性,显著提高了凹凸棒石的回收率。传统的湿法提纯对凹凸棒石的分选有一定的局限性,可以考虑充分利用凹凸棒石的物理性质,使用旋流分级的方法代替离心处理。

1.2.2 浮选

浮选作为矿物加工领域的传统选矿方法,对凹凸棒石的分离提纯也有显著的效果,可用于高品位凹凸棒石的分选。李俊杰^[27]采用二次浮选的方法,通过改变矿浆浓度、原料粒径、分散剂浓度、分散剂种类、矿浆温度等条件,分别浮选得到了凹凸棒石、白云石、二氧化硅三种产品,当选用YS-Na为捕收剂,且其浓度为1 kg/t, pH值为11时,浮选白云石的产率为13.5%,回收率为94.4%,白云石纯度为93.4%,当使用1 kg/t的SWH-Na作为捕收剂,浮选得到的凹凸棒石占原矿总质量的38.4%,回收率达97.2%,品位为92.6%,浮选效果较好。

浮选对凹凸棒石的提纯效果较好,适用于与凹凸棒石理化性质差异较大脉石矿物的分离,但是对于难选凹凸棒石的分选效果不好,主要用于分选凹凸棒石原矿品位较高的产品,因为这一局限性,目前使用浮选来分离凹凸棒石的研究还较少,未来可通过改变浮选方法、浮选设备等方式,作为凹凸棒石分选的新思路,值得探索。

2 凹凸棒石的改性

凹凸棒石独特的结构与性质，使其具有很大的应用价值，但是，由于其受到晶体结构的制约，凹凸棒石在吸附性能方面受到了一定的影

响。因此，在将凹凸棒石提纯过后，需要对其进行表面改性处理，进一步增大其比表面积、表面电荷数量，扩大其孔道尺寸，以提高其吸附性、载体性等有利性能^[7]。凹凸棒石的改性方法有如下几种（表 2）。

表 2 凹凸棒石的改性方法
Table 2 Modification methods of attapulgite

改性方法	主要原理	应用方向
热处理	凹凸棒石在受热后会依次失去其吸附水、沸石水、结晶水、结构水，比表面积增大，纳米孔道孔径增大，提高其吸附性能	填充材料、热处理加工等
酸改性	凹凸棒石在酸处理后，其层链结构中的阳离子被置换；八面体片中阳离子溶出，被氢离子取代；产生许多断键，使其比表面积增大，活性增强	水处理、脱色剂等
碱改性	碱处理会改变凹凸棒石的晶相结构，使其发生结构转变；金属阳离子被腐蚀，凹凸棒石表面负电荷增加、负电性增强，活性位点增加；纳米孔道变宽，比表面积增加	水处理、离子吸附等
盐改性	凹凸棒石在盐处理后，可交换阳离子增加，矿物表面带电性改变，内部纳米孔道增加，吸附性增强	水处理、离子吸附、土壤净化等
联合改性	联合使用酸、碱、盐等改性方法，提高凹凸棒石的吸附性能	水处理、载体材料、土壤净化等
有机改性	凹凸棒石在有机处理后，会在其表面形成一层有机单分子层，使其具有有机无机双重性质，其亲水亲油性会发生改变，提高应用范围	表面活性剂、偶联剂等

2.1 凹凸棒石的热处理

凹凸棒石的热处理又称为热改性、热活化。凹凸棒石在受热后，其结构中的吸附水、纳米孔道内的沸石水、结晶水、结构水等会依次失去，在 110 °C 时开始除去沸石水，比表面积增大，孔径增大；在 200~250 °C 时开始除去结晶水，内表面积减少；在 400 °C 时除去剩余的结晶水和少量羟基结构水，纳米孔道结构折叠；在大于 500 °C 时晶体结构被破坏，比表面积迅速减少^[5]。因此，在合适的温度下（未破坏凹凸棒石的晶体结构），可以通过热处理，使凹凸棒石的比表面积增大、孔隙容积增加，从而提高其吸附能力。热处理可分为水热处理与直接煅烧：水热处理较为温和，通过水浴的方式，去除凹凸棒石中的吸附水，提高其吸附活性；在不破坏凹凸棒石结构的前提下，将温度控制在 500 °C 以内的高温煅烧，可进一步去除凹凸棒石内的沸石水、结晶水等，大大提高其吸附性。化全县^[28]采用水热酸处理的方法对凹凸棒石进行了改性，盐酸水热改性温度为 150 °C，改性前样品粘度为 285.0 mPa·s，改性后为 329.8 mPa·s，硫酸水热改性温度为 200 °C，改性前样品粘度为 238.0 mPa·s，改性后为 291.6 mPa·s。粘度的增加说明 H⁺与凹凸棒石四面体结构种的阳离子发生了取代反应，提高了其吸附与胶体等性能。谢伟芳等^[29]将分别在 25、200、300、400、500 °C 的条件下煅烧处理的凹凸棒石与未添加凹凸棒石的对照组一起对小白菜进

行土培种植，得出了凹凸棒土经适当温度煅烧改性后加入土壤后可以明显改善土壤性质，降低土壤中镉的含量，促进植株的生长发育的结论。

凹凸棒石的热处理的主要优点在于操作简单，不需要添加其他的药剂，对环境没有污染。需要注意的地方主要是温度，选取适宜的温度能较好地提高其吸附性能，通过对众多学者的研究结果加以总结，可以发现：凹凸棒石热处理的温度上限为 500 °C 左右，继续升温会破坏凹凸棒石的晶体结构；热处理对凹凸棒石的吸附性能有明显提高，但相比其他改性处理方式，性能提升不足，因此，热处理可以用于对凹凸棒石性能要求不高的工艺，或者与其他改性方式复合使用，提高其利用价值。

2.2 凹凸棒石的无机改性

凹凸棒石的无机改性分为酸改性、碱改性、盐改性以及多种方式联合改性等。酸处理通过氢离子置换出凹凸棒石晶体中的金属阳离子，增大其比表面积；碱处理能改变凹凸棒石的晶相结构，增强负电性；盐处理能增加凹凸棒石的可交换阳离子数目，扩大凹凸棒石晶体内部孔道。不同的改性处理方式都是为了提高凹凸棒石的吸附性能等性质，提高其使用价值。

2.2.1 酸改性

酸改性是凹凸棒石最常见的改性方式之一。凹凸棒石在酸化后，其层链状结构中的阳离子被置换，化学键态发生改变；八面体片中 K⁺、Na⁺、

Ca²⁺和 Mg²⁺等阳离子溶出, 替代为半径较小的 H⁺, 增大了其比表面积; 八面体中阳离子析出, OH⁻可能成为游离状态, 生成了大量的断键, 极大地提高了凹凸棒石的活性^[30]。在使用低浓度的酸处理后, 会部分溶解凹凸棒石内部的四面体与八面体结构, 剩下起支撑作用的八面体结构未溶解, 纳米孔道数目增加, 比表面积增大, 并且可以去除凹凸棒石孔道中的杂质, 疏通孔道^[31]。但是, 当酸浓度过高时, 凹凸棒石中八面体阳离子几乎完全溶解, 四面体片失去支撑, 晶体结构坍塌, 内部孔道消失, 比表面积急剧下降, 因此, 酸处理需选择合适的酸浓度与适宜的活化时间^[32]。李虎杰等^[33]分别将凹凸棒石进行了酸处理、热处理, 研究其对有机染料、金属离子的吸附性能。赵娣芳^[34]等用盐酸改性活化凹凸棒石, 并用改性后的凹凸棒石制备单分散菊状坡缕石-CaCO₃ 纳米复合粉体。

凹凸棒石在酸处理后, 其晶体内发生了离子的置换、化学键的断裂等变化, 故其吸附能力较热处理而言大幅提高。凹凸棒石的酸化主要使用硫酸与盐酸, 酸浓度与活化时间是酸处理的重点, 浓度过高、活化时间过长会破坏凹凸棒石的晶体结构; 酸改性后的凹凸棒石可用于吸附剂、水处理等方向, 目前关于酸处理的技术已经较为成熟, 但应用领域比较窄, 今后可着重研究改性机理, 将理论结合实际, 拓宽应用领域。

2.2.2 碱改性

碱改性处理可以改变凹凸棒石的纳米孔道, 增大其比表面积, 这点与酸改性相似, 但效果没有酸改性明显。碱改性处理一定程度上可以改变矿物的晶相结构, 使其发生结构转变^[35]。李燕^[36]发现, 碱改性凹凸棒石的实质是生成新物相硅酸盐, 在 700 °C 时, 硅酸盐晶体排列有序, 大小均匀, 晶体间有较多细密孔道; 在一定范围内, 碱与凹凸棒石的比例较大, 混合更均匀, 生成排列有序、大小均匀的硅酸盐晶体; 碱与凹凸棒石比例较小, 只能与局部凹凸棒土作用, 生成的硅酸盐嵌插在未完全坍塌的凹凸棒土纳米孔道中, 孔道被堵塞, 比表面积变小; 碱改性凹凸棒石带负电, 有利于对阳离子的吸附。对凹凸棒石进行碱改性, 不仅可以腐蚀金属阳离子, 增加凹凸棒石的表面负电荷, 加强其负电性, 而且可以腐蚀 Si-O-Si 键, 生

成更多的活性位点^[37]。Biswas, Bhabananda 等^[38]分别用酸、碱改性蒙脱石、凹凸棒石等黏土矿物, 将改性产品用于多环芳烃 (PAH) 污染土壤的生物修复中, 效果显著。

碱改性对凹凸棒石的结构与性质没有酸改性效果明显, 但也能显著提高凹凸棒石的吸附性能, 碱改性主要是依靠离子吸附作用, 浓度 (碱与凹凸棒石比) 对碱处理的效果影响较大, 因此, 碱处理需要控制好碱的浓度。

2.2.3 盐改性

盐改性后的凹凸棒石拥有的可交换阳离子增多, 矿物的微孔结构和表面带电性发生改变, 更有利于对重金属离子的吸附^[7]。与酸改性、碱改性相比, 盐改性残留溶液的污染小, 易于处理, 价格低廉且毒性较小, 盐改性主要基于金属盐, 例如氯化铁、硫酸亚铁、氯化铝和氯化钠等^[39]。陈镜伊^[40]用盐溶液改性热处理过的凹凸棒石, 并探究其对水体及底泥的除磷效果, 当改性材料为 Al-ATP、盐溶液浓度为 2 mol/L 时, 除磷效果较好, 经铝盐改性之后, 提高了材料的总铝和氧化铝含量、孔容、孔隙度、比表面积、以及零电点等参数, 大幅提高了凹凸棒石的吸附性能。

2.2.4 联合改性

凹凸棒石的酸、碱、盐改性均属单一改性, 在实际应用中, 可以使用多方式并用的复合改性方法处理凹凸棒石, 提高其吸附性能。汤庆国等^[41]使用酸和硅烷偶联剂联合改性凹凸棒石, 得到了复合改性凹凸棒石 (CMAT), 并探究了改性凹凸棒石填充丁苯橡胶对其性能的影响, 发现适量的酸能有效促进凹凸棒石晶束的解离和分散, 有机改性效果由于偶联剂表面与凹凸棒石纤维的接触面积增加而提高; 凹凸棒石纤维与橡胶基体之间的界面相容性和亲合力增强, 通过增加 CMAT 在橡胶中的分散度, 提高了填充复合橡胶的力学性能。

2.3 凹凸棒石的有机改性

天然的凹凸棒石在形成时就会发生类质同晶置换, 导致矿石结构整体呈现负电荷而非电中性, 所以凹凸棒石通常会吸附一些带正电荷的金属阳离子以中和其结构本身所带有的负电荷, 因此, 天然凹凸棒石表面通常有一层薄薄的水膜, 不能有效地吸附疏水性有机物^[42]。凹凸棒石在经

过有机改性后,其表面性质会发生变化,在无机表面形成有机单分子层,使无机相与有机相相容,亲水亲油性发生改变,具备了无机和有机的双重性质,其应用价值和范围都有了大幅提升^[7]。有机改性后的凹凸棒石吸附性能大大提高,且具有一定的 pH 值调节能力。目前为止,常用的有机改性剂为表面活性剂和偶联剂。有不少学者采用硅烷类偶联剂 KH-550 对凹凸棒石进行了改性处理,发现凹凸棒石与改性剂在改性过程中发生了化学键合^[43-44]。也有学者将有机改性处理的凹凸棒石应用于乳化沥青涂料中,改变了传统沥青涂料软化点不高、硬度低的缺点^[45]。

3 结 论

(1) 凹凸棒石在我国储量丰富、无毒、利用价值高,是我国的重要矿产资源,具有较好的开发前景。凹凸棒石拥有良好的吸附性、离子交换性、载体性、催化性、胶体性等性质。在凹凸棒石的理论研究方面,国内外已有众多学者进行了探索,凹凸棒石已经从矿物材料向着功能材料转变,未来可继续深入研究,从微观晶体结构的改变着手。

(2) 凹凸棒石的分离提纯主要有干法分选、湿法重力分选和浮选等三种方法。关于干选的研究不多,干选的方式也较为单一,主要通过重力分选,干选精度不高,但可以采用干-湿联用法,将干法作为湿法阶段的预处理,起到抛尾作用,降低湿法分选阶段的分选成本。湿法分选的脱水处理始终是一大难题,且目前关于凹凸棒石的湿法处理几乎都是离心沉淀,关于湿法旋流的分选的方式研究较少,可以多作这方面的探索,提高分选效率;目前关于凹凸棒石浮选提纯的研究较少,浮选或是高品位凹凸棒石分选的一个好方法,未来可做探索。

(3) 目前对凹凸棒石的改性处理主要有热改性、无机改性(酸、碱、盐改性)和有机改性等。在凹凸棒石的改性处理方面,目前关于无机改性,做的最多的就是酸改性,大量学者使用酸处理凹凸棒石,而对于盐改性的方向做的比较少,盐改性相比酸改性更加环保,出于低碳环保方面的考虑,未来可以更深入研究盐改性;有机改性较于无机改性优点也较为明显,目前用的最

多的就是表面活性剂与偶联剂;目前的研究主要还是采用单一改性的方法居多,技术已经相当成熟,可以考虑从联合改性下手,结合多种方式的优点,提高改性效果。

(4) 对于凹凸棒石的应用研究,我国相比国外起步较晚,但是随着众多学者的不懈努力,如今凹凸棒石在我国的应用程度已经大大提高,在填充材料、水处理、空气净化方面作出了不小的突破,但是,与国外相比,我国的产品较为单一,且产品主要以低品位居多,高精度的产品较少。目前对凹凸棒石的很多研究还停留在实验室阶段,应早日完成工业化,提高资源利用率。

参考文献:

- [1] 成奖国. 球磨混合硅藻土/坡缕石的吸附性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(2):125-129.
 - [2] 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):1-4.
 - [3] 王长秋, 秦善. 矿物学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2006.
 - [4] 周济元, 崔炳芳. 中国凹凸棒石粘土矿床成因类型探讨[J]. *资源调查与环境*, 2015, 36(4):266-275.
 - [5] 王文杰. 天然矿物凹凸棒石在材料中的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
 - [6] 郑自立, 田煦, 易发成, 等. 中国坡缕石粘土矿石类型及矿物共生组合[J]. *矿产综合利用*, 1996(4):35-41.
 - [7] 蔡佳佳. 凹凸棒黏土的改性处理及其理化性质研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2012.
- CHEN J G. Research on adsorption properties of ball milling mixed diatomite/palygorskite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(2):125-129.
- TIAN X, ZHENG Z L, YI F C. Characterization and physical and chemical properties of pozzolanic ores in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1996(6):1-4.
- WANG C Q, QIN S. Fundamentals of mineralogy[M]. Beijing: Beijing University Press, 2006.
- ZHOU J Y, CUI B F. Discussion on genetic types of attapulgite clay deposits in China[J]. *Resources Survey & Environment*, 2015, 36(4):266-275.
- WANG W J. The Application of natural mineral attapulgite in polymer materials and luminescent materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- ZHENG Z L, TIAN X, YI F C, et al. Types and mineral symbiotic associations of palygorskite clay ores in China[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1996(4):35-41.
- CAI J J. Study on modification of palygorskite clay and its physical-chemical properties[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2012.

- [8] 郑自立, 鞠党辰, 罗淑湘, 等. 坡缕石中微孔特征及其吸附机理讨论[J]. *矿产综合利用*, 1996(6):9-12.
ZHENG Z L, JU D C, LUO S X, et al. Discussion on the micropore characteristics and adsorption mechanism of palygorskite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1996(6):9-12.
- [9] 宋浩. 凹凸棒石/ γ - Fe_2O_3 /炭复合材料制备及对苯酚吸附性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
SONG H. Preparation of palygorskite/ γ - Fe_2O_3 /carbon and adsorption removal of phenol from aqueous system[D]. Hefei: Hefei University Of Technology, 2009.
- [10] 邱菲. 凹凸棒石粘土吸附剂除磷酸盐的研究[J]. *矿产综合利用*, 1995(5):26-30.
QIU F. Study on phosphate removal by attapulgite clay adsorbent[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1995(5):26-30.
- [11] 易发成, 李玉香, 钱光人, 等. 凹凸棒石粘土对中低放核素 Sr、Cs 的吸附研究[J]. *矿产综合利用*, 2002(1):16-20.
YI F C, LI Y X, QIAN G R, et al. Sorption of Sr, Cs low-medium nuclide on the attapulgite clays[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2002(1):16-20.
- [12] 易发成, 冯启明, 李朝毅, 等. 坡缕石粘土对食用油脱色性能研究[J]. *矿产综合利用*, 1996(6):32-33.
YI F C, FENG Q M, LI C Y, et al. Study on the decolorization performance of palygorskite clay for edible oil[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 1996(6):32-33.
- [13] 石正坤, 张东, 康厚军, 等. 沸石及凹凸棒石矿物对核素铯的吸附性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2007(1):3-6.
SHI Z K, ZHANG D, KANG H J, et al. Study on the adsorption performance of zeolite and attapulgite minerals for nuclide cesium[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2007(1):3-6.
- [14] 胡锐, 程飞飞, 岑对对, 等. 矿物功能材料的发展现状、问题及趋势[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):1-6.
HU R, CHENG F F, CEN D D, et al. Development situation, problems and trends of mineral functional materials[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):1-6.
- [15] 童婷. 凹凸棒土矿物相组成、改性及脱色性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
TONG T. Study on the phase composition, modification and decolorization of the attapulgite clay[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [16] 徐杰. 凹凸棒石黏土降解苯酚性能及提纯转白研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
XU J. Degradation of phenol and purification and whitening of attapulgite clay[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [17] 陈晓东. 凹凸棒粘土的综合利用[J]. *广东化工*, 2015, 42(22):119-121.
CHEN X D. Comprehensive utilization of attapulgite clay[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(22):119-121.
- [18] 郑自立. 凹凸棒石粘土的开发研究[J]. *武汉工业大学学报*, 1990(4):69-73.
ZHENG Z L. Development and research of attapulgite clay[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 1990(4):69-73.
- [19] 任晶. 凹凸棒土的提纯及其作为粘结剂在空分分子筛吸附剂中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
REN J. Purification of attapulgite and its application as binder in adsorbent for air separation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- [20] 郑志杰. 凹凸棒石黏土的提纯和应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
ZHENG Z J. Research on purification and application of the attapulgite clay[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.
- [21] 张士成, 蒋军华. 凹凸棒石的选矿深加工与新产品开发研究[J]. *矿产保护与利用*, 1997(5):29-32.
ZHANG S C, JIANG J H. Research on mineral processing and new product development of attapulgite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1997(5):29-32.
- [22] BOUDRICHE L, CHAMAYOU A, CALVET R, et al. Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography[J]. *Powder Technology*, 2014, 254:352-363.
- [23] 朱海青, 周杰. 凹凸棒石粘土的开发利用现状及发展趋势[J]. *矿产保护与利用*, 2004(4):14-17.
ZHU H Q, ZHOU J. The present exploitation situation and development trend of attapulgite clay[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2004(4):14-17.
- [24] ZHOU S, WANG B, LYU D, et al. CTAB modification of attapulgite and its inhibition to alga growth[J]. *Proceedings of The 7th National Conference On Chinese Functional Materials and Applications (2010)*, VOLS 1-3, 2010: 713-715.
- [25] 陈天虎, 彭书传, 黄川徽, 等. 从苏皖凹凸棒石粘土制备纯凹凸棒石[J]. *硅酸盐学报*, 2004(8):965-969.
CHEN T H, PENG S C, HUANG C H, et al. Preparation of pure palygorskite clays in Jiangsu and Anhui[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004(8):965-969.
- [26] 杨玉珍, 尹琳, 徐金覃. 臭氧氧化对添加聚丙烯酸钠的坡缕石泥浆稳定性影响[J]. *矿产综合利用*, 2015(1):41-44.
YANG Y Z, YIN L, XU J Q. Influence of ozonization on the stability of palygorskite mud added sodium polyacrylate[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(1):41-44.
- [27] 李俊杰. 凹凸棒土粘土矿的浮选方法研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
LI J J. Research of flotation process of attapulgite clay mineral[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [28] 化全县, 郝志远, 张凯, 等. 水热酸处理解离凹凸棒土晶束的研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(8):1904-1908.

- HUA Q X, HAO Z Y, ZHANG K, et al. Study on attapulgite crystal bundles dissociation by hydrothermal acid treatment[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(8):1904-1908.
- [29] 谢伟芳, 程婷, 王文华, 等. 热处理凹凸棒土对小白菜根际土壤中镉毒性缓解效应及其吸附机理[J]. *西南农业学报*, 2021, 34(3):633-640.
- XIE W F, CHENG T, WANG W H, et al. Alleviating effect of heat treated mechanism of attapulgite on soil cadmium toxicity around rhizosphere soil of pakchoi and its adsorption mechanism[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2021, 34(3):633-640.
- [30] 赵娉芳, 周杰, 刘宁. 凹凸棒石改性机理研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2005(3):67-69.
- ZHAO D F, ZHOU J, LIU N. Research progress on modification mechanism of attapulgite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2005(3):67-69.
- [31] 赵坤, 王源瑞, 王丁, 等. 凹凸棒石材料改性处理研究进展[J]. *甘肃冶金*, 2019, 41(5):79-82.
- ZHAO K, WANG Y R, WANG D, et al. Review of research progress of attapulgite materials[J]. *Gansu Metallurgy*, 2019, 41(5):79-82.
- [32] 王红艳, 张艳, 周守勇, 等. 硫酸改性凹凸棒粘土的性能表征及吸附 Pb II 工艺研究[J]. *淮阴师范学院学报(自然科学版)*, 2005(1):47-50.
- WANG H Y, ZHANG Y, ZHOU S Y, et al. Characterization and application research of sulfuric acid modified attapulgite[J]. *Journal of Huaiyin Teachers College(Natural Science Edition)*, 2005(1):47-50.
- [33] 李虎杰, 郑自立. 坡缕石粘土的吸附性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2002(5):24-27.
- LI H J, ZHENG Z L. Research on the adsorption behavior of palygorskite clay[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2002(5):24-27.
- [34] 赵娉芳, 丁明, 谢劲松, 等. 单分散菊状坡缕石-CaCO₃ 纳米复合粉体制备及表征[J]. *矿产综合利用*, 2014(1):76-78.
- ZHAO D F, DING M, XIE J S, et al. Preparation and characteration of nanocomposite powder of the monodisperse chrysanthemum shape of palygorskite-CaCO₃[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(1):76-78.
- [35] 闫洁. 碱改性凹凸棒对土壤重金属的钝化效果与研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
- YAN J. Passivation effect of alkali-modified attapulgite on heavy metals in soil[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [36] 李燕. 凹凸棒土改性及其脱氮除磷效率和机理研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2016.
- LI Y. Palygorskite Modified and the research of its N&P adsorption performances and mechanism[D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2016.
- [37] 房百惠. 改性凹凸棒土钝化城市污泥重金属及其环境安全性评价[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- FANG B H. Passivation of heavy metals in municipal sludge by modified attapulgite and its environmental safety assessment[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2021.
- [38] BISWAS B, SARKAR B, RUSMIN R, et al. Mild acid and alkali treated clay minerals enhance bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in long-term contaminated soil: A C-14-tracer study[J]. *ENVIRONMENTAL POLLUTION*, 2017, 223:255-265.
- [39] 柏文博. 盐改性凹凸棒黏土吸附剂的吸附性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- BAI W B. Study on adsorption properties of salt modified attapulgite clay adsorbent[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2020.
- [40] 陈镜伊. 金属盐改性热处理凹土对水体及底泥磷钝化效果的影响[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- CHEN J Y. Inactivation effects of phosphorus in water and sediment by metal salt modified and thermal treated attapulgite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [41] TANG Q, YANG Y, WANG F, et al. Effect of acid on surface properties of modified attapulgite and performance of styrene butadiene rubber filled by modified attapulgite[J]. *Nanoscience And Nanotechnology Letters*, 2014, 6(3):231-237.
- [42] 李文翠. 凹凸棒土改性条件的探究及对污水中重金属离子的去除研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2018.
- LI W C. A Study on the modification condition of attapulgite and the removal of heavy metalions in wastewater[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2018.
- [43] 杨宇, 何林, 陈春燕. 坡缕石表面改性的初步探讨[J]. *矿产综合利用*, 2008(5):13-16.
- YANG Y, HE L, CHEN C Y. Preliminary discussion on the surface modification of palygorskite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2008(5):13-16.
- [44] 陈春燕, 管琪明, 何林, 等. 贵州大方坡缕石表面改性工艺研究[J]. *矿产综合利用*, 2006(3):19-21.
- CHEN C Y, GUAN Q M, HE L, et al. Study on surface modification technology of guizhou dafang palygorskite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2006(3):19-21.
- [45] 王有朋, 何小荣, 周锦, 等. 有机坡缕石的制备及其在乳化沥青中的应用研究[J]. *矿产综合利用*, 2009(2):19-21.
- WANG Y P, HE X R, ZHOU J, et al. Preparation of organic palygorskite and its application in emulsified asphalt[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2009(2):19-21.

(下转第 132 页)

[43] KLANČNIK M. Coagulation and adsorption treatment of printing ink wastewater[J]. Acta Graphica: Znanstveni Časopis Za Tiskarstvo I Grafičke Komunikacije, 2014, 25(3-4):73-82.

[44] LIU S, WANG Q, MA H, et al. Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71(3):337-346.

[45] 李臣威, 张海军. 纳米气泡对锂电池电极材料浮选行为的影响[J]. 煤炭学报, 2021(S1):1-9.

LI C W, ZHANG H J. Influence of nanobubbles on flotation behavior of electrode materials from spent lithium ions batteries[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021(S1):1-9.

Research Progress of Nanobubble Flotation Technology

YANG Xiao, TAO Dongping, SHAO Huaizhi, SHEN Youyue

(School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Froth flotation is the main method for separating mineral particles. However, the conventional bubble size used in traditional flotation technology is relatively large, and the separation effect of fine particles is poor. As an important means to solve the problem of fine particle separation, nano bubbles have attracted extensive attention and in-depth research in the field of mineral flotation because of their unique physical and chemical properties. This article summarizes the research progress in the formation, preparation and stability of nano bubbles, introduces the application of nano bubble flotation in mineral processing and environmental treatment, and looks forward to the future research and development of nano bubble flotation.

Keywords: Mineral processing engineering; Nanobubble; Flotation; Fine particles; Hydraulic cavitation

////////////////////////////////////
(上接第 118 页)

Development Status of Research and Application of Attapulgite

SUN Xiangyun, LIANG Long, XIE Guangyuan, PENG Yaoli

(School of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: This is an article in the field of ceramics and composites. Attapulgite is an important mineral resource with high utilization value. It is widely used in agriculture, environment, materials, chemical industry, biology, catalysis and other fields. It has abundant reserves in China and has good development prospects. At present, the utilization rate of attapulgite is still low, and a large number of attapulgite has not been effectively developed. This article analyzes and summarizes the current situation of separation, purification and application of attapulgite domestic and abroad. The mineralogical characteristics and crystal structure characteristics of attapulgite are briefly described. The genetic types, resource distribution, mineral reserves, and ore types and physical and chemical properties of attapulgite are summarized. The current research status of attapulgite separation and purification, the methods and research progress of attapulgite surface modification, the application status of attapulgite in mineral functional materials are inductively described. Based on the current research content, the problems that appeared in the research process are analyzed and new ideas and directions for the research and application of attapulgite are proposed.

Keywords: Ceramics and composites; Attapulgite; Physical and chemical properties; Separation and purification; Surface modification; Application development