

粘土复合保水剂的研究现状及应用^{*}

张然^{1,2,3}, 冯安生^{2,3}, 余丽秀^{2,3}

(1. 中国地质科学院研究生部, 北京, 100037; 2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州, 450006; 3. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州, 450006)

摘要:保水剂是一种新型的农用节水制品, 粘土可大量添加入保水剂中以降低成本。对粘土保水剂的吸水机理、研究现状以及应用效果进行了讨论, 指出了粘土复合保水剂存在的问题。

关键词:粘土; 保水剂; 研究现状; 吸水机理; 应用效果

中图分类号: TD873⁺.1 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2014)02-0039-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-0076.2014.02.010

Research Status and Application of Clay Composite Water-retention Agents

ZHANG Ran^{1,2,3}, FENG An-sheng^{2,3}, YU Li-xiu^{2,3}

(1. Graduate School of Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037; 2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006; 3. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China)

Abstract Water-retention agent is a new agricultural water-saving material. High proportion of clay can be added to the water-retention agent to lower the cost. The mechanism of water-absorbing, research status, application effect of clay composite water-retention agents are introduced in this paper. The disadvantages about clay use in water-retention agents are also discussed briefly.

Key words: clay; water retention agents; research status; mechanism of water-absorbing; application effect

保水剂又称抗旱保水剂、高分子吸水剂、高吸水树脂等, 是一种新型的农林用节水制品。保水剂结构上呈三维网络状, 由带亲水性基团的聚合物单体聚合而成, 具有极强的吸水性和保水性, 可通过自身的溶胀作用吸收几百至上千倍的水量, 在土层中能长时间有效贮存水分, 然后通过蒸发或植物的根抽力缓慢释放水分, 供给植物根系或种子吸收, 并且可反复多次吸、释水分。在土壤中添加保水剂能够增强土壤的保水性能、改良土壤结构、提高水分利用率等, 对促进农作物生长、提高种子发芽率有较好作

用^[1]。可广泛用于经济作物栽培、荒漠化治理、山区造林、城市园林绿化等农林业领域。

美国农业部在上世纪60年代最早合成出了高吸水树脂, 并作为保水剂率先应用于农业方面, 如土壤保水、苗木栽培、育种育苗等, 但一直未能大规模推广, 目前90%以上的高吸水树脂被用于制造生理卫生用品^[2]。阻碍保水剂在农林业推广使用的因素很多, 较高的成本价格是最重要的原因。目前市售的纯树脂类保水剂每吨价格在1.5万元以上, 如

* 收稿日期: 2014-03-07; 修回日期: 2014-04-13

基金项目: 国土资源部社会公益项目(编号: 20211068)

作者简介: 张然(1982-), 男, 河南开封人, 助理研究员, 在读硕士研究生, 研究方向为非金属矿物材料的制备与应用。

果大量用于农林业种植栽培,生产成本难以接受。为降低保水剂成本,研究人员尝试在高吸水树脂中添加一定量廉价的无机矿物或有机农副产品,开发复合型保水剂,其中粘土类矿物添加效果最好,具有良好的应用前景。

1 粘土资源用于农林保水剂的优势

粘土是一类以粘土矿物为主要成分的非金属矿产,一般由硅酸盐矿物风化后形成,其矿物颗粒细小,具有可塑性、粘结性、触变性、烧结性等特点。我国的粘土资源主要有膨润土、高岭土、凹凸棒石、海泡石、伊利石、蛭石、累托石等,其中以膨润土、高岭土资源量最大。

粘土资源用于农林保水剂具有以下优点:

首先,粘土储量丰富,开采方便,价格低廉。我国膨润土年产量超过 350 万吨,高岭土产量超过 600 万吨。粘土矿一般为露天开采,开采成本低,市场供应较为充足,可以长期满足保水剂采购使用的需求,且市场价格每吨不过几百元,价格波动不大。

其次,加工工艺简单,使用性能良好。粘土矿物颗粒细小,一般不进行选矿提纯加工,经粉碎后即可作为保水剂原料使用。粘土有较好的亲水性和分散性,在水中悬浮性好、团聚少,尤其是膨润土,在水中具有较强的水化膨胀作用,利于在容器中进行化学复合加工。

第三,粘土在保水剂中的添加量相对较大。高吸水树脂的吸水能力在蒸馏水中能达到 1 000 甚至 2 000 倍以上,而作为农林用保水剂不需要如此高的吸水能力,一般 100 - 700 倍即可。吸水能力过大,反而对植物根系吸收和保水有不利影响。在高吸水树脂中最高可以复合添加 60% 左右的粘土,同时使保水剂的吸水能力仍可达到使用指标,能有效降低保水剂的生产成本^[3,4]。

第四,粘土对土壤无毒无害,安全性好。保水剂长期使用降解后,粘土混入土壤中同样有助于改良土壤,提高土壤的保肥、保水能力,并且对土壤中的重金属污染具有修复、固定作用^[5],可以安全放心使用。

第五,相对于淀粉、纤维素、腐植酸等有机复合保水剂在土壤中存在快速腐败、分解失效等缺点^[6],粘土复合保水剂热稳定性强、凝胶强度大,在土壤中不易腐败等。

2 粘土复合保水剂的吸水机理

在保水剂吸水过程中,首先是高分子链上的亲水性电解质基团发生电离。电离产生的阴离子固定在高分子链上,而阳离子则在聚合物内部移动以维持电中性。高分子链上阴离子间的静电斥力和聚合物内外阳离子浓度差形成的渗透压使高分子链拉直扩张,更多的水进入聚合物内部。当三维交联网络扩张后产生的弹性收缩力与渗透压力平衡后,高吸水材料达到吸水平衡。水分子在水凝胶三维空间内部通过聚合物网络物理吸附被贮存,分子运动受限制而不会流失。粘土颗粒尺寸远大于聚合物网络空间,并且与高分子链存在化学吸附关系,更不会随着吸水溶胀作用而扩散出去,只有复合保水剂表面的少量粘土颗粒在水作用下会从聚合物上脱附。

一般认为,随着粘土种类与添加量的不同,粘土与高吸水树脂之间存在三种结合形式^[7,8]:即一般充填式的混合、表面接枝聚合及层间或结构内的结合。作者认为,如图 1 所示,复合保水剂中的粘土颗粒由于表面吸附多条高分子链而成为高吸水树脂聚合物网络中的交联中心点,就像聚合物网络“海洋”中的“海岛”。但当粘土添加量过多时,就会破坏聚合物的交联网络,使保水剂表现出糊化和水溶性。此外,粘土颗粒与高分子链之间的交联相对较弱,不能完全代替聚合物中交联剂的作用。不加交联剂,粘土与高吸水树脂复合形成的复合材料也具有高吸水性,但吸水后凝胶保水性差,一定时间后会发生降解。

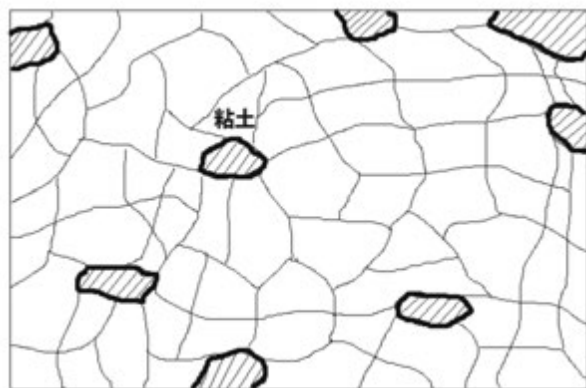


图 1 粘土复合保水材料结构示意图

3 粘土复合保水剂的制备方法

粘土复合保水剂的制备属于自由基聚合反应,可采用溶液聚合、反相悬浮聚合、反相乳液聚合、辐射聚合等,出于成本考虑,一般采用水溶液聚合,因此引发剂、交联剂等助剂也应选用水溶性的。与粘土复合的聚合物单体一般采用丙烯酰胺和丙烯酸。丙烯酰胺制备的保水剂吸水能力较低,但耐盐性好,吸水后凝胶强度高;丙烯酸制备的保水剂吸水速度快、吸水倍数高,但吸水时易团聚,吸水后凝胶强度较低;采用丙烯酰胺与丙烯酸共聚,可兼顾两者优点。为改善保水剂耐盐性、凝胶强度等性能,粘土复合保水剂中还可以添加淀粉、聚乙烯醇等其它辅料,对聚合物分子链进行接枝或形成互穿。

粘土复合保水剂的制备流程可以按图2所示进行。



图2 粘土复合保水剂的制备流程简图

4 粘土复合保水剂研究现状

粘土用于高吸水树脂的研究起步于20世纪80年代,研究者们发现添加少量的矿物粒子有利于改善高吸水树脂的凝胶强度和耐热、耐盐等性能。国内直到2000年以后,粘土用于保水剂才逐步受到人们的重视并出现了大量关于粘土复合保水剂的制备方法、接枝机理、形态表征等研究,其中以膨润土、高岭土、凹凸棒石的研究最多。

4.1 膨润土复合保水剂

膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的粘土矿,蒙脱石含量越高,膨润土性能越好。钠基膨润土悬浮性好于钙基膨润土,因此更适合作为保水剂原料。周正刚等^[9]研究表明,在保水剂中加入膨润土后,吸水树脂的吸水能力下降,但吸水凝胶的耐热性和强度随膨润土添加量的增大而提高,直到膨润土添加量为单体的190%后,保水剂的强度和耐热性才

开始下降。这种高膨润土含量的复合保水剂可以应用于油田调剖堵水和农业、林业等方面。范力仁^[10]以纯度大于90%的钠化膨润土与丙烯酸为原料,膨润土添加量为30%,制备的复合材料吸水倍率为420 g/g,并且与传统高分子吸水树脂相比不粘容器、抗盐性能好、凝胶强度高。谢奕明^[11]通过对膨润土/聚丙烯酸钠复合材料的电镜形态分析认为,膨润土在复合材料中有较好的分散性,粒径在10 μm的范围内;通过差热分析认为添加膨润土提高了复合材料与水的结合力,即提高了保水剂的保水性能。Ogawa^[12]认为,聚合物单体嵌入膨润土中时,既可能通过与层间可交换阳离子结合也可能与表面氧形成氢键结合。Lee等^[13]对比了钠基膨润土和有机改性膨润土对保水剂的影响,认为钠基膨润土在吸水倍率和吸水速率上明显好于有机改性膨润土。

4.2 高岭土复合保水剂

高岭土是自然界储量最为丰富的粘土矿产,主要由高岭石矿物组成,具有较好的悬浮性和分散性。马占兴等^[14]以聚丙烯酸钠和高岭土制备吸水材料,在高岭土占单体50%的条件下,吸水倍数为834 g/g,当高岭土量与单体为1:1时,吸水倍数仍在400 g/g以上,但部分聚合物呈水溶性。通过SEM分析,复合材料为典型的海-岛结构,高岭土颗粒为1~5 μm,嵌入在聚合物树脂中。李杰等^[15]发现在吸水树脂中加入高岭土可以适当降低交联剂的用量,提高吸水树脂的强度和保水性。Kabiri等^[16]对聚丙烯酸和高岭土的复合机理进行了探讨,通过分析XRD结果表明,高岭土的晶面间距在反应前后没有发生变化,说明丙烯酸与高岭土颗粒的相互作用只发生在高岭土颗粒的表面。

4.3 凹凸棒石复合保水剂

凹凸棒石粘土是以凹凸棒为主要组分的一种具有特殊纤维状晶体结构的含水富镁的硅酸盐矿^[17]。凹凸棒石有发育的微孔孔道,因而内表面积很大;同时,针状、纤维状的晶体颗粒粒径只有几十纳米,因而其外表面积也很大,较大的比表面积有利于同聚合物单体交联反应。凹凸棒石粘土中凹凸棒含量大于50%的很少,含有大量白云石、方解石、蒙脱石等伴生矿物,通过酸处理或热处理,可以改善凹凸棒石

粘土的反应活性。魏彦芳等^[18]制备的复合保水剂以凹凸棒石和聚丙烯酸钾为原料,凹凸棒石用量为 15% ~ 20%, 该材料吸蒸馏水的倍率为 556.2 g/g。张俊平等^[19]发现凹凸棒复合保水剂与纯树脂保水剂相比,耐盐性明显提高。赵娣芳^[20]通过 XRD 分析发现凹凸棒粘土与丙烯酸单体的接枝共聚反应发生在矿物表面,反应前后凹凸棒粘土的晶体结构并未受到破坏。

4.4 其它粘土复合保水剂

乌兰^[21]在聚丙烯酸接枝丙烯酰胺吸水树脂中添加 12% 的膨胀蛭石,徐继红^[22]等在聚丙烯酰胺接枝 AMPS 吸水树脂中加入 20% 的海泡石,均发现复合材料有更好的凝胶强度和保水性能。中国地质大学(武汉)采用伊利石^[23]、煅烧累托石^[24]制备的复合保水剂,粘土添加量在 30%,吸水倍数均在 300 倍以上。

5 粘土复合保水剂应用效果

目前的粘土复合保水剂主要停留在试验研究阶段,没有规模化生产的产品,因此对比性的应用试验进行的也不多。从有限的试验结果来看,其使用效果相当或略差于纯树脂保水剂。刘瑞凤^[25]等研究了含 30% 凹凸棒石粘土的保水剂对土壤物理性质的影响。证明了复合保水剂可显著提高土壤含水量、孔隙度以及阳离子交换量,降低土壤容重;复合保水剂用量越大,对土壤物理性质的改善效果越明显。李荣喜^[26]等以油茶嫁接苗为研究对象,将含 40% 膨润土的复合保水剂与普通保水剂作对比试验,考察不同保水剂对土壤的持水能力及油茶幼树的保存率、生长量、叶片含水量、叶绿素含量的变化情况。试验结果表明,粘土复合保水剂与一般商品保水剂的效果大致相当,对油茶生长有明显的效果,并且成本较低。李世坤^[27]等采用添加不同比例膨润土的保水剂模拟复合保水剂对水肥淋失的影响。试验表明膨润土复合保水剂不仅有较好的保水作用,而且还有较好的保肥作用。随着膨润土添加比例由 1/3 上升到 1/2、2/3,保磷、钾肥效果逐渐降低,但降低幅度远低于成本的降幅。

6 结语

粘土复合保水剂具有较好的保水性能及应用前景,但对于产品工业化仍存在某些问题,例如:(1)粘土的种类、产地、品位、粒度等条件对复合保水剂的生产配方及产品性能有较大影响,易造成产品质量波动;(2)添加粘土含量过高时,粘土复合保水剂的保水性降低较多,不能满足林业种植吸、释水能力持续三至五年以上的要求;(3)粘土添加量多、粒度粗时,粘土在反应体系中会产生沉降现象等。

针对这些问题,研究者们必须要重视粘土复合保水剂的工艺路线选择,进一步研究适合的交联体系、引发体系,重视粘土复合保水剂的性能研究。同时,根据粘土矿物复合保水剂的性能特点,研究与之配套的产品标准化制备和应用技术,对保水剂应用推广和扩大市场份额也具有重要意义。

参考文献:

- [1] 吴德瑜. 保水剂与农业[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1991.
- [2] 吴季怀等. 高吸水保水材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 2-8.
- [3] 沈上越等. 煅烧高岭土/PAA-AM 高吸水保水复合材料的合成与性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(1): 154-156.
- [4] 栗海峰等. 海泡石矿物含量对海泡石/聚丙烯酸(钠)复合材料吸水保水性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1): 59-62.
- [5] 林云青, 章钢娅. 粘土矿物修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2009, 25(24): 422-427.
- [6] 郭长海. 保水剂在植树造林中的使用[J]. 养殖技术顾问, 2010(5): 56.
- [7] 曾丽云, 等. 配位插层聚合法制备膨润土/PAM 调湿膜[J]. 非金属矿, 2003, 26(1): 30-31.
- [8] 刘瑾, 等. 氨基化丙烯酸的反相悬浮交联聚合及吸水性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(5): 270-273.
- [9] 周正刚, 等. 膨润土-SAR 复合材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 151-157.
- [10] 范力仁, 等. 超强吸水性蒙脱石/聚丙烯酸钠复合材料的研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 88-90.
- [11] 谢奕明, 吴季怀. 膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料的表征[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2007, 28

- (3):282-286.
- [12] Makoto Ogawa, Yasuyuki Nagafusa, Kazuyuki Kuroda. Sol-id-state intercalation of acrylamide into smectites and Na-taeniolite[J]. Applied Clay Science, 1992, 7(4):291-302.
- [13] Lee W F, Chen Y C. Preparation and water absorbency of nanocomposite superabsorbents containing intercalated hydrotalcite[J]. J Appl Polym Sci, 1994(6):2417-2424.
- [14] 马占兴,等.聚丙烯酸钠-高岭土复合高吸水性树脂的制备及结构表征[J]. 石油化工, 2005, 34(12):1198-1201.
- [15] 李杰,王玉芳,任皞.聚丙烯酸钾-高岭土高吸水性树脂的制备及表征[J]. 山东化工, 2009, 38(11):13-15.
- [16] KabiriK, Zohuriaan-Mehr MJ. Superabsorbent hydrogel composites[J]. Polym Adv Tech, 2003, 14(6):438-444.
- [17] 张彦灼,等.凹凸棒石粘土的物化性质研究进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013, 101(1):24-26.
- [18] 魏彦芳,等.凹凸棒石黏土/聚丙烯酸(钾)吸水复合材料研究[J]. 非金属矿, 2006, 29(6):11-15.
- [19] 张俊平,等.丙烯酰胺/凹凸棒复合吸水性树脂的制备及溶胀行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3):169-172.
- [20] 赵娣芳,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.
- [21] 乌兰.聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/蛭石高吸水保水复合材料的合成与性能研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(2):1-3.
- [22] 徐继红,等.海泡石接枝 P(AMPS-co-AM)高吸水树脂的合成及性能[J]. 精细化工, 2013, 30(1):17-21.
- [23] 程争光,等.伊利石高吸水性复合材料的制备工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2006(1):10-12.
- [24] 王春龙,等.用累托石制备矿物/聚丙烯酸盐高吸水树脂[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(1):46-48.
- [25] 刘瑞凤,等. PAM-atta 复合保水剂对土壤物理性质的影响[J]. 土壤, 2006, 38(1):86-91.
- [26] 李荣喜,等.6种保水剂对油茶生长和光合特性的影响[J]. 经济林研究, 2012, 30(4):47-51.
- [27] 李世坤,毛小云,廖宗文.复合保水剂的水肥调控模拟及其肥效研究[J]. 水土保持学报, 2007, 21(4):112-116.

高纯碳酸锂制备技术获成功

中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所利用工业级碳酸锂成功制备出高纯级碳酸锂,经国家权威机构检测,纯度 99.99%,达到高纯级碳酸锂标准。该研究成果的推广应用必将为我国高纯碳酸锂制备提供一条有效途径。该工艺具有流程简单、成本低、锂回收率较高等特点,目前已申请国家发明专利。

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所 刘慧)