

战略性非金属矿产

膨润土的矿物学特征与可控改造技术研究*

彭同江^{1,2,3}, 孙红娟^{2,3}, 罗利明^{2,3,4}, 刘波^{2,3,5}

1. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010;
2. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010;
3. 西南科技大学四川省非金属矿粉体改性与高质化利用技术工程实验室, 四川 绵阳 621010;
4. 西南科技大学核废物与环境安全国防学科重点实验室, 四川 绵阳 621010;
5. 西南科技大学 国防学院, 四川 绵阳 621010

中图分类号: P619.25⁺5; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)06-0093-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.06.014

摘要 从膨润土属性出发,在系统阐述蒙脱石成分、结构和理化性能特点的基础上,深入讨论了蒙脱石的深度加工技术和应用。研究表明,蒙脱石具有优异的可控改造性,通过钠化改性提高膨胀性后可使蒙脱石剥离分散制备凝胶,通过阳离子交换性可进行插层改性制备有机插层和柱撑蒙脱石,进一步可向蒙脱石层间域中引入有机单体和金属氧化物前驱体,通过原位聚合和水解、脱羟、成核结晶等制备蒙脱石/聚合物纳米材料和氧化物/蒙脱石纳米复合材料等,利用蒙脱石比表面积大、化学反应活性强的特性可在低温常压下合成沸石和方钠石等。通过可控改造和深度加工可制备系列功能性蒙脱石新材料,并在战略新型产业领域中具有广泛的应用。

关键词 膨润土;蒙脱石;可控改造性;深度加工;功能性新材料

1 引言

膨润土(bentonite)是以蒙脱石为主要矿物成分的黏土(岩),常含有石英、长石、伊利石、沸石、高岭石、方解石等,其物理化学性质主要取决于所含蒙脱石的类型及含量。根据膨润土中蒙脱石层间阳离子种类可将膨润土分为钙基膨润土和钠基膨润土等。膨润土已在工农业生产20多个领域100多个部门中应用,有“万用土”之称。

膨润土是重要的非金属矿产,在国民经济中具有重要的地位。我国膨润土的储量位居世界第一位,种类齐全,分布广,遍布26个省(区、市),产量和出口量均居世界前列。已探明的100多个膨润土矿产地主要集中在分布于新疆、广西、内蒙古以及东北三省,在浙江、甘肃、四川、江苏、河南、山东、安徽等省区也有分布。美国是世界上主要膨润土资源国和生产国之一,其中钠基膨润土储量居世界首位,怀俄明膨润土以储量多、质量好著称于世。

膨润土具有《中国制造2025》重点领域技术路线图提出的“先进基础材料是指具有优异性能、量大面广‘一材多用’的新材料”的特征,并广泛应用于制备“主要包括钢铁、有色、石化、建材、轻工、纺织等基础材料中的高端材料,对国民经济、国防军工建设起着基础支撑和保障作用”。特别对于“先进建筑材料”、“环境友好性非金属矿物功能材料”和“重大工程用先进基础材料”领域具有重要作用。

本文从膨润土属性出发,基于蒙脱石成分、结构和理化性能特点,着重讨论了蒙脱石的深度加工技术与应用,并展望了膨润土深加工技术和应用的发展,以为膨润土的矿物学研究、高新材料研发和应用提供依据。

2 蒙脱石的矿物学属性

蒙脱石属蒙皂石族。蒙皂石族矿物是结构层为2:1型、层间具有水分子和可交换性阳离子的层状硅酸盐,分为三八面体结构的皂石亚族和二八面体结构

* 收稿日期:2019-11-19

基金项目:国家重点研发项目(2018YFC1802902)

作者简介:彭同江,教授,博导,研究领域:矿物晶体化学与矿物材料,E-mail: tjpeng@swust.edu.cn。

的蒙脱石亚族。自然界中皂石矿床较少,我国新疆托克逊县榆树沟是皂石矿床的典型产地。以蒙脱石为主要矿物组成的膨润土矿床则广泛分布。

2.1 化学成分

蒙脱石的理想晶体化学式为: $(E_{x+y} \cdot nH_2O) \{ (R_{2-x}^{3+} R_y^{2+}) [(Si_{4-x} Al_x) O_{10}] (OH)_2 \}$, 其中: E 为层间可交换性阳离子, 主要有 Ca^{2+} 、 Na^+ , 其次有 K^+ 、 Li^+ 等; $x+y$ 为单位化学式的层电荷数, 在 0.2 ~ 0.6 之间; R 为八面体中阳离子, 主要为 Al^{3+} , 含少量 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 等; n 为层间水分子数, 随湿度和温度的变化而变化。蒙脱石的主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TFe_2O_3 , 其次为 CaO 、 Na_2O 和 K_2O , 含少量 TiO_2 、 MnO 和 BaO 等。

根据层间主要阳离子的种类, 蒙脱石被分为钙蒙脱石、钠蒙脱石等成分变种。

2.2 晶体结构

蒙脱石的晶体结构如图 1 所示。两个 Si - O 四面体片活性氧相对夹一层 Al - O(OH) 八面体片构成结构层, 厚度约为 0.66 nm。其中, 四面体片中的 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 代替, Al^{3+} 代替 Si^{4+} 的量一般不超过 15%; 八面体片中的 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Li^+ 等代替, 二价或一价阳离子代替 Al^{3+} 是产生层间电荷的主要原因; 四面体片和八面体片中的阳离子置换所引起的电荷不平衡主要由层间阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 等来补偿。结构层之间的层间域为水化阳离子层, 其厚度约为 0.6 ~ 0.9 nm, 当层间阳离子为 Ca^{2+} 时以二层水分子最稳定, 当为 Na^+ 时可随湿度变化为一、二、三层水分子, 阳离子和水分子都具有可交换性, 可被其他无机或有机阳离子置换; 结构层与层间域构成晶层, 钙蒙脱石 $c_0 = 1.55$ nm, 钠蒙脱石 $c_0 = 1.25$ nm^[1]。

2.3 理化性能

蒙脱石的成分和结构特点决定了它优良的膨胀性、分散悬浮性、阳离子交换性和吸附性、可塑性和黏结性^[2]及纳米剥离性和层间域二维纳米空间反应性等。

2.3.1 膨胀性

蒙脱石吸附水分子或有机分子后, 晶层底面间距增大, 体积产生膨胀。蒙脱石吸水后开始产生表面水化引起晶格膨胀, 进一步产生渗透水化引起渗透膨胀。前者引起的膨胀较小, 后者引起的膨胀显著, 体积可增大 20 ~ 25 倍。自然界产出的较稳定的蒙脱石, 单位化学式有 3 H_2O 时, $c_0 = 1.25$ nm, 有 6 H_2O 时, $c_0 = 1.55$ nm, 高水化状态时 c_0 可达 1.84 nm ~ 2.14 nm。吸附有机分子时, c_0 最大可达 4.8 nm 以上。钙蒙脱石较钠蒙脱石的水化能高, 吸水速度快, 但受 $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ 稳定性的影响, 钙蒙脱石在水介质中的最终吸水率和膨胀倍数大大低于钠蒙脱石。

蒙脱石优异的吸水膨胀性使得膨润土在工业上可用作防渗、密封材料与吸水、防水材料、土壤保水保肥剂等。

2.3.2 分散悬浮性与絮凝性

蒙脱石在水介质中因表面水化和渗透水化所引起的膨胀, 加以机械作用足可以将蒙脱石分散成胶体状态^[3], 并具有良好的悬浮性和流变性等。分散后的蒙脱石片层面上带有永久的负电荷, 而边缘端面上在中性至偏酸性条件下带正电荷, 在碱性溶液中带负电荷。这使蒙脱石片在不同的 pH 值条件下可产生层面 - 层面凝聚或端面 - 端面和端面 - 层面絮凝。絮凝体骨架内包含大量的水, 在浓度大的分散液中, 当絮

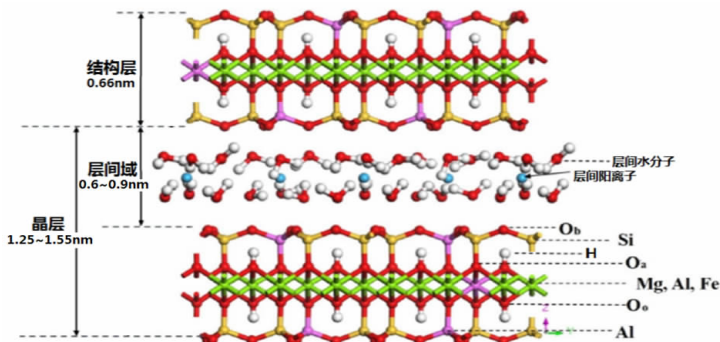


图 1 蒙脱石的晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the crystal structure of montmorillonite

凝发展到整个体系时,即成凝胶,具有触变性。稀薄的分散液,当凝聚发展到一定程度时,颗粒增大,产生沉淀。

蒙脱石良好的分散悬浮性与絮凝性使膨润土在工业上用作钻井或非开挖顶管施工的泥浆材料、阻燃油、药物和日用品的悬浮剂、稠化剂和润滑剂等。

2.3.3 阳离子交换性和吸附性

蒙脱石具有优异的阳离子交换性和吸附性。在 pH 值为 7 的水介质中蒙脱石的阳离子交换容量 (CEC) 为 70 ~ 140 mmol/100 g。阳离子交换容量主要由层间阳离子贡献,端面所吸附的阳离子也具有可交换性。蒙脱石的阳离子交换能力主要与层间电荷数有关,也受蒙脱石的粒度、结晶程度、介质性质等因素的影响。蒙脱石巨大的内外比表面积 (约 800 m²/g) 和优异的阳离子交换性,使其具有物理吸附、化学吸附和阳离子交换吸附能力。除能吸附水分子外,还能吸附有机分子^[4]。

利用蒙脱石的阳离子交换性和吸附性可将膨润土用作含放射性和重金属废水或有机阳离子型有机印染废水处理剂^[5]、催化剂载体、药物或药物载体、肥料缓释剂、脱色或吸附剂、除臭剂、土壤重金属钝化修复剂^[6],等等;利用阳离子交换性可将钙基膨润土改性为钠基膨润土,制备有机(插层)膨润土、交联或柱撑蒙脱石,等等。

2.3.4 可塑性和黏结性

蒙脱石具有良好的可塑性能,其塑限和液限值(即蒙脱石呈可塑状态时的下限和上限含水量)均大大高于高岭石和伊利石,可达 83 ~ 250。同时蒙脱石具有良好的黏结性。与钠蒙脱石相比,钙蒙脱石黏结性较差。钢铁冶炼时采用膨润土作为铁矿球团黏结剂,机械零件铸造时用作型砂黏结剂等。

2.3.5 结构层与层间域的纳米属性

蒙脱石的结构层是一“TOT”型(类三明治)二维纳米单元,真实厚度只有约 0.7 nm,结构层内强的共价键和离子键与结构层之间弱的离子键,使蒙脱石具有良好的剥离分散性。类似于石墨可剥离为石墨烯,蒙脱石也可剥离为蒙脱石溶胶^[7];蒙脱石层间域为水化阳离子层,并具有可膨胀性,可用作二维纳米反应器。通过阳离子交换和吸附作用可将有机阳离子引入层间域,进一步可将有机单体和无机氧化物的有机物前驱体引入有机化的层间域中,进一步有机单体可在层间域中发生原位聚合反应,形成蒙脱石/聚合物纳米复合材料,如蒙脱石/聚苯胺纳米复合材料^[8,9];无机氧化物的有机物前驱体可在蒙脱石层间域中水

解、脱胶、成核及结晶长大,形成氧化物/蒙脱石纳米复合材料,如 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料^[10,11];也可直接通过阳离子交换性将聚合羟基阳离子引入蒙脱石层间域,通过水解、加热相变制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合材料^[12]或柱撑蒙脱石^[13]等。

3 膨润土的可控改造技术

膨润土中蒙脱石具有优异的工艺技术性能和可控改造性,在产品开发中主要深度加工技术包括提纯、钠化、剥离分散^[14]、表面改性、插层改性^[15]、表面包覆、原位聚合^[16]、原位反应^[17]、酸活化^[18]和合成反应^[19]等,以下仅就可控改造技术举例阐述。

3.1 剥离分散制备无机溶胶-凝胶

蒙脱石经钠化处理,吸水后层间域可产生晶格膨胀和渗透膨胀,加以机械分散或超声分散可使纳米片层剥离达到寡层至单层,制成溶胶或凝胶。可广泛用于制备各种悬浮剂、凝胶材料和纳米复合材料等。

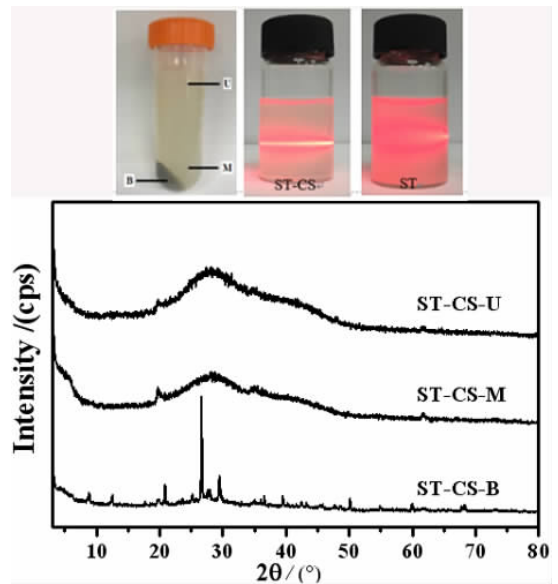


图2 钠化膨润土超声分散离心上(U)、中(M)、下(B)部涂膜(湿态)样品的XRD图^[7]

Fig. 2 XRD patterns of the sodium sample ST-CS after centrifugation and ultrasound treated

图2为四川三台钙基膨润土经钠化处理、超声分散并离心后上(U)、中(M)、下(B)部涂膜(湿态)样品的XRD图,可以看出,上、中部溶胶样品无尖锐衍射峰产生,仅在 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ 出现宽缓的“馒头”峰,表明蒙脱石结构层剥离充分,已不存在有序层状结构,相比于未经剥离分散的原样(ST),剥离后样品(ST-CS)具有典型的丁达尔效应。图3为钠化蒙

脱石溶胶样品涂膜在干燥不同时间后样品的 XRD 图,可以看出,随着干燥时间的增加,溶胶样品逐渐凝胶化,低角度区弥散衍射峰逐渐向高角度一侧偏移,至 12 h 后,出现了较尖锐的钠化蒙脱石的衍射峰,表明蒙脱石结构层形成了有序叠层构造体, d_{001} 值逐渐减小表明了层间水分子(层)数逐渐减少。

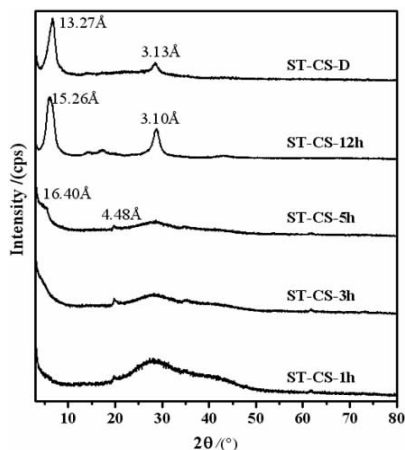


图3 钠化蒙脱石溶胶样品涂膜在干燥不同时间后样品的 XRD 图^[7]

Fig. 3 XRD patterns of sodium treatment montmorillonite sol samples (ST-CS) dried at different times

3.2 有机插层改性

利用蒙脱石的阳离子交换性,可以将有机阳离子包括烷基季铵盐^[20, 21]、烷基胺的盐酸盐等^[22]插层进入蒙脱石的层间域中,经有机阳离子插层改性的蒙脱石具有亲油疏水性、较大的层间距和较大的表面积,被广泛用作有机凝胶、有机气体和液体吸附剂^[23]、催化剂和催化剂载体及聚合物功能填料^[8, 24]等。

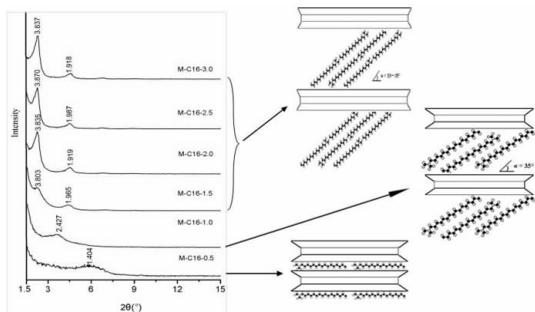


图4 季铵盐阳离子/蒙脱石插层复合样品的 XRD 图及季铵盐阳离子在蒙脱石层间域中的排布模式^[1]

Fig. 4 XRD patterns of Quaternary ammonium cation/montmorillonite composite samples and the assembly mode of the quaternary ammonium cations in the interlayer space of montmorillonite

钠蒙脱石样品的衍射特征消失,由于季铵盐阳离子的大尺寸体积效应使蒙脱石的层间距增大,形成系列最大底面间距不同的插层复合物。图4为采用十六烷基三甲基溴化铵插层的蒙脱石样品的 XRD 图和对样品季铵盐阳离子在蒙脱石层间域中的排布模式。可以看出,随十六烷基三甲基溴化铵用量由蒙脱石阳离子交换容量的 0.5 倍增加至 3.0 倍,季铵盐阳离子/蒙脱石插层复合物的最大底面间距从 1.404 nm 增加至 3.837 nm,相应的季铵盐阳离子在蒙脱石层间域中的排布模式分别有单层平卧、单层倾斜和双层倾斜^[1]。季铵盐阳离子插层处理后层间域变大,并改变为亲油疏水环境,进而可向层间域柱状季铵盐阳离子间隙中引入有机分子等。

3.3 原位聚合

将季铵盐阳离子/蒙脱石插层复合物分散在苯胺、吡咯等单体中,通过溶剂化作用,单体可进入到插层复合物层间域的孔隙中,将季铵盐阳离子/蒙脱石插层复合物层间域进一步撑开,得到苯胺(或吡咯)/蒙脱石插层复合物;加入氧化剂过硫酸铵作为引发剂,可使蒙脱石层间域中的苯胺产生原位聚合反应^[8, 24, 25]。利用蒙脱石变大的层间域作为有机单体发生聚合的反应器进行原位聚合反应^[26],所形成的聚苯胺(或聚吡咯)分子受蒙脱石片层的影响而定向排列,达到提高聚合物导电性的目的。有机单体在蒙脱石层间域原位聚合形成的聚合物,不仅可使蒙脱石结构层实现单层剥离,而且可有效提高复合物的理化性能,在抗静电、电磁屏蔽、微波吸收、金属防腐、电致变色和电致流变材料等领域具有广泛应用^[8]。

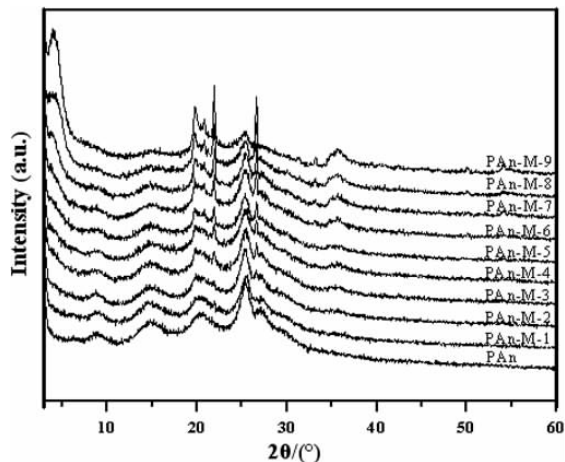


图5 聚苯胺与聚苯胺/蒙脱石复合物样品的 X 射线衍射图谱^[24]

Fig. 5 XRD patterns of polyaniline and polyaniline/montmorillonite nanocomposite materials samples

采用烷基季铵盐阳离子对蒙脱石插层处理后,原

图 5 为蒙脱石添加量不同时制备的聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料(PAn-M)的 XRD 图,在苯胺中添加有机插层蒙脱石后并随含量的增加,所形成的产物中聚苯胺的衍射峰逐渐宽化,当蒙脱石/苯胺质量比在 0.03~0.2 之间(样品 PAn-M-1~7)时,所形成的纳米复合产物中尽管蒙脱石中含量很低的石英衍射峰已尖锐和明显,但有机插层蒙脱石的 d_{001} 衍射峰没有出现,表明蒙脱石结构层被充分剥离分散于聚苯胺中,而当蒙脱石/苯胺质量比在 0.3~1.0 时(样品 PAn-M-7~9)时,有机插层蒙脱石样品的 d_{001} 衍射峰才逐渐明显^[24]。由图 6 有机插层蒙脱石的用量对聚苯胺/蒙脱石复合材料电导率的影响图可以看出,聚苯胺的电导率为 1.90 S/cm,随蒙脱石与苯胺质量比由 0.03 增加至 0.09 时,复合材料的电导率逐渐增加并达到最大值 2.34 S/cm;进一步增加蒙脱石的用量,复合材料的电导率反而逐渐减小^[24]。将聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料添加到氟树脂中制成导电涂层,当加入量为 5% 时,涂层的电导率由氟树脂的 10^{-13} S/cm 增加到 10^{-9} S/cm,可完全满足导电和防静电涂层标准的要求。此外,附着力和耐化学介质性能、透气性等也都满足要求。

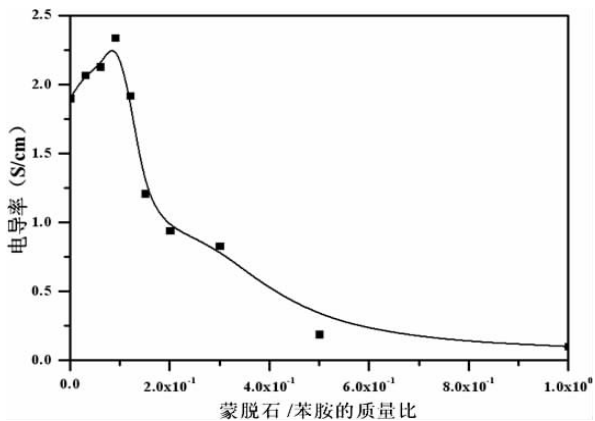


图 6 蒙脱石用量对聚苯胺/蒙脱石复合材料电导率的影响^[24]
 Fig. 6 The effect of the ratio of montmorillonite and aniline on the conductivity of polyaniline/montmorillonite nanocomposite

3.4 原位系列反应

将氧化钛前驱体钛酸丁酯引入到季铵盐阳离子/蒙脱石插层复合物层间域中,经原位水解、脱羟、成核结晶作用等系列原位反应制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合结构材料^[11];以 TiOSO₄·2H₂O 为 TiO₂ 的前驱体,通过控制蒙脱石悬浊液 pH 值,使 TiOSO₄·2H₂O 水解为聚合羟基钛阳离子,再通过阳离子交换进入蒙脱石层间域,进一步水解、脱羟、成核结晶作用也可制备 TiO₂/蒙脱石纳米复合结构材料^[12]。在形成纳米复合

材料过程中,蒙脱石层间域可作为纳米反应器使进入其中的物质产生原位反应,不仅可对蒙脱石结构层进行剥离和分散,而且由于蒙脱石结构层对 TiO₂ 的结晶长大和相变具有明显的阻滞作用等^[10, 27],可使所形成的蒙脱石纳米复合材料产生新的特殊性质,如形成 TiO₂/蒙脱石纳米复合光催化材料具有更高的耐高温性等。在光催化降解、抗菌涂料和釉料、有机废水处理等领域具有广泛应用^[28]。

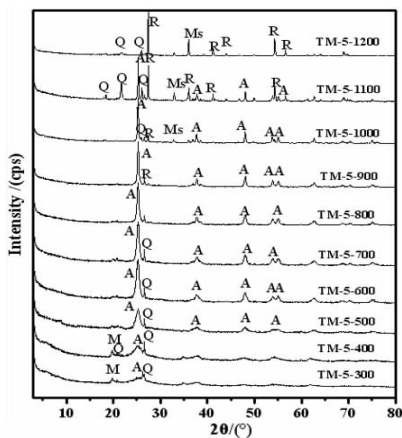


图 7 不同温度焙烧后 TiO₂/蒙脱石系列样品的 XRD 图谱^[28]
 Fig. 7 XRD patterns of the TiO₂/Montmorillonite samples in the deferent temperature M - montmorillonite; Q - quartz; A - anatase; R - rutile; MS - mullite

图 7 为将聚合羟基钛阳离子引入蒙脱石层间域并经水解和焙烧脱羟与结晶后制备的 TiO₂/蒙脱石纳米复合结构材料的 XRD 图。可以看出,经 300~1 100 °C

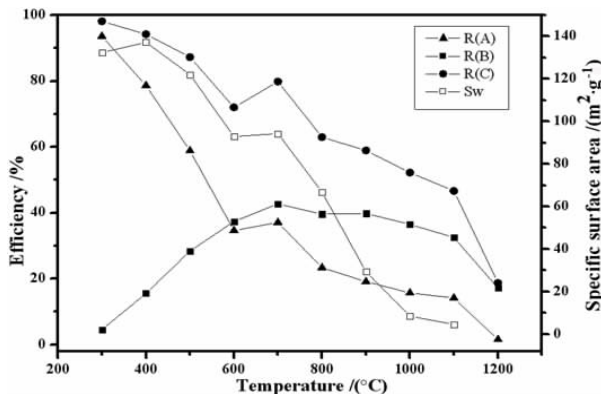


图 8 不同温度焙烧后 TiO₂/蒙脱石系列样品吸附脱色率 R(A)、光催化脱色率 R(B)、总脱色率 R(C) 及比表面积(Sw) 随温度变化的曲线^[28]
 Fig. 8 The curves of the adsorption decoloration ratio R(A), the photo-catalytic decoloration rate R(B), the total decolorization ratio R(C) and the specific surface area (Sw) of the TiO₂/Montmorillonite composite samples vs. the temperature

焙烧后,锐钛矿的衍射峰逐渐增强,至 900 °C 后逐渐减弱,在 900 °C 开始有少量锐钛矿转变为金红石,至 1 200 °C 全部转变为金红石。通常纯锐钛矿纳米粉体在 600 ~ 700 °C 即全部转化为金红石,分析认为这与蒙脱石结构层的相变阻滞作用相关^[1, 27]。图 8 为对应图 7 中不同温度焙烧后样品的吸附脱色率、光催化脱色率、总脱色率及比表面积(S_w)随温度变化的曲线。可以看出,由于焙烧对蒙脱石的结构产生破坏而使样品的吸附脱色率和比表面积随焙烧温度的升高而逐渐降低,光催化脱色率随温度的升高而逐渐增大,至 700 °C 达到最大,而后逐渐降低,这与焙烧过程中锐钛矿的形成及转化为金红石相关^[28]。

3.5 合成反应

通常膨润土中不仅蒙脱石比表面积大、颗粒细小,而且常含有较多的方石英、长石、沸石或玻璃质(如伴生的珍珠岩)等杂质,杂质矿物的颗粒也非常细小,这导致低品位的膨润土提纯非常困难及难以利用。但可作为原料采用一步常压法合成沸石矿物^[29],在合成过程中不仅可将蒙脱石转化为 4A 沸石^[30, 31]和方钠石^[32],而且也使方石英、长石或其它杂质矿物在合成沸石过程中作为 SiO_2 或 Al_2O_3 原料使用^[32],进而为低品位膨润土的开发利用提供新的途径。合成的沸石可作为干燥剂、催化剂或催化剂载体、吸附剂、分子筛等使用,或用于固化重金属和放射性核素等^[33-36]。

Na/Si 摩尔比由 12 增加到 20 时,合成的沸石全部转化为方钠石(图 10b)。对应 4A 沸石的形貌为立方体形,大小为 1 ~ 2 μm ;方钠石的形貌为长椭球状晶粒的球形聚集体,晶粒大小为 100 ~ 300 nm,球形聚集体大小为 0.5 ~ 1.5 μm 。

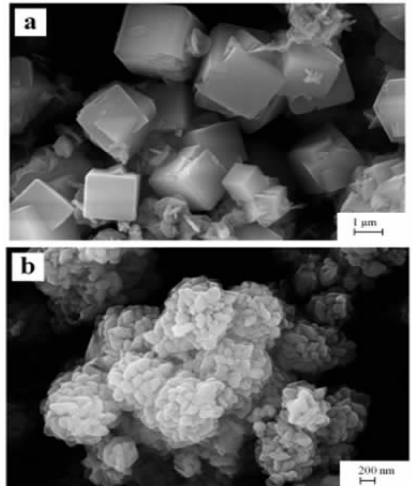


图 10 不同 Na/Si 摩尔比条件下合成样品的 SEM 图^[33]
Fig. 10 SEM images of synthetic products under different Na/Si molar ratio

4 膨润土深度加工技术与展望

我国以钙基膨润土产出较多,钠基膨润土较少。且相对于国外高质量的膨润土,一是杂质含量高,提纯分离困难;二是蒙脱石层电荷数较高,水化分散性能、胶体性能、悬浮性能等较差。在膨润土深度加工方面我国膨润土行业还处于粗放加工阶段,特别是在与不同有机或无机基体湿润亲和相关的表面改性技术、分散凝胶化技术等方面尚存在很大的差距。

膨润土产品的开发取决于原料膨润土中蒙脱石的矿物学属性与杂质矿物的含量。在开发膨润土产品过程中要加强膨润土矿物学属性特别是蒙脱石应用矿物学属性的研究,在深度加工技术方面,要不断引进新的加工方法与技术,在膨润土的高纯化、纳米化、有机化、功能化和高技术化等方面加大攻关力度,使膨润土深度加工材料和产品摆脱传统材料领域,向高技术新材料领域渗透和拓宽,不断提升产品的功能和应用领域。

随着国民经济和科技的发展,膨润土深度加工材料与制品的应用热点领域也在变化,近期发展的热点领域主要有:膨润土生态环境材料—包括创造良好居住环境 and 治理环境污染的材料与制品及生态保护与

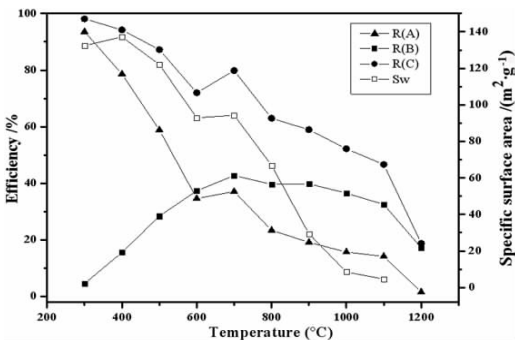


图 9 不同 Na/Si 摩尔比条件下合成样品的 XRD 图^[33]
Fig. 9 XRD patterns of synthetic products under different Na/Si molar ratio

图 9 和图 10 分别为以膨润土和氢氧化铝为原料,在不同 Na/Si 摩尔比条件下合成样品的 XRD 图和对应 4A 沸石和方钠石的 SEM 照片。可以看出,随 Na/Si 摩尔比由 3 增加到 10,原料的衍射特征逐渐减弱,杂相沸石减少,逐渐全部转化为 4A 沸石(图 10a),当

节能降耗材料等;膨润土农业园艺材料—包括育种育秧、保水保肥、沙漠与土壤改良、无土栽培、抗霉杀虫和重金属钝化材料等;膨润土纳米材料—包括纳米凝胶、纳米复合材料、纳米组装分子筛等;膨润土高技术材料—包括与机械制造、军工、航天、电子有关及极端条件下使用的膨润土材料与制品;等等。

参考文献:

- [1] 孙红娟. TiO₂/蒙脱石纳米复合材料的制备与机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2011.
- [2] 董发勤. 应用矿物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [3] Sun C, Fang Z, Qin F, et al. Insight into the dispersive mechanism of Carboxylated Nanofibrillated cellulose for individual montmorillonite in water[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107399.
- [4] Xu Y, Khan M A, Wang F, et al. Novel multi amine - containing Gemini surfactant modified montmorillonite as adsorbents for removal of phenols[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 162: 204 - 213.
- [5] Zhu R, Chen Q, Zhou Q, et al. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 123: 239 - 258.
- [6] Begg J D, Edelman C, Zavarin M, et al. Sorption kinetics of plutonium (V)/(VI) to three montmorillonite clays[J]. *Applied geochemistry*, 2018, 96: 131 - 137.
- [7] 赵子豪, 孙红娟, 彭同江, 等. 蒙脱石的剥离分散行为及其结构, 性能变化[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(5): 739 - 745.
- [8] 胡傲厚, 彭同江, 孙红娟. 原位插层聚合法制备聚苯胺/蒙脱石纳米复合导电材料的研究[J]. *非金属矿*, 2010, 33(3): 4 - 8.
- [9] 孙红娟, 彭同江, 邓建国. 聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的实验制备研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(1): 73 - 78.
- [10] 孙红娟, 彭同江, 陈彦翠, 等. TiO₂/蒙脱石层间化合物的制备及层间原位反应过程研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(17): 2003 - 2008.
- [11] 古朝建, 彭同江, 孙红娟, 等. TiO₂/蒙脱石纳米复合材料结构组装过程与表征[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(3): 771 - 778.
- [12] 吕霞, 彭同江, 孙红娟, 等. pH 值对聚合钛离子/蒙脱石复合结构及其 TiO₂ 纳米粒子的影响研究[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(12): 1294 - 1300.
- [13] 朱建喜, 何宏平, 杨丹, 等. 柱撑蒙脱石及其热处理产物孔性研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(2): 324 - 328.
- [14] Zhu T T, Zhou C H, Kabwe F B, et al. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 169: 48 - 66.
- [15] Kar S, Kundu B, Reis R L, et al. Curcumin ameliorates the targeted delivery of methotrexate intercalated montmorillonite clay to cancer cells[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2019, 135: 91 - 102.
- [16] Bee S, Abdullah M, Bee S, et al. Polymer nanocomposites based on silylated - montmorillonite: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 85: 57 - 82.
- [17] Peng K, Wang H, Li X, et al. One - step hydrothermal growth of MoS₂ nanosheets/CdS nanoparticles heterostructures on montmorillonite for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 175: 86 - 93.
- [18] Yang M, Sun H, Peng T, et al. Structural alteration of montmorillonite by acid activation and its effect on the decolorization of rapeseed oil[J]. *JOM*, 2019, 71(10): 3667 - 3672.
- [19] Pour A A, Sharifnia S, Salehi R N, et al. Adsorption separation of CO₂/CH₄ on the synthesized NaA zeolite shaped with montmorillonite clay in natural gas purification process[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 36: 630 - 643.
- [20] 孙红娟, 彭同江. 新疆某地钠蒙脱石的季铵盐处理与插层复合物制备[J]. *非金属矿*, 2002, 25(3): 10 - 13.
- [21] 陈彦翠, 孙红娟, 彭同江. 系列烷基季铵盐插层蒙脱石研究[J]. *非金属矿*, 2008, 31(3): 18 - 21.
- [22] 徐光年, 乔学亮, 邱小林, 等. 有机蒙脱石的制备新方法及其性能表征[J]. *硅酸盐通报*, 2007, 26(5): 878 - 882.
- [23] 李莉, 孙红娟, 彭同江. 季铵盐链长及用量对 CnTA⁺/蒙脱石纳米复合物吸附 PAEs 的影响[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2015.
- [24] 胡傲厚, 彭同江, 孙红娟. 聚苯胺/蒙脱石纳米复合材料的制备与表征[J]. *矿物学报*, 2010(4): 449 - 455.
- [25] 孙红娟, 彭同江, 刘颖. 吡咯单体 - 有机蒙脱石插层复合物制备的实验研究[J]. *西南科技大学学报*, 2007, 22(2): 1 - 4.
- [26] 孙红娟, 彭同江, 刘颖. 蒙脱石层间域的可改造性研究及进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(11A): 76 - 79.
- [27] 孙红娟, 刘颖, 彭同江, 等. TiO₂/蒙脱石纳米复合物中 TiO₂ 的结构相变[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(3): 403 - 408.
- [28] 吕霞, 彭同江, 孙红娟, 等. TiO₂/蒙脱石复合物中纳米 TiO₂ 的相变与光催化性能[J]. *人工晶体学报*, 42(2): 290 - 298.
- [29] Sen M, Dana K, Das N. Development of LTA zeolite membrane from clay by sonication assisted method at room temperature for H₂ - CO₂ and CO₂ - CH₄ separation[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2018, 48: 299 - 310.
- [30] 彭同江, 孙红娟, 焦永峰, 等. 膨润土直接碱溶法制备 4A 沸石分子筛的试验[J]. *中国矿业*, 2005, 14(2): 58 - 61.
- [31] Liu B, Sun H, Peng T, et al. One - step synthesis of hydroxysodalite using natural bentonite at moderate temperatures[J]. *Minerals*, 2018, 8(11): 521 - 535.
- [32] 何倩, 孙红娟, 彭同江, 等. 钠基膨润土 - NaAlO₂ - NaOH 水体系合成方钠石的条件与机理[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(2): 426 - 431.
- [33] 何倩. 膨润土、沸石对尾矿渣有害物的阻滞作用与机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.
- [34] 胡小强, 彭同江, 孙红娟. 含 CsA 沸石的合成及对 Cs⁺ 的去除效果研究[J]. *非金属矿*, 2016, 39(4): 24 - 27.
- [35] 彭同江, 孙红娟, 杨威, 等. 蒙脱石转化为方钠石及其对模拟核素 Sr 和 Cs 的晶格固化研究[C]// 中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第 14 届学术年会论文摘要专辑. 南京, 2013.
- [36] Belviso C, Cavalcante F, Niceforo G, et al. Sodalite, faujasite and A - type zeolite from 2 : 1 dioctahedral and 2 : 1 : 1 trioctahedral clay minerals. A singular review of synthesis methods through laboratory trials at a low incubation temperature[J]. *Powder technology*, 2017, 320: 483 - 497.

Mineralogy Characteristic and Controllable Retrofit Technology of Bentonite

PENG Tongjiang^{1,2,3}, SUN Hongjuan^{2,3}, LUOLiming^{2,3,4}, LIU Bo^{2,3,5}

1. Center of Forecasting and Analysis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Sichuan Engineering Lab of Nonmetallic Mineral Powder Modification & High-quality Utilization, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

4. Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

5. School of National Defense Science and Technology College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Based on the properties of bentonite, the deep processing technology and application of montmorillonite were discussed on the basis of systematically expounding the composition, structure and physical and chemical properties of montmorillonite. Research showed that montmorillonite has excellent controllable retrofit, and can be exfoliated and dispersed to prepare gel by sodium modification, organic intercalation and pillared montmorillonite can be prepared by cationic exchange modification, and organic monomer and metal oxide precursor can be further introduced into montmorillonite interlayer domain. Montmorillonite/polymer nanomaterials and oxide/montmorillonite nanocomposites were prepared by in-situ polymerization and hydrolysis, dehydroxyl and nucleation crystallization. Zeolites and albites can be synthesized at low temperature and atmospheric pressure by using the characteristics of large specific surface area and strong chemical reaction activity of montmorillonite. A series of new functional montmorillonite materials can be prepared through controllable retrofit and deep processing, and have a wide range of applications in strategic new industries.

Key words: bentonite; montmorillonite; controllable retrofit; deep processing; new functional materials

引用格式:彭同江,孙红娟,罗利明,刘波. 膨润土的矿物学特征与可控改造技术研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(6):93-100.

Peng TJ, Sun HJ, Luo LM and Liu B. Mineralogy characteristic and controllable retrofit technology of bentonite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(6):93-100.

官方网站:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn