蛭石功能化应用研究新进展

刘猛，封金鹏，符林总，张坎，马昕，谢臻辉，石大伟

（广西大学资源环境与材料学院，广西　南宁　530004）

摘要：蛭石是我国优势非金属矿产之一，广泛应用于建筑、冶金、农业等领域。我国在蛭石产品的研发与应用方面仍停留在初级阶段，产品普遍存在成本高、工艺复杂、应用性能差等问题。本文系统地阐述了蛭石的物相结构特征及其功能化应用的研究进展，并展望了未来发展趋势，以期为蛭石的功能化应用提供有益的参考。

关键词：蛭石；膨胀蛭石；改性；功能材料。

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.003

中图分类号：TD952　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-6532（2021）01-0014-09

引　言

随着能源危机、环境污染以及化石燃料过度开采等一系列问题的出现，降低能源消耗、开发可再生能源、提高能源利用率以及治理生态环境已经成为世界各国共同促进的发展战略[1]。蛭石作为新型环境友好型层状硅酸盐矿物材料，其产品可广泛应用于污染物的吸附，催化剂的负载，保温材料、相变材料的制备等领域。蛭石是我国优势非金属矿产之一，主要分布于新疆、河北、内蒙古、辽宁等省区，新疆尉犁县且干布拉克是我国规模最大、最具代表性的蛭石矿产地，储量约占全国总储量的90 %，居世界第二位[2-4]。目前，蛭石在环境治理，能源综合利用等方面表现优异，但在蛭石综合利用过程中存在产品粗放单一、附加值低和原料大量出口等问题。因此，研究蛭石的改性、膨胀、剥离等基本性能对于开发高附加值蛭石产品具有重要的现实意义。本文从蛭石晶体结构与性质出发，系统地对蛭石产品的制备及其功能性复合材料的应用进行综述。

1　蛭石晶体结构及性质

蛭石（vermiculite）是一种次生矿物，由黑云母或金云母经热液蚀变或风化而成的，或由基性岩受酸性岩浆的侵蚀变质而成。天然矿石呈片状或鱼鳞状。不同产地的蛭石具有相似的层状结构，但由于不同的自然作用导致蛭石的化学组成、层间离子、含水量以及表面活性有所不同。因此，蛭石的X射线图中会出现蛭石（V），云母（M），黑云母（H）和金云母（P）的特征峰，见图1[2-5]。

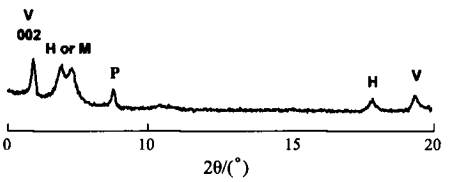

图 1　蛭石的X射线衍射

Fig. 1　XRD spectra of vermiculite

收稿日期：2019-11-09；**改回日期**：2019-12-04

基金项目：国家自然科学基金（51974095）；广西自然科学基金（2018GXNSFAA138166）；广西大学“大学生创新创业计划”（201810593215）联合资助

作者简介：刘猛（1996-），男，硕士研究生，主要研究方向为矿物材料。

通迅作者：封金鹏（1979-），男，副教授，博士，主要从事矿物材料研究，E-mail：goldminer@sina.com。

万方数据

蛭石属于层状硅酸盐矿物，结构单元层间为两层硅（部分硅被铝同象替换）氧四面体骨架夹有一层被 Mg^{2+}、Fe^{3+} 等填充间隙的八面体组成。蛭石结构单元层之间存在 Mg^{2+}、Na^{+}、Ca^{2+} 等层间离子，以及大量的吸附水、层间水和结构水，层间距约为 1.4 nm，结构见图 3[3,5]。

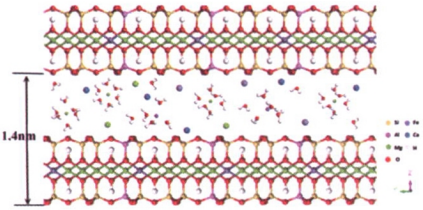

图 2　蛭石结构模型

Fig. 2　Schematic diagram of vermiculite structure modal

国内外学者通过计算 65 种不同产地蛭石的化学组成得到其晶体结构式为：

$(Na_{0.21},K_{0.39},Mg_{0.19},Ca_{0.13},6H_2O)(Mg_5,Fe^{+2}_{0.2},Fe^{+3}_{0.8})[Si_{5.5},Al_{2.5},O_{20}](OH)_4$

式中第一部分为阳离子可交换层成分，第二部分为八面体层成分，第三部分为四面体层成分[5-9]。新疆尉犁和河北灵寿为我国蛭石主要产地，其中新疆蛭石外表为深绿色，加热后变为银白色，而河北蛭石为砖红色，加热后变为金黄色，其化学成分含量见表 1[10]。

表 1　河北灵寿与新疆尉犁蛭石的化学成分含量 /%[10]

Table 1　Chemical composition content for Hebei and Xin Jiang vermiculite

名称	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MgO	CaO	H_2O
河北	37.46	14.19	1.83	0.25	13.07	0.80	1.21	11.42	3.47	7.00
新疆	37.40	11.77	5.24	1.39	4.68	0.80	1.24	23.10	3.97	8.00

蛭石所属单斜晶系，不同产地蛭石由于层间离子种类及含量的不同，导致其晶体参数存在差异，如新疆尉犁蛭石是以 Mg^{2+} 为主要层间阳离子的三八面体型蛭石，晶格常数为 a_0=0.53 nm，b_0=0.92 nm，c_0=n×1.45 nm，β=97°[11]。

综上所述，蛭石主要有以下特性：1）层间阳离子交换性。蛭石结构中四面体层和八面体层发生类质同象，结构单元层表面呈现负电荷空位，层间阳离子平衡结构缺陷产生的负电性，这一特性被主要被应用于环境治理及防护，例如，重金属离子、污染物的吸附。2）热膨胀性。由于蛭石层间存在大量水分子，受热后蛭石片层可发生不同程度的剥离（膨胀），得到的膨胀蛭石比表面积及孔隙率等性质显著提升，加之蛭石本身材质的耐火隔热性。因此，膨胀后的蛭石成为隔热、储能、催化剂负载等领域较为理想的原材之一。3）有序稳定的晶体片层结构。蛭石天然稳定的层状硅酸盐结构基础，为蛭石的改性，膨胀，纳米化剥离等一系列的加工成为可能，以及为实现蛭石的功能化应用提供有力保障。

2　蛭石功能化应用研究进展

2.1　蛭石改性及其应用

天然蛭石可被直接应用于重金属离子、有机物的吸附和催化剂的负载等方面，但作用效果不明显，这是由于天然蛭石存在层电荷量相对较少，层间距小，比表面积低等问题所导致。因此，国内外学者通过采用浸泡、搅拌、超声波处理等方法对蛭石进行改性，通过酸化、层间阳离子交换以及有机物柱撑的方式，实现其他离子或有机改性剂插入蛭石层间、四面体或八面体层结构中，从而提高蛭石的层间距、比表面积和层间电荷量，最终达到改性后的蛭石对重金属离子吸附量的增加、光催化效果的提升、污染物的固化效果增强。Santos 等采用不同浓度 HNO_3 溶液改性蛭石，发现填充蛭石八面体间隙的阳离子可被 H^+ 替代，当 HNO_3 浓度为 4 mol/L 时，比表面积由 14 m^2/g 增加到 628 m^2/g，但结晶度降低[12]。Hashem 等采

万方数据

用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液和 30% 的 H_2O_2 溶液处理蛭石，发现 HCl 溶液可使蛭石结构发生变化，而 H_2O_2 溶液可显著提高蛭石膨胀效果，同时蛭石经化学药剂处理后可显著提高对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率 [13]。Wu 等采用酸化处理的蛭石，使用不同链长的阳离子活性剂（DTAB、TTAB、CTAB）对其进行插层试验，随着插层剂链长的增加，蛭石层间距变大。运用分子模拟分析得出，活性剂与蛭石层结构的作用力主要是静电力和范德华力，不以化学键相连，对于有机改性蛭石吸附污染物提供理论支持 [14]。姜智超等采用 $FeCl_3·6H_2O$ 和 $FeSO_4·7H_2O$ 混合溶液改性天然蛭石，制备 Fe_3O_4- 蛭石基复合材料吸附 Pb^{2+}，当投加量为 1.5 g/L，Pb^{2+} 最大吸附量达 128.0 mg/g[15]。陈丽雅等对蛭石采用壳聚糖为插层剂制备复合材料，投加量为 2.0 g/L，对于单一重金属 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 最大吸附量达到 58.48 mg/g 和 166.67 mg/g；之后采用 Fe^{3+} 与壳聚糖复合改性，实验结果发现：Fe^{3+} 与壳聚糖通过氢键负载蛭石表面，显著地提高了 Cr^{4+} 和 Cd^{2+} 复合污染物体系的最大吸附量 [16]。孙颖等采用溶胶 - 凝胶方法将 TiO_2 负载蛭石中制备光催化材料，试验结果表示：改性蛭石对亚甲基蓝溶液的降解率高达 92.08%[17]。王兰等以改性蛭石为载体，采用水热反应－热处理方法合成了负载型 Fe、N 共掺杂二氧化钛（TiO_2）纳米光催化材料，新型催化材料比表面积为 250.55 m^2/g，远超出比表面积仅 53.63 m^2/g 的纯 TiO_2，它对苯酚污染物降解率高达 75%[18]。

目前，我国对于改性蛭石的生产仅仅处于实验室制备阶段，远远达不到量化生产标准，这主要是由于蛭石改性工艺复杂，改性产品性价比低等原因。尽管经过酸化、层间阳离子交换以及有机插层后的蛭石，其层间距、层电荷容量、比表面积与孔隙率得到明显提高，应用于催化剂的负载和单一重金属离子的吸附方面效果较为显著，但对与实际生活中多重复杂污染物的吸附效果较差。因此，制备成本低、性能优良的改性蛭石成为国内外研究的热点。

2.2 膨胀蛭石

蛭石受热体积可瞬间膨胀 2 ~ 20 倍，低膨胀率蛭石层间少数片层被打开，晶体结构完整，并且仍保留本身的阳离子交换性和吸附性，可用于重金属离子吸附及污染物降解的研究；而在高温下蛭石发生较为完全的膨胀，其热稳定性和保温隔热性得到改善，比表面积和孔隙率大幅提高，可直接用于改良土壤的通气性和保水性以及作为饲料和建筑材料的添加剂使用，并且高膨胀率蛭石被成为试隔热、相变、隔音等功能复合材料的重要原料之一。

2.2.1 膨胀蛭石的制备

膨胀蛭石使用性能往往与膨胀程度紧密相连。一般来说，蛭石膨胀倍数越高，使用性能越好。蛭石膨胀工艺是制备高性能膨胀蛭石产品的关键环节。国内外学者对于蛭石高膨胀制备工艺的研究较多，主要制备的方法是热膨胀法、化学膨胀法和微波膨胀法。热膨胀法制备膨胀蛭石，即蛭石在 1200 ℃的高温窑炉中煅烧几分钟，蛭石快速吸热，层间水急剧蒸发，蛭石层在蒸汽压的作用下发生分离。胡光锁对成分不同的蛭石进行电加热膨胀实验，结果发现：深黄色蛭石，结晶度高且层间水多的蛭石膨胀效果更加明显 [19]。Mouzdahir 等考察了热处理温度对蛭石膨胀性能的影响，结果表明，煅烧温度的升高可以显著提高蛭石的膨胀效果，但过高的煅烧温度亦会引起蛭石片层间铝原子堆积和压缩相莫来石的产生，从而导致蛭石膨胀率下降 [20]。然而，经过热膨胀法制备的膨胀蛭石主要存在能源消耗巨大且产品脆性大的缺点。基于此，国内外学者采用化学膨胀法制备膨胀蛭石。Üçgül 等通过改变 H_2O_2 溶液的浓度进行

万方数据

化学剥离蛭石的研究，剥离效果好，H_2O_2 溶液的浓度、温度、反应时间是影响剥离效果的主要因素 [21]。赵双盟、钱玉鹏、杨阳等选用工业级 H_2O_2 作为膨胀剂对蛭石进行化学膨胀试验。结果表明，用浓度为 25% 的 H_2O_2 处理工业蛭石样品可以达到大于 4 倍的体积膨胀，同时蛭石的结构特征不会发生明显变化 [22-24]。化学试剂无法提供较大的膨胀驱动力，导致化学法制备的膨胀蛭石结构特征完整，膨胀率偏低。随着微波加热技术的发展，蛭石微波膨胀法逐渐引起越来越多的关注。杜彦召等对新疆蛭石采用微波加热技术制备膨胀蛭石，微波加热对蛭石结构破坏较小且膨胀效果更明显 [25]。Folorunso 等利用蛭石的介电特性研究蛭石膨胀倍数与微波功率的关系，研究结果表明：在 2.45 GHz 微波作用下，蛭石的膨胀倍数与微波功率呈三次方关系 [26]。Marcos 等在前人的研究基础上对微波法蛭石膨胀工艺进行改进，首先用 5% ~ 30% 双氧水对蛭石进行预处理，然后再使用家用微波炉进行膨胀试验，结果表明，双氧水和微波的协同作用可使蛭石获得更好的膨胀率 [27]。

目前，尽管微波加热技术趋于成熟，但我国膨胀蛭石的主要生产方式仍是将天然蛭石放于立式窑炉中高温煅烧，这一落后的制备技术伴随着膨胀蛭石脆性大且能耗高等诸多问题，并且导致膨胀蛭石的应用性能下降和环境污染。因此，针对蛭石膨胀率低、膨胀性能差的瓶颈，应开发膨胀蛭石制备新工艺，提高膨胀蛭石的综合性能，这对我国膨胀蛭石工业化生产以及功能化应用具有深远意义。

2.2.2 膨胀蛭石基复合材料的应用

蛭石受热层间水迅速蒸发，在相对密闭的层间，蒸汽压作用于蛭石层，蛭石发生不同程度的膨胀。膨胀后的蛭石层间被撑开，片层之间对热、声波等辐射的吸收、折射、反射作用加强。因此，膨胀蛭石大颗粒可和一些无机粘合剂机械混合，经过热压或者冷压而制成的性能优良的膨胀蛭石隔音板和耐火隔热板。此外，膨胀后的蛭石空隙率明显提升，微 - 纳米级孔径以及膨胀蛭石的保温性为相变材料的制备提供保障。利用膨胀蛭石粉末装载具有相变性质的功能材料，制备膨胀蛭石基相变复合材料，膨胀蛭石基复合材料的制备示意图（见图 3）。

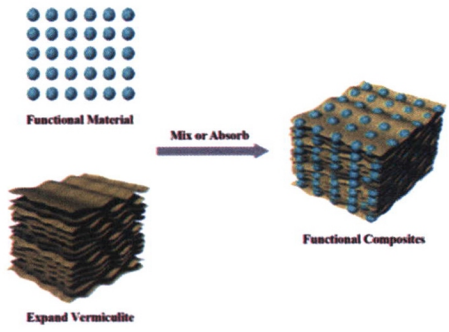

图 3　膨胀蛭石基复合材料制备示意图 [39]

Fig .3　Schematic diagram of expanded vermiculite based composite material preparation[39]

(1) 隔热保温材料

膨胀蛭石板是我国主要的蛭石初级加工产品，最高使用温度可达 1000 ℃，且具有极佳的隔热防火性能。蛭石板主要制备方法是将膨胀蛭石与其他耐高温、隔热材料直接混合加工，经热压 / 冷压而成。虞华东等制备聚氯乙烯（PVC）/ 蛭石复合材料 LOI 值可达 35.8%，达到建筑墙面保温泡沫塑料产品的行业标准要求 [28-29]。方小林等采用中温发泡法制备膨胀蛭石 / 酚醛阻燃保温复合材料，最优条件下该复合材料表观密度为 190.08 kg/m^3，抗压强度为 0.32 MPa，导热系数为 0.0549 W/mK，极限氧指数（LOI）为 71.1%，平均热释放速率为 15 kW/m^2[30]。王坚以水泥和膨胀蛭石作为主要原料，制备出密度 346 kg/m^3，抗压强度 0.46 MPa，导热系数 0.086 W/mK 的高性能水泥 / 膨胀蛭石保温材料 [31]。刘文等利用膨胀蛭石、水玻璃、K_2SiF_6、硅丙树脂为原料制备出抗压强度为 4.58 MPa, 导热系数为 0.084 W/mK， 吸

万方数据

水率为 5% 的蛭石保温防火制品，抗压强度大大增加 [32]。Medri 等利用膨胀蛭石和偏高岭土作为主要材料，在聚硅酸钾溶液混合压制出规格为 55 cm × 47 cm × 3 cm 的蛭石板，其密度 723 kg/m^3，抗压强度 1.0 ± 0.1 MPa，导热系数 0.178 W/mK[33]。Shoukry 等采用 10% 纳米偏高岭土代替轻质蛭石水泥中蛭石的成分，试验结果发现，复合材料的抗压强度和弯曲强度分别提高了 59% 和 57%[34]。Medri 等制备了密度为 737 kg/m^3，导热系数 0.256 W/mK，抗压强度 1.2 MPa 的氧化铝 / 膨胀蛭石基复合材料 [33]。

(2) 隔音材料

蛭石经过膨胀后，紧闭的蛭石层被打开，蛭石层间对声波起到了反射、折射和吸收的作用，有效地吸收声波的能量，并将其变为热能，阻断或削弱噪声在空气中的传播。范晓愉等将膨胀蛭石与聚氯乙烯 (PVC) 树脂混合制备复合隔声材料，试验结果显示，当噪音超过 2000 Hz 后，隔声量随蛭石含量的增加而增加，最高达到 43.7 dB[35]。

(3) 相变储热材料

膨胀蛭石的微米级大孔隙可被相变材料所填充，相变材料反应吸放热过程中蛭石起到保温隔热的作用，使相变复合材料具有更加优良的储热性能。Wen 等采用共晶脂肪酸分别负载膨胀蛭石和膨胀珍珠岩，通过比较两种复合材料，发现相同条件下，膨胀蛭石能够吸收更多的液体脂肪酸 [36]。Karaipekli 等将脂肪酸类低共熔混合物装载于膨胀蛭石孔隙中制备出经过 5000 次热循环后仍具有良好的储热性能的复合相变材料，其相变温度范围为 19.09 ~ 25.64 ℃，熔解热值范围 61.03 ~ 72.05 J/g[37]。Kariya 等采用膨胀蛭石负载 $Ca(OH)_2$ 制备化学储热复合材料，实验结果发现，化学储热系统 $CaO/H_2O/Ca(OH)_2$ 分解速度得到明显提升，比单纯 $Ca(OH)_2$ 材料储热效果更好 [38]。Xie 等采用水合盐 ($Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$-$Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$) 与膨胀蛭石按照 6:4 的质量比混合，发现水合盐相变温度从 25.41 ℃降低到 23.98 ℃，熔解热从 195.3 J/g 降低到 110.3 J/g，这种材料对室温较为敏感且成本低廉可大量应用于建筑节能保温 [39]。Chung 等利用真空浸渍法将正十八烷掺杂膨胀蛭石层间制备出具有良好的化学兼容性且储热容量为 142 J/g 的复合储热材料 [40]。

目前，膨胀蛭石基复合材料具备制备工艺简单、成本较低、性能优良等优势，在我国已经被广泛应用于在日常生活中的建筑物保温、自加热食品、隔音板和隔热板等诸多方面，但是对于应用环境较为苛刻的方面，这些初级蛭石产品很难适用。例如，航天器的保温层、工厂废热的储备循环利用等。因此，研究从膨胀蛭石基复合材料合成出发，从简单机械物理法混合到物理 - 化学联合法均匀复合，实现复合材料的功能最优化，开发高性能膨胀蛭石基复合材料具有广泛的应用前景成为了国内外研究热点。

2.3 蛭石纳米片

蛭石堆叠层状结晶层结构及层间通过范德华力 / 库仑力连接，使蛭石剥离成纳米尺度的结构单元 (2D 纳米片) 成为可能。2D 纳米片制备机理是：蛭石通过外加机械剪切力或超声声波等作用破坏层间作用力，从而实现将蛭石片层剥离为单层或几层的纳米级薄片。2D 蛭石片作为蛭石深加工产品，相比较改性蛭石和膨胀蛭石，由于层间较为完全的被打开，使得其具有更大的比表面积和孔隙率，以及化学 / 热稳定性也得到了较为明显的提高。

制备蛭石纳米片的方法主要分为物理法和化学法。物理法可分为：热膨胀法、机械剪切法与超声波法。热膨胀法，蛭石急剧升温后，在蒸汽压的作用使蛭石发生剥离。Hindman 等发现通过热膨胀制备的蛭石片，剥离效果差，蛭石片厚度出现了几个数量级的明显差异，纳米片层结构不

万方数据

明显[41]；机械剪切法，主要是依靠高速搅拌机的产生的强剪切力，破坏层与层之间作用力从而实现蛭石纳米片剥离。Potter 等发现采用干湿研磨的方法可以使蛭石厚度得到实质性的减小，但是剥离效果仍不明显，微米级蛭石片层较多[42]。SánchezSoto 等发现随着高速搅拌机转速提高，蛭石晶体结构被破坏且出现团聚现象，导致蛭石纳米片特性降低，蛭石结构被破坏[43]；超声波法，超声波可以使蛭石片局部产生高温（5000 K）和高压（1000 bar），从而破坏层间的作用力，实现蛭石纳米片的剥离。Hind 等将蛭石分散在 50 W 超声水浴 25 min，通过克尔效应观察到蛭石厚度由 24 μm 减小到 1.7 μm[44]。Pérez-Rodriguez 等对 Ojén 和 Santa Olalla 产地蛭石进行了超声剥离试验，剥离结果表明：蛭石不仅仅在 (001) 方向上发生分层，其他方向也有类似的作用，但晶体结构未发生变化，且制备蛭石纳米片[45]。

单一化学剥离纳米片的方法类似于天然蛭石的改性（3.1），对蛭石层间起到了支撑、扩大等作用，但对于制备蛭石纳米片效果相对较差。因此，国内外学者将物理法与化学方法相结合，蛭石纳米片剥离技术得到改善。Tian 等将蛭石与氯化钠溶液混合改性，进行热膨胀制备出膨胀蛭石，随后膨胀蛭石在高速搅拌机下剥离，在剥离后的样品中观察到大小为 50 ~ 200 nm，厚度为 10 nm 的蛭石纳米片。蛭石纳米片与 PVC 材料复合，复合材料热稳定性明显提高[46]。Janica 等将蛭石与不同浓度的 HCl 混合后，对混合溶液分别进行机械剪切和超声波处理，试验结果发现，超声处理的蛭石，剥离出的纳米片厚度小于 3 nm 27%，而机械剪切处理的仅占 18%，比表面积由 6 m^2/g 增长到 108 m^2/g，导热性系数由 0.129 W/mK 降至 0.096 W/mK[47]。

现阶段，2D 蛭石片尽管具有很多优点，但剥离工艺处于探索阶段，存在剥离效率低且成本高等诸多问题，阻碍蛭石纳米片的工业化生产与功能化应用，导致蛭石纳米片仅仅处于高校与研究院的实验室阶段。因此，高效剥离蛭石纳米片有助于蛭石产品的更深层次应用。

3　展　望

蛭石这一矿产资源在我国储量丰富，且其产品具有优质环保的性能。膨胀蛭石及膨胀蛭石基复合材料等初级蛭石加工产品在我国已经得到了较为广泛的应用，但蛭石初级产品在苛刻环境下存在应用性能差以及生产过程中存在污染环境、性价比低等诸多问题，加之我国对蛭石资源的综合开发利用尚且不够，原料存在大量浪费，廉价出口等现象。因此，我国应结合丰富的蛭石矿产资源优势，合理科学地规划蛭石资源的开发利用，对蛭石资源的利用由初级产品制造和原料的出口转向蛭石高精尖产品的研发生产，使蛭石产品不仅可以在建筑保温、园林、农业等领域得到较为广泛的应用，而且同样可应用于航空航天、生物、储能等尖端领域。目前，虽然我国在蛭石产品研发上取得一定的成果，但在制备工艺和产品性能上仍存在不足，还需要在以下几个方面不断改进：

（1）对蛭石改性的方法深入研究，推动高值化利用。借鉴类似硅酸盐矿物材料的制备及改性方法，加强改性方法的机理研究，实现化学改性剂的突破，充分利用蛭石的片层晶体结构、层间阳离子交换性和热膨胀性，开发新型蛭石基功能复合材料。

（2）研究高性能、低成本的膨胀蛭石复合材料。优化膨胀蛭石工艺，采用化学改性 - 微波联合膨胀法，制备具有高膨胀率、多孔隙和低成本的膨胀蛭石；选择高性能的增强纤维、红外遮光剂等增强体是提高膨胀蛭石基复合材料的力学性能、隔热保温性能等综合性能的关键；研究膨胀基功能复合材料的复合机制，促进膨胀蛭石与功能材

万方数据

料的充分复合，从而实现复合材料的功能最优化。因此，低成本高性能膨胀蛭石复合材料是今后发展的趋势。

（3）研究制备高剥离率，工艺简单的蛭石纳米片。目前，蛭石纳米片制备工艺还不够成熟，纳米片剥离率低是阻碍蛭石深层次发展应用的主要问题。选取剥离蛭石片效果更好的化学试剂，采用化学 - 物理联合法剥离纳米片，提高蛭石纳米片剥离效率，优化蛭石纳米片的制备工艺也是今后的研究热点。

参考文献：

[1] Zhang P, Xiao X, Ma Z W. A review of the composite phase change materials: Fabrication, characterization, mathematical modeling and application to performance enhancement [J]. Applied Energy, 2016,165: 472-510

[2] Brown G, Brindley G W. Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Identification [M]. Mineralogical Society, 1980. 5.

[3] Walker J F. The X-ray identification and crystal structures of clay minerlas [M]. Mineralogical Society, 1961.

[4] Foster M D. Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites [J]. Clays and Clay Minerals, 1963, 10: 70-89.

[5] Marcos C, Rodríguez I. Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves [J]. Applied Clay Science, 2014, 87: 219-227

[6] Shirozu H, Bailey S W. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite [J]. American Mineralogist, 1966, 51: 1124-1143

[7] de la Calle C, Suquet H, Pons C H. Stacking order in a 14.30 Å Mg-vermiculite [J]. Clays and Clay Minerals, 1988, 36: 481-490.

[8] Argüelles A, Leoni M, Blanco J A, Marcos C. Semi-ordered crystalline structure of the Santa Olalla vermiculite inferred from X-ray powder diffraction [J]. American Mineralogist, 2010, 95: 126-134.

[9] 霍小旭，王丽娟，廖立兵．新疆尉犁蛭石的物相组成 [J]. 硅酸盐学报，2011, 39 (9): 1517-1522.

HUO X X, WANG L J, LIAO L B. Phase composition of vermiculite from Weili, Xinjiang [J]. Acta Silicate, 2011, 39(9): 1517-1522.

[10] 王丽娟．蛭石结构改性有机插层及微波膨胀研究 [D]. 北京：中国地质大学，2014.

WANG L J. Structural modification of vermiculite study on organic intercalation and microwave expansion [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2014.

[11] 任磊夫．粘土矿物与粘土岩 [M]. 北京：地质出版社，1992: 117-118.

REN L F. Clay minerals and clay rocks [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992: 117-118.

[12] Santos S S G, Silva H R M, de Souza A G. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid [J]. Applied Clay Science, 2015,104: 286-294.

[13] Hashem F S, Amin M S, El-GamaS M A l. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb^{2+} and Cd^{2+} removal [J]. Applied Clay Science, 2015, 115: 189-200.

[14] Wu Nian, Wu Limei, Liao Libing. Organic intercalation of structure modified vermiculite. Journal of Colloid and Interface Science [J], 2015, 457: 264-271.

[15] 姜智超，邓景衡，李伟．四氧化三铁 - 蛭石复合材料制备及其对 Pb^{2+} 的吸附性能 [J]. 环境化学，2017, 36(7): 1665-1671.

JIANG Z C, DENG J H, LI W. Preparation of ferric tetroxide - vermiculite composite and its adsorption property to Pb^{2+} [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(7): 1665-1671.

[16] 陈丽雅．壳聚糖 / 蛭石复合物的制备及其对重金属的吸附性能研究 [D]. 广州：华南理工大学，2018.

CHEN L Y. Preparation of chitosan/vermiculite complexes and their adsorption properties for heavy metals [D]. Guang zhou:South China University of Technology, 2018.

[17] 孙颖，刘浪，贾殿赠，等．蛭石负载 TiO_2 光催化剂的制备与性能 [J]. 无机化学学报，2011, 27(1): 40-46.

SUN Y, LIU L, JIA D Z, et al. Preparation and properties of vermiculite supported TiO_2 photocatalyst [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(1): 40-46.

[18] 王兰，曾琪静．改性蛭石负载 Fe/N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及可见光降解苯酚研究 [J]. 化工新型材料，2016, 44(9): 107-109.

WANG L, ZENG Q J. Preparation of modified vermiculite supported Fe/N Co-doped TiO_2 photocatalyst and study on visible light degradation of Phenol [J]. Chemical New Materials, 2016, 44(9): 107-109.

[19] 胡光锁，朱永平，李政一，等．高膨胀率高质量蛭石粉体研制 -I. 热膨胀机理初探 [J]. 过程工程学报，2006, 6(2):205-209.

HU G S, ZHU Y P, LI Z Y, et al. High inflation rate high

万方数据

quality vermiculite powder - I. A preliminary study on thermal expansion mechanism [J]. Journal of Process Engineering, 2006, 6(2):205-209.

[20] Y. E. Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, et al. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment [J]. Powder Technology, 2009, 189(1): 2-5

[21] Ucgul E, Girgin I. Chemical exfoliation characteristics of Karakoc phlogopite in hydrogen peroxide solution [J]. Turkish Journal of Chemistry, 2002, 26: 431-439.

[22] 杨阳 . 蛭石膨胀特性以及膨胀率测定方法的研究 [D]. 北京 : 北京工商大学 , 2010.

YANG Y. Study on vermiculite expansion characteristics and determination method of expansion rate [D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2010.

[23] 钱玉鹏 , 江学峰 , 贺壹城 . 复合法制备高膨胀率膨胀蛭石 [J]. 硅酸盐通报 , 2017, 36(9): 2875-2879.

QIAN Y P, JIANG X F, HE Y C. Preparation of vermiculite with high expansion rate by compound method [J]. Chinese Journal of Ceramics, 2017, 36(9): 2875-2879

[24] 赵双盟 , 彭同江 , 孙红娟 . 新疆尉犁蛭石矿工业蛭石化学法膨胀的试验研究 [J]. 矿物岩石 , 2006, 26(2): 30-34.

ZHAO S M, PENG T J, Sun H J. Experimental Study on dilatation of vermiculite in the industrial industry of Weili, Xinjiang [J]. Mineral Rocks, 2006, 26(2): 30-34.

[25] 杜彦召 , 陈朝阳 , 范艳伟 . 高膨胀率蛭石制备新工艺研究 [J]. 矿产保护与利用 , 2008 (3) 13-17.

DU Y Z, CHEN C Y, FAN Y W. Study on new technology of high expansion rate vermiculite preparation[J]. mineral Protection and Utilization, 2008 (3) 13-17.

[26] Folorunso O, Dodds C,Dimitrakis G, et al. Continuous energy efficient exfoliation of vermiculite through microwave heating [J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114-117: 69-79.

[27] Marcos C, Rodriguez I. Exfoliation of vermiculites with chemical treatment using hydrogen peroxide and thermal treatment using microwaves [J]. Applied Clay Science, 2014, 87: 219-227.

[28] 虞华东 , 姚跃飞 , 魏亚兵 . 聚氯乙烯 / 蛭石复合材料的阻燃性能研究 [J]. 浙江理工大学学报 , 2016, 35(1): 41-46.

YU H D, YAO Y F, WEI Y B. Study on flame Retardant property of POLYvinyl chloride/vermiculite composites [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2016, 35(1): 41-46.

[29] 虞华东 . 蛭石 /PVC/$BaSO_4$ 隔声复合材料的阻燃性能研究 [D]. 杭州 : 浙江理工大学 , 2015.

YU H D. Study on flame Retardant performance of vermiculite /PVC/$BaSO_4$ sound insulation composite [D]. Hang zhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.

[30] 方小林 , 宋俊 , 郑云波 , 等 . 膨胀蛭石 / 酚醛阻燃保温复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报 , 2016, 33(11): 2426-2434.

FANG X L, SONG J, ZHENG Y B, et al. Preparation and properties of expansive vermiculite/phenolic flame retardant thermal insulation composite [J]. Journal of Composite Materials, 2016, 33(11): 2426-2434.

[31] 王坚 . 水泥膨胀蛭石保温隔热制品性能影响因素研究 [J]. 建筑科学 , 2012, 28(7): 84-86.

WANG J. Research on factors influencing the performance of cement expansion vermiculite thermal insulation products [J]. Journal of Building Science, 2012, 28(7): 84-86.

[32] 刘文 , 陈朝阳 , 闫世友 , 等 . 耐水性膨胀蛭石板材的研制 [J]. 应用化工 , 2011, 40(6): 993-996.

LIU W, CHEN C Y, YAN S Y, et al. Development of water-resistant vermiculite plates [J]. Applied Chemical Engineering, 2011, 40(6): 993-996.

[33] Shoukry H, Kotkata M.F, Abo-EL-Enein S.A, et al. Enhanced physical, mechanical and microstructural properties of lightweight vermiculite cement composites modified with nano metakaolin [J]. Construction and Building Materials, 2016, 112: 276-283

[34] Medri V, Papa E, Mazzocchi M, et,al. Production and characterization of lightweight vermiculite/geopolymer-based panels [J]. Materials and Design, 2015, 85: 266-274.

[35] 范晓瑜，姚跃飞，虞华东，等. 蛭石 /PVC 复合材料的隔声性能研究 [J]. 浙江理工大学学报 (自然科学版), 2014, 31(6): 647-650.

FAN X Y, YAO Y F, YU H D, et al. Journal of Zhejiang University of Science and Technology (Natural Science edition), 2014, 31(6): 647-650.

[36] Wen R, Zhang X, Huang Y , et al. Preparation and properties of fatty acid eutectics/expanded perlite and expanded vermiculite shape-stabilized materials for thermal energy storage in buildings [J]. Energy Build, 2017, 139: 197-204.

[37] Karaipekli A, Sar A. Preparation. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of fatty acids/expanded vermiculite as novel form-stable composites for energy storage[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16(5): 767-773.

[38] Kariya J, Ryu J, Kato Y. Development of thermal storage material using vermiculite and calcium hydroxide [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 94: 186-192.

万方数据

[39] XIE N, LUO J, LI Z, et al. Salt hydrate/expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material for building energy storage[j].Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 189: 33-42.
[40] CHUNG O, Jeong S-G, Kim S. Preparation of energy efficient paraffinic PCMs/expanded vermiculite and perlite composites for energy saving in Buildings [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 137: 107-112.
[41] Hindman J R . Vermiculite Industrial Minerals and Rocks [J]. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 1994, 6: 1103-1111.
[42] Potter M J. Vermiculite [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1999, 78: 145-146.
[43] Sánchez Soto P. J, Ruiz-Conde A, Avilés M A, et al. Mechanochemical effects on vermiculite and its influence on the sıntesis of nitrogen ceramics [J]. Ceramic Charting the Future, 1995, 1383-1390.
[44] Hinds I C, Ridler P J, Jennings B R. Electric birefringence for monitoring size changes in clay suspensions [J]. Clay Miner, 1996, 31: 549-56.
[45] Pérez-Rodrıguez J L, Carrera F, Poyato J, et al. Sonication as a tool for preparing nanometric vermiculite particles [J]. Nanotechnology, 2002, 13: 382-387.
[46] TIAN W, LI Z, Zhang K, et al. Facile synthesis of exfoliated vermiculite nanosheets as a thermal stabilizer in polyvinyl chloride resin [J]. RSC Advances, 2019, 9, 19675-19679.
[47] Janica I, Buffa S D, Mikoajczak A, at al. Thermal insulation with 2D materials: liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets [J]. Nanoscale, 2018, 10, 23182-23190.

Recent Progress of Vermiculite Functional application

Liu Meng, Feng Jinpeng, Fu Linzong, Zhang Kan, Ma Xin, Xie Zhenhui, Shi Dawei
(School of Resources, Environment & Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: Vermiculite is one of the most advantageous non-metallic minerals in China, which is widely used in architecture, metallurgy, agriculture and other fields. The research and application of vermiculite products are still in a primary stage in our country, and these problems normally exist including high cost, complex process, poor application performance. In this work, the phase structure characteristics and the functional application progress of vermiculite are systematically introduced, and the development trend is prospected. This work will provide useful references for the functional application of vermiculite.

Keywords: Vermiculite; Expanded vermiculite; Modification; Functional material

（上接44页）

Technical Overview of Tower Mill

Shen Junping
(Luoyang Dahua Heavy Industry Science & Technology Co., Ltd., Luoyang, Henan, China)

Abstract: The tower mill is a new type of wet fine grinding and ultra-fine grinding equipment, which is gradually being applied in the fields of crushing and grinding plants in concentrators and the preparation of flue gas desulfurization limestone slurry. This article mainly introduces the development status of tower mills at domestic and overseas, grinding mechanism of tower mills, the main structure and the assembly relationship between various components, as well as the common tower mill process position, particle size parameters and common process flow.

Keywords: Tower mill; Vertical stirred mill; Screw agitator; Fine grinding

万方数据