

电气石矿物的提纯、改性和材料化应用

金成国¹, 李珍²

1. 宜宾学院 材料与化学工程学部, 四川 宜宾 644000;
2. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074

中图分类号: TD975; TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0066-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.008

摘要 我国是电气石主要产地之一, 储量较为丰富。电气石矿物材料是为了实现电气石的功能属性, 以电气石矿物为原料进行加工得到的一种功能性材料。综述了国内电气石矿物的提纯、改性和材料化应用现状, 重点总结分析了电气石的选矿提纯、超细粉碎和粉体表面改性的研究现状, 以及电气石矿物材料在水处理、保健纺织品、涂料添加剂、光催化、燃油活化等领域的应用进展。

关键词 电气石; 矿物材料; 提纯; 改性; 应用

引言

电气石 ($\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH}, \text{F})_4$, $\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al}$) 矿物最早在斯里兰卡(锡兰)被发现, 由于电气石矿物的透明和颜色多变性, 被古人作为宝石。1703年, 原产于斯里兰卡的电气石被荷兰人带到欧洲, 被以古僧伽罗(锡兰)语命名为 *turmalin*^[1]。由于电气石晶体可以吸附细小的灰尘和草屑, 又称之为“吸灰石”^[2]。1747年, 瑞典科学家 Carolus Linnaeus 发现电气石可以产生压电效应和热释电效应^[3]。1880年, 法国科学家 Pierre Curie 和 Jacques Curie 证实了电气石的热释电和压电性能^[2,4]。1989年, 日本科学家 Kubo 发现了电气石中存在的自发性永久电极^[5], 就此带来电气石研究和开发的热潮, 拉开了电气石作为工业矿物材料应用的帷幕。

电气石矿物材料是以天然电气石矿物为主要原料加工、制备的具有特殊功能的材料。电气石矿物材料主要包括超细电气石粉和改性超细电气石粉, 以及以超细电气石粉或改性超细电气石粉为原料制备的电气石陶瓷、电气石纤维、电气石涂料、电气石复合材料等。

电气石宝石主要以美观性、耐久性、稀有性和无毒等属性为主导, 而电气石矿物材料主要强调其功能属

性, 如自发极化、热释电、红外辐射和吸附性能等。电气石矿物材料就是为了实现电气石的某些功能性应用属性, 将电气石矿物按照人类的意志进行再加工, 得到的一种功能性材料。

在应用时, 电气石矿物材料主要以粉体形式出现, 并根据需要可以将粉体加工成各种形状的聚集体(如电气石陶瓷), 或负载于其他材料上(如电气石纤维)。制备电气石矿物材料时, 首先需要对电气石原矿进行选矿提纯, 加工成纯度满足要求的粉体材料, 并根据需要对粉体材料的表面进行修饰改性。

我国电气石资源分布于25个省(市、自治区), 主要产地有150余处, 其中达到矿山开采规模的有80余处。据李赋屏等^[6]估算, 我国电气石资源潜在储量为数千万吨以上。据卢宗柳和许仲威^[7]估算, 我国电气石资源量超过亿吨从总体来看, 目前我国电气石矿物材料的加工和应用尚处于初级阶段, 极大地限制了电气石矿物材料产品的高值化利用。为了改善这种处境, 研究者们近年来主要通过开发新的用途与功能, 拓展其应用领域, 使得电气石矿物材料的利用价值得到提高, 从而实现资源的高效利用。本文总结分析了我国在电气石矿物加工和材料化应用研究领域的进展情况, 以期对该行业的发展提供参考。

收稿日期: 2021-11-12

基金项目: 宜宾学院科研预研项目(2019YY05)

作者简介: 金成国(1984-), 男, 湖北嘉鱼人, 博士, 副研究员, 主要从事人工晶体生长和矿产综合利用研究, E-mail: jcg.198406@163.com。

通信作者: 李珍(1963-), 女, 山西临汾人, 博士, 教授, 主要从事矿物材料功能化研究, E-mail: zhenli@cug.edu.cn。

1 电气石矿物的加工

1.1 电气石的选矿提纯

电气石矿物材料的功能属性主要通过电气石矿物体现,所以电气石矿物的纯度是电气石矿物材料性能的保证。我国高品位电气石资源储量较少,主要产出的电气石一般与长石、石英、云母、石榴子石等共伴生,因此采用适当方法将其提纯显得尤为重要。电气石资源开发利用程度高低,取决于电气石矿物的含量,掌握先进的选矿提纯工艺是重要因素之一。

由于电气石与其共生的长石、石英的密度和电学性质相近,选矿一般不适宜使用重选和电选,而多使用浮选和磁选。

电气石中含多种阳离子,当晶体表面与水发生接触时,表面金属离子解离或溶解,矿物表面羟基化,使表面带负电荷,与阳离子捕收剂发生静电吸附,表现出较强的可浮性^[8-10]。采用适宜的药剂,可把电气石与石英、长石分离开来。Manser R M^[11]研究了黑电气石、铁低锂高的红电气石和铁锂含量相当的蓝色电气石的可浮性。张开永等^[12]对鲁西柳家电气石矿进行浮选,使用油酸作捕收剂,电气石回收率可以达到 98.27%。任飞等人^[9]对内蒙古赤峰的黑电气石进行浮选,以 100 mg/L 的油酸钠作捕收剂,在 pH 值为 3.0 ~ 5.5 时,电气石表现出很强的可浮性,pH = 5.5 时电气石的回收率达到 96%;以 500 mg/L 十二胺作捕收剂,在 pH 值不大于 8.2 时,电气石表现出很强的可浮性,pH = 8.2 时电气石的回收率最高,达到 97%。

黑电气石属于弱磁性矿物,长石和石英属于非磁性矿物,利用磁性差异可以实现电气石与长石、石英的分离,故采用磁选可以对黑电气石进行提纯。张华和徐星佩^[13]采用湿式强磁选对陕西汉中品位为 50% 的电气石贫矿进行处理,使电气石纯度提高到 90% 以上。任飞等人^[14]采取二段磨矿—粗选—精选—扫选—中矿集中返回粗选的强磁选工艺流程,使内蒙古赤峰黑电气石纯度由 70% 提高到 95% 以上。郭银祥等^[15]利用磨矿—湿式弱磁选—湿式强磁选粗选—精选—扫选—中矿集中返回球磨的工艺流程,将黑龙江低品位花岗岩型电气石纯度从 13.43% 提高到 94.03%。王晟^[16]采取磨矿—湿式强磁选方法,将某地花岗伟晶岩型黑色电气石纯度从 53.91% 提高到 95.89%。刘玉林等^[17]采用干法强磁选提纯工艺,将广西、江西、内蒙古等三个地区的铁电气石、铁镁电气石纯度提高到 90% 以上。

电气石矿物选矿提纯方法中,浮选是一种常用方法,操作简单,但是浮选废水的处理会增加处理成本。磁选方法工艺简单,流程易控制,生产成本低,但仅限于将黑电气石与长石、石英等矿物分离,不适用于非磁

性电气石提纯,且无法分离出云母等磁性矿物。因此,电气石选矿提纯需要浮选和磁选相结合,通过干法磁选、湿法磁选和浮选等联合方法,得到纯度较高的电气石精矿。

1.2 电气石的超细粉碎

电气石矿物材料以粉体形式应用时,大多数情况时都要求电气石粒径小于 3 μm 。电气石超细粉碎是电气石矿物材料应用的基础。经过选矿提纯的电气石矿物经过破碎、磨矿、筛分等工艺处理后,可以得到不同粒径规格的电气石粉。目前根据已开发电气石粉体粒度不同,可分为普通电气石粉、超细电气石粉、纳米电气石粉。电气石粉常见规格主要有 100 目、325 目、800 目、1250 目、3000 目、6000 目不等,最细可达纳米级。

王雪琴^[18]、陈涛和李珍^[19]使用搅拌磨超细粉碎新疆阿勒泰电气石,以乙醇和聚丙烯酸钠为分散剂,制备出粒径为 $d_{97} < 3.0 \mu\text{m}$ 、 $d_{90} < 1.8 \mu\text{m}$ 、 $d_{50} < 0.5 \mu\text{m}$ 的电气石粉。郑水林等^[20]采用湿式搅拌磨超细粉碎陕西汉中电气石,通过合理使用分散剂和研磨介质,得到 $d_{50} \leq 0.8 \mu\text{m}$ 、 $d_{97} \leq 3.0 \mu\text{m}$ 的超细电气石粉体。季理沉^[21]结合湿法低速搅拌和高速搅拌结合的工艺,以陶瓷研磨介质,在矿浆质量浓度为 $(65 \pm 1)\%$ 、介质填充率为 65% ~ 70% 的条件下,得到粒径为 $d_{50} \leq 0.70 \mu\text{m}$ 、 $d_{95} \leq 2 \mu\text{m}$ 的超细电气石粉。

呼振峰^[22]利用以气流磨和搅拌磨为主体的超细粉碎中试线对新疆阿勒泰电气石进行超细粉碎,分别从旋风收料和布袋收尘得到粒径为 $d_{50} = 3.390 \mu\text{m}$ 和 $d_{50} = 1.961 \mu\text{m}$ 的电气石微粉。呼振峰和贾木欣^[23]利用流化床式气流磨生产电气石粉生产粒径由大到小的系列电气石微粉,并且可以为湿法超细搅拌磨制备入磨原料。

利用干法超细粉碎电气石,粒度可以达到很细,可以满足应用需求,但能耗大,生产成本较高,粉尘污染大,不适合大规模工业化生产,因此,目前电气石超细粉碎以湿法粉碎为主。

1.3 电气石粉体的表面改性

超细电气石粉体作为填料已广泛应用于橡胶、塑料和纤维。但是,高分子基质材料与电气石的界面性质相差较大,直接填充容易使材料出现性能下降和脆化等现象,因此十分有必要对超细电气石粉体表面进行改性处理。电气石粉体表面改性本质是利用吸附、包覆等物理作用,或化学反应、化学吸附等化学作用,将表面改性剂分散包覆在粉体颗粒表面。

杜亚利和丁浩^[24]使用硬脂酸钠对 325 目电气石粉进行表面改性,改性电气石粉体在煤油中的沉降时间达到 450 s,分散性得到较大提高,表面疏水性提高。

刘瑄等人^[25]使用硅油对鲁西电气石粉进行表面改性,在 pH 为 9、温度 80 °C、硅油用量为 2.5% 质量分数的条件下可以达到 70% 的活化率。

岳同健等^[26]分别使用钛酸脂、硅氧烷与聚乙烯醇对电气石粉进行改性,发现使用钛酸脂作为改性剂时,电气石粉亲油性提高到 28.6%,与 PET 具有很好的相容性。

项伟等人^[27]在使用硅烷偶联剂对纳米电气石粉进行改性的基础上,以 β -环糊精为包覆剂,采用共沉淀法制备 β -环糊精包覆改性纳米电气石复合材料,并将其应用在棉织物上。织物负氧离子释放量为 1.98×10^3 个/ cm^3 ,5 次水洗后保持率为 87.37%,具有较好耐水洗性能。

李梦灿等^[28]使用十四碳烯琥珀酸酐对 8000 目电气石粉进行表面改性,改性后电气石粉的接触角可达 101.3°,浊度可达 95.3 NTU,具有较好疏水性能。

王平等^[29]使用聚丙烯酸 D3007 对超细电气石粉体进行表面改性处理,改性后电气石粉体在水中的沉降时间由 2.3 h 提高到 52.9 h,分散性得到较大提高。

安文峰等^[30]使用硅烷偶联剂 KH-570 对超细电气石粉体进行表面改性处理,得到具有优良疏水性能的改性电气石,其接触角为 93°。

Yingmo Hu 和 Xue Yang^[31]使用 span60 对电气石粉体进行表面改性,改性电气石粉的活化指数接近 100%,与水的接触角增加到 125°,在聚丙烯中的分散性明显优于未改性电气石。

另外,聚羧酸盐^[32]、硬脂酸^[33]、甲基丙烯酸酯^[34]和铝酸酯^[35]等也被用作改性剂,对电气石粉体进行表面改性,用于改善与高分子材料的相容性。

目前,电气石粉体表面有机改性技术比较成熟。通过对电气石粉体表面进行有机化改性,改善其与聚合物的分散稳定性,有利于制备出更多功能性电气石/聚合物复合材料,有利于拓宽电气石的应用领域。

2 电气石矿物的材料化应用

2.1 水处理

电气石的自发极化特性使其周围存在静电场,并具有较强吸附性,可以有效地吸附溶液中金属离子和酸根离子,并从电气石表面结晶析出,从而净化水体。因此,电气石是一种较好的水体污染治理的环境材料,作为制备吸附剂的优良原料,有着非常好的应用前景^[36-37]。

由于金属离子难以进入电气石晶体结构内部,电气石对离子的吸附主要表现为表面吸附。电气石颗粒周围存在静电场,其表面吸附主要为络合吸附和静电吸附,并可以同时吸附阴阳离子,且吸附量不受离子交

换量限制。在溶液中,电气石晶体两极分别聚集正负离子,离子在达到饱和吸附浓度后析出。

李珍等人^[38-39]发现电气石粉可以有效地吸附溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 As^{3+} 和 F^- 离子,从而净化水体。其中,电气石粒径、用量、煅烧温度和溶液 pH 值等条件会影响电气石对离子的吸附效果。

冀志江等^[40]在分析电气石粉对溶液 pH 值的影响时,发现电气石的电极性会对水溶液氧化还原电位产生影响,通过调节水溶液 pH 值趋近中性,使酸性溶液 pH 值增大。所以,通过电气石电极性影响水溶液的氧化还原性,可以对污水进行处理。

曹宁等人^[41]利用电气石陶粒辅助芬顿反应降解处理焦化废水,发现在废水可生化性方面,电气石陶粒辅助芬顿反应的效果显著高于常规芬顿反应。

袁敬敬^[42]将电气石粉体加入到 PVA/PAM 水凝胶中,制备 PVA/PAM/TM 水凝胶,对酸性品红和氨氮废水分别达到 66.90% 和 72.91% 的去除效率;采用硅烷偶联剂对电气石粉体表面进行处理,制备了 PVDF/TMKH-550 复合膜,对酸性品红和氨氮废水的去除率可分别达到 85.11% 和 75.40%。

冯霞等人^[43]以平均粒径为 350 nm 的超细电气石为改性材料,以聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜为基膜,将电气石采用真空辅助抽滤的方法固定到 PVDF 膜表面,制备出电气石功能复合膜,改善了膜的亲水性能和抗腐蚀酸污染性能。水体经过复合膜过滤处理,pH 值从 5.58 提高到 7.12,电导率从 2.03 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 提升到 6.30 $\mu\text{S}/\text{cm}$,水质得到了改善和净化。

韦仲华等^[44]以电气石和竹炭粉为主要原料,黏土为辅料,制备了电气石竹炭陶瓷复合材料。复合材料的粒径为 4~5 mm,比表面积为 137.69 m^2/g ,平均孔径为 400~500 nm,对 Cr^{6+} 表现出较好的吸附效果。

谭冲等人^[45]利用电气石与生物膜构建的电气石强化生物膜系统处理中药废水。中药废水在电气石强化厌氧流化床 (AFBR) 反应系统中处理 160 d 后,COD 去除率和容积负荷分别为 87.8% 和 5.34 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,生物膜产甲烷活性达到 126.4 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{d})$;中药废水在电气石强化好氧流化床 (FBR) 反应系统处理 35 d 后,COD 去除率达到 90.3%,容积负荷达到 1.4 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。中药废水经过 AFBR 和 FBR 两级处理后,可以达到《GB 21906—2008 中药类制药工业水污染物排放标准》的排放要求。

电气石矿物材料在进行水处理时,利用电气石颗粒表面静电场对离子的吸附作用,可以有效降低水溶液中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 As^{3+} 、 Cr^{6+} 等金属离子,以及 H^+ 、 NH_4^+ 、 F^- 和有机物的含量。因此,电气石矿物材料是一种具有较好应用前景的水处理材料。

2.2 保健纺织品

空气中负氧离子数量是评价空气质量的重要标准

之一,因为负氧离子可以降低空气中灰尘及有害气体含量。空气中的水可以被电气石电解,从而提高空气中负氧离子数量。此外,电气石可以产生被人体吸收的红外辐射,产生热效应,使人体局部组织温度升高,血管得到扩张,加速血液流动,改善局部血液循环,起到保健理疗功效^[46-50]。因此,可以将电气石用于纺织品制造,制成具有保健功能的服装服饰。

20世纪90年代,日本开始以电气石为主要原料生产负离子纺织品,利用后整理技术对天然纤维(如棉、羊毛)进行负离子改性处理。将含有超细电气石粉的处理液使用浸轧和烘干等工艺固定附着在织物表面,使织物具有负离子功能^[51]。使用5~15 μm电气石粉、阴离子分散剂、黏合剂和水配制的处理液,对毛毯进行负离子改性,经过处理的毛毯具有良好的负离子发生效果。

在国内,电气石保健纺织品的主要研究方向集中于人造负离子纤维^[52]。姚荣兴^[53]将超细电气石粉加入PET母料中,通过熔融、拉丝等工艺,加工成含电气石微粒的负离子PET纺织纤维。河南新乡白鹭化纤集团也成功开发出长丝、短纤两大系列的负离子功能纤维产品^[54]。

金玲^[55]将平均粒径小于0.5 μm的超细电气石粉改性后,充填进丙纶中,制备成含电气石粉的母粒,经拉丝形成含有电气石的纤维。纤维中电气石含量为30%,对氨的吸附率达到70%。

胡应模等^[56]将改性电气石粉与苯乙烯、乙酸乙烯酯进行共聚合,得到含电气石的聚合物,并利用湿法纺丝技术加工出具有较好韧性的电气石功能纤维。

电气石矿物材料作为保健纺织品应用时,超细电气石粉体被附着在纤维表面,或添加进纤维中,导致电气石添加量处于一个较低水平,会影响到织物的负离子发生量,进而影响到织物的保健功效。提高织物中电气石含量,是电气石矿物材料应用在保健纺织品领域必须解决的问题之一。

2.3 涂料添加剂

电气石矿物材料可以作为添加剂应用于负离子涂料。添加有超细电气石粉的涂料可以满足一般涂料对色感、质感和耐擦洗等方面的要求,还可以释放一定浓度负离子,起到一定的灭菌功效^[57]。部分日本和韩国生产的负离子涂料已在国内销售,其价格远高于普通涂料。

金宗哲等^[58]从材料和设备工艺着手进行研究,开发出一种居室用负离子涂料。这种负离子涂料的不同之处在于同时添加了电气石和稀土。带有电性负离子材料容易和其他材料发生相互作用,导致电气石粉分散不均匀,发生团聚现象。稀土可以分散隔离负离子材料的电极,也可以协同产生负离子,进一步提高了

空气中负离子浓度。同时,稀土离子存在变价现象,同时具有氧化性和还原性,会与水分子电离产生的氢离子发生反应,形成一个循环反应过程,进而实现长期释放负离子的效果^[59]。

另外,在远洋船只船身的防护涂料中加入一定量超细电气石粉,可以有效吸附海水中的阴离子,还可以借助水的电解形成单分子膜,阻止贝类、藻类等海洋生物附着在船体上生长,一定程度上避免了有害涂料的使用对海洋生态环境的破坏^[60]。

李同信等^[61]在水性氟树脂乳液中加入质量分数0.5%的纳米级超细电气石粉,制备出一种室内用负离子水性氟涂料。涂料的负氧离子释放量达到4 700 ions/cm³,红外辐射发射率为0.92,对甲醛和氨的去除率超过70%,对苯的去除率为83.33%。

陈小燕等^[62]利用硅烷偶联剂KH-570对3 000目电气石粉进行表面改性处理,作为填料添加到苯丙乳液中,采用原位乳液聚合法制备出一种钢结构水性重防腐涂料。电气石添加量为3%的涂料所得涂膜的综合作用性能最好,力学性能提高,铅笔硬度从B提高到2H,可以耐48 h中性盐雾腐蚀。

电气石矿物在作为负离子涂料添加剂时,涂料中超细电气石粉体添加量同样会影响到涂料的负离子发生效果,但是添加量过高则会影响到涂料的外观和附着力。因此,需要进一步平衡负离子涂料的功能效果和结构效果,在保证结构效果的前提下,尽量提高电气石粉体添加量,以提升涂料的功能效果。

2.4 光催化

TiO₂是一种高活性光催化材料,具有良好的热稳定性和较强的抗光氧化性。但是,TiO₂产生的光电子与空穴复合率高,光催化效率较低,影响了TiO₂的工业化应用。电气石具有自发极化和红外辐射性能,将电气石与TiO₂制成复合材料,不仅可以提高TiO₂的光催化活性,还兼具两种材料的优点。

梁金生等^[63]将超细电气石粉加入到钛溶胶中,制备得到复合溶胶,并在紫铜表面镀膜,形成电气石/TiO₂复合薄膜。与单纯的二氧化钛薄膜相比,制得的复合薄膜对甲基橙的光催化降解能力提高约14%。

孙双^[64]利用溶胶-凝胶法制备电气石/TiO₂复合粉体,在600℃煅烧2 h的条件下获得锐钛矿型TiO₂。当溶胶中掺杂粒径为0.47 μm、掺杂量为6%的电气石粉时,复合粉体的荧光发射强度最低,光催化降解甲基橙的效果最好。

韩铜楹^[65]采用溶胶-凝胶法制备电气石/TiO₂溶胶。当电气石掺杂量为20%时,电气石/TiO₂复合材料对罗丹明B溶液表现出较好的光催化降解效果,氙灯光源照射60 min降解率达到98.7%。

电气石/TiO₂复合材料的光催化效果好,但溶胶凝

胶法成本较高,尚处于实验室研究阶段,未见成功的工业化应用实例。因此,简化流程和降低生产成本是电气石/TiO₂光催化复合材料工业化应用必须解决的问题。

2.5 燃油活化

电气石在3~6.2 μm波段具有较高的红外辐射发射率,该波段辐射有利于人体吸收,产生热效应,所以电气石矿物材料具有保健理疗功能。与此同时,还可以将电气石矿物材料优异的红外辐射性能用于改善燃油燃烧效率。

燃油是由一系列烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃、多环芳烃和添加剂组成的液态混合物。研究发现^[66-67],燃油中C-C键共振可以吸收波长为3.2~3.6 μm辐射,C=C与C≡C键则分别吸收波长为4.4~4.7 μm与5.8~6.2 μm的辐射。燃油分子被红外辐射材料活化处理时,吸收了红外辐射材料释放出的辐射,并将能量储存于燃油分子内部。当燃油进入燃烧室后,存储的能量会以爆炸动能形式释放,进而提高燃油分子内能,所以在燃烧时只需提供较小热能就可打断燃油分子中碳碳共价键,从而提高燃烧效率,改善动力性能。电气石矿物材料在3~6.2 μm波段具有较高红外辐射率,故利用电气石矿物材料对燃油进行活化处理,可以提高燃油车的节能减排效果。

李珍等人^[68]以水玻璃为激发剂,使电气石粉体颗粒被硅氧化合物包覆交联形成地聚物,制备的红外辐射地聚物材料全波段红外发射率提高到0.93,优于纯电气石粉体(0.88),具有良好的机械性能,适用性强。

梁金生等^[69]将稀土元素添加到电气石粉,经600~1 000 °C的热处理加工成红外辐射粉体,将其涂抹到燃油经过的管道或容器的表面,可以实现节能的目的。

黄东^[70]将超细电气石粉分别与掺TiO₂的Fe-Mn-Cu和Fe-Mn-Cu-Co尖晶石材料按照一定比例混合,分别选择环氧树脂、葡萄糖改性三聚氰胺树脂和水玻璃作为黏结剂,制备成涂层材料,全波段红外发射率分别达到0.75、0.80和0.83。柴油经过复合涂层的活化处理,分子中相关基团振动吸收峰增强,随着被活化的分子数目增多,柴油表面张力和黏度明显减小。

电气石矿物材料作为燃油活化材料应用、将电气石制备成地聚物或有机复合材料时,无机或有机黏结剂在一定程度上也会影响到材料的红外辐射率。同时,粉末涂抹的方法在长期燃油冲刷条件下容易造成材料脱落。涂抹到燃料经过的管道、容器表面的电气石矿物材料与燃油的接触面积小,接触时间短,不利于充分发挥红外辐射材料对燃油的活化效果。因此,有必要制备出高效、耐用的电气石燃油活化材料,方能突显出电气石矿物材料优异的红外辐射性能。

3 结语

我国电气石资源丰富,分布较广,许多金属和非金属矿床中都伴生有电气石矿物。但是,由于电气石的深加工和利用程度不高,导致大量电气石得不到高效利用。近些年来,在矿物材料加工和应用研究的推动下,天然电气石矿物加工和利用进程逐渐加速。在加强电气石结构、性能、加工和应用研究的同时,还应加大电气石资源的开发和保护力度。电气石矿物材料从简单利用升级到精细加工和复合利用是经济社会发展的必然趋势,对我国非金属矿物材料的研究和应用也具有极大的借鉴意义和指导意义。电气石矿物材料未来的发展方向主要有以下几个趋势:

(1)电气石选矿提纯工艺技术的自动化和规模化。

(2)低能耗、高效的电气石粉碎技术和设备的研发。

(3)改性电气石功能性填料在高档橡胶、塑料、纤维和涂料中配方研究,推动高附加值电气石矿物材料产品产业化。

(4)基于电气石的红外辐射性能的优势,开发具有人体保健功能或环境保护优化功能的电气石矿物复合材料的产品。

参考文献:

- [1] HENRY D J, DUTROW B L. The tourmaline diaries: an eye-catching mineral and its many facets [J]. *Natural History*, 2012, 120(3):16-27.
- [2] LANG S B. A 2400 year history of pyroelectricity: from Ancient Greece to exploration of the solar system [J]. *British Ceramic Transactions*, 2004, 103: 65-70.
- [3] GAUTSCHI G. Piezoelectric sensorics: force, strain, pressure, acceleration and acoustic emission sensors, materials and amplifiers [M]. New York: Springer-Verlag, 2002.
- [4] DARRELL J HENRY, BARBARA L DUTROW. Tourmaline studies through time: contributions to scientific advancement [J]. *Journal of Geosciences*, 2018, 63:77-98.
- [5] KUBO T. Engineering application of solid state physics. Interface activity of water given rise to by tourmaline [J]. *Solid State Physics*, 1989, 24(12):303-313.
- [6] 李赋屏,彭光菊,卢宗柳,等.我国电气石资源分布、地质特征及其开发利用前景分析[J]. *矿产与地质*, 2004, 18(5):493-497.
- [7] 卢宗柳,许仲威.我国电气石矿产资源开发前景分析[J]. *矿产与地质*, 2008, 22(6):562-565.
- [8] 印万忠,孙传尧.硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J]. *矿产保护与利用*, 2001(3):17-22.
- [9] 任飞,韩跃新,印万忠,等.电气石可浮性与晶体化学关系的研究[J]. *金属矿山*, 2005(2):36-38.
- [10] POLKIN S I, NAJFONOW T V, 陈祥涌.关于硅酸盐和氧化矿物浮选中捕收剂与调整剂相互作用的机理[J]. *国外金属矿选矿*, 1966(6):13-23.
- [11] MANSER R M, 李长根.硅酸盐矿物的浮选[J]. *国外金属矿选矿*, 1979(6):30-31.

- [12] 张开永,魏健,张军. 电气石提纯试验研究[J]. 非金属矿,2003,26(5):36-37.
- [13] 张华,徐星佩. 电气石的磁选提纯试验研究[J]. 矿冶工程,2004(4):38-40.
- [14] 任飞,韩跃新,印万忠,等. 湿式强磁选提纯黑电气石的试验研究[J]. 金属矿山,2005(5):31-33.
- [15] 郭银祥,李树敏,杨怡华. 花岗岩中低品位电气石的选矿提纯试验研究[C]//2009全国非金属矿产资源与勘察技术交流会论文集. 2009.
- [16] 王晟. 花岗岩伟晶岩型电气石可选性试验研究[J]. 矿业工程,2015,13(4):34-37.
- [17] 刘玉林,刘新海,李一波,等. 铁电气石磁选提纯试验研究[J]. 矿产保护与利用,2012(6):28-31.
- [18] 王雪琴. 超细电气石制备及其吸附性能研究[D]. 武汉:中国地质大学(武汉),2004.
- [19] 陈涛,李珍. 电气石湿法超细粉碎及分散机理研究[J]. 非金属矿,2005,28(6):40-42.
- [20] 郑水林,李杨,杜高翔,等. 超细电气石粉体制备研究[J]. 非金属矿,2004,27(4):26-28.
- [21] 季理沅. 电气石粉的超细研磨工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2003(3):23-26.
- [22] 呼振峰. 电气石超细粉体的制备及粒度检测[J]. 矿冶,2006,15(4):17-20.
- [23] 呼振峰,贾木欣. 电气石微粉气流磨生产工艺[J]. 有色金属,2007,59(2):62-66.
- [24] 杜亚利,丁浩. 电气石粉体的机械力化学法表面有机化改性研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(5):33-35.
- [25] 刘瑄,张军,成学海,等. 电气石粉表面改性工艺条件试验研究[J]. 矿产保护与利用,2004(1):15-17.
- [26] 岳同健,王瑛,沈新元. 电气石超细粉体表面修饰的研究[J]. 玻璃与搪瓷,2004,32(3):19-22.
- [27] 项伟,杨宏林,冯云,等. β -环糊精包覆改性纳米电气石复合材料的制备及其应用[J]. 印染助剂,2019,36(1):32-35.
- [28] 李梦灿,胡应模,侯春燕,等. 十四碳烯琥珀酸酐改性电气石制备及其表征[J]. 矿产综合利用,2018(4):133-136.
- [29] 王平,杜高翔,郑水林,等. 超细电气石粉体的表面改性试验研究[J]. 化工矿物与加工,2008,37(2):17-19.
- [30] 安文峰,胡应模,张丹丹,李苗苗. 硅烷偶联剂 KH 570 对电气石表面改性条件优化与表征[J]. 矿产综合利用,2021(1):193-198.
- [31] YINGMO HU, XUE YANG. The surface organic modification of tourmaline powder by span-60 and its composite [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19): 7540-7545.
- [32] 蔡梦军,马新胜,吴秋芳. 负离子粉体材料的超细化和表面改性研究[J]. 矿物学报,2008,28(3):265-270.
- [33] 任飞,韩跃新,印万忠,等. 电气石的表面改性研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2005(2):17-19.
- [34] 胡应模,李云华,李梦灿,等. 甲基丙烯酰氯对电气石的表面改性与其结构表征[J]. 矿产综合利用,2018(2):147-151.
- [35] 胡应模,熊佩,杨雪. 铝酸酯对电气石的表面改性及其表征[J]. 矿床地质,2010,29(增刊):679-681.
- [36] YAFENG LIANG, XUEJIAO TANG, QING ZHU, et al. A review: Application of tourmaline in environmental fields [J]. Chemosphere, 2021, 281: 130780.
- [37] JIE LIU, YONGHONG QIN, SHUAI YUAN, et al. Investigation on the mechanism of water activated via tourmaline powder [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 332: 115854.
- [38] 李珍,陈文,王雪琴,等. 电气石吸附 Cu^{2+} , $\text{As}(\text{III})$, F^- 影响因素及机理研究[J]. 矿物岩石,2007,27(4):8-12.
- [39] 李珍,王雪琴. 电气石的自发极化性能对水溶液 pH 值的影响[C]//中国矿物岩石地球化学学会第十届学术年会. 武汉:中国矿物岩石地球化学学会,2005.
- [40] 冀志江,金宗哲,梁金生,等. 电气石对水体 pH 值的影响[J]. 中国环境科学,2002,22(6):515-519.
- [41] 曹宁,张旺,曹南萍. 电气石辅助芬顿反应提高废水可生化性的试验研究[J]. 非金属矿,2021,44(1):93-95.
- [42] 袁敬敬. 基于电气石的复合材料的制备及其在染料和氨氮废水方面的应用[D]. 天津:天津工业大学,2021.
- [43] 冯霞,管润泽,赵义平,等. 电气石功能改性 PVDF 膜的制备及性能[J]. 天津工业大学学报,2020,39(5):15-21.
- [44] 韦仲华,金城凤鹤,王义安,等. 电气石竹炭陶瓷复合材料的制备及对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能研究[J]. 化工新型材料,2020,48(7):279-283.
- [45] 谭冲,李俊生,左金龙,等. 电气石强化生物膜系统处理中药废水的启动及生物膜特性分析[J]. 环境工程学报,2020,14(6):1512-1520.
- [46] 任飞,张多. 电气石粉体红外辐射性能研究[J]. 非金属矿,2012,35(2):43-45.
- [47] 董颖. 电气石红外辐射特性与 Zeta 电位研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2005.
- [48] 丁慧慧,蒋孝峰,张技术. 负离子纤维制备工艺与检测方法的研究进展[J]. 化工新型材料,2020,48(2):46-49.
- [49] 盖兴慧. 稀土复合对电气石释放负离子及红外辐射性能的影响研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),2018.
- [50] 郭兴忠,张玲洁,杨辉,等. 竹炭/电气石复合材料的远红外性能分析[J]. 中国陶瓷工业,2010,17(1):1-4.
- [51] 毕鹏宇,陈跃华,李汝勤. 负离子纺织品及其应用的研究[J]. 纺织学报,2003,24(6):607-609.
- [52] 栾凤祥. 负离子远红外线纺织品应用理论的探讨[J]. 天津纺织科技,2006,(4):32-33.
- [53] 姚荣兴. 电气石特性研究及其在化纤改性中的应用[D]. 上海:东华大学,2005.
- [54] 朱正峰. 永久性粘胶负离子纤维及其纺纱试验研究[J]. 中原工学院学报,2004,15(6):28-30.
- [55] 金玲. 电气石吸附性能研究[J]. 非金属矿,2005,28(5):5-7.
- [56] 胡应模,安文峰,张丹丹,等. 含电气石的功能聚合物的合成及其功能纤维试制[J]. 功能材料,2021,52(2):02034-02038.
- [57] 林杰鹏,陈炳耀,陈明毅. 浅谈电气石在负离子涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装,2020,23(4):30-32.
- [58] 金宗哲,梁金生,王静. 稀土激活产生负离子的空气净化和抗菌功能材料及其制造方法:CN 1242943 A[P]. 2002-02-02
- [59] 陈涛. 新疆电气石矿物性质及应用研究[D]. 武汉:中国地质大学(武汉),2007.
- [60] 吴瑞汤,汤云晖,张晓晖. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用前景[J]. 岩石矿物学杂志,2001,20(4):474-477.
- [61] 李同信,梁文涛,刘非,等. 释放负离子的功能涂料[J]. 新型建筑材料,2006(5):34-35.
- [62] 陈小燕,张良均,陈刚,等. 电气石在钢结构水性重防腐涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰,2018,37(18):811-817.
- [63] 梁金生,冯艳文,梁广川. 电气石/ TiO_2 复合薄膜的显微结构及光催化活性研究[J]. 硅酸盐学报,2004,32(5):652-654.
- [64] 孙双. 电气石矿物材料的加工及其应用基础研究[D]. 长春:吉林大学,2010.
- [65] 韩桐樾. 氧化钛-电气石溶胶与多孔陶瓷涂层的制备及其光催化性能研究[D]. 郑州:郑州大学,2020.
- [66] 吴稼祺,周静,陈文,等. 尖晶石/电气石复合红外辐射材料制备与研究[J]. 武汉理工大学学报,2009,31(4):22-24.

- [67] 许刚科. 燃油活化及助燃功能复合材料研究[D]. 天津:河北工业大学, 2006.
- [68] 李珍, 陈文, 周静, 等. 电气石红外辐射地聚物材料及其制备方法: 101607813A[P]. 2009-12-23.
- [69] 梁金生, 梁广川, 郑淑芬, 等. 具有活化流体燃料分子及助燃功能的陶瓷材料及其制备方法和用途: 1587185A[P]. 2003-03-02.
- [70] 黄东. 红外辐射材料的研究及其燃油活化的应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.

Progress in Purification, Modification and Materialized Application of Tourmaline Mineral

JIN Chengguo¹, LI Zhen²

1. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644000, Sichuan, China;
2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: Tourmaline is one of the main non-metallic minerals with abundant reserves in China. In order to realize the functional properties of tourmaline, this mineral is processed and become a functional material; tourmaline mineral material. The purification, modification and application status of tourmaline mineral materials in China has been reviewed here. Progress in processing and purification of tourmaline were present, and surface modifications of tourmaline particle were described. The application progress of tourmaline mineral materials in water treatment, health textile, coating additive, photocatalysis and fuel oil activation were also described.

Key words: tourmaline; mineral materials; purification; modification; application

引用格式: 金成国, 李珍. 电气石矿物的提纯、改性和材料化应用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 66-72.

JIN Chengguo, LI Zhen. Progress in purification, modification and materialized application of tourmaline mineral[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 66-72

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn