

文章编号: 1000-6524(2003)04-0405-04

多孔结构矿物(岩石)及其环境修复材料的实用性

尹琳, 陆现彩, 胡欢, 赵连泽, 赵波

(南京大学地球科学系 江苏省凹凸工程技术研究中心, 江苏南京 210093)

摘要: 具有多孔结构的矿物(岩石)作为一类特殊的工业原材料, 在环境修复领域的应用前景正在成为研究热点。本文从微孔的尺度、结构、形态、成分等表面固体特征出发, 概括性地论述了凹凸棒石、海泡石、蒙脱石、沸石、硅藻土等十几种多孔结构矿物(岩石)在环境修复工程中用作过滤材料、吸附剂、离子交换剂和催化剂等材料时的基本特征和使用时应注意的问题。

关键词: 多孔材料; 矿物岩石; 表面特征; 环境修复

中图分类号: P579

文献标识码: A

Porous minerals and rocks and their application to environmental remediation materials

YIN Lin, LU Xian_cai, HU Huan, ZHAO Lian_ze and ZHAO Bo

(Research Center of Attapulgite Clay Engineering and Technology, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: As a kind of special industrial raw materials, porous minerals and rocks have been playing more and more important roles in the environmental remediation materials and are arousing great interest among mineralogists. Based on the dimensions, structures, shapes of the pores and the surface components of the porous minerals and rocks, this paper has summed up characteristics of typical porous minerals and rocks such as attapulgite, montmorillonite, sepiolite, zeolite and diatomite, and evaluated their application as filters, sorbents, ion exchangers and catalysts in environmental engineering.

Key words: porous materials; minerals and rocks; surface characteristics; environmental remediation

天然或合成材料在参与化学反应时其表面属性尤为重要, 因而在材料应用方面多孔材料(porous materials)获得更多的青睐。天然矿物(岩石)中有一部分具有多孔结构, 如硅藻土、沸石、凹凸棒石、海泡石、蒙脱石、蛭石等。这类矿物(岩石)具有特殊的内部结构和表面特征, 在环境修复领域具有广泛的应用前景, 是当今非金属矿应用研究的热点之一(Vaughan, 1995; 木士春, 2000; 鲁安怀, 2001; 戴劲草等, 2001; 叶瑛等, 2002; 张红等, 2002)。如果考虑工程实用性, 多数环境修复矿物(岩石)材料目前还不具备工程化的条件。国内现有的环境工程系统基本上局限于一、二级处理程度, 而多孔矿物(岩石)材料研究成果多集中在吸附、催化、离子交换等三级处理方面。这种现状要求我们在研究环境修复材料时应充分考虑到其在工程上的实用性。

1 天然矿物(岩石)多孔结构的尺度

按照材料科学的分类, 孔结构材料的孔径分为微孔材料(孔径 $< 2 \text{ nm}$)、介孔材料(孔径 $2 \sim 50 \text{ nm}$)和大孔材料(孔径 $> 50 \text{ nm}$)。天然矿物(岩石)及其改性材料的孔径分布范围在 $0.3 \sim 1000 \text{ nm}$, 包括了从微孔、中孔(介孔)到大孔的全部范围。某些改性材料如膨胀珍珠岩、膨胀蛭石、膨胀石墨等, 其孔径可达到微米级(表1)。利用复配加工方法, 可以获得孔径范围极宽的矿物(岩石)材料。

材料的孔径影响吸附、过滤和催化等环境修复作用的效果, 特别是有机大分子能否进入材料的内孔直接影响反应进程。例如, 在用作过滤材料时, 滤料的孔径对滤速和反冲洗效

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-22

作者简介: 尹琳(1957-), 男, 博士, 副教授, 主要从事非多属矿物材料专业教学科研工作。

表1 多孔结构矿物(岩石)基本特征对比表
Table 1 Characteristics of porous minerals and rocks

| 类别 | 名称 | 孔径层距/nm | 比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | 微孔形态 | 组成成分 | 环境修复用途 | 资料来源 |
|------|---------|-----------|--|---------|---------------|-------------|------------------------------|
| 天然矿物 | 坡缕石 | 0.38~0.63 | 60~200 | 一维隧道孔 | Si, Al, Mg | 吸附、催化、过滤、絮凝 | Bardly, 1940; 陆现彩等, 2003 |
| | 海泡石 | 0.38~0.94 | 60~250 | 一维隧道孔 | Si, Al, Mg | 吸附、过滤、催化 | Bardly, 1940; 陆现彩等, 2003 |
| | 蒙脱石(原矿) | 0.5~0.9 | 20~50 | 二维层片 | Si, Na, Ca, 等 | 离子交换、絮凝 | 吴平霄, 2000, 陆现彩等, 2003 |
| | 沸石 | 0.3~1.0 | 100~500 | 三维连通孔 | Si, Al | 吸附、催化、离子交换 | Vaughan <i>et al.</i> , 1995 |
| 改性矿物 | 蒙脱石(柱撑) | 1.2~5.2 | 200~500 | 三维层柱 | Al, Si, Mg | 吸附、催化 | 黄世明等, 2002 |
| 沉积岩 | 硅藻土 | 50~800 | 10~100 | 生物结构三维孔 | Si | 过滤、催化 | 苏雪筠等, 2002; 陆现彩等, 2003 |
| 卷曲矿物 | 埃洛石 | 25.08~57 | 57~59 | 一维管 | Si, Al, K | 吸附 | 孙继林等, 1992; Levis, 2002 |
| | 纤蛇纹石石棉 | 20 | 8~36 | 一维管 | Si, Al, Mg | | |
| 膨胀材料 | 膨胀珍珠岩 | >1000 | 4 | 不连通囊状 | Si, Al 等 | 过滤 | 陈济美等, 1994; 陆现彩等, 2003 |
| | 膨胀蛭石 | >1000 | 40 | 不规则层片 | Si, Al, Mg | 离子交换 | 陆现彩等, 2003 |
| | 膨胀石墨 | >1000 | <100 | 不规则层片 | C | 吸附 | 兆恒等, 2002 |

果的影响关系到其实用价值。为了增加粘土滤料的滤速, 掺入适当比例的硅藻土或膨胀珍珠岩是可行的解决方案。

2 天然矿物(岩石)的孔结构和孔形态

矿物(岩石)内部孔结构的形态多种多样, 有沸石、硅藻土和某些膨胀矿物(岩石)材料的三维孔道结构, 有蒙脱石、蛭石、石墨等的二维层状孔结构的, 也有凹凸棒石、海泡石、石棉等的一维柱状孔结构。

按照晶体基本特征, 矿物的内孔呈无限延伸(延展)的规则形态。含有孔结构的岩石和膨胀材料的内孔形态相对更为复杂。硅藻土和锰结核的内孔具有明显生物结构特征(张富生等, 1995); 膨胀珍珠岩和粉煤灰中漂珠的内孔属于膨胀性孔(翟建平, 1996), 通常具有不规则形态; 膨胀石墨和膨胀蛭石的内孔基本上保持层状, 但局部的分叉、联合也很常见(兆恒等, 2002)。埃洛石(Levis, 2002)、石棉等矿物的管状孔系晶体层面卷曲而成(孙继林等, 1999, 周开灿等, 2000), 可以看作卷曲的二维层状矿物, 其单颗粒孔径的大小和形态变化较大。

孔的形态及孔径直接影响环境修复材料在环境工程上的使用, 在作滤料、催化剂载体、吸附剂时对流速、反应速率、再生条件等的控制有重要意义。吸附材料中活性炭的微孔结构形态最为复杂, 从颗粒外表面向内, 形态不规则的孔径逐渐变细, 并出现分枝分叉, 由此可划分出一级孔、二级孔和三级孔等。即使像硅藻土、膨胀珍珠岩这类材料也基本不具备与活性炭媲美的孔结构和形态。可以通过多种矿物(岩石)的复配加工(如粘结-成型-造粒)获得孔结构复杂多样的材料。

3 天然多孔矿物(岩石)的组成

除硅藻土(SiO_2)、石墨(C)等少数矿物(岩石)成分相对较单一外, 天然矿物(岩石)成分以硅酸盐、硅铝酸盐等为主, 主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、C、 H_2O 、 OH^- 、水化可交换阳离子

(Ca^{2+} 、 Na^+ 等), 可以基本满足环境材料对物质成分的要求(吴大清等, 2000)。进入矿物晶格或呈表面混杂态的Fe、Mn、Ti、P等杂质组分, 如能加以合理利用, 可有效地加强矿物(岩石)材料的环境修复功效(Pirkanniemi *et al.*, 2002)。

在环境修复过程中, 矿物(岩石)材料与水、气的反应基本发生在固体的内外表面。因此, 表面成分对材料的环境修复功能有直接的影响。例如, 在进行有机改性时, 粘土矿物中存在的羟基对交联改性起控制作用(李国武等, 1999; 曹江海等, 2001); 在吸附法去除水中油污时, 石墨对油污的亲合力强于所有的硅酸盐; 在离子交换过程中, 层状蒙脱石、累托石的水化层间阳离子的种类和数量决定阳离子交换的进程。

4 多孔结构矿物(岩石)作为环境修复材料的应用

目前国内外对于矿物(岩石)材料在环境修复的研究大多还都停留在实验室研究阶段, 工程应用案例较为少见。出现此状况有两方面原因: 首先是环境矿物学的研究历史还很短暂, 多数从事该领域研究的矿物学家对环境工程缺少实践经验, 因而对工程化的具体要求理解不够深入, 研究成果难以满足工程化的要求; 另一方面, 环境工程设计者们对于环境修复材料的发展水平和动态知之甚少, 难以进入工程设计方案。上述原因致使材料工程领域的新材料、新技术、新工艺缺少实践的初始机会, 形成了研究和应用之间的衔接障碍。

在环境工程中, 多孔矿物(岩石)材料在二、三级处理系统常规技术中可作滤料、吸附剂、离子交换剂和催化剂等使用。

4.1 过滤材料

目前在环境工程中常用的滤料有石英砂、锰矿砂、无烟煤、卵石、陶粒和人造(塑料)过滤球等, 偶尔使用火山灰、火山凝灰岩、沸石、硅藻土等(木士春, 2000)。工艺对过滤材料的基本要求是粒度均匀、硬度较高、密度较大、表面成分稳定或

对污染物有特殊的亲合性。反冲洗工艺是对过滤材料性能的关键考验。过滤作用主要利用材料的外表面,通过颗粒间隙的物理阻挡滞留悬浮颗粒。多孔矿物(岩石)用作过滤材料在使用的初期,水质净化效果优于石英砂。但在经过若干次反冲洗后,孔会被阻塞,悬浮物滞留在滤料表面不易被反冲洗掉,反而会影响水质净化效果。因此,新型多孔矿物(岩石)滤料开发、使用的技术关键不仅在滤料性能本身,而应注重过滤床,特别是反冲洗工艺的研究上。在这方面,流化床要比固定床更有优势。

4.2 吸附剂

在环境工程中,吸附工艺属于三级水处理系统,处理的对象是水中呈溶解状态的污染物或粒径小于1 nm的悬浮态污染物。无论是物理吸附还是化学吸附,其本质都是在固体表面发生的对质点的捕获过程。材料的吸附性能一般以比表面积表征(但不是惟一指标)。多孔材料的内表面对比表面积的贡献远远大于外表面。因此,多孔矿物(岩石)材料作为吸附材料在环境修复中占有重要的地位。实验研究表明,经过有机改性的多孔矿物(岩石)材料对于部分有机污染物的吸附效果优于目前普遍使用的活性炭吸附剂(吴平霄,2000)。但在广谱适用性上目前仍无法取代活性炭的地位。

天然沸石是目前为数不多的投入工程使用的矿物材料之一,主要用在氨氮吸附、重金属和放射性元素固着方面,多数工程例使用斜发沸石。其中对水中氨氮的去除是目前环境工程上最有效的方法之一。沸石是呈架状结构的多孔性含水铝硅酸盐。在沸石晶格中,正负离子的电荷中心在空间上不同位,因此,沸石有较大的静电吸引力。实际测得的天然沸石的表面积高达100~500 m²/g,属于优质多孔矿物环境修复吸附材料。

海泡石、凹凸棒石、柱撑蒙脱石等多孔矿物也具有优良的吸附属性。大量研究表明,此类矿物在环境修复领域具有广阔的应用前景。但在环境工程中,最大障碍是它们吸附污染物后难以与净化水分离,使得体系由污水转化为污泥。造粒技术是解决泥化问题的方法之一,但材料成本也相应地增加。

污染物的脱附是矿物(岩石)吸附材料实现工程化的另一障碍。吸附了有机污染物的多孔矿物(岩石)材料的脱附要比活性炭再生简单。活性炭再生需要隔氧、通活性气体和控制温度等复杂工艺条件,而硅酸盐矿物(岩石)材料一般加热到有机污染物的炭化温度即可实现再生。但对于吸附了重金属、放射性元素和预回收污染物的矿物(岩石)而言,酸、碱法脱附要比树脂或活性炭脱附难许多。

4.3 离子交换剂

蛭石和蒙脱石族矿物是离子交换量最大的两类天然矿物,在脱色、去除重金属等方面有独特功效。沸石、凹凸棒石、海泡石等也具有离子交换功能,水镁石对阴离子有交换吸附功能。对于离子交换作用,离子在固体和媒介(一般是水)间的置换必须是等当量的;通过再次的离子交换作用可以使被置换到矿物(岩石)表面的离子重新进入媒介相;离子之间发

生置换的先后次序与离子种类和离子在液相中的浓度有明显的相关性;离子交换量与温度之间呈正相关关系而与压力关系不显著。多数多孔矿物(岩石)往往同时具有吸附和离子交换功能,对于被“捕获”到矿物(岩石)表面的离子,很难判断究竟是吸附还是离子交换的结果,因此,在多数文献中吸附作用和离子交换作用不加区分。如果是从矿物材料的角度出发,离子交换剂和吸附剂应当加以区分。吸附剂吸附性能常用比表面积(单位 m²/g)表征,离子交换剂则以吸碘量、吸胺量、吸蓝量(单位 mmol/100 mg)为指标。层状矿物,特别是蒙脱石族矿物,层间水化金属阳离子是离子交换的主要施主,而沸石、海泡石等矿物的可交换离子在矿物晶体中的位置和存在形式要相对复杂,离子交换位置和表面吸附位置会重叠。

4.4 催化剂载体

环境工程中的催化工艺属高级水处理系统,由于运行成本高,投入使用的工程案例很少,在催化工艺中配合使用矿物(岩石)催化剂的更少。多孔矿物(岩石)作为催化剂的优良载体,配合臭氧、次氯酸钠、双氧水等强氧化剂使用,可明显增加氧化效率(尹琳等,2003)。柱撑蒙脱石(族)、沸石、海泡石、凹凸棒石、硅藻土、高岭石等多孔矿物(岩石)都被用作环境修复材料中的催化剂载体(Pirkanniemi *et al.*, 2002)。多相催化反应要求催化剂具有尽可能大的反应表面(比表面积),并在表面上均匀分布有效的酸位中心或/和碱位中心(金属分散度),载体对反应物有明显的吸附能力(表面亲和能),此外还应具备酸、碱、热稳定性,高机械强度,耐淋滤性,抗老化或易再生等。丰富多样的多孔矿物(岩石)及其组合提供了催化剂成分、结构、表面等性能的多选性。因此,在矿物(岩石)催化剂研究领域还有很多工作可进行深入研究。

5 结 语

在环境修复工程中,应当充分考虑多孔矿物(岩石)材料的实用性,既要充分发挥矿物(岩石)本身所具有的优势属性,又要全面考虑作为材料在工程应用中可能出现的问题。矿物(岩石)材料的廉价属性非常适合于目前我国的环境修复工程发展水平和建设条件,只要对工程化过程中的每个细节都能考虑到并予解决,环境矿物材料就会很快从理论研究阶段进入工程应用阶段,迎来环境矿物学的春天。

References

- Bradley W F. 1940. The structural scheme of attapulgite[J]. Amer. Miner., 25: 405~410.
- Cao Jianghai and Yu Shaoming. 2001. Current research situation of preparation of nanoporous material PILC and its development trend [J]. Chemical Industrial Minerals and Processing, 30(9): 1~4 (in Chinese).
- Chen Jimei, Zhao Lianqiang, Zhou Ping, *et al.* 1994. Determination of expansion coefficient of pearlite[J]. Geological Laboratory, 10(2): 115~118 (in Chinese).

- Dai Jincuo, Xiao Zijing, Wu Hangyu, *et al.* 2001. The status quo and prospects of nanoporous materials [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 284~ 294(in Chinese with English abstract).
- Huang Shiming, Xiao Jinkai and Liu Lingyan. 2002. Recent development in the study of pillared interlayered clay [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(1): 76~ 88(in Chinese with English abstract).
- Levis S R and Deasy P B. 2002. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 243: 125~ 134.
- Li Guowu, Dong Faqin, Wan Pu, *et al.* 1999. Study on the remodeled effects of some porous minerals [J]. *Non Metallic Mines*, 22(6): 65~ 67(in Chinese).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self_purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381(in Chinese with English abstract).
- Lu Xiancai, Yin Lin, Zhao Lianze, *et al.* 2003. Surface characteristics of general phyllosilicate minerals [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(1): 371~ 381(in Chinese).
- Mu Shichun. 2000. Micron sized inorganic porous non_metallic ores in China and their applications [J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 340~ 344(in Chinese).
- Pirkanniemi K and Sillanpaa M. 2002. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review [J]. *Chemosphere*, 48: 1 047~ 1 060.
- Su Xueyun, Lu Ming and Zhu Xiaolong. 2002. Study on procedure and properties of diatomic porous ceramic[J]. *China Ceramics*, 38(4): 1~ 4(in Chinese).
- Sun Jilin, Wang Tiejun and Liu Qingwang. 1992. *Physical and Chemical Properties of Clays* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 49~ 73(in Chinese).
- Vaughan D J and Patrick R A D. 1995. *Mineral Surfaces* [M]. London: Chapman & Hall, 333~ 354.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Wei Junfeng, *et al.* 2000. Surface function groups and surface reactions of minerals [J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 225~ 232(in Chinese).
- Wu Pingxiao and Liao Zongwen. 2000. Advance of clay minerals interlayer[J]. *Ziran Zazhi*, 22(1): 25~ 32(in Chinese).
- Ye Ying, Shen Zhongyue, Xiao Danhong, *et al.* 2002. Accumulation of nature nano_submicro_minerals: a typical unconventional mineral resources [J]. *Progress in Geophysics*, 17(4): 651~ 670(in Chinese).
- Yin Lin, Lu Xiancai and Ai Fei. 2003. Effects of Ti₂attapulgitic catalysts for catalytic ozonation degrading process of dye wastewater[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(1): 66~ 69(in Chinese).
- Zhai Jianping, Xu Yingcheng, He Fuan, *et al.* 1996. Probe into the characteristics and genetic mechanism of microspherulites in CPFA from Huaneng Nanjing Power Plant [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, (3): 1~ 5(in Chinese).
- Zhao Heng, Zhou Wei, Cao Naizhen, *et al.* 2002. Pore structure of exfoliated graphite and its varieties of liquid sorption [J]. *Materials Science & Engineering*, 20(2): 153~ 156(in Chinese).
- Zhang Fusheng, Bian Lizeng, Lin Chengyi, *et al.* 1995. Discovery of the spiral ultra_microfossils in pelagic manganese nodules and their significance[J]. *Geological Journal of China Universities*, 1(1): 109~ 116(in Chinese).
- Zhang Hong and Du Yucheng. 2002. The Status quo of the adsorption of micro_porous nonmetallic mineral to aqueous organic pollution [J]. *China Non_Metallic Mining Industry Herald*, 17(5): 32~ 33(in Chinese).
- Zhou Kaican, Luo Fangyuan, Feng Qiming, *et al.* 2000. The application of "Xuyong Mode" Kaolin [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (1): 37~ 41(in Chinese).

附中文参考文献

- 曹江海, 于少明. 2001. 纳米多孔材料-层柱粘土制备研究现状及趋势[J]. *化工矿物与加工*, 30(9): 1~ 4.
- 陈济美, 赵连强, 周平, 等. 1994. 珍珠岩膨胀倍数的测定[J]. *地质实验室*, 10(2): 115~ 118.
- 戴劲草, 肖子敬, 吴航宇, 等. 2001. 纳米多孔性材料的现状与展望[J]. *矿物学报*, 21(3): 284~ 294.
- 黄世明, 肖金凯, 刘灵燕. 2002. 层柱粘土研究的现状与进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 21(1): 76~ 88.
- 李国武, 董发勤, 万朴, 等. 1999. 几种多孔矿物的改型效果研究[J]. *非金属矿*, 22(6): 65~ 67.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 陆现彩, 尹琳, 赵连泽, 等. 2003. 常见层状硅酸盐矿物的表面特征[J]. *硅酸盐学报*, 31(1): 60~ 65.
- 木士春. 2000. 我国微米级无机多孔非金属矿物及其应用[J]. *高校地质学报*, 6(2): 340~ 344.
- 苏雪筠, 吕明, 朱小龙. 2002. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及其性能研究[J]. *中国陶瓷*, 38(4): 1~ 4.
- 孙继林, 王铁军, 刘庆旺, 1992. 粘土理化性能[M]. 北京: 地质出版社, 49~ 73.
- 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 2000. 矿物表面基团与表面作用[J]. *高校地质学报*, 6(2): 225~ 232.
- 吴平霄, 廖宗文. 2000. 粘土矿物层间域的研究进展[J]. *自然杂志*, 22(1): 25~ 32.
- 叶瑛, 沈忠悦, 肖旦红, 等. 2002. 天然纳米-亚微米矿物堆积体: 一种曲型的非传统矿产资源[J]. *地球物理学报*, 17(4): 651~ 670.
- 尹琳, 陆现彩, 艾飞. 2003. Ti₂凹凸棒石催化剂对染料废水的臭氧氧化降解的影响[J]. *硅酸盐学报*, 31(1): 66~ 69.
- 翟建平, 徐应成, 何富安, 等. 1996. 华能南京电厂粉煤灰中微珠特征及形成机理探讨[J]. *粉煤灰综合利用*, (3): 1~ 5.
- 兆恒, 周伟, 曹乃珍, 等. 2002. 膨胀石墨的孔结构及其在液相吸附/吸着时的变化[J]. *材料科学与工程*, 20(2): 153~ 156.
- 张富生, 边立曾, 林承毅, 等. 1995. 深海锰结核中螺旋状超微生物化石的发现及其意义[J]. *高校地质学报*, 1(1): 109~ 116.
- 张红, 杜玉成. 2002. 微孔状非金属矿物对水中有机污染物吸附研究现状[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 17(5): 32~ 33.
- 周开灿, 罗方源, 冯启明, 等. 2000. "叙永式"高岭土的开发利用[J]. *矿产综合利用*, (1): 37~ 41.