

海泡石应用于调湿材料的研究

吕荣超, 冀志江, 张连松, 王 静, 金宗哲
(中国建筑材料科学研究院 环境工程研究所, 北京 100024)

摘要: 为寻找合适的湿度调节材料, 本文对海泡石及海泡石复合样品进行了吸湿能力和放湿能力测试。与坡缕石比较, 10 g 200 目海泡石样品可以将 10 L 密闭容器的湿度从 70% 降至 4%, 吸湿能力强于同样条件下的坡缕石。海泡石(10 g)的吸、放湿能力经过 3 次吸、放湿实验后有所减弱, 最后一次吸湿量达 0.4 g, 放湿量达 0.15 g。实验还发现, 30 g 海泡石和白水泥复合样品可以使 10 L 容器内部的湿度稳定在 40%~50%, 因此, 海泡石可以用作室内湿度调节的建筑材料。

关键词: 海泡石; 湿度调节; 多孔材料; 孔道作用

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)04-0329-04

The application of sepiolite as humidity controlling materials

LÚ Rong_chao, JI Zhijiang, ZHANG Lian_song, WANG Jing and JIN Zong_zhe
(Institute of Environment Engineering, China Academy of Building Materials, Beijing 100024, China)

Abstract: To find appropriate humidity controlling material, the authors studied sepiolite and its compound samples for the capacity of moisture absorption and desorption. The relative humidity of a 10 liter glass vessel could be reduced from 70% to 4% by 10g sepiolite, whose moisture adsorption capacity is stronger than that of palygorskite under the same condition. The moisture adsorption capacity of sepiolite (10 g) will somewhat weaken after three circulations of absorbing and desorbing experiments. In the last experiment, the sepiolite (10 g) absorbed about 0.4g moisture and released some 0.15 g moisture. It has been found that 30 g sample of sepiolite compounded with white cement can keep the humidity in the range of 40%~50% in a 10 liter glass vessel. Sepiolite can be used as building materials for indoor air humidity control.

Key words: sepiolite; humidity control; porous materials; pore canal role

湿度是影响居住环境舒适度重要因素之一, 工艺美术品、文物、档案及贵重仪器的保护受到湿度、温度和微生物等多种因素的影响, 空气湿度的影响最为重要。相对湿度在 40%~70% 之间有利于人类居住和各种物品的保存, 过高的湿度会让人感到胸闷, 容易使物品霉变腐烂; 过低的湿度则会让人感到干燥, 物品也容易干裂。对于相对湿度的控制, 如果采用空调系统, 能源耗费大, 而且对于微小空间湿度上的控制又显得无能为力; 国内现在大多采用的变色硅胶(崔明焯, 1996)价格较贵, 且存在只能吸湿的不可逆现象, 故不能广泛使用。因此, 人们一直着手研制节省能源的调湿材料。在一定条件下, 配合适当的通风换气, 利用多孔材料制成的调湿建材调节室内湿度是可行的。

多孔与层结构矿物材料在环境治理中起着很大的作用

(陶红等, 1999; 鲁安怀, 1999; 葛学贵等, 2001; 彭书传等, 2004)。国外研究了海泡石与活性炭复合材料, 并加入氯化钙溶液(Caturla *et al.*, 1999; Gonzalez *et al.*, 2001)。活性炭也是一种有较强吸附性的物质。氯化钙属于盐类, 具有较强的吸水性, 相当于含盐多孔吸湿材料(Wen and Chen, 1993)。为寻找合适的调湿材料, 本文对海泡石及海泡石复合样品进行了调湿性能测试, 证明海泡石和白水泥复合样品可以作为调湿材料。

1 实验样品及仪器

实验样品: 易县海泡石厂提供的沉积型 200 目海泡石, 产地: 河北易县, 纯度 85%; 江苏淮源矿业提供的热液型 200 目

收稿日期: 2005-01-18; 修订日期: 2005-03-30

基金项目: 国家“十五”公关课题资助项目(2004BA809B0303); 北京市自然科学基金资助项目(2042021)

作者简介: 吕荣超(1981-), 硕士研究生, 材料学专业, 环保建材方向。

坡缕石,产地:江苏盱眙,纯度90%;鸿利伟业商贸公司提供的白水泥。复合样品的编号、材料组成与配比分别为A(海泡石:白水泥=1:4) B(海泡石:白水泥=1:9) C(海泡石:白水泥=3:7)和D(纯白水泥)。

实验仪器:A_1型干燥箱,SHR恒定湿热试验箱(调湿箱),Serice F/T温湿度传感器,浙大中控R3000/R4000无纸记录仪,DT_100分析天平,Bruker D8 Advance型X射线分析仪,Quanta 200型扫描电子显微镜。

2 实验过程

2.1 海泡石的XRD和SEM分析

利用XRD和SEM分析和观察200目海泡石的结构和形貌(北京工业大学测试)。

2.2 海泡石和坡缕石的吸湿对比实验

海泡石和坡缕石各约10g,放入烘箱内,50℃烘1h后取出分别放入两个事先调节至相对湿度约70%、内部温度为15℃的10L的密闭容器。

观察两个容器中湿度的变化以及外界温度和湿度的变化,用R3000/R4000无纸记录仪进行记录。根据记录的数据,做出温湿度变化曲线图。

2.3 海泡石吸放湿质量测定实验

准备5份海泡石样品各约10g,放入烘箱内,50℃烘1h取出称量质量。将烘干的海泡石样品置于调湿试验箱(恒定湿热试验箱)内,温湿度设定为20℃和70%RH。每隔一段时间取出样品称重。质量不再增长后,把调湿箱温湿度设为20℃和35%RH,每隔一段时间取出样品称重。根据上述的方法再循环重复上述实验两次。

用分析天平称重得出的数据计算出质量变化百分率,分别做出样品质量增长与原有质量比率的变化曲线图以及质量减少与原有质量(饱和吸湿后的质量)比率的变化曲线图。

2.4 海泡石-白水泥复合样品的调湿实验

样品A在温湿度为20℃和70%RH条件下饱和吸湿后,放进密封的10L容器中,容器内放置有温湿度传感器随时监测内部温湿度的变化。

样品B、C、D在同样条件下饱和吸湿后,放进不完全密封的10L容器中,容器内放置有温湿度传感器随时监测内部湿度的变化。根据记录的数据做出湿度变化曲线图。

3 结果与分析

3.1 海泡石的XRD和SEM分析

图1是200目海泡石样品的XRD谱,图2是200目海泡石样品放大5000倍的扫描电镜图。

从图1可以看出,样品内部成分以海泡石 $[Mg_8(OH)_4Si_{12}O_{30} \cdot 12H_2O]$ 为主,并含有部分 $CaCO_3$ 杂质。从图2可以看出海泡石内部分布着较多的纤维状结构。

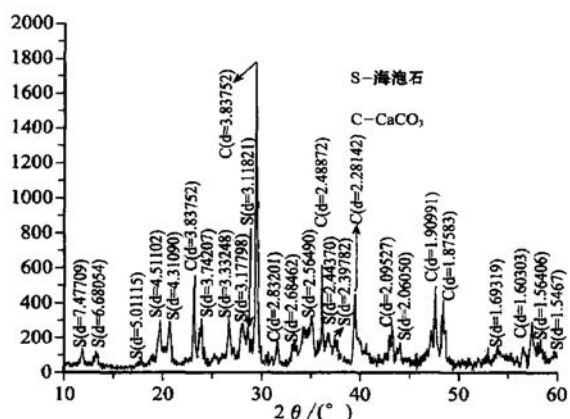


图1 200目海泡石样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of a sepiolite (0.074 mm) sample



图2 200目海泡石SEM照片

Fig. 2 SEM image of a sepiolite(0.074 mm) sample

3.2 海泡石和坡缕石的吸湿对比结果及分析

图3是200目海泡石和坡缕石的吸湿对比曲线图。从图3中看出,容器中放入海泡石与坡缕石后,湿度都迅速下降,均显示了较强的吸湿能力。海泡石最终使容器内部湿度降至并保持在4%左右,而坡缕石只降至并保持在15%,可见海泡石的吸湿能力优于坡缕石。

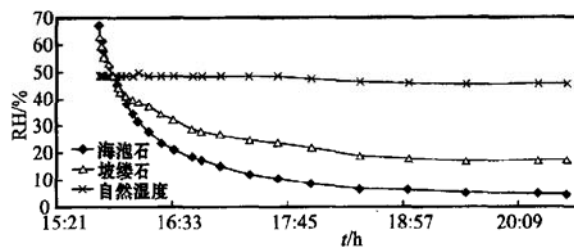


图3 海泡石与坡缕石吸湿能力对比图

Fig. 3 Water-absorbing capacity of sepiolite and high viscosity palygorskite

海泡石内部存在 $3.8 \text{ \AA} \times 9.4 \text{ \AA}$ 的晶体孔道 (Gozalez *et al.*, 1984), 它具有高达 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 的理论比表面积。酸处理和适当的温度烘烤能使海泡石内部孔道增多增大 (宋慈安等, 1996), 最佳效果的比表面积可达 $554.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (李松军等, 2001)。透过相对较大的表面, 海泡石在通道和孔洞中可以吸附大量的水或极性物质, 因此, 海泡石经过一系列的方法改性后调湿的效果会更好。和海泡石同样, 坡缕石内部结构呈多孔状, 在晶体结构中存在一系列 $3.8 \text{ \AA} \times 6.3 \text{ \AA}$ 的晶体孔道 (宋金如等, 1998), 比表面积最大可达 $387.41 \text{ m}^2/\text{g}$ (王连军等, 1999), 也具有很强的物理吸附能力。另外, 由于毛细现象的存在, 海泡石孔道中形成的物理吸附水在外界饱和蒸汽压小于孔道内饱和蒸汽压时, 水分自会解吸, 扩散到外界, 放出水分子, 起到调节空气湿度的作用。

3.3 海泡石吸放湿量实验结果及分析

图 4 5 分别是 200 目海泡石 3 次吸湿和放湿的质量变化曲线图。从图 4 可以看出, 每次吸湿量都比前一次的少, 从图 5 可以看出每次放湿量也比前一次的少, 同时比较图 4 和图 5, 发现放湿量远比吸湿量小, 这说明海泡石所吸收的水分不能经 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 h 烘烤完全释放出来。

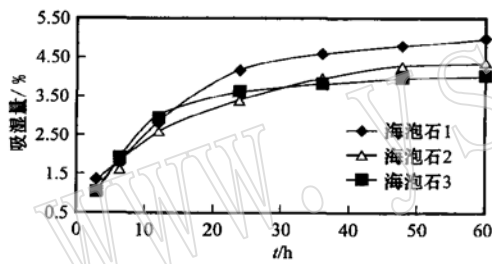


图 4 海泡石吸湿质量变化曲线

Fig. 4 Variation in the water absorbing amount of sepiolite

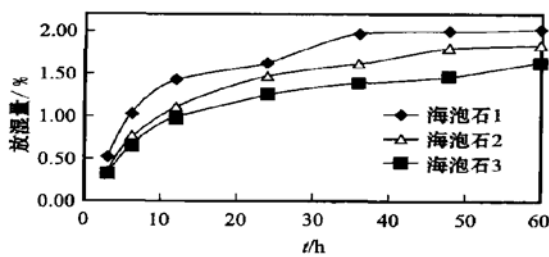


图 5 海泡石放湿质量变化曲线

Fig. 5 Variation in the water desorption amount of sepiolite

在海泡石结构中, 能鉴别出 3 种水分子: 吸附水, 以氢键连接外表面或进入晶道, 称沸石水; 结晶水, 在通道壁上或层链状结构层边缘, 与八面体阳离子 Mg^{2+} 配位; 结构水或羟基水 (万朴等, 2000)。海泡石的理想分子式为 $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}$

$(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其分子结构中有 4 个为结晶水 (OH_2) , 其余为沸石水及结构水 (OH) (Brauner and Preisinger, 1956)。海泡石吸湿剂吸湿的动力是海泡石分子层间交换性阳离子和晶道层表面的水化能, 其吸湿作用可看作是一个物理吸附水化过程, 起到湿度调节作用的应是通过孔道吸附的沸石水。化学吸湿主要靠亲水基团通过氢键与水分子发生缔和作用, 使水分子失去热运动的能力而留存在通道中。3 次循环后, 放湿能力减弱的原因是化学吸附的水分子不易解吸向空气中扩散。亲水性基团越多, 基团的极性越强, 亲水性就越好, 但放湿能力不一定强。

吸湿能力优于放湿能力是众多具调湿性能的材料普遍存在的一个问题。就海泡石而言, 在吸湿过程中的水和海泡石结构中的阳离子产生水化作用, 这部分水分子不能够再在相同的烘干温度下被蒸发。这是在循环实验中吸湿能力下降的主要原因。

3.4 海泡石复合材料调湿性能实验结果及分析

图 6 是饱和吸湿的海泡石-白水泥复合样品 A 的调湿曲线, 图 7 是饱和吸湿的样品 C、B、D 调湿实验的对比曲线。

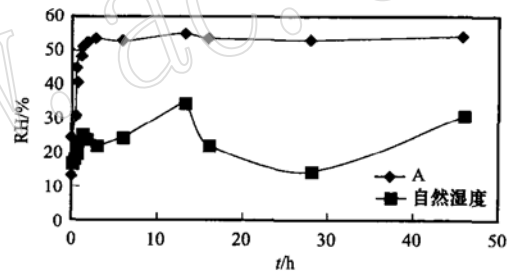


图 6 海泡石-白水泥调湿曲线

Fig. 6 Variation curve of sepiolite and white cement

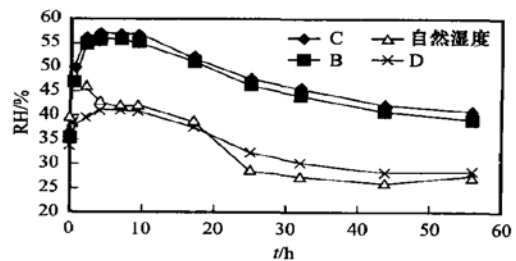


图 7 海泡石-白水泥调湿对比曲线

Fig. 7 Contrast curve of sepiolite and white cement

在图 6 所示实验中, 实验容器完全密闭, 起始湿度为自然湿度, 放入样品后由于饱和吸湿的样品具放湿能力, 容器内部湿度快速上升, 4 h 左右湿度便能达到最高点, 最终能够稳定在 50% 以上, 与自然湿度较低且很不稳定相比, 海泡石复合样品 A 体现出具较好的调湿能力。

在图 7 所示实验中, 起始湿度也为自然湿度, 但容器不完全密闭, 留有较小的缝隙 (约 1 cm^2), 目的是模仿真实的室内

空间。实验容器与外界相通,内部湿度受外界湿度的缓慢影响。曲线图中显示自然湿度较低并很不稳定,放入样品后的容器湿度明显上升,在5 h左右达到最高,随后均平稳下降。其中含纯白水泥样品D的容器湿度最终与自然湿度趋于一致,说明没有复合的样品D在饱和吸湿后有较弱的放湿能力,但没有持续的调湿能力。而样品C和B都能最终把容器湿度维持并稳定在40%以上,且海泡石含量相对较高的样品C比B的调湿能力强,因此在较高的海泡石含量下,复合样品具有较强的湿度调节能力。

4 结论

海泡石的吸湿能力比坡缕石强,是一种吸放湿能力都很强的多孔材料。海泡石和白水泥复合样品的调湿能力在循环实验后有所下降,但仍然能满足湿度调节的需要。海泡石内部的大量纤维孔道结构以及巨大的比表面,使得海泡石在湿度调节的应用上有着巨大的潜力。

References

- Brauner K and Preisinger A. 1956. Struktur und Entstehung des Sepiolites[J]. Tschermaks Miner Petrogr Mitt, 6: 120~ 40.
- Caturla F, Molina-Sabio M and Rodriguez-Reinoso F. 1999. Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air[J]. Applied Clay Science, 15: 367~ 380.
- Cui Mingxuan. 1996. The application of adsorption material[J]. HeNan Journal of Preventive Medicine, 7(1): 60~ 61(in Chinese).
- Ge Xuegui, Huang Shaoyun, Ma Guangwei, et al. 2001. A Tentative study of applying environmental minerals, SAP and chemical sandy fixation slurry material to comprehensive desert control[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4): 511~ 514(in Chinese with English abstract).
- Gonzalez J C, Molina-Sabio M and Rodriguez-Reinoso F. 2001. Sepiolite-based adsorbents as humidity controller[J]. Applied Clay Science, 20: 111~ 118.
- Gonzalez L, Ibarra L M, Moya J S, et al. 1984. Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack[J]. Clay Miner., 19: 93~ 98.
- Li Songjun and Luo Laitao. 2001. Studies on the Modification of Sepiolite[J]. Jiangxi Science, 19(1): 61~ 66(in Chinese).
- Lu Anhuai. 1999. The application of environmental mineral materials to the treatment of contaminated soil, water and air[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 18(4): 292~ 300(in Chinese with English abstract).
- Peng Shuchuan, Huang Chuanhui, Chen Tianhu, et al. 2004. The adsorption of Zn^{2+} on palygorskite and the optimization of the adsorption technological conditions[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 23(3): 282~ 286(in Chinese with English abstract).
- Song Ci'an and Jiang Chunlin. 1996. The hot-acid activation of sepiolite and its adsorbability to poisonous chemical gases[J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 16(3): 304~ 312(in Chinese).
- Song Jinru, Gong Zhixiang, Luo Mingbiao, et al. 1998. Study on the performance of adsorbing uranium by attapulgite clay and its application[J]. Journal of East China Geological Institute, 21(3): 265~ 272(in Chinese).
- Tao Hong and Ma Hongwen. 1999. Experimental research on the application of 13X zeolite to the purification of Cu^{2+} -bearing wastewater[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(4): 329~ 334(in Chinese with English abstract).
- Wan Pu, Li Ping, Dong Faqin, et al. 2000. Study on adsorption of organic vapors by palygorskite and sepiolite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1(3): 258~ 263(in Chinese).
- Wang Lianjun, Huang Zhonghua and Sun Xiuyun. 1999. Study on modification of attapulgite[J]. Shanghai Environmental Sciences, 18(7): 315~ 320(in Chinese).
- Wen Y L and Chen Q G. 1993. Investigation to indoor climate in underground buildings and review[J]. Proceeding of Indoor Air, (6): 241~ 246.

附中文参考文献

- 崔明煊. 1996. 能吸水性物质的应用[J]. 河南预防医学杂志, 7(1): 60~ 61.
- 葛学贵, 黄少云, 马广伟, 等. 2001. 环境矿物 SAP、化学固沙浆材综合治理荒漠初探[J]. 岩石矿物学杂志, 20(4): 511~ 514.
- 李松军, 罗来涛. 2001. 海泡石的改性研究[J]. 江西科学, 19(1): 61~ 66.
- 鲁安怀. 1999. 环境矿物材料在土壤、水体、大气污染治理中的利用[J]. 岩石矿物学杂志, 18(4): 292~ 300.
- 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 2004. 坡缕石对 Zn^{2+} 的吸附性能及吸附工艺条件优化研究[J]. 岩石矿物学杂志, 23(3): 282~ 286.
- 宋慈安, 江春林. 1996. 海泡石的热-酸活化及其对有毒化学物质的吸附效能[J]. 桂林工学院学报, 16(3): 304~ 312.
- 宋金如, 龚治湘, 罗明标, 等. 1998. 凹凸棒石粘土吸附铀的性能研究及应用[J]. 华东地质学院学报, 21(3): 265~ 272.
- 陶红, 马鸿文. 1999. 13X型沸石净化含铜废水的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 18(4): 329~ 334.
- 万朴, 李平, 董发勤, 等. 2000. 海泡石坡缕石的有机吸附研究[J]. 岩石矿物学杂志, 1(3): 258~ 263.
- 王连军, 黄中华, 孙秀云. 1999. 凹凸棒土的改性研究[J]. 上海环境科学, 18(7): 315~ 320.