

## 海泡石微观结构的研究与应用

王福军<sup>1</sup>, 梁昌松<sup>2</sup>

1 吉林建筑大学材料学院; 2 长春市市政工程设计研究院

Copyright © Universe Scientific Publishing Pte Ltd

DOI: 1.18686/bd.v1i2.108

出版日期: 2017年2月1日

**摘要:** 本文概述了海泡石的种类、主要分布尤其是对海泡石的微观结构及形貌进行了详细的描述, 并指出其在某些领域的实际应用。

**关键词:** 海泡石; 微观结构; SEM

### 1 引言

海泡石, 在德语中有“海泡沫”的意思。因其比重小, 可以浮在水面。海泡石属特种稀有非金属矿, 在自然界分布不广。目前世界上已探明储量约 5000 多万 t, 但实际储量可能远远大于该数字。从国际交易市场看, 海泡石的出口国主要是西班牙, 其次为美国、法国、土耳其、原苏联、澳大利亚和非洲, 而在应用上, 也以西方发达国家为主。近年来, 西班牙海泡石储量已上升到 3000 万 t, 占世界探明总储量的 2/3 左右, 加大了开发和加工力度。现在其每年海泡石原矿产量达 50 万 t 以上, 所生产的成品和半成品占其出口总量的 80%, 主要销往美国、原苏联、日本、坦桑尼亚等国。

我国海泡石是上世纪 80 年代初被发现的, 随后对这一新兴矿种进行了有计划地研究开发, 取得了明显成效, 但高附加值产品的开发利用仍显不足; 多年来经过我国地质科技人员的大量地质勘探工作, 就已探明的海泡石储量在 1000 万 t 以上。我国海泡石总体储量虽然也很大, 但品位普遍较低, 为其开发利用和出口带来困难。目前勘探工作仍在进行, 预计储量还会不断扩大。

天然海泡石, 根据其成矿形态特征, 可分为热液型海泡石和沉积型海泡石两种。热液型海泡石, 纤维状结构发育比较完整, 粗大, 含量高, 宏观层状结构明显; 而沉积型海泡石矿纤维状结构细小, 呈毛发状、针状, 宏观上矿物呈层状和块状。无论是哪一种海泡石, 在自然界中它们常与凹凸棒石、蒙脱石、滑石等矿物共生。这两种类型的海泡石矿床在我国都有, 其中粘土型海泡石矿床主要分布在湖南的浏阳、湘潭、宁乡、望城、湘乡、石门, 江西的乐平, 陕西的宁强等地, 特别是湖南浏阳永和、湘潭石潭、宁乡道林为我国大型海泡石矿床。而热液型纤维状海泡石矿床主要分布在河南卢民、西峡至内乡、河北张家口, 安徽全椒, 湖北广济, 贵州等地。

海泡石是一种珍贵的富镁纤维状硅酸盐粘土矿物, 主要成分为含水硅酸镁 (Magnesium Silica), 是自然界中最具渗透性的物质之一, 由于其独特的微观结构及由此所表现出来的优异物化性能而被广泛地应用在众多领域中, 引起各国科技人员的浓厚兴趣, 其开发应用领域在不断扩展。本文对我国某一地区海泡石矿的测试结果进行分析讨论, 以希对今后我国海泡石矿的研究开发应用有所启迪。

### 2 海泡石的晶体结构及其微观形貌

在结晶学上, 海泡石属斜方晶系或单斜晶系。其晶体结构与凹凸棒石大体相同, 都属于链状结构的含水富镁硅酸盐矿物。在链状结构中也含有层状结构类型的小单元, 属 2:1 型。它们所不同的是这种单元层与单元层之间的孔道不同。海泡石的单元层孔洞可加宽到  $3.8 \times 9.8 \text{ \AA}$ , 最大者可以  $5.6 \times 11.0 \text{ \AA}$ , 即可容纳更多的水分子 (即沸石水)。因而使海泡石具有比凹凸棒石有更加优越的物理、化学性能和工艺特性。这就是海泡石成为该族矿物中具有最佳性能和最广泛用途的关键所在。同时, 又因它的三维立体键结构和 Si-O-Si 键把细链拉在一起, 使其具沿一向延长的特殊晶形, 故颗粒呈棒状。结构中所构成的开式沟槽与晶体长轴平行, 这种沟槽对极性分子的吸附性能极强。

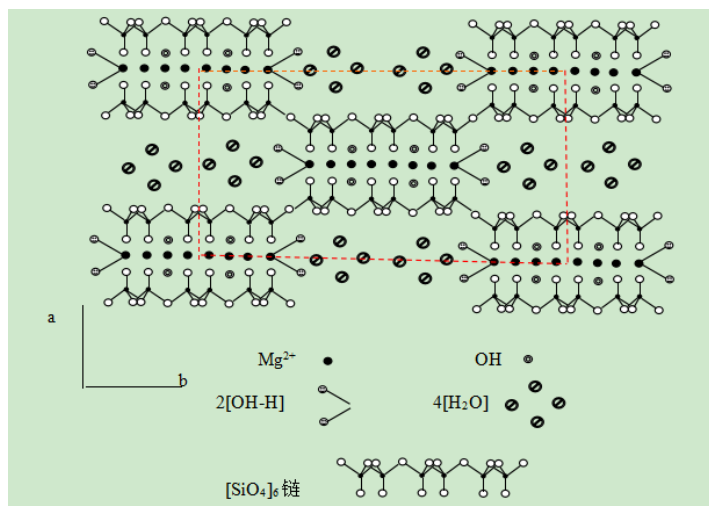


图 1 海泡石的晶体结构示意图

一种处于电荷平衡在海泡石的巨大纳米孔中主要存在 8 个沸石水和 4 个结构水，而 4 个羟基水（OH）存在于三八面体结构中。从这三种水的在晶体结构中的位置就可以判断出，羟基水是最难排除的，实际热分析结果也是如此。最易排除的是沸石水，而结构水一般分两步排除，排除温度一般在 200–350°C 和 350–500°C。

在理论上，海泡石的化学成分较为简单，主要为硅(Si)和镁(Mg)，其化学式为： $Mg_8(H_2O)_4(Si_6O_{15})_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$ ，其中  $SiO_2$  含量一般在 54%–60% 之间， $MgO$  含量多在 21%–25% 范围内。但在自然界中，常有少数置换阳离子，如  $Mg^{2+}$  可被  $Fe^{2+}$  或  $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等所置换。其不平衡的电荷则主要由四面体中的  $Al^{3+}$  和  $Fe^{3+}$  对  $Si^{4+}$  的类质同象置换所产生，故能产生变种海泡石。

海泡石的独特晶体结构，在理论上其比表面积可以达到  $900m^2/g$ ，而实际矿样测试中很难达到这一数值，一般在  $60\text{--}400m^2/g$  范围。

在对海泡石的结构研究中，有人发现海泡石中有两种形式的镁，一种位于八面体晶格上，填充的位置，电荷平衡填充是由于铝取代硅引起的。

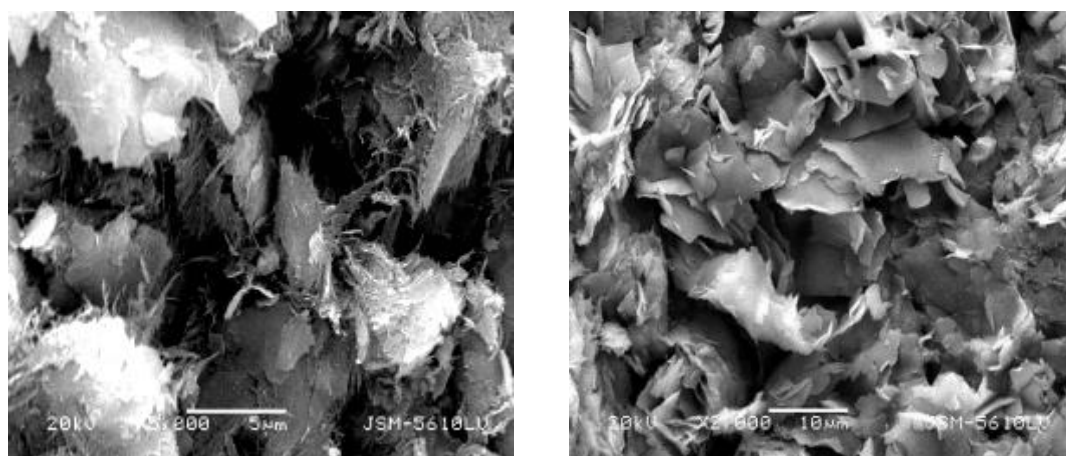


图 2 我国某地海泡石微观结构形貌

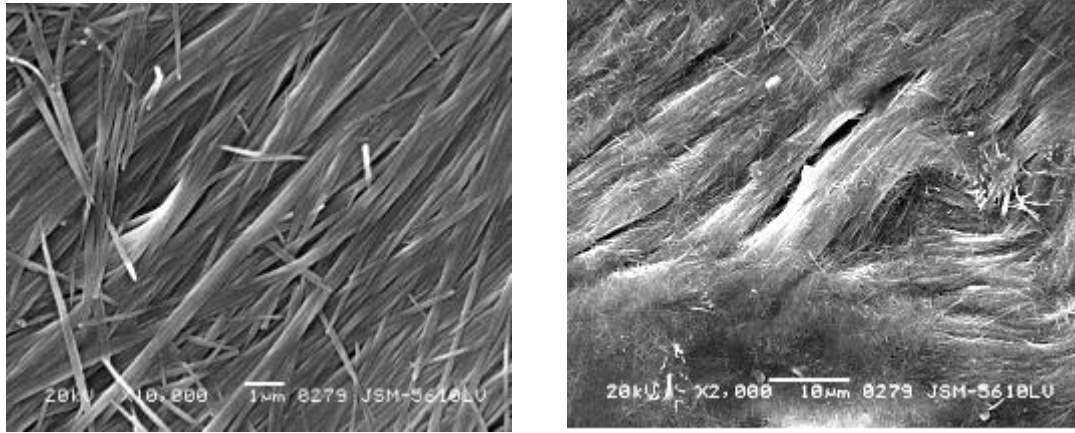


图 3 我国某地海泡石微观结构形貌

在图 1 中, 可以看到明显的毛发状海泡石纤维结构, 纤维细小, 并与其他矿物粘合在一起, 这是典型的粘土海泡石矿物; 而在图 2 中, 可以看到比较纯的发育较好的海泡石纤维结构, 比较规则地排列, 在低分辨率下, 呈粗大地束状集中。这两种微观形貌不同的海泡石在宏观上都呈明显地层片状。图 1 海泡石应为沉积型, 图 2 为热液型海泡石。

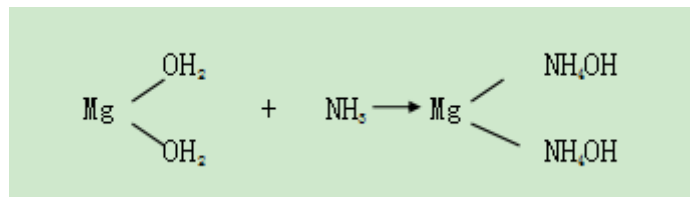
### 3 海泡石的开发应用

海泡石的应用非常广泛, 主要是利用其吸附特性、流变特性而被应用在吸附剂领域、农业、石油化工工业等。其中各种新型海泡石吸附剂一直是各国科技人员的研究重点, 特别在功能环保型吸附剂上, 人们已取得较好的实验结果, 正向实用化阶段迈进。

如利用海泡石制备除臭剂。因海泡石对臭气的分子具有强吸附能力。与腐烂生物体臭气有关的 1,4 二胺丁烷和 1,5 二胺戊烷以及包含在排泄物臭气中的 1,4 二胺丁烷一类的吸附曲线显示, 海泡石、坡缕石和人造硅钙石三者中, 海泡石在任何情况下都是最迅速有效的吸附剂。1,4 二胺丁烷和 1,5 二胺戊烷被海泡石吸附的速率特别快, 它们的分子和那些结构组成中有氨群或氮气的分子, 均可与海泡石的酸中心发生反应。但丁烷被吸附量较胺类为小。

海泡石有很大的降低环境中氨气浓度的功能, 阿尔瓦雷斯-A 曾发现用  $40\text{g}/\text{m}^3$  海泡石的比率, 可使氨气从初始浓度 100ppm 降到 18ppm, 所以可用来控制有大量牧场的氨浓度。而据 Dandy A. J. 报道海泡石在 273 和 298K 时, 对  $\text{NH}_3$  有强吸附能力。因此, 海泡石适用于动物集中的饲养场, 来控制氨的污染程度。

海泡石除氨机理可以表示如下:



此外, 人们还利用海泡石的选择吸附特性来制造香烟过滤咀, 这种新型过滤咀对烟草在燃烧中所产生的有害健康的极性气体化合物, 如极性气体化合物氨睛类、丙酮、丙烯醛等具有优先吸附作用, 从而减少对吸烟者的危害, 而对增加烟草香味的微极性化合物如甲基吡喃、二甲基吡喃或四氢吡喃、芳香族等, 吸附甚少, 从而保证香烟的原味, 甚至更浓。

新近人们对海泡石作为吸湿剂进行了广泛研究。根据海泡石的微观结构特点, 通过对海泡石的热处理和酸活化处理可制成粒状吸湿剂, 其吸湿特性可与硅胶相比。若将海泡石与活性炭混合 (活性炭有物理处理和化学处理两种), 制成复合吸附剂, 它既可以吸附极性分子, 又可以吸附一定的非极性分子, 而具有多种用途。

对于海泡石吸湿剂的吸湿机理可看作是一个物理化学吸附过程。在海泡石结构中, 可以有三个活化吸附中心: (1) 硅氧四面体层中的氧; (2) 结构中与水分子配位的水分子; (3) 由 Si-O-Si 断键所形成的 Si-O-不饱和键等。它们对极性分子——如水具有极好的吸附作用。在电子显微镜下, 我们可以看到海泡石是由细小的纤维杂乱的堆积而成; 在晶体结构中, 与镁离子配位的水分子有四个—4(OH<sub>2</sub>), 这四个活化吸附中心对海泡石的吸附作用影响较大。有人研究认为, 海泡石吸湿剂的吸湿动力主要是海泡石分子层间交换性阳离子和晶道层表面的水化能, 同时, 添加剂的吸湿水合作用也是一个重要因素, 它大大地强化了海泡石吸湿剂的吸湿能力。看来对海泡石的真正吸湿机理还需要更深入的研究和探索。

利用海泡石制备防霉抗菌涂料。海泡石对于有机添加剂具有不会成为霉菌培养基的优点, 其粘度也不受硬水或温度的影响。把海泡石与美国商业凹凸棒石的性能进行比较研究表明, 海泡石浓度仅为凹凸棒石的一半, 就能在丙烯酸和聚乙烯酸盐乳胶漆上得到相近似的效果。

还有国外利用海泡石、坡缕石类矿物具有的纳米级通道结构, 组装量子线的研究非常活跃。把这些矿物的纳米通道结构作为“微型的纳米反应器”。他们在海泡石的纳米通道结构中进行组装 CaAs 半导体和发光体量子线的研究, 并发现了特殊的纳米效应和性能, 为量子纳米器件的组装奠定了基础, 应引起我们的注意。

## 参考文献

- [1] T. Kavas, E. Sabah et al, Structural properties of sepiolite-reinforced cement composite. *Cement and Concrete Research*, 2004(34).
- [2] A. A. Goktas, Z. Misirli and T. Baykara. Sintering behaviour of sepiolite. *Ceramics International*, 1997(23).
- [3] María A. Aramendía, Victoriano Borau, et al. Characterization of the Structure and Catalytic Activity of Pt/Sepiolite Catalysts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000(2).
- [4] 李国胜, 梁金生等, 海泡石矿物材料的微观结构对其吸湿性能的影响, *硅酸盐学报*, 2005 年, No.5, 604-608.
- [5] J. C. González, M. Molina-Sabio et al. Sepiolite-based adsorbents as humidity controller, *Applied Clay Science*, 20(2001), 111-118.
- [6] M. Molina-Sabio, F. Caturla et al. Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(2001).
- [7] A. A. Goktas, Z. Misirli et al. Sintering behaviour of sepiolite. *Ceramics International*, 1997(23).
- [8] 张高科, 等. 海泡石型卷烟过滤咀的研制. *建材地质*, 1997(1).
- [9] 黄瑾晖, 等. 海泡石在环境保护中的应用. *污染防治技术*, 1998(2).
- [10] F. Caturla, M. Molina-Sabio and F. Rodriguez-Reinoso. Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air. *Applied Clay Science*, 1999(3-4).
- [11] 王爱萍, 以海泡石为过滤材料的卷烟虑嘴的开发前景, *黑龙江造纸*, 2005(2).
- [12] 宋功宝. 海泡石中水的红外光谱及其结构稳定性的指示作用. *岩石矿物学杂志*, 1999(1).