

吴平霄 编著

黏土矿物材料 与环境修复



Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

黏土矿物材料与环境修复

吴平霄 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

黏土矿物材料与环境修复/吴平霄编著. —北京:
化学工业出版社, 2004. 8
ISBN 7-5025-5643-5

I. 黏… II. 吴… III. ①黏土矿物-应用-水污染-
污染防治②黏土矿物-应用-土壤污染-污染防治 IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 061041 号

黏土矿物材料与环境修复

吴平霄 编著

责任编辑: 管德存 曾照华

责任校对: 陈静 宋玮

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 13¼ 字数 350 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5643-5/X·482

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着社会的发展，工业和生活废弃物的排放日益增多，造成土壤、水体和大气污染，严重影响着生态系统的安全。在解决人类所面临的各种环境问题的过程中，各类环境功能材料起着不可或缺的作用。大量的应用研究发现，黏土矿物材料具有环境污染净化、环境修复和环境替代（替代环境负荷大的材料）等功能。特别是近年来，黏土矿物材料在环境保护方面的应用越来越广泛，在污水处理、大气吸附、过滤脱色等方面的应用水平不断提高，在生态建材（如具有保温、隔热、吸音、调光等功能的建材）、杀菌、消毒剂等方面都有新的应用技术和产品。本书从黏土矿物材料的结构特征、性能、活化、改性出发，全面阐述黏土矿物材料在环境净化、环境修复、环境替代方面的制备、性能、改性与应用。

本书作者自 1995 年起师从中国科学院广州地球化学研究所张惠芬研究员，从事黏土矿物物理与矿物材料方面的研究工作。多年来在黏土矿物材料、环境材料与环境修复领域进行了一些深入的研究工作。本书是在作者主持的国家自然科学基金（40202007）、广东省自然科学基金（994161、000623、020938）和中国博士后科学基金（中博基 [1999] 10 号）等项目发表的有关专论、论文和专利基础上进行撰写的，总结了作者近年来在黏土矿物材料与环境修复方面的部分研究工作，也对黏土矿物材料方面的一些热点问题进行了综述。本书可作为研究生教学参考书使用，也可作为环境科学与工程研究人员和材料科学工作者的科研参考书。全书共分 18 章，在编写过程中，引用了一些参考文献的图、表及数据等，谨向相关作者表示感谢。

由于作者水平有限，编写时间紧，书中难免有错误和疏漏，欢迎有关读者批评指正。

编 者

2004年4月

内 容 提 要

本书较系统介绍了黏土矿物材料及其在环境修复中的应用。内容包括：黏土矿物材料的晶体结构特征；热活化、酸活化过程中的微结构变化；有机/无机柱撑黏土矿物材料的制备与表征；黏土矿物层间域的界面特性及环境意义；有机黏土矿物材料对污染地下水的修复；黏土矿物材料治理赤潮污染；黏土矿物材料对肥料养分的控释作用；黏土矿物材料/重金属离子界面反应机制与专性吸附；有机/无机复合柱撑黏土矿物材料对毒害有机污染物的吸附特征；黏土矿物材料对放射性废物的处理处置；黏土矿物材料控制沙漠化修复技术；黏土矿物抗菌材料；噪声控制材料；纳米介孔复合光催化材料；黏土矿物材料在环境修复中的应用前景展望等内容。本书是在作者主持的国家自然科学基金(40202007)、广东省自然科学基金(994161、000623、020938)和中国博士后科学基金(中博基[1999]10号)等项目发表的有关专论、论文和专利基础上进行撰写的专著，具有较强的先进性与实用性。

本书可作为环境科学与工程专业技术人员、材料科学工作者及相关专业高年级本科生及研究生参考读物。

目 录

上篇	黏土矿物材料理论、技术及谱学研究	1
1	绪论	3
1.1	概述.....	3
1.2	层状硅酸盐.....	4
1.2.1	四面体片.....	4
1.2.2	八面体片.....	6
1.2.3	结构层.....	6
1.3	黏土矿物的分类.....	8
1.4	黏土矿物的表面物理化学性质.....	11
1.4.1	黏土矿物的电荷.....	11
1.4.2	黏土矿物的电荷零点.....	13
1.4.3	黏土矿物的扩散双电层理论.....	13
1.4.4	黏土矿物的水化作用.....	16
1.4.5	黏土矿物阳离子固定作用.....	17
1.5	黏土矿物的吸附性.....	17
1.5.1	黏土矿物的表面积.....	17
1.5.2	物理吸附.....	18
1.5.3	化学吸附.....	19
1.5.4	离子交换性吸附.....	19
2	黏土矿物材料的晶体结构特征	24
2.1	高岭石-蛇纹石族矿物.....	24
2.1.1	高岭石亚族 (kaolinite).....	24
2.1.2	蛇纹石 (serpentine) 亚族.....	24
2.1.3	高岭石矿物的晶体结构特征.....	25
2.2	滑石-叶蜡石族矿物.....	26

2.2.1	滑石 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	27
2.2.2	叶蜡石 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	29
2.3	蒙脱石-皂石族矿物	30
2.3.1	蒙脱石亚族 (montmorillonite)	30
2.3.2	皂石亚族 (saponite)	31
2.3.3	蒙脱石 X 射线衍射特征	32
2.3.4	蒙脱石矿物的热分析	33
2.3.5	蒙脱石矿物的红外分析	36
2.4	云母-伊利石	37
2.4.1	黑云母、金云母基本结构	37
2.4.2	黑云母、金云母的 X 射线衍射特征	39
2.4.3	黑云母、金云母的红外光谱	39
2.4.4	伊利石	41
2.5	蛭石矿物	41
2.5.1	蛭石的形成机制	42
2.5.2	蛭石的矿物学	44
2.5.3	蛭石的矿物谱学	46
2.6	绿泥石	52
2.6.1	三八面体绿泥石	55
2.6.2	二八面体绿泥石	56
2.7	海泡石-坡缕石	58
2.7.1	海泡石	61
2.7.2	坡缕石	62
2.8	间层矿物	63
2.8.1	间层结构的类型	64
2.8.2	间层黏土矿物的名称	65
2.9	非晶质黏土矿物	67
2.9.1	水铝英石	68
2.9.2	伊毛缟石	70
3	黏土矿物材料热活化过程中的微结构变化	73
3.1	蒙脱石的差热曲线特征	73
3.2	蒙脱石及其热产物的 X 射线衍射特征	74
3.3	蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱	76

3.3.1	^{29}Si 谱	76
3.3.2	^{27}Al 谱	76
3.4	蒙脱石及其热产物的扫描电子显微镜研究	78
3.5	蒙脱石及其热产物的顺磁共振 (EPR) 谱特征	79
3.6	蒙脱石热相变物理模型	82
4	酸活化黏土矿物材料的表面活性	84
4.1	酸化蒙脱石制备	84
4.2	酸化蒙脱石的化学组成及表面化学性质	84
4.3	酸化蒙脱石的脱色性能	86
4.4	酸化蒙脱石的表面酸性与比表面积	87
4.4.1	表面酸性	87
4.4.2	比表面积及粒度分析	89
4.5	蒙脱石及其酸处理产物的谱学研究	91
4.5.1	蒙脱石及其酸处理产物的 X 射线衍射特征	91
4.5.2	蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱分析	92
4.5.3	蒙脱石及其酸处理产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱	93
4.5.4	蒙脱石及其酸处理产物的原子力显微镜研究	94
4.5.5	酸化蒙脱石的电子顺磁共振谱	98
4.6	讨论	99
5	无机柱撑黏土矿物材料的制备与表征	101
5.1	蒙脱石的单核柱撑研究	101
5.1.1	Keggin 离子的制备	101
5.1.2	柱撑蒙脱石的制备	107
5.1.3	柱撑蒙脱石的 X 射线衍射特征	107
5.1.4	红外光谱 (IR) 分析	108
5.1.5	羟基铝柱化蒙脱石的热稳定性	109
5.1.6	柱撑蒙脱石的表面物理化学性质	111
5.1.7	用 AFM 观察柱撑蒙脱石的表面结构	112
5.1.8	柱撑蒙脱石的 ^1H MAS NMR 谱	112
5.2	蒙脱石的多核柱撑研究	113
5.2.1	柱撑黏土的制备步骤	114
5.2.2	羟基铁铝柱化剂的结构	114
5.2.3	羟基铁铝柱化蒙脱石的结构	116

5.2.4	羟基铁铝柱化蒙脱石的热稳定性	119
5.2.5	羟基铁铝柱化蒙脱石的表面物理化学性质	120
6	有机插层黏土矿物材料的制备与表征	123
6.1	有机插层蛭石的制备	124
6.2	有机插层蛭石的 X 射线衍射特征	125
6.3	差热分析	125
6.4	蛭石对 HDTMA · Br 的吸附机制	126
6.4.1	离子交换与分子吸附	126
6.4.2	有机插层蛭石在水中的分散与絮凝	127
6.5	HDTMA 在蛭石层间的排列方式	129
6.6	有机插层蛭石的脱附特征	132
6.7	有机插层高岭石	133
6.7.1	X 射线衍射分析	133
6.7.2	Raman 光谱研究	135
6.7.3	DRIFT 谱研究	136
6.7.4	¹ H MAS NMR 谱	138
6.8	有机插层蒙脱石	142
6.8.1	X 射线衍射特征	143
6.8.2	HDTMA ⁺ 插层蒙脱石的 ¹³ C MAS NMR 谱	144
7	黏土矿物层间域的界面特性及环境意义	148
7.1	影响黏土矿物层间域性质的因素	148
7.1.1	结构层类型的影响	148
7.1.2	层电荷的影响	149
7.1.3	电荷位置的影响	150
7.1.4	层间阳离子的影响	150
7.2	1:1 型黏土矿物的层间域	151
7.2.1	吸附水	151
7.2.2	吸附无机化合物	152
7.2.3	吸附有机化合物	153
7.3	2:1 型黏土矿物的层间域	155
7.3.1	柱撑蒙脱石的制备	156
7.3.2	柱撑蒙脱石的基本特征	157
7.3.3	柱撑蒙脱石的应用	158

7.3.4	柱撑蒙脱石对环境污染物的吸附	159
7.4	结语	163
下篇 黏土矿物材料对污染环境的修复		165
8	有机黏土矿物材料对污染地下水及土壤的修复	167
8.1	有机黏土矿物材料的基本特征	168
8.1.1	有机黏土矿物的制备	168
8.1.2	有机黏土矿物的基本特征	170
8.1.3	土壤改性	171
8.2	有机黏土矿物对有机污染物的吸附	174
8.2.1	非离子型有机污染物的吸附	175
8.2.2	对离子型污染物的吸附	177
8.3	对有机污染环境的修复	179
8.3.1	土地填埋防渗材料添加剂	179
8.3.2	工业废水中有机污染物的去除	180
8.3.3	污染地下水的现场修复	181
8.4	对农药污染的修复机理	184
8.4.1	分子吸附模式	185
8.4.2	氢键吸附模式	187
8.4.3	不可逆交换吸附模式	188
8.4.4	质子化吸附模式	189
8.4.5	吸附分解模式	190
8.4.6	层电荷对吸附模式的影响	191
8.5	细菌与黏土矿物的相互作用	193
9	黏土矿物材料治理赤潮污染	196
9.1	引言	196
9.2	黏土矿物对海水中主要营养盐的吸附特征	199
9.2.1	黏土矿物对磷酸盐的吸附作用	200
9.2.2	黏土矿物对硝酸盐的吸附作用	204
9.3	黏土矿物对赤潮生物细胞生长的影响	205
9.3.1	尖刺拟菱形藻细胞生长速率模型	206
9.3.2	黏土浓度对尖刺拟菱形藻细胞生长的影响	207

9.3.3	黏土矿物对尖刺拟菱形藻分泌软骨藻酸的影响	208
9.4	柱撑黏土矿物对赤潮生物的絮凝作用	210
9.4.1	Mg ²⁺ 浓度及制备温度对黏土表面电性的影响	210
9.4.2	阳离子黏土对赤潮生物的絮凝作用	212
9.5	有机改性高岭石去除有害赤潮藻	213
9.5.1	HDTMAB改性高岭土的除藻效果	214
9.5.2	HDTMAB用量对有机改性高岭石除藻效果的影响	215
9.5.3	HDTMAB提高高岭石除藻能力的机理	216
9.6	高岭土与蒙脱石对各种赤潮生物去除能力的比较	217
9.6.1	范德华作用	218
9.6.2	静电排斥作用	219
9.6.3	溶液pH值及高岭石酸改性对去除赤潮生物的影响	219
10	黏土矿物材料对肥料养分的控释作用	222
10.1	引言	222
10.2	有机和无机(矿物)控释材料	227
10.2.1	有机控释材料特征	227
10.2.2	无机(矿物)控释材料特征	228
10.3	无机(矿物)缓释氮肥	229
10.3.1	有机和无机(矿物)改性(缓释)碳酸氢铵	229
10.3.2	无机(矿物)改性(缓释)尿素	236
10.4	无机(矿物)促释磷肥	241
10.4.1	引言	241
10.4.2	试验材料及处理	241
10.4.3	改性磷肥中有效磷,水溶性磷含量	242
10.4.4	盆栽试验结果	243
10.4.5	改性磷肥的X射线衍射(XRD)分析	244
10.4.6	改性磷肥的红外光谱(IR)分析	247
10.4.7	改性磷肥的增效机理	248
10.5	长效无机(矿物)钾肥	250
10.5.1	长效钾肥的制备和盆栽试验	251
10.5.2	盆栽试验结果	252
10.5.3	X射线衍射分析	253
10.5.4	红外光谱特征	254

10.6	矿物微肥(锌肥)	255
10.6.1	矿物锌肥的制备和盆栽试验	255
10.6.2	盆栽试验结果	256
10.6.3	矿物锌吸附等温线	256
10.6.4	X射线衍射分析	258
10.6.5	红外光谱分析	259
10.6.6	差热与热重分析	261
10.6.7	矿物锌肥的肥效机理分析	263
11	黏土矿物材料/重金属离子界面反应机制与专性吸附	264
11.1	引言	264
11.2	黏土矿物材料对重金属离子的吸附容量	266
11.3	黏土矿物材料对重金属离子的专性吸附	268
11.4	pH值对黏土矿物材料吸附重金属离子的影响	272
11.5	黏土矿物材料/重金属离子界面反应机制	273
11.5.1	离子交换吸附机理	273
11.5.2	配合作用机理	274
11.5.3	共沉淀机理	275
11.6	黏土矿物材料对重金属污染土壤的修复	276
11.6.1	重金属污染物在环境中的存在形式	276
11.6.2	重金属在水中的存在形式	276
11.6.3	重金属在沉积物中的存在形式	277
11.6.4	层状硅酸盐矿物对重金属污染的治理途径	277
12	有机/无机复合柱撑黏土矿物材料对毒害有机污染物的吸附特征	281
12.1	有机/无机复合柱撑蒙脱石对苯酚的吸附特性	281
12.1.1	有机/无机复合柱撑蒙脱石的制备	282
12.1.2	吸附实验方法	282
12.1.3	pH值对吸附性能的影响	283
12.1.4	吸附平衡时间对吸附性能的影响	286
12.1.5	蒙脱石吸附苯酚的饱和吸附曲线	286
12.1.6	循环再吸附实验	287
12.1.7	柱撑蒙脱石吸附苯酚的机理	290
12.2	有机插层蛭石对苯酚和氯苯的吸附特性研究	291
12.2.1	材料与方法	293

12.2.2	吸附平衡时间对吸附性能的影响	293
12.2.3	pH 值对吸附性能的影响	294
12.2.4	吸附等温线	296
12.2.5	有机插层蛭石对苯酚和氯苯同时存在的吸附	298
12.2.6	有机蛭石对环境污染物的吸附机制及其环境意义	299
13	黏土矿物材料对放射性废物的处理处置	301
13.1	引言	301
13.2	环境中放射性污染物质的来源	304
13.2.1	核试验	304
13.2.2	核武器制造、核能生产和核事故	305
13.2.3	放射性同位素的生产和应用	306
13.2.4	矿物的开采、冶炼和应用	306
13.2.5	建筑材料的生产和应用	307
13.3	黏土矿物对放射性元素的吸附特性	308
13.4	黏土矿物高放废物地质处置库缓冲/回填防渗材料	314
13.4.1	抗压强度的影响因素	315
13.4.2	膨润土掺加比例对渗透系数的影响	315
13.4.3	压实含水率和压实干密度对渗透系数的影响	316
13.5	新型放射性废物固化胶凝材料	317
13.5.1	富铝和吸附材料的选择	318
13.5.2	抗硫酸盐侵蚀性能	319
13.5.3	耐辐照性能	319
13.5.4	浸出率	320
14	黏土矿物材料控制沙漠化修复技术	321
14.1	前言	321
14.2	黏土-淀粉接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料	323
14.2.1	黏土种类对超吸水复合材料吸水性能的影响	323
14.2.2	黏土添加量对超吸水复合材料吸水性能的影响	324
14.2.3	交联剂用量对超吸水复合材料吸水性能的影响	324
14.2.4	超吸水复合材料的吸水率与吸水速率	325
14.3	黏土-纤维素接枝共聚丙烯酰胺超吸水性复合材料	325
14.4	黏土-聚乙烯醇高吸水性材料	327
14.5	黏土/聚丙烯酸钠盐高吸水性复合材料	329

14.6	聚丙烯酸/绢云母超吸水性复合材料	331
14.7	高吸水材料对沙漠化治理	335
15	黏土矿物抗菌材料	337
15.1	前言	337
15.2	未负载金属离子的蒙脱石与细菌相互作用	338
15.3	蒙脱石对抗菌金属离子的吸附容量	340
15.4	坡缕石载银抗菌剂	342
15.5	海泡石载银抗菌材料	345
15.6	累托石载银抗菌材料	347
15.7	利用黏土矿物制抗菌剂中的几个问题	348
16	噪声控制材料	350
16.1	噪声控制基本知识	350
16.1.1	声音的度量——分贝的概念	350
16.1.2	噪声评价	351
16.1.3	国际标准化组织建议的城市公共噪声评价标准(1971年)	355
16.2	吸声材料和吸声结构	356
16.2.1	吸声材料的性能和分类	357
16.2.2	多孔吸声材料的种类	357
16.3	无机多孔状膨胀蛭石吸声材料	358
16.3.1	膨胀蛭石生产工艺	361
16.3.2	膨胀蛭石制品生产工艺	364
16.3.3	膨胀蛭石及其制品的技术性能	368
17	纳米介孔复合光催化材料	370
17.1	引言	370
17.2	纳米 TiO ₂ 介孔柱撑蒙脱石光催化材料	372
17.2.1	纳米 TiO ₂ 介孔柱撑蒙脱石的光催化性能	373
17.2.2	光催化降解过程中 GTL 的 UV-Vis 谱图变化	374
17.2.3	初始 pH 值的影响	375
17.3	凹凸棒石负载纳米 TiO ₂ 的光催化性能	377
17.3.1	太阳光光降解	377
17.3.2	甲基橙降解动力学	377
17.4	纳米 TiO ₂ /黏土矿物反应途径	378
17.4.1	硅-钛-柱撑黏土矿物 (Si-Ti-PILCs)	379

17.4.2	酸化-钛-柱撑蒙脱石 (Acid-Ti-PILCs)	379
17.4.3	铜-钛-柱撑蒙脱石 (Cu-Ti-PILCs)	379
17.4.4	铁-钛-柱撑蒙脱石 (Fe-Ti-PILCs)	379
17.4.5	钒-钛-柱撑蒙脱石 (V-Ti-PILCs)	380
18	黏土矿物材料在环境修复中的应用前景展望	381
18.1	黏土矿物对水体污染治理的研究	382
18.1.1	重金属离子的吸附处理	382
18.1.2	处理水中的有机污染物	383
18.1.3	处理水中的离子型化合物	383
18.2	大气污染治理	383
18.3	放射性污染治理	384
18.4	环境替代材料	384
18.5	无机抗菌剂	384
18.6	节能方面的应用	385
18.7	对土壤的修复作用	386
	参考文献	389

上 篇

黏土矿物材料理论、技术 及谱学研究