

海泡石长效肥

童潜明等著

中南工业大学出版社

第一章 海泡石特点、资源和用途

一 海泡石特点

1 海泡石名称之由来

由来之一是源于希腊文 σπηια 之意即墨鱼,墨鱼以内壳或骨质轻而多孔著称,海泡石与其相似,故以此命之;由来之二是因其质轻、多孔能漂浮水上,谓之“海的泡沫”,即称海泡石。

2 海泡石的外观

致密块状的海泡石呈白色或奶油色,因不同混染程度而有灰、绿、玫瑰乃至深红色调。纤维状海泡石则呈白色或淡黄色。

3 海泡石的化学成分和矿物类型

海泡石通常用 $\text{H}_6\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 表示,为含水硅酸镁,主要成分是硅和镁。文献上还有多种表示方法,如表 1-1 所列。它的化学成分从理论上讲是 SiO_2 和 MgO 以及 H_2O ,但一般都含有杂质,如湖南、江西的海泡石化学成分中有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 等。(表 1-2)

海泡石属单斜晶系或斜方晶系,归为粘土矿物类的海泡石族,同族还包括凹凸棒石和坡缕缟石,是一组链式层状结构的纤维状富镁硅酸盐的粘土矿物。

表 1-1 海泡石的各种化学式

化学式	实验式	理论值(%)				资料来源
		MgO	SiO ₂	H ₂ O	SiO ₂ /MgO	
$H_6Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$	$2 \times MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 7H_2O$	24.85	55.68	19.47	1.5	B. Nagy F. Bradlly (1955)
$Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$	同 上	24.85	55.68	19.47	1.5	Brauner Preisinger (1970)
$Mg_8(OH_2)_4(OH)_4Si_{12}O_{30} \cdot 8H_2O$	同 上	24.85	55.68	19.47	1.5	张天乐 (1978)
$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	$4MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 7H_2O$	24.85	55.68	19.47	1.5	科学院地 质所 (1963)
$Mg_4[(H_2O)_3 (OH)_2]Si_6O_{15} \cdot 3H_2O$	同 上	24.85	55.68	19.47	1.5	科学院贵 阳地化所 (1978)
$H_4Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_{10} \cdot 6H_2O$	$9MgO \cdot 12SiO_2 \cdot 13H_2O$	27.53	54.72	17.76	1.333	RobertH. S Robertson (1957)
$2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$	同 左	24.22	54.15	21.63	1.5	A. J. Ehlman (1962)
$Mg_3(OH_2)_3SiO_4 \cdot 11H_2O$	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$	27.91	55.47	16.62	1.333	Muxeeb (1955)
$4MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	同 左	28.91	64.64	6.45	1.5	S. Callere (1951)
$2 \times (4MgO \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O)$	同 左	28.91	64.64	6.45	1.5	同 上

表 1-2 海泡石矿石的化学成分

含 量 % 成 分	产 地	理论值	江西乐平	湖南湘潭	浏 阳 永 和		
					风 化	半风化	未风化
SiO ₂		55.65	52.70	52.31	53.02	53.03	54.14
TiO ₂			0.10	0.13	0.71	0.09	0.02
Al ₂ O ₃			5.16	5.96	3.45	3.80	1.44
Fe ₂ O ₃			2.20	2.66	0.71	0.78	0.15
FeO				0.23	0.70	0.58	0.64
MnO				0.01	0.19		
CaO			0.21	0.09	0.13	0.49	0.26
MgO	24.89	17.75	15.48	20.93	20.54	23.43	
Na ₂ O		0.06	0.10	0.04	0.03	0.07	
K ₂ O		0.25	0.33	0.17	0.33	0.13	
C		0.24					0.12
H ₂ O ⁻	11.12	13.25	12.50	11.54	11.84	10.52	
H ₂ O ⁺	8.34	8.10	8.8	8.80	8.35	8.88	
总 量	100.0	100.02	99.60	100.39	99.77	99.80	

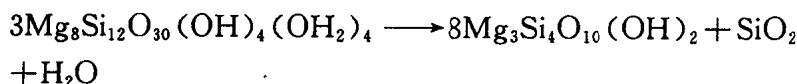
4 海泡石的结构

海泡石的结构单位层系由二层硅氧四面体片之间夹一层金属阳离子八面体片组成,为 2:1 型。两层硅氧四面体片各有六个硅氧四面体,其顶端的氧原子朝向八面体片,并与八面体片中 Mg^{2+} 相联结,组成结构单位层,层的厚度为 $6.15 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 下同)。宽度相当于六个硅氧四面体的宽度。八面体片中有八个阳离子位置几乎

全部都由镁离子充填,属于典型的三八面体。在含铝海泡石中也有铝等离子代替部分镁离子的情况。硅氧四面体沿 c_0 方向平行延伸呈三链结构。各结构单位层又通过四角的公共氧原子相互联结,构成与链平行的孔道。孔道截面积约为 $3.8\text{\AA} \times 9.4\text{\AA}$ 。孔道中充填有沸石水 H_2O ,孔道两侧各有两个结晶水 H_2O 与壁上的 Mg^{2+} 离子相联结(图 1-1)。上述链的延长方向即 c_0 轴方向(与图 1-1 平面垂直)与晶体的纤维轴向平行,所以海泡石具有纤维状的结晶习性。从结构图上可以分析出由于链群之间仅以四角共用氧原子连接的联系力较弱,所以平行(110)有良好解理,当受到剪切力作用时,纤维之间极易分散,形成众多的细小的纤维晶体,相互纵横纠缠,形成凝胶结构。实验中取少量海泡石矿粉置于水体中,用超声波处理片刻,海泡石即能很好地分散以至呈凝胶状态,这对造浆等用途来说是一个优良特性。此外,由于结构单位层间孔道开阔,可以吸附较大的离子和一些有机物,这也是海泡石具有很好的吸附、脱色性能的原因。

5 海泡石结构的热稳定性

海泡石结构在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 内没有变化,至 320°C 时开始发生变化,并向“滑石型”结构转化,当其达到 500°C 时,海泡石结构单位层之间的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链产生旋转“折叠”(图 1-2),到 550°C 变为滑石,其反应式为:



再连续加热至 800°C ,海泡石结构最终遭受破坏,并随之发生相变,开始形成顽火辉石新相,当其达到 1100°C 时则

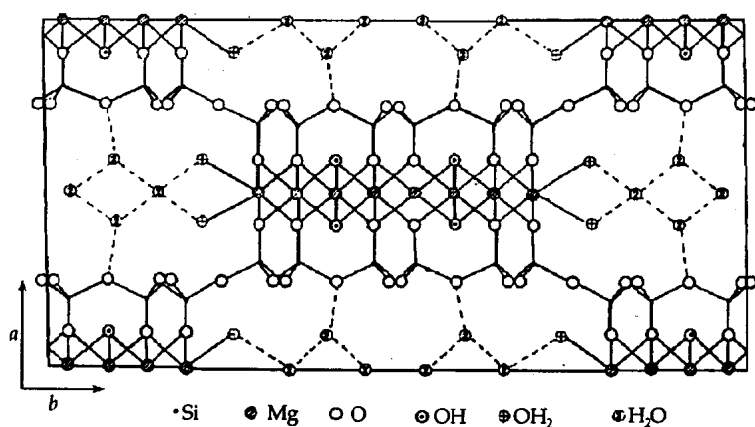


图 1-1 上:按照 Brauner 和 Preisinger 模式的海泡石结构

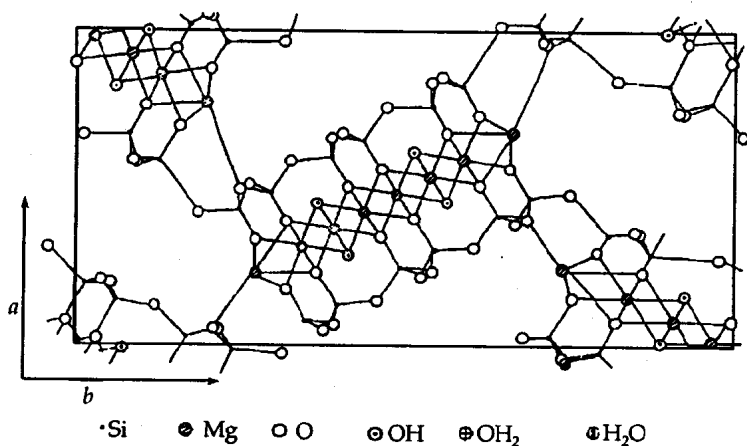


图 1-2 海泡石结构施转“折叠”

转变为方英石,到 1200℃ 这一转变全部完成。

6 海泡石的表面积和孔隙

海泡石结构中的晶道截面积为 $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ ，按结构模式计算的表面积约为 $800 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其中内表面积为 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，外表面积为 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。表面积与海泡石的纯度有关，华东师范大学化学系作过试验研究，得出海泡石原矿(含海泡石 25% 左右)比表面积为 $88.30 \text{ m}^2/\text{g}$ ，提纯(含海泡石 97%)比表面积为 $241.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。表面积与温度有关，如浙江省地质实验室取样在常温、 350°C 、 500°C 热处理后进行测定后发现，随着温度增高，比表面积减少，(表 1-3)。

表 1-3 海泡石比表面积和孔容积随温度的变化

测试内容	原样(常温)	350°C 处理	500°C 处理
比表面积(m^2/g)	229	80	70
孔容积(cm^3/g)	0.286	0.137	0.121

海泡石的孔隙非常发育，其孔径最大几率范围为 $10 \sim 30 \text{ \AA}$ ，大于 $30 \text{ \AA}$ 的孔径分布几率较少；海泡石的孔隙度即孔容积随温度的增高而减少(表 1-3)。

二 海泡石的性质

1 吸附性能

自然状态下的海泡石具有很高的吸附性能，居所有粘土矿物之首，如吸附的水可为其本身重量的 $200\% \sim 250\%$ ，其吸附量随粒度的加细而增大(表 1-4)；海泡石对气体也有很强的吸附性，特别是对臭气可在任何情况下都是最迅速的有效吸附剂，臭气中的氨和氮气分子能迅速地被大量吸附，按海泡石每立方米 40g 的比例，能使氨

环境中的氨由初始浓度 100×10^{-6} 迅速降至 18×10^{-6} 。

表 1-4 海泡石的吸附性能

粒度(目)(ASTM*)	6/15	6/30	15/30	30/60
容积密度(g/L)	450~500	450~570	530~570	550~600
水吸附(FORD 试验)	80~90	95~105	105~115	110~120
油吸附(FORD 试验)	65~70	75~80	80~90	90~100
SAE10 油吸附(WESTINGHOUSE 试验)	60~65	70~75	75~85	85~95
SAE20 油吸附(WESTINGHOUSE 试验)	55~60	65~70	70~80	80~90
壳率(kg/cm ²)	—	3.5—4.0	—	—
湿度(%)	12±3	12±3	12±3	12±3

* ASTM 美国实验材料协会标准。

2 分散性能

海泡石吸附其它物质,即使在浸透状态下也具有不崩解的力学抗性。因此具有很强的分散性,可作为各种吸潮而结块的分散剂。

3 催化性能

作为催化剂需具备良好的力学和热的稳定性及大表面积,海泡石完全符合这些技术要求,故具有很好的催化性能,因此在某些化学反应以及氢化、脱硫、脱氮或脱金属过程中,它能承载 Fe、Mn、Mg、Zn、Cu、Mo、Ni、Co 等金属元素。

4 流变性能

在电子显微镜下,海泡石为针状颗粒聚集呈大纤维束状,好似“干草堆”,在水或其它高到中等极性溶剂中,这些“干草堆”易于解散形成不规则的纤维网格,而包含着该介质液体,从而成为稳定的悬胶液,这种性能即为流

变性。

5 固养分性能

固养分性能是指对土壤中的养分如钾、铵有固定作用,这一性能实际上与它的吸附性能是一致的。对铵、钾的固定是因为海泡石是 2:1 型结构的粘土矿物,能使钾、铵离子进入其矿物晶架构造的陷穴中,或被堵塞于晶层之间再成为吸附离子,在一定条件下而逐渐释出供植物吸收利用。其中钾被称之为“缓效性钾”,缓效性钾的含量决定了土壤钾素的潜在供应能力;铵则被称之为“固定铵”,其结果是使土壤中部分氮素暂时失去对生物体的有效性,故这种氮也称之为“迟效态氮”,它在一定条件下也被释放而为作物吸收利用。

6 阳离子交换性能

海泡石的阳离子交换量有大量报道,诸如 20~45 mol/100 g、31.6 mol/100 g、26 mol/100 g 等。这一性能有利于保肥,因其能吸附较多的营养性阳离子。

三 海泡石的用途

海泡石由于晶体纤细,内部多孔道,外表多沟槽,外表面和内表面均发达,有很好的吸附性能,在石油精炼、油脂、食品、制药、化工、环保、国防、铸造,建材等工业部门,可供作吸附剂、脱色剂、净化剂,清除杂质,净化空气,吸附毒气;海泡石有优良的抗盐和耐高温性能,故特别适宜于作地热钻井、海上石油钻井和盐矿钻井的优良泥浆材料。海泡石有 50 多种工业用途,主要归纳以下一些方面:

1 钻井泥浆

配浆用的海泡石,美国称 Geo-Gel(商品名称),日本叫 Thermogel,是以海泡石矿物为原料,经适当的工艺加工制成的白色粉末,可在各种水质中增粘,到 1980 年,世界上只有美、日两国能生产这种产品。

海泡石泥浆主要用于盐水(如海洋石油钻探)和地热钻井。海泡石用作泥浆材料的主要评价指标是造浆率,而造浆率随海泡石含量的增加而增高,随 CaO 含量减少而增高。

表 1-5 海泡石含量及对应造浆率测定结果表

样 号	2	9	4	5	3	7	8	6
海泡石含量(%)	32.56	36.68	37.83	55.57	58.86	66.79	70.16	79.04
CaO 含量(%)	8.05	16.91	0.91	0.49	0.70	0.63	12.77	0.42
造浆率(m ³ /t)	9.75	11.77	12.10	16.74	16.23	17.00	14.58	20.45

注:造浆率为原矿造浆率

2 吸附剂、脱色剂、净化剂

这三方面的用途是相互关联的,难以截然分开。海泡石的吸附能力大于任何其它粘土矿物,各种粒级的海泡石均可作水或油的吸附剂;海泡石对湿气和有机蒸汽也有很高的吸附能力,用其作为干燥剂明显优于其它干燥剂(图 1-3)。海泡石原矿可做吸附剂用,也可加热到 200~300℃,脱去其吸附水,不仅不明显降低其表面积而且还增强其吸附性能。

粘土矿物的亚麻仁油吸附能力(油漆制造的一项重

要指标)的相对值为:
海泡石 0.77、坡缕石
0.72、石棉 0.48、瓷土
0.43。飞机撒播的有
毒粉末(农药)、烟雾
剂、复合肥料,要求载
体有很高的吸附容量,
海泡石吸附 32%
(重)的有效成分而性
能不变,坡缕石仅
25%,其他粘土矿物
远低于此数。

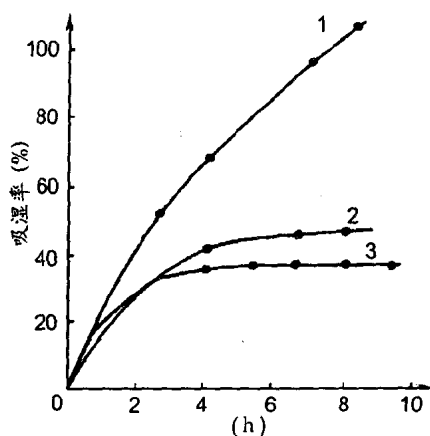


图 1-3 海泡石干燥剂与其他干燥剂比较

1. 海泡石干燥剂; 2. 活性炭; 3. 变色硅胶。

海泡石能构成一种不具有定向的错综复杂的针状毛毡多细孔集合体,当干燥收缩时,即组成一种坚实而又多细孔结构的几乎没有节理平面的分子筛,在油类精炼工艺中,具有加快油的过滤速度和净化的特点,可以得到无色的产品。例如对菜籽油就有很好的脱色效果,而且磷脂、游离脂肪酸含量与原油各项指标明显下降(表 1-6),已达到菜籽烹调油质量标准,且在 180℃时烧烤无油烟。

表 1-6 脱色油与原油主要指标的对比表

指标	色 彩			磷脂 (10 ⁻⁶)	游离脂肪酸 (%)
	Y	R	W		
原 油	35	4.7	0.2	56.65	0.90
脱色油	35	2.0	0.2	38.78	0.39

海泡石对矿物油有很强的吸附力,比对植物油有更高的脱色效率。植物油中的有色化合物通常是叶绿素、叶红素、叶黄素一类,其分子体积较大,不能渗入海泡石的晶道和孔隙。而矿物油中的有色化合物为简单分子,通常是环烷衍生物,能渗入海泡石的孔隙(Chambers. 1959)。

海泡石在水基液体中的脱色能力,在粘土矿物中也是很突出的。澄清葡萄糖浆的能力大约为土的两倍,用于澄清葡萄酒、苹果酒等。利用阳离子交换,pH 值为 3.0~4.5 除去酒中的蛋白残渣,可获得纯净的葡萄酒。

加入 1%~3% 的海泡石处理牛羊油,可去其色和味。在植物食油中加入 1%~3% 的海泡石处理,可去掉油中的黄曲霉素。

南京一个厂生产的有机玻璃,因微带颜色,在香港市场销售时被定为三级品,后在生产过程中加入 1% 海泡石处理,使产品上升为一级品。

海泡石不仅常用来净化油、脂肪、蜡、树脂、维生素、啤酒、水等,还可用于接触法和渗滤法成功地用其回收橡胶、油和溶剂,提纯原子反应堆的有机冷却剂,也是放射性废物极好的吸附剂,烧结时能阻止放射性物质熔化。

3 催化剂载体

工业用的大量催化剂,均具有良好的力学的和热的稳定性以及大表面积。海泡石矿因其具有良好的力学抗性和热抗性,以及能用各种酸和热处理来改变大表面积($350\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$). 完全符合这些技术要求。

在稀烃或芳香族化合物中的不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 链的氢化作用过程中,海泡石能承载 Ni、Co、Cu 元素和碱金属或碱

土金属的氟化物(Miyata 和 Sato,1973)、裂化汽油中不饱和和烃或芳香烃,在其氢化过程中,海泡石可用作 Ni 的载体(CarrothersnLawrence, 1965),用于单烯烃中碱质的氢化(BourneHolmes,1963),用于烯烃的异构化;最后,作为 Ni 或 Co 的载体,海泡石可用于氢催化裂解含 10 个或 10 个以上碳原子的 n-链烷(Globe 和 Fletcher,1964)。

在氢化、脱硫、脱氮或脱金属化过程中,海泡石能用于承载 Co、Ni、Fe、Zn、Cu 组和 MO、W、V、NI、Co、Cu 组金属元素,以及属于镧族系列的其他金属元素(Ioka, 1977)。

由于海泡石可承载 Mn、Mg、Cu 或 Zn,故能应用于从乙醇中生产丁二烯(Kitayama 和 Wata,1980)。海泡石可作 Al 和 Mg 的载体、也可用于从甲醇中提取烃(Kitayama 和 Wata,1981)。

4 涂料

涂料基本上是由水、油或胶乳(或各种其它有机化学物)组成的溶液,有一系列称作颜料的固体物质悬浮其中,其功能在于呈现色彩和提高防护性薄膜覆盖能力、薄膜强度及抗风化性能。海泡石可因其良好的悬浮性能可防止颜料在贮存过程中沉淀,并且,它作为增稠剂可形成适宜的粘度,以及作为触变剂可使涂料便于用刷子、辊子、或喷雾器来使用,它也能覆盖在颜料质点上,使涂料具有良好的色泽、去污渍性、耐磨擦性、抗挠曲变形与平整性,以及热稳定性。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。因此它是一种比较优良的涂料材料。

湖南省地矿局 402 队分别用浏阳永和、湘潭石潭的海泡石矿按江苏省建材所检测方法试制了 SP-01 型内墙涂料。经测试,除白度外,各项性能均达到或超过市场上 106 涂料的标准(见表 1-7)。

表 1-7 SP-01 与 106 涂料性能比较

性 涂 料	附着力	硬度	沉降 分层 率	耐水 浸(天)	粘度 (秒)	遮盖力 (g/m ²)	耐碱 [Ca(OH) ₂]	耐洗刷 (次)	耐热
106	100	>6H	5%	2 天无 变化	30~40	325		200	
SP-01	100	>6H	≤1%	10 天无 变化	25~35	用量为 106 的 1/2	48 小时 无变化	>600	100℃ 12 小时 无变化
检 测 方 法	按江苏省建材所检测方法							用毛刷 洗刷	在烘箱 中进行

5 橡胶

海泡石在合成橡胶中可用作半强化填充剂,可提高橡胶制品的弹性模数,抗张强度,硬度,耐磨性以及改善老化性能。此外,海泡石与一种廉价活化剂配合,在硫化橡胶的生产中非常有用,产品较之用其它填充剂具有更好的力学性能。

6 电力系统接地工程

据有关资料介绍,高土壤电阻率地区,电力系统过去是埋设钢材接地地极,后改用膨润土接地地极土,对改善电阻率值有较好的效果。与埋钢材的方法相比,粘土接地地极有降阻、有效时间长、随季节变化小以及价格低廉等优点。

海泡石矿的性能优于膨润土。据此,对浏阳永和矿区

的海泡石粘土型矿石采样,经湖南省电力中心试验研究所进行试验研究。认为该矿石水化程度好,粘稠度高,有较好的吸水性,造浆性能好,加入少量电解质,电阻率值可调至 3 欧姆米以下,可用于接地工程中。

7 生产烧碱的电隔膜的改良剂

浙江化工研究所曾在浏阳永和矿区采取海泡石矿样品,在上海电化厂进行试验。经初步试验,在生产烧碱的电解隔膜上使用海泡石作改良剂时,生产每吨烧碱可以节电 50 度。如每度电按 7 分钱计算,则生产每吨烧碱可以节约 3.5 元。如以生产厂年产 5 万吨计,则一年就可节约资金 17.5 万元。

8 油脂增稠剂

用表面活性剂改造的海泡石,其表面疏水,能很好地分散在矿物油中,从而可以得到高粘度的润滑油。用烷基甲基苯氯化铵改造的海泡石,在二异辛基己二酯、硅酮 500 号溶液以及矿物油与 50% 聚丁烯混合液中。能有 15% 被分散而形成高粘度的润滑油。

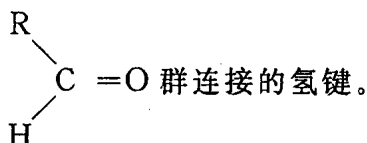
9 沥青涂层

用于屋顶或船体水下部分涂层,基本上包含两种成分:稀释沥青和石棉。沥青由最重的原油分馏物组成,固体物质含量为 50%~70%。因其价格低廉,沥青常用来充填孔洞和裂隙。为达到合适的稠度,其中拌入石棉,故也增强了涂层的强度和绝热效能。但是由于使用石棉可能损害人的健康,出现了改用其它产品代替的趋向。由于海泡石无害,便成为取代石棉的合适替代物。再是由于海泡石增稠和触变特性,改善了产品的使用条件,使其可以进

行喷涂,这是用石棉时难以作到的。

10 环保除臭剂、吸毒剂

海泡石对臭气分子有强吸附能力。对腐烂生物体臭气有关的 1.4 二氨基丁烷(腐烂味)和 1.5 二氨基戊烷(尸臭味)以及包含在排泄物臭气中的氮茛和丁烷一类的吸附曲线表明,海泡石、坡缕石与合成雪硅钙石三者中,海泡石在任何情况下都是最迅速有效的吸附剂。对 1.4 二氨基丁烷和 1.5 二氨基戊烷被海泡石吸附的速率特别高。这些气体分子和那些结构组成中有氨群或氮气的分子,均可以与 Bronsted 和 Lewis 海泡石酸中心发生反应。丁烷吸附量较氨类为小,很可能被吸附而形成了与



研究证实,以每立方米含海泡石 40g 的比例,能使环境中氨气(NH_3)的浓度从最初的 100ppm($1\text{ppm}=10^{-6}$ 下同)降至 18ppm。因此,海泡石适用于兔子和其它动物的饲养场,在那里控制氨的污染。

海泡石可用于制造毒气吸收器里的高级粘合剂配料,以及放射性废物和毒气的吸附剂,可代替兰石棉作防原子口罩。

有人做过海泡石吸收废气的实验,发现它能吸收 90% 的铅、溴和硫化物,35% 的烃。因此,海泡石可以净化空气。

11 洗涤剂

早在 1942 年, Fleury-Larsennean 和 Andre 就认为

用海泡石代替 30% 的富脂酸,在洗涤中能改善肥皂的效能。已有资料表明,海泡石比蒙脱石、高岭土具有更大的洗涤作用。

将海泡石和用某种有机化合物改造的海泡石用作洗涤剂成分的研究表明,海泡石不仅提高了清洁度和去污能力,而且还可以提高洗涤物的白度。这种效果可能是由于海泡石的吸附特性,使得污垢留存在洗涤液中的缘故。也正是由于这种吸附特性,海泡石也能吸附细菌,从而降低衣物上和洗涤液中细菌含量。因其流变性能,海泡石可用作液态洗涤成分的悬浮剂。海泡石用于洗涤剂方面的性能试验结果,见表 1-8。

表 1-8 海泡石洗涤性能试验结果表

项 目	试验的污染水 (单位/mL)	在 15℃ 用 2% 的海 泡石处理 2 小时的 水(单位/mL)	降低百分比 (%)
喜中温的嗜氧 细菌总量	656 000	193 000	70.58
孢子喜中温的 嗜氧细菌	280	40	85.71
真 菌	134	67	49.81
寄生细菌	1 100 000	93 000	91.54
假单胞菌	4 600 000	930 000	79.78
链球菌	4 300	1 500	65.12
亚硫酸盐还原梭 状芽胞杆菌孢子	9 500	2 500	73.63
大肠杆菌	268 000	11 000	95.90
小球菌	495 000	105 000	78.78
腊杆菌	600 000	/	100