

PENGRUNTU JIAGONG YU YINGYONG

膨润土

加工与应用

第二版

季桂娟 张培萍 姜桂兰 编著



化学工业出版社

膨润土

加工与应用

第二版

季桂娟 张培萍 姜桂兰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

膨润土是国内外开发最早、应用最广泛的非金属矿物材料之一。本书主要介绍了膨润土的性能、加工方法及应用,反映当前国内外在膨润土开发和利用方面的最新技术与成果。全书共分7章,第1章为概述,第2章为膨润土的物理性质、化学性质及研究方法,第3章为膨润土与物质的相互作用,第4章为膨润土的加工,第5章为膨润土在环境中的应用,第6章为膨润土在医药、临床上的应用,第7章为膨润土在其它方面的应用。

本书内容丰富,具有较强实用价值。本书可供广大从事无机非金属材料、矿物材料、环境专业以及化工、轻工、建材、新材料领域工程技术人员及大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

膨润土加工与应用/季桂娟,张培萍,姜桂兰编著.—2版.
北京:化学工业出版社,2013.6
ISBN 978-7-122-17298-3

I. ①膨… II. ①季… ②张… ③姜… III. ①膨润土-加工
②膨润土-应用 IV. ①P619.25

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第093717号

责任编辑:朱 彤

责任校对:蒋 宇

文字编辑:王 琪

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张18½ 字数472千字 2013年8月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:59.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

随着我国经济发展和科技进步,人们生活水平不断提高,作为重要非金属环境矿物材料之一的膨润土开发与应用备受关注。

《膨润土加工与应用》第一版自2005年4月出版以来,受到读者关注和欢迎,作者表示深深谢意。本书第二版参照2005年以来有关膨润土最新研究和科技成果,对原第一版不合适及陈旧内容进行适当删减,新增大量膨润土最新研究和应用科技成果。主要包括以下内容。

(1) 将原第一版第1章“概述”和第2章“膨润土性质”合并为一章,并且进行适当增减。

(2) 将原第一版第3章改为第2章,并且重点对原第一版内容进行删减。

(3) 将原第一版第4章“膨润土与有机物和无机物的相互作用”改为第3章“膨润土与物质的相互作用”,对原第一版内容进行删减。

(4) 将原第一版第6章改为第5章,重点对原第一版内容进行增删,增加大量新的研究成果,删减较早期陈旧内容。

(5) 将原第一版第7章改为第6章,增加“肠炎和结肠炎”、“胃炎”和其它方面应用等新内容,并且对其它内容进行相应补充。

(6) 将原第一版第8章改为第7章,增加“膨润土在铸造涂料中的应用”、“膨润土在型煤中的应用”和“蒙脱石在干电池中的应用”,并且对其它内容进行补充。

参加本书第二版编写的有季桂娟、姜桂兰、张培萍和金为群。具体分工如下:第1章由张培萍修订;第2章由姜桂兰和张培萍修订;第3章由姜桂兰修订;第4章由张培萍修订;第5章由季桂娟修订;第6章和第7章由姜桂兰和金为群修订。全书由季桂娟和姜桂兰负责统稿和修改。在第二版修订过程中,得到化学工业出版社大力支持和帮助。在此表示感谢!

由于编著者水平和时间有限,书中疏漏之处在所难免,恳请各位读者不吝斧正。

编著者
2013年6月

第一版前言

膨润土是国内外开发最早、应用最广泛的非金属矿产之一。当代的研究表明，膨润土在环境污染治理和环境材料研制方面发挥了重要作用，并已取得了可喜的进展。为了集中反映当今国内外在膨润土开发和利用方面的新成果，编者总结了多年从事膨润土加工及应用方面的研究成果，收集了大量资料，编成此书，以供各位同行参阅。

膨润土的加工及应用研究涉及多个学科的多门知识，对于其加工，涉及矿物学、无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学、物理化学、流体化学、胶体化学和表面化学等基础学科；对于其应用，又涉及应用领域的各种知识，如在环境领域中的应用涉及环境科学、环境化学、环境污染与治理以及环境工程、环境监测与评价等；在工程技术中的应用则涉及钻井工程学及各种机械、选矿等专业知识；在医药中的应用主要涉及医药学、病理学、毒理学和生物学等相关知识和技术。所以，膨润土的加工及应用研究是一门综合性极强的边缘交叉学科。因此，必须联合多学科科研人员，采用综合技术方法研究、开发膨润土的加工与应用，才能够创造出技术含量高的膨润土名牌产品，才有可能占领当今竞争激烈的国际市场。

本书组织了从事非金属材料、化学和环境化学方面研究且具有膨润土开发应用经验的人员编著此书。该书由吉林大学（姜桂兰、张培萍、季桂娟、金为群）和吉林建筑工程学院建筑装饰学院（凤优游）共同编写完成。具体分工如下：第1章、第2章由张培萍编写；第3章由凤优游和张培萍编写，3.1~3.4节由凤优游完成，3.5节由张培萍编写；第4章由姜桂兰编写；第5章由张培萍编写；第6章由季桂娟编写；第7章、第8章由金为群和姜桂兰编写，其中7.1节由金为群编写，7.2节由姜桂兰编写；8.1~8.4节由金为群编写，8.6由姜桂兰编写。全书由姜桂兰修改定稿。

本书在编写过程中，周丽娜提供了6.2.2.2初稿；宋丽华提供了8.5节初稿。芦春梅、王秋艳、王祎亚等协助查阅了部分资料，绘制部分图表，在此一并感谢！

由于时间仓促，编者水平有限，本书错漏之处在所难免，恳请各位读者不吝斧正。

编著者
2005年1月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 膨润土	1
1.1.1 膨润土的概念	1
1.1.2 膨润土的矿物学特征及分类	2
1.2 膨润土资源及开发利用状况	10
1.2.1 国外膨润土资源及开发利用状况	10
1.2.2 我国膨润土资源及开发利用状况	11
1.2.3 膨润土资源开发利用发展趋势	14
第 2 章 膨润土的物理性质、化学性质及研究方法	15
2.1 膨润土的物理性质和化学性质	15
2.1.1 吸水膨胀性	15
2.1.2 分散悬浮性	16
2.1.3 触变性	16
2.1.4 黏结性和可塑性	16
2.1.5 离子交换性	17
2.1.6 对有机物的吸附性	17
2.1.7 稳定性	18
2.1.8 无毒性	19
2.2 蒙脱石矿物的鉴定	19
2.2.1 蒙脱石矿物鉴定的简易方法	19
2.2.2 矿物颗粒大小和分布情况的研究	19
2.2.3 染色鉴定法	20
2.2.4 热分析法	20
2.2.5 X 射线衍射分析法	20
2.2.6 红外光谱鉴定法	21
2.2.7 电子显微镜鉴定法	21
2.3 膨润土的化学分析方法	22
2.3.1 膨润土的全分析方案	22
2.3.2 二氧化硅的测定	24
2.3.3 三氧化二铝的测定	25
2.3.4 二氧化钛的测定	26
2.3.5 三氧化二铁（全铁）的测定	26

2.3.6	氧化钙、氧化镁的测定	27
2.3.7	五氧化二磷的测定	28
2.3.8	氧化锰的测定	29
2.3.9	氧化钾、氧化钠的测定	30
2.3.10	其它组分的测定	31
2.4	膨润土物化性质和工艺技术性能的测试	32
2.4.1	阳离子交换容量和交换性阳离子	32
2.4.2	吸蓝量	34
2.4.3	pH 值的测定	34
2.4.4	胶质价的测定	35
2.4.5	膨胀容	35
2.4.6	抗压强度	35
2.4.7	热湿拉强度	36
2.4.8	湿态透气度	36
2.4.9	脱色力	37
2.4.10	脱色率	37
2.4.11	膨润值	38
2.4.12	吸水率	38
2.4.13	造浆率	38
2.4.14	耐火度	39
2.4.15	电动电位	39
2.4.16	相对密度	40
2.4.17	颗粒组成	41
2.4.18	表面积的测定	43
2.4.19	其它工艺技术性能的测定	45
2.5	膨润土的结构分析	46
2.5.1	X 射线衍射分析	46
2.5.2	红外光谱分析	49
2.5.3	热分析	53
2.5.4	电子显微镜分析	55

第 3 章 膨润土与物质的相互作用 58

3.1	蒙脱石与无机物的反应	58
3.1.1	膨润土与无机离子的反应	58
3.1.2	膨润土与无机聚合物的反应	66
3.2	蒙脱石与有机物的反应	69
3.2.1	蒙脱石(或无机改性蒙脱石)与有机物的反应	69
3.2.2	有机蒙脱石与有机化合物的反应	79
3.2.3	双阳离子有机蒙脱石对有机物的吸附作用	83
3.2.4	阴-阳离子有机膨润土对有机物的吸附作用	86
3.2.5	无机-有机混合膨润土与有机物的反应	89

3.2.6	蒙脱石与染料反应	90
3.2.7	蒙脱石与农药分子的相互作用	92
3.2.8	蒙脱石与细菌的相互作用	96
第4章	膨润土的加工	99
4.1	膨润土的提纯	99
4.1.1	物理提纯方法	99
4.1.2	化学提纯方法	102
4.2	膨润土改性	104
4.2.1	机械力活化	104
4.2.2	热活化	104
4.2.3	酸活化	107
4.2.4	有机活化	115
4.3	膨润土改型	128
4.3.1	钙基膨润土的钠化改型	128
4.3.2	钙基膨润土的锂化改型	134
4.3.3	其它改型	137
4.4	纳米膨润土	141
4.4.1	聚合物/黏土纳米复合材料的分类	142
4.4.2	聚合物/黏土纳米复合材料的制备方法	142
4.4.3	环氧树脂/膨润土纳米复合材料的制备	144
4.4.4	聚苯胺/膨润土纳米复合材料的制备	146
4.4.5	无机及无机-有机柱撑膨润土的制备	147
4.4.6	膨润土/聚苯乙烯杂化材料的制备	148
4.4.7	TiO ₂ /膨润土纳米复合光催化剂的制备	150
4.4.8	PBT/OMMT 纳米复合材料的制备	152
第5章	膨润土在环境中的应用	153
5.1	概述	153
5.1.1	环境污染物类型及其来源	153
5.1.2	膨润土在环境污染防治中的应用	154
5.2	膨润土在水处理中的应用	154
5.2.1	膨润土在含无机物废水处理中的应用	155
5.2.2	膨润土在含有机物废水处理中的应用	178
5.3	膨润土在固体废物处理中的应用	209
5.3.1	垃圾填埋场的防渗材料	209
5.3.2	放射性废物	210
5.4	膨润土在气体净化中的应用	213
5.5	膨润土在环境中的应用展望	213
第6章	膨润土在医药、临床上的应用	214
6.1	膨润土在医药中的应用	214

6.1.1	助悬剂	214
6.1.2	吸附剂和过滤剂	215
6.1.3	乳化剂及软膏基质	215
6.1.4	胶黏剂	216
6.1.5	载体	216
6.1.6	赋形剂	216
6.2	蒙脱石在临床上的应用	217
6.2.1	腹泻	217
6.2.2	消化道溃疡和出血	220
6.2.3	肠炎和结肠炎	222
6.2.4	口腔溃疡	223
6.2.5	胃炎	224
6.2.6	过敏性紫癜和新生儿黄疸	225
6.2.7	其它方面的应用	226
6.2.8	纳米蒙脱石的临床应用	226
第7章	膨润土在其它方面的应用	228
7.1	膨润土在农畜业上的应用	228
7.1.1	非传统矿物肥料	228
7.1.2	饲料添加剂	232
7.1.3	膨润土在水产养殖中的应用	235
7.2	膨润土在建筑业中的作用	236
7.2.1	涂料	236
7.2.2	膨润土在建材工业上的应用	239
7.3	膨润土在石油工业上的应用	248
7.3.1	石油钻井液	248
7.3.2	膨润土作精炼石油的催化剂和脱色剂	249
7.4	膨润土在冶金工业上的应用	250
7.4.1	膨润土作铁矿球团的胶黏剂	250
7.4.2	膨润土在铸造砂中的应用	251
7.4.3	膨润土在铸造涂料中的应用	252
7.4.4	膨润土在型煤中的应用	253
7.5	膨润土在电分析化学中的应用	254
7.5.1	蒙脱石化学修饰电极	254
7.5.2	碳糊电极	254
7.5.3	复合电极	256
7.6	蒙脱石在干电池中的应用	256
7.7	蒙脱石在储热材料中的应用	257
7.8	膨润土在吸水树脂中的应用	258
参考文献		261

1.1 膨润土

1.1.1 膨润土的概念

膨润土 (bentonite) 又称膨润岩或斑脱岩, 是以蒙脱石为主要成分的黏土岩——蒙脱石黏土岩。

膨润土又称膨土岩, 源于 1988 年在美国怀俄明州福特本顿堡 (Fort Benton) 附近发现的黄绿色、柔和、吸水膨胀的黏土物质。美国地质学家 W. C. Knight 以其产地 “Fort Benton” 命名为 “bentonite”。以后, 人们把凡是具有膨润土部分物理性质的黏土统称为膨润土。20 世纪早期, 一些地质学家如 Condra (1908)、Hwitt (1917)、Werry (1917)、Ross 和 Shnnon (1926) 等均强调 “膨润土主要由火山物质蚀变而成的结晶黏土矿物组成”, 这种火山成因的观点风行一时, 但实际上不少国家陆续发现有不少膨润土与火山物质没有直接的成因联系。至 1972 年, 在西班牙马德里举行的国际黏土会议 (AIPEA) 上, R. E. Grim 提出了膨润土的广泛定义, 认为 “膨润土是以蒙脱石类矿物为主要组分的岩石, 是蒙脱石矿物达到可利用含量的黏土或黏土岩”。蒙脱石 (montmorillonite) 因其发现地为法国的蒙脱里隆 (Montmorillon) 而得名。

我国出现的膨润土又名为斑脱岩、般土、皂土、膨土岩等, 准确的命名应为蒙脱石黏土, 蒙脱石也称微晶高岭土。

膨润土具有各种颜色, 如白色、乳黄色、浅灰色、浅绿黄色、浅红色、肉红色、砖红色、褐红色、黑色、斑杂色等; 它具有油脂光泽、蜡状光泽或土状光泽; 呈贝壳状或锯齿状断口; 膨润土矿地表一般松散如土, 深部较为致密坚硬。膨润土的结构类型较多, 有泥质、细沙、角砾凝灰、变余火山碎屑等结构; 构造类型主要有微层纹状、角砾状、斑杂状、致密块状和土状等。膨润土被敲击时声音发哑。其吸湿性强, 放入水中出现迅速或缓慢的膨胀、崩解, 最大吸水量为其体积的 8~15 倍。膨胀倍数从数倍到 30 余倍。有较好的黏结性和可塑性, 在太阳光下晒干后干裂成碎块。密度一般在 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

膨润土的主要矿物成分是以蒙脱石-贝得石系列矿物为主, 含量为 85%~90%; 其次含有少量其它黏土矿物, 包括伊利石、高岭石、地开石、埃洛石、绿泥石、水铝英石、凹凸棒石等。其中, 高岭石、绿泥石、伊利石等可与蒙脱石机械混合, 也可以构成规则或不规则的

混层矿物。非黏土矿物有二氧化硅质矿物（石英、方英石、蛋白石、鳞石英）、长石（钾长石、斜长石）、沸石（斜发沸石、丝光沸石、片沸石、钙沸石等）、碳酸盐（方解石、文石、白云石）、硫酸盐（石膏、重晶石）等非金属矿物。此外，还含有极少量的黄铁矿、褐铁矿、磁铁矿、赤铁矿、金红石、锐钛矿或板钛矿等金属硫化物或氧化物矿物。个别地区的膨润土中还含有火山岩屑、晶屑、陆源碎屑及硝酸盐、氯化物等。膨润土的性能与蒙脱石的种类及含量相关。根据膨润土的矿物组成及性能可将膨润土分为钙质膨润土和钠质膨润土。

1.1.2 膨润土的矿物学特征及分类

蒙脱石是1847年 A. A. Damour 和 D. Saluetat 在研究法国蒙脱里隆（Montmorillon）附近的黏土时，对其中主要的组成矿物（含有少量的碱金属和碱土金属离子的含水硅酸盐矿物）的命名。1887年，Le. Chatelier 提出蒙脱石的化学式为 $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。1993年，Hofmann、Enden 和 Wilm 提出了蒙脱石结晶结构的原始假设。1945年，美国学者亨德里克斯利用 X 射线衍射分析研究了膨润土的矿物组成，认为蒙脱石是组成膨润土的主要矿物。1954年，Ross 等经进一步研究，明确了蒙脱石的矿物学性质。以后又发现蒙脱石是化学成分复杂的一大族矿物，经国际黏土协会决定，使用 Smectite 作为族名，即蒙皂石族，亦称蒙脱石族。1972年，AIPEA 会议上将膨润土定义为“以蒙脱石类矿物为主要组分的岩石”。之后，众多研究证明，膨润土的主要矿物成分是二八面体的蒙脱石-贝得石系列矿物。因此，蒙脱石的特性决定了膨润土的基本性能。

膨润土的主要矿物组成为蒙脱石，其次有少量的碎屑矿物长石、石英和碳酸盐等。造成膨润土的各项物理化学性能主要是由于蒙脱石的层状结构，以及元素在结构中的类型和分布引起。因此膨润土中蒙脱石的含量越高，其质量也越高。

1.1.2.1 蒙脱石的矿物学特征

(1) 蒙脱石的晶体结构 蒙脱石的晶体结构为单斜晶系， $a_0 = 0.517\text{nm}$ ， $b_0 = 0.894\text{nm}$ ， $c_0 = 1.52\text{nm}$ ； $\beta = 90^\circ$ ； $Z = 2$ 。

蒙脱石的晶体结构是由两层硅氧四面体片晶层中间夹一层铝（镁）氧八面体片晶层构成的 2：1 型层状硅酸盐。硅氧四面体片是由硅氧四面体共角顶连接形成位于同一平面的近似六方网状的硅氧片，如图 1-1 所示。铝（镁）氧八面体片是由两层相对的硅氧四面体片提供四个氧原子和两个由处于同一平面的羟基提供的氧原子所构成的八面体共棱连接形成八面体片，而金属铝（镁）阳离子则位于八面体中心，从而形成铝（镁）氧八面体片，如图 1-2 所示。当三价阳离子占据 2/3 八面体空间时形成二八面体片，如图 1-3 所示。

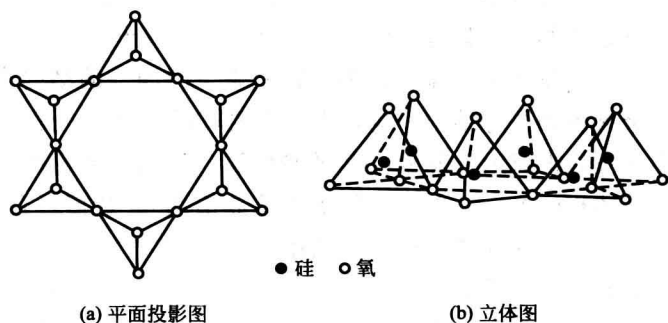


图 1-1 硅氧四面体片结构示意图

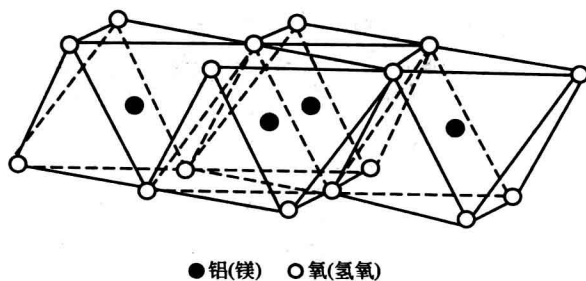


图 1-2 铝氧八面体片结构示意图

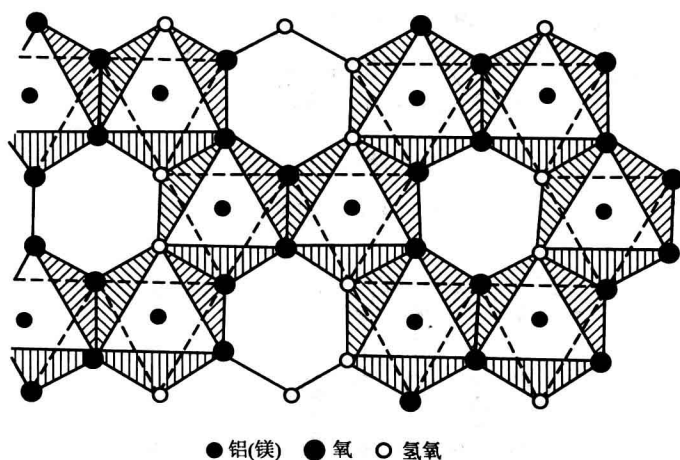


图 1-3 铝（镁）氧（氢氧）八面体二八面体片平面投影图

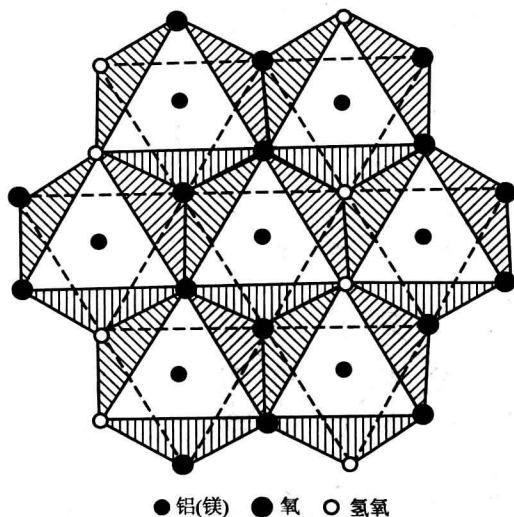


图 1-4 铝（镁）氧（氢氧）八面体三八面体片平面投影图

而当二价阳离子占据所有八面体空间时，则形成三八面体片，如图 1-4 所示。蒙脱石晶体结构单元如图 1-5 所示。在蒙脱石的两个结构单元层之间由可交换的大半径阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 等充填，如图 1-6 所示。

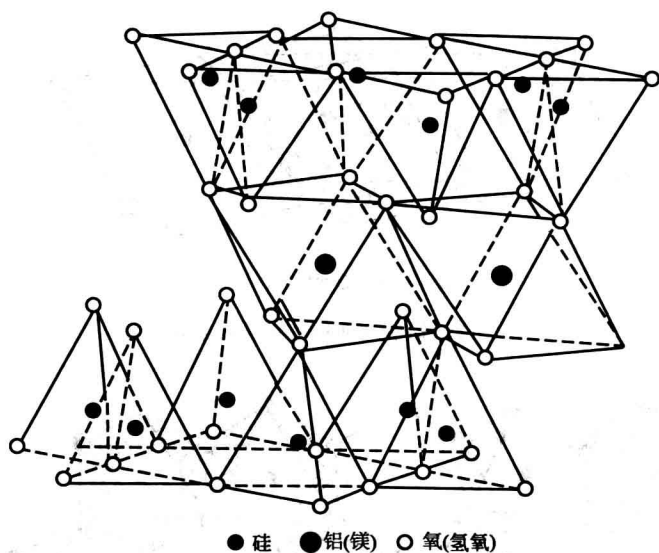


图 1-5 蒙脱石晶体结构单元层示意图

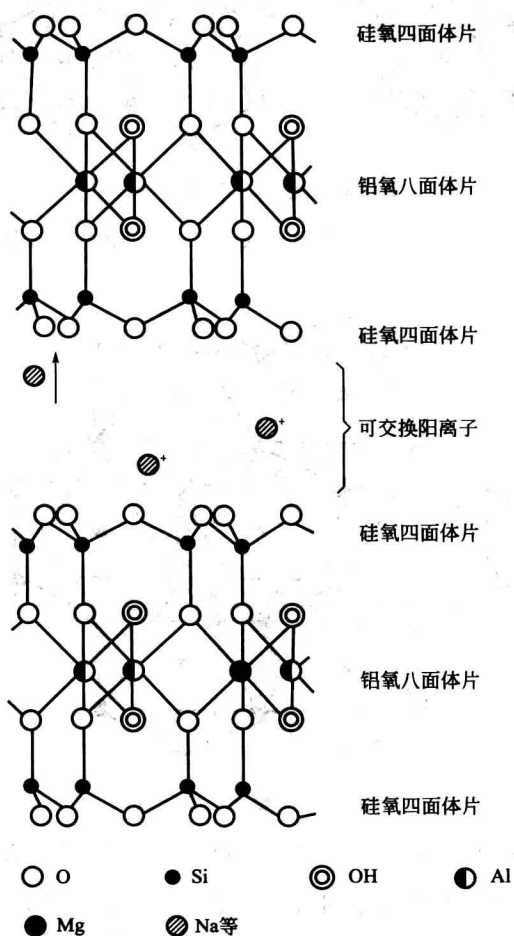


图 1-6 蒙脱石矿物晶体结构示意图

蒙脱石晶体结构的特点如下所述。

① 两个结构单元层之间以分子间力连接，所以结构比较松散。在外力或极性水分子的作用下层间会产生相对运动而膨胀或剥离。

② 铝氧八面体中的铝离子可以被镁离子、铁离子、锌离子等多种离子置换，置换率可达 20%~30%。硅氧四面体中的硅离子也可以被铝离子置换，但置换率较小，一般小于 5%。由于 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 结果使得蒙脱石的晶体结构带负电荷（单位晶胞所带负电荷约 0.66）。为达到电价平衡，蒙脱石晶胞会吸附交换性阳离子（ K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等），使其位于单元层之间。另外，在八面体片中 OH^- 置换 O^{2-} 也会部分补偿晶格中的负电荷。因此，蒙脱石类矿物有吸附阳离子和极性有机分子的能力。置换 O^{2-} 也会部分补偿晶格中的负电荷。因此，蒙脱石类矿物有吸附阳离子和极性有机分子的能力。

③ 由于蒙脱石的层间结构松散，水分子或其它有机分子可以进入层间，所以造成膨润土的吸水膨胀性、高分散性、吸附性等。这也是膨润土易造浆、易活化、有机化和改型等的原因所在。

(2) 蒙脱石的化学组成 蒙脱石的一般结构式为 $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ ，由于类质同象的广泛存在，使得蒙脱石族矿物的成分非常复杂。统计分析蒙脱石的化学成分并计算其结构式，结果见表 1-1。

表 1-1 101 个蒙脱石样品的化学分析结果和结构式统计数据

成 分	$w_B/\%$		晶体结构位置	配位离子数	
	平均值	变化范围		平均值	变化范围
SiO_2	59.488	51.20~65.00	八面体 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+}	1.492	1.10~2.00
Al_2O_3	21.934	15.20~34.00		0.187	0.00~0.68
Fe_2O_3	3.770	0.00~13.61		0.007	0.00~0.09
FeO	0.197	0.00~1.61		0.354	0.10~0.71
MgO	3.548	0.09~7.38		0.158	0.00~0.66
CaO	1.176	0.00~4.23	四面体 Al^{3+} 、 Si^{4+}	3.837	3.34~4.00
Na_2O	0.824	0.00~3.74		0.007	0.00~0.49
K_2O	0.342	0.00~1.82	层间 Ca^{2+} 、 Na^{2+} 、 K^+	0.010	0.00~0.52
TiO_2	0.250	0.00~2.90		0.004	0.00~0.16
H_2O	8.380	5.21~13.75			

根据八面体中充填的阳离子类型和价态可将该族矿物分为二八面体和三八面体两个亚族，十几个矿物种（见表 1-2）。

表 1-2 蒙脱石矿物分类

X_t/X_o	三八面体			矿物种
	八面体阳离子	矿物种	八面体阳离子	
<1.0	Al^{3+} (Mg^{2+})	蒙脱石	Mg^{2+} $\text{Mg}^{2+}(\text{Li}^+)$ $\text{Mg}^{2+}(\text{Li}^+,\text{Al}^{3+})$ 单个或多个 3d 过渡金属离子	斯皂石 锂皂石 富锂皂石 缺陷的三八面体过渡金属蒙皂石
<1.0	Al^{3+} Fe^{3+} Cr^{3+} V^{3+}	贝得石 绿脱石 铬绿脱石 矾蒙皂石	Mg^{2+} Fe^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} Mn^{2+} 单个或多个过渡金属离子	皂石 铁皂石 锌皂石 钴皂石 锰皂石 三八面体过渡金属蒙皂石

注： X_t 为四面体电荷， X_o 为八面体电荷。

世界各地的蒙脱石由于成因类型不同，或同一成因类型，不同产地、成矿环境不同，蒙脱石的化学组成都会有所变化。

我国的蒙脱石统计分析结果表明，与世界各地的平均结果相比，SiO₂ 和 Al₂O₃ 的平均值偏低，而 Fe₂O₃ 和 MgO 的含量偏高（杨雅秀、张乃娴等）。而郑秀华（2001）对比了美国怀俄明州与中国各地的膨润土成分，结论与前者略有不同（见表 1-3）。但 Si、Al、Fe、Mg 始终是蒙脱石的主要成分，其次是 K、Na、Ca 等微量元素。实测九台膨润土的平均化学成分，结果与临安膨润土相近，但 K₂O 含量偏高（见表 1-3）。

表 1-3 国内外主要膨润土化学成分对比 单位：%

膨润土	矿山名称					
	美国		中国			
	怀俄明	托克逊	临安	黑山	刘房子	九台
SiO ₂	62.21	65.55	69.79	71.39	72.00	69.07
Al ₂ O ₃	19.98	14.40	14.72	14.41	1.78	15.25
Fe ₂ O ₃	3.86	2.57	1.28	1.71	2.30	2.44
MgO	2.61	2.18	1.91	1.52	1.77	0.91
CaO	1.00	1.47	1.60	1.20	0.96	1.93
Na ₂ O	1.99	3.07	2.12	1.98	1.90	1.26
K ₂ O	0.38	2.29	1.98	0.44	1.09	3.57
TiO ₂	0.13	0.26	0.07	—	0.16	0.21
灼烧	7.30	6.30	6.10	5.25	5.50	4.33

(3) 蒙脱石的基本特征

① 晶格置换 蒙脱石晶格内广泛存在异价类质同象置换。四面体中的 Si⁴⁺ 可以被 Al³⁺ 置换，而八面体中的 Si⁴⁺、Al³⁺ 可以被 Fe³⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Li⁺ 等置换。结果形成了一系列复杂的化学成分和层间负电荷。晶格置换前蒙脱石的电荷基本平衡，而置换后产生了电荷差。使晶片内的和晶层内的化学键更偏于离子键，使晶层具有吸附阳离子的能力。

② 电负性 由于蒙脱石的晶格置换使其形成了晶格静电荷（单位晶胞约 0.66 静电单位）。这种电荷不受介质的酸碱度影响，是造成蒙脱石电负性的主要因素。当蒙脱石受机械力作用时，其晶格的端面羟基键会部分断裂，也会使晶格带负电。而当蒙脱石遇水时，晶格中的 Si—O 键和 Al—O 键会发生断裂，造成端面破键。当水溶液呈酸性时，破键会吸附 H⁺ 而使晶格带正电荷；当溶液呈碱性时端面则带负电荷；中性介质中为等电点。同样，蒙脱石的八面体片中若出现端面电荷的正负也与介质的酸碱性有关，酸性介质中带正电荷，碱性介质中带负电荷。但等电点的介质 pH 值在 9.1 左右。总体上，蒙脱石的端面电荷在总电荷中所占比例很小，但对蒙脱石的性质却影响很大。

③ 离子交换性 为保持电价平衡，在蒙脱石的结构单元层之间存在 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 等大半径的阳离子。这些离子可以发生同电性离子的等电量交换作用，从而使蒙脱石具有离子交换性能。几种常见阳离子在浓度相同的条件下交换能力顺序是 Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < H⁺ < NH₄⁺ ≤ Mg²⁺ < Ca²⁺ < Ba²⁺。

1.1.2.2 膨润土的分类

为了便于膨润土的工业应用，可根据蒙脱石的离子交换种类和比例、层电荷高低以及混

层矿物的特点等进行膨润土的属性、属型划分。

(1) 属性划分及鉴别 膨润土属性划分的依据是蒙脱石的可交换离子种类、数量及其比例。不同国家的划分结果略有不同。

欧美国家根据蒙脱石的碱性系数将膨润土划分为钠基膨润土和钙基膨润土；前苏联则根据蒙脱石中可交换阳离子占离子交换总量的百分比将膨润土划分为钠基膨润土、钠-钙基膨润土、钙-钠基膨润土、钙基膨润土、钙-镁基膨润土、镁-钙基膨润土等。

我国对膨润土的属性划分也有几种方案，《膨润土矿地质勘探规范》采用的属性分类为：钠基膨润土， $E_{Na^+}/CEC \times 100\% \geq 50\%$ ；钙基膨润土， $E_{Ca^{2+}}/CEC \times 100\% \geq 50\%$ ；镁基膨润土， $E_{Mg^{2+}}/CEC \times 100\% \geq 50\%$ ；铝-氢基膨润土， $(E_{Al^{3+}} + E_{H^+})/CEC \times 100\% \geq 50\%$ 。

周钦贤、袁慰顺(1981)将膨润土中常见的交换性阳离子分为3个主阳离子组，即碱性型($E_{Na^+} + E_{K^+}$)、碱土型($E_{Ca^{2+}} + E_{Mg^{2+}}$)、酸碱型($E_{Al^{3+}} + E_{H^+}$)。然后按主阳离子组分百分含量，以及吸附的主要阳离子占该型主阳离子组的百分含量，用三角图解来划分膨润土的属性(见图1-7)。

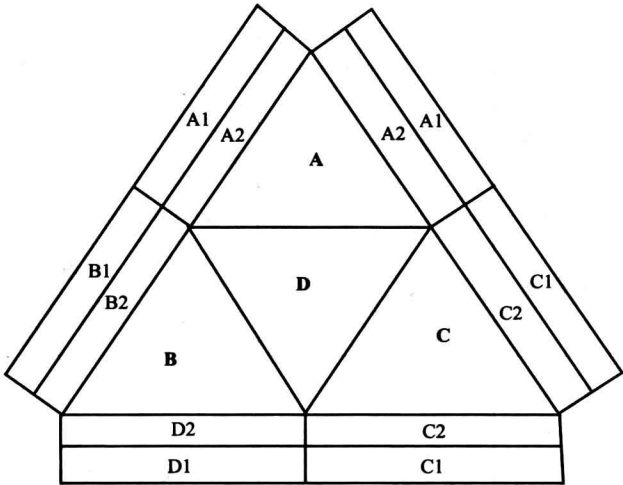


图 1-7 膨润土属性分类图

A—碱性膨润土： $(E_{Na^+} + E_{K^+})/CEC \times 100\% > 50\%$ ；
A1—钠基膨润土： $(E_{Na^+} + E_{K^+})/CEC \times 100\% > 50\%$ ， $E_{Na^+}/(E_{Na^+} + E_{K^+}) \times 100\% \geq 50\%$ ；
A2—钾基膨润土： $(E_{Na^+} + E_{K^+})/CEC \times 100\% > 50\%$ ， $E_{K^+}/(E_{Na^+} + E_{K^+}) \times 100\% \geq 50\%$ ；
B—碱土膨润土；C—酸性膨润土；D—混合型膨润土： $(E_{Na^+} + E_{K^+})/CEC \times 100\%$ 、
 $(E_{Ca^{2+}} + E_{Mg^{2+}})/CEC \times 100\%$ 、 $(E_{Al^{3+}} + E_{H^+})/CEC \times 100\%$ 均小于50%

不同属性的膨润土其物理化学性质不同，结构也有区别。因此，可以根据其结构和性能的特征进行鉴别(见表1-4)。

(2) 属型划分及鉴别 属型分类是基于蒙脱石晶体化学的一种分类。根据八面体中离子置换的类型和数量以及层电荷来源、位置等可将膨润土划分为若干属型。Güven在1988年就根据电荷数和(四)八面体电荷数提出了膨润土的属型分类方案(见表1-5)，并且根据八面体阳离子的特征，应用Al-Mg/Al-Al/Al-Fe三角图进一步圈定了7种类型的范围(见图1-8)。

表 1-4 各属性膨润土的主要鉴别特征

蒙脱石属性	水中崩解特点	吸水率	膨胀性能	可塑性	胶体分散性能	电子显微镜分析	X射线衍射分析 $d(001)$	差热分析
钠基膨润土	强烈吸水膨胀软化,但不崩塌	高	好	强	有极高的分散能力,形成十分稳定的悬浮液,矿物可被分散成很薄的片	勉强可分辨的极薄鳞片,颗粒边界细部一般不易辨认,背景具棉絮状、云雾状、浑浊状、绒毛状	低层电荷型为 1.23nm; 高层电荷型为 1.26nm	低温吸热谷一般为单谷
钙-镁基膨润土	在水中崩塌成散粒状团块	中等	中等	中等	不易形成稳定的悬浮液,矿物颗粒常凝聚成集合体	矿物细鳞片状,常集聚成团块状或花絮状,轮廓清晰,边缘常具花旋状,背景较清晰,鳞片面较平直	低层电荷型,钙基 1.43nm、镁基 1.41nm; 高层电荷型,钙基 1.5nm、镁基 1.49nm	低温吸热谷为复谷
铝-氢基膨润土	水中急剧崩塌成片状	较低	差	弱	分散能力差	具六角形轮廓,鳞片面较平直,背景清晰	轮廓趋向模糊,衍射谱带扩大和扩散	单吸热谷

蒙脱石属性	热重分析	离子交换性能	pH 值	吸蓝量	$d(001)$ 面网间距变化	物理性能	湿压强度	热湿拉强度
钠基膨润土	第一阶梯曲线不明显,第二阶梯曲线较明显	Na^+ 对温度的敏感性差,阳离子交换总量和钠离子交换分量变化一致; 500℃ 以前阳离子黏着量较少, 600℃ 时仍能保持 60% 的交换能力	600 ~ 700℃ 时矿物中碱和碱土元素析出, pH 值回升	600℃ 时吸蓝量不变	700℃ 以后 $d(001)$ 接近 0.95nm	600℃ 后结构水开始析出,蒙脱石的物化性能丧失	500℃ 以前数值变化不大, 600℃ 左右强度降低约 50%	大于 20gf/cm ² , 500℃ 以前数值变化不大,到 600℃ 时尚能保持原强度的 60%
钙-镁基膨润土	第一阶梯曲线明显,第二阶梯曲线不明显	即使在 100℃ 时较长时间的加热 Ca^{2+} 也会产生黏着, 300℃ 时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 黏着, 500℃ 后阳离子交换能力急剧下降, 600℃ 时保持 25% 的交换能力	500 ~ 600℃ 时 pH 值回升	600℃ 时吸蓝量低,保留 1/3	300℃ 以后 $d(001)$ 接近 0.95nm	500℃ 后结构水开始析出,蒙脱石的物化性能丧失	400℃ 以前数值变化不大, 500℃ 左右强度降低约 50%	0~600℃ 时始终小于 10gf/cm ²

注: 1gf/cm² = 98.0665Pa。