

膨胀珍珠岩的改性方法及应用研究进展

白德忠 冯辉霞* 刘剑普 王跃毅 孔佩佩

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘要 膨胀珍珠岩是一种天然酸性玻璃质火山熔岩非金属矿产,资源丰富,价格低廉。根据应用膨胀珍珠岩的不同目的而采用不同的改性方法和改性剂,可改善其性能,并应用于各领域。综述了膨胀珍珠岩主要的改性方法以及在不同应用领域研究进展,并对其改性方法进行了展望。

关键词 膨胀珍珠岩,改性,应用

Progress in modification method and application of expanded perlite

Bai Dezhong Feng Huixia Liu Jianpu Wang Yueyi Kong Peipei

(School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Expanded perlite is a natural acidic volcanic lava non-metallic mineral with cheap and rich resource. According to the different application of expanded perlite with different modification methods and modifier, its performance can be improved so that it can be widely applied to various fields. The main modification methods and research progress of expanded perlite in different application fields were reviewed, and the modification methods of expanded perlite were also prospected.

Key words expanded perlite, modification, application

珍珠岩资源十分丰富,分布广泛^[1]。膨胀珍珠岩是一种天然酸性玻璃质火山熔岩非金属矿产,包括珍珠岩、松脂岩和黑曜岩,三者只是结晶水含量不同,在1000~1300℃高温条件下其体积迅速膨胀4~30倍。膨胀珍珠岩化学性质稳定,资源丰富,成本较低,广泛用于建筑、冶金、石油、机械、轻工、水电、铸造、医药、食品和农林园艺等领域^[2-4]。

1 膨胀珍珠岩的改性研究

膨胀珍珠岩表面含有亲水性基团,并呈极性,很容易吸附水分;而有机聚合物具有憎水性,因此两者之间的相容性比较差,界面难以形成良好的粘结。为了改善二者的相容性,增强相互间的结合力,需要采用适当的方法对膨胀珍珠岩进行改性处理。

膨胀珍珠岩改性主要有酸改性、表面活性剂改性、偶联剂改性和聚合物包覆改性。

1.1 酸改性

酸改性主要是将膨胀珍珠岩与一定浓度的酸溶

液混合,一定温度下搅拌一定时间后烘干得到酸改性的膨胀珍珠岩。酸中的氢离子可以取代膨胀珍珠岩层间的钙、镁、钾和钠等离子,使其具有活性氢原子,改善其表面特性,增大其微孔隙率,并可以清除分布于膨胀珍珠岩孔道内的碳酸盐等杂质,提高其性质。主要采用硫酸、硬脂酸等对膨胀珍珠岩进行表面改性处理。

王喜全等^[5]采用硫酸对膨胀珍珠岩进行表面改性,结果发现经硫酸改性后的膨胀珍珠岩对印染废水的处理效果明显改善,随着硫酸浓度的增加,化学需氧量(COD)和色度的去除率不断增加,吸附能力得到明显的增强。

Qi等^[6]通过硬脂酸来改性膨胀珍珠岩,并对改性前后的膨胀珍珠岩颗粒在不同的吸附条件下对水面柴油的吸附性能进行了研究。结果发现:利用溶液浸渍法可成功用硬脂酸改性膨胀珍珠岩颗粒表面,使其表面由亲水性变为疏水性,改性后膨胀珍珠岩颗粒的结构仍为无定型的片状结构。改性后的膨

基金项目:国家自然科学基金(21664009,51063003);国家科技部“科技人员服务企业行动项目”(2009GJG10041);甘肃省高校基本科研业务费项目(1105ZTC136)

作者简介:白德忠(1993-),男,硕士,研究方向为复合材料,化学功能材料。

联系人:冯辉霞(1966-),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为绿色高分子水处理剂,高分子复合材料。

胀珍珠岩颗粒在静态和动态油水系统中的油水选择性分别是未改性膨胀珍珠岩颗粒的 11.1~154.5 倍和 57.9~195.5 倍,说明硬脂酸改性后的膨胀珍珠岩颗粒的油水选择性显著提高。

1.2 表面活性剂改性

表面活性剂分子中含有两类性质完全不同的官能团,一端是具有亲水性的极性基团;另一端是具有亲油性非极性基团。用它处理膨胀珍珠岩时,表面活性剂的极性基团能吸附于珍珠岩颗粒的表面。如用各种脂肪酸、脂肪酸盐和长链烷基铵等对膨胀珍珠岩进行表面处理时,由于脂肪酸及其衍生物对珍珠岩颗粒表面的钙、镁等离子具有较强的亲和性,所以能在表面进行化学吸附,覆盖其粒子表面,形成一层亲油性的结构层,处理后的膨胀珍珠岩亲油疏水,与有机物具有良好的相容性。

王小治等^[7]用十六烷基三甲基溴化铵(CT-MAB)对膨胀珍珠岩进行表面修饰,研究了其对水中的对硝基苯酚的去除效果、吸附降解动力学以及最佳适用条件。结果发现:未改性的膨胀珍珠岩对对硝基苯酚的吸附去除能力很小,对其用 CTMAB 进行表面修饰后,去除率明显提高。

Roulia 等^[8]采用乳化剂来改性膨胀珍珠岩,研究了其在石油泄漏方面的潜在应用。研究结果表明:以膨胀珍珠岩作为乳化剂的载体,加入到油/水混合物中时,膨胀珍珠岩可以快速扩散至油/水混合物的表面,并能以乳液的形式吸收一部分油,进而对石油泄露快速处理;若仅仅是单纯的乳化剂,则无法达到这种效果,这可以减少乳化剂的大量浪费,降低成本,有很好的应用前景。

1.3 偶联剂改性

偶联剂分子中通常含有几类性质和作用不同的基团,能够改善膨胀珍珠岩等无机填料与聚合物之间的相容性,并增强填充复合体系中无机填料与聚合物基填料之间的界面相互作用。改性膨胀珍珠岩常用的偶联剂是硅烷类偶联剂。

硅烷偶联剂的一RO 官能团可在水中水解产生硅醇基,这一基团可与膨胀珍珠岩表面的二氧化硅(SiO_2)进行化学结合,或与覆盖在其表面的原有硅醇基团结合为一体,形成均相体系。这样既去除了 SiO_2 表面的水分,又与其中的氧原子形成硅醚键,从而使偶联剂另一端携带的一R'官能团牢固地覆盖在珍珠岩表面,形成了具有反应活性的保护膜。

为了将膨胀珍珠岩和硬泡聚氨酯两种不同的保温材料复合,宋跃军等^[9]先采用硅烷偶联剂 KH550

对膨胀珍珠岩颗粒进行表面处理,得到活性聚氨酯填充骨料,并测定了成型保温板件的密度、抗压强度和导热系数等。研究结果表明:当掺入不同类别的膨胀珍珠岩时,发现粒径较大的膨胀珍珠岩对复合材料抗压性能的提高优于粒径较小的,而在导热系数方面两者却相反。

孙顺杰等^[10]采用聚二甲基硅氧烷类有机硅憎水剂对膨胀珍珠岩进行了改性,并探讨了处理过程中有机硅憎水剂浓度以及烘干工艺对吸水率的影响。研究发现:用有机硅憎水剂处理后,膨胀珍珠岩吸水率下降明显。憎水剂浓度在 2%(wt,质量分数,下同)以下时,憎水剂浓度对膨胀珍珠岩吸水率影响较大。但憎水剂浓度超过 2%后,影响较小。

曹书勤等^[11]通过氨基三乙氧基硅烷对膨胀珍珠岩表面进行了修饰改性,研究其改性及吸附条件对 2,4-二硝基苯肼去除率的影响。结果发现:改性后膨胀珍珠岩对 2,4-二硝基苯肼的吸附能力明显比未改性的要好,去除率达到 80%以上。

1.4 聚合物包覆改性

将大分子量聚合物在一定溶剂中配成一定浓度的溶液,再加入适量的无机填料,在一定温度下搅拌一定时间,便可得到高聚物包覆的无机填料。

施卫平等^[12]采用聚合物改性剂对膨胀珍珠岩颗粒进行表面包覆改性,降低了膨胀珍珠岩的吸水率,消除了膨胀珍珠岩易吸水而降低保温性能的缺点;在膨胀珍珠岩表面形成了具有一定强度和韧性的聚合物膜,使其强度增加,从而解决了膨胀珍珠岩在运输和使用过程中易于破碎而使产品质量降低的问题,这有利于其工业化推广与应用。

张顺成等^[13]利用聚合物包覆膨胀珍珠岩制成改性珠粒,并将改性珠粒添加到水泥砂浆中制成保温砌块。研究了改性珠粒不同添加比例的保温砌块的密度、导热系数、吸水率以及强度的变化,结果发现通过膨胀珍珠岩制成的改性珠粒克服了传统的膨胀珍珠岩吸水性大、易粉化等缺陷。制成的保温砌块具有密度小、强度高和导热系数低等优点,可有效解决建筑砌块强度低、导热系数高的缺陷,是建筑保温材料的首选。

2 膨胀珍珠岩的应用研究

2.1 在建筑保温材料领域的应用

由于表面改性膨胀珍珠岩制品具有憎水性、结构完整的壳体,没有缝隙,不仅提高了保温质量,减少了热损失,而且防水性能好;即使保护层受到破

坏,也不会有水进入保温层内部。所以经表面改性的憎水膨胀珍珠岩制品用于热力工程中的管道和设备保温层以及墙体保温等建筑领域时,具有结构简单、经济、坚固耐用、施工速度快和保温效果好等特点,是理想而价廉的保温材料。

徐长伟等^[14]采用浸泡法制得憎水剂改性膨胀珍珠岩,在此基础上,通过加入防水剂和调整质量和体积配合比,研究了膨胀珍珠岩保温砂浆的吸水率、强度和干密度的变化规律。研究表明:经有机硅憎水剂改性后的膨胀珍珠岩的吸水率从290%降低到了90%;在最优质量和体积配合比条件下,加入膨胀珍珠岩专用防水剂,可以进一步降低膨胀珍珠岩保温砂浆的吸水率。韩金光等^[15]通过制备憎水气凝胶,然后用其对膨胀珍珠岩进行改性,制得纳米改性膨胀珍珠岩保温骨料,并研究了其在保温砂浆中的应用。研究发现改性后的膨胀珍珠岩的导热系数、筒压强度等性能明显提升。用该骨料制备保温砂浆的导热系数优于玻化微珠保温砂浆。Lu等^[16]报道了一种相变材料,将氧化石墨沉积在膨胀珍珠岩/石蜡复合材料的表面,制得膨胀珍珠岩/石蜡/氧化石墨相变材料。结果表明:这种三元复合材料的导热性明显提高,同时也可以防止石蜡在熔融后发生泄露,在热能储存领域有广泛的应用前景。

2.2 在催化领域的应用

光催化技术是具有发展前景的对环境污染处理较有效果的技术,能以较低的能源成本完全氧化有机物分子。 TiO_2 作为一种光催化剂,在光照下可催化氧化水中的有机污染物,使其迅速降解。而膨胀珍珠岩是一种轻质多孔材料,可以作为一种载体浮于溶液的液面。膨胀珍珠岩表面的 SiO_2 可以与 TiO_2 形成一种 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键,与单一的光催化剂相比,含有膨胀珍珠岩的光催化剂的热稳定性和比表面积都显著提高^[17],此外还可以增强空气/水界面的光催化剂的氧化作用^[18-19]。

冯玮琳等^[20]以膨胀珍珠岩为载体,通过溶胶-凝胶法将制得的掺钇(Y)的 γ -三氧化二铁(Fe_2O_3)溶胶负载于膨胀珍珠岩上进行改性,得到具有软磁性的膨胀珍珠岩载体;又通过溶胶-凝胶法负载Y、锆(Zr)共掺杂的 TiO_2 ,制得可见光响应的磁性漂浮型Y-Zr/ TiO_2 /膨胀珍珠岩复合光催化剂。并研究了复合光催化剂对砷(As)的吸附能力和光催化氧化能力。结果表明:Y-Zr/ TiO_2 /膨胀珍珠岩复合光催化剂在 $\text{pH}=9$ 条件下,对As的去除率最高;复合光催化剂使用5次后去除率仍达到原去除率的80%

以上,具有良好的重复使用性能。

Jahanshahi等^[21]以膨胀珍珠岩为催化剂,在无溶剂的情况下,合成了5位取代的1H-四唑。这种方法产率高、反应时间短、操作简单,大大提高了合成效率。Xue等^[22]将膨胀珍珠岩引入B-N共掺杂的 TiO_2 ,通过溶胶-凝胶法合成了B-N- TiO_2 /EP光催化剂。结果表明:优化后的这种催化剂的比表面积 $99.23\text{m}^2/\text{g}$,孔径 33.39nm ,具有高的催化活性。

2.3 在吸附领域的应用

随着社会的发展,环境污染问题逐渐突出,尤其人类赖以生存的水土资源污染日益严重。被污染的土壤、水体中主要含有放射性元素、重金属离子以及各种有毒的有机污染物。膨胀珍珠岩由于其独特的物理化学性质、价格低廉和吸附能力强等特点,在降解土壤污染物、废水处理等领域具有广阔的应用前景。

Akkaya^[23]合成了一种新型的聚(丙烯酸胺-膨胀珍珠岩)复合材料,在离子浓度、 pH 、温度和时间等因素下,研究了复合材料对去除水溶液中放射性元素铀酰阳离子(UO_2^{2+})和钍离子(Th^{4+})的吸附动力学和吸附热力学。结果表明:其吸附动力学符合假二级动力学,速率控制步骤为化学吸附。卢芳慧等^[24]以膨胀珍珠岩为载体,四氯化钛为前驱体,利用水解沉淀法,在膨胀珍珠岩颗粒上负载了 TiO_2 粒子。经煅烧得到锐钛矿型的纳米- TiO_2 /膨胀珍珠岩复合材料。研究结果发现该复合材料对水体中的污染物罗丹明B的降解率达到99.67%。Broxtermann等^[25]将膨胀珍珠岩引入泡沫塑料体系中,报道了一种新的制备多孔EP/A356复合泡沫塑料的方法。研究结果发现,经过二次压实的膨胀珍珠岩粒子降低了密度,材料的能量吸收率明显提高。

2.4 其他领域应用

膨胀珍珠岩除了在建筑保温、催化和吸附等领域应用广泛外,还在功能涂料、吸声材料等领域也有应用。王继梅等^[26]通过选用不同类型的膨胀珍珠岩,将其作为涂料的添加材料添加到涂料中,配制成厚质涂料。进而研究了膨胀珍珠岩的类型与涂料吸放湿性能的关系。研究结果发现:使用膨胀珍珠岩制备的涂料均具有不同程度的吸湿和放湿性能,而未完全发泡膨胀珍珠岩涂料的吸湿性最高,憎水膨胀珍珠岩的吸湿性能最低。Karaca等^[27]首次将膨胀珍珠岩添加至聚酯长丝纱结构中,含有膨胀珍珠岩织物的吸水性、耐热性及吸声性能都比未添加膨

胀珍珠岩的性能要好。

刘新海等^[28]以膨胀珍珠岩尾矿为原料,通过超细粉碎、表面化学改性等工艺进行深加工,制备出性能优良的功能性矿物填料。通过填充聚氯乙烯和橡胶材料,发现改性后的膨胀珍珠岩尾矿粉体填充性能很突出。

另外,膨胀珍珠岩还可用于无土栽培、盐碱化土壤改良和塑料大棚种植等领域^[29]。

3 展望

在膨胀珍珠岩改性方面,主要是利用表面活性剂和硅烷偶联剂对其进行改性,而其他领域报道的较少,尤其是在酸改性以及碱改性方面;因此未来科研人员可对其进行更加深入的研究。

改性后的膨胀珍珠岩可作为填料应用于建筑保温、催化和吸附等领域。随着现代社会对环保及节能意识的提高,对材料的性能要求也越来越高。因此,开发高技术含量、多样化,满足不同领域需求的产品,是未来膨胀珍珠岩行业的发展方向。

参考文献

- [1] Marcia K, McNutt D. Mineral commodity summaries 2011 [M]. Reston: United States Geological Survey, 2011, 3: 117.
- [2] 郑水林. 非金属矿物材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 199-205.
- [3] 邹伟斌. 膨胀珍珠岩保温材料及其应用 [J]. 四川水泥, 2008 (5): 15-16.
- [4] 付冬平, 黄树华, 牛建东. 膨胀珍珠岩预处理的八种方法 [J]. 上海建材, 2002 (5): 35-36.
- [5] 王喜全, 范诗迎. 不同改性膨胀珍珠岩处理印染废水的试验研究 [J]. 安全与环境工程, 2014, 21 (2): 80-84.
- [6] Qi P S, Lin N, Liu Y Z, et al. Improvement of oil/water selectivity by stearic acid modified expanded perlite for oil spill clean up [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2013, 18 (4): 500-507.
- [7] 王小治, 高芃芃, 葛晓梅, 等. CTMAB/TiO₂ 表面修饰膨胀珍珠岩光催化降解水中对硝基苯酚 [J]. 环境科学研究, 2010, 23 (6): 768-773.
- [8] Roulia M, Chassapis K, Fotinopoulos C, et al. Dispersion and sorption of oil spills by emulsifier-modified expanded perlite [J]. Spill Science & Technology Bulletin, 2003, 8 (5): 425-431.
- [9] 宋跃军, 路永华, 陈杰, 等. 膨胀珍珠岩/硬泡聚氨酯复合材料改性及物理性能的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34 (1): 232-236.
- [10] 孙顺杰, 张琳, 刘天池, 等. 憎水型膨胀珍珠岩制备过程中吸水率影响因素探讨 [J]. 化学建材, 2008, 24 (5): 32-33.
- [11] 曹书勤, 刘畅, 茹晶. 珍珠岩表面改性及对 2,4-二硝基苯肼的吸附研究 [J]. 非金属矿, 2008, 31 (5): 66-68.
- [12] 施卫平, 王小山, 王智宇, 等. 聚合物改性膨胀珍珠岩及其制备

方法: 中国, 101139180 [P]. 2012-05-30.

- [13] 张顺成, 郎建峰, 李小江, 等. 聚合物水泥包覆膨胀珍珠岩制备保温砌块的研究 [J]. 混凝土与水泥制品, 2011 (5): 53-55.
- [14] 徐长伟, 马世方, 陈勇, 等. 膨胀珍珠岩保温砂浆防水性研究 [J]. 混凝土, 2015 (9): 110-112.
- [15] 韩金光, 李珠, 贾冠华. 膨胀珍珠岩的纳米气凝胶改性及其应用 [J]. 科学技术与工程, 2016, 16 (12): 136-140.
- [16] Lu Z, Hou D, Xu B, et al. Preparation and characterization of an expanded perlite/paraffin/graphene oxide composite with enhanced thermal conductivity and leakage-bearing properties [J]. Rsc Advances, 2015, 5 (130): 107514-107521.
- [17] Długosz M, Waś J, Szczubiałka K, et al. TiO₂-coated EP as a floating photocatalyst for water purification [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (19): 6931-6938.
- [18] Magalhães F, Lago R M. Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes [J]. Solar Energy, 2009, 83 (9): 1521-1526.
- [19] Xing Z, Zhou W, Du F, et al. A floating macro/mesoporous crystalline anatase TiO₂ ceramic with enhanced photocatalytic performance for recalcitrant wastewater degradation [J]. Dalton Transactions, 2014, 43 (2): 790-798.
- [20] 冯玮琳, 谢英豪, 潘湛昌, 等. Y-Zr/TiO₂/膨胀珍珠岩模拟太阳光下催化氧化水体中 As (Ⅲ) [J]. 水处理技术, 2013, 39 (11): 45-48.
- [21] Jahanshahi R, Akhlaghinia B. Expanded perlite: an inexpensive natural efficient heterogeneous catalyst for the green and highly accelerated solvent-free synthesis of 5-substituted-1H-tetrazoles using [bmim] N₃ and nitriles [J]. Rsc Advances, 2015, 5 (126): 104087-104094.
- [22] Xue H, Jiang Y, Yuan K, et al. Floating photocatalyst of B-N-TiO₂/expanded perlite: a sol-gel synthesis with optimized mesoporous and high photocatalytic activity [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29902.
- [23] Akkaya R. Removal of radioactive elements from aqueous solutions by adsorption onto polyacrylamide-expanded perlite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study [J]. Desalination, 2013, 321 (15): 3-8.
- [24] 卢芳慧, 桂经亚, 宋兵, 等. 纳米-TiO₂/膨胀珍珠岩复合光催化材料的制备与表征 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32 (4): 754-757.
- [25] Broxtermann S, Taherishargh M, Belova I V, et al. On the compressive behaviour of high porosity expanded perlite-metal syntactic foam (P-MSF) [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 691: 690-697.
- [26] 王继梅, 冀志江, 王静, 等. 膨胀珍珠岩在功能涂料领域的应用研究 [J]. 中国建材科技, 2009 (3): 63-65.
- [27] Karaca E, Omeroglu S, Akcam O. Investigation of the effects of perlite additive on some comfort and acoustical properties of polyester fabrics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (16): 43128.
- [28] 刘新海, 沈上越, 李一波. 珍珠岩尾矿表面改性与应用试验 [J]. 中国矿业, 2003, 12 (11): 50-52.
- [29] 陆凯安. 膨胀珍珠岩及其制品的新用途和发展趋势 [J]. 新型建筑材料, 2007, 34 (7): 72-74.

收稿日期: 2016-10-01

修稿日期: 2017-12-13