

Review on Research Progress of Bentonite

Yaozu Zhang^{1,2}

¹School of Geology and Geophysics, Missouri University of Science and Technology, Missouri USA

²School of Earth Sciences, Yangtze University, Jingzhou Hubei

Email: yaozuzhang@outlook.com

Received: June 5th, 2019; accepted: June 20th, 2019; published: June 27th, 2019

Abstract

Bentonite is a kind of non-metallic mineral with montmorillonite as its main mineral composition. Since its discovery by American geologists in 1898, it has been widely used in more than 100 departments in 24 fields of industrial and agricultural production, with more than 300 products. In this paper, the classification, characteristics and distribution of bentonite mineral deposits are reviewed. In addition, the progress of organobentonite modification and its application in paint, cosmetics, coatings, inks, asphalt treatment and other industrial fields are introduced. This paper can provide reference for bentonite researchers in various fields.

Keywords

Bentonite, Water Treatment, Agriculture and Industry, Waterproofing Works, the Research Progress

膨润土研究进展综述

张祖尧^{1,2}

¹美国密苏里科技大学地质与地球物理学院, 美国 密苏里州

²长江大学地球科学学院, 湖北 荆州

Email: yaozuzhang@outlook.com

收稿日期: 2019年6月5日; 录用日期: 2019年6月20日; 发布日期: 2019年6月27日

摘要

膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产, 被称为“万能土”。从1898年美国地质学者发现以来, 在工农业生产24个领域100多个部门中得到广泛应用, 有300多个产品。本文较为全面地综述了膨润土矿藏的分类、特点及产地分布, 以及膨润土在防水工程、水处理、钻井以及农业生产等几个重要领域的

文章引用: 张祖尧. 膨润土研究进展综述[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(3): 496-501.

DOI: 10.12677/aep.2019.93069

研究进展。此外,还简介了有机膨润土改性的进展和在油漆、化妆品、涂料、墨水、沥青处理等工业各领域中的应用情况。本文可为各领域的膨润土研究人员提供参考。

关键词

膨润土, 水处理, 农业与工业, 防水工程, 研究进展

Copyright © 2019 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产[1]。1898年美国地质学者 Knighl 在美国怀俄明州落基山河附近发现了一种绿黄色吸水膨胀的粘土物质,由于产地为“Fort Beton”,因而取名膨润土(Betonite)[2]。膨润土也叫斑脱岩或膨土岩,膨润土的主要矿物功效成分是蒙脱石,高品位的含量在 85%~90%,膨润土的一些性质也都是由蒙脱石所决定的。蒙脱石结构是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2:1 型晶体结构,由于蒙脱石晶胞形成的层状结构存在某些阳离子,如 Cu、Mg、Na、K 等,且这些阳离子与蒙脱石晶胞的作用很不稳定,易被其它阳离子交换,故具有较好的离子交换性。国外已在工农业生产 24 个领域 100 多个部门中应用,有 300 多个产品。因而人们称之为“万能土” [3]。

本文简介了膨润土矿藏的分类、特点及产地分布,以及在钻井、防水工程、水处理及农业生产等领域研究进展。

2. 膨润土矿藏简介

膨润土也叫斑脱岩,皂土或膨土岩。我国开发使用膨润土的历史悠久,原来只是作为一种洗涤剂(四川仁寿地区数百年前就有露天矿,当地人称膨润土为土粉)。真正被广泛使用却只有百年历史。膨润土防水毯(GCL)于 20 世纪 80 年代研制成功,并于 80 年代后期首次应用于美国伊利诺斯州的一处垃圾填埋场,随后陆续在其他防水工程中得到广泛应用。90 年代美国材料实验室研究协会(ASTM)开始制定膨润土防水毯相关试验标准,并不断对其进行修改和完善。当前很多发达国家已经拥有该产品成熟的生产工艺及广泛使用的工程实践。国内于 20 世纪末开始引进并研发同类型产品,并将其主要应用于市政公路铁路水利环保及工业与民用建筑中的地下防水施工等各类防渗工程中。GCL 最初被应用于垃圾填埋场工程中,其后随着应用范围的不断扩大以及生产技术的逐步提高,逐渐发展成为类型众多的 GCL 相关产品,并且产品质量和性能也得到极大改善。GCL 材料施工简便,而且表现出更为优良的防渗效果,因此在土木工程的防渗领域得到广泛的推广和应用,发展前景广阔。

我国开发使用膨润土的历史悠久,原来只是作为一种洗涤剂。四川仁寿地区数百年前就有露天矿,当地人称膨润土为土粉。其实膨润土的主要矿物成分是蒙脱石,含量在 85%~90%,膨润土的一些性质也都是由蒙脱石所决定的。蒙脱石可呈各种颜色如黄绿、黄白、灰、白色等等。可以成致密块状,也可为松散的土状,用手指搓磨时有滑感,小块体加水后体积胀大数倍至 20~30 倍,在水中呈悬浮状,水少时呈糊状。蒙脱石的性质和它的化学成分和内部结构有关。层间阳离子为 Na^+ 时称为钠基膨润土;层间阳离子为 Ca^{2+} 时称钙基膨润土;层间阳离子为 H^+ 时称氢基膨润土(活性白土、天然漂白土-酸性白土);层间阳离子为有机阳离子时称有机膨润土。

膨润土矿是一种多种用途的重要非金属矿产,其质量和应用领域主要取决于其中蒙脱石含量和属性类型及其晶体化学特性。因而,其开发利用必须因矿而异,因作用而异。如生产活性白土,钙基转钠基,供石油钻探用的钻井注浆,代替淀粉用于纺纱、印染的浆料,建材上用内外墙涂料,制备有机膨润土,用膨润土合成 4A 沸石、生产白炭黑等等。

膨润土世界总储量为 13×10^5 kt。主要生产膨润土的国家有美国、中国、俄罗斯、意大利、希腊、印度和德国等[4]。我国的膨润土储量仅次于美国居世界第 2 位,现开采量为 2000 kt,主要集中在东北及东部沿海各省,如辽宁、吉林、浙江、山东、江苏、新疆、四川、河南、广西、内蒙等地区。据考察膨润土资源遍布 2 个省区近 80 个县,有 400 多处矿点,但其中较好的具有实用价值的是辽宁黑山、吉林九台、浙江临安、新疆托克逊、四川仁寿、安徽繁昌、山东胶州、甘肃金昌、内蒙古兴和等。

3. 膨润土在防水工程中的应用进展

膨润土防水毯(GCL)于 20 世纪 80 年代研制成功,并于 80 年代后期首次应用于美国伊利诺斯州的一处垃圾填埋场,随后陆续在其他防水工程中得到广泛应用[5] [6] [7]。90 年代美国材料实验室研究协会(ASTM)开始制定膨润土防水毯相关试验标准,并不断对其进行修改和完善。当前很多发达国家已经拥有该产品成熟的生产工艺及广泛使用的工程实践。国内于 20 世纪末开始引进并研发同类型产品,并将其主要应用于市政、公路、铁路、水利、环保及工业与民用建筑中的地下防水施工等各类防渗工程中[8] [9]。GCL 最初被应用于垃圾填埋场工程中,其后随着应用范围的不断扩大以及生产技术的逐步提高,逐渐发展成为类型众多的 GCL 相关产品,并且产品质量和性能也得到极大改善。国外关于 GCL 的工程应用实践表明,即使按照行业检测标准进行检验达标的 GCL,将其应用于实际工程之后仍会出现一些工程问题[10] [11] [12] [13]。造成这些问题的原因包括复杂的现场环境条件、工程设计的失误以及 GCL 材料类型选择不当等引起的。对于垃圾填埋场底部衬里,由于任何原因引起的衬里渗漏问题都将造成严重的工程事故。

王涛于 2010 年通过收集国外相关工程资料,认为在 GCL 质量符合国家检测标准规范条件下,被应用于实际工程中仍不可避免地产生一些工程适用性问题,主要原因包括:GCL 与包封液体或固体间的兼容性问题;包封液体在 GCL 中的渗透特性;GCL 与上覆层材料的厚度以及兼容性问题;GCL 下覆层地基的设计及处理;GCL 的整体稳定性问题;施工过程中以及工程完成后 GCL 的物理破坏问题;设计方案以及 GCL 材料类型的选择[14]。

GCL 材料施工简便,而且表现出更为优良的防渗效果,因此在土木工程的防渗领域得到广泛的推广和应用,发展前景广阔。

4. 膨润土在水处理中的应用研究进展

蒙脱石可呈各种颜色如黄绿、黄白、灰、白色等等。可以成致密块状,也可为松散的土状,用手指搓磨时有滑感,小块体加水后体积胀大,在水中呈悬浮状,水少时呈糊状。蒙脱石有吸附性和阳离子交换性能,可用于除去石油的毒素、汽油和煤油的净化、废水处理。

4.1. 膨润土作为吸附剂的应用

2019 年,熊小红等采用阳离子插层法制备了 $TiCl_4$ 改性的钠基膨润土(Ti-Na-bent),并研究了 Ti-Na-bent 对 U(VI)和 Th(IV)的吸附性能[15];骆溢超等研究了采用煅烧法制备铁钛改性钠基膨润土并用于从溶液中吸附 Th(IV)的影响[16]。董华绘等以盐酸、醋酸和磷酸为改性剂,对膨润土进行酸改性。借助扫描电镜和 X 射线衍射分析,研究了酸的种类对膨润土微观结构的影响;采用批量吸附试验,对比经

不同酸改性前后膨润土对重金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附性能。结果表明：在对膨润土进行酸改性处理时，酸的种类对酸处理后膨润土的微观结构及重金属吸附性能有显著影响。醋酸改性使膨润土的层间距增加较盐酸和磷酸显著。盐酸、醋酸、磷酸改性处理均会导致膨润土对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 的吸附能力出现不同程度的降低，其中，经磷酸处理后，膨润土对 Zn^{2+} 的吸附容量从原来的 21.02 mg/g 骤降至 1.59 mg/g [17]。

孙家寿等利用膨润土复合吸附剂和活性炭处理大冶钢厂煤气洗涤废水，取得了较好的效果[18]。结果表明，COD 的去除率可达 99.5%，酚的去除率可达 99.7%，油的去除率可以达到 100%，SS 的去除率达 100% 以及色度的去除率达到 99.8%。赵晓明等采用碳酸钠、氯化铝对天然膨润土进行改性，研究了改性膨润土去除水中 Cr(VI)的机理和适用条件[19]。James A. Smith 和 Adina Galan 对膨润土的有机改性和有机改性膨润土处理水中有机污染物作了较详细的研究王连军等应用高温焙烧法、酸改性法和盐改性法来改性膨润土[20]。研究结果表明：天然膨润土经过高温焙烧、酸或盐改性处理后，对废水 COD 的去除率和脱色率都有所提高，王连军等应用高温焙烧法、酸改性法和盐改性法来改性膨润土[21]。

4.2. 膨润土作为絮凝剂的应用

张法军等用膨润土作为原料，经过活化后生产 HB 絮凝剂，处理味精废水，COD 的去除率可达到 36%。所产生的污泥经过测试不含有毒物质，蛋白质的质量分数为 42%，可用作优质饲料的添加剂[22]。

小结：用膨润土作为废水处理的吸附材料，具有许多优点：1) 储藏量大，价格低廉而且容易获得；2) 改性或活化的方法相对简单；3) 可以去除水中无机的和有机的污染物；4) 具有比较高的物理、化学和生物稳定性；5) 比较容易再生。此外，用改性后的膨润土作为絮凝剂，处理有机废水的效果也有较为明显的提高。所产生的“有机污泥”可以再利用。

综上所述，膨润土在废水处理中有着广采用改性膨润土作为吸附剂处理废水，膨润土的改性方法和再生方法是关键。膨润土的有效改性方法和再生方法是今后科研的重点[23]。

4.3. 地下水修复中的应用

美国采用季铵盐表面活性剂改性的膨润土和土壤，比天然粘土矿物和土壤去除有机污染物的能力高出几十至几百倍，能有效遏制有机污染物在环境中的迁移，是一种简单、有效、经济使用的环境修复工具。可有效截住流动的有机污染物，将其固定在吸附区，从而控制污染物在地下水中的迁移。再利用自然界中存在的微生物或化学方法降解或除去富集在吸附区的有机污染物，沉底消除地下水的有机污染。

美国自 20 世纪 70 年代以来，在地下水污染治理技术上取得了很大的进展。采用季铵盐类表面活性剂改性的膨润土和土壤比天然粘土矿物和土壤去除有机污染物的能力高出几十至几百倍，能有效遏制有机污染物在环境中的迁移[24]。

5. 膨润土在钻井液中的应用进展

钻井液常用造浆粘土的主要成份为蒙脱石这类粘土在温度不太高的情况下具有良好的造浆性能但在高温情况下，泥浆性能变化很大，滤失量增大，流变性难以控制，这是粘土的结构所决定的[25]。

目前发展方向是低膨润土螯合物钻井液和完井液，最大的优点就是能够控制膨润土对于储层的影响，可以将膨润土的含量降低到尽可能低的程度，使得对储层的伤害降低到最小，与此同时，不影响钻完井和完井液的性能，降低了钻完井后期开发改造费用。缺点是成本较高[26]。

6. 生物改性膨润土在农业领域的研究进展

膨润土含有土壤中多种缺失微量元素，是天然的保水材料。元丰源等将提纯的膨润土与有机生物玉

米秸秆粉复合改性, 增加其比表面和孔隙率, 有利于生防菌固定存活生长, 使颗粒遇水较多时不崩解, 且能使生防菌进入膨润土秸秆复合材料结构中包埋固定, 为土壤和生防菌提供更多营养[27]。

膨润土中含有镁、铜、铝、锰、锌、钴、氯等, 是畜禽所必需的常量和微量元素。科学家已查明, 膨润土有些元素还是生命活动中酶、激素和各种活性物质的重要组成部分, 它将会成为生产绿色肉食品的新型饲料添加剂。膨润土不仅对畜禽的肉质无污染、无药残, 而且对人体无危害。张瑛等在饲料中添加膨润土进行饲养试验, 取得很好效果[28]。

由于膨润土价格低廉, 且具有良好的吸附、润滑、粘合及膨胀等理化特性, 因此常被用作饲料的添加剂、黏合剂来使用。目前我国还缺乏饲料用膨润土的相关质量标准。赵兵兵等分析了矿样中的重金属含量, 发现了其中有害元素(铅、汞、砷、氟、)认为应该加强饲料用膨润土的质量检测和监管工作, 以保障饲料产业的良性发展[29]。

7. 有机膨润土的研究进展

朱利中等分别采用氯化十六烷基吡啶(CPC)和溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)改性膨润土, 研究了制备有机改性膨润土的适宜条件及其对吸附苯酚性能的影响[30]。

有机膨润土用于油漆是一种良好的防沉剂; 用于高温润滑脂是理想的增稠剂; 用于铸型涂料可作悬浮剂; 用于纺织工业, 可提高纤维织物的着色能力和性能。此外, 有机膨润土用于钻井工业油包水泥浆和抗高温解卡剂, 可提高钻井速度和降低事故; 在化妆品方面, 用来作护发油、口红、眼睑化妆品; 在其它方面, 如树脂硬化、塑料着色、墨水、圆珠笔油、鞋油、铁皮食品罐头内壁涂料、公路沥清处理等, 国外已有普遍的应用, 近年来, 在国内, 有机膨润土的开发应用, 也越来越受到国内同行的重视。由于正处于起步阶段, 许多用途还有待进一步开发, 但必须肯定的是, 用普通膨润土改性制备有机膨润土, 开发利用有着巨大的潜力。

参考文献

- [1] 王昱环, 王艳琳, 连立娟, 杨丽. 膨润土中重金属的检测[J]. 科学大众(科学教育), 2012(7): 177.
- [2] 王贵领, 赵经贵, 赵杰, 杨培霞. 膨润土深度开发产品的制备及研究现状[J]. 化学工程师, 2003(2): 43-45.
- [3] 莫宇. 膨润土在干混砂浆中的应用[J]. 四川水泥, 2017(5): 328.
- [4] 王重. 有机膨润土的研究[J]. 贵州化工, 1999(4): 9-11.
- [5] Schubert, W.R. (1987) Bentonite Matting in Composite Lining System. *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, **13**, 784-796.
- [6] 周春生, 柴建华, 史海滨, 等. 水质对膨润土防水毯防渗效果影响研究[J]. 节水灌溉, 2006(6): 27-30.
- [7] 周建根, 明杰. 膨润土防水毯施工技术[J]. 施工技术, 2006, 35(10): 25-26.
- [8] 卢宏波. 膨润土防水毯在大型人工湖的应用实例[J]. 新型建筑材料, 2009, 36(5): 73-76.
- [9] 李保川. 膨润土防水毯在国家环保总局履约中心楼地下防水工程中的应用简介[J]. 中国建材, 2007(11): 86-88.
- [10] Ruhl, J.L. and Daniel, D.E. (1997) Geosynthetic Clay Liners Permeated with Chemical Solutions and Leachates. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **123**, 369-381. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(1997\)123:4\(369\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1997)123:4(369))
- [11] Viswanadham, B.V.S., Jessberger, H.L., Rao, G.V., et al. (1999) Geosynthetic Clay Liners Subjected to Differential Settlement. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **125**, 159-167. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(1999\)125:2\(159\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(1999)125:2(159))
- [12] Boardman, B.T. and Daniel, D.E. (1996) Hydraulic Conductivity of Desiccated Geosynthetic Clay Liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, **122**, 204-208. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:3\(204\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:3(204))
- [13] Benson, C.H., Thorstad, P.A., Jo, H.-Y., et al. (2007) Hydraulic Performance of Geosynthetic Clay Liners in a Landfill Final Cover. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **133**, 814-827. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2007\)133:7\(814\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2007)133:7(814))

- [14] 王涛. 膨润土防水毯实际工程问题及应用进展综述[J]. 施工技术, 2010, 39(增刊): 401-405.
- [15] 熊小红, 周盈, 毛庆云, 周佳玮, 袁雅虹, 罗太安, 耿彦霞, 陈泉水. TiCl_4 改性钠基膨润土的制备及其对 U(VI) 和 Th(IV) 的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(4): 439-444.
- [16] 骆溢超, 林周梁, 王魏, 王世威, 罗太安, 陈泉水. 铁钛改性膨润土吸附水中 Th(IV) 的性能研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2): 123-128.
- [17] 董华绘, 齐瑞石, 王晓焕, 赵永德. 酸改性对膨润土结构及重金属吸附性能的影响[J]. 非金属矿, 2019, 42(2): 97-99.
- [18] 孙家寿, 余斌. 膨润土复合吸附剂处理煤气洗涤废水研究[J]. 非金属矿, 1994(1): 37-39.
- [19] 赵晓明, 等. 改性膨润土在去除水中 Cr(VI) 的实验研究[J]. 污染防治技术, 1999, 12(2): 107-108.
- [20] Smith, J.A. and Galan, A. (1995) Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water. *Environmental Science & Technology*, **29**, 685-692. <https://doi.org/10.1021/es00003a016>
- [21] 王连军, 等. 膨润土的改性研究[J]. 工业水处理, 1999, 19(1): 9-11.
- [22] 张法军, 张作舟. 膨润土絮凝剂在味精废水处理中的应用[J]. 非金属矿, 1993(3): 38-40.
- [23] 张富韬, 方邵明, 松全元. 膨润土在废水处理中的应用综述[J]. 工业水处理, 2003, 23(6): 11-13.
- [24] 陈爽, 高文翰. 膨润土改性及其应用展望[J]. 中国环境管理丛书, 2008(2): 27-28.
- [25] 王冲敏, 卢小川, 郝彬彬. 钻井液用累托土的研究与应用现状[J]. 内蒙古石油化工, 2014, 40(21): 16-19.
- [26] 白海鹏. 保护油气层钻井和完井液现状与发展趋势[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(23): 95-96.
- [27] 亓丰源, 陈曦, 何泼, 常艳菊. 生物改性膨润土在农业领域的应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2011(4): 12-13.
- [28] 张瑛. 膨润土在畜牧业上的应用[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2003(6): 64.
- [29] 赵兵兵. 膨润土在饲料中的应用及科学检测分析[J]. 农民致富之友, 2016(14): 268.
- [30] 朱利中, 等. 有机膨润土吸附苯酚的性能及其在水处理中的应用初探[J]. 中国环境科学, 1994, 14(5): 347-349.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org