



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102350301 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 15

(21) 申请号 201110186673. 7 *C02F 1/28* (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 07. 05 *C02F 1/40* (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院广州地球化学研究所
地址 510640 广东省广州市天河区五山科华街 511 号中国科学院广州地球化学研究所

(72) 发明人 朱建喜 王通 卿艳红 魏景明
朱润良 陶奇 袁鹏 何宏平

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 谭英强

(51) Int. Cl.

B01J 20/16 (2006. 01)

B01J 20/22 (2006. 01)

B01J 20/30 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种有机改性膨胀蛭石

(57) 摘要

本发明一种有机改性膨胀蛭石,技术方案为:加热天然蛭石,自然冷却后制得膨胀蛭石;将膨胀蛭石投入水中,制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;往膨胀蛭石悬浊液中缓慢加入两性离子表面活性剂的水溶液,同时搅拌 10~300min;将上一步所制得产物过滤,室温下晾干,获得有机改性膨胀蛭石。该蛭石不仅对有机烃类碳氢化合物、脂类等有机化合物的吸附、容留以及固定能力大大增强,且相对密度小,投入水体中可浮于水面,方便机械捕捞,能很好的运用于溢油处理中。制备不需经过复杂的合成过程,通过膨胀蛭石与两性离子表面活性剂在温和反应条件下即可进行,无需添加酸碱介质,蛭石和所选用的两性离子表面活性剂均为环境友好型物质,整体制备过程低能耗无污染。

1. 一种有机改性膨胀蛭石,其制备方法包括如下步骤:
 - 1) 加热天然蛭石,自然冷却后制得膨胀蛭石;
 - 2) 将膨胀蛭石投入水中,制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;
 - 3) 往膨胀蛭石悬浊液中缓慢加入两性离子表面活性剂的水溶液,同时搅拌 10~300 min;
 - 4) 将上一步所制得产物过滤,室温下晾干,获得有机改性膨胀蛭石。
2. 根据权利要求 1 所述的一种有机改性膨胀蛭石,其特征在于:所述的天然蛭石粒径 ≥ 2 mm。
3. 根据权利要求 1 所述的一种有机改性膨胀蛭石,其特征在于:加热温度为 300~550℃,时间为 10~120 min。
4. 根据权利要求 1 所述的一种有机改性膨胀蛭石,其特征在于:所述的两性离子表面活性剂的水溶液中,两性离子表面活性剂质量为膨胀蛭石质量的 5%~50%。
5. 根据权利要求 1 所述的一种有机改性膨胀蛭石,其特征在于:所述的两性离子表面活性剂分子在 pH 为 3~11 条件下同时具有阴阳两性离子。
6. 根据权利要求 1 所述的一种有机改性膨胀蛭石,其特征在于:所述的两性离子表面活性剂是磺基甜菜碱,其化学式为 $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$,式中,R 为 12~18 个碳原子长度的烷基。
7. 根据权利要求 6 所述的一种有机改性膨胀蛭石,其特征在于:使用的两性离子表面活性剂是 3-磺丙基十二烷基二甲基甜菜碱、3-磺丙基十四烷基二甲基甜菜碱、3-磺丙基十六烷基二甲基甜菜碱、3-磺丙基十八烷基二甲基甜菜碱。
8. 一种溢油污染的处理方法,其特征在于:用权利要求 1~7 任意一项所述的蛭石作为吸附材料,投入水体中 1~24 小时后机械打捞回收。

一种有机改性膨胀蛭石

技术领域

[0001] 本发明涉及层状硅酸盐纳米复合材料和环境矿物材料技术领域,尤其是涉及一种用两性离子表面活性剂有机改性的膨胀蛭石及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着我国经济的快速发展,石油开采、储存、运输量大大增加,导致我国近年来溢油事件、有机污染事件频繁发生,环境问题日益突出,各种事故发生后大量油类物质和有毒有害有机物向周围土壤、水体迁移扩散,严重破坏了生态环境、人民健康及社会安全产生。在溢油处理中,吸附法是一种重要的物理化学方法。聚乙烯、聚氨脂泡沫、聚苯乙烯纤维以及一些天然吸附剂如麦秆、玉米棒、木质纤维、锯末乃至动物毛发等也被用于溢油污染的防治,这些天然吸附剂具有经济、可生物降解的优点,但浮性差、吸油率低,疏水性也相对较差。因此,研制选择性好、易再生、易收集、价格低廉以及环境友好型吸附剂是溢油污染处理的一个重要目标。

[0003] 蛭石是一种天然、无毒的矿物质,是一种储量丰富,价格低廉的非金属矿产资源。蛭石是由硅氧四面体和铝氧八面体组成的 2:1 型的层状铝硅酸盐矿物,层间域中含有水分子和可交换的阳离子,具有良好的阳离子交换性和吸附性。由于蛭石层间大量水分子的存在,在高温作用下会迅速汽化膨胀,导致片层撑开。蛭石受热膨胀后体积可增大 15~25 倍,甚至可以达到 40 倍。因此膨胀蛭石的相对密度小,是最轻的矿物之一。大颗粒膨胀蛭石由于疏松的结构,投入水体中可长时间浮于水面,方便机械捕捞和分离。天然蛭石和膨胀蛭石具有较强的极性表面,因此表面亲水憎油,但通过一定的有机表面活性剂的改性,能够将其表面疏水性提高,提高对有机烃类碳氢化合物、脂类等有机化合物的吸附、容留以及固定能力,可用于对溢油、漏油等污染的及时控制以及含油废水的处理,提高吸附效率,简化处理工序吸附能力。

[0004] 近年来出现的对蛭石有机改性的报道和专利主要集中于对蛭石原矿矿粉的插层改性,而对于大粒径膨胀蛭石有机改性研究尚未见报道。传统的有机改性蛭石的研究在环境治理与修复方面的使用并不令人满意。首先,有机改性采用的多为具有较大生物毒性的阳离子型表面活性剂,有一定的环境危害性。再者,改性对象为蛭石原矿,不仅颗粒细小,插层改性困难,而且用于污水处理时固液分离也十分不便。因此,针对漂浮的溢油污染,开发出具有更佳吸附效果、易于打捞分离、更经济和环保的有机改性蛭石是十分必要的。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种有机改性膨胀蛭石。

[0006] 本发明的技术解决方案是:一种有机改性膨胀蛭石,其制备方法包括如下步骤:

- 1) 加热天然蛭石,自然冷却后制得膨胀蛭石;
- 2) 将膨胀蛭石投入水中,制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;
- 3) 往膨胀蛭石悬浊液中缓慢加入两性离子表面活性剂的水溶液,同时搅拌 10~300

min ;

4) 将上一步所制得产物过滤,室温下晾干,获得有机改性膨胀蛭石。

[0007] 优选的:所述的天然蛭石粒径 ≥ 2 mm。

[0008] 优选的:加热温度为 $300\sim 550^{\circ}\text{C}$,时间为 $10\sim 120$ min。

[0009] 优选的:所述的两性离子表面活性剂的水溶液中,两性离子表面活性剂质量为膨胀蛭石质量的 $5\sim 50\%$ 。

[0010] 优选的:所述的两性离子表面活性剂分子在 pH 为 $3\sim 11$ 条件下同时具有阴阳两性离子。

[0011] 优选的:所述的两性离子表面活性剂是磺基甜菜碱($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$), 式中, R 为 $12\sim 18$ 个碳原子长度的烷基。

[0012] 优选的:使用的两性离子表面活性剂是 3-磺丙基十二烷基二甲基甜菜碱、3-磺丙基十四烷基二甲基甜菜碱、3-磺丙基十六烷基二甲基甜菜碱、3-磺丙基十八烷基二甲基甜菜碱。

[0013] 优选的:用该有机改性膨胀蛭石作为溢油污染吸附材料,投入水体中 $1\sim 24$ 小时后机械打捞回收。

[0014] 本发明的有益效果是:制得的有机改性膨胀蛭石不仅对有机烃类碳氢化合物、脂类等有机化合物的吸附、容留以及固定能力大大增强,而且相对密度小,投入水体中可浮于水面,方便机械捕捞,能很好的运用于溢油处理中。且制备不需经过复杂的合成过程,通过膨胀蛭石与两性离子表面活性剂在温和反应条件下即可进行,无需添加酸碱介质,且蛭石和所选用的两性离子表面活性剂均为环境友好型物质,整体制备过程低能耗无污染。

具体实施方式

[0015] 此发明通过将大颗粒天然蛭石煅烧制得膨胀蛭石,再将两性离子表面活性剂通过插层反应引入到膨胀蛭石层间而获得两性离子表面活性剂改性膨胀蛭石,制得的改性膨胀蛭石可以应用于溢油处理。

[0016] 实施例 1:

1) 将粒径为 3mm 的天然蛭石在 450°C 温度下加热 1h,自然冷却,制得膨胀蛭石;

2) 称取 30g 膨胀蛭石投入 200ml 水中浸泡 5h,制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;

3) 往膨胀蛭石悬浮液中缓慢加入含有 3-磺丙基十二烷基二甲基甜菜碱 9g 的水溶液,同时搅拌 2h;

4) 将上一步所制得产物过滤,室温下晾干,获得有机改性膨胀蛭石。

[0017] 实施例 2:

1) 将粒径为 5mm 的天然蛭石在 400°C 温度下加热 2h,自然冷却,制得膨胀蛭石;

2) 称取 30g 膨胀蛭石投入 200ml 水中浸泡 5h,制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;

3) 往膨胀蛭石悬浮液中缓慢加入含有 3-磺丙基十四烷基二甲基甜菜碱 12g 的水溶液,同时搅拌 3h;

4) 将上一步所制得产物过滤,室温下晾干,获得有机改性膨胀蛭石。

[0018] 实施例 3:

1) 将粒径为 4mm 的天然蛭石在 500°C 温度下加热 1h,自然冷却,制得膨胀蛭石;

- 2) 称取 30g 膨胀蛭石投入 200ml 水中浸泡 5h, 制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;
- 3) 往膨胀蛭石悬浮液中缓慢加入含有 3- 磺丙基十六烷基二甲基甜菜碱 6g 的水溶液, 同时搅拌 2h;
- 4) 将上一步所制得产物过滤, 室温下晾干, 获得有机改性膨胀蛭石。

[0019] 实施例 4:

- 1) 将粒径为 2mm 的天然蛭石在 300℃ 温度下加热 2h, 自然冷却, 制得膨胀蛭石;
- 2) 称取 30g 膨胀蛭石投入 200ml 水中浸泡 4h, 制得稳定的膨胀蛭石悬浮液;
- 3) 往膨胀蛭石悬浮液中缓慢加入含有 3- 磺丙基十八烷基二甲基甜菜碱 15g 的水溶液, 同时搅拌 3h;
- 4) 将上一步所制得产物过滤, 室温下晾干, 获得有机改性膨胀蛭石。

[0020] 实施例 5:

常温下, 分别取 2 g 3- 磺丙基十二烷基二甲基甜菜碱 (SB-12) 改性的有机膨胀蛭石加入装有汽油、煤油和重油 100 g 的烧杯中, 30 min 后吸油达到平衡, 用筛网滤干, 测其饱和和吸油量。经检测, 对汽油、煤油和重油的吸油量分别为 5、15 和 35 g/g, 有明显的固定截留效果。

[0021] 实施例 6:

常温下, 取 100 ml 的石油倒入于水槽中, 充分搅拌使水中油类达到饱和, 配制成模拟溢油污染水体 1000 ml, 静止一段时间, 水体表面形成一层油膜, 然后向其表面泼洒 20 g 3- 磺丙基十六烷基二甲基甜菜碱改性的有机膨胀蛭石, 静置 120 min 后, 水面油膜消失, 水面浮油基本被吸附固定。将有机膨胀蛭石继续浸泡 4~6 h 后, 过滤, 水中浮油被去除, 再测定水体中溶解油的浓度。经检测, 对水中的溶解油的去除率也达到 71%。

[0022] 实施例 7:

常温下, 分别取 2g 3- 磺丙基十六烷基二甲基甜菜碱改性的有机膨胀蛭石加入装有苯、甲苯、二甲苯和硝基苯的烧杯中, 达到吸附平衡后, 经检测有机膨胀蛭石对苯、甲苯、二甲苯和硝基苯的截留量分别可达 6、4、5、15 g/g。

[0023] 实施例 8:

称取 3- 磺丙基十八烷基二甲基甜菜碱改性的有机膨胀蛭石 0.2 g 于 25 ml 离心瓶中, 再加入 20 ml 初始硝基苯溶液, 常温下恒温振荡 6h, 离心后测定上清液中硝基苯的浓度, 经检测, 有机膨胀蛭石的吸附量可达到 577 mg/g, 能够有效的吸附溶解于水中的硝基苯。

[0024] 用该发明方法所制得的有机改性膨胀蛭石对含有苯、甲苯、二甲苯和硝基苯的有机液体以及汽油煤油和重油的混合液等受污染水体的处理效果优异。