

蒙脱石酸活化与微结构变化关系研究

吴平霄

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:对广东和平蒙脱石及其酸处理产物进行了化学分析、X 射线粉末衍射分析、红外吸收光谱分析、电子顺磁共振谱、原子力显微镜及魔角旋转核磁共振等研究。结果表明酸处理浓度对蒙脱石的表面结构有很大影响, 当用体积分数为 20% 的 H_2SO_4 处理后, 蒙脱石硅氧四面体中的 Q^3Si 结构发生结构重组, 有部分转变为畸变的 Q^3Si 结构和 Q^4Si 结构, 而 Al 的结构状态则没有发生任何变化。

关键词:蒙脱石; 酸处理; 结构重组

中图分类号: TQ426.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0036-03

Microstructure changes of montmorillonite after acid treatment

WU Ping-xiao

(College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The montmorillonite from Heping, Guangdong province was studied by multi-technique as chemical analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, electron paramagnetic resonance, atomic force microscopy and magic angle spinning nuclear magnetic resonance. It is found that acid treatment can change the surface structure of montmorillonite. When the volume fraction of H_2SO_4 acid reaches 20%, there are some Q^3Si in montmorillonite which will transform to distortion Q^3Si and Q^4Si in structure, with there is no any change for Al in structural state in montmorillonite.

Key words: montmorillonite; acid treatment; structure reforming

蒙脱石是一种重要的黏土矿物, 是重要的工业原料^[1]。工业活性(酸化)白土是由蒙脱石酸化而成的, 是一种重要的精细和石油化工材料, 可以作为吸附剂、渗滤剂、催化剂等^[2], 近年来人们开展了一些对活性白土的研究工作^[3-4], 分别从 H^+ 对蒙脱石颗粒层间交换性阳离子的置换改变其内表面积, 以及 H^+ 对蒙脱石八面体阳离子的溶出而改变其外表面积等方面, 对酸化蒙脱石的脱色活性进行了研究。

笔者通过对广东省和平蒙脱石在不同酸度活化后蒙脱石的晶体结构、表面结构变化的相关分析, 发现蒙脱石经酸活化处理以后, 除了 H^+ 对蒙脱石层间交换性阳离子的置换和对八面体片中阳离子的溶出外, 其硅氧四面体片的表面结构也发生了很大的变化, 蒙脱石硅氧四面体片表面结构的这种变化在

国内外尚未见报道。探讨蒙脱石的活化酸度与酸化蒙脱石表面微结构变化之间的规律性, 有助于优质活性白土产品的开发生产。

1 实验部分

1.1 蒙脱石样品及其处理

蒙脱石样品取自广东省和平膨润土矿。用沉降法对样品进行提纯, 提纯过程中加入一定量的三聚磷酸钠, 使蒙脱石呈胶溶状, 以分散状态悬浮在水溶液中, 从而与杂质矿物分离。提纯后的样品经粉晶 X 射线衍射 (XRD) 半定量分析, 蒙脱石质量分数 > 90%。该蒙脱石中 SiO_2 摩尔分数 65.56%, Al_2O_3 17.97%, SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 3.65, 其化学成分分析见表 1。

表 1 蒙脱石的化学成分分析

成分	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	$H_2O(+,-)$	总计
摩尔分数/%	65.56	17.97	3.45	1.27	1.54	0.20	0.07	0.06	0.20	9.83	100.15

将提纯后的蒙脱石样品粉碎至 200 目 (孔径 0.074 mm), 分别以 2.5% ~ 30% 体积分数的硫酸活

化, 固液质量比为 1:3, 活化温度控制在 $(95 \pm 2)^\circ C$, 在水浴中恒温活化 2 h。然后水洗沉淀, 漂洗至 pH

收稿日期: 2004-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(40202007)与广东省自然科学基金(000623, 020938, 04020017)联合资助项目

作者简介: 吴平霄(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境工程学方面研究, 020-87111279, ppxwu@scut.edu.com。

值为 3 左右,离心脱水,90℃烘干。

1.2 测试方法及条件

用日本理学 D/MAX-1200 型转靶 X 射线粉末衍射仪测定产品的 XRD 谱及 $d_{(001)}$ 值;红外光谱采用 Perkin-Elmer 1725X 型傅里叶变换红外谱仪,称取 1 mg,用 KBr 压片;魔角旋转核磁共振(MAS NMR)谱在 Bruker-300 核磁共振仪上测得;电子顺磁共振谱(EPR)用德国 Bruker 的 ECS-106 型电子顺磁共振谱仪在室温下测定,工作频率为 9.76 GHz,扫描磁场宽 0.6 T。

蒙脱石及其酸处理产物的表面结构用原子力显微镜 (AFM) 来观察。AFM 为美国 Digital 的 Nanoscope III 系统, Si_3N_4 微悬臂,成像力为 2×10^{-8} N,图像在恒斥力模式下获取,室温和大气环境下观测。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱石及其酸处理产物的 X 射线衍射特征

图 1 为蒙脱石及其酸处理产物的粉晶 X 射线衍射图。未经酸处理的蒙脱石其 $d_{(001)} = 1.59$ nm,当处理酸度小于 10% 时,蒙脱石 X 射线衍射谱的变化幅度很小,当处理酸度超过 15% 时,蒙脱石的 $d_{(001)}$ 衍射峰强度明显降低,同时衍射峰的半高宽明显增大,说明结晶度下降。另外, α -石英的衍射峰强度有所加强,这种增强是由于蒙脱石四面体片中的硅原子在酸作用下从结构层中溶出后,重新结晶成 SiO_2 所致。当处理酸度超过 20% 时,蒙脱石的 $d_{(001)}$ 衍射峰强度进一步减弱,但其他衍射峰如 $d_{(020)}$ 、 $d_{(060)}$ 的强度与原土相比变化不大。当处理酸度为 30% 时,蒙脱石的 $d_{(001)}$ 衍射峰消失,其他衍射峰的强度也有明显的降低,而 α -石英的衍射峰仍然保持较大的强度,说明在这一酸度下蒙脱石的层间结构受到较大的破坏。

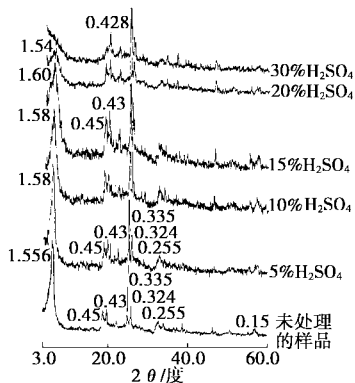


图 1 蒙脱石及其酸处理产物的 X 射线衍射图

2.2 蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱分析

图 2 为蒙脱石及其酸化产物的红外光谱图。与未酸化处理的蒙脱石相比,10% 酸度以下, 3627 cm^{-1} 左右的羟基伸缩振动吸收峰保持不变,15% 酸度以上羟基伸缩振动吸收峰基本消失。蒙脱石 916 cm^{-1} 左右的羟基弯曲振动峰 (Al—Al—OH) 随着酸处理浓度的升高,其变化趋势由峰至肩,到消失。 520 cm^{-1} 附近的 Si—O—Mg 吸收峰随着酸处理浓度的升高其谱峰强度减弱,但并不消失。蒙脱石中杂质矿物石英的谱峰随着酸处理浓度的升高而有所增大。

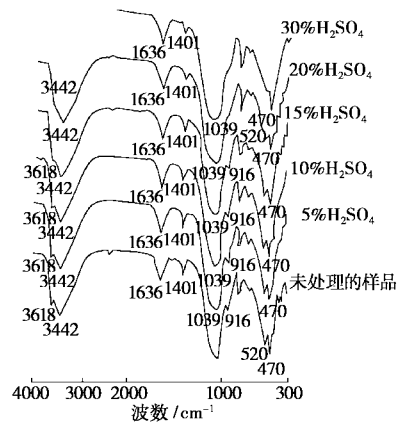


图 2 蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱图

2.3 蒙脱石及其酸处理产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱^[5]

黏土矿物的样品研碎至过 200 目筛,核磁谱中 ^{29}Si 和 ^{27}Al 化学位移值 δ 分别以四甲基硅烷 (TMS) 和 AlCl_3 溶液为参照物。一般 ^{29}Si δ 的误差在 1 以内, ^{27}Al δ 由于四极相互作用的影响,谱线较宽,误差较大。

图 3(a) 为蒙脱石及其酸化产物的 ^{29}Si 谱。

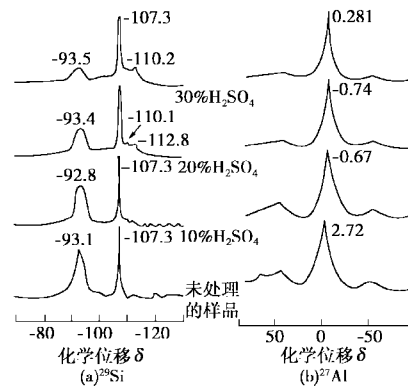


图 3 蒙脱石及其热产物的 ^{29}Si 和 ^{27}Al 固体高分辨核磁共振谱

由图 3 可知,未经酸处理的蒙脱石的 ^{29}Si 谱其共振谱峰位置为 -93.3 , -107.3 是杂质矿物 α -石英的共振谱峰。经体积分数为 10% 的 H_2SO_4 处理后,

蒙脱石 - 93.3 的谱峰强度降低了 15%，且谱峰宽化。经体积分数为 20% 的 H_2SO_4 处理后，蒙脱石 - 93.3 的谱峰继续降低（比未经酸处理的谱峰降低 40%），同时在 - 102.3、- 110.0 处出现新的谱峰，这表明经过浓度较大的酸处理后，蒙脱石的 Q^3Si 结构（- 93.3）已有部分转变为畸变的 Q^3Si 结构（- 102.3）和 Q^4Si 结构（- 110.0）。经体积分数为 30% 的 H_2SO_4 处理后，- 93.3 的谱峰已大大减弱，同时 - 102.3 和 - 110.0 处的谱峰强度有所增大。在酸处理过程中，未酸化处理的蒙脱石谱峰与 10%、20% 和 30% H_2SO_4 处理后的蒙脱石谱峰的强度之比为 3.5:3:2:1。图 3(b) 为蒙脱石及其酸化产物的 ^{27}Al 谱。在酸处理过程中，虽然八面体片中有 Al 的溶出，但蒙脱石及其酸化产物的 ^{27}Al 谱却基本上没有什么变化，这与郭九皋等^[6]报道的酸化蒙脱石的 ^{27}Al 谱完全不同。这可能是由于酸化处理的条件及工艺有所不同，而导致蒙脱石八面体片中 Al 的溶出方式不同，从而使 Al 的结构状态有所差异所致。

2.4 蒙脱石及其酸处理产物的原子力显微镜研究

原子力显微镜能观察扫描隧道显微镜 (STM) 不能观察的非导体物质的高分辨表面形貌^[7-8]。从未处理蒙脱石及不同体积分数 H_2SO_4 处理产物的 AFM 图像 (图 4) 可以看出，蒙脱石原土样品表面比较完整、平坦；与体积分数为 10% 的 H_2SO_4 作用后，其表面有一定程度的溶蚀，但这种溶蚀的范围并不很大；与体积分数为 20% 的 H_2SO_4 作用后，其表面的溶蚀加强，且这种溶蚀分布很广且比较规则，这与蒙脱石四面体片中的 Si 原子的溶解，并使 Q^3Si 结构转变为畸变的 Q^3Si 结构和 Q^4Si 结构有关。

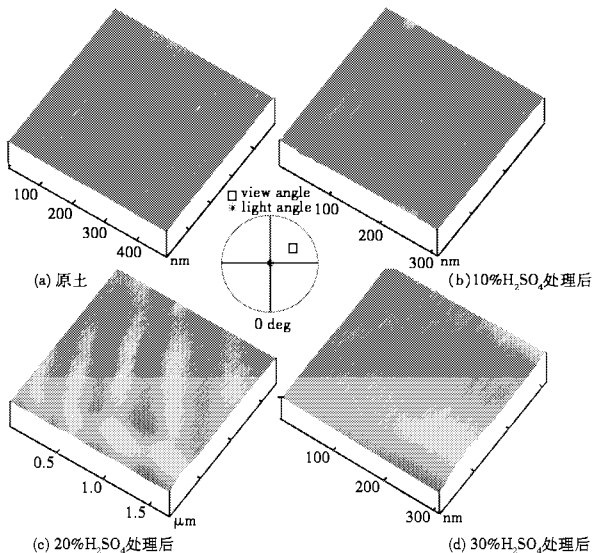


图 4 蒙脱石及其酸处理产物的 AFM 图像

2.5 酸化蒙脱石的电子顺磁共振谱

蒙脱石中通常存在微量的过渡元素离子以及无机的和有机的自由基，这些顺磁中心正好是电子顺磁共振 (EPR) 技术研究的对象，其中研究最多的是 Fe^{3+} ，在低对称晶场中 Fe^{3+} 可用自旋 Hamilton 量来描述^[8]。B. A. Goodman 曾用 EPR 研究过蒙脱石^[9]，证明铁在其中有 2 种形式：处于近斜方对称的结构铁 ($g \sim 4.3$) 及附于蒙脱石晶体表面的某种超微粒富铁相 ($g \sim 2$ 的宽谱)。

图 5 为蒙脱石及其酸处理产物的 EPR 谱图。天然蒙脱石经不同浓度 H_2SO_4 处理后，其 EPR 谱发生一些变化。具体表现为随着酸处理浓度的增大， $g \sim 2.1$ 信号减弱明显，而 $g \sim 4.16$ 信号强度减弱则不很明显。这说明酸处理主要溶出层间可交换性的 Fe^{3+} 和被吸附的铁的氧化物、氢氧化物。

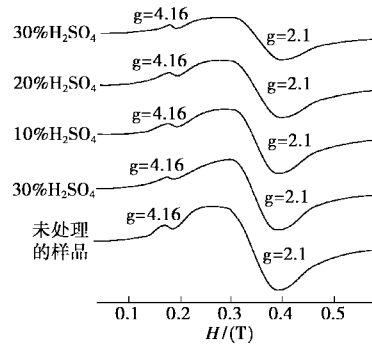


图 5 蒙脱石及其酸处理产物的 EPR 谱图

3 结论

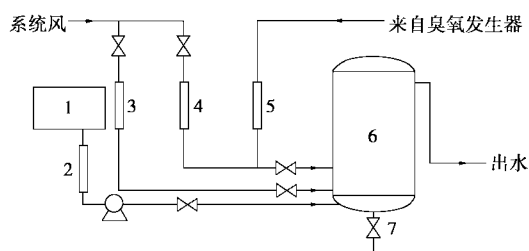
当处理酸度小于 10% 时，蒙脱石 X 射线衍射谱的变化幅度很小，当处理酸度超过 15% 时，蒙脱石的 $d_{(001)}$ 衍射峰强度明显降低。与未酸化处理的蒙脱石相比，在 10% 酸度以下，蒙脱石的羟基伸缩振动吸收峰保持不变，而当处理酸度超过 15% 时羟基伸缩振动吸收峰基本消失。经过浓度较大的酸处理后，蒙脱石的 Q^3Si 结构 ($\delta = - 93.3$) 已有部分转变为畸变的 Q^3Si 结构 ($\delta = - 102.3$) 和 Q^4Si 结构 ($\delta = - 110.0$)。在酸处理过程中，虽然八面体片中有 Al 的溶出，但蒙脱石及其酸化产物的 ^{27}Al 谱却基本上没有什么变化。经浓度较大的酸处理后蒙脱石表面的溶蚀加强，且这种溶蚀分布很广且比较规则，这种溶蚀作用对应着蒙脱石硅氧四面体片中 Si 结构的重组。

参考文献

[1] 吴平青. [J]. 现代化工, 2003, 23(7): 34 - 36.
 [2] Newman A C D. Chemistry of Clays and Clay Minerals [M]. Mineralogical Society, Essex, England: Longman Scientific & Technical, 1987. 275 - 317.

区和曝气区 2 个区域。填料中设置隔离筒,隔离筒内为曝气区,筒外为填料区,隔离筒底部开有水回流孔,顶部淹没于水中,曝气头置于隔离筒底部。废水由池底部进入,通过曝气与臭氧反应,向上运动到达曝气筒顶部又从填料区流下,形成以隔离筒为中心的大水流循环。污水不断经过曝气-氧化-生化降解过程,处理后的水从顶部溢流而出。少量 O_3 的加入,可将生化性差的有机物氧化为低分子产物,易于生化降解。

实验工艺流程如图 2 所示。前期处理的乙烯污水流经二沉池后由 CBAF 底部进入,由空气经臭氧发生器产生的臭氧化空气,与厂内系统风混合后通入 CBAF 进行曝气。曝气污水在循环流过填料区时与填料上附着的生物膜充分接触,通过微生物的生化反应降解,填料同时起到物理过滤的作用。由于臭氧曝气时首先与废水接触,而且曝气的臭氧量很小同时废水量很大,在循环到与生物膜接触时,微量的臭氧已经完全耗尽,不会对生物膜造成损害。



1—二沉池;2—污水流量计;3—反冲洗流量计;4—进气流量计;
5—臭氧流量计;6—CBAF;7—放空阀

图 2 耦合反应废水处理工艺流程

1.2 实验仪器与分析方法

O_3 由 XY-5 型臭氧发生器(江苏泰兴环境保护设备厂)产生;由 PHs-25 酸度计测 pH 值;由 OCMA-220 油分浓度分析仪测试油含量;由 722 紫外光光度计测定硫化物降解;以蒸馏后 4-氨基安替比林光度法测定挥发酚;用蒸馏酸滴定法测定氨氮;采用重铬酸钾法测定 COD_{Cr} 的含量。

1.3 实验操作条件

实验中臭氧氧化停留时间 10~12 min,臭氧加

入量 1.5~2 mg/L,生化停留时间 1.2~1.5 h。实验在常温(25~30℃)下连续运行了 2 个多月,表 1 给出不同日期取样批次及相应的运行条件(每天取样 2 次)。

表 1 不同分析批次的操作参数

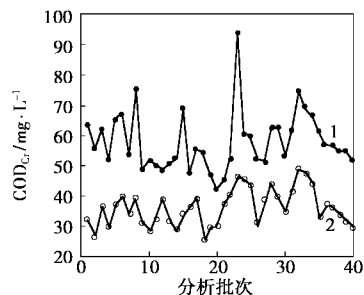
实验批次	废水流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	臭氧化空气流量/ $m^3 \cdot h^{-1}$
1~5	0.7	0.4
6~10	0.8	0.4
11~15	1.0	0.4
16~20	1.2	0.4
21~25	1.5	0.4
26~30	1.5	0.6
31~35	1.5	0.8
36~40	1.5	0.9

注:曝气量均为 $3 m^3/h$ 。

2 结果与讨论

2.1 COD_{Cr} 的去除效果

在不同的废水流量和臭氧化空气流量(见表 1)下得到各操作批次下 COD_{Cr} 的变化情况,如图 3 所示。实验中进水 COD_{Cr} 总的平均值为 57.8 mg/L,最大值达到了 93.4 mg/L,最小值为 42.5 mg/L,波动达到 50.9 mg/L。臭氧生化处理出水 COD_{Cr} 的总平均为 32.2 mg/L,最大值为 48.7 mg/L,最小出水为 26.2 mg/L,总的平均去除率达到 37.4%。图 3 表明,用高级氧化-生化耦合法对经过前期处理、 COD_{Cr} 降到了 100 mg/L 以下的乙烯废水进行深度处理,可使 COD_{Cr} 平均降到 37 mg/L 以下,接近回用水要求。



1—进水;2—出水

图 3 不同分析批次的 COD_{Cr} 变化情况

(上接第 38 页)

[3] 王世杰,陈丰.[J].矿物学报,1993,13(4):325-330.

[4] 王德强,郭九皋,王辅亚,等.[J].矿物学报,1998,18(2):189-193.

[5] Wu P X, Liao Z W, Zhang H F, et al. [J]. Environment International, 2001, 26: 401-407.

[6] 郭九皋,李丽云,袁汉珍,等.[J].科学通报,1995,40(5):437-439.

[7] 吴平霄.[J].硅酸盐学报,2003,31(10):1016-1020.

[8] 陈丰,林传易,张惠芬,等.矿物物理学概论[M].北京:科学出版社,1995.231-244.

[9] Goodman B A. [J]. Clay Minerals, 1978, 13: 351-356. ■