

海泡石坡缕石的有机吸附研究*

万朴 李平 董发勤 彭同江 宋功保

(西南工学院, 四川绵阳 621002)

主题词 坡缕石 海泡石 吸附 有机物

提 要 本研究采用红外光谱分析、X射线衍射分析和电泳等方法对坡缕石和海泡石吸附有机气体进行了研究。实验表明,这种吸附是因静电力的作用而产生的。矿物表面的吸附水可减弱静电力的作用。坡缕石、海泡石对有机气体的吸附量与气体温度、蒸气压、气体分子偶极矩、样品纯度、矿物结晶度有关。温度升高,气体分子热运动将加剧,吸附数量随之减少;若气体分子偶极矩加大,则吸附量增加;增大蒸气压能提高气体分子与矿物微粒间的接触频率,从而增强吸附;其他离子对 Si^{4+} 的置换率增大,则静电力增强,对有机气体的吸附亦增强;样品愈纯吸附量愈大。坡缕石、海泡石对有机气体的吸附为物理吸附。

有关海泡石、坡缕石的有机吸附研究已有报道^[1,2],但前人采用的研究方法多是将样品置于容器中进行真空处理,然后注入有机气体,使海泡石、坡缕石在真空腔中发生有机吸附作用。显然,样品在真空状态下将失去全部沸石水^[3,4],其实测比表面积比原样明显增大,造成了人为的误差。笔者在通常环境下,对海泡石、坡缕石的有机吸附性能进行了研究,其结果更具有实际应用意义。

1 样品特征及制备

本次研究选用了6件样品。其中Pn, Hn分别为坡缕石、海泡石粘土原样, Pnt, Hnt为坡缕石、海泡石粘土提纯样, Pxt, Hxt为坡缕石、海泡石纤维提纯样。对每件样品都进行了XRD物相分析以确定样品纯度、结晶度及杂质种类。XRD分析是用西南工学院的日本理学Dmax-III型X射线衍射仪完成的。实验条件为:Cu靶, $K\alpha$ 线, 石墨单色器, 电压40 kV, 管流30 mA, 扫描方式:步进扫描, 步宽20:0.01°, 狭缝: $\text{Ds}\rho$, $\text{Ss}\rho$, Rs 0.15 mm, 走纸速度0.25 mm/步, 预置时间0.2 s。

样品Pn为安徽官山凹凸棒石公司的坡缕石商品土,呈灰白色,粉末状,经加水、搅拌、烘干、人工研磨、过140目筛制成。XRD物相分析发现少量石英杂质,样品结晶度低。该样品坡缕石含量在80%左右。

样品Pnt为Pn的提纯样,经过对Pn加水、搅拌、沉降,取上清液离心、烘干、研磨、过筛制得。该样品坡缕石含量约90%,坡缕石化学式为: $(\text{Mg}_{3.182}\text{Al}_{0.859}\text{Fe}_{0.308}^{3+}\text{F}_{0.006}^{2+}\text{Ti}_{0.034}\text{Na}_{0.010}\text{Mn}_{0.010}\text{Cu}_{0.003}\text{Ni}_{0.002}\text{Cr}_{0.001})_{4.414}(\text{K}_{0.090}\text{Ca}_{0.024}\text{Ba}_{0.006})_{0.120}\{[(\text{Si}_{7.804}\text{Al}_{0.196})_{8.000}\text{O}_{20}](\text{OH})_2$

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:49502025)的资助

第一作者简介 万朴,男,1937年生,教授,矿物学专业。

收稿日期 1999-12-21,改回日期 2000-06-30

$(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ①。

Pxt 为四川奉节的坡缕石。样品呈短纤维状, 白色, 含大量方解石。将其磨碎后滴加稀盐酸至无气泡出现, 过滤、烘干、研磨、过筛。样品含少量高岭石杂质, 坡缕石含量约为 90%, 坡缕石结晶度比样品 Pnt 高, 化学式为: $(\text{Mg}_{2.002} \text{Al}_{1.974} \text{Fe}_{0.206}^{3+})_{4.182} \{[(\text{Si}_{7.993} \text{Al}_{0.007})_{8.000} \text{O}_{20}] (\text{OH})_2 (\text{OH}_2)_4\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ①。

Hn 采自湖南浏阳, 为灰色块状海泡石。样品经烘干、研磨、过筛制得。XRD 分析表明含少量滑石、石英杂质, 纯度约 80%, 海泡石结晶度低。

样品 Hnt 为 Hn 的提纯样, 按制备 Pnt 的方法制得。化学式为: $(\text{Na}_{0.3380} \text{K}_{0.2405} \text{Ca}_{0.1635} \text{Ba}_{0.0021})_{0.7441} \{(\text{Mg}_{4.5206} \text{Al}_{1.8573} \text{Fe}_{0.4494}^{3+} \text{Fe}_{0.0053}^{2+} \text{Mn}_{0.0105} \text{Ti}_{0.0549} \text{Cr}_{0.0042} \text{Ni}_{0.0127} \text{Cu}_{0.0053})_{6.9202} [(\text{Si}_{11.1333} \text{Al}_{0.8667})_{12} \text{O}_{30}] (\text{OH})_4 (\text{OH}_2)_4\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ①。

样品 Hxt 采自湖南广济, 为长纤维状雪白色海泡石。按制备 Pxt 的方法制样。海泡石纯度约 90%, 结晶度比样品 Hnt 高, 杂质为少量蒙脱石。化学式为: $(\text{Mg}_{0.0863} \text{Fe}_{0.0052}^{2+} \text{Na}_{0.0084} \text{Ca}_{0.0188} \text{Mn}_{0.0010})_{0.1197} \{ \text{Mg}_8 [(\text{Si}_{11.8972} \text{Al}_{0.0272} \text{Fe}_{0.0188}^{3+} \text{Ti}_{0.0105})_{11.9537} \text{O}_{30}] (\text{OH})_4 (\text{OH}_2)_4\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ①。

2 实验步骤

(1) 将坡缕石、海泡石样品在 110℃ 下烘干 2 h, 称重。(2) 将干燥器中的硅胶取出, 在其底部装入足量的分析纯有机物液体, 上层填装样品, 加盖封严, 恒温水浴加热。(3) 20 h 后取出试样, 用精度为万分之一的电子天平做最终称重, 计算吸附量。

吸附量计算公式: $N = (m_f - m_o) \cdot m^{-1} \cdot m_o^{-1} \cdot 10^{-3}$ 。式中 N 为气体吸附量, 单位为 mmol/g ; m_f 为吸附后的样品重量, m_o 为样品原重, 单位为 g ; m 为该气体的摩尔质量。

3 实验结果与分析

实验表明, 海泡石吸附乙醇 16 h 后趋于饱和, 其他吸附实验情况类似, 所以本文中的气体吸附时间均取 20 h。

3.1 吸附量与吸附水的关系

将 Pxt、Hxt 的烘干样与对应的未烘干样分别置于 25℃ 的恒温下吸附乙醇、己烷, 实验结果见表 1。

由表 1 可见, 烘干样的吸附量大于未烘干样, 这一结果与 Mashiro (1991)^[2] 的实验结果一致; 并且乙醇的吸附量大于己烷的吸附量。

实验期间的相对湿度保持在 80% 左右, 因而未烘干样品的表面覆盖着水分子层; 这种

表 1 样品烘干前后吸附量对比(25℃)

Table 1 Comparison of the adsorbed amount before and after drying

样号	乙醇吸附量 $/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	己烷吸附量 $/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
Pxt未烘干	2.0533	0.4713
Pxt烘干	4.7133	1.3406
Hxt未烘干	2.2800	0.5412
Hxt烘干	4.1533	1.3918

① 李 平. 海泡石坡缕石的吸附性能研究, 中国地质大学(北京) 硕士论文, 1997.

吸附水对海泡石、坡缕石表面的不饱和键及负电位起着补偿作用,即对起吸附作用的电场有屏蔽作用。室温下水的介电常数是 78.5,空气为 1.00058,据静电场场强公式 $E = kQ \cdot \epsilon^{-1} \cdot r^{-2}$ (ϵ 为介电常数, $k = 1/4\pi$, Q 为场源电荷量) 计算,在吸附水存在的情况下静电场强度减小为原来的 $1/78.5$,因此吸附量大幅度降低。样品烘干后水分子的补偿作用或屏蔽作用消失,坡缕石、海泡石表面的静电场强度增大,吸附量也上升。所以,用坡缕石、海泡石作吸附剂,使用前一定要烘干。

3.2 吸附量与极性及其蒸气压的关系

由于海泡石、坡缕石的表面存在 Si-O-Si 断键及四面体中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等替代 Si^{4+} 造成的负电位,故是一极性表面。据静电场作用力定律 $F = EQ$ (E 为海泡石、坡缕石由于电荷不平衡产生的表面电场, Q 为极性分子一端所带正电荷),极性越强, Q 越大,则气体分子与海泡石、坡缕石表面之间的静电引力就愈大,吸附量也越大^[5]。从表 2 中可见,海泡石、坡缕石对强极性分子乙醇、吡啶的吸附量大于对弱极性分子己烷、甲苯的吸附量。

表 2 有机物极性与吸附量的关系

Table 2 The relation between the adsorbed amount and organic molecule polarity

有机物名称	偶极矩(D)	蒸气压/Pa(25℃)	Pxt 吸附量/(mmol·g ⁻¹)	Hxt 吸附量/(mmol·g ⁻¹)
己烷	0	20125.67	1.3406	1.3918
甲苯	0.60	3786.582	0.9902	0.5913
乙醇	1.69	7810.981	4.1533	4.7133
吡啶	2.19	< 5.33 × 10 ⁻⁷	1.6862	2.0100

注:表中所列吡啶蒸气压是 67℃时的蒸气压,由于蒸气压随着温度上升而上升,所以 25℃时的蒸气压应小于 5.33×10^{-7} Pa。

虽然甲苯的偶极矩大于己烷,但是蒸气压小,单位体积内这种气体分子少,故吸附量反而小。同理,吡啶的极性比乙醇强得多,但其吸附量小于乙醇。这表明在相同温度下,气体吸附量不仅与物质性质有关,还与蒸气压有关。在温度、蒸气压相同的情况下,极性越大,吸附量越大[与项亮(1989)对坡缕石吸附有机气体研究的结论一致]。而在温度、极性相同的情况下,蒸气压越大,吸附量越大。

3.3 吸附量与有机分子大小的关系

笔者做了坡缕石、海泡石在 50℃恒温下吸附官能团相同而分子链长度不同的乙醇、丁醇、辛醇和己烷、庚烷的实验,结果见表 3。实验表明,极性分子随分子链加长,其气相偶极

表 3 样品对不同有机分子的吸附实验结果

Table 3 Results of test on absorption of various organic molecules by samples

有机物	结构式	偶极矩	蒸气压/Pa(50℃)	Pxt 吸附量/(mmol·g ⁻¹)	Hxt 吸附量/(mmol·g ⁻¹)
乙醇	C ₂ H ₅ OH	1.69	29389.120	1.4346	1.3153
丁醇	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	1.66	4422.005	1.4216	1.2108
辛醇	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	1.68	102.580	0.8038	0.7915
己烷	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	0	53933.070	1.0220	0.9197
庚烷	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	0	31654.190	0.7430	0.4580

矩只发生很小的变化,但饱和蒸气压的降低,引起了吸附量的下降;非极性分子随着分子链加长,其蒸气压下降,尽管分子量的增大导致非极性气体分子与矿粒表面之间的色散力增大,但色散力本身较弱,其增大的影响小于蒸气压下降的影响,故吸附量下降。随分子链加长吸附量下降的另一原因是在偶极矩相近的情况下,吸附量随着蒸气压的下降而下降。

3.4 吸附量与纯度的关系

笔者用原样 Pn、Hn 和提纯样 Pnt、Hnt 在 50℃ 恒温下吸附乙醇、己烷,结果见表 4。

由表 4 可见提纯样的吸附量大于原样,这表明起吸附作用的主要是海泡石和坡缕石,所含杂质对吸附量贡献不大。

3.5 吸附量与结晶度的关系

XRD 分析表明, Pxt、Hxt(纤维状)的结晶度要比 Pnt、Hnt(土状样)的高。用这四个样品在 50℃ 恒温下吸附乙醇、己烷的结果见表 5。

由表 5 可见,结晶度高的纤维状样品的吸附量小于结晶度低的粘土状样品。这是由于粘土状样品电荷不平衡,表面显负电性;而纤维状样品微粒表面晶体化学特征接近理想情况,四面体中 Si^{4+} 的类质同象替代少,正负电荷接近平衡,表面负电位绝对值低。表 6 所列数据也证实粘土样的四面体中类质同象程度高于纤维样,产生的构造电荷也高于纤维样。

为验证两种样品表面电位不同,笔者用 DRR-II B13 型稳压稳流时电泳仪和 U 形管电泳槽做了这 4 个样品的电泳实验。实验步骤:(1) 将少许样加入 U 形管,灌入蒸馏水。(2) 对 U 形管通以 400 V 高压电流(电场梯度为 10 V/cm)。用放大镜观察电泳现象,发现粘土样大部分颗粒定向向正极管运动,而纤维样的下沉现象比较明显,少部分颗粒向正极运动。持续电泳 2 h 后,大部分矿粒沉淀,但正极附近仍有大量矿粒悬浮,负极附近基本无矿粒,表明坡缕石、海泡石颗粒带负电。粘土样矿粒受电场作用力大于纤维样,是因为据 $F = U \cdot d^{-1} \cdot Q$ (U 为两极电压, d 为两极距离, Q 为电荷量),若 U 和 d 不变,则粘土样矿粒所带电荷量大于纤维样,就将导致粘土样矿粒的表面电位绝对值高于纤维样的表面电位。所以粘土状坡缕石、海泡石的吸附性能优于纤维状样品的直接原因是其表面负电位绝对值高。

表 4 原样与提纯样的吸附量

Table 4 Adsorbed amount of original and purified samples

样号	乙醇吸附量 /(mmol·g ⁻¹)	己烷吸附量 /(mmol·g ⁻¹)
Pn	1.8711	1.3046
Pnt	2.4111	1.7476
Hn	1.6400	1.1360
Hnt	1.9377	1.7709

表 5 样品结晶度对吸附的影响

Table 5 The effect of crystallinity of samples on the adsorbed amount

样号	乙醇吸附量 /(mmol·g ⁻¹)	己烷吸附量 /(mmol·g ⁻¹)
Pnt	2.4111	1.7476
Pxt	1.4846	1.0220
Hnt	1.9377	1.7709
Hxt	1.3153	0.9197

表 6 四面体中阳离子比例表

Table 6 Percent of cations in a tetrahedron

样号	四面体中的阳离子				1/2 单位晶胞 中的构造电荷数
	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	Si ⁴⁺	
Pnt	0.196	0.000	0.000	7.804	0.196
Pxt	0.007	0.000	0.000	7.993	0.007
Hnt	0.866	0.000	0.000	11.133	0.866
Hxt	0.027	0.019	0.011	11.897	0.041

注:据前述晶体化学式计算

3.6 吸附与温度的关系

为研究温度与有机气体吸附量的关系,用水浴进行了一系列恒温加热吸附实验,结果见表 7。

表 7 温度对吸附量的影响
Table 7 The effect of temperature on the adsorbed amount

t / °C	吸 附 量 / (mmol·g ⁻¹)				乙醇蒸气压 / Pa ^①	己烷蒸气压 / Pa ^①
	Pxt 吸附乙醇	Hxt 吸附乙醇	Pxt 吸附己烷	Hxt 吸附己烷		
25 °C	4.7133	4.1533	1.3406	1.3918	7810.98	20125.87
35 °C	2.4822	2.0355	1.2413	1.2523	13686.72	30542.07
42 °C	1.9770	1.6755	1.1306	1.1662	19763.41	40142.67
50 °C	1.4846	1.3153	1.022	0.9197	29389.12	53933.07

表 7 显示,随温度升高,蒸气压增大,吸附量减小。这是因为,虽然随蒸气压上升,气体分子与矿粒表面接触频率增加,但气体分子与坡缕石、海泡石之间的静电引力越来越难以束缚气体分子,因此,气体分子难以被吸附上,并且也易于解吸,从而导致吸附量随温度上升逐渐下降^[6,7]。这个结论和聂利华等(1989)的 NH₃ 吸附量与温度关系研究的结论是一致的。

3.7 吸附性质的探讨

为探明坡缕石、海泡石矿物表面吸附有机气体分子的性质及吸附保持能力,进行了如下实验:(1) 将吸附有机气体后的样品在 50 °C 恒温下烘干 3 h 后,做红外光谱分析(PE986G 型红外光谱仪,实验条件:扫描范围 4000~ 180 cm⁻¹,扫描时间 6 min),发现原矿物谱带无明显变化,也未发现有有机物谱带出现;(2) 将吸附有机气体以后的样品在 110 °C 恒温下加热 2 h 后称重,发现所有矿物均恢复原重。

由于气体有机分子以 H 键与坡缕石、海泡石表面结合,所以离开饱和气体环境,即便低温烘干,被吸附的气体分子也会迅速解吸,基本上全部失去,残留量低于红外仪器检测限。所以,笔者认为海泡石、坡缕石在通常环境下对有机气体的吸附属物理吸附,有机气体分子被弱的静电力束缚于矿粒表面,并未形成化学键^[8]。

4 结 论

(1) 吸附水对坡缕石、海泡石的极性表面中起吸附作用的静电场有屏蔽作用,使其吸附能力下降;加热至 110 °C 后,吸附水失去,屏蔽作用消失,坡缕石、海泡石对有机气体的吸附量明显上升。

(2) 原样对有机气体的吸附量与气体的性质、矿物本身的性质及环境有关。随着有机分子的偶极矩增大,有机分子与海泡石、坡缕石表面的静电引力上升;气体蒸气压上升,气体分子与矿粒表面的接触频率上升;温度上升,气体分子热运动加剧。所以,对不同的有机气体而言,坡缕石、海泡石的吸附量随气体分子的偶极矩增大、蒸气压增大而上升,对同种有机气体而言,其吸附量随气体温度的上升而下降;坡缕石、海泡石样品纯度越高,吸附量越大;粘土状样品由于类质同象普遍,表面电位绝对值高,所以吸附量要比纤维状样品大。

(3) 海泡石、坡缕石吸附的有机气体易于解吸,属物理吸附。

参 考 文 献

- 1 项 亮. 凹凸棒石吸附具不同官能团有机试剂的机理研究. 地质实验室, 1990, 6(5): 300~ 303.
- 2 Mashiro S. Adsorption of odorour vapors by sepiolite in ambient air. Clay Science, 1991, (8): 129~ 145.
- 3 Serma C. L. Hydroxyl groups and water palygorskite. American Mineralogist, 1979, 62: 784~ 792.
- 4 潘兆樽主编. 结晶学和矿物学. 北京: 地质出版社, 1985.
- 5 杨雅秀. 中国粘土矿物. 北京: 地质出版社, 1994.
- 6 聂利华. 海泡石应用与有害气体吸附. 化学世界, 1989, (5): 193~ 195.
- 7 方 磐. 安徽嘉山坡缕石加热相变的研究. 矿物学报, 1989, 9(4): 322~ 329.
- 8 Dandy J. Adsorption of vapors by sepiolite. J. Phys. Chem., 1968, 72: 334~ 339.

Study on Adsorption of Organic Vapors by Palygorskite and Sepiolite

Wan Pu, Li Ping, Dong Faqin, Peng Tongjiang, Song Gongbao
(Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002)

Key words: palygorskite; sepiolite; adsorption; organism

Abstract

Adsorption of organic vapors by palygorskite and sepiolite was studied with IR spectrometry, XRD analysis and electrophoresis in this article. It was proved that the adsorption is produced by the static electric force. The adsorbed water on the surface of the minerals which can weaken the static electric force will hinder palygorskite and sepiolite from adsorbing organic vapors, and after drying at 110 °C, the absorbed vapors increase obviously.

The absorptive capacity is related to the temperature and pressure of vapors, dipole moments of vapor molecules, purity of the samples and crystallinity of the minerals. The adsorbed vapors will be reduced if the temperature rises because the strengthened molecular movement of vapors makes it more difficult for palygorskite and sepiolite to adsorb vapor molecules. If the dipole moment of vapors is enhanced the amount of adsorbed vapors will increase accordingly. Increasing vapor pressure can increase the frequency of collision between vapor molecules and minerals and then increase the absorptive capacity. The increase of the rate of substitution of the ion Si^{4+} by other ions will intensify the static force and will also increase the absorptive capacity of organic vapors. The purity of samples can affect the adsorbed amount too, i. e. the purer the samples, the larger the adsorbed amount. The organic molecules were proved to be physically absorbed on the surface of palygorskite and sepiolite through experiments. It is very easy to desorb.