

坡缕石粘土的酸化机理及其影响因素

刘云,董元华,马毅杰

(中国科学院南京土壤研究所,江苏南京 210008)

摘要: 酸化生产活性坡缕石粘土,对于提高其品位和高效利用有重要意义。坡缕石粘土酸化机理及影响因素研究对其高效利用具有重要理论意义和实践价值。本文综述了酸化坡缕石粘土矿物组分、矿物学、比表面和孔道变化的特征以及酸化的主要影响因素等,并就坡缕石粘土酸化过程中存在的问题及研究方向做了简要论述。

关键词: 坡缕石,酸化,机理,影响因素

中图分类号: P579; P578.94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)04-0351-08

Acid activation mechanism of palygorskite clay and its related factors

LIU Yun, DONG Yuan-hua and MA Yi-jie

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Acid activation of palygorskite clay is important in improving its grade and applications, and hence the study of acid activation mechanism of palygorskite clay and its related factors has both theoretical and application values. The variation characteristics of mineral components, mineralogical features and surface of activated palygorskite clay as well as the related factors are summed up in this paper. The existing problems and research direction of palygorskite clay activation are also discussed.

Key words: palygorskite; acid activation; mechanism; factor

坡缕石粘土作为世界稀有非金属矿产,在许多领域具有广泛的应用。我国这类矿种发现和利用较晚,1976年首次在江苏六合发现了国内首例坡缕石粘土(许冀泉等,1980)继后在江苏和安徽等地也发现坡缕石矿物。目前我国已是坡缕石粘土的主要资源国和生产国之一,江苏和安徽坡缕石粘土早已开采,并有系列产品问世,但与国外相比差距较大。目前,国际上生产和应用方面有一个重要特点:大力发展深加工,充分开发坡缕石粘土本身的优异性能,增加或赋予矿物必要的特性,以提高其利用性能和高效利用,并使产品增值(马毅杰,1994; Melo *et al.*, 2000; 胡发社等, 2000; Araujo Melo *et al.*, 2002; Alvarez-Ayuso, 2003; 陈天虎, 2004b; 王红艳, 2005;

王红艳等, 2005; 吴前玉等, 2006)。酸化生产活性坡缕石粘土,对于提高其品位有重要意义。但我国对于酸化活性坡缕石粘土的研究相对于活性白土少得多,即使有些论文涉及到这方面,也不够系统,缺少基础性的深入研究,特别是酸化机理研究更少。所以,坡缕石粘土酸化机理研究对于科学生产活性坡缕石粘土有着更重要的理论和实践意义。本文就坡缕石粘土酸化机理和影响因素等做一介绍,供有关研究者参考。

1 坡缕石粘土酸化机理

国外对坡缕石粘土酸化机理研究报道较多,多

收稿日期: 2006-12-20; 修订日期: 2007-03-27

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2004168); 江苏省科技攻关项目(BE2006371)

作者简介: 刘云(1976-),女,博士,助理研究员,主要从事水体环境污染与环境矿物材料研究,电话: 025-86881370, E-mail: yliu@

从矿物组分、矿物学特征和表面性能等方面进行探讨研究,并主要集中在 20 世纪 60~90 年代,近年来相关报道比较少。我国由于坡缕石粘土矿藏发现较晚,有关酸化坡缕石粘土的研究和报道不多见,其研究主要集中在坡缕石粘土通过酸化来提高吸附性能、脱色性能、催化性能等方面(陈天虎等,2004a)。

1.1 坡缕石粘土酸化过程与矿物组分的变化

1.1.1 坡缕石粘土酸化过程矿物组分的变化

坡缕石在矿物学上隶属于海泡石族,坡缕石粘土是以坡缕石为特征的一种天然非金属粘土。一般情况下,坡缕石粘土原矿样在形成过程中含有蒙脱石、伊利石、碳酸盐(白云石或方解石)、少量微细粒 α -石英和长石等杂质,使得坡缕石粘土的组成很复杂(Singer, 1977; Gonzales *et al.*, 1989; Suárez Barrios, 1995; Myriam *et al.*, 1998; Gorkia-Romerro *et al.*, 2004)。很多学者(Singer *et al.*, 1984a, 1984b)已经认识到,可靠的纯坡缕石矿物的化学数据缺乏,坡缕石晶体组分化学仍然认识不足。研究已经证实,坡缕石粘土颗粒细小,分离得到纯矿物相当困难。坡缕石粘土样品中杂质矿物组成复杂,杂质矿物对成分的影响难以评估(陈天虎等,2004b)。Smith 和 Noren(1986)通过使用电子探针和 X 射线粉晶衍射等分析手段对坡缕石粘土进行研究后指出:大多数曾被认为是纯坡缕石的样品实际上是坡缕石、海泡石、绿泥石、伊利石、白云石等的混合物,即所谓的提纯的样品仍然含有一些杂质矿物, Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 与 Fe_2O_3 为主要组分,而次要组分 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 和 TiO_2 源于杂质矿物(郑自立等,1996;陈天虎等,2004b),如磷灰石和金红石普遍存在,因而坡缕石样品化学分析中少量的 P_2O_5 、 TiO_2 比较常见。

由于坡缕石粘土成矿原因不同导致伴生杂质具多样性,使酸活化坡缕石粘土矿物组分变化研究变得复杂。研究者对于这些矿物组分在其酸化过程中的变化做过探讨。易发成等(1996)发现酸处理坡缕石粘土的矿物组分发生了明显的变化,随着酸浓度的增加、时间延长及温度增高,其碱、碱土金属元素含量降低。当 HCl 浓度为 $0.5 \sim 4\text{M}$ 时, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 含量呈逐渐下降趋势; HCl 浓度大于 4M 时, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 含量急剧下降,这表明在 HCl 浓度大于 4M 时,其结构被破坏, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 等组分淋失。Myriam 等(1998)用 7N 盐酸酸化坡缕石粘土, Al_2O_3 减少了 83% , Fe_2O_3 减少了 94% ,

MgO 减少了 91% 。当用 9N 盐酸处理时, K_2O 减少了 $1/3$, 主要是由于部分不溶杂质如长石和云母等发生质变; Ca 作为可交换组分也被溶出。Suárez Barrios 等(1995)对不同浓度盐酸酸化坡缕石粘土研究结果显示, Fe_2O_3 、 MgO 和 Al_2O_3 的含量降低很明显; Na_2O 和 K_2O 的含量几乎保持不变,这是由于 Na 和 K 主要来自于不溶于酸的杂质,如云母或长石等,而 SiO_2 含量升高,笔者通过相关研究认为:由于 Si 元素的化学特殊性,四面体和杂质组分中的 Si 溶出,溶解的 Si 以不溶于酸的凝胶形式存在,从而出现了 Si 的富集。

1.1.2 坡缕石酸化作用过程与阳离子的溶出

(1) 酸化作用过程

坡缕石酸化作用是 H^+ 与八面体晶构中的 OH^- 反应生成 H_2O 或阳离子从固相进入到水溶液中中和 SiO_2 存在未反应的空穴进行反应的过程(Corma *et al.*, 1990)。第 1 步,纤维束解聚,束间胶结物分解,边缘八面体阳离子析出,孔道边缘结晶水游离,以 Mg^{2+} 析出为主;第 2 步,中间八面体阳离子析出, OH^- 释放与 H^+ 结合成 H_2O ,空位 O_2^- 与 H^+ 结合成硅醇(郑自立等,1996),形成的硅醇保护未反应的硅酸盐组分,维持了纤维状形态(Gonzales *et al.*, 1989; Suárez Barrios *et al.*, 1995; Myriam *et al.*, 1998),当然晶束也有折断现象(易发成等,1996),以 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 析出为主;第 3 步,坡缕石相消失及非晶质化。八面体层中的阳离子大部分析出,与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 呈配位关系的 OH^- 游离,部分与 H^+ 结合成 H_2O ,部分未结合 H^+ 难以支撑(冯启明等,2002),八面体层塌陷,以致微孔剧减,且孔径也有减小的趋势,晶体结构发生析叠和收缩(冯启明等,1999)。在这个过程中存在以未参加反应的一点为核心的边缘腐蚀的区域,随着时间延长该反应区域的半径越来越小(Levenspiel, 1979)。

(2) 阳离子的溶出

一般认为,阳离子的酸溶反应活化能排列顺序为: $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$, 反应难易程度顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ (Abdul-Latif and Weaver, 1969); Mg^{2+} 的溶出优先性归因于绝大部分被 Mg^{2+} 占据的边缘八面体位,而 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 则趋向占位于八面体内部,这与阳离子溶出顺序相一致。 Mg^{2+} 即使在低强度酸作用下也会优先溶出,这不仅与活化能、质子反应、离子竞争有关,还与反应难易程度、扩散以及其自身在矿物中的含量有关(Serna *et al.*,

1977; Gonzales *et al.*, 1989; Kaviratna and Pinnavaia, 1994; Neaman and Singer, 2000; Cai and Xue, 2004; 彭书传等, 2004)。

(3) 四面体中 Si 元素溶出情况

坡缕石八面体阳离子随着酸浓度增加和反应时间的延长而逐渐溶解, 但四面体中的 Si 元素却表现为逐渐富集 (Abdul-Latif and Weaver, 1969; Singer, 1977; Myriam *et al.*, 1998)。陈天虎等 (2003) 认为酸化过程中坡缕石中的四面体 Si 出现 4 种状态: 一种是硅酸溶胶, 由于酸处理母液中较高的酸度, 硅酸溶胶不能凝聚, 在酸处理坡缕石后的悬浮液过滤时, 硅酸溶胶大部分进入滤液, 当滤液中和时, 硅酸溶胶和 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 一起水解凝聚沉淀。另一种是无定形不规则 SiO_2 , 由于酸溶反应产生硅酸溶胶少量凝聚, 沉淀在酸溶液中 (Suárez Barrios *et al.*, 1995)。还有一种是纳米棒状非晶 SiO_2 , 电子衍射检查表现为非晶特征。这是坡缕石与酸基本完全反应的最终产物, 是外表面反应控制的坡缕石与酸作用使四面体与八面体溶解的结果。这一结果表明通过坡缕石与酸的彻底反应可以制备纳米棒状活性 SiO_2 , 这种材料在工业上有着一定的应用前景。Si 的另外形态是坡缕石八面体阳离子部分溶解, 四面体 Si 基本保持原来四面体结构状态, 形成含有部分八面体阳离子的富 SiO_2 层, 它包覆在坡缕石表面, 是坡缕石与酸反应不完全的中间产物, 此包覆层的厚度取决于与酸反应的程度。

1.2 酸化坡缕石矿物学特征

一些研究者已对坡缕石酸化处理产物分别进行了 X 射线衍射分析、扫描电镜观察和红外吸收光谱等研究, 取得了相关的表面形貌、晶形和结构基团变化特征, 更深层次探讨其酸化机理。

1.2.1 表面形貌及晶形变化

坡缕石矿物的显微结构一般包括 3 个层次: 一是坡缕石的基本结构单元——棒状或纤维状单晶体 (简称棒晶), 单根棒晶的直径为 $0.01 \mu m$ 数量级, 长度可达 $0.1 \sim 1 \mu m$; 二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; 三是由棒晶束 (也包括棒晶) 相互聚集堆砌而形成的各种聚集体, 粒径通常为 $0.01 \sim 0.1 mm$ 数量级 (潘兆橹, 1994; 周杰等, 1999a, 1999b)。陈天虎等 (2004a) 用 TEM 对酸化后的坡缕石进行观察发现, 与原土相比, 酸处理后的坡缕石晶体变短而不是变细, 这是由于在酸溶液中坡缕石的八面体和四面体一致溶解的结果, 同时有金属离子和部分 Si 以

硅酸溶胶的形式进入溶液, 表明坡缕石与酸作用是从纤维状晶体端部进行的, 且坡缕石与酸反应从端部溶解时, 四面体和八面体一致溶解。同时发现坡缕石晶束中靠近边缘的坡缕石晶体出现弯曲, 且这种弯曲现象只在坡缕石八面体阳离子溶解不完全时出现。代伟伟等 (2005a) 也得出相同结论, 原坡缕石的晶束很长且相互间聚集致密, 显示出更多的聚集体或晶束的集合; 而酸化后的坡缕石内部细长而致密有序的晶束被打断、破碎和分散, 微晶表面粗糙度增大。

易发成等 (1996) 也研究了酸化坡缕石的 XRD 图谱, 随酸浓度的增加, 其 d 衍射峰强度降低, 而 SiO_2 相的 3.3511 \AA 左右衍射峰增强, 在 HCl 浓度为 3M 时, 坡缕石的结构开始发生变化, 表现为各衍射峰强度降低, 分裂程度降低, $d(200)$ 、 $d(130)$ 峰强度大为降低。当酸浓度为 4M 时, 峰的强度继续减弱; 当 5M 时坡缕石衍射峰基本消失, 仅为强的 SiO_2 相衍射峰 (3.3511 \AA 左右), 进一步证明坡缕石结构近于完全破坏。

酸化后坡缕石结构是否能够恢复, 不同的学者有不同的见解。Latif 和 Weaver (1969) 认为坡缕石酸处理使八面体阳离子溶解后, 形成的残余硅氧四面体保留原有的晶体框架, 这种保留的酸溶残余物, 在 $MgCl_2$ 溶液中可以不依赖于八面体阳离子是否溶解完全而重新恢复原有的坡缕石结构和成分, 但他们的结论仅仅是根据 XRD 分析结果的间接推论。Gonzalez 等 (1989) 认为八面体溶解后四面体保留原有的结构框架, 但也没有足够的直接证据。实验结果表明: 当坡缕石与 3 mol/L HCl 在 $70^\circ C$ 下反应 48 h 后, 并直接中和至 $pH = 8.5$, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等溶解的八面体阳离子组分水解形成片状 Mg/Al 层状双氢氧化物。经过 4d 老化, 层状双氢氧化物晶体生长变大。把坡缕石与酸完全反应制得的棒状 SiO_2 与 2 mol/L MgCl_2 溶液混合在 $70^\circ C$ 保温直至 1 个月, SAED 分析表明棒状 SiO_2 仍然是非晶状态, 其成分也仍然是近于纯 SiO_2 , 没有发现任何结构恢复的现象。这说明: 当坡缕石八面体阳离子溶解后, 四面体结构虽然没有完全破坏, 但成分和结构已不能恢复, 纳米尺度研究得出与 Latif 和 Weaver (1969) 完全不同的结果。

1.2.2 结构基团变化

通过对酸化前后坡缕石红外吸收光谱 (FTIR) 特征吸收峰的研究可间接获得活化引起的结构变

化。研究者最为重视的是坡缕石—OH的振动形式和位置变化(Hayashi *et al.*, 1969; Vicente-Rodriguez *et al.*, 1996; Chahi *et al.*, 2002)。Hayashi等(1969)将—OH的振动划分为八面体片中的—OH振动、成键水的振动和沸石水的振动3类,将3 680 cm^{-1} 左右的吸收峰指定为八面体中的—OH的吸收振动。Khorami和Lemieux(1989)在Hayashi等(1969)分类的基础上新增一类物理吸附水,该类型水的振动和沸石水的振动是部分重叠的。坡缕石的红外光谱中高频区4 000~3 000 cm^{-1} 是R—OH的伸缩振动吸收,是坡缕石吸附水和层间水的反映,3 580~3 550 cm^{-1} 处属于孔道中的配位水,3 400 cm^{-1} 附近属于物理吸附水(沸石水)(Augsburger *et al.*, 1998);中频区(1 700~800 cm^{-1})中1 650 cm^{-1} 左右的吸收峰属于配位水和吸附水分子的弯曲振动谱带,并且可能会出现不对称形态,特征波数1 050~960 cm^{-1} 之间较强的吸收峰属于内层Si—O—Si键的伸缩振动谱带(Melo *et al.*, 2000)。低波段区域470 cm^{-1} 左右的吸收峰属于Si—O—Si键的弯曲振动谱带(Vicente *et al.*, 1996),若有石英的存在,则在800 cm^{-1} 左右会出现双重态精细结构(Farmer, 1974)。1 200~800 cm^{-1} 为(Mg, Al)—Si—O和Si—O—Si(Al)的伸缩振动区间,八面体中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 之间的类质同像置换及 Al^{3+} 置换四面体 Si^{4+} 的数量均影响此间吸收带的数目、位置和强度。代伟伟等(2005b)研究了通过红外光谱分析坡缕石的酸化效果,原坡缕石中一些弱的微量有机物的吸收峰在酸化后消失,且酸化后的碳酸盐 CO_3^{2-} 的振动吸收峰明显减少,酸化能够明显减少坡缕石粘土中的杂质。蔡元峰等(2005)研究了富镁和贫镁坡缕石酸化产物的红外光谱,富镁坡缕石酸化产物除了出现 Mg_3OH 振动外, $\text{MgM}_2\cdot\text{OH}$ 振动的比例比 $\text{AM}_2\cdot\text{OH}$ 振动要大,而贫镁坡缕石则反之。Suárez Barrios等(1995)研究酸化坡缕石的红外光谱,酸化后的坡缕石的红外光谱较原坡缕石有较大变化,在高频区3 620~3 550 cm^{-1} 主要是(Me—Me)—OH伸缩振动区间和3 450~2 900 cm^{-1} (主要是水分子伸缩振动引起的)强度减弱。因此,强酸活化坡缕石仅在3 425 cm^{-1} 处有峰,并伴有3 634 cm^{-1} 处的肩峰。同时,酸活化坡缕石在1 660 cm^{-1} 处水分子的扭曲振动减弱。在1 400~400 cm^{-1} 之间由八面体中的阳离子伸缩振动消失,新的伸缩振动在1 200、1 090、800 cm^{-1} 处出现,表明有自由Si出现。而在同一位

置1 200~1 000 cm^{-1} 的四面体的峰强增强。Mendlovici等(1973)研究了5N HCl处理的坡缕石在1 090 cm^{-1} 处为主要的伸缩振动峰,而在1 090 cm^{-1} 处出现硅醇的伸缩振动,最终认为酸对坡缕石晶体结构的破坏是全面的,长时间的强酸浸蚀大大削弱了—OH的振动,同时也削弱了坡缕石的晶格振动。

1.3 比表面与孔道变化

前人大量研究均已证实,适当的酸处理可以增加坡缕石粘土的比表面。但酸处理坡缕石粘土比表面增加的原因仍有很多争论。虽然各个文献提供的比表面数值不同,但综合资料显示,酸处理坡缕石粘土的比表面与天然坡缕石粘土相比有不同程度的增加。然而,当坡缕石八面体阳离子近于完全溶解时,比表面又明显降低。Rodriguez等(1996)根据 N_2 吸附和脱附实验资料认为,酸活化坡缕石粘土产生游离无定型 SiO_2 是比表面和孔隙度增加的根源。Gonzalez等(1989)则认为在酸处理过程中坡缕石晶束的分散和酸溶蚀在四面体片中产生的纳米孔是比表面增加的原因。在酸蚀较弱的阶段八面体阳离子和少量四面体溶解导致坡缕石孔道开放和直径扩大,从而使 N_2 分子更多的进入坡缕石的孔道,使得比表面测试数据增大。当坡缕石中八面体阳离子近于完全溶解时,四面体片失去支撑,结构塌陷,内孔孔道消失,比表面再度下降。Mendlovic(1973)研究了不同浓度HCl酸化的坡缕石粘土的比表面变化。原坡缕石粘土的比表面为186 m^2/g ,用1~5M HCl处理的坡缕石粘土的比表面为275 m^2/g ,其中比表面最大的是用5M HCl处理的坡缕石粘土(286 m^2/g)。但用7M HCl处理的坡缕石粘土的比表面(250 m^2/g)反而降低。用低浓度酸处理的坡缕石粘土比表面的升高主要是由于 H^+ 交换了可交换阳离子,同时产生了少量的硅胶。而用高浓度酸处理的坡缕石粘土比表面降低主要是由于不溶的杂质如云母等的比表面小引起的。López González等(1981)和Rodriguez等(1996)也发现随着酸浓度升高坡缕石粘土的比表面增大,当比表面达到最大时若进一步提高酸的浓度其比表面反而减少。代伟伟等(2005b)和Liu等(2006)研究了酸化坡缕石粘土的全孔分布,酸化坡缕石粘土内部细长而致密有序的晶束被打断、破碎和分散,微晶表面粗糙增大,杂质特别是碳酸盐的去除效果显著,比表面是原土的2倍多,总孔容积几乎增加1倍。

总之,在酸化过程中,杂质组分减少,坡缕石粘土得以纯化,并且晶簇逐渐分散为晶束,进而分散为棒晶,伴随着离子溶出,孔道得以疏通,从而促使样品的孔隙度、比表面增加。因而得出酸化的机理是去除坡缕石粘土中杂质组分,分散坡缕石晶簇,使其表面得以活化。坡缕石粘土酸化过程为杂质去除→晶簇分散→离子溶出→孔道疏通→表面增加的机制。

2 坡缕石粘土酸化的主要影响因素

酸化使坡缕石粘土的物化性能发生改变,活性增强,而物化性能的改变与酸化过程中坡缕石粘土成分的改变以及结构的变化密切相关。国内外很多学者通过选择合适的酸改性剂,研究酸改性温度、时间、浓度以及坡缕石粘土类型等因素与处理效果的关系。本文将重点介绍坡缕石粘土的类型、酸浓度和酸化时间对酸化的影响。

2.1 坡缕石粘土类型

不同成因的坡缕石粘土与酸反应有差异。相比纤维状坡缕石粘土而言,在相同活化条件下(酸浓度、温度、时间)土状坡缕石粘土中矿物的晶体结构更易遭受破坏,表现出其X射线衍射峰的强度减弱受酸浓度和时间效应的影响更加明显。造成此种现象的原因为两类粘土的坡缕石间存在着晶体化学成分、晶体结构的差异(郑自立等,1996;宾晓蓓等,2005)。Corma等(1990)研究了Serradilla和Terrejón两种坡缕石粘土,发现Serradilla坡缕石粘土中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 交换速率小于Terrejón坡缕石粘土。这可能是由于扩散为主要的控速步骤,而Terrejón坡缕石粘土的比表面($60\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$)大于Serradilla坡缕石粘土比表面($43\sim 60\text{ m}^2/\text{g}$)。而在酸化过程中,八面体的化学组成并不是主要的影响因素。

冯启明等(1999)研究了酸化白云质坡缕石粘土并生产活性白土,在酸化过程中,硫酸一部分耗用于碳酸盐矿物的分解,另一部分用于酸化坡缕石粘土。在酸化过程中,白云石被硫酸分解后,形成难溶于水的硫酸钙和易溶于水的硫酸镁,硫酸镁可在酸化后的洗涤过程中除去,而难溶于水的硫酸钙呈悬浮状态,难于与坡缕石粘土分离,这将影响酸化坡缕石粘土的性能。

2.2 不同酸浓度的影响

Suárez Barrios等(1995)对取自西班牙 Segoria

地区的坡缕石粘土分别用1.0、3.0、5.0和7.0 mol/L的HCl进行1h的酸化处理,采用XRD、FT-IR、TEM、氮气吸附法等手段对所得产物的晶体结构、热力学性能、比表面等进行了研究,得到一些关于坡缕石粘土及酸化产物的微结构特征的信息,这些资料为坡缕石粘土酸化机理的解释提供了有力的证据。通过对坡缕石粘土及其酸化产物的X射线衍射特征、红外光谱吸收和透射电镜扫描的研究发现,坡缕石粘土在酸化过程中,存在着不同酸浓度下的不同活化机理。赵娣芳等(2005)总结了不同浓度酸化机理。低浓度HCl活化过程中表现为:纤维束间的解聚, H^+ 对八面体阳离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 由边缘至中心的依次置换作用。由于 H^+ 与 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的离子半径相差很大,且结晶化学行为不同使其表面活性增加。高浓度HCl在活化作用过程中主要表现为:随着 H^+ 对八面体阳离子由外向内的逐渐渗透,八面体中阳离子逐步甚至完全被取代,但 H^+ 并非完全占据置换阳离子的八面体位,而是较多地与原配位阳离子中对应的O—结合,构成一种硅醇烷,当坡缕石八面体中阳离子被完全析出之前,坡缕石仍保持着原来的晶体结构;当八面体阳离子完全溶解时,晶体结构塌陷,并转变为 SiO_2 晶体,同时仍保持原坡缕石的纤维状结构形态。陈天虎等(2003)使用带有ISIS X射线能谱分析系统JEOL-2010型高分辨透射电镜并采用电子衍射(SAED)和能谱分析(EDS)以及X射线粉末衍射分析对不同浓度HCl作用不同时间的2种成因的坡缕石粘土样品进行了检测和分析,结果显示:与酸反应较弱时,主要在坡缕石表面形成Si—OH基团,可使坡缕石活性提高;与酸反应较强时,坡缕石晶体表面形成 SiO_2 包覆层;不同成因的坡缕石粘土有不同的耐酸性,与浓度不同的HCl作用后其晶体微结构特征有所差异。根据EDS和SAED对坡缕石单个纳米晶体分析结果可知,当坡缕石八面体中阳离子溶解不完全时,其晶体结构仍基本保持与残留的八面体阳离子对结构的支撑,当八面体阳离子完全溶解时,晶体结构塌陷,转变为纳米棒状无定形活性 SiO_2 。坡缕石粘土能被活化的原因在于其微结构状态的改变,当用低浓度酸处理时,八面体阳离子部分溶解,大部分坡缕石硅氧四面体基本保留,因此坡缕石的晶体结构得以保持,而坡缕石表面Si—OH官能团增多可使其表面性能得到很大提高。

2.3 不同酸化时间的影响

随着酸化时间的延长,八面体中阳离子被萃取的量增加,反映了酸化过程为渐次渗透的过程(陈天虎等,2003)。彭书传等(2004)研究了坡缕石粘土酸化过程中,前30 min 阳离子溶出量变化最大,30 min 后酸化反应,特别是低温酸化反应,趋于缓和,主要是由于随着酸化反应的进行,游离的阳离子不能及时离开坡缕石八面体,使质子扩散受阻;或者生成的无定形 SiO_2 阻碍了质子扩散路径。同时温度对坡缕石粘土酸化也有影响。蔡元峰等(2003)研究了不同酸化时间坡缕石在盐酸中的溶解行为,结果表明,三八面体比例高的坡缕石的八面体离子的溶出分为3个阶段,即主要是由 Mg^{2+} 含量高及 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 的溶出行为的相互制约所致,即八面体离子的大量溶出促进了 Si^{4+} 的溶出, Si^{4+} 溶出后以非晶态 SiO_2 胶粒的形式被吸附在坡缕石的表面,从而阻碍了反应的进行,随着酸化时间的推移,导致 SiO_2 胶粒絮凝沉淀,反应通道重新开放,反应得以继续进行。

3 结语

目前,对于坡缕石粘土酸化研究显示,在适宜的条件下,酸活化处理能够较大幅度的提高坡缕石粘土的吸附性能。但关于酸活化的一些基本理论问题还有待进一步探讨,如不同类型坡缕石粘土酸化的矿物组分变化规律及其与矿物学特征和表面行为的关系,坡缕石在酸化过程中晶束变化和无定形 SiO_2 产物及其作用,酸化坡缕石微结构演化模式,以及坡缕石粘土酸化机理的实质是质子外表面的渗透还是孔道内质子反应等基本理论问题。

坡缕石矿物晶层与表面是提供活性的特殊场所,通过热、酸等物理化学方法,使其结构和性质发生相应的变化,坡缕石粘土材料在催化载体、吸附剂、分子筛等方面必将具有更为广阔的应用前景。我国已是世界坡缕石粘土的主要资源国和生产国之一,但目前资源利用水平较低,应用范围有待拓宽,产品开发的多样化和系列化程度水平不高,加强坡缕石表面与晶层微环境以及改性方法等基础理论的研究,对深化坡缕石粘土资源的开发与应用将具有重要的意义。

References

Abdul-Latif N and Weaver C E. 1969. Kinetics of acid-dissolution of pa-

- lygorskite(attapulgite) and sepiolite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 17(1): 169 ~ 178.
- Alvarez-Ayuso E and Garcia-Sanchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soil[J]. *Environment Pollution*, 125(3): 337 ~ 344.
- Araujo Melo D M, Ruiz J A C, Melo M A F, *et al.* 2002. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalysts [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 344(1): 352 ~ 355.
- Augsburger M S, Strasser E, Perino E, *et al.* 1998. FTIR and Mossbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(2): 175 ~ 180.
- Bin Xiaopei, Cao Hong, Sun Xinyou, *et al.* 2005. The relationship between structural variation and relevant properties of palygorskite in activation process[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(1): 62 ~ 66 (in Chinese with English abstract).
- Cai Yuanfeng and Xue Jiyue. 2003. Dissolution behavior and dissolution mechanism of palygorskite in HCl solution[J]. *Progress in Natural Science*, 13(9): 935 ~ 938 (in Chinese).
- Cai Y and Xue J. 2004. Dissolution behavior and dissolution mechanism of palygorskite in HCL solution[J]. *Progress in Natural Science*, 14(3): 235 ~ 239.
- Cai Yuanfeng and Xue Jiyue. 2005. FTIR spectra of magnesium-rich, magnesium-poor and acid leached palygorskites[J]. *Geological Review*, 51(1): 93 ~ 99 (in Chinese with English abstract).
- Chahi A, Petit S and Decarreau A. 2002. Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite[J]. *Clays and Clay Minerals*, 50(3): 303 ~ 313.
- Chen Tianhu, Feng Youliang and Shi Xiaoli. 2003. Study on products and structural changes of reaction of palygorskite with acid[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(10): 959 ~ 964 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Xu Huifang, Peng Shuchuang, *et al.* 2004a. Nanometer scale study on reaction of palygorskite with acid: reaction mechanism and change of specific surface area[J]. *Geological Journal of China Universities*, 10(1): 98 ~ 105 (in Chinese with English abstract).
- Chen Tianhu, Xu Xiaochun and Yue Shucang. 2004b. Nanometer Scale Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Provinces[M]. Beijing: Science Publishing House, 135 ~ 139 (in Chinese).
- Corna A, Mifsud A and Sanz E. 1990. Kinetics of the acid leaching of palygorskite: Influence of the octahedral sheet composition[J]. *The Mineralogical Society*, 25(2): 197 ~ 205.
- Dai Weiwei and Liu Yixin. 2005a. Mineralogical characteristics and pore structure of palygorskite pre- and post-hydrochloric acid modification from mingguang[J]. *Anhui. Acta Mineralogy Sinica*, 25(4): 393 ~ 398 (in Chinese with English abstract).
- Dai Weiwei and Liu Yixin. 2005b. A study of full hole distribution of modifies palygorskite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 526 ~ 530 (in Chinese with English abstract).

- Farmer V C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals [M]. London : Mineralogical Society , 331 ~ 365.
- Feng Qiming and Yi Facheng. 1999. The study on acid activation conditions and way of dolomitic palygorskite clay on Huangzhong County , Qinghai Province [J]. Non-Metallic Mines , 22(4): 11 (in Chinese).
- Feng Qiming , Zhou Yulin , Li Hujie , *et al.* 2002. Research on exploitation of mineral adsorbent for adsorbing amin(ammonia) and its application prospect [J]. Non-Metallic Mines , 25(2): 13 ~ 15 (in Chinese).
- Gonzales F , Pesquera C and Benito I. 1989. Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite [J]. Clays Clay Miner , 37(3): 258 ~ 262.
- Gorcía-Romere E , Suarez Barrios M and Bustillo Ravelta M A. 2004. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks , Madrid basin (Spain) [J]. Clay and Clay Minerals , 52(4): 484 ~ 494.
- Hayashi H , Otsuka R and Imai N. 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating [J]. American Mineralogist , 53 : 1 613 ~ 1 624.
- Hu Fashe and Yang Feihua. 2000. The research on the acid treating reaction and the application of palygorskite [J]. Journal of Ningbo College , 12(2): 42 ~ 45 (in Chinese with English abstract).
- Kaviratna H and Pinnavaia T P. 1994 , Acid hydrolysis of octahedral Mg^{2+} sites in 2:1 layered silicates : an assessment of edge attack and gallery access mechanisms [J]. Clays and Clay Minerals , 42(6): 717 ~ 723.
- Khorami J and Lemieux A. 1989. Composition of attapulgites from different sources using TG/DTG and FTIR [J]. Thermochimica Acta , 138 : 97 ~ 105.
- Latif A N and Weaver E C. 1969. Kinetic of acid dissolution of palygorskite (attapulgite) and sepiolite [J]. Clays and Clay Minerals , 17(1): 169 ~ 178.
- Levenspiel O. 1979. Chemical Reaction Engineering [M]. New York : John Wiley and Sons.
- Liu Y , Dai W , Wang T , *et al.* 2006. Superficial performance and pore structure of palygorskite treated by hydrochloric acid [J]. Journal of Central South University , 13(4): 451 ~ 455.
- López González J de D , Ramirez Saenz A , Rodriguez Rainoso F , *et al.* 1981. Activación de una sepiolita con disoluciones diluidas de NO_3H y posteriores tratamientos térmicos. I : Estudio de la superficie específica [J]. Clay Miner. , 16 : 103 ~ 113.
- Ma Yijie. 1994. Research signification and status of clay science [J]. Soils , 26(6): 281 ~ 283 (in Chinese).
- Melo D M A , Ruiz J A C , Melo M A F , *et al.* 2000. Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst [J]. Microporous and Mesoporous Materials , 38(2 ~ 3): 345 ~ 349.
- Mendlovici E. 1973. Infrared study of attapulgite and HCl-treated attapulgite [J]. Clays Clay Miner , 16 : 103 ~ 113.
- Myriam M , Suarez M and Martinpozas J M. 1998. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment [J]. Clays and Clay Minerals , 46(3): 225 ~ 231.
- Neaman A and Singer A. 2000. Kinetics of hydrolysis of some palygorskite-containing soil clays in dilute salt solution [J]. Clay and Clay Minerals , 48(6): 708 ~ 712.
- Pan Zaolu. 1994. Crystallography and Mineralogy [M]. Beijing : Geological Publishing House (in Chinese).
- Peng Shuchuang , Huang Chuanhui , Chen Tianhu , *et al.* 2004. Kinetics of acid-dissolution of palygorskite deposited in Jiangsu and Anhui Provinces [J]. Journal of The Chinese Society , 32(11): 1 399 ~ 1 409 (in Chinese with English abstract).
- Rodriguez V M A , Suawz M , Munoz M A B , *et al.* 1996. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates [J]. Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy , 52(13): 1 685 ~ 1 694.
- Serna C , Vanscoyoc G E and Altrichs J L. 1977. Hydroxyl groups and water in palygorskite [J]. American Mineralogist , 62 : 784 ~ 802.
- Singer A and Galan E. 1984. Palygorskites-Sepiolite : Occurrences , Genesis and Uses [A]. Developments in Sedimentology 37 [C]. Amsterdam : Elsevier.
- Singer A. 1977. Dissolution of two Australian palygorskites in dilute acid [J]. Clay and Clay Minerals , 25(2): 126 ~ 130.
- Singer A and Galan E. 1984. Pedogenic palygorskite in the acid environment. Palygorskite-Sepiolite [A]. Developments in Sedimentology , 37 [C]. 169 ~ 175.
- Smith D and Norem D. 1986. The electron-microprobe analysis of palygorskite [J]. Canadian Mineralogist , 24 : 499 ~ 511.
- Suárez Barrios M , Gonzalez L V F , Rodriguez M A V , *et al.* 1995. Acid activation of a palygorskite with HCl : development of physico-chemical , textural and surface properties [J]. Applied Clay Science , 10(3): 247 ~ 258.
- Vicente-Rodriguez M A , Suarez M , Banares-Munoz M A , *et al.* 1996. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates [J]. Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy , 52(13): 1 685 ~ 1 694.
- Wang Hongyan , Zhang Lili , Zhang Yan , *et al.* 2005. Effect of HNO_3 treatment on the surface structure of attapulgite and its adsorption property for H_2S [J]. Applied Chemical Industry , 34(2): 94 ~ 96 (in Chinese with English abstract).
- Wang Hongyan. 2005. Nitric acid modified attapulgite clay and its adsorption on Cu^{2+} [J]. Industrial Water and Wastewater , 36(4): 59 ~ 61 (in Chinese with English abstract).
- Wu Qianyu , Wang Yanhong and Jiang Wenbin. 2006. Research on Decolour Ratio of Activation Attapulgite Clay by Diluted Sulphuric Acid [J]. China Non-metallic Mining Industry Herald , 1 : 53 ~ 54 (in Chinese with English abstract).
- Xu Jiquan , Gao Yeshen and Li Liwen. 1980. Discovery and signification of Palygorskite in Liuhe , Jiangsu [J]. Chinese Science Bulletin , 25(1): 513 ~ 515 (in Chinese).
- Yi Facheng and Liu Jian. 1996. Study on the acid activation of palygorskite clay [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources , 6 :

19~26 (in Chinese).

Zhao Difang, Zhou Jie and Liu Ning. 2005. Present development in modification and mechanism of attapulgite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 3: 67~69 (in Chinese with English abstract).

Zheng Zili, Luo Shuxiang, Li Hujie, *et al.* 1996. Study on the resistance to acid and base[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 6: 33~37 (in Chinese).

Zhou Jie, Liu Ning, Li Yun, *et al.* 1999a. Microscopic structure characteristic of attapulgite[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 6: 50~55 (in Chinese with English abstract).

Zhou Jie, Ma Yijie, Liu Lanjun, *et al.* 1999b. Effects of squeeze on colloidal properties of attapulgite clay and its mechanism[J]. Acta Mineralogica Sinica, 19(4): 405~412 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

宾晓蓓, 曹宏, 孙新有, 等. 2005. 活化处理中坡缕石结构变化与性能关系的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 24(1): 62~66.

蔡元峰, 薛纪越. 2003. 坡缕石在 HCl 溶液中的溶解行为及溶解机制[J]. 自然科学进展, 13(9): 933~938.

蔡元峰, 薛纪越. 2005. 富镁和贫镁坡缕石及其酸浸蚀产物的红外吸收光谱研究[J]. 地质论评, 51(1): 92~99.

陈天虎, 冯有亮, 史晓莉. 2003. 凹凸棒石与酸反应产物和结构演化的研究[J]. 硅酸盐学报, 31(10): 959~964.

陈天虎, 徐惠芳, 彭书传, 等. 2004a. 凹凸棒石与酸反应纳米尺度研究: 反应机理和比表面变化[J]. 高校地质学报, 10(1): 98~105.

陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 2004b. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[J]. 北京: 科学出版社.

代伟伟, 刘义新. 2005a. 安徽明光凹凸棒石盐酸改性前后的矿物学

特征及其孔结构[J]. 矿物学报, 25(4): 393~398.

代伟伟, 刘义新. 2005b. 改性坡缕石粘土的全孔分布研究[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6): 526~530.

冯启明, 易发成. 1999. 青海省湟中县白云质坡缕石粘土酸化条件及其方法研究[J]. 非金属矿, 22(4): 11~13.

冯启明, 周玉林, 李虎杰, 等. 2002. 胺(氨)类矿物吸附剂开发研究及应用前景[J]. 非金属矿, 25(2): 13~15.

胡发社, 杨飞华. 2000. 坡缕石的酸活化研究及其应用前景探讨[J]. 宁波高等专科学校学报, 12(2): 42~45.

马毅杰. 1994. 粘土科学的研究意义及现状[J]. 土壤, 26(6): 281~283.

潘兆橹. 1994. 结晶学及矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 187~188.

彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 2004. 苏皖沉积型坡缕石酸溶动力学研究[J]. 硅酸盐学报, 32(11): 1399~1409.

王红艳. 2005. 硝酸改性凹凸棒石粘土及吸附 Cu^{2+} 的工艺研究[J]. 工业用水与废水, 36(4): 59~61.

王红艳, 张莉莉, 张艳, 等. 2005. 酸处理对凹凸棒石粘土表面及其吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响[J]. 应用化工, 34(2): 94~96.

吴前玉, 王艳丽, 蒋文斌. 2006. 酸活化凹凸棒石粘土脱色率研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1: 53~54.

许冀泉, 高邝森, 李立文. 1980. 江苏六合小盘山凹凸棒石粘土的发现及其意义[J]. 科学通报, 25(1): 513~515.

易发成, 刘谏, 冯启明. 1996. 坡缕石粘土的酸活化研究[J]. 矿产综合利用, 6: 19~26.

赵娣芳, 周杰, 刘宁. 2005. 凹凸棒石改性机理研究进展[J]. 硅酸盐通报, 3: 67~69.

郑自立, 罗湘湖, 李虎杰, 等. 1996. 坡缕石的耐酸碱性研究[J]. 矿产综合利用, 6: 33~37.

周杰, 刘宁, 李云, 等. 1999a. 凹凸棒石粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 6: 50.

周杰, 马毅杰, 刘兰俊, 等. 1999a. 挤压对凹凸棒石粘土胶体性能的影响及其机理[J]. 矿物学报, 19(4): 405~412.