

累托石改性的研究进展

马丽阳^{1,2}, 董发勤^{1,2}, 张伟³, 代群威¹

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化省部共建教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学 分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

摘要: 累托石作为一种具有优良物化性能的铝硅酸盐矿物, 近年来在开发利用方面有了创新性进展, 本文在综述前人研究成果的基础上, 介绍了累托石的成分、结构等特征, 概述了累托石钠化改性、有机改性、无机柱撑改性的研究进展, 同时总结了目前累托石改性存在的问题, 并对累托石的改性研究前景进行了展望。

关键词: 累托石; 钠化; 柱撑改性; 有机改性

中图分类号: TB332; P578.963

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2009)06-0691-04

The research progress in the modification of rectorite

MA Li-yang^{1, 2}, DONG Fa-qin^{1, 2}, ZHANG Wei³ and DAI Qun-wei¹

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle (SWUST), Ministry of Education, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology; Mianyang 621010, China;

3. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621900, China)

Abstract: This paper deals with the composition, structure and some other features of rectorite and gives a detailed account of the research progress in such aspects of rectorite modification as Na modification, organic modification and inorganic modification. Some suggestions are also made for further researches on rectorite modification.

Key words: rectorite; Na modification; cross-linked modification; organic modification

自 1988 年 Guan 等(1988)报道合成了柱撑累托石以来, 天然累托石的改性研究得到了国内外的广泛关注(Tan *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2008a), 尤其在天然累托石的柱撑改性方面有了突破性进展。累托石具有垂直膨胀性、离子交换性、吸附性、亲水性等物化性能, 正是由于累托石的这些优良的性能, 使得其在生产生活中得到了广泛应用, 但累托石原矿的这些性质并不能满足工业应用上的需要, 为了充分利用这些性质, 许多研究人员在累托石改性方面做了大量探索和研究。本文从累托石的物化性能方面考虑, 在前人的研究基础上, 探讨了累托石酸化改性、高温焙烧改性、钠化改性、无机柱撑改性、有机改性、有机无机改性的改性机理及研究现状。

1 累托石的物化性能

累托石属规则间层矿物, 1981 年, AIPEA 命名委员会最终将累托石定义为: 累托石是二八面体云母和二八面体蒙脱石 1:1 规则间层矿物(Bailey, 1982), 累托石的晶体化学通式为 $K_x(H_2O)_x[Al_2Al_xSi_{4-x}O_{10}(OH)_2]$ 。

累托石晶体结构中具有蒙脱石层, 因此也具有蒙脱石的物化性能; 又由于具有云母层, 其热稳定性又优于蒙脱石。累托石具有耐高温的特点, 累托石的耐火度达 1660℃, 在 1000℃ 时结构分解, 形成莫来石。累托石的晶体结构中含有膨胀性的蒙脱石晶层, 具有较大的亲水表面, 在水溶液中

收稿日期: 2009-10-02; 修订日期: 2009-10-27

基金项目: 教育部青年教师奖资助项目(2002383405); 国家自然科学基金资助项目(10776027)

作者简介: 马丽阳(1984-), 女, 硕士研究生, 生态环境协调材料专业, E-mail: liyang.ma@163.com; 通讯作者: 董发勤, E-mail: fqdong2004@163.com。

显示出良好的亲水性、分散性和膨胀性。胶质价可塑性指数和比表面是衡量累托石上述性能的重要技术指标,实测累托石粘土(含 70% 累托石)的胶质价一般在 50~60 mL/15 g,可塑性指数为 36~37。由于累托石晶体结构中的蒙脱石层具有层负电荷,显电性,使其能吸附各种无机离子、有机极性分子和气体分子,一般采用吸蓝量衡量累托石吸附能力的大小。蒙脱石层间的水化阳离子可被其他阳离子交换,阳离子交换性能是累托石矿物具有的极其重要的特性。累托石具有优良的胶体化学特征,在电解质水溶液中,水化阳离子在带负电荷的累托石表面形成胶体双电层,静电力使阳离子趋向累托石,离子的热运动又有逃逸的倾向,两种反向作用,使累托石粘粒周围阳离子的数量随着与粘粒表面距离增加而减少,并形成水化阳离子紧密内层和高度水化的扩散层。累托石矿物表面、颗粒间及晶层内所含各种形式的水分,将明显改变它的物理化学性质。强结合水使累托石具有较高的粘滞性和塑性抗剪强度,弱结合水是高度水化阳离子扩散层内的渗透吸附水。

2 累托石改性方法

累托石的结构为图 1 所示,其中累托石的蒙脱石层间域存在可交换水合阳离子(如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Al^{3+})和层间水(Sharma, 2003)。这种结构决定了累托石的垂直方向具有膨胀性,有较大的内外表面积和发育的内孔道,因而具有较强的吸附性能(韩雨等, 2003)。以下将对目前累托石的改性方法加以介绍,即基于累托石的阳离子吸附交换性,通过物理化学方法对其加以改性,以生产出性能更优的改性累托石。

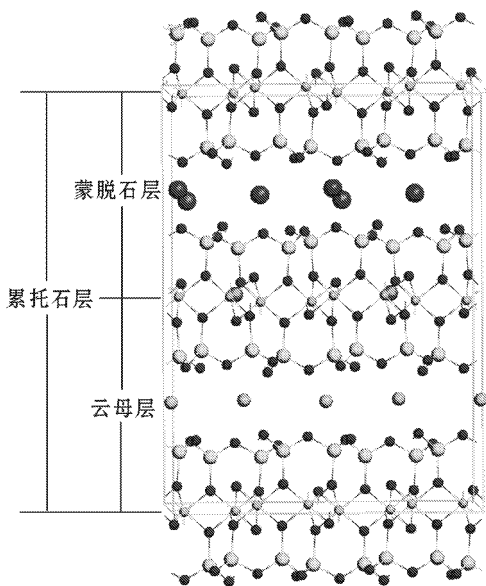


图 1 累托石晶体结构

Fig. 1 The crystal structure of rectorite

2.1 酸化改性

累托石是由蒙脱石与云母层相间排列而成的。蒙脱石结构经酸化处理,产物中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子含量下降,而 SiO_2 的含量相对增加,主要原因是层间域和八面体片中的阳离子较四面体片中的硅更易溶出,分析结果表明,蒙脱石结构中的四面体和八面体片成分都有溶出(王德强等, 2008)。蒙脱石酸化后通过层间域中阳离子交换,阳离子溶出比表面积增加,八面体中铝羟基产生的大量断键使活性增强。虽然酸化改性后的蒙脱石因其吸附能力和化学活性有所提高而得到广泛应用,但累托石的 ξ 电位最低点的 pH 值比其他粘土低,推测累托石不宜采用单一的酸化改性。累托石酸化改性的效果报道的较少,具体改性效果还有待探讨。

2.2 高温焙烧改性

高温焙烧改性同酸化改性相比具有简便、易控制等优点,故常用高温焙烧改性黏土矿物。在不同温度下焙烧黏土矿物时,黏土矿物先失去表面水、水化水和结构骨架中的结合水,水膜对有机污染物质的吸附阻力减小,使黏土矿物的吸附性能发生变化。但超过 500°C 时,将逐渐失去水化水和结构骨架中的结合水,OH⁻ 结构骨架破裂,层间的阳离子缩合到结构骨架上,完全丧失了离子交换的性能,其独特的卷边片状物也剥落,反而降低空隙率,有利于吸附的构造遭到破坏,成本也相应增加。王铁军等(2008)通过实验确定 450°C 是高温焙烧改性的最佳温度,也证明了高温改性过的膨润土对污染物的去除效果较酸或盐改性的效果好。夏新兴等(2003)测定了不同方法改性的膨润土,认为无机盐改性优于 400°C 焙烧改性,也优于酸化改性,焙烧改性优于酸化改性,但其具体温度还要和累托石矿物性能及具体应用结合起来进行研究。

2.3 钠化改性

我国累托石资源丰富但多为钙基土,钠基土很少,而钠基土的吸水率和膨胀倍比钙基土更大,阳离子交换容量更高,水分散性更好,胶质价更高,其胶体悬浮液的吸附性、润滑性、热稳定性等都更好,而且钠基土是许多累托石深加工的基础。因此,天然累托石需要首先进行钠化改性。根据工艺需要,可用 Na_2CO_3 、 NaCl 、 Na_3PO_4 等钠盐作改性剂,在一定温度和矿浆浓度下进行改性,使其成为反应活性大的钠基累托石,利用钠盐中的 Na^+ 与累托石矿物的蒙脱石层间可交换阳离子(主要为 Ca^{2+})进行离子交换反应,以 Na^+ 取代层间的 Ca^{2+} 等阳离子,其原理为: $\text{Rec-Ca} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Rec-Na} + \text{Ca}^{2+}$ 。其中,Rec-Ca 表示未钠化累托石,Rec-Na 表示钠化累托石(Jakobsen and Nielsen, 1995)。虽然累托石经钠化后,亲水性及离子交换性会大大增强,但单一累托石矿物的效果是非常有限的,因此累托石的钠化是很多工艺的前提。前人根据应用需要,综合其物理、化学等性质,并借助 XRD、红外光谱等分析测试手段,在实验中探讨较合适的钠化工艺流程。杨连利等(2008)发现钠化可以将累托石层间距从 2.122 50 nm 增大到 2.207 28 nm,可以提高累托石的热稳定性。Tan 等(2008)将累托石钠化后进行 Ni 的吸附研究,证明累托石

经纳化后具有更高的吸附性及分散性。

2.4 无机柱撑改性

蒙托石的柱撑改性原理是由大的水解无机金属阳离子与粘土层间的补偿阳离子进行离子交换,经高温脱水、脱羟基得到无机金属阳离子氧化物,使其可膨胀层被氧化物柱撑剂撑开而获得更大的层间距,以改善天然蒙托石的性能。柱撑反应只在层间进行,蒙托石的硅酸盐骨架基本不变。柱撑蒙托石结构主要由两部分组成:一部分是蒙托石结构单元层,双2:1层构成柱撑板状体;另一部分是柱撑剂支柱,形成层柱式结构,柱撑柱的高度由柱撑剂的种类和结构决定。柱撑蒙托石结构稳定,不易发生膨胀,具有较大的比表面积,吸附能力增大70%以上,具有较大的层厚度。因此柱撑蒙托石是一种性能优异的催化剂和吸附剂。

无机类柱撑剂中研究较多的有Al柱、Zr柱和Ti柱。其中铝柱的研究最为成熟。Akitt等(1979)对氯化铝水解产物的 ^{27}Al 的核磁共振谱研究表明,弱碱性条件下,水解的产物有 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ (Keggin离子)等多种阳离子。随着 $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比的变化,各种阳离子在水溶液中的量也不同。当 $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为2.4时,水溶液中主要是 Al_3 Keggin离子。Al柱撑蒙托石使天然蒙托石的应用更加广泛,如Yu等(2008)研究了铝柱撑蒙托石对钼的吸附性,证明Al柱撑通过改变蒙托石的可支配表面络合和阳离子交换来增强其吸附性。锆柱撑通常采用氯化氧锆的直接溶解法制备,目前倾向性认为Zr是以通式 $[\text{Zr}_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ 的形式存在(刘灵燕等,2002)。管俊芳等(2006)利用氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)在不同酸性条件下水解,制得Zr柱撑剂,其结论与Sun等(1998)一致,即锆基柱撑粘土的物化性质与柱撑剂及配置柱化剂的条件(锆离子浓度、pH值、温度等有关)。钛柱撑的合成主要是采用两类前驱体,即四氯化钛和钛醇盐。陆琦等(2001)在氮气环境中用 TiCl_4 和HCl制成钛基柱撑液,采用离子交换法,用 $[\text{Ti}_{20}\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{OH})_2]^{18+}$ (Dawson型)Ti多核阳离子交换蒙托石蒙皂石晶层中的Na⁺等阳离子,制成钛基柱撑蒙托石。但由于以 TiCl_4 作为制备钛柱撑剂的前驱体,Cl离子不易完全去除,且 TiCl_4 毒性较大,所以试验中多以钛醇盐作为制备柱撑剂的前驱体。通常利用各种钛醇盐在弱酸性条件下发生水解聚合,生成钛的多聚体 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]_n$ 作为柱撑剂。

2.5 有机改性

如果采用某种有机阳离子,通过离子交换把蒙托石矿物中原先存在的无机阳离子置换出来,使其成为疏水性有机蒙托石,同时又增加蒙托石中的有机质含量,可大大增加蒙托石从水中去除疏水性有机污染物的能力(张杰等,2005)。基于这种设想,近年来国外在这方面开展了大量研究。已有的研究表明,由于有机离子之间存在疏水作用和强烈的范德华力,蒙托石层间的无机阳离子很容易被有机阳离子取代而生成有机蒙托石。离子交换后的蒙托石层不仅层间距离

增大了,而且其表面由亲水性变成了亲油性。一般采用季胺盐阳离子表面活性剂改性蒙托石,由于有机阳离子的水合作用明显小于无机阳离子,通常没有水膜存在于有机蒙托石表面,最多只有一二层水分子包围在有机阳离子周围,因而从水中去除有机污染物的能力至少比天然蒙托石或土壤高几十至几百倍,有效的降低有机污染物在环境中的迁移。但有机改性要求季胺盐中至少有一个侧基碳原子数在10~24之间,以保证有机蒙托石的亲油性,而且要求蒙托石纯度高。有机改性蒙托石仍无法克服高温下层状结构塌陷的缺点,大约在250℃时,层间柱撑剂发生粘连从层间排出。

柱撑剂的研究经历了从有机到无机再到有机/无机复合的历程,从中演变出了有机阳离子、有机金属阳离子、混合氧化物溶胶、聚合羟基单金属阳离子、聚合羟基多金属阳离子、模板剂/聚合羟基金属阳离子等种类繁多的柱撑剂,从而获得从不稳定到稳定、从单层到多层、从一元到多元、从矮到高、从简单形态(Al_2O_3)到复杂形态的各种柱子。Wang Wenbo等(2009)以十六烷基三甲基溴化铵为原料制备了有机改性蒙托石,并利用柱撑膨胀动力学进行分析,得到高膨胀性的柱撑蒙托石。从而证明了新型有机改性的高效性。有机改性蒙托石的应用领域也较天然蒙托石广泛。Wang Xiaoying等(2009)采用季胺盐插层蒙托石的方法制备抗菌纳米复合材料,并利用革兰阴性、阳性细菌和真菌、金黄色葡萄球菌等表征了其抗菌能力,结果表明,季胺盐柱撑蒙托石具有优异的抗菌性能。这些研究的根本目的是期望通过合成恰当的柱撑剂来制备合适的孔道高度和活性的层柱蒙托石,以满足蒙托石在应用方面的需要。Huang等(2008b)采用十二烷基二甲基苄基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基溴化铵为有机改性剂,对蒙托石进行柱撑,根据热力学研究得出结论,经柱撑的蒙托石可以自发吸附铬,动力学研究表明其吸附过程属一级动力学吸附。

3 问题及展望

(1)传统的蒙托石改性工艺存在很多问题,例如柱撑过程中采用高温焙烧使蒙托石矿物产生塌陷,酸化改性时采用强酸性条件,使改性成本提高,不利于工业生产。因此蒙托石改性工艺方面还有待进一步研究。

(2)目前还没有找到一种合适的分析测试手段,对改性后蒙托石的表面及层间化学物质进行定量测定。

(3)柱撑改性中柱撑剂研究已日趋成熟,从多元无机金属柱撑、有机季胺盐柱撑到有机无机复合柱撑蒙托石都得到了广泛的研究。在制备方法及表征方面也不断有新的报道,但对于蒙托石改性机理方面的研究还比较薄弱,且对于蒙托石改性动力学研究也未见报道。

(4)蒙托石是一种无毒、无味的环境净化材料,但如果进行蒙托石有机柱撑改性,可能引入有毒物质,或降解出有毒有害物质,吸附后的物质解析出来也可能引起二次污染,

因此应注重累托石改性后的矿物对环境影响的研究。

References

- Akitt J W, Robert H D, Beattie Ian R, *et al.* 1979. ^{27}Al NMR studies of the ionic species present in acetonitrile solutions of aluminum trichloride and aluminum perchlorate, A reassignment[J]. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 2 : 435 ~ 437.
- Bailey S W. 1982. Nomenclature for regular interstratification[J]. *Clay minerals*, 17(2): 243 ~ 248.
- Guan Jingjie, Min Enze and Yu Zhiqing. 1988. Class of pillared interlayered clay molecular sieve products with regularly interstratified mineral structure[P]. US Patent 4757040.
- Guan Junfang, Yu Jishun, Lu Qi, *et al.* 2006. Research on Zr-pillared montmorillonite mineral material[J]. *Journal of Wuhan University of technology*, 28(7): 33 ~ 35 (in Chinese with English abstract).
- Han Li, Peng Yong and Hou Shuhua. 2003. Research on the exploitation of rectorite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 20(4): 20 ~ 22 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yun, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng, *et al.* 2008a. Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 141(1 ~ 3): 1 ~ 8.
- Huang Yun, Ma Xiaoyan, Liang Guozheng, *et al.* 2008b. Adsorption behavior of Cr(VI) on organic-modified rectorite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 138(1 ~ 3): 187 ~ 193.
- Jakobsen H J and Nielsen N C. 1995. Sequences of charged sheets in rectorite[J]. *American Mineralogist*, 80 : 247 ~ 252.
- Liu Lingyan, Xiao Jinkai, Zhang Chenbo, *et al.* 2002. Review of researches on pillaring species[J]. *Bulletin of Mineralogy*, 21(4): 247 ~ 252 (in Chinese with English abstract).
- Lu Qi, Tang Daozhong, Lie Xinrong, *et al.* 2001. Studies on Ti-pillared rectorite mineral material[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(1): 27 ~ 33 (in Chinese with English abstract).
- Ma Xiaoyan, Qu Xiaohong, Zhang Qilu, *et al.* 2008. Analysis of interfacial action of rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites by inverse gas chromatography and molecular simulation[J]. *Polymer*, 49(16): 3 590 ~ 3 600.
- Sharma Y C. 2003. Cr(VI) removal from industrial effluents by adsorption on an indigenous low cost material[J]. *Colloid Surf. A : Phys. Eng. Asp.*, 215 : 155 ~ 162.
- Sun Kou M R, Mendioroz S and Guijarro M I. 1998. A thermal study of Zr-pillared montmorillonite[J]. *Thermochimica Acta*, 323 : 145 ~ 157.
- Tan X L, Chang P P, Fan Q H, *et al.* 2008. Sorption of Pb(II) on Na-rectorite : Effects of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid[J]. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 328(1 ~ 3): 8 ~ 14.
- Tan Xiaoli, Chen Changlun, Yu Shaoming, *et al.* 2008. Sorption of Ni^{2+} on Na-rectorite studied by batch and spectroscopy method[J]. *Applied Geochemistry*, 23(9): 2 767 ~ 2 777.
- Wang Deqiang and Guo Jiugao. 1998. Acidification effects on the composition and structure of montmorillonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 18(2): 189 ~ 193 (in Chinese with English abstract).
- Wang Tiejun, Zhao Yongsheng, Qu Zhihui, *et al.* 2008. Study on performance of inorganic modified bentonite as impermeable layer[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 38(3): 463 ~ 467 (in Chinese with English abstract).
- Wang Wenbo and Wang Aiqin. 2009. Characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 77(4): 891 ~ 897.
- Wang Xiaoying, Du Yumin, Luo Jiwen, *et al.* 2009. A novel biopolymer/rectorite nanocomposite with antimicrobial activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 77(3): 449 ~ 456.
- Xia Xinxing, Peng Yuxiu, Li Zhongzheng, *et al.* 2003. Study of bentonite modification technologies[J]. *China Pulp and Paper*, 22(2): 20 ~ 23 (in Chinese with English abstract).
- Yang Lianli and Liang Guozheng. 2008. Study on Na Modification and Characterization of Rectorite[J]. *Leather and Chemicals*, 25(5): 29 ~ 33 (in Chinese with English abstract).
- Yu S M, Chen C L, Chang P P, *et al.* 2008. Adsorption of TH(IV) onto Al-pillared rectorite : Effect of pH, ionic strength, temperature, soil humic acid and fulvic acid[J]. *Applied Clay Science*, 38(3 ~ 4): 219 ~ 226.
- Zhang Jie, Hu Wenxiang, Zhang Zeqiang, *et al.* 2005. Study on the organophilic modification of rectorite[J]. *J. Wuhan Inst. Chem. Tech.*, 27(2): 35 ~ 37 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 管俊芳, 于吉顺, 陆琦, 等. 2006. 锆基柱撑蒙脱石矿物材料的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 28(7): 33 ~ 35.
- 韩丽, 彭勇, 侯书恩. 2003. 累托石的开发利用[J]. *矿产综合利用*, 20(4): 20 ~ 22.
- 刘灵燕, 肖金凯, 张澄博, 等. 2002. 柱化剂研究的进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(4): 247 ~ 252.
- 陆琦, 汤中道, 雷新荣, 等. 2001. 钛基柱撑累托石矿物材料的研究[J]. *矿物学报*, 21(1): 27 ~ 33.
- 王德强, 郭九皋. 1998. 酸化对蒙脱石成分和结构影响的研究[J]. *矿物学报*, 18(2): 189 ~ 193.
- 王铁军, 赵勇胜, 屈智慧, 等. 2008. 无机改性膨润土防渗层性能研究[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 38(3): 463 ~ 467.
- 夏新兴, 彭毓秀, 李忠正, 等. 2003. 膨润土改性方法的研究[J]. *中国造纸*, 22(2): 20 ~ 23.
- 杨连利, 梁国正. 2008. 累托石的钠化改性及表征[J]. *皮革与化工*, 25(5): 29 ~ 33.
- 张杰, 胡文祥, 张泽强, 等. 2005. 累托石有机改性实验研究[J]. *武汉化工学院学报*, 27(2): 35 ~ 37.