

# 柱撑剂中 $\text{Al}^{3+}$ 形态转化对柱撑蒙脱石 微结构的影响

任瑞晨<sup>1,2,3</sup>, 郑忠宇<sup>1</sup>, 孙得智<sup>1</sup>, 赵靖雨<sup>1</sup>, 鲍佳彤<sup>4</sup>

(1. 辽宁工程技术大学 矿业学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学 矿物加工与利用设计研究院, 辽宁 阜新 123000; 3. 辽宁工程技术大学 矿物加工与利用辽宁省重点实验室, 辽宁 阜新 123000; 4. 东北财经大学 萨里国际学院, 辽宁 大连 116000)

**摘要:** 以钠基蒙脱石为原料, 结合电位滴定曲线及特征临界点, 将  $\text{Al}^{3+}$  的转化划分为 4 种形态, 并制备相应的柱撑蒙脱石。并采用 X 射线衍射分析、红外光谱分析及热分析对各柱撑蒙脱石进行表征, 研究各柱撑蒙脱石的微结构变化及热稳定性。结果表明, III 区柱撑蒙脱石层间距  $d_{(001)}$  值由原矿的 12.408 1 nm 增加到 18.317 5 nm, 同时, III 区柱撑蒙脱石 Si—O 伸缩振动峰强度减弱较明显, 在 542℃ 附近的蒙脱石八面体结构的脱羟基反应与原矿相比向低温区发生偏移, 说明 III 区柱撑蒙脱石发生了成键反应且柱撑效果最佳。

**关键词:** 柱撑剂; 聚合铝形态; 蒙脱石; 表征

中图分类号: P579; P578.967

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0770-05

## The effect of morphological transformation of $\text{Al}^{3+}$ in pillared agent on the microstructure of pillared montmorillonite

REN Rui-chen<sup>1, 2, 3</sup>, ZHENG Zhong-yu<sup>1</sup>, SUN De-zhi<sup>1</sup>, ZHAO Jing-yu<sup>1</sup> and BAO Jia-tong<sup>4</sup>

(1. College of Mining Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Mineral Processing and Utilization Design Institute, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 3. Liaoning Key Laboratory of Mineral Processing, Fuxin 123000, China; 4. Surrey International College, Northeast University of Finance and Economics, Dalian 116000, China)

**Abstract:** Using sodium-based montmorillonite as raw material and based on the potentiometric titration curve and characteristic critical point, the authors divided the transformation of  $\text{Al}^{3+}$  into four morphologies, and prepared the corresponding montmorillonite. X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermal analysis were used. The microstructure and thermal stability of pillared montmorillonite were studied. The results show that the  $d_{(001)}$  value of pillared montmorillonite layer spacing in zone III increases from 12.408 1 to 18.317 5 nm. Meanwhile, the strength of the Si—O stretching vibration peak of pillared montmorillonite in zone III decreases obviously. The dehydroxylation reaction of octahedral structure of talc shifts to low temperature zone compared with that of original ore, which indicates that pillared montmorillonite in zone III has bonding reaction and the pillared effect is the best.

**Key words:** pillared agent; morphology of polyaluminium; montmorillonite; characterization

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China(51404133)

收稿日期: 2019-06-03; 接受日期: 2019-10-10; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51404133)

作者简介: 任瑞晨(1958-), 男, 教授, 博导, 从事洁净煤与煤系共生矿物开发利用、选矿工程和矿物与岩石加工利用方面的研究工作, E-mail: ruichenren@163.com。

柱撑蒙脱石是基于蒙脱石层间阳离子的交换性能,将带有正电荷的有机高分子或羟基聚合阳离子与层间可交换的阳离子置换,使其层间距增大,并形成二维孔道结构,相对于固定的层间电荷,柱撑蒙脱石层间距会随柱撑剂中阳离子电荷和体积的增大而增大(王鸿喜,1980;奕文楼等,1998;马焯丽等,2007)。国内外学者一般选用  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  和稀土元素等离子作为柱撑剂,本文以羟基铝柱撑剂制备柱撑蒙脱石为例进行研究。由于  $\text{Al}^{3+}$  形态影响着柱撑蒙脱石微结构变化,同时  $\text{Al}^{3+}$  水解聚合反应及形态转化受水解溶液的浓度、温度及  $\text{OH}^-$  与  $\text{Al}$  摩尔比等因素控制(孙家寿等,1998;于阳辉等,2000;李海花等,2003;彭书传等,2003;施和平等,2004;管俊芳等,2005;王桂芳,2010),本文结合电位滴定曲线及特征临界点,将  $\text{Al}^{3+}$  的转化定性划分为4种状态,制备相应的柱撑蒙脱石,并通过X射线衍射分析(XRD)、红外光谱(FTIR)、热重(TG)和差热分析(DTA)等手段对其进行表征,探讨聚合铝形态对柱撑蒙脱石微结构变化的影响。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

0.2 mol/L  $\text{AlCl}_3$  溶液,0.2 mol/L NaOH 溶液。XY-100 蠕动泵、TD5A-WS 台式离心机、DHG-9140A 恒温干燥箱、ZKYY-5L 升降恒温水浴油浴锅、PHS-3E 型 pH 计、IR Tracer-100 傅里叶变换红外光谱仪、

D8 ADVANCEX 射线衍射仪。

### 1.2 电位滴定曲线实验

在搅拌速度 300 r/min、水浴温度 80℃ 的条件下,通过蠕动泵向 300 mL 0.2 mol/L 的  $\text{AlCl}_3$  水溶液中滴加 0.2 mol/L NaOH,滴定速度 1 mL/min,直到 pH = 11 为止,动态监控溶液 pH 值随 NaOH 滴加的变化,然后整理数据,绘制电位滴定曲线。

### 1.3 柱撑蒙脱石的制备

Al-柱撑剂的制备:采用恒温微量滴碱法将 0.2 mol/L NaOH 溶液以 1 mL/min 速度向 300 mL 0.2 mol/L 的  $\text{AlCl}_3$  溶液滴定,制备条件 80℃ 恒温水浴并搅拌,达到滴定终点继续搅拌 2 h,然后 60℃ 条件下陈化 2 d。

蒙脱石的提纯:采用离心提纯法,矿浆质量浓度 3%,离心机转速 3 000 r/min,实验时间 6 min。

柱撑蒙脱石的制备:首先将提纯后的蒙脱石配制质量浓度 1% 的悬浊液,并缓慢滴加柱撑剂,制备温度 80℃,搅拌速度 300 r/min,滴定结束继续搅拌 2 h,陈化 2 d。最终用蒸馏水反复洗涤柱撑产物至无  $\text{Cl}^-$  (用  $\text{AgNO}_3$  检验上清液),烘干,研磨得 Al 柱撑蒙脱石。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柱撑剂铝形态划分

采用恒温微量滴碱法制备铝基柱撑剂,柱撑剂电位滴定曲线和电位滴定拟合曲线如图 1 所示。

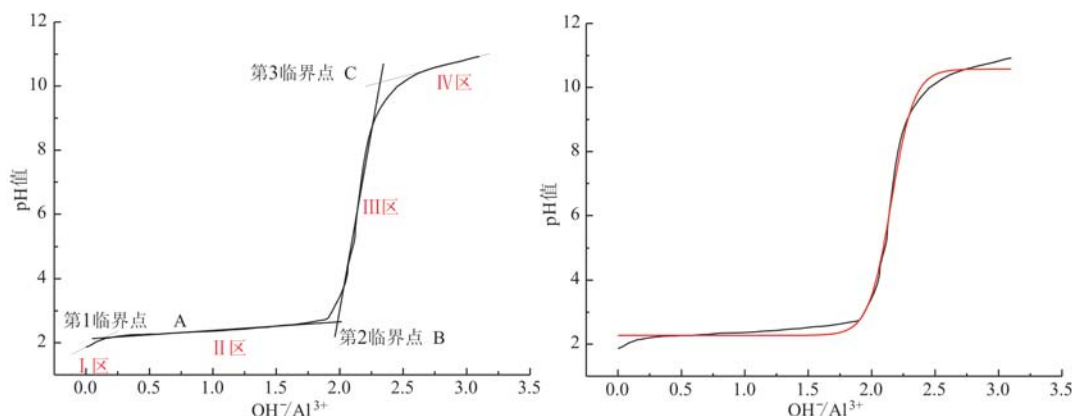


图 1 滴定曲线及铝形态划分(a)和滴定拟合曲线(b)

Fig. 1 Titration curve and speciation of aluminum (a) and titration fitting curve (b)

由图 1a 可知,电位滴定曲线存在 3 个特征临界点:  $A(n_1, \text{pH}_1)$ 、 $B(n_2, \text{pH}_2)$  和  $C(n_3, \text{pH}_3)$ ,  $n$  代表

$\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  的摩尔比,临界点为滴定曲线上相邻区间的切线交点,通过 3 个临界点将  $\text{Al}^{3+}$  的形态定性

的分成4个状态。不同临界点  $\text{Al}^{3+}$  的主要赋存形态发生转变,从第1临界点 A 柱撑剂开始生成低聚合铝;从第2临界点 B 开始生成高聚合铝;从第3临界点 C 开始生成溶胶/凝胶及  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。因此将滴定曲线划分为4个区:单核铝区(I区)包含  $\text{Al}^{3+}$  及其水解单核产物  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})^{+}$  等形态;低/中聚合铝区(II区)的滴定曲线较平坦,溶液 pH 值随  $\text{OH}^-$  的滴加变化较小,说明此区间滴加的  $\text{OH}^-$  几乎全部用于合成聚合铝,  $\text{Al}^{3+}$  的水解聚合速度迅速,聚合铝为低/中型体,主要形态为  $\text{Al}_2 \sim \text{Al}_{12}$  等;高聚合铝区(III区)曲线较陡, pH 值急剧升高,这是由于生成和构造高聚合铝所需的  $\text{OH}^-$  较少,且形成速率较慢,因此大部分  $\text{OH}^-$  用来提高溶液的 pH 值,此区间主要聚合铝形态为  $\text{Al}_{13} \sim \text{Al}_{54}$  等;溶胶/凝胶区(IV区)的铝的形态主要为溶胶或无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (曹明礼等, 2002, 2003)。

## 2.2 XRD 分析

原矿及不同铝形态制备的柱撑蒙脱石的 X 射线衍射分析结果见图 2。

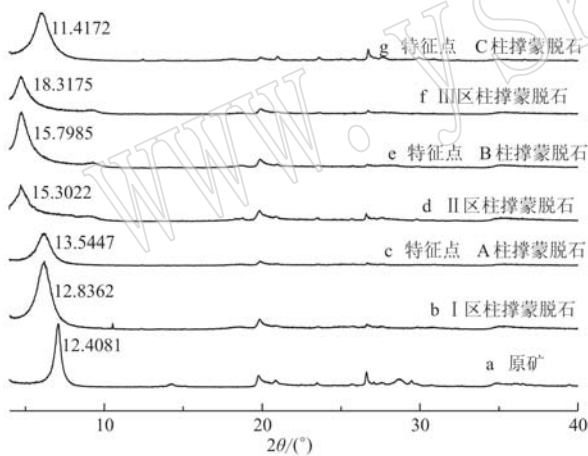


图 2 原矿及各柱撑蒙脱石的 X 射线衍射图  
Fig. 2 X-ray diffraction diagram of raw ore and pillared montmorillonite

由于蒙脱石层间阳离子类质同像置换及层间离子种类差异,导致  $d_{(001)}$  衍射峰峰值不同,因此,可根据层间  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  的相对含量与蒙脱石  $d_{(001)}$  峰值之间的关系判定原矿属性,由图 2 可知,原矿  $d_{(001)}$  峰值为 12.4081 nm,判定原矿为天然钠基蒙脱石(苗春省, 1984)。

由图 2 可知, I 区、II 区、III 区及特征点 A、B 的铝基柱撑剂均能置换层间  $\text{Na}^+$  达到柱撑效果,使其

层间距  $d_{(001)}$  增大,同时各柱撑蒙脱石  $d_{(001)}$  衍射峰与原矿相比均向小角度发生偏移,当柱撑剂中铝形态从水解单核铝向低/中聚合铝和高聚合铝形态转变时,相应的柱撑蒙脱石层间距  $d_{(001)}$  值依次增大,最终当柱撑剂中铝形态转变为溶胶或无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  时,其柱撑蒙脱石层间距小于原矿,说明溶胶和无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  无法置换层间  $\text{Na}^+$  或破坏了蒙脱石的层状结构;另一方面,当柱撑剂中  $\text{Al}^{3+}$  形态为高聚合铝离子(III区)时柱撑效果最好,层间距  $d_{(001)}$  值增加到 18.3175 nm,这是由于此时  $\text{Al}^{3+}$  将水解出大量性质稳定的 Keggin 离子,而 Keggin 离子的价态随  $\text{OH}^-$  的增加而降低,因为蒙脱石层间阳离子与带负电的硅酸盐层是通过离子键相连接的,因此柱撑剂中 Keggin 离子的价态越高与硅酸盐层的吸引力越大,吸引力增大将导致层间距减小,同时  $\text{Al}^{3+}$  水解程度过大形成溶胶和无定形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  时无法插入层间或破坏层状结构从而失去柱撑效果。因此,高聚合铝区(III区)制备的柱撑蒙脱石层间距  $d_{(001)}$  值最大。

## 2.3 红外光谱分析

原矿及各柱撑蒙脱石的红外光谱图见图 3,数据见表 1。

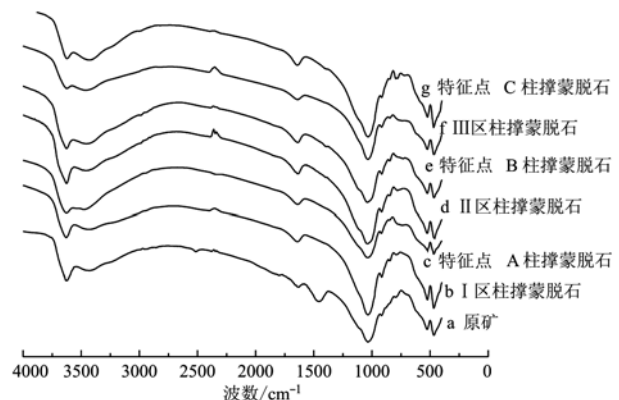


图 3 原矿及柱撑蒙脱石的红外光谱图  
Fig. 3 Infrared spectra of raw ore and pillared montmorillonite

由图 3 和表 1 可知,柱撑蒙脱石与原矿的红外光谱峰形和各吸收带频率基本保持一致,说明柱撑改性后蒙脱石的基本骨架仍然存在,但吸收带的强度与原矿相比发生较大的变化。随着柱撑剂中  $\text{Al}^{3+}$  聚合形态的由单核向高聚合态转变,相应的柱撑蒙脱石吸收峰强度逐渐减弱,  $3624 \text{ cm}^{-1}$  附近的 O—H 键伸缩振动峰的峰形变宽,同时, O—H 键的弯曲振动峰由原矿的  $1636 \text{ cm}^{-1}$  向低频率弱化,主要是因

表1 原矿及柱撑蒙脱石红外光谱吸收谱线的变化  
Table 1 Changes of infrared spectra of raw ore and pillared montmorillonite

 $\text{cm}^{-1}$ 

样品名称	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OH})$	$\rho(\text{OH})$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	$\rho(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$	$\rho(\text{Si}-\text{O}-\text{Mg})$	$\rho(\text{Si}-\text{O}-\text{Fe})$
原矿	3 624	3 435	1 639	1 029	913	525	469
I 区柱撑蒙脱石	3 629	3 430	1 636	1 029	913	525	464
特征点 A 柱撑蒙脱石	3 625	3 474	1 632	1 034	919	526	466
II 区柱撑蒙脱石	3 629	3 463	1 628	1 035	918	528	464
特征点 B 柱撑蒙脱石	3 629	3 457	1 624	1 035	913	525	462
III 区柱撑蒙脱石	3 629	3 468	1 612	1 036	913	525	464
特征点 C 柱撑蒙脱石	3 624	3 435	1 632	1 029	914	526	469

注:  $\nu$ —伸缩振动,  $\rho$ —弯曲振动。

为柱撑蒙脱石层间羟基与  $\text{Al}^{3+}$  的耦合振动(高海青, 2014; 李文杰, 2014)。原矿在  $1\,039\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{Si}-\text{O}$  键伸缩振动峰, 经柱撑改性后强度减弱, 这是由于硅氧的四面体结构氧分为顶氧和底氧, 顶氧与蒙脱石结构中的阳离子结合, 底氧与层间阳离子相结合, 而底氧与层间阳离子相结合其化学键较弱, 因此振动较容易, 吸收强度强。但是, 经柱撑改性后, 硅氧结构中的底氧与  $\text{Al}^{3+}$  成键, 构成的新化学键强度大于原顶氧与层间阳离子的结合强度, 从而导致振动难度增大, 吸收强度减弱。由图 3 可知, e(特征点 B 柱撑蒙脱石)和 f(III 区柱撑蒙脱石)红外光谱的  $\text{Si}-\text{O}$  伸缩振动峰强度减弱较明显, 说明此区间柱撑剂中  $\text{Al}^{3+}$  聚合形态柱撑效果最佳。

## 2.4 热分析

原矿及 III 区柱撑蒙脱石的热分析结果见图 4。

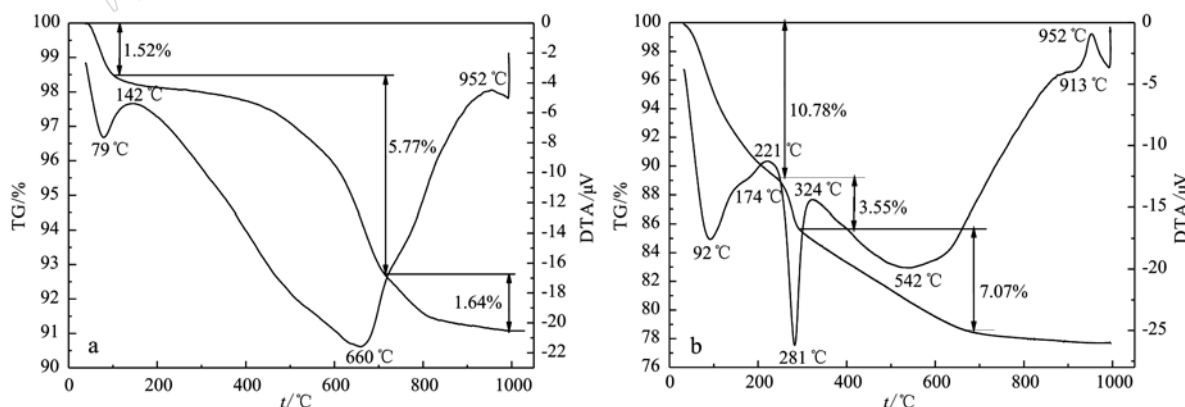


图4 原矿(a)及 III 区柱撑蒙脱石(b)的 TG-DTA 谱图

Fig. 4 TG-DTA spectra of raw ore (a) and pillared montmorillonite (b) in zone III

## 3 结论

(1) 含不同  $\text{Al}^{3+}$  形态的柱撑剂制备的柱撑蒙脱石层间距及微结构均发生了较大改变, 达到柱撑效

果。由图 4a 可知原矿在  $79^\circ\text{C}$  及  $150^\circ\text{C}$  附近出现吸热单峰, 为蒙脱石脱去层间水, 失重率约为  $1.52\%$ , 在  $660^\circ\text{C}$  附近出现的吸热峰属于蒙脱石的脱羟基反应, 此时蒙脱石仍保持着基本结构,  $952^\circ\text{C}$  的吸热峰标志蒙脱石发生解体。由图 4b 可知, 柱撑蒙脱石 TG 谱线可分为 3 阶段, 第 1 阶段在  $92^\circ\text{C}$  及  $221^\circ\text{C}$  附近出现吸热峰, 失重率约为  $10.78\%$ , 主要包括柱撑蒙脱石脱去层间水及微孔水; 第 2 阶段在  $281^\circ\text{C}$  和  $324^\circ\text{C}$  附近存在吸热峰, 此吸热峰由 Keggin 离子脱羟基形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱产生, 失重率为  $3.55\%$  左右; 第 3 阶段在  $542^\circ\text{C}$  附近出现吸热峰, 失重率约为  $7.07\%$ , 该吸热峰属于蒙脱石结构脱羟基反应, 由于柱撑改性在其层间域插入柱化物, 使其吸热峰向低温区偏移。通过热分析可知柱撑蒙脱石发生了相变, 其层间引入了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱达到柱撑效果。

果。XRD 结果表明: 当柱撑剂中  $\text{Al}^{3+}$  形态为高聚合铝离子(III 区)时, 层间距  $d_{(001)}$  值由原矿的  $12.408\text{ nm}$  增加到  $18.317\text{ nm}$ , 柱撑效果最佳同时。红外光谱分析显示 III 区柱撑蒙脱石层间羟基与  $\text{Al}^{3+}$  耦合振动, 导致  $\text{O}-\text{H}$  键的弯曲振动峰向低频率弱化, 说

明柱撑蒙脱石层间羟基与金属离子的耦合振动对O—H的伸缩振动和弯曲振动有较大的影响。

(2) 热分析结果表明Ⅲ区柱撑蒙脱石在92℃及221℃附近脱去层间和微孔水,281℃和324℃附近柱化剂脱水脱羟基形成 $Al_2O_3$ 柱,在542℃附近属于蒙脱石八面体结构的脱羟基反应与原矿相比向低温区发生偏移,由此可知柱撑蒙脱石发生了相变,且其层间引入了 $Al_2O_3$ 柱达到柱撑效果。

## References

- Cao Mingli, Yu Yanghui, Yuanjizu, *et al.* 2002. Preparation and microstructure of Al-Mn-pillared interlayer montmorillonite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 30(1): 86~90(in Chinese with English abstract).
- Cao Mingli, Yu Yongfu and Cao Minghe. 2003. Preparation and properties of Al-pillared interlayer montmorillonite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 32(4): 416~418(in Chinese with English abstract).
- Gao Haiqing. 2014. Preparation and Catalytic Property of Al Series and Si Series Pillared Montmorillonites[D]. Changsha: Central South University(in Chinese with English abstract).
- Guan Junfang, Di Jingru, Yu Jishun, *et al.* 2005. Infrared spectra of Zr/Al pillared montmorillonite mineral materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 33(2): 220~224(in Chinese with English abstract).
- Li Haihua and Tu Huamin. 2003. The research and development of cross-linked clay[J]. *Journal of Hebei Normal University(Natural Science Edition)*, 27(5): 503~507(in Chinese with English abstract).
- Li Wenjie. 2014. Study on the Preparation and Supported Catalysts Property of In-Situ Al-Pillared Montmorillonite[D]. Changchun: Jilin University (in Chinese with English abstract).
- Ma Chili, Tian Chengsheng and Zeng Fangui. 2007. Effect of different preparation methods on the properties of Al-pillared montmorillonite[J]. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 26(4): 661~666(in Chinese with English abstract).
- Miao Chunsheng. 1984. A rapid approach to classifying the types of expandable soils by X-ray diffraction[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 4(1): 88~91(in Chinese with English abstract).
- Peng Shuchuan, Wang Shisheng, Huang Chuanhui, *et al.* 2003. Adsorption and decolorization of cationic peach red dye FG by inorganic pillared montmorillonite[J]. *Non-Metallic Mines*, 26(6): 44~45(in Chinese).
- Shi Heping, Wu Rui Feng and Yang Wei. 2004. Development and application of montmorillonite[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 30(2): 32~34(in Chinese).
- Sun Jiashou, Liu Yu, Bao Shicong, *et al.* 1998. Study on absorption of phenol in water by bentonite modification[J]. *Environmental Protection Science*, 24(1): 13~16(in Chinese with English abstract).
- Wang Guifang. 2010. Study on Preparation, Structure and Adsorption Performance of Al-Pillared Montmorillonite[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology(in Chinese with English abstract).
- Wang Hongxi. 1980. Bentonite[M]. Beijing: Beijing Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Yi Wenlou and Li Minglu. 1998. Development and Application of Bentonite[M]. Beijing Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Yu Yanghui, Yuan Jizu and Cao Mingli. 2000. Present situation and application prospects of bentonite environmental protection materials[J]. *China Nonmetallic Mine Industry Guide*, 17(5): 36~39(in Chinese).

## 附中文参考文献

- 曹明礼, 于阳辉, 袁继祖, 等. 2002. Al-Mn 柱撑蒙脱石的制备和微结构变化研究[J]. *硅酸盐学报*, 30(1): 86~90.
- 曹明礼, 余永富, 曹明贺. 2003. Al-柱撑蒙脱石的制备及其特性研究[J]. *中国矿业大学学报*, 32(4): 416~418.
- 高海青. 2014. 铝基与硅基系列柱撑蒙脱石的制备及催化性能研究[D]. 长沙: 中南大学.
- 管俊芳, 狄敬茹, 于吉顺, 等. 2005. Zr/Al 基柱撑蒙脱石矿物材料的红外光谱研究[J]. *硅酸盐学报*, 33(2): 220~224.
- 李海花, 涂华民. 2003. 交联粘土催化剂的研究进展[J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 27(5): 503~507.
- 李文杰. 2014. 铝基原位柱撑蒙脱土的制备及其负载催化剂的研究[D]. 长春: 吉林大学.
- 马炽丽, 田承圣, 曾凡桂. 2007. 不同制备方法对铝柱撑蒙脱石性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 26(4): 661~666.
- 苗春省. 1984. X射线衍射快速划分膨润土类型的方法[J]. *矿物学报*, 4(1): 88~91.
- 彭书传, 王诗生, 黄川徽, 等. 2003. 无机柱撑蒙脱石对阳离子桃红染料 FG 的吸附脱色[J]. *非金属矿*, 26(6): 44~45.
- 施和平, 吴瑞凤, 杨威. 2004. 蒙脱石的开发与应用[J]. *内蒙古石油化工*, 30(2): 32~34.
- 孙家寿, 刘羽, 鲍世聪, 等. 1998. 膨润土吸附剂对水中酚吸附性能研究[J]. *环境保护科*, 24(1): 13~16.
- 王桂芳. 2010. 铝柱撑蒙脱石的制备、结构及其吸附性能研究[D]. 青岛: 山东科技大学.
- 王鸿喜. 1980. 膨润土[M]. 北京: 北京地质出版社.
- 奕文楼, 李明路. 1998. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 北京地质出版社.
- 于阳辉, 袁继祖, 曹明礼. 2000. 膨润土环保材料的开发现状与应用前景[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 17(5): 36~39.