

文章编号: CN31-1363(1999)06-0909-06

蒙脱石酸处理产物的微结构变化研究

吴平霄¹, 张惠芬², 郭九皋², 刘小勇³, 胡 澄³

(1. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 3. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要: 本文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的影响. 当酸处理浓度达到 20% 时, 蒙脱石的 $Q^3\text{Si}$ 结构有部分转变为畸变的 $Q^3\text{Si}$ 结构和 $Q^4\text{Si}$ 结构, 而 Al 的结构状态则没有发生任何变化, 这与原子力显微镜的观察结果相一致.

关 键 词: 蒙脱石, 酸处理, 魔角旋转核磁共振, 原子力显微镜

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

蒙脱石是一种重要的粘土矿物, 在国民经济的许多部门中有着广泛的应用, 是许多工业的重要原料^[1]. 工业活性(酸化)白土是由蒙脱石酸化而成的, 是一种重要的精细化工和石油化工材料, 可以作为吸附剂、渗滤剂、催化剂, 广泛应用于各种油料的脱色及树脂、天然和合成蜡的精炼; 芳烃、饱和烷烃中烯烃的分离; 工业废油的再生回收、石油裂解, 烯烃聚合催化, 以及无碳复写纸的显色等领域^[2]. 我们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, 探讨蒙脱石的活化酸度与酸化蒙脱石表面结构之间的规律性, 以便在理论上提出较好的原料选择要求, 最佳酸化工工艺条件, 质量监控手段等依据, 有助于优质活性白土产品的开发生产.

2 实验

2.1 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 射线衍射半定量分析, 蒙脱石含量 >90%. 该蒙脱石 SiO_2 含量 65.56%, Al_2O_3 17.97%, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比为 3.65, 其化学成分分析 (wt%) 见表 1.

收稿日期: 1998-11-23; 收到修改稿日期: 1998-12-28

基金项目: 国家自然科学基金 (49472089) 与广东省自然科学基金 (953204) 联合资助项目

作者简介: 吴平霄, 男, 1969 年生, 博士后

表 1 蒙脱石的化学成分分析结果
Table 1 Chemical analysis of montmorillonite (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O(+,-)	总计
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，分别以 2.5%~30% 体积浓度硫酸活化，固液比为 1:3，活化温度控制在 95±2℃，在水浴中恒温活化 2h. 然后水洗沉淀，漂洗至 pH=3 左右，离心脱水，90℃ 烘干.

2.2 测试方法及条件

用中国科学院广州化学研究所的日本理学 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 FT-IR 红外谱仪，称重 1mg，用 KBr 压片；MAS NMR 谱在 Bruker-300 核磁共振仪上测得；电子顺磁共振谱用德国 Bruker 公司产的 ECS-106 型电子顺磁共振谱仪在室温下测定，工作频率为 9.76GHz，扫描磁场宽 0.6T.

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，Si₃N₄ 微悬臂，成像力为 2×10⁻⁸N，图象在恒斥力模式下获取，室温 and 大气环境下观测.

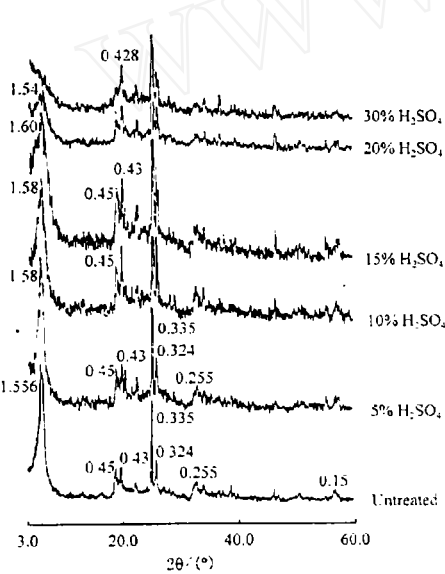


图 1 蒙脱石及其酸处理产物的 X 射线衍射图
Fig. 1 X ray diffraction pattern of montmorillonite and its acid treatment products

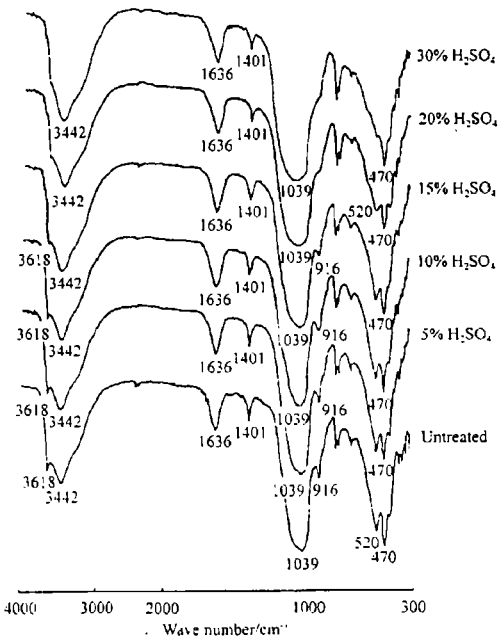


图 2 蒙脱石及其酸处理产物的红外光谱图
Fig. 2 IR of montmorillonite and its acid treatment products

3 结果和讨论

3.1 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 $d_{(001)}=1.59\text{nm}$, 当处理酸度 $<10\%$ 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 Si 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, 但其它衍射峰如 $d_{(020)}$ 、 $d_{(060)}$ 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, 其它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.

3.2 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, 3627cm^{-1} 左右的 OH 基伸缩振动吸收峰保持不变, 15% 酸度以上 OH 基伸缩振动吸收峰基本消失. 蒙脱石 916cm^{-1} 左右的 OH 基弯曲振动峰 (AlAlOH) 随着酸处理浓度的升高, 其变化趋势由峰 \rightarrow 肩 \rightarrow 消失. 520cm^{-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.

3.3 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

固体核磁共振技术目前应用于粘土矿物的研究主要是魔角样品旋转核磁共振, 简称 MAS NMR. 在 MAS NMR 谱中, 化学位移是一个很重要的物理量, 它能反映核的配位数、聚合度、次近邻和次次近邻核的影响以及键长、键角等结构变化 [3]. 一磁性核的化学位移是由于核的局域环境变化改变了核外电子对核的屏蔽, 从而对核的 Zeeman 相互作用产生微扰, 使共振线发生飘移. 具体用样品和参照物中某种核的共振频率的相对差定义为该核的化学位移, 用 δ 表示, 以 10^{-6} 为单位. 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 $^{29}\text{Si}\delta$ 的误差在 1×10^{-6} 以内, $^{27}\text{Al}\delta$ 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. 由图中可知, 未经酸处理的蒙脱石的

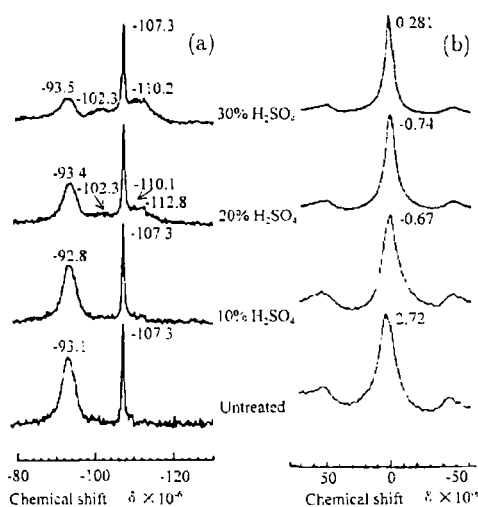


图 3 蒙脱石及其酸处理产物的 ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体高分辨核磁共振谱

Fig. 3 ^{29}Si 、 ^{27}Al MAS NMR of montmorillonite and its acid treatment products

(a) ^{29}Si MAS NMR spectra; (b) ^{27}Al MAS NMR spectra

^{29}Si 谱其共振谱峰位置为 -93.3×10^{-6} , -107.3×10^{-6} 是杂质矿物 α -石英的共振谱峰. 经浓度为 10% 的 H_2SO_4 处理后, 蒙脱石 -93.3×10^{-6} 的谱峰强度降低了 15%, 且谱峰宽化. 经浓度为 20% 的 H_2SO_4 处理后, 蒙脱石 -93.3×10^{-6} 的谱峰继续降低 (比未经酸处理的谱峰降低

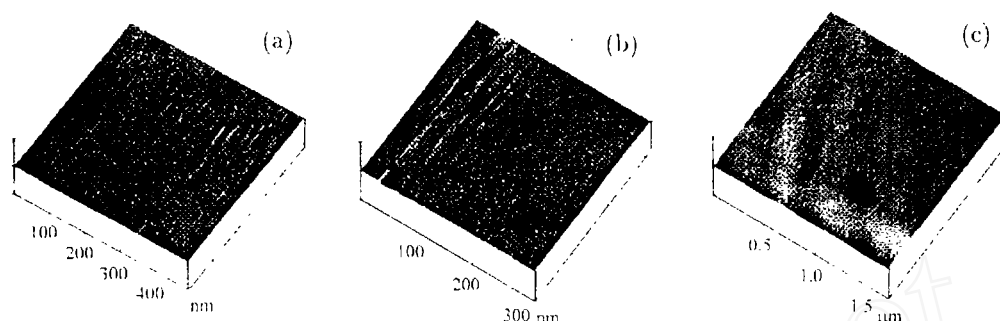


图 4 蒙脱石酸处理产物表面的 AFM 图象

Fig. 4 AFM images of the montmorillonite and its different acid treatment product surfaces

(a) Untreated montmorillonite; (b) 10% H_2SO_4 treated montmorillonite; (c) 20% H_2SO_4 treated montmorillonite

40%), 同时在 -102.3×10^{-6} 、 -110.1×10^{-6} 、 -112.8×10^{-6} 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 $Q^3\text{Si}$ 结构 (-93.3×10^{-6}) 已有部分转变为畸变的 $Q^3\text{Si}$ 结构 (-102.3×10^{-6}) 和 $Q^4\text{Si}$ 结构 (-110.1×10^{-6} 、 -112.8×10^{-6}). 经浓度为 30% 的 H_2SO_4 处理后, -93.3×10^{-6} 的谱峰已大大减弱, 同时 -102.3×10^{-6} 和 -110.0×10^{-6} 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, 其 ^{27}Al 的化学位移 2.72×10^{-6} 、 -0.67×10^{-6} 、 -0.74×10^{-6} 、 0.281×10^{-6} 分别对应于未处理、10%、20%、30% H_2SO_4 处理的 ^{27}Al 谱峰位置. 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^[4]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有 Al 的溶出方式不同, 从而使 Al 的结构状态有所差异所致.

3.4 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 (Atomic force microscope, 简称 AFM) 是八十年代中期发展起来的一种新型的表面结构分析仪器. 它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^[5,6]. 原子力显微镜通过测量物体表面和挠性尖针之间的原子力来给出表面图象. 即将带有极细针尖的微悬臂在样品的表面上方进行扫描, 通过感应固定挠性微悬臂与样品表面间的排斥原子力测量微悬臂的偏转, 根据微悬臂的弯曲程度来反映样品表面的结构信息^[7].

粘土矿物是由硅氧四面体以三个角顶彼此相连, 同时又分布在一个平面内的含水层状硅酸盐矿物. 由于粘土矿物都具有沿 $\{001\}$ 的完全解理面, 且结构层彼此堆垛相连, 因此特别适合用 AFM 研究. 图 4 为未处理蒙脱石及不同浓度 H_2SO_4 处理产物的 AFM 图象. 从图中可以看出, 蒙脱石原土样品表面比较完整、平坦; 与浓度为 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;与浓度为 20% 的 H_2SO_4 作用后,其表面的溶蚀加强,但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。

3.5 酸化蒙脱石的电子顺磁共振

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 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]:

$$\hat{H} = g\beta\vec{B} \cdot \vec{S} + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

式中第一项表示电子 Zeeman 分裂,第二、三项分别表示零场分裂的轴对称和斜方对称的晶场分量。 \vec{S} 为 Fe^{3+} 自旋磁矩, S_x 、 S_y 、 S_z 为其沿晶体场主轴 (x 、 y 、 z) 方向的分量, β 为电子的 Bohr 磁子, D 和 E 为晶场势按球谐函数展开的分量(展开系数)。B. A. Goodman(1978) 曾用 EPR 研究过蒙脱石^[9],证明铁在其中有两种形式:处于近斜方对称的结构铁 ($g \sim 4.3$) 及吸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。

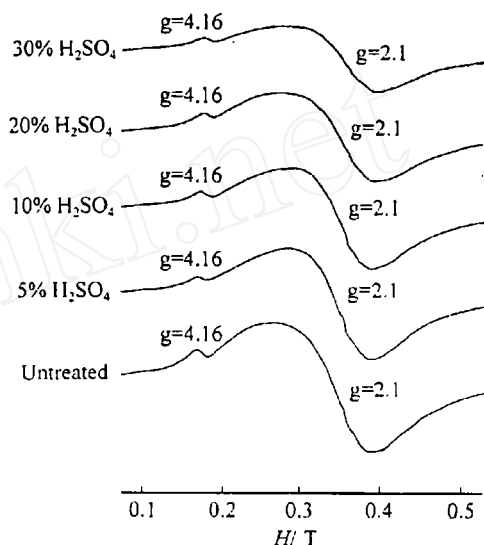


图 5 蒙脱石及其酸处理产物的 EPR 谱图
Fig. 5 EPR of montmorillonite and its acid treatment products

4 结论

由上述实验和讨论可以得出下列结论:

1. 当处理酸度 <10% 时,蒙脱石 X 射线衍射谱的变化幅度很小,当处理酸度 >15% 时,蒙脱石的 $d_{(001)}$ 衍射峰强度明显降低。
2. 与未酸化处理的蒙脱石相比,在 10% 酸度以下,蒙脱石的 OH 基伸缩振动吸收峰保持不变,而当处理酸度 >15% 时 OH 基伸缩振动吸收峰基本消失。
3. 经过浓度较大的酸处理后,蒙脱石的 Q^3Si 结构 (-93.3×10^{-6}) 已有部分转变为畸变的 Q^3Si 结构 (-102.3×10^{-6}) 和 Q^4Si 结构 (-110.0×10^{-6})。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。
4. 原子力显微镜的观察结果也表明了经浓度较大的酸处理后蒙脱石表面的溶蚀加强,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,

与 MAS NMR 的结果符合得很好。

参考文献：

- [1] Grim R E. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1962. 1-51.
- [2] Newman A C D. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Longman Scientific & Technical Mineralogical Society, 1987. 275-317.
- [3] Alma N C M, Hays G R, Samoson A V, et al. *Analytical Chemistry*, 1984, **56** (4): 729-733.
- [4] 郭九皋, 李丽云, 袁汉珍等. 科学通报, 1995, **40** (5): 437-439.
- [5] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋. 地球科学进展, 1998, **13** (4): 351-355.
- [6] Drake B, Prater C B, Weisenhorn A L, et al. *Science*, 1989, **243**: 1586-1588.
- [7] Binnig G, Quate C F, Gerber Ch. *Phys Rev Lett*, 1986, **56**: 930-933.
- [8] 陈 丰, 林传易, 张惠芬等. 矿物物理学概论. 北京: 科学出版社, 1995. 231-244.
- [9] Goodman B A. *Clay Minerals*, 1978, **13**: 351-356.

Microstructure of Montmorillonite and Its Acid Treatment Products

WU Ping-Xiao¹, ZHANG Hui-Fen², GUO Jiu-Gao², HU Cheng³, LIU Xiao-Yong³

(1. South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou 510640, China; 3. State Key Laboratory of Solid Microstructure Physics Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The montmorillonite in Heping, Guangdong province was studied by chemical analysis, XRD, IR, EPR, AFM and MAS NMR. It was found that acid treatment is influential on the surface of montmorillonite. When the concentration of acid reaches 20%, some Q^3 Si structure in montmorillonite is transformed to distortional Q^3 Si structure and Q^4 Si structure, and there is no any change about Al structure state in montmorillonite, that is in line with the observational result of atomic force microscope very well.

Key words montmorillonite, acid treatment, MAS NMR, AFM