

海泡石的机械化学改性及其吸附性能的研究

苏小丽¹, 夏光华¹, 桑雪芳^{1,2}

(1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001;

2. 中山大学 环境资源学院, 广州 510016)

摘要: 选择江西乐平天然海泡石为原料, 以十六烷基三甲基溴化铵为改性剂, 通过机械化学改性制备有机海泡石粘土, 并运用正交实验和红外光谱分析等方法, 探讨了海泡石改性工艺条件与其结构特征, 同时对其进行了吸附性能评价。

关键词: 机械化学改性; 有机海泡石粘土; 吸附性能

中图分类号: P5741; P619.231 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2008)04-0325-05

0 引言

天然海泡石的改性在国内外都进行广泛的研究, 技术比较成熟, 并应用到实际生产当中, 通常采取的是酸活化, 离子交换改性等方法。通过机械化学手段进行有机改性的方法制备有机海泡石的方法较为少见。通过机械化学力作用, 利用阳离子表面活性剂改性海泡石制备的有机海泡石对非极性的有机物具有很大的吸附能力, 使其具有良好的疏水亲油特性。因此, 在水处理和环境修复中应用广泛。

海泡石是一种含水的镁质硅酸盐粘土矿物, 其理论结构式: $[(\text{Si}12)(\text{Mg}9)\text{O}_{30}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}]$, 属于链层状硅酸盐矿物^[1]。在其结构单元中, 硅氧四面体和镁氧八面体相互交替, 硅氧四面体单元片以氧原子连接在中央镁八面体上而连续排列^[2]。这种独特的结构使海泡石具有比表面积高, 孔隙率大和良好的吸附性。

机械化学改性是在矿物超细粉碎过程中, 机械应力的作用能激活矿物颗粒表面, 使矿物的表面晶体结构与物理化学性质发生变化^[3], 矿物晶体表面产生缺陷, 具有很大活性, 能更好地吸附表面活性剂, 从而达到机械化学有机改性的目的。

本研究以江西乐平海泡石为原料, 以十六烷基三甲基溴化铵为改性剂, 通过机械化学的方法制备有机海泡石, 并对制得的有机海泡石的进行结构分析和吸附性能的研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器、原料及试剂

仪器: 箱式电炉(WS-10-13)、马弗炉(JJ4)、电热干燥箱(202A-1)、行星球磨机(S-3C)、台式离心机(80-2)、紫外/可见分光光度计(WFZ800-D3B)。

原料: 取自江西乐平海泡石矿。矿石为粉末状, 灰白色, 其化学组成见表 1。

表 1 海泡石的化学组成

Table 1 The chemical composition of sepiolite

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
w _B /%	64.67	4.44	1.79	2.34	14.15	0.29	0.1	0.5	11.86

收稿日期: 2007-12-18

基金项目: 江西省科技厅工业攻关项目(No. 045G0003500)资助。

作者简介: 苏小丽(1978-), 女, 河南许昌人, 助教, 硕士, 主要从事环境材料研究。E-mail: quicly985@163.com

试剂: 硝酸(分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(分析纯)、亚甲基蓝(分析纯)。

1.2 有机海泡石制备工艺流程

有机海泡石制备工艺流程图如下(图 1)。



图 1 有机海泡石制备工艺流程

Fig. 1 The technological process of organic sepiolite

1.3 有机海泡石的制备

将一定量的海泡石原矿溶解于适量的水中, 配成一定浓度的泥浆, 用磁铁棒搅拌除铁, 并使其均匀分散。静置一段时间后, 取上层悬浮的海泡石烘干。加入一定浓度的硝酸对烘干的海泡石进行酸化处理, 除去海泡石中的杂质和镁、铁等阳离子, 增大海泡石的吸附量。待反应一段时间后, 进行过滤和洗涤, 洗涤液经加酸后可返回酸化工序。然后烘干在一定温度(300℃)下焙烧。焙烧后的海泡石精矿加入十六烷基三甲基溴化铵表面活性剂在行星球磨机中进行机械化学改性, 然后水洗过滤, 烘干, 得到有机海泡石。

1.4 有机海泡石的结构表征和制备工艺条件的确定

结构表征: 改性机理研究可通过红外光谱测定。根据差热分析结果推断有机海泡石的吸水性和热稳定性。

制备工艺条件的确定: 为了优化有机海泡石的制备工艺, 本实验设计了 L9(34) 正交实验表, 影响指标的因素主要是磨矿浓度、改性剂加入量、球磨时间。在矿物粉体的有机改性过程中, 磨矿浓度是一个非常重要的工艺参数, 它会直接影响到矿物粉体与有机改性剂之间的结合性能, 从而使矿物粉体的表面改性受其影响。一般的矿物在球磨时的矿物浓度为 50% 左右, 本试验确定的范围为 40% ~ 60%。而磨矿浓度偏高或偏低都会降低 CEC 的值。

改性剂用量的大小主要与矿物的粒度、改性方法和改性剂的种类有关。矿物粒度越小, 比表面积越大, 相对来说改性剂用量越大。同时确定以最少的改性剂获得最大的 CEC 是试验的关键, 本试验以 300℃ 焙烧后海泡石粘土的 CEC 为标准, 来确定改性剂的加入量, 分别为 CEC 的 70%, 100% 和 120%。随着改性剂的增加, 改性后的海泡石的 CEC 不断增大。

时间的长短, 主要取决于矿物表面性质、改性方

法和改性设备。一般来说未经处理的矿物改性时间较短, 而经处理过的矿物则需较长时间。对改性方法来说, 改性设备对改性时间的影响主要体现在设备的构造上, 例如行星磨比其他改性设备需要更长的时间, 而在球磨机中球磨介质也对改性时间有影响。本试验的改性时间设计了 2 h, 2.5 h, 3 h。

1.5 有机海泡石吸附亚甲基蓝溶液的实验

对于有机改性后的海泡石, 本试验拟采用亚甲基蓝来模拟废水作为吸附质, 通过吸附后效果来评价制备的有机海泡石的吸附性能。

(1) 静态吸附。分别称取 0.1 g 有机海泡石放入 9 个锥形瓶中, 分别加入 100 mL 的 3 000 mg/L 浓度的亚甲基蓝标准溶液, 隔不同时间取一次样, 离心过滤, 取上层液进行吸光度的测定; 通过吸光度的值计算出不同时间段的有机海泡石吸附亚甲基蓝溶液的吸附量, 直到溶液中亚甲基蓝的浓度基本达到恒定, 即吸附反应达到平衡。

(2) 吸附容量。精确称取 0.1 g 干燥的有机海泡石样品置于烧杯中, 分别加入 100 mL 相同浓度的亚甲基蓝溶液, 使之充分反应, 达到吸附平衡后, 离心分离取上清液, 用分光光度计测定溶液的吸光度, 并计算平衡浓度, 根据以下公式计算有机海泡石对亚甲基蓝的吸附量:

$$Q = \frac{C_0 - C_1}{W} \times V$$

其中, Q 为有机海泡石粘土的吸附量 (mg/g); V 为亚甲基蓝溶液的体积 (L); W 为海泡石粘土的投加量 (g); C_0 为亚甲基蓝溶液的初始浓度 (mg/L); C_1 为亚甲基蓝溶液的平衡浓度 (mg/L)。

2 实验结果与讨论

2.1 最佳工艺条件的确定

影响海泡石的有机化过程的因素很多, 本试验

采用机械力化学方法进行了正交试验, 并设定利用有机海泡石的 CEC 作为测定指标, 阳离子交换容量

大小可以决定有机改性剂进入海泡石的量。试验结果如表 2。

表 2 机械化学力改性正交实验表

Table 2 The orthogonal experimental design of mechanochemical modification

实验编号	磨矿浓度(%)	改性剂的加入量(%)	球磨时间(h)	有机海泡石的 CEC (mmol/100g)
	A	B	C	
1	40	70	2	61.9202
2	40	70	2	64.1536
3	40	70	2	23.465
4	50	100	2.5	24.4203
5	50	100	2.5	48.8663
6	50	100	2.5	93.4196
7	60	120	3	45.52
8	60	120	3	35.241
9	60	120	3	101.2183
K ₁	128.4203	132.8605	212.0047	
K ₂	167.7062	116.544	203.0932	
K ₃	150.2623	196.9843	31.2909	
K ₁ /3	42.8068	44.2868	70.6682	
K ₂ /3	55.9021	38.848	67.6977	
K ₃ /3	50.0874	65.6614	10.4303	
R	13.0953	26.8134	60.2379	

由试验结果的分析可得到影响指标最佳的因素, 即选取使各因素综合平均值为最大的水平组合作为最优组合。从而得出本试验的最优水平组合是 A₂B₃C₁: 磨矿浓度为 50%, 改性剂加入量为 100% CEC, 球磨时间为 2.5 小时的 6 号改性海泡石效果最好。

2.2 结构性能分析

对有机改性后的海泡石进行了红外光谱分析(图 2), 3674.1, 3557.6, 3408.1, 1693.1 和 1657.9 附近有 O-H 键的振动, 3674.1 处是由于八面体层 Mg 离子相互联系的羟基所引起的。其余为结晶水和吸附水的吸收带。1028.6 处的吸收是 Si-O 基的

伸缩振动; 799.3, 668.5 和 472.8 附近的吸收带属于 Si-O 的弯曲振动和八面体 Mg-O 伸缩的振动。

从图 2 酸处理红外光谱和图 3 有机改性红外光谱可以看出, 有机改性后 Mg-OH 伸缩振动峰和结晶水伸缩振动峰增大, 出现了波数 2927.1 cm⁻¹, 2854.7 cm⁻¹ 和 1471.3 cm⁻¹ 的峰, 2927.1 cm⁻¹ 代表改性剂 CTMAB 的 -CH₃, 2854.7 cm⁻¹ 代表 CTMAB 的 -CH₂-, 这表明改性剂进入了海泡石内部结构。其他的峰变化不大。由此可见, 有机海泡石和酸改性海泡石在红外光谱图上的差异体现了有机表面活性剂进入海泡石层间使其结构发生变化。

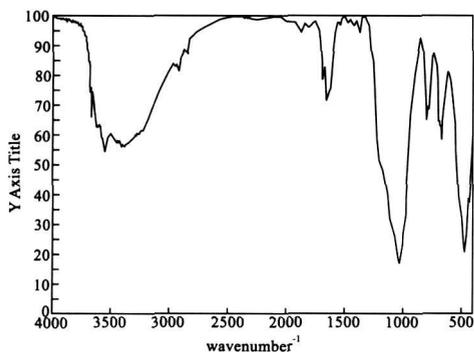


图 2 酸改性海泡石红外光谱

Fig.2 FT-IR of acid modified sepiolite

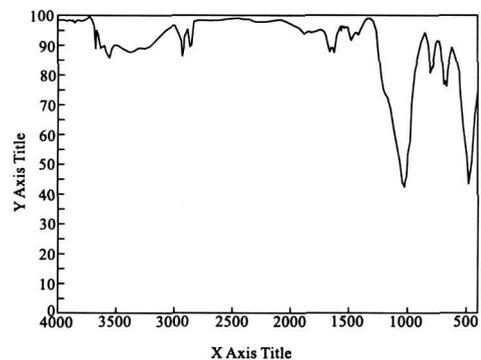


图 3 有机海泡石红外光谱

Fig.3 FT-IR of organic sepiolite

2.3 吸附性能的研究

为了表征有机海泡石的吸附性能, 本论文采用亚甲基蓝溶液模拟废水进行吸附实验。分别对上面制备的9个有机海泡石样品的吸附性能进行测定。

(1) 吸附平衡时间。采用6号有机海泡石样品进行吸附平衡时间的实验。表3和图4分别为6号有机海泡石对亚甲基蓝溶液的吸附动力学数据和曲线, 由图4可以看出曲线趋于水平部分是吸附基本达到平衡, 40小时左右吸附趋于平衡。

(2) 有机海泡石对亚甲基蓝的吸附效果。分别精确称量1~9号有机海泡石进行吸附性能表征, 由表4可以看出有机海泡石吸附亚甲基蓝溶液实验中, 6号样品的吸附效果最好, 这与CEC测试结果基本吻合。改性后的海泡石的CEC的量明显大于

海泡石原矿的CEC, 改性海泡石的有机质含量明显增加, CEC越大, 有机质的增加量就越高, 就越有利于吸附有机污染物。

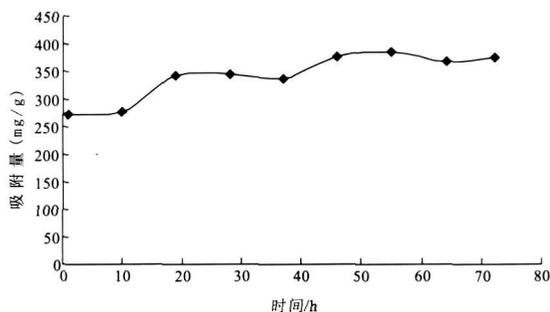


图4 吸附动力学曲线

Fig.4 The adsorption kinetics curve

表3 吸附动力学曲线的计算数据

Table 3 The data of adsorption kinetics curve

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
吸光度	1.443	1.438	1.376	1.375	1.344	1.338	1.353	1.346
浓度(mg/L)	6.345	6.323	6.044	6.039	5.900	5.873	5.940	5.909
时间(h)	1	11	21	31	41	51	61	72
吸附量(mg/g)	272.39	277.71	343.59	344.65	377.59	383.96	368.03	375.46

表4 有机改性海泡石的吸附量

Table 4 the adsorption capacity of organically modified sepiolite

样品编号	吸光度	CEC(mmol/100g)	浓度(mg/L)	吸附量(mg/g)
1	1.36	61.9202	2388.834	360.588
2	1.366	64.1536	2399.64	354.2125
3	1.375	23.465	2415.849	344.6493
4	1.388	25.4203	2439.262	330.8357
5	1.351	48.8663	2372.625	370.1513
6	1.342	93.4196	2356.416	379.7145
7	1.354	45.52	2305.988	350.5
8	1.397	35.241	2455.471	321.2724
9	1.346	101.2182	2363.62	375.4642
原矿	-	12.131	-	-

3 结论

(1) 以江西乐平海泡石为原料, 采用机械化学的手段制备有机海泡石, 其最佳工艺条件为: 磨矿浓度为50%, 改性剂加入量为100% CEC, 球磨时间为2.5小时。

(2) 有机海泡石和海泡石原矿红外光谱分析结果表明, 表面改性剂进入海泡石的结构, 从而达到改

性的目的。

(3) 合成的有机海泡石阳离子交换容量明显增大, 有机质在海泡石中的量也增大, 吸附有机污染物的效果越明显。

参考文献:

- [1] 潘兆橧. 结晶学及矿物学(下)[M]. 北京: 地质出版社, 1994: 187-189.
- [2] 张乃娴. 粘土矿物研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 72

75. 瓷工业, 2001, 8(2): 39-42.
- [3] 张其春, 孙传敏. 矿物材料精细加工工程学[M]. 四川: 四川科学技术出版社, 1998: 169-172.
- [4] 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 2-16.
- [5] 刘阳, 汪永清, 陈虎. 膨润土的改性方法及其应用[J]. 中国陶
- [6] 宋功保, 彭同江, 董发勤, 等. 海泡石的红外光谱研究[J]. 矿物学报, 1998, 12(4): 525-531.
- [7] 冯波, 章永化. 蒙脱石-有机化合物的相互作用[J]. 化学通报, 2002, (7): 440-444.

THE STUDY ON MECHANICAL AND CHEMICAL MODIFICATION AND ADSORPTION OF SEPIOLITE

SU Xiao-li¹, XIA Guang-hua¹, SANG Xue-fang^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China;

2. Environment and Resource College, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510016, China)

Abstract: Organic sepiolite was prepared from raw sepiolite by using cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) as mechanochemical organical modification agent. The optimal process conditions and basic structure of organic sepiolite were investigated by orthogonal technique and IR. In addition, its absorption property was also evaluated.

Key Words: mechanochemical modification; organic sepiolite clay; absorption property

(上接第 297 页)

RESEARCH ON THE GEOLOGICAL-GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SHIHU GOLD DEPOSIT, WESTERN HEBEI PROVINCE

YOU Xian-jun, XI Chao-zhuang, DAI Ta-gen, LIU Wei

(School of geosciences and environmental engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on mine geology, ore trace elements geochemistry, rare earth elements geochemistry and stable isotopes in the Shihu gold deposit, it is concluded that gold ore-bearing horizon is Tuanpokou Formation of Archean Fuping Group. Analysis of sulfur and lead isotopes shows that sulfur and lead are derived from the mantle and the research suggests that the ore-forming materials of Shihu gold deposit are derived from the source bed.

Key Words: Shihu gold deposit; trace element; rare earth element; geochemical characteristics; Hebei province