

【试验研究】

不同酸处理对凹凸棒石粘土理化性能的影响

徐继香^{1,2}, 汪琴¹, 王爱勤¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所盱眙凹凸土应用技术研发中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100080)

【摘要】在固液比1:10时, 将凹凸棒石粘土分别采用1% HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、CH₃COOH、HClO₄和H₄P₂O₇溶液进行处理, 通过红外光谱、凹凸棒石粘土成分、比表面积、稳态剪切流变和脱色力性能的测定, 考察了不同类型酸处理对凹凸棒石粘土结构和性能的影响。结果表明: 与凹凸棒石粘土原土相比, 经酸处理后可溶出凹凸棒石粘土中的Na⁺、Mg²⁺和Ca²⁺离子; HCl、CH₃COOH、H₃PO₄和HClO₄溶液处理的凹凸棒石粘土比表面积和孔体积减小, 但平均孔径增大; 经酸处理后凹凸棒石粘土剪切粘度降低; 用H₂SO₄处理的凹凸棒石粘土表现出最好的脱色性能。

【关键词】凹凸棒石粘土; 酸处理; 比表面积; 流变; 脱色力

【中图分类号】P619.255; TD926.1

【文献标识码】A

【文章编号】1007-9386(2011)02-0032-03

Effects of Acid Treatment With Various Types on Physicochemical of Attapulgite Clay

XU Ji-xiang^{1,2}, WANG Qin¹, WANG Ai-qin¹

(1. R&D Center of Xuyi Attapulgite Applied Technology, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: A series of attapulgite samples were prepared by acid activation with 1% HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH, HClO₄ and H₄P₂O₇ solutions at solid to liquid ratio of 1:10. The effects of different acids on structure and properties of attapulgite were investigated using infrared spectroscopy (IR), the chemical composition analysis, nitrogen adsorption-desorption (BET), steady shear flow and bleaching experiments. The results showed that acid treatment leads to the removal of the Na⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ cations. The specific surface area, pore volume of attapulgite samples decreased after treatment with HCl, CH₃COOH, H₃PO₄ and HClO₄ solutions and the mean pore size increased. The shear viscosity of attapulgite suspension decreased after acid activation. Attapulgite activated with 1% H₂SO₄ give the highest bleaching capacity for colza oil.

Key words: attapulgite clay; acid treatment; special surface area; rheology; bleaching

凹凸棒石是一种纤维状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物, 基本结构单元为两层硅氧四面体与一层镁(铝)氧八面体构成的层链状结构。由于凹凸棒石的特殊结构, 在脱色、吸附和载体材料等方面具有重要的工业应用价值^[1]。凹凸棒石粘土(简称APT)主要由凹凸棒石组成, 天然APT常伴有蛋白石、石英和碳酸盐等, 同时由于范德华引力和氢键作用, APT棒晶通常以聚集体形式存在, 限制了APT的性能和应用范围。因此, 在APT使用前通常需要采用适当方法去除杂质和解离棒晶聚集体。

酸处理可以部分解聚APT棒晶束, 改变APT的比表面积, 去除碳酸盐等矿物杂质^[2-5]。同时H⁺能置换APT中含有的Mg²⁺、Al³⁺和Fe³⁺等金属离子, 提高APT的阳离子可交换性, 改善APT的脱色力和吸附性^[6-7]。目前文献报道较多的主要是采用盐酸或硫酸处理APT, 而采用有机酸和高价酸溶液处理APT

及其处理后对结构和性能变化的研究较少。为此, 本文以APT为原料, 分别经1% HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、CH₃COOH、HClO₄和H₄P₂O₇溶液处理后, 通过红外光谱、成分分析、比表面积、稳态剪切流变和脱色性能的测定, 考察了不同类型酸处理对APT理化性能和脱色力的影响, 为其进一步应用奠定了试验基础。

1 试验方法

1.1 试剂及仪器

APT由江苏玖川纳米材料科技发展有限公司提供, 使用前经1次对辊处理。菜籽原油取自工厂压榨的毛油。HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、CH₃COOH、HClO₄和H₄P₂O₇皆为分析纯。

Thermo Nicolet NEXUS TM红外光谱仪(美国Micromeritics)、ASAP 2010表面及孔径分析仪(美国X PANalytical Co.)、MiniPal 4荧光光谱仪

(荷兰)、Anton paar Physica MCR301流变仪(奥地利)、SPECORD200紫外分光光度仪(德国)、GJB-B12K型变频高速搅拌机(青岛海通达专用仪器厂)。

1.2 样品制备

在固液比1:10时,将APT分别采用1%的HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、CH₃COOH、HClO₄和H₄P₂O₇溶液,在1000r/min下处理3h。将APT悬浮液过200目筛,除去石英等杂质后离心除水,在110℃烘干后磨粉过200目筛,得到不同类型酸处理的APT样品。

1.3 脱色率测定

将0.50g原土或者经处理的APT加入到25mL菜籽原油中,搅拌,升温到100℃,恒温下反应1h后离心分离,脱色后的菜籽油用丙酮稀释,在453nm处测吸光度。脱色率计算公式如下:

$$\text{脱色率}(\%) = (A_0 - A_1) \times 100 / A_0$$

式中:A₀和A₁分别为原油和脱色油在453nm处的吸光度。

1.4 流变性测定

在30mL蒸馏水中加入1.00g样品,在11000r/min下分散20min后,25℃测量悬浮液粘度随剪切速率的变化。

2 结果与讨论

2.1 IR分析

APT处理前后的红外光谱见图1。

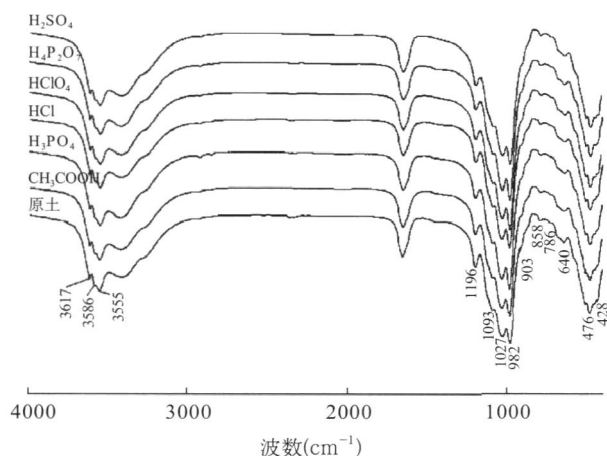


图1 原土及各种酸处理APT的红外光谱

图中各吸收峰对应的基团根据Cornejo、Gionis及Frost等^[8-10]报道的APT和海泡石的特征峰确定。由图中可见,428cm⁻¹对应的Si-O-Mg峰或O-Si-O弯曲振动吸收峰总体呈减弱趋势,这是因为H⁺可交换APT中的Mg²⁺离子,Mg²⁺离子的溶出使428cm⁻¹吸收峰强度减弱,但用H₄P₂O₇和H₂SO₄处理样品的吸收

峰相比其他酸处理APT有一定增强。858cm⁻¹和1027cm⁻¹的Si-O-Si面内振动以及1096cm⁻¹的Si-O振动吸收峰明显减弱,表明酸化处理可改变APT四面体结构单元中的精细结构。3617cm⁻¹处的Al-OH伸缩和903cm⁻¹处的Al-OH弯曲振动吸收峰在酸处理后增强,3586cm⁻¹处的AlFeOH和3555cm⁻¹的FeFeOH伸缩振动吸收峰处理后也有增强,可能与铝原子和铁原子与H⁺的交换有关^[11]。640cm⁻¹的Mg₃OH振动峰处理前后未发生明显变化,说明八面体片层内的Mg₃OH结构单元不易破坏。786cm⁻¹可看作石英或蛋白石杂质中的二氧化硅相。与原土相比,APT处理后786cm⁻¹峰明显减弱,是因为酸处理溶出了APT孔道中的杂质和碳酸盐。

2.2 元素组成分析

在形成过程由于类质同象替代现象,八面体内的部分Mg²⁺可被Al³⁺、Fe³⁺、Fe²⁺以及少量的过渡金属所取代,而四面体位置的类质同象替代较少。表1给出了APT处理前后化学成分的变化情况。

表1 原土及各种酸处理APT的化学组成(%)

样品	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	
原土	10.47	1.52	20.41	1.29	64.31	0.13	0.87	
经不同酸处理的APT	CH ₃ COOH	10.68	-	15.56	0.12	71.32	0.14	1.18
	H ₃ PO ₄	10.70	-	15.39	0.12	72.48	0.14	1.17
	HCl	10.62	-	15.44	0.11	72.50	0.14	1.19
	HClO ₄	10.39	-	15.56	0.10	72.62	0.14	1.19
	H ₄ P ₂ O ₇	10.83	-	15.54	0.13	72.19	0.14	1.17
	H ₂ SO ₄	10.72	-	15.35	0.11	72.53	0.14	1.15

由表1可知,APT经酸处理后,MgO、Na₂O和CaO的含量明显降低,说明酸处理时APT中可交换的Mg²⁺、Na⁺和Ca²⁺可被溶解到悬浮液中。处理前后铁离子相对含量增加,可能原因是铁离子为APT晶体结构中的骨架离子,不具有可交换性。

2.3 BET分析

通常APT的显微结构包括3个层次: APT的基本结构单元,即棒状单晶体,简称棒晶;由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束;由棒晶束(也包括棒晶)间相互聚集而形成的各种聚集体^[12]。研究结果显示,天然的APT棒晶间通常以鸟巢状或柴垛状聚集,属于显微结构中的第三个层次。表2列出了APT酸处理前后S_{BET}、S_{micro}、S_{ext}、V_{total}、V_{micro}和PZ的变化情况。

由表2可见,APT经不同类型的酸处理后,S_{BET}的变化总体呈减小趋势。适当的酸处理可以去除棒晶间粘结物以及碳酸盐杂质,进而疏通APT的孔通道。但在酸处理阶段,悬浮液中H⁺可逐步置换八面体层

表2 原土及经各种酸处理APT的特征变化

样品	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	S_{ext} ($\text{m}^2/\text{g}_\text{t}$)	V_{total} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	PZ (nm)	
原土	241	103	139	0.41	0.047	6.88	
经不同酸处理的APT	CH_3COOH	235	96	139	0.41	0.044	6.89
	H_3PO_4	197	75	122	0.35	0.034	7.15
	HCl	191	74	117	0.35	0.034	7.31
	HClO_4	192	64	128	0.40	0.029	8.43
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	153	26	127	0.40	0.011	10.38
	H_2SO_4	137	27	110	0.38	0.011	11.19

内的 Mg^{2+} 等金属离子,八面体片被溶解,而且随八面体阳离子的溶解,四面体片失去结构支撑,结构部分塌陷,孔体积减小,比表面积减小^[13]。酸性较弱的 CH_3COOH 对八面体片和APT棒晶侵蚀较弱, S_{BET} 、 S_{micro} 、 V_{micro} 和PZ降低较小。但经 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 处理的样品 S_{BET} 明显减小,同时 V_{micro} 体积也相应变小,但PZ明显增大。该结果说明在相同酸浓度处理下, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 处理对APT微观结构影响最大。

2.4 稳态剪切粘度

图2是各种酸处理APT及原土的剪切流变曲线。

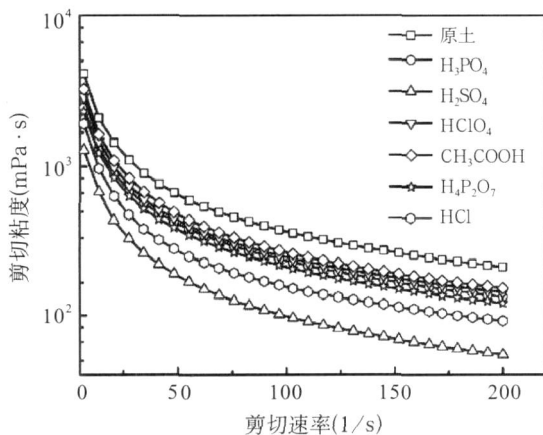


图2 原土及各种酸处理APT的流变曲线

由图2可知,所有样品悬浮液的流变曲线均非直线,表现出非牛顿流体的特征。在APT悬浮液中,纤维状棒晶通过静电引力作用使带正电荷的边与带负电荷的面相互交联,使体系有一定的粘度。随剪切力的增加,棒晶流动性增强,悬浮液粘度降低,表现出剪切变稀的行为。与原土相比,各种酸化APT的剪切粘度降低,经 CH_3COOH 处理的样品剪切粘度最大, H_2SO_4 处理的样品剪切粘度最低,与比表面积的变化基本一致。这一方面是因为酸化处理溶蚀APT骨架使纤维状棒晶变短,棒晶间交叉缠绕的能力减弱,因而悬浮液剪切粘度降低;另一方面,酸化处理使APT表面负电荷减少,从而使棒晶间静电排斥力减弱,分散性降低,故悬浮液剪切粘度下降。

2.5 酸处理APT的脱色率

酸处理的APT对重金属、色素和药物具有较好的吸附性能^[14-15]。表3给出了原土和各种酸处理APT对菜籽原油的脱色情况。

表3 原土及各种酸处理APT对菜籽油的脱色性能

样品	原土	经不同酸处理的APT					
		CH_3COOH	H_3PO_4	HCl	HClO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	H_2SO_4
脱色率(%)	65.86	70.95	71.04	79.23	84.20	73.69	85.39

从表3可以看出,与原土相比,经不同酸处理的APT对菜籽油的脱色率明显增加。通常APT的比表面积越大,其吸附能力越强,但酸处理APT的比表面积降低,说明酸化处理APT的比表面积不是决定脱色率大小的绝对因素^[16]。APT经酸处理后孔径变大,总体趋势是孔径越大脱色率越高。

3 结论

(1) 酸处理后APT中 MgO 、 Na_2O 和 CaO 的含量明显降低,说明APT中可交换的 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 可被有效溶出。

(2) 酸处理可使APT的比表面积和孔体积减小,平均孔径增大。经 H_2SO_4 处理的样品比表面积最小,平均孔径最大,因而对菜籽原油的脱色率最高。

(3) 与原土相比,各种酸化APT的剪切粘度降低,经 CH_3COOH 处理的样品剪切粘度最大, H_2SO_4 处理的样品剪切粘度最低,与比表面积的变化趋势基本一致。

【参考文献】

- [1] 郑茂松,王爱勤,詹庚申.凹凸棒石粘土应用研究[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [2] BARRIOS M S, et al. Acid activation of a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties[J]. Applied Clay Sciences, 1995,10:247-258.
- [3] MYRIAM M, et al. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment[J]. Clays and Clay Minerals, 1998,46:225-231.
- [4] ZHANG J P, et al. XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite[J]. Clay Minerals, 2010,45:145-156.
- [5] 刘月,郑水林,熊余,等.酸浸处理对凹凸棒石粘土性能的影响[J].非金属矿,2009,32(1):58-59.
- [6] CHRISTIDIS G E, et al. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece[J]. Applied Clay Science, 1997,12(4):329-347.
- [7] 刘云,陈捷,马毅杰.酸活化凹凸棒石粘土对废水中 Cr^{6+} 的吸附及其应用研究[J].非金属矿,2007,30(4):60-64.
- [8] CORNEIO J, HERMOSIN M C. Structural alteration of sepiolite by dry grinding[J]. Clay Minerals. 1988,23:391-398.
- [9] GIONIS V, et al. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy[J]. American Mineralogist, 2006, 91:1125-1133.

(下转第47页)

表2 制备陶瓷滤球的正交试验

试验号	因素				陶瓷球的强度(N)	对废水的降解率(%)
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	12.0	76.4
2	1	2	2	2	15.0	80.8
3	1	3	3	3	11.5	87.8
4	2	1	2	3	17.0	86.6
5	2	2	3	1	11.0	83.2
6	2	3	1	2	10.0	78.5
7	3	1	3	2	19.5	70.5
8	3	2	1	3	17.5	84.6
9	3	3	2	1	24.5	75.0

表3 试验结果统计

因素	陶瓷球的强度(N)				对废水的降解率(%)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K ₁	38.50	48.50	39.50	47.50	236.00	233.50	239.50	234.60
K ₂	38.00	43.50	56.50	44.50	248.30	248.60	242.80	229.80
K ₃	61.50	46.00	42.00	46.00	230.10	232.30	232.50	250.00
k ₁	12.83	16.17	13.17	15.83	78.67	77.83	79.83	78.20
k ₂	12.67	14.50	18.83	14.83	82.67	82.87	80.93	76.60
k ₃	20.50	15.33	14.00	15.33	76.70	77.43	77.50	83.33
极差R	7.83	1.67	5.66	1.00	5.97	5.44	3.43	6.73
因素主 次	ACBD				DABC			
最优组合条件	A ₃ C ₂ B ₁ D ₁				D ₃ A ₂ B ₂ C ₂			

通过综合平衡分析后，复合陶瓷球处理印染废水的最优方案是A₃D₃C₂B₂。

4 结论

以凹凸棒土为吸附载体、活性炭为添加剂、二氧化钛为催化剂制备的复合型光催化剂在紫外光下对印染废水进行处理，结果表明复合体对COD的降解效果良好，且不只是吸附作用，光催化也发生了作用，初次降解率60min时达到77.2%；活性炭的加入有利于光催化的效果。本试验条件下，通过综合平衡分析后的最优方案为：质量比6 1 1、煅烧温度400、煅烧时间90min、分散剂用量0.5mL。

复合陶瓷球解决了物理吸附剂处理废水后难以清理、二次污染和再生困难等问题，为废水处理提供一种新的思路。

因素对两个指标影响的主次关系为ADCB。

因素C：对两个指标来说，最优水平都为C₂，所以选C₂。

因素D：对强度几乎没有影响，但对降解率影响最大，最优为D₃，故选D₃。

因素A：对两个指标来说都是主要因素，但考虑到陶瓷球的可重复利用性以及成本问题，故选A₃。

因素B：对强度的贡献不太多，但对降解率是较主要因素，所以选B₂。

【参考文献】

- [1] 王白杨, 张卓, 何慧. 生物/化学/物理联合工艺处理高温印染废水并回用[J]. 中国给水排水, 2008, 24(17): 56-58.
- [2] 李家珍. 染料、染色工业废水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [3] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [4] JUCHIDAH, ITOHS, YONEYAMAH. Photocatalytic decomposition of propylamide using TiO₂ supported on activated carbon[J]. Chem. Lett, 2001, 22: 203-205.
- [5] 王程, 龚文琪, 李艳, 等. 矿物负载纳米TiO₂光催化材料的制备及其在偶氮染料废水处理中的应用[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(1): 129-133.
- [6] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review, 2000, (1): 1-21.
- [7] 刘立敏, 张鹏, 徐瑞芬. 粘土、活性炭、二氧化钛复合陶瓷球对染料废水的降解[J]. 水处理技术, 2007, 33(4): 11-13.

【收稿日期】2011-02-25

(上接第34页)

- [10] FROST R L, et al. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites[J]. Vibrational Spectroscopy, 2001, 27: 1-13.
- [11] MINGELGRIN U, et al. The effect of grinding on the structure and behavior of bentonites[J]. Clays and Clay Minerals, 1978, 26(4): 299-307.
- [12] 周杰, 刘宁, 李云, 等. 凹凸棒石粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 1999, (6): 50-55.
- [13] CHEN H, et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution by

adsorption onto acid-activated palygorskite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2): 346-354.

- [14] 胡涛, 陈静, 陈勇, 等. 酸活化凹凸棒石在牛羊油脱色中的应用研究[J]. 中国油脂, 2009, 34(1): 45-49.
- [15] 汪琴, 王文己, 王爱勤. 酸热处理凹凸棒石粘土对双氯芬酸钠的吸附及体外释放性能研究[J]. 中国矿业, 2008, 17(5): 82-85.
- [16] BOKI K, et al. Bleaching rapeseed and soybean oils with synthetic adsorbents and attapulgites[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994, 71(6): 595-601.

【收稿日期】2011-03-02