

煤系蒙脱土的改性及其结构表征^{*}

章祥林¹, 陈建¹, 章翊东²

(1. 安徽建筑工业学院, 安徽 合肥, 230022; 2. 中国人民大学理学院化学系, 北京 100872)

摘要:安徽宣城煤系蒙脱土经提纯、钠化剂改性后, 利用烷基季铵盐的离子交换性对其进行有机再改性, 通过 XRD、TEM 等手段, 对照分析改性前后煤系蒙脱土的离子交换量、晶层变化及其吸附性、膨胀性的变化规律, 并对其结构进行了表征。

关键词:宣城煤系蒙脱土; 钠化改性; 烷基季铵盐二次改性; 测试; 表征

中图分类号: TD975⁺.5; TQ316.6 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2008)06-0023-06

Modification and Characterization of Coal Series Montmorillonite Clay

ZHANG Xiang-lin, CHEN Jian, ZHANG Yi-dong

(Anhui construction industry institute, Hefei, Anhui 230022, China)

Abstract: Coal series montmorillonite clay of Xuancheng in Anhui province was carried: purification, Na-modification and organic re-modification by the alkyl quaternary ammonium salt. The ion exchange capacity, crystal layer change, adsorbability and expansibility of coal series montmorillonite clay were analyzed by XRD, TEM method before and after modification. And the structure of coal series montmorillonite clay was characterized.

Key words: Xuancheng coal series montmorillonite clay; sodium modification; re-modification by alkyl quaternary ammonium salt; test; characterization

1 安徽宣城煤系蒙脱土概述

安徽宣城煤系蒙脱土中含有少量石英、长石、云母、高岭土等, 主要化学组分是 SiO_2 和 Al_2O_3 , 外观呈白色、淡黄色、粉红色, 或被煤矸石污染成淡褐色, 具有滑腻感, 其泥浆粘度高, 可塑性强。煤系蒙脱石是蒙皂石族中最普遍的一种矿物, 为含少量碱及碱土金属的含水层状铝硅酸盐矿物, 它是三层结构硅酸盐矿物, 每个晶层的两端都是硅氧四面体层, 中间夹着一个铝氧八面体。晶层之间氧层和氧层的结合力很小, 所以水或其它极性分子容易进入晶层中间, 引起 C 轴方向膨胀, 蒙脱石的离子交换力很强, 晶

格中四面体层 Si^{4+} 小部分被 Al^{3+} 、 P^{5+} 置换, 八面体层中的 Al^{3+} 常被 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Li^{+} 等置换。这种晶格中电价不平衡, 促使晶层之间吸附阳离子, 如 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等。由于吸附离子, 晶层之间的距离增加, 更易吸收水分子而膨胀, 这些离子被置换时, 又增加了蒙脱石的阳离子交换能力。蒙脱石的单位晶胞是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体构成的, 二者之间靠共用氧原子连接属八面体结构。其理论化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 通常大于 2)^[1]。

自 1987 年日本学者首次报道采用插层聚合物法制备纳米复合材料以来, 聚合物/硅酸盐纳米复合材料的研究取得了较大的进展。目前, 研究较多的

• 收稿日期: 2008-04-20; 修回日期: 2008-05-12

基金项目: 安徽建筑工业学院人才引进启动资金资助项目(20071201-9)

作者简介: 章祥林(1958-), 男, 安徽桐城市人, 教授级高工, 工学硕士, 现主要从事教学与科研工作。

并具有一定应用前景的硅酸盐是蒙脱石。聚合物纳米改性的关键是插层剂的选择和插层工艺^[2]。目前,研究最多的蒙脱石插层剂主要有烷基季铵盐、有机胺盐、硅烷偶联剂等。此外,采用磺酸盐表面活性剂、双子表面活性剂作为插层剂的研究近期也有报道。

本文利用安徽宣城煤系蒙脱土,在钠化剂改性基础上,利用烷基季铵盐的离子交换性对其进行有机改性,制成超细二次改性蒙脱土,在环境、医药卫生、食品化妆、石油钻井等领域有广泛的应用前景。

2 试验

2.1 主要试验仪器与试剂

2.1.1 试验仪器

HD-II 型加热器;JJ-60 型搅拌机;YJX-1 型离心机;FA2004 型电子天平;DHG-9202 型干燥箱;SHZ-D 循环水式真空泵;Rigaku-D/MaX2000 型 X 射线衍射仪,日本;JSM-5610LV 扫描电镜,日本电子公司。

2.1.2 试验材料、试剂

试验用原料为安徽宣城煤系蒙脱土,其化学组成见表 1。

表 1 宣城煤系蒙脱土化学组成(%)

成分	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅
含量	70.49	2.02	1.89	0.11	0.88	0.03
成分	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	Na ₂ O	H ₂ O
含量	16.14	2.72	0.23	0.05	0.14	5.75

宣城煤系蒙脱土的物理性质主要有:堆积密度 0.443 g/cm³;摇实密度 0.852 g/cm³;真实密度 2.56 g/cm³;颜色浅灰色;pH 值 8~9;加热减量 4.4%;灼烧减量 3%;盐酸不溶物含量 0.113 g/g 土。

宣城煤系蒙脱土所用的改性剂种类及性状:氯化钠(NaCl)是一种白色晶体;氟化钠(NaF)为白色晶体,高毒,具刺激性;有机改性剂四甲基溴化铵(TMAB)、十二胺(C₁₂H₂₅-NH₂)、双十八烷基二甲基氯化铵(D1821)均为白色结晶粉末,有轻微刺激性气味。

2.2 宣城煤系蒙脱土提纯、钠化改性试验

2.2.1 煤系蒙脱土的提纯^[3,4]

宣城煤系蒙脱土采用湿法提纯工艺,能使其蒙脱石含量大大提高。本试验采用自然沉降法,依据蒙脱石与杂质密度不同,以及蒙脱石晶胞细小能在水介质中充分分散的原理,使杂质与蒙脱石分开。

基本流程:蒙脱土原矿→加水配浆→旋流分级→干燥

操作方法:将宣城煤系蒙脱土原矿粗碎成 10 mm 以下的颗粒,加水配成 1:3 的悬浮液,至完全分散后,持续搅拌 1 h,静置沉降 24 h。除去上层漂浮的杂质,缓缓将中层悬浮液倒出,弃去底部砂石。将中层悬浮液放入高速分离器中,分离粘土矿物,再进行旋流分选分级,将最终的泥浆 80℃ 烘干、研磨过 200 目筛得提纯煤系蒙脱土。

2.2.2 不同钠化剂改性煤系蒙脱土

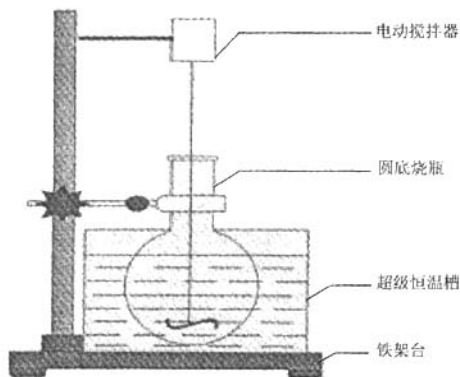


图 1 钠化改性试验装置图^[5]

钠化试剂改性宣城煤系蒙脱土的制备:取 10 g 提纯的煤系蒙脱土,缓慢溶解于一定量水中,充分搅拌后,缓慢加入一定量的钠化改性剂,在一定水浴温度下加热搅拌 2 h,反应一段时间后,停止加热搅拌。然后加水洗涤至产品呈中性,再用低速离心机离心分离,弃去上层清液,将产品放入烘箱中,在 80℃ 左右烘干,研磨至 -200 目即得产品。

用 NaCl、NaF 两种不同的改性剂分别改性,得两种钠化煤系蒙脱土,待用。

2.3 宣城煤系蒙脱土提纯、钠化改性产品性能测试与表征

2.3.1 产品性能测试^[6]

膨润土的吸蓝量和蒙脱石含量采用亚甲基蓝法

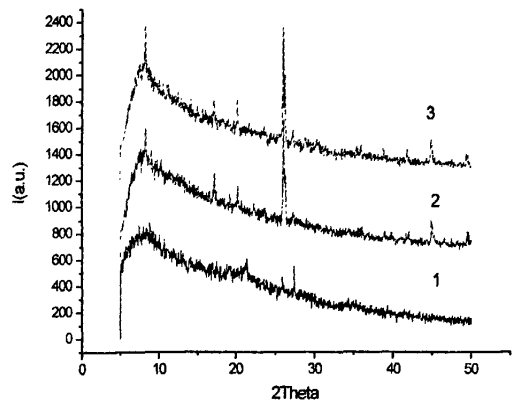
测定,阳离子交换容量采用氯化氨-氢氧化氨法测定,胶质价采用氧化法测定,膨胀容采用体积膨胀法测定。

对比原土膨胀容、吸蓝量和阳离子交换容量,提纯宣城煤系蒙脱土提纯后的各项指标均有提高。结果见表2。

表2 原矿及提纯土的物化性能				
性能指标	膨胀容 (ml/g 土)	吸蓝量 (g/100g 土)	蒙脱石 含量(%)	阳离子交换容量 (mmol/100g 土)
原矿	12.5	44.5	83.33	95.12
提纯土	18.0	49.9	98.96	123.41

2.3.2 产品衍射表征^[7]

用X-射线衍射检测产品的主要组分和结晶程度,用X-射线衍射仪测定样品的物相组成,Cu靶,石磨单色滤光片,狭缝SS/DS 1°,RS 0.15 mm,工作电压为40 kV,电流为100 mA,计数器为s,扫描范围为5~50°。测试结果见图2。



1 - 提纯煤系蒙脱土; 2 - NaCl 改性煤系蒙脱土; 3 - NaF 改性煤系蒙脱土

图2 提纯煤系蒙脱土、钠化改性煤系蒙脱土的X-衍射图

查衍射数据得,以NaCl改性的煤系蒙脱土3个最大单柱峰对应的衍射角度分别为8.84°、8.28°、8.24°。根据Bragg方程: $2d\sin\theta = n\lambda$,算出 $d_1 = 1.26$ nm, $d_2 = 1.31$ nm, $d_3 = 1.34$ nm。显然,经钠化改性后的煤系蒙脱土其层间距明显增大,说明NaCl钠化改性成功。

以NaF改性的煤系蒙脱土3个最大单柱峰对应的衍射角度分别为8.84°、8.24°、5.76°。根据Bragg方程: $2d\sin\theta = n\lambda$,算出 $d_1 = 1.26$ nm, $d_2 =$

1.34 nm, $d_3 = 1.57$ nm。显然,经钠化改性后的煤系蒙脱土其层间距明显增大,说明NaF钠化改性成功,同时可得出NaF的改性效果比NaCl好。

2.4 试验结果讨论

2.4.1 原料粒度对钠化效果的影响

原料粒度不同,会对钠化效果产生很大影响。以NaCl(加入量为6%)为改性剂,在反应温度为70℃、反应时间为2 h、固液比为1:10条件下,考察原料粒度对钠化效果的影响。理论上,原料粒度较细则比表面积比较大、表面能较高,有利于钠化进行。但原料越细,钠化后产品越不易分离,其生产成本也会大幅度提高。所以应取一个最佳粒度。由表3可以看出:随着粒度的减小,膨胀容逐渐增加。但-200目和-300目煤系蒙脱土钠化后,膨胀容差别不是很大。由于原料粒度的大小和生产成本直接相关,综合考虑,选用-200目煤系蒙脱土为最佳条件。

表3 原料粒度对钠化改性的影响				
原料粒度(目)	-100	-140	-200	-300
膨胀容(ml/g 土)	46	49	54	56

2.4.2 不同温度对钠化效果的影响

以NaCl(加入量为6%)为改性剂,反应时间为2 h、固液比为1:10、原料粒度为-200目条件下,考察反应温度对钠化效果的影响。试验结果见表4。由表4可以看出,温度升高有利于钠化反应进行,但当温度升到一定值时再继续升高温度,粒子运动加剧,钠化效果反而下降。所以取70℃为最佳试验条件。

表4 反应温度对钠化改性的影响					
温度(℃)	50	60	70	80	90
膨胀容(ml/g 土)	44	48	53	42	39

2.4.3 固液比对钠化效果的影响

表5 固液比对钠化改性的影响					
固液比	1:5	1:10	1:15	1:20	1:25
膨胀容(ml/g 土)	47	52	54	48	43

以NaCl(加入量为6%)为改性剂,在反应时间

为 2 h、原料粒度 -200 目、反应温度 70℃ 条件下,考察了固液比对钠化效果的影响。试验结果见表 5。

由表 5 可以看出,反应固液比越小钠化交换率越小,钠化效果越差,膨胀容越低,因此反应固液比应选比较大的值。这是因为,反应固液比增大局部提高了钠化剂的浓度,这更有利于钠化剂与煤系蒙脱土的离子交换。但这一比值不能太大,它受煤系蒙脱土自身膨胀性的影响,煤系蒙脱土可以吸收十倍于己的水分,而且反应固液比太大,煤系蒙脱土浓度过高,则会使其流动性变差,不利于钠化剂与煤系蒙脱土相接触或结合。

2.4.4 反应时间对钠化效果的影响

以 NaCl(加入量为 6%)为改性剂,原料粒度为 -200 目,固液比为 1:10,反应温度为 70℃,考察反应时间对钠化效果的影响。结果如表 6 所示。

表 6 反应时间对钠化效果的影响

反应时间(h)	1	1.5	2	2.5
膨胀容(ml/g 土)	38	44	54	53

由表 6 可以看出,随反应时间的延长,反应越完全,产品膨胀容越高,但当反应时间为 2 h 时已经达到反应平衡,再继续延长反应时间产品的膨胀容不再提高。

2.4.5 改性剂用量对钠化效果的影响

以 NaCl 为改性剂,在原料粒度为 -200 目、固液比为 1:10、反应温度为 70℃ 条件下,考察改性剂用量对钠化效果的影响,结果如表 7 所示。

表 7 改性剂用量对钠化效果的影响

NaCl 用量(%)	2	3	4	5	6	7
膨胀容(ml/g 土)	17.5	24.5	43.5	46.0	54.0	53.0

改性剂加入量对钠化效果影响较大,由表 7 可以看出:改性剂用量太少,单位体积钠离子的浓度太低,不利于煤系蒙脱土对钠离子的吸附,就不利于钠化的进行。当改性剂用量达到 6% 后,钠化已经基本进行完全,溶液中可交换离子和被交换离子达到平衡,所以再继续增大改性剂的用量,即使溶液中存在较多剩余离子对于钠化离子交换是有利的,却不能提高钠化离子交换率,产品的膨胀容也不能继续增大。

万方数据

2.4.6 不同钠化试剂对钠化效果的影响

在相同条件下,分别用 NaCl、NaF 两种改性剂对宣城煤系蒙脱土做改性试验,得两种改性样品,测得其膨胀容如表 8 所示。

表 8 不同钠化改性样品的膨胀容测试

样品	提纯蒙脱土	NaCl 改性蒙脱土	NaF 改性蒙脱土
膨胀容(ml/g 土)	18	56	61

从表 8 可以看出,经改性后的煤系蒙脱土的膨胀容明显增加,且 NaF 改性效果比 NaCl 好。

2.5 有机试剂对宣城煤系提纯钠化改性蒙脱土的二次改性试验

2.5.1 有机改性条件的选择依据

一般蒙脱土有机化反应,可在常温下进行,也可在加热条件下进行,条件的选择一般是由有机化试剂性质而定。因为一般有机物加热易分解变质。有机化试剂的覆盖量对产品的影响很大。因为一方面要求有机离子在层面有足够的覆盖率,另一方面要充分取代层间的金属离子。取代不足,层面没有足够的覆盖度,保留金属离子的层面不能被有机溶剂溶剂化和解离,因此在有机溶剂中的蒙脱土凝胶化降低。覆盖量明显超过层间离子交换量,层面将出现正电荷或吸附在端面,分散体不易形成网架结构,也会降低效果。

2.5.2 不同有机试剂改性宣城煤系蒙脱土^[8]

将有机试剂配制成一定浓度的溶液(或悬浮液),再称量一定质量的 -200 目钠化后的宣城煤系蒙脱土,加入已配制好的有机试剂溶液,在一定温度下反应一定时间,然后在 80℃ 下烘干,研磨至 -200 目,得产品。

分别用 TMAB、C₁₂H₂₅-NH₂、D1821 三种不同的有机改性剂分别改性,得三种有机改性煤系蒙脱土,待用。

2.5.3 不同有机试剂对宣城煤系蒙脱土的二次改性结果测试

2.5.3.1 膨胀容的测试

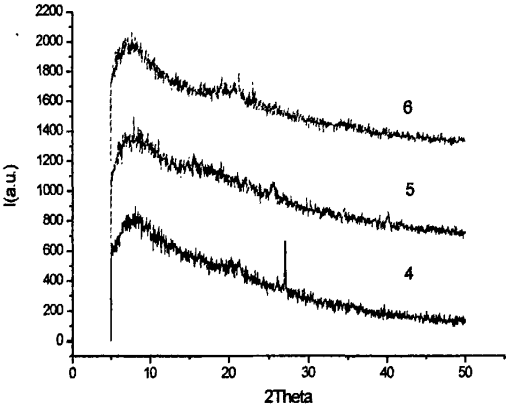
检测上述制备的三种有机改性样品的膨胀容,结果如表 9 所示。

表9 三种有机改性样品的膨胀容测试

样品	TMAB	C ₁₂ H ₂₅ -NH ₂	D1821
膨胀容(ml/g土)	66	70	93

从表9可以看出,经有机改性后的宣城煤系蒙脱土的膨胀容明显增加,且D1821改性效果比C₁₂H₂₅-NH₂和TMAB好,而C₁₂H₂₅-NH₂改性效果又比TMAB要好。

2.5.3.2 X-衍射分析



4-TMAB 改性样品; 5-C₁₂H₂₅-NH₂ 改性样品; 6-D1821 改性样品

图3 三种有机改性煤系蒙脱土的X-衍射图

利用X-衍射仪对样品进行衍射分析。如图3所示:根据采集的衍射数据可查得:4、5、6的最大单柱峰对应的衍射角度分别为7.68°、3.85°、2.52°。根据Bragg方程: $2d\sin\theta = n\lambda$,算出 $d_4 = 1.44\text{ nm}$, $d_5 = 2.29\text{ nm}$, $d_6 = 3.43\text{ nm}$ 。显然,经有机化改性后的宣城煤系蒙脱土其层间距明显增大,说明有机改性成功,同样可得出D1821的改性效果比C₁₂H₂₅-NH₂和TMAB好,而C₁₂H₂₅-NH₂的改性效果比TMAB好。这是因为插层剂碳链相近时,由于季铵盐分子体积较大,层间距的增加明显高于有机胺,TMAB虽是季铵盐,但其分子链较短,层间距的增加不及有机胺。

2.5.3.3 扫描电镜分析

分别以提纯的宣城煤系蒙脱土、NaF钠化改性宣城煤系蒙脱土、D1821有机改性宣城煤系蒙脱土三个样品进行了扫描电镜分析。其结果分别见图4、5、6。

从扫描电镜图可见:宣城煤系蒙脱土提纯经NaF钠化改性后(图5),表面卷边形状增加,孔隙结构增加,这是由于煤系蒙脱土经钠化改性后,杂质被去除;另外,Na⁺取代了部分Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺等,宣城煤系蒙脱土片层间的孔容积得到一定的增大,因此,比表面积增大。

以有机改性剂D1821为改性剂的有机蒙脱土的微观片层结构见图6。从图6可看出蒙脱土被撑开的不规则颗粒,可以更清楚地看出它的层状结构。说明有机改性剂能增大蒙脱土的层间距,所制得的有机改性蒙脱土晶形良好。

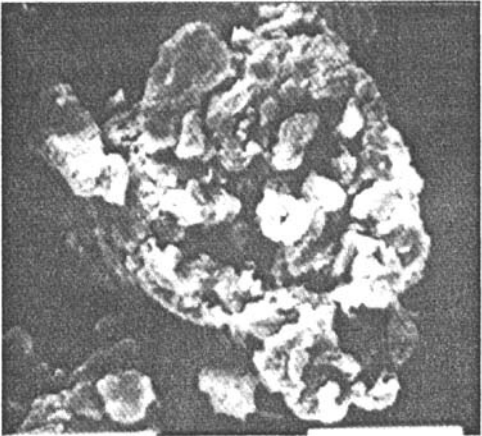


图4 原矿提纯宣城煤系蒙脱土(放大3 100倍)

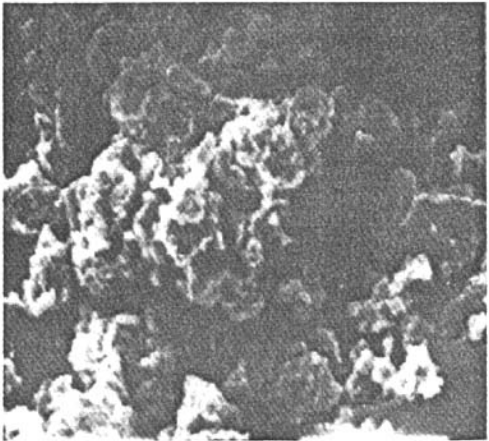


图5 钠化改性宣城煤系蒙脱土(放大3 100倍)

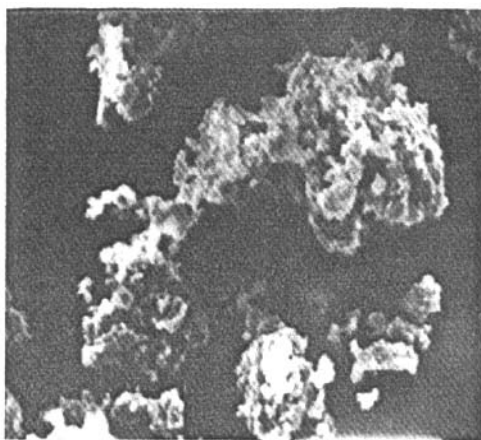
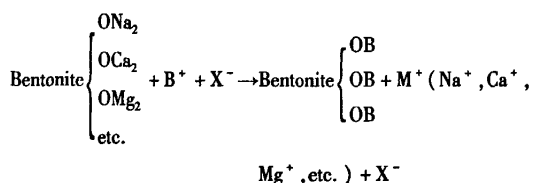


图6 有机改性宣城煤系蒙脱土(放大3 100倍)

3 改性机理的初步分析

经钠化剂改性的宣城煤系蒙脱土的吸附能力比原土均有提高。这可能是因为经钠化剂中的离子活化改性,这些离子充当了平衡硅氧四面体上负电荷的作用,这些低电价、大半径的离子和结构单元层之间作用力较弱,从而使层间阳离子有可交换性,同时由于在层间溶剂的作用下可以剥离,分散成更薄的单晶片,又使膨润土具有较大的内表面积,这种带电性和巨大的比表面积使其具有很强的吸附性。

宣城煤系蒙脱土烷基季铵盐改性的机理是:基于以有机阳离子与蒙脱石层中可交换阳离子(主要是钠离子)发生离子交换,使有机基团覆盖于蒙脱石矿物表面,使它的表面发生变化,由原来的亲水性转变为亲油性有机粘土,其反应^[9]如下:



反应是平衡的。反应的程度取决于 B^+ 、 M^+ 的性质、相对浓度、蒙脱石的性质和各种二次反应。1942年, R. Bray研究了蒙脱石阳离子交换反应中的

离子竞争问题,提出了交换序列: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+$ 。后来提出了更广泛的霍夫曼离子序: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+$ 。

4 结论

(1)单因素对宣城煤系蒙脱土钠化改性效果影响试验中,原料粒度为 -200 目,反应温度为 70°C ,固液比 1 : 10,反应时间为 2 h,钠化剂加入量以 6% 为最佳试验条件。

(2)宣城煤系蒙脱土钠化改性试验中, NaF 的改性效果比 NaCl 好,但 NaF 在高温时有氟污染,且价格较高。故应综合考虑,视具体情况而定。

(3)宣城煤系蒙脱土经 D1821 的改性效果比 $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{NH}_2$ 和 TMAB 好,而 $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{NH}_2$ 的改性效果比 TMAB 好。显然,经有机化改性后的宣城煤系蒙脱土其层间距明显增大,说明有机改性成功。

(4)宣城煤系蒙脱土经提纯钠化改性后,其层间距明显增大,性能得到提高,而在经烷基季铵盐二次改性后,其层间距进一步增大,性能进一步提升,有望得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 王珂,朱湛,郭炳南,等. 有机蒙脱土的制备及其结构表征[J]. 北京理工大学报,2002,22(2):240-243.
- [2] 王毅,冯辉霞,赵亚彬,等. 新型有机蒙脱土的制备、结构表征及其分散性[J]. 材料导报,2006,(5):203-205.
- [3] 陈光明,李强,漆宗能,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报,1999,(4):1-10.
- [4] 李同年,周持兴,陈德硅. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料[J]. 中国塑料,1999,13(7):25-31.
- [5] 郭存悦,柳忠阳,徐穗民,等. 黏土/聚烯烃纳米复合材料研究进展[J]. 应用化学,2001,18(5):351-356.
- [6] Ralph E G. Clay mineralogy [M]. New York: McGraw-Hill Publishing Company Ltd,1953.
- [7] 王泱泱,刘吉平,田军,等. 有机蒙脱土的制备及性能表征[J]. 河南化工,2006,(2):17-20.
- [8] 陈艳玲,郭锋,严嘉. 1631-有机改性膨润土制备、应用及其性能表征[J]. 非金属矿,1999,22(6):15-16.
- [9] 梅向阳,普红平. 膨润土的改性方法及其在环境治理中的应用[J]. 工业安全与环保,2006,32(10):37-40.