

凹凸棒粘土的结构与组成研究综述^{*}

王艺洁¹, 任珺^{1,2}, 陶玲^{1,2}, 刘辉¹, 梁肃杰^{1,2}

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州, 730070; 2. 甘肃双泰凹凸土科技有限公司, 兰州, 730070)

摘要:介绍了凹凸棒石粘土的资源概况、晶体结构、化学组成和应用领域, 讨论了酸、热和超细粉碎处理对其结构、组成的影响, 提出对凹凸棒石粘土结构和组成的研究能促进对其应用研究的深化, 能提升凹凸棒石粘土的应用价值。

关键词:凹凸棒石粘土; 晶体结构; 化学组成; 酸活化; 热处理; 超细粉碎; 应用

中图分类号:P578.964 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2012)04-0044-04

Review on Structure and Composition of Attapulgite Clay

WANG Yi-jie¹, REN Jun^{1,2}, TAO Ling^{1,2}, LIU Hui¹, LIANG Su-jie^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070;
2. Gansu Shuangtai Attapulgite Clay Technology Co. Ltd., Lanzhou 730070, China)

Abstract: In this paper, the resource status, crystal structure, chemical composition and application of attapulgite clay were reviewed. And discussion was made on the impact of acid, heating and ultrafine grinding on the structure and performance of the attapulgite clay, which will promote its application study and value.

Key words: attapulgite clay; crystal structure; chemical composition; acid activation; heat treatment; ultra-fine grinding; application

凹凸棒石粘土(Attapulgite Clay)简称凹土, 是一种以凹凸棒石为主要成分的具链层状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物, 在矿物学上属于海泡石族。除含凹凸棒石外, 凹土常含有蒙脱石、高岭石、水云母、海泡石、石英、蛋白石及碳酸盐等矿物^[1]。凹土呈土状、致密块状, 产生于沉积岩和风化壳中, 具白色、灰白色、青灰色、灰绿色或弱丝绢光泽, 土质细腻, 有油腻滑感, 质轻、性脆, 断口呈贝壳状或参差状。凹凸棒矿物几乎遍及世界各地, 但具有工业意义的矿床并不是很多, 仅限于美国、中国、印度、西班牙等国。

我国江苏、安徽、山东、辽宁、甘肃等地已探明许多凹凸棒矿点, 产量以江苏盱眙居首位^[2]。我国凹土矿资源储量完全能满足近期工业生产的需求, 并且与世界其他国家相比具有较明显的优势。凹凸棒石特殊的晶体结构和化学组成赋予其独特的理化性质, 如吸水性强, 湿时有黏性和可塑性, 干燥后收缩小, 不太显裂纹, 水浸泡崩散, 悬浮液遇电解质不絮凝沉淀等^[3], 使其具有许多特殊的物化及工艺性能, 在化工、石油、环保、冶金、能源等诸多领域得到广泛应用^[4,5]。

* 收稿日期: 2012-04-09; 修回日期: 2012-07-26

基金项目: 甘肃省自然科学基金(1014RJZA043); 兰州交通大学大学生科技创新项目(DXS2012-050); 甘肃省财政厅高等学校基本科研业务费专项资金支持

作者简介: 王艺洁(1986-), 女, 甘肃兰州市人, 环境工程专业硕士研究生。E-mail: yijiew8693897@163.com。

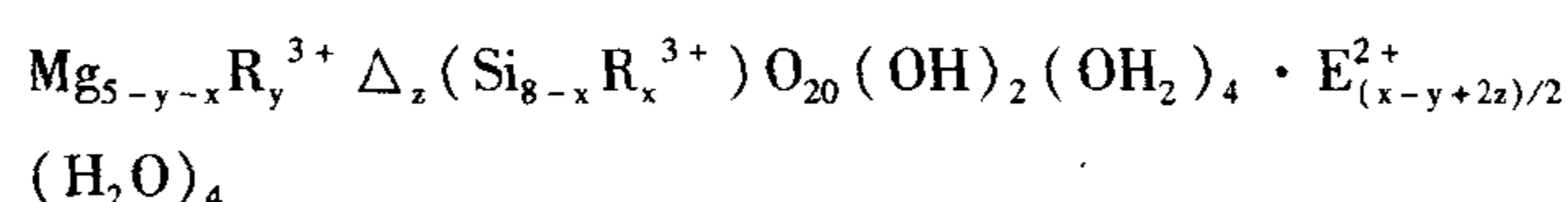
1 晶体结构

国外自从1940年就开始了有关凹凸棒石晶体结构的研究,但直到现在仍然没有定论。目前普遍接受的是Bradley^[6]于1940年首先提出的凹凸棒石晶体结构模型。

该晶体结构模型的基本构成单元是由平行于c轴的硅氧四面体双链组成,各个链间通过氧原子连接,硅氧四面体的自由氧原子的指向(即硅氧四面体的角顶)每四个一组,上下交替地排列。这种排列方式使四面体片在链间被连续地连接,从而构成链层状硅酸盐。但四面体的自由氧原子指向的不一致性决定了八面体片是不连续的,形成很多孔道,孔道截面大约为 $0.38 \times 0.63 \text{ nm}^2$ 。微观的层链状结构使凹土宏观呈纤维状形貌,其孔道在纤维生长方向上^[7]。

凹凸棒石晶体中含有四种形式的水:(1)表面吸附水;(2)孔道中的沸石水;(3)位于孔道边部且与边缘八面体阳离子结合的结晶水;(4)与八面体层中间阳离子结合的结构水^[8]。

凹凸棒石晶体理论化学式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[9],理论化学成分质量分数为: SiO_2 56.96%; MgO 23.83%; H_2O 19.21%^[1]。但是实际的凹凸棒石晶体化学式与理论化学式存在一定的差异,1969年Christ^[10]进一步验证了Bradley的结构模型并提出了更为合理的晶体化学式:



其中 R^{3+} 代表 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , Δ 代表八面体空位, E^{2+} 代表可交换阳离子。凹凸棒石的晶体结构表现为指向反转的 SiO_4 四面体,四重链之间通过 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 连接,链平行于晶体的c轴方向。指向相对的硅氧四面体之间通过八面体阳离子连接;指向相背的硅氧四面体之间形成沿c轴方向的孔道。由于晶体结构的制约,凹凸棒石生长成为纳米棒状晶体形态。

对凹凸棒石晶体结构的研究主要采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)等方法^[11]。凹凸棒石的显微结构一般包括3个层次:(1)其基本结构单元为棒状或纤维状单晶体,简称棒晶,单根棒晶的直径为 $0.01 \mu\text{m}$,长度可达 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$;(2)由单晶平行聚集而成的棒

晶束;(3)由晶束(包括棒晶)相互聚集堆砌而形成的各种聚集体,粒径通常在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mm}$ 之间^[12]。

2 化学组成

凹凸棒石粘土原土中一般含有70%~80%的凹凸棒石,10%~15%的蒙脱土和海泡石,4%~8%的石英,1%~5%的方解石或白云石,在加工的过程中可除去非粘土成分^[13]。

凹土化学成分以 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 为主,其次还有一定量的 Fe_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 。其化学组成在很大程度上受矿物形成的地质条件以及共生矿物组成和含量的影响,如蒙脱石的存在将会导致矿石中铝含量的升高。郑茂松等^[3]对五种不同产地的凹土的化学组成情况进行了比较研究,结果表明,甘肃凹土的铝、镁含量较高,而硅含量较低;与其他产地的凹土相比,甘肃和美国凹土的 CaO 含量偏高,表明粘土中含有一定量的碳酸盐, SO_3 的出现表明样品中含有少量硫酸盐;甘肃凹土 K_2O 和 Na_2O 的含量相对偏高。总体来看,不同产地凹土的矿物组成和化学成分均有较大差别,这与凹土的纯度有关。

3 酸、热和超细粉碎处理后凹凸棒石粘土结构和组成的影响

凹土比表面积大,表面活性高,易团聚,表面含有极性的羟基,与非极性的有机高聚物的亲和性很差,使其应用受到限制,如凹土在橡塑中只能作为惰性填料^[5]。当用作纳米聚合材料时,在聚合物基体中更难分散。通常要对凹土进行适当的处理,可以达到改善其性能的目的,在这个过程中其结构、组成也会发生相应的变化。目前常用的凹土处理方法主要有酸化处理和热处理等^[14,15]。

3.1 酸活化对凹凸棒石粘土结构及组成的影响

天然产出的凹土伴生有蒙脱石、高岭石、水云母、石英、蛋白石及碳酸盐等矿物,对其进行适当的酸处理可疏通孔道、去除碳酸盐、增加活性位点数量等^[16]。物化性能的改变与酸活化过程中凹土成分及结构的变化密切相关。

Gonzalez等^[17]对西班牙的Sacramenia-Segovia镁质凹土采用不同浓度的盐酸进行不同时间的酸活

化试验。研究表明,在酸化过程中其结构和组成有以下几个方面的变化:一是在酸作用下,凹凸棒纤维束发生解离,外表面积增加;二是部分八面体片被溶解,结构微孔隙增大;三是随着八面体片的进一步溶解, Si-O 四面体片会发生缩聚反应,生成 SiO_2 。

马玉恒等^[18]研究了在酸化过程中,不同的酸度对凹凸棒结构性能的影响。结果表明,不同的酸度对凹凸棒结构性能的影响是不同的。低浓度盐酸活化时,纤维束间的解聚、非吸附性杂质(如碳酸盐矿物)粒间胶结物的分解是主要的,晶体比表面积的增加使得吸附力大大提高;高浓度盐酸处理时, H^+ 对八面体阳离子由外向内地依次交换,八面体中阳离子逐步甚至完全被取代,但 H^+ 并非完全占据置换阳离子的八面体位,而是较多地与原配位阳离子中对应的 O^- 结合,构成 Si-OH ,在凹凸棒八面体中阳离子被完全析出之前,凹凸棒仍保持着原来的晶体结构;当 HCl 的浓度达到 1.0 mol/L 时,八面体阳离子完全溶解,晶体结构塌陷,并转变为 SiO_2 晶体,同时仍保持原凹凸棒的纤维状结构形态。

陈天虎等^[19]利用 TEM 、 XRD 研究了凹凸棒与酸作用过程中的产物和结构变化。结果表明,凹凸棒八面体阳离子溶解随着反应时间延长和酸浓度增大而增大,酸溶产物越来越富集硅,这和人前研究报告是一致的^[20,21],即:(1)随着凹凸棒石酸处理程度不同,产物有不同的形态和结构状态。随着八面体阳离子溶解进入溶液,四面体硅形成不同的产物,包括硅溶胶、不规则无定形 SiO_2 、纳米棒状活性 SiO_2 、以及介于凹凸棒石与活性纳米棒状 SiO_2 之间的过渡状态;(2)凹凸棒石酸活化中,八面体阳离子部分溶解时,大部分硅氧四面体基本保留,使凹凸棒石的晶体结构得以保持,酸活化使凹凸棒石表面 Si-OH 官能团增多,改变了凹凸棒石表面性能^[22]。但当八面体阳离子基本完全溶解时,凹凸棒石结构塌陷,转变为纳米棒状无定形活性 SiO_2 。

3.2 热处理对凹凸棒石粘土结构及组成的影响

在不破坏凹凸棒石结构的情况下对其进行热处理,可以达到改善和提高凹凸棒石物理化学性能的目的。

凹凸棒石晶体中存在四种形式的水。通常因所选的凹凸棒本身存在一定的结晶度和化学组成的差

异,造成凹凸棒不同形式水脱失的温度区间不尽相同^[23~25],但总的来看,可划分为4个阶段^[5]: 230°C 前脱出吸附水和沸石水; $230\sim 400^\circ\text{C}$ 失去大部分结晶水; $400\sim 600^\circ\text{C}$ 脱出剩余结晶水和大部分结构水; 600°C 以上失去剩余结构水。凹凸棒在常温状态下其表面存在有与镁配位的键合水和吸附水,低温处理时首先脱去与键合水以氢键形式相连接的吸附水,高温处理时进一步脱去键合水。陈天虎等^[26]研究热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响,结果显示,低温热处理凹凸棒脱去结晶水和结构水,孔道逐步塌陷,链层结构格局没有完全破坏,低温热处理能提高凹凸棒对有机物的吸附性能;超过 600°C 时,凹凸棒结构热演化属于非晶化过程,硅氧骨干部分解体,凹凸棒孔道完全消失,晶粒间孔隙消失和外表面积变小。

3.3 超细粉碎对凹凸棒石粘土结构的影响

不论作为吸附剂、填充剂还是催化剂载体等,要使凹凸棒的性能得到充分发挥,提升其使用价值的有效途径就是通过超细粉碎,获得粒度足够细的且晶体结构和形貌完整的凹凸棒。晶粒超细粉碎的主要方法是机械法^[27]。

钱运华等^[27]为考察凹凸棒在超细粉碎过程中晶体的变化,对粉碎5 h后的凹凸棒进行了 SEM 扫描。结果表明,干法粉碎5 h后的凹凸棒已看不到棒晶,整个呈弥散的团聚状态,说明凹凸棒棒晶结构已破坏。湿法粉碎不仅可有效地保护棒晶的完整,且可将凹凸棒粉碎至所需的晶状体。有研究者通过 FTIR 和 SEM 发现,超细粉碎法可获得理想的颗粒粒度和完整的晶体结构,粉体呈蓬松状,极易分散,可广泛应用于橡塑、医药、化工等领域,具有较高的工业应用价值^[28]。

4 结论

凹凸棒石粘土是一种以凹凸棒石为主要成分的、具链层状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物。其独特的理化性质和巨大的储藏量,使凹凸棒具有很大的开发和利用价值,在许多领域得到广泛应用。

目前普遍接受的关于凹凸棒石晶体结构的理论是Bradley于1940年提出的。凹凸棒石晶体中含有四种状态的水,其理论化学式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。凹凸棒石的显微结构一般包括3

个层次,即棒晶、棒晶束和由晶束(包括棒晶)相互聚集堆砌而形成的各种聚集体。

凹土的化学成分以 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 为主。由于受矿物形成的地质条件以及共生矿物组成和含量的影响,不同产地凹土的矿物组成和化学成分均有一定的差别。

对凹土进行适当的酸、热和超细粉碎等处理,其结构组成也会发生相应的变化。在酸化作用下,凹土中八面体阳离子发生溶解,晶体结构塌陷,并有 SiO_2 晶体生成;热处理时,凹土中不同形式水的脱失温度区间不同,并且在脱水时凹土的形态发生变化;超细粉碎处理凹土,可以达到所需的颗粒粒度和晶体结构,提升了凹土的应用价值。

参考文献:

- [1] 唐源清. 凹凸棒石粘土矿研究现状综述[J]. 甘肃冶金, 2004, 26(2): 83 - 85, 90.
- [2] 刘晓东, 孙秀云, 周学铁. 凹凸棒土颗粒吸附剂的制备[J]. 污染防治技术, 1999, 12(3): 168 - 170.
- [3] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 53 - 57.
- [4] 郑自立, 宋绵新, 易发成, 等. 中国坡缕石[M]. 北京: 地质出版社, 1997: 1 - 120.
- [5] 周济元, 崔炳芳. 国外凹凸棒石黏土的若干情况[J]. 资源调查与环境, 2004, 25(4): 248 - 259.
- [6] Bradley W. The structural scheme of attapulgite[J]. American Mineralogist, 1940, 25(6): 405 - 410.
- [7] 赵旭, 袁忠勇. 凹凸棒石粘土的改性处理和应用研究进展[J]. 洛阳师范学院学报, 2009, 28(5): 1 - 10.
- [8] 张士成, 蒋军华. 凹凸棒石的选矿深加工与新产品开发研究[J]. 矿产保护与利用, 1997(5): 27 - 30, 34.
- [9] 吕牧远. 凹凸棒石粘土开发利用现状及发展方向[J]. 甘肃科技, 2008, 24(21): 78 - 79.
- [10] Christ C L. Palygorskite: New X - ray data[J]. American Mineralogist, 1969, 54(1 - 2): 198 - 205.
- [11] 刘小奇, 段学臣, 颜瑞峰, 等. 纳米凹凸棒石黏土矿的制备及其表征[J]. 材料工程, 2008(10): 173 - 176.
- [12] 周杰, 刘宁, 李云, 等. 凹凸棒粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 1999(6): 50 - 54.
- [13] 罗有文, 周岩民, 王恬. 凹凸棒石粘土的生物学功能及其在动物生产上的应用[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(6): 159 - 164.
- [14] 孟庆森, 石宗利, 王顺花. 凹凸棒土表面改性及其在废水处理中的应用[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(5): 996 - 999.
- [15] 徐庆, 王斌, 缪利杰. 凹凸棒土改性及应用状况的研究[J]. 甘肃石油和化工, 2008, 22(3): 1 - 4.
- [16] Myriam M, Suarez M, Martin - Pozas J. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment[J]. Clays and Clay Minerals, 1998, 46(3): 225 - 231.
- [17] Gonzalez F, Pesquera C, Benito I, et al. Mechanism of acid activation of magnesian palygorskite[J]. Clay and Clay Minerals, 1989, 37(3): 258 - 262.
- [18] 马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展[J]. 材料导报, 2006, 20(9): 43 - 46.
- [19] 陈天虎, 冯有亮, 史晓莉. 凹凸棒石与酸反应产物和结构演化的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 959 - 964.
- [20] Balei S. Effect of heating and acid pre - treatment on pore size distribution of sepiolite[J]. Clay and Clay Minerals, 1999, 34(4): 647 - 655.
- [21] Belzunce M, Mendioroz S, Haber J. Modification of sepiolite by treatment With fluorides: structural and textural changes[J]. Clay and Clay Minerals, 1998, 46(6): 603 - 614.
- [22] 熊飞, 尹琳, 蔡元峰, 等. 凹凸棒土中坡缕石的内标法 X 衍射定量分析研究[J]. 高校地质学报, 2005, 11(3): 453 - 458.
- [23] Alami A, Boulmane M, Hajjaji M, et al. Chemico - mineralogical study of a Moroccan clay[J]. Annales de Chimie - Science des Matériaux, 1998, 23(1): 173.
- [24] 易发成, 田煦, 郑自立, 等. 坡缕石的热学性质研究[J]. 非金属矿, 1997(5): 29 - 31, 41.
- [25] 郑自立, 鞠党辰, 罗淑湘, 等. 坡缕石中微孔特征及其吸附机理讨论[J]. 矿产综合利用, 1996(6): 9 - 12.
- [26] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1406 - 1410.
- [27] 钱运华, 金叶玲, 陈静. 凹凸棒石黏土超细粉制备与表面改性及其应用研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(3): 9 - 11.
- [28] 钱运华, 金叶玲, 陈静. 凹凸棒石黏土超细粉制备工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2007, 36(6): 13 - 15.