

柱撑粘土矿物材料的制备和应用*

Preparation and Application of Pillared Clay Mineral Materials

管俊芳 陆琦 汤中道 雷新荣

(中国地质大学测试中心, 湖北 武汉 430074)

Guan Junfang, Lu Qi, Tang Zhongdao, Lei Xinrong

(China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China)

摘 要 柱撑粘土是一种新型的复合材料, 近年来, 国内外对其进行了广泛和深入的研究。作为新型催化剂、吸附剂, 它在石油化工、环境科学和材料科学领域具有广泛的应用前景。文章论述了国内外阳离子粘土复合材料制备、性质、表征和应用的现状。

关键词 柱化剂 柱撑粘土 应用

柱撑粘土被认为是比沸石分子筛有更大的层间孔的二维分子筛, 从 20 世纪 70 年代开始, 国内外学者对其做了深入的研究。作为一种分子级复合材料, 柱撑粘土复合材料以其独特的优势在许多领域也得到了应用, 如作为催化剂和催化剂载体、择型吸附剂、离子交换剂、离子导体、电极、传感器和光功能材料等。本文综述了这类材料的制作、应用的现状及前景。

1 柱撑粘土材料的制备

柱撑粘土矿物材料的制备分两步: 首先是柱撑溶液的制备, 其次是粘土矿物母体的选择及与柱化剂的交联。柱撑溶液中的单金属聚阳离子的种类、多金属聚阳离子的种类皆影响柱撑粘土的性能。

1.1 柱撑溶液的制备和类型

柱撑溶液(柱化剂、交联剂、插层剂)是层柱粘土研究中最重要内容。目前国内外的研究热点是聚合羟基金属阳离子(郝玉芝等, 1989), 适合于 Al、Zr、Cr、Fe、Si、Ga、Ti、V、La、Ce、Mo、Ga、Co、Sn、B 等单金属聚阳离子和 Fe/Al、Si/Al、Cr/Al、Si/Ti、Ga/Al、Ce/Al、La/Al、Zr/Al 等双金属聚阳离子。

用聚合羟基金属阳离子法制备柱化剂, 基本原理是金属氯化物在一定的碱性条件、一定的温度、一定的时间内静止陈化而成(Pinnavia, 1983; Sterte, 1992; Dong et al., 1993; Robert et al.; Volzone et al., 1993; Crozier et al., 1999; Bahranowski et al., 1997; kloprogge et al., 1994; 赵东源等, 1993)。并有从单一铝多核羟基聚合金属阳离子向铝与其他金属元素的多核羟基聚多金属阳离子方向发展的趋势, 双金属聚阳离子柱化剂是目前研究的热点。

1.2 柱撑粘土材料的制备

1.2.1 粘土矿物的选择

自然界的粘土矿物有很多种, 由于本身结构的特点, 决定用于制备柱撑粘土的粘土矿物种类有限。国外主要是蒙脱石、皂石、贝得石、锂皂石等蒙皂石族矿物, 另有累托石、蛭石、水滑石、伊/蒙混层等。而我国以蒙脱石为主, 其次是累托石和合成水滑石。

* 本文得到地质行业科学技术发展基金项目(959620)资助

第一作者简介 管俊芳, 女, 1965 年 8 月生, 在读博士研究生, 主要从事矿物材料的研究。

1.2.2 柱撑粘土材料的制备

柱撑粘土材料的制备主要有稀溶液法和泥浆法。稀溶液法首先将提纯的粘土矿物按一定的比例分散到蒸馏水中，制成悬浮液，然后将柱撑溶液缓慢滴入悬浮液中，并不断地搅拌，经水洗、烘干即得产品。泥浆法是在提纯的钠饱和蒙脱石中加入一定的蒸馏水制成泥浆，然后按一定的比例将泥浆缓慢地滴加到柱撑溶液中，并不断地进行搅拌，经过水洗、烘干即得产品。从目前的文献看，柱撑粘土的制备常用的是稀溶液法。柱撑粘土材料的性能与制备过程的条件有关，粘土与柱化剂的比例、陈化时间的长短、搅拌的情况等都影响柱撑粘土材料的形成（郝玉芝等，1989；Dong et al., 1993；陶龙骧，1998）。不同学者的制备条件不同，但制备的程序大致相同。

1.2.3 柱撑粘土材料的性质

不同的粘土矿物和不同的聚合物制成的柱撑材料的性质不同（表 1）。从热稳定性看，加稀土改性的要高于其他的金属阳离子聚合物形成的柱撑粘土。硅基和锆基、硅锆基聚合物柱撑的粘土热稳定性也较高。

表 1 多核羟基双金属聚阳离子柱撑粘土与单金属聚阳离子柱撑

粘土性质的比较

柱撑粘土	d_{001}/nm	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	耐温性/ $^{\circ}\text{C}$	转化率/%	选择性/%
Zr/Al-PILC	1.70	200~500	500		
Fe/Al-PILC	1.70	280	500		
Zr-蒙脱石		130	700		
Ce/Al-蒙脱石		230	700		
La/Al-蒙脱石	2.60	490			
Cr-蒙脱石	2.68	433	500		
Al-蒙脱石 I-	1.77		400		
Si-蒙脱石			800		
La/Al-蒙脱石	1.80	264	500		
Cr-蒙脱石	1.55	129	450		
Si/Zr-蒙脱石		120	750		
Zr-蒙脱石	1.89		650		
Zr/Al-蒙脱石	2.016				
Zr-蒙脱石	1.63	229	550		
Ti-蒙脱石	2.646				
Al-蒙脱石	1.932		500		
Fe/Al-蒙脱石	1.813		500		
Ti-累托石	3.560		700		
Al-累托石	2.767		500		
Al-蒙脱石	1.78			79	46
Cr/Al-蒙脱石	1.84			62	79
Al-蒙脱石				25.65	
Si/Al-蒙脱石				32.47	41.0

2 柱撑粘土材料的表征

目前国内外均及时地将先进的高分辨测试技术应用到层柱粘土的研究中，如，FTIR、MS、NMR、EPR、SEM、TEM、RS、AFM等。在柱撑粘土研究中，XRD是最常见和用途最广的手段之一。柱撑矿物层间域 d_{001} 值及层间离子可交换性等都是通过XRD来确定的。柱撑粘土结构的建立也是通过XRD来确定。电子探针确定柱撑粘土的成分特征，和XRD一起来分析柱撑粘土的晶体结构模型。据IR图谱的特征分析O-H、H-O-H的伸缩振动吸收带，弯曲振动吸收带和Si-O伸缩振动吸收带的情况。热分析根据吸热率和形态的不同，

确定柱撑粘土层间域离子结构破坏的情况及脱水的情况，从而说明柱撑产品的热稳定性的高低。比表面积反映柱撑产品物理化学性能的好坏，比表面积越大，柱撑材料的性能越好，它的用途就可能更广泛。

3 柱撑粘土的应用

3.1 柱撑粘土催化剂在有机反应中的应用

柱撑粘土催化剂作为裂化催化剂曾被进行过大量研究，我国在这方面也取得了很大的进展（郝玉芝等，1989；孙家寿等，1998a；陶龙骧，1998）。由于这种催化剂的孔径（层间距和柱间距）的可调节性和酸性的可调变性，使它可作为不同类型有机反应催化剂，如羟基、羰基和羧基参与的反应和双键、苯环及其烷基参与的反应，烯丙基醇中烯键的环氧化反应，苯环的烷基化反应，三甲苯歧化反应，烷基苯脱氢和脱烷基反应。柱撑粘土材料参与这些反应，提高了反应速度、转化率和选择性。目前我国这类柱撑材料主要是铝、锆铝、锆钛、硅铝、铬铝、镧铝、铁铝、镍铝、钼、钒、钨等柱制备的无机-无机催化剂（孙家寿等，1998b）。

3.2 柱撑粘土材料在环保中的应用

Bergaoui等(1995)研究了柱撑粘土对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 吸附, Sylvester等(1998)研究了用柱撑蒙脱石从模拟的废水中提取Cs和Sr。Karamanis等(1997)研究表明, 羟基铝柱撑蒙脱石可以快速有效地吸附水溶液中的放射性元素铯和钷。Matthes(1999)等研究了羟基铝或铝柱撑粘土对重金属 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附特征, Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 在 $\text{pH}=4.9$ 时, 通过离子交换吸附, 而 Cd^{2+} 在 $\text{pH}=6.9$ 时吸附。孙家寿等(2000)等实验表明, 铝铝吸附剂对 Cr^{6+} 的吸附容量为 2.213 mg/g, 吸附效率接近 100%时, 废水含磷量由 16.3 mg/L 降至 0.15 mg/L, 吸附效率达 99.7%, 吸附容量为 26 mg/g (Matthes et al., 2000)。

柱撑蒙脱石对苯酚的吸附需要 30 min 达到吸附平衡, 吸附能力主要取决于柱撑粘土吸附剂的微孔结构和表面组分, 而不仅仅依赖于表面积(孙家寿等, 1998b; 吴平霄等, 1999)。

硅钛柱撑材料对COD也表现出较好的吸附性能。当吸附时间为 30 min。废水 $\text{pH}=5.0$, 硅钛柱撑吸附剂用量为 15 g/L时, 其吸附容量为 49.7 mg/(COD·g⁻¹)(孙家寿等, 1998a)。

Yang等(1991)首用柱撑粘土作为动力分离吸附剂, 应用于空气以及二甲苯同分异构体的分离。另外, SO_2/CO_2 在这些层柱粘土上的平衡吸附选择性也很高。

4 结论和建议

从以上的论述可得出以下几点认识:

(1) 我国柱撑粘土的制备技术已与国际水平相近, 但在粘土矿物的选择上, 国外粘土矿物的种类较多, 我国仅以蒙脱石为主, 少量累托石。在柱化剂的种类上, 国内外基本是一致的, 涉及到大多数过渡元素, 而且有越来越来向多核离子方向发展的趋势。

(2) 从热稳定性来看。双金属离子的多核阳离子聚合物的耐热性要好于单金属离子聚合物, 添加稀土元素的柱化剂的热稳定性一般较高, 硅基的柱化剂热稳定性也较高。

(3) 从柱撑粘土的应用来看, 90%以上的文献都侧重于催化和裂化方面, 即柱撑粘土材料作为一种催化剂。柱撑粘土类分子筛, 将成为继沸石分子筛和磷酸盐分子筛后, 在催化工业中获得广泛应用的理想的催化剂。

(4) 柱撑粘土在其他方面的应用, 如环保方面, 国内外的文献已有涉及(但相对作为催化剂者要少得多), 主要作为吸附剂, 如对重金属离子、一些放射性元素、有机物及酚类物质的吸附等, 而且仅仅限于实验室。

(5) 对柱撑粘土的形成机理、柱化剂的离子类型、柱撑粘土晶体的结构模型, 研究的深度和广度还不够。双金属聚阳离子的结构模型如何, 有待进一步研究。

总之, 柱撑粘土的制备和表征研究已达到成熟阶段, 突破的关键在产品的市场化, 即从实验室走向实际, 这是当前研究的难点和热点。如何使该类材料市场化, 这将是各国学者下一步应做的工作。

参 考 文 献

- 郝玉芝, 陶龙骧. 1989. 交联粘土催化剂的结构、酸性、和反应性能. 催化学报, 10 (4): 383~369.
- 孙家寿, 刘 羽. 1998a. 硅钛交联膨润土对 COD 的吸附研究. 非金属矿, (2): 12~13, 19.
- 孙家寿, 刘 羽. 1998b. 交联膨润土吸附磷行为研究. 化学工业与工程技术, 19(2): 1~5.
- 孙家寿, 刘 羽, 鲍世聪, 等. 2000. 铝铝交联膨润土对废水中铬的吸附研究. 非金属矿, 23(3): 13~14.
- 陶龙骧. 1998. 层柱粘土催化剂在有机反应中的应用. 石油化工, 27(4): 292~299.
- 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 1999. 无机-有机柱撑蒙脱石对苯酚的吸附. 地球化学, 28(1): 58~59.
- 赵东源, 杨亚书. 1993. 添加镧的羟基铝柱化粘土的合成与表征. 石油化工, 22(11): 719~725.
- Bahranowski K, Janas J and Machej T. 1997. Vanadium doped titania-pillared montmorillonite clay as a catalyst for selective catalytic reduction of NO by

- ammonia. *Clay Minerals*, 32(4): 665~673.
- Bergaoui L, Lambert J F and Suquet H. 1995. Study of the adsorptive properties of a pillared clay towards Cu^{2+} and Cd^{2+} as a function of pH. *Chim. Phys. Phys. Chi. Biol.*, 92: 1480~1505.
- Crozier P A, Pan M and Bateman C. 1999. Direct imaging of zirconia pillars in montmorillonite by analytical electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, 47(6): 683~688.
- Karamanis D T, Aslanoglou X A and Assimakopoulos P A. 1997. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions. *Clays and Clay Minerals*, 45(5): 709~807.
- Kloprogge J T, Booy E and Jansen J B H. 1994. The effect of thermal treatment on the properties of hydroxyl-Al and hydroxyl-Ga pillared montmorillonite and beidelite. *Clay Minerals*, 29 (2): 153.
- Matthes W, Madsen F T, Kritz T, et al. 1999. Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxyl-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 47(5): 617~630.
- Matthes W and Kahr G. 2000. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxyl-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*. 48(6): 593~693.
- Pinnavia T J. 1983. Preparation and properties of pillared and delaminated clay catalyst. *Sci.*, 220: 365.
- Robert A, Schoonheydt, Van den Eynde J, et al.. 1993. The Al pillaring of clays, Part I. Pillaring with dilute and concentrated Al solutions. *Clays and Clay Minerals*, 41(5): 598~607.
- Serte. 1992. Preparation and properties of large-pore La-Al-pillared Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 40(4): 167~173.
- Sylvester P, Clearfield A. 1998. The extraction of ^{137}Cs and ^{89}Sr from waste simulants using pillared montmorillonite. *Separation Sci. and Tech.*, 33(11): 1605~1617.
- Volzone C, Cesio A M, Torres Sánchez R M. et al. 1993. Hydroxyl-chromium smectite. *Clays and Clay Minerals*, 41(60): 702~706.
- Yang R T, Baksh M A S. 1991. Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation. *AICHE Journal*, 37(5): 679~686.
- Zhao D Y, Wang G J, Yang Y S, et al. 1993. Preparation and Characterization of Hydroxyl-Fe Al pillared clays. *Clays and Clay Minerals*. 41(3): 317~327.

<http://www.kcdz.ac.cn/>