

硅酸镁吸附剂的制备及性能表征

王丽雄, 古 梅, 杨 亮, 杨通在*

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要:以 MgCl_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 和硅胶球为原料, 采用牺牲模板-水热法制备硅酸镁吸附剂。考察了合成温度、原料形貌及组成等因素对合成材料性能结构的影响, 借助扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线粉末衍射 (XRD)、比表面分析仪等分析方法对合成产品进行了表征, 优化了合成条件, 最终合成了最大比表面积为 $642.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 的硅酸镁材料。

关键词:水热法; 牺牲模板; 硅酸镁

中图分类号: TL212.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)06-0364-07

doi: 10.7538/hhx.2013.35.06.0364

Preparation and Characterization of Magnesium Silicate

WANG Li-xiong, GU Mei, YANG Liang, YANG Tong-zai*

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Magnesium silicate was successfully prepared by a hydrothermal-sacrifice template process in a mixed solvent system. The mixed solvents were made of the silicon dioxide template, magnesium chloride as magnesium source, ammonia and ammonium chloride. The influences of synthesis conditions such as the reaction time and temperature, the morphology of silicon dioxide and the concentration of MgCl_2 were studied. The products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and specific surface area analyzer. At optimized conditions, the synthesized magnesium silicate has the BET surface area up to $642.72 \text{ m}^2/\text{g}$.

Key words: hydrothermal process; sacrifice template; magnesium silicate

近年来随着核能的发展, 对铀的需求也在增加, 而我国的铀矿储藏量并不丰富, 加之铀矿国际市场价格上涨, 这将使我国在铀原料获得上遇到一定的“瓶颈”。除了铀矿之外, 海水、盐湖卤水和油田水是另一个重要的铀来源。依据分离富集原理的不同, 常用的方法有浮选、沉淀法、离子交换、

萃取分离、色谱法、电化学方法、吸附分离等方法。吸附法具有工艺简单、操作方便、选择性高等优点。对吸附法来说, 研制出具有高选择性、高吸附容量、容易洗脱等优点的新型高效的吸附剂是吸附法富集铀的关键步骤, 也是近年来国际上的热门研究方向之一^[1-9]。

收稿日期: 2013-02-21; 修订日期: 2013-09-09

作者简介: 王丽雄(1973—), 女, 甘肃武威人, 副研究员, 放射化学专业

* 通信联系人: 杨通在, E-mail: ytzsc@sina.com

铀的吸附剂分无机和有机两类。从海水、盐湖卤水和油田水中提取铀时,采用有机树脂吸附剂可能存在以下问题:盐湖卤水中含盐量太高,吸附与洗脱的过程中有机吸附剂可能会有较大的收缩和膨胀,这可能会给吸附柱的连续自动操作带来不便^[10],并影响有机树脂吸附剂的机械性能。由于无机吸附剂具有不收缩和抗辐射的优点^[11],所以无机吸附剂用于从海水、盐湖卤水和油田水中提取铀具有较大优势。制备和选用无机吸附剂时,首先考虑吸附、解吸速度(尤其是解吸速度)和制备无机吸附剂的经济成本两个主要因素。常用的无机吸附材料主要有金属氧化物、磷酸盐、硅酸盐等。硅酸盐高比表面积的多孔材料,可以提供特异的分子场作用力,是一种性能优异的吸附材料。如结构通式为 $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、由硅氧四面体和镁氧八面体组成的天然海泡石,就具有:(1) 大的比表面积和孔容积;(2) 热稳定性好;(3) 具有阳离子交换性;(4) 良好的抗盐性、吸附性、流变性;(5) 良好的催化性能;(6) 抗腐蚀、抗酸碱、抗辐射,已经在包括作为铀的吸附剂的很多领域有着广泛的应用。早在 1995 年就有文献报道天然海泡石对海水中的铀和钍具有很好的吸附性能^[12],而人工合成的硅酸镁具有更加规则的孔道结构和更高的比表面,也就意味着会有更好的选择性和吸附容量。因此,硅酸镁介孔材料是一种性能优异的铀吸附剂。

本实验以 MgCl_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和二氧化硅为原料,采用牺牲模板-水热法制备较高比表面积的硅酸镁作为铀的吸附剂。对可能影响硅酸镁结构和性能的 MgCl_2 浓度、二氧化硅形貌、温度等因素开展了相关的条件实验。借助 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重分析(TG)、表面吸附仪等分析手段对合成的硅酸镁晶型结构、形貌、比表面积等性能进行表征,优化合成条件,拟制备出较高比表面积的硅酸镁吸附剂,以为海水、油田水和盐湖卤水中铀的富集研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器与器材

YNDS1-3G-F 程控烘箱,0~300℃,吴江市亿能烘箱制造有限公司。不锈钢消解罐,江苏滨海正红塑料有限公司。B-S/A 电子分析天平,感量 0.01 mg,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司。Quadratorb 2MP 全自动表面吸附仪,美国康塔

公司。JSM-7500F 扫描电镜,日本 JEOL 公司。Tensor 27 红外光谱仪,德国布鲁克公司。DX-2600 X 射线衍射仪,丹东方圆公司。硅胶球,粒径 5~8 μm,青岛海洋化工厂。球形高纯二氧化硅,粒径 2、4、8 μm,浙江通达威鹏电气有限公司。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 NH_4Cl 、 MgCl_2 均为市售分析纯。

1.2 用水热法制备硅酸镁实验原理及实验步骤

以 MgCl_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和硅胶球为原料,采用牺牲模板-水热法制备硅酸镁空心微球。首先将一定量的 SiO_2 加入到装有一定量的水的不锈钢消解罐内杯中,使其充分分散,形成均匀的悬浊液,然后将完全溶解的一定浓度的 MgCl_2 溶液、一定量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 溶液也加入到不锈钢消解罐内杯中,依次盖好内杯和消解罐,转移至程控烘箱,设置一定温度进行水热反应。 SiO_2 作为反应物参加反应,生成物硅酸镁作为壳包覆在未反应的硅胶上。随着反应的进行,硅胶的量逐渐减少,而壳层厚度不断增加,最后反应生成物形成了硅酸镁空心微球。形成凝胶后加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 陈化一定时间后,离心分离,弃去上清液。用水洗去可溶性杂质,主要是除去氯离子,直到水洗液加入硝酸银不产生白色混浊为止。接着用乙醇洗涤并在 100℃ 下干燥一定时间,得到硅酸镁材料。水热法合成硅酸镁流程示意图示于图 1,反应方程式见式(1)。

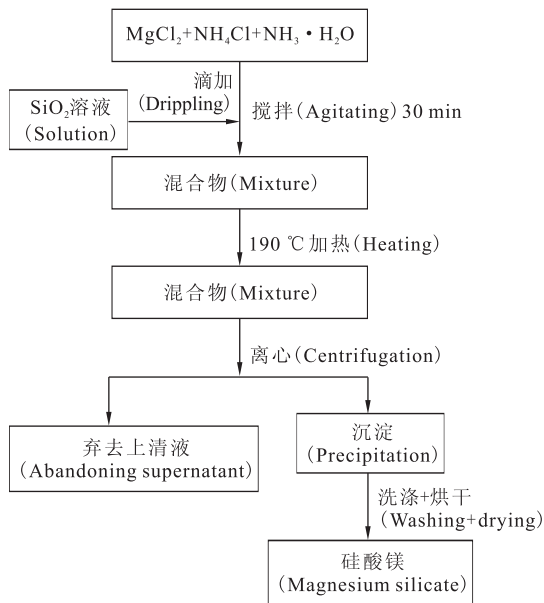
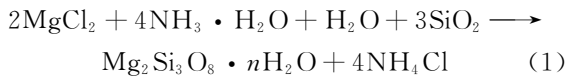


图 1 水热法合成硅酸镁流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparing magnesium silicate by a hydrothermal process



2 结果和讨论

由图 1 和式(1)可知,合成过程中影响硅酸镁结构和性能的因素主要有以下几个方面:反应温度、二氧化硅形貌、反应体系中物料组成等。下面对影响其结构和性能的因素进行分别讨论。

2.1 原材料形貌对合成硅酸镁形貌的影响

介孔材料具有高的比表面积和吸附容量,是一种理想的吸附材料,经过改性后的介孔材料能够展示未经改性的材料所不具备的特性,在分离中有着广泛的用途。而空心球材料具有更大的比表面积。本实验中采用牺牲模板-水热法制备硅酸镁空心微球,其中硅源既是模板又是反应物。合成的硅酸镁与模板 SiO₂ 的 SEM 分析谱图示于图 2。由图 2 可知,作为模板,硅源形状直接影响合成的硅酸镁形貌。

2.2 反应温度对合成硅酸镁的影响

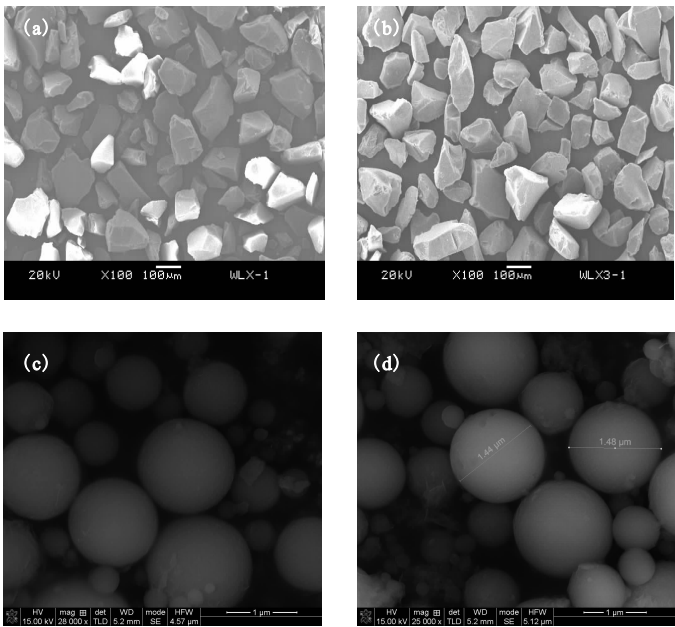
图 3 为不同合成温度时硅酸镁的 XRD 和红外光谱图。文献[13]报道用共沉淀法可在 140 ℃ 时合成硅酸镁,但文献中合成硅酸镁 XRD 谱图

与本实验在 140 ℃ 的水热温度时合成材料的 XRD 谱图一样,只在 $2\theta=20^{\circ}\sim30^{\circ}$ 的低衍射区出现 1 个特征峰,如图 3(a)中曲线 A 所示,此特征峰为 SiO₂ 的特征峰,所以说在此温度下并未合成硅酸镁。将水热温度升高至 190 ℃ 时,合成材料的 XRD 谱图如图 3(a)中曲线 B,即在 2θ 为 $20^{\circ}\sim30^{\circ}$ 、 $30^{\circ}\sim40^{\circ}$ 、 $40^{\circ}\sim60^{\circ}$ 的衍射区出现了 3 个特征峰,该 3 个特征峰与文献[14]报道的硅酸镁空心球的特征峰相吻合,意味着在 190 ℃ 的水热温度下合成了硅酸镁。

若温度高于 190 ℃ 后,水热反应生成的样品团聚结块严重,比表面积变小,所以说 190 ℃ 是水热反应的最佳反应温度。接着对合成硅酸镁进一步进行了红外光谱(FIR)分析,红外光谱图示于图 3(b),在 140 ℃ 时合成的材料,如图 3(b)中曲线 A 未在 860 cm⁻¹ 处出现硅酸镁的强吸收峰,也从另一个角度说明在 140 ℃ 时不能合成硅酸镁样品。将水热时间提高到 190 ℃ 后,图 3(b)中的曲线 B 则在 860 cm⁻¹ 处出现硅酸镁的强吸收峰,表明在 190 ℃ 时合成了硅酸镁材料。

2.3 反应体系中反应物组成对合成硅酸镁的影响

文献[14]报道,在制备六硅酸镁的反应过程



(a)——硅胶球(Silica gel sphere), (b)——以硅胶球为原料合成硅酸镁(Magnesium silicate by silica gel sphere), (c)——球形 SiO₂ (Sphere silicon dioxide), (d)——以球形 SiO₂ 为原料合成硅酸镁(Magnesium silicate by sphere silicon dioxide)

图 2 合成的硅酸镁与模板 SiO₂ 的 SEM 分析谱图

Fig. 2 Typical SEM images of magnesium silicate and the silicon dioxide template

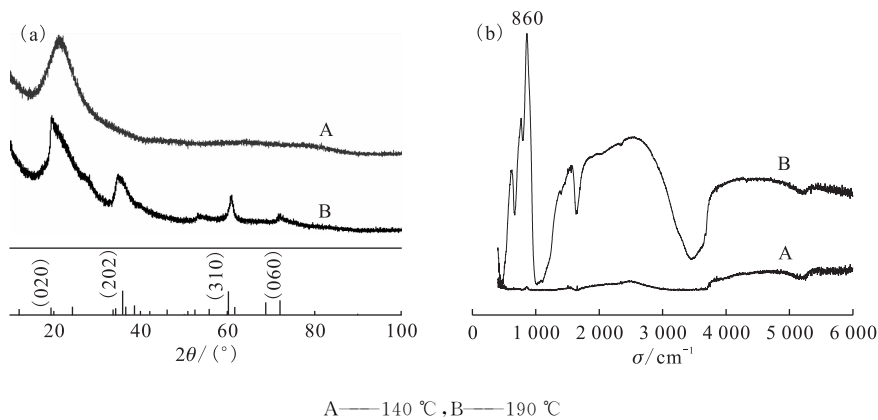


图 3 不同合成温度时硅酸镁的 XRD(a)和红外光谱图(b)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns(a) and infrared spectra(b) of magnesium silicate at different temperatures

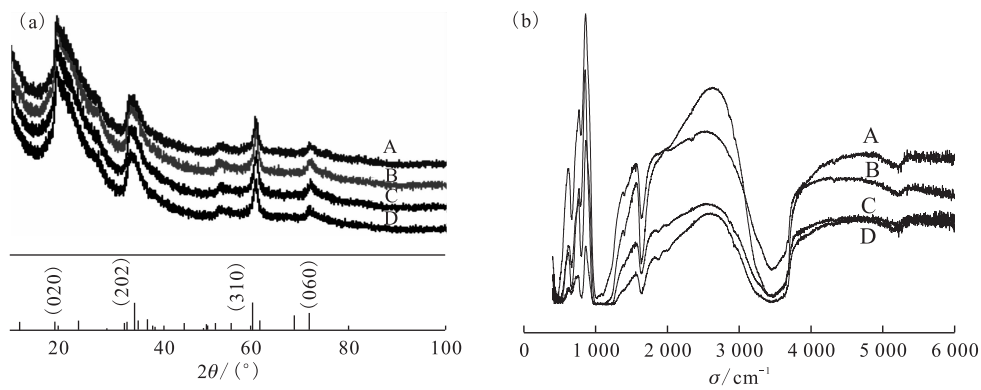
中,物料的加入顺序不同,产物的结构和化学组成相同,导致吸附量大不相同。材料的吸附量大小与其比表面积有直接的关系。本实验结果表明,合成材料的比表面积与加料顺序没有直接关系,却与反应物料中 Mg/Si 摩尔比有直接的联系。Mg/Si 摩尔比偏大,生成产物为硅酸镁与氢氧化镁的混合物,Mg/Si 摩尔比偏小,生成产物为硅酸镁与二氧化硅的混合物。由于合成的硅酸镁比表面积大于原料二氧化硅的比表面积,原料二氧化硅过量,反应未彻底完成,产物的比表面积也会偏小,只有两者比例适宜,才能完全生成硅酸镁,产物才有最大比表面积。三硅酸镁的分子式为: $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$,理论上讲,Mg/Si 摩尔比应为 3 时且两者充分反应时,合成的产物具有最大比表面积, SiO_2 和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的相对分子质量分别为 46 和 203, Mg/Si 摩尔比为 3 时,即 $m(MgCl_2 \cdot 6H_2O)/m(SiO_2) = 1.36$ 是两者理论上最佳的物料比。物料加入量数据列于表 1。XRD 谱图与红外光谱图示于图 4。

从图 4 中谱图可以明显看出,在 2θ 为 $20^\circ \sim$

30° 、 $30^\circ \sim 40^\circ$ 、 $40^\circ \sim 60^\circ$ 的衍射区都出现了硅酸镁的 3 个特征峰,但峰不够尖锐,如图 4(a) 中曲线 D,且 $20^\circ \sim 30^\circ$ 的峰明显高于另外两个位置的峰,而随着物料中 $MgCl_2$ 量的增加,3 个特征峰变得比较尖锐,如图 4(a) 中曲线 A,与前面理论上分析的相一致。该合成反应只能在碱性条件下发生,为了防止生成氢氧化镁沉淀,反应时不宜采用强碱溶液,而宜选择用弱碱性的 $NH_3 \cdot H_2O$,最佳的方法是将 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 NH_4Cl 配制成 $pH = 10$ 的缓冲溶液来降低生成氢氧化镁沉淀的机率,此时反应体系中的 $MgCl_2$ 可以相对过量一点。 $NH_3 \cdot H_2O$ 的加入量是另一个关键因素,加入量少,反应不充分,如图 4(a) 中的曲线 C,随着物料中 $NH_3 \cdot H_2O$ 量的增加,反应进行地比较彻底,如图 4(a) 中曲线 B。

接着对硅酸镁进行了进一步红外光谱(FTIR)分析,红外光谱图示于图 4(b)。图 4(b) 中波数为 $2800 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的宽峰,是游离水分子所对应的吸收峰和 OH 的振动吸收。 1645 cm^{-1} 的尖峰可能是 $HO-H$ 和间隙水的弯曲振动峰,

表 1 物料加入量						
Table 1 The added material						
样品(Samples)	$m(MgCl_2 \cdot 6H_2O)/g$	$V(H_2O)/mL$	$m(SiO_2)/g$	$m(NH_4Cl)/g$	$V(NH_3 \cdot H_2O)/mL$	pH
1	1.034 7	50	2.008 7	5.363 4	6	9.5
2	1.995 9	50	2.064 8	5.446 0	3	8.0
3	1.510 8	25	1.000 4	2.681 7	6	10.0
4	1.553 7	25	1.000 0	2.667 4	3	9.5
5	1.116 3	50	1.010 9	5.326 4	6	9.5
6	1.083 9	50	1.127 0	5.397 5	3	8.0



$m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/m(\text{SiO}_2)$: A——0.5, pH=9.5; B——1.5, pH=9.5; C——1, pH=10.0; D——1, pH=9.5

图 4 物料中 $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/m(\text{SiO}_2)$ 不同时合成硅酸镁的 XRD(a)和红外光谱图(b)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns(a) and infrared spectra(b)
of magnesium silicate at different mass ratio of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to SiO_2

硅酸镁的强吸收峰出现在 860 cm^{-1} , 在 $850 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 附近为硅氧原子沿硅硅键方向的振动以及两端硅羟基的振动。镁的强吸收带出现在 $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 左右, 图中可以发现, 随着多孔硅酸镁中镁含量的增高, $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近的强度增大。 $3\,720\text{ cm}^{-1}$ 没有出现氢氧化镁的吸收带, 说明合成的材料中镁并不是以氢氧化镁的形式存在。

最后对合成硅酸镁进行了比表面积、孔结构及吸附等温线的测量分析, 分析数据列于表 2, 吸附等温线的测量图示于图 5。1-1、2-1、3-1、4-1、5-1 分别为 1、2、3、4、5 号样品在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下

焙烧 3 h 后样品。由表 2 数据可知, 焙烧后样品比表面积有一定的增加。由表 1 和表 2 的数据可知, 生成物的比表面积随体系中镁含量的增加而增加, 可能是生成了具有较好吸附性能的三硅酸镁, 镁含量较低时, 生成物比表面积小也可能是生成物中还含有未反应的反应物 SiO_2 。但镁含量增加到一定程度后, 多余的镁生成氢氧化镁反而会使产物的比表面积减小。从以上实验数据可知, $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/m(\text{SiO}_2) \approx 1.5$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入量使反应体系保持在 pH=10 时为合成最高比表面积的硅酸镁的最佳反应条件, 此时比表面积为 $642.72\text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 2 不同实验条件下合成硅酸镁的比表面积及孔结构分析表

Table 2 Surface area and aperture structure of magnesium silicate on different conditions

样品 (Samples)	比表面积 (Surface area)/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容 (Total hole volume)/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径 (Aperture)/ nm	样品质量 (Sample mass)/ g	测量时间 (Measurement time)/min	p/p_0
1	185.74	0.624 0	<107.6	0.203 7	475.3	0.981 8
1-1	211.13	0.627 0	<111.3	0.296 5	521.7	0.982 4
2	267.48	0.623 6	<128.3	0.254 6	527.5	0.994 6
2-1	264.00	0.623 0	<92.8	0.277 9	509.8	0.978 8
3	487.20	0.674 2	<185.3	0.291 6	652.7	0.989 5
3-1	642.72	0.859 3	<100.0	0.342 7	734.0	0.980 5
4	478.30	0.559 0	<132.4	0.138 0	504.3	0.980 5
4-1	500.69	0.622 4	<116.7	0.138 0	504.0	0.983 3
5	117.03	0.236 6	<114.4	0.074 2	515.5	0.982 9
5-1	145.47	0.236 7	<118.6	0.179 8	606.0	0.981 6

布朗诺尔(Brunauer)、埃米特(Emmett)和泰勒(Teller)在 Langmuir 单分子层吸附理论的基础上,提出了多分子层吸附模型,并且建立了相应的吸附等温方程,通常称为 BET 等温方程。图 5(a、b、c、d)是合成的 1、5、3、4 样品的吸附等温线。根据 BET 等温方程,图 5(a、b)的吸附等温线比较接近硅胶的表面吸附的吸

附等温线。而图 5(c、d)的吸附和脱附线都很陡,几乎垂直且两部分又几乎平行,说明发生凝聚和脱附的相对压力比较居中。具有这类回线的吸附剂通常有孔径大小均一、分布较窄、两端开口的圆柱形孔道^[15],与其具有最高比表面的分析结果相符,也与其 XRD 分析谱图相一致。

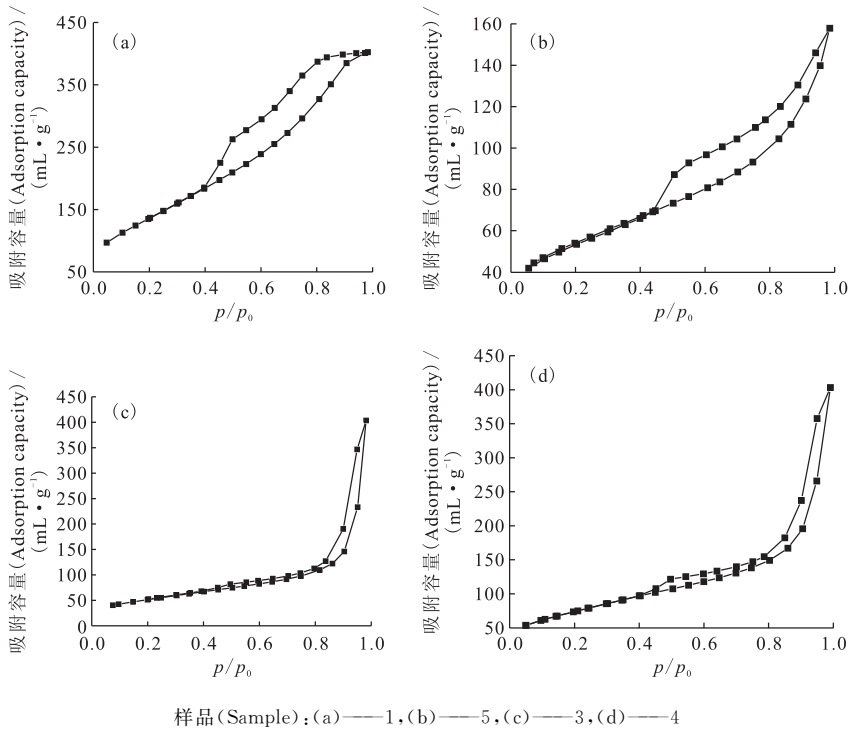


图 5 合成的部分硅酸镁的吸附等温线
Fig. 5 Isotherm of magnesium silicate on different conditions

3 结 论

本实验以 MgCl_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和二氧化硅为原料,采用牺牲模板-水热法制备出硅酸镁材料,考察了反应温度、主要反应物组成、反应体系的 pH 值等对合成硅酸镁性能特征的影响,借助 XRD、SEM、表面吸附仪等分析仪器对样品进行了性能表征。实验结果表明,水热温度为合成硅酸镁的关键因素,190 ℃ 的水热温度, $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/m(\text{SiO}_2) \approx 1.5$, 反应体系 $\text{pH} = 10.0$ 为合成最高比表面的硅酸镁的最佳反应条件。在此条件下合成了最大比表面积为 $642.72 \text{ m}^2/\text{g}$ 的硅酸镁。

参考文献:

[1] Jamali M R, Assadi Y, Shemirani F, et al. Synthe-

sis of Salicylaldehyde-Modified Meson for Separation, Preconcentration and Determination of Uranium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2006(579): 68-73.
[2] Singh B N, Maiti B. Separation and Preconcentration of U(VI) on XAD-4 Modified With 8-hydroxy Quinoline[J]. Talanta, 2006(69): 393-396.
[3] Coleman S J, Coronado P R, Maxwell R S, et al. Granulated Activated Carbon Modified With Hydrophobic Silica Aerogel-Potential Composite Materials for the Removal of Uranium From Aqueous Solutions[J]. Environ Sci Technol, 2003(37): 2 286-2 290.
[4] Jal P K, Patel S, Mishra B K. Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions[J].

- Talanta, 2004 (62): 1 005-1 028.
- [5] Stewart D I, Csovari M, Barton C S, et al. Performance of a Functionalised Polymer-Coated Silica at Treating Uranium Contaminated Groundwater From a Hungarian Mine Site[J]. EnGeol, 2006 (85): 174-183.
- [6] Jain V K, Pandya R A, Pillai S G, et al. Simultaneous Preconcentration of Uranium(VI) and Thorium(IV) From Aqueous Solutions Using a Chelating Calixarene Anchored Chloromethylated Polystyrene Solid Phase[J]. Talanta, 2006(70): 257-266.
- [7] Praveen R S, Metilda P, Daniel S, et al. Solid Phase Extractive Preconcentration of Uranium (VI) Using Quinoline-8-Olanched Chloromethylated Polymeric Resin Beads[J]. Talanta, 2005 (67): 960-967.
- [8] Metilda P, Sanghamitra K, Gladis J M, et al. Amberlite XAD-4 Functionalized With Succinic Acid for the Solid Phase Extractive Preconcentration and Separation of Uranium (VI) [J]. Talanta, 2005 (65): 192-201.
- [9] Metilda P, Gladis J M, Rao T P. Influence of Binary/Ternary Complex of Imprint Ion on the Preconcentration of Uranium (VI) Using Ion Imprinted Polymer Materials [J]. Anal Chim Acta, 2004 (512): 63-73.
- [10] Maheswari M A, Subramanian M S. Selective Enrichment of U(VI), Th(IV) and La(III) From High Acidic Streams Using a New Chelating Ion-Exchange Polymeric Matrix[J]. Talanta, 2004 (64): 202-209.
- [11] Barbette F, Rascalou F, Chollet H, et al. Extraction of Uranyl Ions From Aqueous Solutions Using Silicagelbound Macrocycles for Alpha Contaminated Waste Water Treatment[J]. Anal Chim Acta, 2004 (502): 179-187.
- [12] 胡庆福,李保林,李国庭. 医用三硅酸镁的制备[J]. 无机盐工业,1995(4):33-34.
- [13] 冯凌,李敏,刘国强,等. 沉淀法合成三硅酸镁粉体的孔结构及吸附性能[J]. 北京化工大学学报,2010 (37):70-76.
- [14] Wang Yongqiang, Wang Guozhong, Wang Hongqiang, et al. Chemical-Template Synthesis of Micro/Nanoscale Magnesium Silicate Hollow Spheres for Waste-Water Treatment[J]. Chem Eur J, 2010(16): 3 497-3 503.
- [15] 陈永. 多孔材料制备与表征[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2009:3-5.

更 正

本刊 2013 年第 5 期封底“仲正坤”更正为“钟正坤”，“张友久”更正为“张友九”，“熊中华”更正为“熊忠华”。