文章编号:1673-5005(2008)04-0142-06

催化裂化油浆富芳分中间相沥青的流变性

李学军, 郭燕生, 程相林, 杨小军, 侯宝花, 查庆芳

(中国石油大学 重质油国家重点实验室,山东 东营 257061)

摘要:为了获得优质针状焦,考察了两种中间相沥青的组织结构与流变性的关系,以及二者的偏光显微组织结构、晶 格参数、非牛顿指数、粘流活化能的变化。结果表明:中间相的组织结构和晶格参数与剪切应力间互为因果关系;广 域流线性结构、晶体颗粒大且易于择优取向的中间相沥青,其温度敏感性强,温度平稳流动区宽,剪切降粘效果显 著;相比催化裂化油浆,催化裂化油浆富芳分制备的中间相沥青流变性更好,更有利于制备针状焦。 关键词:流变性;催化裂化油浆;针状焦;沥青 中图分类号:TE 626.86 文献标识码;A

Rheological properties of mesophase pitch derived from aromatics enriched fraction of catalytic cracking slurry

LI Xue-jun, GUO Yan-sheng, CHENG Xiang-lin, YANG Xiao-jun, HOU Bao-hua, ZHA Qing-fang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China)

Abstract: In order to get needle coke, the relations between textures and rheological properties of both mesophase pitches were investigated. The changes in polarized light micro-textures, crystal lattice parameters, non-Newtonian exponent as well as activation energy of viscous flow were studied. The results show that there were causal relationships between textures and lattice parameters and shear stresses. The mesophase pitch, with optically coarse fibrous texture and large crystal size as well as easily ordering, was of high temperature sensitivity, wide temperature scope of smooth flow, and remarkable shearing dilution. As compared with FCC slurry, mesophase pitch prepared from FCCRF slurry has better rheological properties, which would advantage to form needle coke.

Key words: rheological property; catalytic cracking slurry; needle coke; pitch

在针状焦的成型过程中,中间相沥青在受到外 力作用时既表现出粘性,又表现出弹性和塑性,也就 是说,不但有流动而且有形变产生。这种流动和形 变行为依赖于融体的组织结构、温度、压力、时间、作 用力的性质及大小等外界条件。中间相沥青分子的 重排及热缩合也与流变性能有关,相对于"软化点" 和"可溶性"等参数,流变性质与工艺的联系更直 接,它既可以作为衡量缩聚程度和缩聚产物优劣的 指标,又可以对从中间相沥青到针状焦的工艺参数 的选择提供理论依据。结果表明,沥青的高温流变 性呈明显的非线性,剪切应力对中间相的形变有很 大影响^[1-9]。催化裂化(FCC)油浆是含有2~4 环的 芳烃,主要是集中在 300 ~ 500 ℃的石油馏分。FCC 油浆体系芳香性较大,中间相保持可塑性的温度区 间较宽,易于获得各向异性的易石墨化的炭材料。 用糠醛等溶剂萃取分离芳烃,去除催化剂颗粒中重 金属离子是行之有效的方法^[7]。笔者研究富芳分 中间相沥青(FCCRF-MP)的组织结构与流变性的关 系,并与常规 FCC 油浆中间相沥青(FCC-MP)进行 对比。

1 实 验

1.1 原料

FCC 油浆为大庆石化总厂副产品;富芳分(FC-...

收稿日期:2008-03-07

基金项目:国家自然科学基金项目(20176029)

作者简介:李学军(1963-),男(汉族),河南项城人,高级工程师,博士,从事新材料的开发和应用研究工作。

CRF)由大庆 FCC 油浆经溶剂多级萃取获得。

1.2 炭化方法

中间相的制备:将原料置于2L高压反应釜中, 氮气吹扫3次后拧紧螺栓并关闭气阀,然后以设定 小于3℃/min 升温速率升温至410~420℃,压力 上升并稳定在3.5 MPa左右,热解4h后,反应温度 恒定在390~400℃,并在常压条件下反应至设定时 间。

1.3 分析与测试

(1)粘度测定:中间相沥青在常温下是固体,其 流变性质测定是在较高温度下进行的,测定时必须 有惰性气体保护,以防空气氧化。测定仪器为成都 产 NXS-31 型旋转粘度计/8 挡.0.5~100 r/min。

(2)元素分析采用德国 CHNOS 产 Vario EL Ⅲ 型元素分析仪测试。

(3)X射线衍射分析在荷兰中日纳科公司产X

Pert PRO MPD X 射线衍射仪上进行,25 ℃,扫描范 围 5~75.00,步长 0.0170,电极材料为 Cu 靶,波长 为 1.540 60 Å。

(4) 偏光显微结构分析:用牙脱粉包埋并经磨 片、抛光后采用中国南京 JNOEC NOVEL 产 XJZ-6A 型偏光显微镜观察。

(5)油浆的数均相对分子质量采用德国 KNAU-ER 产 VAPOUR PRESSURE OSMOMETER K-700 型 仪器测定。

(6)油浆的组分分析采用 SH/T0509-92 标准。

2 结果分析

2.1 原料及其中间相沥青的组成

原料处理是以糠醛为溶剂,在剂油比为2:1,温 度为 50 ℃的萃取条件下于连续萃取装置上进行多 级萃取^[6]。结果见表 1。

表1 原料	料的组成
-------	------

	元素组成 w1/%				金属含量 w ₂ /10 ⁻⁶			相对分子	四组分质量分数 w3/%			
原科	С	н	N	s	v	Ni	Fe	_ 质量 M	芳香分	饱和分	沥青质	胶质
FCC	89.64	9.68	0.26	0.36	0.11	7.44	11.8	320	52.48	33.68	12.0	1. 19
FCCRF	91.28	8.18	—	0. 2	0.04	2.34	15.3	284	87.33	9. 50	3.17	—

由表1可知,FCC油浆经过溶剂选择性多级萃 取后,催化剂颗粒得到一定去除,芳香分大幅度提 高,饱和分、胶质和沥青质大幅度减少,从而使得 n(H)/n(C)和相对分子质量下降,长直链取代基 极少,体系分子组成相对简单,分子结构组成均匀 性得到明显改善。

表 2 分别是 FCC 油浆及其富芳分在 3.5 MPa, 390~420 ℃炭化温度下保持 7.5~20 h 所得中间相 的部分性能。由表2看到,由 FCCRF 炭化制得中间 相(FCCRF-MP)的吡啶可溶分大于由 FCC 油浆炭 化制得的中间相沥青(FCC-MP),且 FCCRF-MP 的 β树脂含量高于 FCC-MP,说明与 FCC-MP 相比,FC-CRF-MP 相对分子质量分布比较窄。FCCRF-MP 的 各向异性区域也大于 FCC-MP,这必将对中间相沥 青的流变性产生影响。

表2 FCC-MP 及 FCCRF-MP 中间相沥青的部分性能

中间相沥青	软化点	元	素组成wı	/%	-n(H)/n(C)	甲苯不溶物	吡啶不溶物	各向异性	β树脂
	<i>θ</i> _{SP} /℃	c	Н	N + S + O		w _{TI} /%	w _{Pl} /%	区域 S/%	w _{TI-PI} /%
FCCRF-MP	296	94. 56	4.72	0.72	0. 60	91. 9	40. 1	81	51.8
FCC-MP	305	95.03	4.62	0.35	0. 58	90.6	49.4	60	41.2

注:各向异性区域为偏光显微镜下估算值,TI-PS 为吡啶可溶甲苯不溶分。

2.2 中间相的偏光显微结构

图 1 是 FCC 油浆在 390 ~ 420 ℃保持 7.5 ~ 17 h 所得中间相沥青的偏光显微照片。可见在反应初 期,沥青的母液中形成了一些小球体以及若干球的 集结体(图 1(a)),而反应性更大的分子,通过热解 - 缩聚反应,堆积成细镶嵌结构的中间体(图 1 (b))。随着反应程度的加深,形成中等尺寸的 Brooks-Taylor 型球体,最终生成细镶嵌和粗镶嵌混 合的中间体(图1(c))。

图 2 是 FCCRF 在 390 ~ 420 ℃保持 10 ~ 20 h 所 得中间相沥青的偏光显微照片。可以看到,显微织 构均呈现流动态,且随着恒温时间的延长,出现良好 的融并体(图 2(b),(c))。虽然中间相沥青中的中 间相单元尺寸及流动各向异性的取向性有所差异, 但完好的流动态显微结构,在每一炭化过程中均存 在。



图 1 FCC-MP 偏光显微结构



图 2 FCCRF-MP 偏光显微结构

另从图1和图2看出,FCC炭化初期生成晶核 的密集集团,说明体系中成核中心多,生成几率大, 小球体稍微长大后就立即形成了细镶嵌结构。原因 是体系中催化颗粒多,从而使得活性中心多,粘度 大,球体间不易相互融并。从分子结构来说,FCC油 浆体系中芳环的取代基长短不一,除芳环外,还有少 量的环烷结构,体系分子的组成复杂,分子结构散 乱,均匀性差,空间位阻大。相反,FCCRF中,催化 颗粒少使得活性中心少,且芳环上的取代基主要是 短侧链,长直链取代基少,体系分子组成相对简单, 分子结构均匀性好,空间位阻小。因此热解反应阶 段,FCC 油浆的反应性大于富芳分(以裂解油的产 出速率衡量),而在缩聚阶段,FCCRF的反应性大于 FCC 油浆(以中间相的生成速率衡量)。FCCRF 的 轻质组分虽少,但仍有很高的流动性,粘度低,球体 表面能小,球晶之间的融并很容易进行,且融并后形 成大的融并体中间相。在反应过程中也看到,随着 反应时间的延长,各向异性区域逐渐变大,说明母液 中各个同性基质点进行了缩聚和有序排列,并最终 形成粗变型广域大融并体,成为一种热稳定性高的 热变形液晶。

2.3 中间相的组织结构与流变性的关系

中间相沥青为各向同性的多晶塑性热变体,具 有塑性变形的一般特点,其偏光显微组织结构受外 应力(剪切应力),拉伸速率(剪切速率)和温度的影 响^[10]。同理,中间相沥青的流变性能也受其偏光显 微组织结构和温度的影响。图 3 为 FCC-MP 和 FC-CRF-MP 在剪切速率为 30 r/min 下的粘温特征曲 线,可以看到,在相同温度条件下,FCCRF-MP的表 观粘度低于 FCC-MP 的表观粘度。其主要原因是: 中间相沥青是多相体系,FCC-MP的结晶度较低,母 液中的沥青分子质量大,小尺寸的微晶核多;亚晶粒 的平均尺寸(D_{sc})总是与外应力(δ)成反比,而几乎 与温度无关,即 $D_{sc} = K \frac{\mu_b}{s^n} (n 通常等于1,有时稍小$ 于1),那么可以推断 FCC-MP 的晶体颗粒尺寸要小 于 FCCRF-MP; FCCRF-MP 中间相沥青的偏光显微 组织结构的有序性优于 FCC-MP,在外应力(剪切应 力)作用下易于取向和变形。晶体颗粒对粘度的影 响可以根据 Einstein 粘度定律^[7]解释。流体在流动 时,为了克服内摩擦阻力需要消耗一定能量,当液体 中有粒子存在时,流体的流线在粒子附近受到干扰, 这就消耗额外的能量,从而增加粘度。粒子尺寸影 响主要表现为在同样体积分数情况下,粒子越小,粒 子数越多,粒子间距离越近,相互间干扰的几率就越 大;其次是粒子越小,溶剂化后有效体积越大;三是 粒子越小,溶剂化所需溶剂量越多,自由溶剂量越 少,粒子移动阻力越大,因而粘度越高。影响塑性流 动性的根本因素是网架结构的形成,晶体或高分子 粒子浓度增大,不对称性增加及粒子间吸引力增大 均有利于网架结构的形成。



图 3 中间相沥青的粘温曲线

2.4 X 射线衍射分析

根据 P. Scherrer 方程^[11]知道, 衍射峰的半宽 B 与某衍射点阵面法向的尺寸 L。之间的关系为

$$L_{\rm c} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_{\rm B}}, \ K = 0.\ 89 \sim 0.\ 94. \tag{1}$$

其中, B 取弧度; θ_B 是峰的位置; λ 是波长。

可以由式(1)根据 FCC-MP(软化点为 305 ℃) 和 FCCRF-MP(软化点为 296 ℃) 粉末的 X 射线衍 射数据计算晶格参数。FCC-MP 中间相沥青中晶体 的晶格参数 L_c = 2.5 nm, d₀₀₂ = 3.456 Å, 说明 FCC 能形成平面分子层片堆积的"分子集团"。FCCRF 热解缩聚形成的中间相,其晶体的晶格参数 L。= 2.7 nm, dm = 3.448 Å, 明显得到改善, 表现为晶体 尺寸增大,层间距变小,显示在流变特征曲线上就是 粘度降低。根据相对散射强度分析(图4),FCCRF-MP的(002)线散射相对强度高于 FCC-MP 的相对 强度,这说明堆积层面主要是(002)面堆积,在一定 的外应力(剪切应力)作用下,易于择优取向,形成 优质的易石墨化炭材料。相对而言, FCC-MP 有序 性相对较差,择优取向性差,较难以石墨化。另外也 表明 FCCRF-MP 的结晶度略高于 FCC-MP。这与偏 光显微观测及流变性曲线显示结果一致。





2.5 相熔性及粘流活化能

在温度变化不大的范围内,熔体的粘度随温度 升高而按指数关系下降,符合 Arrhenius 方程式

$$\eta = A \exp(\Delta E_{\eta} / (RT)),$$
 (2)
求导后得

$$\ln\eta = \ln A + \frac{\Delta E_{\eta}}{RT}.$$
 (3)

式中,A为常数; ΔE_{η} 为粘流活化能,J;T为绝对温度,K;R为气体常数。

图 5 是 FCCRF-MP 和 FCC-MP 在 30 r/min 下的 ln $\eta_a \sim \frac{1}{T}$ 曲线(η_a 为表观粘度),FCCRF-MP 和 FCC-MP 曲线在仪器温度测量范围内均显示近似两条相 交的直线,表明固态的中间相沥青实际上是至少为 两相不相熔的多相混合体系,即晶相和非晶相体系。 FCCRF-MP 粘温曲线在 I 段(温度 310~335 ℃)符 合熔融中间相沥青基液的粘温特征,粘流活化能为 336 kJ·mol⁻¹,在 II 段(温度 335~420 ℃)符合多 晶体熔融液的粘温特征,是晶体动态生长平衡阶段, 粘流活化能为 8.01 kJ·mol⁻¹。FCC-MP 粘温曲线 在 I 段(温度 310~360 ℃)主要是熔融中间相沥青 基液的粘温特征,粘流活化能为 203 kJ·mol⁻¹,在 II 段(温度 360~420 ℃)是多晶体熔融液的粘温特 征,是晶体动态生长平衡阶段,粘流活化能为 38.32



原料的粘度对温度的敏感性小,则有利于针状 焦或炭纤维成形过程中的塑性流动,因为该过程的 温度波动所造成的粘度变化可能导致稠环芳烃平面 度下降。因此拐点附近的平流区是纺丝等加工工艺 的最佳操作条件。粘流活化能(ΔE_{n})是温度敏感性 的重要参数, ΔE_{a} 大则温度敏感性大, 反之温度敏感 性小。图 5 显示, FCC-MP 和 FCCRF-MP 的 1 段温 度敏感性都大于Ⅱ段,且 FCCRF-MP 的温度非敏感 区大于 FCC-MP,更有利于塑性加工。粘度对温度 的敏感性主要是溶剂化效应所致,Ⅱ段的温度敏感 性较 1 段低,是由于生成的晶体颗粒亲液性降低,溶 剂化效应减弱; FCCRF-MP 的粘温敏感性(或 ΔE_{n}) 大于 FCC-MP 的敏感性(或 ΔE_n), 是由于与 FCC-MP 比较, FCCRF-MP 的颗粒大而不规则, 非对称性 大,有效水力体积大,当温度升高时剥离的溶剂多, 降低粘度更显著。

2.6 中间相沥青的非牛顿指数

随着剪切速率增加,中间相沥青的表观粘度呈 下降趋势,表现为非线性高温流变态,即准塑性流变 特征。粘度随剪切速率的增加而下降的原因有很 多,其中分子链的局部取向是主要原因。Zimmer^[12] 从流体力学角度研究了中间相分子的形状,表明中 间相沥青分子具有不对称性,当不对称分子处于具 有速度梯度的流体场中,长链分子的某一段处在速 度较快的中心区,另一端处于速度较慢的区域。此 时,分子两端会发生相对移动,结果使分子链伸直和 取向,这样分子之间的内摩擦减少,粘度因而下降。 利用中间相沥青的这一性质,通过物料在针状焦形 成过程中产生气流扰动和剪切,降低中间相沥青的 粘度,使稠环芳烃在较低温度下进行有序排列,生成 优质针状焦。但也不能忽略中间相沥青作为多晶塑 性熔融体在受到外应力作用时,如剪切、拉伸纺丝、 挤出变形等塑性变形中,也有晶界滑移现象发生,而 滑移的阻力要受晶体结构和晶格参数(如晶体尺 寸,结晶度和完善程度)的影响。

根据流变学幂定律推导出非牛顿指数的公 式^[9]为

$$\boldsymbol{\sigma} = k_1 \dot{\boldsymbol{\gamma}}^n, \tag{4}$$

$$\eta_{\mathbf{s}} = \sigma / \dot{\gamma} = k_1 \dot{\gamma}^{n-1}. \tag{5}$$

式中,σ为切应力;γ为剪切速率。

对同轴圆筒,其可测的剪切速率可由下式表示^[9]:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \boldsymbol{\Omega} / (1 - k_2) \,, \tag{6}$$

式中, Ω 为转速。将式(6)代人式(5),合并系数,则

有

 $\eta_a = k\Omega^{n-1}$. 所以牛顿指数 n 可表示为

 $n = \frac{\partial(\ln \eta_{*})}{\partial(\ln \eta_{*})} + 1$

$$=\frac{1}{\partial(\ln\Omega)}+1.$$

因此 n 为表观粘度 η_a 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 变化的敏 感程度, n 值越小, 说明 η_a 对 $\dot{\gamma}$ 增加而下降的依赖 性越强, 即越敏感, 越偏离牛顿流体。

图 6 是温度平流区内(II 段)FCCRF-MP 和 FCC-MP 的剪切流变曲线,表 3 是流变特征参数。 可以看到中间相沥青都有剪切降粘特征,呈现典型 的非牛顿流体特征。FCC-MP 和 FCCRF-MP 在 420 ℃下牛顿指数分别为 0.54 和 0.46,相比 FCC-MP, FCCRF-MP 的剪切降粘作用更明显。随温度升高, 流变曲线趋向牛顿流体。



图 6 中间相沥青的粘度~剪切速率曲线 表 3 中间相沥青的流变参数

中间沥青质	温度 7/ ℃	系数k	牛顿指数n
ECC MD	390	127	0. 51
FUC-MP	420	92	0. 54
FCCRF-MP	390	109	0.42
	420	72	0. 46

产生这一现象的原因,从分子结构来说,温度升高,体系能量增加,分子链运动加剧,分子间作用力削弱,部分缠结点被拆除,缠结点浓度下降相应使表观粘度下降,流动性增加。另一方面,FCCRF-MP中间相颗粒的粒径大于 FCC-MP,其不规则性强,则在剪切力作用下,粒子会呈现不同程度的定向,从而相应会更大程度减少流动阻力,而且随着剪切应力的增长,这种效应也随之增加,使表观粘度降低更甚,流动曲线更陡。同时 FCCRF-MP 不对称性强,单颗粒溶剂化体积大,因此当受到剪切应力作用时会剥离溶剂体积而降低流动阻力。当温度升高时,溶剂化体积减少,而趋向牛顿流体。

3 结 论

(1)中间相沥青的流变性和显微组织结构及晶格参数间互为函数关系,同时受到温度的影响。中间相沥青平稳流动区温度敏感性小,平流区宽,剪切降粘效果显著。

(2)中间相沥青是互熔性差的多相混合体系。 平流区 FCCRF-MP 的粘流活化能小于 FCC-MP,粘 度对温度变化不敏感。FCCRF-MP 非牛顿性强,剪 切降粘更明显。温度升高,中间相沥青趋于牛顿流 体。相比 FCC 油浆,富芳分制备的中间相沥青流变 性更好,更有利于制备针状焦。

(3)富芳分炭化反应生成的中间相,其偏光显 微组织结构是广域流线性结构,而 FCC 油浆的中间 相沥青是粗镶嵌结构。FCCRF-MP 的晶格参数也好 于 FCC-MP。

参考文献:

- 史景利,刘朗,查庆芳. 沥青流变性质的研究方法[J]. 炭素技术,1996,15(3):18-23.
 SHI Jing-li, LIU Lang, ZHA Qing-fang. Method of rheological measurement of pitch [J]. Carbon Techniques, 1996,15(3):18-23.
- [2] 查庆芳,张玉贞,吴明铂,等. 化学气相沉积法 SiC 连续 纤维用炭芯的研究 II:纺丝用中间相沥青的流变性
 [J].石油学报:石油加工,2001,17(增刊):48-53.
 ZHA Qing-fang, ZHANG Yu-zhen, WU Ming-bo, et al. Study on carbon core for SiC continued cilament by CVD

(上接第141页)

- [7] 林宝辉,高芒来.一种二价季铵盐在粘土矿物上的吸附[J].物理化学学报,2005,21(7):808-812.
- LIN Bao-hui, GAO Mang-lai. Adsorption of a divalent quaternary ammonium cation on mineral[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005,21(7):808-812.
- [8] 吕宪俊, 宋美宁, 邱俊. 有机蒙脱石结构形成的动态 模型[J]. 有色矿冶, 2005,21(增刊):89-94.
 LÜ Xian-jun, SONG Mei-ning, QIU Jun. Dynamic model for organic montmorillonite structure forming[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2005,21(sup):89-94.
- [9] JORDAN J W. Organophilic Bentonites [J]. Journal of Phys Chem, 1949, 53:294-306.
- [10] 陈得芳,王重,李运康.有机膨润土的性能与结构关系的研究[J].西安交通大学学报,2000,34(8):92-95.

CHEN De-fang, WANG Zhong, LI Yun-kang. Relation

II : the rheological properties of the mesophase pitches for melt spinning [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2001, 17(sup):48-53.

- [3] RAND B. Petroleum derived carbons [M]. Washington: ACS Symposium Series 303,1986.
- [4] NAZEM F F. Flow of molten masophase pitch [J]. Carbon, 1982, 20:345-358.
- [5] FITZER E, KOMPALIK D, YUDATE K. Rheological characterization of coal-tar pitches[J]. Fuel, 1987,66: 1505-1512.
- [6] ANTHONY D Cato, DAN D Edie. Flow behavior of mesophase pitch[J]. Carbon, 2003,41:1411-1417.
- [7] 查庆芳,张玉贞,巩春伟,等. 催化裂化油浆溶剂抽提 及其中间相沥青[J]. 炭素技术,2001,113(2):1-5. ZHA Qing-fang, ZHANG Yu-zhen, GONG Chun-wei, et al. Extraction of FCC slurry with solvent and the mesophase pitch derived from extract [J]. Carbon Technique, 2001,113(2):1-5.
- [8] 冯德胜,刘洪国,郝京诚.胶体化学[M].北京:化学工业出版社,2005:121-130.
- [9] 李兆敏.非牛顿流体力学[M].东营:石油大学出版 社,1998:34-41.
- [10] 关德林. 晶体的高温塑性变形[M]. 大连:大连理工 大学出版社,1989:2-11.
- [11] 胡家璁. 高分子 X 射线学[M]. 北京:科学出版社, 2003:150-152.
- [12] ZIMMER J E, WHITE J L. Advance in liquid crystal
 [M]. New York: Academic Press, 1982:157.

(编辑 刘为清)

between properties and structures for organobentonites [J]. Journal of Xi'an Jaotong University, 2000,34(8): 92-95.

- [11] VAHEDIi-FARIDI A, GUGGENHEIM S. Crystal structure of tetramethylammonium-exchanged vermiculite[J]. Clays Clay Miners, 1997,45(6):859-866.
- [12] MADEJOVÁJ. FTIR techniques in clay mineral studies
 [J]. Vibrational Spectroscopy, 2003,31(1):1-10.
- YAN L B, ROTH C B, LOW P F. Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water[J]. Lagmuir, 1996, 12(18):4421-4429.
- [14] YAN L B, STUCKI J W. Effect of structural Fe oxidation state on the coupling of interlayer water and structural Si-O stretching vibrations in montmorillonite [J]. Lagmuir, 1999, 15(13):4648-4657.

(编辑 刘为清)