

制备工艺条件对锂基蒙脱石性能的影响研究

李静静, 吕宪俊, 邱俊

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

摘要:研究了不同工艺条件下制备出的锂基蒙脱石的性能,包括膨胀容、胶质价、阳离子交换容量和醇胀值,分析工艺条件对锂基蒙脱石性能的影响规律,探讨了影响性能的机理,为高性能锂基蒙脱石的合成提供了数据。试验涉及到的工艺条件包括:改性剂的用量、反应温度和反应时间。通过试验得到的最佳工艺条件为:改性剂用量为6%左右,反应温度为60~80℃,反应时间为1~2h。

关键词:锂基蒙脱石;膨胀容;阳离子交换容量

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2007)03-0021-03

Study on Properties of Li-montmorillonite Influenced by Reaction Conditions

LI Jing-jing, LV Xian-jun, QIU Jun

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

Abstract: The properties of Li-montmorillonite influenced by the synthesizing process were studied. The properties studied here consisted of swell value, glue value, cation exchangeable content and ethanol swell value. Through analyzing the experiment data, the influence rules were got that technical conditions affected the properties of Li-montmorillonite and trying to get some logical explain. The technical conditions of this experiment contains are the dosage of the modifying agent, the temperature and the reaction time. The optional reaction conditions in the experiment are that the amount of modifying agent is 6%, the reaction temperature is 60~80 °C and reaction time is 1~2 h.

Key words: Li-montmorillonite; swell value; cation exchangeable content

蒙脱石是膨润土的主要矿物成分,其结构为两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体,在二维空间延伸为层状平面,层状平面相互堆叠形成三维空间结构。蒙脱石晶格内部易发生离子间的类质同象置换,使得蒙脱石层表面带有负电荷,因此,蒙脱石具有电负性。蒙脱石的电负性使其必须从环境中吸附相同电荷数的阳离子以保持电价平衡,从而层间就

有了可交换性的阳离子。蒙脱石层间离子的可交换性是对蒙脱石进行改型和改性的基础^[1]。

锂属于离子半径最小的碱金属,其极化作用强,形成的化合物既可以是共价型的也可以是离子型的,即锂离子具有共价性和离子性两种特性。另外锂离子水化后离子半径增大,从0.078 nm到0.37 nm,有研究者认为这种现象使得锂离子进入蒙脱石层间吸附层(stern层)的Li⁺数目较少,与K⁺,Na⁺相比,Li⁺最难进行离子交换。受到锂离子本身性质的影响,制备出的锂基蒙脱石除了具有蒙脱石本身的一些性质外,还具有特殊的性能,如可溶于较强极性溶剂中形成胶体,可作为醇剂涂料和某些溶剂型涂料的抗沉剂、悬浮稳定剂、增稠剂等。在陶瓷工业,可将锂基蒙脱石用于陶瓷坯釉,能够改善釉面的性能,如降低热膨胀系数、提高耐热震稳定性、提高釉的显微硬度与光泽度及釉的化学稳定性^[2]。

本试验的目的在于研究制备工艺对锂基蒙脱石性能的影响,通过对测定指标的分析,研究制备工艺条件对锂基蒙脱石性能的影响规律,为制备高性能的锂基蒙脱石提供数据基础。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

试验所用的原材料为山东潍坊膨润土矿开采出的膨润土原土。在实验室条件下,采用静置沉降的方法将其提纯到粒径为10 μm。并对提纯后膨润土进行了X射线衍射测定(如图1)和化学全分析(如表1)。结果表明提纯后样品中的杂质含量非常低。

试验设备:HWS24型电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;ALS-110.1电子天平;KQ-

表1 原料的化学全分析数据

Tab.1 Chemical compositions of raw materials

样品	化学成分及含量/%									
潍坊堤	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	烧失量
纯土	68.73	15.42	3.68	1.82	0.10	2.18	0.47	0.29	0.10	7.15

收稿日期:2006-09-28,修回日期:2006-11-28。

第一作者简介:李静静(1981-),女,硕士研究生。Email: jing_xueer@yahoo.com.cn。

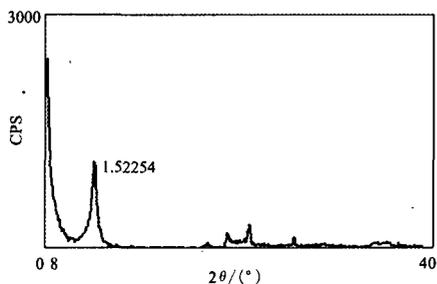


图1 原料的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of raw materials

500B 超声波清洗机, 昆山市超声仪器有限公司; DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; TD5A-WS 台式低速离心机, 江苏金坛仪器厂; HY-4 调速多用振荡器, 常州国华电器有限公司。

试验药品: 碳酸锂, 天津市博迪化工有限公司; 草酸, 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 氯化铵, 烟台三和化学试剂有限公司; 氯化钙, 天津市化学试剂三厂; 氢氧化钠, 天津市大茂化学试剂厂; 苯二甲酸二氢钾, 上海精化科技研究所; 氧化镁, 天津市博迪胡化工有限公司; 甲醇、乙醇、甲醛、盐酸, 烟台三和化学试剂有限公司。

1.2 试验过程

试验流程如图 2。

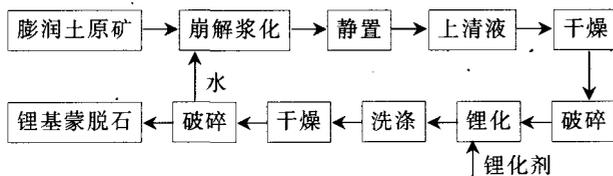


图2 锂化工艺流程图

Fig.2 Flow chart of lithium modifying process

1.3 测试指标

本试验主要的测试指标为: 膨胀容、胶质价、醇胀值和阳离子交换容量。

膨胀容的测定方法: 膨胀容是指一定量的膨润土样品与盐酸溶液混合均匀后, 膨润土颗粒膨胀后所占的体积。一般以 1 g 膨润土溶解于一定量的水中, 加入 25 mL (1 mol/L) 的盐酸溶液, 混合均匀配成 100 mL 溶液, 沉化 24 h 后, 沉淀液面的刻度数就是膨胀容。

胶质价的测定方法: 胶质价是指膨润土与水按比例混合后, 加入适量的氧化镁, 使溶液凝聚形成的凝胶体的体积。一般以 15 g 膨润土、1 g 氧化镁配成

100 mL 溶液, 沉化 24 h 后膨润土凝聚的体积数作为胶质价。由于本试验制备出的锂基蒙脱石凝胶性能高, 使用上述方法无法测定, 改用 1 g 膨润土、0.07 g 氧化镁配成 100 mL 溶液, 沉化 24 h 的方法测定胶质价。

醇胀值的测定方法: 醇胀值是指膨润土在乙醇中的膨胀性。取 3 g 膨润土、3 mL 蒸馏水、适量乙醇及活化剂, 放入球磨机中球磨 10 min, 使得活化样品与乙醇充分混合均匀, 然后将其移入 100 mL 带塞量筒中, 加乙醇至 100 mL, 振荡均匀后放置沉化 24 h, 沉降液面的刻度数就是醇胀值。

阳离子交换容量测定: 阳离子交换容量的测定方法很多。本试验采用氯化铵-乙醇交换液法。首先将膨润土样品用 50 mL 50% 的乙醇洗涤除去样品中可能混有的有机物质, 离心分离, 残渣移入 0.5 mol/L 的氯化铵-乙醇交换液中, 振荡 30 min 使其充分交换, 离心分离后, 残渣用 95% 的乙醇洗涤两次, 每次约 25 mL, 离心分离, 残渣溶于 25 mL 甲醛的混合溶液中, 加入酚酞, 振荡 1 min, 用 0.1 mol/L 的氢氧化钠滴定至溶液变微红色, 若终点不好判断, 可用酸度计进行控制。计算公式为: $CEC=cV/m$, 其中 CEC 为交换容量, mmol/g; c 为氢氧化钠溶液浓度, mol/L; V 为滴定消耗氢氧化钠溶液的体积, mL; m 为样品的质量, g。

2 结果分析

2.1 改型剂用量对改型锂基蒙脱石性能的影响

试验条件: 改型剂为碳酸锂与草酸的混合液。在矿浆浓度为 5%, 温度 60 °C, 反应时间为 16 h (保证锂离子能够充分进入蒙脱石层间), 改变锂盐的用量, 制得不同锂盐用量的锂基蒙脱石。测试指标如表 2。可以看出: 随着改型剂用量的增加, 制得锂基蒙脱石的膨胀容和胶质价均有大幅度的提高, 当改型剂的用量达到 6% 时, 膨胀容和胶质价均达到最大值, 继续增加改型剂的用量, 膨胀容和胶质价均有不同程度的下降, 而阳离子交换容量随着改型剂用量的增大变化不大, 当改型剂的用量为 8% 时, 阳离子交换容量下降, 所以最合适的锂盐用量为 6% 左右。随着改型剂用量的增大, 醇胀值变大, 当改型剂用量在 6% 之后, 醇胀值变大的趋势趋于平缓, 考虑到改型剂的用量过多会增加产品的成本, 因此合适的改

表2 不同改型剂用量样品的测试结果

Tab.2 Results of samples with different amount of modifying agent

改型剂 用量 /%	膨胀容 /mL·g ⁻¹	胶质价 /mL·g ⁻¹	醇胀值 /mL·g ⁻¹	CEC/mmol·g ⁻¹
2	20	10	10.67	0.9158
4	64	31	17.67	0.9347
6	99	100	21.67	0.9880
8	80	99	22.33	0.7443

型剂用量范围在6%左右。

改型剂用量对制备的锂基蒙脱石的性能的影响机理还不明确。研究表明,随着改型剂用量的增大,样品的水化性能提高是因为在改型剂用量低时,锂离子和钙离子之间的交换反应没有进行完全,制备出的样品实际上是钙、锂基蒙脱石。继续增大改型剂的用量,达到6%时,交换反应正好进行充分,得到的是锂基蒙脱石。而进一步增大改型剂的用量,由于溶液中锂离子的含量很高,使得锂离子进入蒙脱石水化层内层(即stern层)的几率变大,进而进入蒙脱石晶格内部的空穴中,影响蒙脱石层表面所带的负电荷数,表现为水化性能降低(膨胀容、胶质价)和阳离子交换容量的降低。

2.2 反应温度对改型后锂基蒙脱石性能的影响

试验条件为:矿浆浓度5%;改型剂为碳酸锂和草酸的混合溶液,用量为6%;反应时间为2h;制备不同反应温度条件下的锂基蒙脱石。测试的结果如表3。从表中数据可以看出,在本试验条件下,随着反应温度的增加,制得锂基蒙脱石样品的膨胀容、胶质价和醇胀值均存在一个先上升而后降低的过程,在温度为60~80℃之间时,膨胀容、胶质价、醇胀值达到较高值。阳离子交换容量随着反应温度的升高存在一个先升高,后下降,而后又升高的过程。因此最佳的反应温度在60~80℃之间。

反应温度对锂基蒙脱石的影响机理还不是十分明确。一般认为适当提高反应的温度有利于交换反应的进行,可以缩短反应时间,而当反应温度过高时可能造成锂离子在高温条件下进入蒙脱石晶格内部

表3 不同反应温度样品的测试结果

Tab.3 Results of samples treated at different temperature

温度 /℃	膨胀容 /mL·g ⁻¹	胶质价 /mL·g ⁻¹	醇胀值 /mL·g ⁻¹	CEC/mmol·g ⁻¹
25	70	33	11	0.91858
40	72	44	17.33	1.07347
60	97	98	24.67	0.9523
80	95	98	24.33	1.1294
100	75	34	20	1.1460

引起蒙脱石晶格畸变,导致锂基蒙脱石水化性能的降低。至于阳离子交换容量为何升高,目前还没有找到合理的解释。

2.3 反应时间对锂基蒙脱石样品性能的影响

反应条件为:矿浆浓度5%;改型剂用量6%(碳酸锂和草酸的混合液);反应温度80℃,制备不同反应时间的锂基蒙脱石样品,测试结果如表4。从图表中数据可以看出在0.5~3h的时间段内反应时间对膨胀容和胶质价的影响很小,对阳离子交换容量的影响较大,当反应时间为2h时,阳离子交换容量达到最大值,时间再延长,阳离子交换容量反而下降。本试验条件下制备的锂基蒙脱石醇胀值的变化规律为先升高后下降,反应时间为1h时醇胀值最大;反应时间延长,醇胀值缓慢下降。作者认为反应时间在1~2h之间时制备出的锂基蒙脱石的性能较优。

一般认为反应的时间越长,交换反应进行的越充分。但是反应时间过长,其它相关影响因素的影响变大,锂基蒙脱石的性能反而会下降。从提高锂基蒙脱石制备效率的角度考虑,反应时间也不宜过长。

表4 不同反应时间样品的测试结果

Tab.4 Results of samples treated through different time

时间 /h	膨胀容 /mL·g ⁻¹	胶质价 /mL·g ⁻¹	醇胀值 /mL·g ⁻¹	CEC/mmol·g ⁻¹
0.5	94	98	23.33	0.9524
1.0	97	98	25.33	0.9523
2.0	95	98	24.33	1.1294
3.0	96	98	19.33	0.7520

3 结论

通过试验研究,在本试验条件下,最佳的改型剂用量为6%左右;最佳反应温度为60~80℃之间;最佳反应时间为1~2h。

本文研究了制备工艺条件对锂蒙脱石性能的影响、变化规律,包括对锂基蒙脱石膨胀容、胶质价、CEC和醇胀值等性能的影响规律。在一定程度上分析了其影响机理,但对于锂基蒙脱石在乙醇中的溶胀机理还需要进一步深入研究。

参考文献(References):

- [1] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:30-36.
- [2] 李家驹. 陶瓷工艺学[M]. 中国轻工业出版社, 2001:120-130.