

膨润土与碱反应的初步研究

曹吉林¹, 章永洁¹, 李琳², 邸立辉¹, 张丽静¹, 宋宝俊¹

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 河北工业大学现代教学中心, 天津 300130)

摘要: 将经焙烧与不经焙烧的膨润土与氢氧化钠反应, 考察了反应时间和氢氧化钠浓度对膨润土中硅铝浸出的影响。测定了不同焙烧温度和焙烧时间条件下膨润土与碳酸钠固相反应生成物中可溶性硅铝的含量, 并通过热重分析实验对此固相反应进行了研究。结果表明: 接近碳酸钠熔点时固相反应最剧烈, 膨润土中 63.85% 的 SiO_2 和 96.78% 的 Al_2O_3 可被浸出转变为水溶性物质。

关键词: 膨润土; 固相反应; 热重分析; 碳酸钠; 氢氧化钠

中图分类号: TQ127.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)03-0204-05

1 前言

膨润土是一种含水铝硅酸盐粘土矿, 主要矿物是蒙脱石, 它廉价易得资源丰富, 广泛地应用于冶金、铸造、石油开采、石油加工、日用化工、化学建材、油漆等各个部门。我国开采的膨润土绝大部分制成钙基膨润土粉、钠基膨润土粉和活性白土 3 种初级产品。近几年来, 随着人们环保意识的增强, 作为洗涤助剂三聚磷酸钠的无磷替代产品 4A 沸石、层状硅酸钠、五水偏硅酸钠的开发生产受到了人们的重视, 由此引起了膨润土为原料制备 4A 沸石的研究^[1]。另外以膨润土为原料制备塑料、橡胶等材料的添加剂白炭黑 SiO_2 ^[2] 及水处理剂硫酸铝也成了膨润土深加工研究的热点。目前有关膨润土深加工研究普遍采用酸活化的方法来破坏其层状结构, 使膨润土中的硅转变成活性 SO_2 , 铝转变成可溶性铝盐, 然后再通过与其它物质反应或控制工艺条件得到深加工产品。这种深加工工艺存在着铝的浸出速率和浸出率低、活化时间长、工艺流程较复杂等缺点。为此人们对膨润土活化酸浸时加入添加剂和高温处理等措施进行了研究^[3], 但除酸以外, 用碱浸膨润土的研究只有碱改型膨润土的报道, 并未涉及到硅、铝与碱的反应和浸出^[4]。从理论上分析, 采用碱浸取膨润土, 若能直接将其所含的硅铝浸出转变为可溶性硅酸钠和偏铝酸钠, 钙镁等其它物质变为不溶物, 再向含硅酸钠和偏铝酸钠的溶液中添加适量物质(如硅酸钠、偏铝酸钠或氢氧化钠), 可使硅、铝和碱的含量达到适宜值以合成分子筛。鉴于此目的, 本论文进行了辽宁北票地区某矿膨润土与碱反应的研究。

2 实验

辽宁北票地区膨润土经过破碎、筛分, 选用小于 200 目的粉末作 X 射线衍射, 经谱图分析得出该矿主要成份为蒙脱石, 另外含有少量的石英。

经过化学分析得到的膨润土的化学组成为(% , ω): SiO_2 61, Al_2O_3 13.5, Fe_2O_3 2.7, Na_2O 0.63, K_2O 0.4, TiO_2 0.4, 出 CaO 2.5, MgO 3.5。

滤液中铝离子分析采用 EDTA 络合滴定法, 可溶性硅酸盐以 SiO_2 计用重量法测定, 滤液中总碱分析用酸碱中和滴定法, 固相反应研究采用 DU Pont 2000 SDT-2960 型热重分析仪。

3 结果与讨论

3.1 膨润土与氢氧化钠反应

3.1.1 氢氧化钠直接浸取膨润土实验

将 26.40 g 膨润土、13.80 g 氢氧化钠、250 ml 去离子水放入磁搅拌加热锥形瓶内,锥形瓶上连接水冷凝器,控制锥形瓶内料液温度为 $(103\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 。开启加热磁搅拌后,每隔 2 h 取料液过滤的清液 5 g 左右进行分析,结果见表 1。表中浸出率是指浸出的 SiO_2 (或 Al_2O_3)质量占膨润土中所含 SiO_2 (或 Al_2O_3)质量的百分比。滤液总碱是指氢氧化钠直接浸取膨润土过程中,每克浸出清液所含氢氧化钠的摩尔数;在不考虑膨润土反应溶解和吸湿水份的情况下,以氢氧化钠和水混合计算所得溶液中氢氧化钠含量为理论总碱,其值为 1.31×10^{-3} 。表 2~4 中出现的浸出率、总碱意义与此相同。

表 1 氢氧化钠直接浸取膨润土的实验结果
Table 1 Results of experiment of sodium hydroxide leaching bentonite

Reaction time (h)	2	4	6	8	10	12
Leaching rate of SiO_2 (% , ω)	10.89	12.18	13.44	25.83	26.46	27.87
Total alkali in filtrate (NaOH mol/g)		1.08×10^{-3}	1.09×10^{-3}	1.07×10^{-3}	0.86×10^{-3}	1.37×10^{-3}

从表 1 可以看出,随着反应时间延长,膨润土中 SiO_2 的浸出率增加,但在 12 h 内浸出率最高仅为 27.87%。为了考察碱浓度对膨润土中 SiO_2 浸出率的影响,又进行了膨润土与氢氧化钠不同配比在上述相同条件下搅拌 12 h 后测定清液中各物质含量的实验,结果见表 2。

表 2 氢氧化钠浸取膨润土 12 h 滤液分析结果
Table 2 Results of filtrate from sodium hydroxide leaching bentonite after 12 h

Experimental conditions (g)			Theor. total alkali in filtrate	Leaching rate of SiO_2	Leaching rate of Al_2O_3	Total alkali in filtrate
Bentonite	NaOH	H ₂ O	(NaOH mol/g)	(% , ω)	(% , ω)	(NaOH mol/g)
20	14.78	124	2.66×10^{-3}	44.92	10.30	2.25×10^{-3}
20	22	124	3.77×10^{-3}	57.87	20.96	3.37×10^{-3}
20	30	124	4.87×10^{-3}	98.53	24.00	3.99×10^{-3}

比较表 1 和 2 可以看出,当氢氧化钠的加入量相对于膨润土的量 and 浓度加大时,同样反应 12 h,结果 SiO_2 的浸出率增加明显, Al_2O_3 的浸出率增加不显著。在反应溶液相中以 NaOH 计的总碱浓度均明显低于理论值(表 1 中反应 12 h 时总碱高于理论值是由于反应过程中连续取出清液造成溶液浓缩所致),说明加入的 NaOH 有一小部分与膨润土中的钙、镁等形成了沉淀。

3.1.2 氢氧化钠浸取高温处理膨润土实验

根据文献[5]的研究可知,蒙脱石被加热到 659°C 时,其八面体中的羟基开始脱失,但是层状结构仍然保持,当温度达 900°C 时蒙脱石结构完全被破坏,并有新的矿物相 μ - 堇青石产生,为此本实验分别选用 850°C 和 659°C 条件下煅烧 2 h 后的膨润土,用氢氧化钠浸取,除了配料外,浸取实验条件与 3.1.1 相同,实验结果见表 3 和 4。

表 3 850°C 焙烧膨润土与碱反应
Table 3 Reaction of sodium hydroxide and calcined bentonite at 850°C
(25 g calcined bentonite +27.6 g NaOH+188.2 g H₂O)

Reaction time (h)	3	6	9	12
Leached Al_2O_3 (% , ω)	19.26	20.00	20.74	22.22
Leached SiO_2 (% , ω)	58.36	60.62	63.77	75.57
Total alkali in filtrate (NaOH mol/g) ¹⁾	2.86×10^{-3}	2.84×10^{-3}	2.83×10^{-3}	2.83×10^{-3}

Note: 1) The theoretical total alkali was 3.20×10^{-3} mol/g.

表 4 900°C 焙烧膨润土与碱反应
Table 4 Reaction of sodium hydroxide and calcined bentonite at 900°C
(12.5 g calcined bentonite +6.53 g NaOH+200 g H₂O)

Reaction time (h)	3	6	9	12
Leached SiO ₂ (% , ω)	2.92	21.54	22.39	26.13
Leached Al ₂ O ₃ (% , ω)	9.26	8.67	8.00	7.26
Total alkali in filtrate (NaOH mol/g) ¹⁾	6.64×10 ⁻⁴	6.63×10 ⁻⁴	6.58×10 ⁻⁴	6.43×10 ⁻⁴

Note: 1) The theoretical total alkali was 7.90×10⁻⁴ mol/g.

从表 3 可以看出,随着碱浸取反应时间的延长,膨润土中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的浸出率都在增加,而且 SiO₂ 的浸出率在反应 3 h 后就达到了 58.36%,而 Al₂O₃ 的浸出率相对较低,即使反应 12 h 也仅有 22.22%,浸出液中总碱理论值为 3.20×10⁻³ mol/g,而实际值明显低于此值,说明氢氧化钠浸取膨润土过程中有氢氧化物沉淀物出现。

从表 4 可以看出,当氢氧化钠量相对于膨润土减少时, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的浸出率都在减少,而且随着反应时间延长, Al₂O₃ 的浸出率逐渐降低, SiO₂ 的浸出率则逐渐增加。

3.2 膨润土与碳酸钠高温煅烧反应

称取膨润土与碳酸钠质量比为 10:14 的均匀混合物 5 份,分别在 700, 800 和 850°C 条件下煅烧,煅烧后的物质冷却到室温,再分别取出 2 g 煅烧物加水 50 mg,室温下充分溶解直至固相不再溶解为止,过滤去不溶物,收集汇总滤液及不溶物的洗液分析. 计算出煅烧后固相物质中以 Al₂O₃, SiO₂ 计和以 NaOH 计的组成含量,结果见表 5.

表 5 膨润土与碳酸钠固相反应浸出结果
Table 5 Leaching results of solid mixture after solid reaction of bentonite and sodium carbonate

Number	1	2	3	4	5
Calcining temperature (°C)	700	800	850	850	850
Calcining time (h)	2	2	1	2	3
Leached SiO ₂ (% , ω)	5.84	31.71	12.47	63.38	63.85
Leached Al ₂ O ₃ (% , ω)	60.16	63.45	95.72	94.59	96.78
NaOH (mol/g) ¹⁾	0.61×10 ⁻³	3.71×10 ⁻³	0.87×10 ⁻³	6.09×10 ⁻³	6.67×10 ⁻³

Note: 1) The theoretical total alkali was 1.48×10⁻² mol/g.

由表 5 可知,随着温度升高, Al₂O₃ 和 SiO₂ 的浸出率增加. 850°C 煅烧时 Al₂O₃ 的浸出率很高且受煅烧时间影响小, SiO₂ 的浸出率却随着煅烧时间延长而增加,但煅烧 2 h 和 3 h 浸出率几乎不变化. 煅烧物中可溶性碱性物质质量明显低于加入的碱量,说明有一部分碳酸钠与膨润土反应形成了碱性不溶物,而且形成的碱性不溶物量随着煅烧温度的降低和煅烧时间的减少而增加。

3.3 膨润土与碳酸钠反应的热重差热分析

为了进一步了解膨润土与碳酸钠反应的全过程,将膨润土与碳酸钠按质量比 10:14 均匀混合,取出其中 26.1634 mg 进行差热热重分析,实验在空气气氛中进行,升温速度为 10°C/min,分析谱图见图 1 和 2. 从图中可以看出,在温度为 25~127°C 范围内,膨润土与碳酸钠混合物一直在失重,失重量为 6.4%,此时失去的是水份;在温度为 127~700°C 范围内,反应物失重量很少,700°C 以后失重速率逐渐增加,在温度约为 847°C 时失重最快. 说明此时反应最剧烈. 当温度达 889°C 时,总失重量为 29.5%. 从差热曲线变化看出,在温度为 25~148.5°C 的失重过程中有一个负的温差变化,这是由于蒸出水份吸热所致,在 148~700°C 时温差随温度升高一直在 0°C 左右摆动. 当温度达 845.7°C 时温差出现一个较大负值,说明在温度为 845.7°C 时固相反应吸热最多。

膨润土中主要成份硅和铝与碳酸钠的反应为

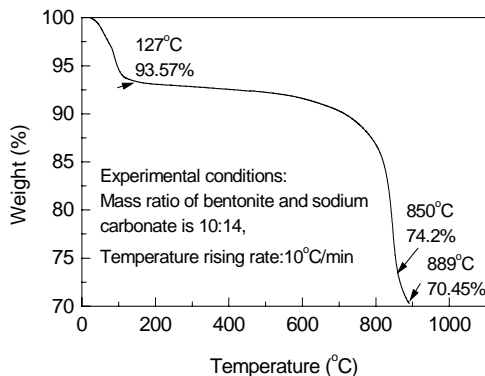
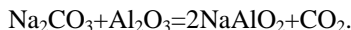
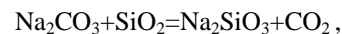


图1 膨润土与碳酸钠固相反应的热重分析谱图
Fig.1 TGA curve of the solid reaction between bentonite and sodium carbonate

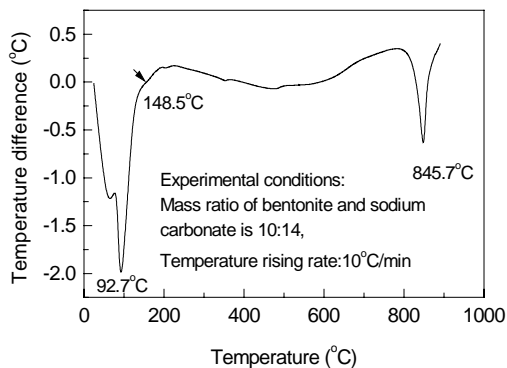


图2 膨润土与碳酸钠固相反应的差热分析谱图
Fig.2 DTA curve of the solid reaction between bentonite and sodium carbonate

对于高温固相之间的反应,反应物之间的接触和扩散是至关重要的,由于碳酸钠的熔点是 851°C ,所以在低于 851°C 时反应物之间主要是固相接触反应,当温度接近 851°C 时变成了液固相之间的反应,反应物体系中的接触传质效果得到大大改善,使反应变得容易,从而使生成物 CO_2 扩散出去的量增大。由于碳酸钠的融化相变吸热量较大使体系温度出现了一个较大的吸热峰。26.1634 mg 膨润土与碳酸钠的混合物中,碳酸钠的量为 15.262 mg,当碳酸钠反应完之后应放出 CO_2 的量为 6.3352 mg,从热重曲线变化可以计算出 $127\sim 889^{\circ}\text{C}$ 范围内的实际失重量为 6.0568 mg,此值稍低于理论值,说明以上分析是正确的。

4 结论

(1) 膨润土的深加工可以采用氢氧化钠浸取的方法,在水溶液中用 30 g 氢氧化钠浸取 20 g 膨润土时,可使其中所含 98.53%的 SiO_2 和 24%的 Al_2O_3 变成可溶性组份进入溶液,膨润土煅烧与不煅烧处理对浸取影响不大。

(2) 膨润土与碳酸钠混合物煅烧,在 700°C 时反应不充分,生成可溶性硅化合物的量少;在 800°C 和 850°C 时反应剧烈,生成可溶性硅铝物质的量增加,而且 850°C 时煅烧反应 3 h,就能使膨润土中 63.85%的 SiO_2 和 96.78%的 Al_2O_3 浸出转变为水溶性物质。

(3) 膨润土与碳酸钠的固相反应主要是在 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之间进行,其中接近碳酸钠熔点时反应最剧烈,当温度低于 700°C 时膨润土与碳酸钠反应很弱。

参考文献:

- [1] 陆培南. 膨润土制洗涤剂 4 沸石的研究 [J]. 日用化学工业, 1991, (4): 1-6.
- [2] 侯太鹏, 刘英魁. 用膨润土制备白炭黑试验研究 [J]. 非金属矿, 2000, 23(1): 26-29.
- [3] 于少明, 杨保俊, 单承湘. 膨润土活化酸浸的研究 [J]. 合肥工业大学学报, 1998, 21(1): 40-44.
- [4] 吴东印, 卫敏, 杨康平, 等. 膨润土湿法提纯研究 [J]. 非金属矿, 2000, 23(3): 23-24.
- [5] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋. 蒙脱石热处理产物的微结构变化研究 [J]. 地质科学, 2000, 35(2): 185-196.

Preliminary Study on the Reaction of Bentonite and Alkalis

CAO Ji-lin¹, ZHANG Yong-jie¹, LI Lin², DI Li-hui¹, ZHANG Li-jing¹, SONG Bao-jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2. The Center of Modern Teaching, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Experiment on reaction of bentonite and calcined bentonite with sodium hydroxide was carried out, and the effects of reaction time and concentration of sodium hydroxide on the leached silicon and aluminium from bentonite were investigated. The dissoluble silicon and aluminium in the product from solid reaction of bentonite and sodium carbonate at different calcining temperatures and calcining time were determined. Chemical analysis and thermogravimetry show that the solid reaction of bentonite and sodium carbonate proceeds intensely at the temperatures close to the melting point of sodium carbonate, and 63.85%(w) of SiO₂ and 96.78%(w) of Al₂O₃ in bentonite can be converted to water-soluble compounds.

Key words : bentonite; solid reaction; thermogravimetry; sodium carbonate; sodium hydroxide