

酸改性对低品位凹凸棒石的白度和组成结构的影响

陈雪芳^{1,2}, 熊 莲^{1,2}, 王 璨^{1,2}, 张海荣^{1,2}, 陈新德^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所可再生能源重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院广州能源所盱眙凹凸土研发中心, 盱眙 211700)

摘要: 将低品位凹凸棒石开发作为电焊条药皮辅料, 根据电焊条药皮对辅料白度和金属氧化物的要求, 系统研究了产自江苏盱眙的低品位凹凸棒石的水洗除杂、酸改性工艺, 分析了水洗除杂、酸改性过程中的主要因素对凹凸棒石白度和金属氧化物的影响, 获得了适宜的凹凸棒石水洗、酸改性工艺参数。实验结果表明, 凹凸棒石经水洗除杂白度提高了 17.2%, 经酸改性后凹凸棒石白度达 72.1, 主要氧化物 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 分别降低了 28.5%、39.8%、50.7% 和 98.3%。并采用了红外 (FT-IR)、X 射线荧光光谱分析 (XRD)、X 射线荧光衍射仪 (XRF) 和扫描电镜 (SEM) 对改性前后的凹凸棒石组成、结构和外貌进行了表征分析。

关键词: 凹凸棒石; 水洗除杂; 酸改性; 白度; 化学组成

中图分类号: TQ173

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2017)12-4198-07

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2017.12.041

Effect of Acid Modification on Whiteness and Composition Structure of Low Grade Palygorskite

CHEN Xue-fang^{1,2}, XIONG Lian^{1,2}, WANG Can^{1,2}, ZHANG Hai-rong^{1,2}, CHEN Xin-de^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Xuyi Center of Attapulgite Applied Technology Research Development & Industrialization, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, China)

Abstract: In order to develop low grade palygorskite as welding electrode coated materials, the rinse and acid activation process of low grade palygorskite from Jiangsu were study systematically according to the requirements of welding electrode coated on whiteness and main oxides content. The suitable rinse and acid activation conditions were obtained. The experimental results show that, the whiteness of palygorskite improved by 17.2% under the optimum rinsing condition. After acid activation, the whiteness value of palygorskite is 72.1, and major oxides such as Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , was reduced by 28.5%, 39.8%, 50.7% and 98.3%, respectively. Infrared (FT-IR), X-ray fluorescence spectrum analysis (XRD), X-ray fluorescence diffraction (XRF) and scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the composition, structure and appearance of the modified palygorskite.

Key words: palygorskite; rinse activation; acid modification; whiteness; chemical constitution

1 引 言

近年来, 由于电焊条药皮辅助材料如钛白粉、金红石等大幅度涨价, 使焊条生产成本不断上升。为了降低生产成本, 焊接行业将许多廉价的硅酸盐矿物如: 海泡石、硅灰石、叶蜡石、绢云母等引入焊条药皮的配方

基金项目: 淮安市重点研发计划 (HAG2015077, HAG2015076)

作者简介: 陈雪芳 (1988-) 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事非金属矿综合利用、生物质能综合利用方面的研究。

通讯作者: 陈新德, 正高级工程师, 博导。

中,目前已经取得了良好效果,并得到应用^[1-2]。

凹凸棒石又称坡缕石,是一种具链层状结构的含水富镁铝硅酸盐粘土矿物^[3],其理想化学式为 $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$,呈针状、纤维状或纤维集合状,具有细腻光滑、湿状粘结性好、可塑性好、干燥后收缩率小等特点。凹凸棒石矿物在我国的安徽省和江苏省储量丰富,大量低品位凹凸棒石在开采过程中被废弃,资源得不到充分利用。目前,已有少量文献报道将凹凸棒石作为电焊条药皮辅料,但现有研究均为简单物理共混即作为电焊条药皮组分^[4-5]。然而,低品位凹凸棒石中具有较高含量的杂质,表观呈现青灰色,杂质的存在影响其整体的物理、化学性能^[6];尤其含有的金属氧化物含量较高,会对电焊条的质量产生极大的不良影响,如 MgO 、 CaO 等二价的氧化物会与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等三价的氧化物在熔渣中形成尖晶石 ($MeO \cdot Me_2O_3$)。此尖晶石与 FeO 的晶格常数相差不大,可以相互紧密排列,因而通过 FeO 把熔渣与焊缝结合起来,造成脱渣困难^[7]。因此,为了提高低品位凹凸棒石的质量以满足电焊条对白度和金属氧化物的要求,需要在使用前对低品位凹凸棒石进行改性,以降低杂质和金属氧化物含量,提高凹凸棒石的含量、白度^[8]。

2 实 验

2.1 实验材料

低品位凹凸棒石(废矿石),收集自江苏盱眙矿区,白度为 52.7,主要化学成分(wt%)为 SiO_2 , 47.4; Al_2O_3 , 9.56; Fe_2O_3 , 6.83; MgO , 11.0; CaO , 8.16; TiO_2 , 0.992; K_2O , 1.22; MnO , 0.087; Na_2O , 0.081。使用前干燥、粉碎、过筛;浓硫酸,工业级。

2.2 改性凹凸棒石制备方法

将低品位凹凸棒石原矿磨碎至不同目数。按照一定配比将凹凸棒石原矿和去离子水混合加热,并不断搅拌,反应结束后,自然沉降去除沙砾等杂质,真空过滤,滤饼烘干,磨至不同目数,即为水洗凹凸棒石。按照一定配比将水洗凹凸棒石和去离子水混合,加热至一定温度,加入不同浓度的酸溶液搅拌,反应结束后,多次用去离子水洗涤至中性,过滤烘干,即为酸改性凹凸棒石。

2.3 凹凸棒石白度测定和表征分析

采用 WSB-2 白度计测定凹凸棒石白度。采用 PANalytical 公司的 AXIOSmAX-PETRO 型波长色散 X-射线荧光衍射仪(XRF)测定凹凸棒石化学组成和含量。采用 PANalytical 公司的 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)测定凹凸棒石的物相组成。采用 Hitachi 公司 S-4800 型 FE-SEM 场发射扫描电镜(SEM)观察凹凸棒石的表面形貌。采用 BRUKER 公司的 TENSOR27 型红外光谱仪(FT-IR)观察凹凸棒石在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波段区域的红外波谱。

3 结果与讨论

3.1 凹凸棒石水洗除杂

低品位凹凸棒石原矿中具有较高含量的杂质,为了提高凹凸棒石的质量,通常在使用前对其进行预处理。加入一定量的水进行搅拌可以提高凹凸棒石的纯度,其提纯原理在于凹凸棒石原矿中含有的杂质如石英、砂砾等在重力作用下迅速沉降,从而使凹凸棒石与杂质有效分离,经过沉降、抽滤得到较纯净的凹凸棒石。因此,笔者通过单因素法分别研究了凹凸棒石原矿粒径、水洗时间、用水量及温度等因素对低品位凹凸棒石白度的影响。按照 1:6 的固液比将不同粒径的凹凸棒石置于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水中搅拌 2 h,研究了凹凸棒石原矿粒径对低品位凹凸棒石白度的影响,结果见图 1(a)。图 1(a)表明,随着凹凸棒石颗粒粒径的增加,水洗土白度呈现先增加后降低的趋势,这是由于颗粒粒径在 40~60 目时,粒径较大,水洗过程中土不易搅拌均匀,容易造成杂质去除不彻底;而颗粒粒径过细时,砂砾颗粒也较细,重量太轻,不易达到自然沉降分离。因此,控制凹凸棒石原矿粒径在 100 目时较为合适。

按照 1:6 的固液比将粒径为 100 目的凹凸棒石置于 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水中,研究不同水洗时间对低品位凹凸棒石白度的影响,结果见图 1(b)。由图 1(b)可知,随着水洗时间的延长,凹凸棒石的白度呈现先增大后平缓的

趋势。这是由于水洗时间较短时,凹凸棒石分散不够均匀,大部分杂质不能有效分离;水洗时间增加时,杂质与凹凸棒石可以最大程度分离,继续延长时间已经没有太大意义。因此,时间取3 h较为合适。

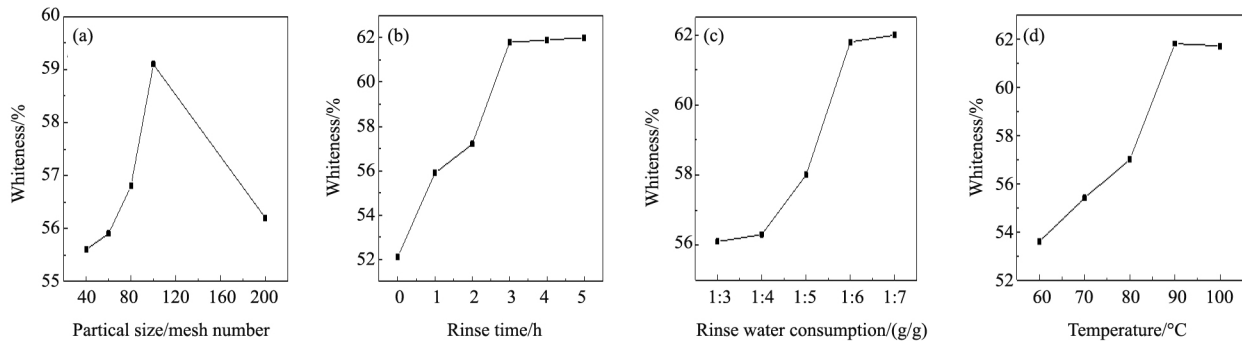


图1 不同水洗工艺条件对凹凸棒石白度的影响

Fig. 1 Effect of different bleaching conditions on palygorskite whiteness

将粒径为100目的凹凸棒石置于90℃的水中搅拌3 h,研究不同固液比对低品位凹凸棒石白度的影响,结果见图1(c)。由图1(c)可以看出,随着固液比的增加,凹凸棒石的白度显著增加,固液比1:6较为适宜。将粒径为100目的凹凸棒石置于不同温度的水中搅拌3 h,研究不同温度对低品位凹凸棒石白度的影响,结果见图1(d)。由图1(d)可知,随着水洗温度的增加,凹凸棒石的白度先逐步增加后缓慢降低的趋势,较适宜的温度是90℃。对凹凸棒石原土和凹凸棒石水洗土进行化学组成分析,结果见表1。由表1可以看出,水洗预处理主要去除的是原矿中的砂砾、石子等杂质,对凹凸棒石的化学组成影响较小。

表1 水洗处理前后凹凸棒石的化学组成

Tab. 1 Effect of rinse activation on the chemical composition of low-grade palygorskite							/%
浓度	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	
原土	47.4	9.56	6.83	11.0	8.16	0.087	
水洗土	48.7	9.67	7.17	11.1	8.14	0.086	

3.2 凹凸棒石酸改性

为了降低杂质和金属氧化物含量,提高凹凸棒石的含量、白度,需要对凹凸棒石进行改性,最常用的方式就是酸改性。通过酸处理,凹凸棒石棒晶间的杂质碳酸盐和胶结物分解,主要氧化物含量得到降低^[6]。因此,笔者系统研究了酸浓度、固液比、活化时间和活化温度等因素对低品位凹凸棒石化学组成和白度的影响。

按照固液比1:6、反应时间3 h、反应温度85℃的情况下,研究了不同酸浓度对凹凸棒石白度的影响,结果见图2(a)。由图2(a)可知,随着酸浓度的增加,凹凸棒石白度呈现先增加后降低的趋势,这是因为酸浓度较低时,凹凸棒石孔道间碳酸盐和其它少量杂质不断溶出,使白度提高;但酸浓度过大时,凹凸棒石结构遭到破坏,白度下降。酸浓度为18%时较为适宜,此时凹凸棒石的白度为72.1%。图3显示了不同酸浓度改性条件下凹凸棒石的主要氧化物含量变化,由图可知,随着酸浓度的增加,SiO₂的含量不断提高,三价氧化物Al₂O₃、Fe₂O₃等含量不断下降,在酸浓度为18%时分别降低了28.5%、39.8%,而二价氧化物CaO的含量在3%的酸浓度下已下降到90%以上,二价氧化物MgO含量也降低较多,去除率最大为50.7%,可以满足电焊条药皮对凹凸棒石白度和氧化物含量的要求。

按照反应时间2 h、反应温度85℃、酸浓度18%的情况下,研究了不同固液比对凹凸棒石白度的影响,由图2(b)可见,随着固液比的增加,凹凸棒石的白度呈现先增大后减小的趋势,这是由于固液比较小时,酸用量相对较小,不能将凹凸棒石棒晶间的杂质碳酸盐全部溶解除去,因此随着固液比的增加,凹凸棒石的白度逐渐增大;当固液比达到1:7时,硫酸过量时白度变化不大,固液比取1:6较为合适。按照固液比1:6、反应温度85℃、酸浓度18%的情况下,研究了不同反应时间对凹凸棒石白度的影响,由图2(c)和图4可见,随

随着反应时间的延长,凹凸棒石的白度呈现先增加后显著降低的趋势,凹凸棒石中的 SiO₂ 呈现增加的趋势,而主要氧化物 Al₂O₃、Fe₂O₃ 等含量不断下降,二价氧化物 CaO 的含量下降迅速,二价氧化物 MgO 含量也降低较多,较适宜的活化时间为 3 h。按照固液比 1:6、反应时间 3 h、酸浓度 18% 的情况下,研究了不同反应温度对凹凸棒石白度的影响,由图 2(d) 可见,较适宜的反应温度是 85 ℃。

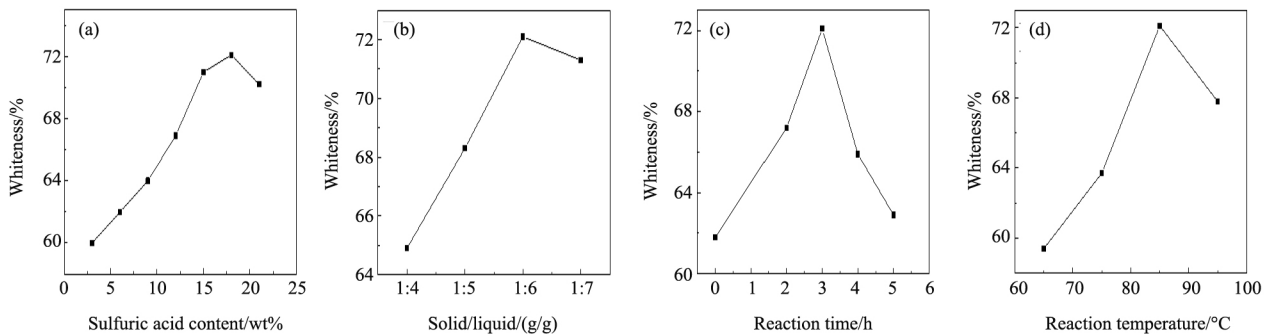


图 2 不同酸活化条件对凹凸棒土白度的影响

Fig. 2 Effect of different acid activation conditions on palygorskite whiteness

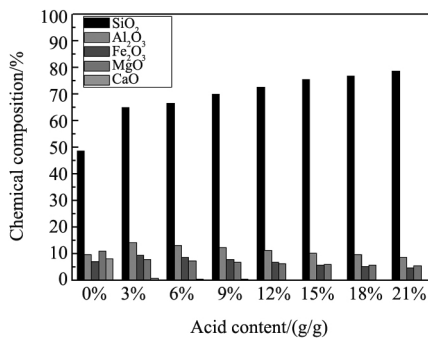


图 3 不同浓度酸改性后凹凸棒石的主要氧化物含量变化

Fig. 3 Effect of different acid content on chemical composition of palygorskite

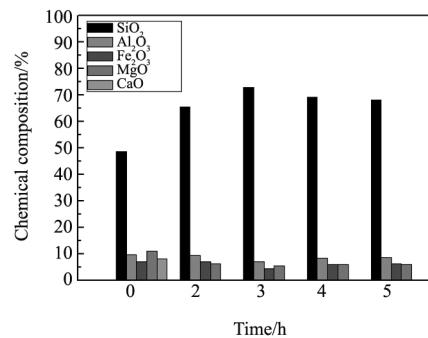


图 4 不同改性时间后凹凸棒石的主要氧化物含量变化

Fig. 4 Effect of different acid time on chemical composition of palygorskite

为了进一步优化酸改性工艺条件,笔者进一步采用了正交设计方法研究了固液比、酸化时间、酸化温度、酸用量等因素对凹凸棒石的白度和主要氧化物组成的影响规律,正交实验水平因素见表 2,正交实验数据见表 3。

表 2 正交实验水平因素表

Tab. 2 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	固液比 A	酸化时间 B/h	酸化温度 C/°C	酸用量 D/%
1	1:5	2	80	16
2	1:6	3	85	18
3	1:7	4	90	20

由表 3 中白度提高率的数据分析表明,酸改性温度对凹凸棒石的白度影响最大,酸用量和反应时间的影响次之,固液比对凹凸棒石的白度影响最小。从 CaO 去除率的数据分析可知,酸用量对凹凸棒石中 CaO 的去除率影响最大,酸化时间和酸化温度的影响次之,固液比对 CaO 的去除率影响最小。从 MgO 去除率的数据分析可以得出,酸化时间对凹凸棒石的 MgO 去除率的影响最大,其次是酸化温度和酸用量,固液比对 MgO 去除率的影响最小。

结合表3中数据,并综合以上各分析,认为较好的工艺条件为A3B2C2D2,考虑到固液比对主要氧化物和白度的影响最小,因此正交实验选择最优组合A2B2C2D2。

表3 正交实验数据分析

Tab.3 Orthogonal experiment data analysis

行号/因素	A (固液比)	B (时间/h)	C (温度/°C)	D (酸用量/%)	白度 提高率/%	CaO 去除率/%	MgO 去除率/%
1	1:5	2	80	16	18.4	92.1	29.9
2	1:5	3	85	18	16.3	97.7	41.5
3	1:5	4	90	20	2.3	93.5	41.3
4	1:6	2	85	20	13.8	92.8	34.7
5	1:6	3	90	16	12.3	94.3	39.6
6	1:6	4	80	18	15.2	94.4	39.0
7	1:7	2	90	18	6.5	95.8	39.8
8	1:7	3	80	20	13.6	93.9	36.8
9	1:7	4	85	16	12.5	95.1	43.3
白度提高率分析							
K1	12.333	12.900	15.733	14.400			
K2	13.767	14.067	14.200	12.667			
K3	10.867	10.000	7.033	9.900			
极差	2.900	4.067	8.700	4.500			
CaO 去除率分析							
K1	94.433	93.567	93.467	93.833			
K2	93.833	95.300	95.200	95.967			
K3	94.933	94.333	94.533	93.400			
极差	1.100	1.733	1.733	2.567			
MgO 去除率分析							
K1	37.567	34.800	35.233	37.600			
K2	37.767	39.300	39.833	40.100			
K3	39.967	41.200	40.233	37.600			
极差	2.400	6.400	5.000	2.500			

3.3 表征分析

3.3.1 XRD 分析

利用XRD分析凹凸棒石改性前后的物相组成,如图5所示。结果表明,凹凸棒石原矿的主要物相有:坡缕石(Palygorskite)、白云石(Dolomite)和石英(Quartz)。凹凸棒石水洗过程对其物相组成及坡缕石、白云石物相的衍射峰峰强度影响不大,但从石英的(100)晶面衍射峰强度可以看出,漂洗过程对凹凸棒石矿中的石英杂质存在一定的影响。凹凸棒石的酸活化过程对其物相白云石的影响很大,经酸活化后白云石物相消失,说明酸活化过程将碳酸盐杂质完全溶解,且坡缕石物相衍射峰强度显著增强^[8]。

3.3.2 FT-IR 分析

凹凸棒土的主要成分是坡缕石(凹凸棒石),坡缕石红外吸收光谱的特征峰是3475~3610,1640~1660,1190,1030,980,510,470 cm⁻¹^[6,9]。图5显示400~4000 cm⁻¹波段范围内凹凸棒石原土、漂洗土和酸活化土的红外光谱,从图6中原土谱线(a)可见坡缕石的特征峰在谱图中都有出现。

在高频区,原土、漂洗土和酸活化土均在3418~3615 cm⁻¹出现一个很宽很强的峰,3615 cm⁻¹处的吸收峰是与八面体配位并键合到晶格中不同金属阳离子(Mg²⁺、Fe³⁺)相连的羟基的伸缩振动引起的;3550 cm⁻¹处属于孔道中的配位水;3418 cm⁻¹处属于物理吸附水(沸石水)。在中频区,1650 cm⁻¹的吸收峰属于配位水和吸附水分子的弯曲振动谱带,1030 cm⁻¹和985 cm⁻¹处的吸收峰属于内层Si-O-Si键的伸缩振动谱带。在低频区,510 cm⁻¹和470 cm⁻¹处的吸收峰属于Si-O-Si键的弯曲振动谱带。1450 cm⁻¹处的吸收峰说明矿物中存在碳酸盐CO₃²⁻的振动吸收峰。从图中表明,漂洗过程由于杂质的去除,坡缕石、白云石等吸收峰增强;

酸活化过程中基本完全去除碳酸盐, 如谱图中酸化土谱线 (c) 中 1450 cm^{-1} 处的吸收峰消失。

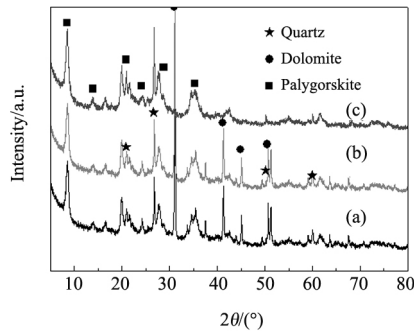


图 5 原矿和改性凹凸土的 XRD 谱图 (a-凹凸棒石原土; b-凹凸棒石水洗土; c-酸活化凹凸棒土)

Fig. 5 XRD patterns of raw ore and modified-palygorskite

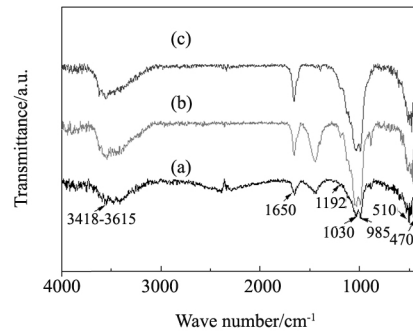


图 6 原矿和改性凹凸土的 FT-IR 谱图 (a-凹凸棒石原土; b-凹凸棒石水洗土; c-酸活化凹凸棒土)

Fig. 6 FT-IR spectra of raw palygorskite and modified-palygorskite

3.3.3 SEM 分析

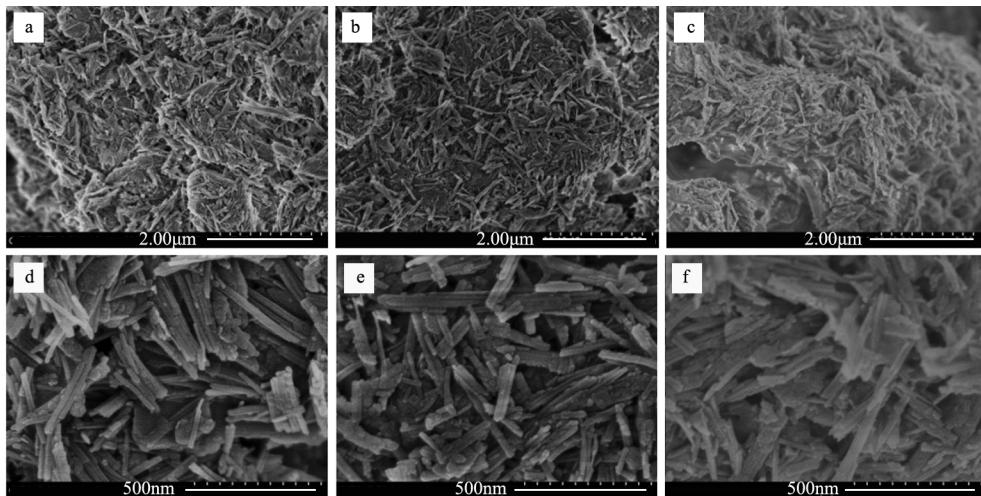


图 7 不同扫描倍数下原矿和改性凹凸土的 SEM 图 (a, d) 凹凸棒石原土; (b, e) 凹凸棒石漂洗土; (c, f) 酸活化凹凸棒土

Fig. 7 SEM images of raw ore and modified-palygorskite

图 7 显示了不同扫描倍数下经 SEM 扫描拍摄的凹凸棒石原土、水洗土和酸改性土的表面形貌。由图 7 可见, 凹凸棒石原土的晶束相对较长, 晶束相互间的聚集致密; 经水洗后凹凸棒石晶束稍有变短, 但排列仍较致密; 经硫酸酸化改性后晶束显著变短, 混乱度增加, 并且相互间相对松散。因此, 酸活化处理能显著打断、破碎及分散凹凸棒石内部细长而致密有序的晶束, 从而提高凹凸棒石的有效比表面积。

4 结 论

低品位凹凸棒石经水洗白度为 61.8, 相比原土提高了 17.2%。经酸改性处理凹凸棒石白度可达 72.1, 重要氧化物 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 MnO 分别降低了 28.5%、39.8%、50.7%、98.3%、41.5% 和 68.3%, 可以满足电焊条药皮对凹凸棒石白度和氧化物含量的要求。另外, FT-IR 和 XRD 也验证了凹凸棒石漂洗过程可去除部分杂质, 坡缕石、白云石等吸收峰得到增强; 酸活化过程中碳酸盐基本完全去除。SEM 直接证明了酸活化能显著打断、破碎及分散凹凸棒石内部细长而致密有序的晶束, 从而提高凹凸棒石的有效比表

面积。

参 考 文 献

- [1] 周文浩. 海泡石在 E4303 电焊条中的应用[J]. 太原科技 2007(1): 61-62.
- [2] 董近书,何少卿. 绢云母在 E4303 焊条中应用研究[J]. 非金属矿,1997(4): 42-44.
- [3] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石粘土纳米尺度矿物学及地球化学 [D]. 合肥: 合肥工业大学 2003.
- [4] 王国平,徐庆柏. 凹凸棒石的特性及其在电焊条中应用研究[J]. 非金属矿,1996(5): 31-33.
- [5] 张婉云,龙昌茂,邓火生,等. 凹凸棒石及其在高水分 E308-17 焊条中的应用研究[J]. 焊接技术 2014(7): 37-40.
- [6] 代伟伟,刘义新. 安徽明光凹凸棒土盐酸改性前后的矿物学特征及其孔结构[J]. 矿物学报 2005 25: 393-398.
- [7] 孙 威. 不锈钢焊条的脱渣机理及其对策[J]. 金属加工: 热加工 2009(10): 32-34.
- [8] Barrios M S ,González L F ,Rodriguez M V ,et al. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical ,textural and surface properties[J]. *Applied Clay Science* ,1995 ,10: 247-258.
- [9] 周 杰,马毅杰. 凹凸棒石粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报,1999,18: 50-55.

硅酸盐通报

1 投稿须知

请勿一稿多投 稿件正式送外审前,编辑会对稿件进行重复率的不端检索查询,不要报侥幸心理。作者应保证拥有合法的著作权,合作的论文署名须征所有作者的同意,若因著作权而引起争议,本刊不承担责任。

2 投稿内容

陶瓷、水泥、玻璃、建材、耐火材料、人工晶体、非金属矿及复合材料等领域中科学技术研究方面的成果、进展和动态。来稿书写顺序为:标题、作者、单位、摘要、正文,其中前四项需中英文对照。来稿要论点明确,数据可靠,实事求是,文字简练,名词术语统一用标准名称,并采用我国法定计量单位。

3 投稿方式

硅酸盐通报网站(<http://www.gsyt.cbpt.cnki.net/>)注册在线投稿,收到邮件回复后将2份论文打印稿、1份办理好的“《硅酸盐通报》投稿报审表(下载中心处下载)”邮寄至编辑部。同时通过邮局汇出200元审稿费。