

酸、热处理对高岭土水行为的影响

骆肖红 杨晓飞 郭荣华 许承晃

(材料物理化学研究所)

摘要 表面水和结构水是高岭土中水的两种主要存在形式, 它们的行为在很大程度上反映了高岭土的结构和表面状态。本文主要研究高岭土的酸、热处理对其水行为的影响, 利用热分析方法测定了不同酸、热处理条件下高岭土的吸水和脱水过程, 比较各种处理条件对表面水和结构水的影响。

关键词 热分析, 热处理, 酸处理, 高岭土, 吸附水, 结构水, 水行为

0 引言

表面水(包括表面结合水和润湿水)和结构水(以 OH 形式存在)是高岭土中水的两种主要存在形式^[1, 2], 它们与高岭土的结构和表面状态有着极为密切的关系。或者说, 它们的行为在很大程度上反映了高岭土的结构和表面状态。另一方面, 高岭土的很多性质和应用, 往往是通过这些水(或 OH)反映或进行的。因此, 了解不同条件下高岭土的水行为, 既有助于推测各该条件下高岭土的表面和结构状态, 又有利于我们更好地应用高岭土的一些特性。

高岭土产品的表面和结构状态, 首先取决于成矿和加工的条件, 还可以通过各种活化, 改性的手段改变它们的状态, 以期突出或改变它们的性质和应用价值。酸、热处理可以很大程度地改变高岭土的表面和结构状态, 进而改变它们的性质。为了了解酸、热处理的这些影响效应, 可用水行为的变化作为影响趋势和程度的参考依据。本文利用热重法(TG)和差示扫描量热法(DSC)测定了不同酸、热处理条件下高岭土的吸水和脱水过程, 比较各种处理条件对表面水和结构水的影响。

1 材料和方法

1.1 材料和制备

(1) 矿样。选取 A_2 矿高岭土, 分散后以沉降法提取 $-2\mu\text{m}$ 粒级作为原土进行实验。该土样纯度较高, 形态好(主要是片状)。

(2) 酸化土样的制备。经 110°C 烘干的原土按一定比例加入不同浓度的 H_2SO_4 溶液中

(水:土比例一定),在不断搅拌下于100℃回流加热5h(另有一批不加热,其它条件相同),冷却后用水洗至土液pH为5,离心,于110℃下烘干。加热的一批称为热酸化样,不加热的一批称冷酸化样。

1.2 分析方法

(1) TG. 采用PERKIN-ELMER公司的TGS-2热重仪,同时记录失重曲线(TG)和失重速率曲线(DTG)。TG量程 R_{TG} 为0.1mg或1mg,DTG量程 R_{DTG} 为0.05mg/min,或0.2mg/min,加热速率 V_h 为10℃/min, N_2 流量为35ml/min。

(2) DSC. 采用PERKIN-ELMER公司的DSC-4差示扫描量热仪,量程41.8mJ/s,加热速率10℃/min, N_2 流量35ml/min。

TG和DSC试样用量均约为5mg。

2 结果和讨论

2.1 高岭土表面的吸水、脱水性质

2.1.1 酸处理对高岭土低温脱水曲线的影响 原土和经0.05mol/L H_2SO_4 、0.5mol/L H_2SO_4 热酸化处理的土样在110℃下烘干,暴露于空气中几天使达平衡,在热重仪上称样后,通入 N_2 气流,在25℃下恒温至脱水速率稳定(即DTG走直线),开始加热,至110℃停止,记录DTG曲线如图1,并于110℃下恒重,称其重量,计算脱水率(即脱出水量占原土重的百分率)。由图1可见,吸水平衡后,酸处理土样110℃以前的脱水量比起原土有明显的增加,且酸浓度越大,脱水量越大,脱水率由原土的1.50%变为0.5mol/L H_2SO_4 热酸化土的2.42%,谷底温度也由原土的50℃左右提前到酸化土的45℃,0.5mol/L H_2SO_4 热酸化土在70℃左右脱水曲线有一个明显的拐点,随后脱水速率很快降低,0.05mol/L H_2SO_4 热酸化土在大约70—90℃范围内表现为一个平台,而原土在50℃以后没有明显的拐点。热酸化土的这一切点表明土样的表面水和土表面之间具有两种不同的作用力。

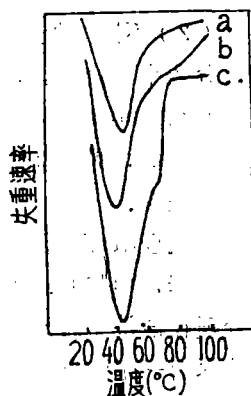


图1 原土和热酸化土的低温DTG曲线($R=0.05\text{mg}/\text{min}$, $V_h=10^\circ\text{C}/\text{min}$, $N_2=35\text{ml}/\text{min}$)
a为原土,脱水率1.50%; b为0.05mol/L H_2SO_4 热酸化土,脱水率1.86%; c为0.5mol/L H_2SO_4 热酸化土,脱水率2.42%。

2.1.2 热处理对高岭土吸水过程的影响 原土和热酸化土(0.5mol/L H_2SO_4)在热重仪上加热,于110℃恒重,降下炉管使样品暴露于空气中(湿度约为75%),立即记录增重曲线,将土样分别在200℃,300℃,400℃,500℃,600℃,700℃,800℃下加热30min,如上方法记录吸水增重曲线,结果如图2、图3。

(1) 不同热处理条件下原土的吸水:由图2可见,各种温度热处理条件下的吸水过程有大致相同的趋势,一般分为二个阶段,第一阶段为快速吸水,大约在2min内完成,

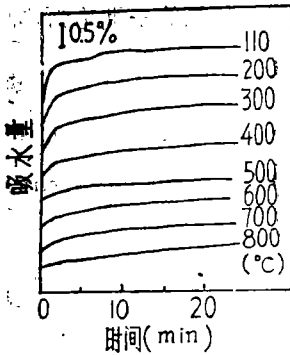


图2 原土在不同温度下热处理后的吸水增重曲线

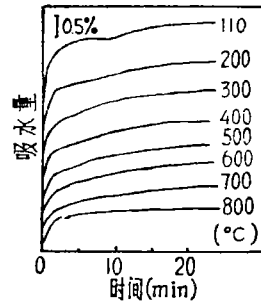


图3 热酸化土(0.5mol/L H_2SO_4)在不同温度下热处理后的吸水增重曲线

这一阶段的吸水量的绝大部分,在第二阶段中缓慢吸水直至饱和。热处理温度越高,吸水量越小,在400℃进行热处理,已有小部分的结合水开始缓慢脱出,处理后土样吸水量明显下降。在500℃下处理后,大部分结合水已脱去,吸水量又有明显下降,直至800℃下处理后,土样基本上不吸水,这说明热处理钝化了高岭土的表面,尤其是羟基脱出后,残余结构的重排使其基本上失去了表面的吸水能力。

(2)不同热处理条件下热酸化土的吸水:由图3可见,热酸化土的吸水过程与原土类似,分两个阶段进行,但吸水量比起原土有显著增加。在110℃加热后,酸化土吸水的第二阶段(约10min后)有一转折,即吸水速率稍有增加,随后趋于平衡(原土在5min后也有不明显的转折,见图2),这说明高岭土的表面吸附水有两种不同的形成机理,与图1结果具有对应关系。

热处理温度的提高也降低了热酸化土的吸水量,羟基的脱去(500℃)同样使得吸水量显著下降,但与原土不同的是,即使在800℃处理后,酸化土仍有一定的吸水能力,可见热酸处理在清洗土表面杂质的同时,提高了表面对水的吸附活性,即使在脱羟、结构重排后,仍能保持一定的表面吸水活性。

2.2 不同加热条件下酸处理对结构水的影响

测定不同 H_2SO_4 浓度(0.05, 0.5, 2.5, 5mol/L)下热酸化和冷酸化土样(5mol/L H_2SO_4 , 热酸化条件下土样大部分溶解)的TG(及DTG)和DSC曲线,与原土曲线进行比较。脱羟过程曲线的比较如图4—7。脱羟曲线的谷底温度、温区、脱羟率(这里指脱羟失重量占110℃恒重后重量的百分比)如表1。

从图4—7和表1可以看出:(1)土样经过酸处理(加热或不加热),脱羟谷的形状、温区、谷底温度、脱羟率、热效应都有不同程度的变化,原土DTG曲线中,谷的后半部分有一叠置现象,从而导致高的终止温度,DSC曲线也有类似情况,谷的后半部分曲线较平缓,可能由于结构残缺或某些杂质引起。在加酸、不加热条件下,不同酸浓度处理的土样DTG曲线基本上重合,谷底温度比原土提前5—7℃,脱羟率与原土相差不大,脱羟谷变得对称,且往低温方向移动。DSC曲线情况有所不同,冷酸化样脱羟谷更加对称而尖锐,谷底

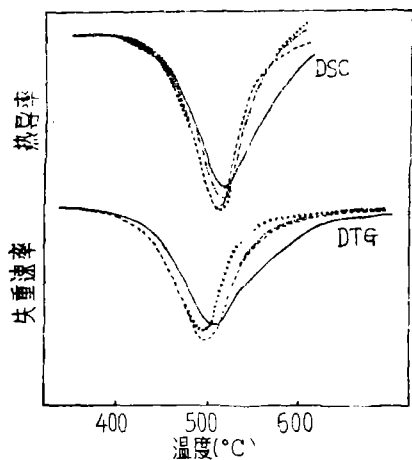


图 4 原土和热酸化土的 DSC、DTG 曲线比较
——为原土；---为 0.05mol/L H_2SO_4 ；- · - 为 0.5mol/L H_2SO_4 ；
····· 为 2.5mol/L H_2SO_4

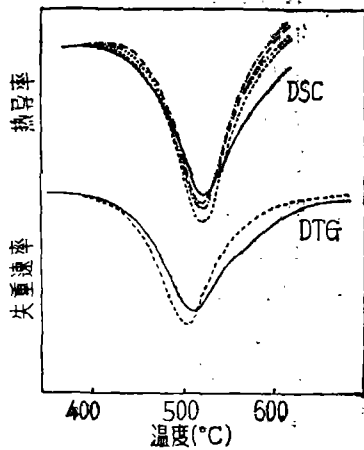


图 5 原土和冷酸化土的 DSC、DTG 曲线比较
——为原土；---为 0.05mol/L H_2SO_4 ；- · - 为 0.5mol/L H_2SO_4 ；
····· 为 2.5mol/L H_2SO_4 ；——为 5mol/L H_2SO_4
(冷酸化土的 DTG 曲线基本上重合于图中虚线)

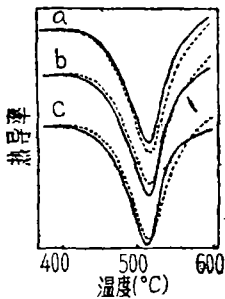


图 6 加热和不加热酸化土样的 DSC 曲线比较
a 为 0.05mol/L H_2SO_4 ；b 为 0.5mol/L H_2SO_4 ；
c 为 2.5mol/L H_2SO_4 ；
——为加热；---为不加热

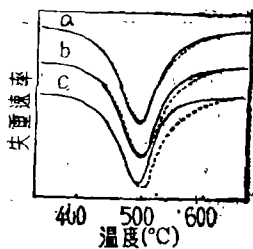


图 7 加热和不加热酸化土样的 DTG 曲线比较
a 为 0.05mol/L H_2SO_4 ；b 为 0.5mol/L H_2SO_4 ；
c 为 2.5mol/L H_2SO_4 ；
——为加热；---为不加热

表 1 原土和酸处理土 TG 和 DSC 脱羟曲线分析结果

土样	TG			DSC	
	谷底温度(°C)	温区(°C)	脱羟率(%)	谷底温度(°C)	起始温度(°C)
原土	507	452—571	11.59	516	454
0.05mol/L H_2SO_4 ，加热	501	445—550	11.70	516	462
0.5mol/L H_2SO_4 ，加热	500	444—544	11.30	516	460
2.5mol/L H_2SO_4 ，加热	500	442—533	9.69	513	458
0.05mol/L H_2SO_4 ，不加热	500	448—550	11.68	515	462
0.5mol/L H_2SO_4 ，不加热	502	447—552	11.48	516	460
2.5mol/L H_2SO_4 ，不加热	502	445—552	11.74	515	460
5mol/L H_2SO_4 ，不加热	500	440—550	11.63	516	464

温度与原土相同。随着酸度的提高,虽然脱羟率基本相同,但脱羟热效应却有下降的趋势。在加酸、加热的条件下,谷的移动趋势大致相同,不同的是在2.5mol/L酸浓度下,脱羟率显著减小,土样中结构水的百分含量由原土的11.6%降为9.7%,而DSC谷底温度也比原土和0.05mol/L、0.5mol/L H_2SO_4 热酸化样提前约3℃, (由516℃和为513℃)终止温度提前15℃左右,热效应也较低。(2)在同一酸浓度条件下,比较加热和不加热的结果如图6、7。在DTG曲线中,加热的作用主要使得谷的后半部分曲线前移,以2.5mol/L H_2SO_4 酸化样最显著,这表明羟基含量的降低,另一方面,DSC曲线中热酸化样谷的前后部分都前移。对于高岭土,脱羟温度与以下因素有关^[1]: (i)产生水的OH基团的数量和距离,及其在晶格结构中的位置(扩散过程); (ii)离解过程的能量状况,它与残余结构的重排有关。热分析结果表明酸与土的作用降低了羟基的含量,同时使晶格结构发生了一定变化。

2.3 热酸处理对TG基线漂移的影响

TG曲线中,110—900℃范围内脱羟过程除外的连续失重结果如表2。这部分失重主要

表2 原土和热酸化土TG曲线的基线漂移失重率

土样	基线漂移失重率
原土	0.62
0.05mol/L H_2SO_4 , 加热	1.11
0.5mol/L H_2SO_4 , 加热	1.22
2.5mol/L H_2SO_4 , 加热	1.61

是某些形态的水的失去引起。Földvöri (1988)^[1]总结了矿物中水的几种不同存在形态,并指出这些形态的水形成一个连续的序列,实验中TG曲线基线的连续失重也正说明了这一点。由表2可见,酸的用量越大,基线漂移幅度越大,说明酸与土的作用还使得粘土结构中水的不同形式的结合力变弱,在加热过程中更容易失去。

3 结语

由以上实验可得出如下初步结论: (1)高岭土的酸处理提高了表面对水的吸附活性,增加了表面吸水量; (2)高岭土的表面吸水过程存在着两种不同的机理,对于热酸化土样,两种机理吸水量的差别更显著; (3)热处理对原土和酸化土具有同样的效应,在110—800℃范围内,热处理温度的提高降低了土表面的吸水能力,羟基的脱去导致表面吸水量显著下降; (4)酸处理使高岭土的内部结构发生变化,结构水含量下降,冷酸化条件下,酸浓度的增加影响不显著,但在热酸化条件下,酸浓度由0.5mol/L增至2.5mol/L,结构水含量下降了1.6%,即酸度的增加溶去了14%的结构水。

参 考 文 献

- [1] Földvári, M., Paulik, F. & Paulik, J., Possibility of Thermal Analysis of Different Types of Bonding of Water in Minerals, *Journal of Thermal Analysis* 33, (1988), 121—132.
- [2] 李生林, 薄遵昭, 秦素娟, 张之一, 土中结合水译文集, 地质出版社, (1982).

The Influences of Acid and Heat Treatments on the Water Behavior of Kaolin

Luo Xiaohong Yang Xiaofei Guo Ronghua Xu Chenghuang

(*Institute of Material Physical Chemistry*)

Abstract Water at the surface and constitutional water are two principal forms of water presence in kaolin. Their behaviors reflect to a good extent the constitution and surface state of kaolin. This paper deals mainly with the influences of acid and heat treatment on the water behavior of kaolin. The processes of water absorption and dewater of kaolin under different acid and heat treatment conditions are determined by making use of thermal analysis. The influences of various treatment conditions on the water at the surface and constitutional water are compared.

Key words thermal analysis, heat-treatment, acid treatment, kaolin, adsorption water, constitutional water, water behavior