

高温处理对钠化膨润土蒙脱石结构变化的影响

秦亚婷^{1,2}, 彭同江^{1,2}, 孙红娟^{1,2}, 周 灿^{1,2}, 巢 力^{1,2}

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010;
2. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 绵阳 621010)

摘 要: 以安徽芜湖(WH)、四川三台(ST)和河南信阳(XY)三个地区的膨润土为原料,以碳酸钠为钠化剂分别对三种原料进行钠化改性处理,获得钠化膨润土样品 WH-G、XY-G 和 ST-G,随后对钠化后样品进行高温热处理. 对原样、钠化样品及热处理样品的物相、结构、热学属性及谱学特征进行了表征分析. 结果表明,WH-G、XY-G 和 ST-G 三个样品中蒙脱石失去吸附水和层间水的温度随着样品中蒙脱石的层电荷的增加呈上升趋势,但膨润土的热稳定性却与之相反. WH-G 和 XY-G 样品在处理温度 900 ℃ 时蒙脱石的结构完全被破坏,而 ST-G 样品在 800 ℃ 时蒙脱石的结构即完全被破坏.
关键词: 膨润土; 蒙脱石; 钠化; 结构变化
中图分类号: TD985 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.035002

The effect of high temperature treatment on the structure of sodiumbentonite montmorillonite

QIN Ya-Ting^{1,2}, PENG Tong-Jiang^{1,2}, SUN Hong-Juan^{1,2}, ZHOU Can^{1,2}, CHAO Li^{1,2}

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The bentonite from Wuhu, Anhui (WH), Santai, Sichuan (ST), and Xinyang, Henan (XY) were used as the raw material, and sodium carbonate was used as a modifying agent to modify three raw materials (named as WH-G, XY-G and ST-G), then the sodium samples were heat-treated at high temperature. The phase, structure, thermal properties and spectral characteristics of samples were characterized and analyzed. The results showed that the temperature of the montmorillonite losing adsorbed water and interlayer water in the three samples WH-G, XY-G and ST-G increase with the increase of the layer charge number of the montmorillonite in the samples, but its thermal stability is opposite. The structures of montmorillonite WH-G and XY-G samples are completely destroyed at 900 ℃, while the structure of montmorillonite of ST-G sample is completely destroyed at 800 ℃.
Keywords: Bentonite; Montmorillonite; Sodium modification; Structural changes

1 引 言

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的黏

土岩,物理化学性能主要取决于所含蒙脱石的性质,可应用于冶金、陶瓷以及铸造等领域^[1-2]. 自然界产出的膨润土多为钙基膨润土^[3],但由于其粘结

收稿日期: 2020-11-19
基金项目: 国家自然科学基金(41972042, 42072048)
作者简介: 秦亚婷(1995—),女,河南驻马店人,硕士研究生,研究方向为环境科学与工程. E-mail: qyt10023@163.com
通讯作者: 彭同江. E-mail: tjpeng@swust.edu.cn

性能不如钠基膨润土^[4],所以工业上常采用钠化的方法把钙基膨润土改性为钠基膨润土再进行使用^[5].在铸造等工业中,改性的钠基膨润土常被应用于高温环境下,因此,高温条件下钠基膨润土的热稳定性变化研究对于实际应用是非常必要的.

膨润土的粘结性能不仅影响砂型的强度,而且对铸件表面和内在品质也有影响^[6].为了提高砂型的强度和铸件的质量,需要对膨润土进行钠化处理,钠化后的膨润土其水化性能和热稳定性能都得到很大的提升,同时也能在一定程度上改善型砂的强度^[7].研究表明^[8-10],对钙基膨润土进行钠化处理后,再用于铸造生产,能显著提升铸件质量.

蒙脱石经高温处理后结构的变化对膨润土在铸造工业中的应用起着重要作用.吴平等^[11]以广东和平的钙基膨润土为研究对象,对经高温处理后的膨润土中蒙脱石的微观结构及物相变化研究表明,蒙脱石在高温处理过程中首先失去吸附水和层间水,然后发生脱羟基作用,随着温度进一步升高,蒙脱石的结构完全被破坏并伴随有新的物相 μ -堇青石的产生.吴乾荣^[12]对江宁淳化的膨润土进行高温 X 射线衍射研究,研究表明,对膨润土进行高温处理的温度低于 500 ℃时,蒙脱石层间域可重新吸水恢复原来的状态, d_{001} 值能恢复至 15 Å 左右,继续升高温度,蒙脱石开始脱羟基反应且结构逐渐被破坏.尽管有众多学者对膨润土进行了改性和应用研究^[8],但关于改性后膨润土在高温条件下使用过程中的结构变化研究尚未引起重视.

本研究针对钠化膨润土在铸造工业中的应用,对安徽芜湖(WH)、四川三台(ST)和河南信阳(XY)三个矿山膨润土样品进行钠化处理,并对钠化后的膨润土样品进行静态加热处理,采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和热重-差示扫描量热(TG-DSC)等对钠化膨润土和静态加热处理的样品进行表征,旨在探索安徽芜湖、四川三台和河南信阳三个矿山钠化后膨润土样品的高温稳定性和结构变化规律,为这些矿山膨润土的应用提供理论支撑.

2 实 验

2.1 原料与装置

原料:所选膨润土来自安徽芜湖、四川三台和河南信阳膨润土矿山,编号分别为 WH、XY 和 ST,采用重力沉降法对其进行提纯,提纯后样品编号分别为 WH-T、XY-T、ST-T,提纯前后样品的主

要化学组分如表 1. 采用 O(11)的方法^[13-14]对提纯后样品中蒙脱石的结构式进行计算,进而推算出样品的层电荷数,分别为:WH-T:0.354,XY-T:0.470,ST-T:0.725.

表 1 三个矿山膨润土提纯前后样品的化学成分(wB/%)
Tab.1 Chemical compositions of samples before and after purification of bentonite in different regions (wB/%)

样品名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
WH	71.69	13.78	1.22	1.94	1.56	0.28	0.51	0.17
WH-T	66.17	23.17	2.50	2.51	2.60	1.61	0.16	0.19
XY	73.22	11.75	2.57	1.39	0.89	0.16	0.26	0.11
XY-T	66.88	22.32	5.13	2.37	1.26	0.33	0.92	0.18
ST	59.28	16.01	4.58	2.41	2.59	1.14	0.17	0.28
ST-T	62.99	22.64	7.00	3.30	2.71	0.53	0.18	0.27

装置:CSIOI1 型电热鼓风干燥箱;KSD-6-1300 型可编程箱式电炉.

2.2 实验步骤

(1) 膨润土的钠化处理. 分别取 10 g 膨润土原矿,采用各样品的优化条件进行钠化,WH:Na₂CO₃加入量为 2%、固液比为 2、钠化时间为 3 min;XY:Na₂CO₃加入量为 3%、固液比为 2、钠化时间为 2 min;ST:Na₂CO₃加入量为 6%、固液比为 4、钠化时间为 3 min. 钠化后样品放入 105 ℃烘箱中烘干,研磨封袋保存,分别编号为 WH-G、XY-G、ST-G.

(2) 钠化膨润土的静态热处理. 分别取钠化后的样品 0.5 g 放入坩埚中,将样品和坩埚一起放入高温炉中,以 5℃/min 的升温速率分别升至 200、300、400、500、600、700、800 和 900 ℃,每个温度点保温 1 h,待高温炉降至一定的温度,将试样取出,冷却至室温,研磨封袋保存. 样品分别编号为 WH-G-T、XY-G-T、ST-G-T(T 为不同温度).

2.3 样品测试与表征

样品的物相组成及物相变化由荷兰帕纳科 X 射线衍射仪测定,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA,功率 2.2 kW;扫描范围:3°~80°. 采用美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪对样品进行热分析,测试条件为:升温速率为 20 ℃/min,空气气氛,空气流速 100 mL/min,Al₂O₃坩埚(未加盖). FT-IR 采用美国尼高力仪器公司生产的 Nicolet-5700 型红外光谱仪,KBr 压片法制样,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹.

3 结果与讨论

3.1 膨润土钠化前后样品的相结构变化

图 1 为三个地区膨润土钠化前后的 XRD 衍射图谱,从图中可以看出,WH、XY 和 ST 三个原矿中蒙脱石的 d_{001} 值分别为 1.533 8、1.518 1 和 1.519 7 nm,均为典型的钙基膨润土. 钠化处理后,蒙脱石的 d_{001} 值发生了明显的改变,WH-G、XY-G 和 ST-G 三个样品中蒙脱石的 d_{001} 值分别降为 1.230 7、1.235 6 和 1.231 9 nm,这是因为钠化过程中,Na⁺成功取代了蒙脱石层间的 Ca²⁺,同时水分子层变为一层,为典型钠蒙脱石的结构特征^[15].

3.2 膨润土样品钠化前后的动态加热曲线特征

图 2 为三个矿山膨润土钠化前后样品的 TG-DSC 曲线. 从图 2 中可以看出,三个样品钠化前后均出现了三个明显的吸热效应,分别对应于蒙脱石脱去吸附水与层间水^[16]、脱去结构水和蒙脱石结构层的瓦解^[17-18].

第一个吸热效应主要是由于蒙脱石脱去吸附水和层间水所致,对比各个矿山膨润土样品钠化前后的 DSC 曲线,可以看到三个膨润土原矿在室温~200 °C 有两个吸热谷,第一个吸热谷在 96~109 °C,此外在 171~175 °C 有一个小的吸热谷;而钠化后的样品均只有一个吸热谷,这是因为钙基蒙脱石层间含有两层水分子且 Ca²⁺ 水化能较大,故在加热过程中首先失去吸附水和远离 Ca²⁺ 的层间水分子,然后在 171~175 °C 附近失去与 Ca²⁺ 配位结合的水分子^[19],进一步表明原料样品被成功钠化. WH-G、XY-G 和 ST-G 三个样品第一个吸热效应的温度呈现一定的规律性,即随着层电荷数的增加而升高. 分析原因为:层电荷数越高,说明层间阳离子越多,与之配位的层间结合水随之增多,而层间结合水的脱除温度高于吸附水的脱除温度,因此层电荷数最高的 ST-G 样品第一吸热效应的温度也最高,XY-G 样品居中,WH-G 样品最低. 三个样品在这一阶段造成的质量损失分别为 6.25%、7.70%和 8.75%.

对于钠化后的样品,第二个吸热效应和第三个吸热效应分别对应蒙脱石的脱羟基(结构水)和结构层瓦解^[10],两处吸热效应与蒙脱石的热稳定性相关,吸热谷效应对应的温度越高,蒙脱石的热稳定性越好^[20],三个样品在这两个吸热效应的温度也表现出明显的规律性:WH-G 样品最高,分别为

693 和 921 °C;XY-G 样品居中,分别为 680 和 888 °C;ST-G 样品最低,分别为 614 和 851 °C,随着层电荷数的增加而降低. 这也说明,三个样品的热稳定性 WH-G 最好,XY-G 居中,ST-G 最差.

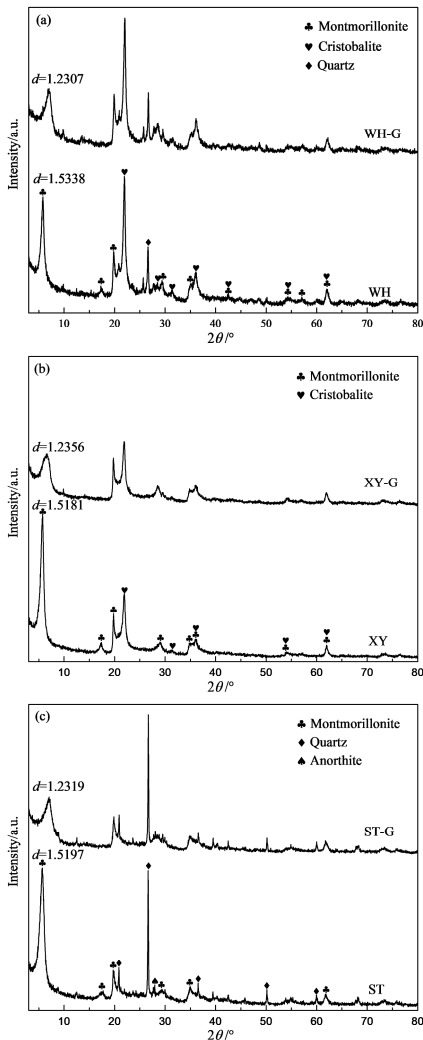


图 1 三个地区膨润土钠化前后 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD patterns of bentonite before and after sodiumization in three regions

3.3 热处理过程中钠化膨润土样品蒙脱石结构变化特征

图 3 为三个矿山膨润土钠化后及其热处理产物的 XRD 图谱. 从图 3 中可以看出,随着处理温度的升高,蒙脱石的 d_{001} 值均呈现下降的趋势,且峰形逐渐宽化、强度逐渐降低,直至完全消失. 根据各样品 XRD 图谱的变化趋势,可将蒙脱石结构和属性变化过程分为如下三个温度段:

(1) 室温~500 °C. 根据 TG-DSC 分析,在这一阶段蒙脱石已全部失去层间水. 但 WH-G 和 XY-G 样品在热处理温度升高至 500 °C、ST-G 样品升高至 400 °C 时,蒙脱石的 d_{001} 值仍能保持 1.25

nm 左右,表明蒙脱石经 400 或 500 ℃ 高温处理后,层间域阳离子仍能吸附环境中水分子进行水化并恢复层间距^[12]. ST-G 样品经高温处理结构恢复原状的能力为三者之中最差.

(2) 500~800 ℃. 根据 TG-DSC 分析,蒙脱石在这一阶段失去结构水. 这表明即使在脱羟基(结构水)之前,高于 500℃ 加热后蒙脱石也不能再吸水回复原来结构,层间距保持在 0.97 nm 左右,为层间阳离子较少的类云母结构^[21]. 加热温度高于 700 ℃,至 800 ℃ 在蒙脱石脱去结构水后仍能保持

TOT 型结构层的连续性和类云母结构.

(3) 800~900 ℃. 根据 TG-DSC 分析,在这一阶段蒙脱石脱去结构水结构层破坏并导致结构坍塌,仅存在方石英的物相. WH-G 和 XY-G 样品中蒙脱石结构被破坏的温度为 900 ℃,而 ST-G 样品在热处理温度为 800 ℃ 时蒙脱石结构已被破坏,此时蒙脱石的特征衍射峰彻底消失.

上述三个阶段,ST-G 样品的发生温度均低于 WH-G 和 XY-G 样品,这也说明 ST-G 样品的热稳定性最差,与 TG-DSC 的分析结果一致.

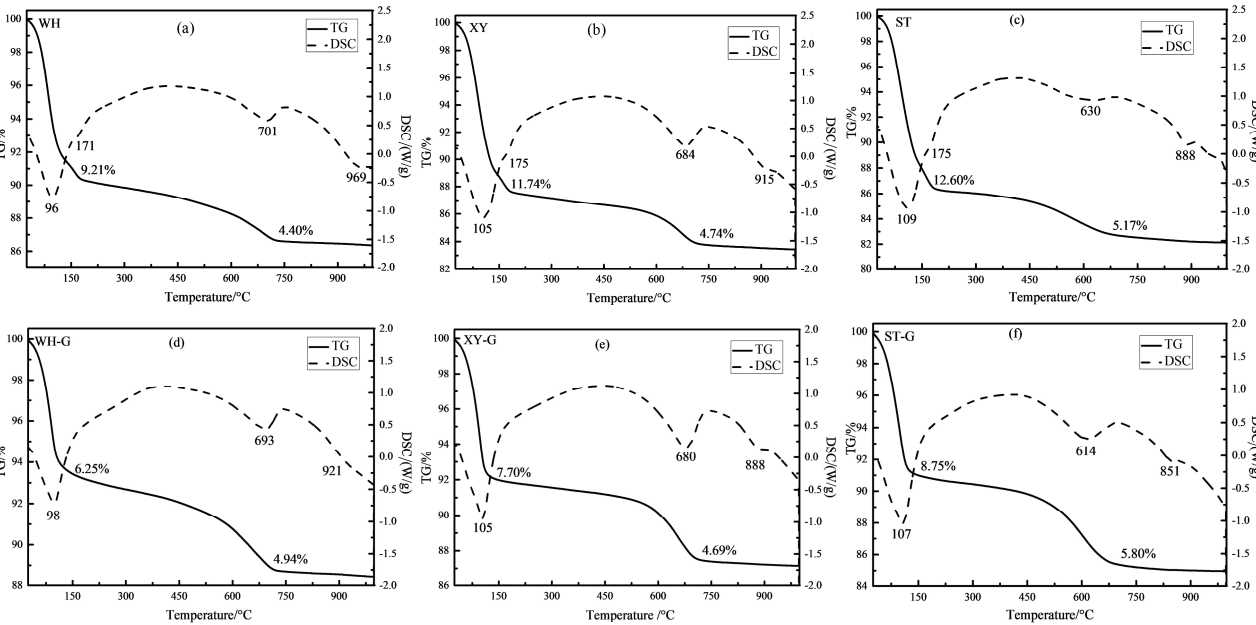


图 2 三个地区膨润土钠化前后的 TG-DSC 图

Fig. 2 TG-DSC spectra of bentonite before and after sodiumization in three regions

3.4 热处理过程中钠化膨润土样品分子振动光谱变化特征

图 4 为三个矿山膨润土钠化后及其热处理产物的 FT-IR 图谱,各峰位指派^[10, 22-23]见表 2. 根据各样品的分子振动光谱变化特征,可将蒙脱石结构和化学成键变化过程分为如下三个温度段:

(1) 室温~500 ℃. 在此温度范围内,蒙脱石中羟基键和水分子的吸收峰并未发生明显的变化,这是因为在此温度范围内蒙脱石失去吸附水和层间水后又吸水回复原结构,结构中化学成键性质并未发生明显的变化. 1 033~1 040 cm⁻¹ 波段和 1 093~1 114 cm⁻¹ 波段分别由蒙脱石中的 Si-O-Si 键和 Si-O 键的伸缩振动引起的,这里的双峰结构是由于蒙脱石层间含有钠离子,钠离子的水化作用不及钙离子,减弱了蒙脱石与层间水分子的氢键作用,从而形成了 Si-O-Si 键和 Si-O 键的双峰振动^[23].

表 2 不同矿山膨润土钠化后样品的红外吸收峰的指派

Tab. 2 Assignment of infrared absorption peaks of the bentonite samples after sodiumization

	WH-G	XY-G	ST-G	归属
吸收峰 位置/cm ⁻¹	3 633	3 629	3 628	羟基键伸缩振动
	3 449	3 449	3 455	H ₂ O 伸缩振动
	1 640	1 640	1 640	H ₂ O 弯曲振动
	1 100	1 093	1 114	Si-O 伸缩振动
	1 040	1 036	1 033	Si-O-Si 伸缩振动
	919	914	913	Al-Al-OH 弯曲振动
	797	797	797	Si-O 伸缩振动
	623	630	628	Si-O-Al 弯曲振动
	525	520	522	Si-O-Mg 弯曲振动

(2) 500~800 ℃. 随着处理温度继续升高,蒙脱石中 Al-Al-OH 的吸收峰逐渐减弱至消失,这是因为蒙脱石开始了脱羟基作用,与各样品在动态加热曲线上的脱羟基温度有很好的对应. 但是,在此

温度范围内, Si-O-Al 键仍存在. 此外, Si-O-Mg 键的吸收峰在热处理温度高于 600 ℃ 时开始向高波数方向移动, 表明蒙脱石虽仍保持 TOT 型结构层, 但其结构已发生变化, 导致了 Si-O-Mg 键吸收峰的迁移^[24-25], 与 XRD 分析结果一致.

(3) 800~900 ℃. 本阶段所有与蒙脱石有关的特征吸收峰均消失, 此时蒙脱石的 Si-O-Si 键和

Si-O 键的双峰振动吸收峰消失, 仅保留石英中 Si-O-Si 键的单峰吸收振动, 说明蒙脱石的层状结构被彻底破坏, 而石英的结构仍保存完整, ST-G 样品在热处理温度为 800 ℃ 时, 蒙脱石的结构已坍塌, 这也说明 ST-G 样品的热稳定性为三者之中最差, 也与 XRD 分析结果一致.

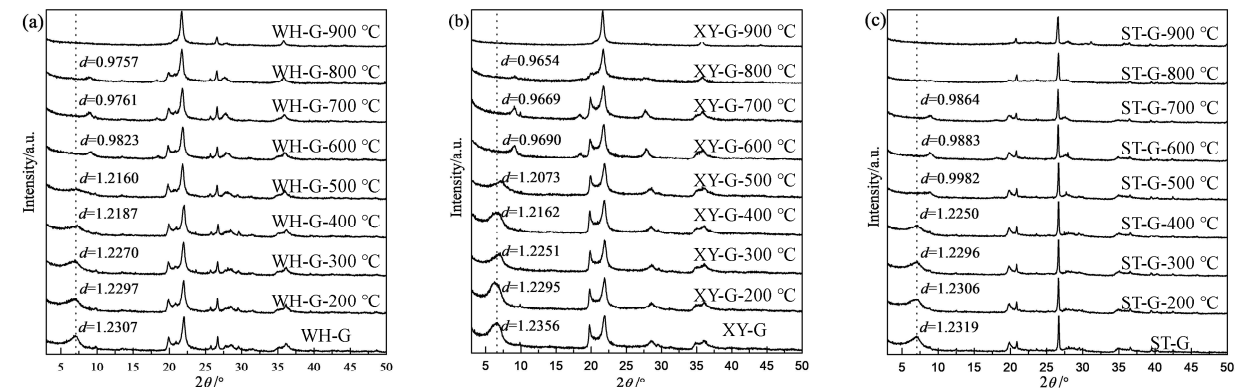


图 3 三个矿膨润土钠化后及其热处理产物的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of sodium bentonites and their heat-treated products

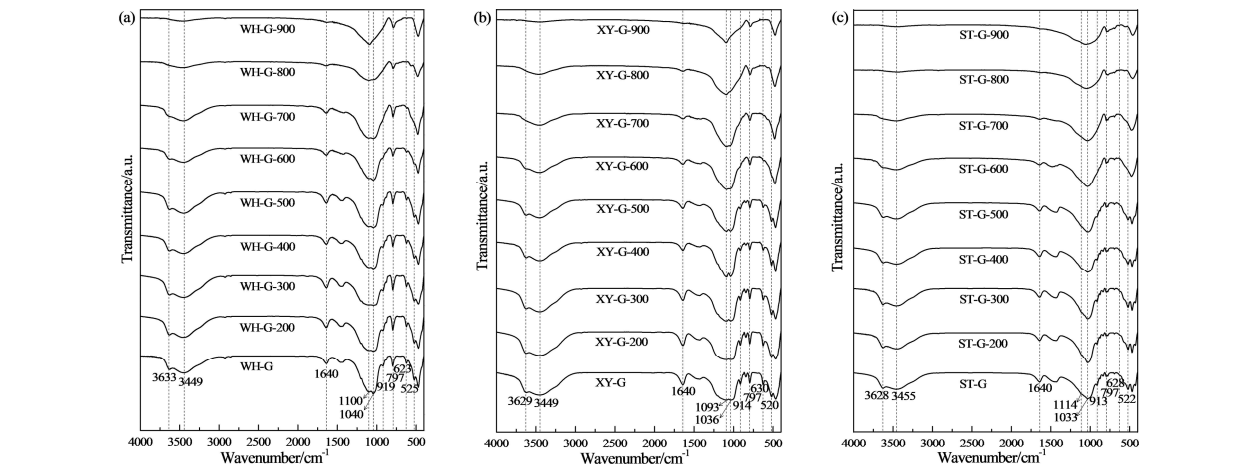


图 4 三个矿山膨润土钠化后及其热处理产物的 FT-IR 图谱
Fig. 4 FT-IR patterns of sodium bentonites and their heat-treated products

4 结 论

通过对钠化后膨润土样品及其热处理产物的结构及分子振动的变化特征进行研究, 得到以下结论: (1) 三个矿山钠化后样品失去吸附水与层间水的温度随各样品层电荷数的增加而增加, 但脱羟基和结构层瓦解的温度却与之相反, 随层电荷数的增加而降低. (2) 三个矿山钠化后样品中的蒙脱石经 400 或 500 ℃ 高温处理后, 层间域阳离子仍能吸附环境中水分子恢复层间距, ST-G 样品经高温处理结构恢复原状的能力为三者之中最差. (3) ST-G 样品在热处理温度为 800 ℃ 时蒙脱石的结构已被

破坏, 此时仅存在石英的物相, WH-G 和 XY-G 样品中蒙脱石的结构被破坏的温度为 900 ℃, 此时仅存在方石英的物相. (4) 三个矿山钠化后膨润土样品, 高温稳定性最好的是 WH-G 样品, XY-G 样品居中, ST-G 样品最差. 表明 WH-G 和 XY-G 样品更适用于高温环境.

参考文献:

[1] Gong Z J, Liao L B, Lv G C, *et al.* A simple method for physical purification of bentonite [J]. Appl Clay Sci, 2016, 119: 294.
[2] 彭同江, 孙红娟, 罗利明, 等. 河南信阳上天梯膨润

- 土的矿物学特征与可控改造性技术研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39: 173.
- [3] 彭同江, 孙红娟, 罗利明, 等. 膨润土的矿物学特征与可控改造技术研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39: 93.
- [4] Agha M A, Ferrell R E, Hart G F, *et al.* Physical properties and Na-activation of Egyptian bentonitic clays for appraisal of industrial applications [J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 131: 74.
- [5] Anh H N, Ahn H, Jo H Y, *et al.* Effect of alkaline solutions on bentonite properties [J]. *Environ Earth Sci*, 2017, 76: 374.
- [6] Beno J B, Vontorova J, Matejka V, *et al.* Evaluation of the thermal resistance of selected bentonite binders [J]. *Mater Tehnol*, 2015, 49: 465.
- [7] Magzoub M I, Nasser M S, Hussein I A, *et al.* Effects of sodium carbonate addition, heat and agitation on swelling and rheological behavior of Ca-bentonite colloidal dispersions [J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 147: 176.
- [8] 周磊. 铸造用钙基膨润土钠化改型及复用性的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [9] Boylu F. Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite [J]. *Appl Clay Sci*, 2011, 52: 104.
- [10] Holtzer M, Bobrowski A, Zymankowska-Kumon S. Temperature influence on structural changes of foundry bentonites [J]. *J Mol Struct*, 2011, 1004: 102.
- [11] 吴平霄. 蒙脱石热活化与微结构变化关系研究[J]. 现代化工, 2004, 24: 100.
- [12] 吴乾荣, 詹庚申. 江宁淳化蒙脱石粘土高温 X 射线衍射研究[J]. 江苏地质, 1988, 13: 47.
- [13] 孙红娟, 彭同江, 刘颖. 蒙脱石的晶体化学式计算与分类[J]. 人工晶体学报, 2008, 37: 350.
- [14] Kaufhold S, Dohrmann R, Stucki J W, *et al.* Layer charge density of smectites-closing the gap between the structural formula method and the alkyl ammonium method [J]. *Clay Clay Miner*, 2011, 59: 200.
- [15] 李鑫, 吴雪兰, 龙红明, 等. 低品质膨润土提质改性技术研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39: 837.
- [16] Boeva N M, Bocharnikova Y I, Belousov P E, *et al.* Determining the cation exchange capacity of montmorillonite by simultaneous thermal analysis method [J]. *Russ J Phy Chem A+*, 2016, 90: 1525.
- [17] Alver B E, Gunal A. Thermal, structural and ethylene adsorption properties of Ag-, Cu- and Fe-modified bentonite from Turkey [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126: 1533.
- [18] Emmerich K, Koeniger F, Kaden H, *et al.* Microscopic structure and properties of discrete water layer in Na-exchanged montmorillonite [J]. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 448: 24.
- [19] Balek V, Beneš M, Málek Z, *et al.* Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2006, 83: 617.
- [20] Ursu A V, Jinescu G, Gros F, *et al.* Thermal and chemical stability of Romanian bentonite [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 106: 965.
- [21] 张晓科, 蔡元峰, 白利娟, 等. 蒙脱石向海绿石转变的“海绿石化”模拟研究[J]. 地质论评, 2017, 63: 471.
- [22] 孙红娟, 彭同江, 刘颖. 蒙脱石红移、蓝移及水化特征的谱学分析[J]. 矿物岩石, 2006, 26: 22.
- [23] 吴平霄. 蒙脱石活化及其与微结构变化关系研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院广州地球化学研究所, 1998.
- [24] Zymankowska-Kumon S, Holtzer M, Olejnik E, *et al.* Influence of the changes of the structure of foundry bentonites on their binding properties [J]. *Mater Sci+*, 2012, 18: 57.
- [25] Calarge L M, Meunier A, Formoso M L L. A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite [J]. *J S Am Earth Sci*, 2004, 16: 187.

引用本文格式:

中文: 秦亚婷, 彭同江, 孙红娟, 等. 高温处理对钠化膨润土蒙脱石结构变化的影响[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 035002.

英文: Qin Y T, Peng T J, Sun H J, *et al.* The effect of high temperature treatment on the structure of sodium bentonite montmorillonite [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2021, 58: 035002.