

## 膨润土制备白炭黑的工艺研究

王雅静,魏 蕾,李娟娟,史忠祥

(沈阳化工大学应用化学学院,辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**黑山膨润土中二氧化硅含量可达71.39%,是制备白炭黑的理想原料。其中主要矿石成分是蒙脱石,蒙脱石是由Si-O四面体和Al-O八面体交替堆积而成,其层间结构非常紧密,Si不易被碱溶出,所以使蒙脱石的结构彻底瓦解是提高白炭黑回收率的关键。本文以黑山膨润土为原料,经硫酸活化,盐酸二次脱杂,碱溶,加酸中和等过程,制得纳米级非晶态二氧化硅。试验着重考察了硫酸浓度及酸溶时间、NaF用量、碱用量及碱溶时间对白炭黑回收率的影响,并利用X射线衍射仪,扫描电子显微镜等对产品的晶体结构及形貌进行表征。最终确定了用膨润土制备白炭黑的较佳工艺条件。

**关键词:**白炭黑;非晶态二氧化硅;回收率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.05.012

中图分类号:TD985 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)05-0050-04

白炭黑即无定形二氧化硅,又称水合二氧化硅,化学式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,它具有化学性质稳定<sup>[1]</sup>,质轻,无毒,熔沸点高,不燃烧,绝缘性好,分散性好,来源广等优点<sup>[2-4]</sup>,因而被广泛用于制造玻璃制品,光学仪器,耐火材料,电子工业,以及塑料,造纸,涂料,油墨,尤其是橡胶行业的助剂<sup>[5]</sup>。我国膨润土矿产资源丰富,矿石储量居世界之首<sup>[6]</sup>。本文以膨润土为原料,经硫酸活化,盐酸二次脱杂,烧碱溶解,加酸中和等工艺过程制备出表面光滑的纳米级非晶态二氧化硅。此法原料来源广泛,工艺条件简单,而且生产的白炭黑回收率较高,为膨润土的开发利用提供了一条有效的途径。

### 1 试验部分

#### 1.1 试验原料及试剂

试验原料:黑山天然钠基膨润土,原矿化学组成见表1。

表1 原矿化学组成/%

Table 1 The chemical composition of the raw ore

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	灼烧
71.39	14.4	1.71	1.52	1.20	<0.1	0.44	1.98	5.25

试验药剂:硫酸、盐酸、氢氧化钠、硫酸钠、无水

乙醇、氟化钠,均为分析纯,试验所用蒸馏水为二次蒸馏水。

#### 1.2 试验装置及仪器

AR2140 电子分析天平、L-600-台式低速离心机、SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵、PHS-3E pH计、DF-101s 集热式恒温加热磁力搅拌器、DF-I 集热式磁力加热搅拌器、101-2 型电热鼓风干燥箱。

#### 1.3 反应机理

(1)蒙脱石层间结构中的金属阳离子主要为铝离子,在合适浓度的硫酸溶液中,蒙脱石主要发生反应: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

蒙脱石中除了钙以外的其他金属氧化物溶于硫酸形成可溶性硫酸盐,由于硫酸钙是微溶物,待第二步盐酸酸化时除去。

(2)硫酸活化过程中加入少量 $\text{F}^-$ , $\text{F}^-$ 与硫酸中的 $\text{H}^+$ 形成HF,其中少量 $\text{SiO}_2$ 溶于HF,加速蒙脱石结构瓦解,发生反应: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3)碱溶过程中, $\text{OH}^-$ 与 $\text{SiO}_2$ 反应生成可溶性硅酸盐,反应式为: $2\text{OH}^- + \text{SiO}_2 = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(4)向水玻璃中加酸中和,可产生白色沉淀,反应式为: $\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3$

收稿日期:2015-04-20

基金项目:辽宁省教育厅项目(05L339)

作者简介:王雅静(1963-),女,博士,教授,主要从事材料物理化学方面的研究。

(5)将得到的硅酸干燥即得白炭黑:  $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

### 1.4 试验流程

将膨润土与一定浓度的硫酸混合,同时加入NaF,油浴加热2 h,固液分离后对固体进行洗涤至中性。再加入一定浓度的盐酸,继续活化1.5 h,抽滤后将滤饼洗涤至中性。向固体中加入NaOH和一定体积的水,碱溶1.5 h。固液分离得到的液体即为水玻璃。向水玻璃中加入电解质NaCl和一定体积的无水乙醇,加水至下层硅酸钠胶粒全部溶解。在恒温水浴下用硫酸中和,一定温度下老化,固液分离后将固体放在100℃干燥箱中干燥,得白炭黑。其工艺流程见图1。



图1 膨润土制备白炭黑的工艺流程

Fig.1 The process of the preparation of white carbon black from bentonite

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸浓度及酸溶时间对白炭黑回收率的影响

膨润土中的主要成分为蒙脱石,其结构是,两片Si-O四面体中夹一片Al-O八面体形成一个基本重复单元,每两个重复单元中夹杂钙、镁、钠等可溶性金属阳离子。酸活化的目的是破坏四面体与八面体的层间结构,使其中的碱金属、碱土金属阳离子和铝离子溶解于酸,  $\text{SiO}_2$  和一些不溶于酸的泥沙作为沉淀析出<sup>[7]</sup>。

图2为酸浓度对白炭黑回收率的影响。由图2可知,随着酸浓度的增大,  $\text{SiO}_2$  的回收率逐渐升高,但当酸的浓度超过45%时,  $\text{SiO}_2$  回收率下降。这可能是由于浓度较大的酸难以电离出  $\text{H}^+$ , 而蒙脱石结构破坏的程度取决于水溶液中  $\text{H}^+$  浓度大小,因此酸浓度超过一定范围会导致白炭黑回收率下降。考虑到白炭黑回收率的最大化,确定较佳酸浓度为45%。

图3为酸溶时间对白炭黑回收率的影响。由图3可知,在保证硫酸浓度为45%时,白炭黑回收率随着酸溶时间的增加而升高,但当酸溶时间超过120 min时,白炭黑回收率增加并不明显,确定酸溶时间为120 min。

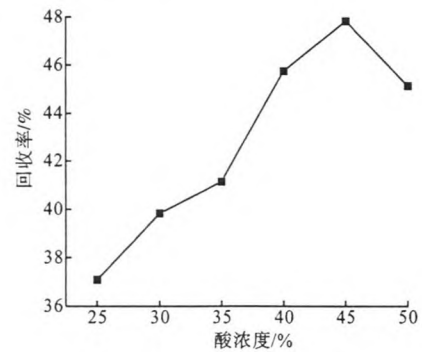


图2 酸浓度试验结果

Fig.2 Test results of acid concentration

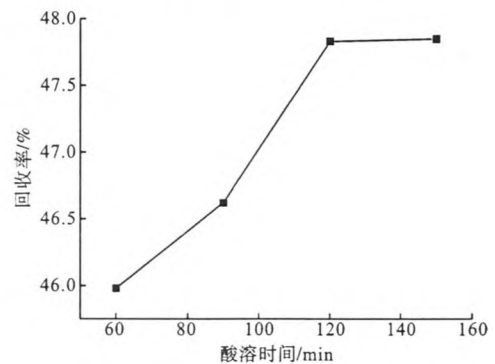


图3 酸溶时间试验结果

Fig.3 Test results of acid time

### 2.2 NaF用量对白炭黑回收率的影响

经过研究发现,在酸溶过程中加入  $\text{F}^-$ , 可使回收率大幅度提高。这是因为  $\text{F}^-$  与Si-O四面体中的硅形成可溶于水的  $\text{SiF}_4$ <sup>[8]</sup>, 使Si-O四面体更容易被破坏,同时也有助于酸进入Al-O层,使蒙脱石结构彻底瓦解。

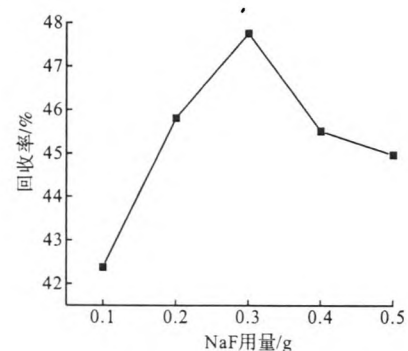


图4 NaF用量试验结果

Fig.4 Test results of NaF dosage

图4为NaF用量与回收率的关系。由图4可知,随着NaF用量的增加,白炭黑回收率出现先增

后减的趋势,即证明硅与氟形成的可溶性  $\text{SiF}_4$  会造成硅损失,白炭黑回收率降低,所以  $\text{NaF}$  的用量不宜过高。当酸浓度为 45% 时,  $\text{NaF}$  的最佳用量为 0.3 g/20 g。

### 2.3 碱用量及碱溶时间对白炭黑回收率的影响

为了制取水玻璃需要用碱溶解酸化得到的滤饼,而产品的质量受水玻璃模数的影响较大,因此碱的用量非常关键。研究表明,制备白炭黑的水玻璃模数在 3.0 ~ 3.5 之间为宜。设膨润土与氢氧化钠的投料比为 1 : m,且两步酸化后的膨润土中二氧化硅的含量为 90% 左右,由化学方程式:  $n\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

可知  $m = w/0.75n$ ,将  $n = 3.0 \sim 3.5$  代入,则膨润土与氢氧化钠的投料比为 1 : 0.34 ~ 0.4。考虑到滤饼水洗的不彻底性,会导致实际消耗  $\text{NaOH}$  的量偏大。

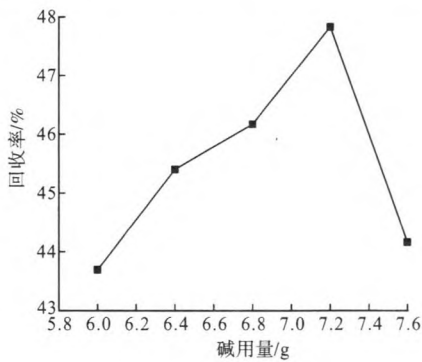


图 5 碱用量试验结果

Fig. 5 Test results of alkali dosage

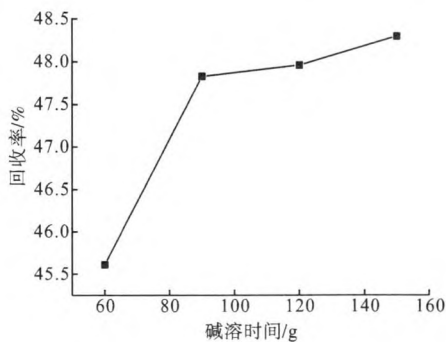


图 6 碱溶时间试验结果

Fig. 6 Test results of alkali time

碱用量和碱溶时间对回收率的影响如图 5 和图 6 所示。由图 5 可知,碱的实际加入量为 7.2g 时,得到的白炭黑回收率最大。所以碱的较佳加入量为 7.2 g/20 g。从图 6 中可以看出,当控制碱的加入量为 7.2 g 时,白炭黑回收率随着碱溶时间的增加而

增加,当时间超过 90 min 时,白炭黑回收率增大不明显,最终确定碱溶时间为 90 min。

## 3 产品表征与分析

### 3.1 白炭黑的 XRD 分析

白炭黑的 X 射线衍射图见图 7。由图 7 可知,白炭黑为宽缓的衍射峰,属非晶态<sup>[9]</sup>。

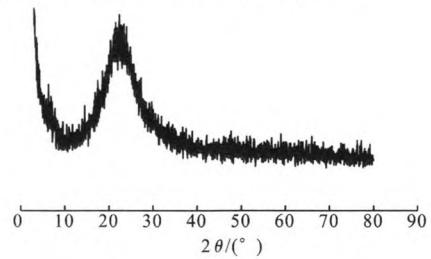


图 7 白炭黑的 XRD 射线衍射

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of white carbon black

### 3.2 白炭黑的形貌分析

图 8 为白炭黑的 SEM 图,由图 8 可见,试验得到的白炭黑粒径均匀,呈球形,平均粒径为 200 nm,达到纳米级别。

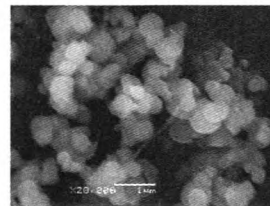


图 8 白炭黑的 SEM 图

Fig. 8 SEM of white carbon black

## 4 结 论

(1) 蒙脱石是由 Si-O 四面体和 Al-O 八面体交替堆积而成,其层间夹杂有可溶性金属阳离子,结构非常紧密,酸活化的过程中加入  $\text{F}^-$ ,与 Si 形成可溶物,有助于蒙脱石结构彻底瓦解,提高白炭黑的回收率。

(2) 黑山膨润土制备白炭黑的较佳工艺条件为:20 g 膨润土中加 100 mL 45% 硫酸,100℃ 活化 2 h,同时加入  $\text{NaF}$  0.3 g。经盐酸二次酸化后得到精制膨润土,向精制膨润土中加  $\text{NaOH}$  7.2 g,蒸馏水 60 mL,100℃ 活化 1.5 h 得到水玻璃。此条件下得到的水玻璃中  $\text{SiO}_2$  含量较高。向水玻璃中加入一定体积无水乙醇、一定质量电解质  $\text{NaCl}$ ,最后加酸中和,老化,干燥。

(3) 酸浓度和 NaF 用量对白炭黑的回收率影响较大。在较佳条件下获得了高回收率的纳米级非晶态白炭黑颗粒。

### 参考文献:

- [1] 张吉清, 管俊芳, 赵云良, 等. 膨润土制备白炭黑的试验及机理研究[J]. 矿业工程, 2009, 29(5): 74-78.
- [2] 周良玉, 尹荔松. 白炭黑的制备、表面改性及应用研究进展[J]. 材料学导报, 2003, 17(11): 56-59.
- [3] 熊剑. 沉淀白炭黑的生成机理[J]. 江西化工, 2004(2): 31-33.
- [4] 卢新宇, 仇普文. 气相法白炭黑的生产、应用及市场分析[J]. 氯碱工业, 2002, 4(4): 1-4.
- [5] 张秀英. 钙基膨润土制备白炭黑的研究[J]. 矿产保护与利用, 2005(6): 21-24.
- [6] 晏全香. 蒙脱石矿物凝胶制备试验及机理研究[J]. 矿业工程, 2008, 28(5): 72-75.
- [7] 赵云良, 管俊芳, 张吉清, 等. 鄂州膨润土制备白炭黑试验研究[J]. 中国矿业, 2010, 19(1): 82-85.
- [8] 汪明银. 利用膨润土制备水合二氧化硅的研究[J]. 矿产保护与利用, 1996(2): 30-32.
- [9] 王国光, 水森, 岳海林, 等. X 射线衍射分析非晶二氧化硅结构及其物化性质的研究[J]. 无机化学学报, 2002(10): 994-995.

## New Process of Preparing White Carbon Black from Bentonite

Wang Yajing, Wei Lei, Li Juanjuan, Shi Zhongxiang

(College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Liaoning, Shenyang, China)

**Abstract:** Heishan Bentonite which contains 71.39% silica is the ideal raw material for preparing white carbon black. The main mineral composition is montmorillonite which is alternately accumulated by Si-O tetrahedron and Al-O octahedron. The structure between its layer is very compact, so it is not easy for alkaline dissolution. Therefore, collapse of the structure of the montmorillonite thoroughly is the key to improve the rate of recovery of white carbon black. Amorphous nano white carbon black was prepared by a process consisting of acid activation, alkali dissolution and acid neutralization. The effects of acid concentration, activation time, NaF dosage, alkali dosage and alkali time on SiO<sub>2</sub> rate of recover were investigated. The product was characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. Based on the test results, the process of producing white carbon black were found.

**Keywords:** White carbon black; Amorphous silica; Rate of recovery

(上接 64 页)

## Research on Leaching of Lead from Zinc Leach Residue in Acidic Calcium Chloride in Media

Wang Le<sup>1</sup>, Mu Wenning<sup>2</sup>, Liu Shaoming<sup>1</sup>, Zhai Yuchun<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinghuangdao, Qinghuangdao, Hebei, China)

**Abstract:** The research is to reduce environmental hazards of lead-bearing zinc leaching residues, and to realize the recovery and utilization of lead valuable resources. In this paper, leaching of lead using acidic calcium chloride solution was proposed. Based on orthogonal design, the L<sub>9</sub>(4<sup>3</sup>) array has been used to arrange the experimental runs in order to maximize lead extraction from zinc leaching residues. The effects of reaction temperature, leaching time, concentration of CaCl<sub>2</sub> aqueous solution and liquid-to-solid ratio (L/S) on extraction rate of lead were investigated. ANOVA was also employed to determine the levels of various influence factors on leaching of lead reaction. Results show that the impact order of reaction factors was L/S > reaction temperature > concentration of CaCl<sub>2</sub> aqueous solution > reaction time with respect to lead recovery. The extraction rates of lead were 93.8% approximately, when the zinc leach residues were leached for 45 min at 80°C with CaCl<sub>2</sub> solution concentration of 400 g/L and L/S of 7 : 1. The lead leaching is realized effectively, and also reduces the burden of the environment.

**Keywords:** Zinc leach residue; Calcium chloride; Orthogonal design; Lead leaching