

由膨润土制取氧化铝晶须试验研究

黄伶俐,于少明,程磊磊,潘晓峰
(合肥工业大学化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:研究了由膨润土制取氧化铝晶须的方法,确定了适宜的工艺路线。通过 XRD、SEM、TG 等手段对前驱体碱式碳酸铝铵及其煅烧产物氧化铝晶须的结构、成分、形貌进行了分析与表征。结果表明,在较佳酸浸条件下,膨润土中的蒙脱石基本被全部分解,其中的铝等可溶性成分溶于酸中,而硅变成了活性二氧化硅与石英等脉石残留在酸浸渣中;酸浸滤液经高锰酸钾氧化沉铁后,铁含量显著降低,除铁率 96% 以上;利用水热合成的前驱体碱式碳酸铝铵晶须,经 900 ~ 1100℃ 温度煅烧 4h 后得到不同晶型的氧化铝晶须,其直径在 500nm 左右,长度约为 10μm,长径比为 20 左右。

关键词:膨润土;碱式碳酸铝铵晶须;氧化铝晶须

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2012)06-0042-04

膨润土是一种层状铝硅酸盐矿物,其主要矿物成分为蒙脱石,化学式为 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_4 \cdot 3H_2O$ 。我国膨润土资源十分丰富,且品质好、分布广,是一种有潜在优势的矿产资源。随着科技进步和现代工业的发展,膨润土每年都有许多新用途被开发出来,如纳米材料、相变储能材料、精细化工产品等^[1-3]。

氧化铝晶须具有高比强度、高比模量和高温抗氧化等优越的综合性能,是高性能复合材料尤其是高温结构陶瓷材料的补强剂之一。随着高温应用陶瓷基和金属基晶须复合材料研究的迅速发展,人类

对高温抗氧化高强晶须的需求日趋迫切,氧化铝晶须合成工艺成为国内外相关领域的热点^[4-6]。

目前,氧化铝晶须的主要合成方法包括 Al-SiO₂ 法^[7]、助溶剂法^[8]、碳热还原法^[9]、水热法^[10] 等。其中,Al-SiO₂ 法是将金属铝和 SiO₂ 粉末混合均匀,然后在氩气条件下进行反应制得氧化铝晶须的方法;助溶剂法是在含氧化铝的物质中加入助熔剂,在一定温度下成长为晶须的方法;碳热还原法是采用含二氧化硅和氧化铝的物料为原料,碳为还原剂,在高温下还原制得单质硅和氧化铝晶须的方法;水热

Phase Analysis of Titanium in the Acidolysis Slag of TZ1[#] and TZ2[#]

TU Wen-zhi¹, LIU Guang-hai²

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China;

2. Institute of Chengdu Minerals and Engineering Lomon Corporation, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The phase analysis of titanium minerals in the acidolysis slag from titanium dioxide by the way of sulfuric acid process can guide the recovery of titanium dioxide in acidolysis slag. In line with the process research, the TiO₂ in the water sample was determined during the course of neutralizing acidolysis slag by water washing, which improved that the soluble salt in the acidolysis slag contains TiO₂. Therefore, the TiO₂ in the soluble salt should be determined when the phase of titanium is analyzed.

Key words: Acidolysis slag; Titanium dioxide; TiO₂ in the soluble salt; Titanium phase

收稿日期:2012-03-31

作者简介:黄伶俐(1986-),女,硕士研究生,主要从事新型功能无机材料的制备工艺与过程技术研究。

法是将含铝原料放入水热釜内恒温处理一段时间得到前驱体,再在一定温度下煅烧制得氧化铝晶须的方法,是较为经济的制备氧化铝晶须的方法。

本研究利用膨润土制取氧化铝晶须,膨润土经酸浸、净化、合成,制得前驱体碱式碳酸铝铵晶须,经高温煅烧再制得氧化铝晶须。不仅降低氧化铝晶须制备成本,而且为我国丰富的膨润土资源深加工开辟一条新途径。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验原料为黄山地区膨润土,其主要矿物成分为蒙脱石(吸蓝量法分析其含量为 85.2%),另有少量石英等。原矿多元素分析结果见表 1。

表 1 膨润土原矿多元素分析结果/%

Table 1 Analysis results of multi-elements of bentonite

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
63.04	17.05	2.04	3.32	0.11	0.19	0.90

1.2 试验步骤

1.2.1 膨润土酸浸

在 40% 硫酸溶液中,按液固比 4 : 1 加入粒度小于 100 μm 的膨润土粉搅拌,在 100℃ 下反应 4h。反应后进行固液分离,洗涤滤饼至近中性,滤液及洗液收集送净化工序,滤饼用于制备硅系列产品。

1.2.2 酸浸液净化

取一定量酸浸滤液,按其中的硫酸量加入氢氧化铝,搅拌,反应至 pH 为 3~4,再按酸浸滤液重量的 1%~3% 加入高锰酸钾和硫酸锰,搅拌,静置过滤,将滤液收集送合成工序,滤饼用于回收锰。

1.2.3 Al₂O₃ 晶须的制备

在一定量净化滤液中,按滤液中氧化铝质量的 2%~3% 加入 PEG2000,待溶解完全后,再按 $n_{\text{氧化铝}} : n_{\text{尿素}} = 1 : 1 \sim 2$ 加入尿素,搅拌至完全溶解,混合物溶液转入水热釜中于 120℃ 恒温水热处理 24h,产物经过滤、洗涤和干燥,得到前驱体碱式碳酸铝铵晶须,前驱体晶须经高温煅烧得到氧化铝晶须。

1.3 分析及表征方法

酸浸液中铁离子浓度较高,采用 EDTA 络合滴定法测定;净化液中铁离子浓度较低,用邻菲罗啉法

光度法测定。利用日本理学 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪对合成样品进行物相分析;利用日本电子 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜观察合成样品的形貌;利用上海精密光学仪器 WRT-3P 型差热分析仪对合成样品进行热分析。

2 结果与讨论

2.1 膨润土酸浸

膨润土原矿及其酸浸渣的 X 射线衍射见图 1。

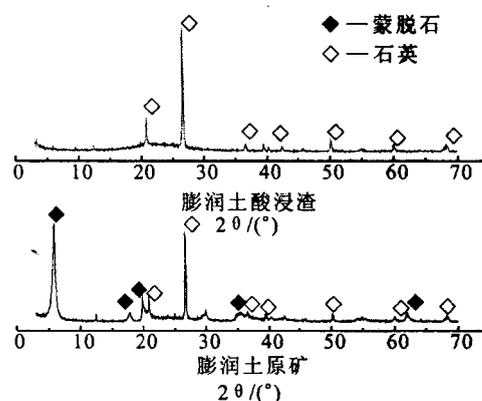


图 1 膨润土原矿及膨润土酸浸渣的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectrum of bentonite raw ore and acid leaching residue

由图 1 可以看出,膨润土原矿主要成分为蒙脱石,另有少量石英等。酸浸后蒙脱石基本被全部分解,其中铝等可溶性成分溶于酸中,而硅变成了活性二氧化硅;石英等脉石不被分解,残留在酸浸渣中。

2.2 酸浸液净化

膨润土酸浸滤液中的主要组分为硫酸铝,另有一定的游离硫酸,及少量 Fe³⁺、Fe²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 等的硫酸盐。其中 Fe³⁺、Fe²⁺ 的存在对后续合成产品的品质有较大影响。因此,为有效去除酸浸滤液中铁杂质,本试验采用高锰酸钾氧化沉淀法除铁。酸浸滤液经高锰酸钾氧化沉铁后,铁含量得到显著降低,除铁率在 96% 以上,达到了深度去除酸浸滤液中铁离子的目的。

2.3 Al₂O₃ 晶须的制备

2.3.1 晶体结构与化学成分分析

制得的前驱体碱式碳酸铝铵及其不同温度下煅烧产物氧化铝的 XRD 图见图 2。其中, a 为 120℃ 水热反应 24h 合成的碱式碳酸铝铵的 XRD 图, b 为碱

式碳酸铝铵经不同温度下煅烧产物的 XRD 图。

图 2-a 与 JCPDS 标准卡片 42-0250 晶体类似, 可以确定该样品的物相为碱式碳酸铝铵, 其结构分子式为 $NH_4 [Al(OOH)HCO_3]$, 属于斜方晶系。XRD 图中强烈的特征峰说明本试验合成了晶化程度很高的碱式碳酸铝铵晶相。

由图 2-b 可知, 碱式碳酸铝铵在 500℃、700℃ 煅烧所得产物主要为无定形相; 900℃ 煅烧产物主要为 $\gamma-Al_2O_3$ 相; 1100℃ 煅烧产物主要为 $\alpha-Al_2O_3$ 相。因此, 前驱体碱式碳酸铝铵煅烧产物的主要组分为 Al_2O_3 , 表明其结构分子式中的 NH_4^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 等组分均被分解为相应的气体。

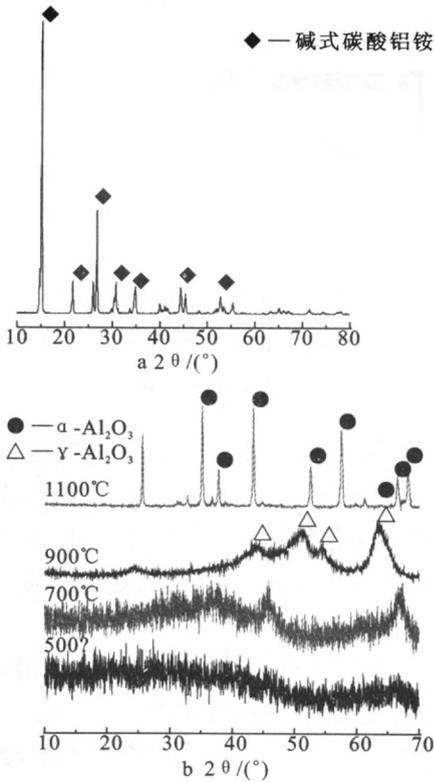


图 2 碱式碳酸铝铵及其不同温度下煅烧产物氧化铝的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectrum of ammonium aluminium carbonate hydroxide and the calcinate of alumina at different temperatures

2.3.2 形貌分析

制得的前驱体碱式碳酸铝铵及其不同温度下煅烧产物氧化铝的 SEM 图见图 3。其中, 图 3-a 为以 PEG2000 为表面活性剂, 经 120℃ 水热反应 24h 所

制得碱式碳酸铝铵晶须的形貌, 图 3-b 为前驱体经 900℃ 煅烧样的形貌, 图 3-c 为前驱体经 1100℃ 煅烧样的形貌。

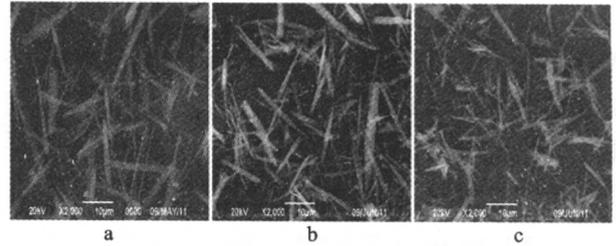


图 3 碱式碳酸铝铵晶须及其煅烧产物氧化铝晶须的 SEM

Fig. 3 SEM image of ammonium aluminium carbonate hydroxide whisker and he calcinate of alumina

由图 3-a 可知, 前驱体碱式碳酸铝铵是晶须形貌, 晶须与晶须之间既无交错又无缠绕。由图 3-b、3-c 可看出, 前驱体经 900℃ 和 1100℃ 煅烧后, 产物仍保持晶须形貌, 其长度约为 10µm, 直径约为 500nm, 长径比约为 20。

2.3.3 热失重分析

105℃ 干燥 2h 后前驱体碱式碳酸铝铵的 TG 图见图 4。

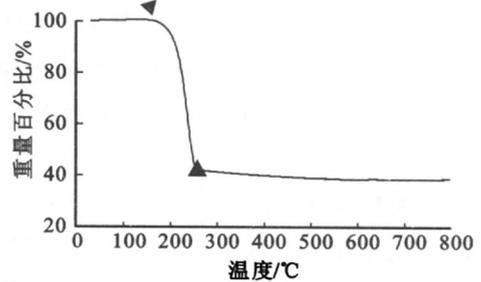
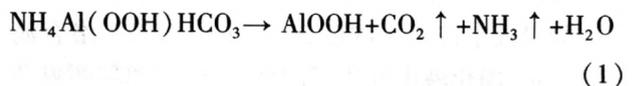
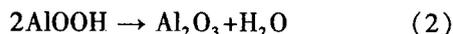


图 4 碱式碳酸铝铵 TG

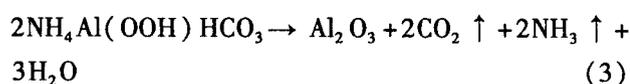
Fig. 4 TG image of ammonium aluminium carbonate hydroxide

从图 4 可知, 碱式碳酸铝铵从 163℃ 开始失重, 失重温度为 163℃ 到 253℃, 失重很快, 总失重为 57.3%。这是因为碱式碳酸铝铵的吸附水的脱除和表面活性剂 PEG2000 的分解, 同时碱式碳酸铝铵发生热分解, 最终得到产物氧化铝晶须。碱式碳酸铝铵分解反应方程式为:





结合(1)和(2),可以确定碱式碳酸铝铵在煅烧过程中的总分解反应方程式为:



3 结 论

1. 试验结果表明,由膨润土制取氧化铝晶须的方法可行。利用该方法制备氧化铝晶须,不仅为膨润土深加工利用开辟了一条新的途径,而且为氧化铝晶须生产提供了一种新的廉价原料。

2. 以 PEG2000 为表面活性剂,采用简单的水热法合成了前驱体碱式碳酸铝铵晶须,经 1100℃ 煅烧可得到长度约为 10μm、直径约为 500nm、长径比为 20 的 α-Al₂O₃ 晶须。

参考文献:

- [1]姜桂兰,张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[2]王新江,雷建斌. 我国膨润土资源概况及开发利用现状

- [J]. 中国非金属矿工业导刊,2010(3):13-15.
[3]于少明,杨保俊,单承湘. 膨润土综合利用新工艺[J]. 矿冶工程,2000,20(1):38-40.
[4]李武. 无机晶须[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[5]Shao G, Yu H J, Zeng W, et al. Synthesis of alpha-alumina nanoribbons; characterization and their morphological evolution [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 1052 - 1055.
[6]汪家铭,孔亚琴. 氧化铝纤维发展现状及应用前景[J]. 高科技纤维与应用,2010,35(4):49-54.
[7]Ng D H L, Yu P, Ma N G, et al. Formation of micron-sized and nanometer-sized single crystal alumina whiskers by displacement reactions [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 1561-1565.
[8]李洁,乃学瑛,边绍菊,等. 一种氧化铝晶须制备方法 [P]. 中国专利:CN101109106A, 2008-01-23.
[9]马文会,余文轴,魏奎先,等. 碳热还原法制备 α-Al₂O₃ 晶须的方法 [P]. 中国专利:CN101974782A, 2011-02-16.
[10]Li J, Li W, Na X Y, et al. Synthesis and formation of alumina whiskers from hydrothermal solution [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45: 177-181.

Experimental Research of Preparation of Alumina Whiskers from Bentonite

HUANG Ling-li, YU Shao-ming, CHENG Lei-lei, PAN Xiao-feng

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui, China)

Abstract: The preparation method of alumina whiskers from bentonite was studied. The appropriate process route was determined. The structure, composition and morphology of ammonium aluminium carbonate hydroxide whiskers and alumina whiskers were analysed and characterized by XRD, SEM and TG. The results showed that in the relatively good acid leaching condition, the montmorillonite in the bentonite was almost decomposed, among which those soluble components such as aluminum were dissolved in the acid and the silicon which was changed into the active silica was maintained in the acid leaching residue with gangues such as quartz. Through iron precipitation by potassium permanganate, the content of iron in the acid leaching filtrate was obviously decreased. The removal rate of iron was more than 96%. Using the hydrothermal synthesis of precursor of ammonium aluminium carbonate hydroxide whisker, at the temperature of 900 ~ 1100 °C, after being calcined for 4h, different crystal structure of alumina whisker could be obtained with the diameter about 500nm, the length about 10μm and the ratio of length to diameter about 20.

Key words: Bentonite; Ammonium aluminium carbonate hydroxide whiskers; Alumina whiskers