

巴拉贡矿区低品位坡缕石粘土的成胶性能探讨

周清¹, 尹琳^{1,2}, 李真¹, 何坤¹

(1. 南京大学地球科学系, 江苏南京 210093; 2. 江苏省凹凸工程技术研究中心, 江苏南京 210093)

摘要: 以改良库布齐沙漠为目的, 结合坡缕石粘土特有的成胶性、吸附性和保水性能, 用巴拉贡矿区的低品位坡缕石粘土进行了粘土成胶性能的研究。结果表明, 在加入聚合物 PAAS 含量相同的条件下(与水的体积比为 0.05 mL/100 mL), 球磨成胶和胶磨成胶的效果较好, 两者的最佳土水比值相近, 约 20~21 g/100 mL, 略高于棒磨成胶的 18 g/100 mL, 远高于均质成胶的 6 g/100 mL。本研究为改良沙漠化土壤提供了新思路, 同时为坡缕石矿物找到了新的应用领域, 拓宽了低品位坡缕石粘土的市场。

关键词: 巴拉贡矿区; 低品位; 坡缕石粘土; 成胶

中图分类号: P579; P578.94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)03-0227-05

A tentative discussion on the gelatination of low-grade palygorskite clays in the Balagong mine

ZHOU Qing¹, YIN Lin^{1,2}, LI Zhen¹ and HE Kun¹

(1. Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Research Center for Engineering and Technology of Attapulgite of Jiangsu Province, Nanjing 210093, China)

Abstract: In order to improve the soil in Hobq desert, this paper has dealt with such characteristics of palygorskite clays as gelatination, water absorbency and water conservation. Using local palygorskite-bearing clays from the Balagong mine, the authors conducted experiments on the formation of colloids, and the results show that the better ways seems to be ball-milling and colloid-milling under the constant condition that the ratio of poly-acrylic acid sodium (PAAS) to water is 0.05 mL/100 mL. In this way, the ratio of soil to water reaches 20~21 g/100 mL, which is higher than that of rod-milling (18 g/100 mL) or churning up (6 g/100 mL). This study has provided a practicable method for desert control and opened up a new vista for the application of barren palygorskite clays.

Key words: Balagong mine; low-grade; palygorskite clays; gelatination

坡缕石为含水的 2:1 型层链状镁质硅酸盐矿物, 在矿物学上属于海泡石族(郑自立等, 1997) 其晶体呈棒状、针状、纤维状(Serratos, 1978; Van and Fripiat, 1979) 理想分子式为 $(Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+})_3Si_8O_{20}(OH)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ (Bradley, 1940)。坡缕石粘土是以坡缕石为主要矿物成分的一种天然非金属矿物粘土, 其开

发始于 20 世纪 70 年代, 至今已经被广泛应用到各个领域。人们根据它特有的流变性能制作胶体泥浆、悬浮剂、触变剂、粘结剂以及增稠剂等(朱振海等, 2003; Neaman and Singer, 2004); 根据它的吸附性能制作除臭剂、助滤剂、净化剂、脱色剂及载体等(Qiu *et al.*, 1995; Garcia *et al.*, 1999a, 1999b; Murray,

收稿日期: 2008-01-02; 修订日期: 2008-02-20

基金项目: 南京大学测试基金资助项目

作者简介: 周清(1983-), 男, 南京大学地球科学系硕士研究生, 主要从事环境矿物学研究, E-mail: zhouq556@163.com; 通讯作者: 尹琳教授, E-mail: yinlin@nju.edu.cn。

2000; Alvarez and Garcia, 2003; 彭书传等, 2004; 刘元法等, 2006); 根据它的催化性能制作催化剂和催化剂载体, 如酸催化剂、丁烯解聚作用和异构化作用催化剂等等 (Melo *et al.*, 2000); 根据它的耐热性能制作 SM 复合硅酸盐保温材料 (郑自立等, 1997); 还可以根据它的耐盐碱性及保水性能制作保水剂 (刘瑞凤等, 2005) 等等。

为了提高坡缕石粘土的上述性能以适应市场需要, 人们在坡缕石粘土的提纯、比表面改性、活化处理等方面做了大量的研究。目前研究和开发的对象主要为高品位或提纯 (高纯度) 改性、活化处理后的坡缕石粘土 (Melo *et al.*, 2002; 汤庆国等, 2004; 熊飞等, 2005; 代伟伟等, 2005), 而在低品位坡缕石粘土的研究和开发方面所做的工作则非常少。笔者利用内蒙古杭锦旗巴拉贡矿区大储量的低品位坡缕石粘土, 尝试在不需要进行提纯和改性的情况下用以改良当地的库布齐沙漠, 研究思路是: 依靠坡缕石粘土自身特有的成胶性、吸附性和保水性等性能, 并结合粘土的化学组成及粒度分布与荒漠化土壤之间的互补性, 用当地的地下水、湖泊水和黄河水等水源将地产粘土制成胶体 (内加入肥料或有机质) 一起铺洒到沙漠土表层, 同时播种固沙植物, 利用固沙植物的生长促使沙漠化土壤的固定。要实现该思路的首要工作是进行低品位坡缕石粘土的成胶性能研究, 以便为后期的工作提供实验依据。

1 实验

1.1 实验原料

实验用的低品位坡缕石粘土 (坡缕石含量为 21.2%~28.1%) 选自内蒙古鄂尔多斯杭锦旗巴拉贡镇东矿区, 当地称之为杭锦 2# 土, 由杭锦旗恒益公司提供。该粘土未经粉碎、研磨和过筛, 主要由粒度为 0.1 mm 以下的颗粒组成 (表 1)。实验用的聚丙烯酸钠 (PAAS) 浓度为 30%, 分子量为 800~2 000。

表 1 坡缕石粘土的颗粒分布

粒度/mm	<0.05	<0.1	<0.5
含量/g	6.48	36.97	47.37
比例/%	1.37	78.05	100

1.2 实验仪器

实验用的仪器为南京大学地球科学系 FJ-200

型高速分散均质机 (功率 200 W, 转速 300~23 000 r/min), QM-SB 型球磨机 (功率 400 W, 转速 1 500 r/min), YL90L-2 型胶磨机 (功率 2 200 W, 转速 3 000~15 000 r/min) 和 XMB Φ 240 \times 300 型棒磨机 (功率 550 W, 转速 90 r/min)。

1.3 实验方法

实验表明, 均质成胶的条件下, 若不加入高分子聚合物 PAAS, 粘土的悬浮颗粒则在数十分钟内开始沉淀, 沉淀的速度较快, 很难形成胶体。因此, 为了提高粘土成胶的性能, 制备胶体时必须加入 PAAS。

实验采用如下的方法制备胶体: 量取水 (体积 > 100 mL) 将 PAAS 与水按一定的体积比 (0.03~0.05 mL/100 mL) 混合, 摇匀; 在水中加入坡缕石粘土, 含量由低到高, 通过改变粘土的加入量来改变土水比值; 然后分别用 ① 均质机以 1 000 r/min 的转速搅拌 5 min, ② 球磨机以 450 r/min 的转速研磨 60 min, ③ 胶磨机以 3 000 r/min 的转速研磨 20 min, ④ 棒磨机以 90 r/min 的转速研磨 60 min 等 4 种方式制胶, 最后将制备的胶体各取 100 mL 放置于试管或量筒中, 观察并记录在 48 h (预计从制备完成到使用所需的时间) 内胶体分层及絮凝的情况。对比这 4 种方式下的成胶效果, 选出适合于本研究的最佳制胶方式。

2 实验结果

2.1 均质成胶

图 1 为利用均质机高速搅拌制胶时, 在 PAAS 加入量与水的比例为 0.05 mL/100 mL (足量) 的条件下, 48 h 后粘土的成胶性能曲线。由图 1 可见, 粘土的成胶性能与加入量成反比关系。当粘土的加入量与水的体积比例小于 4 g/100 mL 时, 成胶性能良好, 胶体与水的体积比可达 95%, 但此时土水比值较

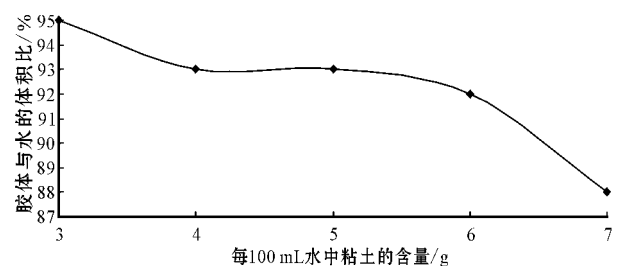


图 1 48 h 后粘土加入量与均质成胶效果的关系

Fig. 1 Relationship of clay dose and colloids made by churning up after 48 hours

低;当加入量介于 $4 \sim 6 \text{ g}/100\text{ mL}$ 时,成胶曲线趋于平缓,胶体所占的比例保持在 $92\% \sim 94\%$ 之间;当加入量大于 $6 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 时,曲线的下降趋势陡增,成胶性能不佳,胶体所占的比例低于 90% 。

图2是粘土加入量为 $6 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 时成胶性能相对于时间的变化曲线,图2中可看出胶体与水的体积比例随时间的增加而递减。到 36 h 时,递减趋势终止,曲线开始接近水平,表明胶体除有较少的沉降和分层外,性能基本上能够保持稳定。由此可见,在 PAAS 加入量与水的比例为 $0.05 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ 的条件下,综合考虑成胶的土水比和胶体的性能,则均质成胶选择的最佳土水比宜为 $6 \text{ g}/100 \text{ mL}$, 48 h 后胶体与水的体积比为 92% 。

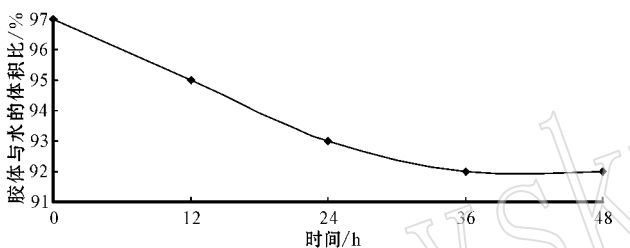


图2 粘土加入量 $6 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 条件下的均质成胶效果

Fig. 2 Effect of colloids made by churning up under the condition of clay dose $6 \text{ g}/100 \text{ mL}$

2.2 球磨成胶

利用球磨机制胶时,在 PAAS 加入量与水的比例为 $0.05 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ 的条件下,综合考虑成胶的土水比和胶体的稳定性能, 48 h 后粘土成胶性能最佳的土水比为 $20 \text{ g}/100 \text{ mL}$, 此时胶体与水的体积比为 92% 。

由图3看出粘土的成胶性能与加入量成正比关系,但随着粘土加入量的增加,成胶性能的增长曲线逐渐变缓;当粘土的加入量与水的体积比例达到 $20 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 时,成胶性能的曲线接近水平,该土水比下,胶体所占的比例随时间的增加而递减(图4);到 36 h 时,递减趋势终止,成胶曲线开始接近水平,胶体与水的体积比为 92% ;此后,曲线继续保持水平趋势,表明胶体除有较少的沉降和分层外,其性能基本上能够保持稳定。

2.3 胶磨成胶

图5为利用球磨机制胶时,在 PAAS 加入量与水的比例为 $0.05 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ 的条件下, 48 h 后粘土的成胶性能曲线。图5中粘土的成胶性能与加入

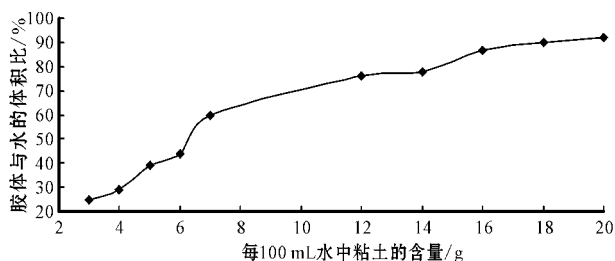


图3 48 h 后粘土加入量与球磨成胶效果的关系

Fig. 3 Relationship of clay dose and colloids made by ball-milling after 48 hours

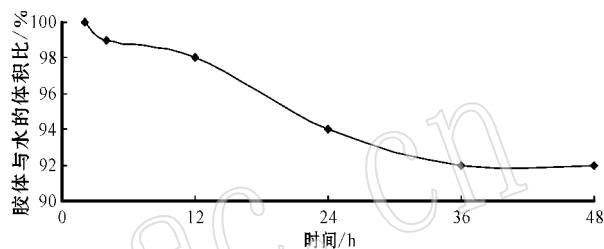


图4 粘土加入量 $20 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 条件下的球磨成胶效果

Fig. 4 Effect of colloids made by ball-milling under the condition of clay dose $20 \text{ g}/100 \text{ mL}$

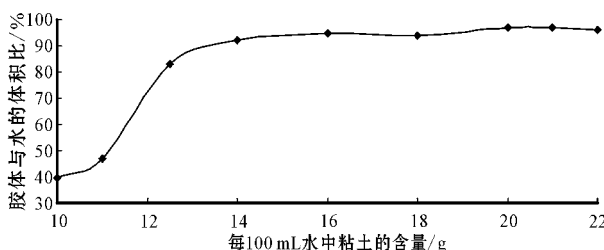


图5 48 h 后粘土加入量与胶磨成胶效果的关系

Fig. 5 Relationship of clay dose and colloids made by colloid-milling after 48 hours

量成正比关系,但随着粘土加入量的增加,成胶性能的增长曲线逐渐变缓;当粘土的加入量与水的体积比例达到 $20 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 时,成胶性能的曲线接近水平,并在 $21 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 后复呈轻微下降的趋势。可见, 48 h 后粘土成胶性能和稳定性能最佳的土水比应为 $20 \sim 21 \text{ g}/100 \text{ mL}$, 这两种土水比下成胶的性能与时间的函数曲线完全一致(图6):开始几小时内加入的粘土能 100% 成胶,随后胶体的含量随时间的增加而递减,到 36 h 时,递减趋势终止,成胶曲线开始接近水平,胶体与水的体积比达 97% ;此后,曲线继续保持水平趋势,表明胶体性能基本上能够保持稳定。

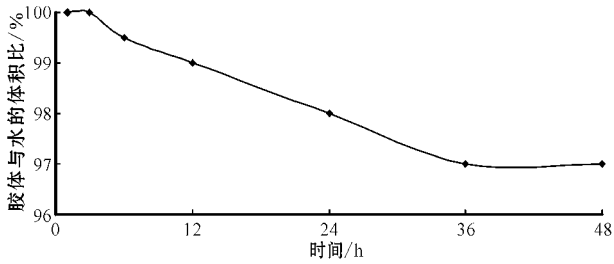


图6 粘土加入量 20~21 g/100 mL 条件下的胶磨成胶效果
Fig. 6 Effect of colloid-milling under the condition of clay dose 20~21g/100 mL

2.4 棒磨成胶

利用棒磨机制胶时,在 PAAS 加入量与水的比例为 0.05 mL/100 mL 的条件下,48 h 后粘土成胶性能和稳定性能最好的土水比为 18 g/100 mL。由图 7 可看出粘土的成胶性能与加入量成正比关系,当粘土的加入量达到 18 g/100 mL 时,成胶性能的曲线接近水平,此时胶体与水的体积比可达 98%。

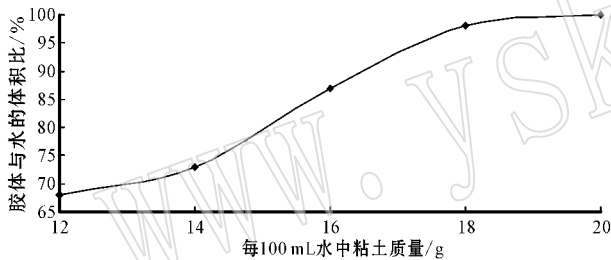


图7 48 h 后粘土加入量与棒磨成胶效果的关系

Fig. 7 Relationship of clay dose and colloid-milling after 48 hours

3 成胶机理探讨及 PAAS 对成胶的影响

均质成胶的机理是依靠均质机内定子和转子间相对高速运动产生的高剪切作用,同时伴随着较强的空穴作用对物料颗粒进行分散、细化、均质。而球磨、胶磨和棒磨的成胶原理相似,均属机械粉碎,该方式依靠高速转动的球、棒的打击,或是依靠固定体和转动体之间产生的机械作用力使固体颗粒遭受强烈的摩擦而破碎分散成细粉体,之后,细粉体在水中依靠自身的吸引力和吸附在其表面的 PAAS 大阴离子间的排斥力形成颗粒间相互支撑的粘土胶体体系(熊飞等,2004)。这种机械作用力远较均质机的剪切作用力强烈,其粉碎粒度较均质机的小得多,一般在 10~25 μm ,最小可至亚微米、纳米级。因而,在

加入分散剂含量相同的条件下,这 3 种方式下样品的成胶性能均远优于高速搅拌,其中以胶磨的效果为佳。

在选用机械粉碎法(球磨、棒磨和胶磨)制胶时,分散剂 PAAS 的加入与否及其加入量对粘土成胶性能的影响随胶体土水比的变化而变化。以球磨条件下的实验结果为例(图 8):在 48 h 后,当粘土加入量与水的比例在超过 6~16 g/100 mL 区间时,相同土水比下胶体的性能(与液体的体积比)与 PAAS 的加入量成正比相关;当该比值超过 16 g/100 mL 时,虽然 PAAS 的加入量不同,但成胶性能的曲线都趋于水平,胶体与水的体积比值较为相近,均接近 100%,可见,此时 PAAS 对成胶的影响不显著。考虑到 PAAS 具有高吸水性能和保水性能(邹新禧,1991),粘土成胶时仍宜适量加入。

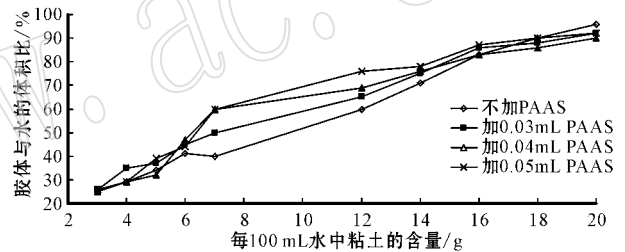


图8 48 h 后 PAAS 对球磨成胶的影响

Fig. 8 Effect of PAAS on colloid-milling after 48 hours

4 结论

应用杭锦 2# 土制备胶体时,在加入 PAAS 与水的比例相同的条件下(均为 0.05 mL/100 mL),综合成胶的土水比和成胶性能来看,球磨成胶和胶磨成胶的效果较好,两者的最佳土水比值相近,约 20~21 g/100 mL,略高于棒磨成胶的 18 g/100 mL,远高于均质成胶的 6 g/100 mL。48 h 后球磨、胶磨条件下制备的胶体含量达 92%~96%。选用机械粉碎法制胶,在上述的土水比下,高分子聚丙烯酸钠(PAAS)的加入量对粘土胶体的性能没有显著的影响。

References

- Alvarez A E and Garcia S A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavily metal polluted soil[J]. Environmental Pollution, 125: 337~344.

- Bradley W F. 1940. The structure scheme of attapulgite[J]. *Am. Mineral*, 25(6): 405~410.
- Dai Weiwei and Liu Yixin. 2005. A study of full hole distribution of modified palygorskite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6): 526~530(in Chinese with English abstract).
- García A S, Alastuey A and Querol X. 1999a. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils[J]. *The Science of Total Environment*, 242: 179~188.
- García A S, Alvarez A A and Junenez O B. 1999b. Sorption of heavy metals from industrial wastewater by low cost mineral silicates(Palygorskite, Smectite)[J]. *Clay Minerals*, 34: 469~478.
- Liu Ruifeng, Zhang Junping and Wang Aiqin. 2005. Water absorbency and its influence factor of PAM-atta super-absorbent composite[J]. *Transactions of the CSAE*, 21(9): 47~50(in Chinese with English abstract).
- Liu Yuanfa, Huang Jianhua and Wang Xingguo. 2006. Adsorption of chlorophyll and carotene on attapulgite, montmorillonite and activated carbons from soft oil[J]. *J. Mineral Petrol*, 26(3): 12~15(in Chinese with English abstract).
- Melo D M A and Ruiz J A C. 2002. Preparation and characterization of lanthanum palygorskite clays as acid catalyst[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 344: 352~355.
- Melo D M A, Ruiz J A C, Melo M A F, et al. 2000. Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38(2~3): 345~349.
- Murray H H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. *Applied Clay Science*, 17: 207~221.
- Neaman A and Singer A. 2004. Possible use of the Sacalun(Yucatan) palygorskite as drilling mud[J]. *Applied Clay Science*, 25(1~2): 121~124.
- Peng Shuchuan, Huang Chuanhui, Chen Tianhu, et al. 2004. The adsorption of Zn^{2+} on palygorskite and the optimization of the adsorption technological condition[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 23(3): 282~286(in Chinese with English abstract).
- Qiu Z, Zhang Y and Fang Y Q. 1995. Removal of oil from concentrated wastewater by attapulgite and coagulant[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 30: 89~99.
- Serratos J M. 1978. Surface properties of fibrous clay minerals(palygorskite and sepiolite), developments in sedimentology[J]. *International Clay Conference*, 27: 99~109.
- Tang Qingguo, Shen Shangyue and Hu Shan. 2004. Purification and modification of palygorskite and its application in NBR[J]. *China Rubber Industry*, (8): 467~471(in Chinese with English abstract).
- Van O H and Fripiat J J. 1979. *Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals*[M]. Oxford: Pergamon Press, 343.
- Xiong Fei, Yin Lin, Cai Yuanfeng, et al. 2004. Research on production techniques of colloidal grade attapulgite clay[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (2): 42(in Chinese with English abstract).
- Xiong Fei, Yin Lin, Cai Yuanfeng, et al. 2005. Quantitative analysis of X-ray diffraction for palygorskite within attapulgite clay[J]. *Geological Journal of China Universities*, 11(3): 453~458(in Chinese with English abstract).
- Zheng Zili, Song Mianxin and Yi Facheng. 1997. Palygorskite in China[M]. Beijing: Geology Press, 94~113(in Chinese).
- Zhu Zhenhai, Li Yulin and Guo Qingzhong. 2003. Study on high viscosity gelatin and relativity of technic parameters[J]. *Non-Metallic Mines*, 26(5): 1~4(in Chinese with English abstract).
- Zou Xinxi. 1991. *Super-Strong Water Absorbent*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).

附中文参考文献

- 代伟伟, 刘义新. 2005. 改性坡缕石粘土的全孔分布研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(6): 526~530.
- 刘瑞凤, 张俊平, 王爱勤. 2005. PAM-atta 复合保水剂的保水性能及影响因素研究[J]. *农业工程学报*, 21(9): 47~50.
- 刘元法, 黄健花, 王兴国. 2006. 凹凸棒石、膨润土和活性炭吸附油中色素的研究[J]. *矿物岩石*, 26(3): 12~15.
- 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 2004. 坡缕石对 Zn^{2+} 的吸附性能及吸附工艺条件优化研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 23(3): 282~286.
- 汤庆国, 沈上越, 胡珊. 2004. 坡缕石提纯和改性及其在 NBR 中的应用研究[J]. *橡胶工业*, (8): 467~471.
- 熊飞, 尹琳, 蔡元峰, 等. 2004. 胶体级凹凸棒石粘土的生产工艺研究[J]. *矿产综合利用*, (2): 42.
- 熊飞, 尹琳, 蔡元峰, 等. 2005. 凹凸棒粘土中坡缕石的内标法 X 衍射定量分析研究[J]. *高校地质学报*, 11(3): 453~458.
- 郑自立, 宋绵新, 易发成, 等. 1997. *中国坡缕石*[M]. 北京: 地质出版社, 94~113.
- 朱振海, 李玉林, 郭庆忠, 等. 2003. 高粘度凝胶及粘度值与技术参数相关性研究[J]. *非金属矿*, 26(5): 1~4.
- 邹新福. 1991. *超强吸水剂*[M]. 北京: 化学工业出版社.