

建平膨润土的提纯工艺探索及其表征

林 涛, 任建晓, 殷学风, 李 雪, 李 杰

(陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 采用湿法工艺对辽宁低品位钙基膨润土进行提纯, 研究了分散剂的类型以及用量、液固比、离心时间、离心速度以及膨润土温度对蒙脱石含量的影响, 并通过 X-射线衍射对原土及提纯土的结构进行了表征。结果表明, 建平膨润土最佳提纯条件为: 分散剂用量 0.5%、最佳液固比 12、离心时间 9 min、离心速度 2 500 r/min、膨润土温度 60℃。最佳条件下蒙脱石含量可以提高到 92% 以上。

关键词: 膨润土, 提纯, 蒙脱石含量, 表征

中图分类号: P619.25⁺5; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)03-0401-04

An exploration of the purification of Jianping bentonite and its characterization

LIN Tao, REN Jian-xiao, YIN Xue-feng, LI Xue and LI Jie

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this paper, the low grade Ca-bentonite from Liaoning was taken as the object of the study and the wet processing technology of purification was employed. The influence of such factors as the type and dosage of dispersants, the liquid-solid ratio, the speed of centrifugation, the time of centrifugation and the temperature of bentonite on the content of bentonite was determined. The characterization of original soil and the purity of bentonite were tested by the X-ray diffraction photographs. The experiments show that the best conditions for purification are as follows: the concentration of dispersant is 0.5%, the liquid-solid ratio is 12, the time of centrifugation is 9 min, the speed of centrifugation is 2 500 r/min, and the temperature of bentonite is 60℃. The purity of montmorillonite can be raised up to over 92% after purification.

Key words: bentonite; purification; content of montmorillonite; characterization

膨润土以其产地“Fort Benton”而得名(姜桂兰等, 2005)。它是以蒙脱石(也称微晶高岭土)为主要成分的 2:1 型层状硅酸盐粘土矿物, 在两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体(孙喜房等, 2006)。化学式为 $Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 \cdot 3 H_2O$ 。我国膨润土资源丰富, 据统计目前已探明储量近 80 亿吨, 品种多, 分布广泛, 是一种具有潜在优势的矿产资源, 开发利用前景非常广泛。膨润土作为优良的粘结剂、吸附剂、催化剂、增稠剂、触变剂、脱色剂等广泛应用于各行各业(例如冶金、石油、化工、制药、造纸等领域)。随着

国民经济的快速增长和循环经济体系的建立, 市场对高品位膨润土需求上升趋势明显, 对低品位膨润土的提纯及深加工的应用研究迫在眉睫。

天然膨润土中除含蒙脱石外还有一定的石英、长石、云母等脉石矿物, 从而影响了膨润土的性能, 因此应用时常对其进行提纯改性。通过离子交换可以改变蒙脱石层间可交换阳离子的种类, 以达到改善蒙脱石或提高膨润土物化性能的目的(周佳荣等, 2007)。对于原矿中蒙脱石的含量在 30% ~ 80% 的低品位膨润土往往采用湿法提纯(杨有学,

收稿日期: 2012-12-14; 修订日期: 2013-03-06

作者简介: 林 涛(1974-), 男, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向为造纸新技术、特种纸以及膨润土改性及其应用, E-mail: lin.tao.ppt@gmail.com; 通讯作者: 任建晓, E-mail: ren346643745@163.com。

1991),其原理是根据斯托克斯定律,利用膨润土具有良好的分散性以及蒙脱石的粒径较小来达到提纯的目的。由于不同产地的膨润土提纯工艺有差别,因而很有必要对其进行提纯工艺的优化。本实验的原土来自辽宁建平,目前关于地区膨润土的提纯工艺研究还未见有报道,因而很有必要对其进行研究,以提高该地区的膨润土利用率。建平天然膨润土中蒙脱石的含量约为 74%,因而采用湿法提纯。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

原料:天然膨润土(取自辽宁建平,经磨碎后粒度 <200 目),其理化性能见表 1。

表 1 膨润土的物理性质

Table 1 Physical properties of natural bentonite

膨胀容	pH 值	胶质价	吸蓝量	阳离子交换量
10.36 mL/g	8.6	19.26 mL/3g	37.64 g/100 g	64.53 mmol/100g

试剂:1 mol/L 盐酸溶液、1% 焦磷酸钠溶液、0.2% 亚甲基蓝溶液、50% 乙醇溶液、0.1 mol/L 氯化铵溶液+乙醇溶液、0.1% 酚酞指示剂、35% 中性甲醛、氧化镁、硅酸钠、六偏磷酸钠。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器与方法

仪器:电热恒温水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司)、恒温鼓风干燥箱(陕西天美科学仪器有限公司)、LD4-2A 低速离心机(北京医用离心机厂)、X 射线衍射仪(日本理学公司 D/max 2200PC)、RW20 数显型顶置式搅拌器(IKA® 公司)。

方法:取 80 g 天然膨润土加入到蒸馏水中配成一定液固比的矿浆,再加入一定量的分散剂,在恒温水浴锅中搅拌 30 min 后,静置 20 min,倒出上层泥浆,去除下层粗渣,在一定的转速下离心一段时间,将上清液过滤、烘干,研磨过 200 目,用吸蓝量法测定蒙脱石的含量。

1.2.1 吸蓝量的测定

取 0.200 0 g 试样于装有 50 mL 蒸馏水的锥形瓶中,摇动,使试样在水中充分散开。加入 1% 焦磷酸钠溶液 20 mL,摇匀后微热 5 min,自然冷却至室温。用 0.2% 亚甲基蓝标准溶液滴定,开始时依次滴加 5 mL,逐次缩小,快到终点时,每次滴加 0.5~1 mL,摇晃 15~20 s,用直径为 2.5~3 mm 的玻璃棒蘸 1 滴试液于中速定量滤纸上,当观察到中央深蓝色斑

点周围出现浅绿色晕环时,再摇 30 s,蘸一滴试液于滤纸上,若浅绿色晕环仍不消失,即为滴定终点。记下消耗亚甲基蓝的体积 V (mL), $V \times 0.002$ g 即为试样吸附亚甲基蓝量(于震宗等,2005)。

吸蓝量= $(V \times 0.002 \text{ g} \times 100) / m$ 式中, m 为试样质量,单位 g。蒙脱石的含量(%)=吸蓝量/0.442。此计算公式为经验公式(金永铎等,2004),具有一定的局限性,一般仅在蒙脱石含量大于 70% 的情况下较为适用,并用它来评价提纯效果的好坏。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的选择

取一定量的天然膨润土加蒸馏水配成液固质量比为 1X(g/g) 的浆料,选六偏磷酸钠、焦磷酸钠和硅酸钠作为分散剂,考察分散剂用量对提纯效果的影响,如图 1 所示。可见,六偏磷酸钠对膨润土提纯的效果明显好于其他两种分散剂,且最佳的用量为 0.5% (以膨润土质量为基准)。

2.2 膨润土的提纯

2.2.1 分散剂加入量对膨润土提纯效果的影响

将 80 g 天然膨润土配成液固比为 12 的矿浆,加入一定的六偏磷酸钠,60°C 搅拌 30 min,2 500 r/min 离心分离 9 min,得分散剂与蒙脱石含量的关系曲线如图 2 所示。可见随着六偏磷酸钠用量的增加,蒙脱石的含量也在增加,当六偏磷酸钠的用量超过了 0.5% 时,蒙脱石的含量会下降,这是因为过量的六偏磷酸钠电离出大量的 Na^+ ,使部分粘土发生螯合作用从而影响提纯效果。因此选分散剂的加入量为 0.5% 较合理。

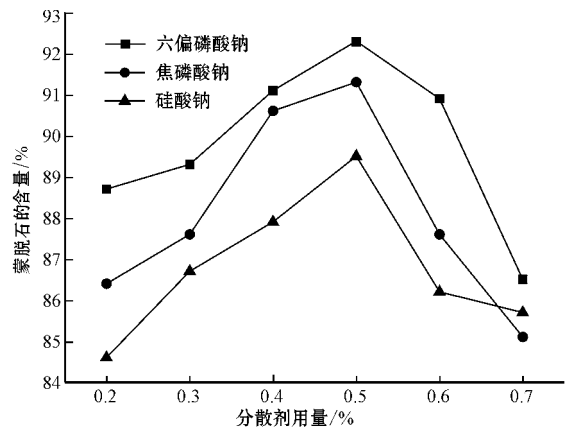


图 1 分散剂种类及用量与蒙脱石含量的关系
Fig. 1 The relationship between the type and dosage of dispersants and the purity of montmorillonite

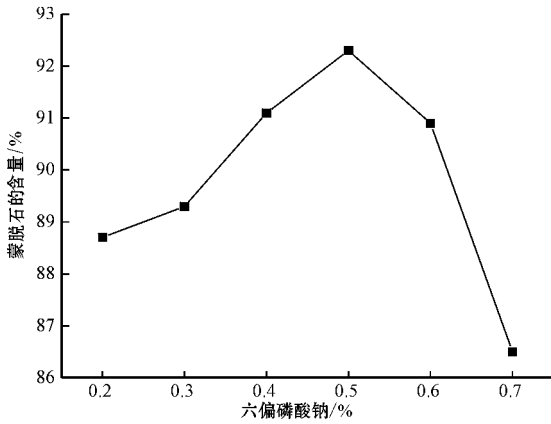


图 2 六偏磷酸钠用量与蒙脱石含量的关系

Fig. 2 The relationship between the dosage of dispersants and the purity of montmorillonite

2.2.2 液固比对提纯效果的影响

将 80 g 天然膨润土配成一定液固比的矿浆,加入 0.5% 的分散剂,60℃ 搅拌 30 min,2 500 r/min 离心分离 9 min,得液固比与蒙脱石含量的关系曲线,如图 3 所示。可以看出,蒙脱石的含量随着液固比的增加而增加。这是因为较多的水分条件下,蒙脱石比较容易分散成细小的颗粒,有利于将包裹在膨润土卡片式房屋结构中的细小杂质进一步分离(黎铨海等 2000; Tong *et al.*, 2008),从而达到较好的提纯效果。当液固质量比超过 12 时,蒙脱石的含量会有所下降,这是因为水分过多增加了固液分离的难度,因此液固比选 12 较为合宜。

2.2.3 离心转速对提纯效果的影响

在液固比为 12、含 80 g 膨润土的矿浆中加入 0.5% 的分散剂,60℃ 搅拌 30 min,离心分离 9 min,得

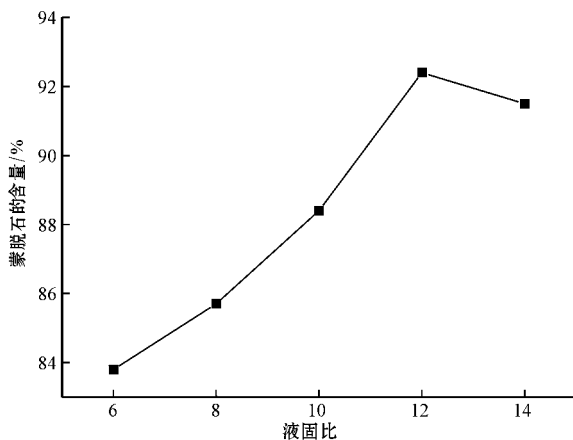


图 3 不同液固比与蒙脱石含量的关系

Fig. 3 The relationship between different ratios of liquid-solid and purities of montmorillonite

离心转速与蒙脱石含量的关系如图 4 所示。蒙脱石的含量随着转速的增加而增加,因为较快的转速能够将密度大于膨润土的颗粒有效分离。但是速度过高会使能耗增加,所以选 2 500 r/min 的转速较为合适。

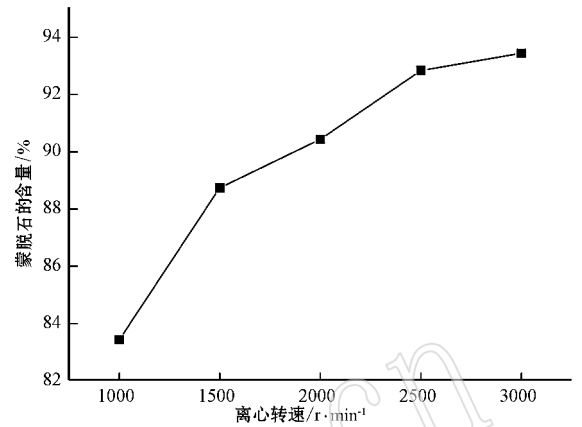


图 4 不同离心转速与蒙脱石含量的关系

Fig. 4 The relationship between different speeds of centrifugation and purities of montmorillonite

2.2.4 离心时间对提纯效果的影响

在矿浆中加入分散剂,60℃ 下搅拌 30 min,以 2 500 r/min 的转速离心一定时间,考察不同离心时间对蒙脱石含量的影响,如图 5 所示。可以看出随着离心时间的增加,蒙脱石的含量随之增加,但当离心时间超过 9 min 时,蒙脱石含量增加的幅度明显变缓,且较长的离心时间会使能耗增大,故选 9 min 较为合适。

2.2.5 温度的影响

将加入分散剂的矿浆在不同温度下搅拌后离心分离,考察温度对蒙脱石含量的影响,其关系曲线如图 6 所示。随温度的升高蒙脱石的含量随之增加,

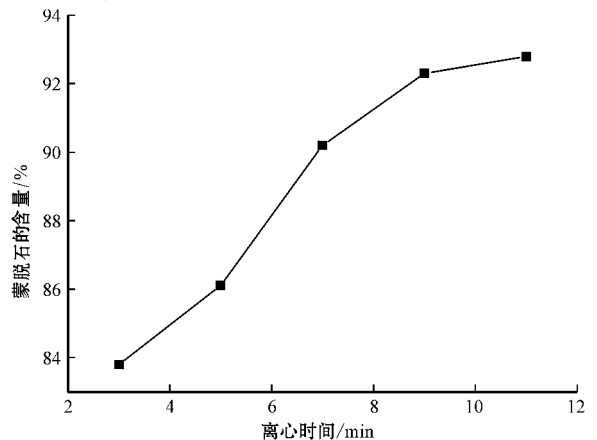


图 5 不同离心时间与蒙脱石含量的关系

Fig. 5 The relationship between different time spans of centrifugation and purities of montmorillonite

但当超过 60℃ 后,蒙脱石的含量基本不再增加了。根据化学反应动力学原理,一般规律是反应体系温度升高,反应速度加快。因此,在天然膨润土提纯过程中,随着温度的升高,加速了细小杂质与膨润土的分,当温度升高到 60℃ 后,一部分水分蒸发,矿浆的黏度增大,这就使得剩余的细小杂质很难与膨润土脱离开来,另外,温度过高会增加能耗,相应的增加成本。因此选择 60℃。

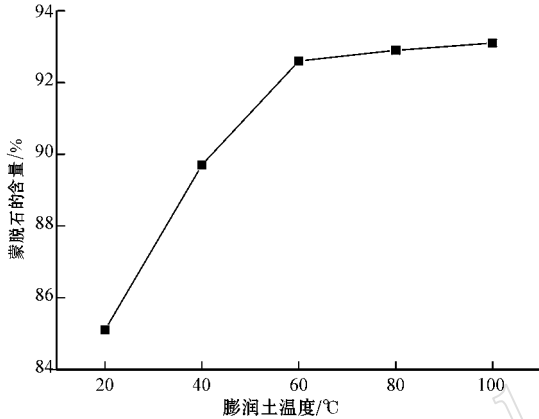


图 6 不同膨润土温度与蒙脱石含量的关系

Fig. 6 The relationship between different temperatures and purities of montmorillonite

2.3 膨润土的 XRD 分析

天然膨润土与提纯后的膨润土的 XRD 图谱如图 7 所示。可见蒙脱石的 $d(001)$ 层间距由 1.582 53 nm 降到了 1.466 94 nm,同时峰形由瘦高变成了矮胖,说明膨润土晶体结构和晶粒大小发生了变化,从而使得蒙脱石的结晶度变差,晶粒变小。跟原土相比较,杂质矿物特征衍射峰明显减少且强度低,说明蒙脱石的含量得到了提高,表明本实验方案有较好的提纯效果。

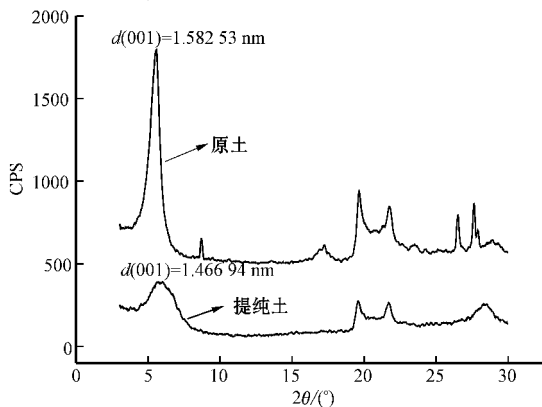


图 7 原土与提纯膨润土的 XRD 图

Fig. 7 XRD diagram of original bentonite and purified bentonite

3 结论

(1) 实验表明:辽宁建平膨润土的最佳提纯工艺为六偏磷酸钠用量为 0.5%、液固比 12、离心时间 9 min、离心转速为 2 500 r/min、膨润土温度为 60℃。提纯后的膨润土蒙脱石的含量达到了 92% 以上。

(2) 提纯膨润土的理化性能:膨胀容为 44.56 mL/g、pH 值为 8.7、胶质价为 42.65 mL/(3g) 吸蓝量为 56.42 g/100 g、阳离子交换量为 78.68 mmol/100 g 跟原土相比,提纯后的膨润土的理化性能都有了一定的提高,为进一步膨润土改性奠定了基础。

References

- Jiang Guilian and Zhang Peiping. 2005. The Processing and Application of Bentonite[M]. Chemical Industry Press (in Chinese).
- Jin Yongduo and Dong Gaoxiang. 2004. Handbook of Ore Properties and Composition Analysis Method of Nonmetal[M]. Science Press, 11 (in Chinese).
- Li Xuanhai, Huang Zuqiang, Pan Liuping, et al. 2000. Researches on the technology of purification of Ningming bentonite by means of wet-way[J]. Industrial Minerals & Processing, (11): 5~8 (in Chinese with English abstract).
- Sun Xifang, Li Chun, Dang Yanyan, et al. 2006. Effects of modified bentonite on proteins and pigments during clarification of red wine[J]. Food Science, 27(8): 148~151 (in Chinese with English abstract).
- Tong Junmao, Wu Zhansheng, Li Chun, et al. 2008. Adsorption Kinetics of beta-carotene and chlorophyll from model oil solutions onto acid activated bentonite[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(2): 270~276.
- Yang Youxue. 1991. Separation and purification of bentonite in water[J]. Chemical Mining Technology, 20(1): 35~36 (in Chinese).
- Yu Zhenzong and Huang Tianyou. 2005. Review on the development of methylene blue test[J]. Molding Materials, (1): 1~5 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiarong, Yi Facheng and Hou Li. 2007. Study status on sodium-modified method of Ca-bentonite[J]. China Mining Magazine, 16(3): 84~87 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 姜桂兰,张培萍. 2005. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社.
- 金永铎,董高翔. 2004. 非金属矿石性能测试和成分分析方法手册[M]. 北京:科学出版社, 11.
- 黎铨海,黄祖强,潘柳萍,等. 2000. 宁明膨润土湿法提纯工艺研究[J]. 化工矿物与加工, (11): 5~8.
- 孙喜房,李春,党艳艳,等. 2006. 改型膨润土对红葡萄酒澄清过程中蛋白质和色素的影响[J]. 食品科学, 27(8): 148~151.
- 杨有学. 1991. 膨润土在水介质中的分选提纯[J]. 化工矿山技术, 20(1): 35~36.
- 于震宗,黄天佑. 2005. 膨润土吸蓝量测试方法回顾[J]. 造型材料, (1): 1~5.
- 周佳荣,易发成,侯莉. 2007. 钙基膨润土的钠化改型方法研究[J]. 中国矿业, 16(3): 84~87.