

药用级蒙脱石的提纯研究与表征

胡爱连^{1,2}

(1. 佛山地质局, 广东 佛山 528000; 2. 飞来峰非金属矿物材料有限公司, 广东 四会 526241)

[摘 要] 对某钙基膨润土进行物理提纯试验, 确定湿法提纯有利于得到高纯度蒙脱石。车间采用二次旋流分力分级法提纯得到了蒙脱石含量 $\geq 95\%$ 的提纯精矿, 通过物理化学性能测试、XRD、电镜等表征, 该提纯土达到了医药蒙脱石要求。

[关键词] 蒙脱石; 提纯; 二次旋流; 药用级蒙脱石
[中图分类号] O65 [文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2010)11-0233-04

Medicinal Grade Montmorillonite of Purification and Characterization

Hu Ailian^{1,2}

(1. Foshan Geologic Branch, Foshan 528000;
2. Feilaifeng Nonmetal Mineral Material Co., Ltd., Sihui 526241, China)

Abstract: After a calcium base bentonite on physical purification experiment, we were sure that wet purification can get high purity montmorillonite. The second workshop hydrocyclone component classification method purification got montmorillonite content of 95 %. Basally studied and experiment it by physical and chemical properties testing, XRD, SEM, purification soil achieved pharmaceutical montmorillonite requirements.

Keywords: montmorillonite; purification; second hydrocyclone; pharmaceutical montmorillonite

随着制剂工业的飞速发展, 人们逐渐认识到开发一个优良的辅料其意义不亚于开发一种新的药物。中药作用效果迟缓, 西药副作用大, 因此纯天然矿物药研究日益成为热点^[1-2]。蒙脱石粘土矿物, 由于具有优良的膨胀性、吸附性、悬浮性、触变性和离子交换性等, 使其作为制剂辅料, 具有乳化、增稠、助悬、吸附等功能, 是优良的药用辅料^[3]。该类矿物纯度越高, 性能越优越, 经济价值越高。近年来, 国内外有关蒙脱石矿物的药用研究趋增多, 蒙脱石矿物更被专家称为世界稀有的“万能材料”, 可广泛应用于食品添加剂、妆品工业等领域, 其中附加值最高的是用于医药^[4]。膨润土提纯出的蒙脱石作为一种对人体毒副作用小, 疗效或辅助效果明显的天然矿物药物和药物辅料, 其应用前景和市场价值具有很大潜力。用于医药的蒙脱石需要高纯度和很低的有毒元素含量, 但是自然开采的膨润土纯度不高, 不能满足化工、医药、日化等领域的纯度要求^[5]。文章选用公司膨润土原矿进行提纯, 得到膨润土精矿, 其蒙脱石含量 $>95\%$, 经过一系列测试表征, 提纯后不含方石英等有毒元素, 各方面指标均达到医药蒙脱石的国家标准。

1 实验原料

试验选用国内某地钙基膨润土。膨润土矿物组成主要有蒙脱石、石英、高岭石、长石及少量伊利石、斜发沸石等。

2 提纯方法研究

膨润土提纯方法有物理提纯法和化学提纯法。医药蒙脱石一般不宜用化学法提纯, 也不宜加入毒性较大的分散剂、絮凝剂进行提纯, 以免化学试剂引入的毒性大于未经化学处理的蒙脱石精土的毒性^[6]。因此试验选择物理提纯。

2.1 实验室初步提纯

2.1.1 干法筛析分级提纯

试样用盘磨机破碎至 $<5000\mu\text{m}$, 经筛分采用干筛析分级, 依孔径大小先后进行, 边轻敲分析筛侧面振动过筛。共进行了 $+2000\mu\text{m}$ 、 $-2000\sim+900\mu\text{m}$ 、 $-900\sim+450\mu\text{m}$ 、 $-450\sim+200\mu\text{m}$ 、 $-200\sim+100\mu\text{m}$ 、 $-100\sim+75\mu\text{m}$ 、 $-75\mu\text{m}$ 共7个级别的筛分。

2.1.2 湿法筛析分级提纯

为了解膨润土组成矿物的原始粒度、崩解状况对蒙脱石富集程度的影响, 对破碎至粒径 $<5\text{mm}$ 的试验样品, 采用自然晾干与在 105°C 干燥箱烘干两种不同干燥程度进行湿筛析分级试验。将试样分别浸泡于水中过夜, 搅拌 0.5h , 分多次将土浆移入套叠的分析筛中、用毛刷轻扫过筛, 必要时补充清水冲洗。将各级筛余物和底盘滤浆分别烘干、称重、记录、研磨、测试。

2.2 车间提纯生产

车间采用离心力分级方法进行膨润土的分选达到提纯的目的。膨润土提纯生产工艺流程为: 原矿石 \rightarrow 晾晒去湿 \rightarrow 手选剔杂 \rightarrow 浸泡水化 \rightarrow 搅拌捣浆 \rightarrow 捞弃浮物 \rightarrow 自流过筛去杂 \rightarrow 旋流除砂 \rightarrow 二次旋流 \rightarrow 溢流分级 \rightarrow 压滤脱水 \rightarrow 风干硬化 \rightarrow 晾晒碎裂 \rightarrow 气流烘干。

3 结果与讨论

3.1 原矿化学成分与物化性能研究

原矿化学成分及物化性能见表1、2。该膨润土矿物蒙脱石含量较高, 含铁多, 白度低。

表1 化学成分

Tab.1 Chemical composition %

类别	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	L.O.I.
原矿	62.27	15.51	5.36	2.64	4.88	0.07	0.14	0.13	0.04	0.02	9.10

表2 物化性能

Tab.2 Phychemical properties

类别	吸蓝量/ (mmol·100 g ⁻¹)	胶质价/ (mL·15 g ⁻¹)	膨胀容/ (mL·g ⁻¹)	白度/%	pH	E _{1/2} Ca ²⁺ (mmol·100 g ⁻¹)	E _{1/2} Mg ²⁺ (mmol·100 g ⁻¹)	ENa ⁺ (mmol·100 g ⁻¹)	EK ⁺ (mmol·100 g ⁻¹)	CEC (mmol·100 g ⁻¹)
原矿	134.2	60.0	10.0	65.3	7.9	63.7	17.9	0.10	0.20	86.9

3.2 实验室提纯结果

干法筛析和湿法筛析后产品测试结果见表3、4、5。干筛分级后, 各级别样品化学主成分变化不大, 从蒙脱石含量来看

干法筛析对蒙脱石无明显富集作用。而湿法筛析膨润土中蒙脱石具有向细粒级集中的趋势, 化学成分变化也较明显, 且粒度在 $45\mu\text{m}$ 以下, 富集明显, 说明湿法筛析有助于膨润土的提

[收稿日期] 2010-08-30

[作者简介] 胡爱连(1982-), 女, 湖北人, 本科, 主要研究方向为非金属矿物选冶加工与岩矿分析。

纯。自然晾干与烘干后不同水分和干燥程度试样的湿筛析分级试验对比表明：水分低有助于膨润土较快速充分吸水膨胀崩

解、有利于蒙脱石充分分散分离成微细单体从而在细粒级中富集。

表3 干筛析结果
Tab.3 Dry screening result

类别	粒径/ μm	产率/%	吸蓝量/ ($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	品位		
				$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{TFe}_2\text{O}_3/\%$
干筛	+2000	67.10	139.5	60.60	15.85	5.38
	-2000~+900	14.44	139.0	60.20	15.90	5.21
	-900~+450	7.18	138.8	59.82	15.90	5.29
	-450~+250	5.39	138.8	59.50	16.04	5.27
	-250~+150	3.17	139.4	60.45	16.05	5.34
	-100~+75	1.66	135.7	60.30	15.76	5.25
	-75	1.06	134.5	59.98	15.69	5.21

表4 晾干样湿筛析结果
Tab.4 Dried sample wet screening result

类别	水分/%	粒径/ μm	产率/%	吸蓝量/($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	品位		
					$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{TFe}_2\text{O}_3/\%$
晾干	15.45	+2000	0.29	133.5	65.79	14.01	4.59
		-2000~+900	2.59	137.2	59.85	16.00	5.28
		-900~+450	9.63	142.8	59.92	16.17	5.32
		-450~+250	16.04	144.9	59.55	15.65	5.17
		-250~+150	11.49	145.7	59.90	16.24	5.12
		-100~+75	5.9	143.5	59.15	16.03	5.06
		-75~+45	8.32	145.7	58.20	16.99	5.04
		-45	45.74	148.8	58.98	18.09	5.15

表5 烘干样湿筛析结果
Tab.5 Baked sample wet screening result

类别	水分/%	粒径/ μm	产率/%	吸蓝量/($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	品位		
					$\text{SiO}_2/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{TFe}_2\text{O}_3/\%$
烘干	12.00	+2000	0.10	135.7	66.32	10.33	3.95
		-2000~+900	0.34	140.7	66.48	13.26	4.46
		-900~+450	2.81	141.2	61.47	15.82	5.25
		-450~+250	6.04	143.2	60.25	15.84	5.33
		-250~+150	10.49	143.7	58.95	15.62	5.21
		-100~+75	6.26	144.8	59.50	16.03	5.20
		-75~+45	18.32	146.1	59.45	16.60	4.89
		-45	55.64	149.0	58.98	17.89	5.15

3.3 提纯生产

筛析分级试验表明湿筛分级有利于膨润土的分散，本身颗粒微细的蒙脱石向细粒级集中富集。自然晾干与烘干后不同水分和干燥程度试样的湿筛析分级试验对比表明膨润土的水分是影响蒙脱石吸水膨胀解离分散程度与向细粒级富集的重要因素。

3.3.1 提纯工艺分析

蒙脱石在水介质中充分分散，与其它矿物分离成为微细的单体，然后捕获浓缩这些细微颗粒，是膨润土湿法提纯的技术基础和核心。鉴于蒙脱石基本上都集中于-45 μm 的特点，利用蒙脱石与杂质矿物在水介质中的粒度差异和重力差异，选用简单实用的水力旋流器除砂提纯成为分选设备的首选目标。同时，为提高分级切割精度，采用低锥度的水力旋流器对膨润

土矿浆进行分级提纯。经水力旋流器旋分级后的沉砂进入沉砂池。沉砂浆中的砂状粗粒子沉向池底，沉砂浆中携带的膨润土微细粒子呈悬浮液经沉砂池上部的溢流口返回储浆池再次旋分捕获。利用沉砂粒子与悬浮粒子的粒度、密度差将两者分离。在沉砂池上沿开留溢流口，使沉砂浆中悬浮物返回储浆池，减少和捕获沉砂浆中-45 μm 粒子和降低沉砂品位；增设沉流分级池，溢流分级进一步提高精矿浆纯度；用水力旋流器进行再次旋分，提高精矿品位，解决精矿纯度不够问题。

3.3.2 提纯土化学成分及物化性能

经湿法提纯后测试其化学成分及物化性能，见表6、7。经提纯后 SiO_2 含量明显降低， Al_2O_3 明显增加，吸蓝量、膨胀容、胶质价等都提高了，证明了蒙脱石含量增加。

表6 提纯样品化学成分
Tab.6 Purified sample chemical composition

类别	SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	L.O.I.
精矿	58.85	18.45	5.06	2.68	5.44	0.16	0.07	0.23	0.00	0.04	9.06

表7 提纯样品物化性能
Tab.7 Purified sample physicochemical properties

类别	吸蓝量/($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	胶质价/($\text{mL}\cdot 15\text{ g}^{-1}$)	膨胀容/($\text{mL}\cdot \text{g}^{-1}$)	白度/%	pH	$\text{E}_{1/2}\text{Ca}^{2+}$ /($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	$\text{E}_{1/2}\text{Mg}^{2+}$ /($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	ENa^{+} /($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	EK^{+} /($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	CEC/($\text{mmol}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)
提纯土	148.2	75.0	14.0	71.8	8.2	81.5	26.6	3.3	0.7	113.8

3.3.3 提纯土形貌特征及晶粒大小

扫描电镜照片显示见图1、2。

蒙脱石晶体形态呈微细假六边形和不规则多边形迭片状、

迭层状和堆垛状, 晶片边缘清晰, 反映结晶度较好, 单体大多 $\leq 2\mu\text{m}$ 。蒙脱石单体假六边形晶形较规整, 个体较大。

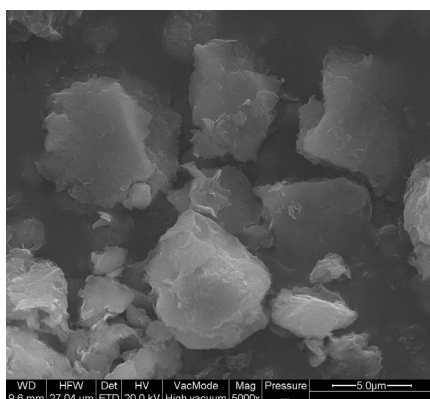


图1 提纯样($\times 5000$)

Fig.1 Purified sample($\times 5000$)

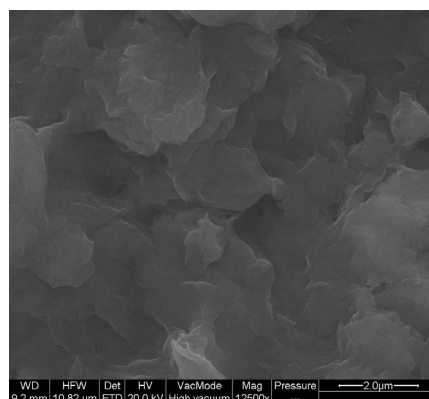


图2 提纯样($\times 12500$)

Fig.2 Purified sample($\times 12500$)

3.3.4 晶层间距

提纯土与原矿 XRD 图对比, $d(001)$ 层间距明显发生变化, 由原来的 1.4572 nm 变为 1.5172 nm。

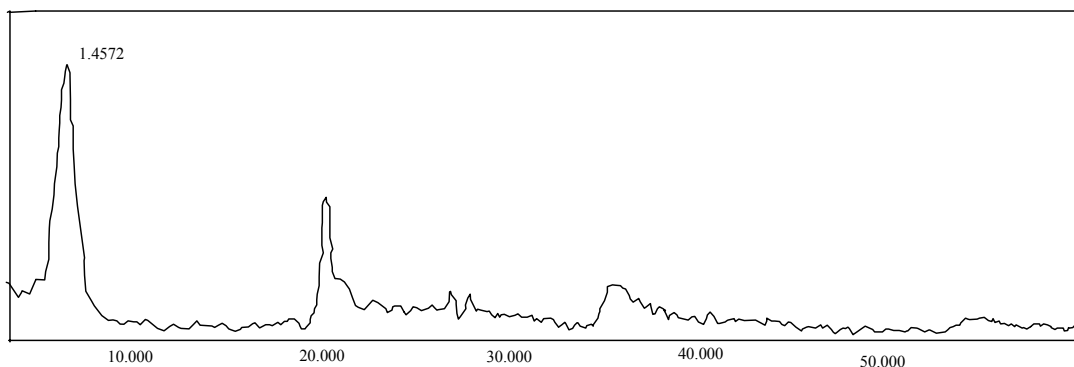


图3 原矿 XRD

Fig.3 The original ore XRD

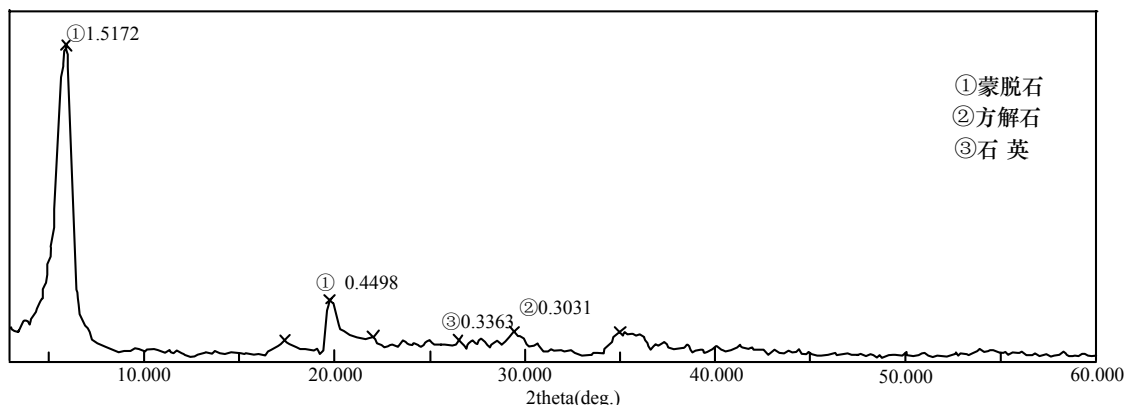


图4 提纯样 XRD

Fig.4 Purified sample XRD

3.3.5 提纯土分子结构式及单位层电荷

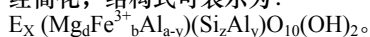
矿物学中普遍采用的结构式、即晶体化学式, 既能表明矿物中各组分的种类及其数量比, 又能反映出它们在晶格中的相互关系及其存在形式。晶体化学式的计算方法很多, 本试验根据赵珊茸^[7]、邱俊^[8]等提到的“阴离子法”, 其理论基础认为: 矿物单位分子内作最紧密堆积的阴离子数是固定不变的, 它不

受阳离子之间的类质同象取代的影响。蒙脱石族矿物的单位分子内的氧一般极少被其它元素置换, 其原子数为常数, 故常采用以单位晶胞中氧原子数(O_{fu})为基准的氧原子法来计算矿物的晶体化学式。应用此法的前提是必须已知该矿物的化学全分析数据。

对于蒙脱石族, 其通用的分子结构式假设为^[8]:



经简化, 结构式可表示为:



根据纯蒙脱石的化学成分(表 6)进行推算(表 8), 求得蒙脱

石分子结构式为:



其半晶胞层电荷为: 0.404。

表 8 蒙脱石结构式推算

Tab.8 The concluded table for the montmorillonite structure

氧化物	含量	归一化含量	分子量	摩尔数	氧原子数(Oi)	阳离子数	折算后阳离子数	晶格阳离子电荷数
SiO ₂	58.85	64.88	60.08	1.0798	2.1597	1.0798	3.872	15.486
Al ₂ O ₃	18.45	20.34	101.96	0.1995	0.5985	0.3990	1.430	4.291
TFe ₂ O ₃	5.06	5.58	159.68	0.0349	0.1048	0.0699	0.250	0.751
MgO	5.44	6.00	40.3	0.1488	0.1488	0.1488	0.534	1.067
CaO	2.68	2.95	56.08	0.0527	0.0527	0.0527	0.189	—
K ₂ O	0.07	0.08	94.2	0.0008	0.0008	0.0016	0.006	—
Na ₂ O	0.16	0.18	61.98	0.0028	0.0028	0.0057	0.020	—
合计	90.71	100.00	—	—	3.068	—	—	21.596

折算系数 $K = O_{fu} / \sum O = 11 / 3.0681 = 3.585$

半晶胞层电荷 $X = 22 - \sum (+) = 22 - 21.5872 = 0.404$

推导出的分子结构式反映: 蒙脱石矿物结构中, 硅氧四面体片中的阳离子除 Si 外, 有相当数量的 Al, 这与成母岩为中性火山岩的化学成分特点有关。铝氧八面体中的阳离子除 Al 外, 有较多的 Mg、Fe, 显示贫硅高镁高铁的特征。按照蒙脱石层电荷密度的大小, 蒙脱石划分为高层电荷密度(0.40~0.60)、中层电荷密度(0.35~0.40)和低层电荷密度(0.20~0.35)三类^[9]。蒙脱石层电荷为 0.404, 该蒙脱石属于高层电荷密度

类型。层电荷密度高的蒙脱石吸附毒素的功能高于低层电荷的蒙脱石^[10]。

3.3.6 提纯产品质量

该提纯土纯度高, 鉴于药用蒙脱石已有国家标准, 我们采用国家标准作为产品质量标准。由精矿所制得的药用级蒙脱石经过分析测试, 完全符合蒙脱石国家药品标准 WS₁-(X-165)-2004Z^[11]。

表 9 对比药用标准测试结果

Tab.9 Contrast medicinal standard test results

项目	国家标准	提纯土测试结果
硅酸盐	正反应	正反应
铝盐	正反应	正反应
XRD 谱线	约 1.5~0.45 nm	1.545~0.45 nm
pH	5.0~9.0	8.2
氯化物	不得检出	未检出
碳酸盐	不得检出	未检出
水中溶解物/%	残 渣≤0.7	0.2
重金属(铅)/10 ⁻⁶	≤10	6.4
砷盐/10 ⁻⁶	≤2	<0.5
膨胀度/(mL·g ⁻¹)	≥4.0	8.0
吸附力/(g·g ⁻¹)	0.3~0.5	0.48

4 结论

该膨润土作为医药蒙脱石选择材料采用物理方法提纯, 经干法和湿法提纯对比, 干法分级技术对蒙脱石富集效果不明显, 而湿筛析和沉降分级试验结果表明: 膨润土在水介度中分散, 蒙脱石含量基本上随着粒级的变小而递增; 膨润土中的蒙脱石 98%、99% 以上分布在 -45 μm 微细粒级中; 且原矿水分低有利于膨润土水化崩解和蒙脱石单体解离分散向微细粒级富集。因此提纯工艺试验采用湿法分选。车间采用二次旋流水力分级提纯, 蒙脱石纯度达到 95% 以上, 分子结构式为 $E_{0.404}(Mg_{0.534}Fe_{0.250}Al_{1.302})(Al_{0.128}Si_{3.872})O_{10}(OH)_2$, 其半晶胞层电荷为: 0.404, 对照蒙脱石国家药品标准 WS₁-(X-165)-2004Z, 其各项指标均达到要求。

参考文献

- [1] 黄胜炎. 药用辅料在新制剂开发中的应用[J]. 国外医药—合成药、生化药、制剂分册, 1997, 4.
- [2] 莫斯霖. 药用非金属矿物开发利用现状与药理学研究进展, 1997(D).
- [3] 孙玉华, 邢君芬, 阿力. 药用辅料膨润土一般药理学研究[J]. 中草药, 1999, 8.
- [4] 晏全香, 袁继祖. 药用蒙脱石矿物凝胶制备及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2008, 1: 14-18.
- [5] 任欣, 厉青, 田园. 膨润土湿法离心提纯试验与工业应用研究[J]. 非金

属矿, 2006, 29(2): 41-43.

[6] 李雪梅, 王延利. 蒙脱石提纯研究进展[J]. 岩矿测试, 2006, 25(3): 252-258.

[7] 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 矿物学[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2003: 10-12.

[8] 邱俊, 崔学奇, 吕宪俊等. 对蒙脱石层电荷的测定[J]. 矿业快报, 2005, 21(6): 6-9.

[9] GB12518-1990. 膨润土矿地质勘探规范[S].

[10] 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, 129.

[11] WS₁-(X-165)-2004Z. 蒙脱石国家药品标准.

(本文文献格式: 胡爱连. 药用级蒙脱石的提纯研究与表征[J]. 广东化工, 2010, 37(11): 233-236)

《广东化工》欢迎投稿 欢迎订阅
电话: 020-83302517