

鄂州钙基膨润土钠化改型研究

胡雪峰* 管俊芳 曹明礼 王二朋

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要 以湖北鄂州钙基膨润土为原料,采用悬浆钠化改型工艺,系统研究了单一改型剂钠化改型的各种因素对产品性能的影响。结果表明, Na_2CO_3 改型可以分别将胶质价和膨胀容由原矿的 100ml/15g、11.0ml/g 提高到 500ml/15g、57.1ml/g,而 NaF 则可以分别将胶质价和膨胀容提高到 450ml/15g、68.0ml/g,单一改型剂钠化效果明显。由单一改型剂和两种改型剂互配改型效果对比表明, Na_2CO_3 与 NaF 以质量比 7:3 互配可以较好地改善膨润土的理化性能,其胶质价和膨胀容可以达到 500ml/15g、74.6ml/g,明显高于单一改型剂的指标。

关键词 钙基膨润土 钠化改型 碳酸钠 (Na_2CO_3) 氟化钠 (NaF)

中图分类号: TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0001-04

Study on Na-modification of Ezhou Ca-bentonite

Hu Xuefeng Guan Junfang Cao Mingli Wang Erpeng

(School of Resource & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Hubei Wuhan 430070)

Abstract Using Ca-bentonite produced from Ezhou Hubei province as raw materials and adopting the solution Na-modification technology, the effects of various factors on single Na-modifier were researched systematically. The results showed that the colloid index and expansive capacity of the superior-quality Na-bentonite modified by Na_2CO_3 could be increased from 100ml/15g and 11.0ml/g of raw bentonite to 500ml/15g and 57.1ml/g respectively, meanwhile the colloid index and expansive capacity of the superior-quality Na-bentonite modified by NaF could be increased from 100ml/15g and 11.0ml/g of raw bentonite to 450ml/15g and 68.0ml/g respectively. The effects of modification by single Na-modifier were obvious. The results of single Na-modifier and mixed Na-modifiers showed that the physical and chemical properties were improved when the mixed Na-modifier was prepared with sodium carbonate and sodium fluoride at the quality ratio of 7:3. The colloid index and expansive capacity would come to a perfect result, 500ml/15g and 74.6ml/g respectively, which were obviously higher than the Na-bentonite modified by the single Na-modifier.

Key words Ca-bentonite Na-modification sodium carbonate (Na_2CO_3) sodium fluoride (NaF)

我国膨润土资源丰富,但绝大多数为钙基膨润土,其性能差于钠基膨润土,对钙基膨润土的钠化改型对拓宽其应用领域具有重要的实践意义^[1-4]。近年来有不少学者先后对广丰^[5]、临澧^[6]、黄山、汤山^[7]、桃源^[8]、信阳^[9]等地膨润土进行了系统的钠化改型研究。本研究以湖北鄂州钙基膨润土为原料,系统研究了改型剂种类、改型剂用量、矿浆浓度、搅拌时间、搅拌速度等工艺条件对产品胶质价和膨胀容的影响,并在此基础上提出了用两种钠化效果较好的改型剂互配的新思路,为湖北鄂州膨润土深加工产品基础原料提供一条新路。

1 实验原料、试剂和仪器设备

1.1 实验原料 膨润土:湖北鄂州某地,经加工处理,粒度小于 1cm。主要化学组成 (wt%) 为: SiO_2 , 62.63; Al_2O_3 , 16.31; Fe_2O_3 , 2.55; K_2O , 0.73; Na_2O , 0.46; CaO , 2.06; MgO , 3.95; P_2O_5 , 0.04; MnO , 0.09; TiO_2 , 0.54; S, 0.01; 烧失量, 10.45。

理化性能: 膨润土原矿含水量 10.0%; 吸水率 240%; 吸水比 0.88; 胶质价 100ml/15g; 膨胀容约 11.0ml/g; 吸蓝量 35.43g/100g; 阳离子交换容量 (CEC) 85.8mmol/100g; 湿态抗压强度 20.3kPa; 热湿拉强度 0.65kPa。

X 射线衍射分析结果见图 1。蒙脱石 $d_{001}=1.53\text{nm}$,根据化学成分和 XRD 综合分析,该膨润土属钙基膨润土。

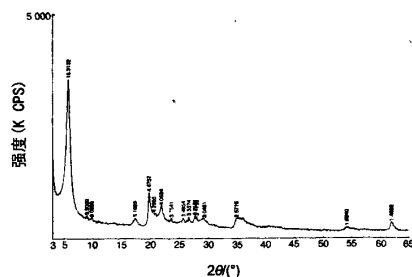


图1 鄂州钙基膨润土X射线衍射图谱

1.2 试剂、仪器 试剂: Na_2CO_3 , AR, 天津市博迪化工有限公司; NaF, AR, 天津市瑞金特化学品有限公

收稿日期: 2008-09-10

*通讯作者: Tel: 13476261190, E-mail: whuthxf@163.com

司;MgO, AR,天津市瑞金特化学品有限公司;HCl, AR,信阳淮河化学试剂有限责任公司。仪器:JJ-1 大功率搅拌机,常州国华电器有限公司。

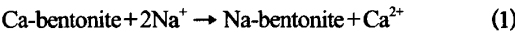
2 钠化改型工艺

2.1 实验方法 实验采用悬浮液湿法工艺,即将原料与水配成一定浓度浆液,同时加入一定量钠盐充分搅拌后,经脱水、干燥和磨粉等工序制得产品。

2.2 工艺流程 原矿→调浆→搅拌钠化→过滤→烘干→钠化产品。

2.3 实验评价指标 钠基膨润土应用广泛,各个行业均有不同的质量标准,胶质价、膨胀容、吸蓝量和CEC是表征膨润土水化特性的重要参数。膨润土的很多特性,如分散性、膨胀性、触变性、可塑性等性能,都是在水介质条件下特有的。膨胀容是JC/T 593-1995^[10]中的第三个重要指标。胶质价也是膨润土的一个重要物化工艺性能参数^[11],本指标显示试样颗粒分散与水化的程度,是分散性、亲水性和膨胀性的综合表现。它的大小与膨润土的属性和蒙脱石含量密切相关。因此,本研究选用这两个指标来评价改型效果的优劣,胶质价与膨胀容越高,其钠基膨润土性能越好,即其改型效果越好。

2.4 改型机理 膨润土的人工改型是利用膨润土片状结构具有阳离子交换的特点,把高价的钙离子置换出来。其置换过程为:



3 试验结果与讨论

试验研究了改型剂种类、改型剂用量、矿浆浓度、搅拌时间、搅拌速度等工艺条件对产品胶质价和膨胀容的影响。

3.1 改型剂种类 选取Na₂CO₃、NaHCO₃、Na₂SO₄、NaF、(NaPO₃)₆、Na₄P₂O₇·10H₂O、NaOH、NaCl、NaNO₃

和CH₃COONa·3H₂O等10种改型剂,矿浆浓度控制在20%,800 r/min下搅拌20min,钠盐的加入量均为干矿质量的4%。分别考察不同改型剂对膨润土钠化效果的影响,结果见表1。由表1可知,10种改型剂均不同程度地提高了膨润土的膨胀容和胶质价。其中,以Na₂CO₃和NaF对膨润土的膨胀容和胶质价提高较为显著,胶质价由原矿的100ml/15g分别提高到500ml/15g、350ml/15g样,膨胀容也由11.0ml/g分别提高到38.2ml/g和60.5ml/g,远优于其它改型剂的指标,为进一步确定这两种改型剂对产品指标的影响,分别对其进行了以下实验研究。

3.2 改型剂用量 改型剂用量对钠化效果的影响,见图2。由图2可看出,Na₂CO₃对于改善膨润土的胶质价拥有更好的优势,而NaF则更适用于改善膨润土的膨胀容。综合而言,随着钠盐用量的增加,膨润土的胶质价及膨胀容均有明显提高。当改型剂用量达到4%时,其产品性能提高减缓,并在用量为5%时达到一个最佳值,Na₂CO₃改型产品胶质价和膨胀容分别为500ml/15g、51.0 ml/g, NaF的则为415ml/15g、65.3ml/g。继续增加改型剂时,胶质价与膨胀容均呈总体下降趋势,过量的电解质改变了膨润土原有的电动电位,导致膨润土表面离子的平衡,同时膨润土的pH值过高也将直接影响其理化性能。钠化改型反应式如式(1)。当离子交换进行到一定程度,反应即迅速达到平衡。根据质量作用定律,以及反应动力学,增加Na⁺浓度平衡向右移动。由于离子交换量与交换离子的浓度有直接的关系。因此,在将钙基膨润土改型为钠基膨润土时,必须保证钙基膨润土泥浆中具有一定浓度的Na⁺。然而当Na⁺与Ca²⁺交换反应达到平衡状态,继续加入Na⁺时,由于Na⁺电离率大,电动电位高,活动性强,使原来已达到平衡的Na⁺与Ca²⁺

表1 钠盐种类对钠化膨润土性能的影响

钠盐种类	原料	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	NaF	(NaPO ₃) ₆	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	NaOH	NaCl	NaNO ₃	CH ₃ COONa·3H ₂ O
膨胀容/ml/g	11.0	38.2	15.0	8.0	60.5	5.0	12.1	7.5	9.6	23.4	16.0
胶质价/ml/15g	100	500	243	70	350	50	48	62	100	300	312

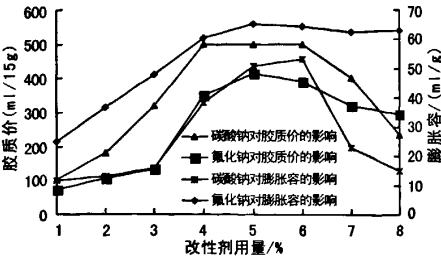


图2 改型剂用量对钠化效果的影响图

交换状态受到破坏,过多的Na⁺反而使改型的钠基膨润土质量下降,所以这里有一个改型剂最佳用量的问题^[8]。综合考虑膨润土的胶质价和膨胀容,以及经济成本问题,改型剂用量确定为干矿质量的5%。

3.3 矿浆浓度 矿浆浓度是影响膨润土钠化改型效果的重要因素。矿浆浓度过低将使改型效率下降,且会增加后序脱水作业的负荷,而浓度过高,矿浆的流动性差,影响改型剂与膨润土的有效接触。分别以

Na_2CO_3 、 NaF 为改型剂,用量为 5%,在 800r/min 下搅拌 20min,矿浆浓度对膨润土改型效果的影响见图 3。

由图 3 可看出,在不同的矿浆浓度下进行钠化,除了 Na_2CO_3 钠化后的胶质价均为 500.0ml/15g 外,其他三个指标均随着矿浆浓度的增加而逐渐降低。当矿浆浓度从 10% 升至 15% 时,膨润土的胶质价与膨胀容变化缓慢,再继续增加矿浆浓度时,其指标整体下降。造成这个现象的原因可能是矿浆浓度越小,改型剂在矿浆中的分子扩散速度越快,分散越均匀,离子间的碰撞机会加大,钠化速度随之加快,但是随着矿浆浓度的增加,膨润土中的蒙脱石不容易分散,这样 Na^+ 和 Ca^{2+} 不能完全进行离子交换,有些蒙脱石可能钠化不完全甚至没有钠化。增加搅拌时间或搅拌强度可改善矿浆浓度造成的这类情况,但在工业生产中往往需要结合生产效率与经济效益,故合适的矿浆浓度选 15%。总体而言, Na_2CO_3 对胶质价的影响比 NaF 大, NaF 对膨胀容的影响较 Na_2CO_3 大。

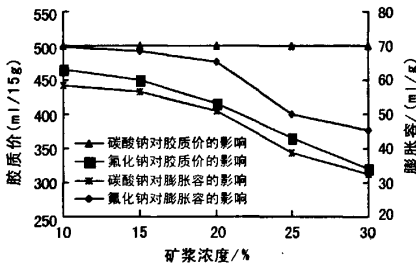


图3 矿浆浓度对胶质价的影响

3.4 搅拌时间 为使膨润土充分钠化改型,需要足够的搅拌时间和强度。因为钙基膨润土不溶于水,常以结晶集合体的形式悬浮于水中,当其表面被钠化后,会形成一层隔水膜,阻止内部的钙基膨润土进一步钠化^[12]。所以,要使其钠化完全,适当的搅拌时间和强度是必要的。但搅拌时间过长,会造成能源的浪费和设备的损耗。试验固定改型剂比例为 5%,矿浆浓度 15%,搅拌时间对膨润土改型效果的影响见图 4。

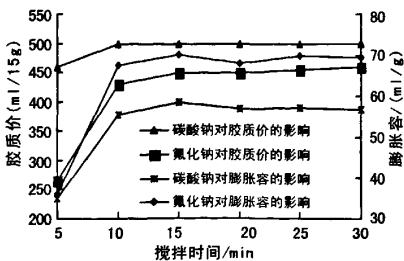


图4 搅拌时间对钠化效果的影响

从图 4 可看出,在搅拌时间 5min 时,改型膨润土的指标均维持在较低水平,胶质价分别为 460ml/15g 与 265ml/15g,而膨胀容也仅分别为 35.0ml/g 与

36.0ml/g,即该搅拌强度下,5min 不足以将改型剂与矿浆混匀,钠化不充分。随着时间的增加,膨润土的理化指标也逐步增加,在 15min 后其指标则相对稳定在一定的水平,胶质价分别在 500ml/15g 与 430~460ml/15g 之间,而膨胀容则在 55~59ml/g 与 67~70ml/g 之间。在实验选择的搅拌强度下,15min 足以使离子混匀,使粒子之间的有效碰撞充分,钠化反应完全。因而合适的搅拌时间应为 15min。

3.5 搅拌速度 由膨润土本身性能来看,由于改型剂的加入与钙基膨润土的表面进行离子交换,表明形成的这层隔水膜需要一定的搅拌强度来剥离,才能使膨润土内部离子交换充分,完成膨润土的完全钠化改型^[13]。试验固定改型剂比例为 5%,矿浆浓度 15%,考察搅拌速度对膨润土改型效果的影响,结果见图 5。

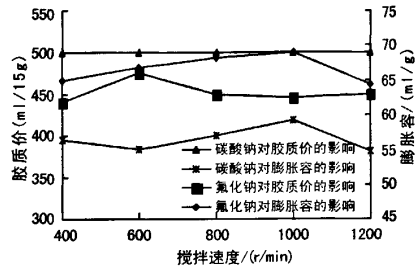


图5 搅拌速度对钠化效果的影响

由图 5 可看出,搅拌只是将物料与改型剂混合均匀,使改型剂有效离子与蒙脱石颗粒碰撞充分,使钠化完全。在本组实验中所选取的搅拌速度搅拌 15min 均可以满足这个要求,其膨润土的指标基本维持在一定的水平。本实验说明,搅拌速度对膨润土钠化改型效果影响不大。

3.6 改型剂互配 由上面的实验结果可以得出,对于改善膨润土的胶质价首选的改型剂是 Na_2CO_3 ,而对于改善膨胀容则应该选择 NaF ,但是在工业应用中,这两个指标是并存的,也即对于膨润土产品而言,这两个指标均需要同时提高,因此试验中选用两种改型剂互配的方案进行试验。固定总改型剂加入量为 5%,矿浆浓度 15%,在 800 r/min 下搅拌 15min,考察 Na_2CO_3 、 NaF 互配不同比例下对钠化效果的影响,其结果见图 6。

由图 6 可看出, Na_2CO_3 比例的增加可使改型后的膨润土胶质价达到 500ml/15g,当 Na_2CO_3 只占一半时,其指标仅能达到 400 ml/15g; NaF 比例的下降使得改型后的膨润土膨胀容逐渐降低,其中,在比例为 6 : 4 时其膨胀容达到最高值 76.2ml/g;综合考虑两个指标,选取 Na_2CO_3 、 NaF 质量比为 7 : 3 为最佳互配比,胶质价与膨胀容可以达到 500ml/15g 与 72.9ml/g。

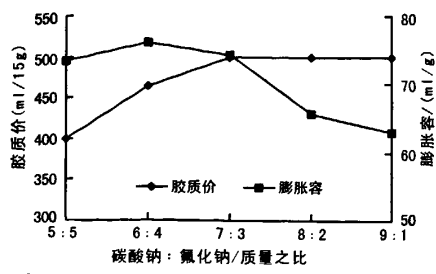


图6 改型剂互配比例对钠化效果的影响

表2 钠化改型膨润土与天然钠基膨润土对比表

膨润土种类	钙基膨润土土	改型钠基膨润土			天然钠基膨润土				
		7:3 互配	碳酸钠	氟化钠	广西凌源	甘肃红泉	新疆夏子街	浙江临安	浙江安吉
胶质价/ml/15g	100	≥ 500	≥ 500	450	490	≥ 500	≥ 500	45	40
膨胀容/ml/g	11.0	74.6	57.1	68.0	36.0	72.4	76.0	21.0	8.0

的最佳效果表明,Na₂CO₃ 改型得到的胶质价比 NaF 要好,而 NaF 改型的膨胀容优良。当 Na₂CO₃ 与 NaF 以 7:3 的质量比例互配,在此混合改型剂用量为干矿质量的 5% 时,可以达到最佳钠化改型效果,其胶质价与膨胀容提高到 500ml/15g、74.6ml/g。互配钠化改型效果均比单一改型效果要好。同时,与我国各地^[14]天然钠土(见表 2)相比较来看,互配钠化改型效果基本可以达到天然钠基膨润土的指标,并且胶质价高于 5 样品中的 3 个,而膨胀容则高于 5 样品中的 4 个。

4 试样的XRD分析

样品的 X 射线衍射图谱,见图 7。由图 7 中的 XRD 图谱对比可知,分别用 3 种不同试剂钠化改型的钠基膨润土蒙脱石(001)面 d 值由原来的 1.53nm 分别变为 1.26nm、1.24nm 与 1.24nm,单一改型剂和互配改型剂改型的膨润土都为钠基膨润土。

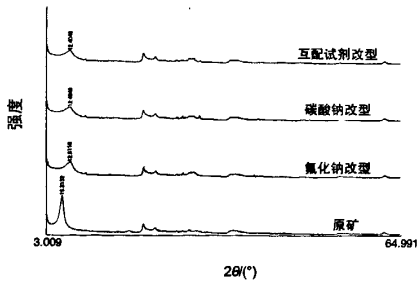


图7 样品的X射线衍射图谱

5 结论

1. Na₂CO₃、NaHCO₃、Na₂SO₄、NaF、(NaPO₃)₆、Na₄P₂O₇·10H₂O、NaOH、NaCl、NaNO₃ 和 CH₃COONa·3H₂O 等 10 种改型剂均能不同程度提高膨润土的胶质价和膨胀容,其中氟化钠和碳酸钠效果明显。
2. Na₂CO₃ 对改善膨润土的胶质价有利,而 NaF 则可以更好地提高膨润土的膨胀容。

钠化改型膨润土与天然钠基膨润土的对比,见表 2。由表 2 中单一改型剂与互配改型剂进行对比可以看出,互配使膨润土的两个指标均达到了比较理想的效果,可为膨润土深加工提供物化工艺性能优良的基础原料,这两种改型剂在互相作用时取长补短,相互促进提高膨润土的性能指标。单一改型剂与互配改型剂均有效地改善了膨润土的理化性能,胶质价与膨胀容均相应地提高了 4 倍多。Na₂CO₃、NaF 单一改型

3. 当 Na₂CO₃ 与 NaF 以 7:3 的质量比例互配,在此混合改型剂用量为干矿质量的 5% 时,可以达到较优钠化改型效果,其胶质价与膨胀容由 100ml/15g、11.0ml/g 提高到 500ml/15g、74.6ml/g。

4. 从 XRD 分析可以得出,分别用 3 种不同试剂钠化改型的钠基膨润土蒙脱石(001)面 d 值由原来的 1.53nm 分别变为 1.26nm、1.24nm 与 1.24nm,单一改型剂与互配改型剂钠化改型的产品均为钠基膨润土。

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] 曹明礼,于阳辉,袁继祖. 膨润土的钠化改型研究 [J]. 矿冶工程, 2001(2): 24-26.

[3] 张敏,刘涛,张一敏. 低品位钙基膨润土改型研究 [J]. 矿产综合利用, 2005(1): 12-14.

[4] 易发成,戴淑霞,侯兰杰,等. 钙基膨润土钠化改型工艺及其产品应用现状 [J]. 中国矿业,1997(6): 65-68.

[5] 罗太安,刘晓东. 广丰膨润土钠化改型研究 [J]. 非金属矿,2004, 27(3): 36-37.

[6] 王林江,宋慈安,余洋. 湖南临澧白土坡膨润土钠化工艺研究 [J]. 矿产保护与利用,2000(1): 20-22.

[7] 陈淑祥,唐欣,袁健,等. 南京汤山钙基膨润土钠化改型研究 [J]. 山东科学,1999,12(1): 22-27.

[8] 蒋冲,曹佳宏,石云良. 桃源膨润土钠化改型研究 [J]. 矿冶工程, 2004,24(6): 21-23.

[9] 骆定法,刘雪,连文莉. 信阳上天梯钙基膨润土复合碱钠化改型研究 [J]. 非金属矿,2004,27(5): 6-8.

[10] JC/T 593-1995. 膨润土试验方法 [S].

[11] GB 12518-90. 膨润土矿地质勘探规范 [S].

[12] 裴锐南. 对钙基膨润土钠化改型研究 [J]. 广西轻工业,2008(5): 24-25.

[13] 胡茂焱. 膨润土的钠化及最优加碱量的确定 [J]. 非金属矿, 1991(3): 30-31.

[14] 侯梅芳,高原雪,夏钟文,等. 我国各地膨润土的水理特性 [J]. 生态环境,2003,12(2): 166-169.