

# 某钙基膨润土制备高粘度有机膨润土工艺研究

余丽秀<sup>1,2</sup> 冯安生<sup>1,2</sup> 张红新<sup>1,2</sup>

(1 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006; 2 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 郑州 450006)

**摘要** 以某钙基膨润土钠化提纯料浆为原料,通过添加复配季铵盐和有机助剂A制备了粘度为6.4Pa·s的高粘度有机膨润土。其最佳制备工艺条件为:复配季铵盐与钠化提纯膨润土阳离子交换总量摩尔比为1:1、有机助剂A添加量为钠化提纯膨润土质量的4.78%、总反应时间2h、反应体系pH值6~8、反应温度75~80℃,且有机助剂A在加复配季铵盐1.5h后加入。

**关键词** 钙基膨润土 制备 有机膨润土 粘度

**中图分类号:** TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0056-03

## Study on Preparation of Higher Viscosity Organic Bentonites from Certain Calcium-based Bentonites

Yu Lixiu<sup>1,2</sup> Feng Ansheng<sup>1,2</sup> Zhang Hongxin<sup>1,2</sup>

(1 National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non-Metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006; 2 Zhengzhou Institute for Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006)

**Abstract** The higher viscosity organic bentonites were prepared from certain calcium-based bentonites using its purified sodium-based bentonites as raw material through organic ion exchange reaction. Its viscosity achieved 6.4Pa·s. The best synthesis process for organobentonite preparation was as follows: the CEC mol ratio of mixed quarternary ammonium salt and purified sodium-based bentonites was 1:1, organic assister dosage was 4.78% of purified sodium-based bentonites, overall reaction time was 2h, the pH value of reaction system was 6~8, reaction temperature was 75~80℃, organic assister was appended following mixed quarternary ammonium salt after 1.5h.

**Key words** calcium-based bentonites preparation organobentonite viscosity

有机膨润土是膨润土深加工的重要产品,按性能可简单分为凝胶型、分散型和吸附型。其中凝胶型有机膨润土是目前大量应用的类型,已广泛用于油漆、油墨、润滑脂、钻井泥浆、日用化工、玻璃纤维树脂、防水密封材料等领域,能满足不同体系对粘度、触变、成型等应用性能要求。凝胶型有机膨润土主要以粘度指标评价,一般按粘度数值分为低粘度(0.9~1.5Pa·s)、中粘度(1.5~3.0Pa·s)、高粘度( $\geq 3.0$ Pa·s)三类<sup>[1]</sup>。

决定有机膨润土产品粘度的主要因素为原矿性质(原矿层间电荷属性、纯度、类型)和所用插层改性剂种类等<sup>[2]</sup>,国外高粘度有机膨润土的生产一般以低层电荷型的天然钠基膨润土为原料,而我国已探明的80%以上膨润土资源为钙基膨润土,而且层间电荷偏高,使我国有机膨润土产品粘度指标一直较低,主要为中、低粘度有机膨润土产品。

本研究以国内某钙基膨润土为原料,在钠化提纯基础上通过不同药剂的组合处理和优化反应工艺条件,制得了较高粘度的凝胶型有机膨润土。

### 1 试验部分

**1.1 主要药剂与仪器** 某钙基膨润土钠化提纯料浆;十八烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化

铵(分别简称1831、1631,山东派尼化学有限公司生产,工业品);有机助剂A,分析纯试剂,分子式简写做 $C_nH_{2n-1}COO C_mH_{2m+1}$ ,其中: $n \leq 20$ 、 $m \leq 10$ ,且 $n$ 、 $m$ 为整数;HH-2型恒温水浴锅,江苏常州国华电器有限公司;JJ-1型精密电动搅拌机,江苏金坛中大仪器厂;FW-80微型粉碎机,河北黄骅中兴仪器厂;DNJ-79粘度仪,上海同济大学;KSY-12-16型高温炉,上海试验电炉厂等。

**1.2 钙基钠化提纯膨润土料浆主要性能** 钠化提纯后的膨润土料浆固含量13.8g/L,干基阳离子交换总量87mmol/100g土,吸蓝量133mmol/100g土,胶价90ml/g土。

**1.3 制备工艺流程** 高粘度有机膨润土制备工艺流程如下:钠化提纯料浆→调浆搅拌加热→交换反应(加复合季铵盐)→保温反应(加有机助剂A)→分离水洗→干燥粉碎→有机膨润土。

**1.4 制备步骤** 取料浆一定体积,视需要用NaOH或HCl调整浆液pH值,搅拌加热至75~80℃,控制搅拌速度约300~550r/min,添加复配季铵盐保温反应1.5h,后加有机单体助剂A继续反应0.5h,之后将料浆过滤分离,分离后的湿样用三分之一原料浆体积水分三次洗涤,以除去湿样中过多的Cl<sup>-</sup>,处理后的湿样

收稿日期:2008-10-20

在 105℃ 的烘箱中鼓风干燥 4~5h, 干样粉碎合格粒度后即 为 高 粘 度 有 机 膨 润 土 产 品。

1.5 粘 度 高 粘 度 有 机 膨 润 土 粘 度 测 试 采 用 HG/T 2248-91 《涂 料 用 有 机 膨 润 土》 标 准。

2 结 果 与 讨 论

2.1 影 响 粘 度 的 主 要 因 素 根 据 探 索 性 试 验, 复 配 季 铵 盐 加 入 总 量、 复 配 季 铵 盐 / 有 机 助 剂 A 复 合 为 主 要 影 响 因 素。

2.1.1 复 配 季 铵 盐 加 入 总 量 (mmol/100g 土) 对 粘 度 的 影 响: 加 入 季 铵 盐 为 1831 和 1631 按 mol 比 为 1 : 1 的 复 配 季 铵 盐, 考 察 复 配 季 铵 盐 总 用 量 对 粘 度 的 影 响, 结 果 见 图 1。 由 图 1 可 知, 复 配 季 铵 盐 用 量 以 0.87mmol/g 土 时 粘 度 最 高, 因 为 钠 化 提 纯 膨 润 土 阳 离 子 交 换 总 量 为 87mmol/100g 土, 即 复 配 季 铵 盐 用 量 与 提 纯 钠 化 膨 润 土 阳 离 子 交 换 总 量 mol 比 为 1 : 1 为 好。

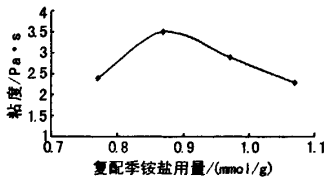


图 1 复 配 季 铵 盐 用 量 对 粘 度 的 影 响

2.1.2 添 加 有 机 助 剂 A 对 粘 度 的 影 响: 采 用 上 述 复 配 季 铵 盐 用 量 最 佳 条 件, 然 后 再 添 加 一 定 量 的 有 机 助 剂 A, 其 添 加 为 加 复 配 季 铵 盐 反 应 1.5h 后, 有 机 助 剂 A 对 粘 度 的 影 响 结 果 见 图 2。 由 图 2 可 知, 有 机 助 剂 A 添 加 量 为 提 纯 膨 润 土 质 量 的 4.78% 时 粘 度 最 高。

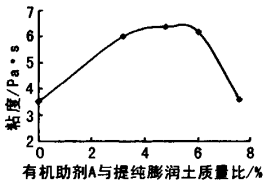


图 2 有 机 助 剂 A 用 量 对 粘 度 的 影 响

2.2 其 它 影 响 因 素 以 2.1.2 最 佳 配 料 条 件, 考 察 反 应 温 度、 反 应 时 间、 反 应 液 pH 值、 搅 拌 速 度、 水 洗 程 度 等 对 粘 度 的 影 响。

2.2.1 反 应 温 度 的 影 响: 反 应 温 度 对 粘 度 的 影 响, 见 图 3。 由 图 3 可 知, 反 应 温 度 升 高, 膨 润 土 粘 度 增 大, 但 在 75℃ 之 后 粘 度 变 化 趋 缓, 故 选 取 75~80℃ 为 宜。

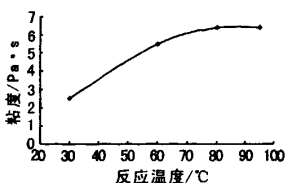


图 3 反 应 温 度 对 粘 度 的 影 响

2.2.2 反 应 时 间 的 影 响: 反 应 时 间 为 总 反 应 时 间, 其 中 添 加 有 机 助 剂 A 的 时 间 为 总 反 应 时 间 的 3/4 时, 总 反 应 时 间 对 粘 度 的 影 响 结 果, 见 图 4。 由 图 4 可 知, 在 2~2.5h 时 粘 度 达 到 较 高 值, 但 反 应 时 间 过 长 耗 能 较 大, 综 合 比 较 总 反 应 时 间 以 2h 为 好。

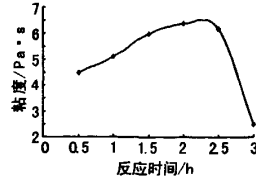


图 4 总 反 应 时 间 对 粘 度 的 影 响

2.2.3 pH 值 的 影 响: 反 应 料 浆 pH 值 调 整 用 添 加 NaOH 或 HCl 溶 液 调 节, 考 察 不 同 pH 值 对 粘 度 的 影 响, 结 果 见 图 5。 由 图 5 可 知, pH 值 6~8 中 性 时 反 应 后 的 产 品 粘 度 较 高。

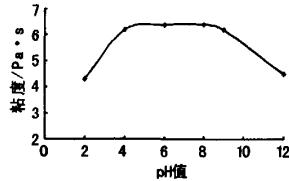


图 5 溶 液 pH 值 对 粘 度 的 影 响

2.2.4 搅 拌 速 度 的 影 响: 搅 拌 速 度 对 粘 度 的 影 响 见 图 6, 搅 拌 速 度 对 粘 度 影 响 不 大, 但 以 300r/min 稍 好。

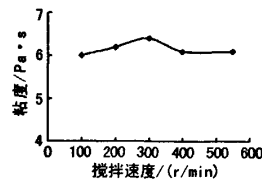


图 6 搅 拌 速 度 对 粘 度 的 影 响

2.2.5 水 洗 程 度 的 影 响: 水 洗 作 用 是 为 了 消 除 反 应 后 溶 液 中 的 Cl<sup>-</sup>、 Br<sup>-</sup> 离 子 等 对 样 品 粘 度 的 影 响, 用 水 量 越 大、 水 洗 次 数 越 多, Cl<sup>-</sup>、 Br<sup>-</sup> 除 去 效 果 越 好, 但 从 节 约 水 用 量 考 虑, 洗 水 量 应 控 制 在 一 定 范 围。

表 1 水 洗 程 度 对 粘 度 的 影 响

处理条件	用水量和使用方式	粘度/Pa·s
不水洗	/	1.7
自来水洗	投料体积的 1/3, 分三次洗	6.4
自来水洗	投料体积的 1/6, 分两次洗	5.7
洗液一次回水洗	投料体积的 1/3, 分三次洗	4.5

由 表 1 可 知, 以 自 来 水 水 洗 用 量 为 原 矿 浆 体 积 的 1/3、 分 三 次 水 洗 效 果 较 好。

2.2.6 综 合 重 现 试 验: 按 2.2.1~2.2.5 节 最 佳 条 件 进 行 综 合 重 复 试 验, 重 复 5 次, 粘 度 在 6.0~6.4 Pa·s 间, 反 映 重 现 性 较 好。

(下 转 第 66 页)

表3 棕刚玉磨料除铁效果

选别段数	给料 %	精矿 %	尾矿 %	精矿产率 %	备注
一段	0.067	0.055	0.72	96.95	磁性物含量
二段	0.055	<0.03	0.39	99.10	
合计	0.067	<0.03	-	96.08	

量要求也不同。表4为工业应用或试验情况统计。从表中可以看出,经过RGC系列强磁辊2次或3次分选,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量明显下降,而且产率也相当高。

表4 石英砂除铁结果

产地	指标					备注
	原矿 %	精矿 %	降铁量 %	降铁率 %	产率 %	
山西阳泉	0.21	0.085	0.125	59.5	97	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量
辽宁大连	0.1	0.05	0.05	50.0	96	
四川永川	0.15	0.046	0.104	69.3	98	
山东仓县	0.08	0.025	0.055	68.8	97	
宁夏石炭井	0.3	0.07	0.23	76.7	96	

2.5 铸钢砂 干砂采自河北承德地区,全部为露天矿,储量非常大。干砂粒度较细,粒度范围为40~140目之间,其SiO<sub>2</sub>品位为87.9%,本身就可以作为铸造砂销售,而经过双辊型永磁强磁选机选别后, SiO<sub>2</sub>品位可以提高到97.2%,而品位高于97%的干砂可以作为铸钢砂销售,由于两者价格相差较大,选别后可以明显增加经济效益。

表5 铸钢砂选别结果

矿种	给料 %	精矿 %	精矿产率 %	备注
干砂	87.9	97.2	68.4	SiO <sub>2</sub> 含量

2.6 锰矿分选 矿石来自新疆某县,为200mm左右块状硬锰矿。采用惯性圆锥破碎机对其进行破碎至-10mm后进行全粒级和分粒级试验<sup>[2]</sup>,结果见表6和表7。

从表6和表7结果可以看出,在磁场强度为1.3T,矿样分粒级强磁选结果与全粒级入选指标基本相当。分粒级磁选精矿Mn品位为35.77%,回收率为95.67%,而全粒级强磁选精矿Mn品位为36.77%,回

收率为91.52%,分选指标非常理想。

表6 锰矿全粒级分选结果

产品名称	产率 %	Mn品位 %	回收率 %
精矿	76.04	36.77	91.52
尾矿	23.96	10.81	8.48
给矿	100.00	30.55	100.00

表7 锰矿分粒级分选结果

粒级 mm	产率 %		Mn品位 %	Mn回收率 %	
	对粒级	对给矿		对粒级	对给矿
-10+5	72.27	16.91	38.06	95.14	21.23
-5+3	80.00	26.92	37.08	96.00	33.12
-3+1	86.02	31.66	34.15	95.07	35.89
-1+0.2	85.09	5.22	31.49	95.58	5.43
总精矿	-	80.71	35.77	-	95.67

### 3 结论

1. RGC系列永磁辊式强磁选机,采用独特的磁路设计并用高剩磁高矫顽力的稀土钕铁硼以及高导磁纯铁材料组成磁系,辊表场强高,磁场梯度大。采用变频器对辊体转速进行调整,整机结构简单,设计合理。

2. 设备采用整体密封式结构设计,留有除尘接口,可有效减少微细粉尘对环境和操作人员的污染与危害。

3. 试验研究和工业应用表明,该型永磁强磁选机对长石矿、石英砂、红柱石等非金属矿的除铁降杂有明显的效果,对于锰矿等弱磁性矿物也有很好的分选作用。

4. RGC系列永磁辊式强磁选机为干式强磁选设备,具有湿式磁选和电磁选无法比拟的费用低、工艺流程简单、维护方便等优点,十分适合非金属矿提纯以及弱磁性矿物的分选,值得大力推广应用。

### 参考文献:

[1] 王常任. 磁电选矿 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 6-9.  
 [2] 董恩海, 谢强, 赵瑞敏. 新疆某锰矿选矿试验 [J]. 国外金属选矿, 2004(9): 30-32.

(上接第57页)

### 3 结论

1. 以某钙基膨润土钠化提纯料浆为原料,通过1831/1631复配和有机助剂A复合并优化其它条件,可以制备粘度在6.4Pa·s的高粘度凝胶型有机膨润土。

2. 最佳制备工艺条件为: 复配季铵盐用量与钠化提纯膨润土阳离子交换总量mol比为1:1、有机助剂A用量为钠化提纯膨润土质量的4.78%、总反应时

间2h、反应体系pH值6~8、反应温度75~80℃,其中有机助剂A在加入复配季铵盐反应后1.5h加入。

### 参考文献:

[1] 余丽秀, 张志湘, 冯安生, 等. 有机膨润土凝胶性能研究 [J]. 中国矿业, 2003, 11(10): 66-69.  
 [2] 冯安生, 余丽秀. 高层电荷型蒙脱石有机改性研究 [J]. 非金属矿, 2003, 26(6): 11-15.