

【试验研究】

颗粒凹凸棒石粘土干燥剂的性能研究

邢 昌, 樊清华, 张海涛, 孙宇峰, 冒国兵
(安徽工程科技学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 通过加入某种添加剂能显著改善凹凸棒石粘土的吸湿性能, 当添加剂的加入量达15%时, 其在不同湿度下的吸湿率均高于常用干燥剂变色硅胶, 且添加剂无毒、无污染, 价格便宜, 可作为生产凹凸棒石粘土干燥剂的添加剂使用。本文对含添加剂15%的颗粒凹凸棒石粘土干燥剂进行实验, 获得了颗粒大小、烧结温度对吸湿量及颗粒强度的影响, 并通过加入粘结剂的方法, 保证了颗粒凹凸棒石粘土干燥剂吸湿后的强度。

关键词: 凹凸棒石粘土; 干燥剂; 添加剂; 吸湿; 烧结温度; 颗粒强度
中图分类号: P619.231; TQ028.678 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9386(2009)06-0037-02

Research on Property of Granulated Attapulgite Clay Desiccant

Xing Chang, Fan Qinghua, Zhang Haitao, Sun Yufeng, Mao Guobing

(Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000, China)

Abstract: Moisture absorption ability of attapulgite clay can be improved remarkably through adding an additive. The moisture absorption rate of attapulgite clay with 15% additive is higher than silica gel under different relative humidity. The additive is nontoxic, non-pollution and cheap, so it can be used of production of attapulgite clay desiccant. In this paper, we make an experiment on granulated attapulgite clay desiccant with 15% additive, obtain the effect on moisture absorption capacity and granule intensity of the granule size and sintering temperature. The intensity of granulated attapulgite clay desiccant after absorbing moisture can be enhanced by adding adhesive.

Key words: attapulgite clay; desiccant; additive; moisture absorption; sintering temperature; granule intensity

凹凸棒石粘土(以下简称凹土)是层链状的含水富镁铝硅酸盐(凹凸棒石)为主的粘土矿产, 又称坡缕石。凹凸棒石晶体结构中存在大量的晶内孔道, 孔隙率高, 比表面积大(一般 $>200\text{m}^2/\text{g}^{[1]}$), 表面活性高, 因而具有优异的吸附性能。近年来, 在凹土吸附性能方面的应用研究很多^[2-4]。有研究表明, 凹土对水汽的吸附量有限, 对其进行酸活化或热活化亦不能有效的提高吸湿量^[5]。但是, 我们通过加入一种添加剂显著改善了凹土的吸湿性能。本文研究了含添加剂的颗粒状凹土干燥剂的吸湿性能以及吸湿前后颗粒强度的变化, 对凹土干燥剂的应用具有一定的实用价值。

1 实验与结果

1.1 实验方法

1.1.1 试样的制备

将含添加剂15%的凹土粉加蒸馏水搅拌成塑性体, 制成粒径约为2.0、3.5、5.0mm的近球形试样, 置于烘箱中在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘干2h后取出, 放入干燥器中冷却至室温。

1.1.2 颗粒强度的测定

取某一粒径的试样5颗, 在KC-1A型颗粒强度测定仪上测出颗粒强度值, 去除最大值和最小值,

取其三个值的平均值作为该试样颗粒强度值。

1.1.3 吸湿量测定方法

本实验吸湿量(每克试样吸附水汽的毫克数)测定方法参考GB7823硅胶试验方法、GB6287分子筛静态水吸附测定方法以及非金属矿物化性能测试规程。

1.2 粒径对吸湿量和颗粒强度的影响

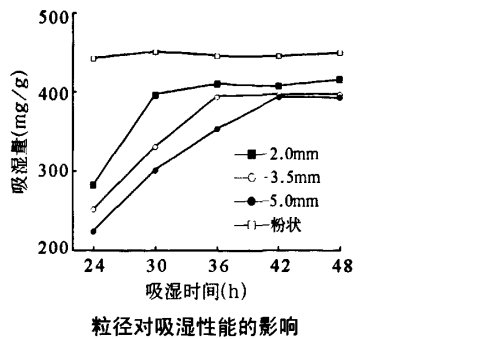
称取三种粒径的试样各约5g, 按1.1.3方法计算在相对湿度 $\text{RH}=80\%$ 下吸湿24、30、36、42、48h后的吸湿量(表1), 并按1.1.2方法测定吸湿前及吸湿48h后的颗粒强度(表2)。粒径对吸湿性能的影响见下页图。

表1 不同粒径下的吸湿量(mg/g)

粒径 (mm)	吸湿时间(h)				
	24	30	36	42	48
2.0	282	397	410	407	415
3.5	251	331	395	397	396
5.0	224	301	354	394	393
粉状	443	451	447	446	449

表2 不同粒径下吸湿前后的颗粒强度

粒径(mm)	颗粒强度(N/颗)	
	吸湿前	吸湿后
2.0	45.4	15.3
3.5	68.7	27.5
5.0	>80	44.0



由表1可知，颗粒状试样的饱和吸湿量比粉末状略低，但下降幅度不大。由上图可以看出，颗粒状凹土干燥剂的吸湿速率明显降低，粒径越大，吸湿速率越低。粉末状试样24h内即可达到吸湿平衡，颗粒状试样当粒径为2mm时达到吸湿平衡大约需要33h，3.5mm时大约需要39h，5.0mm时大约需要45h。分析原因为颗粒状试样与水汽直接接触的表面积变小了，其内部所吸附的水汽要靠外部与水汽直接接触的开孔(与固体表面连通的空腔和孔道)传递，因而吸湿速率降低了。

由表2可知，吸湿以前颗粒凹土干燥剂具有很高的强度，大于40N/颗，且粒径越大，颗粒强度越高，吸湿饱和后试样颗粒发生软化，强度值较吸湿前明显下降，粒径较小时已影响到干燥剂的正常的使用(一般传统法制备的4Å分子筛干燥剂的颗粒强度为20~50N/颗^[6])。

1.3 烧结温度对吸湿量和颗粒强度的影响

称取粒径约3.5mm的试样4份，每份约5g，分别置于箱式电阻炉中，在105、200、350、500℃下烧结2h后取出，放在干燥器中冷却至室温。按1.1.3方法计算在相对湿度RH=80%下吸湿40h后的吸湿量，并按1.1.2方法测定吸湿前后的颗粒强度(表3)。

表3 不同烧结温度下的吸湿量和颗粒强度			
烧结温度(℃)	吸湿量(mg/g)	颗粒强度(N/颗)	
		吸湿前	吸湿后
105	39.7	68.7	27.5
200	40.3	77.9	38.7
350	35.0	>80	78.2
500	15.8	>80	>80

由表3可以看出，烧结温度为200℃时的吸湿率为40.3%，略高于105℃时的39.7%，当烧结温度高于200℃时，随着温度的提高，吸湿率急剧下降，当烧结温度为500℃时，吸湿率仅为15.8%，比200℃时下降了60%。随着烧结温度的提高，吸湿前后的颗粒强度有所增加，但与此同时会大幅降低其吸湿量。

所以，一般选择的烧结温度为200℃。

1.4 粘结剂加入量对吸湿量和颗粒强度的影响

采用水玻璃作为粘结剂，按1.1.1方法制备粒径为3~4mm，含粘结剂分别为2.91%、4.76%、6.54%的三种试样。按1.1.3方法计算在相对湿度RH=90%下吸湿48h后的吸湿量，并按1.1.2方法测定吸湿前后的颗粒强度(表4)。

表4 不同粘结剂加入量下的吸湿量和颗粒强度			
粘结剂(%)	吸湿量(mg/g)	颗粒强度(N/颗)	
		吸湿前	吸湿后
0.00	540	66.8	软化
2.91	549	57.2	38.6
4.76	560	49.5	40.3
6.54	568	44.1	36.9

由表4可以看出，加入粘结剂以后，凹土颗粒干燥剂仍然保持着很高的吸湿量甚至略有提高，说明粘结剂的加入并没有对其吸湿性能造成影响。随着粘结剂加入量的增加，吸湿前的颗粒强度有所下降，吸湿后的颗粒强度有先增后减的趋势。这与预测有些不同，特别是吸湿以前的颗粒强度随粘结剂加入量的增加而减小。分析原因为：凹土本身具有很好的粘结性能，所以吸湿前具有很高的颗粒强度，而粘结剂的加入，在凹土颗粒之间形成了一层胶膜，阻碍了凹土颗粒的相互作用，从而降低了颗粒强度，这一点同时也反映出了水玻璃粘结剂的粘结强度没有凹土高，对于吸湿以后，先增加，是因为粘结剂形成的胶膜阻碍了凹土干燥剂吸附大量的水汽后发生软化，后减小，则是由于上面所说的原因。吸湿后的颗粒强度虽然不是很高，但是比粘结剂加入以前有了明显的提高，在粘结剂加入量为4.76%时仍保持40.3N/颗的高强度，比粘结剂加入之前的27.5N/颗高出了近50%，完全能够满足使用要求。

2 结论

综上所述，颗粒凹土干燥剂的饱和吸湿量并没有明显下降，但吸湿速率有所下降，粒径越大，吸湿速率越低，但颗粒强度越大。烧结能够提高颗粒凹土干燥剂的强度，但会显著降低其吸湿性能，故一般选择的烧结温度为200℃。水玻璃粘结剂的加入虽然在一定程度上降低了颗粒凹土干燥剂吸湿前的颗粒强度，但是明显提高了其吸湿后的颗粒强度，能够保证在吸湿前后都保持一定的颗粒强度，而不是像粘结剂加入以前，吸湿前颗粒强度很高，吸湿后则很低，甚至在高湿度下还会软化。由此可见，水玻璃粘结剂的使用起到了提高颗粒凹(下转第44页)

斜率 $1/n$ 为0.3896。一般认为 $1/n$ 在0.1~0.5之间,则表示吸附容易进行, $1/n$ 大于2时,则表示吸附很难进行。从得出的 $1/n$ 值可以看出,改性海泡石吸附氯苯是容易进行的。从拟合的Freundlich方程中还可以求出 k 值为0.5648,可得改性海泡石吸附氯苯Freundlich等温方程式为: $q_e=0.5648C_e^{0.3896}$

3.3 吸附动力学

在pH值为6时,改性海泡石0.5g,氯苯溶液为15mg/L,体积为50mL的条件下,进行吸附动力学试验,在室温下分别震荡5、10、20、30、40、50、60、120min,做改性海泡石吸附氯苯平衡试验,结果见图5。

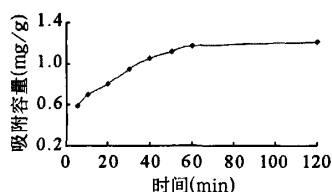


图5 吸附容量承受时间变化曲线

对图5中试验数据进行计算和分析,可得到不同时间下,改性海泡石吸附氯苯吸附量 q_t ,分别用Lagergen一级速率方程 $\lg(q_e-q_t)=\lg q_e-(k_1/2.303)t$ 和二级吸附动力学方程 $t/q_t=(1/k_2q_e^2)+(1/q_e)t$ 对试验数据进行拟合,得图6和图7,吸附氯苯动力参数见表2。

表2 改性海泡石吸附氯苯动力学参数

实验值	一级动力学方程				二级动力学方程			
$q_e(\text{mg/g})$	$q_e(\text{mg/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2		$q_e(\text{mg/g})$	$k_2(\text{g/mg/min})$	R^2	
1.207	0.9475	0.04905	0.9526		1.302	0.08402	0.9965	

由图6、图7和表2分析,对改性海泡石吸附氯苯动力学方程数据进行一级动力学方程和二级动力学方程模型拟合,速率常数 k_1 、 k_2 分别为0.04905和0.08402,拟合平衡吸附量 q_e 分别为0.9475和1.302,两者线性相关系数 R^2 分别为0.9526和0.9965,两者对比分析可得,二级动力学方程模型线性相关系数

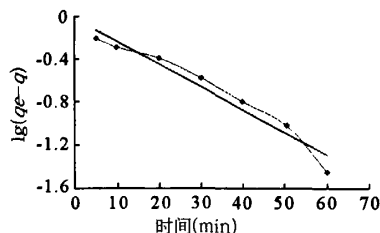


图6 海泡石吸附氯苯一级动力学方程

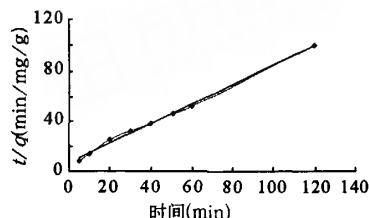


图7 海泡石吸附氯苯二级动力学方程

R^2 大于0.99,改性海泡石吸附氯苯二级动力学模型比一级动力学模型有更好的回归效果。因此,改性海泡石吸附氯苯动力学模型,相比较之下更符合二级动力学模型,其拟合方程为 $t/q_t=0.768t+7.0204$ 。

4 结论

经酸热改性的海泡石吸附氯苯废水,在pH值为6~7,振荡1h条件下,氯苯去除率可达80%左右。同时,改性海泡石吸附氯苯过程用Freundlich吸附等温方程式进行拟合,吸附等温方程为 $q_e=0.5648C_e^{0.3896}$,其线性相关系数 R^2 为0.9927,大于0.98,说明改性海泡石吸附氯苯为表面不均匀吸附。其吸附动力学方程经拟合得知,符合二级反应动力学模型,线性相关系数 R^2 为0.9965,拟合方程为 $t/q_t=0.768t+7.0204$ 。

【参考文献】

- [1]王玉芬,张肇铭,胡筱敏.含氯苯类化合物废水处理技术研究进展[J].工业安全与环保,2006,32(3):37-39.
- [2]胡忠宇,罗道成,易平贵,等.改性海泡石对电镀废水中 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附[J].材料保护,2002,35(5):45-47.
- [3]张晴,陈勇.海泡石对有机染料吸附作用的研究[J].青岛大学学报,1995,8(2):73-76.
- [4]高廷耀,范瑾初,向阳.蒙脱土和海泡石对水中苯、甲苯和乙苯的吸附研究[J].同济大学学报,1993,21(21):139-143.

【收稿日期】2009-10-09

(上接第38页)土干燥剂强度的作用,鉴于当粘结剂加入量大于5%以后,吸湿前后的颗粒强度都有所降低,选择的加入量一般在3%~5%。

【参考文献】

- [1]郑自立,宋绵新,易发成,等.中国坡缕石[M].北京:地质出版社,1997.
- [2]陈春燕,管琪明,何林.贵州大方坡缕石表面改性工艺研究[J].矿产综合利用,2006,(3):21-24.

- [3]王萍,李国昌.凹凸棒石颗粒吸附剂制备及其性能[J].非金属矿,2005,28(5):21-24.
- [4]赵登山,李登好.利用凹凸棒黏土制备4A沸分子筛的研究[J].非金属矿,2008,31(6):7-9.
- [5]公茂利,陈明功,林秀玲.凹凸棒土活化方法与吸湿性关系的研究[J].安徽理工大学学报(自然科学版),2008,28(1):74-77.
- [6]杨云霞,王守义,李东萍.高颗粒强度吸附干燥剂4A分子筛制备研究[J].硅酸盐通报,1995,(1):12.

【收稿日期】2009