

伊/蒙混层粘土半干法盐酸活化制备活性白土*

陈玲玉, 吴炼, 黄克磊, 童张法, 林子珺, 韦藤幼

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要:采用半干法盐酸活化工艺对伊/蒙混层粘土(I/S)进行活化改性。考察了盐酸浓度、盐酸用量、熟化温度对改性效果的影响,对活化改性工艺进行了优化,并考察了试验制备的活性白土与市售膨润土基活性白土混合使用的效果。结果表明:在盐酸浓度为6%、盐酸用量为粘土质量的30%、盐酸喷雾加料、熟化温度为40℃、熟化时间24 h的条件下,产品活性度(H)达到 $96.5\text{H}^+ \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,沥青灯油脱色率(Ra)和菜籽油脱色率(Rr)分别为90.7%和65.2%。XRD分析表明经盐酸活化后,粘土层间距增大,杂质被去除,孔道被疏通。当试验制备的活性白土占混合白土质量的60%以下时,混合白土 $\text{H} > 120\text{H}^+ \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{Ra} > 95\%$ 、 $\text{Rr} > 80\%$,与市售活性白土混合使用可降低油脂脱色精炼成本。

关键词:伊/蒙混层粘土;半干法;盐酸活化;活性白土

中图分类号:TD985 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2016)02-0048-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.02.010

Preparation of Activated Clay by Semidry Method using Mixed-layer Illite/Smectite Clay

CHEN Lingyu, WU Lian, HUANG Kelei, TONG Zhangfa, LIN Zijun, WEI Tengyou

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: In order to fully utilize illite/smectite interstratified clay (I/S) resources, and reduce production cost and energy consumption, the semidry method for hydrochloric acid activation of I/S has been developed. The effects of hydrochloric acid concentration, hydrochloric acid amount, and curing temperature on modification process were studied. The optimization of modification process was completed. Furthermore, the performance of mixture of prepared activated clay and purchased bentonite base activated clay were also investigated. The process conditions were shown as follows: hydrochloric acid concentration of 6%, hydrochloric acid amount of 30%, curing temperature of 40℃, curing time of 24 h and hydrochloric acid spray charging into the clay. The results showed that the activity (H), decolorization ratios of asphalt-lamp kerosene solution (Ra) and rapeseed oil (Rr) of prepared activated clay were $96.5\text{H}^+ \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 90.7% and 65.2%, respectively. X-ray diffraction (XRD) images showed that the layer spacing of clay increased, indicating that the impurities were removed and the porous channels were dredged. When the amount of prepared activated clay $\leq 60\%$ accounted for the total amount of the mixed activated clay, the quality of the mixed activated clay was very good, of which $\text{H} > 120\text{H}^+ \text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Ra} > 95\%$ and $\text{Rr} > 80\%$. It also found out that using the mixed activated clay could reduce the oil and fat refining cost.

* 收稿日期:2016-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(21576055)

作者简介:陈玲玉(1991-),女,硕士研究生,主要从事无机非金属矿改性应用研究。

通讯作者:韦藤幼,教授,Email: weity@gxu.edu.cn。

Key words: mixed-layer illite/smectite clay; semidry method; hydrochloric acid activation; activated clay

伊/蒙混层粘土(I/S)是一种天然的粘土矿物,是蒙脱石在成岩作用下向伊利石转化的过渡矿物形式,具有天然的层片状结构等特点,属于环境友好型天然层状硅酸盐矿物材料。目前,国内外对 I/S 的研究主要集中在地质学和矿物学领域^[1-6],而对其开发及深加工应用研究较为缺乏。Buchwald 等^[7]采用高温煅烧活化和碱活化的 I/S 合成地质聚合物,并对其性能与相的组成关系进行了考察,结果认为制备完全脱羟基化的粘土矿物和避免新的稳定相的生成是制备高性能地质聚合物的关键。Wang 等^[8]将 I/S 进行有机改性后与海藻酸钠接枝丙烯酸钠-苯乙烯共聚物基质混合制备纳米复合材料用作亚甲基蓝的吸附剂,结果表明适当的有机改性后的 I/S 能够有效促进该纳米复合材料对亚甲基蓝等阳离子染料的吸附性能。Mnasri 等^[9]采用氧化铝、氧化锆及其混合物对 I/S 进行柱撑改性,并对制备的层状柱撑粘土材料进行了表面酸碱特性研究。在我国广西上思县境内发现了超大 I/S 矿藏,其易开采、储藏量大、价格低廉等特点,引起了国内外各界的重视。随即也展开了关于 I/S 的特殊性质和用途的研究。以有机改性的伊/蒙混层粘土微纳米材料作为道路沥青的改性填料可有效降低沥青道路的筑路成本^[10]。

传统的活性白土为膨润土经无机酸活化后得到的一种改性膨润土产品,工业上主要用于油脂脱色精炼^[11]。I/S 与膨润土具有相似的片层结构,且具有超细粒级,粘土颗粒中有大量孔道分布,比表面积大,属于天然的微纳米粘土材料,可以作为生产活性白土的原料。传统膨润土的酸活化过程分为湿法^[12-17]、干法^[18-19]和半干法^[20]三类。湿法工艺酸用量大,产生大量的废酸废水,且干燥能耗高;干法工艺存在酸活化不均匀,产品质量不高的缺点;而半干法工艺流程短,设备投资小,能耗低,产品质量较好。为了有效开发利用 I/S 矿产资源,提高其产品附加值,又考虑到 I/S 颗粒细小,其浆液具有非常好的悬浮性能,脱水困难,干燥能耗巨大。因此,提出了半干法盐酸活化工艺制备 I/S 基活性白土(I/S-活性白土),并考察其与市售膨润土基活性白土(B-活性白土)混合使用效果,以降低油脂精炼成本,为 I/S 矿产资源的综合利用提供理论指导。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

原料及试剂:伊/蒙混层粘土矿,由广西上思县富石矿业有限公司提供,其化学组成和矿物组成分别如表 1、表 2 所示。B-活性白土,隆安瑞丰工贸有限责任公司,主要质量指标:活性度(H)为 150H⁺mmol·kg⁻¹、沥青灯油脱色率(Ra)为 100%,菜籽油脱色率(Rr)为 98%;菜籽油毛油,市售,吸光度为 1.15;2 号煤油、10 号建筑石油沥青,中国石化股份有限公司茂名分公司;盐酸、氢氧化钠、乙酸钠、异丙醇、环己烷等均为分析纯。

表 1 I/S 矿物的化学组成							/%
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	
含量	60.36	22.47	3.63	0.27	1.72	3.10	
成分	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	BaO	
含量	0.24	0.71	0.06	0.07	0.04	0.05	

表 2 I/S 的矿物组成						/%
成分	蒙脱石	伊利石	高岭石	绿泥石	石英	
含量	19	29	10	9	30	

试验仪器:扫描电子显微镜(SEM),JSM-5610LV 型,日本电子公司;透射电子显微镜(TEM),HT7700 型,日本日立公司;紫外可见分光光度计,TU-1900 型,北京普析通用仪器有限责任公司;X 射线衍射仪(XRD),Smartlab 型,日本理学公司;真空干燥箱,VO5-30A 型,施都凯仪器设备(上海)有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,101AS-3 型,上海实验仪器有限公司;高速台式离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101B 型,河南郑州长城科工贸有限公司。

1.2 I/S 原矿结构及形貌分析

采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察 I/S 原矿的结构和形貌特征。

1.3 半干法盐酸活化工艺

将 I/S 原矿破碎后烘干,并研磨过 200 目筛,称取 100 g 矿粉于 250 mL 烧杯中,将一定量的稀盐酸缓慢滴加到矿粉中,边滴加边用玻璃棒搅拌均匀,待盐酸全部加完后,放入保温箱中在一定温度下熟化 24 h,再在 120 ℃下烘干至恒重,最后粉碎研磨过 200 目筛,即得到 I/S-活性白土产品。采用单因素

法考察了盐酸浓度、盐酸用量、熟化温度对半干法盐酸活化效果的影响,并在单因素试验基础上对改性工艺进行了优化。

1.4 与市售 B-活性白土混合使用效果的考察

将优化工艺制备的 I/S-活性白土与市售 B-活性白土混合使用,考察了不同质量比对混合白土性能的影响。

1.5 分析及表征方法

1.5.1 H、Ra 及 Rr 的测定

按照标准《HG/T 2569—2007 活性白土》及《非金属矿物石化性能测试和成分分析手册》^[21]中的试验方法进行 H 和 Ra 的测定。参照文献^[10,11]中的方法进行 Rr 的测定,与 Ra 的测定原理相同,具体试验步骤如下:称取 0.60 g 活性白土,加入 20 g 菜籽油中,在 70 ℃ 下磁力搅拌 30 min 进行脱色,然后离心分离,取上层清油 2 g 于 10 mL 比色管中,用质量比为 1:1 的环己烷异丙醇混合溶液稀释至刻度线。然后用紫外可见光分光光度计测定脱色前后菜籽油的吸光度,检测波长为 450 nm。

1.5.2 XRD 表征

对酸活化改性前后的 I/S 进行 XRD 表征,检测条件:Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418$ nm,管电压 45 kV,电流 200 mA,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 I/S 原矿的结构及形貌分析

2.1.1 扫描电镜及透射电镜

图 1 为不同放大倍数下 I/S 原矿的 SEM 照片,图 2 为 I/S 的 TEM 照片。

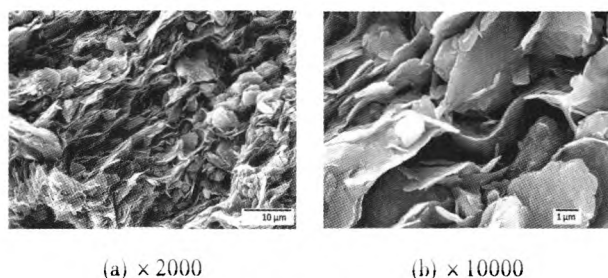


图 1 I/S 扫描电镜(SEM)图

由图 1 及表 2 可知,I/S 由片状和粒状矿物组

成,片状矿物为伊利石、蒙脱石、高岭石和绿泥石等粘土矿物,粒状矿物为石英。片状矿物大小在 2~5 μm 左右,成弯曲片状,把粒状石英包裹其中,二者交互为层状,且分布具有一定的方向性,粘土矿中微孔发育,孔径小于 3 μm 。

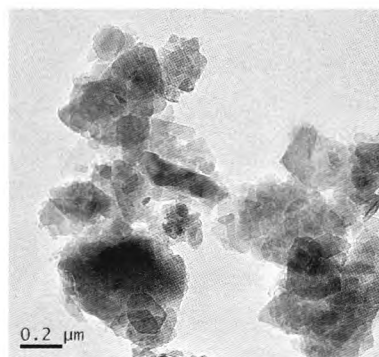


图 2 I/S 透射电镜(TEM)图片

通过 TEM 进一步观察 I/S 的结构和形貌,由图 2 可以看出,矿物中片状粘土形状较规则,粘土及杂质石英颗粒大小为微纳米级,并且杂质石英颗粒和片状粘土颗粒大小接近,杂质石英的嵌布粒度较为均匀。

2.2 盐酸浓度的影响

在盐酸用量为粘土质量的 30%、熟化温度 50 ℃、熟化时间 24 h 的条件下,考察盐酸质量浓度对 I/S 盐酸活化改性效果的影响,结果如图 3 所示。

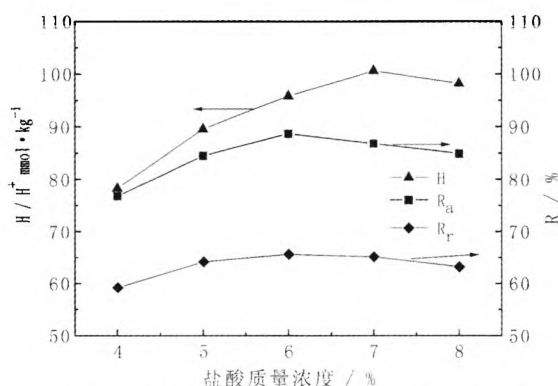


图 3 盐酸质量浓度对酸活化改性效果的影响

由图 3 可知,在较低的盐酸浓度下 I/S 即可得到活化。随着盐酸浓度的升高,H、Ra 和 Rr 均成先升高后降低的趋势。一般认为在膨润土的盐酸活化改性过程中,当盐酸浓度较低时,酸活化反应主要为膨润土片层间的离子交换反应,蒙脱石骨架结构不会遭到破坏,蒙脱石晶片层间的 Bronsted 酸活性中

心增多,导致活性度和脱色率的升高,但随着盐酸浓度的增大,酸活化反应还发生在蒙脱石八面体结构上,使蒙脱石结构遭到破坏,产生 Lewis 酸活性中心,而 Bronsted 酸活性中心有所减少,故活性白土的活性度有所降低^[12],I/S 的酸活化原理与此类似。又由于半干法盐酸活化过程仍存在局部酸浓度过高的现象,使得部分粘土层状结构受到破坏,使其固体结构趋于解体,当盐酸浓度过高时(>6%),这种影响更大,所以 Ra 和 Rr 有所降低。因此最优的盐酸浓度为 6%。

2.3 盐酸用量的影响

在盐酸质量浓度为 6%、熟化温度 50 ℃、熟化时间 24 h 的条件下,考察盐酸用量对 I/S 盐酸活化效果的影响,结果如图 4 所示。

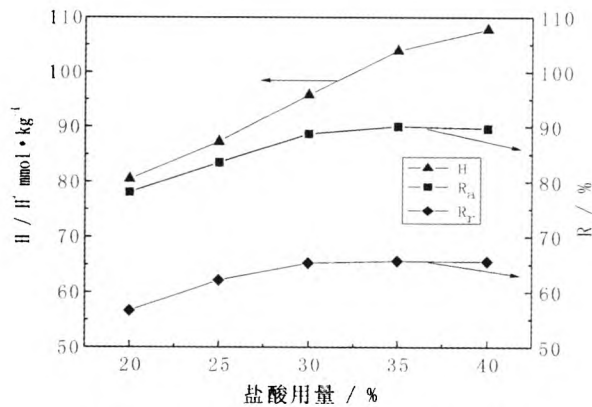


图 4 盐酸用量对酸活化改性效果的影响

由图 4 可知,随盐酸用量的增大,试验所测三个指标均成上升趋势,但当盐酸用量超过 I/S 质量的 30% 以后,Ra 和 Rr 升高幅度较小,其主要原因是盐酸用量增大有利于粘土颗粒与盐酸的均匀混合,但脱色率的升高可能受到 I/S 原矿中蒙脱石含量的限制,当盐酸足量后继续升高盐酸用量,对脱色率的影响不大,而且当盐酸浓度一定时,增大其用量会导致活性白土中水含量升高,会增加干燥能耗。因此最优盐酸用量为 30%。

2.4 熟化温度的影响

在盐酸质量浓度为 6%、用量为粘土质量的 30%、熟化时间 24 h 的条件下,考察熟化温度对 I/S 盐酸活化效果的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,熟化温度的升高有利于酸活化反应的进行,试验所测三个指标均成升高趋势,但是升

高得不多。半干法酸活化反应是在 I/S 颗粒的表面及层间进行,主要受到盐酸浓度及用量影响,温度影响不大。为了降低生产过程中的能耗,较优的熟化温度为 40 ~ 50 ℃。

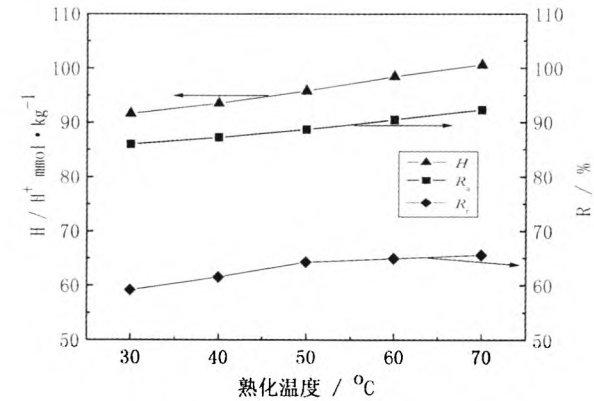


图 5 熟化温度对酸活化改性效果的影响

2.5 半干法盐酸活化工艺的优化

由于直接滴加盐酸容易使矿粉局部酸浓度过高,使 I/S 片层状结构遭到破坏,且盐酸难以混合分散均匀,导致局部酸含量不足,活化过程不均匀,影响产品质量。

考虑到上述不足,将盐酸的加料方法改为喷雾加料,同时不断翻动搅拌。其他试验条件为:盐酸浓度为 6%,用量为粘土质量的 30%,熟化温度为 40 ℃,熟化时间 24 h。试验结果如表 3 所示,其中 H 接近于 HG/T 2569 - 2007 中 II 类一等品的标准要求,Ra 已经达到该类标准要求,但其 Rr 低于市售膨润土基活性白土。

表 3 优化工艺制备的活性白土的质量指标			
指标	H / H ⁺ mmol · kg ⁻¹	Ra / %	Rr / %
数值	96.5	90.7	65.2

2.6 活化改性前后 XRD 及 SEM 表征分析结果

由 XRD 图谱分析可知,I/S 经过盐酸活化后,层间距由 14.2 Å (1 Å = 0.1 nm) 增大至 15.6 Å,而且盐酸活化后的 XRD 谱图峰形变得规整尖锐,尤其是石英峰(2θ = 26.62°)表现得更为明显,这说明 I/S 中的杂质被去除,孔道被疏通。由酸活化前后 SEM 图可看出,酸化后伊蒙粘土片层有较明显的剥离现象。这与膨润土的盐酸活化改性原理较为相似,盐酸活化后 I/S 比表面积增大,吸附能力增强。

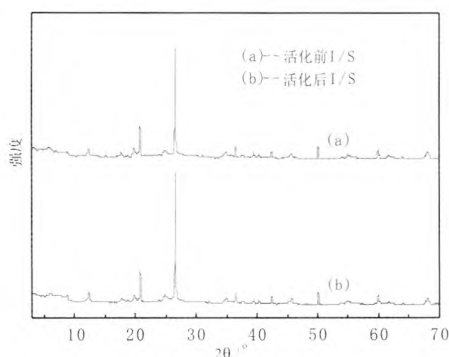


图6 盐酸活化前后 I/S 的 XRD 谱图

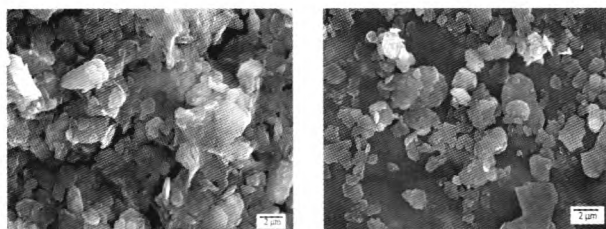


图7 盐酸活化前后 I/S 的扫描电镜 (SEM) 图

2.7 与市售 B-活性白土混合使用效果的考察

采用 2.5 节中优化工艺制备的 I/S-活性白土与市售 B-活性白土混合使用,考察不同配比对混合白土性能指标的影响。试验结果如图 8 所示。

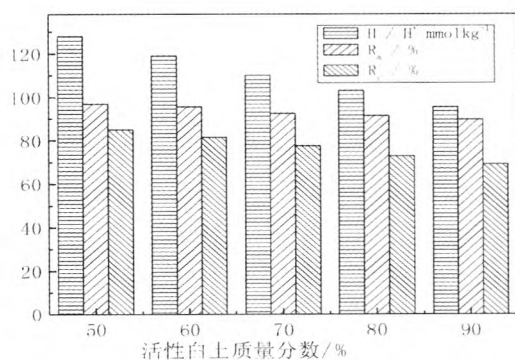


图8 I/S-活性白土质量分数对混合白土性能影响

由图 8 可知,当 I/S-活性白土占混合白土质量比 $\leq 80\%$ 时,混合白土性能即可符合标准 HG/T 2569-2007 中 II 类一等品标准要求,当 I/S-活性白土占比 $\leq 60\%$ 时,混合白土 Rr 即可达到 80% 以上。混合白土中 I/S-活性白土占比越高,混合白土价格越低。针对实际的油脂精炼过程及精炼要求,可以灵活调整 I/S-活性白土与 B-活性白土的配比,从而最大限度的控制油脂精炼成本。

3 结论

(1) 半干法 I/S 盐酸活化优化工艺条件为:盐酸浓度为 6%,用量为粘土质量的 30%,盐酸喷雾加料,熟化温度为 40 °C,熟化时间 24 h。所制备的活性白土产品的 H 及 Ra 分别为 96.5 H⁺ mmol · kg⁻¹ 和 90.7%,接近于 HG/T 2569-2007 中 II 类一等品的标准要求,Rr 为 65.2%。

(2) XRD 表征分析表明经过盐酸活化后,I/S 层间距层间距由 14.2 Å 增大至 15.6 Å,粘土颗粒中杂质被去除,孔道被疏通,比表面积增大,吸附性能得到提高。

(3) 半干法 I/S 盐酸活化制备 I/S-活性白土工艺简单,能耗低,成本低廉。将 I/S-活性白土与市售的 B-活性白土混合使用,可以适应不同油脂精炼要求,同时极大降低精炼成本。

参考文献:

- [1] 洪汉烈,薛惠娟,张克信,等. 临夏盆地晚渐新世沉积物中坡缕石的发现及其环境气候意义[J]. 地球科学:中国地质大学学报,2007,32(5):598-604.
- [2] 徐博会,丁述理. 变差系数法在伊/蒙混层矿物混层有序性判断中的应用[J]. 河北工程大学学报:自然科学版,2009(2):59-61.
- [3] 郭金华,余素玉,许仕策,等. 蒙皂石伊利石化反应机理和框架性行为模式[J]. 地质科学,1999(4):498-505,426.
- [4] Credo A, Bildstein O, Jullien M, et al. Mixed-layer illite-smectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage[J]. Applied Clay Science, 2011,53(3):402-408.
- [5] Wang X, Zhang M, Zhang W, et al. Occurrence and origins of minerals in mixed-layer illite/smectite-rich coals of the Late Permian age from the Changxing Mine, eastern Yunnan, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2012,102:26-34.
- [6] Krinari G A, Khranchenkov M G, Rakhmatulina Y S. Changes in the structures of mixed-layer illite-smectite during flooding of terrigenous oil reservoirs[J]. Russian Geology and Geophysics, 2014,55:915-928.
- [7] Buchwald A, Hohmann M, Posern K, et al. The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders[J]. Applied Clay Science, 2009,46(3):300-304.

- [8] Wang Y, Wang W, Wang A. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate - based nanocomposite hydrogel enhanced by organo - illite/smectite clay [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 132 - 139.
- [9] Mnasri S, Hamdi N, Frini - Srasra N, et al. Acid - base properties of pillared interlayered clays with single and mixed Zr - Al oxide pillars prepared from Tunisian - interstratified illite - smectite [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 50: 4 - 7.
- [10] 吴炼, 黄克磊, 王迎亚, 等. 伊/蒙混层粘土干法有机改性制备沥青改性剂 [C]//2015 年中国化工学会年会论文集. 北京: 中国化工学会, 2015.
- [11] 卢国庆, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 制浆干燥法制备高性能活性白土的工艺研究 [J]. 化工矿物与加工, 2009 (6): 8 - 10.
- [12] 樊欣梅, 黄彪, 张德虎, 等. 盐酸废酸循环制备活性白土工艺研究 [J]. 化工矿物与加工, 2009 (12): 19 - 21.
- [13] 高晓薇, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 活性白土的化学改性及其作用机理研究 [J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2010, 35 (3): 410 - 414.
- [14] Novaković T, Rožić L, Petrović S, et al. Synthesis and characterization of acid - activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 137 (2): 436 - 442.
- [15] 李彩霞, 程明, 满东, 等. 北票某膨润土制备活性白土研究 [J]. 硅酸盐通报, 2014 (2): 48.
- [16] 梁杰珍, 王琳琳, 陈小鹏, 等. 活性白土上松节油直接制备对伞花烃的反应过程 [J]. 化工学报, 2009, 60 (5): 1174 - 1180.
- [17] 李雪辉, 李帅, 王芙蓉, 等. 酸改性膨润土对 [BMIM] Cl 离子液体的吸附 [J]. 化工学报, 2007, 58 (6): 1489 - 1493.
- [18] 刘健, 任瑞晨, 李彩霞. 辽西膨润土提纯及活性白土制备研究 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31 (1): 179 - 182.
- [19] 高熙英, 关蓬来. 活性白土干法制备工艺条件研究 [J]. 非金属矿, 2005, 28 (1): 33 - 34.
- [20] 闫景辉, 李景梅, 惠博然. 半干法制备高效活性白土新工艺的研究 [J]. 长春理工大学学报, 2004, 26 (4): 37 - 39.
- [21] 董高翔, 金永铎. 非金属矿石物化性能测试和成分分析方法手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.

(上接第 38 页)

(3) 对原矿采用单一摇床、单一螺旋溜槽以及螺旋溜槽和摇床联合流程进行选别, 结果表明, 原矿螺旋溜槽抛尾—螺旋溜槽精选—中矿再磨分级摇床选别流程比较合理, 最终获得了铬精矿 Cr_2O_3 品位 45.97%、回收率 81.83% 的较好选别指标。试验结果为该矿石的可选性提供了依据。

参考文献:

- [1] 刘丽君. 印度矿产资源管理及政策 [J]. 国土资源情报, 2006 (7): 47 - 50.
- [2] 张文钰. 铬铁矿选矿现状及发展趋势 (上) [J]. 金属矿山, 1980 (4): 63 - 67.
- [3] 张文钰. 铬铁矿选矿新进展 [J]. 国外金属矿选矿, 1982 (12): 53 - 55.
- [4] Raiph H. Nafziger. 低品位铬铁矿的选矿 [J]. 魏虹, 译. 矿产综合利用, 1983 (3): 25 - 38.
- [5] C. H. 莱菲里尔, 王凤岐. 铬铁矿选矿工艺改进 [J]. 矿产保护与利用, 1985 (4): 52.
- [6] 许德明. 浮选尾矿预选钨矿的适宜脱泥率和重选产品的合理截取 [J]. 矿产保护与利用, 1995 (1): 50 - 52.