No. 4 Aug. 2017

广西典型膨润土的应用基础性研究

莫秋凤,莫 伟,刘奕祯,马少健,何秋芝 (广西大学 资源与冶金学院,广西 南宁 530004)

摘要:论文中首先采用 XRD、SEM、化学成分分析、粒度分布分析和孔径分布分析等测试分析手段,研究 广西宁明、田东和宾阳的3个典型膨润土的矿物学特征,同时探讨了不同产地膨润土性能指标随蒙脱石含量 变化规律的差异。结果表明,3种膨润土中蒙脱石均为二八面体钙基蒙脱石,且具有相近的阳离子交换吸附 能力;宾阳膨润土孔结构发育较好,但三者的孔结构整体相差不大;3种膨润土的水化性能从大到小的顺序均 为:宁明>宾阳>田东。此外,通过构建性能指标与蒙脱石含量的回归模型,可大致估计该膨润土任意蒙脱石 含量样品的性能指标值,从而判断膨润土原矿提纯的必要性和可行性。

关键词:膨润土;蒙脱石;蒙脱石含量;性能指标

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.017 中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0076-07

广西膨润土资源储量居全国第一,但目前仅有 极少一部分被开采利用,其潜在价值巨大。由于对 膨润土的基础研究薄弱,缺乏全面系统的膨润土原 矿资料,使得开发应用滞后,产品附加值较低,其价 值没有得到充分利用。本文以广西宁明、田东、宾阳 的3个典型膨润土为研究对象,采用 X 射线衍射分 析(XRD)、扫描电镜分析(SEM)等现代测试技术分 析手段以及化学成分分析、粒度分布分析和孔径分 布分析等分析方法对各膨润土的矿物学性质进行研 究,确定各膨润土矿的物化性能,从而初步判断各膨 润土的加工应用方向,进而指导广西5种膨润土扬 长避短,有的放矢地开拓其应用领域,促进广西膨润 土资源优势向经济优势转变。同时对各膨润十进行 逐级提纯,运用一元线性回归分析方法构建膨润土 性能指标与蒙脱石含量的回归模型,探讨不同产地 膨润土蒙脱石含量对膨润土性能指标影响规律的差 异。

1.1 样品制备

膨润土原矿分别取自广西宁明(NM)、田东 (TD)和宾阳(BY)三个膨润土矿区,蒙脱石含量分 别为51.36%、63.91%、63.91%。试验中先后采用 水力旋流器离心分离法和自然沉降法对膨润土原矿 进行逐级提纯,获取不同纯度级别的膨润土作为试 验用样品,其中最优提纯样品 NMP、TDP、BYP 的蒙 脱石含量分别为83.60%、93.21%、87.67%。

1.2 主要测试仪器和设备

粉晶 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance)、热重 分析仪 TA Q600、傅立叶变换红外光谱仪 Magna-IR 750、场发射扫描电子显微镜/能谱仪 SU-8020/X-MAX 80、kubo X1000 孔径与比表面积分析仪、马尔 文激光粒度仪 Mastersizer 2000、水力旋流器、数显电 热鼓风干燥箱 101A-1、振动磨样机 XZM-100 等。

- 2 膨润土矿物学性质分析
- 2.1 膨润土的 XRD 分析
 原矿及其提纯样品的 XRD 分析结果见图 1、2。

1 试验部分

收稿日期:2016-04-14

基金项目:广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA448343);广西科技攻关项目(桂科攻 1348018-6) 作者简介:莫秋凤(1991-),女,在读硕士,研究方向为矿物材料。



图 2 膨润土最优提纯矿样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of purified bentonites

由图1可知,三个膨润土原矿的 XRD 图谱中均

表1

含有较多的杂质峰,但不同样品杂质矿物的种类不同。对比图 1、2 可知,原矿经多级提纯后,TDP 和 BYP 的 XRD 图谱中几乎看不到任何杂质矿物的衍 射峰,表明 TDP 和 BYP 的纯度较高,提纯效果较为 明显。NM 中大部分杂质矿物的衍射峰大大减弱, 而绿泥石与蒙脱石均是粘土矿物,两者的粒度与密 度相差不大,因此绿泥石在提纯的过程中并没有被 除去,其含量反而相对增加;此外,方石英和少量石 英由于颗粒极细,物理提纯法一般难以将其与蒙脱 石分离,因而 NMP 出现方石英和石英峰。从图 2 可 以看出,各提纯样品的 d_{ool} 值相差不大,且均大于 15Å;d_{oo}值均介于 1.490Å 与 1.510Å 之间,由此初 步判断这 3 种膨润土的蒙脱石为二八面体钙基蒙脱 石^[1]。

对比各膨润土提纯前后(001)的特征衍射峰可 知,NM 经提纯后,(001)衍射峰强度增大,峰体变 宽,对称性变差,其低角度一侧谷底远远高于高角度 一侧;相较于 TD,TDP 的(001)衍射峰强度大大增 加,峰顶锐且对称性好;BYP 与 NMP 相似,(001)衍 射峰峰体较宽,对称性较差。已有研究表明^[2-6], XRD 图谱中蒙脱石(001)峰低角度一侧的谷深(V) 与(001)峰的净高度(P)的比值的大小可以反映蒙 脱石 c 轴有序度,V/P 值越大,蒙脱石 c 轴有序度越 好。NM 和 BY 提纯后其 V/P 值明显减小,表明 NM 和 BY 中蒙脱石晶层与晶层结合力较弱,颗粒在提 纯过程中易在外力和极性水分子作用下发生剥离而 分散,导致结晶度变差,有序度降低。

2.2 膨润土的化学成分分析

)图谱中均 原矿及其提纯样品的化学分析结果见表1、2。 **膨润土原矿化学成分析结果**/%

Table 1	Chamical	composition	of row	hentonites

1									and the second se		
样品编号	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P_2O_5	其它	SiO_2/Al_2O_3
NM	60.80	19.80	10.50	0.40	2.80	1.90	1.70	0.70	0.70	1.02	3.07
TD	55.70	17.80	10.10	0.90	2.90	10.00	1.60	0.05	0.50	1.36	3.13
BY	56.00	17.80	9.30	1.00	2.70	10.30	2.00	0.00	0.50	1.47	3.15

表 2 提纯样品化学成分分析结果/%

Table 2 Chemical composition of purified bentonites

					•	-				
样品编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	其它	烧失量	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
NMP	64.97	20.73	4.07	4.05	1.39	0.84	1.65	2.30	8.59	3.13
TDP	63.24	20.24	8.20	4.11	2.91	0.92	0.05	0.33	11.50	3.12
BYP	63.42	20.12	8.42	3.54	3.15	1.05	0.13	0.17	10.70	3.15

由表1可以看出,三个膨润土原矿中的 Fe₂O₃ 含量较高,均大于 9%; TD 和 BY 的 CaO 含量均达 到 10% 左右, NM 的 CaO 含量较低, 仅为 1.9%, 结 合 XRD 分析结果可知,CaO 主要来源于方解石。经 提纯后,各组分含量均有不同变化(见表2),各样品 Al_2O_3 和 MgO 的含量均有不同程度的提高; Fe₂O₃的 含量均有所降低,特别是 NMP,下降至 4%,由此表 明其铁元素主要存在于杂质矿物中。TD 和 BY 经 提纯后, CaO 的含量大大减少,表明大部分方解石矿 物已被除去,与 XRD 分析结果一致。再对比 NM 和 NMP 的 CaO 和 Na₂O 组分含量可知,提纯后 CaO 的 含量减少, Na₂O 的含量增加。

2.3 膨润土的 SEM 分析

试验中采用自然沉降法对3个提纯样品进行制 样,即将充分分散的膨润土悬浮液移取至铝箔上自 然风干,风干后的样品采用扫描电镜进行观察。分 别放大1000倍、8000倍和20000倍。

NMP 在低倍镜下(×1000)只见零星几个极小团 聚体散布在表面上,在高倍镜下(×20000)似呈胶体 状物质,基本上看不到一个完整的蒙脱石单层片,亦 没有表现出蒙脱石层状晶体结构特征,由此可知 NMP 中蒙脱石的结晶度较差,与 XRD 分析结果一 致。TDP 中蒙脱石团聚体颗粒小而薄,且在高倍镜 下可以明显地看出团聚体是由单个片层体堆叠而 成,单层片边界较清晰,表明 TDP 中蒙脱石颗粒并 没有被完全剥离而分散。低倍镜下, BYP 中蒙脱石 片层体均匀地平铺于铝箔上,未见到单独的蒙脱石 团聚体颗粒;在高倍镜下可看到单层片边界有的清 晰,有的模糊。由此可推断 BYP 中蒙脱石的结晶度 介于 NMP 与 TDP 之间, 蒙脱石颗粒在极性水分子 作用下易剥离成薄片而均匀地分散在水中。综上所 述,初步推断3种膨润土的结晶度和分散性能从大 到小依次为:NMP>BYP>TDP。

2.4 膨润土的粒度分布分析

试验中将 5 个膨润土提纯样品悬浮液浸泡 24h,待其达到吸水平衡后,采用马尔文激光粒度仪 测定各样品在超声波作用前后(即打散前后)的粒 度分布。测试结果见图 3、4。

观察图 3 可知,样品在充分打散前,颗粒粒度分 布范围较宽,且分布曲线形状相差较大。NMP 和 BYP 的主峰几乎重叠,且在 TDP 的左侧;其次,NMP 在 10μm 处存在一明显的复峰,TDP 和 BYP 亦存在 一明显的平缓区。表明不同膨润土样品因水化性能 不同,在水溶液中的粒度分布特征具有明显的差异。 通常情况下,吸水膨胀性能越好,其颗粒吸水量越 大,膨胀后的体积平均粒径越大。因此可以通过测 定吸水饱和后的膨润土颗粒的粒度分布来大致判断 膨润土的吸水膨胀性能。NMP、TDP 和 BYP 打散前 颗粒的体积平均粒径分别为 43.795、26.456、 42.774 μm,由此可推测 3 种膨润土样品的吸水膨 胀性能从大到小依次为:NMP>BYP>TDP。





Fig. 4 Size distribution of samples after the ultrasonic dispersion

从图 4 可以看出,膨润土样品经超声波充分打 散后,各分布曲线均大致呈正态分布,此外,各峰均 变锐且略微向左偏移。NMP、TDP 和 BYP 打散后颗 粒的体积平均粒径分别为 16.314、13.478、 16.240 μm,均小于其打散前的体积平均粒径,尤其 是 NMP 和 BYP,体积平均粒径减小 27 μm,原因是 蒙脱石层与层之间结合力较弱,在外力作用下易发 生剥离,因此大颗粒在超声波作用下较容易被打散 呈小颗粒。其次,TDP 的体积平均粒径只减小 13 μm,由此表明 TDP 中蒙脱石颗粒结晶度较好,层与 层之间结合力较强,水分子较难进入层间,且在外力 作用下难以被打散剥离,因而颗粒在打散前后的平 均粒度相差较小。

2.5 膨润土的孔径分布分析

试验中采用低温氮气吸附法来测定膨润土干粉样品的孔径分布。一般的,孔径小于 2 nm 时称为 微孔,2~50 nm 的为中孔,大于 50 nm 的为大孔。5 个膨润土提纯样品的吸附---脱附曲线和孔径分布见 图 5、6。



图 5 提纯样品的吸附--脱附曲线

Fig. 5 Adsorption-desorption curves of purified bentonites



图 6 提纯样品的孔径分布



从图 5 可以看出,各样品等温吸附曲线与脱附 曲线均不完全重合。在相对压力较低的区域(*p*/*p*₀< 0.4),气体吸附量先快速增长后再缓慢增加,吸附 脱附等温线重合较好;当*p*/*p*₀到达 0.47 附近时,脱 附等温线上出现一个"突跃",此后吸附等温线与脱 附等温线完全分离;当相对压力较高时,即*p*/*p*₀> 0.9 时,两等温线又开始逐渐靠近直至最终重合。 根据样品的以上吸附和脱附曲线的特征可知,各曲 线均符合 IUPAC(国际纯粹化学与应用化学联合 会)定义的第Ⅳ类 H3 型得吸-脱附等温线^[7-8],同时也表明膨润土孔隙是以介孔为主。

孔径4 nm 所对应的峰为一"赝峰"^[9],此假峰 产生与样品的孔结构无关,因而此峰值不能反映该 孔吸附体积的真值。对比图6中各孔径分布曲线可 知,不同产地膨润土颗粒的孔径分布特征相差不大, 且孔径均主要集中在2~50 nm 的介孔范围内。当 孔径<3.5 nm 时,NMP 与 BYP 曲线在 TDP 的上方, 表明 NMP 与 BYP 的小孔径孔隙发育较好,数量相 对较多,而 TDP 小孔径孔隙较少;当孔径>4.5 nm 时,TDP 与 BYP 曲线在 NMP 的上方,表明 TDP 与 BYP 较大孔径孔隙发育相对较好,而 NMP 较大孔隙 的数量相对较少。

3 不同产地膨润土性能指标随蒙脱石 含量变化规律差异探讨

测定 3 种膨润土不同纯度级别矿样的吸蓝量、 CEC、BET 比表面积、膨胀指数、吸水率、膨胀容和胶 质价等指标值,再分别对各指标与蒙脱石含量的相 关关系进行一元线性回归分析,建立每一性能指标 与蒙脱石含量之间的线性回归模型,分析结果如图 10~12。





从图 7 可知,NM、TD 和 BY 的 CEC 与蒙脱石含 量线性拟合的相关系数分别为 0.91、0.91、0.88,表 明 CEC 与蒙脱石含量显著正相关,即蒙脱石含量越 高,阳离子交换容量越大,这与很多学者的研究结论 一致^[10-12]。此外,根据已有研究^[13-14],蒙脱石的层 电荷、层间阳离子种类及数量通常会因蒙脱石结构 置换特征的不同而存在显著差异,即单位蒙脱石层 间可交换的阳离子数量会显著不同。但图 10 显示 3 种膨润土的 CEC 随蒙脱石含量变化的规律相差 不大,且当蒙脱石含量大于 80% 以后,各膨润土的 阳离子交换容量较为接近,均为 81me/100 g 左右, 由此可见,宁明、田东和宾阳三产地膨润土中单位蒙 脱石的层间可阳离子交换量相近,因此相同蒙脱石 含量的各膨润土具有相近的阳离子交换吸附能力。





由图 8 可知, NM、TD、BY 线性拟合的相关系数 均达到 0.92 以上,表明膨润土 BET 比表面积与蒙 脱石含量同样呈显著正相关。一般而言[15-16],比表 面积即膨润土的外表面积,其主要由颗粒大小与孔 结构特征所决定。膨润土中蒙脱石属于多孔材料, 而大部分杂质矿物则没有明显的孔结构,因此,当颗 粒粒度分布一定时,蒙脱石含量愈大,颗粒的比表面 积愈大;颗粒的孔隙越发达,比表面积随蒙脱石含量 增加而增大的程度越明显,也就是回归直线的斜率 越大。从图 8 可以看出, NM、TD、BY 的斜率相差不 大,其中 BY 的斜率最大,表明各蒙脱石颗粒的孔结 构相差不大,但 BY 孔结构发育较好。此结果与孔 径分布分析结果一致。另外,3种膨润土天然蒙脱 石颗粒比表面积普遍较小,在工业中可考虑通过酸 活化处理改变蒙脱石的孔结构特征来提高其比表面 积。

对比图9(a)~(d)各图中三条回归直线发现,

四种水化性能指标均与蒙脱石含量呈线性正相关, 即蒙脱石含量越高,水化性能指标值越大。但值得 注意的是,NM 各性能指标与蒙脱石含量的相关性 不如 BY 与 TD 好. 尤其是膨胀容与胶质价两指标, 相关系数仅分别为0.66 和0.45。此外,在实际测 试中笔者发现,NM 不同纯度样品的膨胀容和胶质 价的稳定性均较差,重现性较低,尤其是蒙脱石含量 较高的样品,表明 NM 在酸性液、碱性液及中性盐溶 液中形成的胶体的稳定性较差。因此,在工业应用 中应结合测试结果相对稳定的性能指标一膨胀指数 和吸水率来评价膨润土的水化性能。相比之下,TD 和 BY 这两种膨润土四个水化性能指标的稳定性均 相对较好,且各指标随蒙脱石含量变化的规律较为 相似,表明各水化性能指标存在较好的相关性。在 实际应用中,可任意选择其中一个或两个指标来表 征其水化性能。







Fig. 9 Linear fitting of properties indexes with montmorillonite content

各项性能指标回归系数的大小顺序均为:NM> BY>TD;并且在一定范围值内,相同蒙脱石含量的 NM 各指标值均远高于 BY 和 TD 对应指标值,由此 可见,蒙脱石含量对 NM 的影响较大,通过提纯处理 可获得较好的水化性能;BY 和 TD 各指标回归直线 较为平缓、接近,且均处于较低水平,表明这两种膨 润土的水化性能相当。对比可知,宁明膨润土较适 合应用于钻井泥浆、造纸等对水化性能要求较高的 行业。另外,以上3 种膨润土水化性能分析结果与 SEM 和粒度分布分析结果一致。

综上所述,根据回归模型不仅可以大致估计同 种膨润土矿的任一蒙脱石含量样品的各性能指标数 值,而且有助于减少各膨润土质量评价标准中的性 能指标测试工作量,代替"一矿一试"的传统做法; 同时还可以判断膨润土原矿提纯的必要性和可行 性。

4 结 论

(1)3种膨润土的蒙脱石均为二八面体钙基蒙脱石,但其矿物组成、化学成分、粒度组成和孔径分布等矿物学性质差异较大。

(2)通过 XRD、SEM 和粒度分布分析均可判断 蒙脱石颗粒的结晶度。TD1 结晶度较好,而 NM 和 BY 中蒙脱石晶层与晶层结合力较弱,颗粒在提纯 过程中易在外力和极性水分子作用下发生剥离而分 散,导致结晶度变差,有序度降低。

(3) 膨润土 NM、BY、TD 单位蒙脱石的层间可 阳离子交换量相近; BY 孔结构发育较好,但三者孔 结构相差不大;此外,3 种膨润土的水化性能从大到 小的顺序均为: NM>BY>TD,与 SEM 和粒度分布分 析结果一致。

(4)NM 在酸性液、碱性液及中性盐溶液中形成 的胶体的稳定性较差,但相同蒙脱石含量的 NM 各 水化性能指标值均远远高于 BY 和 TD 对应指标值, 说明宁明膨润土通过提纯处理可获得较好的水化性 能,较适合应用于钻井泥浆、造纸等对水化性能要求 较高的行业。

(5)通过构建膨润土的各性能指标与蒙脱石含 量的回归模型,可大致估计该膨润土任意蒙脱石含 量样品的性能指标值,从而判断膨润土原矿提纯的 必要性和可行性。

参考文献:

- [1] 栾文楼,李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京:地质出版社,1998.
- [2]李佩玉,蔡华生,杨献忠.蒙脱石 b 轴有序度的测定及其 实用意义[J].中国地质科学院南京地质矿产研究所, 1988,9(2):11-20.
- [3]Y. Zheng, A. Zaoui, I. Shahrour. A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2011, 51:177-181.
- [4]杨献忠,李佩玉,蔡华生.评价活性白土质量的活化蒙脱石 b 轴有序度监控法[J].非金属矿,1993,95(5):5-9.
- [5]杨献忠.蒙脱石矿物的结晶度及其地质意义初探[J].中 国地质科学院南京地质矿产研究所,1987,8(3):71-80.
- [6] 彭志勤. 湖南省临澧县白土坡膨润土矿物学特征及适宜 产品的试制研究[D]. 长沙:中南大学,2003.
- [7] 陆现彩, 尹琳, 赵连泽. 常见层状硅酸盐矿物的表面特征 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(1):60-65.
- [8]徐如人,庞文琴,于吉红,等.分子筛与多孔材料化学 [M].北京:科学出版社,2004.
- [9] 王鸿禧. 膨润土[M]. 北京:地质出版社, 1980.08.

- [10] S. Kaufhold. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites [J]. Applied Clay Science, 2006, 34:14-21.
- [11] A. Czímerová, J. Bujdák, R. Dohrmann. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites
 [J]. Applied Clay Science, 2006, 34:2-13.
- [12] F. Thomas, L. J. Michot, D. Vantelon. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites [J]. Colloids and Surfaces, 1999(159):351-358.
- [13] David A. Laird. Influence of layer charge on swelling of

smectites[J]. Applied Clay Science, 2006(34):74-87.

- [14] Ko Yeon Choo, Kang Bai. The effect of the mineralogical composition of various bentonites on CEC values determined by three different analytical methods [J]. Applied Clay Science, 2016(126):153-159.
- [15]侯梅芳,刘承帅,李芳柏. 我国各地膨润土的表面积研 究[J]. 湘潭矿业学院学报,2003,18(4):87-89.
- [16] 温淑瑶,马占青,马毅杰.酸活化对膨润土比表面积和 孔径的影响研究[J].实验技术与管理,2011,28(10): 44-46.

Basic Research on the Application of Typical Bentonites in Guangxi

Mo Qiufeng, Mo Wei, Liu Yizhen, Ma Shaojian, He Qiuzhi

(School of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: In this paper, with the help of testing analysis method, such as XRD, chemical component analysis, SEM, particle size distribution analysis and pore size distribution analysis et al., we have studied the mineralogy properties of 3 bentonites fron Ningming, Tiandong, Binyang in Guangxi. The results showed that montmorillonite of these bentonites all were dioctahedral Ca-montmorillonite, and had similar cation exchange capacity. BY had good pore structure. But on the whole, the three were without big differences. The size order of 3 bentonites'hydration properties was NM>BY>TD. In addition, Based on the regression model of performance indexes and montmorillonite content, we can estimate the performance indexes of this bentonite no matter how much the montmorillonite content is, thus to determine the necessity and feasibility of purification of raw bentonite.

Keywords: Bentonite; Montmorillonite; Montmorillonite content; Performance index

Study on Separation of Mixed Copper-zinc Concentrate in a Concentrator in Shandong

Deng Yangyang^{1,2}, Cao Yijun², Ma Zilong², Huang chuan^{1,2}, Liu Changqing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China;
 2. National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: The copper mineral and zinc mineral in the raw ore mainly exists in the form of chalcopyrite and sphalerite in a concentrate in Shandong. A circuit of mixed flotation of copper and zinc-separation of copper and zinc was used to produce copper concentrate, while the result that the grade of copper and zinc in copper concentrate are 9. 10% and 18. 50% separately was not good. The zinc ratio in copper concentrate was too high which made it difficult to meet the requirements that the sales target asked. For the difficulty of flotation separation of mixed copperzinc concentrate in the concentrator, the experiments on flotation were carried out in the laboratory. The result shows that the effect of separation of copper and zinc was greatly influenced by dereagent and the best result was got by using acticarbon to remove reagents, the experiment using acticarbon to remove the reagents, using combination inhibitor of zinc sulfate and sodium sulfite to inhibit zinc minerals and using Z-200 that had high selectivity for copper minerals as a collector. After a closed circuit of one roughing, one cleaning and one scavenging, copper concentrate with grade of 13. 55% and recovery 89. 42% were obtained when the mixed concentrate of copper-zinc with grade of 9. 10% copper and 18. 50% zinc, and the content of zinc in the copper concentrate was decreased from 18. 50% to 6. 23%.

Keywords: Copper-zinc separation; Dereagent; Flotation; Mixed concentrate