

· 矿石加工技术 ·

## 用膨润土制取活性白土的试验研究

蔡淑霞 张玉杰  
(地矿部郑州矿产综合利用研究所)

摘 要 利用新疆某地膨润土矿,破碎后经硫酸活化,制成了脱色力、脱色率、活性度、粒度等指标均良好的活性白土产品。该工艺经济效益显著。

关键词 膨润土矿 活性白土 硫酸 活化 漂洗 经济效益

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土矿物,是一种在国民经济中用途广、用量大的非金属矿产资源。我国的膨润土资源十分丰富,居世界第二位。膨润土具有强烈的吸水性,吸水后体积膨胀 10~30 倍,在水溶液中呈胶体悬浮液,可塑性强,粘性好,还具有很强的阳离子交换能力和对各种气体、液体、有机物质的吸附能力。天然膨润土吸附能力较差,为

提高其吸附性能,必须将其进行活化(经活化的膨润土称活性白土),本研究以新疆某地的膨润土矿为原料,研究制取活性白土。

### 1 活化原理

膨润土与无机酸进行反应就可达到活化的目的。在活化过程中,无机酸溶去膨润土中方解石之类的杂质,膨润土结晶八面体中的

须以市场为导向,发展深加工扩大品种,大力推广多种新工艺、新技术、新产品,进一步优化和完善产业和产品结构。抓紧在建项目的建设,迅速扩大磷酸的铵盐、钠盐、钙盐、钾盐的生产。近期内主要发展磷酸盐类的饲料添加剂、食品添加剂、灭火剂、阻燃剂、农药及其中间体、洗涤剂等产品以提高经济效益。开发云南磷矿的方向是进行磷矿的深度加工,这是毫无疑问的,也是改善云南省出省运力不足的需要。

### 3.3 坚持挖潜与建设同步发展的方针

“九五”期间要使我省化肥工业登上一个新台阶,一方面要加强老企业技术改造和扩建的力度,提高技术水平,节能降耗,增加化肥生产能力,继续提高高浓度化肥和复合肥的比重;另一方面要抓紧在建项目的建设,首先是抓好已建成投产的大中型磷复肥装置的达标达产,填平补齐和完善配套,尽快提高生

产装置的利用率,同时,要加强对现有小型矿山的技术改造,根据资源和运输条件,优化磷矿山的建设布局,实行矿肥结合、矿化结合和矿电结合以促进磷肥、磷化工和相关产业的发展。

### 3.4 因矿制宜合理利用资源

目前所采磷矿含  $P_2O_5$  31.29%~31.66%,而且含  $MgO$  也较低,应是湿法磷酸生产的理想原料,但多数企业都作热法生产钙镁磷肥或黄磷炉料,还需掺入相当数量的白云石,调整至合理的炉矿比例才能使用,这对“云南省  $P_2O_5 > 30\%$  的 I 级品富矿储量仅占总储量的 5%,而绝大多数磷矿都是中低品位”的实际情况来说,是极大的浪费。因此,应因矿制宜好矿好用,定点、定向使用,要坚持优质优价,根据不同工艺和产品对原矿质量的合理要求,制定相应的对策和措施。

(收稿日期: 1996-04-24)

Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup> 等可交换金属离子在强酸性溶液中被离子半径很小的 H<sup>+</sup> 部分或全部置换,因此经酸化处理后的膨润土,其蒙脱石表面产生许多小孔。其结果使晶体两端的孔道角度增加,直径加大,从而使比表面积增加,吸附能力提高

## 2 矿石的矿物成分和物化性能

试验所用的矿石主要成分为蒙脱石,其次为石英和极少量钾长石。膨润土矿的物化性能和化学成分见表 1

表 1 膨润土矿的物化性能和化学成分

项目	1号样	2号样	3号样	4号样	组合样
蒙脱石	77.50	78.33	80.83	81.67	81.67
CEC	71.08	77.08	77.08	61.67	77.67
E1/2Ca	43.87	21.75	46.36	33.52	33.73
E1/2Mg	6.05	12.56	8.34	6.05	8.79
EK	0.45	0.38	0.52	0.35	0.45
ENa	32.27	34.85	55.50	36.46	44.53
碱性系数	0.66	1.03	1.02	0.93	0.99
SiO <sub>2</sub>	62.38	60.38	60.17	52.84	52.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84	2.97	3.92	3.11	2.97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.81	16.92	19.28	18.10	17.78
CaO	2.35	1.62	1.74	3.48	1.49
MgO	2.04	2.42	1.78	2.49	2.75
K <sub>2</sub> O	0.38	0.39	0.39	0.29	0.37
Na <sub>2</sub> O	2.72	3.45	6.29	3.00	3.85

注:蒙脱石及化学成分均为百分含量。

由表 1 可以看出,该矿蒙脱石含量较高,阳离子交换能力较大,化学成分较纯,属高硅、低铝矿石。研究中所采集的样品为钙钠基土,碱性系数为 0.93

## 3 制取活性白土的工艺

首先将膨润土原矿破碎成 - 5mm 和 - 106 $\mu$ m > 74% 两种粒级,然后用硫酸溶液分别浸泡 48h 和 24h,用蒸汽加热到 95 $^{\circ}$ C 以上进行活化后,再固液分离。滤液返回浸泡工序,滤饼制浆漂洗,洗至 pH= 4~ 5 时,再进行固液分离,将所得滤饼烘干,然后磨细到 - 75 $\mu$ m > 95% 即为活性白土产品。由膨润土制

取活性白土的原则流程见图 1

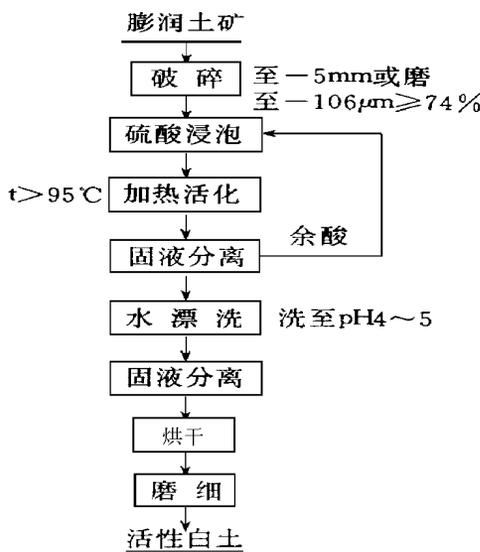


图 1 膨润土制取活性白土的原则流程

## 4 条件试验

### 4.1 浸泡试验

浸泡试验是在 500 l 搪瓷反应釜中进行,用浓度 98% 的工业硫酸溶液,将碎至 - 5mm 和磨至 - 106 $\mu$ m > 74% 两种粒级的膨润土(每次试验用量 100kg),在常温下分别浸泡 48h 和 24h,每小时搅拌 5~ 10min。每次浸泡试验用酸量和用水量分别控制在 26kg 和 174kg

### 4.2 活化试验

将上述浸泡后的原矿在反应釜中直接用蒸汽加热进行活化 4h,活化过程要补加水,活化时搅拌速度为 87r/min,活化温度分别控制在 95~ 96 $^{\circ}$ C 和 95~ 98 $^{\circ}$ C。

### 4.3 酸耗量试验

活化后进行过滤,含酸滤液返浸泡工序(补加不足的酸量),滤饼再进行漂洗。以编号 XT- 4 试验为例,过滤试验获得含酸 29.16 g/l 的滤液 150 l,返回浸泡可节省酸 4.3kg,那么原矿耗酸可减少到 217kg/t

### 4.4 漂洗试验

为使终洗水 pH 达到 4~ 5 进行了漂洗

试验,漂洗用水量控制在 3~ 4t为宜。试验表明,漂洗时以少量多次洗涤为好,生产上可考虑逆流动态洗涤,粗粒级洗涤用水量可适当减少。

#### 4.5 最终试验结果

漂洗后固液分离,所得滤饼经烘干,磨细即为活性白土产品。最终结果表明,当原矿 100kg 酸用量 26kg 浸泡用水量 174kg 活化 4h 活化温度 95~ 98℃、漂洗用水量 3~ 4t 时(终洗水 pH为 4~ 5)两种粒度结果均好。由试验还可看出,活化前原矿粒度放粗到 - 5mm 时,产品质量优良,回收率高,还可以节省磨矿费用,降低生产成本。

### 5 产品质量分析

这次试验产品的物性检测方法按照化工部无机盐产品标准化的检测方法(暂行规定)和新疆维吾尔自治区企业标准(新 Q2245~ 84)测试方法进行的,并与浙江企业标准进行对比,其检测结果见表 2。

表 2 活性白土产品物性检测结果

样品	脱色率 (%)	脱色力	活性度	游离酸 (%)	水分 (%)	- 75 $\mu$ m 含量 (%)
新一级	≥ 93		≥ 220	≤ 0.70	10.0	≥ 90.00
新一级	≥ 91		≥ 210	≤ 0.20	11.0	≥ 90.0
浙内销		110	190.0	≤ 0.20	≤ 12	93.0
浙外销		150	180.0	≤ 0.20	< 11	95.0
10 $\phi$ m	95.9	197.4	226.45	0.06	10.92	98.00
≥ 74%						
- 5mm	94.8	181.5	229.55	0.08	11.14	98.60

由上表可知,试验产品分析的各项指标已超过浙江内外销白土的企业一级品标准和新疆的企业标准,达到了活性白土产品的质量要求。活性白土的化学分析结果见表 3。

### 6 经济效益评估

参照国内活性白土厂的各项定额指标和原料、能源等情况按年产 6000t 活性白土规模对本试验工艺进行了成本估算,其它已知条件为:矿、酸、煤运输费为 0.34 元/(t·

km),工厂设备投资 150 万元、15 年折旧期,厂房投资 40 万元、25 年折旧期,贷款 200 万元、年利率 10%,工厂需职工 20 人,年开工 10 个月,人均工资 400 元/月,产品销售价 850 元/t。成本估算见表 4。

表 3 活性白土化学分析结果 (%)

成分	原矿	10 $\phi$ m ≥ 74%	- 5mm
SiO <sub>2</sub>	58.43	63.36	61.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.56	15.44	13.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23	2.50	2.52
CaO	1.96	0.60	0.71
MgO	2.30	1.87	1.92
K <sub>2</sub> O	0.33	0.34	0.33
Na <sub>2</sub> O	3.10	0.73	0.77
Pb	0.002	/	0.003
水分	/	10.92	11.14

注: As、Hg 未测。

表 4 生产 1t 活性白土成本估算 (元)

项目	单耗	单价	金额	备注
膨润土矿	1.27t	20	25.4	按回收率 79%
运矿费			54.0	运距 125km
硫酸	0.276t	480	132.5	
运酸费			19.7	运距 210km
电	150kWh	0.3	45	当地价
水	35t	0.25	8.8	当地价
煤	0.8t	80	64	当地价
运煤费			35.4	运距 130km
包装袋	40条	1.0	40	以上总额 424.8
工资			13.3	
折旧			19.4	包括设备、厂房
贷款付息			33.3	
维修			9.8	占以上总费 2%
不可预见费			25.0	占以上总费 5%
管理费			42.0	占以上总费 8%
税收			72.3	(850- 424.8) × 17%
车间成本			639.9	

由表 8 可得,工厂年产值可达 510 万元,年利润为:

$$6000 \times (850 - 639.9) \text{元} / \text{t} = 126 \text{万元}$$

根据以上概算,拟建 6000t 活性白土厂,所需投资 200 万元。利润率为:

$$126 \div 200 \times 100\% = 63.1\%$$

# 有机硅材料对矿物界面改性

荣葵一

(武汉工业大学资源与环境工程系)

摘 要 介绍了可用于矿物改性的有机硅材料,论述了改性机理,并介绍了改性方法及改性效果

关键词 硅烷 硅油 偶联剂 矿物 改性

## 1 有机硅材料

有机硅品种很多,按大类分为:有机硅单体、硅烷偶联剂、有机硅高聚物三类,有机硅高聚物又分硅油、硅橡胶、硅树脂三类。除硅橡胶及硅树脂外,其余几类中的很多品种都可用于对矿物材料改性。

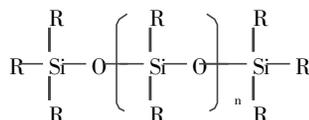
有机硅单体是硅烷(SiH<sub>4</sub>)的各种衍生物,当 SiH<sub>4</sub> 中的氢原子被不同的有机基(R)及可反应的官能基(X)一起取代后则形成相应的衍生物,通式为 R<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub>。如二甲基硅烷(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> 四甲基硅烷(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si 甲基三氯硅烷 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> 二甲基二乙氧基硅烷(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 等。商品有机硅单体也是合成有机硅偶联剂或有机硅高聚物的中间体。

偶联剂是一类具有两性结构的物质,其分子的一端可与矿物表面的各种基团反应,形成共价键等化学键合,另一端基团可与高分子聚合物发生化学反应或物理缠绕,从而将本来不易粘结的矿物/聚合物界面形成牢

固的粘结。偶联剂主要有四大类,硅烷偶联剂是主要的一种,其他还有有机铬络合物、有机钛酸酯偶联剂、锆类偶联剂等。

硅烷偶联剂的通式为 Y-R-SiX<sub>n</sub>。式中 Y 是可与有机高分子聚合物反应的基团,如乙烯基、氨基、环氧基、巯基等;R 是短链烷撑基,通过它把 Y 与 Si 原子相连接;X 是可进行水解反应并生成 Si-OH 的基团,如烷氧基、酰氧基及卤素等。n 一般为 3,某些新型偶联剂 n=2,这类偶联剂的水解速率较慢,便于使用过程中(含有水时)的短期存放与稳定。X 和 Y 是两类反应特性不同的活性基团。其中 X 易与各种表面为极性的天然或人造矿物、金属或金属氧化物产生牢固的结合,Y 基团则易与有机物(热固性或热塑性树脂、橡胶)有良好的粘结。

硅油是有机硅高聚物中的一类聚硅氧烷液体油状产品,其通式为:



在不考虑资金的时间价值,该方案的静态回收期为:

$$\text{回收期} = \frac{\text{投资}}{\text{年利润}} = \frac{200}{120.1} = 1.6 \text{ 年}$$

即从投资达到设计生产能力后,两年内

就能回收全部投资,远小于固定资产折旧年限。投资效果系数 63.1% (计算式为 126.1 ÷ 200 × 100%),大于行业投资标准系数 20%。

由此可以得出结论,该工艺是可行的。

(收稿日期: 1996-08-15)

# 英文摘要

## ENGLISH ABSTRACT

### On the Supervision and Management to the "Three Rates" of Mines under the Market Economy

*Liu Qinggao*

According to the condition of our country and comparing with the foreign laws, the author expounded the necessity and feasibility of supervision and management to the "three rates" of mines by administrative department. Seven pieces of advice are put forward.

### On Administration of "Mining Right" over Private Mines

*Liu Zhonghong*

Based on expounding development situation and existing problems in private mines, Hebei province, the author puts forward that administration of "mining right" over private mines should be strengthened, and suggests that the laws and regulations concerned should be consummated.

### On Illegal Mining of State-owned Mine's Resources

*Dong Canghai*

State-ownership mineral resources experienced seriously illegal mining. This paper discussed and listed typical cases. Such illegal random mining accompanied with waste of resources is forbides but often out of control. The autor suggested several countermeasures.

### Utilization of Nonmetallic Minerals in Anqiu County

*Zhang Xiuying et. al*

The resources' feature, development and utilization situation, and development

trend of nonmetallic minerals in Anqiu County are introduced in this paper.

### Phosphate Industry and its Development in Yunnan Province

*Huang Zhongquan*

Yunnan Province is rich in phosphate resources potential, basis of development and process industry promises a good future. At present, improving transportation conditions, adjusting products' types, and developing deep-processing are important for more economic profits.

### Experimental Research on Producing Activated Clay from Bentonite

*Cai Shuxia et. al*

Activated clay with fine index including decolorizing capability, decolorizing rate, activity number and particle size can be produced from a bentonite ore in Xinjiang by sulfuric acid activation. The processing technology has notable economic profit.

### Organosilicon Materials Modify Mineral Surface

*Rong kuiyi*

In this paper, organosilicon materials which can be used to modify minerals were introduced. The modification mechanism, methods and effect was also explained.

### Zeolites Structure, Property and Utilization

*Hu Hongjie et. al*

The authors expounded the structure and performance of zeolite molecule sieve according to crystal structure theory, and discussed its application in industrial fields.

### A Study on Mechanism of Dextrin Interaction with Metal Hydroxyl Compound Adsorbed on Cassiterite Surface

*Li Ye et. al*

It is found that the maximum adsorp-