

【开发利用】

天然钠基膨润土和人工钠化膨润土的异同

袁慰顺¹, 胡秀荣²

(1. 浙江省地矿研究所, 浙江 杭州 310007; 2. 浙江大学分析测试中心, 浙江 杭州 310007)

摘要: 分析了膨润土属性及性能, 介绍了区分天然钠基膨润土和人工钠化膨润土的方法, 并对人工钠化膨润土稳定性进行了展望。

关键词: 天然钠基膨润土; 人工钠化膨润土; 稳定性

中图分类号: P619.255; TD985

文献标识码: A

文章编号: 1007-9386(2008)04-0009-03

膨润土具有良好的物化性能, 这些性能与其吸附于层间时阳离子种类和数量有极大的关系, 针对不同的用途, 需选择不同属性的膨润土。与钙基膨润土相比, 钠基膨润土具有更好的膨胀性、阳离子交换性、水介质中的分散性、胶质价、粘结性、润滑性、热稳定性, 因而具有更广泛的用途。我国膨润土资源丰富, 但以钙基膨润土为主, 天然钠基膨润土仅占约10%, 所以常将钙基膨润土进行钠化改性, 即所谓人工钠化膨润土。人工钠化土与天然钠基土在性能上有很大的差异, 本文拟从膨润土属性的形成和两类膨润土性能的差异进行阐述, 并介绍鉴别两类膨润土的方法。

1 膨润土的属性及性能

膨润土所具的阳离子吸附与交换、胶体分散及膨胀等重要性能, 均是由其主要组成矿物——蒙脱石单元结构层中多面体核心阳离子被低价离子置换, 产生的永久性负电荷所引起的。因为在蒙脱石每个结构单元层之间(层间域), 实际上形成一个负电场, 为了保持自身电荷平衡, 呈电中性, 它具有以静电引力将已水化的阳离子吸附进层间域的特性。且只要所处介质中存在的其他阳离子浓度高于原先已吸附于层间的阳离子浓度, 则层间域中的离子就会不同程度地被交换出来, 这是蒙脱石特有的层间能吸附阳离子并可被交换的性能。通常认为: 吸附于层间的为一价阳离子, 则链合一层极性水分子, 若二价阳离子则链合二层极性水分子。严格的说链合水分子的层数是受离子势($E = \text{离子电价} / \text{离子半径}$)所控制。即 $E < 2$, 则水合单层极性水分子; 若 $E > 2$ (一般均 > 2.4), 则链合双层(或双层以上)极性水分子。

认识蒙脱石可交换性阳离子的种类、数量和比例, 在膨润土应用上具有重要意义, 它是确定膨润土属型分类的主要依据。通常根据占膨润土阳离子交换容量(CEC)50%以上的主要交换性阳离子来命名其属

型, 如: 钠基膨润土($E \text{ Na}^+ / \text{CEC}$) 50%; 钙基膨润土($E \text{ Ca}^{2+} / \text{CEC}$) 50%等。

蒙脱石是由它自身的多面体层(二层四面体和夹于其中的八面体)与吸附于晶层间的水化阳离子两部分构成一个整体。蒙脱石与层间的水化阳离子以静电形式吸附, 服从于库伦定律, 即高价离子比低价离子的电荷量多, 故所产生的静电力和相互吸引力亦较强。这也是层间吸附 Ca^{2+} 的钙蒙脱石较吸附 Na^+ 的钠蒙脱石膨胀性、胶体性差的原因所在。

自然界中的钠基膨润土与钙基膨润土性能上的差异表现在以下几个方面:

(1) 遇水膨胀性: 钠基土强烈吸水膨胀软化, 但不崩塌; 钙基土则在水中迅速崩塌成散粒状团块。且钠基土吸水率高, 膨胀性好、可塑性强, 而钙基土就远低于钠基土。

(2) 热学性质: 蒙脱石加热脱除层间水的温度是100~300, 在差热曲线上, 显示的吸热谷的数目: 钠基土为单谷, 而钙基土为双谷。

我们曾用100~800的不同温度对膨润土样进行焙烧, 然后进行各样测定, 以了解其热态稳定性, 测试结果说明, 天然的钠基土与钙基土有明显的区别: 阳离子交换性能: 当试样焙烧至600时, 钠基土仍能保持常温下原始样60%的阳离子交换(CEC)能力, 而钙基土已降至只具25%的阳离子交换能力;

吸附亚甲基蓝性能: 随着焙烧温度的提高, 膨润土的吸蓝量会逐渐降低, 当降至原土吸蓝量50%~60%后, 会出现一个突变, 尔后其吸蓝量仅为原土的30%, 这突变温度钠基土多数在600, 而钙基土则在500前出现; 湿压强度、热湿拉强度: 钠基土焙烧至600, 其湿压强度降低至50%, 而钙基土则提前在500出现此现象。钠基土的热湿拉强度, 在100~500一般均大于20g/cm², 到600仍保持10g/cm²以上, 而钙基土自100~600均小于10g/cm²。

(3) 胶体分散性能：在水体中，钠基土具极高的分散性能，形成十分稳定的悬浮液，蒙脱石被分散成很薄的片，在电镜下呈棉絮状、云雾状、绒毛状鳞片，边缘不清晰；钙基土不易形成稳定的悬浮液，蒙脱石凝聚成集束体较快下沉，电镜下呈花絮状、团块状鳞片集合体，背景清晰、片面平直。

上述情况说明在膨胀性、可塑性、热稳定性、胶体性诸方面天然钙基土均与天然钠基土有明显差距。因此在优质天然钠基土短缺的情况下，铸造、铁矿球团行业通过在钙基土中加碱(Na_2CO_3) (人工钠化)的方式来提高膨润土对型砂或铁矿粉在高温及潮湿情况下的粘合力。钻井业亦采用人工钠化膨润土来改善胶体性能，以提高泥浆的粘度。自上世纪30年代起人们已开始在铸造、钻井泥浆和铁矿球团中逐步推广用人工钠化的方式来达到优化天然钙基膨润土性能的目的。

2 膨润土的人工钠化

2.1 钠化机理及方法

利用蒙脱石层间域阳离子的交换性，人们用添加无机钠盐和有机钠络合剂，提高介质的钠离子浓度，使其进入蒙脱石层间，置换出原已吸附的阳离子，这种将自然界的钙基膨润土(以下简称钙土)通过添加钠化剂人为地改成钠基膨润土(以下简称人工钠土)的改性技术，被称为“人工钠化”。

由于钠化剂有无机和有机之分，因而其对膨润土的钠化机理也不相同。

(1) 用无机钠盐(以 Na_2CO_3 为例)进行钙土钠化，置换出来的钙离子以沉淀形式出现：

$\text{Ca}[\text{mot}] + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2[\text{mot}] + \text{CaCO}_3$ (产生沉淀)

(2) 用有机络合剂(以EDTA为例)进行钙土钠化，则呈钙络合物的形式出现：

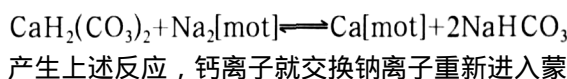
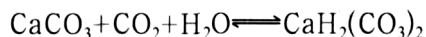
$\text{Ca}[\text{mot}] + \text{Na}_2[\text{EDTA}] = \text{Na}_2[\text{mot}] + \text{Ca}[\text{EDTA}]$ (产生络合物)

产生沉淀物的改性剂有：碳酸钠、磷酸钠、草酸钠等多种钠盐；络合剂有：乙二胺四乙酸二钠(简称EDTA)、氟化钠、柠檬酸钠等。由于络合剂价格较高，用得不多，国内外最普遍使用的钠化剂是碳酸钠。

当链合一层水分子的水化钠离子进入蒙脱石层间，置换出链合二层水分子的水化钙离子，将蒙脱石层间距 $d_{(001)}$ 由 14.5\AA 缩小到 12.5\AA 。使蒙脱石相邻单元结构层中两个带负电荷的Si-O四面体片间距缩小，而一价的钠离子远较二价钙离子所具有离子势小(前者为0.91，后者的2.01)，因此钠蒙脱石较钙蒙脱

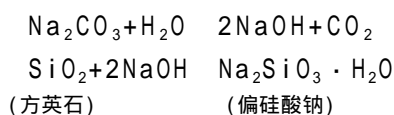
石的层间易于分离，故钠土较钙土有更佳分散性和悬浮性。人工钠化也是膨润土提纯、有机改性加工生产的前道工序。

钙蒙脱石经 Na_2CO_3 钠化后所产生的碳酸钙，它并没有离开膨润土，而呈极细小的碳酸钙微粒，有一定的活性，在一定条件下，如 CO_2 存在或pH值稍下降，会发生逆向反应：



产生上述反应，钙离子就交换钠离子重新进入蒙脱石层间，因此人工钠化土层间的钠离子是不太稳定的。它不似天然钠土中蒙脱石的层间钠离子在漫长的地质年代中被基本固定在蒙脱石层间域两侧Si-O四面体片的六方环空穴中。

更主要的是在火山玻璃水解脱玻形成蒙脱石的过程中，通常会生成一定量结晶度甚差的微细方英石，它易与碳酸钠产生反应，生成偏硅酸钠。



上述反应是人工钠化土放置半年后，性能大幅度降低的主要原因，建筑行业称之为“碱集料反应”，会给工程建设中造成隐患。

2.2 天然钠土与人工钠土的区别

当今低档用途的人工钠土大都采用碱性溶液喷洒、搅拌、烘干、粉碎的工序来生产，这种工艺不能使膨润土充分钠化，因此质量难以保证。有的增加了对辊工序，可能会对钠化效果有所提高，但仍难以使钠化彻底完成，其稳定性无法与天然钠土相比。

(1) 作为铸造型砂粘结剂。人工钠土耐用性差，其粘结的型砂使用两次后，抗压强度就降低一半，而天然钠土可以复用10余次。

(2) 耐温性相差悬殊。人工钠土加热到 400°C ，有效蒙脱石含量降低40%，而天然钠土的有效蒙脱石含量只降低8%。用于铁精矿球团粘结剂，它们的爆裂温度，天然钠土比人工钠土要高 100°C 。

(3) 人工钠土的碱度是天然钠土碱度的10倍，故人工钠土因碱性太强不宜制猫砂，若用于水基涂料、医药等领域，其配伍性亦不理想。

(4) 将蒙脱石含量相同的天然钠土、天然钙土及人工钠土同时进行酸活化(只是天然钠土先增加一道降粘工序)，制成的三种活性白土，各项指标天然钠土均高于另两种土。天然钠土先降粘制成的活性白土，在用于石蜡脱色，蜡内中油极低，可确保高档石

蜡的产品质量。

(5) 人工钠化膨润土其物理性能的稳定时限大致小于18个月, 特别对富含方英石和碳酸钙的膨润土, 当其外界环境处于pH值 < 7.8时, 人工钠土物理性能的稳定时限会更短。我国曾有一批人工钠化土, 作为钻井泥浆用土出口美国, 各项指标均达API标准。半年后, 美方要求退货, 重检各项指标, 已大不如前, 究其原因, 此批人工钠土的原矿是富含方英石的膨润土, 在半年中, 方英石与碳酸钠充分反应成偏硅酸钠(水玻璃), 钠化已无效, 半年后又恢复为钙土。

3 天然钠基膨润土与人工钠化膨润土的鉴别

以碳酸钠作钠化剂, 改善钙基膨润土性能, 这种传统简便的人工钠化工艺应用于制备铸造型砂、铁矿球团粘结剂和钻井泥浆增粘剂, 已沿用近80年了, 对克服天然钠基膨润土短缺的状况发挥了极大的作用。由于上述三种行业都将膨润土列为“损耗品”, 大多是一次性使用, 这些耐久性要求不高的应用领域, 用碳酸钠配制的人工钠化土已可以满足工业生产的要求。

近年来随着土木、环保、建筑各项工程的大量涌现, 需要性能稳定、耐久性好的钠基膨润土日趋紧迫, 而人工钠化膨润土由于稳定性差, 用其生产的防水材料, 虽出厂时均为达标产品, 但一年后防渗效果大幅度下降, 现已在一些垃圾掩埋场、地铁、景观水体、地下工程造成事故或留下严重隐患, 为此我国有些水利工程护岸用膨润土, 不得不进口防水性能稳定的天然钠基土。在此形势下, 市场上出现用钠钙基膨润土、钙基膨润土加碱, 假冒天然钠基土的现象出现。为此膨润土行业的有识之士认为: 极有必要对天然钠基土和人工钠化土, 制订出可行的鉴别方法。现将我们的观点列后。

建议采用以下方式方法加以鉴别:

早先由于业内人士多习惯用过量加碱来提高膨润土膨胀容, 因此只要测定产品的pH值, 通常pH值 > 10者多数为人工钠化土。值得注意的是: 近来有些企业采用按原土阳离子交换容量(CEC)以等当量加碱的方法来人工钠化, 由于严格控制加碱量, 则对于这类人工钠基土就无法用测pH值的方法进行鉴别。

在经过多种方法反复试验后, 摹拟自然界的环 境, 将膨润土试样用中性水进行3~4次的漂洗, 直至水溶液pH值为7。然后测定漂洗前后试样的膨胀容: 天然钠基膨润土漂后膨胀容与漂前膨胀容之比 > 80%, 而人工钠化土则 < 50%。右表是5个不同试样的测试结果。

天然钠土与人工钠土漂洗前后的膨胀容变化

样品性质	天然钠基膨润土		国产人工钠化膨润土		防水垫夹层中膨润土	
	美国怀俄明	WSM国内天然钠土	KL生产	TS生产		
样品名称					欧洲产品	
原样pH值	8.67	8.28	10.42	10.20	9.01	
膨胀容 (2g/100mL)	漂洗前	36	22	30	32	34
	漂洗后	36	20	5	16	32

上述方法简便可行, 可在现场普遍使用。若有条件, 可将漂洗样烘干后作X-衍射测定蒙脱石 $d_{(001)}$, 则天然钠基土仍显示出Na蒙脱石的特征峰 $d_{(001)}$: 12.5\AA , 而人工钠化土则为 $15\text{\AA} \pm$ 。图1~4分别是各样品漂洗前后的XRD图, 从图中可见漂洗前后XRD图的变化, 可很好地区分人工钠化土和天然钠基土。

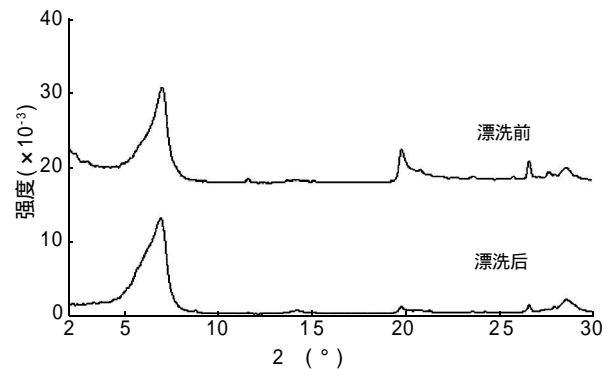


图1 天然钠土WY2漂洗前后的XRD图

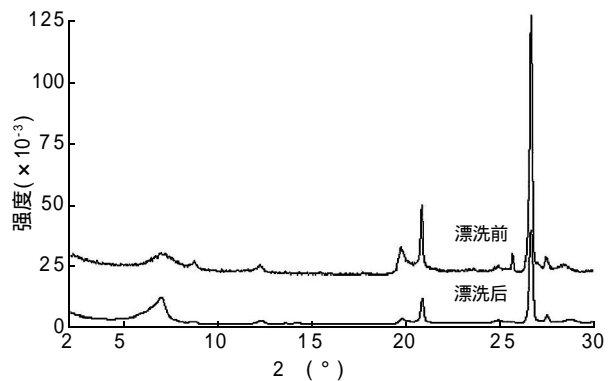


图2 天然钠土WSM漂洗前后的XRD图

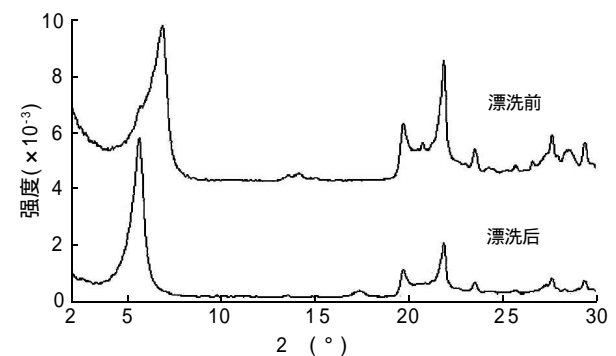


图3 人工钠土ST漂洗前后的XRD图

(下转第20页)

性能而使大量残酸溶液仍保留于石墨材料内，不利于尽快达到洗涤要求，因此采用强制泄水法，通过减压抽滤尽可能将石墨材料中吸附的水分吸出，可以减少洗涤次数与用水量。

杨永清等^[22]认为：可膨胀石墨的水洗温度应控制在合适的范围内，基本在20℃以下时，水洗效果很好，当温度高于这个数值，会由于插层化合物的分解及溶解而导致膨胀体积的降低。

可见，适当的水洗方式和水洗温度，可以保证所制备制品的质量。

5 膨化方法的改善

膨胀石墨的传统膨化方法是采用马弗炉进行的：在900℃左右，将可膨胀石墨置于马弗炉中经短时间膨胀得到。

李平^[23]首次应用微波进行加热，发现效果明显优于常规的加热方法：微波法加热条件下，由于是从内部开始加热，升温速度快，比起常规加热方法制备的膨胀石墨膨胀容积大，达到最大膨胀容积的时间短，最终产品的含硫量更低，且更节能、方便。

6 结论

综上，低含硫量甚至无硫及适当的膨胀体积是膨胀石墨的主要追求；在其化学法制备上，通过改变氧化剂、插层剂、水洗方法、膨化方法来对所制品进行优化，使得其满足作为具体生产实际的需要。

【参考文献】

[1]刘开平,周敬恩.膨胀石墨化学氧化法制备技术研究进展[J].长安大学学报(地球科学版),2003,25(4):85-91.
 [2]周同先,宗干臣.可膨胀石墨及其制造方法[P].CN Pat, 85103917A, 1985.
 [3]Remy H.Treatise of inorganic chemistry[M]. New York: Elsevier publishing Company, 1956,12:759.
 [4]李儒臣.一种用化学法制造低硫可膨胀石墨的方法[P].CN Pat,

93107115. 1A, 1993.
 [5]赖盛刚,奚翠.膨胀石墨密封材料及其制品[M].北京:中国石化出版社,1994.
 [6]宋克敏,路文义,武凤林,等.制备低硫可膨胀石墨的研究[J].无机材料学报,1994,9(4):455-460.
 [7]米国民,涂文懋,曾宪滨.一种制造可膨胀石墨新工艺的研究[J].矿产保护与利用,1994,(2):23-25.
 [8]宋克敏,路文义,高淑英,等.低硫可膨胀石墨的制备[J].应用化学,1995,12(1):94-95.
 [9]陈祖耀,朱继平,张增辉,等.可膨胀石墨的化学氧化法制备及其表征[J].中国科学技术大学学报,1998,28(2):205-210.
 [10]赵正平.混酸系(HNO₃/H₃PO₄)制备无硫可膨胀石墨[J].非金属矿,2002,25(4):26-28.
 [11]M. Inagaki, O. Tanaike. Formation of Na-THF-graphite intercalation compounds[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996, 57(6-8):795-798.
 [12]宋克敏,陈希陵,路文义,等.以乙酸酐为反应介质制备低硫可膨胀石墨[J].无机材料学报,1995,10(4):478-482.
 [13]陈希陵,宋克敏,李冀辉,等.以冰醋酸为介质制备低硫可膨胀石墨[J].无机材料学报,1996,11(2):381-383.
 [14]黎梅,藏大乔,李北辉.以重铬酸钾作氧化剂制备低硫可膨胀石墨[J].炭素,1997,(4):46-48.
 [15]王慎敏,乔英杰,周群.高锰酸钾与浓硫酸混合氧化法制备低硫可膨胀石墨[J].哈尔滨理工大学学报,1999,4(5):24-27.
 [16]宋克敏,刘金鹏,敦会娟.混酸法制备无硫可膨胀石墨的研究[J].无机材料学报,1997,12(4):633-636.
 [17]宋克敏,翟彤宇,杨丽华.无硫可膨胀石墨的制备[J].河北农业大学学报,1999,22(1):93-95.
 [18]冯硕,杨丽华,翟彤宇,等.以甲酸为插入剂制备无硫可膨胀石墨[J].河北农业大学学报,2002,25(2):111-113.
 [19]杨丽华,翟彤宇,冯硕,等.以浓硝酸为插入剂制备无硫可膨胀石墨[J].河北农业大学学报,2000,23(3):107-108.
 [20]金为群,权新军,蒋引珊,等.用磷酸酐制备无硫可膨胀石墨的研究[J].非金属矿,2000,23(1):17-18.
 [21]渠荣遴.可膨胀石墨的洗涤方法与质量控制[J].炭素,1995,(1):17-21.
 [22]杨永清,陈二龙.热膨胀石墨水洗温度与膨胀倍数关系的研究[J].炭素,1998,(2):39-40.
 [23]李平.制备膨胀石墨的研究[J].化工设计通讯,2004,30(2):49-52.

【收稿日期】2008-06-26

(上接第11页)

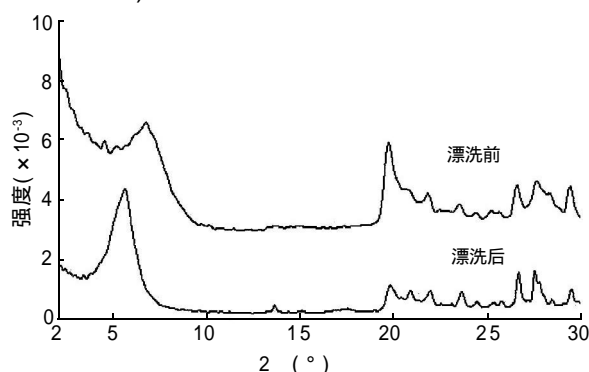


图4 人工钠土KL漂洗前后的XRD图

鉴于当今以添加Na₂CO₃简易工艺制成的人工钠土为主，其稳定性满足不了防水类工程的要求，故我国不少从事膨润土研究的工作者相继开展了大量改善钙基膨润土性能的科研工作。近期获悉：一种新型的包复改性钠化膨润土工艺即将问世。这种运用“包复剂”和包复技术制备的钠化膨润土，在水环境中稳定性应与天然钠基膨润土相当。当这种新的钠化工艺成熟并推广后，我国丰富的钙基膨润土在防水工程中的应用必将开创新的局面。

【收稿日期】2008-06-02