



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102765730 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210271563. 5

(22) 申请日 2012. 08. 02

(71) 申请人 中国科技开发院广西分院

地址 530022 广西壮族自治区南宁市新竹路
20 号

申请人 崇左市进港矿业有限公司
广西弘耀祥科技有限公司

(72) 发明人 黄科林 吴睿 阮付贤 谢清若

韦永城 陶靖 甘激文 王犇

王则奋 李克贤 彭小玉 贾艳桦

(51) Int. Cl.

C01B 33/40 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高性能多用途改性膨润土的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高性能多用途改性膨润土的制备方法,主要适用于对天然钙基膨润土通过人工“干法”改性制备改性膨润土,其核心是利用机械活化工序一步实现膨润土离子交换反应,具体包括如下步骤:将膨润土原矿干燥并破碎为粒径较小颗粒,然后加入自制的机械活化设备中,再加入一定量的改性剂,启动机械搅拌并设置一定搅拌速度,使原料在球磨介质的研磨下发生反应,最后将生成的改性膨润土过筛。本发明通过对改性剂用量、反应时间及搅拌速度等的控制,可制备出适用于冶金球团、铸造、钻井等多用途的膨润土,该法具有生产工艺与设备简单、生产周期短、成本低、反应速度快,改性更加充分、无污染、产品性能高等优点。

1. 一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于:是利用机械活化工工艺一步实现钙基膨润土原料的改性,具体包括如下步骤。

(1) 干燥破碎:将膨润土原料干燥至水份含量在 10% -15%之间并去除所含长石等杂质,然后破碎为粒径为 10-20mm 的颗粒;

(2) 机械活化:将称量好的已破碎的膨润土原料及改性剂加入自制的装有球磨介质的机械活化设备中,开动搅拌器,开始搅拌反应,其中改性剂用量为膨润土原料的 3-10%,反应时间为 20-120min,搅拌速度为 250rpm-450rpm;

(3) 过筛:将反应所得的改性膨润土过 80-100 目筛。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于:所述的膨润土原料为天然钙基膨润土,所含蒙脱石含量不小于 65%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于:所述的改性剂为碱金属硫酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属卤化物或者以上盐类任意混合物。

4. 根据权利要求 3 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于:所述的改性剂碱金属硫酸盐包括硫酸钠或硫酸钾。

5. 根据权利要求 3 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于:所述的碱金属碳酸盐包括碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾。

6. 根据权利要求 3 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于:所述的改性剂碱金属卤化物包括氟化钠、氟化钾、氯化钠、氯化钾、碘化钠或碘化钾。

7. 根据权利要求 1 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于,所用的机械活化设备是带有机机械搅拌器的搅拌球磨机。

8. 根据权利要求 1 所述的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所用磨介质为氧化锆球或刚玉球,磨介质的直径在 5mm-20mm 之间,球料比为 1 : 1-1 : 3(质量比)。

一种高性能多用途改性膨润土的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能多用途膨润土的改性方法,特别涉及一种利用“干法”制备改性膨润土的工艺,属于膨润土材料深加工技术领域。

[0002] 背景知识

[0003] 膨润土 (Benionite) 又叫班脱岩或膨土岩是一种分布广泛的非金属矿产,其主要成分为蒙脱石,蒙脱石矿物晶体结构属二八面体型,其晶体结构单元是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体构成,属单斜晶系。蒙脱石晶胞间是氧层与氧层相对,靠范德华力连接,作用力较弱,所以晶胞间连结不紧密,在极性分子或外界力的作用下易剥离, Si-O 四面体中部分 Si^{4+} 离子可以被 Al^{3+} 离子取代, Al-O 八面体中的 Al^{3+} 离子可以被 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等阳离子所置换。这种高低价正离子间的同晶置换结果,造成负电荷过剩,使它具有吸附阳离子和极性水分子能力。

[0004] 膨润土的这种独特矿物组成与结构特征使其具有如下工艺特性:亲水性与膨胀性;分散性和悬浮性;粘结性和触变性;稳定性和无毒性;可塑性等,膨润土根据层间吸附离子的不同,可分为钠基、钙基、镁基、铝(氢)基及钾基膨润土,常见的为钠基和钙基膨润土。

[0005] 膨润土广泛应用于冶金球团、铸造、钻井、非开挖定向穿越、化工、食品、环保等多个领域,被称作“万能材料”,主要应用于以下行业:

[0006] 铸造业,膨润土最主要的用途之一就是在金属铸造中作为粘合剂用于铸造型砂,在浇铸时将砂粒粘合在一块。膨润土允许模具有一定的塑性变化,避免由于模具形变造成的损失,在注入铁水和固结时保持模具的完整,并能使铸件轻易地脱落出来。钙基土和钠基土均可用作粘合剂,但对高压造型和钢铸件、精密铸件,要求粘合剂的熔点高、耐用性好,通常选用钠基土。

[0007] 钻井液,膨润土是一种低成本的钻井材料,作为钻井泥浆的添加剂,其主要作用为:①具有摇溶性和膨胀性,允许重剂悬浮,防止沉淀,保证钻进。②防止气液露出井壁,稳固井壁。③润滑钻头。④在钻井液中起乳化作用。一般情况下用钙基土比钠基土更适于钻石油探井、高压喷井、小口径钻井和不稳定地层的钻探。

[0008] 冶金工业,高炉炼铁一般要求铁矿有一定的粒度,最好粒度大小均匀,形状似球,以保证高炉燃烧均匀,透气性、还原性好,达到大风快烧的目的。用膨润土(钙基土和钠基土均可)作铁矿球团粘合剂,可节省溶剂和焦炭各 10-15%,提高高炉生产能力 40-50%。

[0009] 非开挖定向穿越,主要应用于城市各种电缆及天然气管道,在水平定向施工时用膨润土泥浆带出废渣,起润滑和固壁作用。

[0010] 建材工业,在建材工业上,膨润土可用于生产自色硅酸盐水泥、轻质建材、防水材料(如膨润土防水板、胶泥、止水条和膨润土乳化沥青防水涂料等)、陶瓷釉料和高级瓷、建筑涂料及金属防腐涂料、泡沫绝热材料等。

[0011] 膨润土在世界储量丰富,分布甚广。目前查明储量将近亿吨,据统计,钙基膨润土占世界地质储量的 70%-80%,而优质的钠基膨润土资源却十分有限。我国膨润土储量

仅次于美国,居世界第二位,在世界蒙脱石资源分布中,钙基蒙脱石约占 70% -80%,天然的钠基膨润土含量却很小,储量不足 5 亿吨。我国蒙脱石 90%为钙基蒙脱石,由于碱金属离子比钙离子具有更好的水化性能,因而碱金属基膨润土与钙基膨润土相比,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、粘性、润滑性、热稳定性、及较高的触变性、热湿压强度和干压强度等一系列优点,其应用更加广泛,价格也相对较高。因而对钙基膨润土的改性有着重要的意义。

[0012] 目前对于天然钙基膨润土的改性方法主要有:悬浮法,在配浆的同时向水中加入钙基土和钠化剂,长时间预水化,使更多的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 被置换出来;堆场钠化法,在原矿堆场中,将钠化剂粉撒在含水量大于 30%的膨润土原矿中,翻动拌合,混合碾压,老化 10 天,然后干燥粉碎成产品;挤压法,包括轮碾挤压法、双螺旋挤压法、阻流挤压法、对辊挤压法等。挤压起到剥片的作用,使蒙脱石颗粒之间、晶粒之间产生相对运动而分离,从而增加了与 Na^+ 的接触面积,易于进行充分的离子交换;这些方法都存在很多不足,例如堆场钠化虽然操作简单,但生产周期长,钠化效果差;悬浮法钠化虽效果好,工艺用水量大、生产实施困难,且排出脏水污染环境;挤压钠化对设备要求高,且离子交换不充分。机械活化(Mechanical Activation)是指固体颗粒物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下,使晶体结构及物化性能发生改变,使部分机械能转变成物质的内能,从而引起固体的化学活性增加。目前机械活化在超微及纳米粉末、纳米复合材料、弥散强化合金结构材料、金属精炼、矿物和废物处理、有机材料的合成等方面的研究和应用已日益广泛。采用机械活化法对膨润土进行改性,同过控制活化温度及活化时间,可生产出高性能、多用途的改性产品,设备、工艺简单,易操作,生产过程无“三废”排放,生产成本低,有利于其朝着产业化、商业化的方向发展。

发明内容

[0013] 本发明目的在于提供一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法,该方法利用机械活化工艺对天然钙基膨润土进行改性制备改性膨润土,设备、工艺简单,易操作,生产过程无“三废”排放,生产成本低等优点。

[0014] 本发明的具体技术方案如下:

[0015] (1) 干燥破碎:将膨润土原料干燥至水份含量在 10% -15%之间并去除所含长石等杂质,然后破碎为粒径小于 10-20mm 的颗粒;

[0016] (2) 机械活化:将称量好的已破碎的膨润土原料及改性剂加入自制的装有球磨介质的机械活化设备中,开动搅拌器,开始搅拌反应,其中改性剂用量为膨润土原料的 3-10%,反应时间为 20-120 分钟,搅拌速度为 250rpm-450rpm;

[0017] (3) 过筛:将反应所得的改性膨润土过 80-100 目筛;

[0018] 所述的膨润土原料为天然钙基膨润土,所含蒙脱石含量不小于 65%;

[0019] 所述的改性剂为碱金属硫酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属卤化物或者以上盐类任意混合物;所述的碱金属钠或钾;

[0020] 所述的改性剂碱金属硫酸盐包括硫酸钠或硫酸钾;

[0021] 所述的改性剂碱金属碳酸盐包括碳酸锂、碳酸钠或碳酸钾;

[0022] 所述的改性剂碱金属卤化物包括氟化钠、氟化钾、氯化锂、氯化钠、氯化钾、碘化钠

或碘化钾

[0023] 所述的机械活化设备是带有机机械搅拌器的搅拌球磨机；

[0024] 所用磨介质为直径在 5mm-20mm 之间的氧化锆球、刚玉球，磨介质的直径在 5mm-20mm 之间，球料比为 1 : 1-1 : 3 (质量比)；

[0025] 本发明的一种高性能、多用途改性膨润土的制备方法具有如下优点和效果：

[0026] (1) 设备简单、操作简便，本发明反应过程中只需一台机械活化设备，设备简单，操作简便；

[0027] (2) 生产周期短，见效快，由于离子交换反应是在机械活化设备中一次性完成，反应速度快，工序短，可实现工厂连续化生产，生产周期短，见效快；

[0028] (3) 能耗低，成本低，反应只需一台机械活化设备因而能耗低，投资少，成本低；

[0029] (4) 无污染，由于反应是利用机械活化工艺“干法”生产改性膨润土，无碱液排放，不存在环境污染；

[0030] (5) 产品性能较好，用途广泛，本发明利用固体颗粒物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下，使部分机械能转变成物质的内能，从而引起固体的化学活性增加，反应充分，而且通过控制搅拌速率和反应时间等可以生产出不同用途的改性膨润土；

具体实施方式

[0031] 以下通过具体实施实例用于进一步说明本发明描述的方法，但是并不限制本发明。

[0032] 实施例 1

[0033] 称取蒙脱石含量为 65% 的钙基膨润土原料 1000g，干燥至含水量为 10% 并去除长石等杂质，然后加入破碎机破碎为直径约 1-2cm 左右颗粒，并加入自制机械活化设备中，球磨介质为刚玉球，磨介质粒径 5mm，球料比为 1 : 1 (质量比)，然后加入 3% 的碳酸钠，开动机械搅拌开始反应，设定搅拌速度为 250rpm，反应时间为 20 分钟，然后将所得改性膨润土过 80-100 目筛，得到吸蓝量为 133mmol/100g，胶质价为 131mL/15g，膨胀容为 26mL/g 钠基膨润土。

[0034] 实施例 2

[0035] 称取蒙脱石含量为 70% 的钙基膨润土原料 1000g，干燥至含水量为 10% 并去除长石等杂质，然后加入破碎机破碎为直径约 1-2cm 左右颗粒，并加入自制机械活化设备中，球磨介质为刚玉球，磨介质粒径 1cm，球料比为 1 : 2 (质量比)，然后加入 5% 的氯化钠，开动机械搅拌开始反应，设定搅拌速度为 300rpm，反应时间为 30 分钟，然后将所得改性膨润土过 80-100 目筛，得到吸蓝量为 135mmol/100g，胶质价为 133mL/15g，膨胀容为 28mL/g 钠基膨润土。

[0036] 实施例 3

[0037] 称取蒙脱石含量为 70%，的钙基膨润土原料 1000g，干燥至含水量为 13% 并去除长石等杂质，然后加入破碎机破碎为直径约 1-2cm 左右颗粒，并加入自制机械活化设备中，球磨介质为氧化锆球，磨介质粒径 1mm，球料比为 1 : 3 (质量比)，然后加入 5% 的硫酸钠，开动机械搅拌开始反应，设定搅拌速度为 300rpm，反应时间为 100 分钟，然后将所得改性膨润土过 80-100 目筛，得到吸蓝量为 133mmol/100g，胶质价为 130.3mL/15g，膨胀容为 27mL/

g 钠基膨润土。

[0038] 实施例 4

[0039] 称取蒙脱石含量为 75% 钙基膨润土原料 1000g, 干燥至含水量为 13% 并去除长石等杂质, 然后加入破碎机破碎为直径约 1-2cm 左右颗粒, 并加入自制机械活化设备中, 球磨介质为氧化锆球, 磨介质粒径 2cm, 球料比为 1 : 2 (质量比), 然后加入 3% 的氯化钾, 开动机械搅拌开始反应, 设定搅拌速度为 350rpm, 反应时间为 120 分钟, 然后将所得改性膨润土过 80-100 目筛, 得到吸蓝量为 135mmol/100g, 胶质价为 132mL/15g, 膨胀容为 28mL/g 的钾基膨润土。

[0040] 实施例 5

[0041] 称取蒙脱石含量为 75% 钙基膨润土原料 1000g, 干燥至含水量为 15% 并去除长石等杂质, 然后加入破碎机破碎为直径约 1-2cm 左右颗粒, 并加入自制机械活化设备中, 球磨介质为氧化锆球, 磨介质粒径 5mm, 球料比为 1 : 1 (质量比), 然后加入 10% 的氟化钠, 开动机械搅拌开始反应, 设定搅拌速度为 400rpm, 反应时间为 100 分钟, 然后将所得改性膨润土过 80-100 目筛, 得到吸蓝量为 145.4mmol/100g, 胶质价为 138mL/15g, 膨胀容为 30mL/g 钠基膨润土。

[0042] 实施例 6

[0043] 称取蒙脱石含量为 70% 的钙基膨润土原料 1000g, 干燥至含水量为 15% 并去除大块长石等杂质, 然后加入破碎机破碎为直径约 1-2cm 左右颗粒, 并加入自制机械活化设备中, 球磨介质为刚玉球, 磨介质粒径 2cm, 球料比为 1 : 3 (质量比), 然后加入 8% 的碳酸锂, 开动机械搅拌开始反应, 设定搅拌速度为 450rpm, 反应时间为 100 分钟, 然后将所得改性膨润土过 80-100 目筛, 得到吸蓝量为 148mmol/100g, 胶质价为 140.2mL/15g, 膨胀容为 35mL/g 锂基膨润土。

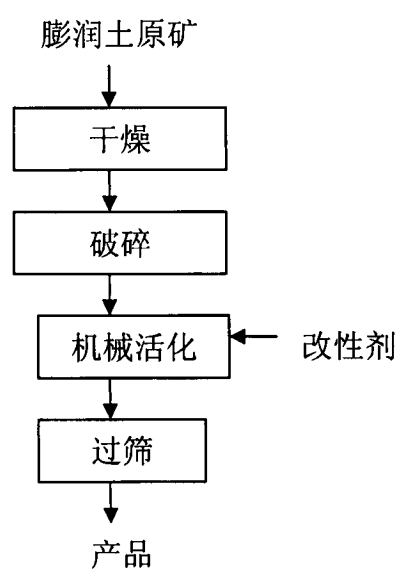


图 1