

轮碾法制备高效活性白土试验

舒明勇^{1,2}, 刘光辉²

1. 攀枝花学院生物与化学工程学院, 四川攀枝花 617000
2. 攀枝花学院攀枝花市冶金辅助矿产资源综合利用重点实验室, 四川攀枝花 617000

摘要 以钙基膨润土为原料, 采用体积分数为 15% 的硫酸、盐酸与草酸饱和溶液组成的混酸为酸化试剂, 通过轮碾法制备高效活性白土。结果表明, 混酸浓度、固酸比、碾压时间、含水率和还原剂用量是影响活性白土活性度、脱色率和相对白度的主要因素。当混酸体积分数为 15%、固酸比为 4:1、含水率为 22%、碾压时间为 40min、还原剂用量为膨润土物料质量的 0.8% 时, 可制备出活性度为 204, 脱色率为 96%, 相对白度为 82 的高性能活性白土。

关键词 活性白土; 轮碾法; 活化效果; 活性度; 脱色率

中图分类号 TD985

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.13.009

Experiments on the Preparation of High-efficient Active Floridin by Wheel Rolling

SHU Mingyong^{1,2}, LIU Guanghui²

1. School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan Province, China
2. Comprehensive Utilization Key Laboratory of Metallurgical Assistance of Mineral Resources of Panzhihua City, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan Province, China

Abstract Taking Ca-bentonite of Zhanyi County, Qujing City, Yunnan Province as the raw material, after drying, the moisture content is less than 5%, and broken into particles of 3—5mm. Acidification reagents are consisted of the volume fraction of 15% sulfuric acid, hydrochloric acid and oxalic acid saturated solution. Add acidification reagents to the wheel grinding machine for rolling. After a certain period of time, add Ca(OH)₂ and adjust the material to 5 or 6 pH values, meanwhile add reductant sodium dithionite (Na₂S₂O₄). After 5 minutes, stop working and discharging, drying the material at 110℃, preparing of high efficient active floridin after crushing. The research results indicate that the main factors influencing the activity and decolorization ratio of floridin include mixed acid concentration, solid-to-acid ratio, rolling time, moisture content and reducing agent dosage. When the mixed acid volume fraction is 15%, solid-to-acid ratio is 4:1, moisture content is 22%, rolling time is 40min and reducing agent dosage is 0.8%, it is possible to prepare the high-efficient active floridin with active degree being 204, decolorization ratio being 96%, the relative brightness being 82.

Keywords active floridin; wheel rolling method; active effect; activity degree; decolorization ratio

0 引言

活性白土是一种具有微孔网状结构、很大比表面积的白色或灰白色粉末, 具有很强的吸附性^[1]。活性白土广泛应用于动植物油精炼过程中; 在石油工业中, 可用于石油、油脂石蜡、蜡油、煤油等矿物的精炼脱色、净化以及石油裂化; 在食品工业中, 可用作葡萄酒和果汁的澄清剂, 以及啤酒的稳定化处理、糖化处理、糖汁净化等; 在化工行业中, 可用作催化

剂、填充剂、干燥剂、吸附剂、废水处理絮凝剂; 在国防、医学卫生行业中, 可制成防化吸毒剂、解毒剂^[2-3]。

目前, 活性白土的生产工艺主要为湿法生产, 即向分散后的膨润土矿浆中加入酸化剂如盐酸、硫酸或硝酸等无机酸, 在一定条件下以不同浓度的酸对膨润土进行酸活化改性, 经漂洗、分离、干燥、粉碎等工段加工而成活性白土。由于酸浓度高, 酸化反应效果不好, 且耗酸量大, 导致洗涤用水量大,

收稿日期: 2012-01-27; 修回日期: 2012-04-16

基金项目: 攀枝花市科学基金项目 (2011TX-2)

作者简介: 舒明勇, 讲师, 研究方向为非金属矿产加工与应用研究, 电子信箱: shumingyong@163.com

对环境污染严重,生产成本低^[4-6]。

轮碾机是一种以碾砣和碾盘为主要工作部件的物料粉碎或混碾设备,利用其机械外力作用可使蒙脱石晶格发生断键,通过层间 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子与 H^+ 的置换可得到比表面积更大和吸附性更强的氢基膨润土(活性白土)^[7]。在碾压过程中既有搅拌也有挤压作用,能较好地排除物料颗粒间的空气,使混合物料与酸活化剂混合更均匀,颗粒表面润湿更充分,酸化效果更好,酸化更为快速,进而使制备的活性白土具有更高的活性度和脱色率。

本文以轮碾法制备活性白土,为干法生产,采用混酸为活化剂,具有生产效率高、节水效果显著、不产生废酸、不产生废弃物和环境污染问题等优点,为膨润土矿制备高效活性白土提供了一种新的加工方法,具有较为广阔的应用前景。

1 试验方法

1.1 原材料及工艺

以云南曲靖沾益县钙基膨润土为原料,经晾晒,含水率小于 5%,打砂机破碎至 3—5mm。向 $\phi 600\text{mm}$ 的轮碾机中加入 12kg 膨润土,将体积分数为 15% 的 H_2SO_4 、 HCl 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 饱和溶液按不同体积比组成的混酸作为酸化剂,其加入质量与膨润土质量比为 1:4,在轮碾机中混合均匀;少量多次加水,调节物料含水率为 15%、18%、20%、22%、24%、28%,分别碾压 20、30、40、50、60min,加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节物料的 pH 值分别至 3、4、5、6、7、8、9、10,再加入还原剂连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),继续混碾 5min 后出料;110℃烘干,粉碎后制得高效活性白土。

1.2 活性度的测定

称取 $(20.00 \pm 0.01)\text{g}$ 试样,置于带磨口塞的 250mL 锥形瓶中,并用移液管加入 0.1mol/L 乙酸钠溶液 100mL,盖好瓶塞后置于 CM-1000 电动振荡机上,常温下 300r/min 振荡 15min。过滤,取 50mL 滤液并移入另一 250mL 锥形瓶中,加 3 滴酚酞,用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红并保持 30s 不

褪色。同时,以水代替乙酸钠溶液按上述步骤操作进行空白试验。活性度 ω_1 可表示为

$$\omega_1 = (V_1 - V_2)c \times 1000 / (20 \times 50 / 100)$$

式中, V_1 为乙酸钠置换消耗的氢氧化钠溶液体积, mL; V_2 为空白试验消耗的氢氧化钠溶液体积, mL; c 为氢氧化钠标准滴定溶液浓度, mol/L。

1.3 脱色率的测定

称取 $(1.50 \pm 0.01)\text{g}$ 试样,置于带磨口塞的 250mL 锥形瓶中,加入 50mL 沥青灯油,盖好瓶塞后置于 CM-1000 电动振荡机上,常温下 300r/min 振荡 60min。用中速定性滤纸过滤,用分光光度计测量 590nm 波长处滤液吸光度,以无色灯油作参比。脱色率 ω_2 可表示为

$$\omega_2 = (A_0 - A_1) / A_0$$

式中, A_0 为脱色前沥青灯油溶液的吸光度数值; A_1 为脱色后沥青灯油溶液的吸光度数值。

1.4 相对白度的测定

活性白土的白度按照 GB/T 5950—2008^[8] 非金属矿产品白度测量方法测定。将一定量的活性白土粉状试样(在 100—110℃下烘 4h)放入压样器中,压制成表面平整、无纹理、无污点的 3 块试样板,分别采用 HunterLab PRO 测色仪测量三刺激值 Y ,平行测定结果之差小于 0.5%,取 3 块试样板测量的平均值。按照 GB/T 7921—2008^[9] 规定的白度公式计算得试样的相对白度。

2 结果与讨论

2.1 不同酸制备的活性白土红外光谱分析

图 1 为体积分数 15% 的 H_2SO_4 、 HCl 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 饱和溶液按 5:5:1 组成的混酸与体积分数为 15% 的单一 H_2SO_4 和 HCl , 分别与膨润土按质量比 1:4 混合,物料含水率为 22%,在轮碾机中碾压 40min 时制备的活性白土红外光谱图。由图谱可知混酸轮碾活化制备的活性白土红外光谱特征在高频区有 2 个明显的吸收谱带。其中,在 3628cm^{-1} 附近的吸收谱带是由

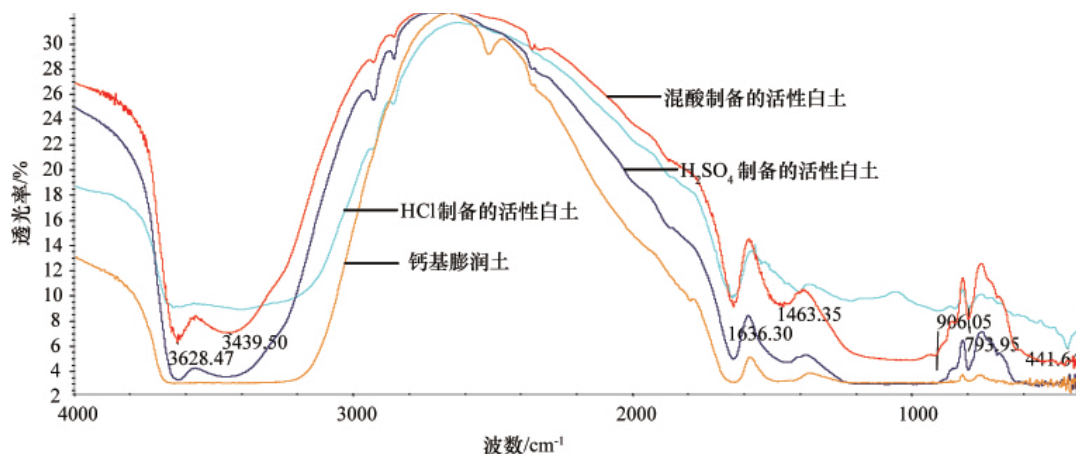


图 1 不同酸制备的活性白土红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrogram of active flonidin prepared by different acids

Al-O-H 的伸缩振动引起的,由于酸活化过程中 H^+ 交换了部分 Al^{3+} ,此处吸收谱带明显强于膨润土原矿中的 Al-O-Al 振动;在 $3439cm^{-1}$ 附近的吸收谱带是由于 H-O-H 的伸缩振动,水分子存在于膨润土层间所造成的。此外,在 $1636cm^{-1}$ 附近的吸收谱带是由膨润土晶体结构中水分子 H-O-H 弯曲振动引起的。在中频区 $1463cm^{-1}$ 附近有一个很强的吸收谱带,该谱带是由蒙脱石中 Si-O-Si 反对称伸缩振动引起的,在 $906cm^{-1}$ 附近出现一个较弱的吸收峰,与 Al-O-Mg 振动有关^[10]。

由图谱还可知,对用体积分数相同的酸所制备的活性白土,在 $1606cm^{-1}$ 附近用混酸、HCl、 H_2SO_4 制备的活性白土的吸收谱带依次减弱,这主要是由于相同体积分数的 H_2SO_4 电离出的 H^+ 浓度过高,破坏了膨润土晶层结构,部分 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 离子被 H^+ 溶出,从而使 2:1 型结构骨架崩塌,蒙脱石八面体被破坏,骨架中的 Si-O-Al 偶合振动不明显,吸收谱带表现最弱。而相同体积分数的 HCl 电离的 H^+ 浓度相对混酸较低,在 H^+ 改性过程中效果不及混酸,因此在 $1606cm^{-1}$ 附近的吸收谱带也没有用混酸制备的活性白土的吸收谱带强烈。混酸制备活性白土时电离出 H^+ 浓度适中,利于 H^+ 置换 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,酸活化效果最好,因此在 $793cm^{-1}$ 和 $441cm^{-1}$ 附近的低频区,同样表现出比 HCl 和 H_2SO_4 制备的活性白土更为强烈的吸收谱带,

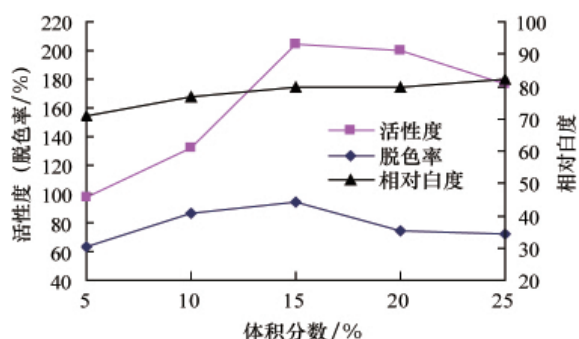


图2 混酸体积分数对活性白土性能的影响

Fig. 2 Impact of mixed acid volume fraction on the properties of active flindin

图3表明,随着混酸中 H_2SO_4 与 HCl 所占比例的增大,活性白土的脱色率和白度逐渐减小,活性度略有增大。混酸中 H_2SO_4 体积分数较大时, H^+ 浓度较高,置换 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 充分,酸活化效果好,因此 H_2SO_4 在混酸中体积分数的增大有利于提高活性白土的活性度。HCl 中 H^+ 活性度和扩散系数较大,增加混酸中其所占比例有利于提高活性白土的脱色率和相对白度。 $C_2H_2O_4$ 的主要作用是活化过程中与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 生成难溶盐,利于置换发生,其所占比例对活性白土的活性度、脱色率及相对白度影响不大。研究表明, H_2SO_4 、HCl 与 $C_2H_2O_4$ 的适宜体积比为 5:5:1,后续试验的混酸均采用该体积比。

2.4 碾压时间的影响

分别以 5、10、20、30、40、50、60min 为碾压时间,混酸体积分数 15%、固酸比 4:1 的条件下,活性白土活性度、脱色率及相对白度与碾压时间的关系结果见图 4。

可见混酸更适合于轮碾法制备高效活性白土^[11]。

2.2 混酸浓度的影响

固酸比 4:1、混合物料含水率 22%、碾压时间 40min、物料 pH=5—6 条件下,不同混酸体积分数 (5%、10%、15%、20%、25%) 时,活性白土活性度、脱色率及相对白度见图 2。

当混酸体积分数小于 15% 时, H^+ 置换 Ca^{2+} 不完全,活性白土质量较差,此时随着酸浓度的增加,活性度和脱色率迅速增加,这表明膨润土层间的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 被 H^+ 置换更充分,被酸化改性为比表面积更大和吸附性更强的高效活性白土。当混酸体积分数大于 15% 时,酸浓度的增大使膨润土四面体结构中的 Al^{3+} 也被交换出,体积分数越大,酸活化破坏膨润土 2:1 型骨架结构越明显,使活性度和脱色率明显降低,相对白度增大到 82。这表明酸浓度的增加有利于提高相对白度,但会破坏内层结构,降低活性度和脱色率。因此,适宜酸体积分数为 15%。

2.3 混酸体积比的影响

将体积分数为 15% 的 H_2SO_4 、HCl 与饱和 $C_2H_2O_4$ 按不同体积比组成混酸,固酸比 4:1、混合物料含水率 22%、混碾时间 40min 条件下,活性白土活性度、脱色率及相对白度与混酸体积比的关系结果见图 3。

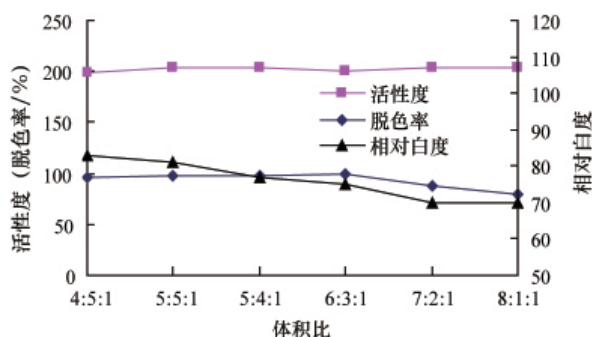


图3 混酸体积比对活性白土性能的影响

Fig. 3 Impact of mixed acid volume ratio on the properties of active flindin

由图 4 可知,随着碾压时间的增加,活性度增加最为明显,脱色率和相对白度总体上也随碾压时间的增加而增大。随着晶层间受到轮碾机械外力作用时间的增长,蒙脱石晶格产生断键, H^+ 置换 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 更充分,活化改性更完全,活性白土的比表面积更大,活性度和脱色率提高较明显。当碾压时间达到 40min 后,随着碾压时间的增加, H^+ 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换达到平衡,脱色率为 98%,相对白度为 82,不再随碾压时间的增加而变化;当碾压时间增加到 60min 后,活性度由 204 增加到 207。因此,适宜碾压时间为 40min。

2.5 固酸比的影响

混酸体积分数 15%、混合物料含水率 22%、碾压时间 40min、混合物料 pH 值为 5—6 条件下,不同膨润土原料与混酸质量比 (2:1、3:1、4:1、5:1、6:1) 时,活性白土活性度、脱色率及相对白度见图 5。

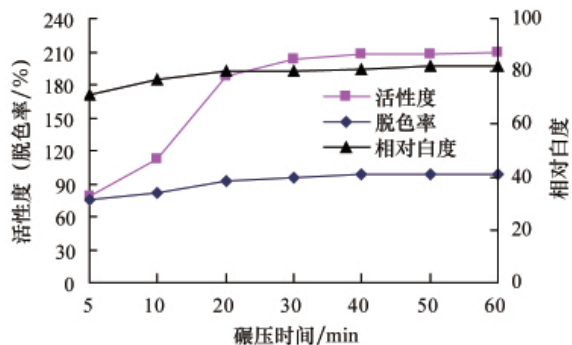


图4 碾压时间对活性白土性能的影响

Fig. 4 Impact of wheel rolling time on the properties of active floridin

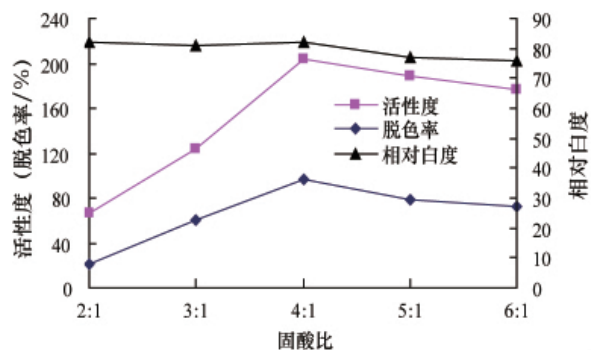


图5 固酸比对活性白土性能的影响

Fig. 5 Impact of liquid-to-solid ratio on the properties of active floridin

由图5可知,当固酸比小于4:1时,活化过程中游离酸量越大,膨润土中显色的氧化杂质及有机物质溶解也越充分,相对白度就越高,但过量的游离酸导致蒙脱石晶格2:1型骨架结构被破坏,活性白土的比表面积降低,活化性能降低。当固酸比小于4:1时,随着固酸比的增加,游离酸量减少,有利于酸活化的进行,活性白土比表面积更大,孔隙率更高,活性度与脱色率随固酸比的增加而增大。当固酸比大于4:1时,游离酸量减少,从而使 H^+ 活性减少,与膨润土反应物料的接触面积减小,反应速率较慢,反应不充分,不利于活化进行,因此,活性度、脱色率和相对白度反而随固酸比的增加而减小^[12]。研究表明,适宜固酸比为4:1。

2.6 含水率的影响

混酸体积分数15%、固酸比4:1、碾压时间40min、物料pH值为5—6条件下,混合物料含水率分别为15%、18%、20%、22%、24%、28%时,活性白土活性度、脱色率和相对白度见图6。

由图6可知,22%的含水率下轮碾活化制备的活性白土的性能最好。含水率小于22%时,不利于 H^+ 的活性,影响 H^+ 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 置换改性,这使膨润土物料较干,易形成块状,分散不均匀,碾压不充分,只是表层的反复碾压,里层土没有

得到碾压,机械作用力没有充分发挥,酸活化效果不好。当含水率大于22%时,物料的含水率较大, H^+ 的活性增加,但是混合物料过于湿滑,不易成型受力,晶层之间受到的机械作用力不强,晶格不易断键,活化效果不好。因此,混合物料的适宜含水率为22%。

2.7 还原剂用量的影响

活性白土的颜色主要受膨润土原矿中的铁盐或铁的氧化物及有机染色物质影响,同时,混碾活化过程中游离酸溶解轮碾机的铁部件也会将少量 Fe^{3+} 带入到活性白土中,进而降低活性白土的相对白度。还原剂 $Na_2S_2O_4$ 具有极强的还原性,2个相互连接的硫原子易受到其周围氧原子的吸电子作用,这使得2个硫原子的电子云密度变得较小,容易断裂。断裂后, H_2O 中的O会连接到电负性较小的硫原子上,生成相应的 $NaHSO_3$,而 H_2O 中的H则会解离出自由基 $[H\cdot]$,并将 Fe^{3+} 还原成浅色的 Fe^{2+} 。

由图7可知,还原剂 $Na_2S_2O_4$ 的用量对活性白土的活性度和脱色率影响不明显。当还原剂用量与膨润土物料质量的比例增加到0.8%时,相对白度为82;随着还原剂用量的继续增加,相对白度变化不明显。过量的还原剂 $Na_2S_2O_4$ 实用价值不大,同时增加了自身分解产物 $NaHSO_3$ 的浓度,导致设备腐蚀

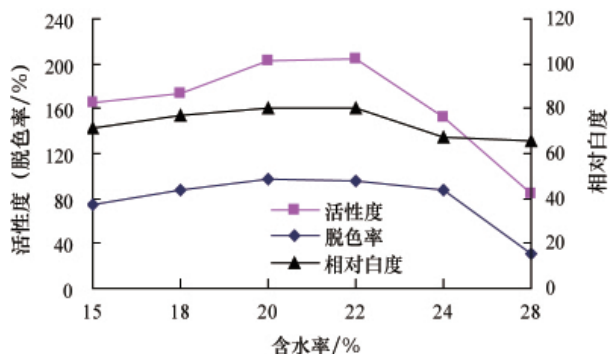


图6 含水率对活性白土性能的影响

Fig. 6 Impact of water weight on the properties of active floridin

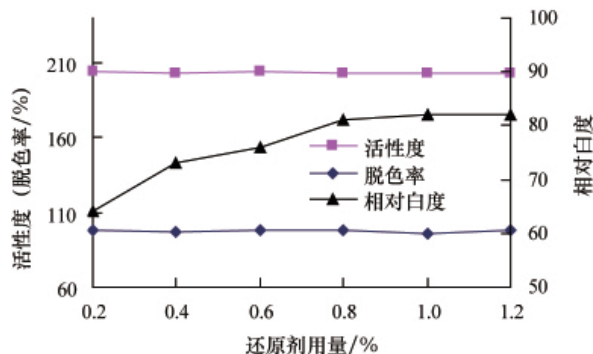
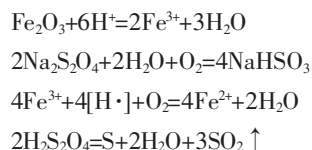


图7 还原剂用量对活性白土性能的影响

Fig. 7 Impact of reducing agent on the properties of active floridin

增加,并且 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的分解加速会导致增白效果的下降。因此,还原剂用量宜选择 0.6%—0.8%。有关反应如下:



2.8 pH 值的影响

如图 8 可知,活性白土脱色率和活性度随 pH 值的增大而降低。 $\text{pH}<6$ 时,物料中大量的 H^+ 利于与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 交换改性,相对白度随 pH 值的增大而增加;当 $\text{pH}>7$ 时,溶液碱性增大,活性白土片层结构中的 H^+ 溶出并被 OH^- 中和,层状结构被破坏,活性度和脱色率随 pH 值的增大而降低;当 $\text{pH}>8$ 时,随着碱度的增加,还原剂易发生剧烈化学反应,产生可燃气体硫化氢和二氧化硫,并放出大量的热,而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 由于成分中的硫属于中间价态,化学性质不稳定,快速发生分解,还原性能迅速降低,增白能力迅速下降,使活性白土相对白度明显降低^[13]。可见, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 增白的适宜 pH 值为 6—8,但综合考虑活性度和脱色率,适宜的 pH 值范围为 5—6。

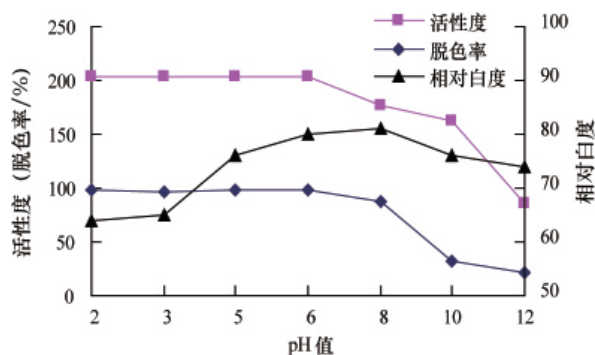


图 8 pH 值对活性白土性能的影响

Fig. 8 Impact of pH values on the properties of active flonidin

3 结论

本文以钙基膨润土为原料,通过轮碾法,以 H_2SO_4 、 HCl 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 组成的混酸为酸化剂制备活性白土,并研究了混酸体积比、混酸浓度、碾压时间及物料含水率对活性白土的活性度、脱色率和相对白度的影响。研究表明,当混酸体积比为 5:5:1,混酸体积分数为 15%,碾压时间为 40min,物料含水率为 22%,pH 值为 5—6 时,可制备出活性度为 204,脱色率为 96%,相对白度为 82 的高效活性白土。

参考文献 (References)

- [1] 张晓晨. 钠基膨润土湿法制备活性白土 [J]. 化学工程师, 2006, 130(7): 6—8.
Zhang Xiaochen. *Chemical Engineer*, 2006, 130(7): 6—8.
- [2] 张术根, 巩来元, 申少华, 等. 活性白土湿法生产漂洗方法研究 [J]. 化工矿物与加工, 2001, 30(1): 12—14.
Zhang Shugen, Gong Laiyuan, Shen Shaohua, et al. *Industrial Minerals*

and Processing, 2001, 30(1): 12—14.

- [3] 姜桂兰, 张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 139.
Jiang Guilan, Zhang Peiping. *The bentonite processing and application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 139.
- [4] 林志远, 孙德四, 谢宝华. 不同活化剂对膨润土活化效果的研究[J]. 矿业快报, 2008, 24(7): 47—50.
Lin Zhiyuan, Sun Desi, Xie Baohua. *Express Information of Mining Industry*, 2008, 24(7): 47—50.
- [5] Falaras P, Kovanis I, Lezou F, et al. Cottenseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite[J]. *Clay Minerals*, 1999(34): 221—232.
- [6] 高照英, 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.
Gao Xiyong, Guan Penglai. *Non-metallic Mines*, 2005, 28(1): 33—34.
- [7] 汪德生, 张洪林, 蒋林时, 等. 高效活性白土制备和工艺改进 [J]. 非金属矿, 2004, 27(4): 23—25.
Wang Desheng, Zhang Honglin, Jiang Linshi, et al. *Non-metallic Mines*, 2007, 27(4): 23—25.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5950—2008 建筑材料与非金属矿产品白度测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
China National Standardization Management Committee. GB/T 5950—2008 Method for measurement of whiteness of building materials and non-metal mineral products[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [9] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 7921—2008 均匀色空间和色差公式[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
China National Standardization Management Committee. GB/T 7921—2008 Uniform colour space and colour difference formula [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [10] Christidis G E, Scott P W, Dunham A C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios Aegean, Greece[J]. *Appl Clay Sci*, 1997, 12(4): 329—347.
- [11] 蒙杨平, 韦藤幼, 潘远凤, 等. 壳聚糖膨润土的制备工艺及表征[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2009, 34(4): 505—508.
Meng Yangping, Wei Tengyou, Pan Yuanfeng, et al. *Journal of Guangxi University: Natural Science Edition*, 2009, 34(4): 505—508.
- [12] 骆定法, 郭鉴. 高效活性白土的研制 [J]. 苏州科技学院学报: 自然科学版, 2007, 24(2): 26—29.
Luo Dingfa, Guo Jian. *Journal of Suzhou University of Science and Technology: Natural Science Edition*, 2007, 24(2): 26—29.
- [13] 江燕斌, 钱宇, 俞天翔, 等. 保险粉在纸浆漂白中的应用[J]. 中国造纸, 2000(1): 52—58.
Jiang Yanbin, Qian Yu, Yu Tianxiang, et al. *China Pulp & Paper*, 2000 (1): 52—58.

(责任编辑 孙秀云, 马骁骁)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。