

# 钠基膨润土及制备工艺研究进展

张国宏<sup>1</sup> 冯辉霞<sup>1</sup> 邵亮<sup>1</sup> 赵阳<sup>1</sup> 邱明<sup>1</sup>

(1.兰州理工大学石油化工学院, 730050)

(2.甘肃鸿硅矿业有限公司, 730000: 兰州)

**摘要** 介绍了国内外关于膨润土钠化改性的修饰原理、工艺及制备过程, 阐述了常见钠化剂的选择和使用, 以及评价钠基土的各种性能指标和分析方法, 分析比较了3种钠化修饰工艺和钠基土生产的关键设备。

**关键词** 膨润土; 蒙脱石; 钠化剂; 钠化改性; 钠基土

中图分类号 TQ424.24

文献标识码 A

文章编号 1006-6829(2007)05-0042-04

我国膨润土矿产资源丰富, 资源量达7.5 Gt以上, 居世界之首<sup>[1]</sup>。近年来, 作为新型材料的工业原料, 蒙脱石越来越引起各行各业的重视<sup>[2,3]</sup>。而对原始膨润土(以下简称原土)的钠化改性, 已经成为膨润土重要的加工步骤, 并且得到了广泛的关注。本文主要介绍国内外关于膨润土钠化改性的制备原理、工艺及制备过程, 以及后期实施钠化改型所需的设备选择等。

## 1 资源概述

### 1.1 矿物资源

膨润土(bentonite)是1847年A. A. Damour和D. Saluetat在研究法国Montmorillon层状硅酸盐时, 对其中含有少量碱和碱金属的含水铝硅酸盐矿物所取的名称; 1887年Lechatelier提出, 其化学式为 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$ 。1954年Ross等进一步研究, 明确了膨润土中蒙脱石的矿物学性质。以后又发现蒙脱石是化学成分复杂的一大族矿物, 经国际层状硅酸盐研究协会决定使用Smectite作为族名, 即蒙皂石族, 亦称蒙脱石族。该族矿物包括二八面体和三八面体2个亚族。Dimov等还提出了柱状结构模型<sup>[4]</sup>。

膨润土是一种重要的非金属矿产, 世界总产量为13亿吨, 主要生产国家有美国、中国、俄罗斯、意大利、希腊、印度和德国。我国的膨润土含量仅次于美国, 居世界第2位, 现开采量为2 Mt左右, 主要集中在东北及东部沿海各省, 如辽宁、吉林、浙江、山东、江苏、新疆、四川、河南、广西和内蒙等地区<sup>[5]</sup>。

我国各地的膨润土可能会因为地域差异及各方面环境的问题而各有不同, 已经见报道的膨润土产地有山东潍坊、河北承德、邯郸香山及甘肃等北方大部分地区。河北承德所产的钙基膨润土矿粉, 一般直接用于冶金工业, 尚未进行过深加工<sup>[6]</sup>; 邯郸香山膨润土为低品位钙基土, 该膨润土矿石颜色为青白色, 黄白色, 可见黄褐色、黑色斑块, 样品为块状, 粘土状及粉砂状或砂状结构, 表面呈蜡状光泽, 性软, 密度约为 $2 t/m^3$ <sup>[7]</sup>。

### 1.2 膨润土基本性质

蒙脱石是膨润土的主要成分, 单位晶胞是由2层硅氧四面体夹1层铝氧八面体所组成的2:1型晶体结构。四面体中部分 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 取代, 八面体中部分 $Al^{3+}$ 被 $Mg^{2+}$ 等取代。由于类质同象置换过程, 使蒙脱石产生过剩的负电荷, 它可在晶层表面吸附阳离子来补偿电荷, 所以膨润土层间吸附着 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 等阳离子<sup>[8]</sup>。天然产出的膨润土中, 根据蒙脱石晶层表面吸附离子的种类不同, 膨润土主要分为钙基、钠基土: 以吸附 $Ca^{2+}$ 为主的称为钙基膨润土; 以吸附 $Na^+$ 为主的称为钠基膨润土(以下简称钠基土)。此外还有氢基膨润土, 即以吸附 $H^+$ 为主的膨润土<sup>[9]</sup>。

膨润土是以蒙脱石为主的片状粘土矿物, 具有特殊的吸水性、水塑性、粘结性以及较强的离子交换性等, 是当今应用范围较广、经济价值较高的粘土矿物之一, 它已被广泛地应用于冶金、机械、石油、化工和环境保护等各个领域。不同的交换阳离子, 可使蒙脱石具有不同的水化性质。一般具有一价交换性阳

离子比具有二价或三价交换性阳离子的水化性能好。此外,高纯钠基膨润土还具有白度高、粒度细和各项水化性能好等优点,可用于化妆品、牙膏的填充剂、医药载体等各方面<sup>[10,11]</sup>。因此,蒙脱石的钠化改性处理可以改善膨润土的物化性质及工艺性能<sup>[12]</sup>。

我国膨润土矿产资源十分丰富,分布广泛,总储量居世界前列,但多为钙基膨润土,其吸附等理化性能和工艺技术性能明显差于钠基膨润土,所以对膨润土的钠化改性是其深加工的1项重要研究内容。随着膨润土应用领域的扩展,高纯钠基膨润土及由钠基土制备的有机膨润土及复合材料将会有更多的应用。

膨润土的人工钠化改型正是用Na<sup>+</sup>离子将膨润土层间可交换的高价阳离子Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>等置换出来。

### 1.3 膨润土钠化原理

膨润土具有硅酸盐层状结构,其片层间距属于纳米范畴。钠化改性可以在不改变膨润土结构的同时,使其层间距在增大,层间发生膨胀后更易实现阳离子交换。钠化改性的原理是:向膨润土中加入1种金属钠化的改性剂,使体系发生如下的离子交换反应:



改性后的蒙脱石水化能、阳离子交换容量和分散能力均显著提高。

### 1.4 钠基膨润土的应用前景

膨润土的无机改性起源于19世纪70年代<sup>[17]</sup>,钠离子作为一价阳离子使钠基膨润土比相应的钙基蒙脱土具有更高的电位,分散于水中时,具有更好的胶体稳定性。超细钠基膨润土是膨润土的深加工产品。与普通膨润土相比,超细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、粘性、润滑性、热稳定性及较高的能变性,而广泛应用于涂料、酿酒、润滑油、制药、铸造和冶金等工业领域,还可作为高效催化剂<sup>[13]</sup>。

钠基膨润土的应用主要有以下几个方面:

在机械铸造业中,可作铸造型砂和粘结剂<sup>[14]</sup>,可以克服铸件的“夹砂”和“起皮”现象,降低铸造件废品率,保证铸件的精度和光洁度。

在造纸工业中,用作纸张的填充剂,增强纸张的光亮度。

利用强粘结性能,用于白乳胶、地板胶、浆糊等的制作。

因其有稳定的悬浮性、增稠性,能有效地托

浮分散粉体,可作水性涂料的增稠防沉淀助剂。

同时利用它的优良的分散性和膨胀性,高造浆率、低失水量及胶体性能和剪切稀释能力,可以用作钻井泥浆用钠土。

### 1.5 膨润土产品市场

中国膨润土矿产资源丰富,居世界首位,并有超大型矿床。已知膨润土资源分布于23个省区,已发现矿点400多处,探明矿山近百处,探明储量2 Gt以上,蕴藏量应大于7 Gt。据对已探明的部分储量(占探明储量的41.46%)的统计,铸造用的膨润土占55.72%,球团粘结剂用的膨润土占14.95%,油脂脱色和净化用的膨润土占29.43%,一级品和泥浆用的膨润土占0.19%。另1个统计是钙质膨润土约占80%,钠质膨润土约占20%。中国目前有矿山250家左右,其中较大的国有企业30多家,其他为小型乡镇企业。

中国市场膨润土的消费结构为:铸造工业的消费量约占52%,钻井泥浆材料的消费量约占24%,铁矿球团用的消费量约占6%;余下16%的消费量主要用于石油化工、轻工、纺织、农业和建材业,这方面用量虽小,但应用价值高,效益好。其中钻井泥浆材料方面的耗量较世界水平为低,这是因为中国的其他粘土(如凹凸棒石粘土、高岭土)以及进口泥浆材料抢占了其部分市场之故。另外,在建材建筑业、环保工程方面的市场开拓不够,所以这方面的消费量也较低。

美国是世界上最大的膨润土生产国,其消费量出口量也同样名列首位。据近年统计,美国膨润土年产量保持在4 Mt左右,国内有19家公司在11个州的60个矿山生产膨润土。以钠基膨润土量最大,1998年钠基土产量3.41 Mt,钙基土仅为410 kt。

中国膨润土资源丰富,但钙基者多,蒙脱石含量偏低;而且采选加工方法较简单,产品质量受到影响。这是虽然资源丰富,但出口量甚小的主要原因,当然国际上资源也不缺乏。另外,国内市场对低级产品的容量也有一定限度。目前我国已有高蒙脱石含量的矿山。

我国现在的行业特点是企业规模小(年产万吨以上的企业屈指可数)、技术水平低、由于是资源型行业而竞争不是很剧烈、产销量与价格均逐年上升。

## 2 性能指标及分析方法

钠基土应用广泛,各行业有不同的质量标准,但没有统一的国家标准。膨胀倍和胶质价是表征粘土

矿物水化特性的参数,而蒙脱石是水化性能最强的粘土矿物之一,它的很多特性,如分散性、膨胀性、触变性和可塑性等性能,都是在水介质条件下特有的,因此采用了这2个指标来检验钠基土的质量<sup>[15]</sup>,结果表明,钠基土与原土相比,在不改变其结构的条件下,具有更强的吸附作用和较好的离子交换容量,所以评价膨润土的大部分实验方法也适用于钠基土。

### 2.1 阳离子交换容量

测试原理是用中性盐淋洗钠基土时,土中的全部交换性阳离子可被淋洗剂的阳离子交换出来。

此方法可计算出土样交换性盐基总量、土中交换性  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  量、土的阳离子交换容量和盐基饱和度等,它的一价离子的绝对偏差为  $\pm 100 \text{ mmol/kg}$ 。

### 2.2 钠基土在水溶液中的膨胀体积

用于测定钠基土在水溶液中的悬浮高度。钠基土在水中会随着可交换  $\text{Na}^{+}$  含量的增大而增大膨胀体积。

### 2.3 造浆率及滤失量的测定

在盛有 350 mL 蒸馏水的样品杯中,分别加入不同量的膨润土配置悬浮液,使其表观粘度在 10~25 mPa·s;将悬浮液用高速搅拌器搅拌 5 min,取下样品杯,刮下粘附在容器壁上的膨润土,继续搅拌 15 min。

将上述悬浮液用高速搅拌器搅拌 5 min,在静置 2 min 后立即用直读式粘度计测定 300 r/min 和 600 r/min 的读数,计算表观粘度  $\mu_{AV}$  和塑性粘度  $\mu_{PV}$ 。

将上述悬浮液用高速搅拌器搅拌 1 min,倒入干燥、洁净的滤失仪中,在(24±3) 及 690 kPa 条件下进行实验,记录 30 min 的滤失量。

分别以表观粘度、塑性粘度和滤失量为纵坐标,以加入膨润土量为横坐标,在半对数坐标纸上描点作图,计算造浆率  $Y_D(\text{m}^3/\text{t})$ 。

相关公式:  $\mu_{AV}=1/2 \mu_{600}$ ,  $\mu_{PV}=\mu_{600}-\mu_{300}$ ,  $Y_D=1000/(\mu_{AV}+0.4)$ 。其中:  $\mu_{AV}$  为表观粘度 15 mPa·s 时的膨润土加入量, g/L;  $\mu_{600}$  和  $\mu_{300}$  分别为直读式粘度计 600 r/min 和 300 r/min 的读数;  $\mu_{AV}$  分别为泥浆的表观粘度和塑性粘度;  $Y_D$  为膨润土的造浆率。

### 2.4 吸兰量的测定

钠基土分散于水溶液中,具有吸附次甲基蓝的能力,其吸附的量称为吸兰量,以 100 g 样吸附的次甲基蓝的质量(g)表示。土中蒙脱石含量越高,钠化效果越好,吸兰量越多。因此,吸兰量可作为粗略评价蒙脱石含量及钠化效果的主要技术指标。

操作步骤:称取 ~0.2000 g 钠基土,置于已加入 50 mL 水的锥形瓶中,摇匀,使土在水中充分散开;再加入 20 mL 质量分数 1% 的焦磷酸钠溶液,摇匀后煮沸 5 min 冷却;用次甲基蓝标准溶液滴定,最后用公式计算:

$$B=c \times V / \alpha \times 0.3199 \times 100 / m$$

式中: B 为吸兰量; c 为次甲基蓝标准溶液的当量浓度; V 为滴定所消耗次甲基蓝标准溶液的体积; m 为钠基土的质量。

### 2.5 胶质价的测定

钠基土与水按比例混合后,加适量氧化镁,使其凝聚形成的凝胶体体积,称为胶质价,以 15 g 样形成的凝胶体积(mL)表示。胶质价显示试样颗粒分散与水化程度,是分散性、亲水性和膨胀性的综合表现,它的大小与膨润土矿的属性和蒙脱石含量密切相关,钠基比钙基、酸性膨润土的胶质价高,同一属性的膨润土,含蒙脱石越多胶质价越高。所以,胶质价是鉴定膨润土矿石属性、估计膨润土质量及鉴定钠化效果的技术指标之一。

操作步骤:称取 ~15.00 g 试样于已加入 50~60 mL 水的 100 mL 的带塞量筒内,再加水至 90 mL 左右;盖紧塞子,摇晃 5 min 左右,使试样充分散开与水混匀,在光亮处肉眼观察,无明显颗粒团块即可。如未分散好,继续摇至全部散开为止;打开塞子,加入 1.00 g 氧化镁,加水至 100 mL 处,再盖上塞子,摇晃 3 min;将量筒放置于不受振动的台面上,静置 24 h,读出凝胶体界面的刻度即为胶质价。

### 2.6 膨胀倍的测定

钠基土遇水有明显的膨胀性能,与盐酸溶液混匀后,膨胀后所占有的体积,称为膨胀倍,以“mL/g”表示。它与胶质价一样,与膨润土的属性和蒙脱石的含量密切相关,同一属性的膨润土,含蒙脱石越多,膨胀倍越高。所以,膨胀倍也是鉴定膨润土矿石属性、估价膨润土质量及鉴定钠化效果的技术指标之一。

操作步骤:称取 ~1.000 g 试样于加入 30~40 mL 水的 100 mL 带塞量筒内,再加水至 75 mL 刻度处;盖紧塞子摇晃 3 min,使试样充分散开与水混匀,在光亮处观察,无明显颗粒团块即可;打开塞子,加入 25 mL 的 1 mol/L 盐酸溶液,再塞上塞子,摇晃 1 min;将量筒放置于不受振动的台面上,静置 24 h,读出沉淀物界面的刻度,即为膨胀倍。

此外,对于还有一些性能参数,如 pH 值、砂石量等的测定。

### 3 钠化工艺研究

#### 3.1 常见钠化剂

##### 3.1.1 钠化剂的种类

钠化剂的选取大多是采用较常见的钠盐,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ , 六偏磷酸钠和  $\text{NaOH}$ , 还有焦磷酸钠和多聚磷酸钠等。而大部分学者均采用的是多种钠化剂的共同钠化,从而保证钠化的效果。

天津科技大学的张颖心等,选用了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$  和  $\text{NaOH}$  等几种常见的钠化剂进行实验<sup>[9]</sup>,结果  $\text{NaF}$  和  $\text{NaOH}$  改性效果最好,但此时反应体系中  $\text{Na}^+$  的量也最高;用  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  钠化,体系中生成  $\text{CaF}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  等沉淀或形成胶体,使反应后固液分离困难;而  $\text{NaCl}$  价廉易得,改性效果也不错。

山东理工大学的潘嘉芬认为,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  和六偏磷酸钠 3 种改性剂均能不同程度地提高膨润土的膨胀容和膨润值<sup>[12]</sup>。其中,  $\text{NaCl}$  的改性效果较碳酸钠稍差,但氯化钠价格低、产品沉降速度比碳酸钠改性的膨润土稍快,因此更适用于作污染物的吸附剂使用。六偏磷酸钠改性后,产品沉降速度非常慢,影响后续产品的过滤脱水操作过程,因此不宜采用。

山东科技大学的丛兴顺以质量分数 3% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为钠化剂,质量分数 0.4% 的焦磷酸钠为分散剂制得超细钠基膨润土<sup>[13]</sup>。

##### 3.1.2 钠化剂的使用

钠化剂用量根据  $\text{CaO}$  法,  $m=K \times 2.3 \times m(\text{CaO})$ , 其中  $K=1.1 \sim 1.2$ , 为附加系数。但钠离子质量浓度太大时,就会压缩双电层,影响钠化效果。

#### 3.2 钠化条件及过程

膨润土的改性方法很多,如高温焙烧法、酸活化法及钠化改性法<sup>[16]</sup>,还有新发展的微波法,通过这些方法可使膨润土的使用性能得到改善。高温焙烧法即将膨润土在马弗炉内,以 30 /min 速率升至一定温度煅烧 2 h 后出炉,冷却后过筛孔 120  $\mu\text{m}$  的筛网;硫酸酸化法是将膨润土浸置于 0.5 mol/L 的硫酸溶液中,在 100 的温度下水浴加热 3 h 后用蒸馏水洗涤至中性,烘干后过筛孔 120  $\mu\text{m}$  的筛网;钠化改性法是将膨润土与钠化剂充分混合,搅拌钠化烘干过筛。

制备钠化土的方法,目前主要有干法、半干法和湿法,下面就以上各种方法简要介绍工艺条件及其特点。

##### 3.2.1 干法工艺

干法工艺的研究较少,其操作的具体步骤为:原

土粉碎 钠化高混(原土+钠化剂) 自然放置 测试性能。即将原土粉碎,加入钠化剂后高速混合(钠化剂用量为原土质量的 5%) 约 1 min 后,空气中常温下钠化 24 h,继续粉碎备用。

从工艺上看,干法工艺制备钠基土的流程较为简单,但是,与湿法的工艺相比,它缺少了对原土提纯的步骤,制备的钠基土的杂质较多。所以会导致最终钠基土的产率受原土中硅酸盐含量的影响而降低。在干法工艺中钠化步骤加入的是钠化剂干粉,钠化效果除了受粉碎机的影响之外,还要大大受到原土中湿度的影响。通过自然放置 24 h, 可让钠化剂与原土充分的进行阳离子的交换,而 24 h 之后土的湿度减小,放置的钠化效果可以忽略。

与湿法工艺相比,干法在工艺流程上简单,同时能耗较低。

##### 3.2.2 半干法工艺

半干法工艺方法,即往膨润土干料中加入溶解的钠盐(常为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  和六偏磷酸钠等),借助外加的高能量机械力的挤压将  $\text{Na}^+$  强制引入蒙脱石层间。这种方法较难使膨润土充分钠化,一般适用于性能要求不高的场合<sup>[12]</sup>。

工业上称此法为陈化法或者堆场法:在原矿或加工后的干粉中,按所需  $\text{Na}^+$  量( $\text{NaCO}_3$  的质量常为矿石的 3%~5%) 将钠盐在水中溶解后加入,搅拌和堆放。整个矿石中水的质量分数控制在 30% 左右,堆放时间 7~10 d(老化),并常翻动拌合,如能辅以碾压更好,老化后干燥、磨粉。此法钠化效率最差<sup>[16]</sup>。

我国江苏和安徽等省几个膨润土公司采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  改性剂,添加的质量分数为 2%~3%,钠化时间 15~20 d,用半干法,即通过原矿选矿破碎 钠化 陈化 烘干 粉碎 包装等,制成的钠基膨润土产品,作铁矿球团和铸造型砂等粘结剂。该法生产的钠基土经南京和马鞍山等钢铁公司球团厂使用,添加的质量分数为 1.5%,系国内钠基膨润土在球团粘结剂中添加量最少<sup>[19]</sup>。

韦藤幼等在半干条件下采用微波辐射,制备了钠基膨润土<sup>[20]</sup>。与传统的湿法改性相比较,微波半干法不但钠化和有机化反应时间分别缩短为原来的 1/60 和 1/90,而且由于反应后洗涤及过滤容易,产率分别提高 11.5% 和 16%。

##### 3.2.3 湿法工艺

湿法工艺即悬浮液法,在水介质中添加钠盐并不断搅拌,使膨润土充分分散、膨胀而实现钠化。该法易得到高质量的钠基膨润土<sup>[12]</sup>。

湿法工艺的通用步骤如下:

原土 矿浆搅拌 静置 (悬浮泥浆+钠化剂 I) 搅拌 静置 (钠化土 I+钠化剂 II) 搅拌 静置 过滤、脱水、烘干 精细高纯钠基土 测试性能。

工业上比较成熟的方法是挤压钠化法, 这种方法工艺路线简单, 总投资少, 生产周期短, 简单, 便于生产。

此法的步骤为: 初步选矿除砂 配制一定浓度的矿浆 加入钠化剂、分散剂 浸泡少许 高速搅拌 除砂 静置 去掉上部清液 自然风干 测试性能。

挤压钠化对低级膨润土的升级改造具有决定性作用。挤压可使钠化反应速度提高, 几分钟至几十分钟内便可完成。挤压过程中膨润土温度略有升高, 有利于加速钠离子对钙离子的交换过程<sup>[7]</sup>。按照以下步骤: 粉碎 加入钠化剂, 搅拌 挤压 2 次 自然干燥 粉碎、研磨 测试性能, 挤压 4 次, 效果较明显。张晓晨研究了钠基膨润土湿法制备活性白土的工艺, 着重讨论了膨润土活化反应的酸度、温度、时间、固液比对产品性能的影响, 对所合成的活性白土进行了 XRD、SEM 结构表征, 寻找出了较佳湿法制备活性白土的工艺条件<sup>[21]</sup>。

吴东印等通过对河南上天梯钙基膨润土矿的试验, 提出了钠化改型-湿法分级提纯工艺流程, 获得了纯度 90.06%, 回收率 54.24% 的膨润土精矿<sup>[22]</sup>。

### 3.3 钠基土的性质

钠基土的性能较明显地优于钙基土, 钠基土吸水率和膨胀倍数大, 阳离子交换容量高, 在水中分散好, 胶质价高; 其胶体悬浮液触变性、粘度、润滑性好, pH 高、热稳定性好等。钠基土是膨润土深加工的基础<sup>[23]</sup>。超细钠基膨润土由于膨润土层的充分剥离, 超细钠基膨润土表现出了优异的性能特别是分散性。所以钠基膨润土具有较高的使用价值。

## 4 关键设备选型

制备钠化土的工艺流程较为简单, 所以在设备选择的同时, 主要应考虑设备的批处理能力和能耗。粉碎机可供膨润土的初选和粉碎, 还包括最后产品的粉碎; 混合机, 主要实施钠化过程; 干燥机, 对钠化后的膨润土进行干燥; 此外还应该产品的包装用设备等。

(1) 粉碎机。参考国内各个牌号, 粉碎机宜选取雷蒙磨粉机。

(2) 混合机。针对膨润土表面修饰的特点, 为了

在一定时间内充分混合, 强化钠化过程, 同时也节省时间, 混合机选取二维的混料机。

(3) 干燥器。推荐用振动流化床干燥机, 在整个钠化过程中, 根据工艺的不同, 对钠基土干燥的操作和工序也不一样。干法和半干法工艺中, 只需要对自然放置的钠基土直接干燥; 而湿法工艺中水分大量的存在, 需要对钠基土进行预处理(以除去大量的水分), 然后再进行干燥粉碎, 最后得到产品钠基土。

## 5 展望

膨润土的应用正呈现良好的势头, 已经应用于各个领域同时还在不断扩展。加之它的应用工艺简便、灵活, 可操作性能高, 经济价值巨大, 已备受国内外各界人士的关注。我国目前对膨润土的工业化生产尚不完全成熟, 所以今后膨润土产业的发展趋势显然是要加强膨润土的后续加工水平, 并努力开拓新的消费领域和市场, 力争生产高附加值的高档产品品种。

## 参考文献

- [1] 崔振民, 廖立兵, 陈光明, 等. 不同蒙脱石的有机插层及聚合剥离[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 599- 603.
- [2] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid [J]. J Polym Sci, A: Polym Chem, 1993, 31: 2493.
- [3] 汪多仁. 纳米膨润土的应用开发[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(4): 33- 34.
- [4] Dimov, Virgil I. Structure model of Al 13-pillared montmorillonite [J]. Clays and Clay Minerals, 2000, 48(1): 1- 9.
- [5] 李凯, 龚文琪. 有机膨润土的制备及应用综述[J]. 科技创业, 2005(2): 149- 151.
- [6] 张颖心, 钟大勇, 张天胜. 低品位钙基膨润土矿粉的直接钠化研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(10): 10- 13.
- [7] 邵殿信. 钙基膨润土的表面改性技术及其在产品深加工中的应用[J]. 建材地质, 1996(5): 44- 47.
- [8] 易发成, 戴淑霞, 侯兰杰, 等. 钙基膨润土钠化改型工艺及其产品应用现状[J]. 中国矿业, 1997, 6(4): 65- 68.
- [9] 高熙英, 任飞, 宫葵. 优质钠基膨润土制备新工艺[J]. 化学工程师, 2005, 115(4): 67- 68.
- [10] 舒中俊, 刘晓辉, 漆宗能. 聚合物/粘土纳米复合材料研究 [J]. 中国塑料, 2003, 14(3): 12- 18.
- [11] 张富韬, 方少明, 松全元. 钙基膨润土的组改性及对垃圾渗滤液的处理[J]. 非金属矿, 2004, 27(5): 39- 41.
- [12] 潘嘉芬. 钙基膨润土的钠化改性及其印染废水处理[J]. 矿产综合利用, 2005(3): 3- 5.
- [13] 丛兴顺, 王力, 吕宪俊. 超细钠基膨润土的制备[J]. 矿产学报, 2005, 25(4): 389- 392.

### 2.6 精密度试验

按照试验方法,测定不同批次的钛白粉 6 次,分析结果如表 4 所示。

表 4 样品精密度试验情况

元素	质量分数/10 <sup>-6</sup>	RSD/%
Fe	34.3, 34.7, 34.6, 34.7, 34.6, 34.6	0.4
Co	1.21, 1.23, 1.16, 1.10, 1.19, 1.20	2.3
Ni	6.09, 6.08, 6.13, 6.10, 6.11, 6.09	0.3
Cu	4.82, 4.83, 4.77, 4.80, 4.81, 4.78	0.46
Mn	2.63, 2.20, 2.66, 2.77, 2.62, 2.69	2.05

由表 4, 计算相对标准偏差(RSD)均小于 5%, 能够满足分析测定的要求。

### 2.7 准确度试验

采用本方法与荧光分析方法进行了对照, 结果发现, 2 种不同的分析方法的测定结果吻合较好, 偏差较小、准确度较高。如表 5 所示。

## 3 结论

测定钛白粉中的铁、钴、镍、铜和锰 5 元素, 以主元素钛作为基体, 采用 ICP- OES 在频率 40.68 Hz,

表 5 样品的准确度试验

元素	质量分数/10 <sup>-6</sup>		偏差/ %
	本法	荧光法	
Fe	34.21	34.56	-0.35
Co	1.36	1.12	0.24
Ni	12.89	12.04	0.85
Cu	65.72	66.13	-0.61
Mn	53.27	52.23	1.04

注:测定结果为 3 次平均值。

高频功率 1.2 kW, 等离子体冷却气的体积流量 15 L/min, 辅助气的体积流量 0.2 L/min, 雾化气的体积流量 0.8 L/min, 样品提升体积流量 1.5 mL/min 的条件下进行测量, 相对标准偏差均小于 5%, 准确度和精密度较高。方法简便快速, 适合于工矿企业的快速分析。

## 参考文献

[1] 王明海. ICP- MS法测定金属铝中铜、钛、锌、锰、钴 5 种痕量杂质元素[J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 19- 23.  
 [2] 王艳军, 蒋晓光. ICP- AES法测定氧化铝中的硅、钙、铁、钛、钒、锌[J]. 冶金分析, 2002, 22(3): 37.

(上接第 10 页)

## 参考文献

[1] 天津化工研究院. 无机盐工艺手册: 上册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992: 676.  
 [2] 阎蒋兴, 周翔. 氟硅酸的综合利用[J]. 化学工业与工程技术, 1999, 20(4): 30- 33.  
 [3] 朱裕彬, 张文昭. 从磷肥副产氟硅酸制氢氟酸[J]. 化肥工业, 1990, 17(2): 7- 8.  
 [4] W R 埃里克森, L E 布法德. 由磷酸盐岩和氟硅酸生产磷酸和氟化氢的方法: 中国, 1063661[P]. 1992- 08- 19.  
 [5] 张志业, 王励生. 由磷肥厂副产氟硅酸生产无水氟化氢[J].

硫磷设计与粉体工程, 2006(2): 6- 9.

[6] 卢芳仪, 刘晓红, 饶志刚, 等. 由氟硅酸制氟化钠和白炭黑的工艺研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2000(6): 6- 9.  
 [7] 刘晓红, 卢芳仪, 邱祖民, 等. 用磷肥工业副产氟硅酸制氟化钠和白炭黑[J]. 化工环保, 2001, 21(3): 182- 183.  
 [8] 宁延生, 徐世增, 马慧斌. 利用氟硅酸制备氟化钠和白炭黑[J]. 磷肥与复肥, 1997, 12(4): 52- 54.  
 [9] 宁延生. 磷肥工业副产含氟硅胶的综合利用[J]. 磷肥与复肥, 1994(1): 70- 73.  
 [10] 宁延生. 利用磷肥工业副产含氟硅胶制高补强白炭黑的工艺研究[J]. 化工环保, 1994, 14(3): 130- 13.

(上接第 46 页)

[14] Lan T, Pinnavaia T J. Clay- reinforced epoxy nanocomposites[J]. Chem Mater, 1994, 6(12): 2216.  
 [15] 冯辉霞, 王毅, 雒和明, 等. 插层复合技术在复合材料制备中的应用[J]. 河南化工, 2007, 24(2): 4- 7.  
 [16] 沈静, 刘温霞. 不同改性方法对膨润土微粒助留效果的影响[J]. 纸和造纸, 2004(4): 65- 66.  
 [17] 赵保林, 那平, 刘剑锋. 改性蒙脱土的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(5): 453- 457.  
 [18] 赵大传, 战立伟, 朱艳秋, 等. 膨润土的改性及处理印染废水的研究[J]. 净水处理, 2006, 25(4): 47- 50.

[19] 周济元, 顾金龙, 周茂, 等. 钙基膨润土钠化改型的影响因素探讨[J]. 资源调查与环境, 2006, 27(3): 195- 199.  
 [20] 韦藤幼, 曹玉红, 童张法. 微波强化膨润土的改性及其作用机理[J]. 过程工程学报, 2005, 5(4): 411- 413.  
 [21] 张晓晨. 钠基膨润土湿法制备活性白土[J]. 化学工程师, 2006(7): 6- 8.  
 [22] 吴东印, 王敏, 杨康平, 等. 膨润土湿法提纯研究[J]. 非金属矿, 2000, 23(3): 23- 24.  
 [23] 赵文涛, 李琳, 徐焯, 等. 低品位钙基膨润土的提纯与钠化改性研究[J]. 淮北煤炭师范学院学报, 2005, 26(4): 48- 51.

### Research Progress on the Synthesis of 4-tert-Butylbenzaldehyde

Yu Weihua<sup>1</sup>, Chen Weiqin<sup>2</sup>, Zhou Chunhui<sup>3</sup>, Zhang Bo<sup>3</sup>, Ge Zhonghua<sup>3</sup>

(1.Zhijiang college, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310024;

2.Hangzhou Aroma Chemical Co., Ltd., Hangzhou 311600;

3.College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract: 4-tert-Butylbenzaldehyde is a valued intermediate for the production of medicines, dyes and flavor and fragrance compounds. Synthetic methods of 4-tert-butylbenzaldehyde including chemical oxidation, oxygen (air) oxidation and electrolytic oxidation etc, their advantages and disadvantages are reviewed, and the possible developments from now on are forecasted as well.

Keywords: 4-tert-Butylbenzaldehyde synthesis; review

### Research on the Modification Status of C<sub>5</sub> Petroleum Resin

Lu Yancheng<sup>1</sup>, Tong Xin<sup>1</sup>, Sun Xiangdong<sup>2</sup>

(1. Material and Science Department, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110168;

2.Ningbo Professional and Technical College, Ningbo, Zhejiang 315800)

Abstract: Development, classification, characteristics and application of C<sub>5</sub> petroleum resin, are introduced; methods modification, including physical polar group, mono-olefin, C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> copolymerization and hydrogenation of C<sub>5</sub> petroleum resin, as well as its modification principles and application of the modified products in the diesel oil coagulation depression agent, thermal-sol and road marking coating are reviewed. Finally, production and development direction of C<sub>5</sub> petroleum resin in our country is prospected.

Keywords: C<sub>5</sub> petroleum resin; polarity group modification; mono-olefin modification; copolymerization modification; hydrogenation modification

### Preparation Process of Sodium Bentonite and Its Research Progress

Zhang Guohong<sup>1</sup>, Feng Huixia<sup>1</sup>, Shao Liang<sup>1</sup>, Zhao Yang<sup>1</sup>, Qiu Ming<sup>2</sup>

(1.College of Petrochemical Tech., Lanzhou Univ of Tech., Lanzhou 730050; 2. Gansu Honggui Mining Co. Ltd, Lanzhou 730000)

Abstract: Modified principle, process and preparation procedures at home and abroad are introduced. Selection and use of common sodium agent are expounded. Performance index and analysis method of sodium bentonite are briefly explained. Three sodium modified processes and the key equipments for sodium bentonite are analyzed and compared.

Keywords: bentonite montmorillonite, sodium agent; sodium modifying agent; sodium bentonite

### Ionic Liquids and Its New Progress on the Application Study

Guo Hongxia, Lü Jingde, Liang Yinghua

(Chemical Engineering and Biological Technology College, Hebei University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063009)

Abstract: Constitutes, classification, properties, preparation and purification of ionic liquids are reviewed. Ionic liquid has the characteristics of low melting point, small vapor tension and adjustable acidity, good solubility and viscosity. It attracts more and more emphasis as an environment friendly and "designable" solvent.

Keywords: ionic liquids; property; preparation; purification; progress

### Chromatographic Analysis of Pentafluoroethyl Iodide

Shao Ying, Zhong Jun, Zhou Caihong

(National Engineering Technology Research Center of Fluoro Materials, Quzhou, Zhejiang 324004)

Abstract: A GC quantitative analysis method is established for pentafluoroethyl iodide analysis. GS-GASPRO capillary columns and hydrogen flame detectors are used to quantitatively analyze pentafluoroethyl iodide. Some ingredients are quantitatively analyzed through GC-MS and retention time comparison method. When the sample is fed in 20 to 50  $\mu$ L, regression equation is in good linearity, standard deviation of this method is 0.27%, variation coefficient is 0.28%. This method can be used as a testing method for the purity PFEI product, which can meet the requirements of general industrial analysis.

Keywords: pentafluoroethyl iodide; GC; qualitatively; quantitatively