

# 我国八种主要膨润土表面性质的研究

马毅杰 包梅芬 蔡祖聪

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文研究了我国 8 种主要膨润土的表面性质。研究表明, 8 种膨润土的比表面值为  $465-676\text{m}^2/\text{g}$ , 表面负电荷量为  $45.6-66.5\text{meq}/100\text{g}$ 。膨润土的比表面和表面负电荷量与其蒙脱石含量呈显著正相关, 相关系数分别为  $0.874^{**}$  和  $0.968^{**}$ 。两种钙钠质膨润土在焙烧温度  $400^\circ\text{C}$  时, 钙质仇山膨润土负电荷量降低约 40%, 而钠质平山膨润土无明显变化; 后者只在  $500-600^\circ\text{C}$  时才表现出明显的降低。这说明, 膨润土比表面和表面负电荷量主要由其所含的矿物类型决定的。而它们的耐用性则主要取决于其表面吸附的离子类型, 钠质膨润土的耐用性高于钙质膨润土。

膨润土又称膨土岩或斑脱岩, 系以蒙脱石为主的非金属矿物。我国膨润土资源丰富, 大部分地区都有分布, 特别是近年来, 在浙江、新疆等地发现了钠质膨润土矿产地, 为我国今后开发利用钠质膨润土打开了新的局面。由于膨润土具有较强的吸水膨胀、吸附、分散和粘结等性能, 在工业、环境保护、农田水利和土壤改良等方面均有广泛的应用; 在土壤化学研究中也常用膨润土作参考标本。目前, 我国地质和工业部门多偏重于藏量调查和开发利用, 对于其物化性能研究较少, 尤其是与使用价值密切相关的表面性质研究的更少。本文研究我国 8 种膨润土的表面性质, 为鉴定我国膨润土质量及其开发利用提供科学依据。

表 1 膨润土的盐基组成

Table 1 The base composition of bentonites

样 品 Sample	产 地 Location	pH	盐基组成(%) Base composition			
			Ca	Mg	Na	K
钙质膨润土	吉林九台	8.6	57.3	32.6	7.2	2.9
钙质膨润土	南京龙泉	7.9	63.9	32.9	2.7	0.6
钙质膨润土	浙江仇山	9.0	75.2	19.7	1.7	3.4
钙质膨润土	河南信阳	8.1	71.3	16.9	2.1	1.9
钙质膨润土	辽宁黑山	8.5	71.6	16.4	2.7	1.8
钠质膨润土	浙江平山	9.8	41.2	4.1	53.2	1.6
钠质膨润土	新疆托克逊	9.1	29.8	6.7	62.5	1.0
钠质膨润土	新疆夏子街	8.2	6.7	4.6	88.0	0.6
钠质膨润土	美国怀俄明	9.4	22.2	5.1	70.7	2.0

## 一、供试样品和测定方法

(一) 供试样品 供试膨润土的产地和盐基组成见表 1。

(二) 测定方法  $<2\mu\text{m}$  膨润土胶体提取系采用超声波分散 (300mA, 21.5kHz) 和按沉降法提取, 胶体悬液用  $60^\circ\text{C}$  的红外灯烘干, 磨细供测定。比表面用乙二醇乙醚 (EGME) 吸附法<sup>[1]</sup>测定。用  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$  法<sup>[2]</sup>测定负电荷量。蒙脱石含量用于震泉等<sup>1)</sup>的方法测定。

## 二、结果与讨论

### (一) 膨润土的比表面和负电荷量

由表 2 结果看出, 我国 8 种膨润土的比表面为  $465\text{--}676\text{m}^2/\text{g}$ 。其中河南信阳、吉林九台和新疆托克逊膨润土的比表面相对最高, 而浙江平山最低。8 种膨润土的负电荷量为  $45.6\text{--}66.5\text{meq}/100\text{g}$ 。其中南京龙泉、吉林九台、河南信阳和新疆托克逊、夏子街均  $> 50\text{meq}/100\text{g}$ 。新疆托克逊和河南信阳膨润土的比表面和负电荷量都高于美国怀俄明膨润土, 是很有广阔利用前景的粘土。

表 2 膨润土及其胶体的比表面和负电荷

Table 2 Specific surface area and negative charge of bentonites and their colloids

样 品 Sample	产 地 Location	膨润土 Bentonite		胶体 ( $<2\mu\text{m}$ ) Colloid	
		比表面 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) Specific surface area	负电荷 ( $\text{meq}/100\text{g}$ ) Negative charge	比表面 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) Specific surface area	负电荷 ( $\text{meq}/100\text{g}$ ) Negative charge
钙质膨润土	吉林九台	676	50.6	730	80.7
	南京龙泉	518	53.7	684	57.2
	浙江仇山	540	48.1	725	66.3
	河南信阳	668	56.9	—	—
	辽宁黑山	584	45.6	—	—
钠质膨润土	浙江平山	331	34.0	778	80.7
	新疆托克逊	675	66.5	803	78.2
	新疆夏子街	518	50.0	707	83.1
	美国怀俄明	662	52.5	—	—
伊利石	南京江宁	125	8.2	—	—
高岭石	江苏苏州	56	3.1	—	—

### (二) 膨润土的比表面和负电荷量与其蒙脱石含量的关系

X 衍射分析结果<sup>[3]</sup>表明, 膨润土除主含蒙脱石外, 尚含有石英、长石、方英石等伴生矿物, 尤其平山膨润土含有多量的石英和少量沸石, 其比表面和负电荷量相对最低。由于  $<2\mu\text{m}$  胶体中上述伴生矿物量少, 胶体的比表面和负电荷量均高于原土(表 2), 这是工业

1) 于震泉等, 膨润土的质量和检验。

上常用浮选法分选出质量较高的膨润土的原因所在。

进一步分析表明,膨润土的比表面和表面负电荷量与其所含的蒙脱石的数量有关。它们随着蒙脱石含量的增加而增大(图 1),其相关系数分别为 0.874\*\* 和 0.948\*\*,均达到显著水平。

根据国内外工业技术要求膨润土中蒙脱石含量标准为  $>60\%$ <sup>[4,6]</sup>。表 3 所列 8 种膨润土蒙脱石含量结果表明,除浙江平山土和仇山土外,其它 6 种土中蒙脱石含量均大于 60%。由此可见,膨润土的比表面和负电荷量的测定结果可在一定程度上反映膨润土中蒙脱石的含量。

表 3 膨润土中蒙脱石含量

Table 3 The contents of montmorillonite in bentonites

样 品 Sample	产 地 Location	蒙脱石(%) Montmorillonite
钙质膨润土	吉林九台	62.8
	南京龙泉	63.4
	浙江仇山	57.7
	河南信阳	70.1
	辽宁黑山	62.2
钠质膨润土	浙江平山	47.1
	新疆托克逊	86.0
	新疆夏子街	63.4
	美国怀俄明	71.8

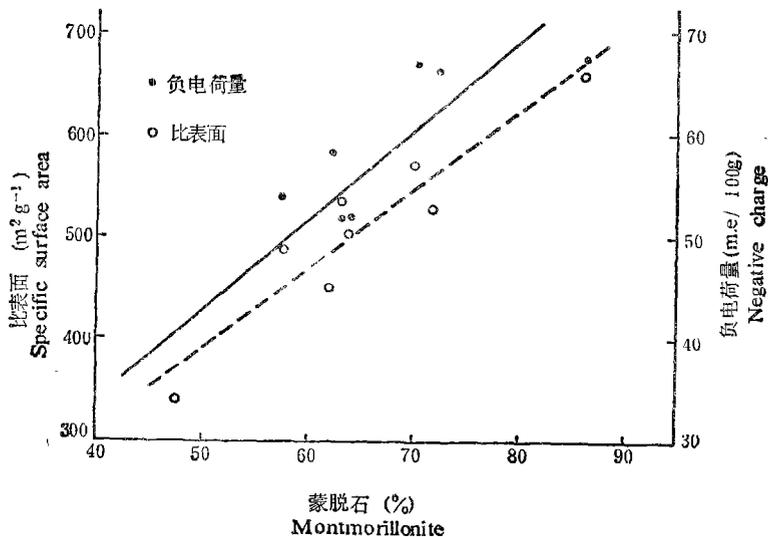


图 1 膨润土的比表面和负电荷量与其蒙脱石含量的关系

Fig. 1 The specific surface area and negative charge in relation to montmorillonite content of bentonites

(三) 焙烧对膨润土比表面和表面负电荷量的影响

在铸造工业上,膨润土在浇注过程中受高温金属液作用,使其晶格结构遭到不同程度的破坏,其表面性质发生明显变化。所以,工业上评价膨润土的耐用性时,常采用不同温度下焙烧的膨润土,测定其负电荷量(即 CEC) 值来确定。本文对钙质膨润土在不同焙烧温度下比表面和表面负电荷量的变化进行了一些研究。试验焙烧温度范围为 200℃—600℃,其中 200℃ 在烘箱中焙烧,300℃—600℃在高温马福炉内焙烧。焙烧时间均为 3 小时。膨润土表面负电荷量的变化如图 2。

对于钙质仇山膨润土,无论是原土,还是提取的胶体,表面负电荷量与焙烧温度近似于成反指数关系,即  $NC = ae^{-bt}$  (NC 为表面负电荷量;  $t$  为焙烧温度;  $a, b$  为常数),相关系数分别为 -0.8708 和 -0.8929,均达显著水平。这说明,仇山钙质膨润土的表面负电荷随焙烧温度的提高而不断下降,没有明显的突变现象。而平山的钠质膨润土则不然,在焙烧温度  $\leq 500^\circ\text{C}$  时,焙烧温度的提高并不明显降低其表面负电荷量,当焙烧温度提高到  $500^\circ\text{C}$  以上时,表面负电荷量突然下降,所以曲线呈倒人形。应该指出的是,即使在  $600^\circ\text{C}$  矿物结构水脱失,粘土矿物遭到破坏时,平山的钠质膨润土及其胶体的负电荷量仍高于仇山的钙质膨润土及其胶体的负电荷量。

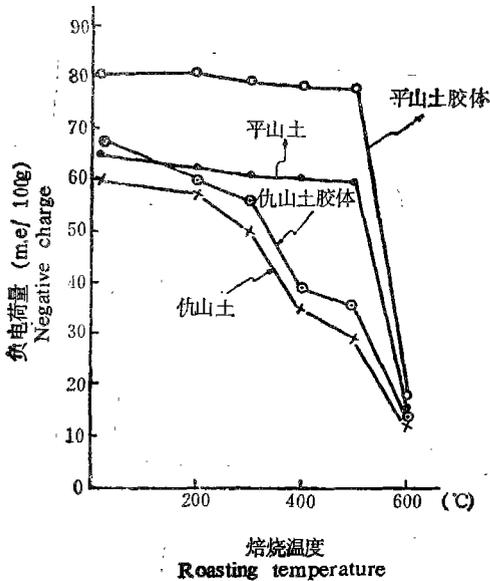


图 2 膨润土及其胶体负电荷与焙烧温度的关系  
Fig. 2 Relationship between negative charge and roasting temperature of bentonites and their colloids

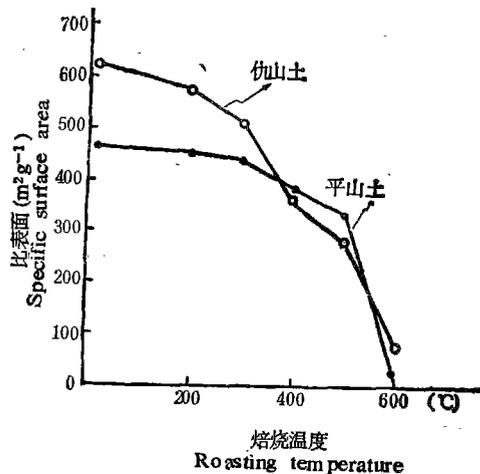


图 3 膨润土比表面与焙烧温度的关系  
Fig. 3 The effect of roasting temperature on specific surface area of bentonites

钙和钠质膨润土的比表面随焙烧温度的提高而变化的趋势与表面负电荷量的变化趋势相似,钙质膨润土(仇山土)随焙烧温度提高,比表面不断下降,无明显的突变温度;钠质膨润土(平山土)比表面有明显的突变温度(图 3)。

由此可以看出,钠质膨润土的耐用性高于钙质膨润土,如在焙烧温度  $400^\circ\text{C}$  时,钙质

膨润土及其胶体的表面负电荷均降低约 40%，原土比表面降低约 42%；钠质膨润土及其胶体的表面负电荷量只有微小的降低，原土比表面也仅降低约 18%。所以，在精密机械铸造工业中多采用钠质膨润土作为砂型原料。

上述两种钙钠质膨润土耐用性的差异，主要是由于矿物在加热脱水或热分解等反应引起其矿物组成结构变化不同所致。研究资料<sup>[5,7]</sup>表明，钙质仇山膨润土在 400℃ 时失重达 45%，而平山的钠质膨润土失重仅为 10%；当温度达到 600℃ 时，前者失重为 85%，而后者仅相当于前者在 400℃ 时的失重量(45%)。由表 1 结果可知，仇山土的盐基组成中  $\text{Ca}^{2+}$  达 75.2%， $\text{Na}^+$  为 1.7%，而平山土的  $\text{Ca}^{2+}$  达 41.2%， $\text{Na}^+$  为 53.2%。由于  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  水化作用不同，势必造成在焙烧过程中这两个膨润土的脱水和矿物表面性质变化的不同，耐用性便表现出明显的差异。

通过上述分析可以看出，虽然钙钠质膨润土的比表面和表面负电荷量并无差异，它们具有相同的矿物组成，但由于它们表面吸附的阳离子种类不同，造成工业利用价值的不同，钠质膨润土具有更高的工业利用价值。因此，上述结果也提示我们，通过人工的方法，使钙质膨润土钠质化，有可能使钙质膨润土具有与钠质膨润土同样的工业利用价值。

### 参 考 文 献

- [1] 马毅杰, 1981: 测定比表面的乙二醇乙醚吸附法。土壤, 第 3 期, 105—107 页。
- [2] 罗义真, 1958: 阳离子交换量半微量速测法。土壤学报, 第 6 卷 3 期, 209—211 页。
- [3] 马毅杰、杨德湧, 1981: 钙钠离子对蒙脱石晶格膨胀的影响。矿物学报, 第 3 期, 186—191 页。
- [4] 王鸿禧, 1980: 膨润土。83—86 页, 地质出版社。
- [5] 王暮荣, 1980: 浙江临安陶土矿平山矿点钠质膨润土的研究。浙江大学学报, 第 3 期, 81—83 页。
- [6] Grim, R. E., 1978: *Bentonites Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Amsterdam Oxford New York, 43—46.
- [7] Van Olphen, H. and Fripiat, J. J., 1979: *Date Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*. Oxford. New York, 243—241.

## STUDIES OF SURFACE CHARACTERISTICS OF EIGHT MAIN KINDS OF BENTONITES IN CHINA

Ma Yijie, Bao Meifeng and Cai Zucong

(*Institute of Soil Sciences, Academia Sinica, Nanjing*)

### Summary

The surface characteristics of 8 main kinds of bentonite in China are dealt with in this paper. The samples include 5 Ca-bentonites taken from Jiutai of Jilin, Longquan of Jiangsu, Choushan of Zhejiang, Xinyang of Henan and Heishan of Liaoning respectively and 3 Na-bentonites collected from Pingshan of Zhejiang and Toksun and Xiazijie of Xinjiang. And the bentonite sample from Wyoming, USA was used as a check.

Results show that the specific surface area of the 8 bentonites ranged from 465 to 676m<sup>2</sup>/g, among which the bentonites from Xinyang, Jiutai and Toksun were the highest while that from Pingshan the lowest. Their surface negative charge varied between 45.6 and 66.5meq/100g, the samples from Longquan, Jiutai, Xinyang, Toksun and Xiazijie were all higher than 50meq/100g. Studies also show that the specific surface area and surface negative charge of the bentonites were highly positively correlated with its montmorillonite content,  $r=0.874^{**}$  and  $0.968^{**}$  respectively. All the 8 kinds of bentonites studied, except those from Pingshan and Choushan, had a montmorillonite content higher than 60meq/100g. The bentonites from Toksun and Xinyang had higher specific surface area and surface negative charge than that from Wyoming, suggesting that these bentonites are valuable clay minerals for industrial use.

The influence of the roasting temperature on the surface characteristics was also studied. It has been revealed that the surface negative charge of the Choushan bentonite was negatively correlated with the roasting temperature, which may be illustrated by the equation:  $NC=ae^{-bt}$  (NC—surface negative charge,  $t$ —the roasting temperature,  $a$ ,  $b$ —constant), with a correlation coefficient of  $-0.8708^*$ . The surface negative charge of Ca-bentonites decreased progressively as the temperature rose, showing no sudden change. For the Na-bentonites, in contrast, when the roasting temperature was  $<500^{\circ}\text{C}$ , increasing the temperature gave no marked reduction in its surface negative charge. When the temperature exceeded  $500^{\circ}\text{C}$ , however, the surface negative charge dropped abruptly. Even at  $600^{\circ}\text{C}$  when the clay mineral was dehydrated and broken down, the Pingshan bentonite was still higher in surface negative charge than the Choushan one. The general trend that the specific surface area of the Choushan and Pingshan bentonites varied with the increase of roasting temperature is rather similar to the case of their surface negative charge. It can thus be seen that the Na-bentonite has a higher durability than the Ca-bentonite.