

我国膨润土资源的利用与研究进展*

周婷婷¹, 张晓丹², 刘克爽², 周世杰², 方萍², 高淑玲²

(1. 中煤科工集团沈阳设计研究院有限公司 辽宁 沈阳 110066; 2. 东北大学 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 在简要分析我国膨润土资源概况的基础上, 首先对膨润土及其改性产品在环境保护、铸造、建材等领域的应用情况进行了较为系统的阐述, 继而又介绍了常见的膨润土提纯及深加工方法与工艺, 着重引述了膨润土的改性工艺、控制条件及改性产品的优异性能。最后总结了我国膨润土资源利用过程中存在的主要问题及发展方向。

关键词: 膨润土; 改性; 深加工; 环境保护; 吸附剂

中图分类号: TD875⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2017)03-0106-06

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.03.020

The Development of Utilization and Research of Bentonite Resources in China

ZHOU Tingting¹, ZHANG Xiaodan², LIU Keshuang², ZHOU Shijie², FANG Ping², GAO Shuling²

(1. CCTEG Shenyang Engineering Company, Shenyang 110066, China; 2. School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Based on the brief analysis of bentonite resources in China, its utilization in the fields of environmental protection, casting, construction materials was introduced. Then the usual methods of purification and further processing of bentonite were described, in which the modifying process, controlling conditions and excellent performances of modifying products were emphasized. Finally, the main problems and development directions in bentonite utilization in China were summarized.

Key words: bentonite; modification; further processing; environmental protection; adsorbent

1 我国膨润土资源概况

膨润土是一种含水粘土岩, 其主要组分为蒙脱石类矿物, 含量在 85% ~ 90% 之间。只有当蒙脱石含量达到可加工的含量时才被称为膨润土^[1], 因此膨润土的一些性质都是由蒙脱石所决定的。膨润土具有优异的膨胀性、吸附性、阳离子交换性、催化性、粘结性、悬浮性和可塑性, 常作为粘结剂、悬浮剂、吸附剂、净化剂及稠化剂等被广泛应用于钢铁、石油、化工、纺织、药品等诸多领域^[2]。

蒙脱石又名微晶高岭土, 是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2:1 型晶体结构组成的

硅酸盐矿物。天然形成的蒙脱石种类很多, 但优质蒙脱石并不多见, 常常采用吸蓝量和 X 射线衍射分析法来测定杂质含量。若不含杂质, 蒙脱石呈现白色, 当含有杂质时, 则出现黄白、黄绿、灰色等多种不同颜色。依据蒙脱石层间的阳离子种类, 膨润土分为钠基、钙基、镁基、铝基等多种类型。

全球膨润土资源丰富, 分布较广, 主要分布在环太平洋、印度洋带和地中海、黑海附近, 据统计全球膨润土总储量约为 70 亿 t。我国膨润土资源总保有储量为 24.6 亿 t, 居世界第 1 位, 地区分布上以广西、新疆、内蒙古为多, 虽然资源储量丰富, 但优质的钠基膨润土却十分短缺^[1]。对膨润土进行钠化改

* 收稿日期: 2017-03-17

作者简介: 周婷婷(1983-), 工程师, 主要从事非金属综合利用研究。

通讯作者: 高淑玲(1980-), 副教授, 主要从事非金属综合利用研究, Email: gaoshuling@mail.neu.edu.cn。

性以扩大其应用领域,是一个备受关注的课题。目前我国膨润土的发展较快,应用已达24个领域,用途达400多种^[3],其中铸造业占38%,钻井泥浆占24%,铁矿球团占16%,活性白土占15%,剩余的7%则消费在轻工、农业和建筑等领域,尽管这部分的用量小,但其价值高,经济效益突出^[4]。另一方面,当前的膨润土产品仍以原矿粉等低档产品为主,其深加工产品,如活性白土、有机膨润土、药用膨润土、膨润土环境材料的市场潜力尚未深入挖掘,但在研究上越来越受到研发人员的重视,它们的应用领域也处于不断拓展之中。

2 膨润土资源的应用

2.1 在环境领域的应用

在环境领域,膨润土可作为吸附剂处理废水中的重金属离子、有机污染物和放射性物质,也可以作为吸毒剂来吸收核辐射油污、处理城市生活垃圾、净化工业废气等,其中用于废水处置的最多^[2,5],应用前景也极为广阔。

印染废水是近年来环境保护的一个突出问题。王静^[6]利用改性膨润土(Al/CTAB-Bent)作为吸附剂,分别测定改性膨润土对甲基橙(MO)和甲基蓝(MB)两种染料废水的脱色率的影响,在恒温(294 K)和pH初始值大于3的条件下,浓度为100 mg/L的MO和0.5 g改性膨润土混合接触30 min后,MO的脱色率超过了90%,对MB也达到了同样显著的效果,成功解决了MO染料废水的处置问题。何华玲^[7]使用壳聚糖作为改性剂对钠基膨润土进行改性得到壳聚糖膨润土,并将其用于活性染色净水工艺中,结果达到了净水处理排放标准。潘嘉芬^[8]等采用钠化改性的钙基膨润土对印染废水进行物理吸附,经处理后水的浊度明显降低,COD的去除率也显著提高。

随着人们环保意识的提高,如何有效地改善室内空气质量备受关注。陈树沛^[9]采用钙基膨润土、钠化膨润土与酸化膨润土分别对甲醛气体进行吸附,经实验测得它们对甲醛的吸附率分别为64.9%、67.0%和78%。研究结果发现,酸化膨润土在到达饱和和吸附容量前对甲醛气体之所以吸附效果好,是因为其表面酸性和质子以及层间水与甲醛发生了质子化作用。因此采用适宜构型的膨润土可以有效地

净化室内空气。林梅娇采用改性膨润土/TiO₂与单独试验TiO₂分别对甲苯进行光催化降解试验^[10],研究发现,改性膨润土/TiO₂用作吸附催化材料降解甲苯时甲苯的降解率为77.8%,比单独使用TiO₂的降解率高16%。

2.2 作为催化剂及载体的应用

传统催化剂产生的废酸不仅污染环境,而且对设备也具有一定的腐蚀性。通过对膨润土进行改性,将改性后的膨润土作为催化剂,不仅消除了传统催化剂的缺点,而且催化效果更好,更为符合21世纪绿色化工发展的要求^[11,12],具有良好的应用前景。

莫立煊^[13]等将钙基膨润土改性为铁改性膨润土光催化剂,采用光催化均相Fenton法处理造纸法烟草薄片废水中的COD_{Cr},去除率为66.6%;而采用光催化非均相Fenton法处理废水中的COD_{Cr},其去除率达到80.2%,因此采用非均相Fenton法处理此废水效果更佳。王敏^[14]将酸化的膨润土按固液比1:10的比例浸渍在ZnCl₂无水甲醇溶液中,制得ZnCl₂/膨润土,并将其作为催化剂催化合成碳酸丙烯酯。

2.3 在铸造、冶金和钻井领域中的应用

因具有粘结性和可塑性,膨润土在铸造业中可作为生产醇基涂料的悬浮剂和铸模材料的粘合剂,在冶金工业中作为球团矿的粘合剂,既节省了10%~15%的焦炭和熔剂用量,也使得高炉生产能力升高了40%~50%^[15]。

陈廷臻^[16]等运用物理化学方法对钙基膨润土进行钠化处理得到钻井泥浆用土,其在泥浆中发挥了增稠和稳定的作用,而且使得泥浆便于携带,同时还可以润滑钻井、防止腐蚀^[17],其成本低廉,工业应用前景广泛,效益明显。

2.4 建材方面的应用

膨润土及其改性产物被普遍的运用在建材工业中,如白水泥、防水材料、防火材料、陶瓷工业、胶凝材料、建筑涂料及新型功能材料等,可以起到很好的增稠和防水作用。

殷兰兰^[18]将丙烯酸乳胶漆与不同含量的钠基土混匀成浆,随之发现随着钠基土含量(2%、3%、4%和6%)的增加,黏度的变化为800、1 720、2 680

和 3 440 mPa · s,表明增稠作用发生了十分显著的变化。还通过测定涂料的防沉降作用,将不加钠基土和添加钠基土的漆液进行比较,结果发现,不加钠基土的漆液随着时间的推移分层现象特别明显且伴有沉淀产生,随后沉淀变硬结块最终导致无法搅拌,而添加钠基土的漆液并不会出现块状沉淀现象,对涂料的性能也没有其它不利影响。

2.5 在农业和畜牧业中的应用

膨润土在农业上主要被用作土壤改良剂、肥料缓释剂、肥料添加剂以及农药吸附剂等,如冯启明等^[19]采用溶液聚合法制备出含有膨润土的保肥保水材料,并系统研究了其性能,结果发现,将膨润土作为肥料添加剂时效果格外明显,可以延长肥效时间和减少农肥流失,达到了改进土壤质量和提高农作物产量的效果。另一方面,膨润土还可作为农药的载体,使得农药不但在施用时安全方便,而且使农药残留物分布少,从而有效地抑制由于降雨过程导致的土壤中有有机氯农药的渗滤现象^[20]。

在畜牧业中,膨润土常常作为饲料添加剂。由于膨润土具有优良的吸附能力,将其添加至饲料中后,可以有效降低动物消化道内有毒物质的含量,从而在根本上提高了畜禽抗病和防病能力。因此,通过在饲料中添加膨润土,不仅可以起到减少粮食投加量从而降低饲养成本的作用,还能显著地减少畜禽疾病的发病率和促进畜禽生长发育^[21]。

2.6 其它用途

有机膨润土经纳米改性后变成纳米级有机膨润土,其在橡胶材料中应用普遍,可以改善橡胶的气密性、定伸应力、拉伸强度、耐热耐磨性、防腐性、撕裂强度以及耐化学药品等很多性能。

金山^[22]将通过插层法得到的纳米膨润土加入橡胶中,可使橡胶的拉伸强度、抗湿润滑性、耐油性以及伸长率等性能大幅度提高,有的性能甚至可提高数倍。彭树文^[23]等将有机改性膨润土与丁苯橡胶混合,通过研究发现,有机改性膨润土的平衡扭矩相对较小,混合丁苯橡胶和改性膨润土的能耗变小,而且随着改性膨润土粒径的减小,丁苯橡胶的加工性能和力学性质都得到了明显改善。

3 膨润土综合利用现状

3.1 选矿提纯

膨润土是一种多用途粘土,天然产出的钠基、钙基、钠钙基膨润土通过选矿富集即可直接使用,当前比较常见的加工提纯方法包括干法和湿法两种。

3.1.1 干法提纯

当原矿中蒙脱石的含量大于 80% 时,一般采用较为传统的干法提纯,该方法的提纯效果较好。干法分选的基本流程为:原矿(如果杂质矿物的粒度、硬度和密度大,需逐级分离沉降)→破碎→干燥至水分含量为 8% 左右→筛选除去 10 mm 以上的原矿→粉磨→包装^[24]。此法工艺简单,操作方便,在生产中具有较高的灵活性,对纯度较高的膨润土较为适宜,然而我国膨润土中杂质较多,因此干法在实际生产中的应用并不多^[25]。

3.1.2 湿法提纯

当原矿中蒙脱石的含量小于 80% 时,一般采用湿法进行提纯,常采用的方法主要为自然沉降法和磷酸盐法。

(1) 自然沉降法

殷兰兰采用自然沉降法对膨润土进行提纯钠化^[18],具体步骤为:精选矿→水选→干燥粉碎→过筛→钠化→有机化,结果表明,膨润土的胶质价由 86 mL/15 g 提升到 99 mL/15 g 以上。

胡雪峰等研究了自然沉降法(湿法)对膨润土的提纯^[26],XRD 分析结果表明:膨润土的特征峰加强,石英特征峰减弱,故石英含量减少,蒙脱石含量由 73.8% 提升到 93.4%。

(2) 磷酸盐法

将聚磷酸钠、六偏磷酸钠等磷酸盐作为分散剂加入矿浆中可提高颗粒的分散性,有利于膨润土的提纯。王鸽等采用磷酸盐法对湖北鄂州某地的钙基膨润土进行提纯^[27],即提前将膨润土与水搅拌后静置一段时间,同时选择合适的捣浆浓度。进一步研究发现,分散剂用量对膨润土的提纯效果具有显著影响,膨润土的吸蓝量由提纯前的 36.20 g/100 g 提高到 44.64 g/100 g,胶质价指标改善尤为明显,可由 47 mL/15 g 增为 95 mL/15 g 左右。

3.2 提纯后的膨润土的深加工

经过初步提纯的膨润土在纯度上虽有较大幅度的提高,但并不能完全符合膨润土在不同用途的质

量要求,故需深加工,以进一步提高膨润土的各项性能指标。

3.2.1 无机改性膨润土

(1) 钠化改性膨润土

钙基膨润土钠化的途径很多,包括悬液法、阻流挤压法、湿堆放法、雷蒙磨法、湿挤压钠化法和双螺旋钠化法等,其中湿挤压钠化法是最常用的生产方法。它的优点在于吸水速率慢,吸水率和膨胀倍数大,阳离子交换量高,在水介质中分散性好。采用的钠化剂包含 NaNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 等,在钠化过程中同时添加少量单宁酸可改善钠化效果。

刘芳芳等^[28]采用悬液法对钙基膨润土进行钠化改性,通过试验优化确定了最佳的工艺条件(矿浆温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$; NaF 作为钠化剂,浓度为 8% ;体系 pH 值为 9 ;反应时间 90 min),制备出的膨润土的膨胀容可达 95 mL/g ,并通过 XRD 和 TG-DSC 分析得知钠化膨润土的热稳定性也获得明显增强。

任瑞晨等^[29]采用半干法对阜新某钙基膨润土进行钠化改性试验,研究发现,膨润土改性后其膨胀容和胶质价均会有大幅提高,分别由原来的 8.3 mL/g 和 1.1 mL/g 提高到 55 mL/g 和 5.2 mL/g ,在后续的球团制备过程中还发现,随着钠化膨润土添加量的逐渐减少,球团的各项指标会有所提高。因此若采用半干法制备的钠化膨润土,则能明显减少生产冶金球团时膨润土的用量,经济效益显著。李彩霞^[30]等对膨润土进行钠化,在此基础上添加羧甲基纤维素钠制备球团粘结剂,此添加剂在铁精矿粉中的添加量可以降低到 1.5% ,经济指标较好。

(2) 焙烧改性膨润土

将天然膨润土在适当的温度下焙烧一段时间,经过焙烧的膨润土将会先后失去表面水、吸附水、结构水及空隙中的杂质,其比表面积增大,空隙结构也更为疏松。通过焙烧,既驱除了膨润土结构通道中的水,又不致破坏其结构骨架和卷边结构,从而大大提高了吸附性能。

朱庆英等^[25]将钠基膨润土置于干燥坩埚中,在马弗炉中恒温($450\text{ }^\circ\text{C}$)焙烧 2 h ,再经冷却、研磨和筛分后得到焙烧改性膨润土。分析发现,焙烧后的膨润土比表面积增大,吸附性能提高。在此基础上使用焙烧改性膨润土对废液压油进行吸附脱色试验,取得了废液压油脱色率为 94% 的优异指标,显示了焙烧改性膨润土优良的吸附性能。

于瑞莲等^[31]对产自浙江临安的钠基膨润土进行加碳焙烧改性,并将之用于处理活性黑染料废水,结果可使活性黑染料废水中 COD_{Cr} 和色度的去除率分别达到 88.2% 和 96.5% 。加碳焙烧法的本质作用是去除膨润土中的表面水、层间吸附水及孔隙中的某些杂质,从而扩大了膨润土的比表面积,因此其吸附能力显著增强。

(3) 酸活化膨润土

膨润土因具备阳离子交换的共性,所以在酸化过程中,蒙脱石层间域阳离子和八面体位阳离子能够被硫酸、盐酸及磷酸等无机酸离子取代和溶出,不但导致蒙脱石层状结构发生变化,使有效孔(半径 $>1\text{ nm}$) 大量增加,同时可将散布在膨润土孔道中的杂质去除,对吸附废水中的污染物分子具有较大帮助^[32-36]。该工艺简便有效,可使膨润土的吸附能力得到大幅提高,经此法制得的活性白土已被广泛用于矿井采油生产之中。

朱庆英等对钠基膨润进行酸化试验^[37],将浓度为 18% 的硫酸与膨润土以 $3:1$ 的液固比进行混合后,在恒温($95\text{ }^\circ\text{C}$)下搅拌活化 5 h ,放至室温后进行抽滤和水洗,直至活性白土的 $\text{pH} > 4$,再进行干燥、粉碎和筛分,从而制得酸化膨润土。在此基础上将该膨润土用于废液压油处理,可使废液压油的脱色率增至 98.6% 。

李芳蓉以提纯的钠化膨润土为原料,采用酸活化法制备了黄原酸化膨润土(XB),并用 XB 吸附重金属废水中的 Pb^{2+} ,最终 Pb^{2+} 的去除率可达 99.92% 以上,而残余浓度则低于国家一级排放标准^[38]。

3.2.2 有机改性膨润土

有机膨润土的生产过程大致为,将有机改性剂(主要为季铵盐型阳离子表面活性剂)在酒精中充分溶解,然后将之加到膨润土中再充分高速搅拌,促使蒙脱石层间的阳离子被有机阳离子取代^[39,40]。如此可致蒙脱石层间间隔增大和有效孔量增多,同时使原本亲水疏油的蒙脱石转变为亲油疏水的有机膨润土。

陈威等^[41]以提纯的钠基膨润土为原料,使用溴化十六烷基三甲基铵(CTMAB)和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)作为有机插层剂,制备了两种有机改性膨润土,然而发现 CTMAB 和 PDMAAC 有机改性膨润土的层间结构没有变化,只是表面积、

孔隙体积和平均孔径等物理性质发生了一定转变。

3.2.3 复合改性膨润土

对于无机-有机复合改性法,首先用聚合阳离子取代粘土表面及层间的阳离子,再用脂肪胺盐阳离子覆盖、过滤和干燥,其优点在于表面活性剂的用量小,因此可极大地降低生产费用,且已证明表面活性剂不存在后续解吸的问题。

梁小玉以废水中的有机物杂质作为碳源,将其与含有机杂质的膨润土在温度为 500 °C 的管式炉中进行循环焙烧,制备出膨润土/炭复合材料,然后利用该复合材料吸附炼油废水,同时辅助 2 h 超声波处理,可使废水中的 COD 去除率达到 97.2%^[42]。

陈晓磊等用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为有机改性剂对膨润土进行表面改性,在此基础上又制备了以甲基丙烯酸十六酯为单体的吸油树脂/有机膨润土复合材料,并将该树脂浸入到四氯化碳中^[43]。结果表明,经十六烷基三甲基溴化铵改性的膨润土层间距变大,所得有机膨润土/吸油树脂复合材料对四氯化碳的饱和吸油量为 16.3 g/g。

姚璐依照膨润土和菌渣混合质量比不同,制备了多种不同性质的膨润土-菌渣复合材料,并经过室内模拟试验和盆栽试验,确定膨润土和菌渣的最优质量比为 1:2^[44]。研究还发现,膨润土-菌渣复合材料可增大水分吸收量和降低水分蒸发速率,从而达到良好的保水效果,同时使植物的养分调控能力得以提高,因此为植物提供了更适宜的土壤生长条件。

在垃圾填埋场防渗系统方面,谢世平等对比了土工膜、土工膜/压实粘土层和土工膜/钠基膨润土防水毯 3 种结构的防渗效果^[45],发现钠基膨润土防水毯的效果最好,而只使用土工膜的防渗系统的效果最差。因此,钠基膨润土防水毯虽然只是环保工程的次防渗层,但其防渗功能极为突出,并非可有可无。

4 结语与展望

(1) 膨润土无论采用干法还是湿法提纯,均会伴有大量的尾矿产生,这不仅降低了资源利用率,而且还会造成严重的环境问题,因此加强膨润土尾矿的综合利用及资源化就显得尤为重要。

(2) 膨润土的改性大部分还处于实验室研究和开发阶段,真正用于工业生产的工艺还很少,因此尚

需要加快推进改性产品的工业应用,避免或减少生产过程对环境造成二次污染,同时在理论层面上深化机理研究亦不能忽视。

(3) 准确分析国内外市场需求、有针对性地调整产品结构是扩大膨润土的应用领域,提高膨润土的经济价值及创造更大社会效益的可行途径,因此在技术研发的同时应特别重视市场开发和经济分析工作。

参考文献:

- [1] 矿产资源综合利用手册编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 59-60.
- [2] 周乐光. 矿石学基础(第3版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 176-177.
- [3] 陈辅君, 李凤亭, 陈冬辰. 高盐基度聚合氯化铝的制备研究[J]. 中国给水排水, 1994, 10(6): 45-47.
- [4] 韩秀山. 各种膨润土的性能及其综合利用[J]. 化工科技市场, 2004(5): 4-7.
- [5] Hicham Zaitan, Daniel Bianchi, Ouafae Achak, et al. A comparative study of the adsorption and desorption of oxylene onto bentonite clay and alumina [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(1/2): 852-859.
- [6] 王静. 膨润土的无机-有机改性、表征及其应用[D]. 西安: 陕西师范大学, 2013.
- [7] 何华玲. 膨润土的改性及其在印染中的应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2009.
- [8] 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.
- [9] 陈树沛. 改性膨润土的制备及其对室内污染气体甲醛吸附的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2008.
- [10] 林梅娇. 改性膨润土负载 TiO₂ 光催化净化气态甲苯、对二甲苯和三氯乙烯[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [11] Clark JH, Macquarrie D. Environmentally friendly catalytic methods [J]. Chem Soc Rev, 1996, 25(5): 303-309.
- [12] Clark JH. Solid acid for green chemistry [J]. Acc. Chem Res, 2002(35): 791-797.
- [13] 莫立焕, 谈金强, 王聪聪, 等. 铁改性膨润土光催化剂的制备、表征及应用[J]. 中国造纸, 2015(11): 22-27.
- [14] 王敏. 膨润土负载型催化剂的制备及催化有机反应研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2010.
- [15] 张玉柱, 刘鹏君, 曹朝真, 等. 膨润土综合利用[J]. 河北理工学院学报, 2006, 28(3): 13-17.
- [16] 陈廷臻, 涂焕生, 郭辉, 等. 上天梯膨润土在钻井泥浆中的应用研究[J]. 河南地质, 1996(1): 67-74.
- [17] 葛忠华, 周望岳. 膨润土作重质油催化裂化催化剂的开发[J]. 浙江工学院学报, 1989(1): 38-42.
- [18] 殷兰兰. 蒙脱土的改性及其应用[D]. 青岛: 青岛大学, 2005.
- [19] 冯启明, 董发勤, 王维清, 等. 膨润土/丙烯酸聚合物保水保肥材料制备及性能[J]. 功能材料, 2010(4): 627-629.
- [20] 李增新, 梁强, 韩玲. 膨润土在农畜业环境保护方面应用进展[J]. 环境科学与技术, 2010(S2): 468-471.

- [21] 韩怀动,张军民. 饲料添加剂—膨润土研究进展[J]. 饲料工业, 2003(9): 28-31.
- [22] 金山. 纳米膨润土(蒙脱土)在橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2004(6): 62-64.
- [23] 彭树文,赵振民,姜春贤. 改性膨润土在丁苯橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业, 1997(2): 50-52.
- [24] 陶凯. 膨润土提纯方法研究[J]. 煤炭技术, 2008(4): 125-126.
- [25] 朱庆英,陈永辉. 高温焙烧改性膨润土在废液压油脱色工艺中的应用[J]. 化工技术与开发, 2014(8): 49-51.
- [26] 胡雪峰. 改性膨润土的制备及其吸附性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [27] 王鸽,郭海盈,徐光亮. 膨润土提纯方法对比及钠化改性研究[J]. 中国矿业, 2012(2): 85-88.
- [28] 刘芳芳,戴亚堂,张欢,等. 钙基膨润土的钠化改性研究[J]. 非金属矿, 2010(6): 37-39, 57.
- [29] 任瑞晨,张孝松,白阳,等. 冶金球团用膨润土半干法钠化改性试验[J]. 金属矿山, 2016(6): 90-92.
- [30] 李彩霞,程强,满东,等. 黑山膨润土制备球团粘结剂研究[J]. 硅酸盐通报, 2013(11): 2400-2403.
- [31] 于瑞莲,胡恭任. 焙烧改性膨润土处理垃圾渗滤液[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2004(4): 423-425.
- [32] 邓书平,牟淑杰. 改性膨润土吸附处理含氟废水实验研究[J]. 矿产综合利用, 2010(5): 33-35.
- [33] 王峰,翟由涛,陈建林. 膨润土的改性及其对废水中磷吸附效果的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 5968-5970.
- [34] 李媛媛,董泳秀,刘文华,等. 巯基化膨润土对 As^{3+} 的吸附解吸性能研究[J]. 环境保护科学, 2015, 41(1): 104-108.
- [35] 姚乐. 改性膨润土吸附处理含磷废水实验研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(16): 4094-4095.
- [36] 何玉凤,王华,张侠,等. PAA/HB 去除白钨矿选矿废水 COD 的研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(10): 61-63.
- [37] 朱庆英,李冬梅. 酸法改性膨润土处理废液压油脱色的研究[J]. 应用化工, 2013(11): 2009-2011, 2014.
- [38] 李芙蓉. 膨润土的改性及其在废水处理中的应用研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2007.
- [39] Krishna BS, Murty DSR, Prakash BSJ. Surfactant modified clay as adsorbent for chromate [J]. Applied Clay Science, 2001, 20(1/2): 65-71.
- [40] Gupta SS, Bhattachayya KG. Adsorption of Ni(II) on clays [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 295(1): 21-32.
- [41] 陈威,李友明,李楠,等. 有机改性膨润土的制备及其性能研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2012(5): 50-54.
- [42] 梁小玉. 膨润土/炭复合材料的制备及其吸附研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2014.
- [43] 陈晓磊,邓李川,王晓峰,等. 有机膨润土改性高吸油树脂复合材料的合成及性质[J]. 高等学校化学学报, 2014(12): 2510-2515.
- [44] 姚璐. 膨润土-菌渣复合材料保水保肥效应研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2013.
- [45] 谢世平,何顺辉,张健. GCL 常见问题分析[J]. 长江科学院院报, 2017(2): 8-12, 16.

(上接第 105 页)

- [35] 徐雪芳. 氟碳铈矿稀土矿物新捕收剂及选别效果初步分析[J]. 中国稀土学报, 1985, 3(4): 6.
- [36] 邱显扬,何晓娟,饶金山. 油酸钠浮选氟碳铈矿机制研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(3): 422-428.
- [37] 兰玉成,黄凤兰,赵其华,等. 用邻苯二甲酸从山东微山矿浮选高氟碳铈矿精矿的研究[J]. 稀土, 1983(4): 27.
- [38] Fuerstenau D W, Pradip. Mineral flotation with hydroxamate collectors: Reagents in mineral industry [M]. London: IMM, 2000: 166-170.
- [39] 车丽萍,余永富,庞金兴,等. 羟肟酸类捕收剂性质、合成及应用[J]. 稀土, 2004, 23(3): 36-42.
- [40] 王淀佐. 浮选药剂作用原理及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [41] 张新民. 提高包头高品位稀土精矿技术经济指标的探讨[J]. 稀土, 1987(2): 25.
- [42] 黄林旋,吴祥林. 异羟肟酸类捕收剂的研制与浮选稀土矿试验[J]. 稀土, 1985(3): 1-4.
- [43] Adam Jordens, Christopher Marion, Tassos Grammatikopoulos. Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid[J]. Minerals Engineering, 2016, 99: 158-168.
- [44] 王成行,邱显扬,胡真,等. 水杨羟肟酸对氟碳铈矿的捕收机制研究[J]. 中国稀土学报, 2014(6): 727-735.
- [45] 任焱,胡永平. 用水杨羟肟酸作捕收剂从强磁选中矿选取高品位稀土精矿的研究[J]. 金属矿山, 1996(11): 20-22, 24.
- [46] 汪申,车丽萍. 捕收剂 H894 浮选氟碳铈矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1992(1): 22-26.
- [47] 张泾生,阙焯兰,见百熙. 有机磷酸类药剂对微山稀土矿的捕收作用[J]. 有色金属, 1982(2): 29-32.
- [48] 周高云,罗家珂. 柠檬酸在独居石与氟碳铈矿浮选分离中的作用机理[J]. 有色金属, 1992(1): 22-26.
- [49] Ren Jun, Wang Wenmei, Luo Jiak. Progress of flotation reagents of rare earth minerals in China [J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(1): 1-8.
- [50] Shackleton N J, Malysiak V, et al. The use of amine complexes in managing inadvertent activation of pyroxene in a pentlandite-pyroxene flotation system [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(9): 849-856.
- [51] Fornasiero D, Ralston J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 76(1): 75-81.
- [52] 王介良,曹钊,李解. 包钢稀土选矿厂稀土浮选药剂优化[J]. 金属矿山, 2013(11): 74-76.
- [53] 何晓娟,饶金山. 高泥铁复杂稀土浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(S1): 264-268.
- [54] 杨治仁,吴文远,边雪. 抑制剂种类对油酸钠体系中焙烧稀土精矿可浮性的影响[J]. 金属矿山, 2016(4): 82-85.