

文章编号: 1001-1412(2000) 02-0110-05

论我国沉积高岭石矿和铝土矿 煅烧材料的发展^{*}

刘长龄

(天津地质研究院, 天津 300061)

摘要: 我国沉积高岭石矿和硬水铝石铝土矿资源丰富, 其储量和质量均为世界之冠。由于生产技术落后, 目前只能生产粗加工产品或出口原矿。国外进口高岭石价格为我国原矿价格的十几倍或几十倍, 我国应积极研究其深加工产品, 重视铝土矿选矿工艺, 加强高岭石矿表面改性技术研究。天津是北方经济中心城市和重要港口, 也是沉积高岭石矿与铝土矿的主要集散地。天津应发挥自身优势, 集纳各方力量, 合作开发世界一流产品, 使天津成为世界级沉积高岭石矿和铝土矿煅烧材料等高新产品的科工贸基地。

关键词: 高岭石矿; 铝土矿; 煅烧材料; 深加工; 科工贸基地

中图分类号: T D873⁺. 2; T D873⁺. 1

文献标识码: A

1 我国资源及生产概况

我国沉积高岭石矿和铝土矿资源十分丰富, 二者常产于古生代石炭—二叠系地层中, 多与煤系地层有关, 主要分布于华北及周边地区。尤其是煤系高岭石矿床总储量很大, 预测在 100 亿 t 以上, 为世界之最。我国沉积铝土矿也称岩溶铝土矿总储量在 20 亿 t 以上, 仅山西省储量就接近 10 亿 t。主要分布于山西、河南及贵州等省, 其中低铁低硫硬水铝石型铝土矿(即“中国式”铝土矿)占一半以上, 高铝粘土其优异的理化特性为国外所少有, 主要用于耐火材料及炼铝等方面^[1]。

煤系高岭石矿特别是煤层中的高岭石夹矸的质量很好(俗称黑砂石、碱矸或齐石等), 这是因其多为酸性火山灰从高空降落于沼泽水中蚀变形成的, 这种淀积的矿层虽然厚度较薄, 但矿层甚为均匀且分布范围很广。再者, 在沉积后的成矿阶段由于伴生有机酸的长期作用, 这属于生物有机质成矿作用, 一些易溶杂质溶失殆尽使矿石的质量变得更加纯净, 一般不需选矿就可

收稿日期: 1999-10-08;

作者简介: 刘长龄(1926-), 男, 湖南华容人, 教授级高级工程师, 1952年毕业于北京大学地质系, 长期从事粘土、铝土矿地质开发研究工作。

^{*} 本文为作者在《99天津市新材料科学与工程新进展学术研讨会》上的发言稿。

应用于生产。有关矿山在采掘煤矿时综合开采,因其成本低而价格便宜。同时因为矿层厚度及质量品位变化不大,一般不需单独勘探,近年来已成为我国高岭石矿生产的热点。然而由于多为农民集体或个体开采,采矿技术落后,缺乏必要的资金及设备,造成资源的极大浪费。而且大部分开采者只是销售原矿,少数经过粗加工或土窑锻烧成不均匀的半生不熟的所谓熟料块,运到天津等地粗加工,每年出口近百万吨。据统计,我国1998年高岭土出口平均价格仅18.8美元/t,进口平均价格则为228.9美元/t,两者价格差为210.1美元/t。国内粘土矿产品竞相压价,同时品质优良的深加工产品极为罕见,因而形成了一方面国内原矿市场供过于求,另一方面科技含量高的深加工产品仍靠进口的局面。

2 矿石的深加工

我国沉积高岭石矿和铝土矿石经锻烧后,再按用途的不同进行深加工,成为具有优异特性的非金属材料。主要取决于产品的化学组成(包括杂质含量的处理及各种添加剂)与晶体结构(包括单晶与集合体的加工颗粒大小)。

铝土矿石除冶炼铝金属外,主要是作耐火材料。为了某些特殊的用途,应对原矿进行选矿,目的在于:①提高 Al_2O_3 含量,降低Fe、Ti等杂质;②使不同结构的矿石均匀化;③浮选加工使矿石粒度变细,有利于高温莫来石化(阳泉矿锻烧1700℃后,莫来石达92%)。笔者曾依据矿物组成硬度不同而加工选矿,硬水铝石多在粗粒级,而高岭石多在细粒级效果好。

煤系高岭石矿主要用于陶瓷、耐火材料、造纸、橡胶、塑料、油漆、铸造材料、颜料及宇航工业等方面。为了满足日新月异的新产品、新工艺、新技术的需求,必须对沉积高岭石矿进行深加工,主要是表面改性^{①②}。

2.1 高岭石矿的粉体工程改性

我国煤系高岭石矿主要产于古生代,已经漫长的固结成岩作用形成的矿石质地致密坚硬,自由水一般不能进入,称为无浸散性的硬质粘土;仅有很少的硬质粘土暴露地表经受长期风化作用后,变为半软质粘土,具有一定的浸散性和可塑性。高岭石矿在应用前必须经过机械破碎,然后再经磨矿,有时还要进行超细粉碎甚至成为纳米级粉体。这是为了使高岭石矿的粒度更为细小,以增加其表面积,扩大其表面能并改变表面的物理化学性质。

2.1.1 破碎或粗加工 在选矿学上所指破碎系用颚式破碎机将大块矿石压碎为粗碎,进一步用锤式破碎机(击碎)进行中细碎。其粒度按用户要求有所不同,例如天津出口熟料分为四级:0~12 mm, 0~8 mm, 0~5 mm, 0~3 mm。陶瓷部门要求<10 mm,也有要求<5 mm者。

2.1.2 磨矿或细加工 一般用雷蒙磨或悬辊磨干磨经过破碎的矿石。其排料度常分为1~0.1 mm(粗磨), 0.1~0.074 mm(中磨)和0.074~0.043 mm(细磨)。

2.1.3 超细粉碎或超细加工 一般认为超细粉碎的颗粒界限为0.1~10 μm。常用高速冲击

① 刘钦甫等. 煤系锻烧高岭土改性工艺研究. 1998年.

② 内蒙柯立公司. 1250目锻烧高岭土及改性产品可行性研究. 1998年.

粉碎机(如日本 M 502NC 及国产 CM 51 型、CX650 型)与有关微细分级机配用,工艺较简单,成本低。气流磨及搅拌磨可以提高产品的细度,如 1 250 目煅烧高岭石改性用气流磨,造纸涂料用国产剥片机与搅拌磨湿法生产可达 $-2\ \mu\text{m}$ 占 90% 以上。

2.1.4 纳米材料的制备 常把 $1\sim 100\ \text{nm}$ 固体颗粒称为纳米材料($1\ \text{nm}=0.001\ \mu\text{m}$)。故胶体高岭石已属于纳米材料,例如球粘土最主要的优点是无序高岭石的粒度细,其中胶体($<0.1\ \mu\text{m}$)实例含量(英)德文北郡占 27.4%,德文南郡占 25.3%,多塞特占 35.2%。(中国广西也类似),即其中有 $1/3\sim 1/4$ 颗粒属于纳米材料,具有优异的理化性质,故球粘土颗粒细则表面积与表面能均大,可塑性及粘结性等很好。高岭石硬质粘土往往是经胶体沉积而形成的,我们应研究更好的分散剂使之恢复原胶体质点即天然的纳米材料,高岭石的原矿及熟料经过超细粉碎或深加工后,可以部分甚至全部成为纳米颗粒。例如湿法用搅拌球磨等加工成胶体状的化工产品;干法用气流磨、高频振动磨、超声波振动磨、冲击磨等^[5]粉碎成造纸涂料等产品,其中部分颗粒达到纳米粒级。人工纳米粘土复合体材料在国外已应用于工业,深信高岭石及其熟料的纳米颗粒将成为 21 世纪的新型材料。

2.2 高岭石的煅烧改性

对煤系高岭石矿进行煅烧,以改变其理化性质与工艺性能,提高其高科技含量,以满足日益扩大的应用范围及各种要求。

首先是煅烧后提高矿石的白度,以满足造纸、橡胶及陶瓷等方面要求。人所共知,煤系高岭石矿因与有机质伴生,外观颜色较深常呈黑灰色,自然白度一般不超过 50%(球粘土因地表氧化可变为白泥,其白度也不超过 80%),经煅烧除碳以后的白度可达 85%~90% 以上,超细粉碎在 1 100 左右煅烧的白度达 96%。据我们的经验先粉碎矿石生料再煅烧其白度较高;反之,先煅烧熟料再粉碎(如用雷蒙磨粉碎至 325 目)则白度较低且生产效力差、成本高。总之,煤系高岭石要提高白度必须煅烧,其煅烧温度越高粒度越细则白度越高。有人还研究用添加剂使煅烧高岭石白度提高 2% 以上,我国用于造纸涂料的“双 90”高岭石产品,煅烧高岭石全部呈结晶片状,而不会有管状埃洛石。但这种变高岭石较硬,且先碎后烧细颗粒容易结块。

其次因煅烧高岭石的脱水,结构被破坏成为变高岭石,然后由变高岭石变为硅铝尖晶石及非晶质 SiO_2 ,继而由硅铝尖晶石变为莫来石等^[6]。研究表明煅烧高岭石的表面官能团主要为 Si-O 、 Al-O 键,特别是 Si-O-Al 键因煅烧断裂后形成 Si-O 和 Al-O 键是一个比较活泼的基团^①。变高岭石并不是非晶质,也不是结晶质,而是半晶质或准晶质(刘长龄 1963),故其活性比结晶质高岭石要好。硅铝尖晶石及莫来石虽说都属结晶质,但结晶极小而表面能大也具有一定的活性。

2.2.1 变高岭石 Brindley 认为加热高岭石于 $490\sim 850$ 形成,但也有主张在 950 以前(差热分析第一放热峰)形成,Eitel 认为变高岭石保持到 950 ,此时有大量硅铝尖晶石形成,且有微量莫来石开始产生。在作造纸涂料时要求高岭石与变高岭石均呈片状,而硅铝尖晶石及莫来石均不是片状矿物,以致许多人认为煤系高岭石煅烧变高岭石的白度不够,袁继祖等加添加剂后的变高岭石白度也不到 87%^[7]。但笔者在显微镜及电镜下看到硅铝尖晶石及莫来石(针状或柱状)在 1 100 以前均具有高岭石的片状假象。这就是说高岭石在煅烧 1 100 时不管是属于硅铝尖晶石抑或莫来石,其外形保留片状假象仍可作为造纸涂料,这是一个突破。此

时的白度可达 90% 以上,不受 850 或 950 的限制。不少的研究者经过试验认为高岭石煅烧 600~700 时活性最高,因为 700 以后开始有硅铝尖晶石少量形成。有人主张此时产品对提高电线电缆塑料电性能的效果最佳。

2.2.2 硅铝尖晶石 章元龙认为高岭石加热到 950 以后即第一放热峰为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等形成,过去国外许多学者也持这一观点。Brindley 等(1959)认为不是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而是硅铝尖晶石(1985 年刘长龄首次在自然界发现)。其虽属立方体,但晶体极小,且伴生 SiO_2 ,为非晶质,它们也具有一定的活性。当应用方面要求白度 > 90% 时,则以此矿物相比变高岭石为好。

2.2.3 莫来石 众所周知,莫来石是热稳定性最好的非金属材料之一。常用它作耐火材料、细瓷及精细铸造材料等。有人认为莫来石核加热到 950~1 000 之间可以在电镜中观察到,针状莫来石只有在 1 200 以上用 X 射线衍射仪分析与电镜中才能见到。方石英在 1 400 开始显现出来。作不定型耐火材料用煅烧高岭石,例如包钢烧 1 400 其真密度为 2.68 g/cm^3 ,体积密度为 2.55 g/cm^3 ,美商要求用回转窑烧 1 454,其比重为 2.7 g/cm^3 ,体积密度为 2.5 g/cm^3 。

2.3 煅烧高岭石加偶联剂的改性

为了改变煅烧高岭石表面的物理化学性质及工艺性能,在其颗粒面上包裹一层有机化合物也称为偶联剂或改性剂(包括助剂),可使亲水变为疏水,使疏油变为亲油性,在作填料代用品时以增加相容性或分散性。再如作钛白粉代用品的陶瓷钛,是在煅烧高岭石超微细粉的表面包裹一层 TiO_2 的薄膜,使之具有钛白粉的性能和作用,而成本消耗比较低廉,这样的高岭石改性主要是为了降低成本^[7]。作为煅烧高岭石表面改性用的偶联剂一般是硅烷,但硅烷昂贵而成本要高。采用钛酸酯偶联剂的高岭石表面改性效果也很好,1 250 目煅烧高岭石改性活化指数达 98.1%。钛酸酯的价格只有硅烷的 25% 左右(常州钛酸酯每吨售价 2~3 万元)。影响煅烧高岭石表面改性的因素很多,而且一种偶联剂还分为多种型号,其结果可以显著不同。

3 天津应成为世界级科工贸基地

我国沉积高岭石矿和硬水铝石铝土矿两种矿产的储量与质量为世界之冠,每年仅出口粗加工煅烧材料 > 100 万 t,国内用量较大,主要用作耐火材料。但由于开采精选技术、生产工艺及运输条件等还较落后,没有全面开发其高功能多用途,产品科技含量不高,而造成高材低用,远不能满足国内外所有用户的新要求。但笔者深信只要大家努力合作,大约在 10~20 年以后,上述两种产品年总产量在千万吨以上且科技含量高,有如钢铁、煤炭、水泥一样执世界之牛耳!

天津市是我国北方重要经济中心和最大的外贸港口,科技力量也比较雄厚。我国沉积高岭石矿和铝土矿主要在此粗加工、使用并出口,成为我国沉积高岭石矿和铝土矿的主要集散地。然而科技含量低的初级产品很难得到合理回报,且销路受到很大的限制。例如天津几家生产销售煅烧高岭石矿和铝土矿的企业技术较为落后。其中一家生产较先进的中外合资公司,他们的粗加工产品分为四个粒级,笔者认为其成分不是均一的(从各地矿山收购农民土法生产的煅烧大块矿石很难保证成分的均匀而稳定),实际上仍是变相的原矿出口(因我们国家限制原矿大

量出口), 钱让外商赚去了, 我们并未得到先进的技术和工艺, 且资源流失不会再生的, 这未达到中外合资的目的。对此, 我们应有清楚的认识。

出口贸易主要是获得销售利润, 我国的原矿、劳动力、燃料、电力及运输等的价格、成本较低廉, 各地矿山情况也存在一定的差别。因此, 选择质量好的矿石, 提高其科技含量增加产品用途进行深加工。而生产条件好成本低, 运输方便的产品富有竞争力, 这是今后值得注意的问题。随着工农业生产的飞速发展, 科学技术现代化和人类生活水平的提高, 非金属矿的发展已超过了金属矿。世界各国都很重视非金属矿的开发利用。我国改革开放以来, 也逐渐重视非金属矿的生产应用工作。此次天津市科协召开十个学会研究会联合学术讨论会, 重点放在无机非金属与高分子材料方面, 而且多学科的联合攻关、密切协作, 特别是政府通过有关政策的引导, 把产学研结合起来, 并重视人才的培养, 这将促进我国沉积高岭石矿和铝土矿煅烧材料的高水平新发展。如能发挥各自的特长, 把有关方面力量联合起来, 成立起世界级的科研、生产、贸易一体化企业集团, 使天津市成为沉积高岭石矿和铝土矿煅烧材料的世界级高水平科工贸基地, 并以很大的优势成为天津新的经济增长点。

参考文献:

- [1] 刘长岭, 等. 中国铝土矿和高铝粘土[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992.
- [2] 刘长岭. 晋北煤层夹矸粘土岩、偏岭石及紫矸的物质来源与成因[I]. 沉积学报, 1990, (1).
- [3] 刘钦甫, 等. 华北晚古生代煤系高岭岩物质组成和成矿机理研究[M]. 北京: 海洋出版社, 1992.
- [4] 刘长岭. 我国球粘土的主要特征[A]. 第二届国际耐火材料学术会议论文集[C]. 1992.
- [5] 袁润章, 等. 纳米粉末材料的特性、应用与制备[A]. 全国第三届非金属矿会议集[C]. 1997.
- [6] 刘长岭. 高岭石加热相变的新理论及其在工业生产中的应用[A]. 全国第三届粘土学术讨论会论文汇编[C]. 1990.
- [3] 袁继祖, 等. 高岭土煅烧增白及其深加工[A]. 全国第三届非金属矿会议集[C]. 1997.

DISCUSSION ON THE DEVELOPMENT OF CALCINED MATERIALS OF SEDIMENTARY BAUXITE AND KAOLINITE ORE

LIU Chang-ling

(Tianjin Geological Academy, Tianjin 300061, China)

Abstract: China is abundant with sedimentary diaspore and kaolinite mineral resources. Their reserves are both the first in the world. However, China only exports the primary products and raw ores due to backward technology. Price of imported kaolinite is more than

(下转第 132 页)

gouge, phylloitic rock, alteration style and previously documented isotopic and fluid inclusion data, all indicate a weakly to moderately saline fluid that ascended and cooled during structural displacement. Carlin-type deposits are characterized by relatively uniform, low gold grades. However, recent open pit exposures in deep hypogene parts of the Betze ore-body and other gold deposits in the Carlin trend suggest that some orebodies are composed of distinct high-grade oreshoots that are zoned complexly in three dimensions.

Key words: Carlin type gold deposits; syndeformation; oreshoot zoning; Nevada; U. S.

(上接第 114 页)

ten times the price of raw kaolinite ore from China. China should pay more attention to the refined products, the researches on ore-dressing technology and the modification of the surficial property of the clay minerals. Tianjin is the economic center and main port in north China where products and raw ores of the minerals are concentrated in and diffused from. Tianjin should exert the superiority and makes all out to develop the first class products of the minerals thus becomes a base of the calcined and sophisticated products of bauxite and kaolinite for industrial, scientific research and trade in the world.

Key words: kaolinite; bauxite; the calcined material; refine; base of industrial and scientific research and trade

我国西北地区矿产资源价值 33 万亿元

我国的西北地区蕴藏着丰富的矿产资源,包括煤炭、油气、镍、铜、铅、锌、金、钾盐等。据勘查,西北地区的煤炭保有储量达 3 009 亿 t,占全国总量的 30% 左右,主要分布在陕西、新疆和宁夏;石油储量为 5.1 亿 t,占全国陆上石油总储量的 23% 左右,主要分布于鄂尔多斯盆地、塔里木盆地、吐鲁番-哈密盆地和柴达木盆地;天然气储量为 4 354 亿 m³,占全国陆上总储气量的 58%,主要分布在鄂尔多斯盆地和塔里木盆地;全国镍的总储量中有 57% 产于甘肃省;而中国钾盐总量的 97% 集中在青海省。据中国国土资源部的统计,西北地区矿产资源的潜在价值为 337 000 亿元,开发潜力极大。

我国海域发现天然气水合物

我国地质工作者在中国南海西沙海槽区开展的天然气水合物前期调查中,发现了多处存在天然气水合物的可靠证据。这是在我国海域首次发现和证实天然气水合物这一新的矿产资源的存在。天然气水合物是 20 世纪发现的一种新的矿产资源,产出的天然气能够满足能源、经济、环境和效率的需要,被称为 21 世纪具有商业开发前景的战略资源,是新世纪的理想替代能源。我国的石油资源战略后备严重不足,这一资源的发现将对我国国民经济的可持续发展提供很重要的能源基础。目前,中国地质调查局已将这一资源的调查列入国土资源大调查项目之一。