【开发利用】

南宁地区世界级球粘土的开发利用

李生才，刘长龄
(广西盛唐矿物材料公司，广西 扶绥 532100)

摘要：广西南宁地区以维罗—淡坡矿区为主的球粘土产于新生代第四系的更新统(Q_3)，曾由广西第四地质队详查证明为一大型矿床(探明储量2000多万t)。经研究主要由无序高岭石组成，多为湖沼盆地胶体沉积假六方片状高岭石，尚未固结成岩或无重结晶有序化，粘结性好。其粒度极细，平均0.94μm，故可塑性指数高达47～53，耐火度达1 750～1 790℃，其质量好，矿体高岭石含量89%～94%，比英美球粘土的高岭石含量高，储量大，易露天开采。该矿近年已开采用于耐火材料的生产，今后应大规模现代化开采，作为各种填料及涂料的原料以满足国内外的需要。

关键词：世界级；球粘土；合理应用；南宁
中图分类号：P619.232;TD985 文献标识码：A 文章编号：1007-9386(2008)02-0008-02

1 南宁球粘土基本性能

广西南宁郊区以维罗—淡坡矿区为主的球粘土矿，分布面积约40km^2。其东北方向距市区仅35km，水陆空交通四通八达，十分方便。该矿曾经广西第四地质队1983～1989年探明储量为2000多万t，附近矿集区储量倍增，证明为一超大型矿床。若将300多米厚的整个含矿层经洗选并深加工全部予以利用，则各级球粘土的总储量要增加几倍，包括桂东南在内初步估计超亿吨，今后可以通过生产勘探予以证实。其主要由(自生)假六方片状无序高岭石组成，粒度极细，平均粒径0.94μm，可塑性指数高达47～53。Al_2O_3含量一般在35%以上，部分可达38%以上，少数达40%左右，耐火度达1 790℃，易熔杂质较少(3.5%～4%)，矿区平均高岭石含量较高89%～94%(而德文郡南Ⅰ类为70%、德文郡北Ⅰ类为44%，美国肯德基—田纳西矿区为61%～90%)。因此，其与世界著名球粘土德文郡(英)、肯德基—田纳西(美)等相比有过之而无不及，故称其为世界级球粘土。其与国内外主要球粘土的化学成分见表1。

表1中①为纯白色的细泥(地表)或浅紫色(坑内、微含有机质)，多用于耐火材料；②为深加工产品，降低TiO_2及Fe_2O_3含量，白度77%～80%，用于细瓷；用于高档耐火材料时，可降低其K_2O+Na_2O含量；③为经洗选后的黑泥，仍含少量石英及三水铝石，致使可塑性较差，灼减量较高；④为水曲柳产特级，现已采完，有时$w(Fe_2O_3)<1\%$，而$w(Al_2O_3)=30\%～33\%$的矿山也划为“特级”，矿粉每吨矿山价1 200元；⑤牡丹江黄花矿区由上而下分为4层矿，以下层为最好；⑥为广东清远矿，$w(Fe_2O_3)$含量不稳定，常达2%左右；大量运输尚有困难，且$w(K_2O)$较高常用于陶瓷，而不利于耐火材料；⑦产于江西赣中的第四系，规模不大，矿山称为Ⅰ级(实不够)，用于耐火材料，而耐火度不高；⑧鸡东地质队于新近纪古近纪地层发现，用于建筑陶瓷，密山球粘土稍好，$w(Al_2O_3)$为26%，用于耐火材料仍需深加工；⑨、⑩据(英)WBB的资料，其中钾纳含量高，一般只用于陶瓷；

表1 国内外主要球粘土的化学成分对比(%)

序号	产地	类别	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	LOI
①	广西(第四系)	Ⅰ级品	36.6	45.37	1.58	0.67	0.21	0.65	0.48	0.04	13.72
②	广西(第四系)	特级品	36.61	45.60	0.96	0.39	0.21	0.25	0.82	0.18	13.16
③	广东(第四系)	洗后泥	32.70	47.39	0.56	0.89	0.23	0.19	0.57	0.18	16.66
④	吉林(古近系)	特级	33.31	53.08	1.04	1.31	0.48	0.29	0.40	0.25	11.64
⑤	黑龙江(古近系)	下层矿	32.05	50.54	1.00	2.29	0.33	0.34	0.98	0.20	12.42
⑥	广东(第四系)	Ⅰ级品	30.05	54.73	0.93	1.15	0.03	0.28	1.27	0.04	11.27
⑦	江西(第四系)	粘土	24.59	62.77	1.38	1.14	0.12	0.30	0.48	0.07	9.48
⑧	黑龙江(古近系)	砂粘	14.78	74.65	1.08	1.78	0.45	0.37	0.92	0.21	6.04
⑨	South Devonshire(古近系)	Ⅰ级品	34.00	48.00	0.90	1.00	0.20	0.30	1.60	0.30	13.80
⑩	North Devomshire(古近系)	球粘土	27.00	59.50	1.40	1.00	0.20	0.50	2.00	0.40	7.60
⑪	(日)蛙目粘土(新近系)	球粘土	33.32	48.73	0.95	1.78	0.24	0.33	0.90	0.10	13.25
⑫	Kentucky(古近系)	球粘土	27.25	55.51	1.29	2.19	0.29	1.16	0.46	0.06	12.16
⑬	(英)WBB(古近系)	c	24.75	60.07	1.62	0.96	0.22	0.50	2.28	0.47	8.31

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

⑪日本的蛙目粘土粉厦门到岸价1 600元/t，经笔者单位化验(湿法)；⑫上海到岸价美国肯德基矿粉300美元/t，笔者单位化验(湿法)；⑬为英国WBB提供日资陶瓷公司的球粘土，用于一般陶瓷制品的结合剂，粘结性及干燥性能较好，且较均匀稳定受用户欢迎，笔者单位化验(湿法)。

2 球粘土的开发利用

2.1 球粘土的物理工艺性能

国内外一些球粘土(包括部分高岭土等)销售样品的物理工艺性能测试结果见表2(在同一条件下试验测得，可对比)。可见南宁球粘土(白泥)粒度最细，平均粒径不到1μm(0.94μm)，实测＜1μm级占50%上下。而＜2μm级常占85%～100%，以致可塑性很好，可塑性指数达36%～47%(在美国刘钦甫测得为53.3%)。其不利处为干燥强度很低，这显然由于其粒度太细(平均0.94μm)，干燥收缩性大(刘钦甫在美国测定为7.15%；其烧成收缩为14.5%)，产生了许多细小裂纹所致。但有的企业作结合剂使用时，配料较少只配5%～10%，效果很好。其耐火度高达1 750～1 790℃，制成的耐火砖试验结果见表3，可见其性能较好，均超过了国家标准。

表2 国内外球粘土的物理性能对比

产地及名称	平均粒径(μm)	可塑性指数(%)	密度(g/cm³)	干燥抗折强度(MPa)	烧结温度(℃)
南宁球粘土(白泥)	0.94	36.21	2.57	0.48	1 320～1 550
南宁球粘土(黑泥)	1.25	21.12	2.60	1.20	1 300～1 550
广东球粘土(南部水洗)	2.39	19.65	2.51	2.07	1 360～1 520
水曲柳球粘土(特级)	1.64	17.44	2.61	1.28	1 270～1 500
水曲柳球粘土(Ⅰ级)	3.92	19.75	2.56	1.90	1 350～1 550
永吉球粘土(Ⅰ级)	3.22	16.58	2.63	1.58	1 320～1 450
山西球粘土(-2μm)	2.33	26.46	2.54	1.41	1 200～1 350
山西深加工粘土(混2)	3.26	19.82	2.64	2.43	1 300～1 390
山西深加工粘土(混5)	2.18	19.86	2.63	1.53	1 250～1 325
Kentuchy ball clay	2.64	24.19	2.60	1.19	1 240～1 390
(日)蛙目粘土 Frog eye clay ball clay	3.15	20.40	2.51	1.84	1 300～1 470
湖南华容高岭土	4.84	18.91	2.63	0.32	1 500～1 570

表3 南宁球粘土制耐火砖试验结果

名称	耐火度(℃)	耐压强度(kg/cm²)	显气孔率(%)	荷重软化温度(℃)	重烧或变化(%)
国家标准	1 730	250	24	1 350	+0.1,-0.5
南宁球粘土	1 750	396	20	1 390	+0.07

2.2 已有的开发利用工作

目前，国内耐火材料尤其高档耐火材料用南宁球粘土结合剂效果极佳，特别是在不定形耐火材料中，提高了材料的中高温强度、热震稳定性，用来构筑的工业窑炉炉衬不易剥脱，大大延长了使用寿命。在陶瓷原料配料中使用效果也很好。

多年来首钢利用南宁球粘土制作高炉出铁口泡泥，取得了非常好的效果，取代了焦作粘土，可使铁口深度增加0.5～0.8m。如按从1.1m提高到1.4m计算，球粘土炮泥的使用寿命相对延长27%，也即节约原料27%，生铁产量增加。这样国内已有十多个炼铁厂用球粘土作泡泥，并有很好的发展前景。

南宁球粘土曾少量试用作造纸填料与涂料，有其优点，粒度小于2μm已够用，但白度仍小于85%，最近试验将球粘土白度从79%提高至88.5%，且尚有提高潜力。如以低温500～600℃煅烧(回转窑)还可增加白度达90%以上，经进一步试验还能降低粘度，即流动性变好，尤其部分脱水增加孔隙度，而使遮盖率提高，则成为较好的造纸涂料。

2.3 今后开发利用的改进建议

应考虑整个含矿层的开发利用。从前所述矿床地质特征可以看出，整个球粘土地层中的含矿层，即从矿区的石炭系下统上部不整合面之上的地层，第四系更新统的下段由球粘土(或高岭石粘土)与风化、半风化硅质岩碎块开始，一直到盖层全新统，包括所有的含矿层，总厚度可达300m，则总的球粘土储量(2000多万t)会再增加几倍。含外围矿区如扶绥、邕宁、武鸣及北海、平果等地即所谓“矿集区”的总储量，可能超亿吨，也就是说，要有一个总体的科学规划设计，取代目前农民滥采乱挖、浪费矿石的局面。既要分级开采、分级存储和销售；又要统一大规模露天开采，或用水力采矿、水力洗选和分级(筛选或水力旋流器与分级机)，再进行深加工，以满足国内外市场的需求。例如通过以下的主要工艺流程：原矿捣浆或水力采矿→搅拌(筛选)→搅拌(超声波及加分散剂)→水力旋流器(粗选及精选)→-2μm级脱水、干燥、打散→塑料橡胶填料产品(或经表面改性)；或水力旋流器→漂白去铁、脱水、干燥、打散(下转第23页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

次莫来石生成阶段，莫来石晶体随着温度的升高会进一步生长，玻璃相中铝硅组分向莫来石中扩散和迁移，在莫来石周围形成较多的空穴或空洞，样品结构疏松，气孔率较大(图2-a)。此时主要特征是二次莫来石在熔孔内大量生成，呈粒状、片状或细小的针状，晶体发育处于次要位置，晶形相对较差(图2-b)。

1 500℃时莫来石含量开始趋于稳定，表明莫来石化已经基本完成，进入液相烧结阶段。此时莫来石溶解沉淀占主导作用，表现在小晶体莫来石在大晶体莫来石上沉淀,从而使得大晶体莫来石继续长大，小晶体莫来石不断消耗直至消失，同时莫来石晶体也在不断发育完善长大。晶体条状、柱状轮廓逐渐变得清晰，单晶体长度也由几微米长大至几十微米(图3-a)。可见，随着热处理温度越高，莫来石晶体生长、发育越完全。1600℃样品中莫来石占74.8%，晶体发育良好,并相互交错构成连续网络结构(图3-b)。交织结构的形成有利于材料强度的提高[6]。

3.3 讨论

制备高纯度的单晶相莫来石微晶玻璃，原料的配比非常关键。二次莫来石的生成与高岭石、铝矾土的含量有关，当高岭石加热时析出的SiO_2正好全部与高铝矾土中分解出来的Al_2O_3反应时，二次莫来石的生成量也最大。研究表明[7]，当Al_2O_3/SiO_2=2.55(摩尔比)，二次莫来石化程度最大，但也越难烧结。

晶体的成核与生长均需一定的温度和时间。选择适宜的热处理温度和保温时间有利于生成结构良好莫来石制品。研究表明，液相烧结阶段大致出现在1 400～1 500℃，此时液相量逐渐增多，液相粘度降低，有助于材料的吸水率和气孔率降低、提高体积密度和抗折强度。但是，如果热处理温度过高，莫来石晶体迅速生长，产生的气体来不及排出便被封闭起来，会导致材料吸水率和显气孔率增大，同时降低体积密度和抗折强度。

适量加大熔剂含量对降低液相粘度和莫来石的析晶有显著的促进作用，有利于形成互相交错的网络结构。原料中存在的杂质离子(Fe^{3+}、Fe^{2+}和Ca^{2+}等)则可以起到矿化剂的作用，同样有利于莫来石晶体的生长。

4 结论

以高岭土和煅烧铝矾土为原料，在1650℃烧结可制备单晶相莫来石产品。X-射线衍射分析表明，1 650℃时晶相莫来石含量达到74.8%，玻璃相为25.2%，无方石英相和刚玉相。随着加热温度升高，莫来石晶体经历了由片状、粒状转变为针状、柱状的转变过程，晶体发育良好，形成连续的空间网络结构。与传统的人工合成莫来石技术比较，有望降低莫来石生产成本并提高莫来石的纯度，是莫来石生产技术发展的一个新方法。熔剂加入量、原料配比、烧结温度对莫来石材料的理化性能影响显著，需要做进一步研究。

【参考文献】

[1]倪文,陈娜娜,赵万智,等.莫来石的工艺矿物学特性及其应用[J].地质与勘探,1994,30(3):26-32.
[2]杜春生.莫来石的工业应用[J].硅酸盐通报,1998,18(2):57-60.
[3]陈冬,陈南春.莫来石的研究进展[J].矿产与地质,2004,18(1):52-55.
[4] H. J. Kleebe, et al. Conversion of Al_2O_3-SiO_2 powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram[J]. Journal of the European Ceramic Society,2001,21(14):2521-2523.
[5]李如椿.利用高铝矾土合成Molokite耐火熟料[J].矿产综合利用,2001,(5):9-12.
[6]陆银平,李凯琦,刘钦甫.脱硅高岭土制备莫来石材料的研究[J].硅酸盐学报,2004,32(8):1033-1035.
[7]王新萍,刘跟红.刚玉莫来石质材料制品的机理分析[J].陶瓷科学与艺术,2002,(6):19-21.

【收稿日期】2007-10-31

(上接第9页)(也可配料及添加剂经深加工)→高档陶瓷级、耐火级产品；或漂白及分级去铁钛→脱水、干燥、低温煅烧、打散→涂料级产品；或漂白去铁钛→分级→-0.3μm级→脱水→干燥→打散→凝胶级产品或表面改性(有机高岭土)。

国家的矿产资源有限，必须充分利用。过去上海宝钢从美国肯德基进口球粘土，自中国发现和甄别了一些球粘土，特别是加入了WTO后，改进口为出口。英国WBB已在华南设立了球粘土分公司，现在美国的球粘土资源不多了，拟从中国开发新的球粘土。这将为南宁球粘土带来一次难得的合作开发机会。

【参考文献】

[1]刘长龄、李生才.广西南宁地区所产世界级球粘土的矿床特征与合同开发利用[J].中国地质,2004,(5):199-205.
[2]刘长龄.华北地台铝土矿床的物质来源[J].轻金属,1985,(8):1-4.
[3]刘长龄.南宁球粘土—我国耐火用优质结合粘土[A].天津:天津地质研究院,矿产地质研究论文集[C].天津科学技术出版社,1996:175-179.
[4]刘长龄.论我国球粘土矿物[J].中国建材企业,1998,(1-2):35-37.

【收稿日期】2007-09-24

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net