

漳州龙文高岭土的深加工开发技术研究

陈文瑞

(龙岩高岭土有限公司, 龙岩 364000)

摘要 以闽南地区漳州龙文高岭土矿区的高岭土为研究对象,采用 325 目粗精矿为原料,利用先进的仪器设备对漳州龙文高岭土的矿物特征、漂白技术、超细制片技术、煅烧增白技术进行一系列研究,并且使用工业化或大型中试设备进行产品深加工试验,获得了较好的效果。这些深加工技术研究为闽南漳州龙文一带高岭土矿的长期开发利用和深加工提供一定的技术支持和产品方向。

关键词 漳州龙文 高岭土 深加工 技术研究

中图分类号: TD97 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0010-04

Research on Deep Processing of Kaolin Clay from Longwen, Zhangzhou

Chen Wenrui

(Longyan Gaolin Clay Co., Ltd, Longyan 364000)

Abstract This article takes the Kaolin clay which is from the mine in Longwen, Zhangzhou, Southern Minxi as the object of study, adopts 325 mesh concentrated ore as the material, takes advantage of advanced instruments and equipments to research on the mineral characteristics, bleaching, superfine and calcination technologies. Through using industrialized or large-scale middle stage test equipments to do the experiments of deep processing, the preferable effects are aquired. These deep processing researches will provide the long-term development and deep processing of the Longwen Kaolin clay with technological supports and product direction.

Key words Longwen, Zhangzhou kaolin clay deep processing technological research

闽南地区开发利用的风化残积型高岭土矿有漳州龙文好坑高岭土矿、漳州龙文区长山高岭土矿、龙海新村高岭土矿、同安郭山高岭土矿,及龙海石洲、下贯等高岭土矿^[1]。这些高岭土矿床埋藏浅,均为露天开采,近年来,这些矿区建设了 10 多家高岭土选矿厂,选精矿规模已经达到 8 万吨,总体采选流程简单,成本低,除了漳州威亚高岭土选矿厂年生产 5000 吨漂白高岭土,其他生产企业基本上直接出售 325 目粗精矿,由于产品中染色杂质 TFe_2O_3 的含量达到 0.9%~1.2%,自然白度只有 60%~63%,所以产品单一,大多数用于低档墙地砖和耐火材料使用,售价只有 200 元/吨左右。为了提高该地区高岭土产品技术含量,本研究以漳州龙文 325 目高岭土粗精矿为对象,在高岭土除铁、增白、超细、煅烧增白的方面进行了大量的技术研究,为众多高岭土生产企业深加工提供技术方向。

1 漳州龙文高岭土矿特征

1.1 漳州龙文高岭土矿物特征分析 该矿由中粗粒钾长石花岗岩风化蚀变残积形成,属典型的砂性高岭土,可选性较好,很容易获得 325 目高岭土精矿。漳州龙文高岭土 325 目精矿试样的 XRD 曲线和 SEM 照片,分别见图 1 和图 2。

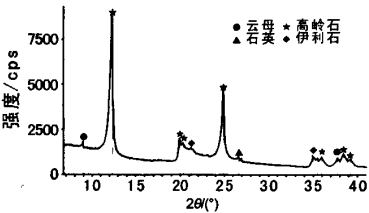


图1 漳州龙文高岭土325目精矿的XRD曲线



图2 漳州龙文高岭土325目精矿的SEM照片
左-2万倍;右-5万倍

漳州龙文高岭土原矿粘土矿物以高岭石为主,含少量伊利石类矿物,非粘土矿物以石英为主。经水洗后的漳州龙文 325 目高岭土几乎是非常纯净的高岭石,只含极少量的云母、伊利石和石英。

从图 2 可知,高岭土中含有大量的片状和管状粘土矿物,管状或长条棒状粘土矿物中间是空心的。空心管状、长条棒状高岭土的含量约占总量的三分之一,层、片状占三分之二。长条状高岭石宽约 200nm,长 2~3μm,片状高岭石长可达 10μm 以上,宽 2~3μm,

收稿日期: 2008-11-20

厚约 200nm。

试样中各种矿物的大致比例为：高岭石类 92%，石英占 4%，伊利石类 2%，含铁等矿物 2%。

从外观看漳州龙文高岭土，自然白度较低，呈红褐色，主要是由 3 价铁离子引起，其存在形式属于铁的氧化物和氢氧化物。后续研究表明，该形式的铁可以用化学还原法去除。

1.2 漳州龙文高岭土理化性能分析 漳州龙文高岭土经过捣浆、分选和脱水后，得到水洗 325 目高岭土精矿，其化学成分 (wt%) 为：SiO₂, 47.02; Al₂O₃, 37.60; Fe₂O₃, 1.02; K₂O, 0.51; Na₂O, 0.10; CaO, 0.03; MgO, 0.57; TiO₂, 0.08; 烧失量, 13.60。其 -2μm 含量为 35.20%，自然白度为 61.80%，1280℃ 烧成白度为 81.05%。

综合分析，漳州龙文 325 目高岭土精矿比较纯，高岭石含量高，泥料可塑性好，本应是高档陶瓷的良好塑性粘土配方原料，但由于铁含量高，自然白度差，其用途受到极大限制。如果能够除去部分含铁着色矿物，提高白度，增加细度，通过改性提高高温烧成白度，就能够获得优质的深加工的产品。

2 漳州龙文高岭土漂白除铁技术

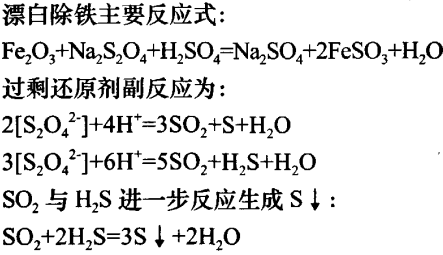
高岭土漂白除铁技术是指用化学方法将高岭土中不溶性氧化铁通过化学还原转化成 2 价铁离子，草酸等作为络合剂与铁离子形成无色含水的双草酸络铁螯合离子而不易被氧化，然后及时用清水漂洗，将铁离子从高岭土中分离除去，其工艺关键是漂白和漂洗两个作业。

2.1 漂白 以漳州龙文高岭土 325 目精矿为原料，采用连二亚硫酸钠为还原剂，草酸为辅助剂，矿浆固含量 15%~18%，酸性介质条件 pH 值 2~3，在搅拌机连续搅拌的条件下，在 200m³ 反应池中反应 0.5~1h。

2.2 漂洗 在上述矿浆中加入清水，稀释至固含量为 8%~10%，连续搅拌 10min 后，静置 3h，排去漂洗水后再加入清水，重复 2~4 次，至 pH 值为 5~6 后，将矿浆送至压滤机脱水。

2.3 漂白机理分析 漳州龙文 325 目高岭土精矿漂白产品技术指标，见表 1。

从表 1 可知，序号 A 和序号 B 试样漂白除铁的加药量相同，但多次加药漂白加上多次漂洗效果明显好于一次加药，原因是连二亚硫酸钠极易分解，一次加药还原剂无法与固体氧化铁反应完全，造成过量连二亚硫酸钠分解后再进一步反应，部分形成单质 S 吸附在高岭土表面 (具体如下列化学反应式所示)，所以一次加药不但氧化铁除去率较低，而且产品白度也较低。



从表 1 可知，325 目漳州龙文高岭土可通过漂白，生产不同档次的高岭土，其中经三次漂白的高岭土可达到中高档陶瓷的配方原料要求，大部分理化指标符合 GB/T 14563-2008《高岭土及其试验方法》4.24 陶瓷工业用优级高岭土中 TC-0 优级高岭土的要求。

2.4 废水处理 漂洗水含有大量的离子式化学成分，通过加入生石灰调节 pH 值，再加入适当的絮凝剂，将悬浮状的微粒沉降至池底，排入渣池，澄清水进入回水池循环使用。

3 漳州龙文高岭土超细剥片技术

高岭土超细剥片技术是指利用高岭土属于硅酸盐层状晶体结构，通过矿浆和磨矿介质相对摩擦、剪切，使层状结构受到解体而出现片状剥落，称之为剥片，一般采用剥片机或搅拌磨来实现高岭土超细剥片，达到高岭土产品细颗粒增加目的。

龙文高岭土超细剥片优化条件：矿浆固含量浓度 45%；研磨介质硅酸锆球：球径比 ϕ3.5：ϕ2.5：ϕ0.5 为 5：4：1，料球容积比 0.8；复合分散剂用量：

表1 漳州龙文325目高岭土精矿漂白产品技术指标

序号	漂白次数	漂洗次数	样品编号	Al ₂ O ₃ /wt%	Fe ₂ O ₃ /wt%	自然白度/%	1280℃烧成白度/%	加药条件
A	第一次漂白	漂洗 2 次	1 号	37.30	0.64	75.36	87.31	连二亚硫酸钠 1.8, 草酸 0.2%, 按总量 4 : 4 : 2 比例分 3 次加入漂白。
		漂洗 3 次	2 号	37.25	0.59	75.57	88.18	
	第二次漂白	漂洗 3 次	3 号	37.16	0.50	79.28	89.09	
		漂洗 3 次	4 号	37.14	0.42	81.21	91.53	
B	一次漂白	漂洗 1 次	5 号	37.40	0.65	76.10	86.84	连二亚硫酸钠 1.8, 草酸 0.2%, 1 次加入。
		漂洗 3 次	6 号	37.30	0.58	80.09	88.58	

三段共用 2.5 kg/t 干矿,复合分散剂由六偏磷酸钠、水玻璃和助剂配置而成;剥片机名称型号:高效剥片机 BP500 型(江阴市双叶机械有限公司)。

漳州龙文 325 目高岭土漂白精矿三段超细剥片结果,见表 2。

从表 2 可知,漳州龙文 325 目高岭土精矿漂白 4 号经过超细剥片后,化学指标没有大的变化,产品白度略有降低,可能是加入复合分散剂吸附的原因,而随着剥片段数增加,产品细度有所提高,第一段细度提高较多,第三段细度提高最少,主要是因为初段剥

表2 漳州龙文325目高岭土精矿漂白超细剥片产品技术指标

剥片	化学成分 /wt%								白度	白度 1280℃	-2μm 含量	-5μm 含量	抗折强度
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	烧失	%	%	%	%	/MPa
漂白 4 号	37.14	0.42	0.50	0.09	0.03	0.45	0.08	13.20	81.21	91.53	35.60	60.25	0.90
第一段	37.10	0.42	0.50	0.10	0.03	0.45	0.08	13.15	81.10	91.00	67.30	83.38	1.16
第二段	37.10	0.42	0.49	0.10	0.03	0.45	0.08	13.10	81.06	90.80	76.11	90.21	1.20
第三段	37.06	0.42	0.49	0.11	0.03	0.45	0.08	13.08	81.00	90.68	83.11	98.60	1.38

片颗粒较粗,剥片难度较小,而随着颗粒趋细,高岭石晶体结合能也较大,因而剥片难度变大,另外由于部分细颗粒过磨产生团聚,也是造成高岭土中 -2μm 含量不易再增加的原因之一。

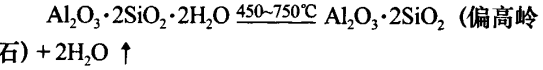
通过超细剥片,第二段、第三段产品 -5μm 达到了 90%,该超细产品具有许多表面性能,可为其深加工成为不同的高附加值产品创造良好的条件。

4 漳州龙文高岭土增白煅烧技术

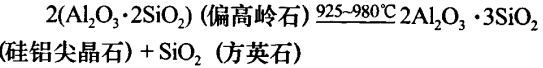
高岭土煅烧是指在特定的气氛条件下,高岭土从自然升温到一定温度,再恒温 1 至数小时,高岭土的晶体结构产生变化,高岭土煅烧伴随三个阶段相变,高岭土煅烧过程原理是:

升温初期,脱去吸附水,温度范围大约在 100~110℃;

第一阶段:脱去结构水,当高岭土被加热到一定温度(通常为 450℃)将发生脱羟反应,高岭土结构中的 (OH) 基以水的形式逸出,晶型结构的高岭土转变为偏高岭石,在 TGA 谱图上表现为从 450℃开始失重,延续至 750℃左右结束,在 DTA 曲线上 500~700℃区间存在一个强的吸热谷,反应式可表示为:

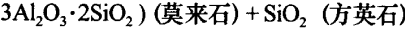
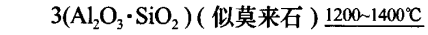
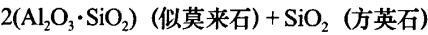
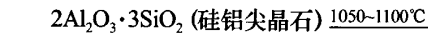


第二阶段:当温度继续升高到 925℃以上时,偏高岭石将重结晶,产生新的物相硅铝尖晶石,用反应式可表示为:



第三阶段:但温度升高到 1050℃时,经由硅铝尖

晶石型转变为莫来石和方英石,用反应式可表示为:



上述反应中,第二阶段转化产生较强的放热峰,第三阶段两个反应都产生较弱的放热峰^[2]。

从生成产物来看,只有第二阶段生成的偏高岭石与酸具有较高的反应活性,硅铝尖晶石和莫来石都具有非常稳定的结构,因此可以将高岭土加工成不同的高附加值煅烧产品。而煅烧增白主要是加入卤族盐、铵盐等具有屏蔽效应的无机物质,也可加入炭的还原物质,在煅烧过程起到屏蔽或还原着色元素特别是铁元素的作用,以消除铁元素对煅烧高岭土的染色影响,达到增加白度的效果。

龙文高岭土增白煅烧优化条件:原料为漳州龙文 325 目高岭土精矿漂白 4 号三段超细产品,经喷雾干燥水份≤ 1%;增白剂:2% (含氯化钠、硫酸铵等增白剂的组合配方);煅烧温度:950~960℃恒温 2.5h,升温速度 150℃/h;所用设备:25 型电喷雾干燥机,SSJ-110 高速解聚打散机,1m³ 梭式煅烧窑。

漳州龙文 325 目高岭土精矿漂白超细剥片煅烧产品技术指标,见表 3。

从表 3 煅烧综合样来看,龙文高岭土煅烧增白效果相当好,比不加增白剂煅烧的白度提高了 9.1 个百分点,符合 GB/T 14563-2008 《高岭土及其试验方法》4.2.5 涂料行业用煅烧高岭土中 TL-1 煅烧一级高岭土的要求。

表3 漳州龙文325目高岭土精矿漂白超细剥片煅烧产品技术指标

样品编号	325目精矿	漂白超细产品	不加增白剂煅烧0	煅烧1	煅烧2	煅烧3	煅烧4	煅烧5	煅烧6	煅烧7	煅烧8	煅烧综合样
煅烧白度	61.90	81.00	83.20	93.00	94.50	91.60	91.50	93.00	92.30	93.70	93.70	92.30

注:煅烧1~煅烧8是样品在梭式煅烧窑不同位置编号。

(下转第 72 页)

还可能存在别的化学作用,如沉淀。

3 结论

1. 蛭石、沸石、高岭石和云母粉对水体氮磷的吸附速率都较快,在2h内均能达到平衡状态。

2. 由Langmuir方程得出沸石对氨态氮的最大饱和吸附量为86.2mg/kg,云母对磷的最大饱和吸附量为25.8mg/kg。Freundlich模拟方程中 n 值都远小于2,且这两个方程都反映出这四种黏土矿物对氨态氮的去除效果好于对磷的去除效果。

3. 在pH值为10时这四种黏土矿物对氮、磷的去除效果都较好。

参考文献:

- [1] 唐森本,王欢畅,葛碧洲,等.环境有机污染化学[M].北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 赵桂瑜,周琪.沸石吸附去除污水中磷的研究[J].水处理技术,2007,33(2):34-37.
- [3] 余志,王仕汇.天然黏土治理赤潮的研究进展[J].山西建筑,2008,34(1):191-192.
- [4] 潘嘉芬,卢杰.天然斜发沸石吸附高浓度氨氮废水试验研究[J].中国矿业,2008,17(2):87-89.
- [5] 袁东海,景丽洁,高士祥,等.几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J].环境科学,2005,26(1):51-55.
- [6] Zhu T, Jenssen P D, Machlum T, et al. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA): potential filter media in treatment wetlands[J]. Water Sci Technol., 1997, 35(5): 103-108.
- [7] 聂锦旭,肖贤明,刘立凡.改性膨润土吸附废水中氨氮的试验研究[J].非金属矿,2006,19(1):43-45.

(上接第12页)

5 结论

通过对漳州龙文高岭土矿物特性、产品深加工开发的一系列技术研究,基本了解认识了该地区同类矿山的矿物性质,探索并掌握了各种深加工工艺,初步明确了该地区改类型高岭土长期开发的产品方向。

1. 闽南漳州龙文高岭土经过选矿提纯后,是一种高岭石含量很高的高岭土,可加工性比较好。

2. 漳州龙文漂白高岭土产品氧化铝含量较高,高温烧成白度高,结合性能好,其用途可拓展到日用陶瓷原料领域。

3. 漳州龙文漂白超细高岭土产品具备较高的强

度和特殊的管状结构,能够提供较多较好的活性中心,其用途可拓展到高档建筑卫生陶瓷原料和催化剂载体等领域。

4. 漳州龙文煅烧高岭土产品具备高白度等优越的性能,其用途可拓展到高档涂料、电缆填料等领域。

主要参考文献:

- [1] 苏瑞其.浅谈闽南风化线型高岭土矿的形成[J].西部探矿工程,2006(3):119.
- [2] 王永均.淮北煤系高岭岩煅烧工艺研究[J].中国非金属矿工业导刊,2004(4):27-28.

●书讯●

非矿行业最新大型工具书《中国非金属矿业》征订通知

《中国非金属矿业》是由中国建筑材料联合会科技教育委员会和中国中材集团公司共同组织非金属矿业专家编写。全书共112万字,分六篇十七章,包括60种重要的非金属矿资源特点及分布概况。本书从资源、开发利用、对外贸易、国内外对比、论文成果等方面,全方位多角度全面总结展示了中国非金属矿业近10年来的发展成就,分析了非金属产业的发展趋势,展望了非金属矿物材料、非金属深加工技术的发展前景。该书还收录了近期科技论文44篇、新科技成果58项(详细书目请到www.powderworld.org查询)。

该书为大16开,600多页,护封精装,定价115元/册(不含邮费)。邮寄(含包装)费:普通印刷品挂号,北京15元/册,外埠20元/册;快递,北京30元/册,外埠40元/册。欢迎非矿行业企业、大专院校、科研院所以及有关组织机构和个人订阅。

中国建筑材料联合会科技教育委员会委托中国国际粉体技术装备展览会组委会负责本书的发行邮购业务。请欲购买该书的单位和个人与组委会(设在中国贸促会建材分会)联系。

联系人:王祥和;联系电话:010-88365655;传真:010-68361726。

银行汇款:

户名:中国国际贸易促进委员会建筑材料行业分会

开户行:工行百万庄支行

帐号:0200 0014 0901 4466 909

(汇款时请注明《中国非金属矿业》及数量)

●会讯●

2009 上海(国际)密封材料及石墨碳素行业设备展览会 同期召开“国际石墨、炭素技术研讨会暨发展趋势论坛”

中国石墨、碳素行业权威展会

主办单位:中国摩擦密封材料协会等,时间:2009年6月6-8日,地点:上海光大会展中心(上海市漕宝路66号)。

展览范围:密封件产品、石墨制品、碳素制品、深加工设备。

大会组织委员会联系方式:上海冠通国际展览策划有限公司(www.pvcmf.cn);中国石墨碳素网(www.chinacarbon.cc);

地址:上海市陝西北路1588号C座13A-02室;邮编:200060;

电话:021-36020506/7/8/9、021-36020008;

传真:021-56493553;联系人:张力先生(Tel:13524836589;

E-mail: smgexpo@yahoo.cn)。大会网站: www.pvcmf.cn。

2009 中国国际粉体技术装备展览会

2009 中国国际工业粉体原料展览会

时间:2009年4月1-3日,地点:北京展览馆。主办单位:中国建筑材料联合会科技教育委员会、中国建筑材料联合会粉体技术分会、中国国际贸易促进委员会建筑材料行业分会。

展出范围:粉体机械设备、粉体检测及理化分析仪器、辅助材料、工业粉体原料(产品)、纳米粉体材料、粉体工程。

联系人:李玲玲(北京粉体展组委会);电话:010-88365655;传真:010-68361726;E-mail: liill@ccpitbm.org;网址: www.powderworld.org;地址:北京市海淀区三里河路11号;邮编:100831。