

95'全国非金属矿新产品、新技术
及应用市场信息交流会

文集

中国矿业协会选矿委员会
中国选矿科技情报网
中国选矿情报网非金属矿网
中国选矿情报网地质矿产网
河南省巩义市高岭土厂
全国非金属矿情报信息网
一九九五·九·北京

95'全国非金属矿新产品、新技术
及应用市场信息交流会

文集

編委會

主任委員	戎培康		
副主任委員	趙涌泉	崔越昭	張四發
委員	崔源声	李丽洁	肖至培
	張鴻源	李英堂	李学昌
責任編輯	李学昌	董世惠	
	張亞初	周桂華	

中国矿业协会选矿委员会

中国选矿科技情报网

中国选矿情报网非金属矿网

中国选矿情报网地质矿产网

河南省巩义市高岭土厂

全国非金属矿情报信息网

一九九五·九·北京

前 言

专家们预言：二十一世纪将是新石器时代。非金属矿产品在国民经济的各个领域发挥着越来越重要的作用。我国的非金属矿工业是新中国诞生后，从无到有发展起来的，比一些发达国家起步晚，起点低，大部分矿种在开发程度和应用水平上都比发达国家有一定的差距。为了促进冶金、地矿、煤炭、化工、建材等行业在非金属矿开发与应用方面的行向联系，加快我国非金属矿产开发与应用的发展速度，我们这几个群众性的网络组织联合召开了这次“95’全国非金属矿新产品、新技术及应用市场信息交流会”。

本文集主要分技术信息和市场信息两部分。技术信息部分着重收集了新设备、新工艺信息以及部分矿种的开发利用信息，尤其是一些我国开发利用程度不高的新型矿种的开发利用信息；市场信息部分着重收集了我国重点出口矿种的国际市场信息，以及近年来非金属矿应用较活跃的几个应用领域的市场信息。由于时间紧迫，信息收集的深度和全面性还很不够，我们在以后的工作中还要不断完善，但我们相信本文集会对广大读者起到积极的参考作用的。

本次会议得到了东道主河南巩义市高岭土厂的大力支持，在此表示衷心感谢！同时对其它给予这次会议帮助和支持的单位和个人表示衷心感谢！

由于编者水平有限和时间仓促，书中错误之处在所难免，敬请读者批评指正，并表谢意！

编者

一九九五年九月

目 录

· 技术信息部分 ·

1. 高岭土的用途及加工工艺	(1)
2. 干式振动高梯度磁选机用于微粉脱铁的现状及应用研究	(10)
3. 新型干式强磁选机	(14)
4. 气流粉碎机制取高纯锆英石工艺流程研究	(18)
5. 煤系高岭土深加工技术现状与进展	(21)
6. 我国云母纸、湿磨云母粉工业的现状	(25)
7. 我国硅线石选矿工业现状	(28)
8. 中国部分新型非金属矿产品开发利用现状及进展	(31)
9. 部分非金属矿种系列产品开发技术简介	(62)
10. 最新中国非金属矿综合利用技术专利信息	(76)

· 市场信息部分 ·

11. 非金属矿产品国际市场分析预测	(83)
12. 最新美国非金属矿市场综述	(102)
13. 世界石墨生产贸易动态	(140)
14. 滑石国际市场贸易动态	(150)
15. 北美重质碳酸钙生产动态	(156)
16. 造纸用矿物原料的生产应用现状及发展趋势	(162)
17. 涂料矿物原料的应用现状及发展趋势	(173)
18. 塑料用矿物填料的生产应用	(182)
19. 国外非金属矿工业技术、产品发展趋势	(188)
20. 锐意进取的巩义市高岭土厂	(194)

高岭土的用途及加工工艺

地矿部郑州矿产综合利用研究所 张鸿源 张友珍 张志湘

高岭土是以高岭石族矿物为主和少量非粘土矿物组成的统称。高岭石族有高岭石、珍珠陶石、地开石、埃洛石。前三种矿物的化学式和化学成分完全一样,均为片状形态。由于晶形不一样,构成了三种同质异构体。埃洛石有7Å和10Å二种,为管状形态。高岭石族矿物性质见下表。

表1 高岭石族矿物性质

矿物名称	化学式	化学成分 %			莫氏硬度	密度 g/cm ³
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O		
高岭石	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₂	39.5	46.54	13.96	2~2.5	2.61
珍珠陶石	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₂	39.5	46.54	13.96	2.5~3	2.58
地开石	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₂	39.5	46.54	13.80	2.5~3	2.59
7Å埃洛石	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₂ ·4H ₂ O	34.66	40.9	24.44	1~2	2.0

高岭土矿床的成因类型主要有风化型、沉积型、热液蚀变型。矿床的工业类型有硬质高岭土(高岭岩)、软质、半软质高岭土(土状高岭土)、砂质高岭土。

我国高岭土资源丰富、类型齐全、贮量巨大,是我国一个重要的非金属矿产资源。南方数省以风化型矿床为主,高岭石含量较低,一般为10~30%,大部分为长石、石英、云母,所以称之为砂质高岭土。苏州高岭土属于热液蚀变型矿床,为软质矿石,高岭石含量较高,通常80%以上,杂质矿物有黄铁矿、明矾石、石英等。北方以沉积型硬质高岭土为主,以煤系高岭岩最多,一般分布在煤层顶底板。煤系高岭岩的高岭石含量高,大部分矿床高岭石含量大于90%,可直接加工利用。

世界高岭土年产量已达3000万吨,并以年均5%的速度递增。美国产量最大,约830万吨左右,其次是英国、原苏联、捷克等国。我国是一个高岭土资源大国,但产量不高,据“建材工业信息”1992年第18期报导,我国年产量仅有65万吨,估计到本世纪末可上升到150万吨左右。

高岭土有许多特殊的性能,如可塑性、悬浮性、离子吸附和交换性、表面电性、高温下发生相变等等。所以它的用途非常广泛,从工业、农业、国防及尖端技术,直至人民生活都与高岭土息息相关。据不完全统计,我国许多重要领域的用途就达数十种之多,时至今仍在不断扩展新的应用领域,在国内经济中起着重要的作用。

本文就高岭土的用途及某些加工工艺作一简单的归纳和介绍。

一、高岭土的用途

(一)陶瓷工业

我国陶瓷工业用高岭土约占全国总产量的55%,是陶瓷工业的主要原料。主要用于:

- (1)日用陶瓷:生活中常用的餐具、茶具、酒具等。
- (2)建筑陶瓷:装饰用的地面砖、墙面砖等。
- (3)卫生陶瓷:抽水马桶、小便器等。
- (4)电瓷:高压瓷瓶、低压开关底板、绝缘子等。
- (5)无线电瓷:各种电子元件
- (6)工业陶瓷:耐酸碱、耐腐蚀陶瓷泵、陶瓷风机、各种陶瓷容器。

(7) 工艺美术瓷。

长石瓷质(高岭石、长石、石英)中高岭石用量占 50%，绢云母瓷质(高岭石、石英、绢云母)中高岭石用量高达 70%。

高岭石在陶瓷中主要有二个作用：

(1) 骨架作用。

成品陶瓷主要矿相有：莫来石相、石英相、硅氧—长石相、玻璃相、以及残存的高岭石相。莫来石相的晶体大小、数量及分布是陶瓷质量好坏的重要因素。当莫来石形成针状的微细颗粒、并交织成网状时，陶瓷性能最好。因此莫来石起着陶瓷的骨架作用。而莫来石的来源就是高岭石，在 1400℃ 煅烧时，高岭土产生相变，生成莫来石及方英石。

(2) 粘结剂

在陶瓷原料中，长石、石英、绢云母都是非塑性矿物，不能成型。高岭土具有粘性，是一种塑性原料，在陶瓷原料中起着粘结剂的作用，使之具有塑性、易成型、干燥后具有一定的机械强度。用于陶瓷工业的高岭土要求塑性指数大于 2.5。

陶瓷原料中的高岭土对铁及钛要求较严，因它们影响陶瓷的白度。

(二) 造纸工业

高岭土在国外主要用于造纸工业，美国 50% 用于造纸，西欧 80% 用于造纸。国内用于造纸不足 2%，在应用结构上差别较大。在高级纸张中，如铜板纸、美术纸、画报纸、纸币纸、玻璃卡纸、以及用量很大的包装硬板纸等等，都需用大量的高岭土，一般为纸张的 30%。

用于造纸的高岭土分涂料级和填料级。

涂料级高岭土能增加纸张的平滑度，光泽度，不透明度，油墨吸附性能等等。其质量的最低要求是白度大于 80%，细度 80% 小于 2 微米。高档涂料要求白度和细度均大于 90%。当用于刮刀涂布时，还要求低粘度和低磨损值。

填料级高岭土用于纸张的底层，充填纸张纤维之间的空隙，以提高平滑度及不透明度。要求填粒细度小于 320 目，白度大于 75%。

煅烧高岭土涂料是高岭土用于造纸的高档产品，由于煅烧脱除结晶水，使其孔隙度及松软度增加。使纸张性能大大提高，特别是不透明度、油量吸附力和吸附速度大增，有利于高速印刷。由于煅烧后白度高，一般可大于 90%，因此又可代替部分用于造纸、油漆、搪瓷及其它工业用的钛白粉。

我国造纸工业长期来惯用滑石粉和轻质碳酸钙涂料，这是因为国内滑石粉和轻钙资源丰富，价廉；另一方面也由于造纸用高岭土涂料开发缓慢、起步较晚，满足不了造纸工业的需求量。从长远看，造纸工业将会是高岭土的主要用户。

(三) 橡胶工业

橡胶工业是高岭土用量较大的领域。主要用于轮胎、橡胶电缆、胶鞋等工业及家庭生活制品。在橡胶中的用量从 15% 至 200% 不等。

高岭土在橡胶工业中用作填料或补强剂，以改善或提高橡胶的拉伸强度、抗折强度、耐磨性、刚性等。

煅烧高岭土及表面改性煅烧高岭土可替代部分昂贵的炭墨和白炭黑，生产浅色橡胶制品。

用于橡胶的高岭土对锰的含量要求严格，因锰使橡胶老化，要求锰含量为 0.007%~0.0045%。粒度要求 320 目。用于橡胶电缆的高岭土必须用煅烧产品，对铁含量要求严，铁高会降低电缆绝缘性。

(四) 塑料工业

塑料工业是高岭土应用的较大市场,在工程塑料和通用塑料生活中高岭土用量较大,其用量为10~40%不等。高岭土在塑料工业中用作填料和补强剂,以增加和改善各种性能,如机械强度、刚性、耐热性、耐候性、电绝缘性、耐磨性、抗硬化性、尺寸稳定性、表面光洁性等等。

普通高岭土用于聚合树脂和苯酚。煅烧高岭土用于聚氯乙烯及电缆,改善塑料的电性能。改性高岭土用于低密度的聚氯乙烯及尼龙,由于改性高岭土分散性能和交联性能好,明显的提高产品性能,如成型收缩率、潮湿敏感性、应力开裂等。

高岭土一般要求粒度320目,白度据不同用途而定。用于电缆行业,铁会使高压性能下降,所以铁含量要求较低。

(五)白水泥

白水泥用于室内外装饰材料,配制彩色灰浆,制成各种彩色的大理石及各种工艺美术品等。

白水泥主要原料为:石灰石、高岭石、硅石。产品白度70~85%。高岭土用量约为15%,要求高岭土中 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3.5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3<1\%$, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}<2\%$ 。高岭土含量约为70%左右即符合要求,南方风化型高岭土很适合做白水泥。

白水泥中加入某些元素可生产彩色水泥,效益大增。如红色水泥加锡、兰色水泥加钴、绿色水泥加氧化铬。

(六)搪瓷工业

搪瓷制品的涂料由多种非金属矿及金属氧化物组成。其中高岭土是重要的原料。其它原料还有长石、石英、萤石、硼砂等。高岭土的作用是使涂料悬浮性好,使涂料分散均匀。

高岭土质量要求:白度大于75%,1300℃煅烧为白色,250目筛余量不大于0.5%。

(七)耐火材料

高岭土主要用于生产粘土砖,它是以熟料作骨料,以粘土作结合剂的耐火制品。广泛用于高炉、热风炉、浇注、盛钢桶、玻璃窑等设备的耐火材料。普通粘土砖产量约占我国耐火材料总量的60%以上,是高岭土应用的一个较大领域。粘土砖中骨料一般用硬质高岭石,它需经予先煅烧,结合粘土常用软质、半软质高岭土。

质量高级的高岭土还用于生产光学玻璃、有机玻璃、水晶、玻璃纤维的熔炼坩埚,代替价昂的铂、镍坩埚。

(八)化学工业

在化学工业中高岭土可生产氯化铝和聚合氯化铝,是化学工业中的重要化工原料,广泛用于工业和生活用水的净化剂,特别是污水处理方面。在石油、造纸、印染、医药、铸造等部门也广泛使用。聚合氯化铝是一种新型水质净化剂,用量少,效率高,使用方便,其净水效果比硫酸铝高7~8倍。高岭土生产硫酸铝时,它进一步可作为炼铝原料,有些缺铝土矿的国家,高岭土也是一个重要的炼铝原料。

生产氯化铝后的残渣,为纯度较高的 SiO_2 ,经进一步处理,可生产白炭墨,用于橡胶的补强剂及油漆、塑料、硅脂、润滑油的填充剂,资源综合利用,实现无尾渣工艺。

(九)人工合成分子筛

高岭土用于生产人工合成分子筛,其型号有4A分子筛,5A分子筛,13X型分子筛,10X型分子筛。这是高岭土开拓新用途的重要突破。

分子筛具有大的空腔,空腔容积占整个晶体的47~50%,吸附容量很大。分子筛具有极性吸附,对具有活性的化学物质,有强烈的吸附能力,吸附效率很高。分子筛具有交换性能,因此吸附后又能解吸,循环使用。分子筛具有选择性吸附性能,因分子筛孔径是严密的,严格控制吸附的物质。

4A 分子筛广泛用于助洗剂及石油催化剂,过去洗衣粉均用三聚磷酸钠作助洗剂,对环境有污染,为此世界各国都采用 4A 分子筛代替三聚磷酸钠,称无毒洗涤剂,在洗涤剂中用量达 30%。在石油工业中,作为石油裂化的催化剂,它催化活性大,能完全使石油裂变,生产更多的石油产品。在石油工业中制成微球粒使用性能更好,硬度大,耐磨,能多次循环使用。

(十)玻璃纤维

高岭土是生产玻璃纤维的重要原料。无碱玻璃纤维中高岭土用量为 25~50%不等。中碱玻璃纤维中高岭土用量占 10%左右。

玻璃纤维是一种无机纤维,它具有一般纤维的特性,如柔软、轻质、高强度、可加工成各种线、带、绳、布、毯等,又具有一般纤维所没有的耐高温、耐腐蚀、保温、隔音、防潮、防水、变形小、电绝缘性好等优良性能。因此广泛应用于电机、机械、冶金、石油、化工、建筑、汽车、飞机、造船、冷藏及国防工业。如众所周知的玻璃钢是树脂与玻璃纤维制成的一种复合材料。

玻璃纤维的加工方法一般用熔融法,将原料在电弧炉或电阻炉内在 2000℃ 下熔融,然后用压缩空气或过热蒸气喷吹熔流股制成纤维,此为喷吹法。另一法是甩丝法,是将熔融体流股落在多级回转子上,借离心力甩成纤维。

玻璃纤维在我国属新兴的材料工业。它产量不断增加,产品不断更新,发展前途十分广阔。

(十一)油漆工业

高岭土在油漆工业中用作填料,一般用量为 5~15%。高岭土的掺入使油漆有较好的覆盖能力,改善漆膜的光滑度、耐磨性、稳定性。另一方面,由于高岭土为中性矿物,化学性能稳定,因此具有很好的悬浮性,使油漆流动性能好。

高白度的高岭土在白漆中还可代替部分价昂的钛白粉。煅烧高岭土孔隙度大,能提高油漆的不透明度,使油漆具有更好的性能。

油漆填料要求高岭土细度一般小于 320 目。

(十二)粘合剂

各种磨具制品中,如刚玉、金刚石、砂轮、油石、切割刀片等,大量使用高岭土作粘合剂。

油灰、密封材料,嵌缝材料中也用高岭土作粘合剂,它能使制品表面更光滑,易挤压成型。

(十三)农业

在化肥、农药、杀虫剂中高岭土用作载体,使其浓度稀释,使之较均匀地分散于农田,并保护人体避免高浓度农药的侵害。其高岭土用量一般大于 90%。粒度要求 200 目。

(十四)高新技术

高岭土在特种陶瓷中具有特殊的性能。原子反应堆、喷气式飞机、火箭燃烧室中的喷嘴用特种陶瓷时,其使用寿命比特种钢长 100 倍。精细陶瓷轴承可在 800℃ 下无润滑油状态下工作。陶瓷发动机不仅体积小,还可节省燃料 45%。航天飞机的耐高温外壳,用特种陶瓷时,返回地面时而不损坏航天飞机。

(十五)其它用途

高岭土还用于印刷用油墨、墨水、食品、化妆品、铅笔、蜡笔、油毡、饲料等行业中用作填料或粘合剂。

二、高岭土的加工工艺

(一)煤系高岭岩造纸涂料和填料的制取

煤系高岭岩贮量巨大,分布面广,一般都分布在煤层的顶底板,凡有煤层就有高岭岩,据不完全统计,我国煤系高岭岩贮量超过 60 亿吨,是我国特有的一种非金属矿产资源。

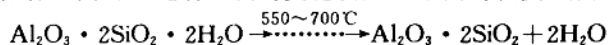
煤系高岭岩均为片状高岭石,纯度高,几乎不含长石、石英。产品磨耗值及粘度均较低,很适合于开拓造纸涂料。

煤系高岭岩含有少量碳质,从 0. X% 至 X%,使矿石呈乳白色、灰色、黑色,这将严重影响产品白度。煤系高岭岩均为硬质块矿,要求产品达到 2 微米,在设备及工艺上要有较高的技术。因此煤系高岭岩开发造纸涂料主要的技术关键的解决白度和细度问题。

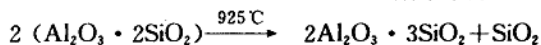
1、关于白度问题,碳质是主要影响因素,原矿直接生产的涂料级产品,若不经任何处理,白度一般不超过 75%。

为了消除碳的影响,企图用氧化漂白法使碳氧化以提高白度,如双氧水、过氧化钠、次氯酸钠、臭氧等氧化剂,其白度也只有 80% 左右。用连二亚硫酸钠还原漂白只能脱除铁质的影响,实践证明,采用化学法提高白度不能奏效。采用煅烧脱碳是唯一可行的方法。一般煤系高岭岩经煅烧后白度大幅度的提高,质量较好的矿石,白度可达 90% 以上。

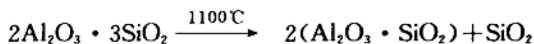
在煅烧脱碳的工艺中,温度是至关重要的,此工艺既要煅烧脱碳,又要保持高岭土的片状形态。众所周知,高岭土随着温度的变化会产生不同的相变,请看以下反应式:



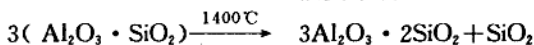
(偏高岭石)



(硅尖晶石)



(似莫来石)



(莫来石)

可看出,高岭石在 700℃ 时脱除结晶水,形成了偏高岭石,在 925℃ 时,开始产生硅尖晶石。更高温度时形成硬度大的莫来石,同时还游离出对造纸磨耗值影响极大的方英石(SiO_2)。所以煅烧脱碳温度在 800~850℃ 最合适,形成的偏高岭石既脱除结晶水,使孔隙度增加,同时又保持了片状形态,以满足造工业的要求。质量较好的矿石产品白度可达 90% 以上。另外,实践证明,随着温度的升高,白度也增高。美国有一种称为完全煅烧土,它是在 1100℃ 下煅烧,有时白度可达 95% 以上,这种产品可代替钛白粉,用于需要高白度的各种工业部门。

矿石中的铁、钛矿物同样影响产品的白度,在加工工艺中设备的污染主要也是铁。对此煅烧脱碳后采用化学漂白或高梯度磁选机除铁是可行的、有效的。但工艺复杂了,生产成本相应提高。切实可行的方法是在煅烧工艺中适当加入某种添加剂,使铁、钛矿物转化成对白度无影响的新相,这样简化了流程、降低了成本。

煅烧工艺除脱碳提高白度外,还使高岭土涂料产品提高了一个新档次。因煅烧高岭土涂料具有一系列的优良性能:散射力和遮盖力强,油墨吸附速度快,很适合于高速印刷。据资料表明,煅烧高岭土涂料与普通高岭土相比,油墨吸附力增加 1.3 倍,散射系数增加 1.8 倍,还可代替 60% 以上的价格昂贵的钛白粉。在其它领域应用也颇广。因此煅烧高岭土是一种高档产品,在国外发展很快,特别在美国。

因此煤系高岭土开拓造纸涂料,从矿石性质或产品质量,采用煅烧工艺是必要的,合理的,有效的,先进的。

2、关于细度问题

高岭土造纸涂料要求细度为 $85\% - 2\mu$ 。高档的涂料要达到 $90\% - 2\mu$ 。煤系高岭岩均为硬质块矿,虽然高岭岩硬度较低,在空气中风化后易碎解,但要粉碎至 2 微米难度就大了。一般分三段粉碎:粗碎,超细粉碎,超微细磨。

(1)粗碎:粒度达到 20~30 毫米,采用常的颚式破碎机,锤式破碎机可达此要求。

(2)超细粉碎:细度达 320 目。可采用雷蒙磨,风能粉碎机。进料 20~30 毫米,经一段粉碎产品可达 320 目。其中 2 微米含量 $25\sim 35\%$ 。风能粉碎机靠叶轮的打击和矿粒之间的磨擦、碰撞使矿石粉碎,设备结构简单,价廉,生产能力较低。雷蒙磨主要靠悬辊的研磨为主使矿石粉碎,生产能力较高,结构较复杂,安装高度高,对产品白度有污染,对于同一矿石,雷蒙磨产品白度比风能粉碎机低 $2\sim 4\%$ 。

(3)超微细磨

超微细磨设备有气流粉碎机,砂磨机,搅拌磨。

气流粉碎机属干法设备,主要靠打击、碰撞、磨擦使矿石粉碎,它的产品细度一般达 $60\sim 75\% - 2\mu$,对于造纸涂料的细度要求差距较大。若有先进的风力分级设备与之配套,则是相当有前途的干法生产工艺,但直至目前为止,国内外尚无有效的风力分级机。气流粉碎机处理量较低,能耗高,砂磨机和搅拌磨属湿法超微细磨设备,是靠磨矿介质(陶瓷球、刚玉球、锆球)的研磨使矿石粉碎。二种设备效果差不多,均可达到 2 微米含量达 90% 以上。但从经济上考虑,当细度达到 $90\% - 2\mu$ 时,磨矿时间长,能耗高,球耗高,成本急趋上升,是不合算的。为此采用多段磨矿、多段分级、分级粗砂再磨的工艺是合理的,经济的。最后剩下少量难磨的粗级别物料可作为填料。分级设备一般用高速卧式螺旋离心机,分出的溢流细度可达 $90\% - 2\mu$ 以上。

3、分散与絮凝:

片状高岭石表面由于氧原子的暴露而带负电,而边面由于铝离子和氢氧根离子的暴露而带正电,氢在自然状况下,介质中不加入分散剂,由于静电的斥力和引力,边面的正电与表面的负电相吸,形成很有规律的卡片房架状絮凝结构。在水介质中高岭石絮凝速度很快。使湿法加工工艺中增加了难度。

在超微细磨和分级作业中,为使作业顺利进行,必须加入分散剂,使之完全分散。在脱水作业中,为了提高沉降速度需加絮凝剂,否则脱水作业难以进行。为了使产品的度符合造纸的要求,消除脱水作业的絮凝剂的影响,在干燥作业之前又需加入分散剂,对造纸作业称为“予分散”。因此在湿法工艺中,分散和絮凝是一个十分关键的技术。

分散剂和絮凝剂的选择是很重要的。分散剂必须能消除前一作业的絮凝剂的影响。絮凝剂必须能消除前一个作业的分散剂的影响。否则工艺难以进行。

4、造纸涂料生产工艺

煤系高岭岩由于纯度高,不存在除杂工艺。因此开发造纸涂料的关键技术是煅烧和超微细磨。由这二大技术关键组成的生产工艺,原则上可分为二个技术方案:先磨后烧和先烧后磨。原则工艺见图 1、图 2。

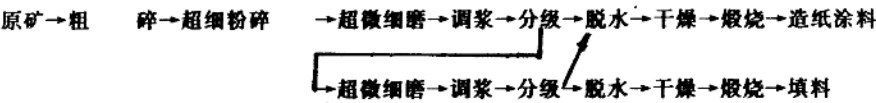


图 1 先磨后烧方案原则工艺流程图

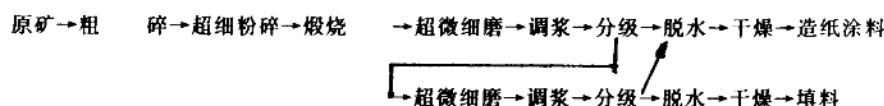


图2 先烧后磨方案原则工艺流程图

图1的工艺流程可获得白度较高的产品,这是因为微米级粒度进行煅烧更完全,作业中铁的污染能在煅烧作业中消除。另一优点是原矿硬度较低,超微细磨中球耗较低。存在问题是经煅烧后微粒的颗粒易粘结,甚至于烧结(当温度超过规定时)使本来已经合格粒度的产品变粗,为保证可靠的粒度要求,往往还需加一段干法超微细磨。另外当温度超标时,气相反应中能游离出方英石(SiO_2),使产品的磨耗值增加。

图2的工艺流程可保证合格的粒度要求,不足之处是煅烧后再磨,硬度稍高,球耗要增加。煅烧作业后的工艺多少有点污染,所以产品白度比图1流程低2~3%。对于矿石质量较好的,其产品白度也可保证90%以上。

(二) 结晶氯化铝和聚合氯化铝的制取

在工艺方面,主要有加压浸出和活化焙烧—常压浸出。前者工艺简单,技术先进,但投资昂贵,操作控制严格。后者工艺较复杂,但投资少,操作简单。所以国内外基本都采用活化焙烧—常压浸出工艺。生产工艺分为三个阶段:

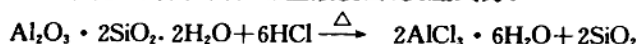
1、矿石的活化焙烧:

高岭石差热曲线可见,在一定温度下产生相变。对于生产氯化铝产品而言,应为偏高岭石,此相易溶出,因此焙烧温度在600~800℃为最佳。超过这一温度,将产生不易溶出的硅尖晶石或莫来石。

焙烧粒度以80目为好。

2、结晶氯化铝:

活化焙烧后的高岭石,加盐酸浸出,反应式为:



浸出条件:盐酸浓度20%,液固比3.5,浸出温度95℃,浸出时间2小时,浸出粒度80目。

Al_2O_3 的浸出率75~80%。浸渣含 Al_2O_3 14%左右。浸出液中 Al_2O_3 浓度100克/升左右。

浸出后经过滤,滤液进行蒸发结晶,析出结晶氯化铝产品。蒸发结晶是在90~105℃低真空中进行(400~500mmH₂O)。

制取的结晶氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)纯度达99%, Fe_2O_3 0.27%,水不溶物没有。质量符合我国部颁标准(MT37~80)。

3、聚合氯化铝的研制:

(1)结晶氯化铝加温、分解,析出一定量的氯化氢气体,变成粉末状碱式氯化铝(聚合铝单体)。

反应式为:



热分解条件:温度35~45℃此时单体失重40~45%。

(2)水解:碱式氯化铝加入一定量的水进行水解,放置一段时间后形成聚合氯化铝。聚合反应式为:



加入水量 50~70% 为最佳,聚合时间为 15~25 分钟。

产品质量:氯化铝聚合度 70~75%, Al_2O_3 含量 20~30%。与国外产品相符合。按上结构式计算,分子量为 1000~2000。

结晶氯化铝的浸出渣含 Al_2O_3 14% 左右。再加入盐酸,同时加入反应助剂,使反应完全,经过滤、洗涤便得到白炭黑产品,它是一种 SiO_2 胶体,用途广泛。

(三)、高岭土的表面改性工艺

高岭土广泛应用于塑料、橡胶、油漆、纤维等行业中的填料,以改善和提高这些有机材料的各种性能。

高岭土在自然状况下,表面带负电,边面带正电,所以高岭石颗粒表面有化学活性点,高岭土粒度越细,其活性点越多,表面能就越高,电凝聚力越强。所以高岭土在各种有机材料中不易分散均匀,不能与有机材料形成牢固的结合,将影响产品质量。为此要对高岭土表面进行改性。

高岭土的性能有多种,如可塑性、吸水膨胀性、离子吸附及交换性、结合性、分散性、表面电性和双电层等。本文仅对高岭土表面的性能进行改性。所谓表面改性,即在其表面包覆一层有机偶联剂,实质是一种化学吸附或化学反应过程,也称局部化学反应。通过偶联剂的包覆,改变了高岭土表面性质。

有机偶联剂是一种有机极性物质,有一部分极性基团与高岭土表面的极性点发生化学反应或化学吸附,形成有机的化学键。偶联剂的另一部分极性基团能与有机材料发生化学反应,也形成了强有力的化学键。偶联剂一头联着高岭土,另一头拉着有机材料,中间起着桥梁作用,使二种性质不同的材料牢固的结合起来,形成新型的复合材料。

高岭土表面改性的常用偶联剂有硅烷系列,钛酸脂系列,以及锆铝酸盐等。其用量一般为高岭石的 0.5~3%,视偶联剂的种类而定。因偶联剂价格高,用量大是多余的,相对成本上升。理想的用量是在高岭土表面上形成网状的单分子层包覆。

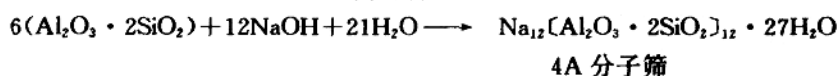
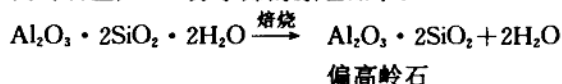
高岭土表面改性的工艺比较简单,首先将有机偶联剂用有机溶剂稀释到一定浓度,稀释剂有乙醇、丙醇等。然后按规定的用量加入到高岭土中,边加边搅拌,或一次加入搅拌也可,在加药过程中用低速搅拌,当药剂加完后调至高速搅拌。搅拌时间一般不超过 30 分钟。所用设备为高速混料机,间断式工作,给料—加药—搅拌—排料。然后再进行第二批料的改性。改性设备生产能力较低,电耗较高。

(四)4A 分子筛的制取

4A 分子筛用氧化物表示的化学式为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 。化学成分为 Al_2O_3 28%, SiO_2 33%, Na_2O 17%。常规生产中以氢氧化铝、水玻璃、碱为原料,用水热合成法生产 4A 分子筛,此法生产成本较高。

高岭石化学式为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其铝硅比与 4A 分子筛一样。加入一定量的碱,则可用水热合成法生产 4A 分子筛。原料来源丰富,生产成本较低,是高岭土开拓应用领域的一个新的突破。

高岭石生产 4A 分子筛的原理如下:



生产工艺为:高岭石→粉碎→焙烧→浸出→老化→晶化→过滤→干燥→4A 分子筛。

制取 4A 分子筛用的高岭石原料,要求高岭石含量在 95% 以上。 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1.6\sim2.4$ 之间。在此范围内硅铝比越小,合成 4A 分子筛的粒度越细,反之,则分子筛粒度粗。一般硅铝比在 1.9~2 最佳。

高岭石焙烧的粒度要求小于 320 目,可用雷蒙磨或风能粉碎机。焙烧温度 650~800℃ 间,此时高岭石脱除结晶水,并发生相变生成活性偏高岭石。

当焙烧温度超过 925℃,固相反应生成硅尖晶石,甚至于莫来石,发生此现象就无法合成 4A 分子筛,所以焙烧温度是至关重要。

浸出是经焙烧后的偏高岭石严格加入按计算好的碱量和水量,在 70℃ 下浸出形成硅铝酸盐凝胶的过程。浸出作业需强烈的搅拌,使矿粒和碱充分的接触,分散均匀,浸出时间 1~1.5 小时,此时物料粘度约 500 厘泊。

晶化作业是硅铝酸盐凝胶结晶成 4A 分子筛晶体的过程。此时搅拌速度要减少,以免破坏晶体。晶化条件为:90℃,3—3.5 小时,物料粘度小于 500 厘泊。

在整个过程中,碱度是十分重要的因素。它控制着硅酸盐阴离子的聚合度和各组分的平衡,以保证反应向生产 4A 分子筛的方向进行。所以碱用量一般要过量,要求碱度($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$)在 28~38 之间。在过滤洗涤中,多余的碱将留在母液中,经蒸发浓缩,检测碱度后,返回浸出作业再用。

产品除干粉外,也可以浆体状出售,称分子筛浆,此时需加水调至一定浓度,并加入稳定剂,防止其沉淀。

干式振动高梯度磁选机用于微粉脱铁的现状及应用研究

中南工业大学 孙仲元

一、概述

在许多工业部门,常需要细而较纯的非金属物料,但这些物料在加工过程常混入铁屑,使产品的纯度降低。我国有贮量丰富的耐火材料、硬质高岭土和长石等,它们除含矿物铁(如赤铁矿、褐铁矿、硫铁矿和硅酸铁等矿物)外,在制粉过程也有铁屑混入,影响产品质量,需要将铁除掉,此外,在铝钒土制粉工业、玻璃工业、磨料工业以及粉煤灰综合利用工业,都需要干法脱铁工艺。

由于物料微细,用一般的磁选机除铁效果很差,必须用干式振动高梯度磁选法(DVHGMS)脱铁,才能取得好效果。

我国非金属工业的发展落后于国外,现在国家已认识到问题的严重性,今后将有一个大发展,非金属工业发展中的关键问题是要求产品超细超纯,为达到超细,必须细磨,而在细磨过程往往有铁混入,使产品纯度降低达不到超纯,为了解决这个问题必须解决干法脱铁问题,而干法脱铁的关键设备就是干式振动高梯度磁选机。

中南工业大学自70年代起即开展湿式高梯度磁选的研究,80年代又开展了干式高梯度磁选的研究,有较好的理论基础和较多的实践经验,可以解决微细物料脱铁问题。

二、干式高梯度磁选的研究现状和应用前景

高梯度磁选是六十年代发展起来的,其特点是能产生很强的磁力,可以有效地脱除微细弱磁性颗粒。它首先在美国用于高岭土提纯,后来用于钢厂废水处理。我国在高岭土脱铁及废水处理方面,也应用了高梯度磁选。

目前多用湿式高梯度磁选。湿选的优点是矿浆易于分散,其缺点是:

(1)干物料需加水调成矿浆;(2)磁选后的产品需经脱水和干燥,在脱水过程中微细物料随水流失严重;(3)某些干法工艺不允许引入湿式作业。

干式高梯度磁选,可以避免湿选的缺点。其特点是:(1)可用于干旱或缺水地区;(2)可省掉产品脱水、干燥过程,减少微粉流失;(3)工艺流程短,生产成本低。干式高梯度磁选,国外在煤脱硫、粉煤灰脱铁等领域进行了较多的研究。国内对粉煤灰、耐火材料和长石的脱铁也进行了干式高梯度磁选的研究,并取得了成果。

(一)国外干式高梯度磁选工艺

1976年美国 Auburn 大学和橡树岭国立实验室(ORNL)首次用干式高梯度磁选进行煤脱硫获得成功。随后对干式高梯度磁选展开了大量的研究。主要有以下几种工艺:

1、重力给矿干式高梯度磁选

重力给矿是最简单的一种给矿方式,它借助于重力作用(或给矿装置振动)使物料落下并通过分选腔。早期的研究结果表明,这种给矿方式的分选效果不好。后来 ORNL 发展了一种辅以低速气流的重力给矿高梯度磁选工艺,进行分级入选的煤粉脱硫的研究。

在场强为 1592KA/m(19900GS),气流速度为 25.4cm/s 的条件下,对于分选 74~147 μ m 粒级的煤粉,脱硫率为 23.6~71.2%,脱灰分率为 60.1~64.7%;而 10~43 μ m 粒级的煤粉,脱硫率只有 9.8~32.4%,脱灰分率只有 13.8~38.2%。可见,这种工艺处理细粒物料的效果不佳,主要原因

是由于微细粒的煤和矿物杂质容易粘结团聚,产生机械混杂,从而严重影响脱硫效率。因此,要求在煤粉进入高梯度磁选机前,脱除那部分细粒级物料($-37\mu\text{m}$ 或 $-10\mu\text{m}$),这需要增加分级设备,使生产流程复杂化。

2、气流携带给矿干式高梯度磁选

该工艺的特点是气流速度高达 $210\sim 252\text{cm/s}$,可以使煤粉充分悬浮在气流之中,形成气—固两相流,通过分选腔使其中的含铁矿物杂质(如黄铁矿)被捕收在磁介质上而脱除掉。

研究结果表明,该工艺同样存在着因细粒粘结团聚而影响脱硫效率问题。为了避免这一不利现象,需控制微细粒级的产生或在磁选之前将其除掉。因此,磨矿细度不宜太细,但这又会出现磨矿细度与单体解离度的矛盾。另外,该工艺存在的另一个问题,是单位聚磁介质捕收磁性颗粒的能力较低,这是因为携带煤分的气流速度很大,使物料在聚磁介质中停留时间太短(低于 0.5 秒)。这样短的接触时间,无疑会减小聚磁介质捕收煤粉中含铁矿物杂质的机会,从而降低脱硫效率,这可从表 1 中的数据得到证实。

从表 1 的数据可以看出,在相近的回收率和处理量的条件下,高速气流携带给矿高梯度磁选比低速气流—重力给矿高梯度磁选所能达到的脱硫及脱灰分率低得多。而后者和湿式高梯度磁选脱硫指标接近,但它的处理能力却比湿式高梯度磁选高 4 倍之多(指对同规格的试验装置而言)。

表 1 干、湿式高梯度磁选用于煤粉(浆)脱硫的试验结果比较

粒度 (μm)	脱硫方式	介质流速 (cm/s)	重量回收率 ($\text{wt}\%$)	热量回收率 ($\text{Br}\%$)	脱硫率($\%$)	脱灰分率 ($\%$)
$-143+74$	低速气流—重力给矿 HGMS	25.4	81.2	94.7	71.2	64.7
	高速气流携带给矿 HGMS	210—251	90.7	97.7	14.2	33.2
	湿式 HGMS	3	76.5	91.7	72.1	72.7
$-74+43$	低速气流—重力给矿 HGMS	25.4	73.6	33.5	56.2	64.7
	高速气流携带给矿 HGMS	210—251	92.8	95.9	14.9	18.9
	湿式 HGMS	3	82.0	90.6	56.6	64.3

3、循环空气流化床给矿干式高梯度磁选

基于以上两种工艺的讨论,有效的煤粉干式高梯度磁选脱硫,脱灰分工艺应包括两部分内容:一是要有一种简单的方法除去物料中的微细粒,以减少微细煤粒与矿物杂质颗粒的粘结团聚;二是要保证物料在分选腔中有足够的停留时间,以增加磁性颗粒的磁化时间,以及与聚磁介质接触的机会。从这两个方面考虑,Auburn 大学和 ORNL 研究出了循环空气流化床给矿高梯度磁选工艺。试验结果表明,其脱硫指标能达到湿式高梯度磁选的水平。

该工艺主要特点是它的分选腔由三部分组成,其横截面积从下到上依次扩大,在中间部分充填聚磁介质(不锈钢板网),具体尺寸见表 2。

表 2 分选腔各段尺寸

	A 段	A—B 段	B 段	B—C 段	C 段
内径(mm)	127	渐扩	88.9	渐扩	19.05
高度(mm)	76.2	76.2	254	101.6	177.8

试验中,煤粉给到磁场外部的流化床内,在整个分选周期内,通以气流并适当控制速度

(17.7cm/s)。首先使微细粒级从流化床中“淘洗”出来,并随气流到分选腔顶部,在那里被收集成顶部精煤;粗中粒级则在中部分选腔内(B段)悬浮循环,有足够的时间跟聚磁介质接触,磁性杂质被捕收而脱除。在分选周期末,减慢气流速度,非磁性精煤则沉降在底部而成底部精煤。74~147 μ m粒级试验结果,脱硫率可达63.16%,脱灰分率可达52.43%。

该工艺仍有以下缺点:一是为了解决微细粒级粘结团聚问题特意设计一种渐扩分选腔,并且不是整个分选腔内都充满聚磁介质。因此,没能充分利用强磁场内的有效空间;二是流化时间太长,一般需要5~10分钟。为此,Auburn大学和美国电力公司(NEPSOC),从1978年开始研究一种新型流化床矿高梯度磁选工艺(简称Auburn/NEPSOC工艺)。它与Auburn/ORNL工艺相比具有下列特点:

- 1、采用新型线性流化床,即分选腔断面面积均匀不变,并且都充满聚磁介质,强化其脱硫效果;
- 2、增加振动吹洗系统,以减轻分选过程中颗粒的机械夹杂,以便于产品顺利排出。

Auburn/NEPSOC工艺可使煤的脱硫率高达55~70%,影响脱硫脱灰分率的主要因素是磁场强度、流体类型、流化时间、气流速度、分选盒内外部结构、磁介质充填率及煤粉特性等。

东京大学的研究人员,研究出一种新型流化床给矿高梯度磁选工艺,分选盒横截面尺寸为24×45mm,总高度为150mm,其断面面积均匀不变,与Auburn/NEPSOC工艺线性流床相似。该工艺主要特点是:

- 1、针对入选煤粉粒度范围大,容易被磁介质机械夹杂的情况,特意对磁介质在分选盒中的排列形式进行了改革,将细钢丝沿垂直于磁场及气流流动的方向均匀排列,可使磁介质的机械夹杂量不到磁捕收量的10%。

- 2、使流化床内的煤粉以低于气流速度的速率反复几次通过聚磁介质(最高达8次),这可以使更多的磁性杂质被捕收,而脱硫效果更佳。

试验结果表明,最佳流化及分选的粒度范围是63~105 μ m,在5次或8次循环后,脱灰分率可达44.4%,煤回收率为74.5%。研究人员认为只要流化状况得到改善,干式高梯度磁选可以达到湿式的指标。

(二)国内干式高梯磁选工艺

中南工业大学矿物工程系在自行安装的试验装置上进行了电厂粉煤灰干式高梯度磁选除铁的研究。从给矿方式看,该工艺与国外的气流携带给矿干式高梯度磁选工艺相类似,气流速度高达3米/秒左右。

该工艺的特点是:在分选盒两端绕有线圈,置于背景磁场中的线圈通上交流电时,受到一个周期性变化的磁力矩作用而产生振动,磁介质也随之振动,从而减轻了矿粒的机械夹杂,提高了分选效果。试验指标见表3

表3 大同电厂粉煤灰除铁指标(%)

产品名称	产率	铁含量(Fe_2O_3)	铁分布率
精煤	60.28	3.69	16.42
磁性产物	39.72	28.52	83.58
原灰	100.00	13.55	100.00

试验结果表明,干式高梯度磁选进行粉煤灰除铁在技术上是可行的,指标已接近于湿选。

到目前为止,干式高梯度磁选的研究国外侧重于煤脱硫和粉煤灰脱铁,国内中南工业大学除做了煤脱硫和粉煤灰脱铁的高梯度磁选研究外,还对高岭土、耐火材料和长石粉等进行了研究,都取

得满意的结果,已经研制了生产型干式高梯度磁选机,用于徐州矿务局煤系硬质高岭土的脱铁。

三、技术路线及设备性能

1、技术路线

当物料较细时,特别是微米级的微细物料,由于它们的表面能很大,很易结成团粒,将铁粒包在其中,这样便很难将铁脱除,即使有一部分铁被除掉,但在磁性铁的产品中会夹杂大量的非磁性物料。因此,第一,在物料进入高梯度磁选机前必须采取措施,使物料充分分散;第二,为了使物料顺利通过分选空间的磁介质,防止堵塞,必须使磁介质振动,解决了这两个问题,就能得到满意的脱铁效果。当生产规模较小时,可采用下列设备。

2、设备性能

(1)规格:分选腔 $\Phi 300 \times 200$

(4)磁场强度 0.5T

(2)物料粒度小于 200~320 目

(5)激磁功率 15KW

(3)处理量:0.2~0.5t/h

四、对某些物料的实验室试验结果

中南工业大学矿物工程系磁选实验室曾对许多类型的物料进行过干式振动高梯度磁选,都取得了较好的结果。现将两种物料的试验结果分述如下:

1、徐州矿务局硬质高岭土干式振动高梯度磁选脱铁试验

硬质高岭土经雷蒙磨磨后,粒度小于 325 目。进入磁选的物料有两种,即 1 号和 2 号高岭土。

1 号高岭土雷蒙磨磨后含 Fe_2O_3 0.6% 左右,经干式振动高梯度磁选一次的脱铁结果为精矿含 Fe_2O_3 0.41%,精矿产率 83.15%;对 2 号高岭土雷蒙磨磨后含 Fe_2O_3 2.15~2.30%,经干式振动高梯度磁选一次脱铁结果为,精矿含 Fe_2O_3 0.83%,精矿产率 86.13%,二次脱铁结果,精矿含 Fe_2O_3 0.72%,精矿产率 78.50%。

2、贵阳耐火材料干式高梯度磁选脱铁试验

此试料是由广西灌阳有色金属矿山机械厂提供,物料粒度为 180~200 目,原料含 Fe_2O_3 1.3~1.5%,经一次干式振动高梯度磁选,精料含 Fe_2O_3 降至 0.69~0.75%,精料产率 85~90%。

五、市场潜力

我国煤系高岭土资源极其丰富,江苏徐州、安徽淮北、河南焦作、山西阳泉以及内蒙和青海等地都蕴藏大量的硬质高岭土,今后我国高岭土资源的开发将由软质高岭土转向硬质高岭土。硬质高岭土含铁、钛都较高,经细磨后又有机铁混入,这些铁、钛杂质均需要用高梯度磁选法除掉。

我国耐火材料,用途广泛,资源丰富,河南、湖南、贵阳以及全国各地都有许多耐火材料厂,普遍的问题也是原料含铁高,且都是干法工艺,因此需要用干式高梯度磁除铁。

我国长石粉产量很大,广东、湖南贮量丰富,要想得到高质量的长石粉,也必须脱铁。

除上述三种原料外,玻璃砂、铝钒土和磨料等微细物料需要脱铁的工艺都要用磁选方法加以解决。

由于这些物料都较细,一般小于 325 目,且都是干法工艺生产,因此,需要制造干式振动高梯度磁选机来解决这些问题。以往由于没研制出有效的干式振动高梯度磁选机及其工艺系统,各企业只用低效率的一般磁选机应付生产,产品质量低;当新型高效干式振动高梯度磁选机制出后,将代替原有大量的低效磁选机,同时,也会有更多的企业购置新型高效的振动高梯度磁选机。因此,它的市场潜力是大的。

参考文献略