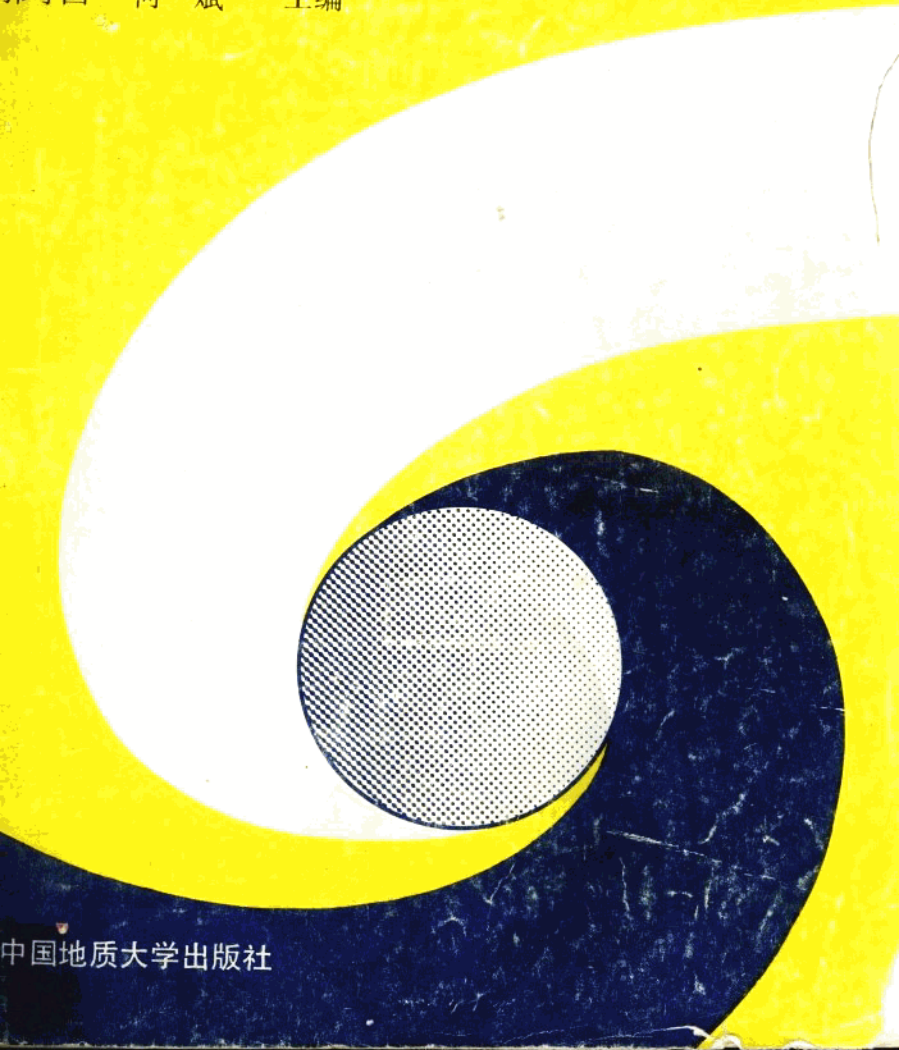


非金属矿产 开发利用

郭守国 何 斌 主编



中国地质大学出版社

非金属矿产开发利用

郭守国 何 斌 主编

中国地质大学出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了三十多种非金属矿产的地质特征、采选工艺、开发利用以及市场信息,读者可以从中了解到每种非金属矿产的性能、应用范围、质量要求、开发利用、产地和供销等方面的知识。本书可供从事非金属矿产勘查、开发和经营管理等生产技术人员使用;也可供外贸、科研、教学工作者以及地质类大学生、培训干部等参考。

非 金 属 矿 产 开 发 利 用

主 编 郭守国 何 斌

责任编辑 袁晓青 邓祥明

中国地质大学出版社出版发行

(武汉市喻家山)

湖北新生印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 18.75 字数 478 千字

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数: 1—3600册

ISBN 7-5625-0476-8/P·138 定价: 5.90元

前 言

非金属矿产在国民经济建设中占有重要地位,应用领域几乎遍及国民经济各部门,我国非金属矿产资源丰富,开发利用前景广阔。近十年来,在国务院和有关部门的领导下,我国逐渐掀起了非金属开发利用的热潮,在非金属矿产的选矿工艺、超细粉碎、精细提纯、改型、改性等深加工及应用研究方面取得了一系列令人瞩目的成果,并取得了明显的经济效益。然而,长期以来人们对非金属矿产重视不够,我国在非金属矿产开发利用上总体水平仍然很低,离世界经济发达国家的差距很大,为了推进我国非金属矿业的发展,加速非金属矿开发利用,并使已开发的应用研究成果尽快地转化为生产力,我们组织编撰了《非金属矿开发利用》一书。

本书分为三十三章,每一章系统地介绍了一种非金属矿的矿物(矿石)特征,工业技术性能、矿床类型、选矿工艺、开发利用和市场信息。本书选材上注重系统性、知识性、实用性和信息性,是目前国内一本矿种较多、内容详细、资料新的非金属矿开发利用参考书,它对地矿系统,非金属矿山企业及科研、教学、贸易等部门具有一定的参考价值。

本书的第一章,第二章由陈平编写;第三、八、九章由邓士安编写;第四、五、十四、十五章由郭守国编写;第六章由王雅玫编写;第七、二十二、二十四章由何斌编写;第十、十三、二十七、三十三章由李毅谦编写;第十一章由阮小燕编写;第十二、二十一章由陆永潮、赵祖辉编写;第十六、二十八章由李可编写;第十七章由李舜贤编写;第十八、二十五章由冯虹编写;第十九、二十六章由马亮编写;第二十、三十、三十一章由鄢志武编写;第二十三、二十九、三十二章由徐四平编写;成勇、周学武、赵艳明、陈云兰、潘桂香也参加了部分编写及文字整理工作,全书由郭守国、何斌进行统编、修改和定稿,本书在编写过程中,得到了中国地质大学、武汉工业大学、中国非金属矿工业公司、地矿部情报室等单位有关专家、教授的指导,另外本书编写参阅了大量公开出版的期刊书籍,部分内部资料和最新研究报告,在此一并致谢!由于编者水平有限,错漏难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

1991年2月

目 录

第一章	✓高岭土	(1)
第二章	✓膨润土	(30)
第三章	✓石墨	(46)
第四章	重晶石	(63)
第五章	萤石	(72)
第六章	滑石	(82)
第七章	蓝晶石族矿物	(94)
第八章	✓硅灰石	(103)
第九章	✓沸石	(119)
第十章	✓石棉	(137)
第十一章	硅藻土	(148)
第十二章	凹凸棒石	(165)
第十三章	累托石	(171)
第十四章	蛭石	(177)
第十五章	叶蜡石	(189)
第十六章	✓石膏	(195)
第十七章	珍珠岩	(204)
第十八章	菱镁矿	(211)
第十九章	云母	(219)
第二十章	伊利石	(229)
第二十一章	海泡石	(233)
第二十二章	透辉岩	(238)
第二十三章	✓石灰石	(241)
第二十四章	天青石	(246)
第二十五章	浮石	(250)
第二十六章	长石	(257)
第二十七章	霞石正长岩	(263)
第二十八章	✓明矾石	(267)
第二十九章	石英岩和石英砂	(271)
第三十章	橄榄岩	(277)
第三十一章	蛇纹石	(280)
第三十二章	✓铝矾土	(285)
第三十三章	白云岩	(290)
参考文献		(294)

第一章 高岭土

一般特征

高岭土 (Kaolin) 是一种白色或具各种色调白色的粘土类岩石, 其主要成分为高岭石族矿物, 以其发现地——我国江西省景德镇东北郊的高岭村而得名。高岭土在我国有着极其悠久的历史。早在公元前三世纪就开始开采, 是世界上最早开采的国家。1769年德国人瑞希霍芬 (Richthofen) 考查了景德镇, 并著文将高岭土音译为“Kaoling”, 后以“Kaolin”作为其英文名称而流传于欧美。

一、高岭土的种类

在不同的地区及不同的工业、商业部门, 高岭土还有各种专用名称, 详见表 1—1。

表 1—1 高岭土种类

种 类	命 名 起 源	矿石特征及地质条件	主 要 产 地
瓷土 (China Clay) 瓷石 (Porcelain Stone)	起源于我国古术语, 最初用于制瓷, 曾被作为高岭土的同义词	由酸性浅成或超浅成脉岩经热液蚀变或风化作用而成。风化带上部呈土状产出者称瓷土, 半风化带较坚硬的块状者称瓷石, 两者之间是逐渐过渡的, 无显著界线	江西景德镇、湖南醴陵、江苏吴县、浙江绍兴、安徽祁门、福建德化等地
球土 (Ball Clay)	源于英国, 是欧美陶瓷工业中的通用名称。相传最初开采时为便于运输把粘土滚成球形而得名	沉积成因, 富含有机质, 极细腻, 具高可塑性, 主要由高岭石组成, 颜色多样, 以黑灰为主, 烧过后, 随杂质含量不同呈白、黄、赭色等	英国康沃尔半岛的德文郡及道赛特
木节土 (Kibushi Clay)	来自于日本文献。据其色调可进一步命名。我国华北有白木节, 紫木节等	产于煤系地层中, 富含有机质, 主要由高岭石族矿物组成, 往往夹有未完全炭化的木片, 其烧成收缩大, 配料中用量过多对提高白度不利	我国华北, 日本
蚌目粘土 (Gaerome Clay)	日文中的汉字商品名称, 因土中含有中粗粒石英, 类似蚌目而得名	首见于日本, 由花岗岩风化经短距离搬运, 故分选不好, 矿物成分以高岭石为主, 其次有石英、云母	湖南、福建、广西、江苏等地
燧石粘土 (Flint Clay)	1986年由库克命名, 是欧洲的商品名称, 因其隐晶质结构, 贝壳状断口, 致密块状, 陆似燧石而得名。沈永和建称“高岭岩”, 山东称“焦宝石”, 山西称“黑砂石”或“砂石”	产于煤层的预底板或夹层中, 是在湖盆地带水条件下, 受到静压力作用, 脱水、固结、石化而成, 多含炭质, 几乎全由高岭石组成, 高岭石晶体呈蠕虫状, 无天然可塑性, 烧后色白, 具高可塑性, 高耐火度, 主要用作耐火材料	山西、湖北、辽宁、山东、安徽、江西等省
耐火粘土 (Refractory Clay)	冶金业使用的术语, 也是一种商业名称, 专指耐火度大于1580℃的沉积型粘土	产于煤系地层, 属沉积成因, 主要矿物为高岭石-伊利石类, 也有部分非高岭质的铝硅土等 (一水软铝石、一水硬铝石、三水铝石等), 按成型时掺砂量多少分为软质 (掺砂量 > 50%) 半软质 (掺砂量 20—50%)、硬质 (不成型) 三种	山东淄博、江苏铜山、赣榆等地

(续表)

高岭石 (Koseki) 陶石 (Toseki)	日本的汉字商品名称。高岭石指蜡状光泽的粘土岩，陶石指基本由绢云母和石英组成的岩石	蜡石为中性火山岩和凝灰岩等蚀变而成，主要矿物为高岭石、地开石，也有以叶蜡石为主的。矿石烧成收缩小，成型性能好，成分稳定，易于配方，是烧制卫生陶瓷和釉面砖的良好原料； 陶石是酸性火山岩热液蚀变而成，高岭石含量少，其为日本传统的制瓷原料	我国华东、东北，朝鲜半岛南部，日本九州及本岛西部
陶土	陶瓷业使用的术语	颜色带黄褐、红紫等色调，成分复杂富含铁质。矿物成分以高岭石为主，其良好的可塑性，可用于制瓷	

二、矿石学特征

高岭土既是一种非金属矿，也是一种粘土岩，故其矿石学特征即为岩石学特征。从外观上看，高岭土可为致密坚硬的块状、土状或疏松状，其化学成分、矿物成分及物理性质等变化均较大。

1. 化学成分

高岭土的化学成分主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 H_2O 。较纯净的高岭土，其化学成分同高岭石族粘土矿物的理论成分相近，因此不少工业部门以化学成分来划分矿石的工业品级，作为鉴别原矿纯度的标准。成分中常含有少量的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 等，这些杂质的存在对高岭土制品或多或少都有影响，属有害杂质。如 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 、 SO_3 ，会使制品的白度及耐火材料的熔点降低，含 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 会降低耐火度，并使瓷坯烧制时变形等。不同成因的矿床，其矿石化学成分不尽相同，据 SiO_2 、 Al_2O_3 的相对含量大致可分为三类，见表1—2。

表1—2 不同成因高岭土矿床矿石主要化学成分特征

类别	成因类型	SiO_2	Al_2O_3
第一类	酸性脉岩、凝灰岩风化成因、蚀变成因、铝英岩	>65%	<24%
第二类	淋滤充填、充填物蚀变和含煤建造沉积型	<50%	>30%
第三类	花岗岩——伟晶岩风化型和碎屑建造沉积型	46—74%	20—36%

有害组分中 Fe_2O_3 、 TiO_2 一般在沉积型矿床中较高，风化型中次之，蚀变型中最少。铁、钛在高岭土中的赋存状态，可通过化学分析、反光显微镜、差热分析、红外吸收光谱分析、电子显微镜和超声波分析等手段查明。通常，在粘粒级中高岭石族矿物晶体中的结构铁占全铁的20—29%，结构钛占全钛的2—11%，其余大部分则呈小于 $0.5\mu\text{m}$ 细粒的赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、胶铁矿 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 、黄铁矿(FeS_2)、金红石(TiO_2)、钛铁矿(FeTiO_3)、锐钛矿(TiO_2)等矿物出现。 Na_2O 、 K_2O 一般在风化型矿床中较多(2—7%)，并随风化程度的增加而增加。 SO_3 一般出现于某些蚀变淋滤成因的高岭土矿床中，含量较高，呈独立矿物黄铁矿、明矾石出现。

2. 矿物成分

高岭土是由粘土矿物和非粘土矿物所组成的。其矿物成分为：粘土矿物主要有高岭

石族矿物（包括高岭石、地开石、珍珠陶土、7 Å埃洛石和10 Å埃洛石）及水云母、蒙脱石等，其中最常见的是高岭石和埃洛石；非粘土矿物主要有石英、长石、云母等碎屑矿物，少量的重矿物及一些自生和次生的矿物，如金红石、磁铁矿、褐（针）铁矿、明矾石、铝土矿等。这些含硫矿物和铁钛矿物均属有害杂质，其达到一定含量就需经选矿剔除。此外，高岭土还常含有机质。

3. 物理特性

高岭土的物理特性主要包括硬度、相对密度、粒度等。

高岭土的硬度较低，为2—3。成分不同的高岭土，其硬度略有差异，如含炭质高者硬度较低，含硅质高者硬度较高。相对密度为2.5—2.65，某些含铁质高者，相对密度可超过2.65。

高岭土的粒度包括矿石的自然粒度（原矿粒度）和经技术加工成产品的细度（工艺粒度），其粒度分布情况直接影响矿石的工艺性能。高岭土大部分属粘粒级（ $<0.003\text{mm}$ ）和粉砂级（ $0.05\text{—}0.005\text{mm}$ ）。一般颗粒越细，可塑性越好，干燥强度越高，烧成时易于烧结，烧后气孔率小，机械强度高。目前，一般把精矿的粒度划定为小于 $44\mu\text{m}$ 。

4. 结构构造

（1）结构 高岭土的常见结构见表1—3。

表1—3 高岭土的常见结构类型

结构类型	特 征
凝胶状结构	颗粒较细、致密，显微镜下观察光性很弱
泥质结构	矿石中小于 0.01mm 的质点占绝大多数
粉砂泥质或砂泥质结构	矿石中含5—50%的砂或粉砂
植物泥质结构	矿石中含有有机质、植物残体等
变余结构	原岩残留结构（如变余凝灰结构或变余斑状结构）

（2）构造 高岭土是呈致密块状、松散土状产出的粘土类岩石，则其相应的构造最常见的即是块状构造、土状构造。此外，皱纹状构造、条纹状构造、角砾状构造、斑点构造等也较为常见。

三、高岭土的矿床类型

高岭土矿床分类，是根据其主要成矿作用，再结合母岩、含矿岩系、含矿空间等成矿地质背景特征进行划分的。我国主要的高岭土矿床可划分为下面五类，见表1—4。

四、高岭土的工艺性能

1. 白度和亮度

白度是高岭土工艺性能的主要参数之一，纯度高的高岭土为白色。高岭土白度分自然白度和煅烧后的白度。对陶瓷原料来说，煅烧后的白度更为重要，煅烧白度越高则质量越好。陶瓷工艺规定烘干 105°C 为自然白度的分级标准，煅烧 1300°C 为煅烧白度的分级标准。白度可用白度计测定。白度计是测量对 $3800\text{—}7000\text{\AA}$ 波长光的反射率的装置。在白度计中，将待测样与标准样（如 BaSO_4 、 MgO 等）的反射率进行对比，即白度值（如白度90即表示相当于标准样反射率的90%）。

亮度是与白度类似的工艺性质，相当于 $4570\text{\AA}$ 波长光照射下的白度。

表 1—4 我国高岭土矿床主要成因类型

成因类型	成矿地质背景	矿石特征	主要产地
风化 残积型	主要由偏酸性的铝硅酸盐岩石(如石英斑岩、花岗斑岩、花岗岩、伟晶岩等)经早期的蚀变作用和后期风化作用叠加而形成,其往往位于台地或山间盆地的残丘上	矿石呈灰白、灰黄、灰绿等色,土状、块状构造。粘土矿物主要为高岭石、埃洛石、水云母,碎屑矿物主要为石英、长石、云母	江西景德镇、湖南醴陵、福建德化
风化 淋积型	产于碳酸盐岩古岩溶蚀蚀面洞穴中,上部为含有有机质或黄铁矿的岩系覆盖,区内无后期火山活动	矿石呈微蓝—洁白色、淡黄色、褐黄杂色等,块状或疏松状构造。矿物成分主要是10Å埃洛石,还有7Å埃洛石、石英等	叙永两河口、庐江火龙山
热液 蚀变型	有两种,一种是产于碳酸盐岩古岩溶蚀蚀面洞穴中,区内后期火山活动强烈,或受轻微的区域变质作用;另一是由晶洞型灰岩蚀变而成,附近火山岩发育,常与叶蜡石矿相伴生	矿石呈灰白、浅红、淡紫等色。致密块状、条带状、角砾碎屑状构造。矿石矿物组成以高岭石为主,次为7Å埃洛石、明矾石、叶蜡石等,有的以地开石为主	苏州阳山、上饶下高州
近代及现代河 湖海湾沉积型	产于河漫滩、湖沼、海湾地段,为附近的花岗岩、凝灰岩受风化形成高岭土矿物经搬运分选及硅铝胶体沉积而成	矿石为白色、灰白、灰黑、灰黄色等,泥状或植物泥状结构,块状构造。矿石矿物以高岭石为主,局部见埃洛石,另有石英、云母等	南安康美、清远源潭
高岭土粘土岩型	产于煤系中,为煤层夹矸或顶底板,有时位煤层附近,也有在煤系下部铝土矿层中呈夹层	矿石呈黑灰色,直至全黑,有时呈棕褐色—灰白色,焙烧后呈雪白色、致密坚硬。矿石矿物以高岭石为主,有时见有埃洛石、地开石,另有石英、长石等碎屑矿物	淄博贾庄、大同地区

高岭土的颜色主要与其所含的金属氧化物或有机质有关。一般含 Fe_2O_3 呈玫瑰红、褐黄色;含 Fe^{2+} 呈淡蓝、淡绿色;含 MnO_2 呈淡褐色;含有机质则呈淡黄、灰、青、黑等色。这些杂质存在,降低了高岭土的自然白度,其中铁、钛矿物还会影响煅烧白度,使瓷器出现色斑或熔疤。

2. 粒度分布

粒度分布是指天然高岭土中的颗粒,在给定的连续的不同粒级(以毫米或微米筛孔的网目表示)范围内所占的比例(以百分含量表示)。高岭土的粒度分布特征对矿石的可选性及工艺应用具有重要意义,其颗粒大小,对其可塑性、泥浆粘度、离子交换量、成型性能、干燥性能、烧成性能均有很大影响。高岭土矿都需要进行技术加工处理,是否易于加工到工艺所要求的细度,已成为评价矿石质量的标准之一。各工业部门对不同用途的高岭土都有具体的粒度和细度要求。如美国对用作涂料的高岭土要求小于 $2\mu\text{m}$ 的含量占90—95%,造纸填料小于 $2\mu\text{m}$ 的占78—80%。

3. 可塑性

高岭土与水结合形成的泥料,在外力作用下能够变形,外力除去后,仍能保持这种变形的性质即为可塑性。可塑性是高岭土在陶瓷坯体中成型工艺的基础,也是主要的工艺技术指标。通常用可塑性指数和可塑性指标来表示可塑性的大小。可塑性指数是指高岭土泥料的液限含水率减去塑限含水率,以百分数表示,即 $W_{\text{塑性指数}} = 100(W_{\text{液性限度}} - W_{\text{塑性限度}})$ 。可塑性指标代表高岭土泥料的成型性能,用可塑仪直接测定泥球受压破碎时的荷重及变形大小可得,以 $\text{kg}\cdot\text{cm}$ 表示,往往可塑性指标越高,其成型性能越好。高岭土的可塑性可分为四级,见表1—5。

表 1—5 高岭土可塑性等级

可塑性强度	可塑性指数	可塑性指标
强可塑性	>15	3.6
中可塑性	7—15	2.5—3.6
弱可塑性	1—7	<2.5
非可塑性	<1	

抗折强度来判断其高低,掺入的砂越多,则说明这种高岭土结合能力就越强。通常凡可塑性强的的高岭土结合能力也强。

5. 粘性和触变性

粘性是指流体内部由于内摩擦作用而阻碍其相对流动的一种特征,以粘度来表示其大小(作用于1单位面积的内摩擦力),单位是 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。粘度的测定,一般采用旋转粘度计,以在含70%固含量的高岭土泥浆中的转速来衡量。在生产工艺中,粘度具有重要意义,它不仅是陶瓷工业的重要参数,对造纸工业影响也很大。据资料表明,国外用高岭土作涂料,在低速涂布时要求粘度约 $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$,高速涂布时要求小于 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

触变性指已经稠化成凝胶状不再流动的泥浆受力后变为流体,静止后又逐渐稠化成原状的特性。以厚化系数表示其大小,采用流出粘度计和毛细管粘度计测定。

粘性和触变性与泥浆中矿物成分、粒度及阳离子类型有关,一般,蒙脱石含量多的,颗粒细的,交换性阳离子以钠为主的,其粘度和厚化系数高。因此工艺上常用添加可塑性强的粘土、提高细度等方法提高其粘性和触变性,用增加稀释电解质和水分等方法降低之。

6. 干燥性能

干燥性能指高岭土泥料在干燥过程中的性能。包括干燥收缩、干燥强度和干燥灵敏度等。

干燥收缩指高岭土泥料在失水干燥后产生的收缩。高岭土泥料一般在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 至多不超过 110°C 温度下就发生脱水而干燥,因水分排出,颗粒距离缩短,试样的长度和体积就要发生收缩。干燥收缩分线收缩和体收缩,以高岭土泥料干燥至恒重后长度及体积变化的百分数表示。高岭土的干燥线收缩一般在 $3\sim 10\%$ 。粒度越细,比表面积越大,可塑性越好,干燥收缩越大。同一类型的高岭土,因掺合水的不同,其收缩也不同,多者,收缩大。在陶瓷工艺中,干燥收缩过大,坯体容易发生变形或开裂。

干燥强度指泥料干燥至恒重后的抗折强度。

干燥灵敏度指坯体干燥时,可能产生变形和开裂倾向的难易程度。灵敏度大,在干燥过程中容易变形和开裂。一般干燥灵敏度高的高岭土(干燥灵敏度系数 $K>2$)容易形成缺陷;低者(干燥灵敏度系数 $K<1$)在干燥中比较安全。

7. 烧结性

烧结性是指将成型的固体粉状高岭土坯体加热至接近其熔点(一般超过 1000°C)时,物质自发地充填粒间空隙而致密化的性能。气孔率下降到最低值,密度达到最大值的状态,称为烧结状态,相应的温度称为烧结温度。继续加热时,试样中的液相不断增加,试样开始变形,此时温度即称转化温度。烧结温度与转化温度的间隔称烧结范围。烧结温度和烧结范围在陶瓷工业中是决定坯料配方、选择窑炉类型的重要参数。试料以烧结温度低、烧结

4. 结合性

结合性指高岭土与非塑性原料相结合形成可塑性泥团并具有一定干燥强度的性能。结合能力的测定,是在高岭土中加入标准石英砂(其质量组成 $0.25\sim 0.15\text{mm}$ 粒级占70%, $0.15\sim 0.09\text{mm}$ 粒级占30%),以其仍能保持可塑泥团时的最高含砂量及干燥后的

范围宽(100—150℃)为宜,工艺上可以用掺配助熔原料及将不同类型的高岭土按比例掺配的方法控制烧结温度及烧结范围。

8. 烧成收缩

烧成收缩性是指已干燥的高岭土坯料在烧成过程中,发生一系列物理化学变化(脱水作用、分解作用、生成莫来石,易熔杂质熔化成玻璃相充填于质点间的空隙等),而导致制品收缩的性能,也分为线收缩和体收缩两种。同干燥收缩一样,烧成收缩太大,容易导致坯体开裂。另外,焙烧时,坯料中若混有大量的石英,它将发生晶型转化(三方→六方),使其体积膨胀,也会产生反收缩。

9. 耐火性

耐火性是指高岭土抵抗高温不致熔化的能力。在高温作业下发生软化并开始熔融时温度称耐火度。其可采用标准测温锥或高温显微镜直接测定,也可用M.A.别兹别洛道夫经验公式进行计算。

$$\text{耐火度 } t(^{\circ}\text{C}) = \frac{360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}}{0.228}$$

式中: Al_2O_3 为 SiO_2 和 Al_2O_3 分析结果之和为100时其中 Al_2O_3 所占的质量百分比; R_2O 为 SiO_2 和 Al_2O_3 分析结果之和为100时其它氧化物所占的质量百分比。

通过此公式计算耐火度的误差在50℃以内。

耐火度与高岭土的化学组成有关,纯的高岭土的耐火度一般在1700℃左右,当水云母、长石含量多,钾、钠、铁含量高时,耐火度降低,高岭土的耐火度最低不小于1500℃。工业部门规定耐火材料的 R_2O 含量小于1.5—2%, Fe_2O_3 小于3%。

10. 悬浮性和分散性

悬浮性和分散性指高岭土分散于水中难于沉淀的性能。又称反絮凝性。一般粒度越细小,悬浮性就越好。用于搪瓷工业的高岭土要求有良好的悬浮性。一般据分散于水中的样品经一定时间的沉降速度来确定其悬浮性能的好坏。

11. 可选性

可选性是指高岭土矿石经手工挑选,机械加工和化学处理,以除去有害杂质,使质量达到工业要求的性能。高岭土的可选性取决于有害杂质的矿物成分、赋存状态、颗粒大小等。石英、长石、云母、铁、钛矿物等均属有害杂质。高岭土选矿主要包括除砂、除铁、除硫等项目,具体方法将在选矿一节中予以介绍。

12. 离子吸附性及交换性

高岭土具有从周围介质中吸附各种离子及杂质的性能,并且在溶液中具较弱的离子交换性质。这些性能的优劣主要取决于高岭土的主要矿物成分,见表1—6。

表1—6 不同类型高岭土的阳离子交换容量

矿物成分特点	阳离子交换容量
高岭石为主	2—5me/100g
埃洛石为主	13me/100g
含有机质(球土)	10—120me/100g

13. 化学稳定性

高岭土具强的耐酸性能,但其耐碱性能差。利用这一性质可用它合成分子筛。

14. 电绝缘性

优质高岭土具有良好的电绝缘性,利用这一性质可用之制作高频瓷、无线电瓷。电

绝缘性能的高低可以用它的抗电击穿能力来衡量。

选矿及深加工工艺

高岭土选矿是对高岭土矿石进行机械加工、化学处理和手工挑选的过程。

高岭土选矿分干法和湿法两大类。干法选矿程序比较简单，包括破碎→干燥→磨细（破碎）→空气浮选（气力分级）→包装。这种方法运用范围窄，一般用于生产质量较差的产品或者处理白度高、含砂量低、粒度分布适宜的易选原矿。这种方法生产成本较低。湿选处理的加工程序是：备料→破碎→分散→除砂→分级→漂白（除Fe、Ti）→浓缩→过滤→干燥→粉化→包装。国外多采用此法，目前国际上选矿水平较高的国家是美、英、苏等国。图1—1所示美国某选矿厂高岭土选矿工艺图，标明了湿法处理高岭土的加工步骤及各加工步骤所采用的几种仪器设备。

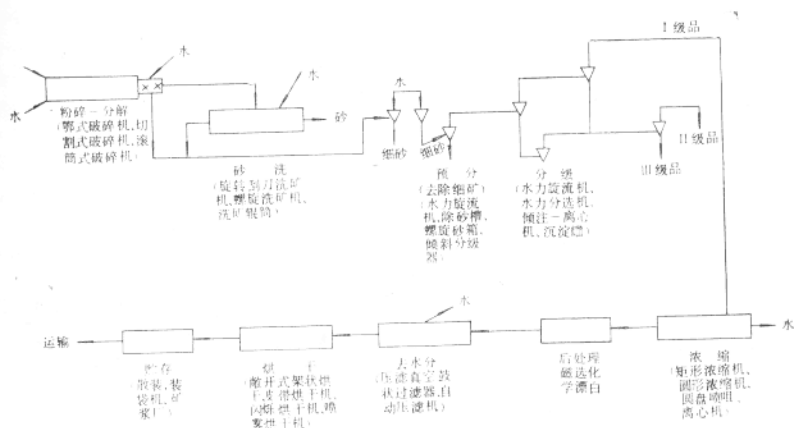


图1—1 美国某选矿厂湿法处理高岭土工艺流程图

我国小型矿山使用水力淘洗，经破碎、搅拌、除砂、沉淀、脱水后送陶瓷厂精选。有些大、中型矿山用人工手选后运往选矿厂集中，经除砂→分级（精选）→漂白（除Fe、Ti）→脱水（干燥）→磨粉后，生产出优质高岭土产品。图1—2为我国苏州的中国高岭土公司刮刀涂布级高岭土选矿工艺流程图。该公司与山东造纸厂合作多年，终于试验研究出刮刀涂布级高岭土，为涂布纸工业提纯高岭土原料开辟了一条新路。

下面详细介绍高岭土湿选和深加工处理工艺。

一、泥料的分散

在高岭土湿选工艺中首先将原矿制成泥浆，使矿物以颗粒状单体形态在水中解离，颗粒大小以微米为单位，甚至于更小。为了使高岭土族矿物与杂质矿物（如石英、长石、云母、黄铁矿、钛铁矿等）分离，就必须使粘土颗粒分成细、中、粗三个粒级。高岭土颗粒界面上带着相反电荷，颗粒之间相互吸引产生絮凝呈絮团状，这样就需添加适当的分散剂，使之电

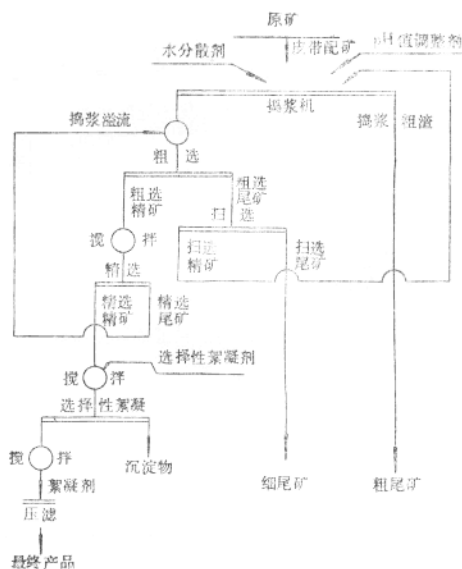


图 1—2 刮刀涂布级高岭土选矿工艺流程示意图

离后附在带电荷的高岭土表面，使其具相同的电荷而相互排斥，此时泥浆便具有流动性（矿浆的浓度一般为 5—14%）。矿浆中的矿物颗粒只有达到充分分散，才能有效地进行分级和选别。一般粘土悬浮液呈现中性—碱性（ $\text{pH} = 8$ 时），便显示稳定的分散状态。常用的分散剂有如下几种：

调整 OH^- ：氢氧化钠（ NaOH ）、碳酸钠（ Na_2CO_3 ）

沉淀 Ca^{2+} ：草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

络合 Al^{3+} 、 Fe^{3+} ：柠檬酸钠（ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）

络合多价金属离子：水玻璃 $[\text{Na}_2\text{O}(1.6—4)\text{SiO}_2]$ 、焦磷酸钠（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、六聚偏磷酸钠 $[(\text{NaPO}_3)_6]$

二、除砂

湿法除砂，即主要去掉石英、长石、云母等碎屑矿物和岩屑等较粗粒的杂质，同时也可除去部分铁钛矿物。常用耙式浮槽式分级机、螺旋式分级机、水力旋流器和振动筛等进行。我国小矿山多采用天然沉淀除砂，再进入沉淀池浓缩、经陈腐脱水干燥后生产出砖块状的高岭土坯子。这种产品一般用于陶瓷工业。在机械化选矿厂，则先用单轴捣浆机除去部分粗砂，而后再进入水力旋流器或振动筛等进一步除砂。据报道，目前国外有一种用于除砂的新型设备——工业型叶轮机（西德产），经过工业考核，其可以取代现有生产所用的螺旋分级机和振动筛的生产工艺，图 1—3 为其工艺流程示意图。这种设备装配有数个安有锥形槽的筛斗杓，当斗杓经沉淀池提升到液面时，各斗杓底部的箱体结构会产生自吸负压区，这种负压

区使得高岭土砂浆顺利过筛并隔除砾砂。该机为连续卸料，设备成本也较现有设备的低。

三、分级

目前我国生产高档产品，特别是涂料级高岭土产品，主要采用分级方法。在造纸涂料加工过程中， $2\mu\text{m}$ 粒级含量一直作为工作指标的控制点，要求粒度尽量均匀，既要小于 $2\mu\text{m}$ ，又要防止研磨时发生过粉碎，因此必须分级。所谓分级就是利用矿物颗粒的大



图1—3 工业型构轮机除砂工艺流程示意图

小或密度的差别来分离矿物，若组成矿浆的矿物粒度相差大，则一般用筛网分级；若相近，则据其密度差别进行选别。常用的分级设备有水簸、水力旋流器、离心机等。

高岭土深加工工艺中的超细分级，在国外多采用卧式螺旋离心机，一般结构的卧式螺旋离心机在处理过程中，由于螺旋的搅动，中粗颗粒很难沉降，而随淤浆带走，同时又夹带着相当部分的细颗粒由螺旋推送到出渣口排出，这样使得分级效果不好。目前国外较先进的完善的粒子分级装置首推美国所产的专利离心机。图1—4为该装置示意图。如图：为使矿浆中粗粒子分出来，将转鼓分成两种液区，以挡板6为分界，左面是第一液池区，也称“高速区”，右面是第二液池区，也称“低速区”。料浆从进料管1通过出料孔3进入转鼓的液池内。矿浆在螺旋通道内高速流动。在离心力作用下，粗粒子沉降在鼓壁上，借螺旋5推送到转鼓小端的出渣口2排出。去除了粗粒子的矿浆从挡板8与转壁之间的环形通道流入第二液池区。挡板6的一部分浸泡在液池中，带有中、细粒子的矿浆通过环形通道后，因流通面积突然增加15倍，故流速大大降低。第二液池区采用带状螺旋器，其对矿浆的搅动小，这样中等粒子便沉降下来，由带状螺旋将沉渣反向输送到高速区，与已沉降的大粒子一并输送到出渣口2排出。带状螺旋7沉浸在矿浆内，其结果见剖面I—I。螺旋的外缘与转鼓保持一定的间隙，由幅条9支承在螺旋筒8上。要想提高中等粒子在低速区的沉降效果，可采用的方法一是可进一步降低料浆的流速，再是可增加低速区的长度和粒子沉降时间，相应减小高速区的螺旋通道长度，但这里注意须保证粗粒子都能沉降在高速区。

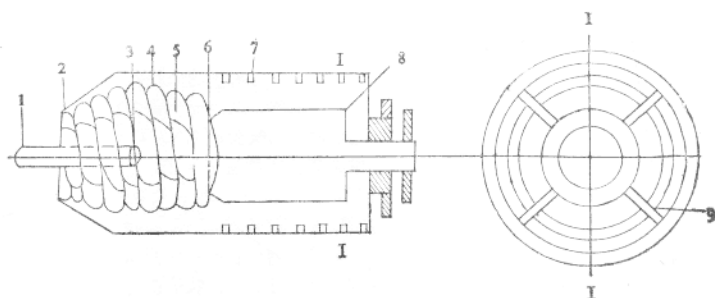


图1—4 超细粒子分级用卧式螺旋离心机

1. 进料管 2. 出渣口 3. 孔 4. 转鼓 5. 螺旋 6. 挡板 7. 带状螺旋 8. 螺旋筒体 9. 幅条

四. 磁选除铁

几乎所有的高岭土原矿都含有少量（一般为0.5—3%）的铁矿物，主要有铁的氧化物、钛铁矿、菱铁矿、黄铁矿、云母、电气石等。这些着色杂质通常具有弱磁性，这样即可用磁选方法除去这些有害杂质。磁选是利用矿物的磁性差别而在磁场中分离矿物颗粒的一种方法，对除去磁铁矿和钛铁矿等高磁性矿物或加工过程中混入的铁屑等较为有效。对于弱磁性矿物，一种方法可以先进行焙烧，待其转变成强磁性氧化铁后再进行磁选分离；再一种方法就是采用高梯度强磁场磁选法。

1. 高梯度强磁场磁选法

这种方法有两大特点，一是具有能产生高磁场强度（ 10^7 高斯/cm数量级）的聚磁介质（一般为钢毛），二是有先进的螺丝管磁体结构，高梯度磁分离技术对于脱除有用矿物中弱磁性微细颗粒甚至胶体颗粒十分有效。图1—5为高梯度磁分离示意图。

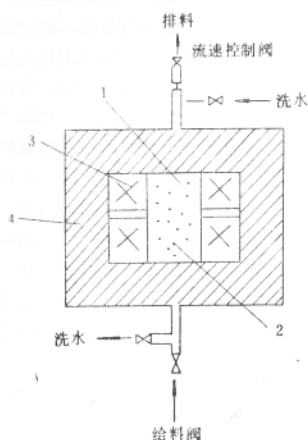


图1—5 高梯度磁分离示意图

1—分选箱 2—钢毛介质 3—线圈 4—包铁磁壳

工作时先接通电源，线圈便产生磁场，钢毛即被磁化。接着打开给料阀、排料阀和流速控制阀，矿浆进入分选箱通过钢毛后，磁化物质即被截留，其余料浆通过排料阀排出。再关闭给料阀和排料阀，打开冲洗阀，冲洗夹在钢毛上的非磁性料浆，再切断电源，冲洗出磁性物质。整个过程按程序控制自动完成。在磁选过程中要求悬浮分散的高岭土矿浆在磁选机中流速要低，且与捕集器最大限度相接触以便捕收弱磁性颗粒，一般平均流速为16cm/s，矿粒的磁化时间为30—120s，磁场强度可高达1.8—2.2T。这种方法优点是工序简单、产量高、成本低、无污染，能借助于调整磁分离操作参数来生产不同档次的产品，并可按需要控制生产成本，是一种效果好、适应性强的技术，具有较好的社会效益和经济效益。早在70年代美国就有不少厂家用此项技术全部或部分取代浮选、化学漂白等传统提纯高岭土的方法。美国佐治亚中部地区的一些高岭土公司已将高梯度磁选作为标准的处理工艺。缺点是设备投资高、耗电大。表1—7为不同产地的高岭土用PEM-5型高磁机除铁、钛试验的结果。

从表中数据可以看出，高磁机选矿中，有害杂质钛比铁易于除去。

2. 超导磁选

随着高岭土矿体不断开采，高岭土原矿的质量逐渐降低，赋存于高岭土中的铁钛矿物的粒度也越来越小，高梯度磁选机也无法将几个微米下的弱顺磁性矿物分离出来。据报道，目前国外已有10多个国家正从事用超导磁选机对高岭土进行除铁、钛的研究，超导磁选机由三个主体部件组成。一是超导磁体，它是由铌钛线或铌锡线绕制而成；二是超低温致冷系统，用液氮、液氮致冷，使铌钛或铌锡磁体在4.2K下达到磁体无直流电阻的超导状态；三是分选管道或分选装置，使要分选的矿粒或矿浆在超导磁场中将磁性矿物与非磁性矿物分开。超

表 1—7 不同产地高岭土用PEM-5型高磁机磁选结果

	原 矿			磁 选 后			背景场强 (T)	磁 化 时 间 (min)
	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	白 度	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	白 度		
美加州 (1)	0.58	1.1	73	0.47	0.3	82	2	2
美加州 (2)	2.3	1.9	49	0.5	0.4	79		4
美加州 (3)	2		50	0.5		64		4
来阳高岭土	0.65	1	64	0.36	0.3	71—74		
湘罗高岭土	1.68	0.54		0.74	0.14			

超导磁选机根据有无介质及其所产生的梯度不同可分为开梯度超导磁选机和高梯度超导磁选机两种，高岭土比较适合于用后种，这种磁选机可处理几个微米或亚微米级别的极弱的顺磁场矿物。超导磁选机能长期运转，与常规磁选机相比，降低电耗80—90%，仅此一项每年可节约15万美元，其占地面积为原来的34%，质量为原有的47%；另外，其还具有快速激磁和退磁能力，可使设备减少分选、退磁和冲洗杂物所需的时间，从而大大提高了矿物的处理量。该设备处理能力为6 t/h。

五、浮选

浮选法提纯高岭土应用十分广泛，目前工艺和设备也在不断改进、更新，使得高岭土精矿获得更高的白度，而满足工业需要。

因高岭土原矿所含的杂质不同，所采用的浮选方法、药剂和设备也不一样。常用的有泡沫浮选、背负浮选、双液层浮选和选择性絮凝浮选等。泡沫浮选对处理几微米以下的矿物，特别是一些难选的矿物效果不大，现一般不常用。

1. 超细粒浮选法

超细粒浮选（又称背负浮选）能处理100%小于3μm，其中48%小于0.5μm的矿物（如锐钛矿、石英砂、电气石和氧化铁等），是选别微细粒矿物极为有效的工艺之一。该法是采用油酸（塔尔油、燃料油）作捕收剂，松油作起泡剂，可溶性的碱土金属盐（石油磺酸钙）作助选剂，用氢氧化铵调整pH值（一般pH=9左右），采用—325目的方解石、石英、硅石、萤石、重晶石等作载体，用来捕集要分选的微细矿物杂质，这种方法的实质是用载体增大矿物与气泡的碰撞率和接触面，在浮选过程中，吸附捕收剂的载体背负着杂质颗粒上升到泡沫层，而随泡沫溢流排出，高岭土为底流产品，这样便达到分离的目的。一般情况下，载体矿物粒度的减小，搅拌强度的提高，能显著提高载体矿物与微细欲浮矿粒的碰撞速率，对提高分选指标非常有利，另外对载体矿物预先进行疏水化处理是提高铁脱除率的一项必不可少的措施。

超细粒浮选的优点是可采用普通设备和浮选药剂，分选效果好，一般能除去70%的铁钛杂质，白度可达90以上。缺点是工艺流程复杂。

2. 双液层浮选法

双液层浮选法是在超细粒浮选的基础上发展而来的，这种方法是先在高岭土矿浆中加入分散剂，调整pH在5—11范围之间，再加入能选择性地捕集其中一种矿物的阳离子捕集剂和四氯化碳，然后用有机液调和，矿浆在pH=8—12时，乳化而形成高岭土—水层和杂质—有机液层两种液体层，最后将前者分离出来，并回收纯的高岭土。这种方法的特点

是不使用矿物载体,而用能捕集杂质的憎水性捕集剂和非极性的有机液处理矿浆,浮选过程可在水力旋流器或重力沉淀池中进行,分选前须调整矿浆的固含量并加入适当的分散剂,以得到最佳的分选效果。英国高岭土公司(ECC公司)采用此法进行分离高岭土中电气石等杂质的研究,其在粘土矿浆中添加硅酸钠和碱作分散剂,以工业煤油作调和剂,脂肪酸作捕集剂,搅拌混合后静置,两液分层,纯净的高岭土从液相回收,电气石从油相回收。使用过的调和剂(工业煤油),清除杂质后可重复使用。这种方法的缺点成本较高。

3. 选择性絮凝浮选法

此法是使用一种阴离子絮凝剂使高岭土沉淀,其它矿物留在悬浮液中,静置10分钟后倒出悬浮液,将絮凝物在清水中搅拌成悬浮液后再进一步分离。也可使分散于高岭土矿浆中的杂质絮凝,高岭土呈分散状态,用虹吸或倾析法,使高岭土矿浆与絮凝杂质分离。这种方法是近20年来发展起来的被认为是细粒选矿中更有前途的有效工艺之一,美、苏、英、西德、捷克等国均采用了这种工艺,使得高岭土的分选能力和选矿回收率均有所提高。

我国在70年代末开始进行高岭土选择性絮凝浮选的研究,主要是除明矾石,并取得了一定的成果。试验中采用水玻璃作分散剂,水解的聚丙烯酰胺作絮凝剂,加 Ca^{2+} 活化矿浆,结果矿石脱硫率可达65.72%。试验中矿浆浓度为 $16 \times 10 \text{ ppm}$,絮凝剂聚丙烯酰胺水解度为70%,沉降时间为180min, $\text{pH} = 9.5 - 10$,水玻璃用量为400ppm时效果最佳。图1—6便显示出这种效果。在矿浆中添加 Ca^{2+} 可使高岭土和明矾石产生不同的絮凝效果,明矾石絮凝明显活化,当 CaCl_2 达40ppm时,明矾石絮凝回收率可达92%。

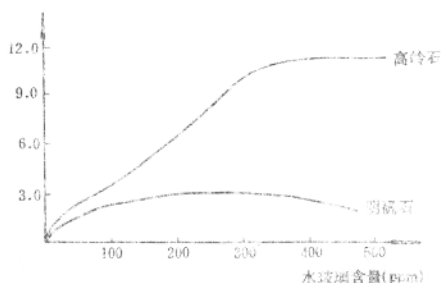


图1—6 分散性能与水玻璃用量的关系
矿浆浓度 $16 \times 10 \text{ ppm}$, 沉降时间180min

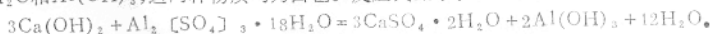
六、漂白

用作颜料、填料和涂料的高岭土,其白度和亮度的高低直接影响其价值的高低。所谓的漂白即是采用不同手段使高岭土的白度增高。具体方法有磁选漂白、浮选漂白、化学漂白等。磁选漂白与浮选漂白已在前面介绍过,这里着重介绍着色漂白和化学漂白。

1. 着色漂白

着色漂白是指在高岭土中加入适量的白色药剂,经过充分搅拌后,白色药剂覆盖在高岭土表面,从而大大提高高岭土的白度。着色漂白所使用的

的药剂有: TiO_2 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等。捷克漂白专家在这项工艺研究上有突破性的进展,目前正致力于工业应用的试验。其研究结果表明:以 TiO_2 作覆着剂漂白效果最佳, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 最差。但 TiO_2 价格昂贵,所以建议使用价格低廉的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 CaCO_3 ,也可采用其它药剂通过它们之间反应而得到上述药剂,然后再进行搅拌漂白。例如可以采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,二者反应后生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,这两种物质均为白色。反应式如下:



这项工艺中值得注意的是白色药剂的细度及所用的搅拌设备,药剂的细度不足或搅拌速