

高岭土深加工研究方向及其纳米化探讨

韩炜¹, 陈敬中¹, 严春杰¹, 黄辉宇², 陈洁渝¹, 谌祺¹

(1. 中国地质大学, 湖北 武汉 430074;

2. 福建省珠宝首饰进出口公司, 福建 福州 350011)

摘要: 阐述了我国高岭土的应用以及深加工技术的现状, 并结合纳米基础理论和技术对未来高岭土深加工的研究方向进行了探讨, 同时对高岭土纳米化的前景与技术做了简要的介绍和预测。

关键词: 高岭土; 深加工; 纳米; 超细

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2003)04-0027-05

高岭土是一种重要的非金属矿物, 具有极其广泛的应用领域。我国优质高岭土的储量为 4.6 亿 t, 占世界储量的 3.8%, 居第九位^[1]。目前我国高岭土产品种类很多, 但高档产品只占有相当少的比例, 每年仍需从国外进口大量的高档高岭土。在国内对高档高岭土需求日益增长的情况下, 提高国内高岭土产品的档次, 加快高岭土深加工技术的发展就成了当务之急。下面就针对我国的情况对高岭土深加工的发展方向进行一些深入的探讨。

1 高岭土的应用现状

目前国内外高岭土产品以其白度高、晶形好、孔隙率大、容重小、化学稳定性和绝缘性好、遮盖力强等特性广泛用于油漆、涂料、造纸、橡胶、塑料、电缆、陶瓷、搪瓷、耐火材料、纺织、水泥、汽车、化学、环保、农业等领域。

我国高岭土产品主要以中低档为主, 目前陶瓷工业的高岭土用量仍居首位, 主要生产日用陶瓷、建筑卫生陶瓷、电瓷等。其次是耐火材料的高岭土用量, 主要用于冶金、机

械、建材、化工工业。橡胶、塑料工业应用高岭土近年来发展逐渐加快, 特别是某些橡胶工业(如医用橡胶——丁基胶塞)对高岭土的需求量大大增加。油漆、搪瓷、化妆品等工业对高岭土的需求量较少。水泥、石油化工、农业等也用一定量的高岭土, 但十分有限。

与国外不同, 我国高档高岭土产品仅占高岭土产品总量的 20% 左右, 主要用于造纸、高档油漆和汽车工业, 以及部分取代钛白粉等。

2 深加工技术现状

高岭土产品的质量主要体现在三个方面, 即纯度、白度和细度。其深加工技术也主要围绕着这三个要素而展开。

2.1 增白(提纯)技术

高岭土白度降低主要是由于其所含的杂质引起的, 而这些杂质可分为三类。第一类是高岭石中所含的有机质(碳质), 它会把高岭土染成灰—黑色。第二类是色素元素, 如 Fe、Ti、V、Cr、Cu、Mn 等, 其中主要是 Fe、Ti 对高岭土的白度影响较大, 它们的赋存形式一般为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、FeO、 FeSO_4 、 FeCO_3 、

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeS_2 、 TiO_2 等。第三类为暗色矿物,如黑云母、绿泥石等。这三类杂质中,有机质、Fe、Ti 是影响高岭土白度的主要杂质,因此必须去除这些杂质才能提高高岭土的白度^[2]。

目前高岭土的增白(除杂、提纯)方法主要分为三类,即物理法、化学法和煅烧增白。

2.1.1 物理法

(1)水选法:把高岭土制成泥浆,并加入分散剂使其充分分散,放置一段时间,这样浆体中较大的颗粒就会沉淀下来,然后废弃底部沉淀物,再处理上部较纯的浆体。此法主要除去石英、长石、云母等碎屑矿物以及较粗粒的杂质,同时可除去部分 Fe、Ti 杂质,以提高白度。

(2)磁选法:利用磁性差别来分离高岭土中具有磁性的含铁矿物,如含铁氧化物、菱铁矿、黄铁矿等。一般工业上采用高梯度磁选机对高岭土进行除铁。

(3)浮选法:通过一定的化学药剂、设备和工艺流程,在浆液中使高岭土与杂质分离,以达到除杂的目的。

2.1.2 化学法

(1)酸浸法:用酸溶液(稀盐酸、稀硫酸)处理高岭土,使其中的杂质转变为可溶化合物经冲洗与高岭土分离。此法可除去高岭土中以浸染状赋存的含铁矿物,很难除去含铁矿物。其效果与酸的用量、温度有关。

(2)还原法:通过在高岭土中加入还原剂(连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸锌),在酸性条件下(pH 为 2~4)漂白一段时间,从而把高岭土中的 Fe^{3+} 还原为可溶的 Fe^{2+} ,削弱了 Fe^{3+} 的呈色能力,通过水洗除去 Fe^{2+} ,从而达到漂白的目的。

(3)氧化法:把高岭土中不溶于酸的铁矿物(如 FeS_2)氧化成可溶性的铁盐、亚铁盐用水冲洗去除。同时氧化有机质,使其变成易被洗去的无色氧化物。此法对细粒黄铁矿染色的高岭土增白效果较好,对氧化铁含量高的

高岭土增白效果不明显。

(4)氧化还原法:先在高岭土中加入氧化剂,使主要的着色杂质反应褪色,再加还原剂使 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,达到增白的目的。其效果比单纯的氧化或还原法要好,但工艺较复杂。

2.1.3 煅烧增白

高温煅烧不仅能有效地除去高岭土中的有机质(碳质),而且可以通过还原反应使染色铁质被还原(调节炉内为还原气氛、加还原剂),或者在 1300℃ 下,使高岭土的物相发生彻底的变化,铁进入新生成的莫来石或尖晶石中,从而达到增白的目的。

(1)屏蔽法:在高岭土中加入一定量的化学试剂(如 NaCl 等),煅烧至 900℃ 恒温 5h,此时 NaCl 会在偏高岭石(高岭石脱羟基后)表面形成固溶体,部分屏蔽染色杂质,达到增白的目的^[3]。

(2)氯化焙烧法:是将高岭土在一定的氣氛下煅烧时,通入氯气或添加固体氯化剂进行化学反应,使高岭土中的铁、钛杂质生成气相或凝聚相的氯化物及络合物而逸出,从而提高白度^[4]。一般氯化焙烧法是在还原气氛下进行的,工业上用固体氯化剂较为经济。

煅烧增白同煅烧设备有着密切的关系,如煅烧窑炉温度控制性能的好坏、煅烧均匀性等都会对高岭土的白度产生很大的影响。目前国内用于生产的煅烧窑大体上可分为静态和动态二种,前者如隧道窑、倒焰窑、梭式窑等,基本上是传统的陶瓷窑炉;后者如回转窑、立式煅烧炉、管壳式煅烧炉、流态化燃烧炉。对于隧道窑、倒焰窑、梭式窑等静态煅烧窑来说,存在物料受温不均匀从而导致产品白度因位置不同而不同的致命缺点,此外,劳动强度较大、产量低、单位产品能耗也较高;动态煅烧窑克服了物料受温不均匀的特点,但其通病是产量低。目前国内工业上应用最成功的是隔焰式回转窑,其煅烧高岭土产品白度好、质量稳定,如山西金洋煅烧高岭土有

限公司、内蒙古三保准格尔高岭土有限公司。这种回转窑采用计算机控制,煅烧温度、气氛、物料停留时间等工艺参数均可自动调控,采用隔焰式煅烧,烟气不直接接触物料,物料连续旋转翻动、受热均匀,单机煅烧高岭土产量可达 1 万 t/a,热效率较高,单位产品能耗低。但是,目前这种隔焰式回转窑都是从国外进口,因而投资较大^[5]。

2.2 超细技术

高岭土的粒度是衡量其产品质量的关键,目前国内对高档“双 90”产品(白度 >90 , $-2\mu\text{m}>90\%$)的超细技术基本上趋于成熟。其工艺主要分为干法和湿法以及干湿混合法三种。

2.2.1 干法超细技术

干法超细的主要工艺流程为:A.原矿提纯 \rightarrow B.粗碎 \rightarrow C.机械超细粉碎、分级。

其中步骤 A 主要通过高梯度磁选机对高岭土进行除铁。步骤 B 一般采用各种粗碎设备(如颚式破碎机、锤式破碎机等)对高岭土进行初级破碎,使其达到超细设备的入料粒度指标。步骤 C 采用的设备一般为气流粉碎机、高速机械冲击式粉碎机、振动磨、高压辊磨机等,可以使 97% 的高岭土产品细度 $\leq 10\mu\text{m}$,满足中档高岭土产品的需要。

对于生产高档高岭土来讲,其工艺流程中步骤 C 多采用两段超细,第一段采用冲击粉碎机,第二段采用气流粉碎机,再加上一定的分级设备可以得到 $-2\mu\text{m}80\%\sim 90\%$ 的高岭土产品。

总体来讲,单从高岭土产品的粒度来看,干法超细没有湿法超细或干湿混合法超细的效果好,但其成本较低。

2.2.2 湿法超细技术

湿法超细的主要工艺流程为:A.原矿粗碎 \rightarrow B.制浆提纯、分级 \rightarrow C.机械超细粉碎 \rightarrow D.离心脱水 \rightarrow E.干燥、粉磨。

其中步骤 B 通常利用捣浆机对高岭土进行制浆,同时在此过程中可以进行提纯、增

白、分级处理。步骤 C 采用剥片机、搅拌磨、胶体磨、高压均浆机等设备进行超细粉碎。一般说来,剥片机和搅拌磨较为常用,而高压均浆机效果较好,但工艺复杂、成本高。步骤 D、E 是把超细粉碎后的高岭土浆体离心脱水,再经压滤、干燥,最后经粉磨得到成品。

目前山西、内蒙等地的高岭土企业均利用湿法超细技术进行生产,一般在超细过程中采用多台剥片机进行多段剥片超细,其产品粒度一般能达到 $-2\mu\text{m}>90\%$ 。

2.2.3 干湿混合法超细技术

干湿混合法超细,既可以先干法超细然后再湿法超细,又可以先湿法超细再干法超细。相对来讲,先湿法再干法的工艺流程较合理。但是总体来说干湿混合法超细技术工艺复杂、成本高。

3 高岭土深加工方向的探讨

纳米微粒是指颗粒尺寸为纳米量级(1~100nm)的超细微粒,它的尺度大于原子簇,小于通常的微粉。当小粒子尺寸进入纳米量级时,其本身就具有以下效应:表面效应,小尺寸效应,量子尺寸效应,宏观量子隧道效应等。除此之外,还有许多未知的新特性有待于人们去研究、去认识。而正是这些特性使得纳米微粒和纳米固体呈现许多奇异的物理、化学性质。

纳米颗粒的多种特性打破了人们对许多材料的传统应用观念,很显然,将来要想更好地应用高岭土,在其应用方面取得更大的进展,其深加工的方向必然是高岭土的纳米化。

3.1 纳米高岭土新特性及其应用的探讨

当高岭土的颗粒达到纳米量级以后,会出现一些纳米微粒所特有的性质。

(1) 纳米高岭土微粒的表面效应:此时纳米高岭土粉体由于颗粒更细小,其比表面积增大,颗粒表面的原子数增多,由于原子配位的不足及高表面能,使这些原子具有高的活

性,它们极不稳定,很容易与其他原子结合。

利用这个性质,纳米高岭土与橡胶、塑料复合,纳米微粒与橡胶、塑料等高分子有机物分子之间的作用力得到极大的增强,具有好的相容性,复合物的结构更为致密。这样就会使纳米高岭土/橡胶(塑料)的力学强度、耐磨性、耐腐蚀性以及材料本身的加工性能得到极大的改善,其总体性能比一般高岭土产品复合材料的性能会优异很多。

在涂料方面,纳米高岭土由于颗粒细微,颗粒表面活性大,因此更容易均匀分散在涂料中,使其成为一个稳定均一的体系。从而可以使涂料的吸附性、稳定性(如耐高温性、耐高压性、抗击性、抗发花性)、耐脏性、耐褪色性加强。同时由于纳米高岭土大的比表面积使得处于表面态的原子、电子与处于小颗粒内部的原子、电子的行为有很大的差别,可能使纳米高岭土涂料具有一些特殊的光学效应。

(2)纳米高岭土微粒的小尺寸效应:由于超细晶粒尺寸,高岭土粉体材料有相当大一部分原子处于晶界之中。而纳米晶界具有既无长程有序又无短程有序的特性,原子排列呈随机性,原子在外力变形条件下自己容易迁移,因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性。同时小尺寸效应使纳米高岭土粉体的光吸收性显著增强,并产生吸收峰的等离子共振频移。

在陶瓷方面,纳米高岭土作为原料可以使陶瓷具有更为致密的结构,即具有高硬度。同时由于纳米晶界的特性以及其原子排列的随机性,会使纳米高岭土陶瓷产品具有极大的韧性和好的延展性。这样的陶瓷产品就会表现出一些新的特性,如硬度极大、不易破碎、易加工等。

由于纳米高岭土粉体对光的吸收显著增加,可利用此特性制作消光材料、高效光热、光电转换材料、红外敏感元件以及红外隐身材料等。同时利用等离子共振频率随纳米颗

粒尺寸变化的性质,可以改变颗粒尺寸,控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波纳米吸收材料,用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

以上这些只是对纳米高岭土应用的一个简要的片面的分析,更多纳米高岭土的新特性及其应用,还需要进行持续深入地研究。

3.2 制备纳米高岭土的方法探讨

目前,高岭土纳米化的研究,在世界范围内都是一个比较前沿的课题,其研究还处于实验室阶段,真正用于工业化的方法尚未见报道。总体来讲,从制备方法上可分为化学合成法、分级法、插层法;从制备结果上可分为纳米高岭土粉体的制备、纳米高岭土固体及复合材料的制备。

(1)化学合成法:国内有采用偏铝酸钠(铝土矿的碱溶出物)与酸性硅溶胶(泡花碱酸化脱钠产物)为原料通过一系列方法得到纳米级硅酸铝,属于一种合成高岭土。其纯度高,悬浮稳定性、光散射性以及其它性能俱佳^[6]。但是其合成的成本如何,有没有工业价值未见叙述。

(2)分级法:根据斯托克斯法则^[7],从微粒的沉降深度可判断出某一沉降范围内微粒的大小,对超细高岭土在液体中沉降可得到纳米级高岭土,但此法成本高,产出率很低,不适合在工业上应用。

(3)插层法:到目前为止,这种方法是更有希望也是最有效地制备纳米级高岭土的方法。高岭土中的主要成分为高岭石,其结构单元层是通过一层中的 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体的羟基与另一层中的 SiO_4 四面体的氧原子形成氢键而结合在一起,某些有机小分子能够直接破坏高岭石层与层之间形成的氢键(有机分子分别与高岭土层间的 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体的羟基、 SiO_4 四面体的氧原子形成氢键),插入到高岭土的层间,撑大了高岭石层间距,使高岭石层与层产生剥离。能够插入高岭石的有机物有甲酰胺(FA)、N 甲基甲酰胺(NMF)、二甲基酰胺(DMF)、N 甲基乙酰胺

(NMA)、水合联胺(胼)、二甲基亚砷(DMSO)等。影响它们插层的因素包括有机物本身的特性、含水量、温度、压力、pH值以及高岭土的粒径大小、结晶程度等。一定的含水量(10%±)、适当的温度(423K)可以提高插层速度。压力、pH值对插层速率的影响较小。适当的粒度(2~5μm)以及好的结晶程度都有助于高岭石插层反应速度的加快^[8,9]。

对于高岭土粉体制备来讲,通过有机物插层,再对其进行机械研磨,最后去除有机物,即可得到亚微米级至纳米级的高岭土粉体^[10]。对于制备纳米高岭土复合材料来讲,通过有机高分子取代插入高岭土层间的有机小分子,而与高岭土形成复合物^[11,12],此时复合物中的高岭土经过剥离作用可达到纳米级。

目前插层法还一直处于实验室研究阶段,如果使其工业化还有待于研究人员的深入研究以及进行大量的试验。

制备纳米级高岭土并不只局限于这几种方法,一定还有许多已经开始试验或已经有理论基础的方法,不久的将来必将把高岭土纳米化的研究推向一个新的阶段。

参考文献:

[1]崔国治,雷绍民,杨兰荪.我国高岭土行业的发展前景[J].中国矿业,1996,5(27):21~24.

- [2]刘宇,韩星霞,曾玉凤.高岭土(岩)增白技术研究[J].焦作工学院学报,1999,18(2):145~149.
- [3]曹明礼,袁继祖,荣奎一.硬质高岭土煅烧及添加剂增白的研究[J].金属矿山,1999,274(4):41~43.
- [4]曾鸣,张锦宏,邵绪新.干法煤系高岭土除铁钛研究[J].中国矿业,1998,7(3):48~50.
- [5]郑水林,冯晓晓,刘贵忠.中国煤系煅烧高岭土加工利用现状与发展[J].中国非金属矿工业导刊,2001(23):3~7.
- [6]徐建生,常跃,李大振,等.纳米硅酸铝的制备方法及其在涂料中的应用[J].化工新型材料,2001,29(7):13~14.
- [7]须滕俊男著,严寿鹤,刘万,贾克实译.粘土矿物学[M].北京:地质出版社,1981.
- [8]王林江,吴大清.高岭石有机插层反应的影响因素[J].化工矿物与加工,2000(5):29~32.
- [9]S. Olejnik, A. M. Posner, J. P. Quirk. The Intercalation of Polar Organic Compound Into Kaolinite[J]. Clay Minerals,1970(8):421~434.
- [10]严春杰,陈洁渝,韩炜,等.超细/纳米级高岭土的制备分析方法[J].中国粉体技术,2001(7):49~50.
- [11]王益庆,张立群.微纳米级粘土/橡胶复合材料[J].北京化工大学学报,2000,27(1):86~90.
- [12]李伟东,黄建国,许承晃.高岭土—聚丙烯酰胺夹层复合物的形成[J].复合材料学报,1994,11(1):23~28.

Deepened Processing of Kaolin and Preparation of Nanokaolin

HAN Wei¹, CHEN Jing-zhong¹, YAN Chun-jie¹, HUANG Hui-yu², CHEN Jie-yu, CHEN Qi¹

(1. China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China;

2. Fujian Import and Export Corporation of Jewels and Ornaments, Fuzhou, Fujian, China)

Abstract: The present status on the utilization and deepened processing technique of kaolin in China was described. The direction of deepened processing of kaolin in the future was discussed on the basis of basic theory and related technique of nanomaterials. At the same time, the prospects and technic developments of nanokaolin were also introduced and forecasted.

Key words: Kaolin; Deepened processing; Nanometer; Ultrafine