

黑滑石在陶瓷工业中的开发利用

薛彦辉, 郭婷婷, 薛真

(山东科技大学化工学院, 山东 青岛 266510)

摘要:滑石在陶瓷工业中起着非常重要的作用,在陶瓷坯体中加入少量白滑石可以降低烧成温度,提高产品的透明度、白度、机械强度和热稳定性,白滑石应用范围广泛,所以其市场价格普遍较高。黑滑石由于含有一定量的碳质显黑色,工业上利用较少,价格较便宜,若用黑滑石代替白滑石用于陶瓷生产则可降低陶瓷工业的生产成本。对在陶瓷原料中添加黑滑石的烧成体白度、抗压强度、比重、吸水率、收缩率等参数的研究,结果表明:当加热至700℃,黑滑石的碳质基本消失,白度提高到70左右,加热至900℃以后,白度在90以上;添加黑滑石的烧成体抗压强度增大但稍低于白滑石制成品(仍符合建筑陶瓷生产要求),比重略有下降,吸水率逐渐增大,收缩率无明显变化,符合陶瓷工业的生产要求。

关键词:黑滑石; 陶瓷; 白滑石

中图分类号:TD985 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)06-0034-04

前 言

滑石质软滑腻,光泽柔和,易雕琢,早被我国劳动人民用来雕刻工艺美术品,制作瓶罐、器皿,并将滑石分为白滑石、乌滑石、绿滑石、黄滑石等等。我国滑石资源非常丰富,产地约有120多处,其中大、中型矿床31处,县以上国营矿山180个,探明储量居世界第二位,但是,在采出的滑石矿中,有相当一部分是由于含有机质或石墨,呈深灰色至黑色,颜色发暗的黑滑石,不能出售而闲置,亟待开发利用^[1,2]。

我国目前对白滑石的利用技术比较成熟,尤其在陶瓷工业中白滑石起着不可替代的作用。如在日用陶瓷的坯体中加入少量白滑石可以降低烧成温

度,同时还能扩大烧结范围,提高产品的透明度、白度、机械强度和热稳定性。在工业陶瓷中,以滑石为主要原料的滑石瓷具有机械强度高、绝缘性能强的特点,广泛应用于镁质高频瓷和火花塞瓷件等。精陶坯体中以滑石代替长石后,精陶制品的湿膨胀倾向将大为减少,釉的后期龟裂可相应降低,所以目前市场上白滑石的价格普遍较高^[3]。

能否用黑滑石代替白滑石应用于陶瓷工业中,并且起到特殊的作用,对于降低我国陶瓷工业的生产成本、综合利用我国的滑石矿产资源都具有极其重要而深远的意义。为此,我们在陶瓷坯料中添加黑滑石代替白滑石进行各种物理性能对比试验,取得较满意的结果。

Abstract: For the blast furnace sludge of WISCO, whose iron grade is 37.89%, the physicochemical property and the process mineralogy were studied and the technologies of magnetic separation and gravity separation (shaker and spiral chute) were adopted to recover iron. The research indicated when the technological flowsheet of two-stage gravity separation was adopted, satisfactory indexes with the yield of 31.81%, the iron grade of 61.51% and the iron recovery of 51.64% could be obtained. At the same time, the contents of SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO could meet the requirements of blast furnace ironmaking. The gravity separation technology used to recover iron has characteristics of strong adaptability and easy operation and management.

Key words: Blast furnace sludge; Magnetic separation; Gravity separation

收稿日期:2011-04-17; 改回日期:2011-05-10

作者简介:薛彦辉(1963-),男,副教授,主要从事固体废物的污染控制与治理。

1 滑石的物理化学性能及在工业中的应用

1.1 滑石的成分

滑石是一种含水的镁硅酸盐矿物,以氧化物形式表示为 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,理论化学成分为: $\text{SiO}_2(63.5\%)$, $\text{MgO}(31.7\%)$, $\text{H}_2\text{O}(4.8\%)$ 。在自

然界中纯净的滑石少见,通常含有 Fe、Al、Mn、Ca、Ni 等混入物。超基性岩热液蚀变的滑石及蛇纹岩内含有较高的 Ni、Cr、Co、Sc,而富含碳酸岩的岩石中较少含有这些元素。不同矿石类型滑石原矿的化学成分,见表 1。黑滑石的主要化学成分为 SiO_2 、 MgO 和 CaO 等,其他成分含量均很低。完全符合陶瓷用滑石粉的要求。

表 1 滑石化学成分/%

矿石类型	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2	MnO	H_2O	有机质	烧失量
白滑石	61.42	1.53	0.36	0.039	—	31.47	0.07	—	—	5.09	—	—
黑滑石	63.22	0.374	0.04	0.018	0.29	29.71	0.10	0.018	0.024	3.46	0.16	4.09

1.2 滑石的结构

滑石属 2:1 型层状结构的镁硅酸盐矿物^[4],晶体结构式为 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$,其晶体结构特征是每一结构单元层由上下两层 Si-O 四面体片,中间夹一层 Mg-O(OH) 的八面体片组成。Si-O 四面体片是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连接,形成正六角形的网孔,处于这三个角顶上的氧,电价饱和,称为“惰性氧”。

还有一个氧只与一个硅相连接,电价不饱和,称为“活性氧”。滑石晶体结构中, Si-O 四面体连接成连续的六方网格,每一个六方网层中的 Si-O 四面体的活性氧相对排列, OH 位于 Si-O 四面体网格中心,与活性氧处于同一水平层内。Mg 离子位于 OH 和 O 形成的八面体空隙中,构成氢氧镁石层。由二层 Si-O 四面体和一层八面体构成单位层,单位层内部电价平衡,结合牢固,而单位层之间靠微弱的分子键联系,这就使滑石具有平行 $\{001\}$ 极完全解理、低硬度、易被搓碎成细小的鳞片并且有滑腻感等性质。

1.3 滑石在陶瓷坯体中的作用^[5]

滑石在陶瓷坯体中的作用随其含量的增大而变化,在陶瓷坯体中加入 1%~2% 的滑石,可降低烧成温度,同时能提高制品的白度,机械强度和热稳定性。当加入较多的滑石(30%~40%)时,在烧制过程中,滑石中的硅酸镁与粘土中的硅酸铝反应生成堇青石,它的膨胀系数小,热稳定性高。当加入的滑石量达到 50% 以上时,烧成后形成斜顽辉石和堇青石,产品具有高机械强度和热稳定性及高的电绝缘性的特点。

2 试验

2.1 原料

本试验用滑石为均能通过 160 目的黑、白滑石粉,其化学成分见表 1。以淄博兆峰陶瓷厂的陶瓷配料为基体,其配方见表 2。

表 2 试验基体成分

基体	透辉石	长石	石灰石	莱阳土	罗村土	历城土
含量/%	34	15	5	32	9	5

2.2 烧成曲线

在基体坯料中加入 20% 的黑滑石,在马弗炉内逐渐升温到 1060℃ 后坯体在炉内自然冷却,烧成过程中温度虽时间的关系见图 1。

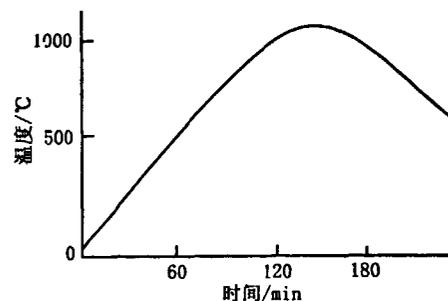


图 1 加入滑石粉的基体烧成曲线

2.3 烧成体外观

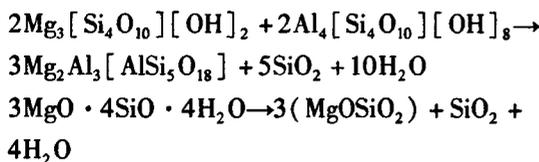
在试验中我们发现,黑滑石致黑的主要因素是含有一定的有机碳质,当加热至 700℃,碳质基本消失,白度提高到 70 左右,而滑石结构未变;加热至 900℃ 以后,白度在 90 以上,使黑滑石作为陶瓷原料成为可能。烧成体随着黑滑石含量的增加颜色因坯

体配料不同而趋向于灰白到白,其中黑滑石含量为15%的烧成体呈半透明,色彩明亮。而加入白滑石的烧成体随含量的增加颜色因坯体配料不同而趋向于粉色到白色。

表3 加入不同比例黑白滑石的烧成体其抗压强度比较

种类	黑滑石				白滑石				
	含量/%	5	10	15	20	5	10	15	20
抗压强度/Mpa		38.29	42.25	43.44	44.32	38.80	43.07	43.89	44.72

强度增大,且抗压强度随着黑、白滑石含量的增加而增大。这是由于在高温下滑石中硅酸镁与粘土中的硅酸铝反应生成堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)和斜顽辉石($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)的缘故。化学反应式如下:



加入黑滑石的烧成体抗压强度略低于白滑石烧成体,但基本满足陶瓷工业的行业标准。另外,试验中我们还发现当基体中的滑石用量达50%或更多时,烧后形成的斜顽辉石和堇青石可占35%~50%,这种烧成品具有较高的机械强度和热稳定性,但介电损耗较大,可用做高频绝缘材料及需要高机械强度、高绝缘性能的制品。

2.5 密度

基体的密度为 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$,加入不同比例黑滑石的烧成体的密度测定结果见表4。

表4 加入不同比例黑滑石的烧成体的密度

含量/%	5	10	15	20
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.42	2.46	2.34	1.97

由表4看出,加入黑滑石后烧成体密度有所降低,这是由于黑滑石中碳质在高温下全部转化为 CO_2 逸出,形成具有一定强度的多孔性陶瓷坯体,挥发形成气孔所致。这对于开发轻型陶瓷材料具有重要指导意义。

2.6 吸水率

采用传统的粉料制备方法,将不同配方的粉料压制成固定体试样,在马弗炉中 1060°C 下烧成后逐一测其吸水率,以确定最佳配方,测定结果见表5。试验结果表明加入不同比例黑滑石的烧成体的吸水率随黑滑石含量的增高而增大,但都可以达到陶瓷

2.4 抗压强度

加入不同含量黑白滑石的烧成体其抗压强度比较见表3。

通过对比发现基体中加入黑、白滑石以后抗压

标准要求。

2.7 收缩率

加入不同比例黑滑石的坯体在烧成以后收缩率测定,结果见表6。结果表明,在加入黑滑石以后其机械强度和硬度都有所增高,其收缩率变化不大。

表5 加入不同比例黑滑石的烧成体的吸水率

黑滑石含量/%	3	5	10	15	20
吸水率/%	12.45	13.25	13.80	15.76	16.59

表6 加入不同比例黑滑石的烧成体的收缩率

黑滑石含量/%	3	5	10	15	20
收缩率/%	2.3	2.8	2.1	2.2	1.8

3 结果与讨论

1. 应用黑滑石注意的问题

(1)黑滑石晶体多数具片状形态,破碎时易产生片状颗粒,成型时会沿挤压方向产生定向排列,导致在烧成过程中各向异性的收缩,使坯体发生开裂,为了补救这一缺陷,可以加5%左右的高岭土,在 1350°C 左右进行预烧,以破坏其片状形态,即经过高温处理使层状结构的滑石晶体转变为链状结构的顽火辉石晶体。

(2)加入滑石后陶瓷的烧结范围较窄,在配方时可采用钾长石作为熔剂,以促进坯体烧结,加宽烧结范围,减少变形,改善其瓷质。

由于生滑石不易被水润湿,要预先锻烧。将滑石加热, $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 之前失去吸附水, $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 开始失去结构水,晶体结构破坏,一部分 SiO_2 离析出来,生成高温稳定的顽火辉石,待冷却后再缓慢的转变为斜顽辉石。斜顽辉石的比重稍大于顽火辉石,在顽火辉石向斜顽辉石的多晶转变中,伴随着的体积减小,且转化缓慢,可使滑石瓷发生老化、存放

开裂。为了防止体积收缩产生内应力导致瓷坯的老化和开裂,在配料时,应将黑滑石原料磨到足够的细度;加入适当的晶粒抑制剂;减少 CaO 的含量;使瓷坯中形成足够的玻璃相等方法,以防止晶粒长大和晶形的转化。

2. 研究表明,基体坯料中加入黑滑石之后,随着黑滑石含量的增加,烧成体机械强度增大,密度略有下降,吸水率逐渐增大,收缩率无明显变化,符合陶瓷工业的生产要求。

3. 加入黑滑石后烧成温度有所降低,有利于降低陶瓷工业的能源消耗。

4. 在陶瓷工业中以黑滑石代替白滑石制成的陶瓷制品抗压强度稍低于白滑石制成品外(仍符合建筑陶瓷生产要求),其他指标两者均接近,且不需

要额外投资,可用于生产建筑陶瓷。采用的生产工艺:块滑石→手锤破碎→颚式破碎机破碎→过筛→与坯料混合→成型→干燥→施釉→烧成→成型。

参考文献:

- [1] 陈秋萍,李柳生,邱杰. 滑石在高铁粉煤灰陶瓷坯体中的作用[J]. 新型建筑材料,1998,(6):35.
- [2] 徐翠云. 几种非金属矿开发利用新动态[J]. 矿产综合利用,1995,(4):37-38.
- [3] 刘伯元,王明洋,方庆生. 江西广丰黑滑石开发应用研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,1999,(5):55-58.
- [4] 许芳芳,李金洪,王宇才. 江西广丰黑滑石煨烧增白及物相变化特征[J]. 非金属矿,2010,33(6):15-17.
- [5] 喻乐华,李明,张豫. 江西广丰黑滑石在陶瓷墙地砖的应用[J]. 华东交通大学学报,1999,16(3):23-26.

Exploitation of Black Talc in the Ceramic Industry

XUE Yan-hui, GUO Ting-ting, XUE Zhen

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: Talc plays a very important role in the ceramic industry. A small amount of white talc in the ceramic body can reduce sintering temperature, improve product transparency, whiteness, mechanical strength and thermal stability of products, which makes it used widely and its price high. The black talc contains a certain amount of carbonaceous and shows black, so it is not often used in the industry and the price is low. The cost would be less if the black talc instead of white talc used in ceramic production. In this paper when the black talc was added to the ceramic raw material, such parameters as whiteness, compressive strength, specific gravity, water absorption rate and shrinkage rate were studied. The result indicated that when heated to 700 °C, the black talc carbonaceous almost disappeared and whiteness was up to about 70, and when heated to 900 °C, whiteness was over 90. The compressive strength of the ceramic body added black talc was increased but it was slightly lower than that added white talc, the specific gravity somewhat dropped, the water absorption rate was gradually increased and the shrinkage rate didn't have obvious

Key words: Black talc; Ceramic; White talc

《中国钨业》征订启事

《中国钨业》杂志社有限公司经国家新闻出版总署、国家工商行政管理总局、北京市工商行政管理局海淀分局批准,于2009年8月正式注册成立。《中国钨业》系中国钨业协会主办的综合性科技期刊(双月刊),公开发行。主要报道钨行业采矿、选矿、冶金、材料、分析检测、地质、节能、环保、综述、信息等内容。《中国钨业》国际标准连续出版物号:ISSN1009-0622,国内统一连续出版物号:CN11-3236/TF,每期定价12元,全年72元(含邮费),自办发行。

编辑部分部地址:江西省赣州市经济技术开发区迎宾大道62号赣州有色冶金研究所301室

邮编:341000 电话(传真):0797-8106067

编辑部总部地址:北京市海淀区复兴路乙12号622室 邮编:100814

开户行:中国工商银行北京会城门支行 户名:《中国钨业》杂志社有限公司 账号:0200041409020916758

E-mail: zgwu@chinajournal.net.cn