

锦州高岭岩制取造纸涂料试验研究^{*}

张银年^{1,2} 郭保万^{1,2}, 李洪潮^{1,2}, 田敏^{1,2}, 朱慧娟¹, 岳国海³

(1. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 郑州 450006 2. 中国地质大学(武汉)材化学院, 武汉 430074 3. 凌海市沈宏实业有限公司, 辽宁锦州, 121225)

摘 要 锦州煤系高岭岩属古生代浅变质岩系, 高岭石的矿物形态为片状、鳞片状。主要矿物高岭石含量 > 90%, 杂质矿物为石英、赤铁矿及褐铁矿、碳酸盐类矿物、金红石等。利用先超微细磨矿后煅烧工艺, 获得了白度 92.1%、 $-2\mu\text{m}$ 含量 91.8% 的“双 90”级煅烧高岭土产品。产品性能达到造纸涂料要求。

关 键 词 锦州煤系高岭岩 造纸涂料 煅烧 白度 细度

中图分类号: TD973⁺.2 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2001)06-0012-05

Experimental Research on Production of Paper Coating from Jinzhou Kaolin Rock

ZHANG Yin-nian, GUO Bao-wan, LIN Hong-chao, et. al

(National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non-Metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract :Jinzhou coal-series kaolin rock belongs to Paleozoic epizonal metamorphism rock series. The kaolinite is schistose and scaly shape. The kaolin content in the ore is over 90%, and impure minerals include quartz, hematite, limonite, carbonate minerals and rutile etc.. In this research, the "double 90" calcined kaolin product with a whiteness of 92.1% and content of 91.8% with size $-2\mu\text{m}$ was produced. And the product performance can meet the need of paper coating.

Key words : coal-series kaolin rock; paper coating; calcine; whiteness; fineness

我国煤系高岭土矿远景储量达 183 亿吨,其中探明储量为 16.73 亿吨,相当于世界软质高岭土储量的总和。我国煤系高岭土具有矿床大、赋存条件好、开采方便、品位高以及优良的物理化学性能等特点,可以广泛的应用于轻工、建材、化工、医药、国防等行业的

陶瓷、造纸、化肥、农药、油漆、橡胶、塑料等领域。但是,长期以来这一资源主要作为耐火材料和建筑材料使用,在其它领域使用的深加工产品还没有得到有效的开发和应用。为了提高煤系高岭土的附加值,进行了锦州高岭岩制取造纸涂料试验研究,产品白度大于

* 收稿日期: 2001-04-26, 修回日期: 2001-08-21

作者简介: 张银年(1964-),男,河南陕县人,高级工程师,学士,主要从事选矿科研。

90%、 $-2\mu\text{m}$ 含量大于 90%。

1 试验样品的物化性能

锦州煤系高岭石的矿物形态为片状、鳞片状。高岭石的结晶形态主要为隐晶质、微晶质集合体。结晶有序度较差,颗粒界线不清,光性不明显。隐晶质高岭石粒度仅 $1\mu\text{m}$ 左右,浅黄色质点,似云雾状分布。微晶质高岭石粒度一般为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。微晶质、隐晶质高岭石相互交织分布,形成紧密堆积状,具定向排列分布。少量晶质高岭石呈书页状、手风琴状、蠕虫状形成为似斑晶结构,结晶粒度较粗,一般为 $0.02\sim 0.03\text{mm}$,结晶好,纯度高。

主要杂质矿物为金红石、黄铁矿、石英等,结晶粒度为微粒状。金红石在高岭石中局部聚集分布,成团簇状。黄铁矿呈细粒星点状浸染分布在高岭石中,分布呈不均匀性。石英在矿石中的分布含量较多些,结晶粒度均很细小。晚期形成的碳酸盐脉与赤铁矿同时生成,形成脉状穿插分布。因为这几种矿物与高岭石为同源沉积形成,结晶粒度又十分细小,经受了浅变质作用后,相互之间的嵌布更为紧密。所以高岭石与它们是不能分离开的。

主要矿物高岭石的含量 $>90\%$, 杂质矿物石英的含量为 3%、赤铁矿、褐铁矿 1%、碳酸盐类矿物 1%、金红石 1%。高岭石与杂质矿物呈微细粒浸染状态,分选难度大。

锦州煤系高岭岩的化学多相分析结果见表 1。

表 1 化学多相分析结果(%)					
成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O
含量	37.00	43.96	0.74	1.12	0.091
成分	Na_2O	CaO	MgO	C	烧失
含量	0.052	0.12	0.17	0.24	14.60

2 制取造纸涂料工艺流程

根据锦州高岭岩的工艺矿物学特征及制

取造纸涂料工艺方案对比,试验选用先磨矿后煅烧工艺方案。试验流程见图 1。

2.1 试验样品的制备

块状原矿最大块度为 200mm ,经颚式破碎机碎至 -60mm ,然后锤式破碎机碎至 -8mm ,最后用风能粉碎机粉碎至 -320 目,即作为本次试验研究的样品,样品 -320 目粒度用日本产 SKC-2000 型光透式粒度测定仪测定,粒度累积分布结果: $-2\mu\text{m}28.4\%$ 、 $-5\mu\text{m}38.1\%$ 、 $-10\mu\text{m}49.1\%$ 、 $-20\mu\text{m}69.8\%$ 、 $-30\mu\text{m}87.5\%$ 、 $-40\mu\text{m}100\%$,平均粒径 $10.4\mu\text{m}$,比表面积 $8108\text{cm}^2/\text{g}$ 。

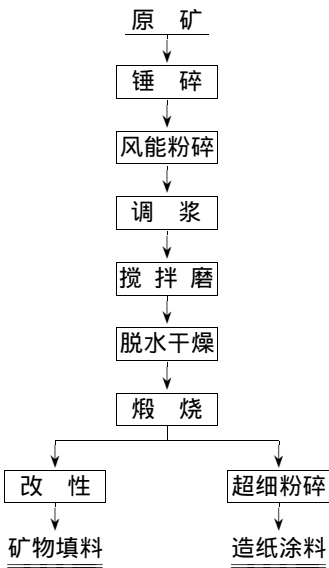


图 1 锦州高岭土制取造纸涂料工艺流程

2.2 超微细磨矿工业试验研究

为了增加工艺流程的适应性,考察搅拌磨作为超微细磨设备在工业生产中的应用效果,进行了湿法超微细磨矿工业试验。磨矿设备为北京古生代非金属矿工程设备有限公司生产的 GSDM-200A45 型超微细磨搅拌球磨机,试验采用连续磨矿工作进行。磨矿介质为 $1\sim 3\text{mm}$ 莫来石球、磨矿助剂为有机亲水化合物,用量为 $7.5\sim 9\text{kg/t}$ 产品、磨矿试验物料投放为 182kg 、磨矿浓度为

50%、磨矿介质 180kg。试验结果见表 2。

表 2 连续磨矿试验结果

磨矿级数	产品粒级(μm)分布(%)							
	-0.5	-1.0	-1.5	-2	-3	-4	-5	-10
1	8.3	28.4	55.3	76.2	92.8	92.8	92.8	100
2	8.3	28.6	57.9	84	97.8	97.8	100	
3	7.1	24.8	56.9	92.7	100			

扩大试验结果表明 经过三级磨矿后 磨矿时间 52min ,搅拌磨将煤系高岭土细磨至 -2μm 含量 92.7% , -3μm 含量 100% , 另外磨矿产物中 -1μm 含量仅 24.8% ,表明磨矿效果好 粒度分布窄 既无粗大颗粒也无过磨现象。由于受现场条件的限制 ,只能用一台设备来模拟三级串联 ,因此无法根据物料粒度的变化相应调整不同级数的磨矿介质配比 ,否则此次连续磨矿试验的效果还会提高。

2.3 煅烧试验研究

煅烧温度 850℃、煅烧时间 3h、增白剂用量 2% ,在此条件下进行煅烧综合条件试验。试验结果见表 3。煅烧产品粒度分析结果见表 4。

表 3 煅烧试验结果(%)

试验编号	GS—1	GS—2	GS—3	GS—4	GS—5	平均值
产品白度	92.5	92.3	92.3	92.2	92.4	92.3
烧失量	14.97	14.90	14.88	14.93	14.96	14.93

表 4 煅烧产品粒度分析结果

产品名称	粒级(μm)分布(%)						平均粒径(μm)
	-2	-5	-10	-20	-30	-40	
原矿粉	92.4	98.5	100				1.00
煅烧产品	84.6	93.1	93.7	95.7	98.9	100	1.15

试验结果表明 : -2μm 含量大于 90% 的高岭岩原矿在煅烧温度 850℃、煅烧时间 3h、添加剂用量 2% 的条件下煅烧 ,产品白度为 92.3% ,烧失量 14.93%。

煅烧产品粒度分析结果表明 : -2μm 含万方数据

量 92.4% 的原矿粉 经煅烧后存在假粘连现象 ,煅烧后产品 -2μm 含量为 84.6% ,比煅烧前粒度变粗。因此煅烧产品还需经过进一步的超细粉碎使产品粒度 -2μm 含量大于 90%。

2.4 煅烧产品的超微细磨研究

锦州煤系高岭石经超细磨矿使 -2μm 含量大于 90% ,然后经过煅烧产品白度达到 92.3% ,但粒度变粗 , -2μm 的含量为 84.6% ,需再一步超微细粉碎处理。在实际生产中 ,也可以根据市场的情况把煅烧产品作为高档填料直接出售。

试验采用湿式搅拌磨矿来实现煅烧产品的再一步超细粉碎。搅拌磨矿设备为 ZDJ—20 型搅拌球磨机、煅烧物料 1kg、刚玉球 1~3mm 重量 4kg、磨矿浓度 50%、磨矿时间 30min ,经过湿法搅拌磨矿后产品的粒度 -2μm 含量为 91.8%、 -5μm 含量为 97.6%、 -10μm 含量为 98.2%、 -20μm 含量为 100% ,产品平均粒径为 1.09μm。在工业生产中 ,如山西的阳泉、河南郑州某高岭土公司均采用气流粉碎机对煅烧产品进行超细粉碎 ,使产品达到粒度要求。

锦州煤系高岭石制取造纸涂料最终产品产率 85.07%、白度 92.10%、细度 -2μm 91.80%、平均粒径 1.09μm。产品化学多相分析结果见表 5。

表 5 造纸涂料产品化学多相分析结果(%)

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
含量	44.91	50.31	0.54	1.46	0.12
成分	Na ₂ O	CaO	MgO	C	烧失
含量	0.17	0.22	0.22	0.037	0.94

3 造纸涂布试验研究

3.1 煅烧土的基本性能

锦州煅烧土和 Hycal 煅烧土的基本性能如表 6 所示。

表 6 煅烧土和 Hycal 煅烧土基本性能对比

煅烧土名称	白度 (%)	pH 值	磨耗值 (mg/2000 次)	325 目筛 余物 (%)	粘浓度 (60rpm, %)	粒度(μm)分布(%)				平均粒径 (μm)
						- 10	- 5	- 2	- 1	
锦州煅烧土	91.8	6.64	17.3	0.064	66.76	99	99	97	84	0.60
Hycal 煅烧土	90.9	—	18.8	—	66.42	99	94	84	68	0.78

* 锦州煅烧土在最佳分散条件(0.05 % NaOH, 0.4 % 聚丙烯酸钠分散剂)下。

从上表可以看出 ,锦州煅烧土的主要性能 ,如白度、磨耗值、粘浓度和粒度分布均好于 Hycal 煅烧土 ,其中尤以粒度更为突出 ,锦州煅烧土小于 $2\mu\text{m}$ 的百分数和平均粒径分别为 97 % 和 $0.60\mu\text{m}$,明显优于 Hycal 的 84 % 和 $0.78\mu\text{m}$,预示前者可赋予涂布纸更好的光泽 ;锦州煅烧土的 325 目筛余物为 0.064 % ,也比较理想 ;虽然锦州煅烧土的粘浓度要低于茂名 MO1 高岭土(67.65 %) ,但实际配料粘度随煅烧土用量的增加而略有降低 ,说明锦州煅烧土的涂料配伍性好。

表 7 涂料配方

配方编号	01	02	03	04
茂名 MO ₁ 土	70	60	50	60
大恒重钙	20	20	20	20
锦州煅烧土	10	20	30	—
Hycal 煅烧土	—	—	—	20
改性淀粉 + 胶乳	20	20	20	20
各种助剂	适量	适量	适量	适量
涂料固含量	59 %	59 %	59 %	59 %

表 8 涂料性能

配方编号	01	02	03	04
固含量(%)	59.00	58.91	59.04	59.05
60rpm 粘度(cP)	1400	1290	1290	1250
粘度稳定系数 *	1.10	1.06	1.05	1.15
pH 值	8.58	8.57	8.53	8.58
保水值(s)	57	63	69	69

* 指涂料 24h 粘度对初始粘度的比值。

3.2 涂料性能

本次试验测定了锦州煅烧高岭土的基本性能及轻量涂布涂料性能和成纸性能 ,并采用美国 Huber 的 Hycal 煅烧土作为对比。具

体的配方如表 7 所示。配制的轻涂涂料性能如表 8 所示。

从中可以看出 ,涂料固含量和 pH 值基本相同 ;随锦州煅烧土用量的增加 ,粘度降低 ,粘度稳定系数降低(按粘度稳定系数的定义 ,其值愈小愈好) ,保水性逐步提高 ,锦州煅烧土用量由 20 份增加到 30 份 ,粘度和粘度稳定系数趋于一致。Hycal 煅烧土的配方与同等用量的锦州煅烧土配方相比 ,粘度较低 ,保水值较高 ,但稳定系数较大。

3.3 成纸性能

将上述四种配方的涂料用刮棒涂布在 $50\text{g}/\text{m}^2$ 原纸上 ,涂布量 $9\text{g}/\text{m}^2$ 。涂布纸调湿后进行超压 ,其条件是线压 $100\text{kg}/\text{cm}$,压光温度约 600C ,压三遍(一冷两热)。超压后纸样送国家纸张质量监督检验中心测定各项物理性能指标。

超压后轻量涂布纸的物理性能指标如表 9 所示。

表 9 轻量涂布纸物理性能

配方编号	01	02	03	04
定量(g/m^2)	60.53	60.81	61.34	60.87
紧度(g/m^3)	1.14	1.12	1.11	1.10
涂布量(g/m^2)	9.4	8.7	8.7	9.4
白度(%)	78.0	78.6	78.7	79.5
不透明度(%)	85.2	86.1	86.1	86.3
光泽度(%)	54.0	52.8	51.6	50.2
线压($100\text{kg}/\text{cm}$)平滑度(s)	932	764	848	817
线压($50\text{kg}/\text{cm}$)平滑度(s)	361	357	338	277
油墨吸收性(%)	24.5	25.4	28.0	27.1
表面强度*(m/s)	2.14	1.62	1.41	1.82
印刷光泽度(%)	81	80	78	80

* 采用低粘油墨测定

由上表可以看出,定量、紧度和涂布量相近,成纸性能具有可比性。随锦州煅烧土用量的增加,光泽度、印刷光泽度和表面强度下降,油墨吸收性增加,白度和不透明度先增加而后基本不变。平滑度在线压 100kg/cm 时先下降,后增加;而在线压 50kg/cm 时,逐步下降,说明其总体规律是下降的。

锦州煅烧土和 Hycal 煅烧土相比,白度、不透明度和油墨吸收性较低,可能是后者有较大的孔隙率所导致的,这可由它的油墨吸收性较高来推断。虽然 Hycal 煅烧土的白度低于锦州煅烧土,但其较大的孔隙率导致较大的可压缩性,而使超压时白度损失少,所以白度反而高。由于锦州煅烧土的粒度明显细于 Hycal 煅烧土,所以光泽度和平滑度更高,而表面强度较低。

4 试验结果与讨论

锦州煤系高岭岩属古生代浅变质岩系, $\text{Al}_2\text{O}_3 37\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 0.8\%$ 、 $\text{TiO}_2 1.2\%$, 矿石中铁、钛含量较高。高岭石的矿物形态为片状、鳞片状,高岭石的结晶形态主要为隐晶质和微晶质结合体。主要矿物高岭石含量 $> 90\%$, 杂质矿物石英 3% 、赤铁矿及褐铁矿 1% 、碳酸盐类矿物 1% 、金红石 1% , 另有少

量的绢云母和长石。高岭石与杂质矿物结晶粒度均较细为 $1\sim 3\mu\text{m}$, 相互交融共生,除杂提纯难度较大。

利用先超微细磨矿后煅烧方案进行了最佳工艺流程参数研究,选定了最佳工艺流程参数。并获得了白度 92.1% 、 $-2\mu\text{m}$ 含量 91.8% 的“双 90”级煅烧高岭土产品。工艺流程简单、合理、可行,易于工业化。

超微细磨矿扩大试验采用新型有机助磨剂使磨矿浓度由原来的 45% 提高到 50% , 磨矿效果得到较大幅度的提高,同时增大了搅拌球磨机的处理能力。高浓度磨矿也为下一步的脱水干燥减轻了压力,简化了工艺,提高了经济效益。

煅烧高岭土“双 90”产品,经中国制浆造纸研究所造纸和涂布试验,试验结果表明:(1)锦州煅烧土的主要基本性能如白度、磨耗值、粘浓度和粒度分布均很理想,优于 Huber 公司的 Hycal 煅烧土。(2)用锦州煅烧土配制的轻涂涂料粘度低且稳定,保水好,与 Hycal 煅烧土性能相近。(3)用锦州煅烧土制成的轻量涂布纸,光泽度和平滑度好,其综合性能略优于 Hycal 煅烧土。(4)本试验虽然只考察了锦州煅烧土在轻量涂布纸上的应用,但从其优良的性能来看,也适用于在铜板纸、涂布纸上应用。

钙和镁硅酸盐矿物磨矿时大气中 CO_2 对结构的影响

瑞典和俄罗斯的科学家的研究发现,实验室条件下,在天然和人造透辉石长期干磨过程中,除了大气湿气引起水化外,研磨的矿物大量吸收大气中的 CO_2 。天然透辉石研磨 36h 导致约 10% 样品生成 CaCO_3 。光谱分析表明,研磨的透辉石中存在 CO_2 , 与岩浆相应的高温高压下溶解 CO_2 后的人造和天然硅酸盐玻璃的形式相同, CO_3^{2-} 不仅存在于研磨透辉石表面,也存在于矿物晶粒本体。研磨中有石英生成,它可通过非晶相再聚合而发生。

线衍射、光谱学、 CO_2 含量分析和 BET-表面物测定,研究了镁和镁硅酸盐矿物顽辉石 MgSiO_3 、镁黄长石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$ 和硅灰石 CaSiO_3 干磨过程,结果基本一致。硅酸盐碳酸化程度依赖于其钙含量。在硅酸盐结构的八面体位置, Ca 的含量越高,碳酸化程度也越大。对人造的纯钙硅酸盐——硅灰石,在研磨 36h 后,碳酸化程度是每克样品 102.6mgCaCO_3 。硅酸盐的结构对于磨矿时的碳酸化程度似乎较不重要。

已用漫反射傅立叶转换红外光谱学、粉末 X 射

南方冶金学院 许孙曲供稿