

煤系优质高岭土增白提质工艺研究*

许莹

(河北理工学院材料系, 河北省唐山市, 063009)

摘要 大同含炭硬质高岭土经化学漂白、超细粉碎和煅烧处理, 可获得造纸涂布用煅烧高岭土。其主要物化性能达到造纸工业用国标优级高岭土指标。其中化学漂白采用氢还原除铁, 效果显著。

关键词 硬质高岭土, 超细粉碎, 氢还原, 煅烧, 造纸涂料

中图分类号: TD973+.2 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2003)01-0024-04

Research on Blanching and Further-processing Technique of a Coal-series Kaolin

XU Ying

(Department of Materials, Hebei Institute of Technology, Tangshan City, Hebei Province 063009, China)

Abstract: Datong coal-series kaolin can be used as paper coating after being processed by chemical blanching, ultra-fine comminution and calcine. All performance index of the obtained product are up to the national standard of quality kaolin for paper-making. In blanching, hydrogen is used as a effective reducing agent for Fe^{3+} .

Key words: coal-series kaolin; ultra-fine comminution; hydrogen-reduction; calcine; paper coating

我国北方石炭—二叠煤系地层中, 蕴藏着极其丰富、种类繁多的煤系高岭土。其中煤系硬质高岭岩储量巨大、分布广泛。而煤系硬质高岭岩多为沉积形成, 与软质高岭土相比, 矿物成分单一, 多为高岭石, 但普遍含有一定量的碳, 有些还含有较高的 Fe_2O_3 , 因此, 其颜色均较深, 为浅灰、灰黑色, 限制了它在各方面的应用。为适应国内市场需求, 在大力开发煤系高岭土的同时, 必须进行深加工技术研究, 以提高其使用价值。其中湿法超细双 90 型 ($-2\mu m$ 含量 $>90\%$ 、白度 $>90\%$) 造纸涂料级煅烧高岭土, 是现今最能发挥我国优质煤系高岭岩潜在价值的、与国际市场接轨的产品。它的开发还可加速我国煤系共生矿产资源综合利用。提高高岭土质量的途径, 除选矿、煅烧、磨细等工艺外, 就是化学漂白。

我们采用大同硬质高岭土为原料, 尝试用活泼

H_2 还原除铁、煅烧除碳的方法使含铁量 0.78%、白度 57.8 的高岭土, 煅烧后白度达到 90。该法避免了保险粉还原法易返黄, 连二亚硫酸锌还原法易造成环境污染, 氧化还原法药剂成本高、易腐蚀设备等缺陷。

1 矿石性质

1.1 矿石组成及特性

矿石矿物有高岭石、三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石, 脉石矿物有绿泥石、叶蜡石、黄铁矿、褐铁矿、石英及炭质物, 微量矿物有电气石、锆石、磷灰石、锐钛矿等。本试验所采用的原矿化学成分为 (%) : Al_2O_3 38.97, SiO_2 44.77, Fe_2O_3 0.78, TiO_2 1.07, CaO 0.28, MgO 0.28, Na_2O 0.038, K_2O

* 收稿日期: 2002-06-30; 修回日期: 2002-10-03

作者简介: 许莹 (1971-), 女, 河北省唐山市人, 化学专业硕士, 研究方向为矿业开发与综合利用。

0.042, $C_{\text{总}}$ 1.0, 烧失 12.77, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比 1.95, 物理性能: 自然白度 57.8, 密度 2.50~2.55 t/m³, pH 值 6~8, 沉降体积 3.6 ml/g。

1.2 有害组分及赋存状态

矿石有害组分主要为铁的氧化物及炭质等致色物。含铁矿物主要是黄铁矿和褐铁矿。其中褐铁矿由黄铁矿氧化而成, 故仍保留黄铁矿假象。铁矿物呈星散状, 分布广泛。钛矿物主要为锐钛矿、金红石, 并伴有极微量的钛铁矿。铁钛矿物粒度一般为 0.01~0.06 mm, 与高岭石紧密共生。经分析测试表明, 铁钛矿物或呈微细分散状浸染于高岭石薄片边缘和片状集合体表面, 或以胶态非晶质状混杂在高岭石中。另有部分铁以离子形式, 或进入高岭石晶格内取代八面体位置上的 Al^{3+} 。

黑色炭质物, 主要呈尘埃状和微细片状星散分布, 或呈微细不连续的线状分布, 将矿石污染成黑色或灰黑色。粒度小于 0.01 mm。偶见其保留植物碎片结构。该矿床炭质主要是由矿层顶板煤层或沉积岩腐殖质经风化淋滤作用, 将矿石浸染成黑色或黑灰色。

2 试验技术及方法

对煤系高岭土的加工工艺, 可归纳为先煅烧后超细工艺和先超细后煅烧工艺两大类^[1]。前者对保证最终产品粒度有利, 后者对保证最终产品白度有利。当采用先煅烧后超细工艺时, 一般需二次煅烧, 即先低温焙烧脱羟基水以利磁选或化学选矿, 而后中温煅烧脱炭增白。但无论采用动态煅烧还是静态煅烧, 都要产生不同程度的烧结现象, 势必需要增加磨矿段数来保证产品粒度。这样既增加了磨矿难度和费用, 又导致产品白度下降。当采用先超细后煅烧工艺时, 须在煅烧后设置再超细工序以保证产品细度。该工艺优点在于既可保证细度又可保证白度。先超细包括粉碎和磨矿, 有利于杂质矿物铁、钛氧化物充分单体解离后的选矿提纯, 有利于煅烧脱炭, 可减少保温时间。对大同硬质高岭土而言, 不宜采用先煅烧后超细的工艺。虽然先煅烧时, 由于羟基水脱除, 可使高岭石晶格间键结构疏松^[2], 易于后续提纯处理。但原矿石铁含量较高、嵌布粒度微细且分布广, 部分铁以离子形式进入高岭石晶格中, 煅烧时, 其独立矿物被氧化生成难溶的 Fe^{3+} ; 部分

以胶态非晶质状混杂在高岭石中的铁矿物, 在煅烧中与硅原子产生固相反应, 生成难溶的硅酸铁^[3], 并以离子形式进入高岭石晶格中。取代 Al^{3+} 的铁矿物, 当煅烧达一定温度后离子扩散至片状高岭石表面, 经氧化也成为难溶的 Fe^{3+} 。因此该矿石先煅烧后, 矿粉表面呈粉红色, 极难溶解脱色。故本研究采用先超细后煅烧工艺。工艺流程为: 原矿超细粉碎→湿式超细磨矿→化学提纯→压滤→干燥→煅烧→还原粉碎→包装入库。

2.1 超细粉碎

本研究采用国产冲击磨, 即 CM51 型粉磨机组完成超细粉碎及分级。冲击磨可将直径小于 8 mm 的矿石一次性粉碎至 $-10\mu\text{m}$ 的超细粉。粉碎中要注意兼顾产量与粒度的关系。

硬质高岭土超细粉的粒度(μm)组成(%): $<1, 70.9; <2, 88.6; <5, 96.6; <8, 98.7; <10, 100.0$ 。

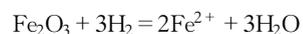
CM51 型粉碎机用于超细粉碎, 可根据需要调节产品粒度及产量, 具有选择性粉碎性能。粉碎硬质高岭土时, 由于冲击磨具有“排渣”功能, 使得一部分相对较粗粒的含铁钛氧化物矿粒成为难磨砾子而被“排渣”, 因而起到粉碎提纯的作用^[4]。此外, 用冲击磨还可简化粉碎流程。

2.2 湿式超细磨矿

用冲击磨超细粉碎, 虽然超细粉 $-2\mu\text{m}$ 可达 80% 以上, 但满足高档造纸涂料 $-2\mu\text{m}$ 90% 的要求显然很难。因此采用湿式超细磨矿, 使产品 $-2\mu\text{m}$ 含量达 92%。影响湿式磨矿效果的因素主要有磨矿浓度、分散剂种类、用量和加入方式、料浆温度、磨矿介质种类及级配、磨矿时间。本研究认为: 大同硬质高岭土经超细粉碎后, $-2\mu\text{m}$ 含量在 70%~80% 时, 磨矿浓度宜控制在 40%~50%。在适当磨矿段数后选用硬度较大的磨矿介质, 对保证产品细度、减少磨矿段数有利。

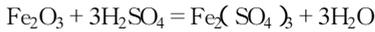
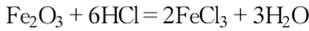
2.3 化学除铁

根据本矿石中铁矿物嵌布粒度微细的特征, 最有效的提纯方法应为化学漂白法。漂白效果与入选粒度、药剂制度、反应时间及温度、洗涤方式等有关。本研究采用活泼氢在酸性条件下进行氧化还原反应^[5]。反应过程为:



反应中的酸性介质有两个作用:

(1)作溶剂,即酸与 Fe₂O₃ 发生复分解反应:



(2)与活泼金属发生置换反应生成氢气,用以还原 Fe₂O₃^[6]。在反应过程中,为防止已溶的 Fe²⁺ 因氧化生成 Fe(OH)₃ 沉淀,可加入某种无机化合物,使 Fe(OH)₃ 沉淀溶解生成络合物便于随滤液除去。这样可有效解决洗涤问题,减少洗涤次数。该法避免了保险粉还原法易返黄的缺陷^[7],同时避免了单纯酸溶法溶铝率高的缺点。

本研究通过两组试验,考察酸溶剂及还原剂等对漂白的影响。以锌作置换剂的试验条件为:反应时间为 2h,温度 70℃,煅烧温度 800℃,煅烧时间 1h,原矿白度 57.8,矿浆浓度 30%,锌粉分次加入;结果见表 1。以铝作置换剂的试验条件为:反应时间为 3h,温度 90℃,煅烧温度 800℃,煅烧时间 1h,原矿白度 57.8,矿浆浓度 30%,铝粉分次加入,结果见表 2。据此可得出如下结论:

表 1 锌置换氢还原法不同漂白介质白度对比

酸 V/V	煅烧前后	还原剂 Zn 用量(kg/t)				
		0	1	2	3	4
3% HCl	前	61.8	62.5	63.7	62.3	61.9
	后	83.5	84.9	85.7	83.7	82.9
5% HCl	前	62.8	63.2	63.6	62.3	62.8
	后	87.6	88.4	89.3	88.0	85.8
7.5% HCl	前	63.7	64.2	64.0	63.5	62.8
	后	88.4	89.4	89.5	89.1	87.4
10% HCl	前	64.8	64.3	64.2	63.9	64.6
	后	90.3	93.3	91.6	90.8	88.5
5% H ₂ SO ₄	前	62.8	62.2	62.6	61.8	61.9
	后	84.1	87.6	87.4	86.1	85.2
10% H ₂ SO ₄	前	63.2	63.4	62.6	63.5	63.3
	后	88.1	89.2	87.6	86.3	85.6
15% H ₂ SO ₄	前	64.6	65.6	65.2	64.8	64.2
	后	90.4	90.8	90.8	89.8	88.8

2.3.1 酸性

随着酸性的增大,矿样白度提高。如使用 10% HCl-Zn、15% H₂SO₄-Zn 的矿样煅烧后,白度大都超过 90,能够满足对高档土的要求。

2.3.2 锌或铝粉用量

随锌或铝粉用量加大,开始白度有提高的趋势;但用量过多则白度下降。试验表明锌粉或铝粉的用

量为 0.1%、0.2% 时比较合适,再增加用量,则残留锌粉或铝粉,会使产品发灰,从而影响产品白度。

表 2 铝置换氢还原法不同漂白介质白度对比

酸 V/V	煅烧前后	还原剂 Al 用量(kg/t)				
		0	1	2	3	4
5% HCl	前	62.8	62.5	63.1	63.3	63.9
	后	87.5	87.9	88.7	87.7	88.9
10% HCl	前	63.8	63.5	63.6	63.3	63.2
	后	90.6	91.9	90.8	89.7	88.8
5% H ₂ SO ₄	前	62.8	62.2	62.6	61.8	61.9
	后	84.1	86.9	87.4	86.1	85.0
10% H ₂ SO ₄	前	63.2	63.4	62.6	63.5	63.3
	后	89.1	88.2	88.6	87.3	85.6
12.5% H ₂ SO ₄	前	63.6	64.6	65.2	64.8	64.2
	后	89.4	89.8	88.8	87.8	86.8

2.3.3 漂白介质

在其他条件基本相同的情况下,HCl 比 H₂SO₄ 效果好。置换剂中锌粉比铝粉反应完全,所需时间短,反应温度低,产品白度高。如 10% HCl-0.1% Zn 介质中,矿样煅烧白度为 93.3;10% HCl-0.1% Al 介质中,矿样煅烧白度为 91.9。因此,可选择 HCl-Zn 介质作为最佳介质体系。

2.4 煅烧

煅烧是为了脱炭及挥发有机质,达到增白的目的。由表 1、表 2 可看出,煅烧前白度均在 70 以下,而煅烧后白度有的竟达 90 以上,这说明有机质对白度的影响很大。但直接对高岭土原样(白度 57.8)进行煅烧,煅烧后矿样呈砖红色,白度只有 60.1。这主要是由于原样中的铁对白度的影响所致。这也从另一方面证明了活泼氢还原法的除铁率很高。

为制备造纸涂料级高岭土,煅烧温度的控制应以不破坏片状晶体的形态、不生成硅铝尖晶石和无定形新相为原则。温度宜控制在 1000℃ 以内。煅烧土的白度与升温速度、煅烧温度、气氛和保温时间有关。在 700℃ 以前以脱羟基为主,升温速度不宜太快,便于水分及时排出;800~900℃ 应保持 2h 以上,炭质才基本挥发;>900℃ 应维持很短时间,让残余炭质和有机物全部挥发。这样既可增加白度,又可避免生成新相。经本研究漂白后,高岭土的化学组成(%)为:Fe₂O₃ 0.27, TiO₂ 0.71, Al₂O₃ 37.56, SiO₂ 45.70。

3 结语

(1)大同含炭硬质高岭土先超细,经化学提纯后再煅烧,可生产出白度和 $-2\mu\text{m}$ 含量均达到85%~92%的煅烧土。主要技术指标达到GB/T14563-93造纸工业用优级和一级加工纸涂料标准。

(2)化学提纯时要控制好矿浆的酸度和漂白介质,使铁钛金属氧化物溶解而又不产生沉淀,是除铁的技术关键。活泼氢还原法除铁率明显高于传统漂白方法。

(3)煅烧温度应 $<1000^\circ\text{C}$,在 $>900^\circ\text{C}$ 时应控制在不超过10min内,有利于保留高岭土的片状形貌,又可提高煅烧高岭土白度。

(4)漂白后高岭土的主要技术标准符合国家颁布的有关标准。本研究所采用方法简单,所需条件

温和,易于掌握,不需特殊专用设备,社会及经济效益巨大。

参考文献:

- [1]张银年,等.煤系高岭土制取造纸涂料的研究[J].矿产保护与利用,1997(2).
- [2]许平波,等.含炭硬质高岭石矿石用于造纸涂布的中间试验研究[J].非金属矿,1991(5).
- [3]李世丰,等.表面化学[M].长沙:中南工大出版社,1991.
- [4]雷绍民.硬质高岭土超细粉碎及其机理研究(英文)[J].武工大学学报(英文版),1997(1-2).
- [5]范蔚全,等.高白度微细重晶石粉体的制造[J].矿产保护与利用,1993(2).
- [6]斯瓦普纳,等.余洋,译.高岭土化学脱色综述[J].非金属矿,1988(6).
- [7]邵绪新,等.煤系高岭土除铁、钛的途径探讨[J].煤炭加工与综合利用,1993(3).

投稿须知

投稿一律采用打印稿,并附打印文件(用磁盘寄来或发E-mail),作者也应尽可能留下联系E-mail。

本刊执行《中国学术期刊(光盘版)检索与评价数据规范》。投稿应尽量给出文章中图分类号、文献标识码,并附作者简介(格式应为:姓名(出生年-),性别(民族),籍贯,职称,学位,简历及研究方向)。如属基金项目(指文章产出的资助背景,包括科技攻关项目等)应给出项目名称及编号。参考文献参照ISO 960及ISO 960-2格式,按在正文中出现的先后次序列于文后,参考文献的序号用数字加方括号表示,与正文中的指示序号格式一致。各类参考文献条目的编排格式及示例如下:

a. 专著(M)、论文集(C)、学位论文(D)、报告(R)

[序号]主要责任者.文献题名[文献类型标识].出版地:出版者,出版年.起止页码(任选).

[1]刘国钧,陈绍业,王凤翥.图书馆目录[M].北京:高等教育出版社,1957.15-18.

[2]辛希孟.信息技术与信息服务国际研讨会论文集:A集[C].北京:中国社会科学出版社,1994.

[3]张筑生.微分半动力系统的不变集[D].北京:北京大学数学系数学研究所,1983.

[4]冯西桥.核反应堆压力管道与压力容器的LBB分析[R].北京:清华大学核能技术设计研究院,1997.

b. 期刊文章

[序号]主要责任者.文献题名[J].刊名,年,卷(期):起止页码.

[5]金显贺,王昌长,王忠东,等.一种用于在线检测局部放电的数字滤波技术[J].清华大学学报(自然科学版),1993,33(4):62-67.

c. 论文集集中的析出文献

[序号]析出文献主要责任者.析出文献题名[A].原文献主要责任者(任选).原文献题名[C].出版地:出版者,出版年.析出文献起止页码.

[6]钟文发.非线性规划在可燃毒物配置中的应用[A].赵伟.运筹学的理论与应用——中国运筹学会第五届大会论文集[C].西安:西安电子科技大学出版社,1996.468-471.

d. 报纸文章

[序号]主要责任者.文献题名[N].报纸名,出版日期(版次).

[7]谢希德.创造学习的新思路[N].人民日报,1998-12-25(10).

e. 国际、国家标准

[序号]标准编号.标准名称[S].

[8]GB/T 16159-1996.汉语拼音正词法基本规则[S].

f. 专利

[序号]专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

[9]姜锡洲.一种温热外敷药制备方案[P].中国专利:881056073,1989-07-26.

g. 电子文献

[序号]主要责任者.电子文献题名[电子文献及载体类型标识].电子文献的出处或可获得地址,发表或更新日期/引用日期(任选).

[10]王明亮.关于中国学术期刊标准化数据库系统工程的进展[EB/OL].http://www.cajcd.edu.cn/pub/wml.txt/980810-2.html,1998-08-16/1998-10-04.

[11]万锦坤.中国大学学报论文文摘(1983-1993).英文版[DB/CD].北京:中国大百科全书出版社,1996.

h. 各种未定义类型的文献

[序号]主要责任者.文献题名[Z].出版地:出版者,出版年.