

摘 要

我国高岭土资源丰富，但可作为高级陶瓷原料的优质高岭土不多。随着高岭土工业的快速发展，目前国内优质高岭土市场的需求量越来越大。高岭土的选矿提纯及精加工势在必行。广西某砂质高岭土矿的矿石埋藏浅，储量大、易采。高岭土含量高，但云母粒度较细，将其从高岭土中分离出来困难。且其铁含量高，综合开发利用具有一定难度。论文根据高岭土工艺矿物学研究，对其除砂分级、除云母、除铁增白及剥片工艺流程进行了系统的研究，结果表明：

(1)原矿含砂 54.97%，属于砂质高岭土。高岭土富集在-0.045mm 粒级中，主要脉石矿物是石英、云母，铁钛杂质含量较高。高岭石片层主要是以蠕虫状存在，叠片堆积紧密。

(2)通过高岭土捣浆试验，确定适宜的捣浆浓度及捣浆时间，在适宜的捣浆工艺条件下，-0.045mm 产率可以达到 35.95%。通过水力旋流器分级试验，确定了适宜的进浆压力、进浆浓度等分级工艺参数。 $\phi 50$ 水力旋流器溢流作为选矿提纯精矿产品， Al_2O_3 含量从 16.72%提高到 35.81%、 SiO_2 含量从 74.28%降低至 45.89%，但 TFe_2O_3 1.97%、 TiO_2 0.12%，含量较高，未达到标准要求。 $\phi 50$ 水力旋流器沉砂满足橡塑工业二级标准，可以作为填料单独处理。

(3)通过高梯度磁选试验，确定适宜的磁场强度、矿浆流速以及分散剂用量。高梯度磁选精矿 K_2O 含量从 1.92%降低至 1.28%、 TiO_2 含量从 0.12%降低至 0.062%，明显降低高岭土中云母和铁钛杂质含量；通过还原漂白试验，确定适宜的硫酸用量、加药次数、保险粉用量以及草酸用量。漂白产品白度从 54.53%提高到 75.44%， TFe_2O_3 从 1.97%降低至 1.02%，明显提高产品白度，降低铁杂质含量；煅烧也可以将提高精矿产品白度提高 23.44%；高梯度磁选-还原漂白精矿产品 Al_2O_3 36.25%、 SiO_2 46.81%、 TFe_2O_3 含量达到 0.89%、 TiO_2 0.068%，产品白度达到 76.58%。高梯度磁选-还原漂白-煅烧精矿产品 Al_2O_3 41.79%、 SiO_2 52.71%、 TFe_2O_3 含量达到 1.17%、 TiO_2 0.12%，产品白度达到 84.06%。

(4)通过剥片试验研究，确定适宜的分散剂用量、剥片浓度和分散剂种类。剥片 140min 后，产品-2 μm 含量可以达到 97%。剥片产品的扫描电镜形貌分析 (SEM) 结果表明说明，原矿中叠片状的高岭石可以被剥开，产品片层较薄，适宜用于橡塑填料。

(5)通过对高岭土精加工试验研究，确定适宜的工艺流程：捣浆除砂、分级、高梯度磁选、漂白联合流程。最终得到多种产品，为综合利用该地区的高岭土提供了依据。

关键词：砂质高岭土；提纯；除铁增白；剥片

Abstract

In China, Kaolin natural resources are abundant. But, the high grade kaolinite raw resources, which are suitable to be the high-grade raw material for ceramics, are less. With the fast development of kaolin industry, the market demand for high grade kaolinite raw is increasingly greater. The refined depuration and reprocessing of kaolinite raw are imperative. Guanxi some kaolinite deposit has many advantages, such as shallow burial depth, large reserves, high content of kaolin, easy to mining, and has a great development potential. However, the size of muscovite in the kaolin raw is fine, and the content of iron impurity is high. The exploitation and utilization of these resources is difficult. On the basis of technological mineralogy, the system research of depuration and reprocessing process, including scrubbing, depuration, iron removing, are studied.

The study draws the following conclusions:

(1) The sand content of these arenaceous kaolin resources is 54.97%. The kaolinite is enriched in $-45\mu\text{m}$ fraction. The main gangue minerals are quartz and muscovite. The content of iron impurity is high too. The morphology of the kaolinite is vermicular, and the lamellars are dense packed.

(2) The optimum processing condition of purification is determined by single factor experiments. After desanding and wet sieving, the $-45\mu\text{m}$ fraction was selected for classification finishing, using hydrocyclone. The overflow of the $\phi 75$ hydrocyclone is the feed of $\phi 50$ hydrocyclone. The content of Al_2O_3 of the classification concentrates is increased from 16.72% to 35.81%, and the content of SiO_2 is reduced from 74.28% to 45.89%. However, the content of TFe_2O_3 , TiO_2 , is 1.97%, 0.12%, separately, which can not match the standard. The underflow of the $\phi 50$ hydrocyclone is matched the secondary standard of the raw of filler for rubber and plastic.

(3) The optimum processing condition of iron removal and whitening is determined by single factor experiments. The suitable parameters of the high gradient magnetic separation process are determined, including magnetic intensity, the pulp flow rate and the additive of dispersant. After the high gradient magnetic separation, the content of K_2O of the non-magnetic fraction is reduced from 1.92% to 1.28%, and

the content of TiO_2 is reduced from 0.12% to 0.062%. The content of muscovite and iron impurity are decreased obviously. The suitable parameters of the reduction bleaching process are determined, including the dosage of catalyst, the stage number of addition, the dosage of sodium hydrosulfite and oxalic acid. The whiteness of the concentrate of reduction bleaching process is improved from 54.53% to 75.44%, and the content of TFe_2O_3 is decreased from 1.97% to 1.02%. The whiteness of the calcination concentrate could be improved by 23.44%. The content of Al_2O_3 , SiO_2 of the concentrate of the high magnetic separation and reduction bleaching combined process is 36.25%, 46.81%, the content of TFe_2O_3 is 0.89%, and the content of TiO_2 is 0.068%. The whiteness of concentrate is 76.58%. The concentrate of the high magnetic separation, reduction bleaching and calcination combined process is improved too. The content of Al_2O_3 , SiO_2 is 41.79%, 52.71%, and the content of TFe_2O_3 , TiO_2 is 1.17%, 0.12%, the whiteness is 84.06%.

(4) The optimum processing condition of ultrafine grinding is determined by single factor experiments. After grinding 140min, the rate of $-2\mu\text{m}$ fraction of the product is 97%. The analysis of the pictures of scan electronic microscope (SEM) shows that: the lamellar of kaolin is liberated, and single chip is thin. The ultrafine particles are suitable for rubber and plastics filler.

(5) On the basis of experimental studies of the purification, iron removal and whitening. The optimum technological processing is determined. By adopting the classification, high gradient magnetic, and reduction bleaching combined processing, multiple products are manufactured, and the evidence of the comprehensive utilization of the kaolinite resources is provided.

Keywords: sandy kaolinite, purification, iron removal and whitening, ultrafine grinding;

独创性声明

本人声明：所提交的论文是本人在导师的指导下独立进行的研究工作机取得的研究成果。尽我所知，除了文章那个特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 魏婷婷 日期： 2009.12.18

关于论文使用授权的说明

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留、送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名： 魏婷婷 导师签名： 张少燕 日期： 2009.12.18

第一章 绪论

1.1 高岭土资源

1.1.1 高岭土的性质

高岭土是由小于 2 个微米的微小片状、管状、叠片状等高岭石簇矿物(高岭石、地开石、珍珠石、埃洛石等)组成,是长石和云母的风化产物,其主要矿物成分是高岭石和多水高岭石,还有伊利石、叶腊石、石英和长石等其它矿物伴生。高岭土的化学成分中含有大量的 Al_2O_3 、 SiO_2 和少量的 Fe_2O_3 、 TiO_2 以及微量的 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 和 MgO 等^[1]。

质纯的高岭土白度高、质软、易分散悬浮于水中;具有良好的可塑性和高的粘结性、优良的电绝缘性能;具有良好的抗酸溶性、很低的阳离子交换量、较好的耐火性等理化性质。因此高岭土已成为造纸、陶瓷、橡胶、化工、涂料、医药和国防等几十个行业所必需的矿物原料。

1.1.2 国内外高岭土资源概况

按高岭土矿石致密性、可塑性和砂质的含量,可将非煤系高岭土划分为煤系(硬质)、软质和砂质高岭土三种工业类型^[2, 54]。按加工方式,可将高岭土分为煅烧高岭土和水洗高岭土两种类型^[4]。

表 1-1 各国高岭土探明储量^[5] 亿 t

国家或地区	查明储量	国家或地区	查明储量
美国	81.75	中国	19.14
英国	18.15	独联体	14.00
巴西	13.00	西班牙	1.50
印度	10.00	加拿大	1.50
澳大利亚	4.55	坦桑尼亚	1.00
南非	2.55	其他	69.00
保加利亚	7.00	世界总计	242.3

世界高岭土资源极为丰富，五大洲 60 多个国家和地区均有分布，主要集中在欧洲、北美洲、亚洲和大洋洲。目前，全世界高岭土的探明储量约为 242.3 亿 t。各国高岭土探明储量见表 1-1^[5]。

在世界各国中，储量较大的国家和地区有美国、巴西、英国、中国等；此外，还有独联体国家、捷克、德国和韩国等，上述国家总储量约占世界总储量的 68%。世界高岭土储量不小，但是大多只适于制造陶瓷或作填料，真正适用于纸和制版涂布颜料的天然单片状高岭土资源并不多^[6]。

我国高岭土资源已探明总储量约 35 亿 t，主要分布在广东、广西、福建、江苏、江西、湖南、河南、山西和内蒙古等省^[6]。其中，煤系高岭土约占 19.6 亿 t；非煤系高岭土已探明储量约 15 亿 t。非煤系高岭土以砂质高岭土为主，约占 60%以上；软质高岭土和硬质高岭土，占 6%和 5%左右；其他未分类高岭土，约占 29%^[6]。

我国部分代表性高岭土资源的特征见表 1-2。

表 1-2 我国部分代表性高岭土资源的特征

高岭土矿床	特征
福建龙岩高岭土	由石英、白云母钠长石花岗岩和锂云母钠长石花岗岩风化形成，含铁量低于 0.3%，钛低于 0.02%，着色氧化物含量低，含有一定量的低温溶剂 Li ₂ O，是陶瓷工业原料的代表性矿床资源，
广东茂名	由尝试砂岩风化趁机构成，可选性好，高岭石晶体为假六角片状，砂性土，白度高，黏浓度在 67%~70%，特别适用于造纸涂料、油漆颜料、橡塑填料
苏州高岭土	热液蚀变型，选出率高，可塑性高，结合性好，细颗粒含量高，悬浮型号，耐火度高，吸附性能好，白度高，但是其烧成收缩率大，不易烧结，脱水困难，杂质分布在细粒高岭土中，难分离
煤系高岭土	高岭石含量高，杂质少，易采，原矿可直接磨粉用于陶瓷、耐火、橡胶等行业，经超细磨矿和煅烧改性增白后，产品可广泛用于造纸，涂料、油漆、橡塑、电缆等行业。

砂质高岭土资源主要分布在广西合浦县、广东茂名市、福建龙岩市，三大矿区总储量占全国砂质高岭土资源量的 80%以上。其中茂名高岭土资源储量约

5.75 亿 t、合浦高岭土资源储量约 3.6 亿 t、龙岩高岭土资源储量 0.54 亿 t^[7]。茂名、合浦、龙岩三大砂质高岭土矿区均为花岗岩风化形成，但其结构形式、淘洗率、含铁量、白度的不同，决定其产品利用方向。合浦高岭土由于含铁量高、白度低，适合生产填料级、中低档陶瓷土；茂名高岭土为片状结构、白度高，适合生产造纸级涂料、填料；龙岩高岭土为管状结构、原矿白度高，原矿可直接用于高档陶瓷土^[7]。

1.2 高岭土的用途和质量标准

由于高岭土的特殊性质，如粒度细，亮度，白度，化学惰性，层片状结构，其广泛应用于各个领域。

1.2.1 高岭土的主要用途

高岭土产品按照工业用途分为造纸工业用高岭土、搪瓷工业用高岭土、橡塑工业用高岭土、陶瓷工业用高岭土和涂料工业用高岭土。高岭土主要用于造纸和涂料行业，占 45%；陶瓷行业，占 31%，玻璃纤维用量 6%，水泥粘合剂 6%；橡胶和塑料填料 5%，颜料 3%；其他是 4%^[8]。

1.2.2 高岭土质量标准

高岭土的应用领域不同，对其质量要求截然不同。按工业用途可分为造纸工业用高岭土、搪瓷工业用高岭土、橡胶工业用高岭土和陶瓷工业用高岭土等。在化学成分方面，对造纸涂料、无线电瓷、耐火坩埚等要求高岭土的 Al_2O_3 和 SiO_2 接近高岭石的理论值，日用陶瓷，建筑卫生陶瓷、白水泥原料、橡胶和塑料的填充剂对高岭土的 Al_2O_3 含量要求可适当放低， SiO_2 含量可酌情高些。对 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 SO_3 等有害成分，亦有不同允许含量^[9]。对 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 含量的允许值，不同的用途中也不相同。在工艺性能方面，各应用领域要求的侧重点更为明显。如造纸涂料主要要求高的白度、低的粘浓度及细的粒度；陶瓷工业要求有良好的可塑性、成型性能和烧成白度；耐火材料要求有高的耐火度；搪瓷工业要求有良好的悬浮性等。这就决定了高岭土产品规格、牌号的多样性。工业应用高岭土质量的要求按国家标准^[10]

(GB/T14563-2008)执行。

1.3 国内外高岭土的市场概况

高岭土产品的主要消费市场是造纸、陶瓷、橡胶、耐火材料、涂料、塑料和日用化工等部门。

1.3.1 世界高岭土市场概况

世界上有 60 多个国家或地区开采高岭土。美国是世界最大的高岭土生产国，其产量占世界总产量的 17.5%。世界高岭土产量逐渐减少。2003-2008 年世界各国高岭土产量见图 1-1。

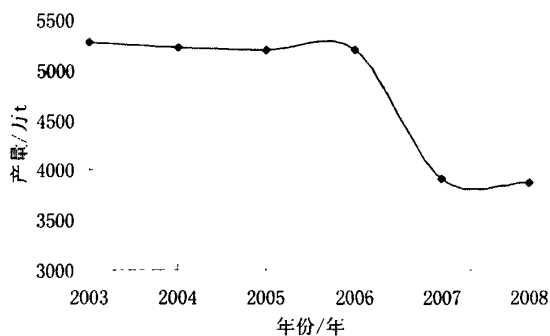


图 1-1 世界高岭土产量

世界高岭土的需求量持续增长，在陶瓷、耐火材料、建筑、涂料等方面的应用逐渐增加。造纸工业是精制高岭土最大的消费部门，但是造纸级高岭土在世界范围内短缺。在国际造纸市场上，基本上是由美国、巴西、英国、澳大利亚供应，近年来，巴西所占市场份额不断增加。由于碳酸钙等非金属填料的竞争，高岭土的主要市场，造纸方面和填充材料方面的应用方面受到影响。2007年美国高岭土的消费量从2006年的747万t下降到711万t。

世界高岭土主要出口国是美国、中国、巴西、英国等。主要进口国家和地区有香港特区、台湾省、日本、意大利、韩国等。

国际高岭土市场精加工产品价格远远高于未处理产品价格。根据资料显

示, 2007 年美国高岭土的平均价格为 134.97 美元/t, 其中, 未处理高岭土价格为 14.59 美元/t, 水洗高岭土价格为 135.58 美元/t, 1 级造纸涂料级高岭土 146-185 美元/短 t, 2 级造纸涂料级高岭土 95-147 美元/短 t(佐治亚工厂交货价, 2009 年)剥片高岭土平均价格为 131.58 美元/t, 煅烧高岭土的平均价格为 201.44 美元/t。

1.3.2 我国高岭土市场需求

我国高岭土年产量约 700 万吨左右, 居世界第四位, 产量较大。但是, 目前, 我国多数高岭土企业规模较小、产品质量不高, 与美国、巴西等国相比, 存在较大的差距。

高岭土国内市场主要是, 造纸颜料和填料、耐火材料、玻璃纤维、涂料、催化剂制造、橡胶和重质粘土产品。近年来, 高岭土在粘合剂、催化剂、塑料和耐火材料应用方面的使用量有所增加。

我国 2006-2008 年高岭土进出口统计见表 1-3。

表 1-3 2006-2008 年我国高岭土进出口统计

	2006 年			2007 年			2008 年		
	数量(t)	金额(万美元)	均价(美元/t)	数量(t)	金额(万美元)	均价(美元/t)	数量(t)	金额(万美元)	均价(美元/t)
出口	1131703.0	6468.10	57.2	1196499.0	7019.70	58.7	1157516.1	8808.1839	76.1
进口	413681.3	8391.20	202.8	337077.5	6967.26	206.7	358516.771	7915.4303	220.8

由表 1-3 可知, 中国低价卖出初加工产品, 高价进口深加工高岭土, 而且不断上涨。2008 年中国进口平均价格已提高至 220.8 美元/t, 出口平均价格 76.1 美元/t, 与 2007 年相比都有所提高。因此, 中国高岭土市场应该立足于深加工, 使高岭土出口价格与国际市场价格大体相当, 尽快改变进出口量, 价格差距悬殊的局面。

总体上来说, 中国优质高岭土供不应求, 高岭土市场保持健康发展, 尤其是高质高岭土贸易量呈增长趋势。

1.4 国内外对砂质高岭土的加工工艺研究现状

根据原矿性质和产品用途及质量要求不同，高岭土的加工工艺也不尽相同。目前高岭土加工技术一般包括选矿提纯、煅烧、超细粉碎等。

1.4.1 选矿工艺

高岭土原矿以高岭石族矿物为主要成分，并不同程度地存在石英、长石、云母和铁矿物、钛的氧化物、有机物等杂质。作为矿物原料或填料应用必须对其进行选矿提纯。

高岭土的选择矿工艺依矿石类型而定。对于软质高岭土和砂质高岭土、硬质高岭土（高岭岩）采用不同的选矿提纯工艺。

高岭土的选择矿工艺依矿石类型而定。对于软质高岭土和砂质高岭土、硬质高岭土（高岭岩）采用不同的选矿提纯工艺。

1.4.1.1 软质高岭土和砂质高岭土选矿工艺

对于软质高岭土和砂质高岭土一般采用湿法选矿工艺。捣浆工艺是在较高的矿浆浓度下强力搅拌和擦洗，使粘土（主要为高岭土）与石英砂分离，捣浆之后可以通过螺旋分级机脱去粗砂，用水力旋流器分选脱除细粒石英、长石等细砂杂质，利用卧式螺旋离心机进行分级。如需得到优质或高品质的高岭土，绝大多数情况下还需要进行高梯度磁选、化学漂白，甚至浮选和选择性絮凝等。目前工业上大多采用高梯度磁选和化学漂白。此外，性能更好的超导磁选机也已用于高岭土的磁选除铁，这种磁选机不仅磁场强度进一步提高，可得到质量更高的优质高岭土，而且能耗减少。磁选后的高岭土如果白度指标仍达不到优质高岭土的要求，一般采用化学漂白。常用的化学漂白有还原法、氧化法、氧化-还原联合漂白法、酸浸处理法等。

高岭土选矿比较重要的是过滤和干燥作业。过滤前一般采用沉降提高精矿浆浓度。这时采用絮凝剂有利提高沉降及过滤能力，但要考虑到产品对所使用絮凝剂种类的适应性，目前国内广泛使用压滤机过滤。干燥作业要求在较低温度下（70~110℃）进行，以便不降低产品的白度和光泽。滤饼常采用自然干燥或风干棚，不耗能，但时间长，水分波动大。采用回转干燥机、带式干燥机或真空干燥机、窖式干燥机、闪蒸干燥机，可以得到稳定的产品。对造纸涂料常

采用喷雾干燥工艺。

针对砂质高岭土，目前国内典型的生产工艺见图 1-2。

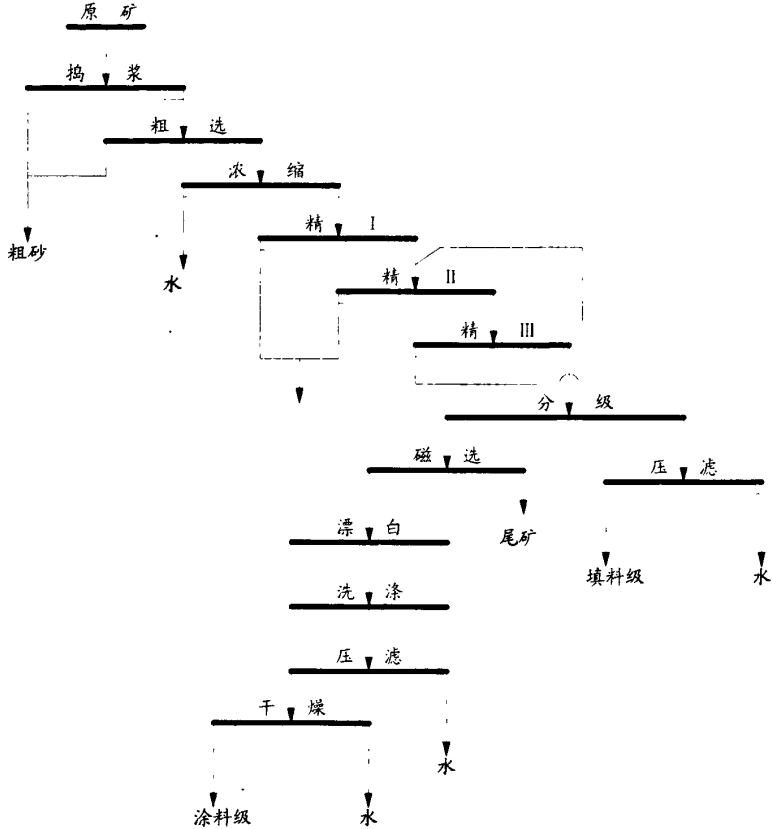


图 1-2 国内典型高岭土选矿提纯工艺流程图

1.4.1.2 硬质高岭土选矿工艺

对于纯度较高、白度较好的硬质高岭土或高岭岩，一般可直接将原矿破碎和根据应用领域对产品细度的要求进行磨矿和分级即可；对含有少量砂质的矿石可在粉碎至适当细度后进行干法和湿法分级；对于铁质含量较高的矿石可进行磁选；如含铁矿物的嵌布粒度较粗，可在粗粉碎（ $<74\ \mu\text{m}$ ）后进行干式强磁选；但如果铁的嵌布粒度较细，则要在细磨后进行湿式强磁选或高梯度磁选。如果磁选后仍不能满足优质高岭土产品的要求，还可利用细粒浮选和选择性絮凝以及化学漂白。

1.4.2 高岭土除铁增白研究现状

目前,国内外高岭土除铁研究主要集中在浮选^[12,13,14,15]、磁选^[1, 16,17,18,19]、化学处理和微生物处理等几个方面。针对论文研究的砂质高岭土,主要介绍高梯度磁选、还原漂白和煅烧除铁增白工艺的研究现状。

1.4.2.1 高岭土中铁钛赋存状态研究现状

高岭土中,少量的铁、钛、锰等杂质显著影响产品的光学性能,是影响高岭土质量的主要因素研究铁在高岭土中的赋存状态,对高岭土的除铁工艺的选择及其深加工利用都有重要意义。大量研究表明^[20, 21, 22, 23, 24],铁杂质在高岭土中以三种形式存在:一是存在高岭土晶格结构中的结构铁;二是存在伴生矿物中的铁,例如云母,二氧化钛结构中的铁;三是自由铁,独立存在的铁矿物,例如,氧化物,氢氧化物,硫化物及碳酸盐等。

由于高岭土中的铁杂质结晶性差,含量较少,定性和定量分析困难。Norrish 和 Taylor 发明了一种选择性溶解的方法,用高浓度 NaOH 溶解高岭土中的铁氧化物,定性和定量分析高岭土中的自由铁和结构铁。其特点是,溶解速率较快,铁氧化物溶解的很好,同时晶格结构中的铁未被溶出^[22]。

矿物晶体结构位置被不同的离子占据的微小改变,会影响原子排列的对称性。而矿物晶体结构中原子排列的对称性决定了分子的振动模式。高岭石晶体结品的对称性随着结构铁的含量增大而降低^[23,25,27]。 Fe^{3+} 晶格取代铝氧八面体中的铝,造成样品的无序,会使分子振动发生相应的变化。而电子顺磁共振(EPR)谱线可以反映出分子振动的变化,即晶格结构的无序度,与标准样对比可以得出取代 Al^{3+} 的结构铁的含量^[23]。

国内对于高岭土中铁钛赋存状态的研究起步较晚。杨晓杰、陈开惠等人^[24]采用分析电子显微技术(包括投射电子显微镜、电子衍射和能谱)和穆斯堡尔谱,分析东胜高岭土中铁、钛赋存状态。结果表明,东胜高岭土中主要是结构铁和自由铁。自由铁主要是针铁矿,还有微量赤铁矿。结构铁主要以三种形式存在:一是以四配位存在于硅氧四面体中的 Fe^{2+} ;二是以六配位存在于铝氧八面体中的 Fe^{3+} ;三是存在于八面体中六配位的 Fe^{2+} ,其相对含量分别为 51.72%、37.25%和 11.03%。

陈大梅,姜泽春等^[21]采用电子探针和电子顺磁共振等方法分析贵州高岭土中铁钛赋存状态。通过电子探针发现,贵州高岭土的铁主要是以高度分散的胶

状褐铁矿和少量球状、针状的针铁矿和赤铁矿存在。在顺磁共振图谱中，高岭土呈现两个主要共振区即Ⅰ区（ g 约为 4）和Ⅱ区（ g 约为 2），分别是由高岭土中的结构铁和自由铁污染引起的。

1.4.2.2 磁选

砂质高岭土中的磁性矿物一般包括：（1）嵌布粒度较细的铁、钛矿物，如磁铁矿、针铁矿、磁铁矿；（2）微弱磁性部分硅酸盐，因为铁以类质同相存在于晶格结构中而带弱磁性，如云母^[24]。磁性矿物粒度较细，一般强磁往往脱除率不高^[1]。

目前工业上大多采用高梯度磁选机进行高岭土磁选。磁选分离过程中，颗粒除了受到磁力的作用以外，还有各种重力，摩擦力以及流体动力阻力等竞争力^[28]。

顺磁性矿粒在高梯度磁场中受到的磁力作用为：

$$F_m = VKH_0 \text{grad}H \quad \text{公式 1-1}$$

式中 F_m ——顺磁性颗粒所受的磁力，N；

V ——颗粒的体积， m^3 ；

K ——颗粒的体积磁化系数；

H_0 ——背景磁场强度，A/m；

$\text{grad}H$ ——磁场梯度；

在高岭土的分选中，因为颗粒较细，主要的竞争力是流体动力阻力^[28]。

$$F_c = 12\pi\eta bV_1 \quad \text{公式 1-2}$$

式中 b ——颗粒半径；

η ——矿浆粘度；

V_1 ——颗粒相对于流体的速度；

只要保持磁性颗粒所受的磁力大于其竞争力，即 $F_m > F_c$ ，就可以将磁性颗粒捕收。

高梯度磁选主要是将导磁不锈钢毛填充在螺线管内腔磁场中作为分选介质，以此产生很高的磁场梯度和磁场强度，增大矿粒在磁场中所受的磁力，对脱除有用矿物中弱磁性微细颗粒甚至胶体颗粒十分有效^[29,30]。

罗正杰^[30]采用高梯度磁选分选高岭土和云母，能去除 29.0%的铁含量和 30.9%的云母含量，高梯度效果较明显。高惠民等人^[19]对茂名高岭土增白研究

表明,经磁选后再漂白,不仅白度可大幅度提高(原矿不经磁选直接漂白白度仅提高 2.9%~8.6%,高梯度磁选精矿再漂白,白度可提高 5.6%~15.0%),而且保险粉用量可以大大降低。高梯度磁选可以减少漂白时化学药剂的用量,大大节约经济成本。

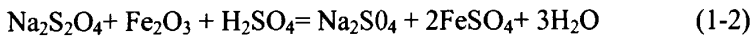
1.4.2.3 漂白

一般来说,填料级粘土白度要求达到 79%~83.5%^[31]。但是大部分天然砂质的高岭土白度较低,即使磁选白度提高也有限,化学漂白是提高白度的关键作业^[32]。

早在 1960 年, Mehra 和 Jackson 就发明了亚硫酸氢钠-柠檬酸-碳酸氢钠联合的方法除去自由铁,主要是淡红色的赤铁矿和黄色的针铁矿,同时对粘土矿物晶格结构影响最小^[9,34]。

对砂质的化学漂白大多采用连二亚硫酸钠的还原漂白连二亚硫酸钠+硫酸。其作用原理是:存在于高岭土中的氧化铁一般是三价铁的氧化物,不溶于水,也不溶于稀酸。若在矿浆中加入保险粉,则保险粉就能与高岭土中的氧化铁作用,把三价铁还原成二价的铁离子,后者可溶于水,经过滤洗涤即可除去,从而达到提高白度的目的。

以主要是浸出铁杂质的漂白对象为例,其漂白的反应过程是:



生成的硫酸亚铁可溶于水而被除去。

漂白反应的结果除生成亚硫酸盐外,还会发生其他几种副反应。与空气(或水中空气)中的氧反应可能生成亚硫酸氢盐、硫酸盐和氢离子。在酸性介质中的硫代硫酸盐腐蚀性很强,从而造成连二亚硫酸漂白废液有腐蚀作用。

影响还原漂白工艺中的影响因素主要有液固比、pH 值,加药次数、漂白时间、保险粉用量和添加剂用量等^[34,35]。

董文辉等人^[32]对福建某高岭土进行漂白试验,研究不同液固比对试验结果的影响,发现液固比为 5 时效果最好,白度可以由 78.53%提高到 86.39%。

郑成,于欣伟等人^[37]采用正交试验设计方法,确定高岭土还原-络合漂白工艺。极差分析结果表明,影响漂白效果的主要因素是保险粉用量,其次是酸度,然后是固液比和反应时间。在最佳工艺条件下:保险粉用量 7%,液固比为 1.5,常温反应 0.75h,原矿白度可以由 65%提高到 86.7%。最终产品可以达到高

级刮布、涂布铜版纸和高级涂料的白度要求。

采用还原络合漂白法在还原漂白的基础上，加入络合剂使得还原得到的二价铁被络合^[30]。郑成等人用还原和络合的方法对高岭土进行漂白试验^[37]，结果证明，用草酸作稳定剂，用量少，效果好，使原矿白度由 65%提高到 86.7%，达到高级刮布、涂布铜版纸和高级涂料的白度要求。

但连二亚硫酸盐在酸性介质中会分解为 SO_2 、 H_2S 等，而且价格昂贵。为了克服这一缺点，可以采用在漂白过程中反应产生连二亚硫酸盐的方式，例如硼氢化钠漂白法，亚硫酸盐电解漂白法，铁粉+ SO_2 等方法。袁延英等人^[38]采用硫酸调节 pH 调节至中性，加入一定量的金属锌和 Na_2CO_3 ，通过化学反应产生新生液态连二亚硫酸盐漂白高岭土。结果表明，这个工艺可以将高岭土的白度由 72%提高到 83%，药剂总费用仅为保险粉的 30%-50%。采用亚硫酸氢钠和锌粉也可以产生新生态的连二亚硫酸盐，与保险粉漂白工艺相比，在漂白效果相同的情况下，节约药剂成本 25%以上^[40]。葛建芳等人^[41]引进新型高岭土漂白剂 LOMI，在相同条件下，白度可比保险粉提高 3%，操作简单，适于制备高白度（大于 90%）的高岭土。

陈楷翰等人^[42]研究二氧化硫脲/氯化铝联合漂白高岭土新工艺，考察了二氧化硫脲用量，pH、时间和温度对处理效果的影响。结果表明，在二氧化硫脲/铁的摩尔比为 4: 1，pH 为中性，时间为 5min 且温度为 100℃时，可以将高岭土的铁含量降到 0.1%。

1.4.2.4 煅烧

高岭土煅烧的主要目的是：（1）脱去有机碳和其他杂质矿物以提高白度；（2）脱去高岭土所含水分、羟基以提高煅烧产品的空隙体积和化学反应活性，改善物理化学性能，满足各种各样的应用需求，并为进一步开发新的应用领域奠定基础。

通过煅烧加工高岭土脱除了结构或结晶水、碳质及其他挥发性物质，变成偏高岭石，商品名称为“煅烧高岭土”。煅烧高岭土具有白度高、容重小、比表面积和孔体积大，吸油性、遮盖性和耐磨性好，绝缘性和热稳定性高等特性，广泛应用于涂料、造纸、塑料、橡胶、化工、医药、环保、高级耐火材料等领域。

氯化煅烧工艺，是目前高岭土除铁增白的一个新的研究方向。氯化煅烧，

即高岭土在高温含氯空气中将铁钛氧化物转化为低熔点高挥发性的 FeCl_3 (沸点 315°C) 及 TiCl_4 (沸点 136°C)，有机质在高温下被氧化为 H_2O 和 CO_2 排出，从而除去高岭土中的铁和有机质。煤系高岭土中在煅烧过程中碳参与还原反应，促进三价铁的还原，从而有利于氯化法除铁。目前氯化煅烧已经在阿根廷陶瓷工业中应用。研究发现，排除 O_2 和 H_2O 的干扰，在 850°C 左右，进行氯化焙烧，可以将高岭土中的铁钛充分转化为氯化物挥发，同时不会损失铝^[8]。采用动态氯化焙烧优于静态焙烧，能够获得高白度优质高岭土。相比其他方法，氯化焙烧处理红土其工艺相对简单，成本也较低。

1.4.3 超细粉碎

为了满足铜版纸、涂布纸、纸板以及高档油漆涂料、塑料和橡胶制品等对高岭土产品的技术要求，粒度及其粒级分布是至关重要的指标。大部分高岭土需要进行超细粉碎加工。根据最终产品的要求和细磨方式可以将高岭土的超细粉碎加工分为机械粉碎法、插层法、分级法、化学合成法等^[43]。搅拌磨在高岭土中超细粉碎中应用较广。

搅拌磨对高岭土进行超细粉碎主要有干法和湿法两种工艺，湿法粉碎优于干法粉碎^[44]。但是，在生产实践中湿法工艺需要进行固液分离和干燥。剥片工艺增加了高岭土的细度，但是对高岭土的晶体结构产生一定的破坏^[45]，造成其粘度较大。目前，大量的研究主要是在尽可能不破坏高岭土的晶体结构的前提下，改变搅拌磨介质的种类、配比、填充率^[46]和助磨剂种类、用量，达到合理的粒度级配。

1.4.4 高岭土加工存在问题及发展方向

我国高岭土品位不高，含铁钛等有色杂质较多，且分布分散。虽然我国高岭土加工技术取得了较大进展，但距下游产业发展的要求还有一定的距离。我国高岭土加工技术存在的主要问题在于技术创新能力较差，设备开发水平较低，并造成能源浪费较严重、矿产资源利用程度较低等诸多问题。具体表现在：

(1) 加工设备效率低、能耗高，针对性设备较少，设备较为落后。目前对高岭土中铁钛赋存状态研究进行的不多，针对高岭土铁钛赋存状态检测技术及设备研究较少，要定性定量分析从技术手段到研究方法都远远落后。高梯度磁

选是高岭土除铁的重要手段，但是生产实际中，高梯度磁选机能达到的最高磁场强度有限，严重影响高梯度磁选技术的应用；干燥、超细及相应设备分级落后。

(2) 大多数企业属原始粗放式生产，技术含量低。低价卖出初加工产品，高价进口深加工高岭土。工艺流程长、设备小、能耗大，但数量多。几十年来习惯于小规模粗放式的生产方式，不重视技术和设备的创新，造成了产量低、产品质量差，单位产品的成本高、流程的装机功率大。

针对以上问题，高岭土精加工工艺和技术的主要发展趋势：

(1) 不断研究革新传统的实用高岭土加工技术和设备，这些技术及设备主要特点有：①低消耗。采用先进节能技术或采用新技术，降低能源和资源的消耗。②大型化。开发处理量大、高效设备，以一台大型设备替代多台小型设备，从而降低了流程的总装机功率。③自动化。在工艺装备系列化和大型化的基础上，采用自控方式，提高新技术的可靠性、大型号设备的稳定性和全流程的工作效率。④高浓度。结合大型化、自动化，在开发新型组合药剂的基础上，采用高浓度生产工艺，大幅度提高劳动生产率。

(2) 优质高岭土精加工研究，“双 90”产品的开发研究。“双 90”煨烧高岭土的研究是通过超细粉碎工艺使产品的细度达到 $-2\mu\text{m}$ 含量 $\geq 90\%$ ，通过煨烧增白工艺使产品的白度 $\geq 90\%$ ，研究紧紧围绕此两个中心进行。随着现代高新技术的发展，为满足现代新材料、新工艺和新技术的需要，“双 90”煨烧煤系高岭土的表面改性成为今后大力发展的一个方向。

(3) 高岭土纳米化。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。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。为了更好更充分地应用高岭土，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。

1.5 论文的研究内容、目的及意义

1.5.1 课题来源

论文是在某高岭土精加工及标准化橡胶填料的研究项目的基础上，在查阅

大量文献的前提下，结合已有试验条件完成的。

1.5.2 研究内容

根据工艺矿物学研究，通过捣浆分级、除铁增白、剥片等精加工工艺试验，推荐适宜的工艺流程。研究内容主要包括：

(1) 高岭土矿物工艺学研究；如原矿化学成分、XRD、红外光谱分析，分级产物产率、白度、矿物组成、化学成分、红外光谱、扫描电镜和铁钛赋存状态分析；

(2) 高岭土选矿提纯研究；探讨不同捣浆浓度、捣浆时间对捣浆效果的影响。探讨不同进浆压力、进浆浓度对分级提纯效果的影响；

(3) 高岭土除铁增白试验研究。探讨不同磁场强度、矿浆流速、分散剂用量对磁选效果的影响；探讨不同硫酸用量、加药次数、保险粉用量、草酸用量对漂白效果的影响；探讨入炉温度、添加剂、煅烧温度和保温时间对氯化煅烧除铁效果的影响；

(4) 高岭土剥片试验研究，探讨不同分散剂用量和种类、磨矿浓度对剥片效果的影响。

(5) 适宜工艺流程；

1.5.3 研究目的

论文采用捣浆、除砂及分级流程，在保持高岭土的层状结构前提下，提纯高岭土。针对分级后的溢流产品，通过高梯度磁选、还原漂白、氯化煅烧等试验，降低粗精矿中铁钛杂质含量，提高产品白度，制备适用于不同等级工业产品要求的原料；通过剥片试验，降低分级产品的粒度，制备适用于橡塑填料级产品要求的原料。

1.5.4 研究意义

我国高岭土资源丰富，可作为涂布造纸原料或高级陶瓷原料的优质高岭土不多，年产万吨造纸高岭土选矿厂（水洗土）厂家不多^[47]。目前国内高岭土市场的需求量越来越大。如果不能开发新的优质高岭土资源，建设一批高技术水平装备的精加工选厂，我国高岭土行业，特别是优质高岭土行业将被迫扩大和

依赖进口原料的局面。

广西某砂质某高岭土矿的矿石埋藏浅，储量大、易采。高岭土含量高，但其铁含量高，综合开发利用具有一定难度。论文通过矿物工艺学、选矿提纯、除云母、除铁增白和剥片等大量的试验研究，确定适合高岭土适宜的工艺条件和适宜工艺流程，制备陶瓷、填料级产品原料，提高高岭土的工艺价值，使得低品质高岭土资源优质化，扩大了高岭土应用领域，综合利用该地区的高岭土资源。对于开发该地区高岭土资源提供技术支持和理论依据，促进当地经济的发展，对我国高岭土资源综合利用产生深远影响。

第二章 试验研究方法

2.1 试验仪器、设备及试剂

2.1.1 试验主要仪器、设备

试验主要仪器、设备见表 2-1。

表 2-1 试验主要仪器、设备一览表

设备名称	型号	生产厂家
标准筛	325 μm (45 目), 74 μm (200 目)	上虞五四建材仪器厂
捣浆桶	XDT-30L	天津矿山仪器厂
搅拌桶		武汉市安顺输送机械厂
水力旋流器	$\Phi 75$ 、 $\Phi 50$ 、 $\Phi 25$	威海海王水力旋流器公司
高梯度磁选机	Slon-100 (1.8) 周期式脉动式	
低速大容量多管离心机	LXJ-IIIB	
电子天平	TMP-500	
烘箱	FN101-2	长沙仪器仪表厂
马弗炉	SRJX-4-13	沈阳市长城工业电炉厂
激光粒度分布仪	GLS-101B	丹东仪表研究所
白度仪	YQ-Z-48A	杭州轻通仪器开发公司
透反两用偏光显微镜	DMLP 型	德国莱卡公司
傅里叶变换红外光谱仪	Magna-IR550	美 Nicolet 仪器公司

2.1.2 试验试剂

试验所用药剂见表 2-2。

表 2-2 试验药剂一览表

药剂名称	生产厂家	备注
六偏磷酸钠	天津市瑞金特化学品有限公司	分析纯, 配成 10%浓度用作分散剂
硫酸	信阳市化学药剂厂	分析纯,配成浓度 20%调节矿浆 pH 值
保险粉	河南中促化学品有限公司	分析纯,化学漂白还原剂
草酸	天津市瑞金特化学品有限公司	分析纯,化学漂白络合剂
氯化钠	信阳市化学药剂厂	分析纯,煅烧氯化剂
锯木屑		煅烧还原剂

2.2 研究方法

2.2.1 试验研究方法

论文根据工艺矿物学研究,对砂质高岭土进行精加工工艺研究,技术路线见图 2-1。

(1) 工艺矿物学研究。对原矿性质进行分析,通过肉眼观察、显微镜观察、化学分析、XRD、IR 等测试手段,了解矿石的物质组成、理化性质,研究目的矿物高岭土的物质组成和理化性质,研究矿石中有害元素铁、钛的赋存状态。然后,结合粒度分级结果和 XRD、IR 等测试结果,分析各个粒级中高岭土和脉石矿物的分布情况。为以后的选别工艺、选别流程方案的确定提供依据。

(2) 在工艺矿物学的基础上,进行高岭土选矿提纯试验研究。首先,研究捣浆浓度和捣浆时间对捣浆效果的影响。选择适宜的捣浆工艺后,采用水力旋流器对捣浆后的高岭土进行分级,研究进浆压力、进浆浓度对水力旋流器分级效果的影响,确定适宜的分级工艺。

(3) 在高岭土选矿提纯的基础上,进行高岭土精加工试验研究。首先针对分级溢流产品,研究磁场强度、矿浆流速、分散剂用量对高梯度磁选效果的影响;研究矿浆 pH 值、加药次数、保险粉用量和草酸用量对产品漂白效果的影响,确定适宜的漂白工艺;研究入炉温度、添加剂、煅烧温度和保温时间对煅烧产品白度的影响。

(4) 研究分散剂用量,磨矿浓度和分散剂种类对剥片效果的影响,确定适

宜的剥片工艺。

(5) 针对试验矿样推荐一个适宜的工艺流程。

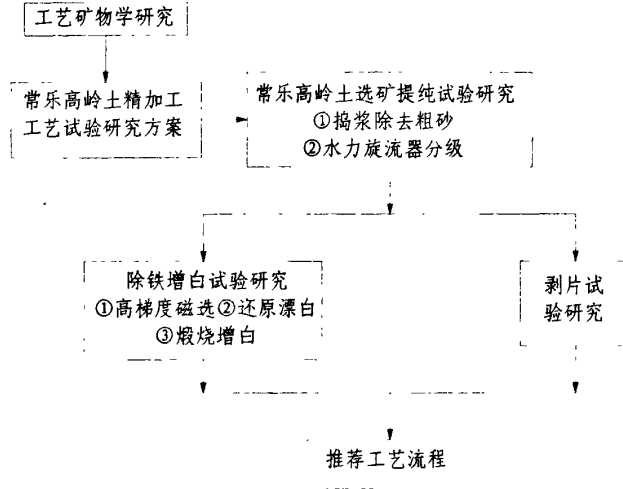


图 2-1 试验技术路线图

2.3.2 试验测试方法

(1) 显微镜分析

通过显微镜对矿石进行矿物鉴定与定量分析，是目前国内外最通用、最基本的技术手段。这种方法操作简单，分辨矿物能力强，能满足选矿工艺生产与研究的需求。

(2) X 射线衍射分析 (XRD)

通过 XRD 衍射对矿物进行物相鉴定和半定量分析。每种矿物都有特定的晶格类型和晶胞尺寸，这与衍射角和衍射强度有着对应关系。

(3) 傅里叶红外光谱分析 (IR)

通过红外光谱对矿物进行定性定量的分析。当样品受到频率连续变化的红外光照射时，分子中的化学键吸收了某些频率的辐射。通过鉴别化合物中的化学键的类型推测待测样品的结构。

(4) 化学多元素分析和化学全分析

通过化学分析可以定性、定量分析矿物中的化学成分。对于氧化物，硅酸盐以及碳酸盐、硫酸盐等，其化学分析结果是以氧化物的形式表现。

(5) 扫描电镜分析 (SEM)

通过扫描电镜，利用电子束在样品表面扫描激发出来代表样品表面特征的信号成像，观察矿样微形貌，分析显微成分。

(6) 粒度分析

通过激光粒度分析仪，测定矿样颗粒粒度及粒度分布。激光粒度分析操作简单，测定速度快，重复性好，可用于在线粒度分析。

(7) 白度和烧成白度测试

按照高岭土及其试验方法^[10]测定矿样的自然白度和烧成白度。

第三章 高岭土工艺矿物学研究

以某砂质高岭土为原料，首先，采用化学分析、X 射线衍射 (XRD) 分析其化学成分，矿物组成。然后，进行粒度分析。分级后样品，+0.074mm 粒级样品进行显微镜详细观察，-0.074mm 样品进行显微镜详细观察、白度测试和化学分析、XRD 分析、扫描电镜 (SEM) 分析、傅里叶红外光谱分析 (IR) 及高岭土中铁钛赋存状态分析。

3.1 原矿性质

原矿肉眼观察呈浅红色，有明显粗砂。粗粒矿物肉眼观察主要为石英和白云母。

3.1.1 试验原料的制备

高岭土矿样经烘干、混匀、缩分，制得试验用样品。

试样制备流程见图 3-1。

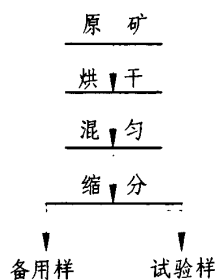


图 3-1 试样制备流程图

3.1.2 原矿化学成份

高岭土原矿化学成分分析结果见表 3-1。

表 3-1 某砂质高岭土原矿的化学成分 计量单位: $\omega(B)/10^{-2}$

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
74.28	16.72	0.91	0.18	0.13	0.05	0.042	1.26
TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	H ₂ O	烧减量	TFe ₂ O ₃	S	Cu
0.089	0.036	0.012	0.30	5.92	1.11	0.011	0.0017

由表 3-1 原矿化学成分分析可知, 某砂质高岭土矿样, SiO₂ 含量高达 74.28%, TFe₂O₃ 含量较高, 为 1.11%。K₂O 含量为 1.26%。其余 Ti₂O、MgO、CaO、Na₂O、P₂O₅、MnO、S、Cu 等含量都比较低。

3.1.3 原矿 XRD 分析

原矿 XRD 分析图谱见图 3-2。

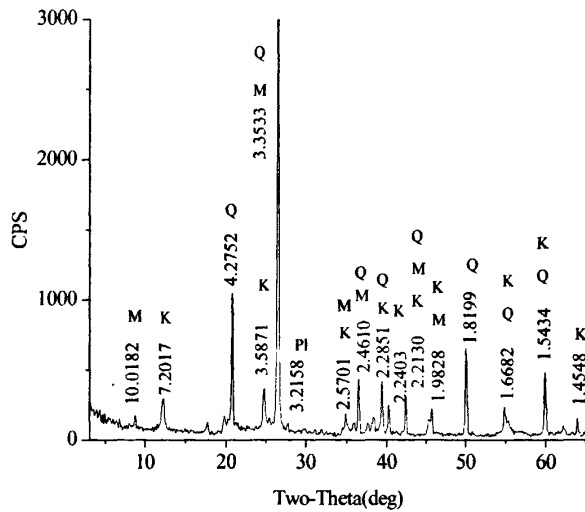


图 3-2 原矿 XRD 图谱

(M 白云母或水云母 (伊利石), Q 石英, Pl 斜长石, K 高岭石)

分析图 3-2 可知, 原矿 XRD 图谱中: 4.2752Å、3.3533Å、1.8199Å、

1.5434Å 等最强的谱峰群与石英标准谱峰 3.35Å、4.29Å、1.819Å、1.54Å 相比，略有偏移，但大体上仍能体现石英的谱峰特征，说明原矿中主要矿物组成为石英；7.2017Å、3.5871Å、2.5701Å、1.4548Å 等谱峰群为高岭土的特征峰，说明原矿中矿物成分中还含有高岭土；10.0182Å、3.3533Å、2.5701Å、1.9828Å 等谱峰群为白云母或伊利石的特征峰，说明原矿中存在白云母或伊利石。图谱中还存在 3.2158Å 这个谱峰，分析原矿中可能存在少量斜长石^[48]。

结合表 3-1 原矿化学分析结果可知，原矿中石英 70%左右，高岭土 20%，白云母为 5%，斜长土 3%，其他矿物占 1%左右。

3.1.4 原矿红外光谱分析

原矿红外光谱分析见图 3-3。

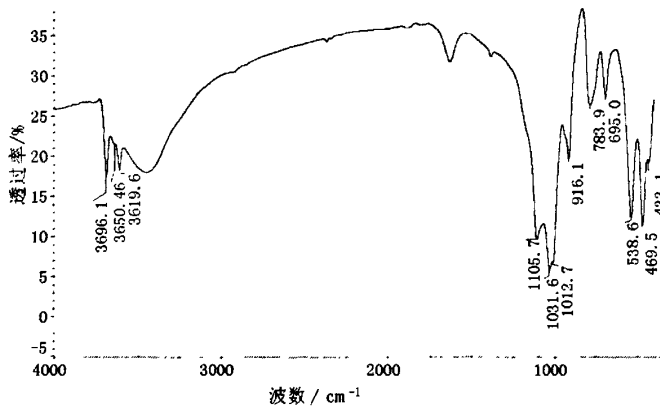


图 3-3 原矿红外吸收光谱

由图 3-3 原矿红外吸收光谱可知，783cm⁻¹ 附近有一个中等强度的吸收带，是 Si-O-Si 伸缩振动，呈现石英的特征谱峰。在 3700cm⁻¹~3600cm⁻¹ 有 3 条个吸收带，其中 3696cm⁻¹ 和 3619cm⁻¹ 吸收峰尖锐，强度较大并接近相等，在 3650cm⁻¹ 处有一个肩状弱峰，916cm⁻¹ 吸收峰为 OH 摆动，695cm⁻¹ 为 Si-O 伸缩振动，这是高岭土的特征谱峰群。在 1100cm⁻¹~在 1000cm⁻¹ 处，呈一强吸收带，由 3 个峰构成，属于 Si-O 伸缩振动，在 1031cm⁻¹ 处吸收峰强度相对较弱，1012cm⁻¹ 处吸收峰为肩状；538 cm⁻¹、469cm⁻¹、433cm⁻¹ 附件出现的吸收峰为

Si-O 弯曲振动与 Al-O 伸缩振动，其中 538 cm^{-1} 、 469 cm^{-1} 谱带较窄，分裂较好，呈现埃洛石的特征谱峰群^[49,50,51]。总之，从原矿红外图谱分析可知，原矿中主要含有石英及未完全分化的高岭石（含有少量埃洛石）。

3.2 分级产物性质

将试样进行粒度分析（筛析和水析），分别对各粒级进行化学分析，并对 -0.045mm 各粒级产物进行白度测试、化学成分分析、IR 分析和 SEM 分析，试验流程图见图 3-4。

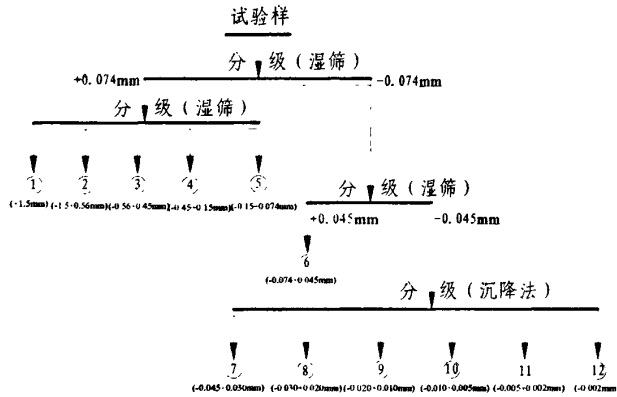


图 3-4 粒度分析试验流程图

3.2.1 分级产率和各粒级白度

各粒级产率、矿物组成及分布和白度测试见表 3-2，原矿各粒级产率分布见图 3-5。

由表 3-2、图 3-5 中可以看出：

1) -0.045mm 粒级的含量比较低，为 45.03%。由此可知，原矿为典型的砂性矿。 $-0.020+0.010\text{mm}$ 粒级的产率最大，为 24.71%，其次为 $-0.010+0.005\text{mm}$ 粒级，产率为 7.68%，小于 0.005mm 两个粒级产率分别为 0.58% 和 1.47%。

2) $+0.045\text{mm}$ 以上的六个级别的脉石矿物，产率最高的为 $+1.5\text{mm}$ 级别，为 23.19%，其次为 $-1.5+0.56\text{mm}$ 级别，含量为 14.33%。 $+0.045\text{mm}$ 以上产率为 48.30%。

3) 白度测试结果表明, -0.045mm 的六个级别白度基本上随着粒度的减小而降低, -0.030+0.020mm 白度最高, 为 57.49%。而-0.002mm 粒级白度最低, 仅有 43.53%。

表 3-2 原矿粒度分析结果

序号	粒级/mm/目	产率/%	负累计 产率/%	白度/%	含量/%				
					石 英	高岭 石	白云 母	长 石	其 它
1	+1.5(+12)	23.19	100.00	/	99	/	/	/	1
2	-1.5+0.56(-12+32)	14.33	76.81	/	75	/	21	2	2
3	-0.56+0.45(-32+45)	1.78	62.48	/	75	/	23	1	1
4	-0.45+0.15(-45+100)	4.59	60.70	/	64	/	32	2	2
5	-0.15+0.074(-100+200)	4.41	56.11	/	77	/	16	5	2
6	-0.074+0.045(-200+325)	6.67	51.70	/	92	5	1	1	1
7	-0.045+0.030(-325+495)	6.45	45.03	53.87	79	11	6	3	1
8	-0.030+0.020(-495+625)	4.14	38.58	57.49	55	30	8	6	1
9	-0.020+0.010(-625+1250)	24.71	34.44	56.14	3	75	20	2	1
10	-0.010+0.005(-1250+2500)	7.68	9.73	53.29	3	77	18	2	1
11	-0.005+0.002(-2500+6250)	0.58	2.05	47.88	2	78	13	3	2
12	-0.002(-6250)	1.47	1.47	43.53	1	95	2	1	1

注: +0.074mm 含量据镜下统计; -0.074+0.030mm 据 XRD 半定量确定; -0.020mm 据 XRD 半定量和化学成份确定。

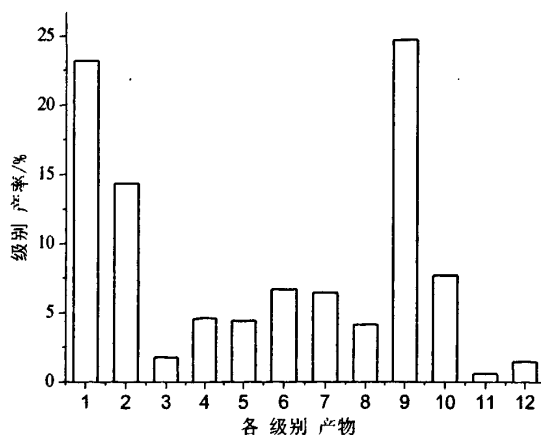


图 3-5 原矿各等级产率分析图

3.2.2 各粒级矿物组成

用 X 衍射分析法测定原矿和水析得到的-0.074mm 各粒级的矿物组成, 分析结果见图 3-6。

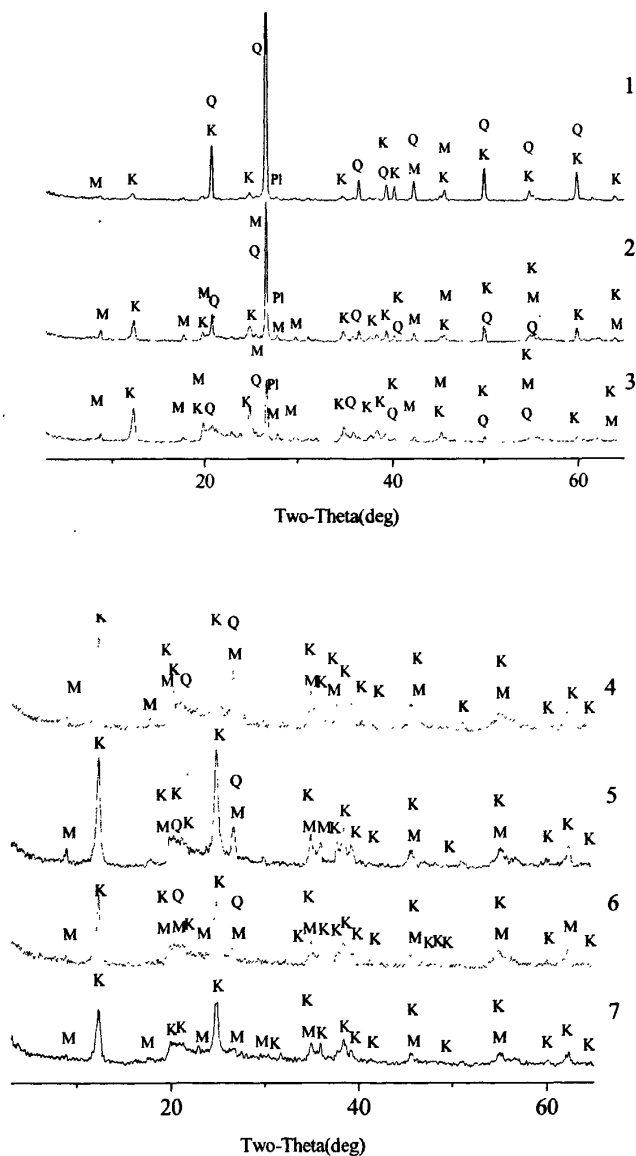


图 3-6 各粒级的 XRD 图谱

- (1)-0.074+0.045mm; (2)-0.045+0.030mm; (3) -0.030+0.020mm
 (4)-0.020+0.010mm; (5)-0.010+0.005mm; (6) -0.005+0.002mm
 (7) -0.002mm;

由图 3-6 各粒级的 XRD 图谱可知, -0.074+0.045mm 粒级、-0.045+0.030mm 粒级和-0.030+0.020mm 粒级 XRD 图谱中最强的谱峰群与石英的特征峰, 说明这三个粒级主要的矿物组成为石英, 其次是白云母、高岭石的特征峰。-0.020+0.010mm 粒级、-0.010+0.005mm 粒级、-0.005+0.002mm 粒级、XRD 图谱中谱峰群为高岭石、石英、白云母的特征峰, 说明这三个粒级主要矿物组成为高岭石、石英、白云母。-0.002mm 粒级 XRD 图谱中谱峰群为高岭石、白云母的特征峰, 说明这个粒级主要矿物组成为高岭石和白云母。对比不同粒级的 XRD 图谱发现, -0.074+0.045mm 粒级、-0.045+0.030mm 粒级石英的特征峰强度最高, 石英特征峰的强度随着粒度的减小而降低, 至-0.002mm 粒级, 基本不出现石英的特征峰, 说明石英含量逐渐减低。高岭石和白云母的特征峰的强度随着粒度的减小而增大, 说明高岭土含量逐渐增加。-0.020mm 细粒级中高岭石富集, 但是同时存在白云母。

3.2.3 分级产物的化学成分分析

根据粒度分析的产率, 对高岭土选矿有意义的两个粒级进行成份分析。-0.020+0.010mm 粒级和-0.010mm 粒级高岭土的化学成分全分析见表 3-3。

表 3-3 -0.020mm 以下 2 个粒级高岭土的化学成分 计量单位: $\omega(B)/10^{-2}$ (wt%)

粒级/mm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
-0.020+0.010	47.17	35.41	1.42	0.21	0.22	0.23	0.039	1.96
-0.010	44.28	34.86	2.17	0.18	0.29	0.65	0.41	1.60
粒级/mm	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	H ₂ O	烧失量	TFe ₂ O ₃	S	Cu
-0.020+0.010	0.12	0.18	0.010	0.62	12.66	1.65	0.018	0.0040
-0.010	0.16	0.86	0.008	1.10	14.02	2.37	0.099	0.0041

由表 3-3 可以看出, -0.020+0.010mm 粒级矿石中 SiO₂ 含量比-0.010mm 粒级含量高 2.89%, Al₂O₃ 含量高 0.55%, TFe₂O₃ 含量低 0.72%, K₂O 高 0.36%。TiO₂ 含量相近, 为 0.12%~0.16%。粒度越细, TFe₂O₃ 含量越高。

3.2.4 分级产物红外光谱分析

红外光谱分析检测-0.020+0.010mm 粒级和-0.010mm 粒级, 结果见图 3-7。

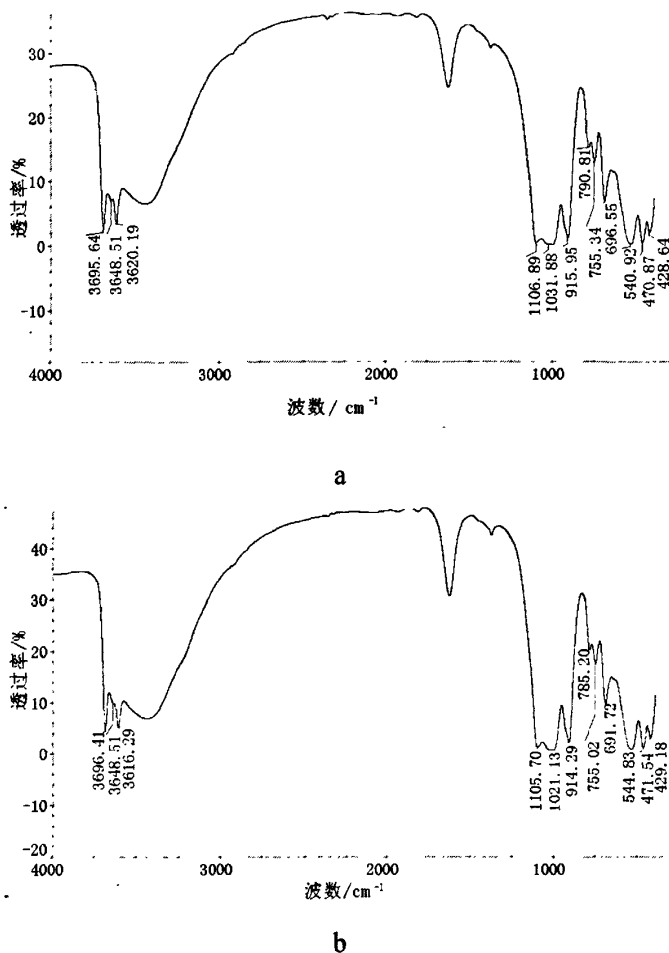


图 3-7 分级产物红外光谱

(其中 a: -0.020+0.010mm 粒级; b: -0.010mm 粒级)

由图3-7可知，-0.020+0.010mm和-0.010mm粒级高岭土红外图谱类似。对比原矿和分级产物的红外光谱图发现，在 783cm^{-1} 处的石英的特征吸收峰消失，表明在细粒级中石英含量较少，在红外光谱中不能反映。分级产物红外光谱图中高岭土的特征谱峰群强度相对较大，而且在 790cm^{-1} 附近出现明显的Si-O-Si振动和Si-O-Al振动的吸收峰， 428cm^{-1} 附近吸收峰分裂明显，表明其中高岭土的含量增大，即高岭土在细粒中富集。另外，在分级产物红外光谱图中出现 755cm^{-1} 与 Al^{IV} 有关的弱带，这是白云母的特征峰，表明分级产物中白云母的含量增

加，即-0.020mm粒级中含有较多的云母。总之，-0.020+0.010mm粒级和-0.010mm粒级矿物组成基本相同，主要是未分化完全的高岭石（含少量埃洛石）和白云母^[49]。

3.2.5 扫描电镜（SEM）形貌分析

对-0.020mm 粒级的两个粒级进行了扫描电镜（SEM）形貌分析，结果见图 3-8、3-9。

由图 3-8 照片 a、b、c、d 可知，-0.020+0.010mm 粒级，矿石主要由蠕虫状高岭石和云母组成，少量石英。蠕虫状高岭石叠片堆积紧密，一般大于 5 μm 。已剥离的高岭石片一般 1-2 μm ，颗粒边缘凹凸不平。

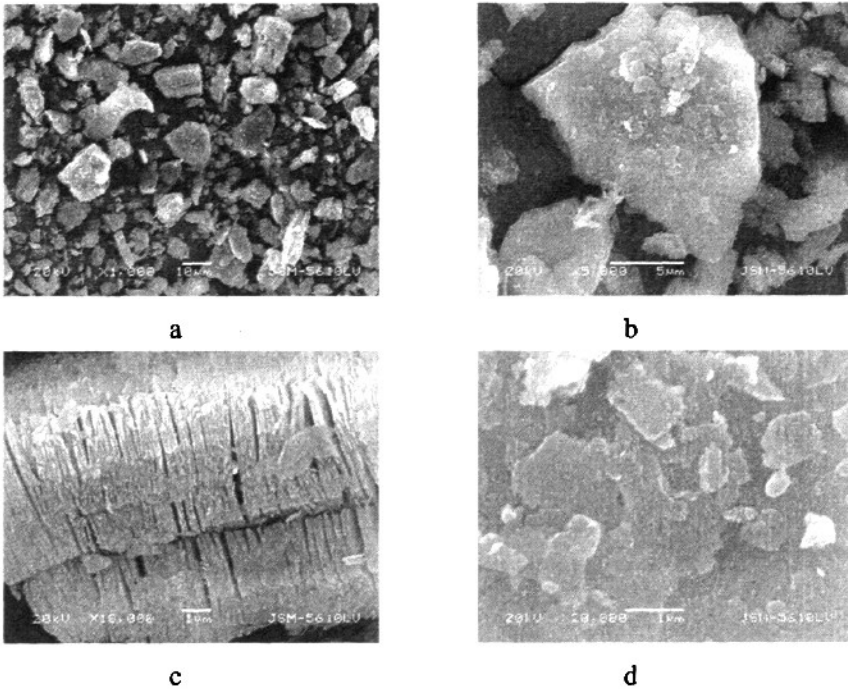


图 3-8 -0.020+0.010mm 粒级 SEM 形貌分析

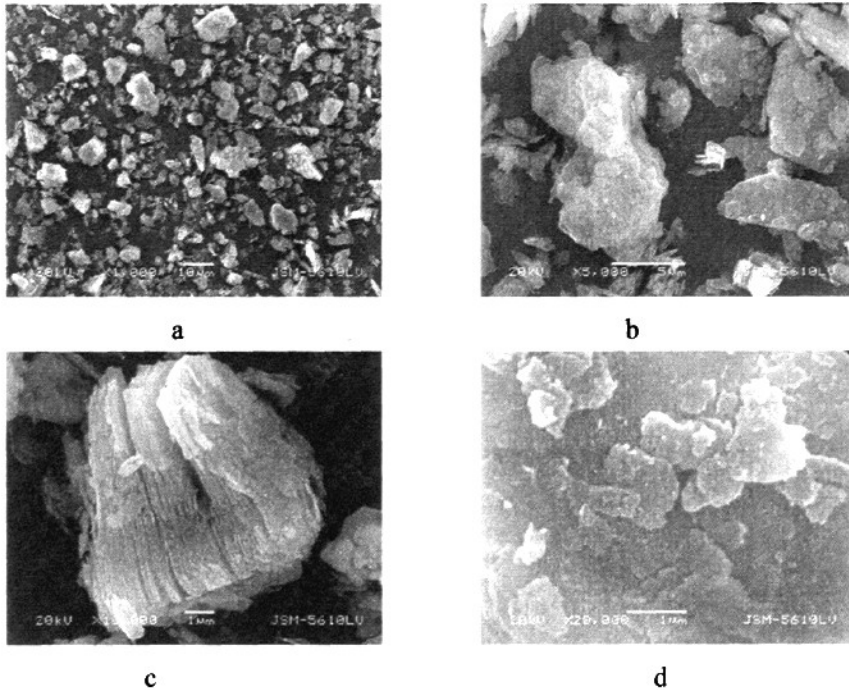


图 3-9 -0.010mm 粒级 SEM 形貌分析

由图 3-9 照片 a、b、c、d 可知，-0.010mm 粒级矿石中，蠕虫状高岭石常见。蠕虫状高岭石叠片平整，结构紧密。

从扫描电镜结果可以看出，分级后的高岭石以蠕虫状为主。为了获得较细的粒度、薄片层片状解离结构，需对提纯后的高岭土进一步的剥离。

3.2.6 铁钛赋存状态

某砂质高岭土为砂质高岭土。从表 3-1 原矿化学分析可知， Al_2O_3 16.72%， Fe_2O_3 0.91%， FeO 0.18%， TiO_2 0.089%， K_2O 1.26%。从表 3-3 可知，-0.020+0.010mm 粒级和-0.010mm 粒级 Al_2O_3 、 K_2O 分别增加至 35.41%和 34.86%，1.96 和 1.60%。 Fe_2O_3 、 FeO 、 TiO_2 分别增加至 1.42%和 2.17%，0.21%和 0.18%，0.12%和 0.16%。原矿中 TFe_2O_3 、 TiO_2 含量较低，但是铁、钛等杂质随着高岭石和云母在细粒级中富集。因此，细粒铁杂质可能部分以自由铁的形式存在，也可能部分存在于高岭石和云母等硅酸盐矿物结构中。矿样经自然晾晒呈粉红色，遇水变深呈砖红色，说明试样中的部分独立铁矿物以胶状褐铁矿的形式存在，并处于高度分散状态。

综上所述，铁在高岭土中可能有三种赋存状态：高岭石晶格结构中的结构铁，伴生矿物晶格结构中的结构铁和自由铁。

3.3 小结

经过对高岭土工艺矿物学研究，可知：

(1)高岭土含砂量大，为典型砂性土。石英 70%左右，白云母为 5%，斜长石 3%，高岭石 20%，其他矿物占 1%左右。其中目的矿物为高岭土，脉石矿物为石英，云母，长石及其他暗色矿物。

(2) +0.045mm 粒级产率为 54.97%，其中基本上不含高岭石，主要是石英，其次是云母，还含有少量的长石等其他矿物。这些粗砂可以通过捣浆、除砂及分级工艺除去。 -0.045mm 粒级产率为 45.03%，其中中高岭石含量逐渐增多，主要杂质矿物是白云母，其次是石英和长石。细粒级中，白云母含量较多，将白云母从高岭土中分离出来是选矿提纯工艺的难点。

(4) 高岭土中铁含量较高，是以自由铁和结构铁的形式存在的。钛主要是以金红石的形式存在。因此，除铁工艺是高岭土精加工的关键问题。

(5) 分级产物中高岭石主要是蠕虫状，叠片堆积紧密，需要进一步剥离。

第四章 高岭土精加工试验

根据矿物工艺学研究，高岭土主要是在-0.045mm 粒级中富集，首先确定选矿提纯工艺是：原矿经过捣浆、除砂后，再用水力旋流器分级。在此基础上进行除铁增白和剥片等精加工试验研究。

4.1 高岭土的选矿提纯试验

4.1.1 高岭土选矿提纯试验流程

高岭土选矿提纯流程见图 4-1。

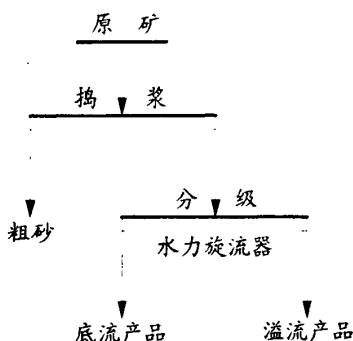


图 4-1 选矿提纯试验流程图

4.1.2 捣浆试验

4.1.2.1 捣浆浓度试验

捣浆工艺试验在 30L 的搅拌桶内进行。原矿的含砂量大，捣浆浓度较大，因此捣浆过程中需要加入适量的分散剂。不同捣浆浓度的试验结果见表 4-1，图 4-2。

表 4-1 不同捣浆浓度的试验结果

捣浆浓度/%	40	50	60	备注
-0.045mm 产率/%	37.21	36.33	32.42	分散剂用量 1~2kg/t,捣浆时间 20min

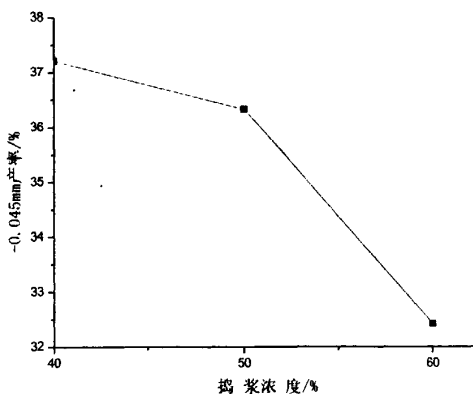


图 4-2 捣浆浓度对出浆率的影响

由表 4-1 和图 4-2 可知，在其他条件不变的情况下，适宜的捣浆浓度为 50%，六偏磷酸钠分散剂加量 1~2kg/t，捣浆时间为 20min 左右，捣成的料浆流动性比较好。

4.1.2.2 捣浆时间试验

在确定捣浆浓度为 50%的基础上，为了了解改变捣浆时间对捣浆效果的影响。分别进行了捣浆时间为 5、10、20min 的捣浆试验，结果见表 4-2，图 4-3。

表 4-2 不同捣浆时间的试验结果

捣浆时间/in	5	10	20	备注
-0.045mm 产率/%	32.37	35.95	36.35	分散剂用量 1-2kg/t,捣浆浓度 50%

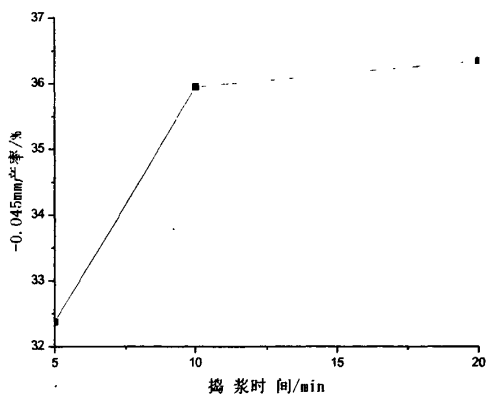


图 4-3 捣浆时间对出浆率的影响

由表 4-2、图 4-3 可知，在其他条件不变的情况下，适宜的捣浆时间为 10min，捣浆效果较理想。

4.1.2.3 捣浆试验小结

通过捣浆浓度和捣浆时间试验，确定适宜的捣浆工艺为：捣浆浓度为 50%，分散剂（六偏磷酸钠）用量为 1~2kg/t，捣浆时间为 10min。

4.1.3 水力旋流器提纯试验

高岭土经过捣浆除砂后，粒度小于 0.045mm，可以满足小口径水力旋流器的进浆要求。进浆压力和进浆浓度对水力旋流器分级粒度、分离效率有着重要的影响^[52]。试验采用 $\phi 75$ 、 $\phi 50$ 、 $\phi 25$ 水力旋流器，改变进浆压力和进浆浓度，进行提纯试验。

4.1.3.1 $\phi 75$ 水力旋流器进浆压力试验

采用 $\phi 75$ 水力旋流器分级，沉砂口为 3mm。进行不同进料压力的分级试验。

确定进浆浓度为 21%条件下，改变进料压力为 0.15Mpa、0.20Mpa、0.25Mpa，进行分级试验，结果见表 4-3。

表 4-3 $\phi 75$ 水力旋流器分级试验结果

序号	样品名称	作业 产率 /%	总产 率/%	白度 /%	溢流 -2 μm /	含量/t%					
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	进料	100.00	35.95	53.41	7.06	50.79	32.30	1.84	0.12	2.30	0.14
2	0.15-溢流	81.51	29.30	54.50		47.26	35.04	1.93	0.15	2.16	0.12
3	0.15-底流	18.49	6.65	50.15	12.68	66.36	20.22	1.44	0.00	2.92	0.23
	合计	100.00	35.95								
4	0.20-溢流	78.65	28.27	54.87		46.88	34.41	1.91	0.15	2.17	0.12
5	0.20-底流	21.35	7.68	50.61	14.88	65.19	24.53	1.58	0.01	2.78	0.21
	合计	100.00	35.95								
6	0.25-溢流	78.09	28.07	55.18		47.02	34.94	1.94	0.14	2.15	0.12
7	0.25-底流	21.91	7.88	49.84	14.96	64.23	22.89	1.48	0.05	2.83	0.21
	合计	100.00	35.95								

由表 4-3 中可知, 经过 $\phi 75$ 水力旋流器分级, Al₂O₃ 含量由 32% 提高到 35%, 高岭土相对富集。随进浆压力的增加, $\phi 75$ 水力旋流器溢流产品 Al₂O₃ 含量变化不大, 产率略有下降。K₂O 含量略有下降, 从 2.3% 降低到 2.15~2.17%, 这是因为云母部分进入旋流器沉砂中。溢流中 Fe₂O₃ 含量也相应提高, Fe₂O₃ 从 1.8% 提高到 1.91~1.94%, TiO₂ 含量降低, 从 0.14% 降低到 0.12%。由第三章工艺矿物学研究可知, 铁杂质在高岭土中的赋存状态有三种赋存状态: 高岭石晶格结构中的结构铁, 白云母晶格结构中的结构铁和细粒铁矿物。其中粗粒石英中基本不含铁。原矿经过捣浆除砂和 $\phi 75$ 水力旋流器分级, 除去大量的粗粒石英, 因此, 分级产品中铁含量反而提高了。

综上所述, 在进浆浓度为 21% 的情况下, 确定 $\phi 75$ 水力旋流器适宜的进浆压力为 0.15Mpa。

由表 4-3 可知, 经过 $\phi 75$ 水力旋流器分级后, 溢流产品 Al₂O₃ 35.04%、SiO₂ 47.26%、TFe₂O₃ 含量达到 1.93%、TiO₂ 0.12%, 主要考虑 Al₂O₃、SiO₂ 含量与相关应用标准对比如下:

(1) 造纸工业 Al₂O₃、SiO₂ 满足造纸用二级标准 (ZT-2) 35.00%、50.00%

的要求，但未达到一级标准（ZT-1）36.00%、49.00%的要求；

（2）搪瓷工业 Al_2O_3 含量满足搪瓷用二级标准（TT-2）35.00%，但未达到一级标准（TT-1）36.00%的要求；

（3）橡胶工业 $SiO_2/Al_2O_3=1.35$ ，满足橡塑用优级土（XT-0）标准；

（4）陶瓷工业 Al_2O_3 含量满足一级陶瓷工业(TC-0)用标准；

（5）涂料行业 Si, Al 含量满足一级涂料行业(TL-1)要求；

综上所述， Al_2O_3 含量是限制该高岭土产品级别的重要因素，为了提高 Al_2O_3 含量，需要对 $\phi 75$ 水力旋流器溢流产品进一步提纯。

4.1.3.2 $\phi 50$ 水力旋流器进浆压力试验

采用 $\phi 50$ 水力旋流器对 $\phi 75$ 溢流（进浆压力 0.25MPa）进行分级，提高产品中 Al_2O_3 的含量。

进浆浓度为 17.3%，改变进浆压力分别为 0.20Mpa, 0.25MPa, 0.30Mpa，进行分级试验，结果见表 4-4。

表 4-4 $\phi 50$ 水力旋流器分级试验结果

序号	样品名称	作业 产率 /%	总产 率/%	白度 /%	溢流 -2 μ m /%	含量/wt%					
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	进料	100.00	28.07	55.18	15.72	47.02	34.94	1.94	0.14	2.15	0.12
2	0.20-溢流	70.89	19.90	54.53		45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
3	0.20-底流	29.11	8.17	54.90	19.91	49.77	32.82	1.87	0.12	2.71	0.12
	合计	100.00	28.07								
4	0.25-溢流	72.75	20.42	53.68		46.07	35.99	2.01	0.16	1.89	0.12
5	0.25-底流	27.25	7.65	55.10	20.15	49.56	32.14	1.75	0.09	2.84	0.12
	合计	100.00	28.07								
6	0.30-溢流	72.21	20.27	54.29		46.03	35.88	2.01	0.14	1.90	0.12
7	0.30-底流	27.79	7.80	54.95	20.56	49.59	32.50	1.76	0.14	2.80	0.12
	合计	100.00	28.07								

由表 4-4 中可知, 经过 $\phi 50$ 水力旋流器再次分级, Al_2O_3 含量由 34.94% 提高到 35.81%~35.99%, 高岭土相对富集, SiO_2 含量由 47.02% 降低至 45.89%~46.07%。随进浆压力的增加, $\phi 50$ 水力旋流器溢流产品 Al_2O_3 含量变化不大, 产率基本不变。溢流中 Fe_2O_3 含量也相应提高, Fe_2O_3 从 1.94% 提高到 1.97%~2.01%, TiO_2 0.12%, 保持不变。云母含量略有下降, 从 2.15% 降低到 1.89~1.92%。

综上所述, 进浆浓度为 17.3%, 确定 $\phi 50$ 水力旋流器分级适宜的为 0.20Mpa, 。

由表 4-4 可知, 经过 $\phi 50$ 水力旋流器分级后: 溢流产品 Al_2O_3 35.81%、 SiO_2 45.89%、 TFe_2O_3 含量达到 1.97%、 TiO_2 0.12%, 主要考虑 Al_2O_3 、 SiO_2 含量与相关应用标准对比如下:

(1) 造纸工业 Al_2O_3 、 SiO_2 满足造纸用二级标准 (ZT-2) 35.00%、50.00% 的要求, 但未达到一级标准 (ZT-1) 36.00%、49.00% 的要求;

(2) 搪瓷工业 Al_2O_3 含量满足搪瓷用二级标准 (TT-2) 35.00%, 但未达到一级标准 (TT-1) 36.00% 的要求;

(3) 橡胶工业 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$, 满足橡塑用优级土 (XT-0) 标准;

(4) 陶瓷工业 Al_2O_3 含量满足一级陶瓷工业 (TC-0) 标准;

(5) 涂料行业 Si, Al 含量满足一级涂料行业 (TL-1) 要求;

Al_2O_3 含量是限制该高岭土产品级别的重要因素, $\phi 50$ 水力旋流器分级提高了 Al_2O_3 含量, 提高了精矿产品质量等级。为了进一步提高 Al_2O_3 含量, 需要对 $\phi 50$ 水力旋流器溢流产品进一步提纯。

沉砂产品 Al_2O_3 32.82%、 SiO_2 49.77%, 与 $\phi 75$ 进料 Al_2O_3 32.30%、 SiO_2 50.79% 较接近, 可以作为中矿返回到 $\phi 75$ 进料。同时, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.51$, 满足橡塑用二级标准, 也可以作为填料级产品, 单独出售。

4.1.3.3 $\phi 25$ 水力旋流器分级

采用 $\phi 25$ 水力旋流器对 $\phi 50$ 溢流 (压力为 0.30MPa) 进行分级, 进一步提高 Al_2O_3 含量。

$\phi 50$ 水力旋流器溢流 (进料压力位 0.30MPa) 作为 $\phi 25$ 水力旋流器进料, 在

浓度为 13.3%，改变进浆压力分别为 0.20Mpa, 0.30MPa, 0.40Mpa, 进行分级试验，结果见表 4-5。

表 4-5 $\phi 25$ 水力旋流器分级试验结果

序号	样品名称	作业 产率 /%	总产 率/%	白度 /%	溢流 -2 μ m /%	含量/wt%					
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	进料	100.00	20.27	55.10	19.70	46.03	35.88	2.01	0.14	1.90	0.12
2	0.20-溢流	60.05	12.17	55.42		45.41	35.81	2.23	0.18	1.67	0.12
3	0.20-底流	39.95	8.10	56.09	22.87	46.96	35.99	1.68	0.08	2.25	0.12
	合计	100.00	20.27								
4	0.30-溢流	56.06	11.36	54.47		45.19	35.81	2.27	0.18	1.63	0.12
5	0.30-底流	43.94	8.91	55.69	21.85	47.10	35.97	1.68	0.09	2.24	0.12
	合计	100.00	20.27								
6	0.40-溢流	53.53	10.85	53.10		45.32	36.16	2.32	0.20	1.63	0.12
7	0.40-底流	46.47	9.42	56.98	22.93	46.85	35.56	1.65	0.07	2.21	0.12
	合计	100.00	20.27								

由表 4-5 可知，经过 $\phi 25$ 水力旋流器再次分级，Al₂O₃ 含量变化不大，由 35.88% 提高到 35.81%~36.16%，高岭土相对富集，SiO₂ 含量由 46.03% 降低至 45.19%~45.41%。随进浆压力的增加， $\phi 25$ 水力旋流器溢流产品 Al₂O₃ 含量基本不变，产率略有降低。溢流中 Fe₂O₃ 含量也相应提高，Fe₂O₃ 从 2.01% 提高到 2.23%~2.32%，TiO₂ 0.12%，保持不变。云母含量略有下降，从 1.90% 降低到 1.63~1.67%。虽然，在 0.4Mpa 压力条件下，Al₂O₃ 含量可以达到 36.16%，但是在实际生产中，达到这个压力较为困难。

综上所述，进浆浓度为 13.3%，确定 $\phi 25$ 水力旋流器分级适宜的为 0.20Mpa。

由表 4-5 可知，经过 $\phi 25$ 水力旋流器分级后，溢流产品 Al₂O₃ 35.81%、SiO₂ 45.41%、TFe₂O₃ 含量达到 2.23%、TiO₂ 0.12%。通过 $\phi 25$ 水力旋流器再次分级，对高岭石含量影响不大。

为了进一步提高 Al₂O₃ 含量，降低进浆浓度，进行分级试验。

4.1.3.4 不同进浆浓度分级试验

试验改变 $\phi 75$ 水力旋流器进浆浓度，进行试验。

试验浓度为 13%，确定 $\phi 75$ 水力旋流器进浆压力为 0.15Mpa， $\phi 50$ 水力旋流器进浆压力为 0.20Mpa， $\phi 25$ 水力旋流器进浆压力位 0.20Mpa，进行试验。试验流程图见图 4-1，试验结果见表 4-6，其数质量流程图见图 4-4。

表 4-6 进浆浓度 13%分级试验结果

序号	样品名称	作业 产率 /%	总产 率/%	溢流 -2 μ m /%	含量/wt%					TiO ₂
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
1	$\Phi 75$ 进料	100.00	35.95	7.06	50.79	32.30	1.84	0.12	2.30	0.14
2	$\Phi 75-0.15$ -溢流	68.39	24.59		46.70	35.61	1.93	0.16	1.90	0.13
3	$\Phi 75-0.15$ -底流	31.61	11.36	18.19	59.64	25.14	1.65	0.03	3.17	0.16
	合计	100.00	35.95							
4	$\Phi 50-0.20$ -溢流	66.10	16.25		45.76	36.06	2.12	0.18	1.58	0.12
5	$\Phi 50-0.20$ -底流	33.90	8.34	20.51	48.53	34.73	1.56	0.12	2.52	0.15
	合计	100.00	24.59							
6	$\Phi 25-0.20$ -溢流	61.54	10.00		45.06	35.37	2.33	0.22	1.38	0.12
7	$\Phi 25-0.20$ -底流	38.46	6.25	28.44	46.88	37.16	1.78	0.12	1.90	0.12
	合计	100.00	16.25							

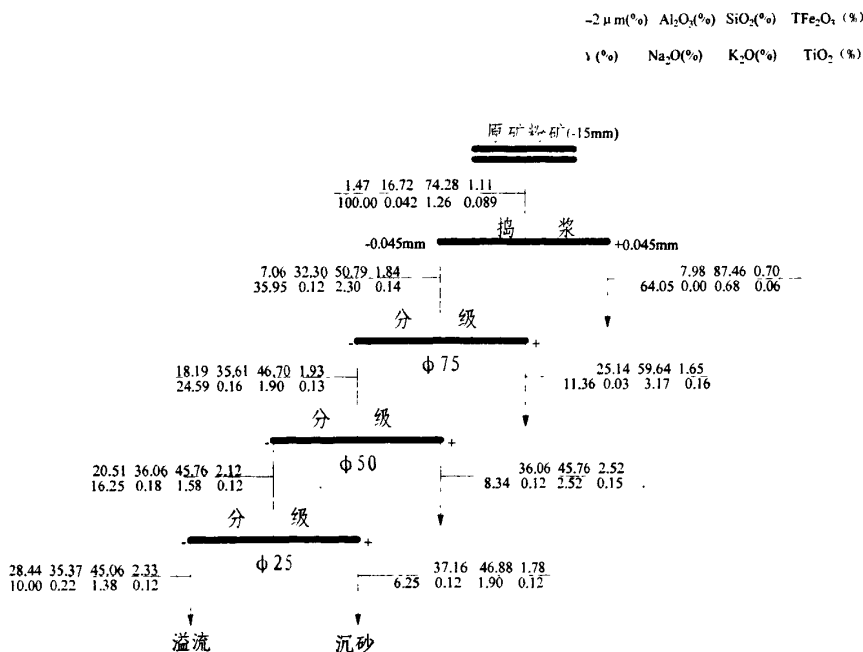


图 4-4 进浆浓度 13%选矿提纯数质量流程图

由表 4-6、图 4-4 可知，在进浆浓度为 13%的情况下：

(1) 经 φ75 水力旋流器分级，可以出去部分细砂，使得溢流中 Al₂O₃ 含量提高，从 32%提高到 35%，高岭土相对富集。溢流中 Fe₂O₃ 含量也相应提高，Fe₂O₃ 从 1.84%提高到 1.93%。K₂O 略有下降。

(2) 经 φ50 水力旋流器再次分级，使得溢流中 SiO₂ 含量略有下降，可以出去部分细砂，云母含量略有下降。溢流中 Al₂O₃ 含量提高，从 35%提高到 36%，高岭土相对富集。

(3) 经 φ25 水力旋流器再次分级，溢流中 SiO₂ 含量略有下降，但 Al₂O₃ 含量从 36.0%降低到 35.3%。溢流中 Fe₂O₃ 含量提高到 2.33%。铁杂质主要集中在细粒级。云母含量略有下降。

由图 4-4 可知，经过 φ75、φ50、φ25 水力旋流器分级后，溢流产品 Al₂O₃ 35.37%、SiO₂ 45.06%、TF₂O₃ 含量达到 2.33%、TiO₂0.12%，沉砂产品 Al₂O₃ 37.16%、SiO₂ 46.88%、TF₂O₃ 含量达到 1.78%、TiO₂0.12%。φ25 水力旋流器分级产品中，溢流的 Al₂O₃ 含量较沉砂低。这是因为结晶较好高岭石片较大，分级后进入沉砂。但沉砂产品产率较低，为 6.25%。

为比较不同进浆浓度对水力旋流器分级的影响，进浆浓度为 21%分级试验结果见表 4-7，数质量流程图见图 4-5。

表 4-7 进浆浓度 21%分级试验结果

序号	样品名称	作业产率/%	总产率/%	溢流 -2 μ m /%	含量/wt%					
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	Φ75 进料	100.00	35.95	7.06	50.79	32.30	1.84	0.12	2.30	0.14
2	Φ75-0.15-溢流	81.51	29.30		47.26	35.04	1.93	0.15	2.16	0.12
3	Φ75-0.15-底流	18.49	6.65	12.68	66.36	20.22	1.44	0.00	2.92	0.23
	合计	100.00	35.95							
4	Φ50-0.20-溢流	70.89	19.90		45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
5	Φ50-0.20-底流	29.11	8.17	19.91	49.77	32.82	1.87	0.12	2.71	0.12
	合计	100.00	28.07							
6	Φ25-0.20-溢流	60.05	12.17		45.41	35.81	2.23	0.18	1.67	0.12
7	Φ25-0.20-底流	39.95	8.10	22.87	46.96	35.99	1.68	0.08	2.25	0.12
	合计	100.00	20.27							

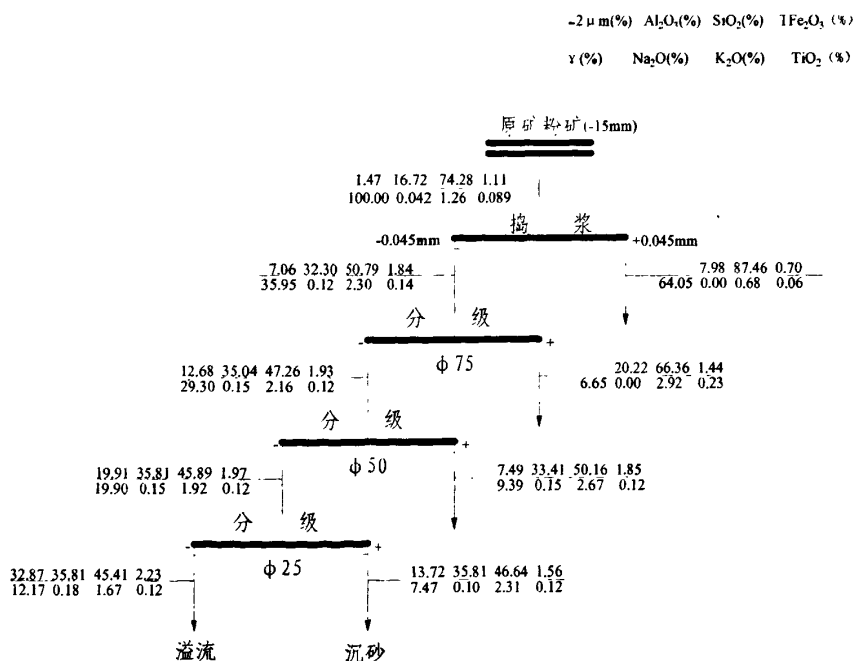


图 4-5 进浆浓度 21%选矿提纯数质量流程图

对比表 4-6 和表 4-7、图 4-4 和 4-5 可以看出，随着进浆浓度的降低，溢流产率降低，进浆浓度从 21%降低到 13%， $\phi 75$ 溢流产率从 29.30%降低到 24.59%， $\phi 25$ 溢流产率从 12.17%降低到 10.00%。随着进浆浓度的降低，溢流产品中-2 μm 含量略有提高， $\phi 75$ 溢流-2 μm 含量从 12.68%提高到 18.19%， $\phi 50$ 溢流-2 μm 含量从 19.91%提高到 20.51%， $\phi 25$ 溢流-2 μm 含量从 22.87%提高到 28.44%。进浆浓度对分级溢流的化学组成， Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等含量影响不大。综合考虑，确定适宜的进浆浓度为 21%。

4.1.3.5 水力旋流器提纯试验小结

水力旋流器提纯试验结果表明，进浆压力对 $\phi 75$ 、 $\phi 50$ 、 $\phi 25$ 溢流产品的 Al_2O_3 、 SiO_2 的含量影响不大。综合考虑，确定进浆压力分别为 0.15MPa、0.20MPa、0.20MPa；随着进浆浓度的降低， $\phi 25$ 溢流 Al_2O_3 沉砂含量较高，但是产率降低。粗选应保证较高回收率，确定适宜的水力旋流器提纯试验工艺条件为：进浆浓度为 21%，采用 $\phi 75$ 、 $\phi 50$ 水力旋流器分级，进浆压力分别为 0.15MPa、0.20MPa。

4.1.4 选矿提纯试验小结

通过高岭土选矿提纯试验，确定采用适宜的选矿提纯工艺为：原矿经捣浆除砂后进入水力旋流器分级精选，推荐工艺流程见图 4-6。 $\phi 50$ 沉砂可以作为填料级产品出售。

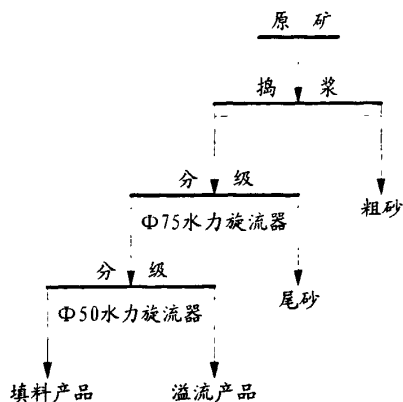


图 4-6 选矿提纯推荐工艺流程

原矿经捣浆除砂、分级精选后， $\phi 50$ 溢流产品存在的问题主要是 TFe_2O_3 含量达到 1.97%，远远超过造纸二级 0.80%、搪瓷二级 1.00%、陶瓷优级 0.40% 的标准要求。因此，工艺流程有待进一步完善，除铁工艺研究是下一步工作的重点。

4.2 除铁增白试验

为了降低精选产品中铁杂质含量，针对不同的铁赋存状态，采取不同的除铁工艺。首先，结合工艺矿物学研究可知，原矿中的铁主要是以两种形式存在：高岭土中的结构云母等硅酸盐矿物中的结构铁和自由铁，包括高度分散的胶状褐铁矿和细粒的铁矿物等。其中：（1）高岭石中的结构铁；（2）弱磁性含铁矿物，包括含结构铁和部分自由铁；（3）细粒呈高度分散的含三价铁矿物。

针对不同铁钛赋存状态，进行高梯度磁选试验，还原漂白试验，和煅烧增白除铁试验研究。探讨不同除铁增白工艺对 $\phi 50$ 水力旋流器溢流除铁增白的效果的影响。

4.2.1 高梯度磁选试验

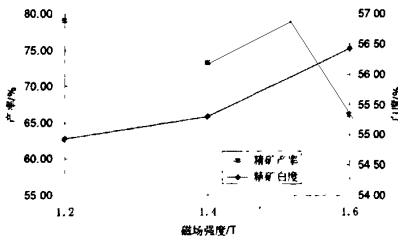
高梯度磁选的主要工艺参数是：磁场强度，矿浆流速，分散剂用量及磁介质类型等^[53]。试验针对 $\phi 50$ 水力旋流器溢流产物，采用 Slon-100 型高梯度磁选机进行高梯度除铁试验，研究不同场强、流速、介质对高梯度磁选除铁效果的影响。

4.2.1.1 磁场强度试验

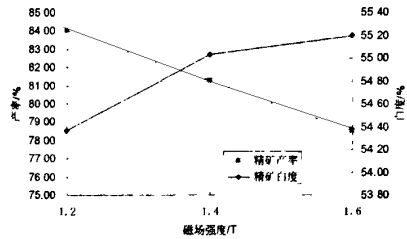
针对 $\phi 50$ 水力旋流器溢流，磁介质分别为 1#钢毛（粗钢毛）和 5#钢毛（细钢毛），冲次为 200r/min，流量为 1.0cm/s，改变磁场强度分别为 1.6T、1.4T 和 1.2T，进行磁场强度试验，结果见表 4-8，图 4-7。

表 4-8 不同磁场强度条件下 $\Phi 50$ 溢流磁选试验结果

序号	磁场强度/T	产品名称	产率/%	白度/%	其他试验条件
1	1.6	精矿	66.06	56.42	1 [#] 钢毛 冲次 200r/min 流量 1.0cm/s
		尾矿	33.94	42.97	
		合计	100.00		
2	1.4	精矿	73.17	55.31	
		尾矿	26.83	41.84	
		合计	100.00		
3	1.2	精矿	78.98	54.93	
		尾矿	21.02	41.12	
		合计	100.00		
4	1.6	精矿	78.54	55.25	5 [#] 钢毛 冲次 200r/min 流量 1.0cm/s
		尾矿	21.46	36.27	
		合计	100.00		
5	1.4	精矿	81.27	55.03	
		尾矿	18.73	38.52	
		合计	100.00		
6	1.2	精矿	84.04	54.37	
		尾矿	15.96	37.66	
		合计	100.00		



a.1[#]钢毛



b.5[#]钢毛

图 4-7 磁场强度对精矿产率、精矿白度的影响

由表 4-8、图 4-7 可知，使用 1[#]钢毛的条件下，随着场强的增大，精矿产率降低，白度增加。当磁场强度为 1.2T 时，精矿产率最高，达到 78.98%，但是其白度只有 54.93%。当磁场强度为 1.6T 时，精矿白度最高，达到 56.42%，但是

其产率 66.06%。使用 5#钢毛，其变化趋势一致。在磁场强度为 1.4T 的条件下，对比 1#钢毛和 5#钢毛磁选效果，使用 5#钢毛产品白度达到 55.03%，与 1#钢毛 55.31%接近，但是其精矿产率达到 81.27%，比 1#钢毛提高接近 8%。综合考虑，确定磁场强度为 1.4T。

根据公式 1-1 可知，随着磁场强度的增大，在其他条件不变的情况下，磁性颗粒所受的磁力 F_m 也增大，则被磁介质捕收的磁性颗粒增多，导致精矿产率降低，而精矿白度提高。

4.2.1.2 矿浆流速试验

在磁场强度试验的基础上，确定磁场强度为 1.4T，磁介质分别为 1#钢毛和 5#钢毛，冲次为 200r/min，改变矿浆流量为 0.8cm/s、1.0cm/s 和 1.2%，进行矿浆流速试验，结果见表 4-9，图 4-8。

表 4-9 不同流速条件下 $\Phi 50$ 溢流磁选试验结果

序号	流速 / (cm.s) ⁻¹	产品名称	产率/%	白度/%	其他试验条件
1	0.8	精矿	71.60	55.84	1#钢毛 冲次 200r/min 场强 1.4T
		尾矿	28.40	42.77	
		合计	100.00		
2	1.0	精矿	73.17	55.31	
		尾矿	26.83	41.84	
		合计	100.00		
3	1.2	精矿	76.97	55.05	
		尾矿	23.03	41.87	
		合计	100.00		
4	0.8	精矿	83.97	55.20	5#钢毛 冲次 200r/min 场强 1.4T
		尾矿	16.03	38.66	
		合计	100.00		
5	1.0	精矿	81.27	55.03	
		尾矿	18.73	38.52	
		合计	100.00		
6	1.2	精矿	81.11	54.58	
		尾矿	18.89	37.43	
		合计	100.00		

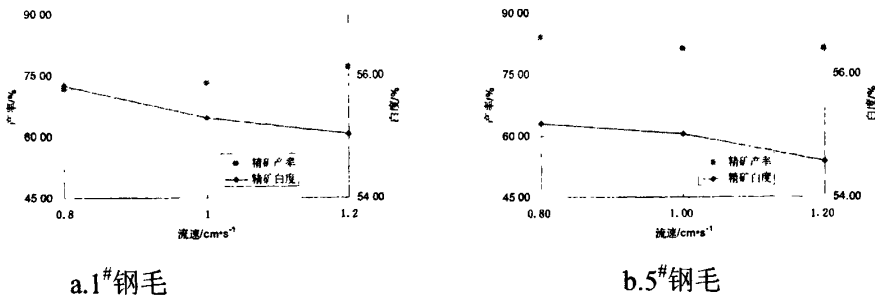


图 4-8 流速对精矿产率、精矿白度的影响

由表 4-9、图 4-8 可知，使用 1#磁介质的条件下，随着矿浆流速的增大，精矿产率增加，白度降低。当矿浆流速为 0.8cm/s 时，精矿白度最高，达到 55.84%，但是其产率只有 71.60%。当矿浆流速为 1.2cm/s 时，精矿产率最高，达到 76.97%，但是其白度只有 55.05%。使用 5#钢毛，其变化趋势一致。在矿浆流速为 1.0cm/s 时，对比 1#钢毛和 5#钢毛磁选效果，使用 5#钢毛产品白度达到 55.03%，与 1#钢毛 55.31%接近，但是其精矿产率达到 81.27%，比 1#钢毛提高接近 8%。综合考虑，确定矿浆流速为 1.0cm/s。

根据公式 1-2 可知，随着流速的增大，即磁性颗粒相对于流体的速度 V_1 增大，则其受到的竞争力 F_c 也增大，在其他条件相同的情况下，磁介质捕收的磁性颗粒量就会减小，导致精矿产率提高，精矿白度降低。

4.2.1.3 分散剂用量试验

在矿浆流速试验的基础上，确定磁场强度为 1.4T，磁介质分别为 1#钢毛和 5#钢毛，冲次为 200r/min，矿浆流量为 1.0cm/s，改变分散剂用量为 2kg/t，进行分散剂用量试验，结果见表 4-10。

表 4-10 分散剂对磁选结果影响

序号	分散剂用量 / (kg·t ⁻¹)	产品名称	产率/%	白度/%	其他试验条件
1	0	精矿	81.27	55.03	场强 1.4T 5#钢毛
		尾矿	18.73	38.52	
		合计	100.00		
2	2	精矿	80.67	58.08	冲次 200r/min 流量 1.0cm/s
		尾矿	19.33	36.03	
		合计	100.00		

由表 4-10 可知，分散剂的加入，可以提高精矿白度，从 55.03%提高到 58.08%，而精矿产率基本保持不变。分散剂的加入可以明显提高磁选效果。

在矿浆中加入分散剂，使其在矿物颗粒表面吸附，改变磁性矿物和非磁性矿物的表面性质^[54]，使颗粒间充分分散，提高高梯度磁选的选别效果，即精矿产品白度提高。

4.2.1.4 高梯度磁选精矿化学成分

综合高梯度磁选试验结果，确定高梯度磁选的适宜工艺条件为：磁选矿浆浓度为 10%，磁场强度 1.4T，磁介质为 5#钢毛，冲次为 200r/min，流量为 1.0cm/s。高梯度磁选精矿化学分析结果见表 4-11，其数质量流程图见图 4-9。

表 4-11 高梯度磁选精矿化学成分

序号	产品名称	作业产率/%	总产率/%	白度/%	含量/wt%					
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	φ50 溢流	70.89	19.90	54.53	45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
2	磁选精矿	81.27	16.17	58.08	46.51	36.31	1.32	0.032	1.28	0.062
3	磁选尾矿	18.73	3.73	38.52	43.20	33.64	4.79	0.66	4.70	0.37

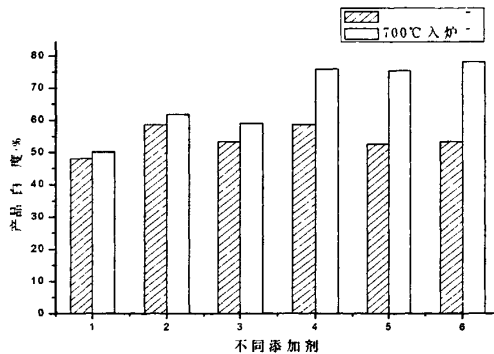


图 4-9 高梯度磁选数质量流程图

从表 4-11、图 4-9 可知，经过高梯度磁选后，精矿 Al₂O₃ 从 35.81%提高到 36.31%，SiO₂ 从 45.89%提高到 46.51%，TFe₂O₃ 从 1.97%降低到 1.32%，K₂O 从

1.92%降低到 1.28%， TiO_2 从 0.12%降低到 0.062%。高梯度磁选可以明显提高精矿质量。主要考虑 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TFe_2O_3 、 TiO_2 含量与相关应用标准对比如下：

(1)造纸工业 Al_2O_3 、 SiO_2 满足造纸用一级级标准(ZT-1)36.00%、49.00%的要求，但 TFe_2O_3 未达到 0.70%的标准要求，白度也未达到 85.0%的标准要求；

(2)搪瓷工业 Al_2O_3 含量满足搪瓷用一级标准(TT-2)36.00%，但 TFe_2O_3 未达到一级标准(TT-1)0.80%的标准要求，白度也未达到 78.0%的要求；

(3)橡胶工业 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.28$ ，满足橡塑用优级土(XT-0)标准，但白度也未达到 78.0%的标准要求；

(4)陶瓷工业 Al_2O_3 、 TiO_2 含量满足优级陶瓷工业(TC-0)35.00%、0.10%的要求，但是 TFe_2O_3 未达到 0.40%的要求；

(5)涂料行业 Al_2O_3 、 SiO_2 含量满足一级涂料行业(TL-1)35.00%、50.00%的要求，但是白度未达到 85.0%的要求；

4.2.1.5 高梯度磁选试验小结

综上所述，高梯度磁选可以明显降低高岭土中云母、铁钛杂质含量，提高 $\phi 50$ 水力旋流器溢流产品的质量。但精矿产品 TFe_2O_3 含量仍然较高，为了进一步降低 TFe_2O_3 含量，还需要对 $\phi 50$ 水力旋流器溢流磁选精矿产品进一步的除铁试验研究。

4.2.2 还原漂白试验

还原漂白是提高砂质高岭土白度的有效手段。对于砂质高岭土，在酸性条件下，采用连二亚硫酸钠作为还原剂，可将深色含三价铁的不溶性氧化物还原成含二价铁的可溶性物质除去，达到除铁增白的目的。因此，试验针对 $\phi 50$ 溢流，进行 pH 值、加药次数、保险粉用量和络合剂（草酸）用量单因素试验。

4.2.2.1 硫酸用量试验

矿浆 pH 值使影响漂白效果的重要参数之一。pH 值的大小，影响产品的漂白指标，也影响生产成本，合适的 pH 值选择非常重要。首先针对 $\phi 50$ 水力旋流器溢流，通过改变硫酸加入量，调节矿浆 pH，进行硫酸用量试验。

矿浆浓度为 16%，保险粉用量为 5%，分两次加药，第一次加药量为总加药量的 2/3，反应时间 15min；第二次加药量为 1/3，反应时间 15min。改变硫酸用量 11.04kg/t、14.72kg/t、18.40kg/t、22.08kg/t、25.76kg/t，结果见表 4-12，图 4-10。

表 4-12 pH 单因素试验结果

序号	浓硫酸 kg/t	白度/%
1	11.04	63.50
2	14.72	63.83
3	18.40	65.03
4	22.08	67.06
5	25.76	66.76

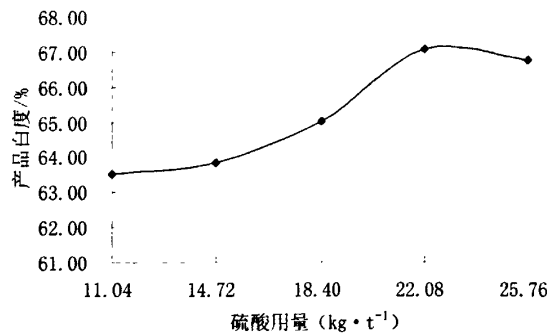


图 4-10 硫酸用量对漂白试验结果的影响

由表 4-12、图 4-10 可知，在其他条件不变的情况下， $\phi 50$ 溢流漂白产品白度随着硫酸用量先增大后减小。硫酸用量对漂白效果有较显著的影响。当硫酸用量为 22.08kg/t 时，漂白产品白度可以达到 67.06%，较未漂白产品提高了 12.53%。随着硫酸用量增加，矿浆 pH 减小。随着 pH 降低，三价铁易被还原，而二价铁却不易被氧化。但是，在室温下，pH 小于 0.8 时，保险粉就会分解^[37]。因此，硫酸用量过大，产品白度反而下降。确定适宜的硫酸用量为

22.08kg/t。

4.2.2.2 加药次数试验

连二亚硫酸钠在溶液中分解速度较快，尤其在高温和酸性条件下，一次添加保险粉，因受还原反应速度的限制，部分漂白剂来不及反应而分解失效，导致保险粉利用率下降。分批加药可显著改善利用率，提高漂白产品指标。

在硫酸用量试验基础上，确定硫酸用量为 22.08kg/t，矿浆浓度为 16%，保险粉用量为 5%，反应时间 30min。试验增加加药次数分别为 2、4、6、8、10，进行加药次数试验。试验结果见表 4-13，图 4-11。

表 4-13 加药次数单因素试验结果

序号	加药次数	白度/%
1	2	67.06
2	4	67.71
3	6	69.00
4	8	69.43
5	10	67.99

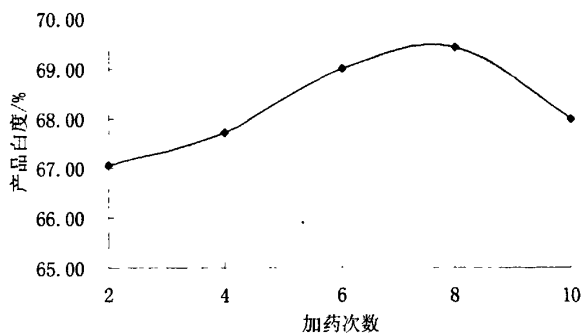


图 4-11 加药次数对产品白度的影响

由表 4-13、图 4-11 可知，在其他条件不变的情况下，漂白产品白度随着加药次数的增加先增大后减小。当加药次数从 2 次增加到 8 次，产品白度从 67.06% 提高到 69.43%，提高了 2.37%。加药次数对漂白效果影响显著。确定适宜的加药次数为 8 次。

保险粉很不稳定，在酸性条件下可能会与空气（或水中）中的氧反应可能

生成亚硫酸氢盐、硫酸盐和氢离子。药剂用量的增加，副反应增加，发挥还原反应有效组分的浓度并未相应增加。分次加药可以使加入的保险粉及时与矿浆中的氧化铁反应，提高保险粉的利用率。

4.2.2.3 保险粉用量试验

漂白剂的用量与原矿性质、杂质被氧化的程度、反应速度等均有关。漂白剂用量使产品白度的重要影响因素之一。

在加药次数试验基础上，确定保险粉加药次数为 8 次，矿浆浓度为 16%，硫酸用量为 22.08kg/t，反应时间 30min，改变保险粉用量为 4%、5%、6%、7%、8%，进行保险粉用量试验，结果见表 4-14，图 4-12。

表 4-14 保险粉用量单因素试验结果

序号	保险粉用量/%	白度/%
1	4	66.88
2	5	69.46
3	6	71.61
4	7	71.62
5	8	70.21

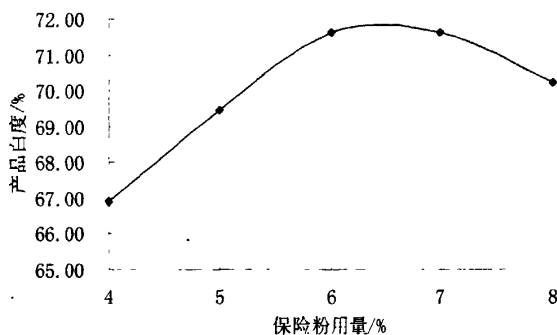


图 4-12 保险粉用量对 $\phi 50$ 溢流漂白产品白度的影响

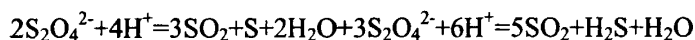
由表 4-14、图 4-12 可知，在其他条件不变的条件下， $\phi 50$ 溢流漂白产品白度随着保险粉用量的增加而提高，当保险粉用量从 4% 增加到 6% 时，产品白度从 66.88 提高到 71.61%，提高了 4.73%。当保险粉用量超过 6% 后，继续增加保

险粉用量，产品白度基本保持不变。当保险粉用量达到 8% 时，产品白度降低至 70.21%。综合考虑，确定适宜的保险粉用量为 6%。

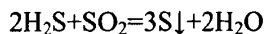
根据 4.3.1 高梯度磁选试验可知， $\phi 50$ 溢流 TFe_2O_3 1.97%。理论上，根据高岭土中所含氧化铁的含量，可以计算出保险粉用量为 2.14%。但实际适宜的用量为 6%，远远超过理论用量。原因有：①保险粉在酸性介质中不稳定而分解掉一部分②它在与氧化铁反应的同时，还会与水慢慢作用，产生如下反应：



另一方面，保险粉用量不宜过高。这是因为保险粉是强还原剂，易在空气中被氧化而分解，生成 S 等有色物质，降低了保险粉的还原能力：



SO_2 与 H_2S 进一步反应生成 S↓：



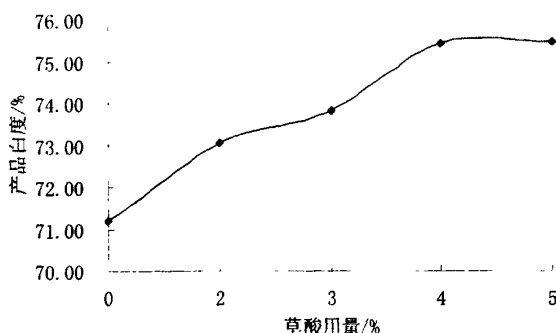
漂白剂用量过大，漂白效果下降，主要原因在于过多的来不及与三价铁反应，自身发生歧化反应生成单质 S 混入产品中，使白度下降。

4.2.2.4 草酸用量试验

在实际生产中，高岭土还原漂白产品会出现返黄现象。加入络合剂可以络合二价铁离子，使之不易被氧化。在保险粉用量试验基础上，确定保险粉用量为 6%，分 8 次加药，矿浆浓度为 16%，硫酸用量为 22.08kg/t，反应时间 30min，在 30min 时加入草酸，改变其用量为 0、2%、3%、4%、5%，反应时间 30min，进行草酸用量试验，结果见表 4-15，图 4-13。

表 4-15 草酸用量单因素试验结果

序号	草酸用量/%	白度/%
1	0	71.18
2	2	73.04
3	3	73.83
4	4	75.44
5	5	75.47

图 4-13 草酸用量对 $\phi 50$ 溢流漂白产品白度的影响

由表 4-15、图 4-13 可知，当反应时间从 30min 延长至 60min，产品白度从 71.61% 降低至 71.18%。这说明延长反应时间，对漂白效果没有效果。

反应时间对高岭土漂白效果有影响，反应时间过短达不到理想的白度；反应时间过长则会浪费药剂，甚至因空气氧化二价铁的重新氧化，导致产品白度下降。时间过短达不到理想白度，时间过长浪费药剂，甚至空气中氧化二价铁的重新氧化都导致白度下降。反应完成应立即洗涤过滤，否则就会出现返黄现象，即二价铁重新氧化，使高岭土白度降低。

由表 4-15、图 4-13 可知，在其他条件不变的情况下， $\phi 50$ 溢流漂白产品白度随着草酸用量的增加而逐渐提高，当草酸用量从 0 增加到 4%，产品白度从 71.18% 提高到 75.44%。当草酸用量继续提高，达到 5%，产品白度基本不变。综合考虑，确定合适的草酸用量为 4%。添加络合剂-草酸，使得二价铁离子得到络合而不再容易被氧化，防止高岭土返黄。草酸与铁离子形成无色含水的双草酸络铁络合离子^[27]，该络合离子溶于水，在高岭土除铁漂白后随滤液排除。但是草酸用量不宜过高，草酸会分解，而且草酸用量过高，导致 pH 下降，影响保险粉的还原能力。适宜的草酸用量能促进保险粉较好地进行除铁增白反应，但过量会产生较强的酸性，使保险粉不能较好的进行氧化还原反应。

4.2.2.5 还原漂白精矿化学成分

综合还原漂白试验结果，确定适宜的漂白工艺参数为：矿浆浓度为 16%，硫酸用量为 22.08kg/t，保险粉用量为 6%，分 8 次加药，30min 时加入 4% 草酸，继续反应 30min，产品白度从 54.53% 提高到 75.44%。还原漂白精矿产品化学分析结果见表 4-16，流程图见图 4-14。

表 4-16 漂白产品化学成分分析

序号	产品名称	作业产 率/%	总产率 /%	白度/%	烧成白 度/%	含量/wt%					
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	溢流	70.89	19.9	54.53	61.57	45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
2	漂白产品	95.60	19.02	75.44	84.99	46.40	36.38	1.02	0.019	1.82	0.11

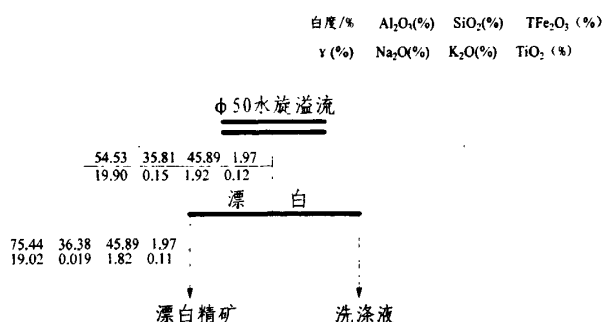


图 4-14 还原漂白数质量流程图

由表 4-16 和图 4-14 可知，经过还原漂白后，精矿 Al₂O₃ 从 35.81% 提高到 36.38%，SiO₂ 从 45.89% 提高到 46.40%，TFe₂O₃ 从 1.97% 降低到 1.02%，K₂O 从 1.92% 降低到 1.82%，TiO₂ 从 0.12% 降低到 0.11%，白度从 54.53% 提高到 75.44%，烧成白度从 61.57% 提高到 84.99%。还原漂白可以明显提高精矿产品可以明显提高精矿质量。主要考虑 Al₂O₃、SiO₂、TFe₂O₃、TiO₂ 含量与相关应用标准对比如下，基本达到搪瓷工业二级标准（TT-2）、橡塑工业一级标准（XT-1）、陶瓷工业用二级标准（TC-2）。

4.2.2.6 还原漂白试验小结

由还原漂白除铁增白试验结果可知，适宜的漂白工艺条件为：矿浆浓度为 16%，硫酸用量为 22.08kg/t，保险粉用量为 6%，分 8 次加药，30min 时加入 4% 草酸，继续反应 30min。还原漂白可以明显降低了产品中 TFe₂O₃ 的含量，提高产品白度，提高 $\phi 50$ 溢流精矿的质量。漂白产品可以达到搪瓷、橡塑、陶瓷工业标准要求。

4.2.3 煅烧增白试验

高岭石在 700℃脱去结晶水形成偏高岭石，950℃时开始产生硅尖晶石，更高温度时形成大量莫来石，同时还游离出对造纸磨耗影响大的方石英。煅烧温度控制在 700~950℃，既可脱炭，提高产品的白度，又可保持高岭石的片状形态。对 $\phi 50$ 溢流产品，进行不同入炉温度、添加剂、煅烧温度、保温时间的煅烧试验，探讨其对除铁增白效果。

4.2.3.1 入炉温度试验

采用 NaCl、锯木屑和 NaCl-锯木屑混合料作为添加剂，确定煅烧温度为 950℃，保温时间 2h，改变不同入炉温度，进行试验，结果见表 4-17，图 4-15。

从表 4-17 和图 4-15 中可知，在添加剂条件相同的情况下，700℃入炉产品白度较高，煅烧效果好。特别是有木屑加入时，差别更明显。3%锯木屑、3%混料、6%混料作为添加剂时，700℃入炉煅烧产品白度 75.79%、75.24%、78.03%，比室温入炉分别提高了 17.21%、22.84%、24.74%。因此，确定较好入炉温度为 700℃。

对比不同加入添加剂煅烧效果发现，添加剂的加入明显提高煅烧产品白度。且有加盖的效果比不加盖要好。确定加入 3%的锯木屑、3%的混合料和 6%混合料的效果较好（混合料均是 1: 1 混合）。

表 4-17 不同入炉温度煅烧试验结果

试验条件	白度/%					
	原矿煅烧	3%NaCl		3%锯木屑	混料 (NaCl-锯木屑=1: 1)	
		加盖 (缺氧)	无盖 (富氧)		3%	6%
室温入炉	48.10	58.61	53.25	58.58	52.40	53.27
700℃入炉	50.06	61.82	58.96	75.79	75.24	78.03

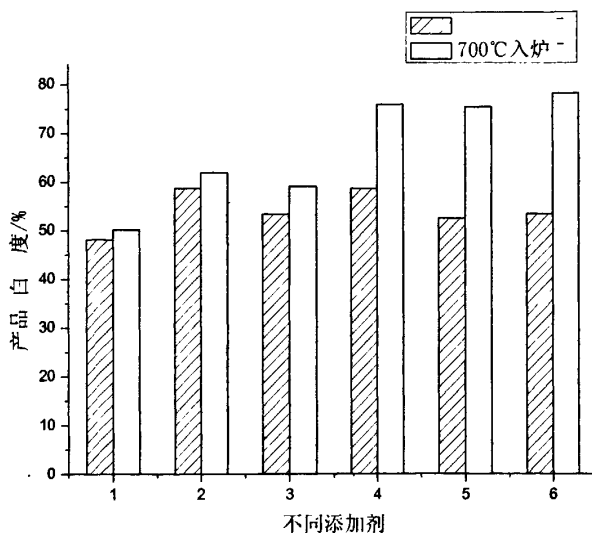


图 4-15 不同煅烧条件对煅烧产品白度的影响

- (1) 空白试验；(2) 3%NaCl 加盖；(3) 3%NaCl 无盖；(4) 3%锯木屑；
(5) 3%混料 (NaCl: 锯木屑=1: 1) (6) 6%混料 (NaCl: 锯木屑=1: 1)

由于添加剂的原因，高岭土中的有机碳的化学反应。在 350℃左右时含有 -COOH 官能团的碳氢组分煅烧，460~490℃时有机物中固定碳发生氧化煅烧放热反应，620~700℃时元素碳氧化反应，800~840℃时为石墨氧化反应。这些碳在强烈的发热反应中会以 CO₂ 的形式排出，在较弱的氧化气氛下会以 CO 的形式排出。CO 可被解析出碳素而被吸附在物料表面，着被称为吸碳作用。若有 FeO 存在时，这种沉碳作用将十分激烈。这一反应理论上可以持续到 800~900℃，但随着温度的升高，这一反应逐渐被排除。700℃入炉将大大降低沉碳作用，因而白度较室温入炉高。

4.2.3.2 添加剂混合配比试验

在入炉温度试验基础上，确定锯木屑的用量为 3%，加盖，以入炉温度为 700℃，达到 950℃后保温 2h，改变 NaCl 的添加量来改变混合配比，探讨锯木屑和 NaCl 对比对煅烧产品白度的影响。试验结果见表 4-18，图 4-16。

表 4-18 添加剂不同配比试验结果

添加剂加入总量/%	产品白度/%				
	3	4	5	6	7
锯木屑	75.79	56.31	66.28	62.22	69.51
3%锯木屑+NaCl	75.79	78.04	75.06	77.79	77.16

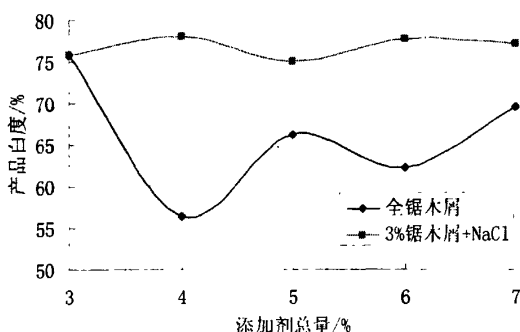


图 4-16 添加剂混料比对煅烧产品白度的影响

由表 4-18、图 4-16 中可知，混合料添加剂的效果比全木屑的效果要好，全锯木屑的煅烧白度均比混合料的结果要低，当添加剂总量为 4%，混料煅烧产品白度为 78.04%，比全锯木屑煅烧产品白度提高了 21.27%，比添加剂总量为 3%煅烧产品白度提高了 2.25%。确定添加剂的配比：3%锯木屑-1%NaCl。

锯木屑为还原剂，氯化钠为氯化剂。加入锯木屑和 NaCl 作为添加剂，一方面锯木屑是可氧化的物质，它的氧化能给高岭土提供辅助热源，同时改善煅烧气氛，提高高岭土的白度；而 NaCl 目前有两种解释，一是在高温熔融后在高岭石表面形成一层 NaCl 薄膜，能部分有效地屏蔽高岭石表面和晶格中的染色物质，如含铁、钛的杂质矿物等，提高了高岭土的白度；另一种解释 NaCl 在一些催化剂组分 SO₂、SiO₂、H₂O (SO₂ 由少量的黄铁矿而产生，SiO₂ 由细粒石英或高岭土自身产生，H₂O 为高岭土脱除部分) 的作用下，分解产生 Cl₂，而 Cl₂ 在碳的参与下，可以将铁、钛的氧化物转化为低熔点高挥发性的 FeCl₃ (沸点 315℃) 及 TiCl₄ (沸点 136℃)，碳则转化为 CO、CO₂，从而使 C、Fe 及 Ti 与高岭石分离。从表 4-22 中可知，煅烧产品中铁、钛杂质含量基本保持不变，但煅烧后产品白度提高。说明 NaCl 作为添加剂提高高岭土白度的原因是高温熔融

后在表明形成一层薄膜，部分有效屏蔽高岭石中的染色物质。

4.2.3.3 煅烧温度试验

在添加剂混合配比试验基础上，确定添加剂总用量 4%，配比锯木屑：NaCl=3：1，加盖，入炉温度为 700℃，保温 2h，改变煅烧温度为 750、800、850、900、950℃。结果见表 4-19，图 4-17。

表 4-19 煅烧温度试验结果

温度/℃	750	800	850	900	950
白度/%	71.08	78.04	74.74	75.36	78.24

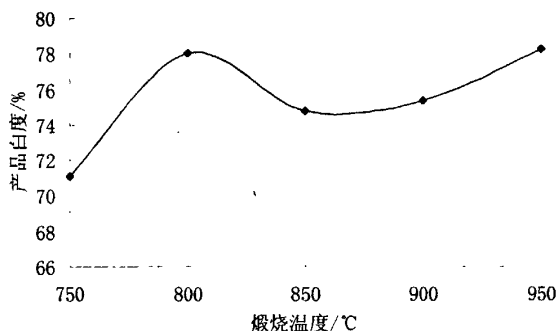


图 4-17 煅烧温度对产品白度的影响

由表 4-19、图 4-17 可知，煅烧温度 800℃ 和 925℃ 时，煅烧得到的产品白度最高，分别为 78.04%，78.24%。综合考虑，确定 800℃ 作为煅烧温度。

4.2.3.4 保温时间试验

在煅烧温度试验基础上，确定煅烧温度为 800℃，4%混合添加剂，入炉温度为 700℃，改变保温时间为 0.5、1.0、1.5、2.0h，结果见表 4-20、图 4-18。

表 4-20 保温时间对产品白度的影响

保温时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0
白度/%	75.56	77.97	77.92	78.04

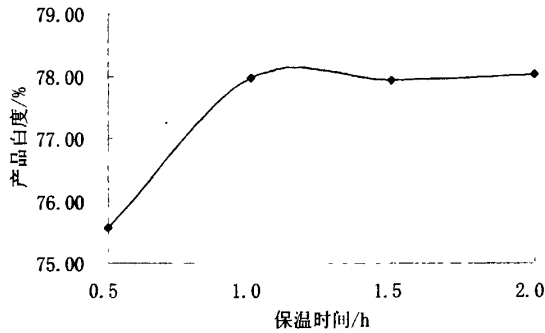


图 4-18 保温时间对产品白度的影响

由表 4-20、图 4-18 可知，产品白度随着保温时间延长而升高，当保温时间为 1h 时，白度提高到 77.97%。保温时间继续延长，产品白度基本不变。确定适宜的保温时间为 1h。

试验中出现白度随时间延长出现降低，有两个原因：第一是 925℃ 时随着时间的延长，高岭土表面的熔融状 NaCl 逐渐挥发，其薄膜变薄或消失，其屏蔽效果变弱甚至失去，导致白度降低。第二是由于煅烧坩埚加盖以保证其 Cl_2 与杂质物质反应，其生成的低熔点高挥发性的 FeCl_3 及 TiCl_4 处于气态，但随着时间的推移，它们扩散至矿物中，吸附在高岭土表面或其 NaCl 薄膜上，使增白效果减弱，白度降低。这两点也可以解释煅烧后的高岭土产品在坩埚中，上层偏红，而底层白度较高的现象。

4.2.3.5 煅烧增白精矿化学成份分析

综合煅烧条件试验的结果可知，煅烧可以明显提高 $\phi 50$ 溢流精矿质量。确定较适宜的煅烧条件为：煅烧温度 800℃ 下，加入混合煅烧增白添加剂（混合料 3% 锯木屑-1% NaCl），入炉温度 700℃，保温煅烧 1h，产品白度从 54.53% 提高

到 77.97%。煅烧精矿产品化学分析结果见表 4-21，流程图见图 4-19。

表 4-21 煅烧产品化学成分分析

序号	产品名称	作业产率/%	总产率/%	白度/%	含量/wt%					
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	溢流	70.89	19.9	54.53	45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
2	煅烧产品	88.00	17.51	77.97	52.21	41.18	2.14	0.48	2.06	0.12

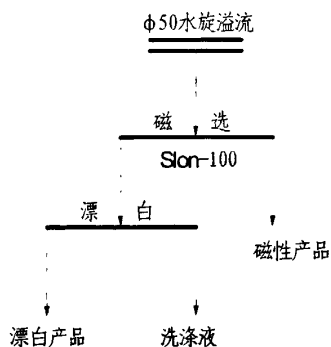


图 4-19 煅烧增白质量流程图

从表 4-21 可知，经过煅烧后，精矿 Al₂O₃ 从 35.81% 提高到 41.18%，SiO₂ 从 45.89% 提高到 52.21%，TFe₂O₃ 2.14%，基本不变，K₂O 从 2.06%，基本不变，TiO₂ 0.12%。单独的煅烧工艺，其产品与煅烧用高岭土有关标准对比，发现并未达到要求。

4.2.3.6 煅烧增白试验小结

综合煅烧条件试验的结果可知，煅烧可以明显提高 φ50 溢流精矿质量。确定适宜的煅烧工艺条件为：煅烧温度 800℃ 下，加入混合煅烧增白添加剂（混合料 3% 锯木屑-1% NaCl），入炉温度 700℃，保温煅烧 1h，产品白度从 54.53% 提高到 77.97%。

4.2.4 联合除铁增白试验

为了进一步降低精矿产品中 TFe_2O_3 含量，试验采用高梯度磁选、还原漂白、煅烧增白联合工艺流程进行除铁增白试验。

4.2.4.1 高梯度磁选-还原漂白联合试验流程

根据还原漂白除铁增白试验确定的适宜的漂白工艺：矿浆浓度为 16%，硫酸用量为 22.08kg/t，保险粉用量为 6%，分 8 次加药，30min 时加入 4% 草酸，继续反应 30min，对高梯度磁选精矿进行漂白试验，试验流程见图 4-20，结果见表 4-22。

表 4-22 高梯度磁选-还原漂白联合除铁增白试验结果

序号	产品名称	作业 产率 /%	总产 率/%	白度 /%	烧成 白度 /%	含量/wt%					
						SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2
1	溢流	70.89	19.9	54.53	61.57	45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
2	磁选精矿	81.27	16.17	58.08	79.36	46.51	36.31	1.32	0.032	1.28	0.062
3	磁选-漂白	96.90	15.67	76.58	85.42	46.81	36.25	0.89	0.03	1.62	0.068

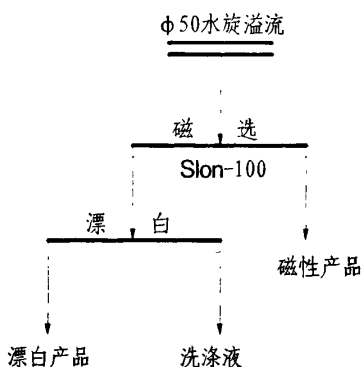


图 4-20 高梯度磁选-还原漂白数质量流程图

由表 4-22 可知，溢流产品经过高梯度磁选再漂白，产品白度达到 76.58%，较溢流产品白度提高了 22.05%，较磁选精矿白度提高了 18.50%。增加高梯度磁选工艺，最终漂白产品白度提高了 1.14%。

经过 $\phi 50$ 水力旋流器溢流经高梯度磁选-还原漂白后 Al_2O_3 36.25%、 SiO_2 46.81%、 TFe_2O_3 含量达到 0.89%、 TiO_2 0.068%，产品白度达到 76.58%，烧后白度达到 85.42%。可以达到陶瓷工业用高岭土 TC-2 标准。

4.3.4.2 高梯度磁选-还原漂白-煅烧联合试验流程

为了进一步降低漂白产品 TFe_2O_3 含量，提高产品白度，在高梯度磁选，还原漂白的基础上，对漂白精矿进行煅烧增白，试验流程见图 4-21，结果见表 4-22。

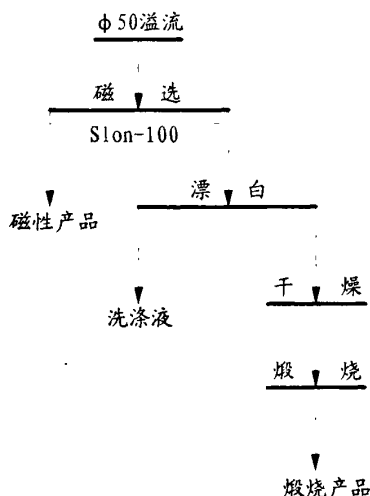


图 4-21 高梯度磁选-还原漂白-煅烧联合除铁增白试验流程图

图 4-22 高梯度磁选和还原漂白联合除铁增白试验结果

序号	产品名称	作业产 率/%	总产 率/%	白度 /%	含量/wt%					
					SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2
1	溢流	70.89	19.9	54.53	45.89	35.81	1.97	0.15	1.92	0.12
2	磁选-漂白	96.90	15.67	76.58	46.81	36.25	0.89	0.03	1.62	0.068
3	磁选-漂白-煅 烧	88.00	13.79	84.06	52.71	41.79	1.17	0.37	2.12	0.12

由表 4-22 可知,磁选-漂白-煅烧联合流程中,最终产品白度达到 84.06%,较 $\phi 50$ 溢流精矿提高了 29.53%,较磁选漂白联合流程精矿产品白度提高了 7.48%。

经过 $\phi 50$ 水力旋流器溢流产品 Al_2O_3 35.37%、 SiO_2 45.06%、 TFe_2O_3 含量达到 2.33%、 TiO_2 0.12%,经高梯度磁选-还原漂白-煅烧除铁增白后,产品 Al_2O_3 41.79%、 SiO_2 52.71%、 TFe_2O_3 含量达到 1.17%、 TiO_2 0.12%,达到 XT-(D) 2 的标准。

4.3.5 除铁增白试验小结

高梯度磁选除铁试验可以除去弱磁性染色矿物,例如受到污染的云母,明显降低 K_2O 、铁钛含量,明显提高精矿质量。还原漂白试验可以明显提高精矿产品可以明显提高精矿质量。还原漂白精矿产品可以达到搪瓷工业二级标准 (TT-2)。煅烧增白试验的结果可知,煅烧可以明显提高精矿质量,精矿产品可以达到搪瓷、橡塑、陶瓷工业标准要求。

高梯度磁选-还原漂白联合流程可以明显提高精矿质量,可以达到陶瓷工业用高岭土 TC-2 标准。高梯度磁选-还原漂白-煅烧流程可以明显提高精矿质量。产品可以达到 XT-(D) 2 的标准。

4.4 剥片试验

粒度是衡量高岭土产品质量的重要指标之一,尤其是用于橡塑工业的高岭土,其粒度大小直接影响到填充效果。此类用途的高岭土产品一般要求 $-2\mu\text{m}$ 的含量达到 75%,高档填料甚至要求在 90%以上。剥片是提高高岭土 $-2\mu\text{m}$ 含量的重要工序。棒式搅拌磨流场圆周方向速度梯度较盘式、螺旋式搅拌磨大,流场的剪切率分布均匀性最好,阻力小^[55]。球磨过程的主要工艺参数为球磨机转速、时间、介质直径、球料比、填充系数、分散剂等^[56]。因此,试验采用 ZJM-20 型棒式搅拌磨,改变磨矿浓度、磨矿时间、分散剂用量及种类,对 $\phi 75$ 溢流进行剥片试验。样品初始粒度测试结果见表 4-23。

表 4-23 样品粒度测试结果

样品名称	各粒级负累积产率/%		
	-2 μ m	-5 μ m	-10 μ m
ϕ 75 进料	12.68	34.79	62.23

4.4.1 分散剂用量试验

料浆为 ϕ 75 溢流，磨矿浓度为 65%，剥片机转速为 750r/min，介质为刚玉球，介质配比大球：中球：小球（直径 1.5mm:1.2mm:0.8mm）=1：1：2（体积比），介质填充率 75%，改变分散剂聚丙烯酸钠（DC）用量分别为 1%、2%（分两次加入，开始试验时加 1%，60min 后再加入 1%）。试验结果见表 4-24，图 4-23。

表 4-24 分散剂用量试验结果

序号	分散剂用量/%	各粒级的负累积产率/%	剥片时间/min						
			20	40	60	80	100	120	140
1	1	-2 μ m	53.83	69.96	74.00	78.22	78.34	78.96	79.07
		-5 μ m	94.35	98.6	98.52	99.27	99.92	99.95	99.91
		-10 μ m	99.9	99.97	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2	2	-2 μ m	53.83	69.96	74.00	84.11	88.73	94.65	97.22
		-5 μ m	94.35	98.6	98.52	99.36	99.78	99.78	99.98
		-10 μ m	99.9	99.97	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

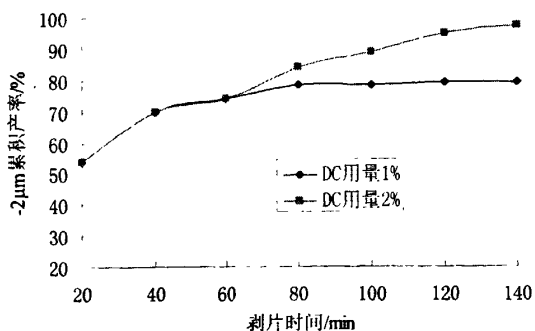


图 4-23 不同分散剂用量对产品-2 μ m 累积产率的影响

从表 4-24、图 4-23 可以看出，分散剂 DC 用量为 1%时，磨矿时间到达

60min 以后, 观察搅拌磨中的料浆, 发现其粘度很大, 高岭石和介质粘结在一起, 转子搅拌带着粘结的高岭石和介质一起运动, 并未产生磨剥的效果, 其产品粒度基本上没有变化。60min 后补加 1%分散剂, 效果较为明显。确定分散剂用量为 2%, 分两次加入。

磨矿开始时, 高岭石颗粒在水溶液中端面带正电荷, 底面带负电荷。因此, 颗粒之间通过异性电荷相互吸引, 是高岭石颗粒之间发生“T”型絮凝。颗粒间的不断絮凝形成有一定强度的大絮团, 矿浆粘度较大^[57]。这时加入有机分散剂 DC, 其羧基官能团与未剥片高岭石颗粒表面的羟基之间形成氢键, 能在高岭石颗粒表面产生较厚的物理吸附层。而 DC 的聚合物链又可以以链状形式伸向介质中。这样不仅改变了其边缘电荷极性而是整个颗粒便面带有大量的负电荷, 产生强烈的空间位阻效应, 大大增强了颗粒的排斥作用, 形成比较稳定的分散体系, 降低矿浆粘度^[58]。随着时间的增加, 首先, 片状高岭石沿与层间平行的方面断裂, 不断产生新的底面, 不断消耗水溶液中 DC 分散剂。当磨矿时间超过 60min 后, DC 分散剂消耗完了, 粘度增大。因此, 剥片没有效果, 产品粒度基本保持不变。这时, 再加入新的 DC 分散剂, 可以明显降低矿浆浓度, 剥片效果相应提高。

4.4.2 磨矿浓度试验

磨矿浓度对磨矿效果影响较大, 进行磨矿浓度试验。料浆为 $\phi 50$ 溢流, 剥片机转速为 750r/min, 介质为刚玉球, 介质配比大球: 中球: 小球 (1.5mm:1.2mm:0.8mm)=1: 1: 2, 介质填充率 75%。分散剂 DC 总用量 2%(分两次加入, 开始试验时加 1%, 60min 后再加入 1%), 改变磨矿浓度为 60%、65%、70%, 试验结果见表 4-25, 图 4-24。

从表 4-25、图 4-24 可以看出, 矿浆浓度对磨矿效果影响较大。虽然在各浓度下, 均能达到磨矿产物-2 μm 含量 90%以上, 但是细化速度和效率差别明显。同一浓度下, 细化速度逐渐减小。对比不同浓度试验结果, 浓度过浓或过稀效果都不好 65%较为适宜, 其最终产品-2 μm 含量可以达到 97.13%, 其次是 60%, 最后 70%。确定磨矿浓度为 65%。

搅拌磨以间歇方式作业时, 矿浆浓度影响矿浆流动性和体系颗粒密度, 进而影响磨矿效果。矿浆浓度低时, 矿浆流动性好, 有利于提高磨矿效率; 但浓度低, 矿浆体系中颗粒密度也低, 颗粒与研磨介质碰撞的机会小, 又不利于提

高磨矿效率^[59]。显然，当磨矿浓度为 60%时，浓度过低，导致高岭石颗粒与研磨介质碰撞机会较小，磨矿效率降低。当磨矿浓度为 70%时，矿浆流动性差，磨矿效率也不高。磨矿浓度为 65%，矿浆浓度对两者的影响处于平衡点，磨矿效率较高。

表 4-25 不同磨矿浓度试验结果

序号	磨矿浓度/%	各粒级的负累积产率/%	剥片时间/min						
			20	40	60	80	100	120	140
1	60	-2 μ m	38.51	52.69	68.61	78.64	83.93	88.45	93.89
		-5 μ m	78.11	94.36	98.51	98.87	99.25	99.34	99.69
		-10 μ m	95.26	99.92	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2	65	-2 μ m	53.83	69.96	74.00	84.11	88.73	94.65	97.22
		-5 μ m	94.35	98.6	98.52	99.36	99.78	99.78	99.98
		-10 μ m	99.9	99.97	100	100	100	100	100
3	70	-2 μ m	33.76	48.36	64.56	74.32	80.26	84.56	90.36
		-5 μ m	70.28	86.56	90.36	93.58	96.57	98.06	99.52
		-10 μ m	91.54	95.47	98.59	99.86	100.00	100.00	100.00

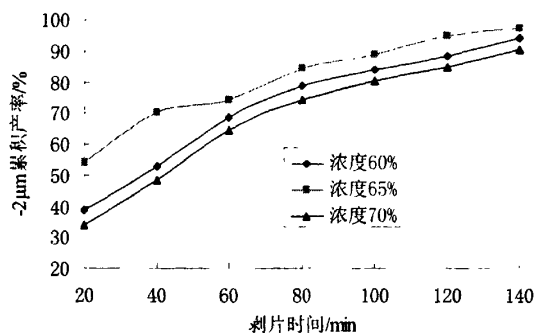


图 4-24 不同磨矿浓度对产品-2 μ m 累积产率的影响

4.4.3 分散剂种类试验

试验料浆为 ϕ 50 溢流磁选精矿，磨矿浓度为 65%，剥片机转速为 750r/min，介质为刚玉球，介质配比大球：中球：小球（1.5mm:1.2mm:0.8mm）=1: 1: 2，介质填充率 75%。分散剂分别为 DC、六偏磷酸钠（总用量 2%，分两次加入，开始试验时加 1%，70min 再加入 1%），转速为 750r/min，试验结果

见表 4-26，图 4-25。

表 4-26 不同分散剂对比试验结果

序号	分散剂	各粒级的负 累积产率 /%	剥片时间/min						
			20	40	60	80	100	120	140
1	DC	-2 μ m	53.83	69.96	74.00	84.11	88.73	94.65	97.22
		-5 μ m	94.35	98.6	98.52	99.36	99.78	99.78	99.98
		-10 μ m	99.9	99.97	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
2	六偏磷酸钠	-2 μ m	42.90	61.12	69.89	80.36	82.31	85.11	88.90
		-5 μ m	80.82	93.37	98.55	99.30	99.88	99.88	99.92
		-10 μ m	95.79	99.76	99.98	99.99	100.00	100.00	100.00

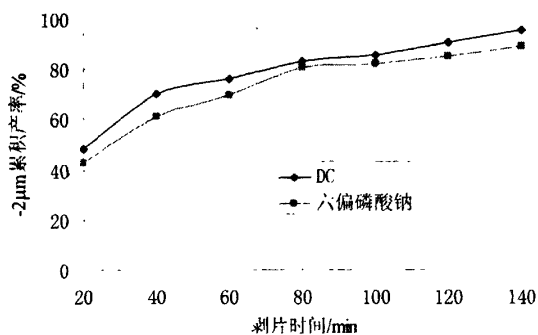


图 4-25 分散剂种类对产品-2 μ m 累积产率的影响

从表 4-26、图 4-25 可以看出，使用 DC 分散剂的累积产率位于六偏磷酸钠的累积产率上方。表明在其他条件相同的情况下，DC 分散剂效果明显优于六偏磷酸钠。

4.4.4 剥片产品扫描电镜（SEM）形貌分析

使用 DC 分散剂，搅拌磨剥片产品 SEM 照片见图 4-26。

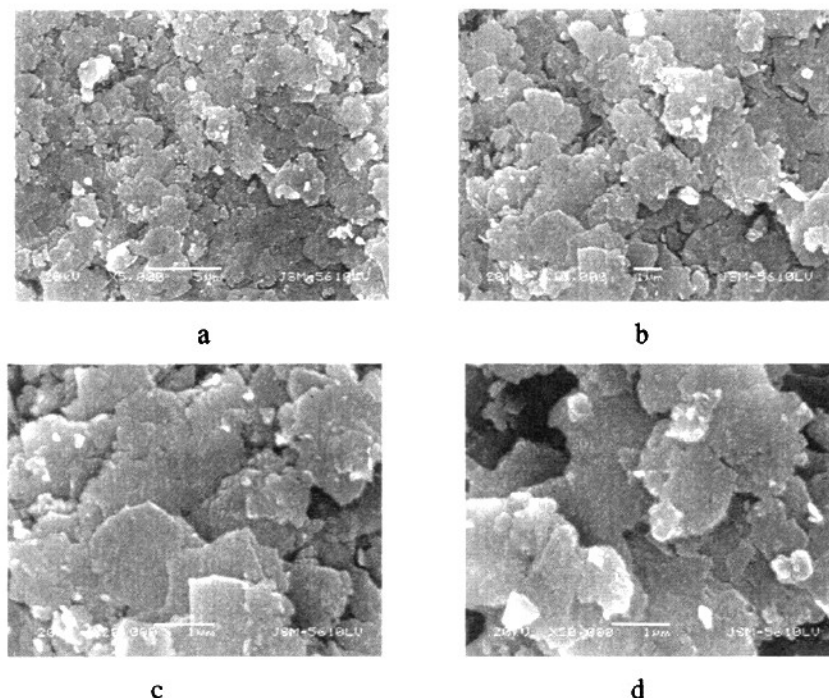


图 4-26 剥片 SEM 形貌分析

从图 4-26 中可以看出，剥片产品叠片状高岭土已被剥开，特别是 a、b 可以看出，高岭土片层较薄，适宜用于橡塑填料。

4.4.5 剥片试验小结

综合剥片试验的结果及其分析可知，分散剂用量，磨矿浓度和分散剂种类都是影响剥片效率的主要因素。确定较适宜的剥片条件为：分散剂用量 DC 为 2%，分两次加入，磨矿浓度为 65%，时间为 140min。剥片后，产品-2 μm 含量可以达到 97%，呈叠片状的高岭石颗粒被剥开，产品片层较薄，适宜用于橡塑填料。

4.5 高岭土精加工试验小结

通过对高岭土的精加工，采用捣浆除砂、分级精选、除铁增白工艺试验研究，取得了一系列有意义的结果，确定了工艺流程和相应的工艺条件：

(1) 适宜的捣浆工艺条件为：捣浆浓度为 50%，分散剂（六偏磷酸钠）用量为 1-2kg/t，捣浆时间为 10min。

(2) 适宜的水力旋流器分级精选工艺条件为：采用 $\phi 75$ 、 $\phi 50$ 水力旋流器分级， $\phi 75$ 水力旋流器进浆浓度为 21%，进浆压力分别为 0.15MPa； $\phi 75$ 水力旋流器溢流产品作为 $\phi 50$ 水力旋流器进浆，进浆压力为 0.20MPa。

(3) 适宜的高梯度磁选工艺条件为：磁选矿浆浓度为 10%，磁场强度 1.4T，磁介质为 5#钢毛，冲次为 200r/min，流量为 1.0cm/s。

(4) 适宜的漂白工艺条件为：矿浆浓度为 16%，硫酸用量为 22.08kg/t，保险粉用量为 6%，分 8 次加药，30min 时加入 4%草酸，继续反应 30min。

(5) 适宜的煨烧增白工艺条件为：煨烧温度 800℃下，加入混合煨烧增白添加剂（混合料 3%锯木屑-1%NaCl），入炉温度 700℃，保温煨烧 1h。

(6) 高梯度磁选-还原漂白联合流程可以明显提高精矿质量，可以达到陶瓷工业用高岭土 TC-2 标准。高梯度磁选-还原漂白-煨烧流程可以明显提高精矿质量。产品可以达到 XT-（D）2 的标准。

(7) 适宜的剥片工艺条件为：分散剂用量 DC 为 2%，分两次加入，磨矿浓度为 65%，时间为 140min，产品-2 μm 含量可以达到 97%。

第五章 推荐工艺流程

在高岭土工艺矿物学研究基础上, 根据上述高岭土精加工试验研究:

(1) 捣浆除去的粗砂主要是石英, 其次是白云母, 且粒度都大于 0.045mm, 可以作为石英砂原料直接出售, 或是经过提纯后作为玻璃原料;

(2) $\phi 75$ 水力旋流器沉砂 Al_2O_3 20.22%, SiO_2 66.36%, K_2O 2.92%, 主要矿物组成是石英和云母, 含有少量高岭土, 是粒状硅酸盐和层片状硅酸盐。其粒度小于 0.045mm。综合考虑, 可以发挥粒状硅酸盐石英和层片状硅酸盐云母的互补优势, 超细粉碎后作为填料级产品。

(3) $\phi 50$ 水力旋流器沉砂性质与 $\phi 75$ 水力旋流器进料性质相似, 达到橡塑工业用二级 XT-2 标准要求。结合剥片试验研究, 可以将其剥片后作为优质填料。

(4) $\phi 50$ 水力旋流器溢流产品经过剥片可以作为高级填料使用, 若通过磁选-漂白后可以达到陶瓷工业用 TC-2 标准。

(5) 由初步提纯试验可知, 采用 $\phi 25$ 水力旋流器分级虽然不能提高 Al_2O_3 含量, 但溢流产品粒度降低。因此推荐在除铁工艺后采用 $\phi 25$ 水力旋流器分级, 得到不同品级的两种精矿产品。

综上所述, 推荐工艺流程及数质量流程见图 5-1。

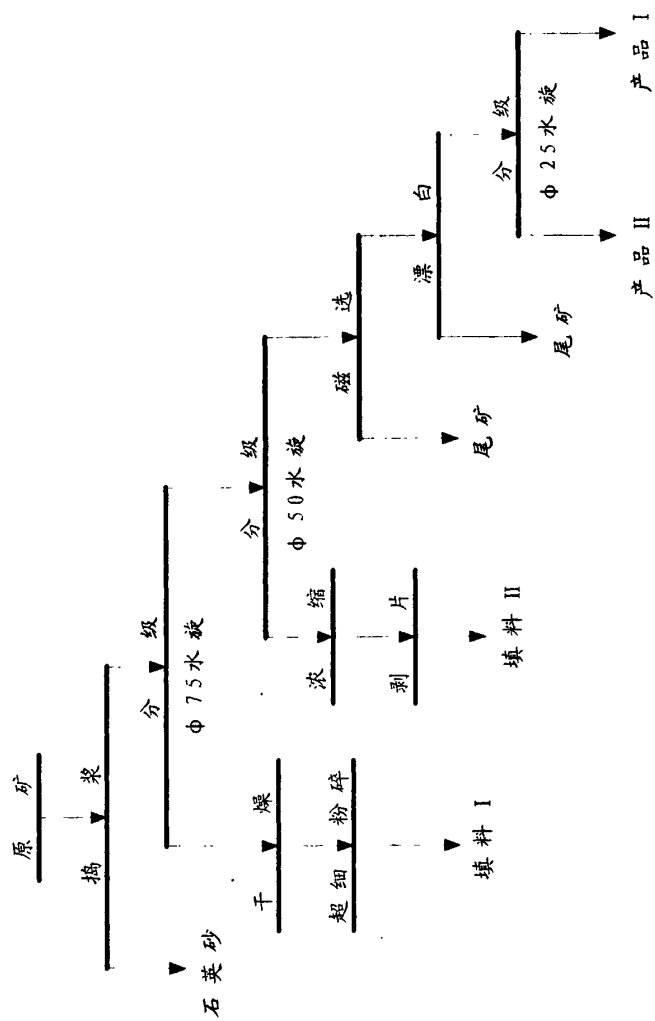


图 5-1 推荐工艺流程图

第六章 结论

在高岭土工艺矿物学研究的基础上,通过选矿提纯、高频筛除云母、除铁增白和剥片等精加工试验研究,结果表明:高岭土开发利用途径广泛,经过选矿提纯和除铁增白可以达到橡塑工业用煅烧高岭土二级的标准要求(XT-(D)2)。主要研究结论如下:

1. 高岭土含砂量较大,+0.045mm 粒级基本上不含高岭土,主要是石英、云母,还有少量的长石等其他矿物。高岭石主要富集在-0.045mm 粒级中。细粒级中主要杂质矿物为白云母,其次是石英,其粒度较细。铁主要是以自由铁和结构铁形式存在。高岭石主要是以蠕虫状存在,叠片堆积紧密。

2. 适宜的初步提纯工艺条件为:捣浆浓度为 50%,分散剂(六偏磷酸钠)用量为 1~2kg/t,捣浆时间为 10min。捣浆后经过筛分,除去粗砂后,调节矿浆控制浓度为 20%,采用 $\phi 75$ 、 $\phi 50$ 水力旋流器分级。

3. 适宜的高梯度磁选工艺条件为:磁选矿浆浓度为 10%,磁场强度 1.4T,磁介质为 5#(细)钢毛,冲次为 200r/min,流量为 1.0cm/s。高梯度磁选精矿 K_2O 含量从 1.92%降低至 1.28%、 TiO_2 含量从 0.12%降低至 0.062%,高梯度磁选可以明显降低高岭土中云母和铁钛杂质含量。

4. 适宜的还原漂白工艺条件为:矿浆浓度为 16%,硫酸用量为 22.08kg/t,保险粉用量为 6%,分 8 次加药,30min 时加入 4%草酸,反应时间 30min。漂白产品白度从 54.53%提高到 75.44%。

5. 适宜煅烧工艺条件为:煅烧温度 800℃下,加入混合煅烧增白添加剂(混合料 3%锯木屑-1%NaCl),入炉温度 700℃,保温煅烧 1h,产品白度从 54.53%提高到 77.97%,可以明显提高精矿白度。

6. 联合工艺流程对高岭土除铁增白效果明显。高梯度磁选-还原漂白联合流程精矿产品 Al_2O_3 36.25%、 SiO_2 46.81%、 TFe_2O_3 含量达到 0.89%、 TiO_2 0.068%,产品白度达到 76.58%,较 $\phi 50$ 溢流精矿提高了 22.05%,烧后白度达到 85.42%。

7. 高梯度磁选-还原漂白-煅烧流程精矿产品 Al_2O_3 41.79%、 SiO_2 52.71%、 TFe_2O_3 含量达到 1.17%、 TiO_2 0.12%,白度达到 84.06%,较 $\phi 50$ 溢流精矿提高了 29.53%,较磁选漂白联合流程精矿产品白度提高了 7.48%。

8. 剥片试验试验结果表明, 较适宜的剥片条件为: 分散剂用量DC为2%, 分两次加入, 磨矿浓度为65%, 时间为140min。剥片后, 产品-2 μm 含量可以达到97%, 呈叠片状的高岭石可以被剥开, 产品粒度较细、片层较薄, 适宜用于橡塑填料。

参考文献

- [1] 郑水林, 袁继祖. 非金属矿加工技术与应用手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 433~447
- [2] 元春英, 刘星, 周跃飞. 高岭土的综合利用与发展前景[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(2): 4~7
- [3] 崔越昭. 中国非金属矿业[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 111~292
- [4] 钟安茂. 高岭土矿开发利用及工艺技术探讨[J]. 建筑与工程, 2007, (13): 63~116
- [5] 王怀宇, 张仲利. 世界高岭土市场研究. 中国非金属矿工业导刊[J]. 2008(2): 58~62
- [6] 尤振根. 国内外高岭土资源和市场现状及展望[J]. 非金属矿, 2005, 28: 1~8
- [7] 卢党军. 我国砂质高岭土资源特点与开发利用现状[J]. 非金属矿, 2009, 32(3): 52~54
- [8] J.A. Gonzalez, M. del C. Ruiz, bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium[J]. Applied Clay Science, 2006, 33: 219~229
- [9] 吴小缓, 王文利. 我国高岭土市场现状及发展趋势[J]. 非金属矿, 2005, 28(4): 1~3
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 14563-2008. 高岭土及其试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008-02-16
- [11] 王涛, 朱燕娟, 张伟等. 我国高岭土资源开发利用现状及展望[J]. 能源与环境, 2008, (18): 96~96
- [12] 袁延英. 高岭土的几种除铁方法[J]. 国外金属矿选矿, 2000.9: 19~23
- [13] 郑元榕. 选择性絮凝在高岭土选矿中的应用[J]. 非金属矿, 1988: 14~16
- [14] 杨明安, 刘钦甫等. 选择性絮凝去除高岭土中的着色物质[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(2): 32~34
- [15] M. J. 韦利斯. 高岭土的浮选[J]. 国外金属矿选矿, 2002, 4: 9~13
- [16] 罗正杰. 北海高岭土与云母分选技术研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, 3: 41~43
- [17] R.M.E. Valckenborg, L.Pel, K.Kopinga. NMR Relaxation and diffusion measurements on iron(III)-doped kaolin clay[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2001: 291~297

- [18] 高惠明, 曹小康, 袁继祖等. 茂名高岭土的物质组成及增白研究[J]. 国外金属矿选矿, 2006.8: 33~35
- [19] 孙宝岐, 吴一善, 梁志标等. 非金属矿深加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 14~15
- [20] Sathy Chandrasekhar, S. Ramaswamy. iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins[J]. Applied Clay Science, 2006, 33:269~277
- [21] 陈大梅, 姜泽春, 蒋九余. 贵州高岭土的物质成分和热物理特性研究[J]. 高效地质学报, 2000, 6(2): 228~305
- [22] Borggaard, O.K., 1988. Phase identification by selective dissolution techniques. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), Iron in Soils and Clay Minerals[J]. NATO Advanced Science Institutes Series. . 83~94
- [23] J. M. Gaite F. Muller S. Jemai. measurements of iron concentration in kaolinites considering disordered broadening of EPR lines[J], Phys Chem Minerals, 2003,30:366~372
- [24] 杨晓杰, 陈开惠. 高岭土精矿中微量微细粒铁-钛赋存状态研究[J]. 中国粉体技术, 2004, 10: 132~135
- [25] M. M. MESTDAGH, L. VIELVOYE, A. J. HERBILLON. iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content[J]. Clay Minerals, 1980, 15(1):1~13
- [26] J. Sei, A. Abba Toure, J. Olivier-Fourcade et al. characterisation of kaolinitic clays from the Ivory Coast(west africa)[J]. Applied Clay Science,2004,27:235~239
- [27] Bennet, H., Reed, R.A., 1971. Chemical Methods of Silicate Analysis[M]. A Handbook. Academic Press, London, . 272 ~289
- [28] 陈斌. 磁电选矿技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. 78~82
- [29] V.R. Ambikadevi, M.Lalithambika. .Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite[J]. Applied Clay Science, 2000,16: 133~145
- [30] 吕宪俊. 高岭土中染色物质的赋存形式及其漂白工艺的选择[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, (4): 8~12
- [31] K. BAHRANOWSKI, E.M. SERWICKA, L.STOCH et al. On the possibility of removal of non-structural iron from kaolinite-group minerals[J]. Clay Minerals, 1993,28: 379~391
- [32] 董文辉, 苏昭冰, 刘媛媛等, 高岭土漂白试验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008, (66): 22~26

- [33] L.M.S. de MESQUITA, T. RODRIGUES, S.S.GOMES. bleaching of Brazilian kaolins using organic acids and fermented medium[J]. Minerals Engineering, 1996, 9:965~971
- [34] P.C. Ryan, F.J. Huertas, The temporal evolution of pedogenic Fe-smectite to Fe-kaolin via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical soil chronosequence[J]. Geoderma, 2009, 151: 1~15
- [35] 郑水林等. 非金属矿加工技术与设备[J]. 中国建材工业出版社, 1998: 237~242
- [36] 许莹. 造纸用粘土化学漂白方法的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, (1): 25~29
- [37] 郑成, 于欣伟, 蔡肇佳等. 高岭土的还原、络合漂白工艺研究[J]. 无机盐工业, 2004, 36(1): 32~34
- [38] 袁延英, 姜涛. 新生液态连二亚硫酸盐新工艺漂白高岭土的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2000: 34~36
- [39] 蔡丽娜, 胡德文, 李凯琦等. 高岭土除铁技术进展[J]. 矿冶工程, 2008, 17(4): 51~54
- [40] 林培喜, 揭永文, 邱宝渭. 亚硫酸氢钠-锌粉漂白高岭土工艺研究[J]. 茂名学院学报, 2009, 19(1): 1~3
- [41] 葛建芳, 齐凯琴, 李美华等. LOMI 新型高岭土漂白剂的应用研究[J]. 非金属矿, 1999, 22(3): 12~13
- [42] 陈楷翰, 黄妙龄, 郑巧贞等. 二氧化硫脲-氯化铝联合高岭土漂白新工艺研究[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(7): 54~56
- [43] 程宏飞, 刘钦甫. 我国超微细高岭土的研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, (5): 6~8
- [44] 王清华, 李建平, 刘学信. 搅拌磨的研究现状及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2005, 11(3): 101~104
- [45] Marek Zbik, Roger St. C. Smart. influence of dry grinding on talc and kaolinite morphology: inhibition of nano-bubble formation and improved dispersion[J]. Minerals Engineering, 2005, 18:969~976
- [46] 黄世弘. 超细搅拌磨的机理研究及其性能分析: [D]. 昆明: 昆明理工大学冶金物理化学系, 2007

- [47] 罗在名, 韦灵敦. 广西优质高岭土的开发与展望[J]. 广西地质, 2002, 15 (1): 11~14
- [48] 中国科学院贵阳地球化学研究所, 《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》编著组. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册[M]. 科学出版社, 1978: 85~291
- [49] 闻铭, 梁婉雪, 章正刚等. 矿物红外光谱学[M]. 重庆大学出版社, 1988, 77~104
- [50] 马泓. 福建寿山石的矿物学研究: [D]. 北京: 中国地质大学宝石学系, 2008
- [51] Fernanda Arruda Nogueira Gomes Silva, Adao B. Luz, Joao Alves Sampaio. Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema-Seridó region (Brazil)[J]. Applied Clay Science, 2009,44:189~193
- [52] 李航, 邵晓秋、李勇等. 小直径水力旋流器组在高岭土超细分级中的应用研究[J]. 非金属矿, 2009, 32: 7~8
- [53] 孙仲元. 非金属矿高梯度磁选提纯[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, (35): 33~36
- [54] 陈强, 袁纳. 无机分散剂在高岭土选矿中的应用探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008, (1): 28~30
- [55] 张国旺. 超细搅拌磨机的流场模拟和应用研究: [D]. 长沙: 中南大学矿物加工工程系, 2005
- [56] 钱效林. 研磨介质对搅拌磨效率的影响[J]. 陶瓷科学与艺术, 2004, 1: 25~27
- [57] 张国富, 朱燕娟, 熊惠芳等. 高岭土黏度的影响因素及测试方法改进探讨[J]. 非金属矿. 2006, 29 (3): 1~3
- [58] 吕发奎. 涂布造纸高岭土粘度特性试验研究[D], 武汉: 武汉理工大学, 2004
- [59] 丁浩. 磨矿条件对湿式细磨重质碳酸钙的影响[J]. 化工矿物与加工, 1999, (2): 1~4

致谢

饮其流时思其源，成吾学时念吾师，张凌燕老师丰富的实践经验、渊博的专业知识、宽以待人的处事态度使我受益匪浅。他精益求精的工作作风，深深地感染和激励着我，他对学生的理解和宽容常让我心生感动，在此论文完成之际，谨向我尊敬的导师张凌燕老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意！

感谢管俊芳老师，完成论文过程中得到管老师老师的细心指导。管老师严谨治学的作风和诲人不倦的态度将是我一生学习的楷模。在此谨向我管老师致以最诚挚的谢意！

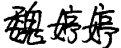
感谢高惠民老师、王国志老师及资环学院的其他各位老师，在三年的研究生学习生涯中，各位老师给了我无价的知识 and 真诚的关爱。

感谢课题组的肖曲同学、林浩同学、陈慧杰同学、印航同学与我共同探讨论文，并提供了很多宝贵的参考资料。感谢武汉理工大学测试中心的老师、中国地质大学高孔同学以及谢安铭、黄雯、叶翰、杨文、刘国举、赵成名、肖爽、杨慧群等师弟、师妹们对我的论文所提供的无私帮助。

感谢陶雪芬、胡鸿雁、王荣三位同室好友，感谢资环研 0703 班的各位同学，研究生期间朝夕相处给我留下了许多有趣、美好的回忆。相聚匆匆，但友谊天长地久！

衷心感谢所有的文献著作者对我的论文提供的帮助，感谢在百忙之中抽出时间审阅论文的专家教授，感谢答辩委员会的各位老师和专家们对我的论文提出的宝贵建议，为我今后的学习和研究开拓了思路。

最后感谢我的亲人，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿！

学生：魏婷婷（签名：）

2009 年 11 月 16 日

附录

一、发表的学术论文

1. Zhang Lingyan, Wei Tingting, et al. Mechanical and Thermal Properties of Muscovite and Density Polyethylene-reinforced and -toughened Polypropylene Composites[J]. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science, 2009,24(4):581~587
2. 张凌燕, 陈慧杰, 魏婷婷等.低密度聚乙烯/高岭土对尼龙 6 的增韧增强协同作用研究[J].非金属矿, 2008, 31 (3) : 3~5.

二、参加的科研项目

1. 2009.3~2009.12 常乐高岭土精加工及标准化橡胶填料的研究 横项项目
主要工作: 参与精加工部分的主要试验, 负责精加工部分项目报告编写工作
2. 2009.8~2009.11 安徽凤阳低铁石英砂提纯除铁技术研究 横项项目
主要工作: 参与所有试验
3. 2008.5~2008.10 内蒙古兴业集团莹安萤石矿选矿厂可行性研究及初步设计 横项项目
主要工作: 参与选矿工艺流程计算, 设备选型计算, 及选矿厂平面图和剖面图绘制, 工程概预算及部分项目报告编写工作
4. 2008.10~2009.3 广西沪天高岭土矿物工艺学研究 横项项目
主要工作: 参与部分试验
5. 2006.10~2007.7 陕西安康地区金红石选矿试验研究 横项项目
主要工作: 参与部分试验