

· 硅酸盐工业原料 ·

## 煨烧高岭土生产工艺技术初探

刘昌寅 褚强 黄斗忠

(苏州非金属矿工业设计研究院)

### 摘 要

本文主要简介了我国煨烧高岭土的生产工艺技术, 阐述了煨烧高岭土的应用领域, 对原料的要求、煨烧过程中高岭土结构的变化、煨烧工艺及设备, 影响煨烧效果的因素以及产品的质量, 指出了我国煨烧高岭土生产工艺技术亟待进一步完善和提高。

关键词: 高岭土; 煨烧

A Primary Study on the Process Technology of Calcinated Kaolinite

Liu Changyin Chu Qiang Huang Douzhong

(Suzhou Design and Research Institute of Non-Metallic Minerals Industry)

### Abstract

This paper introduces briefly the process technology of calcinated kaolinite in China. It also describes the application fields of calcinated kaolinite, the structure changes of kaolinite during calcination, the special requirements for raw materials, the calcinating technique and equipment, the factors affecting calcination and quality standards of its products. It is urgent to make much improvement on the process technology of calcinated kaolinite in China.

Key words: kaolinite; calcination

### 一、前言

与普通高岭土比较, 煨烧高岭土具有更高的化学稳定性和电绝缘性, 而且其白度高、耐火度高、密度小、比表面积大、油吸收性能好。所以在轻工、化工、电器、冶金以及一些工业部门得到更为广泛的应用。

煨烧高岭土作为高岭土(或煤矸石)深加工的产品, 在提高资源的综合利用潜力和增加有关企业的经济效益方面有着重大的意义。本文主要就我国煨烧高岭土生产工艺技术等有关问题作一简介。

### 二、用途和性能

煨烧高岭土由高岭土煨烧脱水和除去挥发性物质而获得。不同温度下烧成的高岭土具有不同的物理性能, 因而用途各异。其工业应用可简述如下。

#### 1. 造纸填料

高岭土脱羟后, 在 1000℃ 下煨烧的产

品在造纸是一种优质的涂布原料。它的特点是光散射能力高; 磨耗值低于二氧化钛; 白度高, 可替代钛白粉; 有非常好的松厚特性, 使得涂布特性和涂布纸的性能在许多方面都得到了改进。煨烧涂布土和剥片涂布土的物理性能对比如表 1。

表 1 煨烧与剥片涂布土性能对比

指 标	涂 布 土	
	煨 烧	剥 片
密 度	2.06	2.63
油吸收值	90.2	39
亮 度 (G.E)	94.1	90
颜 色	洁白	白
Valley 磨耗	96	12
表面积, 米 <sup>2</sup> /克	12.7	13

#### 2. 电缆塑料用功能性填料

低温煨烧高岭土(在 650℃ 下脱羟)电绝缘性能良好, 而且还能用来增强橡胶、塑料的强度, 用在各种聚氯乙烯电线

电缆绝缘外层，能成倍地提高塑料的体积电阻率（如表2）。

表2 煨烧高岭土对塑料体积电阻率的影响

煨烧高岭土用量, 份	0	5	10	15	20
塑料体积电阻率, $\times 10^4$ 欧姆·厘米	0.359	1.10	2.48	4.52	6.52

### 3. 涂料原料

表3 高岭土在涂料中的应用效果

指标	高岭土	
	超细	超细煨烧
粘度 $10^{-2}$ Pas	112.5	165
遮盖率, 克/厘米 <sup>2</sup>	200	200
白度	89.5	90.04
耐火性, 96小时	无变化	无变化
耐洗刷性, 次	> 1000	> 1000

高温煨烧高岭土（煨烧温度 1000℃左右）白度可达 90~95% 以上，它在水基性涂料中具有较好的遮盖力，从而能部分代替钛白粉。在乳胶漆中，它可使涂料呈现较好的不透明性且涂膜牢固。高岭土煨烧过程中，引起晶体粒子之间面与面之间的缔合，形成了一个充满空隙的结构，以致于涂层内不易紧密堆积，具有较高的不透明性。由于硬度增加和耐水性，煨烧土更具有耐刷洗性和抗粉化性。高岭土与煨烧土在外墙涂料中分别代替 15~20% 钛白粉的应用结果比较如表 3 所列。

### 4. 生产 0.4nm 分子筛的原料

0.4nm 分子筛用作合成洗涤助剂，可代替三聚磷酸钠生产无磷洗衣粉，以减少磷污染。洗涤剂中含量达 30%，故 0.4nm 分子筛的用量很大。生产 0.4nm 分子筛的原料可通过低温（700~850℃）煨烧高岭土获得。

### 5. 生产氧化铝的原料

氧化铝可由硬质高岭土（煤矸石）经煨烧后与盐酸反应制成。其副产品为胶体  $\text{SiO}_2$ ，即白炭黑，可用做橡胶补强剂。

### 6. 耐火熟料

高岭土在高温煨烧下（1300~1525℃），结构水逸出，组分中生成新的莫来石和方英石，结构随温度上升发生转变，孔隙不断闭合，变得致密坚硬。而在再聚结和闭合孔隙膨胀之前，它的表观密度最大，成为一种极好的耐火材料。耐火度达 1770℃，莫氏硬度 7~8，可广泛用作耐火制品中的填料、玻璃钢的增强填料、光学玻璃坩埚内衬、各种陶瓷窑具和高级陶瓷坯料的配料以及铸造工业中涡轮机叶片等精密铸件的模型等。

### 三、对原料的工艺要求

目前用来煨烧的高岭土有普通高岭土，也有煤系地层中的硬质高岭石（煤矸石）。前者以苏州高岭土开发程度较高，其次有河北张家口地区赤城、宣化高岭土和福建泰宁上青高岭土等；后者包括陕西蒲白在内的我国北方煤系地层中的自生硬质高岭土。为避免过分煨烧而结块，高岭土煨烧前要加工成细粉料；矿物杂质如石英、云母和黄铁矿等应予排除，一些含铁的氧化物，则应采用酸处理、漂白等方法，以提高原料的质量。

下面将这两类矿石原料物性特征举例简介如下：

1. 苏州煨烧高岭土原料  $\text{SiO}_2 < 55\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 > 28\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} < 3.5\%$ ， $\text{SO}_3 < 2.5\%$ ，密度 2.63，油吸收值 34，亮度（457 微米）83，烧失量 14%，Valley 磨损系数 12，pH 值 7.0。苏州高岭土含有许多杂质，在不同程度上影响着煨烧效果。其中硬矿物（如石英、云母、黄铁矿等）能阻碍高岭土的粉碎，需经淘洗将它们清理出去，而所含铁或其它矿物杂质能使高岭土煨烧产品呈浅红或淡褐，影响白度，且物理性能下降，可采用酸处理、漂白浸取或磷片磨等法来提高原料的质量，或事先用添加剂处理，然后再进行煨烧。

高岭土的粒度越细, 煅烧后的粒度也相应越细, 其比表面积也越大, 对电缆塑料的电绝缘性能提高越显著。苏州精选高岭土粉级分布 (%) 如表 4 所列。

一般只要求用辊磨机粗碎, 使其呈粉末状即可。因为煅烧后由于粉料重新聚集, 尚须再经超微粉碎至平均粒径 1~2 微米。为了不使煅烧过程中高岭土粉结块, 原料高岭土所含外在水份宜控制在 15% 以下。

表 4 苏州精选高岭土粒级  $\mu$  分布 (%)

粒级, $\mu\text{m}$	%
> 50	2.585
< 20	95.8
50~20	1.615
20~10	6.3
10~5	7.0
5~1	32.4
< 1	50.1

表 5 煅烧煤矸石的性能指标

性 能	指 标	
密 度, 公斤/米 <sup>3</sup>	2.50	
吸水率, %	23.3	
线收缩, %	4.3	
白 度, %	86.5	
325 目筛余, %	0.25	
化 学 成 分 %	SiO <sub>2</sub>	52.88
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.56
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08
	CaO	0.57
	MgO	0.53
	K <sub>2</sub> O	0.61
	Na <sub>2</sub> O	0.42
	TiO <sub>2</sub>	0.46
烧失	0.73	

2. 赤城和宣化高岭土原料 用作合成 0.4nm 分子筛。所要求指标为: SiO<sub>2</sub> ≈ 45%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 35~38%, 烧失量大于 10%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 1.5%。氧化硅和氧化铝的克分子比值为 2:1。

3. 陕西蒲白煤矸石 高岭石矿物含量约

90% 以上, 还有一定量的有机炭。通常粉碎的粒度越细, 或适当延长高火保温时间, 有利于炭素排除, 提高煤矸石煅烧后的白度。但在生产分子筛用活性高岭土时, 最终温度不能偏高, 否则会使活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 的生成量降低。煅烧煤矸石的性能及指标如表 5 所列。

#### 四、煅烧工艺及设备

##### 1. 低温煅烧

可选用的煅烧设备类型有快速脱水器、倒焰窑、连续式推板窑。

快速脱水器 煅烧工艺可分二步。第一步煅烧温度 600℃ 左右, 由空气预热器产生的高温热空气鼓入此旋涡器, 形成一个旋转向上的热气流, 极细物料从上、下物料喷入口注入, 借助注入器或喷雾器分散, 并以逆流方向进入圆锥形反应室中。热空气由下部最小直径一端的喷嘴以平均 50~150 米/秒的速度以旋转方式进入, 煅烧后的物料由上部最大直径一端排出, 然后用旋风集尘器分离和收集。由此制得的非晶质煅烧高岭土还可进行第二步煅烧处理。煅烧温度在偏高岭石的转变温度以上, 即高岭土放热反应开始的温度 900~1000℃。

倒焰窑 倒焰窑按烧成室形状分为圆形与矩形两种, 其结构和工作原理基本相同。优点: 窑室容积变化范围大 (<1 米<sup>3</sup> ~ >150 米<sup>3</sup>), 烧成制度较灵活, 操作管理简单, 生产技术较易掌握。

推板式隧道窑 这是一种连续式窑。这种窑的窑体结构紧凑, 占地面积小, 设备简单, 投资少, 投产快。适应国内生产要求。由于窑道载面小, 一般窑内温差较小, 产品烧成质量均匀一致, 热利用率高, 操作管理方便。煅烧温度在 1400℃ 以下。

此类窑的结构有单通道和双通道明焰式和隔焰式之分, 用煤、油作其热源, 采用隔焰式, 用煤气、电作热源采用明焰

式。如东焙烧瓷土厂生产用的是隔焰推板窑，优点是避免烟气的污染和过烧，产品质量稳定。

## 2. 高温煨烧

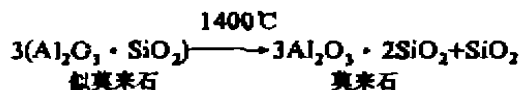
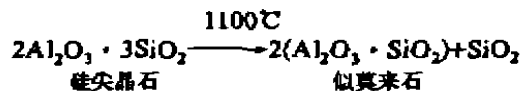
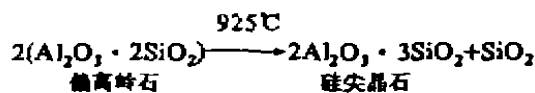
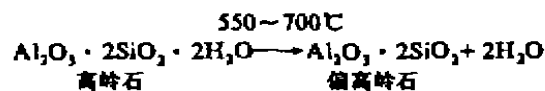
所用设备是回转炉和窑车式隧道窑。

连续式回转炉 燃烧的气体以逆流方式由燃烧室进入煨烧炉，炉中给料从烟气出口端进入，煨烧过的物料从烟气入口端排出，而废气则通过煨烧炉的另一端烟道排出。煨烧过程中的热，在燃烧的气体与物料对流时，传递到高岭土和外壳，外壳再辐照到高岭土。回转窑的煨烧温度高达1500℃，这时高岭土可转化为粘土熟料。一台直径3米、长47米的重转窑，保温时间180分钟，粘土熟料生产能力300吨/天，耗热每吨熟料 $3.48 \times 10^9$ 焦耳。

窑车式隧道窑 这种窑是由前后彼此连接，上面铺有耐火材料的窑车，沿窑底轨道借推车机推移前进，构成可动窑底。高岭土砖坯或装有坯件的匣钵，堆码在窑车台上，随窑车移动，经预热、烧成、冷却后出窑。英国瓷土公司生产耐火熟料时，将精选高岭土滤饼（含水30%），通过回转窑干燥，制成坯（含水约16%），经窑车选送至隧道式烘房干燥，然后在长150米的隧道窑中煨烧。窑车在煨烧区停留25小时，煨烧温度从1300℃上升到结束时的1525℃。采用油为燃料，一次煨烧循环约60小时。这种窑型在国内煨烧高岭土的生产中，尚未见应用。

## 五、高岭土煨烧时结构的转变

高岭土煨烧温度接近500℃时，结构水逸出，到650℃左右完成脱羟，这时水合铝硅酸盐变成主要由氧化铝和氧化硅组成的煨烧陶土或偏高岭土。若温度继续缓慢上升，偏高岭土经过硅铝尖晶石相，最终产物是莫来石和无定形SiO<sub>2</sub>。整个反应方程式如下：



高岭土的标准差热曲线同样也可直观地看出上述反应过程。

## 六、影响煨烧效果的因素

高岭土烧成的温度、煨烧时高岭土的物态、煨烧持续的时间是影响高岭土煨烧效果的主要因素。不同的技术作业条件，决定着煨烧高岭土的质量，原料的产地不同及其质量的差异，则所获煨烧土的质量亦有优劣。

针对不同来源的高岭土原料，可通过煨烧试验找出合理的技术作业条件。现以华容和汨罗高岭土精矿为例，将精矿预处理的添加剂、焙烧温度、焙烧时间与产品质量（白度）的关系研究如下。

1. 精矿预处理添加剂的种类 在煨烧温度750℃、煨烧时间1.5小时、升温速度为80℃/10分钟条件下，精矿不用添加剂处理直接进行煨烧，产品白度79.6%，但经过酸、金属氧化物、非金属化合物添加剂预处理的精矿，其煨烧产品白度可分别增大为84.6%、84.6%、85.0%，其中尤以非金属化合物添加剂的效果更为明显。

2. 煨烧温度 高岭土精矿加入非金属化合物添加剂预处理后进行煨烧，在1000℃范围内，产品白度最初随温度的提高而明显增加，此后提高的幅度逐渐减少。在650~1000℃范围内，煨烧产品白度在82~85.6%之间。

表6 工业对煅烧高岭土质量的要求

工业用途	化学成分				物理性能															
	SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	灼减 %	水份 %	平均微米	粒度		白度 GE %	疏水性, 浊度	比表面积 米 <sup>2</sup> /克	吸油率	磨耗值 毫克	硬度 莫氏	pH	密度	折射率	散射系数	体电阻率	
							-2μ 粒子, %	+333目 筛余, %												
涂布原料				0	0.5		86-90	0.01-0.015	90-92.5			16	90	20-40		2.70	1.62	0.22		
高温煅烧					0.5	0.9-3.0			90-96			5-12	45-90		2.63	1.62				
低温煅烧					0.5	1.5-1.8			85-90			5-12	45-60		2.50	1.62				
硅烷表面改性					0.5-1.0	0.3-3.0			74-92			8-24	28-60		2.58	1.56-1.62				
树脂表面改性					0.5-1.0	0.7			85-87			14-16	28-31		2.58	1.56				
阳离子表面改性					0.2-0.5	0.6-4.5			80-87			14-16	24-33		2.58	1.56				
一级品	51.34	0.26	4.74	2.43	0.25			0.5	82.6						4.7	2.51			2.28 × 10 <sup>14</sup>	
二级品	53.32	0.65	4.108	3.41	0.91			0.5	70						4.4	2.61			1.53 × 10 <sup>14</sup>	
苏州 GM-1	≥53	≥0.5	≤43				≤65	≥0.3	≤83	≥15										
苏州 GM-2	≥53	≥0.5	≤43				≤55	≥0.4	≤83	≥15										
如东特级					≥0.3			≥0.1	≤85	≥10										
如东一级					≥0.5			≥0.3	≤85	≥15										
油漆							50		91.5±1.0		8.5	49			2.50	1.60				

3.煨烧时间 在 900℃下, 分别将上述预处理精矿煨烧 1.0、1.5、2.0、2.5 和 3 小时。增加煨烧时间, 虽有利于提高产品白度, 但提高的程度不如煨烧温度的影响大, 煨烧 1 小时和煨烧 3 小时相比, 产品白度只提高 0.4% 左右。

为了综合考察主要因素及其相互作用对煨烧过程的影响, 根据一次回归正交试验数据及数据统计分析结果, 确立了过程重要指标与产品白度的回归方程如下:  $y = 84.75 + 0.3x_1 + 0.075x_2 + 0.125x_3$ 。式中,  $x_1$ —(煨烧温度-800) / 100, ℃;  $x_2$ —(煨烧时间-1.5) / 0.5, 小时;  $x_3$ —(非金属矿物添加剂量-1.5) / 0.5, 克。

加工条件不同所获产品性能不同, 但简单的煨烧并不能使高岭土的白度明显增加。

### 七、产品质量标准

不同工业部门对煨烧高岭土产品的质量要求不尽相同 (表 6)。煨烧高岭土的应用, 因其本身的优异性能而前景十分广阔。但我国煨烧高岭土的生产起步较晚, 与国外相比, 还有一些差距, 因此生产工艺技术亟持进一步完善和提高。

### 参考文献

- [1]. 王定芝. 煨烧高岭土的性能、加工和应用. 非金属矿, 1984, (1)
- [2]. 王定芝. 高岭土填料深度加工新工艺. 非金属矿, 1986, (6)
- [3]. 日用陶瓷工业手册. 轻工出版社, 1987. 476~815
- [4]. 王旭孝等. 用高岭土合成 0.4nm 沸石. 建材地质, 1988, (3)
- [5]. 王定芝. 高岭土选矿和深加工处理. 非金属矿, 1988, (6)
- [6]. 恩列克·科斯塔等. 煨烧高岭土生产用于洗涤剂的 0.4nm 沸石. 第三次全国高岭土科技情报会议论文集, 1989
- [7]. 路曦曾. 适用于多种涂布的优质颜料—微粒煨烧高岭土. 矿产保护与利用, 1990, (1)
- [8]. 王定芝等. 高岭土功能性填料和体质颜料. 非金属矿, 1990, (2)
- [9]. 刘孔增等. 制取煨烧高岭土的试验研究. 非金属矿, 1990, (4)
- [10]. 吴立龙. 高岭土深加工技术. 非金属矿, 1990, (5)
- [11]. 李青海等. 利用煤矸石 (高岭土) 生产分子筛用活性高岭土的研究. 非金属矿, 1990, (5)

(上接第 34 页)

### 参考文献

1. Robert E. Newnham. The golden age of electroceramics. *Advanced Ceramic Materials*, 1988, 3(1): 12~16
2. Y. Kurokawa et al.. AlN substrates with high thermal conductivity. *IEEE Trans. CHMT*, 1985, 8(2): 247~252
3. K. Utsumi et al.. Monolithic multicomponent ceramic (MMC) substrate. *Ferroelectrics*, 1986, (68): 157~179
4. G. R. Love. Multilythics—a new circuit technology. *IEEE Trans. CHMT* 1986, 9(4): 341~346

5. H. Takamizawa et al.. Multilayer ceramic substrate with UV curable dielectric paste for multi-chip-package. *Proc. Int. Symp. Microelectronics*, 1985, 373~379
6. Katsutoshi Kromeiya. Development of nitrogen ceramics. *Ceramic Bulletin*, 1984, 63(9): 1158~1159
7. J. W. Balde. Multichip packaging and the need for new materials. *Journal of Electronic Materials*, 1989, 18(2)
8. 曲喜新. 电子整机组装技术的变革. *电子元件与材料*, 1990, 9(6): 1~6